

有機金属化学の基礎（第1回）

- 周期表
- 形式酸化数、価電子数
- 配位子と結合様式
- 18電子則
- 配位子場理論
- Jahn-Teller 歪み
- 錯体の幾何構造

周期表

族 \ 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1H 1.008 2.20																	2He 4.003	
2	3Li 6.941 0.97	4Be 9.012 1.47											5B 10.81 2.01	6C 12.01 2.50	7N 14.01 3.07	8O 16.00 3.50	9F 19.00 4.10	10Ne 20.18	
3	11Na 22.99 1.01	12Mg 24.31 1.23	遷移元素（遷移金属）										13Al 26.98 1.47	14Si 28.09 1.74	15P 30.97 2.06	16S 32.07 2.44	17Cl 35.45 2.83	18Ar 39.95	
4	19K 39.10 0.91	20Ca 40.08 1.04	21Sc 44.96 1.20	22Ti 47.87 1.32	23V 50.94 1.45	24Cr 52.00 1.56	25Mn 54.94 1.60	26Fe 55.85 1.64	27Co 58.93 1.70	28Ni 58.69 1.75	29Cu 63.55 1.75	30Zn 65.41 1.66	31Ga 69.72 1.82	32Ge 72.64 2.02	33As 74.92 2.20	34Se 78.96 2.48	35Br 79.90 2.74	36Kr 83.80	
5	37Rb 85.47 0.89	38Sr 87.62 0.99	39Y 88.91 1.11	40Zr 91.22 1.22	41Nb 92.91 1.23	42Mo 95.94 1.30	43Tc (99) 1.36	44Ru 101.07 1.42	45Rh 102.91 1.45	46Pd 106.42 1.35	47Ag 107.87 1.42	48Cd 112.41 1.46	49In 114.82 1.49	50Sn 118.71 1.72	51Sb 121.76 1.82	52Te 127.60 2.01	53I 126.90 2.21	54Xe 131.29	
6	55Cs 132.91 0.86	56Ba 137.33 0.97	57~71 ランタノ イド系列	72Hf 178.49 1.23	73Ta 180.95 1.33	74W 183.84 1.40	75Re 186.21 1.46	76Os 190.23 1.52	77Ir 192.22 1.55	78Pt 195.08 1.44	79Au 196.97 1.42	80Hg 200.59 1.44	81Tl 204.38 1.44	82Pb 207.2 1.55	83Bi 208.98 1.67	84Po (210) 1.76	85At (210) 1.96	86Rn (222)	
7	87Fr (223) 0.86	88Ra (226) 0.97	89~103 アクチノ イド系列	104	105	106	107	dブロック元素				111	112	113	114	115	116	117	118

ランタノイド系列

⁵⁷ La 138.91 1.03	⁵⁸ Ce 140.12 1.06	⁵⁹ Pr 140.91 1.07	⁶⁰ Nd 144.24 1.07	⁶¹ Pm (145) 1.07	⁶² Sm 150.36 1.07	⁶³ Eu 151.96 1.01	⁶⁴ Gd 157.25 1.11	⁶⁵ Tb 158.93 1.10	⁶⁶ Dy 162.50 1.10	⁶⁷ Ho 164.93 1.10	⁶⁸ Er 167.26 1.11	⁶⁹ Tm 168.93 1.11	⁷⁰ Yb 173.04 1.06	⁷¹ Lu 174.97 1.14
⁸⁹ Ac (227) 1.00	⁹⁰ Th 232.04 1.11	⁹¹ Pa 231.04 1.14	⁹² U 238.03 1.22	⁹³ Np (237) 1.22	⁹⁴ Pu (239) 1.22	⁹⁵ Am (243)	⁹⁶ Cm (247)	⁹⁷ Bk (247)	⁹⁸ Cf (252)	⁹⁹ Es (252)	¹⁰⁰ Fm (257)	¹⁰¹ Md (258)	¹⁰² No (259)	¹⁰³ Lr (262)

アクチノイド系列

遷移金属

原子価軌道

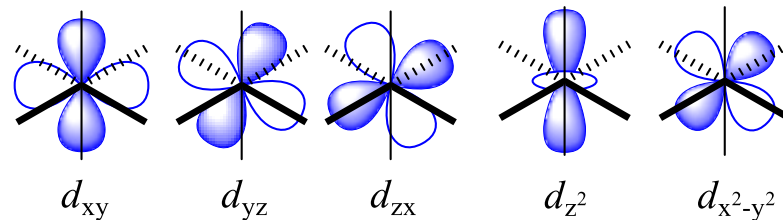
第4周期（第一遷移系列）

第5周期（第二遷移系列）

第6周期（第三遷移系列）

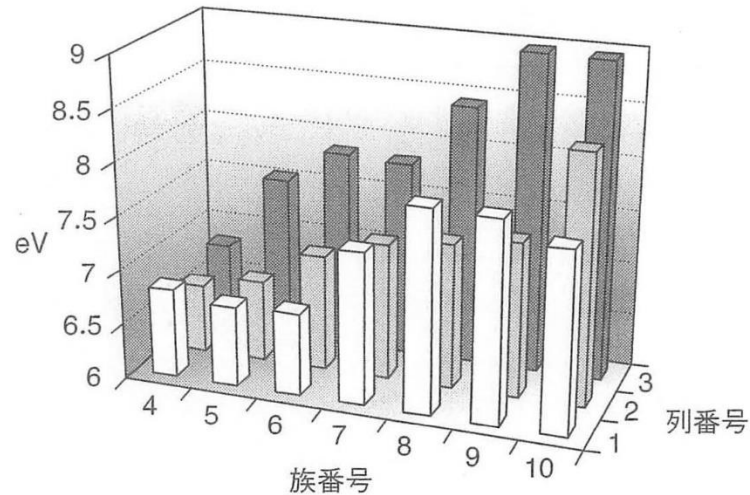
前期遷移金属 early transition metal

後期遷移金属 late transition metal

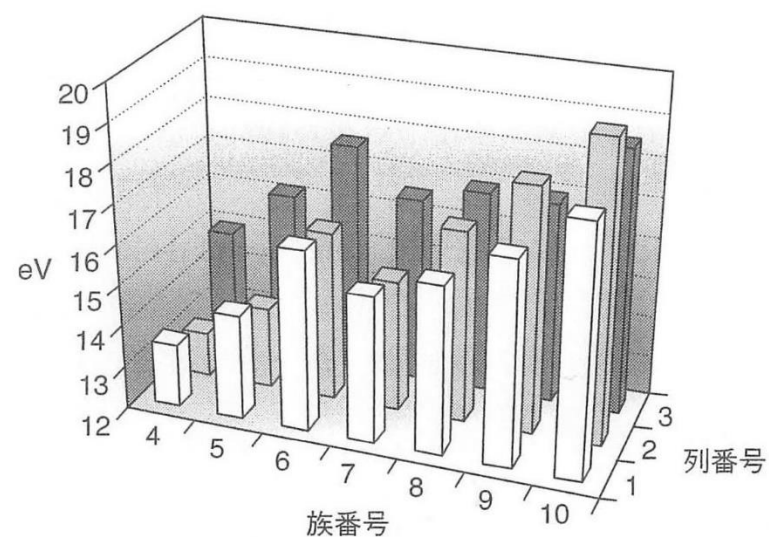


dブロック元素のイオン化エネルギー

(a) 第一イオン化ポテンシャル

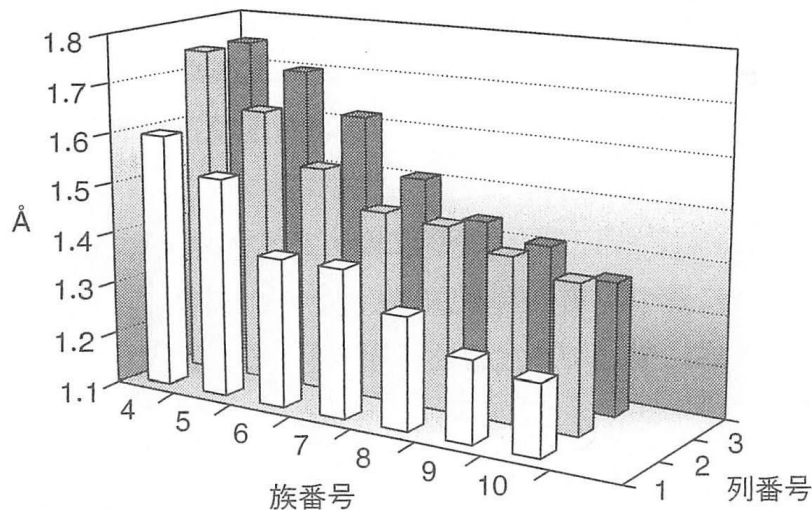


(b) 第二イオン化ポテンシャル



- ・ イオン化ポテンシャル・・・
- ・ 左から右に向かってイオン化ポテンシャルは増加
- ・ +3以上の高酸化状態を取る傾向： 第一遷移系列<第二遷移系列<第三遷移系列
- ・ 塩基性の傾向： 第一遷移系列<第二遷移系列<第三遷移系列
- ・ 4s/3d, 5s/4d, 6s/5d軌道のエネルギーが近く複雑な電子配置を取るため、大小関係がまちまち

サイズの傾向



共有結合半径

左から右に向かって減少

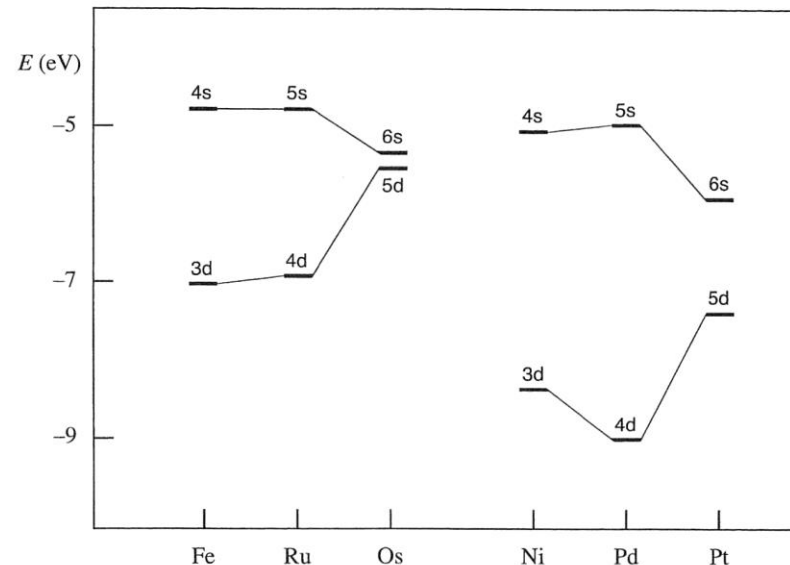
有効核電荷の増加が大きくなるため

周期表の縦

第一遷移系列 < 第二遷移系列

第二遷移系列と第三遷移系列はほぼ同じ

ランタノイド収縮のため



相対論効果

重元素では、1s電子の速度 v が増加する (式1)。
電子質量の増加 (式2) とBohr半径の減少 (式3)。

$$(1) \ v = \frac{cZ}{137} \quad (2) \ m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (3) \ a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{m_e e^2}$$

1s軌道の収縮...

