

第10回 反応性4

遷移金属錯体の配位結合を中心に

10.1 金属イオンの水溶液の色と配位結合

10.2 分光化学系列と電荷移動遷移

10.3 錯形成反応の化学平衡

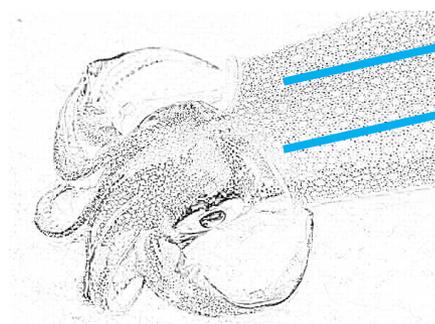
10.4 金属錯体の異性化反応

10.5 配位子交換反応

10.6 中心金属イオンの酸化還元反応

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

動物や昆虫に流れる血液の色は、血液や血球に含まれるタンパク質とそれに配位結合する金属イオンで決まる。例えば、イカの血液の色は無色で、酸素を運搬しているときに青い。なぜ色が変わるのか考えてみよう。



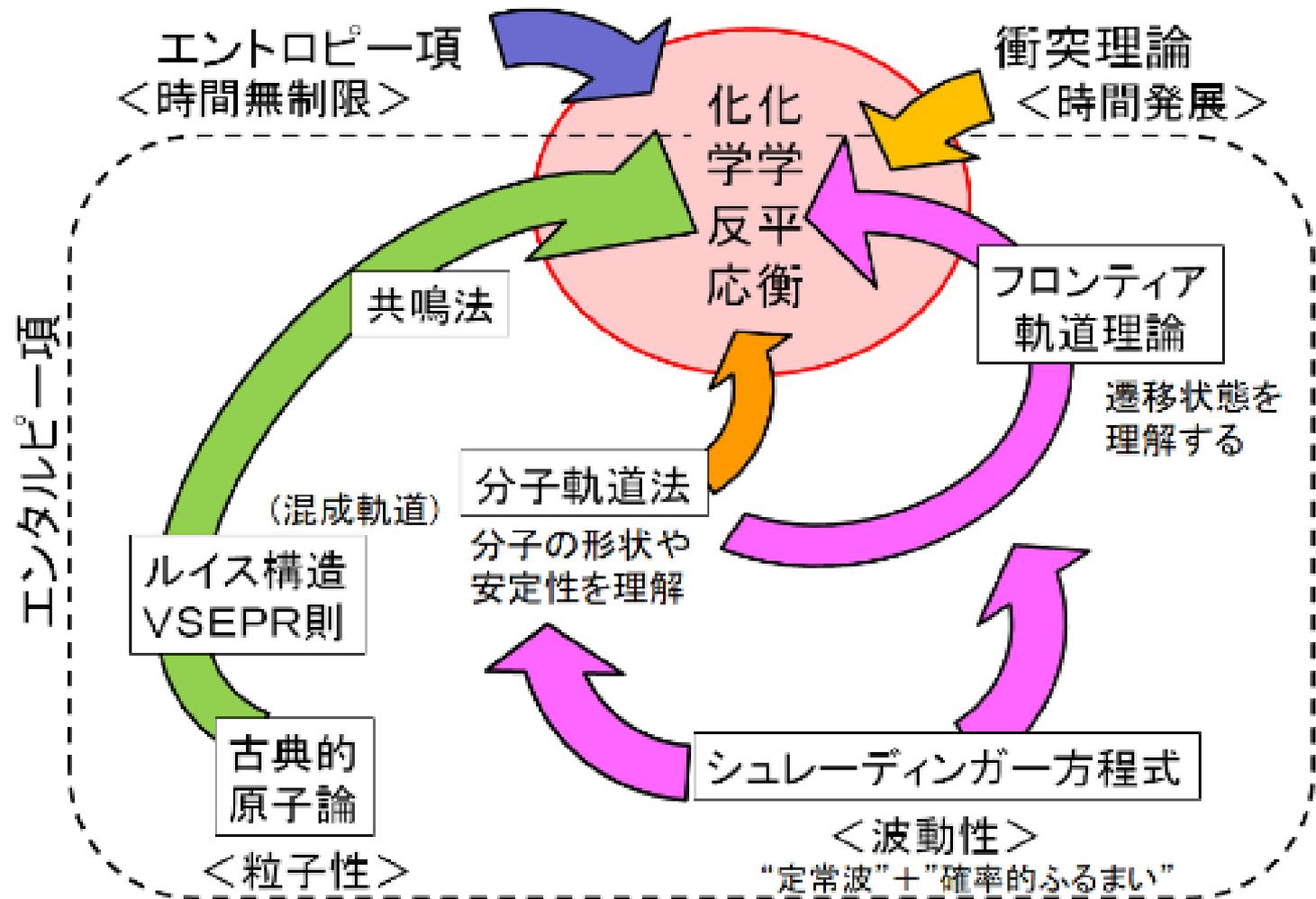
鰓心臓近傍の静脈血が見やすい

<https://movspec.omnh.jp/ethol/showdetail.php?movieid=mom090601tp01b>

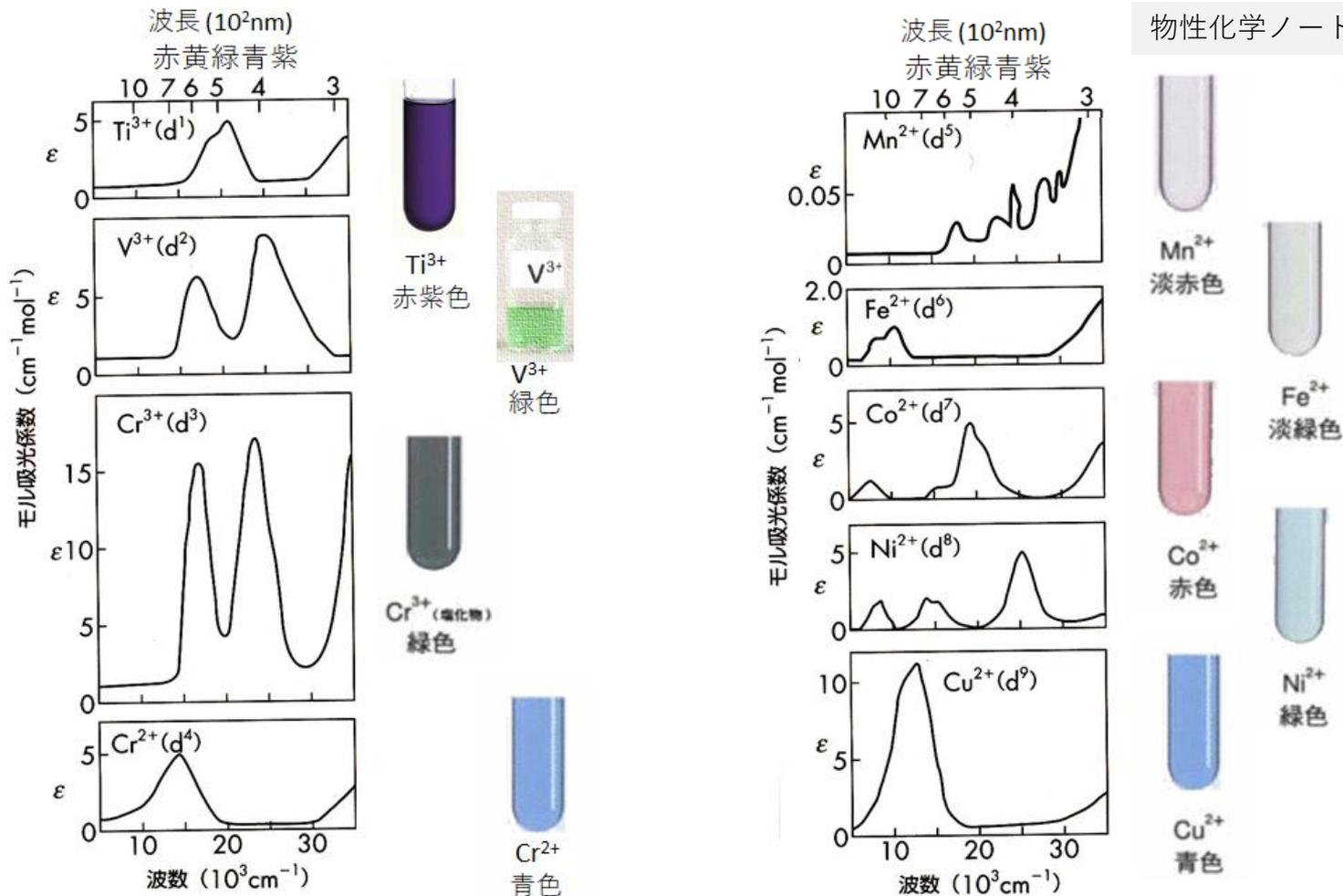


化学反応や化学平衡を理解する視点の整理

物性化学ノート2025 p.1欄外



10.1 金属イオンの水溶液の色と配位結合



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

金属イオンそのものの吸収ではないことから水分子との共有結合を考える
(第4回で説明)

金属イオンと水分子との共有結合：配位結合

水分子6個のHOMOと重ね合わせるように金属イオン（例： Ti^{3+} ）がLUMOをつくる状況を、シュレーディンガー方程式を近似して解く。

近似1：ボルン—オッペンハイマー近似

原子核は、電子より質量が大きいので、電子に対して静止している。

近似2：1s, 2s, 2p, 3s, 3p軌道の電子からの独立

3d軌道の電子のみが水分子との共有結合に寄与する。

近似3：水素原子と同様の構造とみなす

原子核1個（ $+Z_A e$ ）と電子1個のみのイオンとみなす。

近似4：結晶場理論

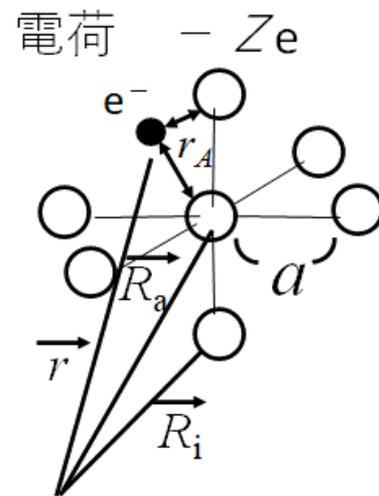
水分子は、中心イオンから距離 a だけ離れた $-Ze$ の点電荷とみなす。

近似5：線形結合

全体の波動関数 Ψ は、3d軌道の5つの波動関数 ϕ_i の定数倍（変数とみなす）を和でつなげたものとみなす。

近似6：変分法

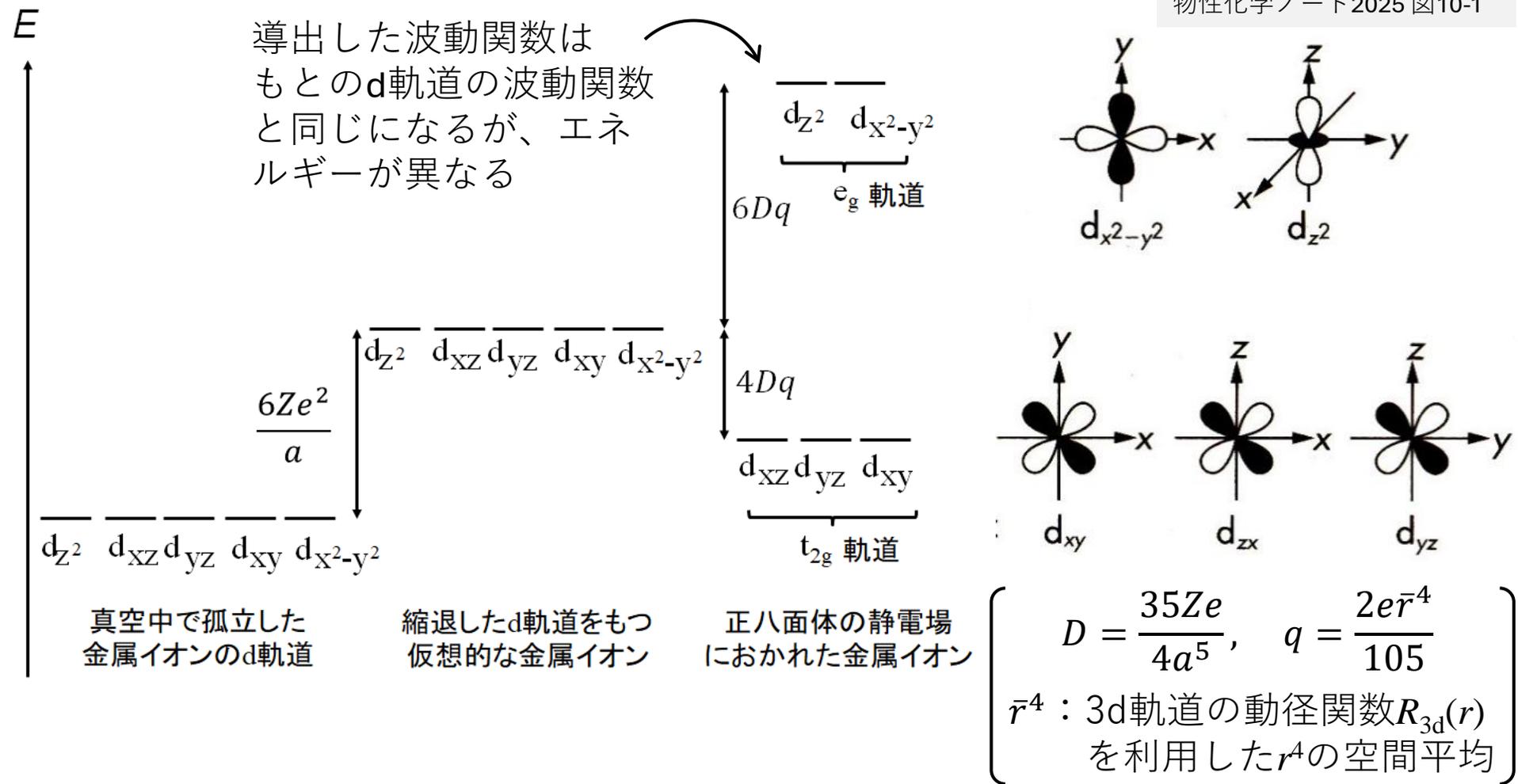
全体のエネルギーは極小であるとみなして、変数が満たすべき定数を導き出す。それをもとに、波動関数とエネルギーを求める。



