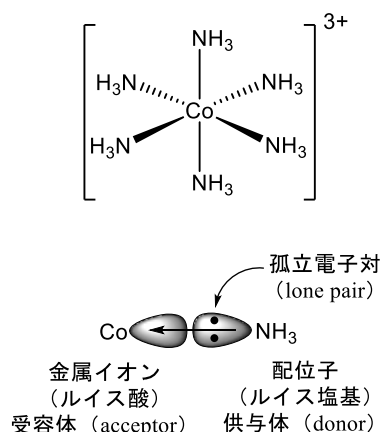
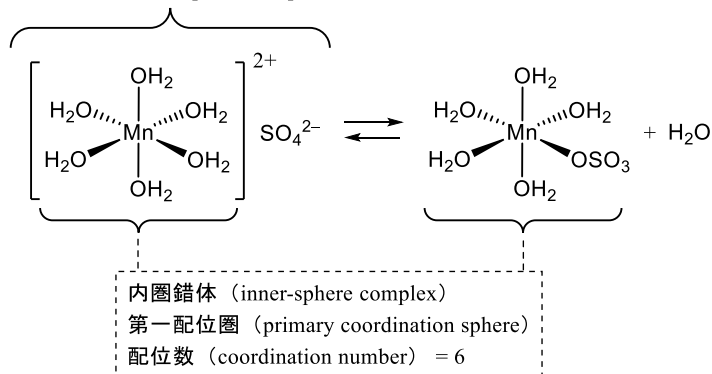


【金属錯体】

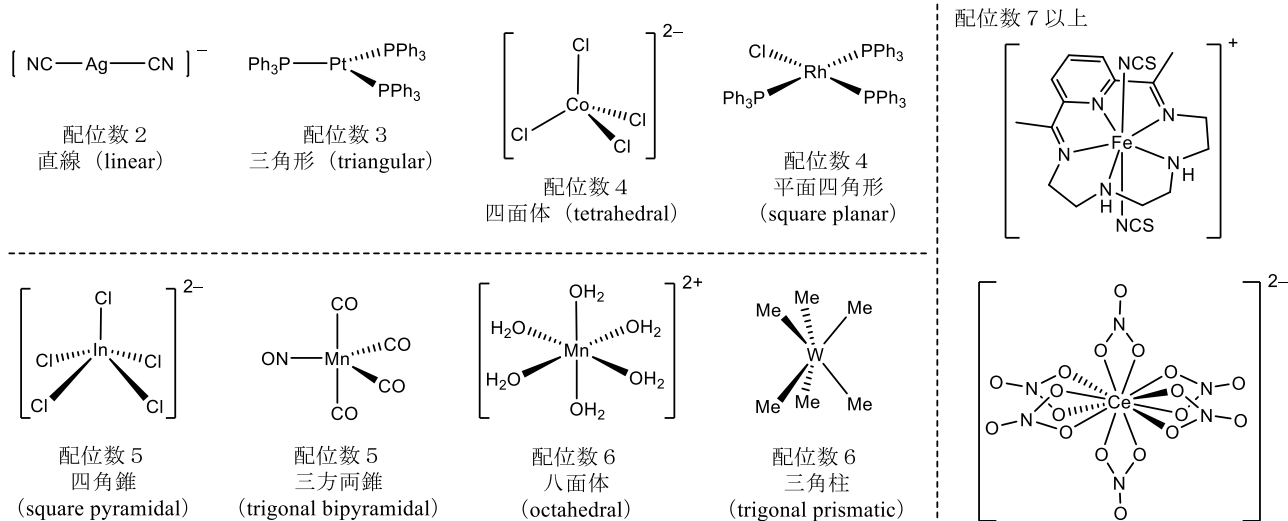


外圏錯体 (outer-sphere complex)



【配位数と構造】

それぞれの配位数の代表的な構造について、対称性を理解し、化合物の例を調べておこう。配位数 4、5、6 は特に重要である。



【配位子の種類】(教科書① p.193 の表 18-1、無機化学Ⅲの資料 p.5 を参照)

代表的な配位子については、構造と名称を覚えておくとよい。

単座配位子 (monodentate ligand)：一つの配位原子で金属原子と結合する配位子。

NH₃, H₂O, Cl⁻, PPh₃ など。

多座配位子 (polydentate ligand)：二つ以上の配位原子で金属原子と結合する配位子。

二座配位子 (bidentate ligand)：エタン-1,2-ジアミン、2,2'-ビピリジン など。

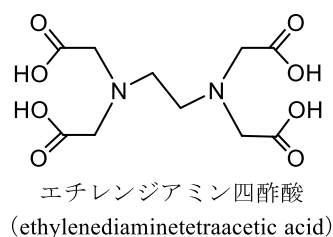
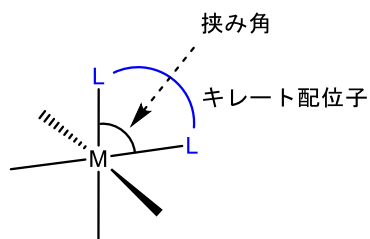
三座配位子 (tridentate ligand)：N-(2-アミノエチル)エタン-1,2-ジアミンなど。

四座配位子 (tetradentate ligand)：トリス(2-アミノエチル)アミン、ポルフィリン など。

:

