

第 10 回 反応性 4¹

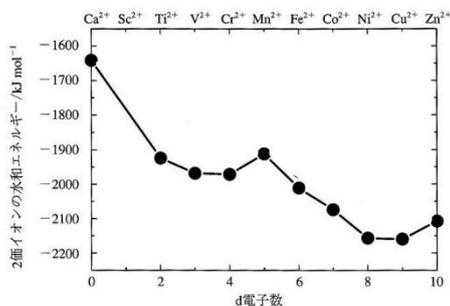
遷移金属錯体の配位結合を中心に

目次

金属イオンの水溶液の色と配位結合	1
分光化学系列と電荷移動遷移	10
錯形成反応の化学平衡	13
金属錯体の異性化反応	15
配位子交換反応	16
中心金属イオンの酸化還元反応	20
〔発展〕金属有機構造体 MOF (Metal-Organic Framework)	23
Appendix	25
演習問題	30

今回のチェックリスト

- 金属イオンの水溶液が可視光線の波長領域の光を吸収し呈色するのは、金属イオンが水分子と共有結合をつくるためであり、それを配位結合とよぶ。単に水和するよりも安定な状態となり、金属イオンの s, p, d 軌道と水分子の分子軌道とが重ね合っつくる分子軌道を電子が占めることで、水和エネルギー² が金属イオンの種類により変化する (下図)。この分子軌道を占める金属イオン由来の電子は、金属イオン単体のときよりも安定化する (配位子場安定化エネルギー³ とよぶ)。



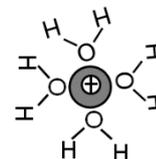
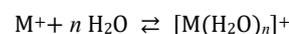
- 配位子場安定化エネルギーは、配位結合する分子 (配位子) の種類によっても変化する (実験的に序列を決定したものを分光化学系列⁴ とよぶ)。金属イオンと配位子でできた錯体では、錯形成反応、異性化反応、配位子交換反応⁵、金属イオンの酸化還元反応⁶ が可逆的に起こる。これらの進行のしやすさは反応のギブス自由エネルギー変化量で評価される。

金属イオンの水溶液の色と配位結合

物質は可視光線と相互作用するとき、私たちの眼には色としてその物質は認識される。例えば、共役ポリエンの溶液が、補色の関係によって、私たちに色づいて見えることを第6回P.13で説明した。これには、光源 (太

¹ 第 7 回までの物性化学の基本を利用して、ここでは、遷移金属錯体の配位結合と錯体の基本反応の反応機構を学ぶ。構造論を中心に、平衡論、速度論、分子軌道法、フロンティア軌道理論を多用する。
※今回は、CGS 単位系を用いていることに注意。

² 水和エネルギー：溶質が真空中でイオンまたは分子に分離され相互作用がない状態から、水中へはいつて水和した状態になるときのエネルギー差のこと。近似的には、水和熱、水和エンタルピー (第 3 回 Appendix 3. G で説明) に等しい。



³ 配位子場安定化エネルギー：真空中で遊離の金属イオンが錯体をつくるとき、配位子場分裂のために、もとの状態よりも安定化するエネルギー。

⁴ 分光化学系列：八面体型の金属錯体における d-d 遷移のエネルギー差の大きさの順に従って配位子を並べた序列のこと。

⁵ 配位子交換反応：錯体の配位子が溶媒分子や他の分子・イオンと交換される反応。配位子置換反応とよばれることもある。遷移金属錯体の合成によく用いられる。1 次反応や 2 次反応、光化学反応が知られている。ここでは k の単位をみて 1 次反応とわかる。

⁶ 酸化還元反応：化合物の酸化数に変化する化学反応。酸化数は、分子やイオン中の各原子が酸化されている程度をあらわす指標である。中性の単体は全体の酸化数を 0 とし、n 価のイオンの全体の酸化数は n とする。O 原子は -2 (過酸化物の O 原子は例外として -1 とする)、H 原子は +1、ハロゲン原子は +1、アルカリ金属は +1、とする。

陽光や蛍光灯等) が白色光であるために、化合物が可視光線領域のある波長帯で光吸収すると、それ以外の波長の可視光線が我々の眼球に入り、網膜にある視細胞の細胞膜にあるオプシンというタンパク質に含まれる 11-*cis*-レチナールが光励起され *cis-trans* 異性化反応を引き起こし (第7回P.5の欄外で説明した)、それによってオプシンがイオンチャネルとしてはたらくことが、視神経への信号伝達の最初のステップとなっている。可視光線領域の波長帯で光吸収する物質として、外殻となる 2p 軌道の電子が、 π 共役という HOMO と LUMO のエネルギー差の小さい分子軌道 (2p 軌道どうしで結合性軌道と反結合性軌道をつくる二原子分子では、それらのエネルギー差は紫外線領域の波長に対応することを第5回で説明した) を占める分子構造をもつものの他に、外殻となる 3d 軌道の電子が、配位結合という HOMO と LUMO のエネルギー差の小さい分子軌道を占める分子構造をもつものがある。今回は、その代表例である遷移金属錯体を説明する。

周期表 (第3回) をみると、第4周期と第5周期の遷移金属の原子において、3d 軌道もしくは 4d 軌道を電子が占有することがわかる。これらのイオンが水中に溶解しているとき、私たちには色づいて見える。紫外-可視-近赤外線領域で吸収スペクトルを計測すると、可視光線領域で大きなモル吸光係数となることがわかる。例えば、Ti の電子配置は $[\text{Ar}](3d)^2(4s)^2$ であり、 Ti^{3+} の電子配置は $[\text{Ar}](3d)^1$ である。 Ti^{3+} の 3d 軌道 (Ti 原子の軌道エネルギーとしては -12 eV (計算値)) と 4s 軌道 (Ti 原子の軌道エネルギーとしては -6 eV (計算値)) をもとに、それらの原子軌道エネルギーの差 (約 6 eV) を波長に換算すると約 200 nm であり、孤立したままの Ti^{3+} では、可視光線領域 (約 500 nm) で大きなモル吸光係数が現れることを説明できない。

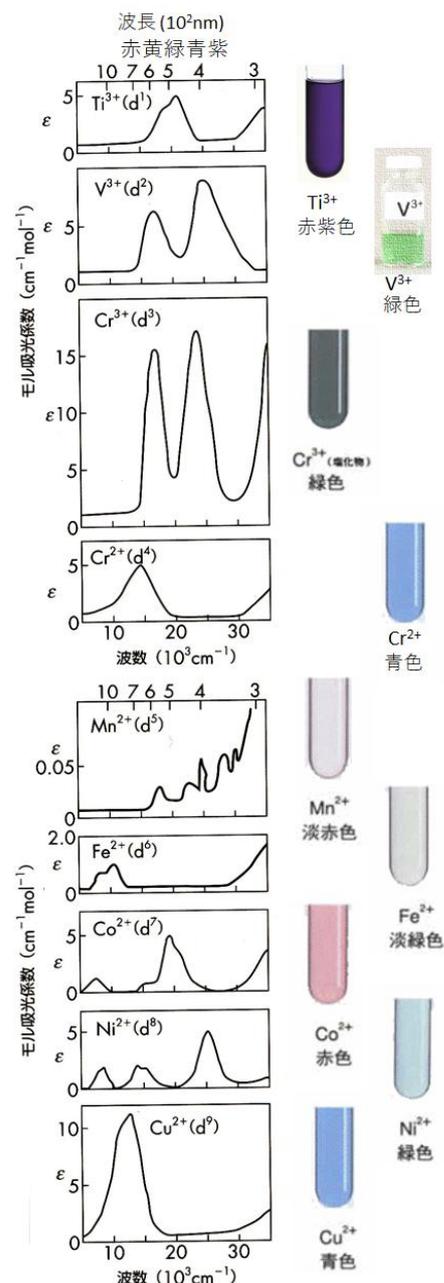
Ti^{3+} の水溶液において、可視光線領域に相当するエネルギー差を示すエネルギー準位があらわれる理由は、 Ti^{3+} と溶媒である水分子とが反応してあらたに化学結合が形成されるためである。実験結果として、1 個の Ti^{3+} に対して 6 個の水分子が反応することがわかっている。そこで、合計 19 個の原子核と 79 個の電子について、シュレーディンガー方程式

$$\left\{ \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{原子核の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{電子-原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{電子間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{さまざまな} \\ \text{原子核間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right) \right\} \psi = E\psi \quad (10.1)$$

を出発点とするが、そのままでは解くことができない。そこで、近似を多用しながら、 Ti^{3+} イオンと水分子とが形成する分子軌道の波動関数 ψ とエネルギー E を以下に導く。

近似 1: 陽子の質量は電子のその 1840 倍大きいので、陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する (ボルン-オッペンハイマー近似)。

近似 2: Ti^{3+} イオンにおいて 1s, 2s, 2p, 3s, 3p 軌道は水分子の分子軌道とは相互作用せず、それらを占める電子は、原子核の遮蔽効果のみに寄与す



るとして、3d 軌道が水分子の分子軌道と相互作用する。

近似 3: Ti^{3+} イオンは、原子核が $+Z_A e$ の正電荷をもち (遮蔽を考慮)、 $-e$ の電荷をもつ電子 (質量 m_e) が 1 個である水素原子様のイオンとみなす。

近似 4: 水分子は、 Ti^{3+} イオンの中心から距離 a だけ離れた $-Ze$ の点電荷 7 とみなす (結晶場理論とよぶ)。

これらの近似より式(10.1)は、CGS 単位系 8 を用いて

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{Z_A e^2}{r_A} + \sum_{i=1}^6 \frac{Z e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} - 6 \frac{Z_A Z e^2}{a} + \frac{1}{2} \sum_{(i,j=1\sim 6)} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right\} \Psi = E \Psi \quad (10.2)$$

となる (\vec{r} は電子の位置, \vec{R}_a は中心金属イオンの位置, \vec{R}_i は配位子である点電荷の位置, $r_A = |\vec{r} - \vec{R}_a|$ である)。ここで、第 3 回で導いたように、

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla^2 - \frac{Z_A e^2}{r_A} \right\} \Psi = E \Psi \quad (10.3)$$

は、原子番号 Z_A である原子の原子核と電子 1 個となる水素様原子のシュレーディンガー方程式なので厳密に解が定まる (ここでは波動関数 Ψ_0 とエネルギー E_0 とおく)。そこで、摂動論によって、ハミルトニアンを分離して考えよう 9 。つまり、

$$\left\{ \sum_{i=1}^6 \frac{Z e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} - 6 \frac{Z_A Z e^2}{a} + \frac{1}{2} \sum_{(i,j=1\sim 6)} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right\} \Psi' = E' \Psi' \quad (10.4)$$

を満たす波動関数 Ψ' とエネルギー E' を求め、式(10.3)の波動関数およびエネルギーを合わせるものとする。今、電子が Ti^{3+} イオンを中心にいるとみなせる場合 ($\vec{r} = \vec{R}_a$) と、そうでない場合 ($\vec{r} \neq \vec{R}_a$) とでさらにハミルトニアンを分離できて

$$\sum_{i=1}^6 \frac{Z e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} = \frac{6Z e^2}{a} + \sum_{\substack{i=1 \\ \vec{r} \neq \vec{R}_a}}^6 \frac{Z e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (10.5)$$

となるため、式(10.4)は

$$\left(\frac{6Z e^2}{a} + \hat{h} \right) \Psi' = E' \Psi' \quad (10.6)$$

とかくことができる。ただし、ハミルトニアン \hat{h} を

$$\hat{h} = \sum_{\substack{i=1 \\ \vec{r} \neq \vec{R}_a}}^6 \frac{Z e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} - 6 \frac{Z_A Z e^2}{a} + \frac{1}{2} \sum_{(i,j=1\sim 6)} \frac{Z^2 e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (10.7)$$

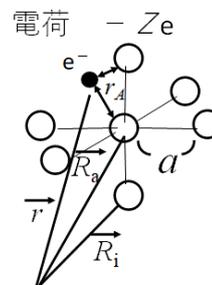
とおいた。すると、シュレーディンガー方程式として関心のあるものは

$$\hat{h} \Psi'' = E'' \Psi'' \quad (10.8)$$

となる ($E'' + \frac{6Z e^2}{a} = E'$)。これに対して、次の近似をさらに加える。

近似 5: 電子は Ti^{3+} イオンを中心存在 (運動) しているため、波動関数

7 金属イオンは陽イオンなので、その周囲に近接する配位子は (中性分子であっても分極により) 陰イオンのようにふるまうと仮定する。



8 第 9 回までは SI 単位系を扱ってきた。CGS 単位系では、真空の誘電率 $\epsilon_0 = 1$ (SI 単位系では $8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) として、さらにクーロンの法則において 4π を含めない。詳細は電磁気学のテキストを参照。

9 シュレーディンガー方程式でハミルトニアン $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ である ($\hat{H}^{(1)}$ は $\hat{H}^{(0)}$ に比べて影響が小さいとみなせる) とき、この波動関数 ψ とエネルギー E は $\hat{H}^{(0)} \psi^{(0)} = E^{(0)} \psi^{(0)}$ である波動関数 $\psi^{(0)}$ とエネルギー $E^{(0)}$ が $\hat{H}^{(1)}$ の影響で、

$$\psi = \psi^{(0)} + \Delta\psi, \quad E = E^{(0)} + \Delta E$$

に変化すると考えられる。このとき、

$$\Delta E = \int \psi^{(0)*} \hat{H}^{(1)} \psi^{(0)} d\tau$$

が成り立つ (第 4 回 Appendix 4. G)。

Ψ'' は、水素様原子の波動関数 ϕ_i ($i = -2 \sim 2$) のある割合 (定数 c_i を乗じる) をつなげたもの (線形結合) に等しいとみなす。

ここで、 ϕ_0 は、第 3 回 (P. 6~7) で説明した $n = 3, l = 2, m = 0$ の波動関数 $\Psi_{3,2,0}$ であり、 $\phi_1, \phi_{-1}, \phi_2, \phi_{-2}$ もそれぞれ $\Psi_{3,2,1}, \Psi_{3,2,-1}, \Psi_{3,2,2}, \Psi_{3,2,-2}$ としている。すると式(10.8)は

$$\hat{h} \sum_i c_i \phi_i = E'' \sum_i c_i \phi_i \quad (10.9)$$

となるので、 c_i の値を変数として動かして、エネルギー E'' の最小値を求めよう。式(10.9)の左から ϕ_j^* を乗じて全空間で積分し、変分法(第 4 回 Appendix 4. A) を適用すると、

$$c_2(H_{2,2} - E'') + c_1H_{2,1} + c_0H_{2,0} + c_{-1}H_{2,-1} + c_{-2}H_{2,-2} = 0 \quad (10.10)$$

$$c_2H_{1,2} + c_1(H_{1,1} - E'') + c_0H_{1,0} + c_{-1}H_{1,-1} + c_{-2}H_{1,-2} = 0 \quad (10.11)$$

$$c_2H_{0,2} + c_1H_{0,1} + c_0(H_{0,0} - E'') + c_{-1}H_{0,-1} + c_{-2}H_{0,-2} = 0 \quad (10.12)$$

$$c_2H_{-1,2} + c_1H_{-1,1} + c_0H_{-1,0} + c_{-1}(H_{-1,-1} - E'') + c_{-2}H_{-1,-2} = 0 \quad (10.13)$$

$$c_2H_{-2,2} + c_1H_{-2,1} + c_0H_{-2,0} + c_{-1}H_{-2,-1} + c_{-2}(H_{-2,-2} - E'') = 0 \quad (10.14)$$

となる。ここで、 $H_{i,j} = \int \phi_j^* \hat{h} \phi_i d\tau$ とおいた。

水分子が Ti^{3+} イオンを中心とする正八面体の頂点に位置するとき¹⁰、詳細な計算の結果¹¹、

$$\int \phi_2^* \hat{h} \phi_2 d\tau (= H_{2,2}) = \int \phi_{-2}^* \hat{h} \phi_{-2} d\tau (= H_{-2,-2}) = \frac{Ze^2}{6a^5} \bar{r}^4 \quad (10.15)$$

$$\int \phi_2^* \hat{h} \phi_{-2} d\tau (= H_{2,-2}) = \int \phi_{-2}^* \hat{h} \phi_2 d\tau (= H_{-2,2}) = 5 \frac{Ze^2}{6a^5} \bar{r}^4 \quad (10.16)$$

$$\int \phi_1^* \hat{h} \phi_1 d\tau (= H_{1,1}) = \int \phi_{-1}^* \hat{h} \phi_{-1} d\tau (= H_{-1,-1}) = -4 \frac{Ze^2}{6a^5} \bar{r}^4 \quad (10.17)$$

$$\int \phi_0^* \hat{h} \phi_0 d\tau (= H_{0,0}) = 6 \frac{Ze^2}{6a^5} \bar{r}^4 \quad (10.18)$$