物性化学ノート2025 p.3欄外

金属イオンと水分子との共有結合の続き

物性化学ノート2025 図10-1

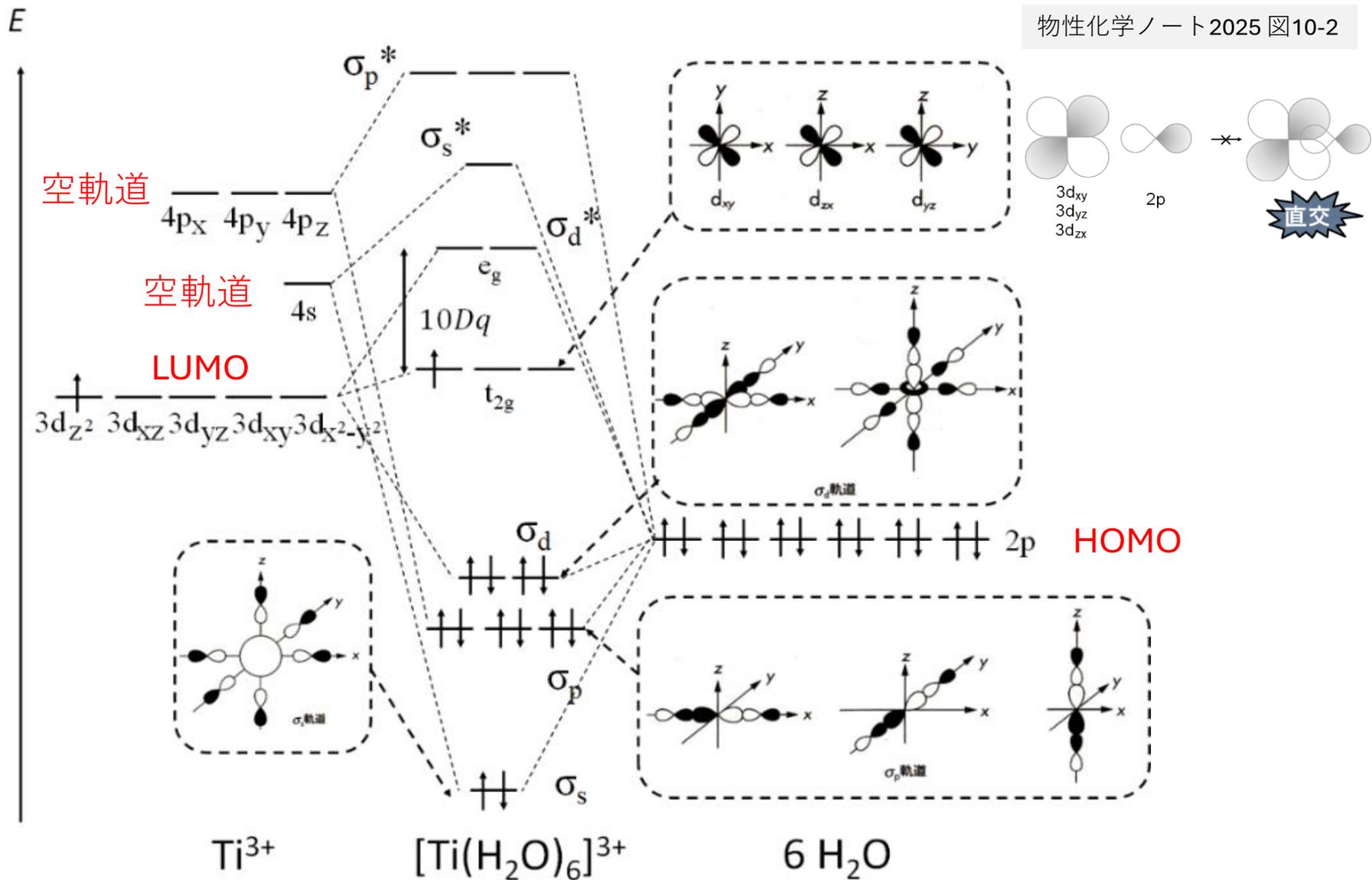


近似は、自然現象の真の姿を扱えないが、我々はその現象の本質を理解するには有用なアプローチである。



金属イオンと水分子との共有結合のさらなる続き

物性化学ノート2025 図10-2



(配位結合に関与していない分子軌道は省略)

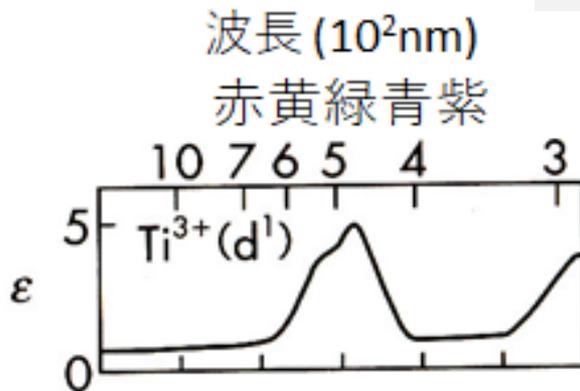


配位結合にもとづく紫外-可視吸収スペクトル：d-d遷移

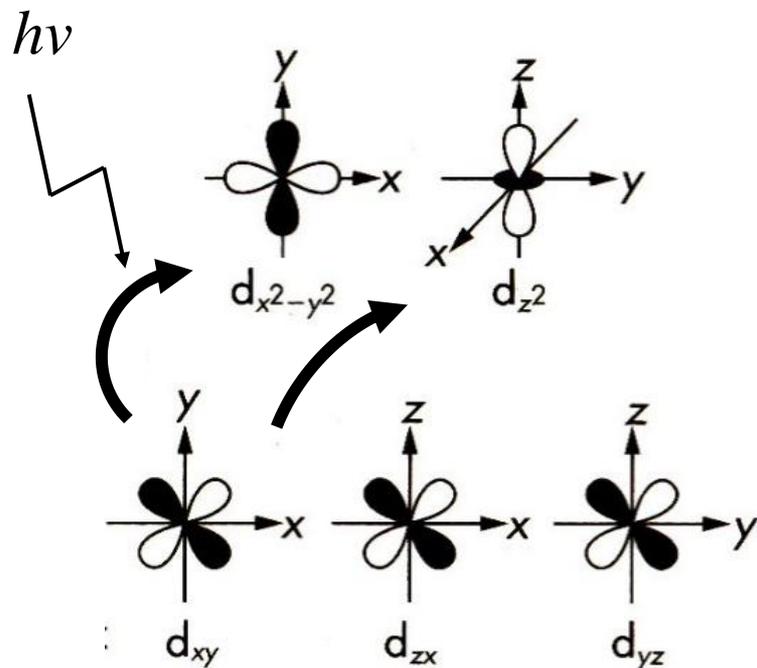
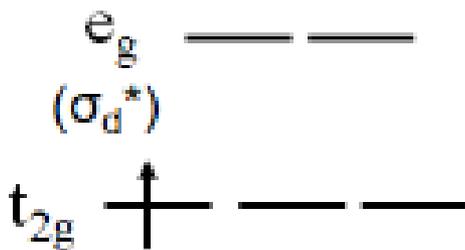
物性化学ノート2025 p.2欄外



Ti³⁺
赤紫色



エネルギー ↑

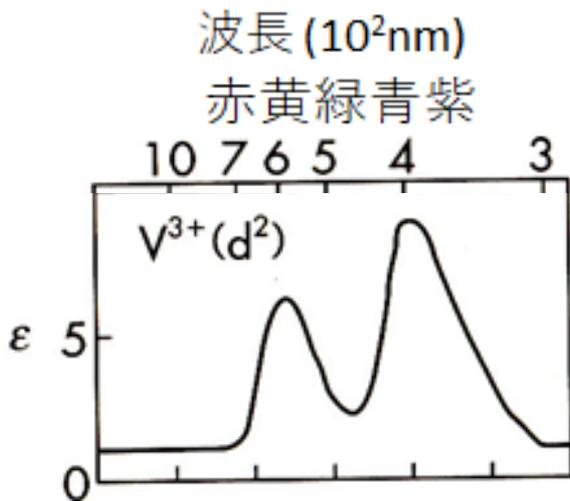
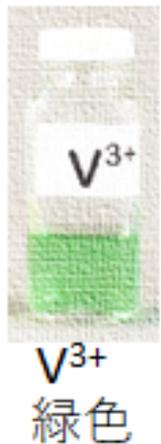


t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー差が可視光線の波長帯にあり、振電遷移によって幅広いスペクトルを与える

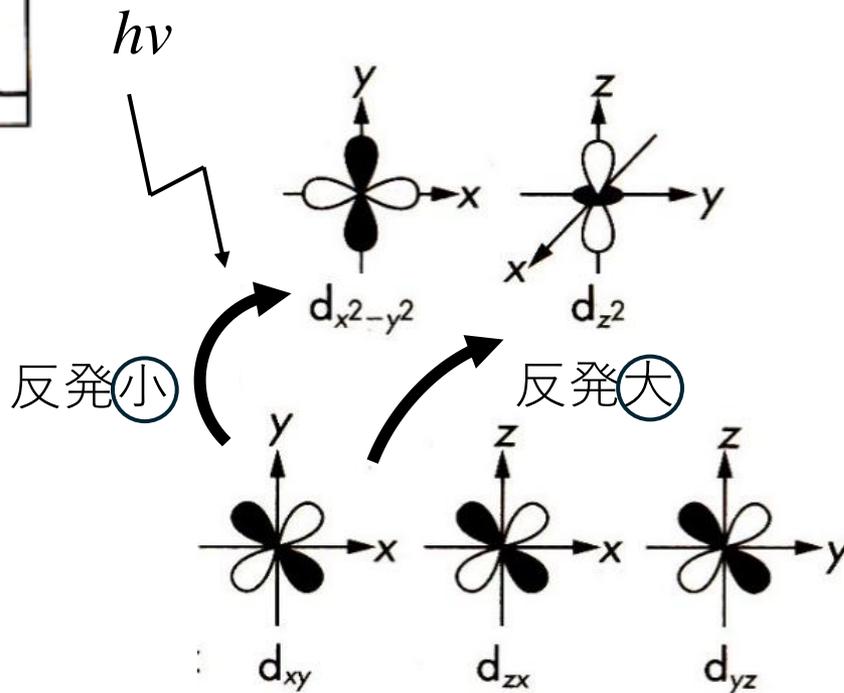
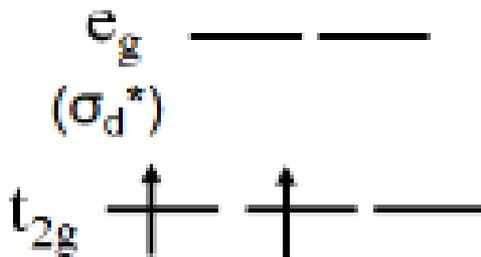