キレート配位子 (chelate ligand)：多座配位子は、金属原子を挟み込むように配位して、金属原子を含む環 (キレート環) を形成することができる。キレート環がどの程度ゆがんでいるかを L-M-L の角

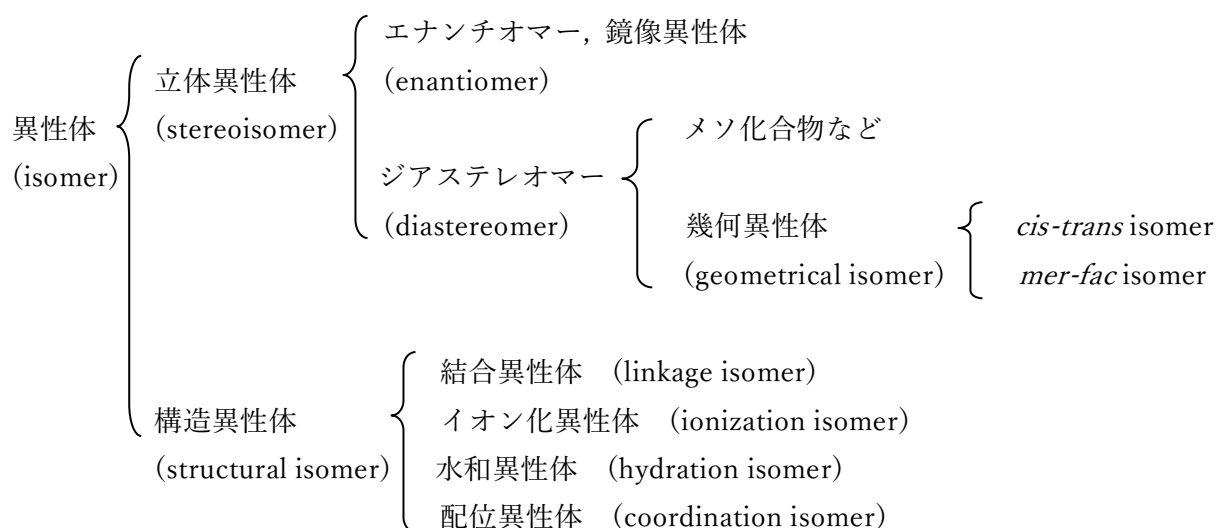
度（挟み角）で表す（下図左）。エチレンジアミン四酢酸（下図右）は(最大で)六座配位子として作用し、5つの五員キレート環を形成して安定な錯体を与える。



【命名法】化学表現 II の教科書『化合物命名法』および配布資料（無機化学Ⅲの資料 p.13）を参照。中心金属の酸化数と d 電子数の関係を確認すること。

【異性とキラリティー (Isomerism and Chirality)】

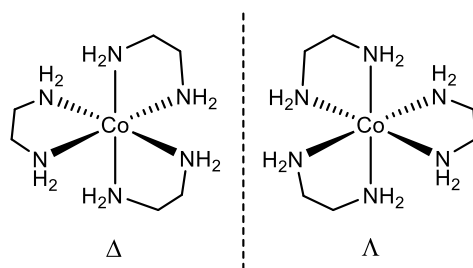
分子式は同じであるが構造の異なる化合物は、互いに異性体である。異性体は次のように分類される。



①立体異性体：構造式は同じであるが、原子または原子団の空間的な相対位置が異なる。

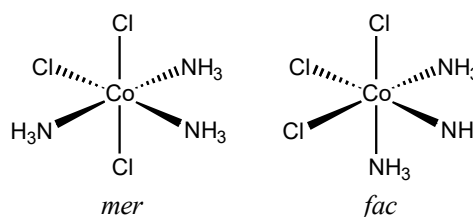
エナンチオマーあるいは鏡像異性体

キラル分子は、その鏡像を自分自身と重ね合わせることができない。キラル分子とその鏡像体をエナンチオマー（鏡像異性体）と呼ぶ。回映軸 (S_n) がない分子はキラリティーをもつ。ただし、 S_1 回映軸は鏡映面 (σ)、 S_2 回映軸は反転中心 (i) である。逆に、回映軸がある分子はアキラルであり、鏡像異性体は存在しない。八面体型錯体に特徴的な鏡像異性体として、 Δ と Λ がある（右図上）。



ジアステレオマー

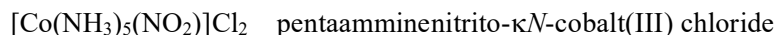
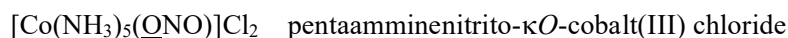
立体異性体のうちエナンチオマーの関係にないものをジアステレオマーと呼ぶ。*cis-trans* 異性体や *mer-fac* 異性体（右図下）などの幾何異性体もこれに含まれる。



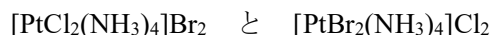
②構造異性体：分子式は同じであるが、原子の連結の順序あるいは結合の種類が異なる。

結合異性体

一つの配位子中に二つ以上の配位原子が含まれているとき、異なる原子で配位することにより異性体が生じる。結合異性を生じる配位子を両座配位子（ambidentate ligand）という。