であり、その他の ij の組については $H_{i,j} = 0$ とみなす。ただし、 \bar{r}^4 とは d 軌道の動径関数 $R_{3d}(r)$ を利用した r^4 の空間平均

$$\bar{r}^4 = \int r^4 |R_{3d}(r)|^2 r^2 dr \quad (10.19)$$

である。ここで、

$$D = \frac{35Ze}{4a^5}, \quad q = \frac{2e\bar{r}^4}{105} \quad (10.20)$$

とおくと¹²、式(10.10)~(10.14)について永年方程式

$$\begin{vmatrix} Dq - E'' & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq - E'' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq - E'' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq - E'' & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq - E'' \end{vmatrix} = 0 \quad (10.21)$$

が成り立てばよいことになる。式(10.21)から¹³

$$(-E'' - 4Dq)^3 (E'' - 6Dq)^2 = 0 \quad \therefore E'' = -4Dq (3 \text{ 重解}), 6Dq (2 \text{ 重解})$$

と求まる ($D > 0, q > 0$ である)。

¹⁰ 正八面体の頂点ではなく、正四面体の頂点、正方形の頂点をそれぞれ仮定したときには、ハミルトニアン \hat{h} ではなく別のハミルトニアンを用いる。詳細は Appendix 10. A。

¹¹ 出典：

上村、菅野、田辺、『配位子場理論とその応用』、裳華房、1969

¹² D は金属イオンの周囲にある配位子を点電荷とみなしたときの電荷と金属イオンと配位子までの距離の項、 q は金属イオンの d 軌道の広がり、とそれぞれ見なせる。

このとき、波動関数 Ψ'' は、各 E'' の値から次のように導かれる。

$E'' = -4Dq$ のとき、

$$\Psi'' = \Psi_{3,2,1}, \quad \Psi_{3,2,-1}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,2} - \Psi_{3,2,-2})$$

これらのうち、 $\Psi_{3,2,1}$, $\Psi_{3,2,-1}$ を第3回 P.7のように実空間で表せるように

1次結合をとり、 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,2} - \Psi_{3,2,-2})$ には $-i$ を乗じることで、

$$\Psi'' = \frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,1} + \Psi_{3,2,-1}), \quad -\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,2} - \Psi_{3,2,-2}), \quad \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,2} - \Psi_{3,2,-2})$$

としても規格化条件と直交条件を満たすことがわかる。これら3つの波動関数は、 d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道とにそれぞれ対応する。

$E'' = 6Dq$ のとき、

$$\Psi'' = \Psi_{3,2,0}, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{3,2,2} + \Psi_{3,2,-2})$$

これら2つの波動関数も、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道にそれぞれ対応する(第3回 P.7)。

以上の結果をエネルギー準位でまとめたものが図 10-1 である。d 軌道は配位子との結合の際は、孤立した金属イオンのときより $6Ze^2/a + 6Dq$ だけ不安定な軌道と、 $6Ze^2/a - 4Dq$ だけ不安定な軌道となる¹⁴。

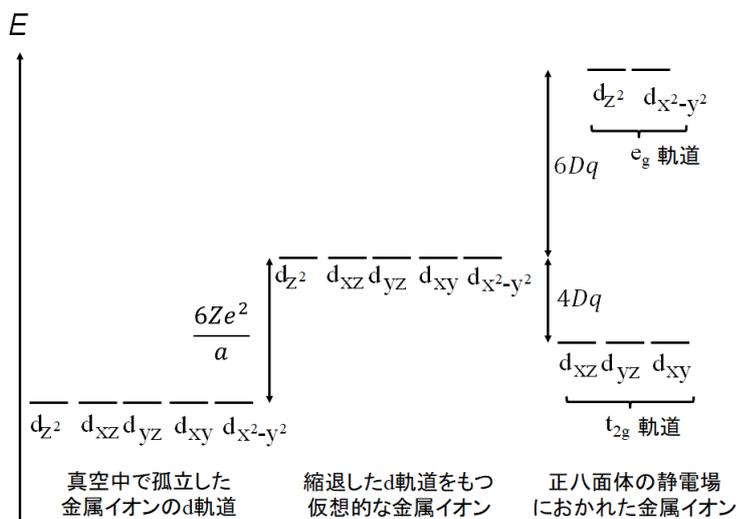
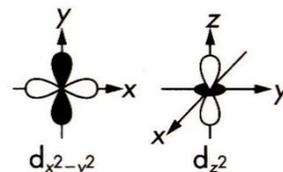
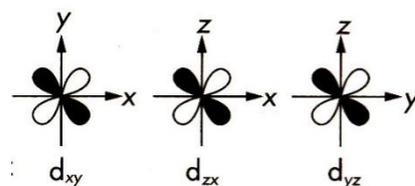


図 10-1 正八面体型金属錯体における d 軌道のエネルギー準位

$6Ze^2/a + 6Dq$ のエネルギー準位をもつ 2 つの縮退した d 軌道は、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道 (まとめて e_g 軌道とよぶ) であり、 $6Ze^2/a - 4Dq$ のエネルギー準位をもつ 3 つの縮退した d 軌道は、 d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{zx} 軌道 (まとめて t_{2g} 軌道とよぶ) である¹⁵。定性的には、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道にある負電荷をもつ電子は、 x, y, z 軸上にある負電荷をもつ点電荷の配位子から静電的に反発を受ける結果、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道は d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{yz} 軌道よりもエネルギーが高くなると理解できる。このような分裂を配位子場分裂とよぶ。

¹³ 式(10.21)の左辺

$$\begin{aligned} &= (Dq - E)^2(-4Dq - E'')^2(6Dq - E'') \\ &\quad + (-1)^3(5Dq)^2(-4Dq - E'')^2(6Dq - E'') \\ &= (-4Dq - E'')^2(6Dq - E'') \\ &\quad \times \{(Dq - E)^2 - (5Dq)^2\} \\ &= (-4Dq - E'')^3(6Dq - E'')^2 \end{aligned}$$



¹⁴ $6Dq$ (d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道) と $-4Dq$ (d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道) に分裂していることは、d 軌道に電子が 10 個入ると配位子場安定化エネルギーがゼロとみなせるように、軌道の数とものエネルギー準位の差とを乗じればバランスがとれることになる(分裂前の d 軌道と同じ)と定性的にも理解できる。

¹⁵ e は、a や b (1 次元の既約表現) という対称性をもたない軌道(2 次元の既約表現で表される)を表す。 t_2 は 3 次元の既約表現の一つで、正四面体を維持できる回転操作で対称であることを表す。g は中心での反転操作で対称であることを表す(第 5 回 P.24)。

次に、配位子である水分子の分子軌道と配位子場分裂した Ti^{3+} イオンとの分子軌道を用いて、これらが結合した生成物（錯体もしくは錯イオンとよぶ）の分子軌道を組み立てよう。第 3 回で説明したように、孤立した金属イオンを水素様原子とみなせる場合、3d 軌道、4s 軌道、4p 軌道のエネルギー準位は、遮蔽によって、エネルギーが低い順に $4s < 3d < 4p$ であった。しかし、錯体では配位子の影響で遮蔽効果が弱まる（4s 軌道も 4p 軌道も近接した配位子の影響で変化）ことで、エネルギー準位の序列は $3d < 4s < 4p$ となる。フロンティア軌道理論（第 7 回）も考慮して、水分子の HOMO（非共有電子対となる 2p 軌道）との結合に寄与する Ti^{3+} イオンの分子軌道は、配位子場分裂した開殻の d 軌道と空軌道の 4s, 4p 軌道である。図 10-2 は、 Ti^{3+} イオンが水分子 6 個と反応して生成する錯体 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ （ヘキサアクアチタン(III)イオンとよぶ）の分子軌道である。 Ti^{3+} イオンの 4s 軌道、4p 軌道、および e_g 軌道は、水分子の 2p 軌道とそれぞれ結合性軌道 $\sigma_s, \sigma_p, \sigma_d$ と反結合性軌道 $\sigma_s^*, \sigma_p^*, \sigma_d^*$ をつくる。一方で、 t_{2g} 軌道はいずれも、空間軸を同じとする水分子の HOMO の 2p 軌道とは直交するため、 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ の分子軌道に残る。合計で 13 個の電子を、構成原理・パウリの排他律・フントの規則を満たすように配置すると、結合性軌道 $\sigma_s, \sigma_p, \sigma_d$ が全て閉殻となり、 t_{2g} 軌道を 1 個のみ（不対電子となる）が占めて、結合を形成した方が全電子のエネルギーとして安定化することがわかる（配位結合）。よって、HOMO は t_{2g} 軌道（ d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{zx} 軌道）で、LUMO が空軌道の σ_d^* 軌道、つまり Ti^{3+} イオンの d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道に由来した軌道となり、そのエネルギー差が $10Dq$ である。 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ の水溶液の吸収スペクトルでモル吸光係数が 500 nm で極大となったのは、この HOMO と LUMO のエネルギー差に由来するためである。この光吸収の遷移を配位子場遷移または d-d 遷移とよぶ。

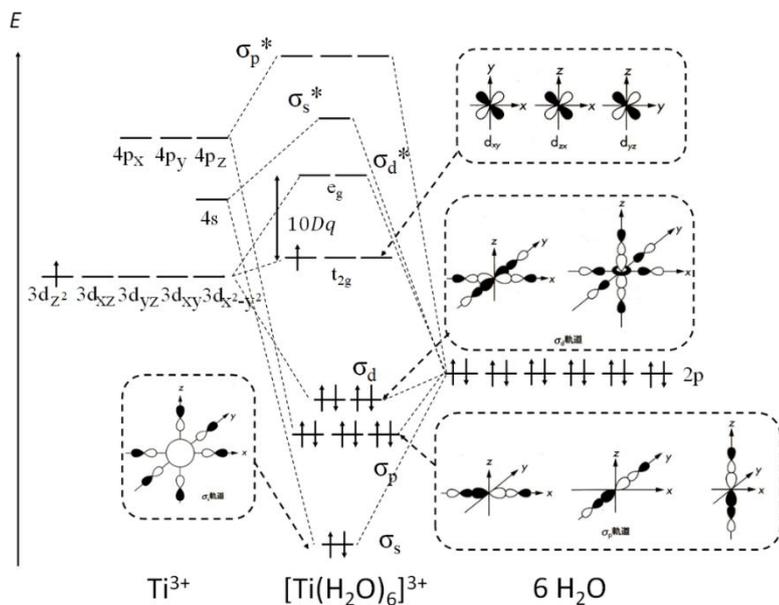
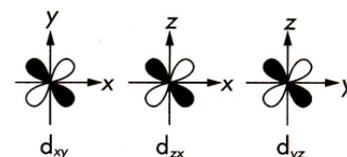
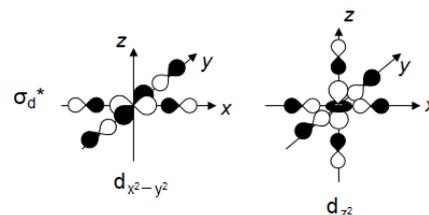
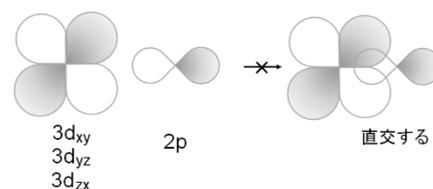
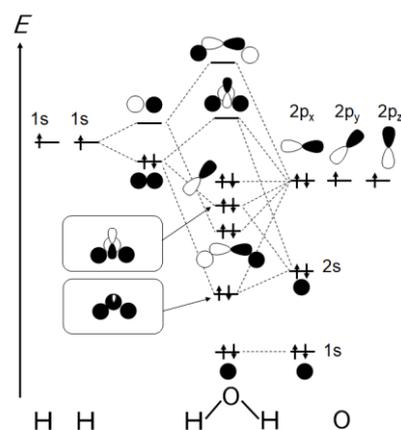
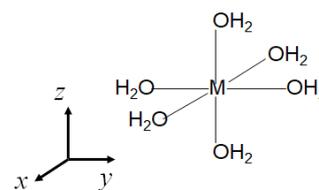


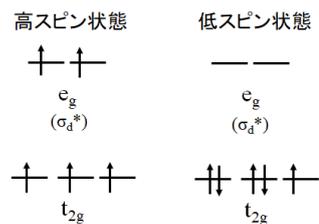
図 10-2 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ の分子軌道の組み立て（配位結合に直接寄与しない軌道は省略されている）。

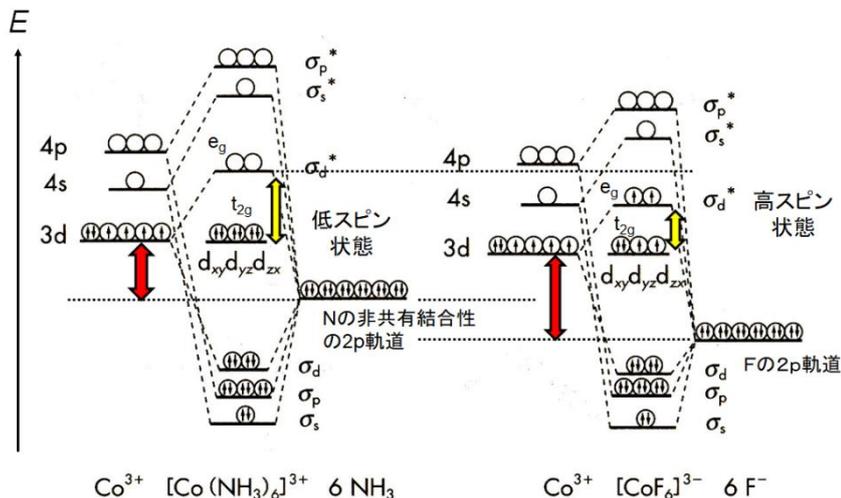
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ で、約 400 nm と 600 nm に 2 本の強い吸収ピークがあらわれる（溶液は緑色）のは、光励起されると高エネルギーと低エネルギーの 2 つの状態があらわれるためである。基底状態では t_{2g} 軌道 (d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{yz} 軌道) を 2 個の電子が占めるが、励起状態では t_{2g} 軌道 (d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{yz} 軌道) と σ_d^* 軌道 (d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道に由来) を 1 個ずつの電子が占める。このとき、電子間の静電的な反発のエネルギーが大きいのは、同一の平面をもつ $(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^1$, $(d_{yz})^1(d_{z^2})^1$, $(d_{zx})^1(d_{z^2})^1$ の電子配置の励起状態であり、電子間の静電的な反発のエネルギーが小さいのは、 $(d_{xy})^1(d_{z^2})^1$, $(d_{yz})^1(d_{x^2-y^2})^1$, $(d_{zx})^1(d_{x^2-y^2})^1$ の電子配置の励起状態であることがわかる。

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の紫外-可視-近赤外吸収スペクトルできわめてモル吸光係数が小さいピークが複数観測された理由は、次の通りである。 Mn^{2+} イオンでは d 電子が 5 個であるので、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の基底状態は $(t_{2g})^5$ もしくは $(t_{2g})^3(e_g)^2$ (正確には $(t_{2g})^3(\sigma_d^*)^2$) の 2 通りの電子配置が考えられる (前者を低スピン状態、後者を高スピン状態とよぶ¹⁶⁾)。前者であれば、可視光線領域に強い吸収ピークがあらわれるはずであるが、そうでない結果が得られたのは、基底状態が後者であることに起因する。電子が d 軌道を占めるとき、1 つの軌道を 2 個占めると互いの負電荷で強く静電的に反発することで錯体はエネルギー的に不安定になると考えられている (電子のスピン対生成エネルギーとよぶ)。 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ では、スピン対生成エネルギーの分さえも安定化できるほど大きな $10Dq$ の値でないため、エネルギーとして不安定な e_g 軌道 (σ_d^* 軌道) にも電子が占める高スピン状態になる。その結果、光吸収によって d-d 遷移する際に電子はスピン反転をせざるを得ず、この遷移確率は極めて小さい。それゆえに、モル吸光係数は小さく、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水溶液の色づきも弱い (淡赤色)。