$[V(H_2O)_6]^{3+}$ のd-d遷移は2通りの励起状態を与える

物性化学ノート2025 p.2欄外



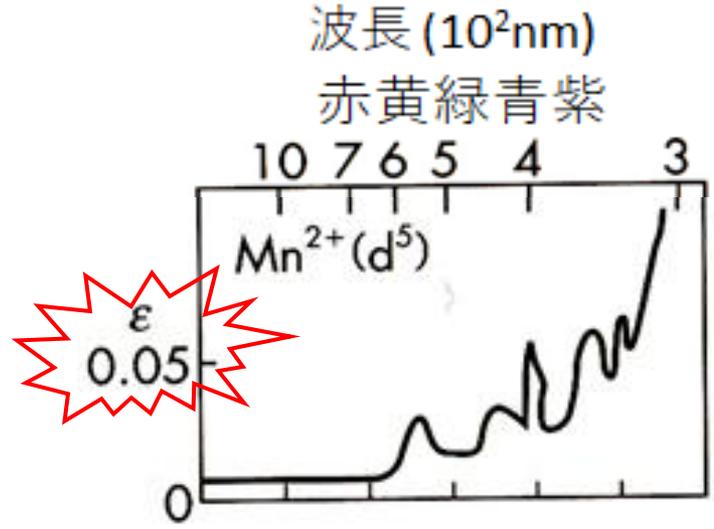
エネルギー ↑



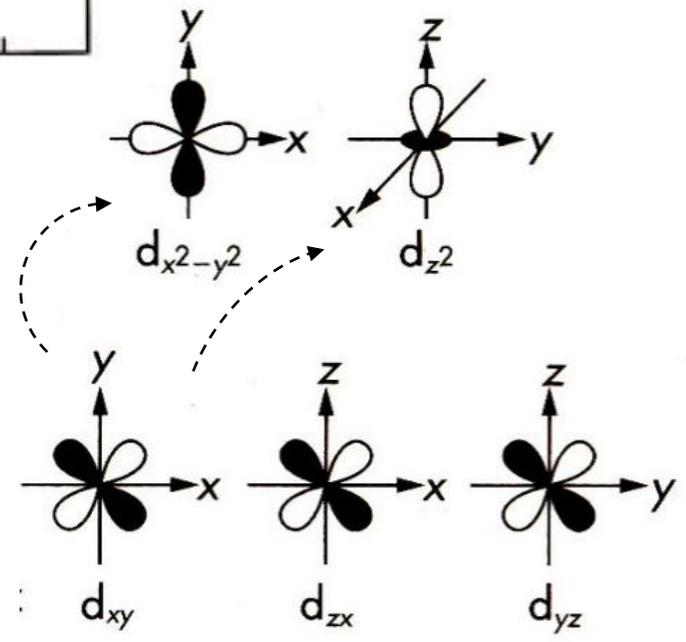
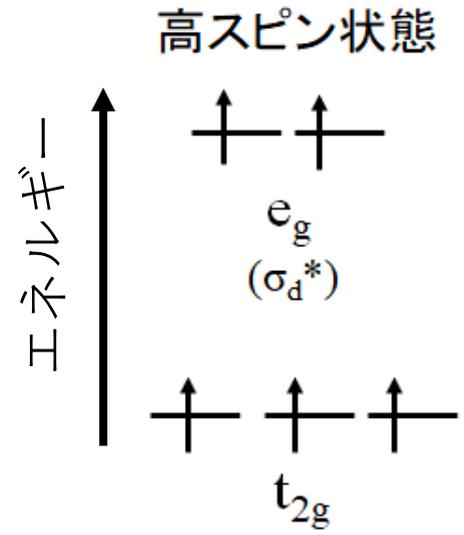
励起された電子に由来する電子反発のエネルギーが2通りとなる

[Mn(H₂O)₆]²⁺ではd-d遷移は禁制である

物性化学ノート2025 p.2欄外



物性化学ノート2025 p.7欄外



励起にともなってスピンを反転する電子遷移は禁制

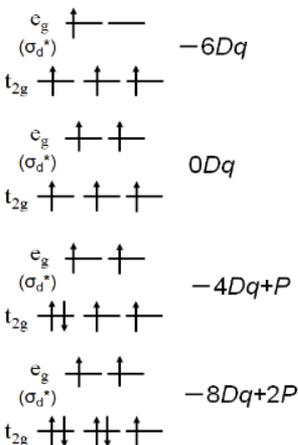
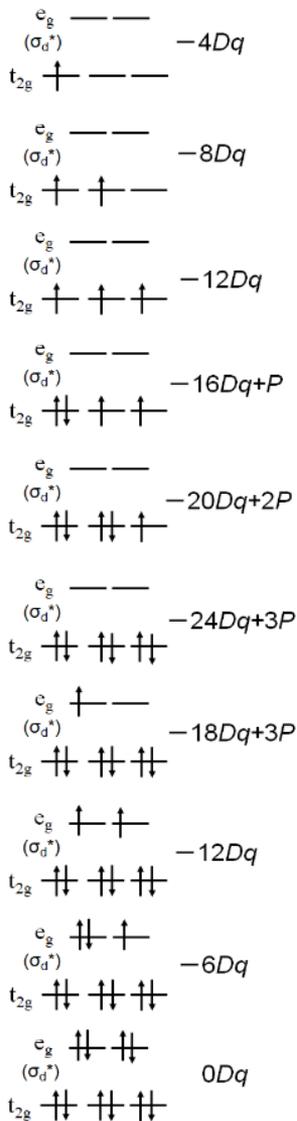


高スピン状態と低スピン状態の配位子場安定化エネルギー

物性化学ノート2025 p.8欄外

P: スピン対生成エネルギー

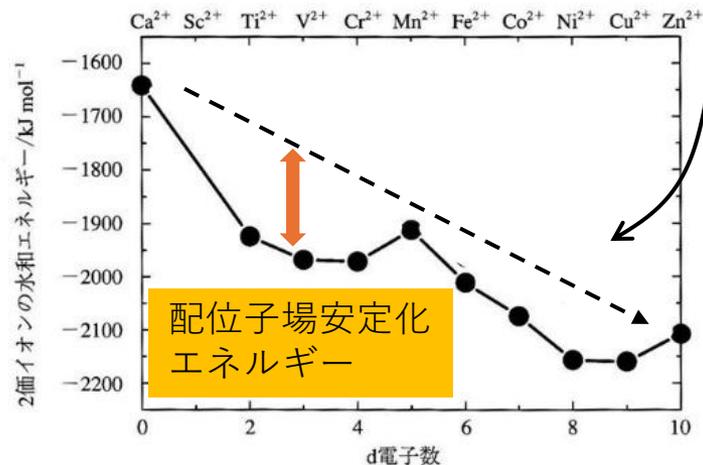
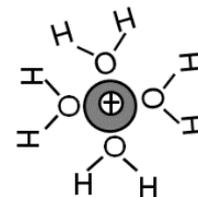
(第11回で説明)



高スピン状態

低スピン状態

有効核電荷が大きくなりイオン半径が小さくなる
 →中心金属イオンと水分子との距離が縮まる
 →水和エネルギーが絶対値として大きくなる



第一遷移系列の2価イオン (Ca²⁺~Zn²⁺) の水和エネルギー (●)

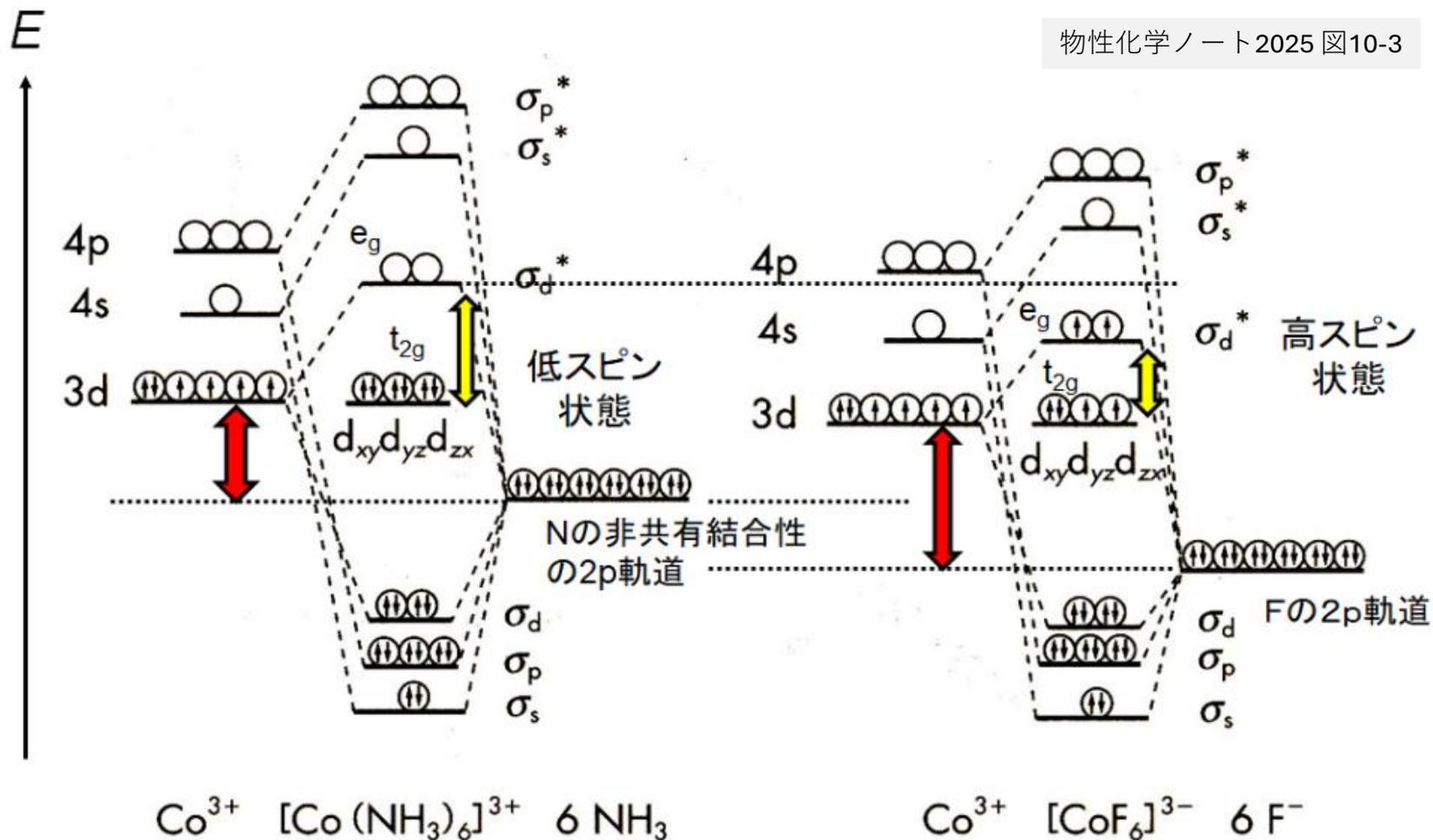
〔東京大学教養学部化学部会, 『化学の基礎77講』, 東京大学出版会, p.103(2012)〕

物性化学ノート2025 図10-4



配位子によっても変化する配位結合の分子軌道

物性化学ノート2025 図10-3



(配位結合に関与していない分子軌道は省略)