核遮蔽効果の増加による有効核電荷の減少

...



5d金属では、結合エネルギーが増大

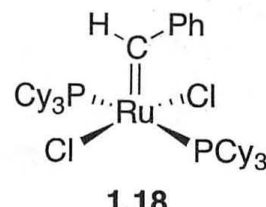
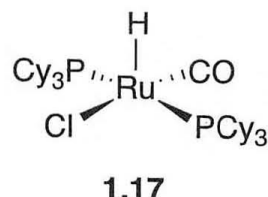
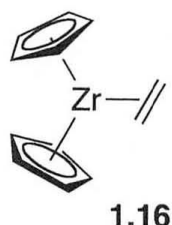
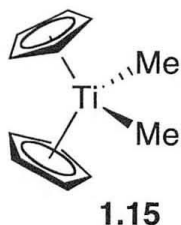
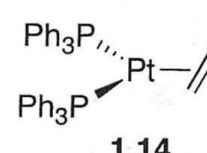
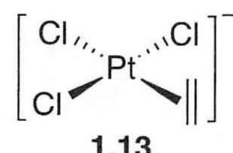
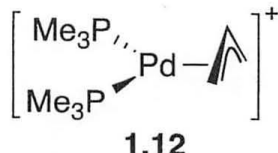
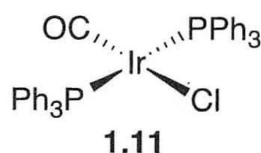
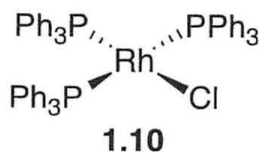
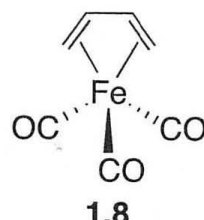
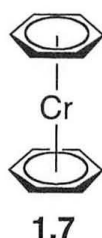
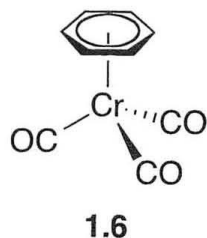
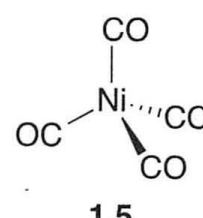
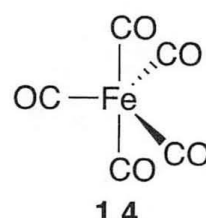
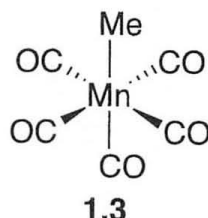
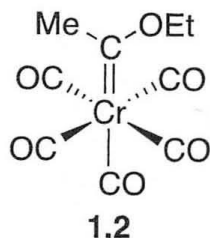
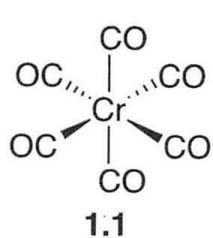
s軌道収縮による内殻電子と配位子の反発が低下

有機金属錯体

有機金属錯体 : **金属-炭素結合**を有する化合物

有機遷移金属錯体 organotransition metal complex 遷移金属-炭素結合

主要族元素 (main-group element) アルキルリチウム、Grignard 反応剤



有機金属化合物

- 1760 $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ 初の有機金属錯体 (Cadet)
- 1827 $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ Zeise 塩 最初のオレフィン錯体
- 1849 ZnEt_2 不安定化合物の合成(水素雰囲気下実験) (Frankland)
- 1868 $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ 初のカルボニル錯体の合成 (M. P. Schutzenberger)
- 1899 マグネシウム反応剤($\text{Mg} + \text{CH}_3\text{I}$) の発見 (P. Barbier)
- 1909 $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ 初の遷移金属アルキル錯体の合成 (W. J. Pope)
- 1917 LiCH_3 トランスメタル化によるアルキルリチウムの合成 (W. Schlenk)
- 1931 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$ 初の遷移金属ヒドリド錯体 (W. Hieber)
- 1938 ヒドロホルミル化(オキシ法)の発見 (O. Roelen) $\longrightarrow$ アルケン、 CO 、 H_2 から
アルデヒド合成(Co 触媒)
- 1951 アルケン錯体の結合理論 (M. J. S. Dewar, J. Chatt, L. A. Duncanson)
- 1951 Cp_2Fe フェロセンの合成 (P. Pauson, S. A. Miller)
- 1953 $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ 有機銅錯体 (organocuprate) の合成 (H. Gilman)

- 1955 **オレフィン重合触媒** (K. Ziegler, G. Natta) Nobel Prize 1963
- 1956 **ヒドロホウ素化** (H. C. Brown) Nobel Prize 1963
- 1959 **π -アリルパラジウム錯体** $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ (J. Smidt, W. Hafner)
- 1961 Vitamin B₁₂ の結晶解析 (D. Crwofood Hodgkins) Nobel Prize 1964
- 1964 初のカルベン錯体 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (E. O. Fischer) Nobel Prize 1973
- 1965 **均一系水素化触媒** $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (G. Wilkinson, R. S. Coffey) Nobel Prize 1973
- 1965 パラジウム触媒による**炭素-炭素結合カップリング** (J. Tsuji)
- 1969 Pt触媒によるC-H結合活性化の先駆的研究 (A. E. Shilov)
- 1981 Si=Si結合 $(\text{Mes})_2\text{Si}=\text{Si}(\text{Mes})_2$ (R. West)
- 1982 遷移金属錯体によるアルカンの分子間C-H活性化 (R. G. Bergman)
- 1986 アルキル亜鉛の不斉カルボニル付加 (R. Noyori)
- 2001 Noble Prize (**不斉触媒**) K. B. Sharpless, W. S. Knowles, R. Noyori
- 2005 Noble Prize (**メタセシス**) Y. Chauvin, R. R. Schrock, R. H. Grubbs
- 2011 Noble Prize (**パラジウム触媒**) Heck, Suzuki, Negishi

Co-Me結合を
有する

形式酸化数、価電子数

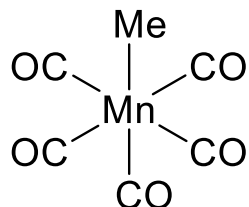
中心金属の形式酸化数、錯体の価電子数

金属と配位子の結合

...

形式酸化数、価電子数の数え方

共有結合モデル



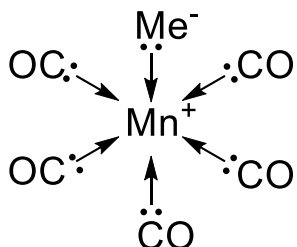
Mn (d^7)	7e
Me	1e
CO (x5)	10e
価電子数	18e

金属—配位子間を実線で結ぶ
(共有結合を表す)

Mn-Me : 中性のMnとMe $\cdot$ が1電子ずつ
出し合って結合を形成

Mn-CO : CO配位子から2電子

イオン結合モデル



Mn(I) (d^6)	6e
Me $^-$	2e
CO (x5)	10e
価電子数	18e

結合に必要な電子対が配位子側から供与

$M \leftarrow :L$

Mn-CO : CO配位子 (中性配位子)

$Mn \leftarrow :CO$ (酸化数は変化しない)

Mn-Me : 共有電子を配位子に割り当てる

$Mn^+ \leftarrow :Me^-$

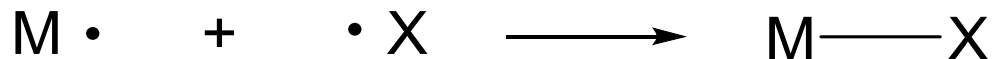
Mnの形式酸化数は「1」

1電子はMn-Me結合に使用・・・6電子がMn(I)のd軌道に分布
 d^6 と表記、

配位子と結合様式

(1) 共有結合性配位子 (covalent ligand)

配位子と金属から1電子を供与



ヒドリド H^-

ハライド F^- , Cl^- , Br^- , I^-

アルキル CH_3^- , $CH_2CH_3^-$,

$C(CH_3)_3^-$

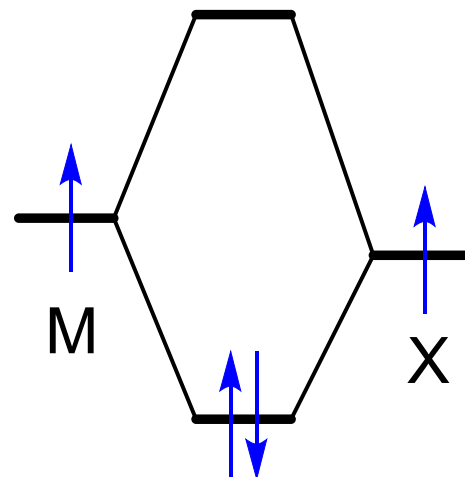
アルケニル $CH=CH_2^-$

アルキニル $C \equiv CR^-$

フェニル $C_6H_5^-$

シアノ $C \equiv N^-$

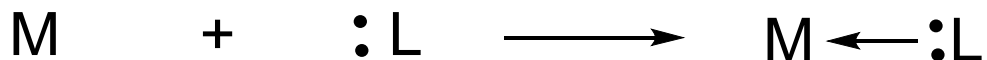
ニトロシル(bent) NO^-



(2) 供与性配位子 (dative ligand)

配位子から供与される2電子で結合を形成

(配位結合、dative bond)