このように、錯体の電子配置においては、構成原理・パウリの排他律・フントの規則に追加して、スピン対生成エネルギーも考慮する必要がある。ここで異核二原子分子 (第 5 回) での議論を思い出そう。重要となるのは、金属イオンの d 軌道のエネルギー準位と配位子の HOMO のそれとの差である。この差が小さいほど反結合性軌道である σ_d^* 軌道はより不安定化する (σ_d 軌道はより安定化する) ことになり、 $10Dq$ は大きくなる。すると、スピン対生成エネルギーを犠牲にしても、錯体の電子配置としては低スピン状態となる。逆に、金属イオンの d 軌道のエネルギー準位と配位子の HOMO のそれとの差が大きい場合には、 σ_d^* 軌道はあまり不安定化しないため、 $10Dq$ は小さい。その結果として、スピン対生成エネルギーを避けるように高スピン状態となる。具体例として、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の電子配置の比較を図 10-3 に示す。N 原子と F 原子の 2p 軌道エネルギー (計算値) はそれぞれ -15.4 eV , -19.9 eV であり、Co の d 軌道とのエネルギー差を比較すれば、 F^- イオンの 2p 軌道の方が N の非共有結合性の 2p 軌道より大きい。よって、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は低スピン状態、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は高スピン状態となる。d 電子が 1,2,3,8,9,10 個の時は、電子配置が一通りしかないため、高スピンや低スピンという用語を使用しない。

¹⁶⁾ スピンが平行になっている電子の数が少ない状態を低スピン状態、そのような電子の数が多き状態を高スピン状態とよぶ。





Co³⁺ [Co(NH₃)₆]³⁺ 6 NH₃ Co³⁺ [CoF₆]³⁻ 6 F⁻
 図 10-3 [Co(NH₃)₆]³⁺と[CoF₆]³⁻の分子軌道の組み立て
 (結合に直接寄与しない分子軌道は省略されている)

この他に、遷移金属錯体の電子配置の高スピン状態と低スピン状態を決定づけるポイントとして、金属イオンそのものの性質も挙げられる。金属イオンの酸化数が大きくなるほどイオン半径が小さくなり、配位子との相互作用が強まる (式(10.20)の D の項を参照)。その結果、 $10Dq$ は大きくなる。また、金属イオンの d 軌道が広がるほど (つまり、 $3d$ 軌道 $<$ $4d$ 軌道 $<$ $5d$ 軌道)、配位子との相互作用が強まる結果 (式(10.20)の q の項を参照)、 $10Dq$ は大きくなる。遷移金属錯体で電子配置して得られる安定化のエネルギーを配位子場安定化エネルギーとよぶ。スピン対生成エネルギーを P とおくと、正八面体型の金属錯体の配位子場安定化エネルギーは、 d 電子の配置に依存して、右の通りとなる。 $4d$ 金属イオンおよび $5d$ 金属イオンは、 $3d$ 金属イオンに比べて $10Dq$ が大きく P が小さいため、低スピン状態となることが普通である。

遷移金属イオンが水溶液中で水分子と錯体を形成するのは、まさに水合に相当する (第 3 回 P.18 を参照)。第 4 周期 (第一遷移系列) の $Ca \sim Zn$ に対して、2 価のイオンの水合エネルギーを比較したものが図 10-4 である。

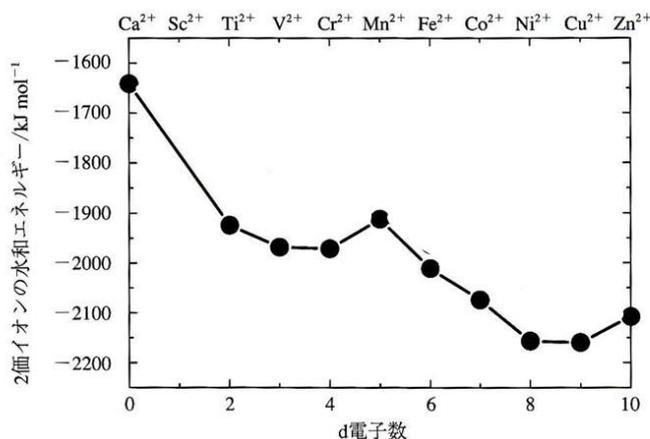
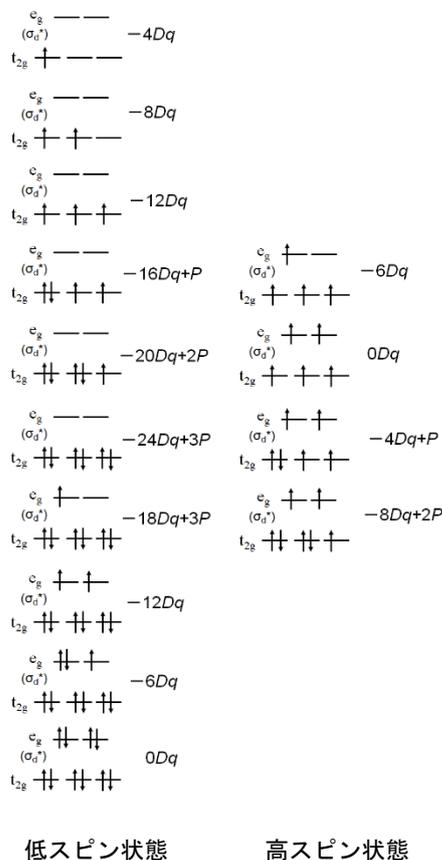


図 10-4 第一遷移系列の 2 価イオンの水合エネルギー¹⁷



¹⁷ 図の出典。

東京大学教養学部化学部会, 『化学の基礎 77 講』, 東京大学出版会, p.103 (2012)

水和エネルギーとは、溶質が真空中でイオンまたは分子に分離され相互作用がない状態から、水中へはいつても水和した状態になる時のエネルギー差（第 3 回 Appendix 3. G）のことであり、近似的には、水和熱、つまり水和エンタルピーに等しい。図 10-4 では、右にいくにつれて有効核電荷（第 3 回 P.8 を参照）が大きくなりイオン半径が小さくなることから、中心金属イオンと配位子の水分子との距離が縮まることで水和エネルギーが絶対値として大きくなる（アクア錯体がより安定化される）ことが見てとれる。しかし単調に水和エネルギーが変化していないのは、これに配位子場安定化エネルギーの寄与が上乘せされているためだと考えられている。第一遷移系列の金属イオンのアクア錯体は高スピン状態であることが知られており、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} は上記の議論より配位子場安定化エネルギーはほぼ 0 である一方で、それ以外の 2 価イオンでは配位子場安定化エネルギーによって水和エネルギーがより低くなることがわかる。

遷移金属錯体には、中心金属イオンと配位子によって、正八面体型のものだけでなく、正四面体型や正方形型、四方錐形などが知られている。これらの分子軌道も、式(10.1)から、結晶場モデルでそれぞれの点電荷の数と空間構造を反映したハミルトニアン¹⁸を適用して近似することで導かれ、エネルギー準位を図 10-5 に示す。

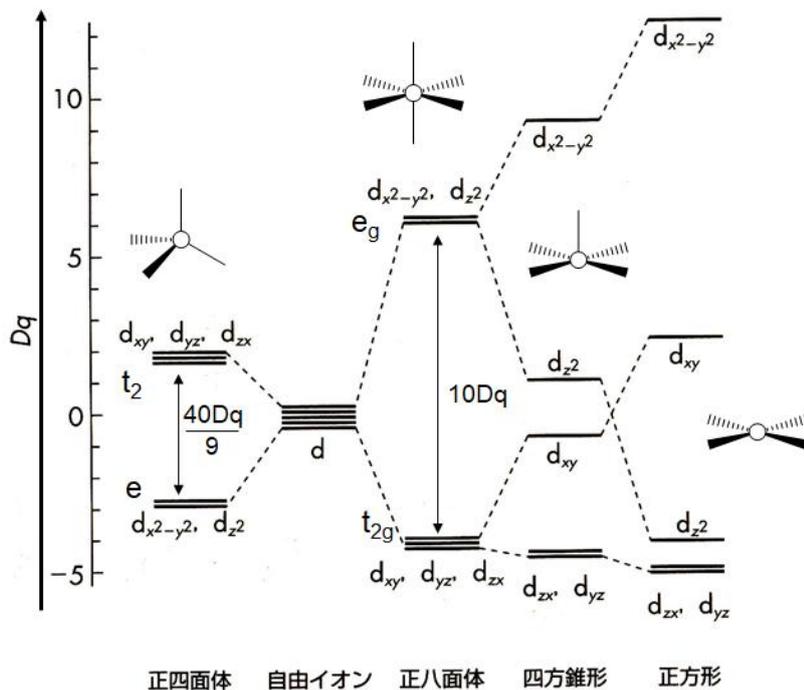


図 10-5 様々な遷移金属錯体の構造における d 軌道のエネルギー準位図（各軌道の縮退を縦に重ねた棒線で表していることに注意）¹⁹。

定性的には図 10-5 を次のようにして理解できる。配位子を負の点電荷とみなしていることから、四方錐型と正方形型では z 軸方向に配位子が存在しないことで、正八面体型よりも、 d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{z^2} 軌道は安定化し、 d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道は不安定化する。正四面体型では、 d_{zx} 軌道と d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道（ t_2 軌道とよぶ）が広がる方向に配位子が位置するためエネルギー準位は高くなり、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道（ e 軌道とよぶ）のエネル

¹⁸ 詳細は Appendix 10. A を参照。

¹⁹ 正四面体は、中心での反転操作で対称ではないため、正四面体型の d 軌道由来の軌道には g を付けない。図 10-5 の出典は次の通り。

小川桂一郎、小島憲道、『現代物性化学の基礎 第 3 版』、講談社、p.142 (2015)

正方形型や四角錐型の d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ 軌道が、八面体型のそれよりも不安定である定性的な理由は次の通りである。配位子としての負電荷の合計数が八面体型のそれよりも減っているため、配位子である負電荷は正電荷である金属イオン側に接近できることになる。すると、負電荷をもつ配位子が近づいてくる xy 平面に関わる d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ 軌道が不安定化する。

バンロ・ジョンソン、山田訳、『配位化学（第 2 版）』化学同人、p43 (1986)

ギー準位は低くなる。また、正四面体型の配位子場分裂のエネルギーが $40Dq/9$ と正八面体型のそれより小さいため、ほとんどの正四面体型の遷移金属錯体は高スピン状態となる。

分光化学系列と電荷移動遷移

金属イオンが Cr^{3+} や Co^{3+} である八面体型の錯体は、配位子の一部が異なる種類に交換されると、紫外-可視吸収スペクトルが大きく変化することが実験で示された。これは、配位子が配位子場分裂に大きな影響を与えることを意味しており、これまでの配位子の分子軌道と d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道との σ 結合の形成のみならず、あらたに、配位子の分子軌道と d_{zx} 軌道、 d_{yz} 軌道、 d_{xy} 軌道との π 結合の形成が原因だと考えられている（配位子場モデルとよぶ）²⁰。配位子場分裂を大きくするものから小さくなる順に並べたものを図10-6に示した。これを分光化学系列とよぶ。

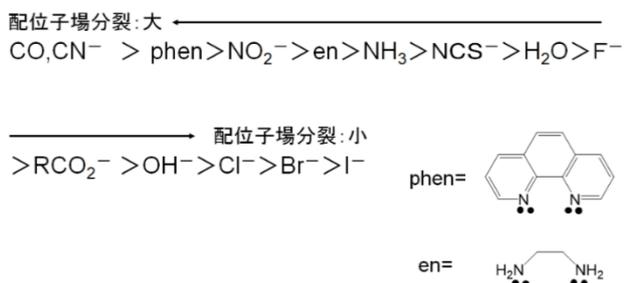


図 10-6 分光化学系列。

例えば、配位子が一酸化炭素 (CO) である $Cr(CO)_6$ を考えよう。Cr の酸化数は 0 であり、Cr から配位結合に関与する電子の数は 6 個である。CO の π^* 軌道 (LUMO であり、電子受容性である)²¹ と d_{zx} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 軌道とあらたに重ね合うことができるため、電子供与性となる t_{2g} 軌道のエネルギー準位が押し下げられて、配位子場分裂が大きくなる (図 10-7)。この場合、中心金属からの電子は、 σ 結合のみならず π 結合の形成にも寄与しており、“共働的な安定化”の効果が錯体にはたらいっている。

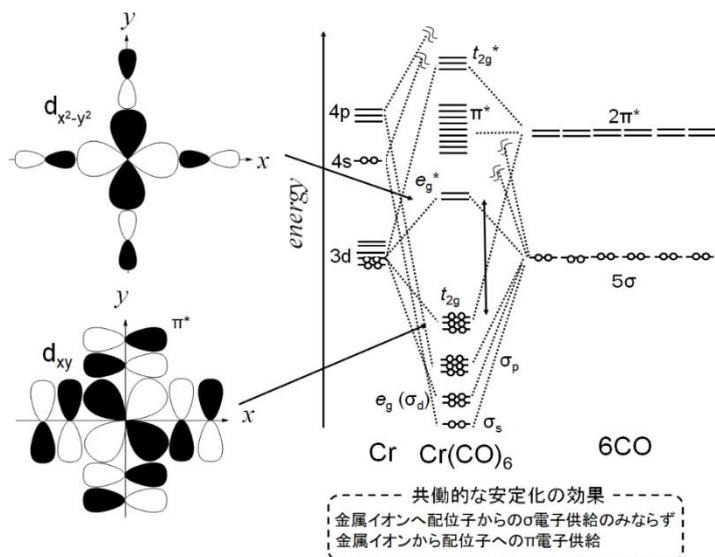
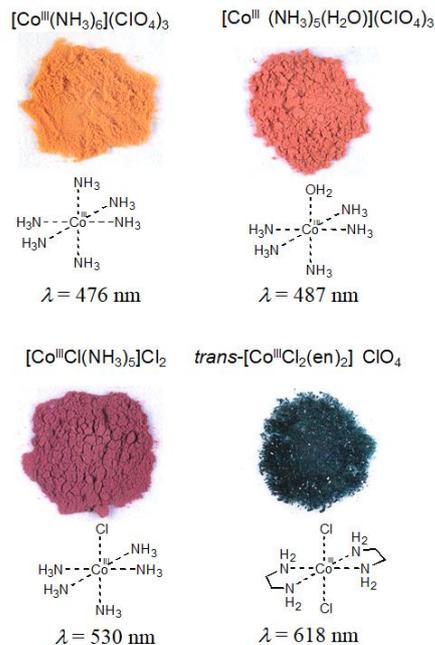
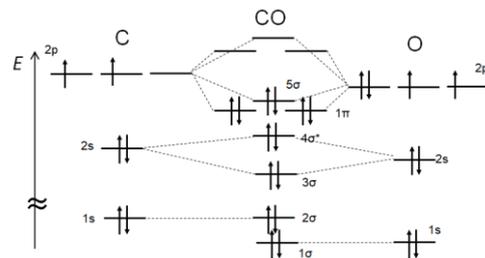


図 10-7 $Cr(CO)_6$ の分子軌道の組み立て (結合に直接寄与しない軌道は省略。各軌道の縮退を縦に重ねた棒線で表していることに注意。)



²⁰ 配位子の π 軌道と π^* 軌道がともに金属イオンの d 軌道と重なり合うことで、配位結合を形成することもある。詳細は Appendix 10. B.