イオン化異性体



水和異性体



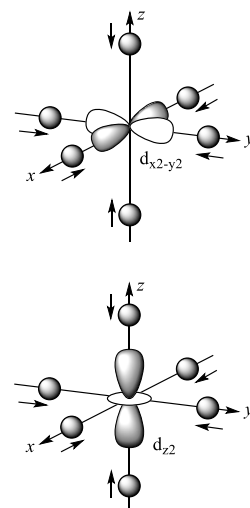
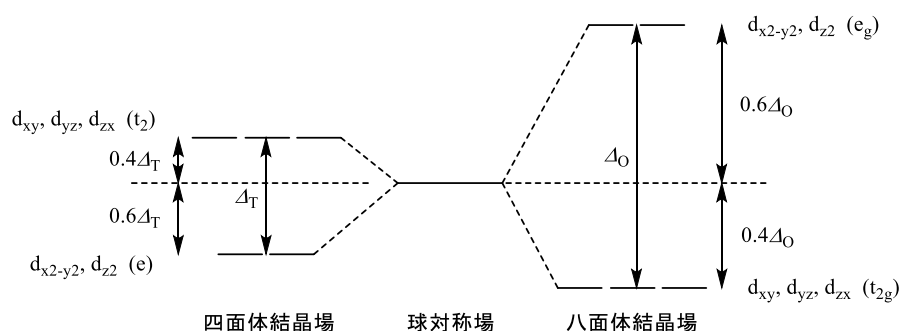
配位異性体



【結晶場理論】

1. 八面体錯体と四面体錯体

結晶場理論（crystal field theory）では、配位子を負の点電荷とみなし、それが中心金属イオンの d 電子と静電相互作用により反発すると考える。

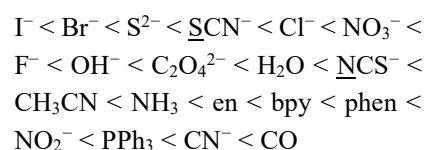


負電荷を帯びた球対称場の中心に金属イオンが置かれた場合、金属の 5 つの d 軌道は、エネルギーは上昇するが、縮重したままである。八面体結晶場においては、 e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) は反発が大きいため、球対称場のときよりも不安定化し、エネルギーが高くなる。逆に、 t_{2g} 軌道 (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) のエネルギーは低くなる。四面体結晶場では、分裂の様子は八面体結晶場の逆になる。分裂のエネルギー間隔を配位子場分裂パラメーター（ligand field splitting parameter）と呼び、 Δ （または $10Dq$ ）で表す。八面体結晶場では Δ_o 、四面体結晶場では Δ_t となる。いずれの結晶場でも、エネルギー準位の重心は球対称場のときと変わらないので、変化の様子は上図のようになる。また、結晶場分裂の大きさは以下のような特徴をもつ。

(i) Δ は金属の酸化数の増加に伴って大きくなる。

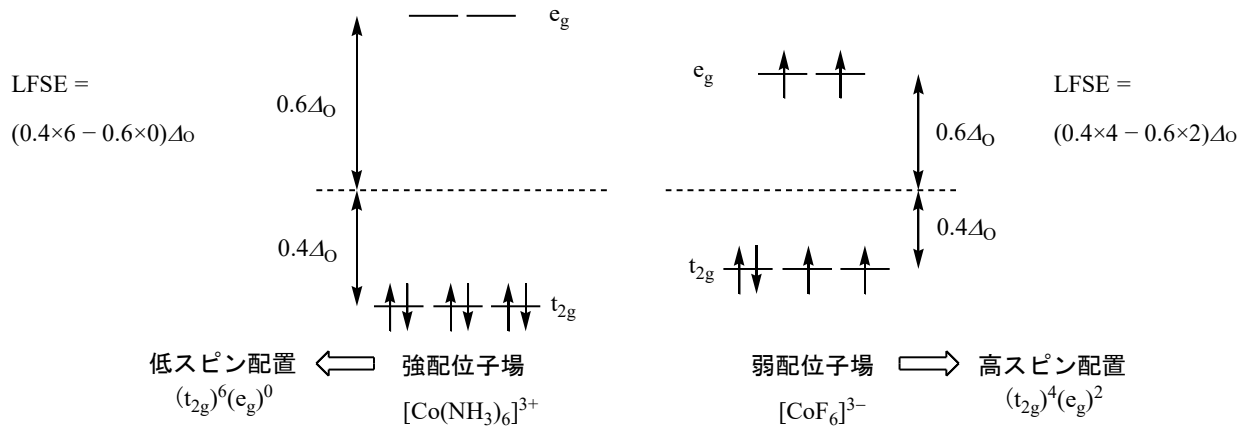
(ii) Δ_t は Δ_o よりも小さい。点電荷モデルでは $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$ となる。

(iii) 配位子が異なると Δ の大きさも異なる。右の分光化学系列（spectrochemical series）中では、問題の配位子をもつ金属錯体の Δ に相当する遷移エネルギーが大きくなる順に配位子が並べられている。



(iv) 一つの族中では、下の方のものほど配位子場分裂パラメーターが大きくなる ($3d < 4d < 5d$)。

八面体結晶場において、 $(t_{2g})^x(e_g)^y$ 配置の配位子場安定化エネルギー (ligand field stabilization energy, LFSE) の大きさは $LFSE = (0.4x - 0.6y)\Delta_0$ となる。二つの電子配置が可能な場合、強配位子場では軌道の分裂は一つの軌道中で電子が対をつくるのに必要なエネルギー (スピン対生成エネルギー) よりも大きく、低スピン錯体となる。逆に、弱配位子場では高スピン錯体となる。