カルボニル CO

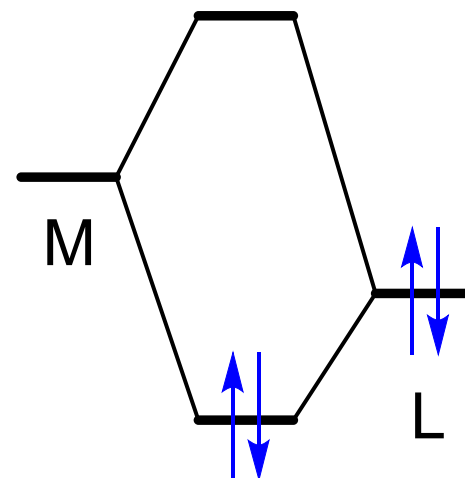
アミン NH_3

ホスフィン PR_3

π 結合

アルケン $R_2C=CR_2$

アルキン $RC \equiv CR$

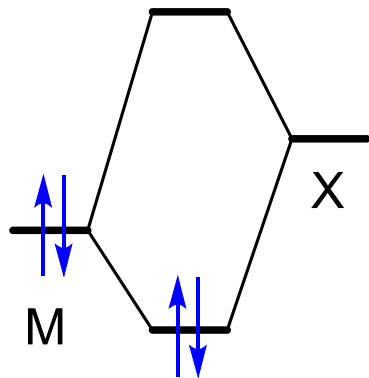


配位子と結合様式

(3) 金属から供与される2電子で結合を形成:



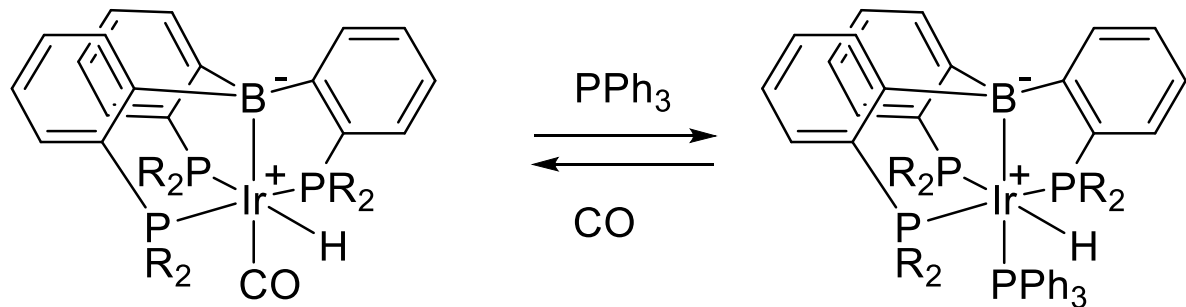
Lewis 酸 BR_3



酸化数

$LM + BR_3$: 金属の酸化数は変化しない

$LM^+ + BR_3^-$: 金属の酸化数は+2



Ir(I) or Ir(III)の寄与

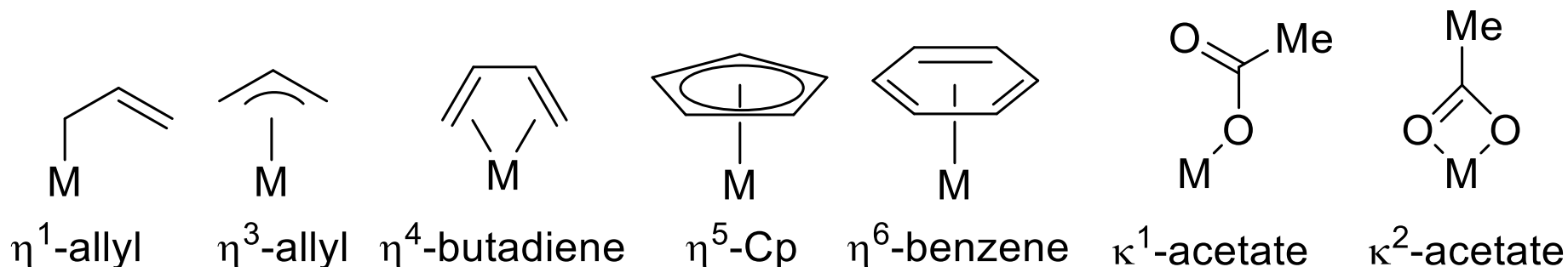
COとホスフィンの交換が容易に進行

Ir(I)の方がCOと強く結合

八面体構造 Ir(III)の d_6 錯体

・・・Ir(III)と考えられえいる。(Ir(I)は d_8 で平面構造をとる)

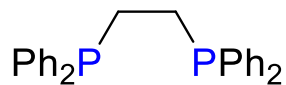
配位子と結合様式



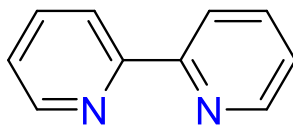
Ligand	Type	Covalent Model	Ionic Model
Me, Ph, H, Cl, η^1 -allyl, NO (bent)	X	1e	2e
Lone pair donors : CO, NH ₃ , PPh ₃	L	2e	2e
π -Bond donor	L	2e	2e
σ -Bond donor	L	2e	2e
μ -Cl bridging	L	2e	2e
η^3 -allyl, κ^2 -acetate	LX	3e	4e
NO (linear)		3e	2e
η^4 -butadiene	L2	4e	4e
=O (oxo)	X2	4e	2e
η^5 -Cp	L2X	5e	6e
η^6 -benzene	L3	6e	6e

多座配位子

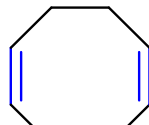
二座配位子 bidentate



dppe



bipy (bpy)

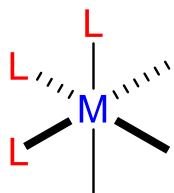


cod

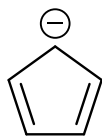
tris(pyrazolyl)borate : 5VE

Carbaborane $[\text{RCB}_{10}\text{H}_{10}]^{-3}$ $[\text{R}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

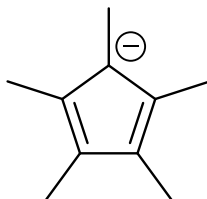
三座配位子 tridentate



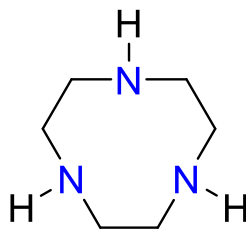
fac



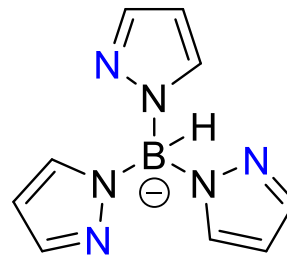
Cp



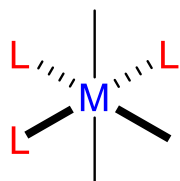
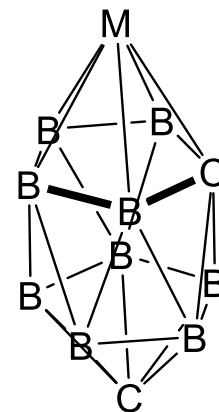
Cp*



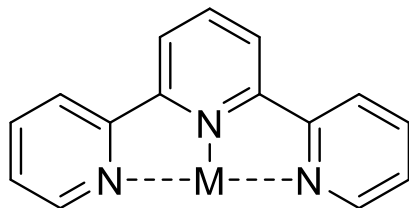
tacn



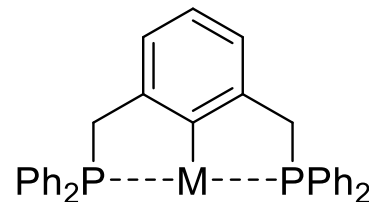
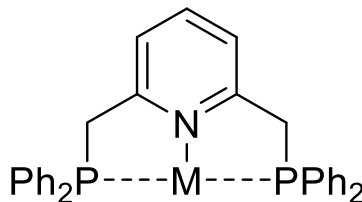
Tp



mer

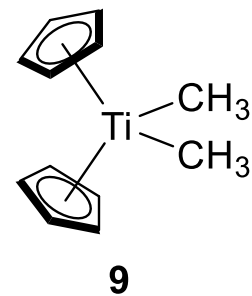
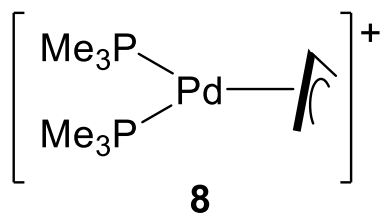
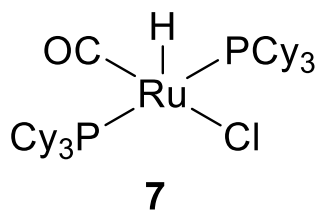
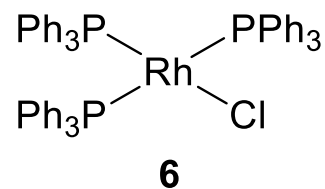
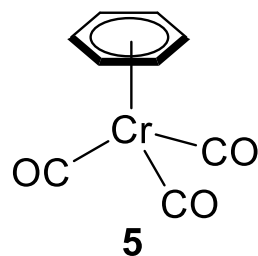
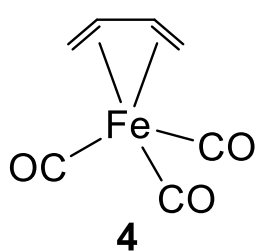
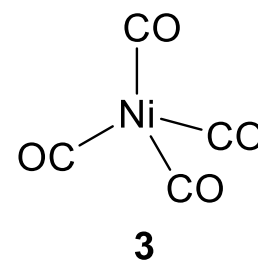
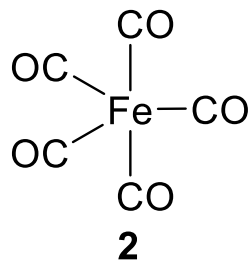
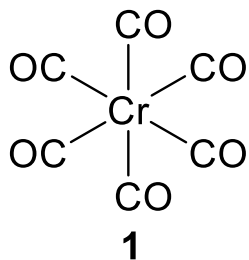


