

## d軌道元素（遷移元素）中の電子の動きに就いて（第三報）

## 5d軌道元素

浅田 幸作

## Traveling of the Electrons Belonging to the Elements of d-Orbits (Transition Elements) (Third Report)

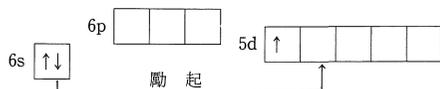
## 5d-Orbits Elements

Kosaku ASADA

第二報に続いて5d軌道元素に就いても電子の動きを検討したが此系列の元素は所謂貴金属に所属するものが多く化合物としてよりも金属単体として利用価値の高いものが多く化合物の電子は極めて動き易く従って化合物による触媒作用も3d, 4d系列の元素とはその触媒機構の異なった形式を取るものが多い様に見受けられ特に錯体の形及びその触媒作用に就いても可成り異なった形式を取る様である尚比系列中で原子番号(58)Ce→(71)Luまでは4f軌道元素(稀土類元素)として除外する事にした。

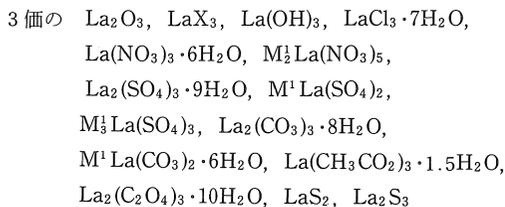
## 1. La (57) 元素に就いて

電子配置は基底状態で1価勵起されて2, 3価が考えられ実在する化合物は3価のみである。



此点は3d, 4d系列の場合と同様に勵起された $sp^2$ 混成の軌道が極めて安定な形を取る様である。

化合物は



錯体は一般に作り難い様で地球上での存在量も少なくその精製も困難な様でその利用度も少ない元素である。

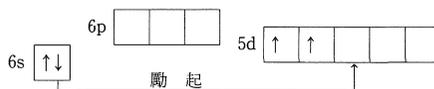
次の原子番号(58)Ce→(71)Luまでは4f軌道元素(稀土類元素)として5d系列から区別されているので除外し次は原子番号(72)のHfから記述する。

## 2. Hf (72) 元素に就いて

此元素は4dのZrに非常に類似した性質を持ち常にZrに随伴して産出される様である。

電子配置から基底状態で1, 2価勵起されて3, 4価が考えられ実在している化合物はZr同様の形が多い様である。

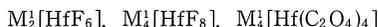
電子配置は



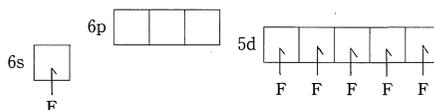
化合物は次のものが実在している。

- 1価  $\text{HfX}$   
 2 "  $\text{HfO}$ ,  $\text{HfX}_2$ ,  $\text{HfSO}_4$   
 3 "  $\text{Hf}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfX}_3$   
 4 "  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{Hf}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ ,

錯体もZrに類似の $\text{Hf}^{4+}$ 形式で

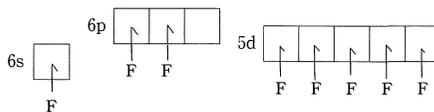


その結合様式は $\text{M}_2^+[\text{HfF}_6]$ では



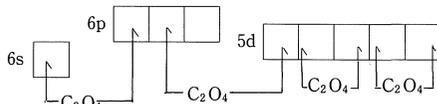
$sd^5$  八面体 六配位  $\mu = 0$

$\text{M}_4^+[\text{HfF}_8]$  では



$sd^5p^2$  正方形逆プリズム 八配位  $\mu = 0$

$\text{M}_4^+[\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$  では



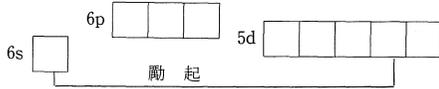
$sd^5p^2$  正方形逆プリズム 八配位  $\mu = 0$

HfはZr同様極めて少ない資源中の元素で入手困難で

我々の実験には使用出来なかったが Zr が最近原子炉材として利用される様になり共存する Hf も徐々に生産される事になり利用の道も拓ける事と思う。

3. Ta (73) 元素に就いて

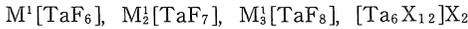
その電子配置は



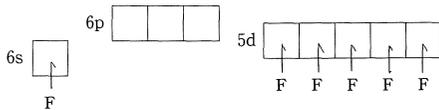
基底状態で 1, 2, 3 価勵起されて 4, 5 価が考えられ実在する化合物は 5 価が最も安定で多く 2, 3, 4 価も知られている。

- 1 価 —
- 2 〃 TaCl<sub>2</sub>
- 3 〃 Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O, Ta(OH)<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>OCl<sub>7</sub> · 3H<sub>2</sub>O
- 4 〃 TaO<sub>2</sub>, TaO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O
- 5 〃 TaX<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HTaO<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>TaO<sub>4</sub>, M<sub>3</sub>TaO<sub>19</sub> · n H<sub>2</sub>O, M<sub>7</sub>Ta<sub>5</sub>O<sub>16</sub> · n H<sub>2</sub>O, M<sup>n</sup>Ta, Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, M<sup>m</sup>TaO<sub>4</sub>