²¹ CO の分子軌道の電子配置は、 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ である。



また、別の例として $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ を挙げる。Fe の酸化数は+3 であり、d 電子の数は 5 個である。Cl⁻ の 3p 軌道とは、 d_{zx} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 軌道も、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道も重ね合うことができる (図 10-8)。安定化された軌道の方は、電子供与性である Cl⁻ の 3p 軌道 (HOMO) が主に寄与することから、不安定化された軌道の方には、Fe の 3d 軌道が主に寄与することになることで t_{2g} 軌道のエネルギー準位が押し上げられた形になり、配位子場分裂が小さくなる。この場合の $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ は高スピン状態となる。

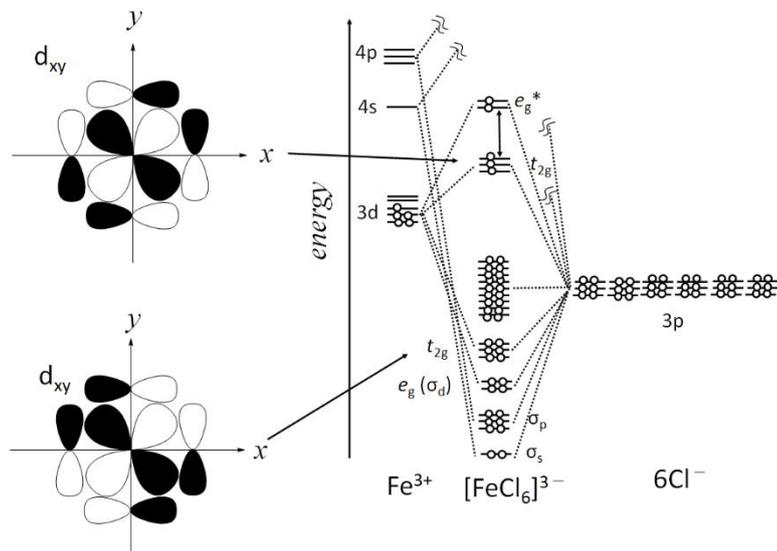
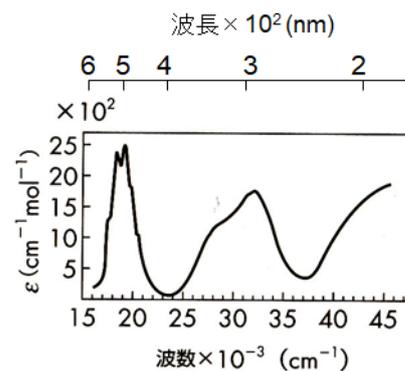


図 10-8 $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ の分子軌道の組み立て (結合に直接寄与しない軌道は省略。各軌道の縮退を縦に重ねた棒線で表していることに注意。)

金属錯体の色の発現には、d-d 遷移だけでなく、配位子に由来する分子軌道と金属イオンのそれとの間での電子の遷移や、異なる金属イオンの分子軌道の間での電子の遷移に起因するものも知られている。これらは電荷移動遷移とよばれる。

・配位子の由来の分子軌道から金属イオンの d 軌道への電荷移動遷移 (Ligand-Metal Charge Transfer: LMCT)。例として、過マンガン酸イオン $[\text{MnO}_4]^-$ をここで説明する (図 10-9)。Mn の酸化数は 7 であるので、3d 軌道の電子数は 0 で空軌道であり、d-d 遷移はみられない。ここに 4 個の酸素イオン (O^{2-}) が結合し、正四面体型の錯体を形成する場合、 O^{2-} の被占軌道である 2p 軌道が Mn の 3d 軌道と重ね合っ分子軌道をつくと、安定な軌道が生じることになる。Mn の $3d_{zx}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{xy}$ 軌道と O^{2-} の正四面体頂点方向の 2p 軌道が σ 結合と σ^* 結合をつくる。このとき、エネルギー準位の低い σ 結合は、エネルギー準位が低い側である O^{2-} の 2p 軌道の寄与が大きく、エネルギー準位の高い σ^* 結合は、エネルギー準位が高い側である Mn の d_{zx} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 軌道 (t_2 軌道) の寄与が大きい。 O^{2-} の正四面体頂点方向と垂直な 2p 軌道、及び、Mn の $3d_{z^2}$ および $3d_{x^2-y^2}$ 軌道 (e 軌道) は、 σ 結合には寄与しない (直交する) ことから、そのまま $[\text{MnO}_4]^-$ の分子軌道に残る。この配位結合に寄与する電子は 18 個なので、結局、 O^{2-} の 2p 軌道に由来する分子軌道を電子が占有する。すると、



可視光線領域のエネルギーを吸収できるエネルギー差をもつ HOMO-LUMO の組み合わせを考えると、 O^{2-} の 2p 軌道に由来する分子軌道と Mn の 3d 軌道に由来する分子軌道 (e 軌道と t_2 軌道) となる。

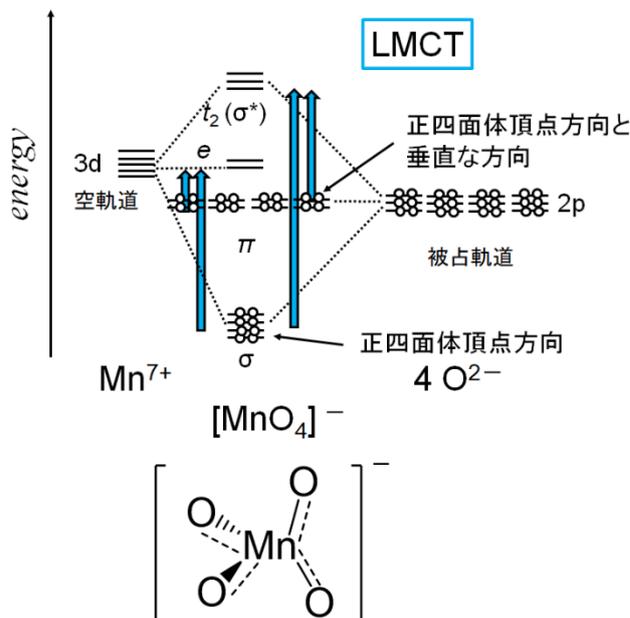
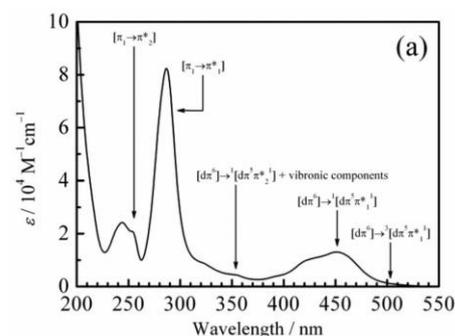


図 10-9 $[MnO_4]^-$ の配位結合に寄与する分子軌道 (結合に直接寄与しない軌道は省略。各軌道の縮退を縦に重ねた棒線で表していることに注意。)

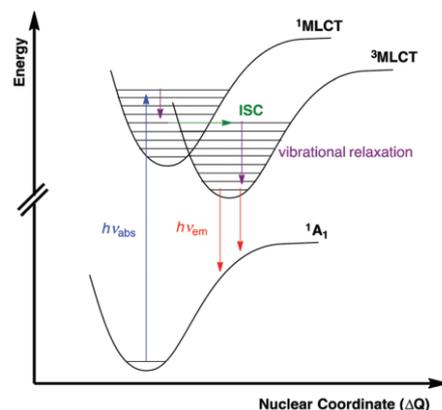
・金属イオンの d 軌道から配位子の由来の分子軌道への電荷移動遷移 (Metal-Ligand Charge Transfer: MLCT)。例として、トリス (2,2'-ビピリジン) ルテニウム(II)イオン $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ を説明する (図 10-10)。Ru は酸化数が 2 であるので、4d 軌道の電子の数は 6 個である。ここに 3 個の 2,2'-ビピリジンが、N の非共有電子対の 2p 軌道が正八面体型の錯体構造となるよう Ru の 4d 軌道と重ね合っ分子軌道をつくと、安定な軌道を生じることになる (もちろん、不安定な軌道も生じる)。また、2,2'-ビピリジンの π 共役系の分子軌道のうち、 π^* 軌道が 4d 軌道のうち t_{2g} 軌道 (d_{zx} , d_{yz} , d_{xy} 軌道) と重ね合うことで、そのエネルギー準位が押し上げられる。正八面体型の錯体であるので、高エネルギー準位の e_g 軌道 ($3d_{z^2}$ および $3d_{x^2-y^2}$ 軌道) も生じているが、 π^* 軌道の方が e_g 軌道よりもエネルギーが低くなっていることで、 t_{2g} 軌道から π^* 軌道への遷移がもっともエネルギーの小さい (波長が可視光線領域にある) 電子遷移である MLCT となる。紫外線領域にも大きなモル吸収係数が現れるが、これは、2,2'-ビピリジンが主に寄与する π 軌道と π^* 軌道間の π - π^* 遷移に相当すると考えられている²²。

²² 400~500 nm の吸収帯が MLCT, 230~300 nm の吸収帯が π - π^* 遷移に相当する。

Thompson et al., *Pure Appl. Chem.*, **85**, 1257 (2013).



<http://physicsofenlab.org/2020/11/26/rubpy3-an-intriguing-molecule/>



Arias-Rotondo et al., *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5803 (2016).

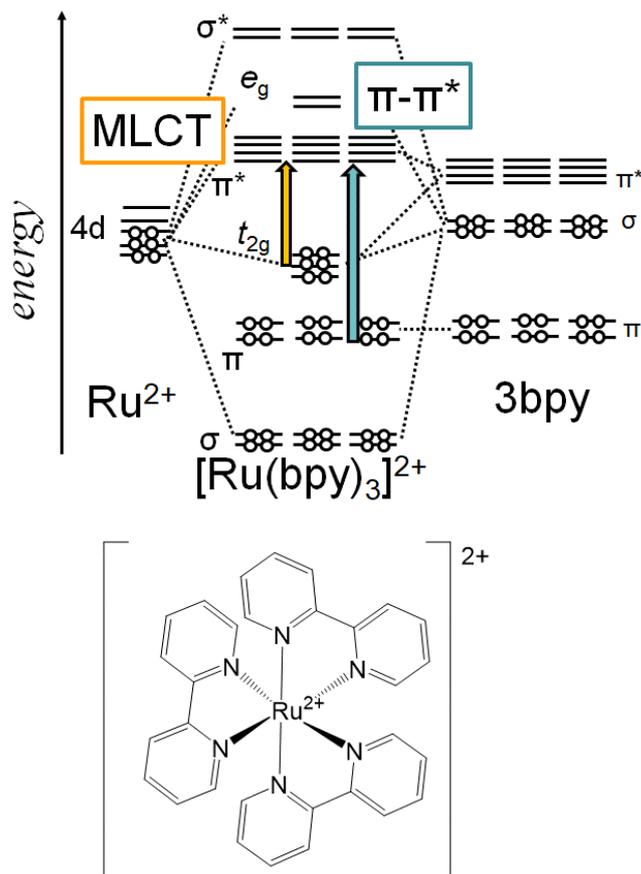


図 10-10 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の配位結合に寄与する分子軌道（結合に直接寄与しない軌道は省略。各軌道の縮退を縦に重ねた棒線で表している）。

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ は蛍光性の物質であることが知られている。450nm の光で励起すると、励起状態の蛍光寿命（第 6 回を参照）は数百 ns であり、蛍光物質の中でも長い方に分類される。これは、 t_{2g} 軌道から π^* 軌道へ遷移した電子がスピンを反転させる項間交差 ($^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ と書く) が起きるためだと考えられている。蛍光波長帯は 600~700 nm で、溶液の色は薄橙色であるが、励起光を照射すると赤色の蛍光を発する。

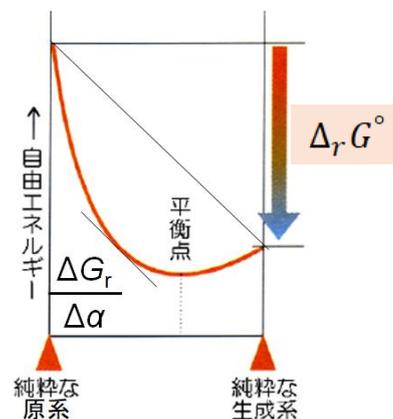
錯形成反応の化学平衡

遷移金属イオン (M) と配位子 (L) との反応により、 ML , ML_2 , ML_3 , … と配位子の数に応じて錯体が反応液中に多段階に生成してくる（錯形成反応とよぶ）²³。それらは可逆であることが知られており、各段階について濃度平衡定数（生成定数とよぶ）が計測されている。例えば 1 個の M に対して 3 個の L が結合する錯体 ML_3 について、



という化学平衡が成り立っているとき、上記の生成定数（逐次生成定数とよぶ）をそれぞれ K_1 , K_2 , K_3 とおくと、 $[\]$ は各化学種の濃度を表し反応液は理想溶液であるとして、

²³ 水中の反応であれば、金属イオンは水和してアクア錯体を形成しているの、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{L} + \text{H}_2\text{O}$ とすべきであるが、水溶液中での反応では H_2O は平衡定数で考慮されなくなるので（第 8 回 P.14 のプロトン移動反応を参照）式(10.25)までは登場しない。ただし、生成定数が大き L は水分子よりも配位結合が強く、生成定数が小さな L は水分子よりも配位結合が弱いことに留意すること。



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}, \quad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \quad (10.25)$$

となる。よって、



における濃度平衡定数（全生成定数とよぶ） β_t は、

$$\beta_t = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 K_2 K_3 \quad (10.27)$$

と求まる。第 1 回で説明したように、平衡定数は、反応の標準ギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G_i^\circ$ ($i = 1 \sim 3$)を用いて

$$\Delta_r G_i^\circ = -RT \ln K_i \quad (10.28)$$

と表されることから (R は気体定数, T は温度), 式(10.26)における反応の標準ギブス自由エネルギー変化量 $\Delta_r G_t^\circ$ は

$$\Delta_r G_t^\circ = \sum_{i=1}^3 \Delta_r G_i^\circ \quad (10.29)$$

であり、遷移金属イオン (M) と配位子 (L) と各錯体の化学種に固有の値となることがわかる。逐次生成定数はたいてい

$$K_1 > K_2 > K_3 \quad (10.30)$$

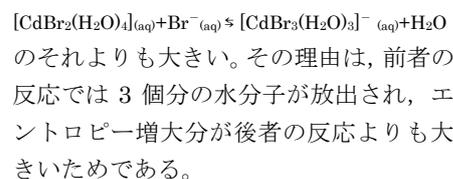
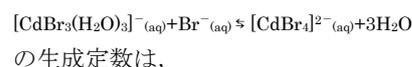
という大きさの序列になることが実験的に知られている。つまり、

$$\Delta_r G_1^\circ < \Delta_r G_2^\circ < \Delta_r G_3^\circ (< 0) \quad (10.31)$$

である。この理由は、水中で金属イオンがアクア錯体を形成していることに起因する。錯形成反応の段階が進むほど、アクア錯体における水分子の数が減少しており、結合している配位子の数が増大している。その結果、錯形成反応の逆反応が重要になり、各錯体のエンタルピーにあまり差がなければ、 ML よりも ML_2 , ML_2 よりも ML_3 の方が周囲の水分子と反応して逆反応が進みやすくなって、反応の標準ギブス自由エネルギー変化量が大きくなる（絶対値は小さくなる）。一方、式(10.30)や(10.31)が成り立たない、つまり、逐次生成定数の大小関係に逆転がみられる場合、配位子の数によって大きく錯体の構造と結合が変化することを意味する²⁴。

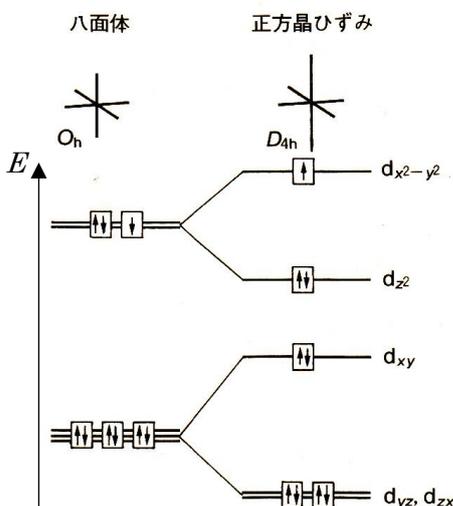
図 10-11 は、第一遷移系列の 2 価イオンの各配位子に対する生成定数をプロットしたものである (Irving-Williams^{アーヴィン-ウィリアムス}系列とよぶ)。金属イオンの原子番号が大きくなるほど生成定数が大きくなるのは、金属イオンのイオン半径が小さくなって、(負電荷もしくは負の部分電荷をもつ) 配位子が中心の金属イオン近づいて、イオン結合性の引力が強まるからである。特に、 Fe^{2+} から Cu^{2+} までは配位子場安定化エネルギーの寄与も大きくなって、より錯体が安定化する。ただし、 Zn^{2+} の生成定数が Cu^{2+} のそれよりも小さくなるのは、 Cu^{2+} の錯体が正八面体構造から非対称な八面体構造 (正方晶ひずみとよぶ) に変化してより一層安定な状態にあるためである。これは Jahn-Teller^{ヤーンテラー}効果²⁵ の一つとみなされている。また、金属イオンだけでなく配位子の種類によっても、錯体の安定化の傾向は変化する (特にハロゲン化物イオンで整理されており、Appendix 10. C で説明する)。