terpy

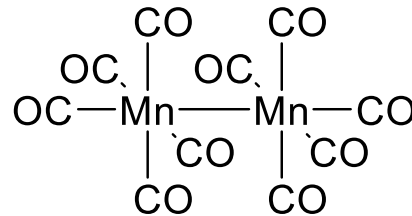
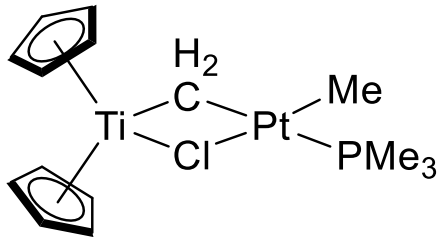
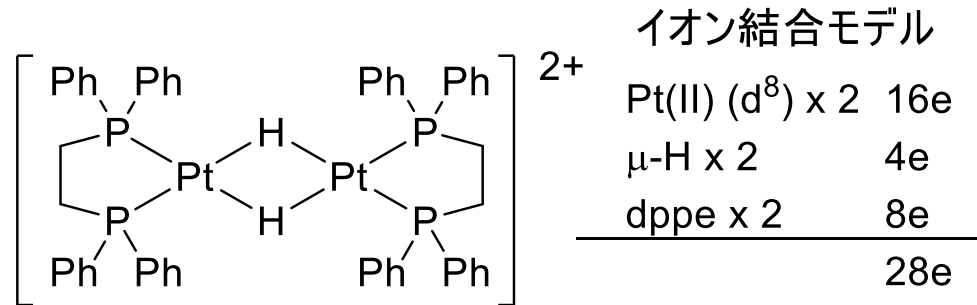
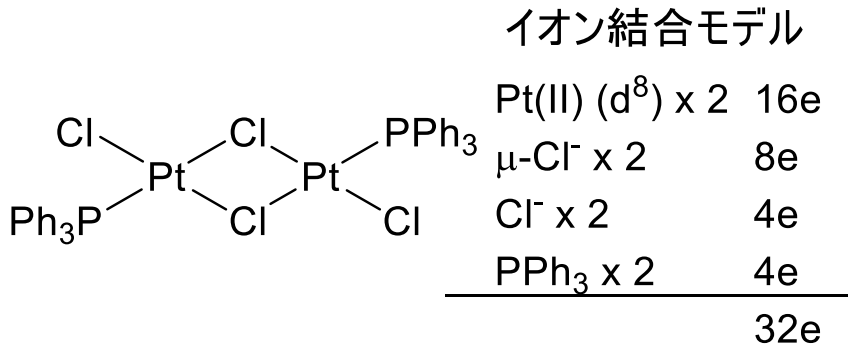


問題 形式酸化数、価電子数

形式酸化数
d電子数
価電子数



形式酸化数、価電子数



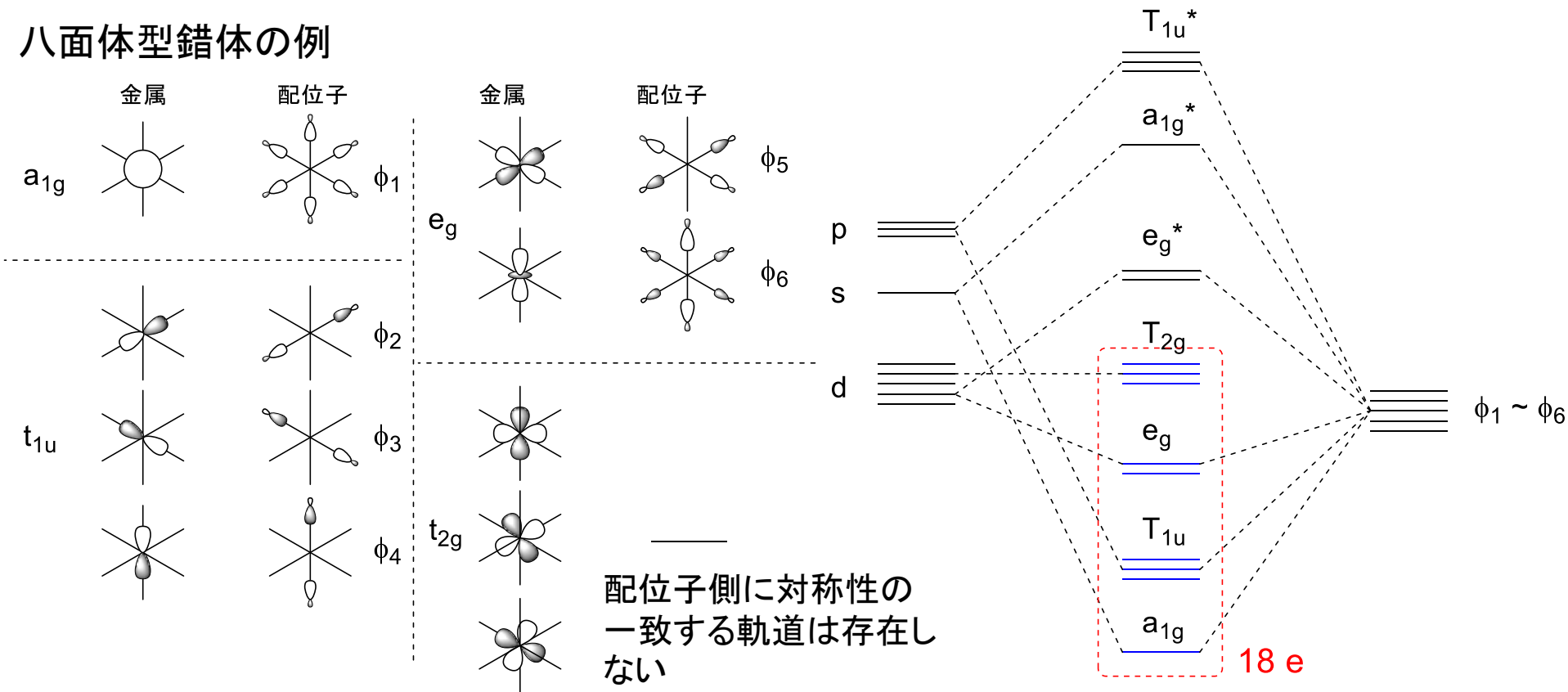
18電子則

遷移金属の原子価軌道

$(n-1)d$ 軌道 $\times 5$ 、 ns $\times 1$ 、 np $\times 3 \cdots$ 価電子18: 閉殻構造

→ 18電子則 (eighteen electron rule)

八面体型錯体の例



提唱: 1927年 N. V. Sidgwick (シジウィック)

対称操作、指数表

対称操作 (symmetry operation)

(1) 回転; C_n $2\pi/n$ の回転 (n 回回転軸)

(2) 写像: σ_h 主軸に垂直な対称面、 σ_v 主軸を含む対称面

(3) 写映(反転): i

(4) 回映(回反): S_n C_n 軸で回転してから、主軸に直交する対称面に写像 $C_n \times \sigma$

(5) 恒等操作: E なにもしない

例

C_{nv} C_{2v} : 水、 C_{3v} アンモニア

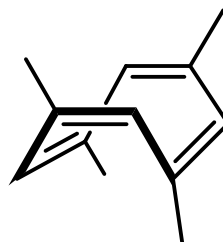
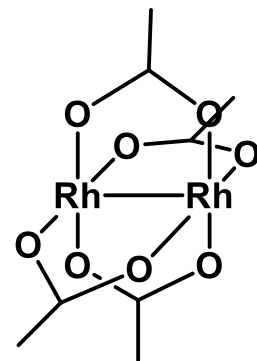
C_{nh} C_{4h} : $Rh_2(OAc)_4$

D_{nh} : 主軸 C_n に垂直な n 本の2回回転軸を持ち、主軸に垂直な対称面を持つ

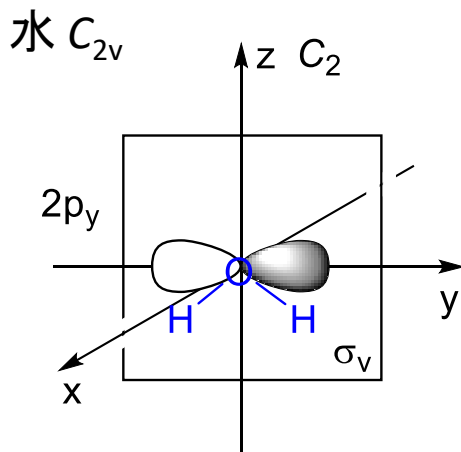
D_{6h} : ベンゼン

D_{nd} : 主軸 C_n に垂直な n 本の2回回転軸を持ち、2本の2回回転軸の間の角を二等分する対称面 (σ_d 面) を持つ

S_n : S_4 4回回転後に主軸に垂直な面で写映



対称操作、指数表



対称操作	$2P_y$	$2P_x$	$2P_z$	$2s$	
E	1	1	1	1	
C_2	-1	-1	1	1	1 対称
S_v	1	-1	1	1	-1 反対称
S_v'	-1	1	1	1	



	C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$	位数
A_1	1	1	1	1	1	T_z	z, z^2, x^2, y^2 2s, $2p_z$
A_2	1	1	-1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	-1	T_y, R_x	y, zx $2p_y$
B_2	1	-1	-1	1	1	T_x, R_y	x, yz $2p_x$

マリケン記号

T 並進運動、 R 回転

マリケン記号の約束

- (1) 1次元の表現 A, B 、2次元 E 、3次元 T
- (2) 主軸 C_n 軸周りに回転した時: A 元と重なる、 B 反対称になる
- (3) 主軸に垂直な C_2 軸(C_2 軸がない場合は主軸を含む対称面): 1 対称 1 2 反対称
- (4) σ_h 面に対して、対称 ‘、反対称 “
- (5) 対称心がある場合: g 反転対称(gerade) u 反転反対称(ungerade)
- (6) E, T の添字は指標表からは決まらないので、一般的には任意の記号

対称操作、指数表

A_1 の指標 (1, 1, 1, 1) } 既約表現 (irreducible representation)
 B_1 の指標 (1, -1, 1, -1)

$A_1 + B_1 = (2, 0, 2, 0)$? ← 可約表現 (reducible representation)

$(2, 0, 2, 0)$ に A_2 が含まれるか? ... 直積 (direct production) をとる

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	2	0	2	0
A_2	1	1	-1	-1
	2	0	-2	0

上下を掛けて、足すと $2 + 0 - 2 + 0 = 0$

0 なので $(2, 0, 2, 0)$ には A_2 が含まれないとわかる

$(2, 0, 2, 0)$ に A_1 が含まれるか?