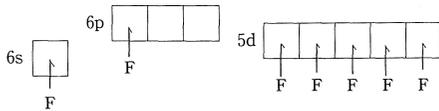
錯体としても Ta<sup>5+</sup> のものが大部分で



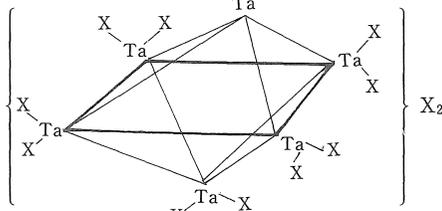
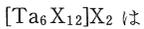
その結合様式は M<sup>n</sup>[TaF<sub>6</sub>] では



sd<sup>5</sup> 八八面体 六配位 μ = 0



sd<sup>5</sup>p 五角両錐 七配位 μ = 0



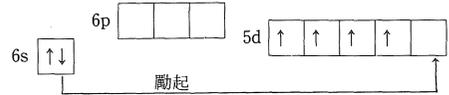
Ta の原子価は 2<sup>+</sup> と 3<sup>+</sup> の間

Ta は化合物として利用される事は比較的少なく金属 Ta として種々の金属との合金への利用が多い様である。

酸化物の形も多く知られておりその内には酸化数が条件により酸化還元何れにも移行し得ると言う可能性を持っておるのでどれかの形が酸素運搬用触媒として有望であろうと考えられたが我々は試料が入手出来ず実験は出来なかった。

4. W (74) 元素に就いて

その電子配置は



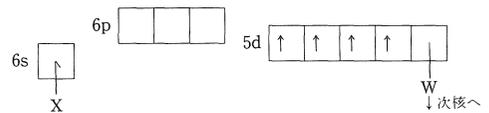
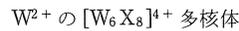
基底状態で 1, 2, 3, 4 価勵起されて 5, 6 価が考えられ実在している化合物も殆んど全体にわたって知られている。

- 1 価 —
- 2 〃 WX<sub>2</sub>
- 3 〃 (醋体のみ)
- 4 〃 WO<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WX<sub>4</sub>, WOF<sub>2</sub>
- 5 〃 WF<sub>5</sub>
- 6 〃 WO<sub>3</sub>, WS<sub>3</sub>, WX<sub>6</sub>, WOX<sub>4</sub>, WO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, M<sup>n</sup>WO<sub>4</sub>, M<sub>2</sub><sup>m</sup>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

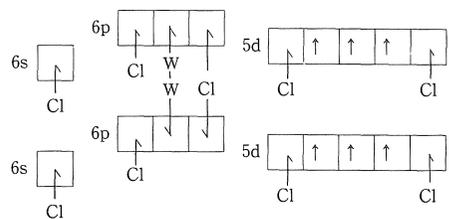
錯体としては W<sup>2+</sup>, W<sup>3+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup> の化合物がある。

- W<sup>2+</sup> [W<sub>6</sub>X<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>
- W<sup>3+</sup> M<sub>3</sub>[W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>]
- W<sup>4+</sup> M<sub>2</sub>[WCl<sub>5</sub>(OH)], M<sub>4</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]
- W<sup>5+</sup> M<sub>2</sub>[WOCl<sub>5</sub>], M<sub>2</sub>[WOBrs<sub>5</sub>], M<sub>3</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]

その結合様式は

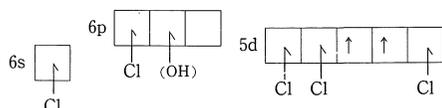


sd 及び sd<sup>p</sup> 直線型 三角形 二配位 三配位 多核体 μ = 4.89



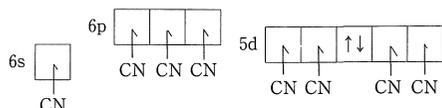
sd<sup>2</sup>p<sup>3</sup> 八面体 六配位 μ = 3.88

$W^{4+}$  の  $M_2[WCl_5(OH)]$  は



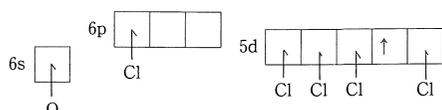
$sd^3p^2$  八面体 六配位  $\mu = 2.83$  高スピン型

$M_4[W(CN)_8]$  は



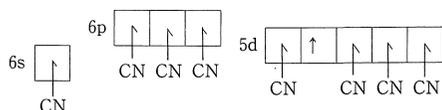
$sd^4p^3$  正方形逆プリズム 八配位  $\mu = 2.83$   
低スピン型

$W^{5+}$  の  $M_2[WOCl_5]$  は



$sd^4p$  八面体 六配位  $\mu = 1.73$  高スピン型

$M_3[W(CN)_8]$  は



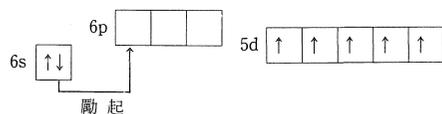
$sd^4p^3$  正方形逆プリズム 八配位  $\mu = 1.73$  低スピン型