2. 磁性

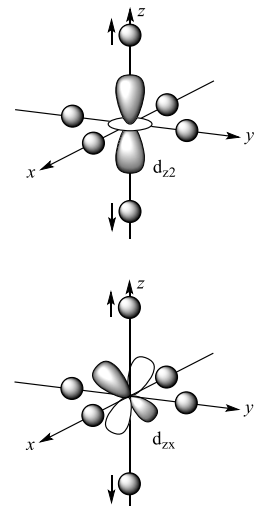
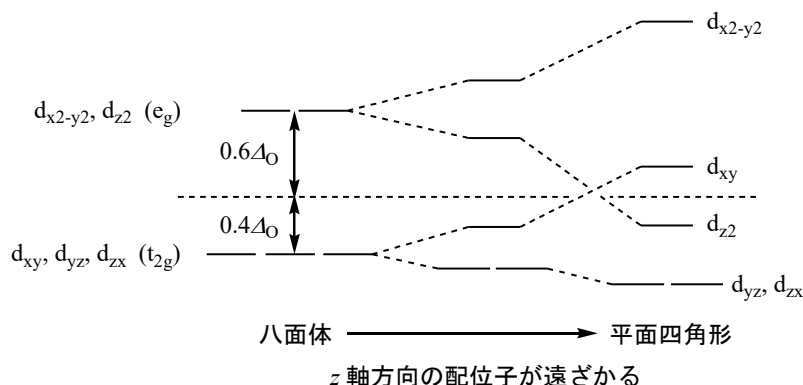
物質を磁場の中に置くと、その物質には力が働き、その力の向きによって反磁性物質と常磁性物質に分けることができる。物質を磁場の外に押し出すような力が働く場合を反磁性、物質を磁場の中に引き込むような力が働く場合を常磁性という。これらは電子に由来する磁気モーメントが起源となるが、常磁性の効果は反磁性の効果よりもずっと大きい。また、金属錯体中の原子やイオンでは、電子の軌道角運動量の寄与が抑制され、(特に 3d 金属イオンでは) スピンによる磁気モーメントだけが観測されるようになる。このときの有効磁気モーメントは、全スピン量子数 S を用いて、次の式で表される (μ_B はボーア磁子と呼ばれる磁気モーメントの単位)。

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$$

n 個の不対電子がある場合は、 $S = n/2$ より、 $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ となる。

3. 平面四角形錯体

八面体結晶場において、 z 軸上の配位子を引き離していくと、これらの配位子と z 成分をもつ軌道 (d_{z^2} , d_{yz} , d_{zx}) との相互作用は減少し、これらの軌道は安定化する。 z 軸上の配位子が無限大のところまで引き離されると、平面四角形錯体となる。



4. 正方ひずみと Jahn-Teller 効果

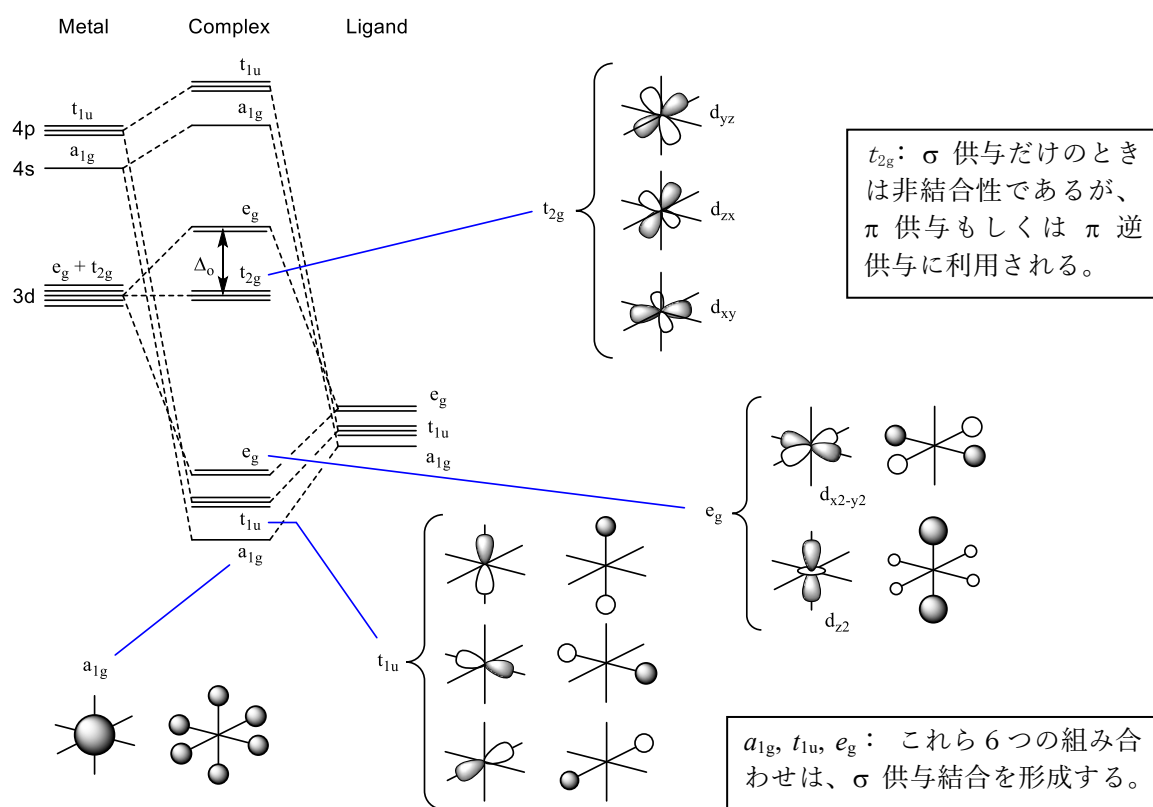
非直線分子が電子的な縮重状態にある場合は、その対称性を下げるように変形することで縮重が解かれ、エネルギーが低下する。6 配位の銅(II)錯体は Jahn-Teller 効果により大きな正方ひずみを示すものが多い。(6 配位八面体型錯体における Jahn-Teller 効果について、具体例を調べてみよう。)