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	2	0	2	0
A_1	1	1	1	1
	2	0	2	0

→ 4

C_{2v} 群の位数 (全ての対称要素の数) に一致
 直積の各項の和が位数の整数倍 (n) になるとき
 「この表現は $\square\square$ 表現を n 回含んでいる」という。
 ... $(2, 0, 2, 0)$ は A_1 表現を 1 回含んでいる

群軌道

水分子

C_2



Ψ_1

$\Psi_A + \Psi_B$

$\rightarrow a_1$



Ψ_2

$\Psi_A - \Psi_B$

$\rightarrow b_1$

1sの波動関数 Ψ_A, Ψ_B

群軌道の作り方

Ψ_A の C_{2v} 群の対称操作による変換

E	C_2	σ_v	σ_v'
Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B

直積を求める

(i) A_1 表現

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
A_1	1	1	1	1

$$= 2\Psi_A + 2\Psi_B$$

(ii) A_2 表現

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
A_2	1	1	-1	-1

$$= 0$$

(ii) B_1 表現

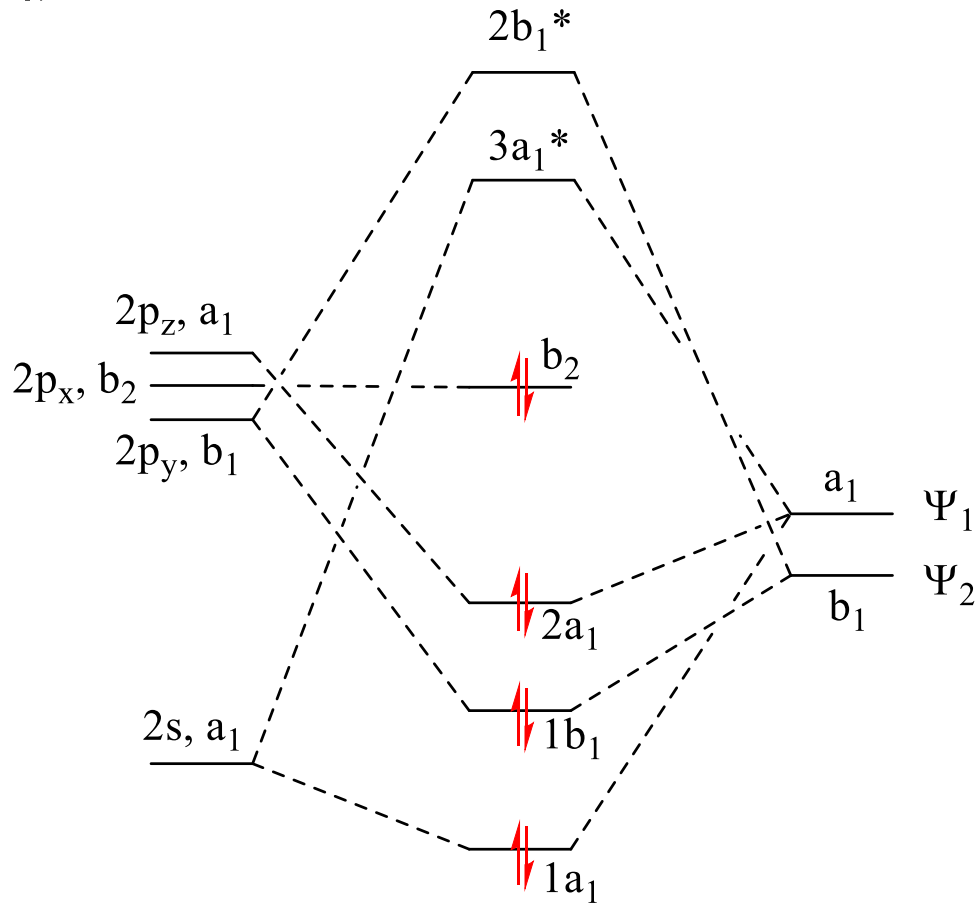
	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
B_1	1	-1	1	-1

$$= 2\Psi_A - 2\Psi_B$$

(iv) B_2 表現

	E	C_2	σ_v	σ_v'
	Ψ_A	Ψ_B	Ψ_A	Ψ_B
B_2	1	-1	-1	1

$$= 0$$



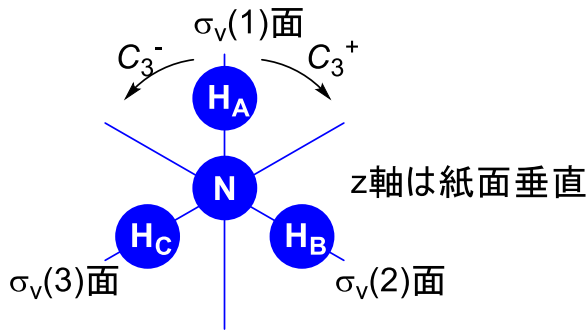
Oの原子軌道

水の分子軌道

Hの群軌道

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	T_z z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z xy
B_1	1	-1	1	-1	T_y, R_x y, zx
B_2	1	-1	-1	1	T_x, R_y x, yz

C_{3v} アンモニア分子



C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
A ₁	1	1	1	z, x ² +y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	
E	2	-1	0	(x ² -y ² , xy) (x, y) (xz, yz)

2C₃: 時計回りC₃⁺と反時計回りC₃⁻を区別

(1) H_aが対称操作によってどのように変換されるか

対称操作	E	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	σ _v (1)	σ _v (2)	σ _v (3)
H _a の移動先	H _a	H _b	H _c	H _a	H _c	H _b

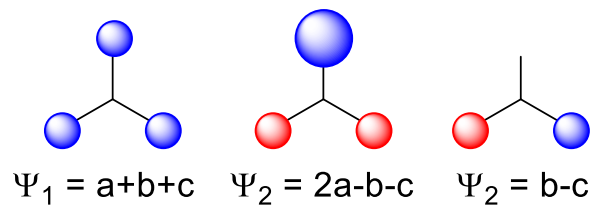
(2) 行列関数 (a, b, c, a, c, b) が各表現でどのような関数形になるのか

(i) A₁ 表現

	E	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	σ _v (1)	σ _v (2)	σ _v (3)
A ₁	1	1	1	1	1	1
	a	b	c	a	c	b

$\frac{1}{3}(a+b+c) = \frac{2}{3}(a+b+c)$

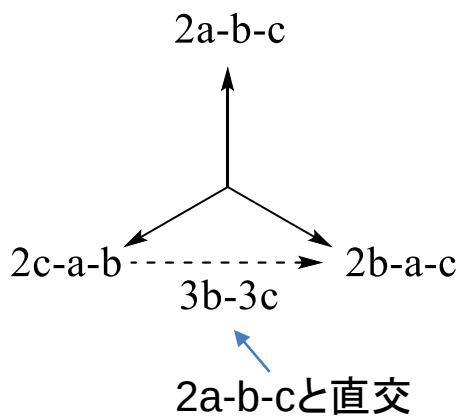
Eの状態は2重に縮退
 ...a, b, cの入れ替えも考慮
 2b-a-c, 2c-a-bも波動関数の候補
 2重に縮退した群軌道では直交



(ii) A₂ 表現

	E	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	σ _v (1)	σ _v (2)	σ _v (3)
A ₂	1	1	1	-1	-1	-1
	a	b	c	-a	-c	-b

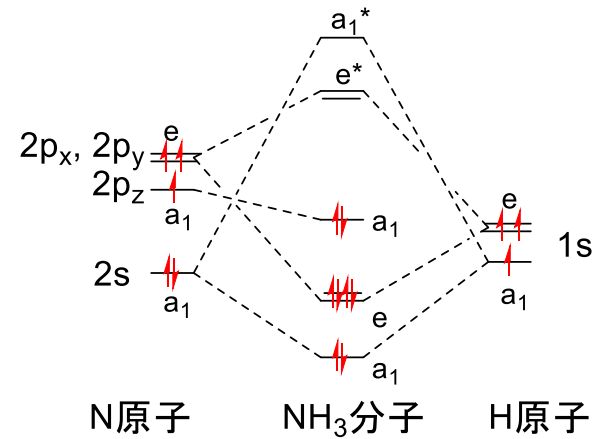
$\frac{1}{3}(a+b+c) = 0$



(iii) E 表現

	E	C ₃ ⁺	C ₃ ⁻	σ _v (1)	σ _v (2)	σ _v (3)
E	2	-1	-1	0	0	0
	2a	-b	-c	0	0	0

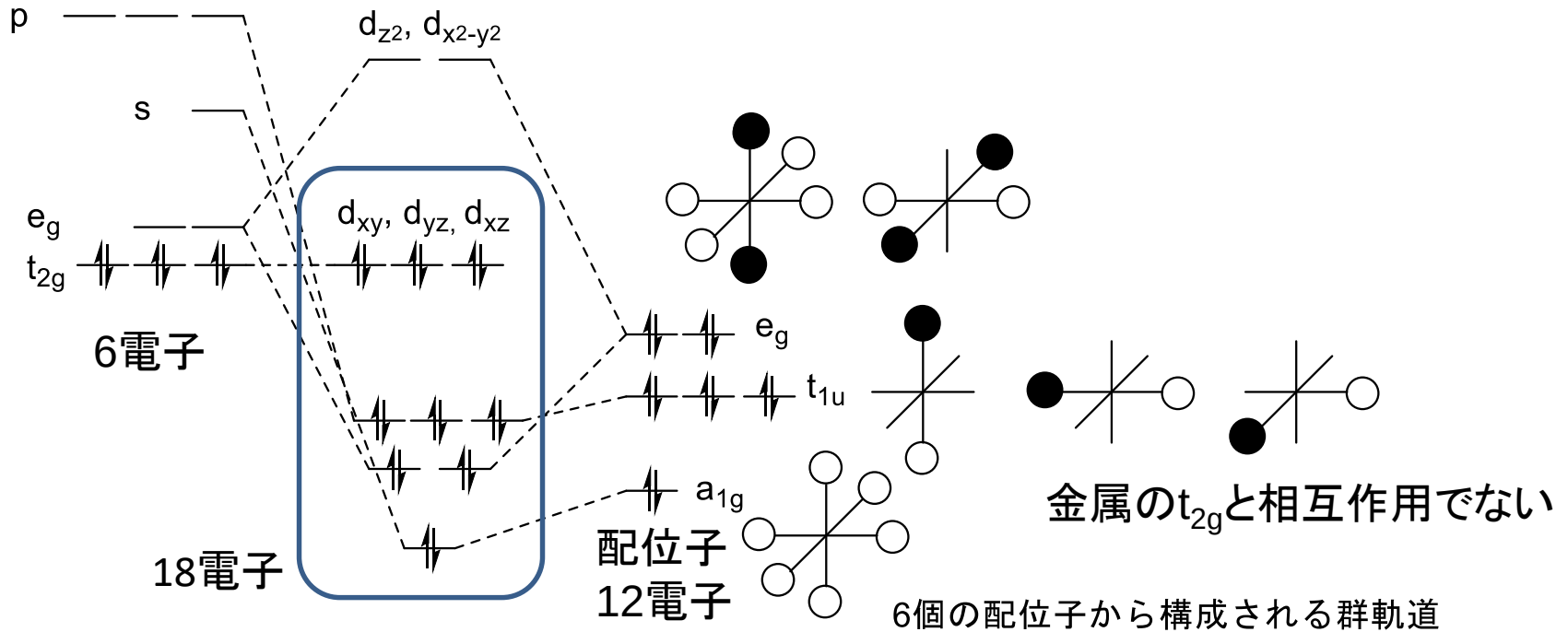
$\frac{1}{3}(2a-b-c) = \frac{2}{3}(2a-b-c)$