WはCr同様酸化酸の形の化合物が極めて多い。又酸化物の形で有機化合物の水素添加又は分解反応等の触媒に用いられており我々は酸素運搬用触媒としてCOの酸化に用いたが可成りの効果を認めたが結局は酸化物の形態が問題で $W^{4+}$ 程度の形が安定に長く保つ事がポイントである様に考へられた。

然し我々は白金族以外の化合物中では有望な元素の一つである様に認めた。

## 5. Re (75) 元素に就いて

その電子配置は基底状態で1, 2, 3, 4, 5 価勵起されて6, 7 価が考えられ此点4dのMn同様に安定なのは6, 7 価の化合物で実在しているものはMn同様に全体に通じてあり次の様な化合物が知られている。



1 価  $Re(C_6H_5)_2H$ ,  $Re(C_6H_6)X$

2 〃 不安定

3 〃  $Re_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $ReX_3$

4 〃  $ReO_2$ ,  $M_2ReO_3$ ,  $ReO_2 \cdot nH_2O$

5 〃  $M^1ReO_3$ ,  $M_2ReO_4$ ,  $ReF_6$ ,  $ReOX_4$ ,

6 〃  $ReO_3$ ,  $M_2ReO_4$ ,  $ReF_6$ ,  $ReOX_4$ ,

7 〃  $Re_2O_7$ ,  $ReO_3X$ ,  $M^1ReO_3S$

Reも4dMn同様酸化酸塩の形が多くその中には有機化合物の酸化又は還元触媒として利用されるものがある様だが残念ながら産出量が少なく我々は入手出来なかったがMn同様に酸化触媒としては有望な元素の一つと考えられる。然しMn同様 $Re^{7+}$ と言う高酸化数が安定なため低酸化数の化合物が長時間安定に保持される条件を見出す所がポイントである様だ。

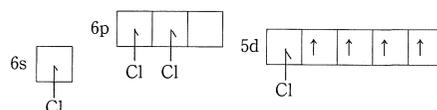
錯体としては $Re^{3+}$ ,  $Re^{4+}$ ,  $Re^{5+}$ のものが知られている。

$Re^{3+}$  の  $M^1[ReCl_4]$ ,  $Re^{4+}$  の  $M_2[ReX_6]$ ,

$M_4[Re_2OCl_{10}]$ ,  $Re^{5+}$  の  $M_3[ReO_2(CN)_4]$ ,

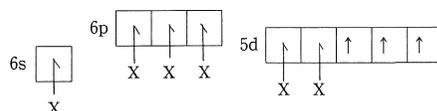
$M_2[ReOCl_5]$

その結合様式は $Re^{3+}$ の $M^1[ReCl_4]$ では



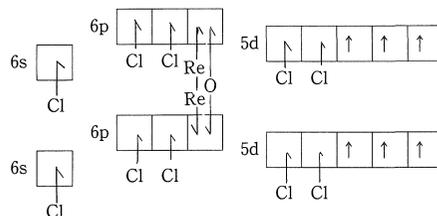
$sd^2p^2$  四面体 四配位  $\mu = 4.89$

$Re^{4+}$  の  $M_2[ReX_6]$  は



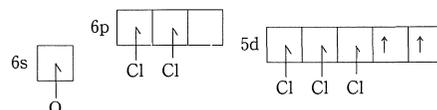
$sd^2p^3$  八面体 六配位  $\mu = 3.88$  高スピン型

$M_2[Re_2OCl_{10}]$  (多核錯体) は



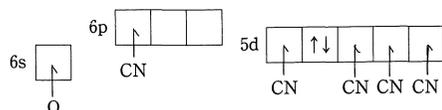
$sd^2p^3$  八面体 六配位  $\mu = 3.88$  高スピン型

$Re^{5+}$  の  $M_2[ReOCl_5]$  は



$sd^3p^2$  八面体 六配位  $\mu = 2.83$  高スピン型

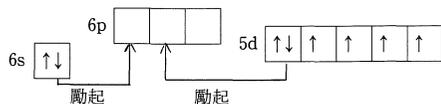
$M_2[ReO(CN)_5]$  は



$sd^4p$  八面体 六配位  $\mu = 0$  低スピン型

## 6. Os (76) 元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1, 2, 3, 4 価励起されて 5, 6, 7, 8 価が考えられ実在する化合物も大部分の価に知られている。

- 1 価 —
- 2 〃  $OsX_2$ ,  $OsO$
- 3 〃  $OsX_3$ ,  $Os_2O_3$
- 4 〃  $OsX_4$ ,  $Os(OH)X_3$ ,  $OsO_2$ ,  $OsO_2 \cdot 2H_2O$ ,  
 $OsS_2$ ,  $OsSe_2$ ,  $OsTe_2$
- 5 〃 —
- 6 〃  $OsX_6$ ,  $OsP_2$ ,  $H_2OsO_4$ ,  $M_2OsO_4$
- 7 〃 —
- 8 〃  $OsX_8$ ,  $OsO_4$