【配位子場理論】

結晶場理論は単純化しすぎていて、金属錯体の分光的性質などを十分に説明することができない。金属の配位結合に関与する軌道について分子軌道法を取り入れた配位子場理論 (ligand field theory) を用いると、配位子場分裂パラメーターの意味がより明確になる。

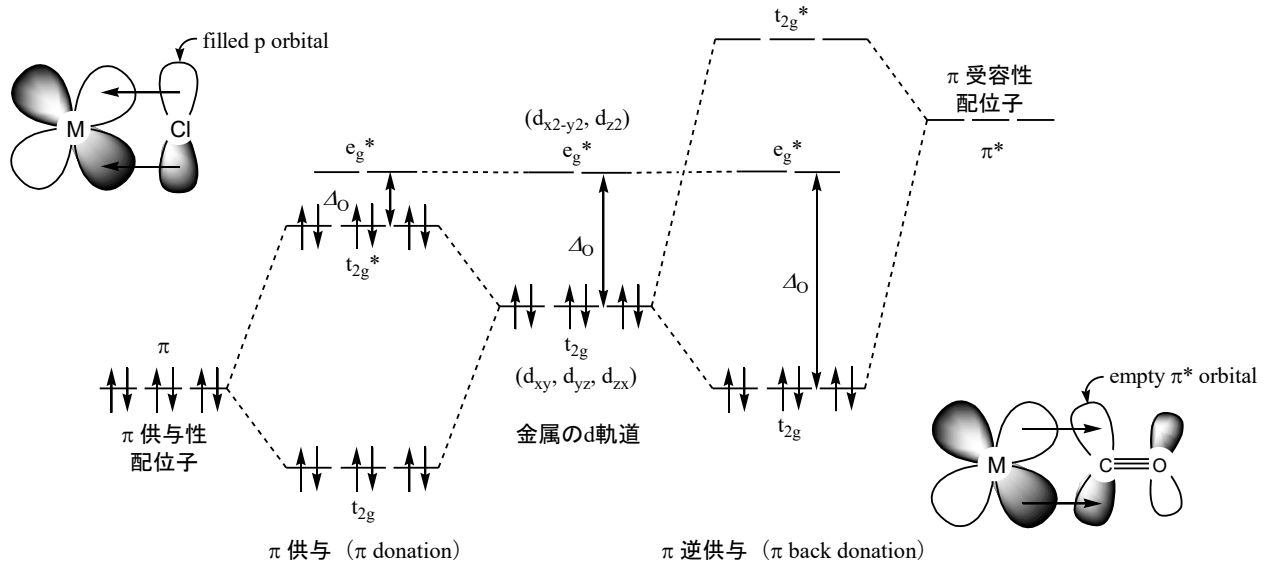
配位結合に関係する分子軌道を構築するために、 nd 金属の原子軌道から $nd, (n+1)s, (n+1)p$ 軌道を選ぶ。次に、これらの金属原子軌道の対称性に合うように、配位子の原子価軌道を用いて線形結合をつくり上げる (対称適合線形結合: symmetry-adapted linear combination, SALC)。

6 配位八面体型錯体では、 σ 結合のみを考える場合、配位子の σ 結合に関与する軌道 6 つから、6 個の SALC をつくり出すことができる。下図のように、 a_{1g} の対称性をもつものが 1 つ、 t_{1u} の対称性をもつものが 3 つ、 e_g の対称性をもつものが 2 つ組み立てられる。