配位子場理論

d⁶八面体構造

例 PtH_6^{2-}



O_h 群の
指標表

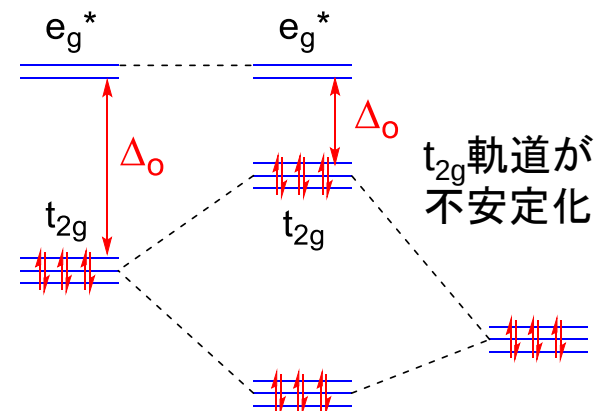
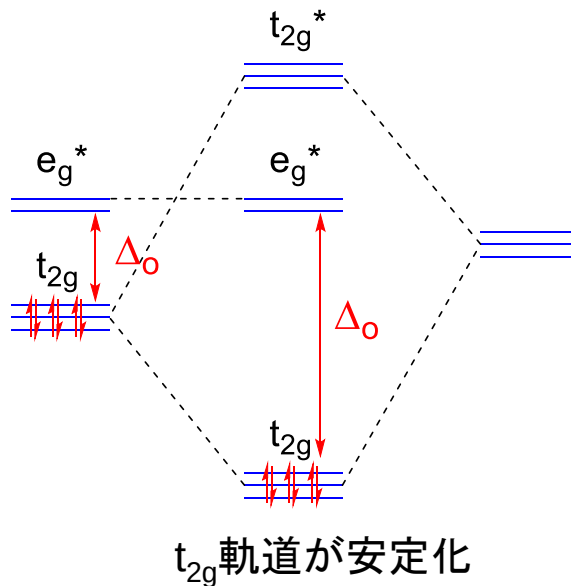
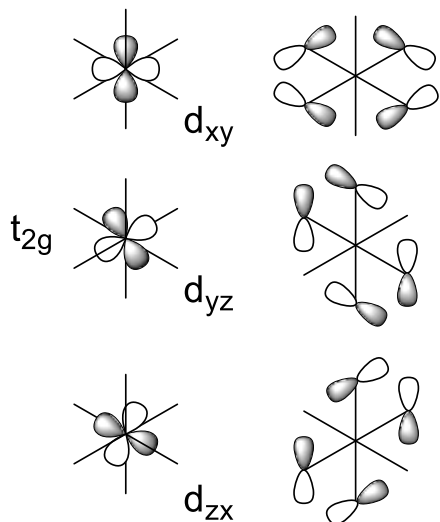
O_h	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	
E_g	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	(xy, yz, xz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	
E_u	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	
T_{1u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	$(T_x, T_y, T_z) (x, y, z)$
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

← s 軌道

← d 軌道

← p 軌道

金属 t_{2g} 軌道と配位子の軌道相互作用



例: カルボニル配位子 CO

π 受容性配位子

π -acceptor ligand

金属から配位子への電子供与
 π 逆供与 (π -back donation)

例: ハロゲン配位子 Cl^- , Br^-

π 供与性配位子

π -donor ligand

配位子場分裂の大きさ

配位子場分裂の大きさ



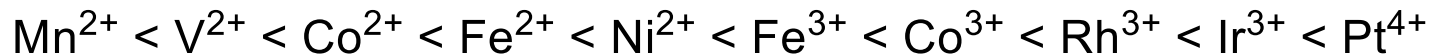
6配位錯体のd-d
遷移吸収波長から

← low Δ

High Δ →

← π -donor / weak σ donor

π -acceptor / strong σ donor →



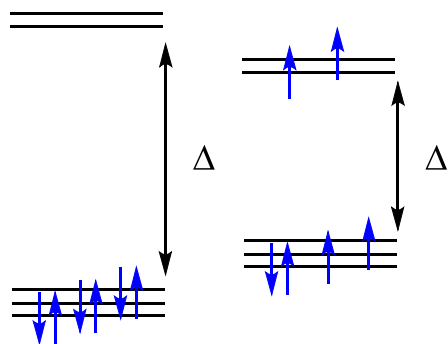
← low Δ

High Δ →

配位子場分裂パラメーター Δ_o の大きさ

- (1) 中心金属が同一の場合、
- (2) 同族元素の場合、
- (3) 中心金属が同じであれば、配位子によって変化

高スピン錯体 (high-spin complex)、低スピン錯体 (low-spin complex)



有機金属錯体・・・ Δ_o が大きく、18電子以下の錯体が形成する。
炭素配位子、リン配位子の結合では共有結合性が高い

Werner型錯体・・・ Δ_o が小さく、高スピン錯体になりやすい
18電子以上の錯体の形成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
M-Lのイオン結合性が高い

低スピン錯体 $K > \Delta_o$ 高スピン錯体 $K < \Delta_o$

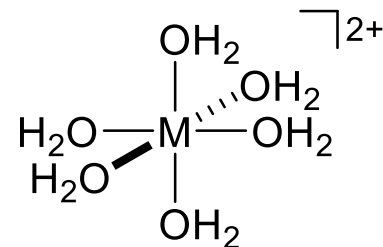
K: 交換相互作用

Jahn-Teller 効果

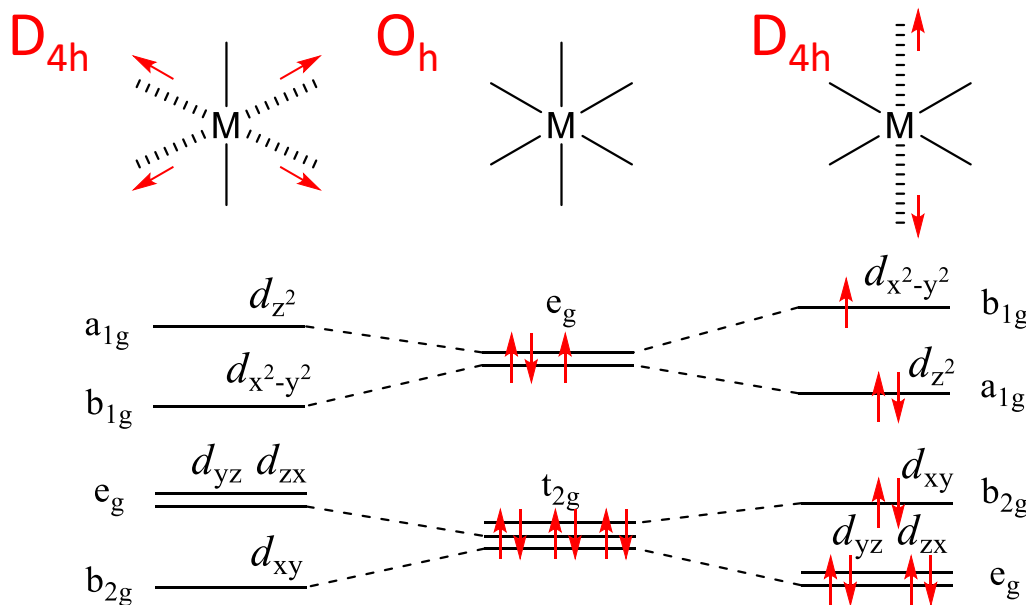
6配位の Cu^{2+} の d^9 錯体は八面体構造から歪む傾向にある。
高スピン d^4 錯体、低スピン d^7 錯体も同様な歪を示すことがある。

Table III. Bond Distances (Å) and Angles (deg) for the $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6$ Units of the Tutton Salts^a

M	M-O(1)	M-O(2)	M-O(3)
V	2.133(1)	2.136(2)	2.116(1)
Cr	2.122(1)	2.327(1)	2.052(1)
Mn	2.185(3)	2.191(3)	2.149(3)
Fe	2.143(2)	2.136(2)	2.098(2)
Co	2.1054(9)	2.102(1)	2.0699(9)
Ni	2.065(1)	2.064(1)	2.039(1)
Cu	2.222(1)	2.070(1)	1.964(1)
Zn	2.109(2)	2.105(2)	2.061(2)



Inorg. Chem. **1993**, 32, 4861



縮退した軌道を占有する電子数が異なる場合



酸化数と配位子 (ソフト、ハード)