Os は白金属中で最も酸化し易い元素であると言われ従って酸化物又は酸素酸塩を作り易い様である。

Os の酸化物による CO の酸化触媒実験には我々は高価で採用出来なかったが過酸化物による有機物の酸化には極めて有効な触媒と言われている。

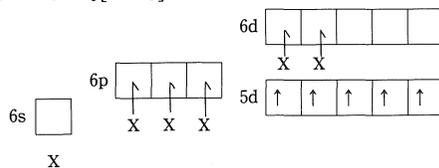
一般に白金属の元素が有機化合物の酸化還元にも有効な触媒作用を持っている事に就いては多くの研究があるがその場合の化合物の形は酸化物と言うよりは金属単体としての微粉体又は有機金属化合物の骨格組織を作りその表面を利用した触媒作用が多く金属表面の電子移動による機構が考えられる事はこの属の元素の特徴である様だ。

錯体としては  $Os^{3+}$ ,  $Os^{4+}$ ,  $Os^{6+}$ ,  $Os^{8+}$  の形が知られている。

- $Os^{3+}$   $M_3[OsX_6]$ ,  $M_2[Os(NO)X_5]$
- $Os^{4+}$   $M_2[OsX_6]$ ,  $[Os(NH_2SCNH_2)_6]^{4+}$ ,  
 $[OsO_2(NH_2)_4]^{2+}$
- $Os^{6+}$   $M_2[OsO_3X_2]$ ,  $M_2[OsO_2X_4]$
- $Os^{8+}$   $M_2[OsO_4(OH)_2]$ ,  $M^1[OsO_2N]$

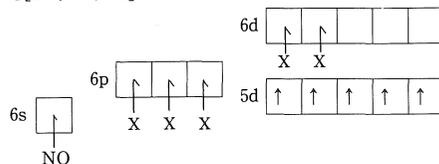
その結合様式は

$Os^{3+}$  の  $M_3[OsX_6]$  は



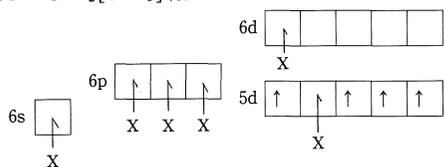
$sp^3d^2$  八面体 六配位  $\mu = 5.92$  高スピン型

$M_2[Os(NO)X_5]$  は



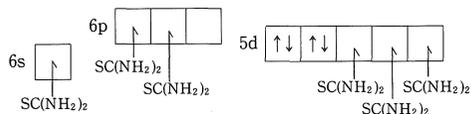
$sp^3d^2$  八面体 六配位  $\mu = 5.92$  高スピン型

$Os^{4+}$  の  $M_2[OsX_6]$  は



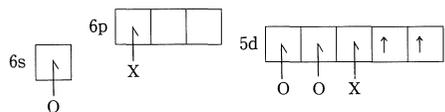
$sd^3p^2$  八面体 六配位  $\mu = 4.89$  高スピン型

$[Os(NH_2SCNH_2)_6]^{4+}$  (錯陽イオン)



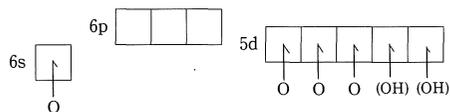
$sd^3p^2$  八面体 六配位  $\mu = 0$  低スピン型

$Os^{6+}$  の  $M_2[OsO_3X_2]$  は



$sd^3p$  四角錐 五配位  $\mu = 2.83$  高スピン型

$Os^{8+}$  の  $M_2[OsO_4(OH)_2]$  は

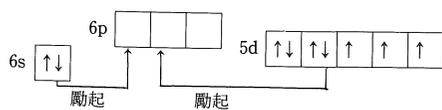


$sd^5$  八面体 六配位  $\mu = 0$

Os の錯体では CF 分裂エネルギーは高酸化数になる程大きくなる様に考えられるので上の化合物の高スピン型は低スピン型になる可能性が高いと考えられるが識者の指導を仰ぎたい。

## 7. Ir (77) 元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1, 2, 3 価励起されて 4, 5, 6, 7 価が考えられ実在している化合物は殆んど全価に亙って知られている。

- 1 価 IrX
- 2 〃 IrX<sub>2</sub>
- 3 〃 IrX<sub>3</sub>, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O, Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
M<sup>I</sup>Ir(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O
- 4 〃 IrX<sub>4</sub>, IrO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, IrS<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Ir<sub>6</sub>O<sub>13</sub>
- 5 〃 Ir<sub>3</sub>S<sub>8</sub>
- 6 〃 IrX<sub>6</sub>, IrSe<sub>3</sub>, IrTe<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- 7 〃 —

以上の内で 4 価の化合物が最も安定の様である。

Ir は白金元素の共通の特性である金属単体として微粉状又は海綿状の形又は有機金属化合物として酸化還元触媒に多く利用されているが我々は高価のため CO の酸化触媒としては採用出来なかったが Pt と共に酸化触媒としては最も有望な元素の一つであると考えられる。

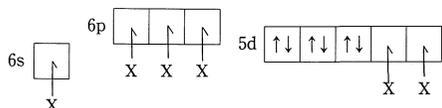
錯体としては Ir<sup>3+</sup>, Ir<sup>4+</sup> の化合物が多い。

Ir<sup>3+</sup> の M<sub>3</sub>[IrX<sub>6</sub>], [Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Ir(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]X,

Ir<sup>4+</sup> の M<sub>2</sub>[IrX<sub>6</sub>], M<sub>2</sub>[Ir(CN)<sub>6</sub>], M<sub>2</sub>[Ir(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]