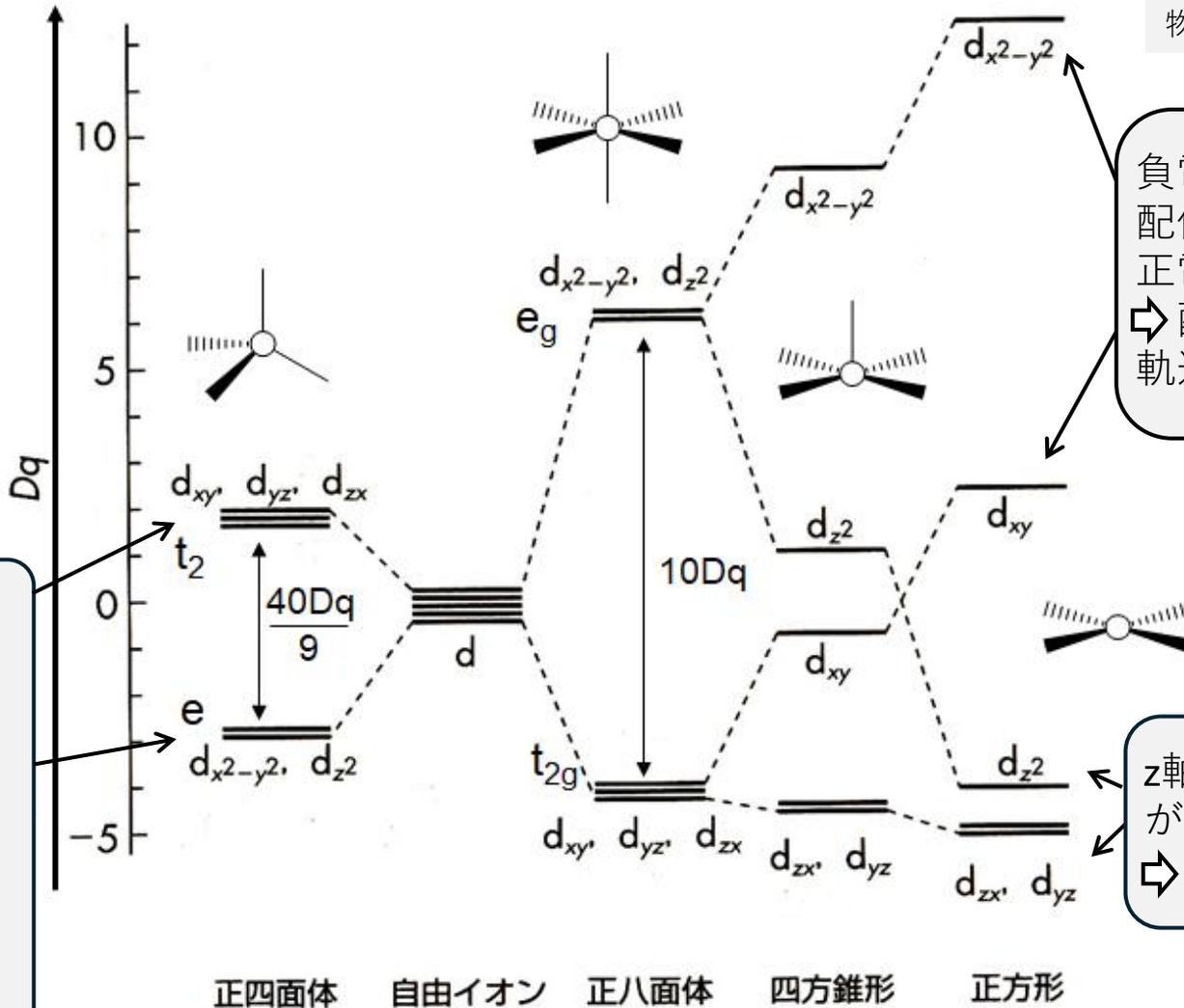
t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー差 ($10Dq$) が小さい場合、 $3d$ 電子が4個以上7個以下あれば高スピン状態になる

(第11回で説明)



配位結合する配位子の配置によって分子軌道は変化する

物性化学ノート2025 図10-5



負電荷の配位子が減って配位子が金属イオンの正電荷に近づく
 ⇨ 配位子どうしの反発で軌道は不安定化する

x,y,z軸方向には負電荷の配位子がない
 ⇨ 各軸方向の軌道が安定化し、そうでない軌道は不安定化する

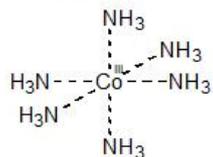
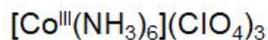
z軸方向に負電荷の配位子がない
 ⇨ z軸方向の軌道は安定化する

正四面体 自由イオン 正八面体 四方錐形 正方形

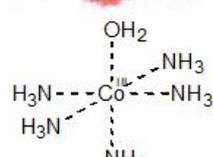
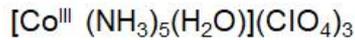
小川桂一郎, 小島憲道, 『現代物性化学の基礎 第3版』, 講談社 (2015)



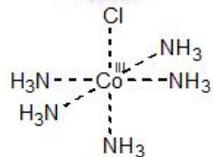
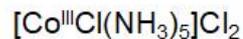
10.2 分光化学系列と電荷移動遷移



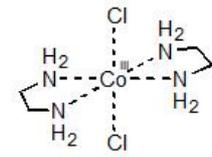
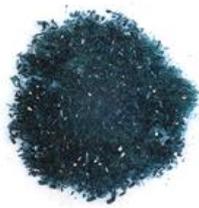
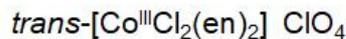
$\lambda = 476 \text{ nm}$



$\lambda = 487 \text{ nm}$



$\lambda = 530 \text{ nm}$



$\lambda = 618 \text{ nm}$

Cr^{3+} や Co^{3+} の八面体型錯体において、配位子によって配位子場分裂 ($10Dq$) が変化する

分光化学系列

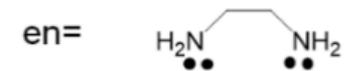
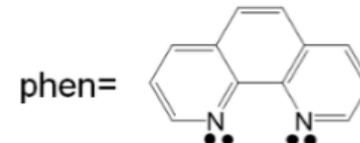
物性化学ノート2025 図10-6

配位子場分裂: 大 ←
 $\text{CO}, \text{CN}^- > \text{phen} > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{NCS}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^-$

HOMOのエネルギー: 高 ←

→ 配位子場分裂: 小
 $> \text{RCO}_2^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

→ HOMOのエネルギー: 低



中心金属イオンによる配位子場分裂の変化

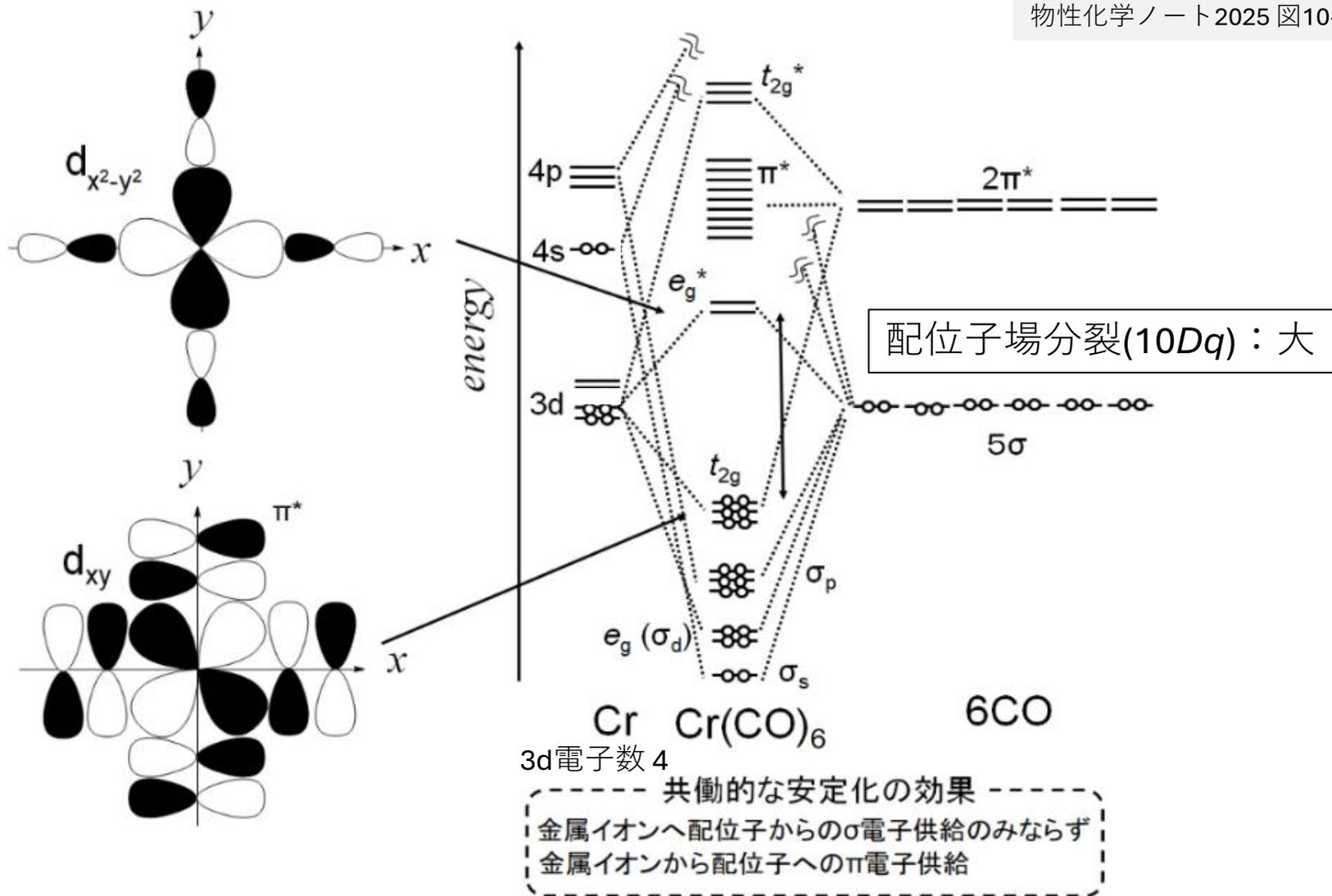
- ・ 金属イオンの酸化数が大きい
 → イオン半径が小さい
 → 配位子との相互作用が強まる
 → 配位子場分裂が大きくなる
- ・ 金属イオンのd軌道が広い (3d軌道 < 4d軌道 < 5d軌道)
 → 配位子との相互作用が強まる
 → 配位子場分裂が大きくなる

物性化学ノート2025 p.10欄外



Cr(CO)₆の配位結合に寄与する分子軌道

物性化学ノート2025 図10-7

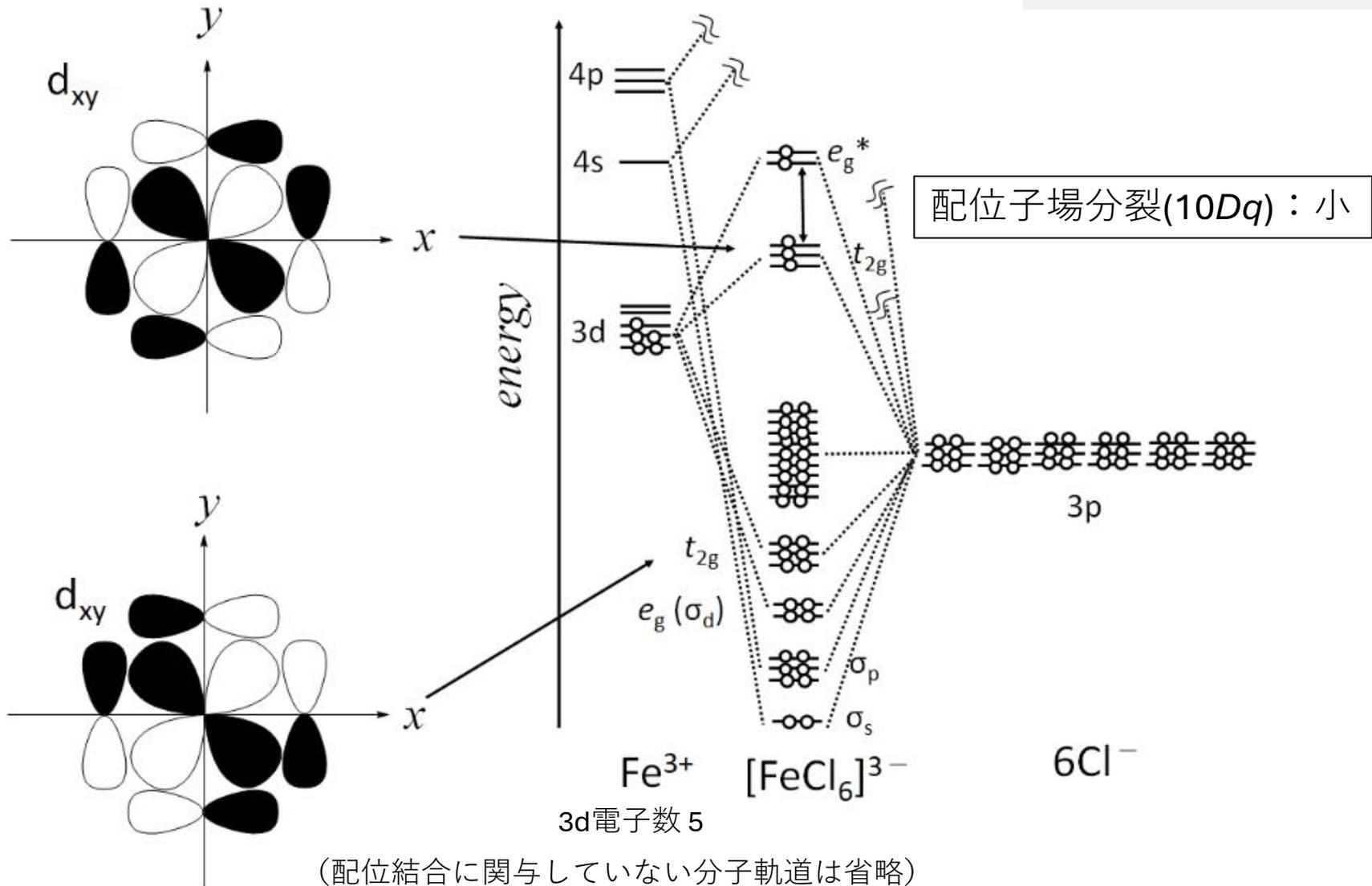


(配位結合に関与していない分子軌道は省略)