Hard: F^- , H^+
 Soft: I^- , Hg^+

Re錯体のd電子数と配位子

Hard acid

Hard base

H_2O , NH_3 , F^- , Cl^-

Soft acid

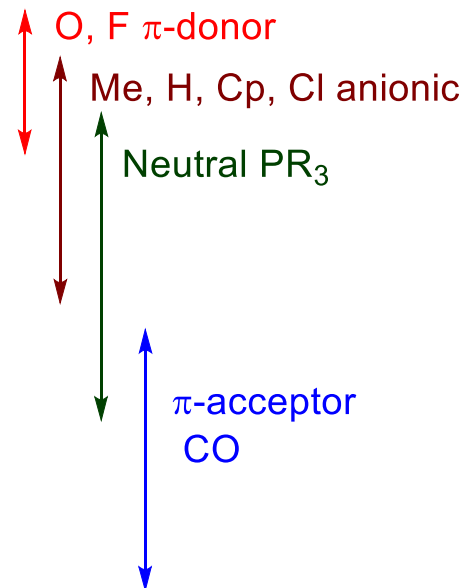
$Ni(0)$, $Re(I)$, $Pt(II)$, $Ti(II)$

Soft base

Br^- 、ホスフィン、 CN^- 、
アルケン、ベンゼン

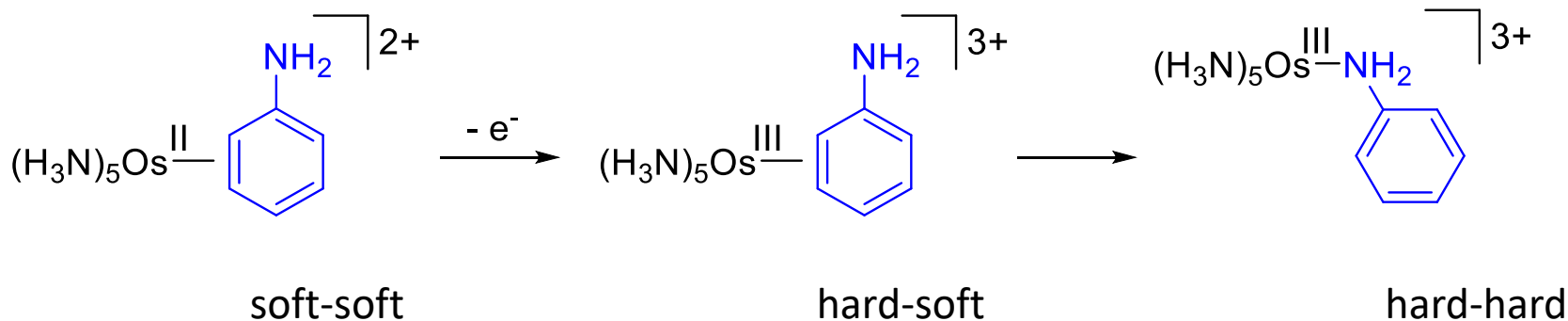
d^0	7	Cp^*ReO_3
d^1	6	$ReOF_4$
d^2	5	Cp^*ReMe_4
d^3	4	$ReCl_4(PPh_3)_2$
d^4	3	Cp_2ReH
d^5	2	$[ReCl(CO)(PMePh_2)_4]^+$
d^6	1	$ReCl(CO)_3(PPh_3)_2$
d^7	0	$Re_2(CO)_{10}$
d^8	-1	$[Re(CO)_5]^-$
d^9	-2	
d^{10}	-3	$[Re(CO)_4]^{3-}$

hard ligand set

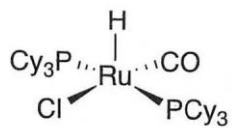


soft ligand set

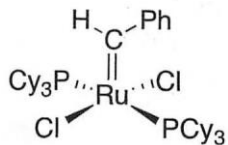
高酸化数側ではハード配位子、低酸化数側ではソフト配位子が結合



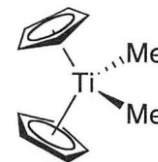
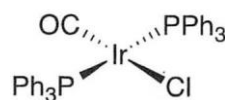
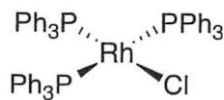
18電子則の適用範囲



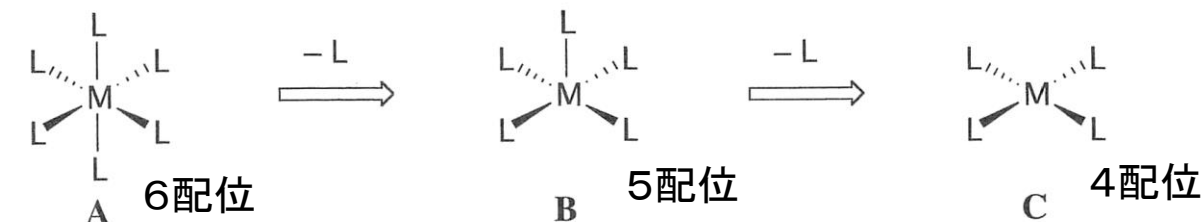
d^6 の16電子錯体



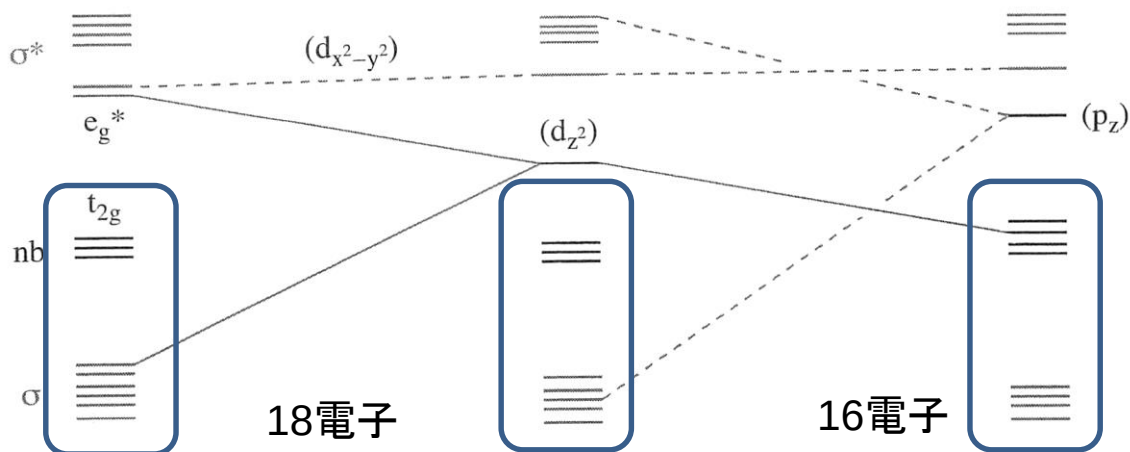
d^8 の16電子錯体
電子的要因



d^0 の16電子錯体
前期遷移金属



Z軸方向の配位子の解離



平面四角形の16電子錯体が形成

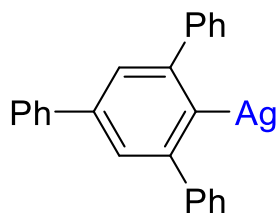
錯体の幾何構造

中心金属の種類、酸化数、d電子数、配位子に影響を受ける

錯体	配位数	価電子数	幾何構造
d ⁶ 錯体	6	18	
d ⁶ 錯体	5	16	四角錐形
d ⁸ 錯体	5	18	三方両錐形、四角錐形
d ⁸ 錯体	4	16	
d ⁸ 錯体	3	14	T字形
d ¹⁰ 錯体	4	18	
d ¹⁰ 錯体	3	16	D _{3h} 対称形
d ¹⁰ 錯体	2	14	

錯体の幾何構造

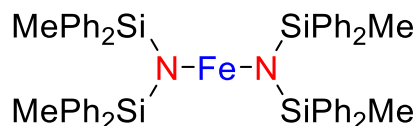
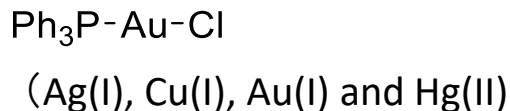
配位数1 特殊



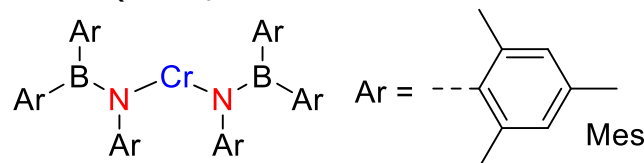
Lingnau, R.; Strähle, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 436

配位数2

直線形 Linear



屈曲形 (Bent)

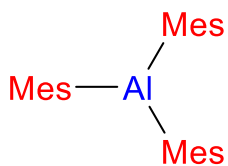


Bartlett, R.A.; Chen, H.; Power, P.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 88, 316.

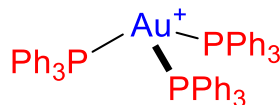
Bartlett, R. A. Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7563