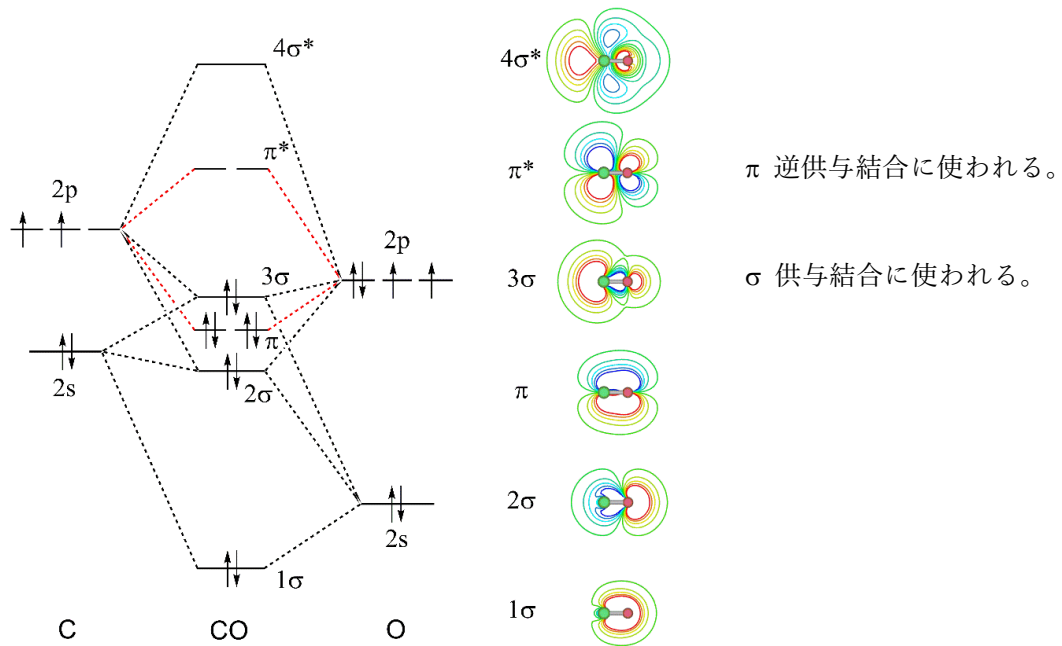


【 π 結合】

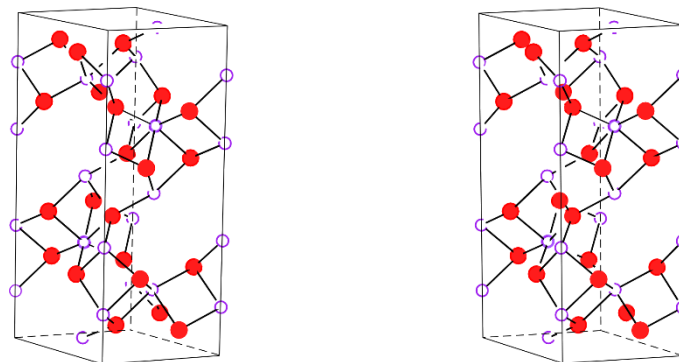
金属錯体中の配位子に、配位結合の軸に関して π 対称をもつ軌道がある場合には、金属の t_{2g} 軌道との間で π 分子軌道を形成する可能性がある。Cl⁻ や F⁻ は、 π 対称の満たされた p 軌道を持ち、金属 d 軌道に近接した π^* 軌道がないので、 π 供与性配位子 (π -donor ligand) となる。一方、CO やホスフィン (PR₃) のように、金属 d 軌道よりも低いエネルギーの π 軌道が占有され、金属 d 軌道よりも高いエネルギーの π^* 軌道が空である場合には、 π 受容性配位子 (π -acceptor ligand) となる。



参考：カルボニル配位子 (CO) の分子軌道



付録：コランダム（結晶構造）のステレオ図（組成： Al_2O_3 、●：酸素、○：アルミニウム）



【吸収スペクトル】

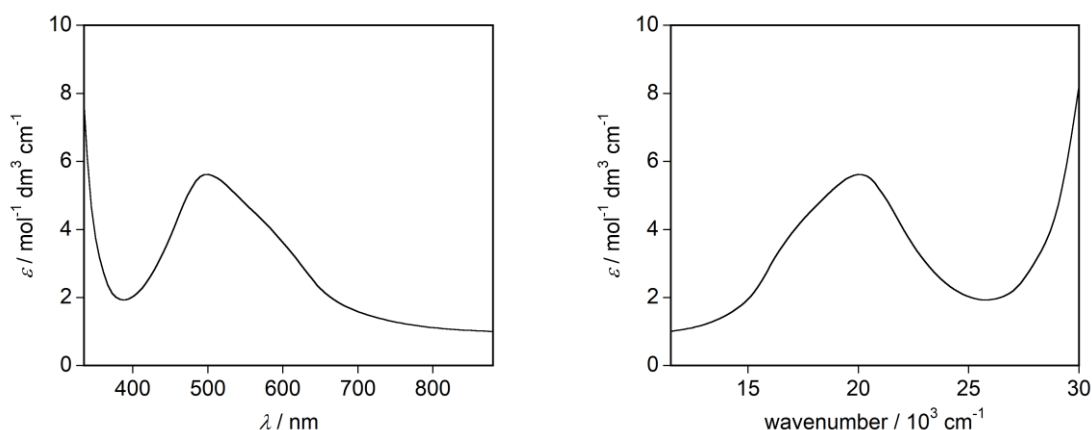
光 (電磁波) が物質を通過するとき、その物質に特有の波長領域が吸収される。物質を通過した光はその波長領域が弱められた特徴的なスペクトルを示す。白色光が物質を通過して可視部の特定の波長領域の光が吸収されると、その補色が物質の色として認識される (表 1)。吸収スペクトルの横軸は波長 λ (wavelength) あるいは波数 $\tilde{\nu}$ (wavenumber) で表されることが多い。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

表 1 光の波長と波数

電磁波		波長 [nm]	波数 [10 ³ cm ⁻¹]	物質の色
紫外		200 ~ 380	50.0 ~ 26.3	無色 ~
可視	紫	380 ~ 430	26.3 ~ 23.3	黄緑
	藍	430 ~ 460	23.3 ~ 21.7	黄
	青	460 ~ 500	21.7 ~ 20.0	橙 ~ 赤
	緑	500 ~ 570	20.0 ~ 17.5	赤 ~ 赤紫
	黄	570 ~ 590	17.5 ~ 16.9	紫 ~ 藍
	橙	590 ~ 610	16.9 ~ 16.4	青
近赤外		610 ~ 780	16.4 ~ 12.8	青 ~ 緑
		780 ~ 3000	12.8 ~ 3.33	~ 無色