²⁴ 例えば、



²⁵ ヤーンテラー効果:

d 電子が 9 個ある金属錯体では、正八面体より、2 つの向き合う頂点方向に伸びて、それと垂直な 4 方向では縮んだ構造 (正方晶ひずみとよぶ) になった方が全電子のエネルギーが安定化する現象。t_{2g} 軌道の縮重が解けるよりも、e_g 軌道の縮重が解けて電子配置した分が(d_{z²} 軌道に 2 個, d_{x²-y²} 軌道に 1 個占める), 全電子のエネルギー安定化に寄与する。高スピン状態で 4 個の d 電子をもつ八面体型錯体および、低スピン状態で 7 個の d 電子をもつ八面体型錯体でも顕著にあらわれる。



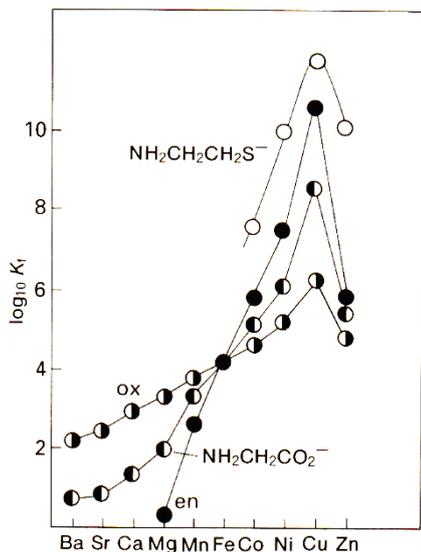
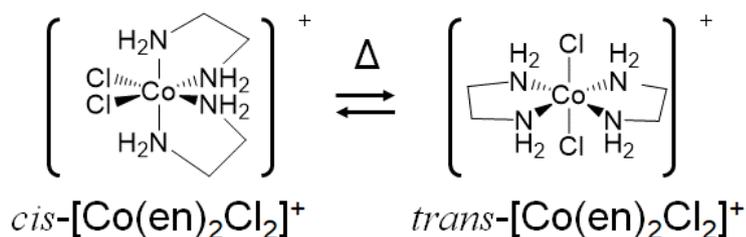


図 10-11 アーヴィン-ウィリアムス系列

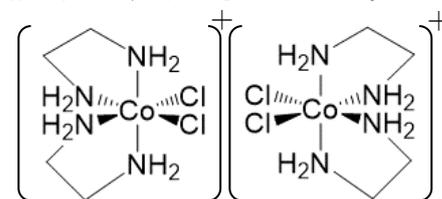
金属錯体の異性化反応

金属錯体のうち一部には、配位子の結合の様式の違いで、有機化合物と同様に、異性体が存在することが知られている。 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ (en = エチレンジアミン) には、図 10-12 のように幾何異性体が存在し、加熱によって、*cis-trans* 異性化反応が進む。*cis*-体²⁶の方が *trans*-体よりも立体反発の分だけ不安定な化合物である。


 図 10-12 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ の *cis-trans* 異性化反応

配位子そのものが複数の配位結合の反応点をもつ場合、その金属錯体には結合異性体が存在する。例えば、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ には、ニトロ錯体 (NO_2 と書き、*O*-ニトリト錯体ともよぶ) という NO_2^- の N 原子の側が Co^{2+} イオンと結合するものと、ニトリト錯体 (ONO と書き、*N*-ニトリト錯体ともよぶ) という NO_2^- の O 原子の側が Co^{2+} イオンと結合したものが存在し、互いに結合異性体である (遷移金属錯体なので、有機分子の構造異性体とは区別する)。ニトロ錯体は常温ではニトリト錯体よりも安定である。この理由は、ニトリト錯体では、 NO_2^- の共鳴構造による錯体の安定化が $\text{Co}-\text{O}$ の結合によって抑制されるためと考えられている²⁷。ニトロ錯体 (黄色) は、紫外線を照射するとニトリト錯体 (赤橙色) に光異性化し、照射を止めるとニトロ錯体に戻るといふ、フォトクロミズムを示す (図 10-13)。結合異性体は、 SCN^- や $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$ を配位子とする錯体にも存在する。

²⁶ *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ には鏡像異性体が存在することにも注意すること。鏡像異性体どうして化合物の安定性は同じ。


 Δ -異性体

 Λ -異性体

複数の配位子が金属イオンのまわりを螺旋型のねじのように取り囲んでいると考え、そのねじが右ねじにそっているタイプ (右に回すと奥に進行する) を Δ -異性体、右ねじと逆にそっている (右に回すと手前に進行する) タイプを Λ -異性体という (第 5 回 P.18 も参照しよう)。

²⁷ 共鳴構造の不安定化に加えて、 $\text{Co}-\text{NO}_2^-$ と $\text{Co}-\text{ONO}^-$ の周囲のアミン分子 (NH_3) との水素結合も、錯体全体の安定化に影響を及ぼしていることが数値計算シミュレーションの結果で指摘されている。

Muya et al., *RSC Adv.*, **8**, 3328 (2018).

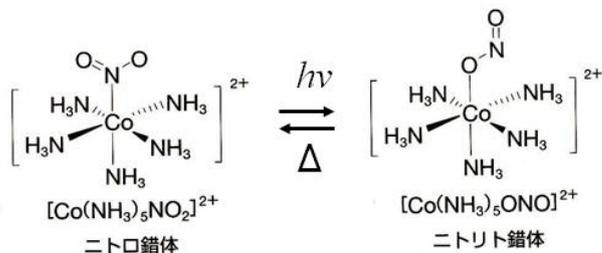


図 10-13 結合異性体間での光異性化反応。

配位子交換反応

これまで述べてきたように、配位結合は分子軌道の観点から共有結合と同程度に強い結合ととらえられるが、周囲に配位子が多数存在していると、容易に錯体の配位子が置き換わることがある。錯体の活性を知り反応機構を明らかにするには、その反応速度の計測（第 2 回で説明した）が最重要であり、極微量な生成物でも検出可能な同位体を用いて化学反応を追跡する方法（同位体標識法とよぶ）²⁸がよく用いられる。

アクア錯体はほとんどの遷移金属イオンで生成されることから、通常の水分子で生成されるアクア錯体に酸素の安定同位体 (¹⁸O) を含む水分子を作用させて反応速度を計測した実験結果がある（図 10-14）。

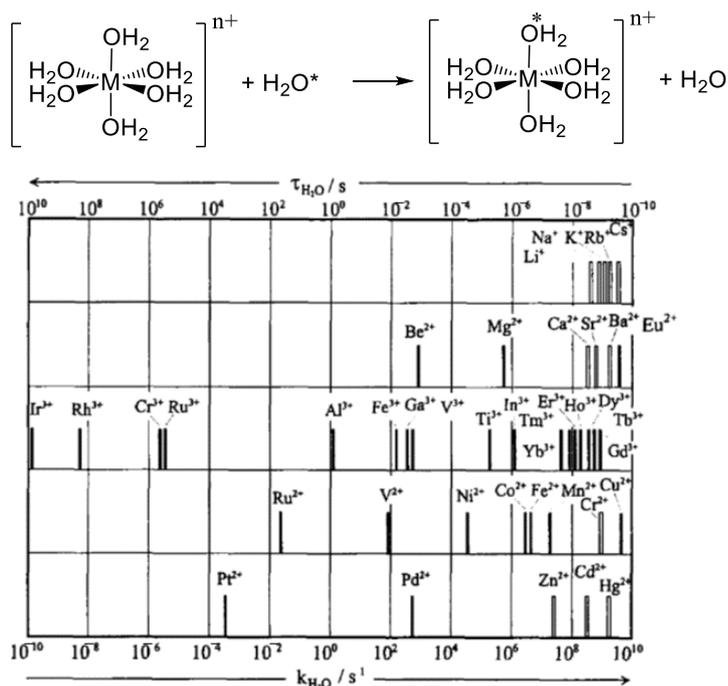
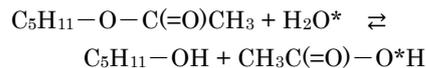


図 10-14 同位体標識法によるアクア錯体（八面体型の錯体）の配位子交換反応の反応速度定数。アクア錯体を ¹⁸O を濃縮した水（H₂O*と表す）に溶解して、見かけの 1 次反応²⁹として解析した。

H₂O は配位子場分裂が小さい配位子なので（図 10-6）、フロント則が電子対形成より優勢になり、その結果、第一遷移元素（Sc~Zn）のヘキサアクア錯イオンは高スピン状態である。図 10-14 より、第一遷移元素の金属イオンと比べて、d 電子が 3 個である金属イオン（Cr³⁺）や第二遷移元素の 3 価のイオン（Ru³⁺や Rh³⁺）の反応速度定数が著しく小さい。前者は、八面体型錯体から配位子が 1 個だけ解離して四方錐型錯体へ変化する過程

²⁸ 同位体標識法：

安定同位体は、質量分析で微量検出できることから、化学反応機構の解明に有用である。例えば、¹⁸O は天然に 0.2% 含まれる ¹⁶O の安定同位体であり、¹⁸O を濃縮した水（H₂O*と表す）により、カルボン酸エステルのアルカリ加水分解の反応機構が解明された。



大甕, 北尾, 有機合成化学協会誌, 19, 880 (1961)

ただし、安定同位体を含む分子を用いることで反応速度が遅くなったり反応が抑制されたりすることもあるので注意が必要である。例えば、ある C-¹H 結合を C-²H 結合に置き換えた場合に、その結合を含む反応物の反応速度が遅くなること（速度論的同位体効果とよぶ）がある。

²⁹ 反応速度定数の単位が [s⁻¹] であることから、1 次反応であることがわかる。ここでの時定数 τ （水分子が配位結合している寿命ともいえる。第 2 回を参照）は反応速度定数の逆数である。

図の出自：

Helm, Merbach, *Coord. Chem. Rev.*, **187**, 151 (1999)

(図 10-15) で、配位子場安定化エネルギーが小さくなる変化になるからである (他の金属イオンでは、配位子場安定化エネルギーが大きくなる変化なので、四方錐型錯体へ変化しやすい)。後者は、金属イオンの 4d 軌道と配位子の軌道の重なり合いが大きく、八面体型錯体そのものの配位子場安定化エネルギーが大きく (つまり配位結合が強く)、配位子である水分子が解離しにくいからである。

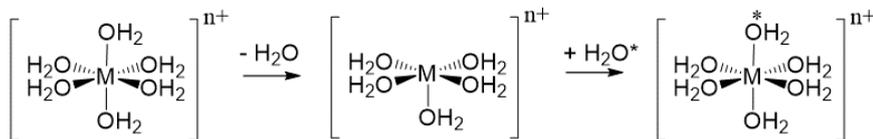


図 10-15 アクア錯体の配位子交換反応の素反応。

この配位子交換反応が錯体の濃度にも依存する 1 次反応とみなせることに説明を与える考え方が、^{アイゲン ウィルキンス}Eigen-Wilkins 機構 (図 10-16) とよばれるものである。

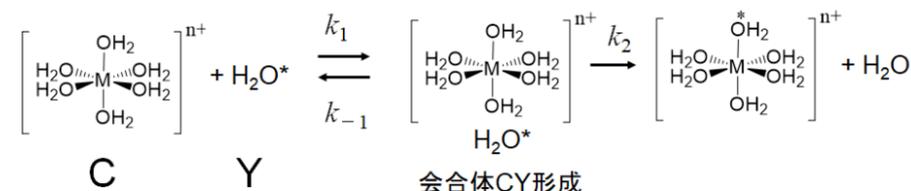


図 10-16 アイゲン-ウィルキンス機構。

この考え方は、八面体型錯体 (C と表す) が溶解する溶液中で、配位子 (Y と表す) が大量に存在する場合に、中間体として会合体 CY が可逆反応で形成されるものとし (ここでは、会合体 CY での錯体が八面体型か四方錐型かは問わない。これの正反応と逆反応の反応速度定数をそれぞれ k_1 , k_{-1} とおく)、会合体 CY からは生成物に変化する正反応のみ (反応速度定数を k_2) が進行するとみなす。まず、Y は大量にある分子なので、会合体形成の可逆反応は飽和していて、平衡定数を K_E として

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_E \quad (10.32)$$

が成り立っているものとする。

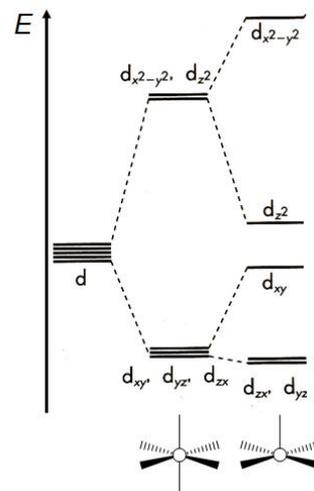
$$K_E = \frac{[\text{CY}]}{[\text{C}][\text{Y}]} \quad (10.33)$$

であるから、 $[\text{CY}] = K_E[\text{C}][\text{Y}]$ となる。反応液中の C の全濃度を $[\text{C}]_t$ とおくと、

$$[\text{C}]_t = [\text{C}] + [\text{CY}] = [\text{C}] + K_E[\text{C}][\text{Y}] \quad (10.34)$$

$$\therefore [\text{C}] = \frac{[\text{C}]_t}{1 + K_E[\text{Y}]} \quad (10.35)$$

よって、会合体 [CY] から Y が置換した錯イオンが生成する反応の反応速度 v_2 は



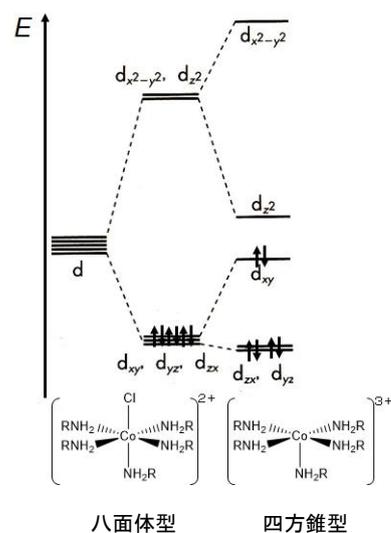
$$v_2 = k_2[\text{CY}] = k_2 K_E [\text{C}][\text{Y}] = \frac{k_2 K_E [\text{Y}][\text{C}]_t}{1 + K_E [\text{Y}]} \quad (10.36)$$

となる。Y は反応液中に大量に存在しているから、 $K_E[\text{Y}] \gg 1$ として、

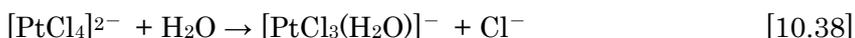
$$v_2 \sim \frac{k_2 K_E [\text{Y}][\text{C}]_t}{K_E [\text{Y}]} = k_2 [\text{C}]_t \quad (10.37)$$

である。つまり、Y が置換した錯イオンが生成する反応速度は最初の反応物である錯体の濃度に依存すると近似できる。言い換えれば、Y の反応性に依存せず、中心金属イオンとその配位子の相互作用のみで反応機構が説明され、配位子が錯体から解離する段階がこの配位子交換反応の主要経路であることを意味している (図 10-15)。