配位数 3

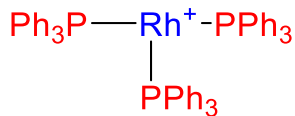
平面三角形 Trigonal Planar



三角錐形 Trigonal Pyramidal

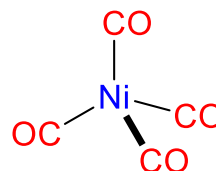


T字形 T-Shaped

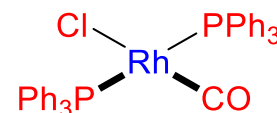


配位数 4

四面体形 Tetrahedra

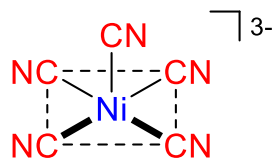


平面四角形 Square Planar

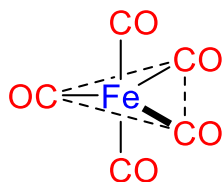


配位数 5

四角錐形 Square Pyramidal

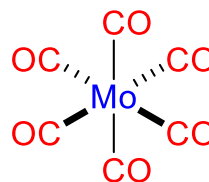


三角両錐形 Trigonal Bipyramidal

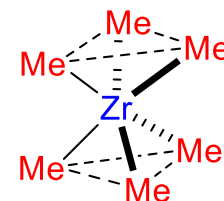


配位数 6

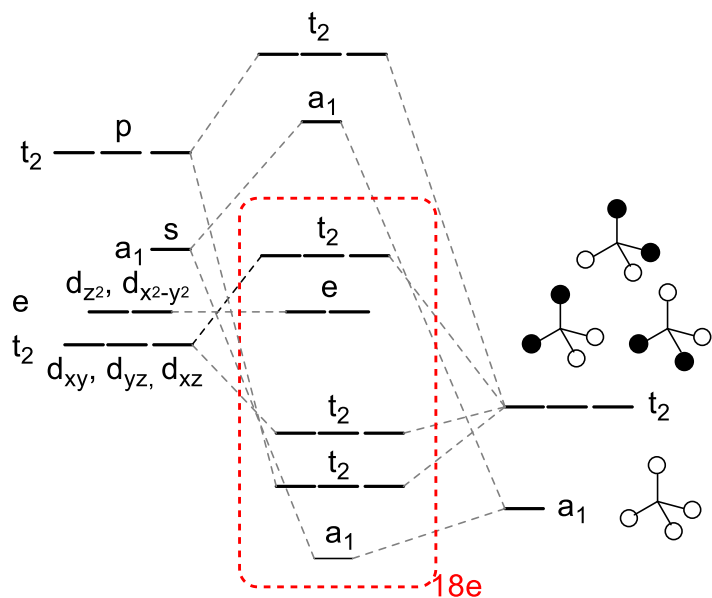
八面体形 Octahedral



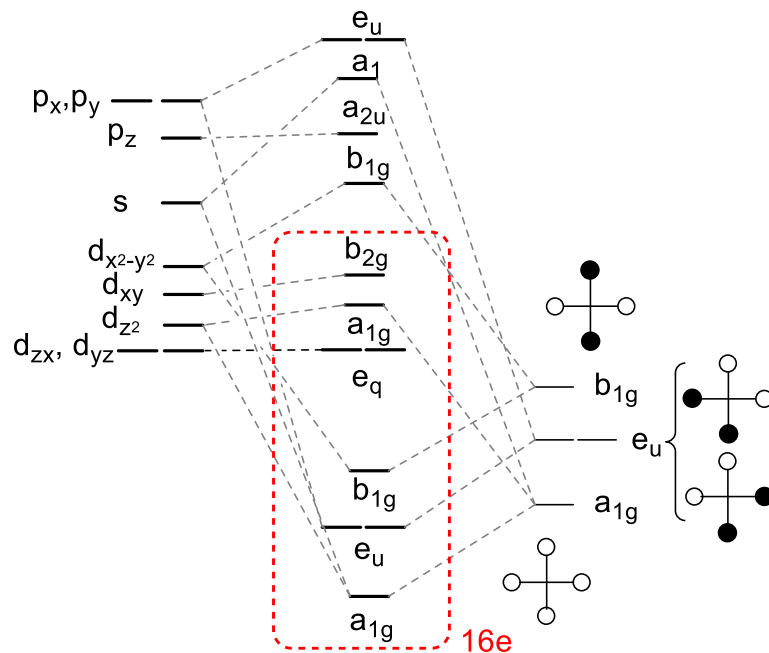
三角プリズム形 Trigonal Prismatic



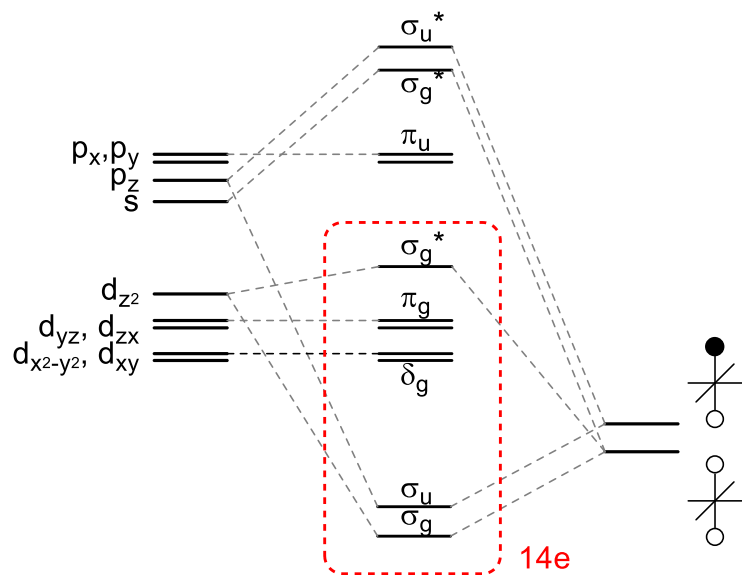
四面体型錯体(T_d)



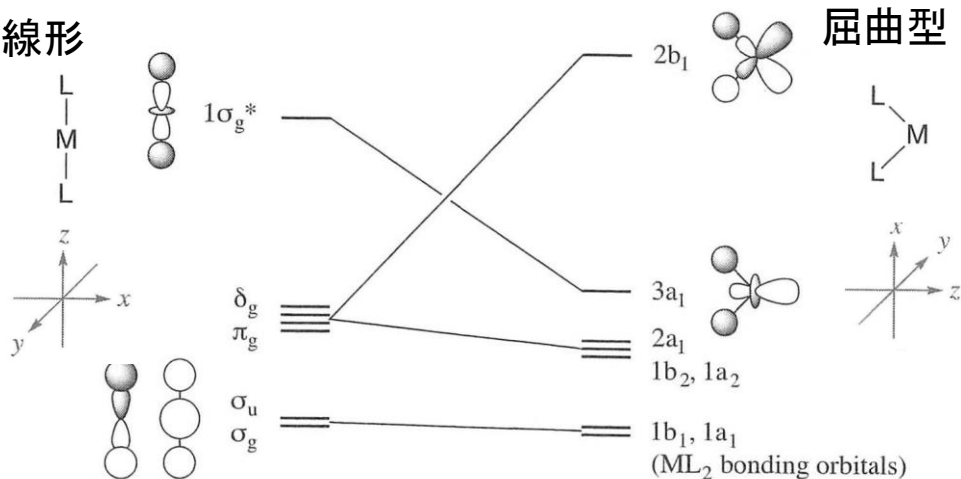
平面四角形型(D_{4h})



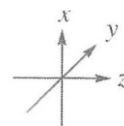
2配位錯体



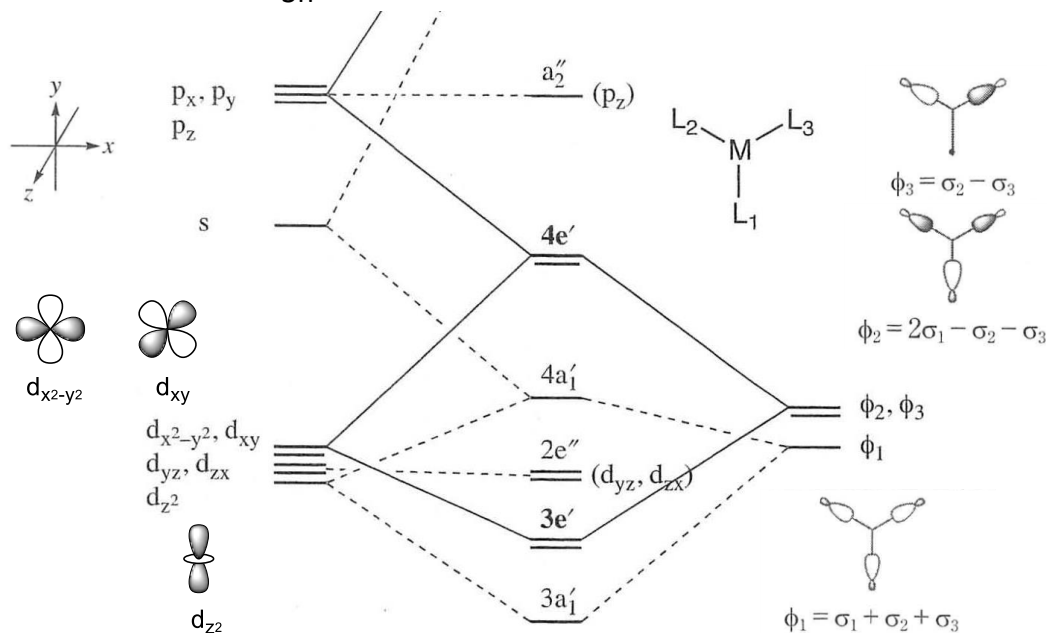
直線形



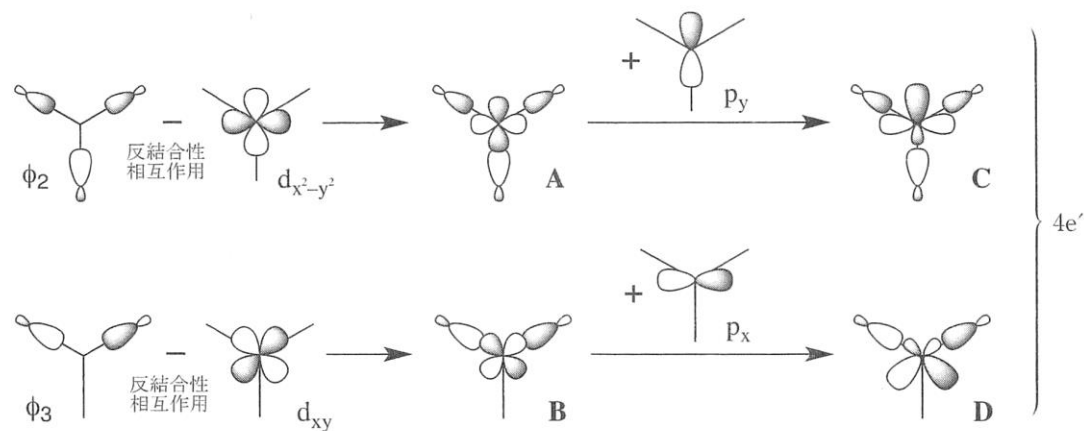
屈曲型



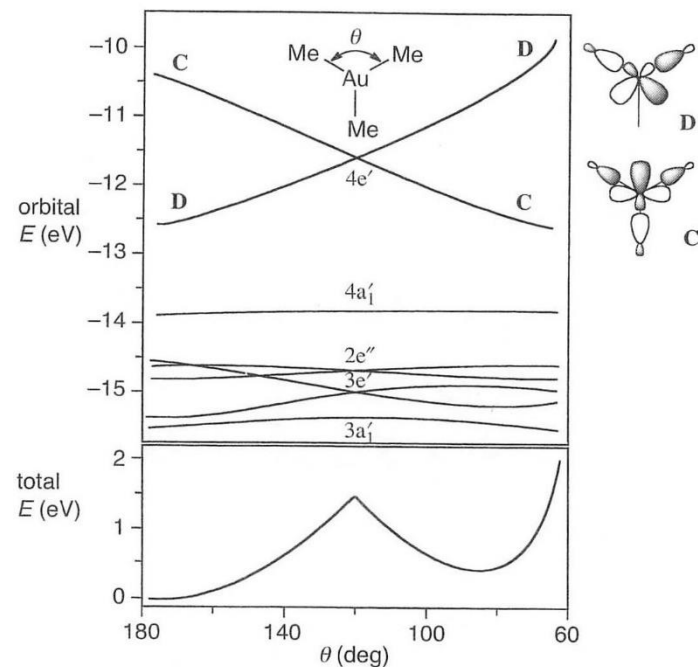
3配位錯体 (D_{3h})



4e'軌道の構成



AlMe錯体(14電子, d_8 錯体)のWalshダイアグラム



120°

4e'軌道にそれぞれ1電子収容

120°から変化

180°で最安定