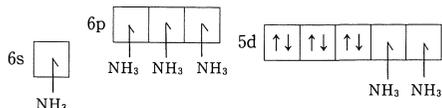
その結合様式は

Ir<sup>3+</sup> の M<sub>3</sub>[IrX<sub>6</sub>] では



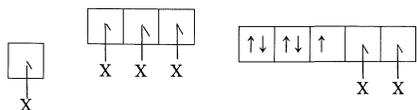
sd<sup>2</sup>p<sup>3</sup> 八面体 六配位 μ = 0 低スピン型 (CF 分裂エネルギー大)

[Ir(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> (錯陽イオン) は



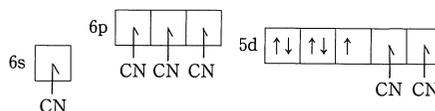
sd<sup>2</sup>p<sup>3</sup> 八面体 六配位 μ = 0 低スピン型

Ir<sup>4+</sup> の M<sub>2</sub>[IrX<sub>6</sub>] は



sd<sup>2</sup>p<sup>3</sup> 八面体 六配位 μ = 1.73 低スピン型 (CF 分裂エネルギー大)

M<sub>2</sub>[Ir(CN)<sub>6</sub>] は

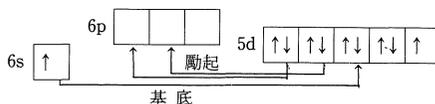


sd<sup>2</sup>p<sup>3</sup> 八面体 六配位 μ = 1.73 低スピン型

Ir<sup>3+</sup>, Ir<sup>4+</sup> の錯体も CF 分裂エネルギーが大きいため低スピン型が安定で出来易い様である。

## 8. Pt (78) 元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1, 2 価励起されて 3, 4 価更に励起されて 5, 6 価が考えられるが実在するものは 1, 2, 3, 4 価は知られており 5 価はなく 6 価のものも確認はされていらない。

- 1 価 PtCl
- 2 〃 PtO · n H<sub>2</sub>O, PtX<sub>2</sub>, PtS, PtO · 3Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 3 〃 Pt<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · n H<sub>2</sub>O, PtX<sub>3</sub>, PtP, PtAs
- 4 〃 PtO<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>OPTO<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O,  
Pt(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, PtX<sub>4</sub>, PtS<sub>2</sub>,  
Pt(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, PtP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3PtO<sub>2</sub> · As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PtX
- 5 〃 —
- 6 〃 PtO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O · PtO<sub>3</sub>, PtSe<sub>3</sub>, PtP<sub>2</sub>, PtAs<sub>2</sub>,  
PtSb<sub>2</sub>

Pt は白金元素の代表で触媒としても種々の形態で利用されているが高価のため我々は CO の酸化触媒として採用は出来なかったが現在では金属単体を微粉状又は海綿状の形又は有機金属化合物が錯体で而かも高分子体の骨格組織 (クラスター) の形で利用されるものが多い様である。

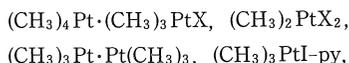
白金元素が他の化合物に侵され難い事がこの触媒作用を有効に遂行し得る得難い特徴と言えよう。

錯体としては Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup> のものが多い。

Pt<sup>2+</sup> M<sub>3</sub>[PtX<sub>4</sub>], M<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>], [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub>,  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, M<sup>I</sup>[Pt(NH<sub>3</sub>)X<sub>3</sub>] 以下多数あり。

Pt<sup>2+</sup> + Pt<sup>4+</sup> [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub> · [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>,  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]X<sub>2</sub> · [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>],  
[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>] · [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X<sub>4</sub>], 以下多数あり。

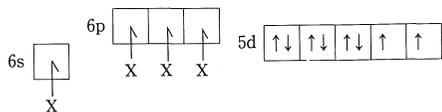
Pt<sup>4+</sup> [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X<sub>4</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)X]X<sub>3</sub>, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X<sub>3</sub>]X<sub>3</sub>,  
M<sup>I</sup>[Pt(NH<sub>3</sub>)X<sub>5</sub>], M<sub>2</sub>[PtX<sub>6</sub>],



py : pyridine 以下有機錯体多数あり。

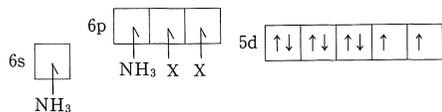
その結合様式を一部示せば

$\text{Pt}^{2+}$  の  $\text{M}_2[\text{PtX}_4]$  は



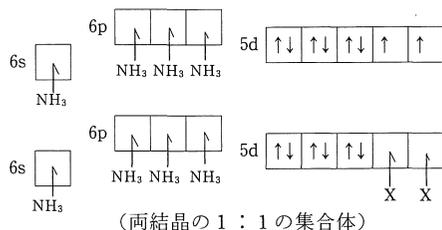
$\text{sp}^3$  正方形 四配位  $\mu=2.83$

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]^{2+}$  は



$\text{sp}^3$  正方形 四配位  $\mu=2.83$

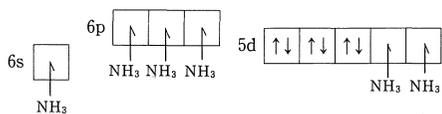
$\text{Pt}^{2+} + \text{Pt}^{4+}$  の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}_2$  は