[FeCl₆]³⁻ の配位結合に寄与する分子軌道

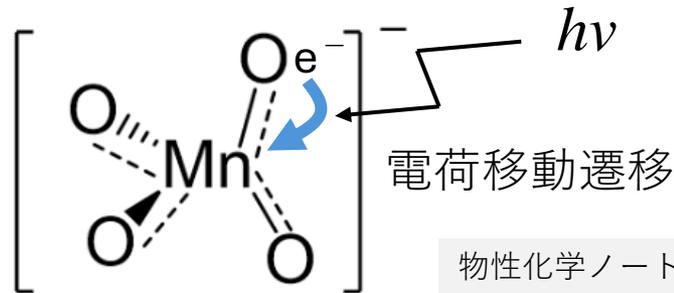
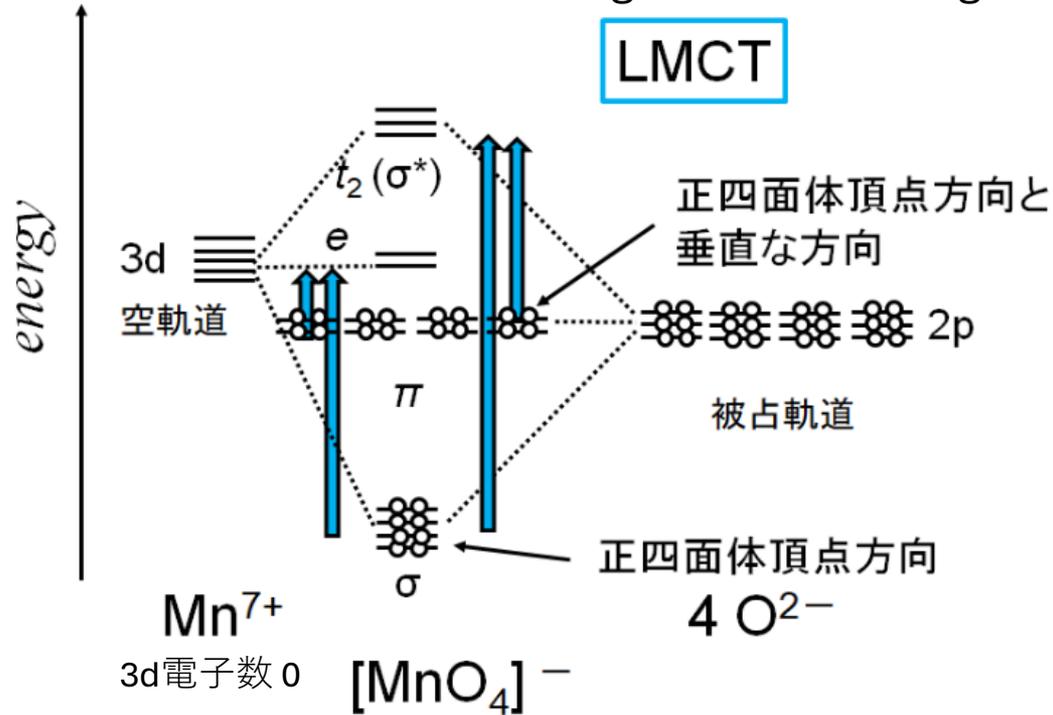
物性化学ノート2025 図10-8



[MnO₄]⁻ の配位結合に寄与する分子軌道

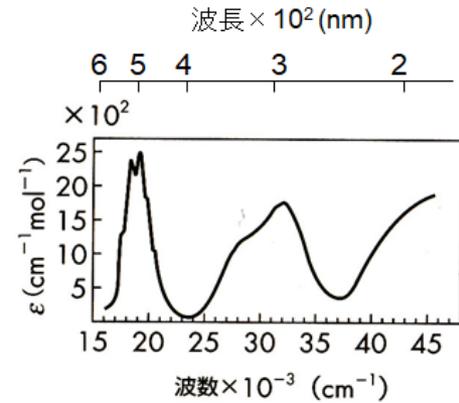
Ligand-Metal Charge Transfer

LMCT



物性化学ノート2025 図10-9

(配位結合に関与していない分子軌道は省略)



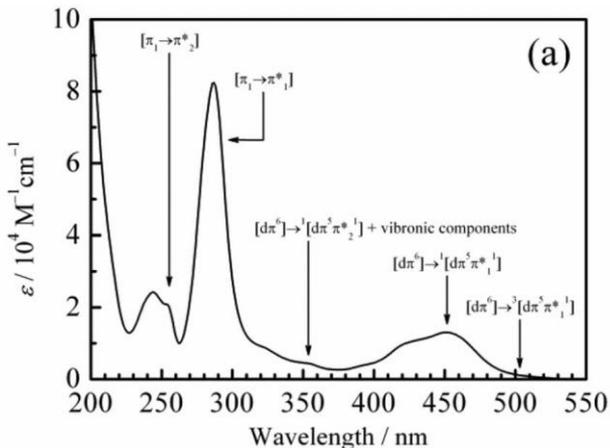
小川桂一郎, 小島憲道, 『現代物性化学の基礎 第3版』, 講談社 (2015)

物性化学ノート2025 p.11欄外



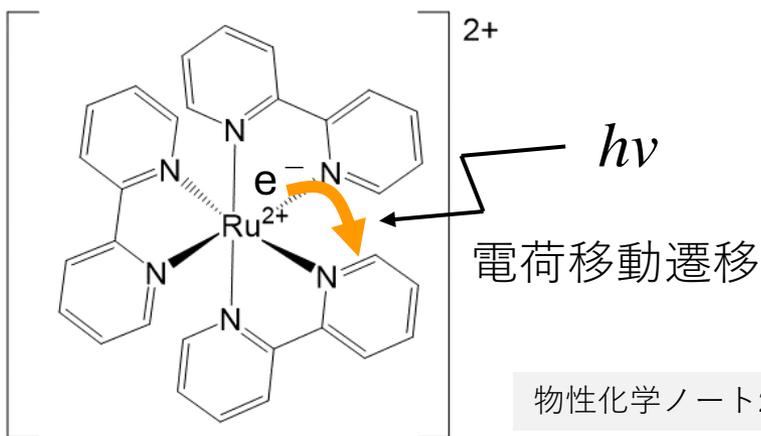
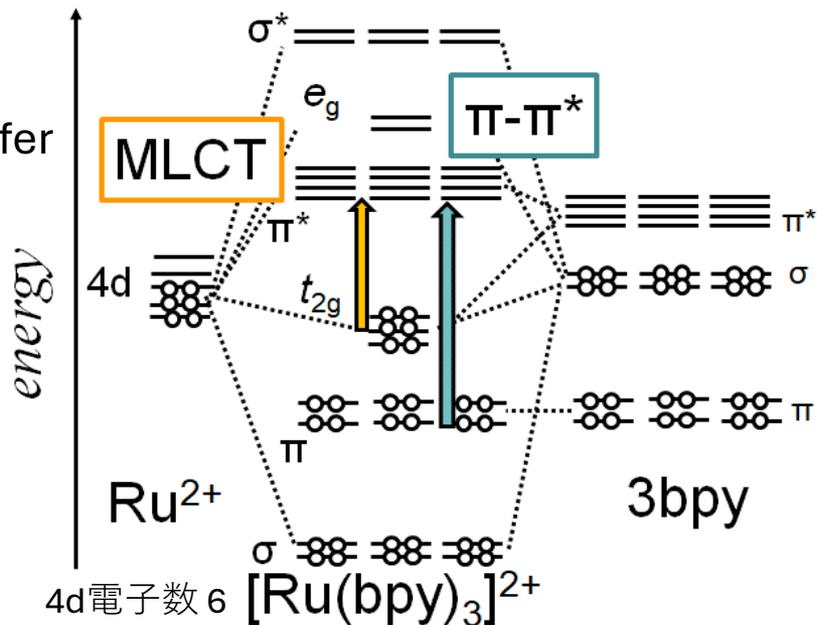
[Ru(bpy)₃]²⁺の配位結合に寄与する分子軌道

Metal-Ligand
Charge Transfer



赤色に見えるのは
蛍光も発しているため

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



物性化学ノート2025 図10-10

(配位結合に関与していない分子軌道は省略)

物性化学ノート2025 p.12欄外



10.3 錯形成反応の化学平衡

$M + 3L \rightleftharpoons ML_3$ という化学平衡が



という逐次の化学平衡で成り立っている場合

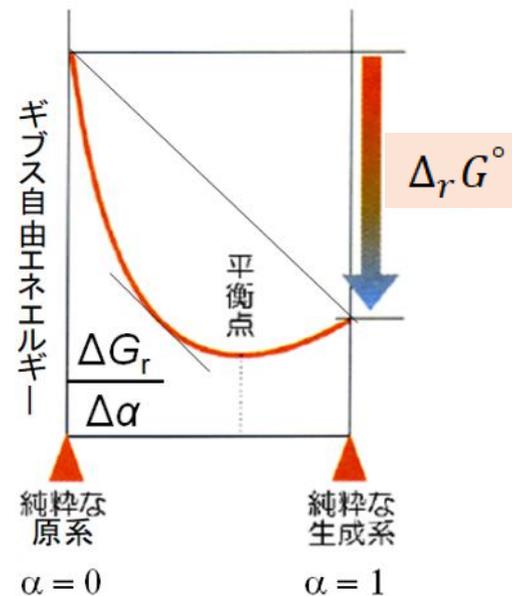
$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}, K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$\text{全生成定数 } \beta_t = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} = K_1 K_2 K_3$$

反応の標準ギブス自由エネルギー変化量 (第1回で説明)

$$\Delta_r G^\circ_t = \sum_{i=1}^3 \Delta_r G^\circ_i \quad (\Delta_r G^\circ_i = -RT \ln K_i)$$

水溶液の場合 $\Delta_r G^\circ_1 < \Delta_r G^\circ_2 < \Delta_r G^\circ_3 \quad (< 0)$