別の具体例も説明しよう。アンモニアもしくは脂肪族アミン (RNH_2 ただし $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7$ など) と塩化物イオンが配位子である八面体型 Co (III) 錯体 $[\text{CoCl}(\text{RNH}_2)_5]^{2+}$ において、塩化物イオンと水分子との配位子交換反応は、5 個の配位子がアンモニアであるときの錯体では反応速度定数が最も小さく ($1.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} (25^\circ\text{C})$)、炭化水素部位が大きい脂肪族アミンの錯体であるほど反応速度定数は大きくなり、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ の場合には $1.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} (25^\circ\text{C})$ となりアンモニアの場合に比べおよそ 100 倍大きいことが実験結果として知られている。この実験結果は反応機構に基づいて次のように理解できる。中心の Co イオンの d 電子は 6 個であり、塩化物イオンは配位子場分裂が小さい配位子である一方で、5 個のアンモニアや脂肪族アミンは配位子場分裂が大きい配位子なので、この錯体は低スピン状態の八面体型錯体であるといえる。すると、八面体型錯体から塩化物イオンのみが 1 個だけ解離して四方錐型錯体へ変化する過程で、配位子場安定化エネルギーが小さくなる (d_{yz}, d_{zx} 軌道が安定化する一方で d_{xy} 軌道が著しく不安定化する) から、八面体型錯体は安定で、塩化物イオンは解離しにくく、配位子交換反応も遅く進む。しかし、R が大きい脂肪族アミンほど、配位子が嵩高く立体障害を引き起こすため、 $[\text{CoCl}(\text{RNH}_2)_5]^{2+}$ の塩化物イオンの 3p 軌道と Co(III)イオンの軌道とが重ね合う結合性軌道 ($\sigma_s, \sigma_p, \sigma_d$ 軌道) はそれほど安定化していない。よって、反応物である八面体型錯体そのものが不安定なため、塩化物イオンは解離しやすく、配位子交換反応は速く進行する。



一方で、平面四角形型の配位子交換反応では、中心金属イオンとその配位子の相互作用が支配的ではなく、侵入してくる配位子の方がポイントとなる場合が多く知られている。例えば、次に示す白金(II)錯体の水分子との配位子交換反応において、



の半減期 (25°C) はそれぞれ、300, 310, 300 分であったという実験結果がある。これは、白金(II)錯体の反応で、塩化物イオンの脱離過程よりも、侵入する配位子である水分子と白金(II)イオンとの相互作用が支配的であ

るために、錯体の価数が異なるにも関わらず、半減期がほぼ同じであることを示している (図 10-17)。

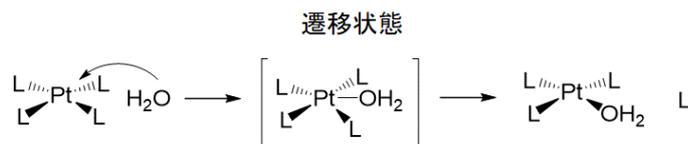


図 10-17 平面四角形型の白金(II)錯体の配位子交換反応。

また、平面四角形型の白金(II)錯体のうち、配位子交換反応で異性化するものも知られている (図 10-18)。

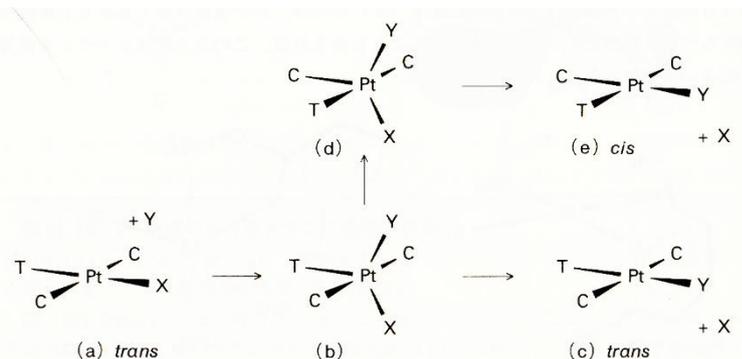
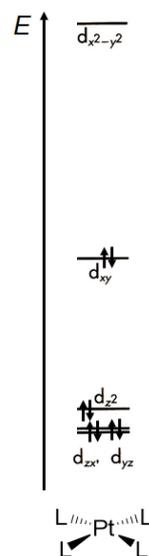


図 10-18 平面四角形型の白金(II)錯体の配位子交換反応における異性化。四方錐型に近い構造をとり、Pt 中心での回転を経ると考えられている。

これらの実験結果は、平面四角形型の白金(II)錯体の配位子交換反応が 2 次の反応であるとすれば説明できる。平面四角形型の白金(II)錯体の 5d 軌道の電子は 8 個であり、5d 軌道の配位子場分裂のパラメーター Dq は 3d 軌道のそれよりも大きいことから、 d_{zx} 、 d_{yz} 、 d_{xy} 、 d_{z^2} 軌道を電子が占めて、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道が空軌道である。水分子のように侵入する配位子は電子供与性が高いので、白金(II)イオンの $5d_{x^2-y^2}$ 軌道が侵入する配位子の HOMO と重ね合うことになる。すると、白金(II)錯体は 5 個の配位子が白金(II)イオンを取り囲む遷移状態となるため、すでに配位結合している 4 個の配位子のいずれか 1 個が脱離することになる。図 10-6 の分光化学系列では $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-$ であるので、塩化物イオンが脱離した生成物が主生成物となって得られる。通常では生成物の立体配置は保持されるが、反応条件によって、遷移状態が安定化されて反応中間体 (四方錐型に近い構造) が現れ、配位子のサイズが小さく中心金属イオンを中心に立体的に回転できる場合に、配位子交換反応に伴って異性化が進むことがある。

このように、配位子交換反応は、大雑把には 1 次反応と 2 次反応に分類される。脱離する配位子 X と侵入する配位子 Y のそれぞれについて、中心金属イオンとの親和性やそれ自身の嵩高さが反応機構を考える上で重要になってくる。1 次反応でも、Y が先に錯体に会合してから X が脱離する A 機構 (会合機構ともよぶ)、X が先に錯体から脱離してから Y が結合する D 機構 (解離機構ともよぶ) が知られている (図 10-19)。2 次反応は I 機構 (交替機構ともよばれる) とよばれ、さらに遷移状態が X の脱離



に依存する場合と Y の侵入に依存する場合とに分類され、前者は I_a 機構 (解離的交替機構)、後者は I_a 機構 (会合的交替機構) とよばれる。

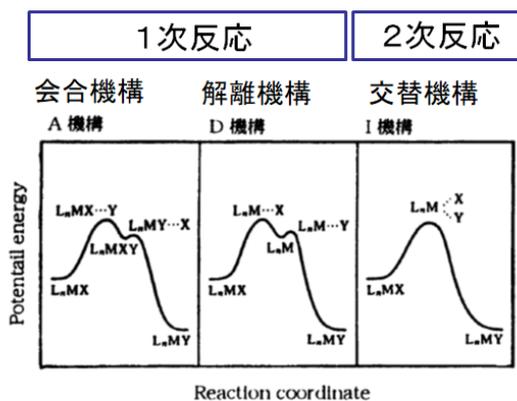


図 10-19 配位子交換反応の反応機構の分類³⁰。

30 図の出典

石原, 高圧力の科学と技術, 9, 221 (1999)

中心金属イオンの酸化還元反応

酸化還元反応は, 化学種が電子をやりとりする反応である。したがって, 電子のやりとりに起因する自発的な変化の進行を理解する必要がある。第 1 回式(1.9)で説明したように, 熱力学第一法則として, 系の内部エネルギー変化量 $\Delta U (= U_2 - U_1)$ は一般に,

$$\Delta U = (\text{仕事}) + (\text{化学エネルギー}) + (\text{電気的エネルギー}) + (\text{磁気的エネルギー}) + (\text{光エネルギー}) + (\text{界面エネルギー}) + (\text{熱量}) \quad (10.41)$$

と表される。可逆な変化においては, エントロピー変化量 ΔS が, 熱力学第二法則から

$$\Delta S = \frac{(\text{熱量})}{T} \quad (10.42)$$

と導かれた (T は温度)。今, 磁場や光や物質増減の寄与はなく, 表面積変化を無視して, 電子授受のみが関与し³¹, 大気圧下で一定で, 常温など温度一定であれば, 可逆な過程には 式(10.41)と(10.42)によって,

$$\Delta U = -P\Delta V + (\text{電気的エネルギー}) + T\Delta S \quad (10.43)$$

とかける³²。したがって,

$$(\text{電気的エネルギー}) = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (10.44)$$

と表せる。つまり, 電子の授受に必要な電気的エネルギーもギブス自由エネルギー変化量として扱うことができる。この電気的エネルギーを考えるギブス自由エネルギー変化量 ΔG は, 可逆的な過程においては, 授受で移動する電子の数 z に比例し, さらに電位 E に比例するものとして,

$$\Delta G \equiv -zFE \quad (10.45)$$

と定義する。 F (ファラデー定数とよぶ) は比例定数である³³。電位については, 電池反応 (系中に電極と電子授受する化学種のみがある状態の変化) に関与する物質すべての活量が 1 で, 標準状態にあるときの電極電位を標準電極電位とよぶ。標準電極電位は還元反応の起こりやすさを示すも

³¹ この段階ではまだ系中の物質質量変化を考えていない。例えば, 系中に電極があり, 化学種と電極とで電子のみが授受されている状況を想定している。

³² 圧力 P で膨らむ物体の体積増分を ΔV とすると, 仕事は $-P\Delta V$ と表わされる (第 1 回)。

³³ $F = 9.648 \times 10^4$ [C] である。電気素量 (1.602×10^{-19} [C]) \times アボガドロ数 (6.022×10^{23})。式(10.45)でわかるように, 1 [J] = 1 [C \cdot V] = 1 [W \cdot s] である (1 [W] = 1 [V \cdot A] = 1 [V \cdot C \cdot s⁻¹] に注意)。

のであり、標準電極電位が大きいほど化学種の還元反応（電子を受ける変化）が起こりやすい（図 10-20）。標準電極電位の基準は、多くの場合で水素電極³⁴である。

半反応	E°/V	半反応	E°/V
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	1.83	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.76	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.34
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.71	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + Cl^-$	0.27
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.47	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.22
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.00
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1.23	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.13
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2(\text{水溶液}) + 6H_2O$	1.20	$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.26
$Br_2(\text{水溶液}) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07	$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$	-0.28
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.91	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.42
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0.80	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(\text{液体})$	0.80	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.68
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(\text{水溶液})$	0.69	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.36
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.71
$H_2AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.84
$I_2(\text{固体}) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.54	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.93
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.54	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	0.52		

図 10-20 水素電極を基準とした標準酸化還元電位の代表例（25°C）³⁵。

水溶液を用いて金属イオン間で酸化還元反応をさせる場合、これら金属イオンは系中でアクア錯体となっている。中心金属イオンの d 電子の数が酸化還元反応で変化するため、反応物と生成物の各アクア錯体について分子軌道法の組み立てを考慮すべきであるが、水分子は系中に大量に存在するため、酸化還元反応で変化する中心金属イオンの熱力学的安定性に水分子が与える影響は無視できる（反応速度については Appendix 10. D で説明する）。

金属イオン間の酸化還元反応の例として、酸化還元滴定をここでは説明する。これまで述べてきたように、遷移金属イオンのアクア錯体の紫外-可視吸収スペクトルは、可視光線領域に大きなモル吸光係数の吸収帯をもつために、指示薬なしに滴定³⁶を行うことが可能であるが、色の変化を視認するのが困難なことが多い。例として、 Ce^{4+} 水溶液による Fe^{2+} 水溶液の酸化還元滴定を挙げる。

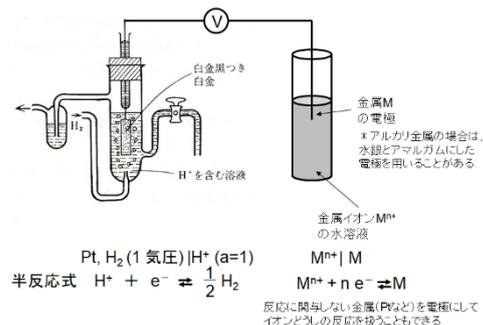


の化学反応式について、平衡定数(測定値)は 7.94×10^{15} である。標準酸化還元電位 ($E_{Fe}^\circ, E_{Ce}^\circ$) と半反応式は図 10-22 から、



であり、 Ce^{4+} が Fe^{3+} よりも電子を受け取りやすい。この反応液中の電位を計測すると、図 10-21 のような滴定曲線が得られる。この滴定曲線の特徴を以下に説明してゆく。

³⁴ 水素電極を用いた酸化還元電位の測定は以下の通り。



³⁵ 図の出典：

藤浪, 岡田, 加納, 久本, 豊田, 『分析化学』, みみずく舎, p.74 (2009).

³⁶ モル吸光係数がわかっているならば、第 5 回で述べたように、ランベルト・ベール則により、滴定を行わなくとも、未知の濃度の決定をできるはずである。しかし、第 5 回で同じく説明したように、ランベルト・ベール則が適用できる実験条件には限界があるため、滴定法は未知濃度決定に重要な実験操作である。

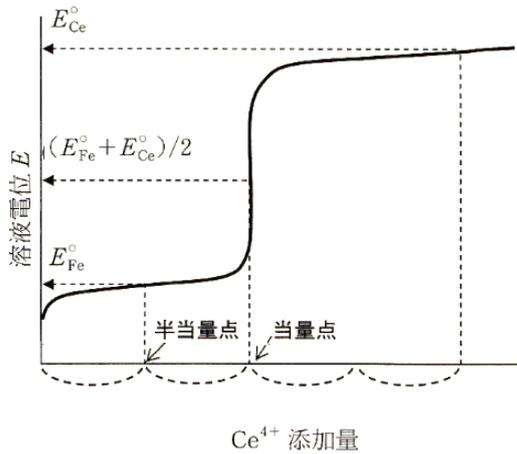


図 10-21 Ce^{4+} 水溶液による Fe^{2+} 水溶液の滴定曲線。縦軸は電位であることに注意する。

溶液電位 E は、 Ce^{4+} 水溶液を適宜添加して式[10.46]の反応が平衡に達している状態で測定されているため、反応液中で電子の移動はなく、

$$E = E_{\text{Fe}} = E_{\text{Ce}} \quad (10.49)$$

が成り立っている。ここで、 E_{Fe} と E_{Ce} は Fe と Ce それぞれの反応液中の酸化還元電位であり、理想溶液とみなせる場合、

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (10.50)$$

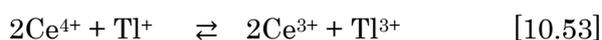
$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad (10.51)$$

である³⁷。 Ce^{4+} を添加してゆくと系中に Fe^{3+} が生じ、全 Fe 中の Fe^{3+} の割合 $\theta(\text{Fe}^{3+})$ は、式(10.50)より、 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = \exp(F(E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}}^{\circ})/RT)$ だから

$$\theta(\text{Fe}^{3+}) = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]} = \frac{\exp\left(\frac{F(E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}}^{\circ})}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{F(E_{\text{Fe}} - E_{\text{Fe}}^{\circ})}{RT}\right)} \quad (10.52)$$

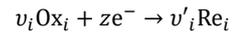
となる。平衡定数が極めて大きいことから、添加開始から当量点 (Fe^{2+} はほぼすべて消費されて $\theta(\text{Fe}^{3+}) \sim 1$ となる)まで、 Ce^{4+} 添加量の分だけ Fe^{2+} は消費される (Ce^{4+} もほぼ全て Ce^{3+} に変化)。電位と $\theta(\text{Fe}^{3+})$ の関係は右図のようになり、当量点付近で電位は急峻に増大することがわかる。当量点を超えると、 Fe^{3+} と Ce^{3+} がほとんどを占める反応液中で $[\text{Ce}^{4+}]$ が増大してゆくため、反応液の測定電位 E は E_{Ce}° に近づいてゆく。

酸化還元反応は自発的に進行するが、平衡に達するまでの時間が長いものが多く、平衡に達して電位測定できるまでの時間を短くするために酸化還元滴定の操作中には反応液を加熱するなどの工夫が求められる。そのような工夫の中で、触媒を用いることもある。例えば、セリウム(IV)イオン Ce^{4+} とタリウム(I)イオン Tl^{+} との反応は、