$\text{sp}^3$  正方形 四配位  $\mu=2.83$

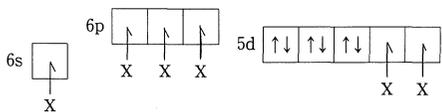
$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位  $\mu=0$  低スピン型

$\text{Pt}^{4+}$  の  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$  は



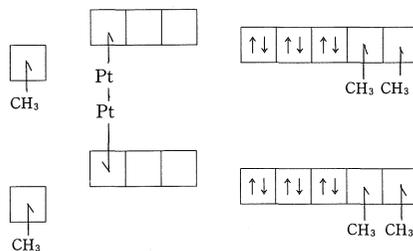
$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位  $\mu=0$  低スピン型

$\text{M}_2[\text{PtX}_6]$  は



$\text{sd}^2\text{p}^3$  八面体 六配位  $\mu=0$  低スピン型 (CF分裂エネルギー大)

$(\text{CH}_3)_3\text{Pt-Pt}(\text{CH}_3)_3$  は

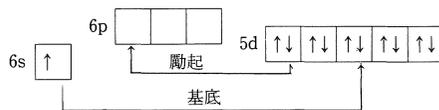


$\text{sd}^2\text{p}$  正方形 四配位  $\mu=0$  二核体

Pt の錯体では CF 分裂エネルギー値が大きくハロゲン配位子に於いても低スピン型になる事は 4d, 5d と系列が高くなるに従って配位子場の強さが分子形態の構造上から大きくなる結果配位子の持つ交換エネルギーに決勝って対電子を作る様に電子が引よせられる事になる様だ。これは高 d 系列元素の特徴と言えよう。

### 9. Au (79) 元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1 価勵起されて 2, 3 価が考えられ実在する化合物も 1, 3 価のものが多く知られている。

- 1 価  $\text{AuX}$ ,  $\text{AuCN}$ ,  $\text{Au}(\text{OH})$ ,  $\text{Au}_2\text{O}$ ,  $\text{Au}_2\text{S}$
- 2 〃 (1 価と 3 価の等量混合物)
- 3 〃  $\text{M}^1\text{AuO}_2$ ,  $\text{AuX}_2\text{R}$ ,  $\text{AuXR}_2$ ,  $\text{Au}(\text{CH}_3)_3$

R : アルキル

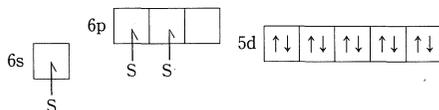
Au は Ag 同様酸化還元触媒としての利用は比較的小さい様である。

Au は高価のため CO の酸化触媒実験には採用出来なかったが白金同様有機金属化合物による有機化合物の酸化還元触媒としての研究は多く知られている。

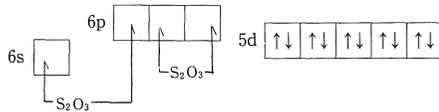
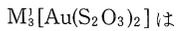
錯体としては殆んど  $\text{Au}^{1+}$  と  $\text{Au}^{3+}$  である。

- $\text{Au}^{1+}$   $\text{M}^1[\text{AuS}]$ ,  $\text{M}_2^1[\text{AuS}_3]$ ,  $\text{M}_3^1[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  
 $\text{M}_3^1[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$
- $\text{Au}^{3+}$   $\text{M}^1[\text{AuX}_4]$ ,  $[\text{AuRX}_2]$ ,  $[\text{AuR}_2\text{X}]$ ,  
 $[\text{Au}(\text{CH}_3)_3]$

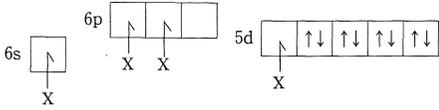
その結合様式は  $\text{Au}^{1+}$  の  $\text{M}_2^1[\text{AuS}_3]$  では



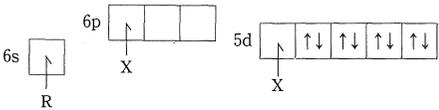
$\text{sp}^2$  三角形 三配位  $\mu=0$



$sp^3$  四角形 四配位  $\mu = 0$



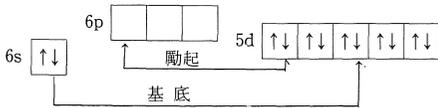
$sdp^2$  四角形 四配位  $\mu = 0$



$sdp$  三角形 三配位  $\mu = 0$

10. Hg (80) 元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 0 価勵起されて 1, 2 価が考えられるが実在する化合物は 1, 2 価の化合物が知られている。

1 価  $Hg_2O$ ,  $Hg_2S$ ,  $Hg_2X_2$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ ,

$Hg_2CO_3$ ,  $Hg_2SO_4$ ,  $Hg_2(CH_3CO_2)$

2 〃  $HgO$ ,  $HgS$ ,  $HgX_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,

$HgCO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $HgSO_4$ ,  $Hg(CH_3CO_2)_2$ ,