図 1 には $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の紫色水溶液の吸収スペクトルが、波長あるいは波数を横軸として示されている。500 nm 付近の緑色の光を吸収していることが分かる。金属錯体の吸収スペクトルは可視領域に吸収帯を示すことが多く、金属錯体の構造や電子状態を考える上で大きな役割を果たしてきた。

図 1 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の水溶液の吸収スペクトル

【電子遷移】

分子または原子において、ある電子配置に基づく電子状態が、初期の状態から別の状態へ変化することを電子遷移 (electronic transition) という。電子遷移に基づく電子スペクトル (electronic spectrum) が観測されるが、そのうち吸収スペクトルでは、基底状態と励起状態のエネルギー差 ΔE に相当する波長の光を吸収して、エネルギー E_1 の基底状態からエネルギー E_2 の励起状態へと変化する (図 2)。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (h: \text{プランク定数、}\nu: \text{光の振動数、}c: \text{光速})$$

通常、金属錯体の吸収スペクトルは幅広い吸収帯として観測される。吸収帯の特徴を示すときは、その極大の波長 λ_{max} あるいは波数 $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ をモル吸光係数 ε_{max} とともに記述する。

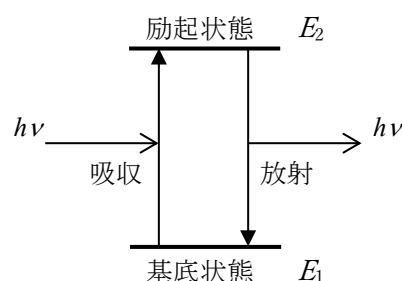


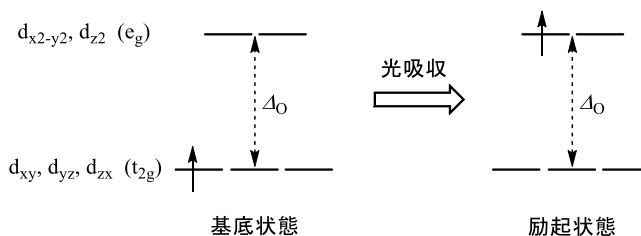
図 2 エネルギー準位間の遷移による電磁波の吸収・放射

【金属錯体の吸収スペクトル】

(1) 配位子場吸収帯 (ligand field absorption band, d-d 吸収帯)

ある d 軌道の電子が同一殻内の別の d 軌道に移るときに現れる吸収帯を、配位子場吸収帯または d-d 吸収帯と呼ぶ。この遷移は Laporté 禁制 (後述) であり、強度は弱い。配位子場吸収帯は、金属の種類と酸化状態、錯体の立体構造、配位子の種類などの影響を強く受ける。

$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の配位子場吸収 (図 1) による電子遷移を模式的に表すと右図のようになる。実際のスペクトルは 2 つの吸収帯からなるが、これは励起状態における Jahn-Teller 効果と関係している。



(2) 電荷移動吸収帯 (charge transfer absorption band)

配位子から金属への電子移動、あるいは金属から配位子への電子移動によって生じる吸収帯を電荷移動吸収帯と呼ぶ。配位子から金属への電荷移動を配位子-金属電荷移動 (LMCT, Ligand to Metal Charge Transfer)、逆に金属から配位子への電荷移動を金属-配位子電荷移動 (MLCT, Metal to Ligand Charge Transfer) という。LMCT の例としては MnO_4^- の濃い紫色、MLCT の例としては $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-phenanthroline) の濃い赤色がある。

(3) その他、配位子の吸収帯、対(たい)イオン (counter ion) の吸収帯、錯陽イオンと陰イオンの会合により現れる会合吸収帯 (association absorption band) などがある。

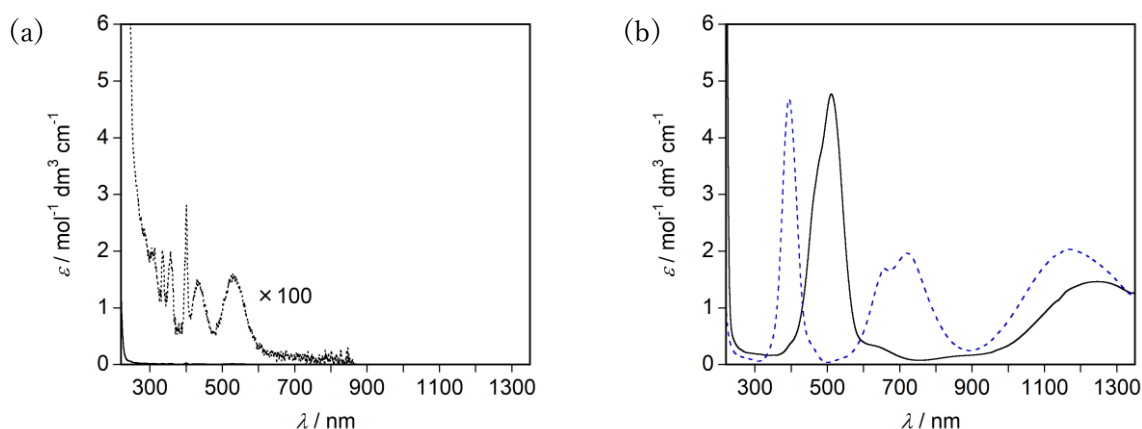
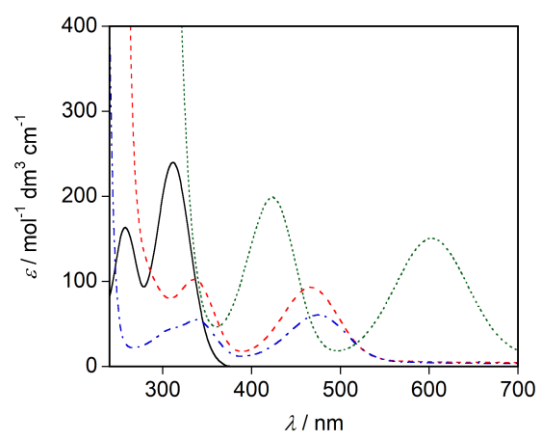