であり、3つのイオンが関与する3次の反応 (Ce^{4+} について2次、 Tl^{+} に

³⁷ 酸化還元反応における物質質量変化をもとに、式(10.50),(10.51)を導こう。第1回 P.9~10での説明をもとに考えると、還元反応



のギブス自由エネルギー変化量 ΔG は

$$\Delta G = \mu \Delta n$$

であり、電子の授受に関わるギブス自由エネルギー変化量は

$$\Delta G = -zFE$$

であり、これらが等しい。ここで成分 Ox_i の活量 a_i は化学ポテンシャルを用いて

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$$

と表されるため、

$$\sum_i v_i \mu_i^{\circ} + RT \ln \prod_i a_i^{v_i} = -zFE$$

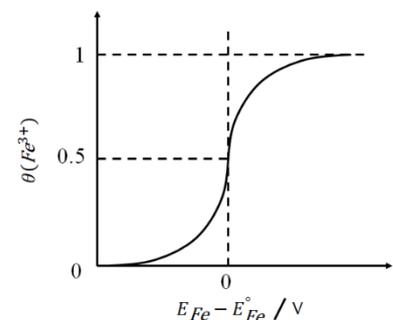
が成り立つ。ここで、 E° は標準酸化還元電位であり、

$$E^{\circ} = -\frac{1}{zF} \sum_i v_i \mu_i^{\circ}$$

とおくと、

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

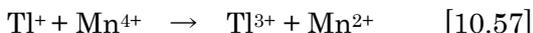
である。 E° は常に還元反応で測定されることに注意する。



ついで 1 次) であることが知られている。反応速度定数 k を用いて反応速度 v は

$$v = k[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Tl}^+] \quad (10.54)$$

となるが、反応の進行は極めて遅い。この反応液に Mn^{2+} を加えておくと、



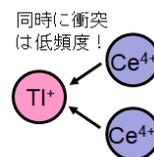
という反応機構でも反応が進行するようになる。この場合、[10.55] の素反応が律速段階となり、その反応速度定数を k_{cat} とおくと、[10.55]~[10.57] の反応速度 v' は

$$v' = k_{cat}[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}] \quad (10.58)$$

とみなせ、およそ 2 次の反応である。したがって、 Mn^{2+} 存在下の反応液中の反応速度 v_{total} は

$$v_{total} = v + v' = k[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Tl}^+] + k_{cat}[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}] \quad (10.59)$$

となり、 $v' \gg v$ なので、平衡に至るまでの時間を短くできる。



〔発展〕 金属有機構造体 MOF (Metal-Organic Framework)

P.15 で説明したような同時に二つ以上の配位結合が可能な配位子 (架橋配位子とよぶ) による錯体形成は、反応条件によって、3 次元ネットワーク状に配位結合が連結することになり、ナノメートルサイズのすき間をもつ多孔性結晶を与える。例えば、 CN^- が架橋配位子となって、 Fe(II) イオンと Fe(III) イオンが正八面体構造で交互に配位結合してできた結晶 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ はプルシアンブルーとよばれ、多孔性結晶 (図 10-22) であり、そのすき間には N_2 分子などガスが著しく吸着・貯蔵されることが知られている。また、陽イオンであるセシウム (Cs^+) イオンを、合成過程 (フェリシアン化カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ とフェロシアン化カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ との反応) で入り込んだ K^+ イオン等とのイオン交換反応によって吸着することから、環境中の放射性セシウムの除染材料としても注目されている³⁸。

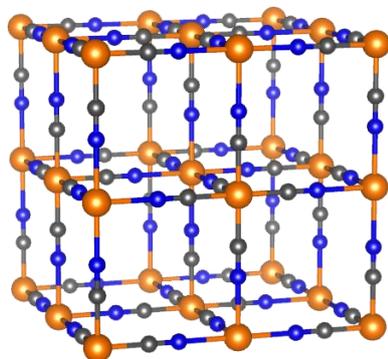


図 10-22 プルシアンブルーの結晶構造³⁹
(K^+ はこの格子空間内に取り込まれている)

架橋配位子を有機化合物とした錯体でできた多孔性結晶は、有機化合物と金属イオンを変えることで多種の多孔性結晶を精緻につくりわけることができ、より高い応用性が期待されている。これを金属有機構造体

³⁸ 出典:

Kim, et al. *J. Hazardous Mater.* **347**, 106-113 (2018).

³⁹ 出典:

<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-theweek/archive/p/prussian-blue.html>

(Metal-Organic Framework, MOF) もしくは多孔性配位高分子とよぶ。MOF は、^{ヤギー}Yaghiの研究グループによって合成された MOF-5 という結晶 (p-ベンゼンジカルボン酸を架橋配位子とした Zn^{2+} イオンの四核錯体の 3 次元構造体) ⁴⁰ と、^{ウィリアムス}Williamsの研究グループによって合成された HKUST-1 という結晶 (1,3,5-ベンゼントリカルボン酸を架橋配位子とした Cu^{2+} イオンの二核錯体の 3 次元構造体) ⁴¹に端を発して、21 世紀になって爆発的に関連化合物が開発されてきている (図 10-23)。

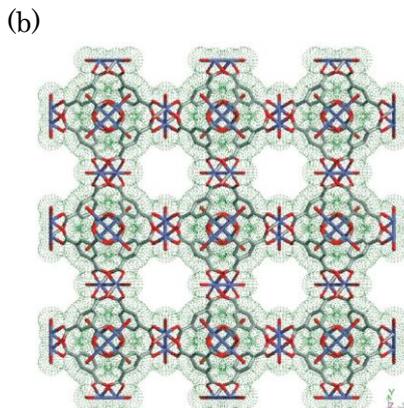
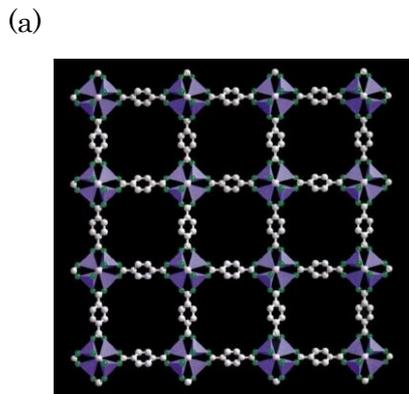


図 10-23 (a)ヤギーの研究グループによって合成された MOF-5, (b)ウィリアムスの研究グループによって合成された HKUST-1。

最近では、MOF がそのすき間に様々な有機化合物を吸着して結晶化する (包接とよぶ) ことが明らかになり、包接された化合物の化学反応の触媒として MOF が活用されるだけでなく、自身が結晶化しにくくても MOF に取り囲まれれば結晶化できる有機化合物や反応中間体に注目した新たな X 線結晶構造解析法 (結晶スポンジ法とよぶ) が藤田の研究グループによって提唱され (図 10-24) ⁴², 産業応用の観点からも高い関心を集めている。

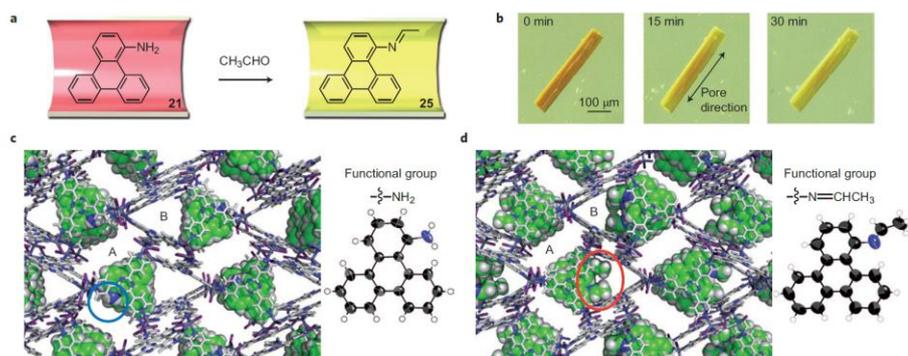
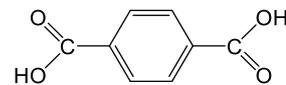


図 10-24 MOF に包摂されたアミン ($R-NH_2$) 化合物によるイミン ($R-N=CH-CH_3$) の合成とその場 X 線結晶構造解析。

40 出典 :

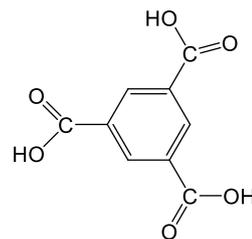
Li, et al. *Nature*, **402**, 276-279 (1999).



p-ベンゼンジカルボン酸

41 出典 :

Chui S.S.-Y. et al. *Science*, **283**, 1148 (1999).



1,3,5-ベンゼントリカルボン酸

42 出典 :

Inokuma, et al. *Nat. Chem.*, **3**, 349-358 (2011).

Appendix 10.A 結晶場理論のハミルトニアン⁴³

式(10.7)は、正八面体構造となる遷移金属錯体に対して、電子金属イオンを中心とする球対称な軌道（ハミルトニアンが $\frac{6Ze^2}{a}$ である）となる電子の存在状態の以外に、その軌道からズレた軌道を描く電子の存在状態（ハミルトニアンが \hat{h} ）を認めることを意味する。この球対称軌道からズレた軌道を描くハミルトニアンを一般化しよう。

$-Ze$ の点電荷と電子（ $-e$ ）との静電反発のポテンシャル $v(r)$ は、

$$v(r) = \frac{Ze^2}{|\vec{R} - \vec{r}|}$$

である。これを点電荷と電子のそれぞれの 3 次元極座標表示を用いると、

$$v(r) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{\lambda} A_{\lambda,\kappa} r^{\lambda} Y_{\lambda}^{\kappa}(\theta, \phi)$$

$$A_{\lambda,\kappa} = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \cdot \frac{-Ze^2 Y_{\lambda}^{\kappa}(\theta, \phi)^*}{R^{\lambda+1}}$$

という球面調和関数（関数そのものは第 3 回 P.5 を参照）の無限級数で表すことができる（3 次元球面は球面調和関数の和で近似的に表すことができる）⁴⁴。今、すべての点電荷が原点から等距離にあり、等しい電荷をもつなら、

$$A_{\lambda,\kappa} = \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \cdot \frac{-Ze^2}{R^{\lambda+1}} \sum_i Y_{\lambda}^{\kappa}(\theta_i, \phi_i)$$

となる。d 軌道を考えるときは、 $\lambda \leq 4$ であり、さらに λ は偶数であるはずなので（ λ が奇数だと奇関数になって、全空間で積分するとゼロになってしまうため）、

$$v(r) = A_{0,0} r^0 Y_0^0 + \sum_{\kappa=-2}^2 A_{2,\kappa} r^2 Y_2^{\kappa} + \sum_{\kappa=-4}^4 A_{4,\kappa} r^4 Y_4^{\kappa}$$

である。すると、正八面体構造の点電荷を 6 個の 3 次元極座標 $(R, \pi/2, 0)$, $(R, \pi/2, \pi/2)$, $(R, \pi/2, \pi)$, $(R, \pi/2, 3\pi/2)$, $(R, 0, 0)$, $(R, 0, \pi)$ でとらえるならば、

$$v(r) = \frac{3}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{R}\right) Y_0^0 + \frac{21}{4\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{9R^5}\right) r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

であり、この $v(r)$ に、ボルン-オッペンハイマー近似で固定とみなされる中心金属イオン-点電荷間の静電ポテンシャルと点電荷間の反発ポテンシャルを足し合わせたハミルトニアンが \hat{h} に対応する。

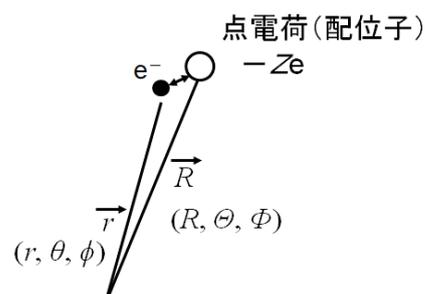
正四面体構造の点電荷も同様の 4 個の 3 次元極座標でとらえる場合、

$$v(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{R}\right) Y_0^0 - \frac{7}{3\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{9R^5}\right) r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^0 + Y_4^{-4}) \right]$$

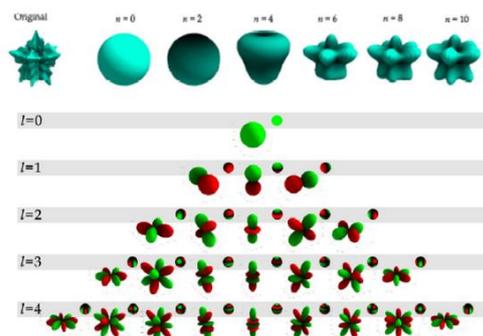
である。

⁴³ 出典：

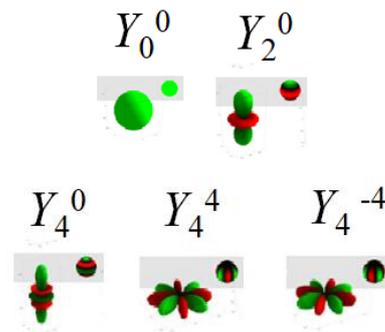
上野景平, キレート化学[I], 南江堂, p.41 (1976)



⁴⁴ 球面調和関数による多重極展開とよぶ。ここでは証明を省略するが、球面調和関数に各係数を乗じて足し合わせる模式図は下の通り。



Robin Green, Spherical Harmonic Lighting: The Gritty Details, Chalmers University of Technology, 2011.



平面正方形構造の点電荷の場合も同様にして、

$$v(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{R} \right) Y_0^0 - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{5R^3} \right) r^2 Y_2^0 + \frac{9}{4\sqrt{\pi}} \left(-\frac{4\pi Ze^2}{9R^5} \right) r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{18}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

となる。これらを用いたシュレーディンガー方程式を解くことで、波動関数及びそのエネルギー（特に配位子場分裂）が導かれる。

Appendix 10.B π 錯体

配位子の π 軌道と π* 軌道がともに金属イオンの d 軌道と重なり合うことで、配位結合を形成することもある（図 10-25）。そのような遷移金属錯体を π 錯体とよぶ⁴⁵。配位子としては、エチレン、1,3-ブタジエン、アセチレン誘導体、ベンゼンなどが知られている。

⁴⁵ π 錯体の合成経路は、次の通り。



荻原, 山崎, 有機合成化学, 24, 1142 (1966).

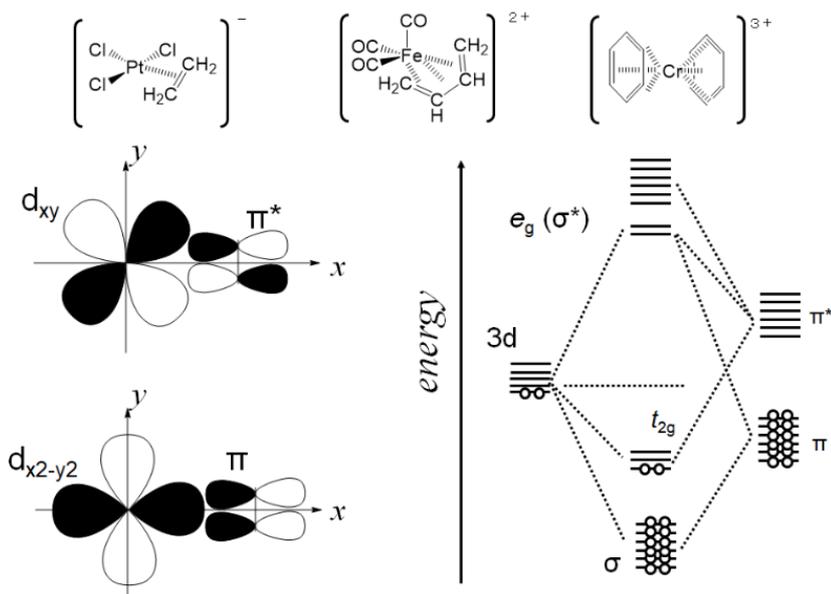


図 10-25 π 錯体の配位結合に寄与する分子軌道の模式図（結合に直接寄与しない軌道は省略。各軌道の縮退を縦に重ねた棒線で表している）。

2 個のベンゼン分子と Cr³⁺ でできた錯体（ビス（ベンゼン）クロム）の分子軌道の組み立ては次の通りである（図 10-26）。まず、ベンゼン 2 分子で分子軌道を組み立て、次に、その中央に Cr³⁺ イオンの原子軌道を挟み込む（第 5 回を参照）。最後に、18 個の電子を構成原理・パウリの排他律・フントの規則にならって分子軌道に配置する。