$RHgX$ ,  $R_2Hg$  R: アルキル

Hg は Zn, Cd 同様 d 軌道電子完全充足された元素で極めて不活性な元素の一つに入り勵起されて始めて 1, 2 価の化合物を作るので金属に還元され易く単体として利用される性質が強いが元素の蒸気圧が低く而かもその蒸気は極めて有毒なため触媒として利用する事は不適當で CO の酸化触媒の実験には採用しなかった。

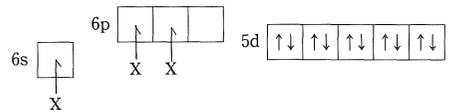
然し現在 Hg の塩化物, 醋化物又は有機化合物は有機, 無機化合物の合成触媒として広く利用されているけれども公害問題の激しい今日他の元素に転換の必要に迫られている。

錯体としては  $Hg^{2+}$  のものが大部分である。

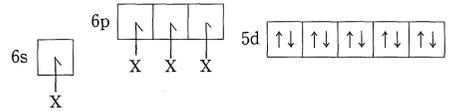
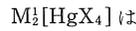
$Hg^{2+}$  の  $M^1[HgX_3]$ ,  $M_2^1[HgX_4]$ ,  $[Hg(NH_3)_2]X_2$ ,

$[Hg(NH_3)_4]X_2$

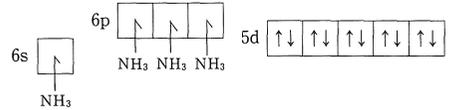
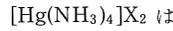
その結合様式は  $M^1[HgX_3]$  では



$sp^2$  三角形 三配位  $\mu = 0$



$sp^3$  正方形 四配位  $\mu = 0$



$sp^3$  正方形 四配位  $\mu = 0$

最後に此系列のカルボニル及び有機金属化合物の電子配置を示す。

カルボニル又は有機化合物の原子価は主に 0 価で一部に 1, 2, -1 価がある。

現在知られている化合物は W, Re, Os, Ir, Pt, Hg 元素に多い。その一部を掲げれば

元素 化合物

W  $W(CO)_6$ ,  $(C_5H_5)W(CO)_5$ ,  $W(C_5H_5)(CO)_3X$

X: H, alkyl

Re  $Re(CO)_5$ ,  $Re(CO)_5X$ ,  $Re(C_5H_5)_2H$ ,  $Re(CO)_3$

(phen),  $Re(CO)_3(phen)X$

Os  $Os(CO)_5$ ,  $Os_2(CO)_9$ ,  $HOO(HO)OsO_3$ ,

$H_2Os(CO)_4$ ,  $Os(CO)_3X_2$ ,  $Os(CO)_2X_2$

Ir  $[Ir(CO)_3]_4$ ,  $Ir(CO)_4$ ,  $[Ir(CO)_3]_3X_3$ ,  $Ir(CO)_2X_2$ ,

$Ir(CO)_3(COH)$

Pt  $[Pt(CO)X_2]_2$ ,  $Pt(CO)_2X_2$ ,  $Pt(CO)S$ ,

$Pt(CO)_2X_4$ ,  $Pt(CO)_2X_6$ ,  $M^1[Pt(CO)X_3]$ ,

$Pt(NH_3)(CO)X_2$ ,  $[Pt(NH_3)(CO)Cl]Cl$ ,

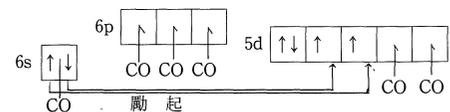
$[Pt(NH_3)(CO)_2]Cl_2$

Au  $AuCl(CO)$

Hg  $HgC \equiv CHg$ ,  $RHgC \equiv CHgR$ ,  $RHgX$

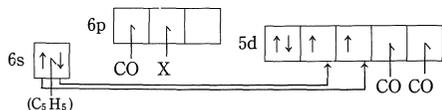
その一部の結合様式を示せば

W(O) の  $W(CO)_6$  は



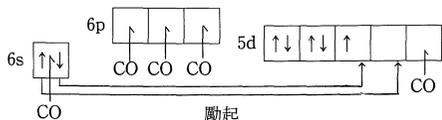
$sd^2p^3$  八面体 六配位  $\mu = 0$

$W(C_5H_5)(CO)_3X$  は



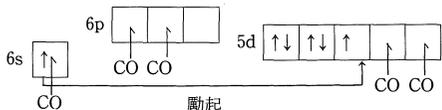
$sd^2p^2$  四角錐 五配位  $\mu = 0$

Re(O) の  $Re(CO)_5$  は



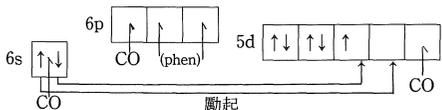
$sdp^3$  四角錐 五配位  $\mu = 1.73$

Re(I) の  $[Re(I)(CO)_5]X$  は



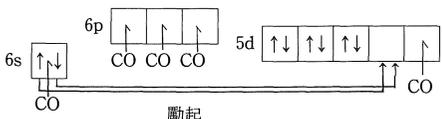
$sd^2p^2$  四角錐 五配位  $\mu = 0$

Re(O) の  $Re(CO)_3(phen)$  は



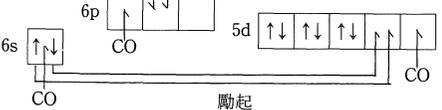
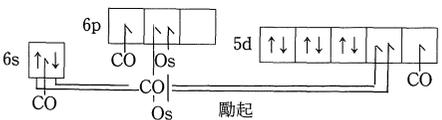
$sdp^3$  四角錐 五配位  $\mu = 1.73$