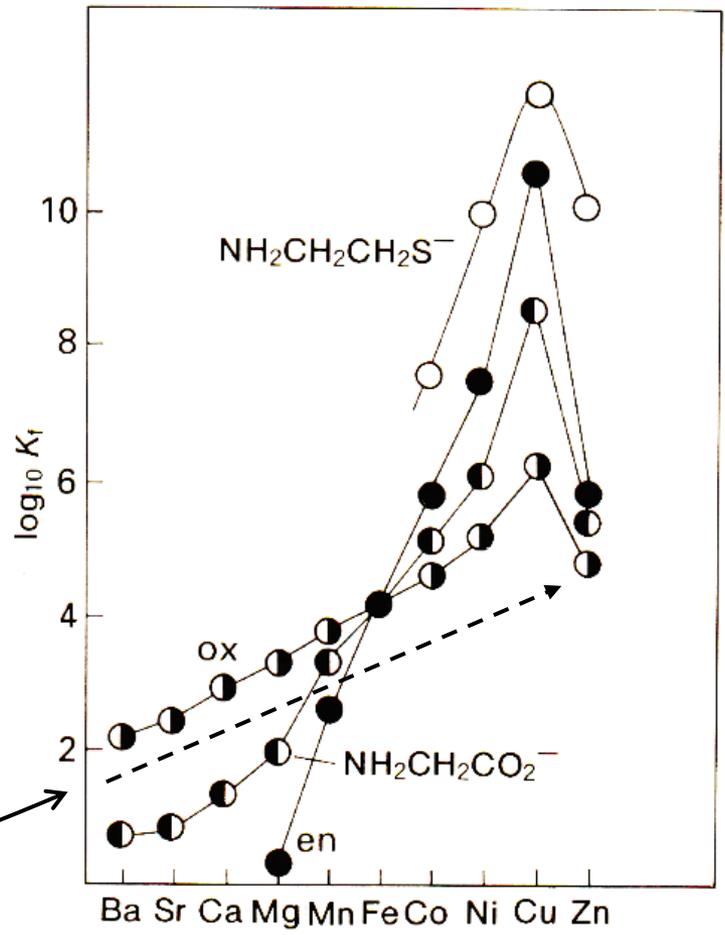


配位子が多い錯体ほど、
アクア錯体へ戻る逆反応
が有利になる

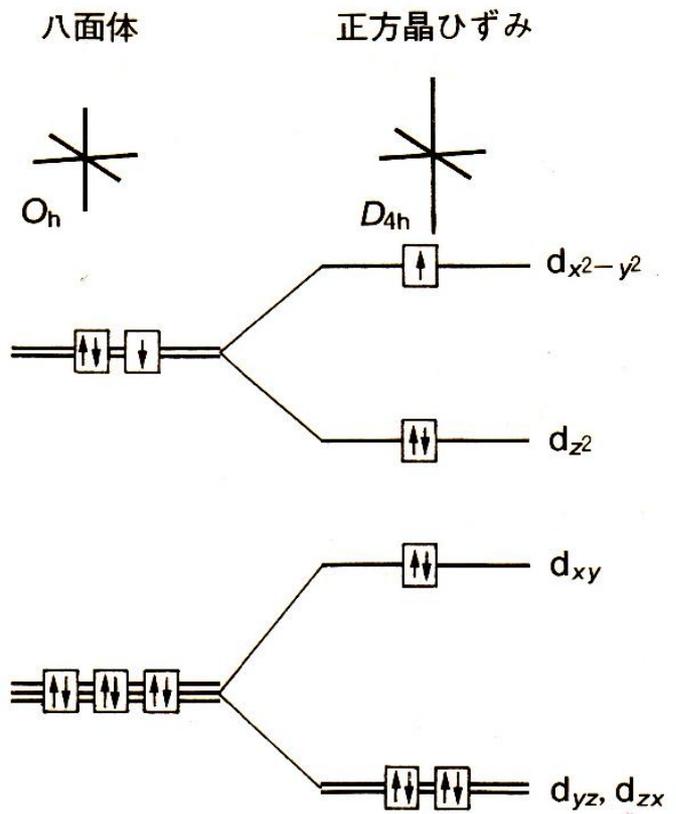
平衡定数の金属イオン依存性

ヤーン-テラー効果

有効核電荷が大きくなり
イオン半径が小さくなる
→ 中心金属イオンと配位子との距離が縮まる
→ 錯体として安定化する



E ↑



Cu^{2+} の錯体

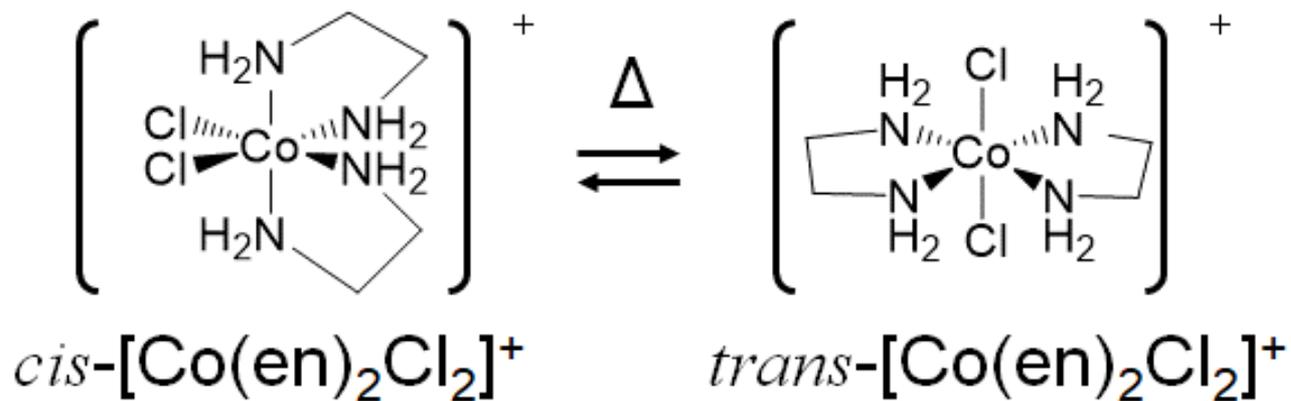
9個のd電子、高スピン状態での4個のd電子、低スピン状態での7個のd電子をもつ八面体型錯体は正方晶ひずみに変化し安定化する

玉虫, 佐藤, 垣花, 『シュライバー無機化学』東京化学同人, p.370 (1996)