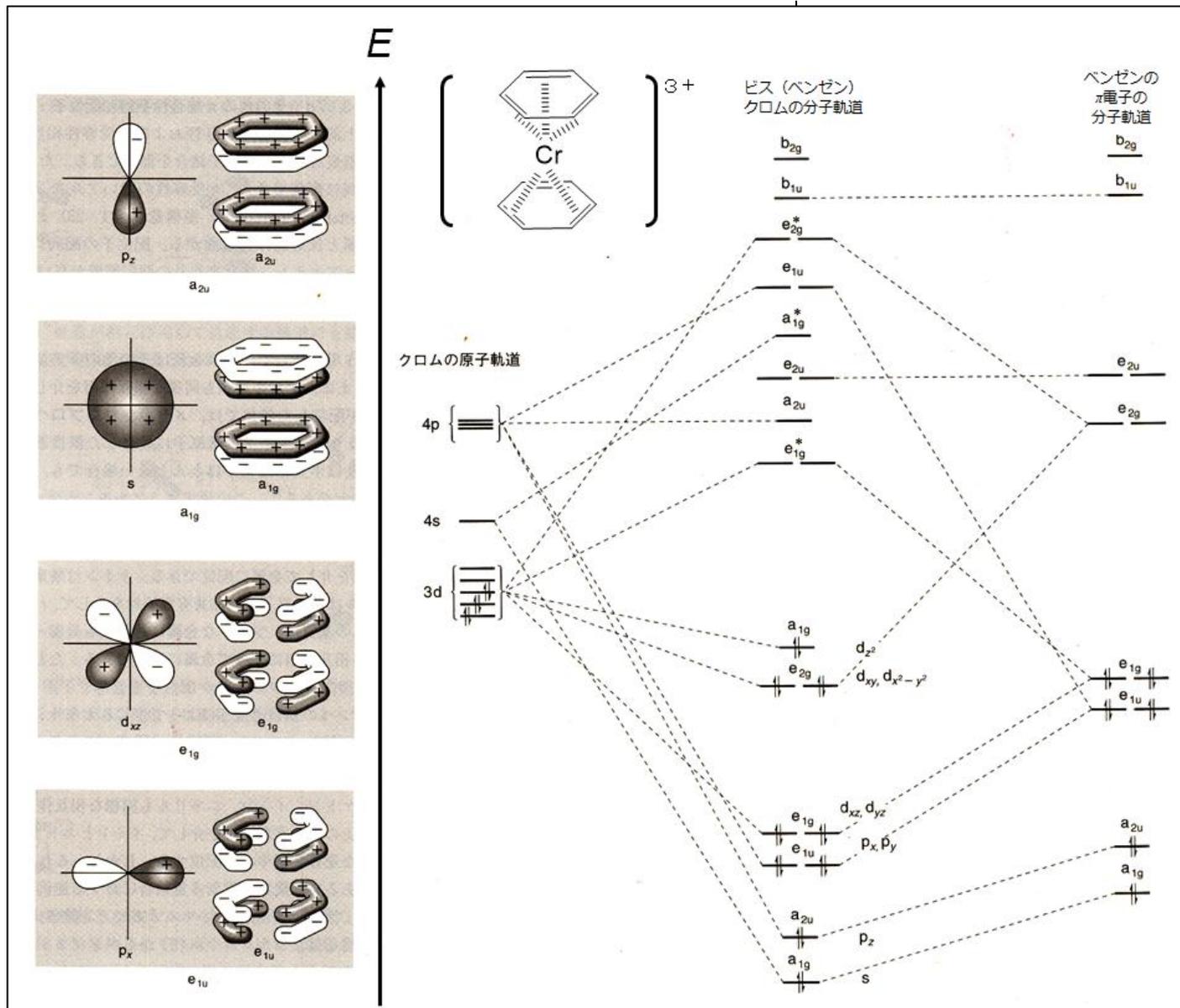


図 10-26 ビス (ベンゼン) クロムの分子軌道の組み立て (結合に直接寄与しない軌道は省略) ⁴⁶。

46 図の出典 :

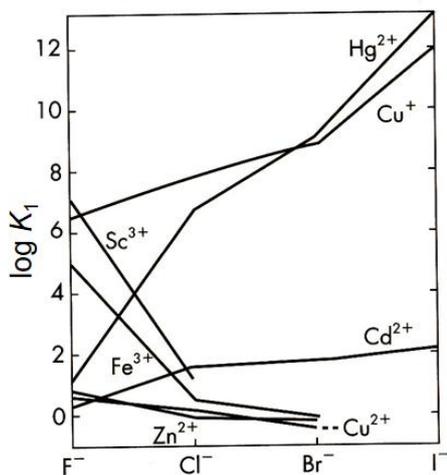
『ハートウィグ有機遷移金属化学 (上)』, 東京化学同人, P.24 (2014).

Appendix 10.C ハロゲン化物イオンを配位子とする遷移金属錯体の安定性

ハロゲン化物イオンが配位結合する錯体の第一段階の錯形成反応における生成定数 K_1 の計測値を比較したものを図 10-27 に示す。

Sc^{3+} や Fe^{3+} は, ハロゲン化物イオンの序列 (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) に対して急峻に減少する。 Zn^{2+} や Cu^{2+} も同じく減少傾向がみられるがゆるやかである。一方, Hg^{2+} や Cu^+ は急激に増大し, Cd^{2+} は緩やかに増大する。これは, 配位結合の安定性が配位結合する化学種で分類できることを示している。ハロゲン化物イオンに対して, I^- , Br^- , Cl^- , F^- の順に錯体が安定化する化学種を「硬い酸」, F^- , Cl^- , Br^- , I^- の順に錯体が安定化する化学種を「軟らかい酸」とよぶ。その中間の安定性を示すものを「中間の酸」とよぶ。これらはルイスの酸塩基の定義 ⁴⁷ になっている。硬い酸と

47 共有結合や配位結合をつくる反応において, 電子対を受容する反応物をルイス酸, 電子対を供与する反応物をルイス塩基とよぶ。これらの酸や塩基の強さは, ハロゲン化物の結晶における格子エンタルピーにも反映される (第 3 回 P.18)。


 図 10-27 ハロゲン化物イオンが配位した金属錯体の生成定数⁴⁸

安定な錯体を形成する化学種を「硬い塩基」とよぶ。硬い酸と硬い塩基はどちらも小さなサイズで電気陰性度の差が大きく、その配位結合はイオン結合に近くなる。硬い酸の LUMO のエネルギー準位は高く、硬い塩基の HOMO のそれが低いため、錯体の安定化には配位結合による分子軌道の安定化の寄与が小さく、静電相互作用の寄与が大きい。軟らかい酸と安定な錯体を形成する化学種を「軟らかい塩基」とよぶ。軟らかい酸と軟らかい塩基はどちらも大きなサイズで配位結合は共有結合に近いことが特徴である。軟らかい酸の LUMO と軟らかい塩基の HOMO のエネルギー差は小さいため、錯体の安定化には配位結合による分子軌道の安定化の寄与が大きい。「中間の塩基」は「中間の酸」と安定な錯体を形成する。この錯体の安定化は、静電相互作用と分子軌道の安定化のどちらもが寄与していると考えられている。このように安定な錯体を生成する化学種の考え方を、HSAB (Hard and Soft Acid and Base Principle) 原理とよび、図 10-28 に分類をまとめた。尚、同じ金属イオンでも、 Cu^+ と Cu^{2+} は軟らかい酸、中間の酸にそれぞれ分類されることに注意しよう。

硬い酸	H^+ , Li^+ , BF_3 , Ca^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+}
中間の酸	2 価遷移金属イオン
軟らかい酸	Cu^+ , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , Tl^+ , BH_3
硬い塩基	F^- , ClO_4^- , O_2^- , H_2O
中間の塩基	NO_2^- , Br^- , N_3^- , SO_3^{2-}
軟らかい塩基	I^- , S^{2-} , CN^- , CO

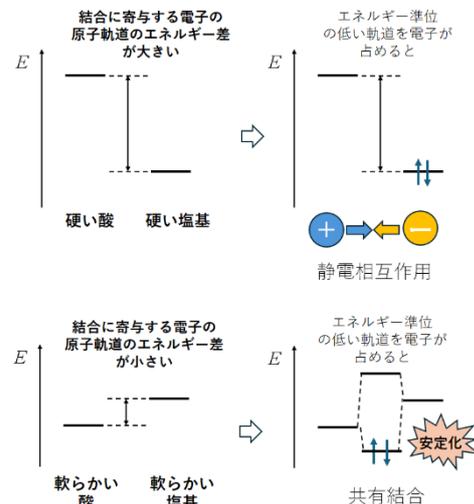
 図 10-28 錯体の金属イオンと配位子の HSAB 原理による分類⁴⁸。

Appendix 10. D 遷移金属錯体の中心金属イオンの酸化還元反応速度

金属イオンは電子の授受により価数を変化させるため、金属イオンを溶媒和する極性溶媒分子もしくは配位子は、金属イオン間の電子移動の速度を決める要因となる。

48 図の出典。

小川桂一郎, 小島憲道, 『現代物性化学の基礎 第 3 版』, 講談社, p.137,138 (2015)



・^{マーカス}Marcusは、電子移動が起こる前から起きた後への反応経路で、詳細に活性化エネルギーを規定できるとするモデルを提案した。まず、金属イオン M_A と M_B が近接し (図 10-29(a))、溶媒分子を含む会合体 $[M_A \cdots M_B]$ が形成され (図 10-29(b))、それが活性化される (図 10-29(c))。次に、活性化した状態で $M_A \rightarrow M_B$ から電子が移動する (図 10-29(d))。最後に、会合体が基底状態に戻り (図 10-29(e))、 M_A^- と M_B^+ が解離する (図 10-29(f))。

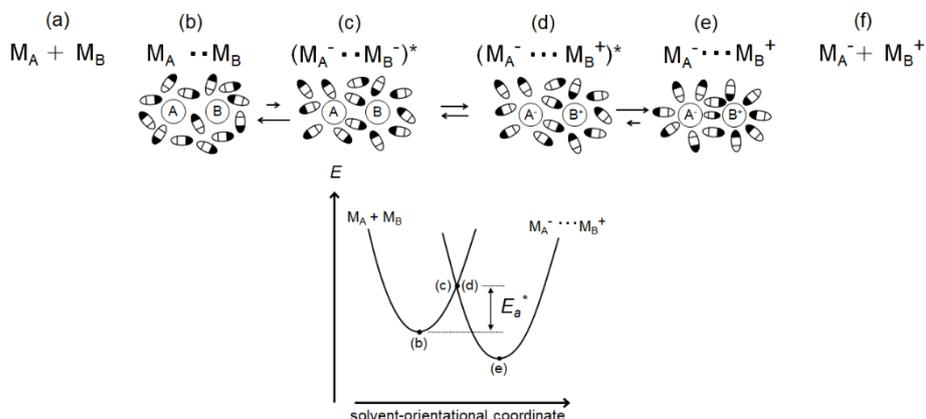
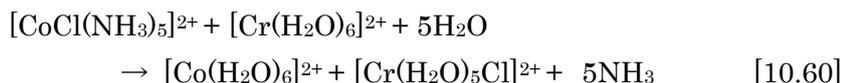


図 10-23 溶媒分子の配向変化がカップリングした金属イオンのイオン価数変化におけるエネルギー遷移⁴⁹。

このとき、活性化エネルギーは、会合体内の溶媒分子が電子移動前後で配向を変化させる自由エネルギー⁵⁰が支配的であるとマーカスは指摘し (マーカス理論とよぶ)、後の多くの実験結果がこのモデルが正しいことを支持した⁵¹。この酸化還元反応の速度を決める機構を外圏機構とよぶ。

・配位子が酸化還元反応の反応速度を決める例も報告されている。

$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ で還元する酸化還元反応



の反応速度定数は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ で還元する酸化還元反応のそれよりも 10^{10} 倍大きいことが知られている。^{タウベ}Taubeは、反応液中で $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ から水分子 1 個が脱離した後に) 塩化物イオンを介して二核錯体 (図 10-24) を形成し、 Cr^{2+} から Co^{3+} へ電子が移動する際に、 $\text{Cr}^{2+}-\text{Cl}-\text{Co}^{3+}$ 結合により塩化物イオンが Cr^{2+} 側へ移動する反応機構を提案した。このような酸化還元反応の速度を決める機構を内圏機構とよぶ。その後、塩化物イオンのみならず、 CN^- や SCN^- なども架橋配位子となって酸化還元反応が内圏機構で進行する、という実験例が報告されるようになり、タウベのモデルが広く受け入れられるようになった⁵²。

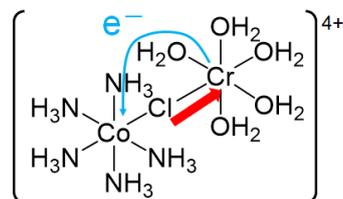


図 10-24 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が反応液中で形成する二核錯体。

⁴⁹ 図の出典：

垣谷俊昭, 分光研究, 35, 365 (1986).

⁵⁰ 電子は溶媒分子が向きを変える前に移動するものとする (フランクーコンドン原理 (第 6 回 P.15))。

⁵¹ マーカスはこの研究業績により 1992 年にノーベル化学賞を受賞した。

⁵² タウベも 1983 年にノーベル化学賞を受賞している。

演習問題

周期表の一部は以下の通りである。

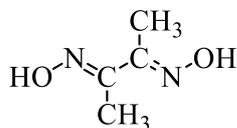
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

[10-1]

正八面体配位子場および正四面体配位子場中に Ni(II)イオンがおかれたときの配位子場安定化エネルギーを比較し、Ni(II)イオンの錯体では正八面体構造と正四面体構造のどちらがより安定な傾向があるか答えよ。正四面体配位子場の分裂パラメータ ($10Dq$) は正八面体配位子場のその 4/9 とする。

[10-2]

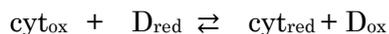
水中において Ni(II)の八面体型構造のアクア錯体 (緑色) に対し、ジメチルグリオキシム (DMG) を加えて、水溶液を塩基性とする、Ni(II)と DMG が 1:2 の物質質量比で反応して平面四角形型錯体の中性塩をつくり、赤色沈殿がみられる。この化学変化における配位子交換反応の化学反応式を、錯体の立体構造がわかる構造式とともに示せ。また、この錯体の色がアクア錯体のものとは異なる理由を、d-d 遷移の観点から説明せよ。


[10-3]

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ と $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ のうちどちらの方が、Ni(s)への還元電位が正であると考えられるか。分光化学系列は、 $\text{CN}^- > \text{Br}^-$ であるとしてよい。

[10-4]

Fe イオンが結合したタンパク質であるシトクロム *c* (cyt と表す) の標準酸化還元電位を求めるために、酸化還元指示薬 (2,6-ジクロロインドフェノール (D と表す)) との 1 電子授受の酸化還元反応を利用する。酸化された状態と還元された状態をそれぞれ“ox”, “red”の下付き添え字で表すと、



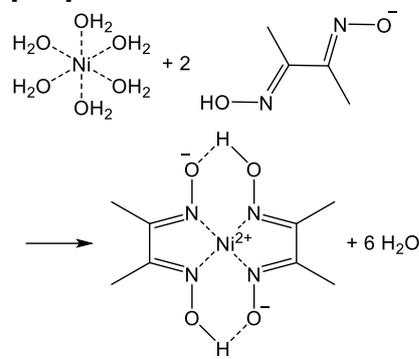
である。下表は、シトクロム *c* の酸化体と D の還元体が混合した水溶液を滴定して測定された、298 K, pH 6.5 の緩衝液中のシトクロム *c* の酸化体と D の還元体に関わるデータである。このデータおよび D の標準酸化還元電位 0.237 V をもとに、シトクロム *c* の 298K, pH6.5 における標準酸化還元電位を求めよ。

$[\text{D}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{D}_{\text{red}}]_{\text{eq}}$	0.00279	0.00843	0.0257	0.0497	0.0748	0.238	0.534
$[\text{cyt}_{\text{ox}}]_{\text{eq}}/[\text{cyt}_{\text{red}}]_{\text{eq}}$	0.0106	0.0230	0.0894	0.197	0.335	0.809	1.39

[10-1]の略解：

正八面体構造

[10-2]の略解：



正八面体構造の Ni(II)錯体の d-d 遷移は t_{2g} 軌道から e_g 軌道へ複数の遷移がありそれぞれに吸収帯がある一方で、平面四角形構造でその d-d 遷移は d_{xy} 軌道から $d_{x^2-y^2}$ 軌道への吸収帯のみであり、この軌道のエネルギー差が大きいために低波長側の吸収帯が強まる。

[10-3]の略解：

 $[\text{NiBr}_4]^{2-}$

[10-4]の略解：

0.206 V