Os(O) の  $Os(CO)_5$  は



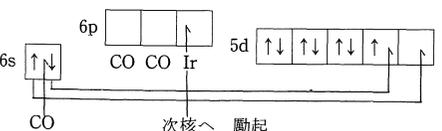
$sdp^3$  四角錐 五配位  $\mu = 0$

$Os_2(CO)_7$  (複核錯体)



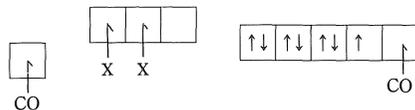
$sdp^2$  四角形 四配位  $\mu = 0$

Ir(O) の  $[Ir(CO)_3]_4$  は四量体



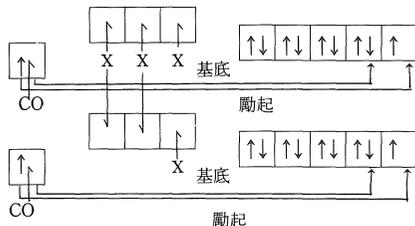
$sp^2$  三角形 三配位  $\mu = 1.73$

Ir(II) の  $[Ir(II)(CO)_2X_2]^{2+}$  は



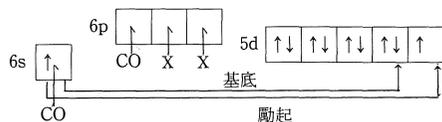
$sdp^2$  四角形 四配位  $\mu = 1.73$

Pt(O) の  $[Pt(CO)X_2]_2$  二量体



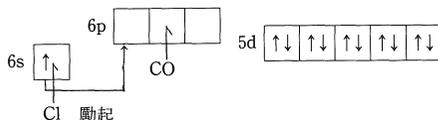
$sp^3$  四角形 四配位  $\mu = 0$

Pt(O) の  $(CO)_2X_2$  は



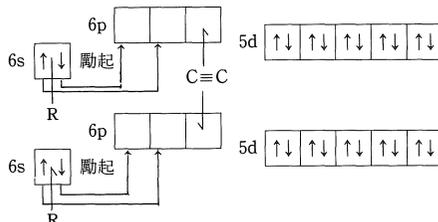
$sp^3$  四角形 四配位  $\mu = 0$

Au(O) の  $Au(O)Cl(CO)$  は



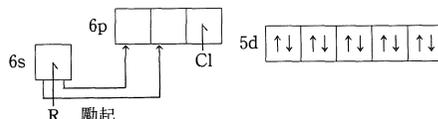
$sp$  直線形 二配位  $\mu = 1.73$

Hg(O) の  $RHgC\equiv CHgR$  二量体



$sp$  直線形 二配位  $\mu = 2.88$

$RHg(O)Cl$  は



5d 元素のカルボニル及び有機配位化合物の電子配置は以上の様に低スピン型の形態を取るが更に多核錯体即ちクラスター形態などの複雑な構造のものが最近開発されておりそれ等に就いての電子配置は仲々解明出来ない。言わんやそれ等の電子の動きに至っては理解

し得ない所である。

専門家諸氏の御教示を仰ぎたい。

次報は 6d の筈だが 5f 軌道になる様である。

#### 参 考 文 献

- | 著 者                                    | 書 名          | 発行所  |                                 |                    |
|--|--------------|------|---------------------------------|--------------------|
| 1. 柴田村治                                | 錯体化学入門       | 共立全書 | 8. ゲ・イ・シェリンスキー                  | 化学結合<br>とはなにか      |
| 2. D.P.Graddon<br>中原, 川口, 黒谷訳          | 配位化合物<br>と化学 | 化学同人 | 大竹三郎訳                           |                    |
| 3. 中原勝儼                                | 電子構造と<br>周期律 | 培風館  | 9. 福井謙一                         | 化学反応と<br>電子の軌道     |
| 4. F.Basolo R.Johnson<br>山田祥一郎訳        | 配位化学         | 化学同人 | 10. L.Panling<br>小泉正夫訳          | 化学結合論<br>入門        |
| 5. E.Orgel<br>小林宏訳                     | 遷移元素の<br>化学  | 岩波書店 | 11. 清山哲郎                        | 金属酸化物と<br>その触媒作用   |
| 6. 新村陽一                                | 配位立体化学       | 培風館  | 12. 井本稔                         | 有機電子論<br>I, II     |
| 7. E.Cartmell<br>G.W.A.Fowles<br>久保昌二訳 | 原子価と<br>分子構造 | 丸善書店 | 13. 化学大辞典<br>編集委員会              | 化学大辞典<br>(1-10)    |
|  |              |      | 14. 小谷正雄                        | 分子化学と<br>量子化学      |
|  |              |      | 15. R.K.Murmann<br>中原, 藤枝訳      | 錯化合物の<br>化学        |
|  |              |      | 16. H.H.Jaffé M.Orchin<br>斉藤喜彦訳 | 群論入門—化<br>学における対称人 |

(受理 昭和55年 1月16日)