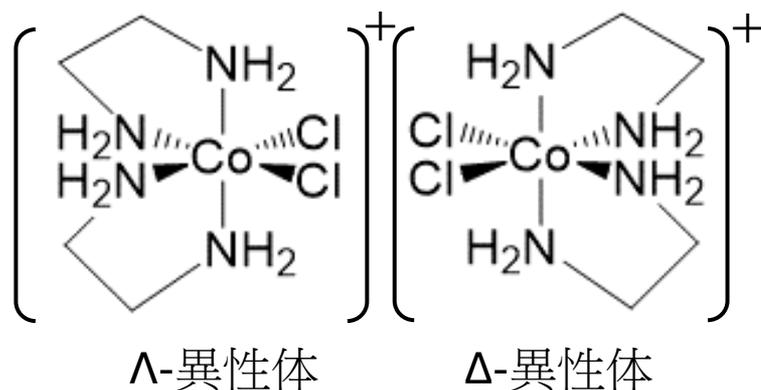


10.4 金属錯体の異性化反応

例：[Co(en)₂Cl₂]⁺の*cis-trans*異性化反応



物性化学ノート2025 図10-12

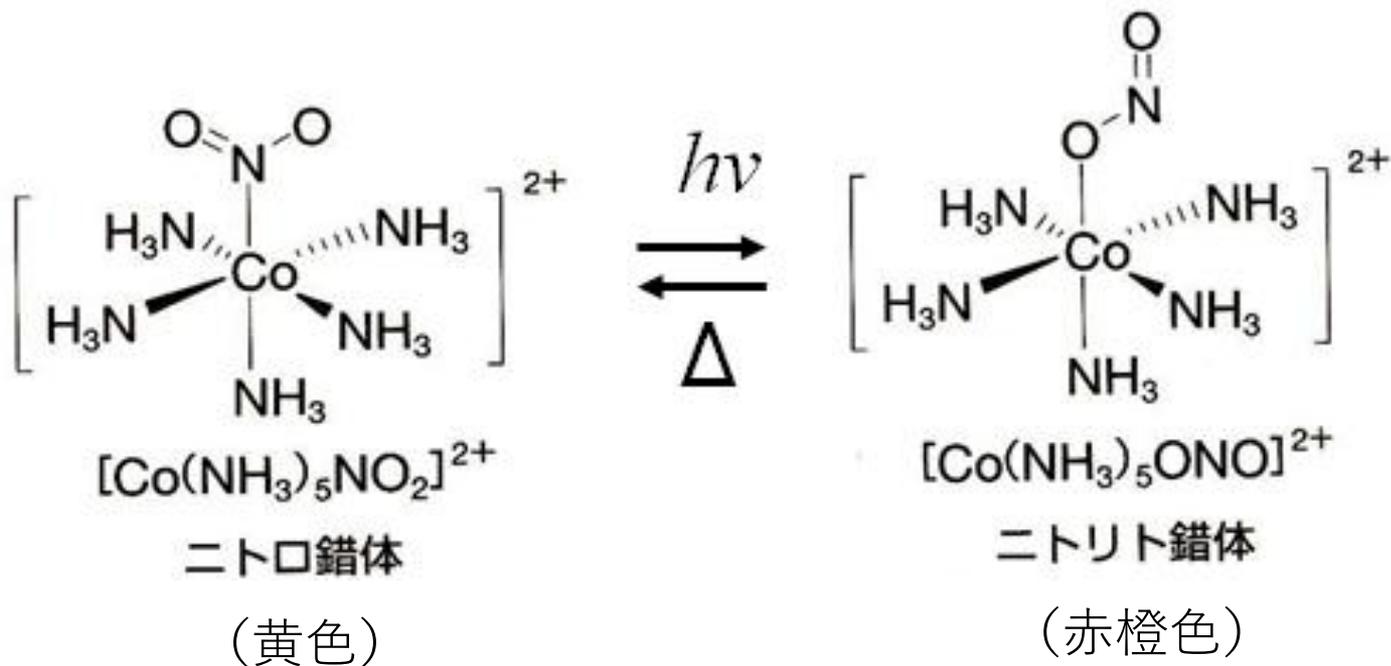


物性化学ノート2025 p.15欄外

鏡像異性体

結合異性体間の光異性化反応

例：[Co(NH₃)₅NO₂]²⁺の光異性化反応（フォトクロミズム）



物性化学ノート2025 図10-13

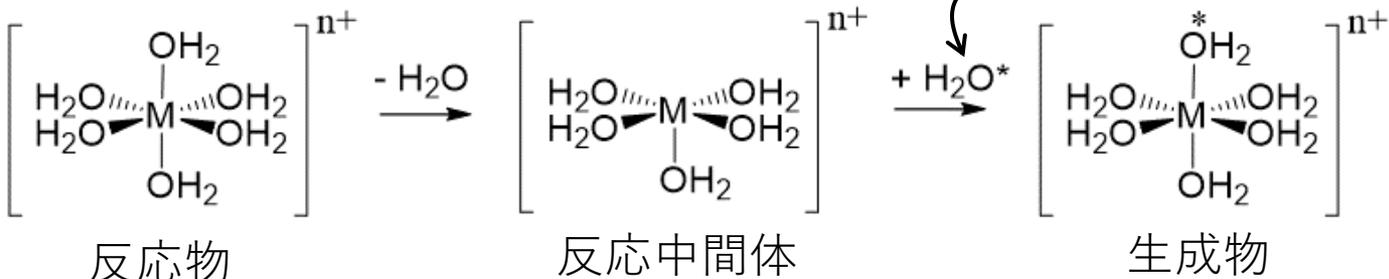
10.5 配位子交換反応

八面体型錯体の配位子交換反応

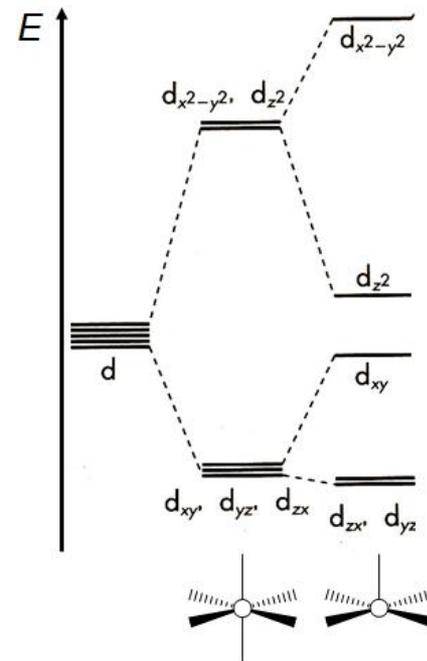
例：アクア錯体の配位子交換反応

安定同位体
O原子を含む
水分子

物性化学ノート2025 p.17欄外



物性化学ノート2025 図10-15



➡ 反応速度は錯体濃度に比例して、配位子濃度に依存しない
1次の反応

→ 反応中間体（四方錐型錯体）が生成する過程が律速段階

d電子が3個であるCr³⁺は反応速度定数が小さい：

← 配位子場安定化エネルギーが小さくなる変化

それ以外の第一遷移元素の金属イオン（高スピン状態）は反応速度定数が大きい：

← 配位子場安定化エネルギーが大きくなる変化

第二遷移元素の3価の遷移金属イオンは反応速度定数が小さい：

← d軌道が広く配位結合が強いために反応物が著しく安定

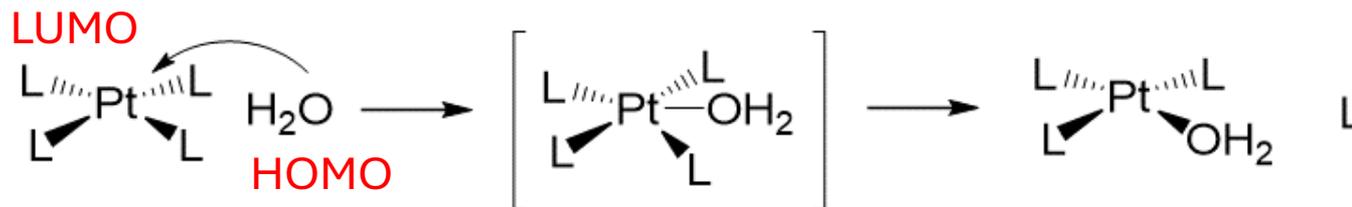
10.5 配位子交換反応の続き

平面四角形型錯体の配位子交換反応

例：白金(II)錯体の配位子交換反応

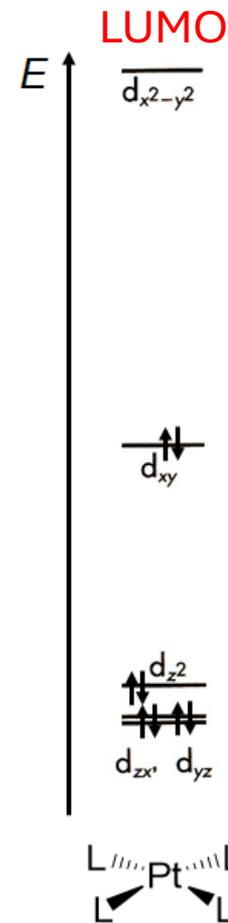
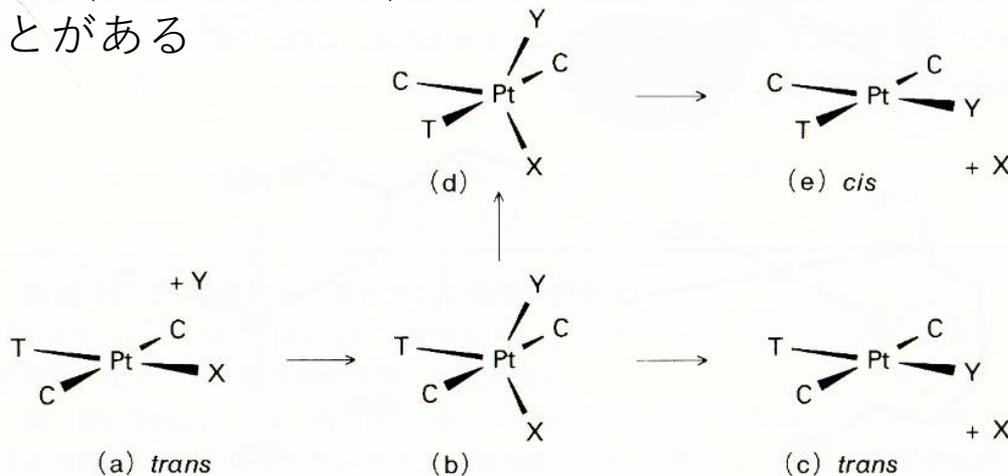
物性化学ノート2025 図10-17

遷移状態



➡ 反応速度は錯体濃度と配位子濃度のそれぞれに比例する2次の反応

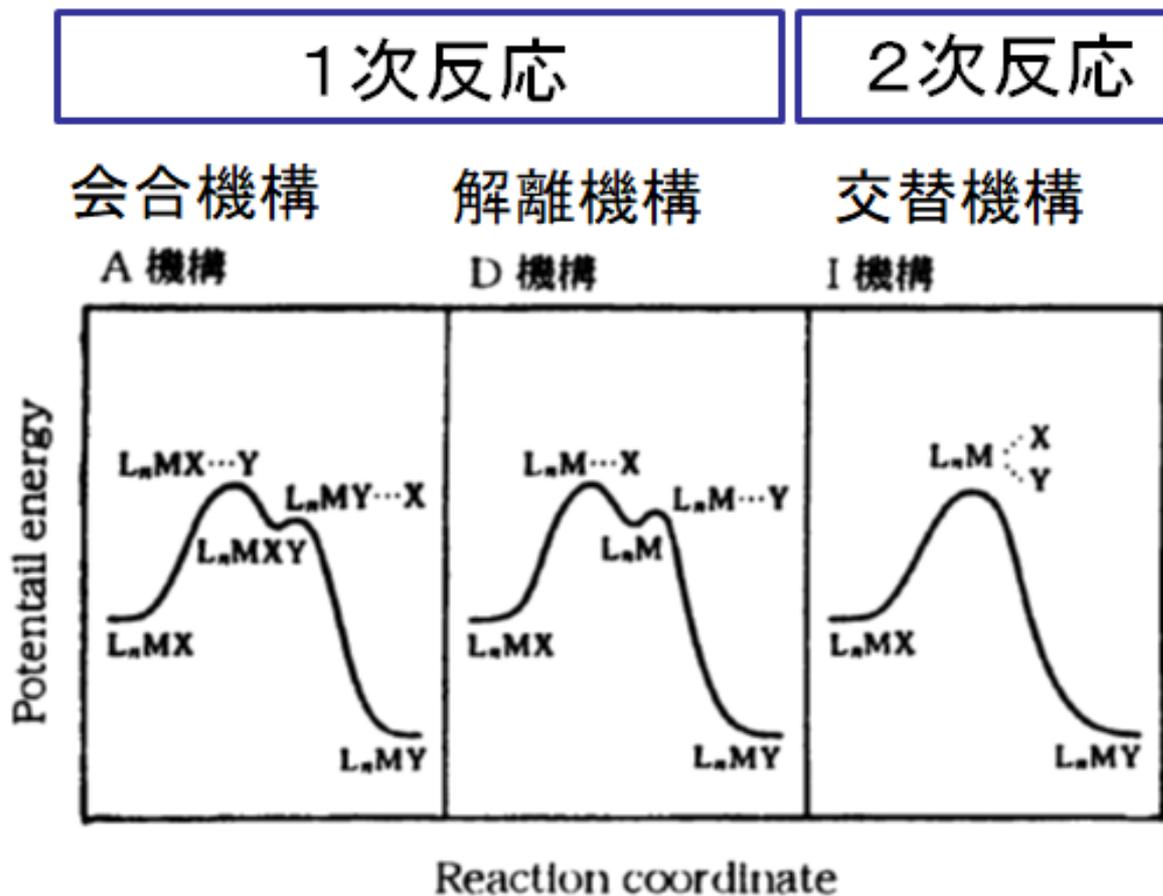
→ 遷移状態（四方錐型錯体）で *cis-trans* 異性化反応が進行することがある



物性化学ノート2025 p.19欄外

配位子交換反応の反応機構の分類

物性化学ノート2025 図10-19



石原, 高圧力の科学と技術, 9, 221 (1999)

10.6 中心金属イオンの酸化還元反応

電子を授受する変化

光や磁気に関与せず、物質も増減せず、表面積変化を無視できる場合、
圧力一定（例：大気圧） 温度一定（例：常温）であれば、可逆過程では
(第1回で説明)

熱力学第一法則

$$\Delta U = (-P\Delta V) + (\text{電気的エネルギー}) + (\text{熱量} Q)$$

電気を流す（電子放出） / 電気を消費する（電子受容）

熱力学第二法則

$$\Delta S = \frac{\text{熱量} Q}{T}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow (\text{電気的エネルギー}) &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \\ &= \Delta H - T\Delta S \\ &= \Delta G \end{aligned}$$

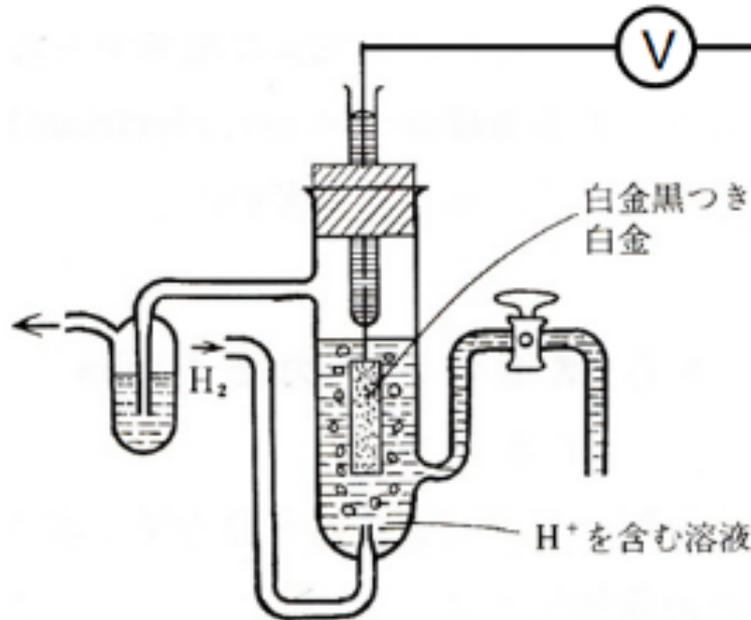
$$\Delta G \equiv -zFE$$

z : 授受で移動する電子数
 E : 電位
 F : 比例定数
(ファラデー定数)

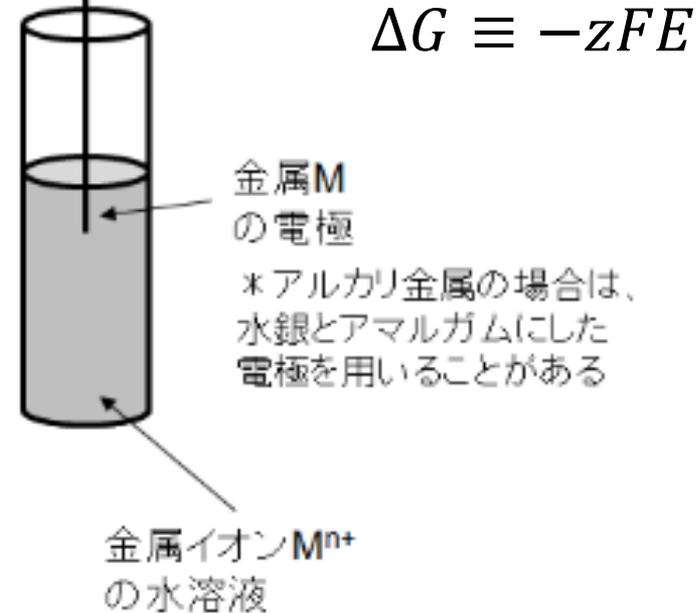
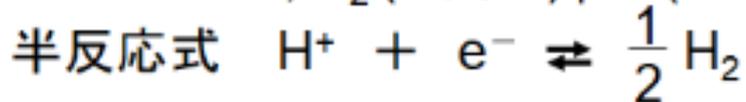
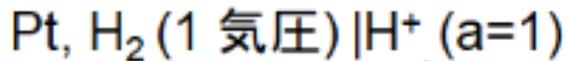
標準電極電位

物性化学ノート2025 p.21欄外

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
ける変化）が起こりやすい



水素を送り込む
水素電極

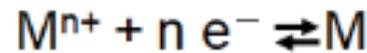
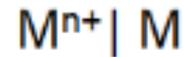


$$\Delta G \equiv -zFE$$

金属M
の電極

*アルカリ金属の場合は、
水銀とアマルガムにした
電極を用いることがある

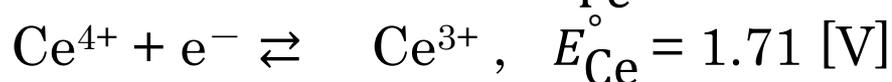
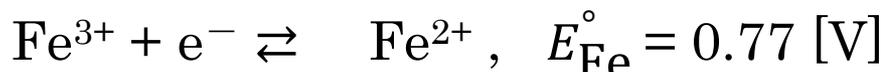
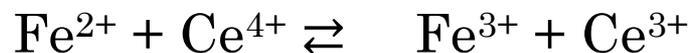
金属イオンMⁿ⁺
の水溶液



反応に関与しない金属(Ptなど)を電極にして
イオンどうしの反応を扱うこともできる

物質質量変化をともなう酸化還元反応

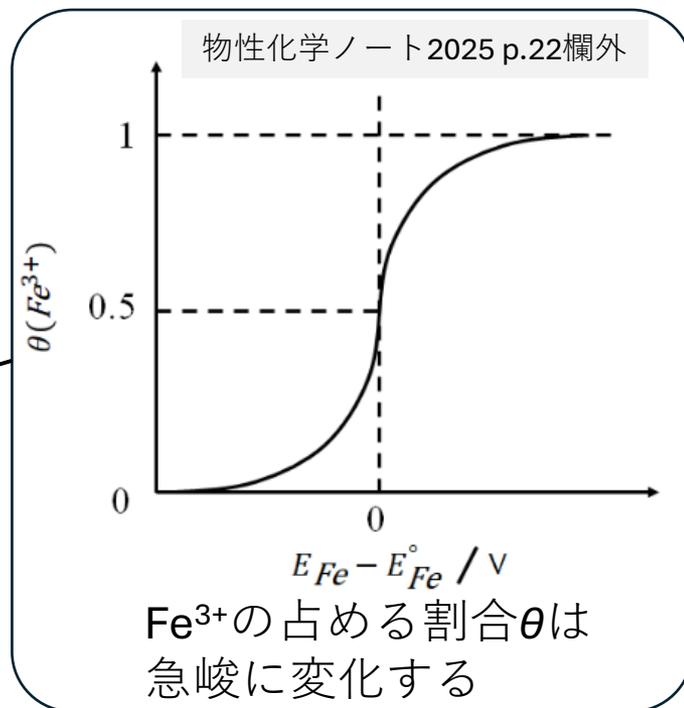
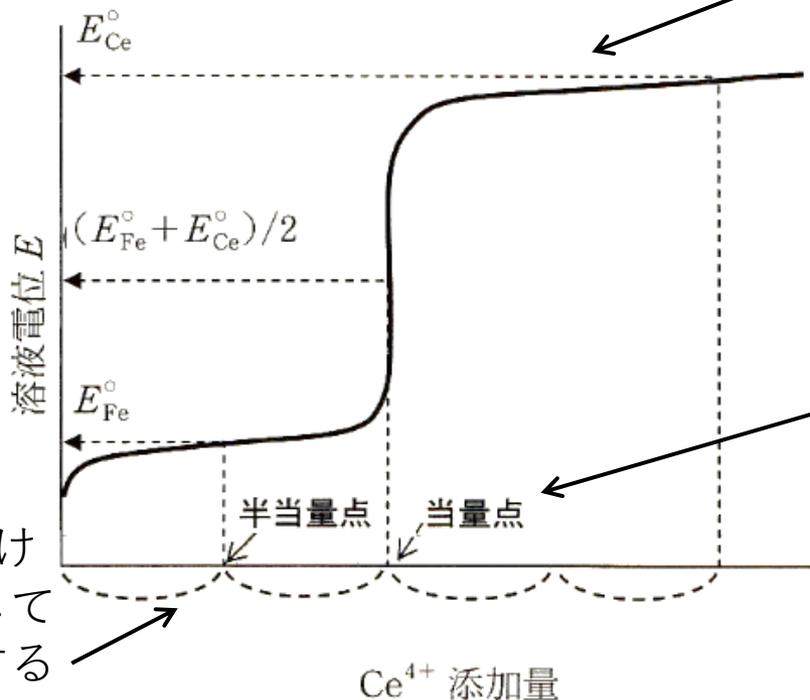
例：Ce⁴⁺水溶液よるFe²⁺水溶液の酸化還元滴定



Ce⁴⁺がFe²⁺よりも電子を受け取りやすい

反応液の電位での滴定曲線

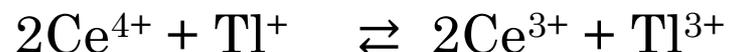
Ce⁴⁺添加分だけ
[Ce⁴⁺]が増大する



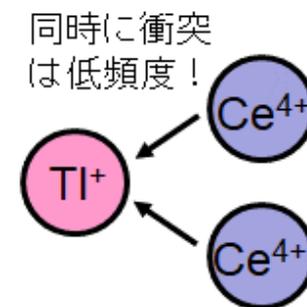
Ce⁴⁺添加分だけ
[Fe²⁺]は減少して
[Fe³⁺]が増大する

酸化還元反応を加速するには触媒が有用

例：Ce⁴⁺とTl⁺との酸化還元反応

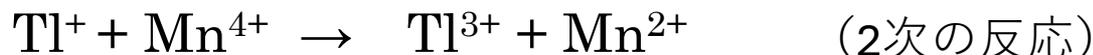
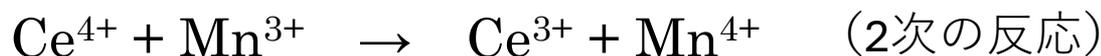
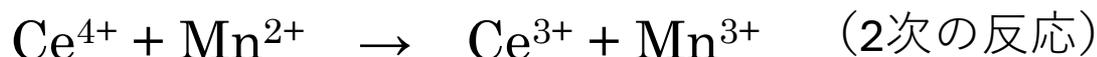


$$v = k[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Tl}^{+}] \quad (3\text{次の反応}) \quad \Rightarrow \quad k\text{が著しく小さい}$$



物性化学ノート2025 p.23欄外

Mn²⁺を少量添加すると



$$v' = k_{cat}[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}] \quad (2\text{次の反応}) \quad \Rightarrow \quad k_{cat}\text{は大きい}$$

反応液中の反応速度

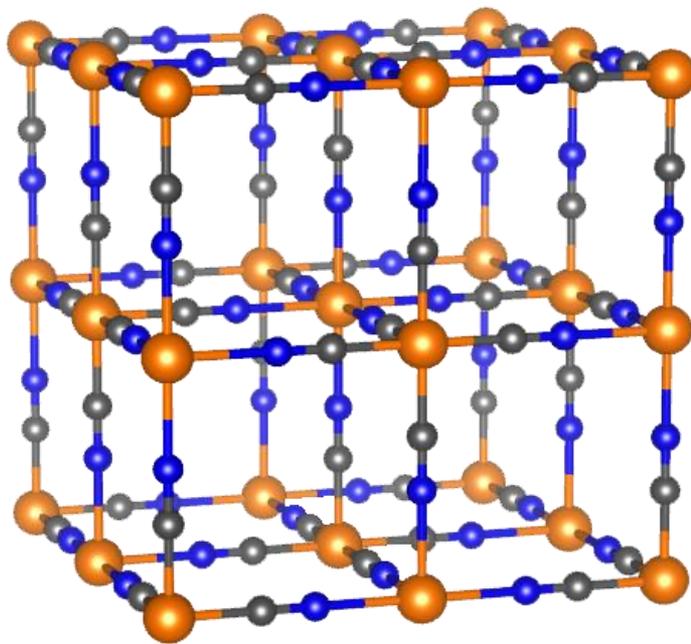
$$v_{total} = v + v' = k[\text{Ce}^{4+}]^2[\text{Tl}^{+}] + k_{cat}[\text{Ce}^{4+}][\text{Mn}^{2+}]$$

$v' \gg v$ 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)



↖ C原子側もN原子側も配位結合できる (2座配位子)



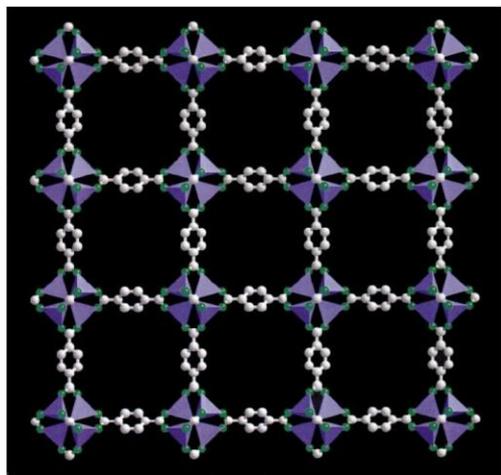
物性化学ノート2025 図10-22

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 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ との反応で合成すると、 K^+ はこの格子空間内に取り込まれる

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF)

物性化学ノート2025 図10-23

MOF-5



金属イオン

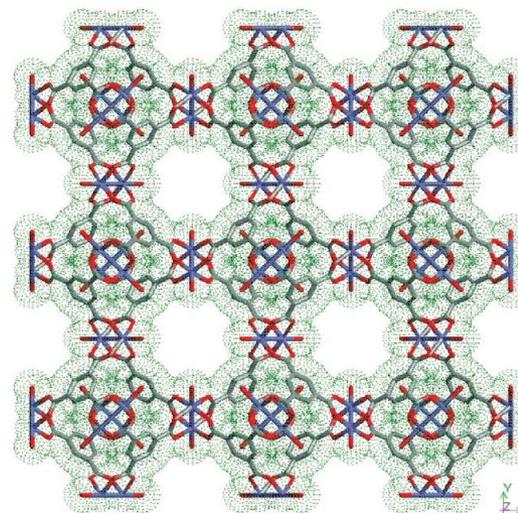
Zn^{2+}

多座配位子

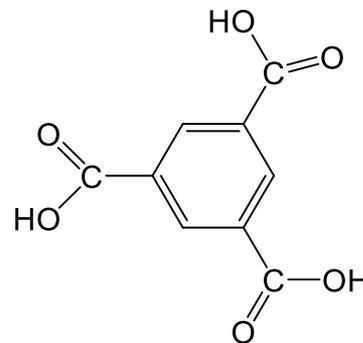


Li, et al. *Nature*, **402**, 276-279 (1999).

HKUST-1



Cu^{2+}

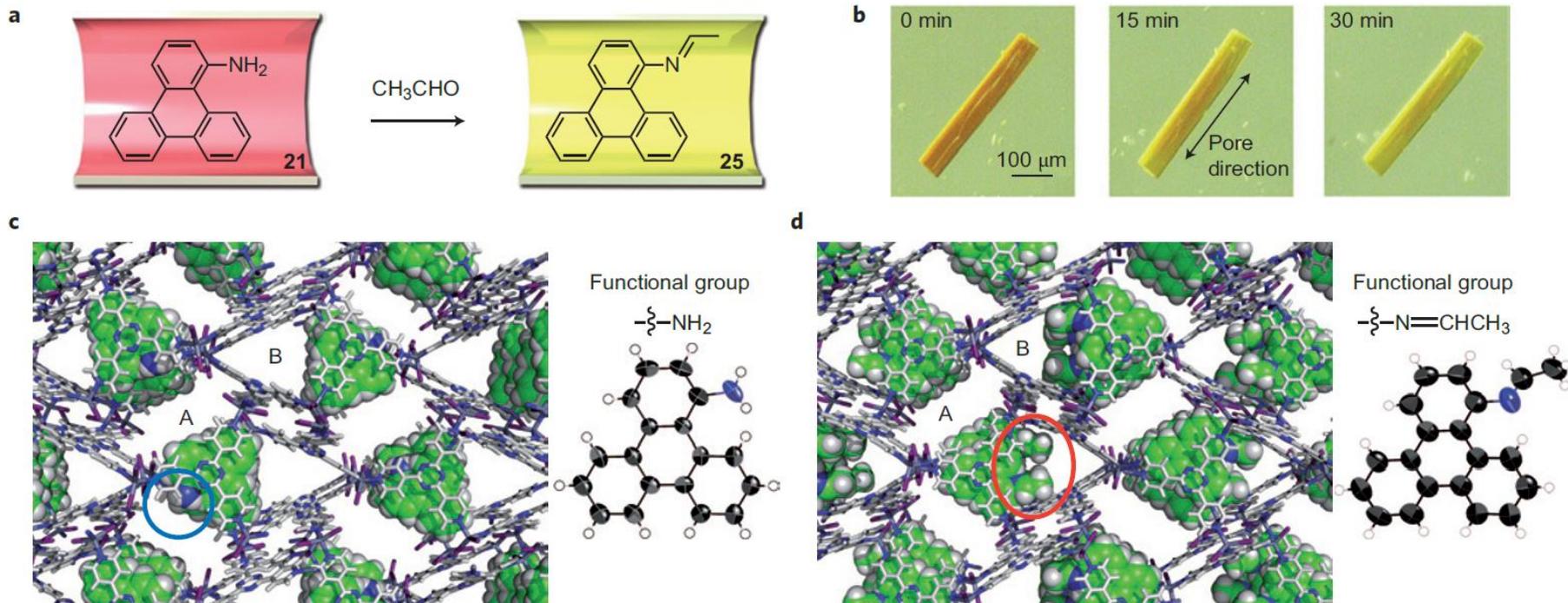


Chui S.S.-Y. et al. *Science*, **283**, 1148 (1999)



反応中間体をX線結晶構造解析でとらえる

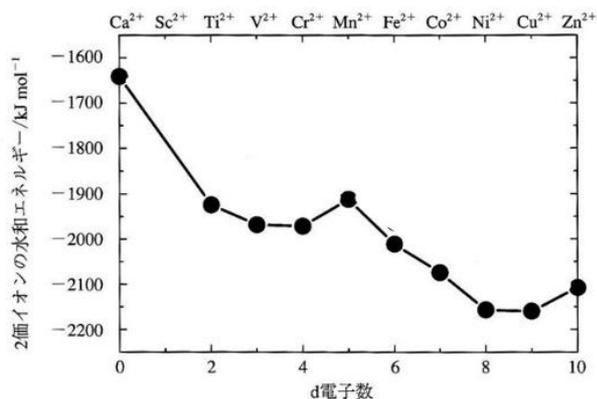
物性化学ノート2025 図10-24



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

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[a]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（[b]エネルギーとよぶ）。



第一遷移系列の2価イオン (Ca²⁺~Zn²⁺) の水和エネルギー (●)

- [b] 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、金属イオンの酸化還元反応が可逆的に起こる。これらの進行のしやすさは[c]で評価される。