図 3 (a) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、および(b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (——)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (-----) の水溶液の吸収スペクトル。水溶液中ではアクア錯体として存在する。

図 4 コバルト(III)錯体の水溶液の吸収スペクトル

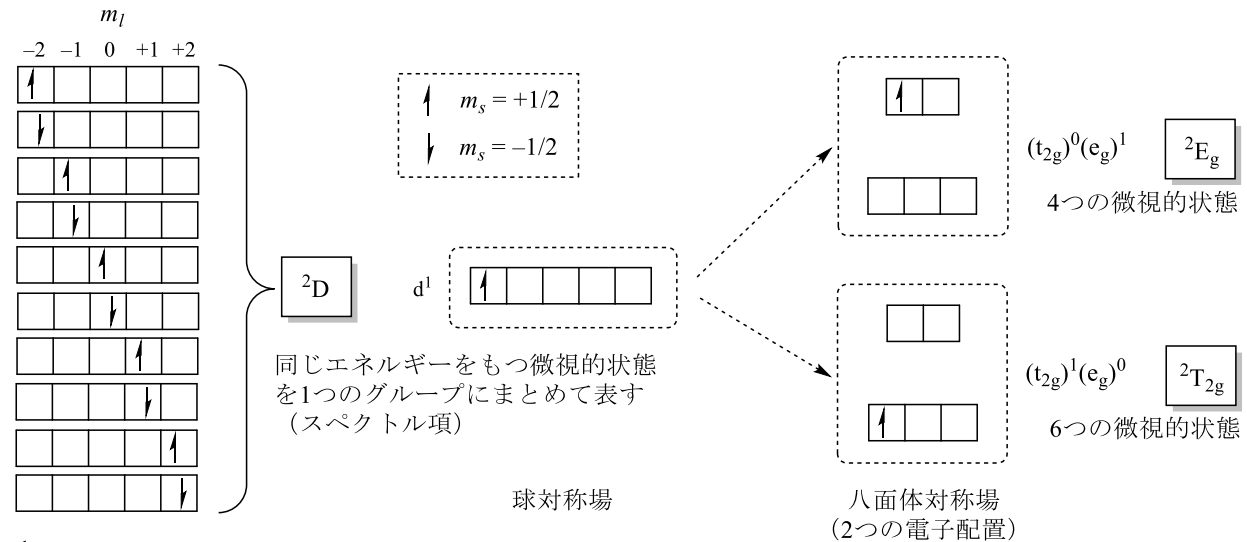
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (——)
 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$ (---)
 (en = ethene-1,2-diamine)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (-.-.-)
 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]$ (.....)
 (ox = oxalate(2-))



【金属錯体のエネルギー準位図】

通常、1つの電子配置に対して複数の微視的状态 (microstate) が考えられる。 d^1 配置の場合は10の微視的状态をとることができるが、電子間の相互作用がないので、それらは同じエネルギーをもつ。同じエネルギーをもつ微視的状态を1つにまとめたものをスペクトル項または項 (term) と呼び、 d^1 配置の場合は 2D と表される。

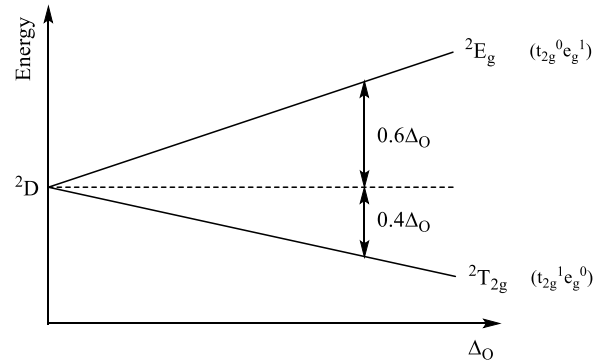
遷移金属イオンが八面体対称場や四面体対称場に置かれると d 軌道が分裂するが、それに対応して新たな電子配置が可能になる。例えば、 d^1 配置の金属イオンが八面体対称場に置かれると、 d 軌道は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂するので、 $t_{2g}^1 e_g^0$ あるいは $t_{2g}^0 e_g^1$ の電子配置が可能である (図5)。



d^1 電子配置から10の微視的状态が生じる

図5 球対称場および八面体対称場における d^1 配置のエネルギー準位図

八面体対称場での d 軌道分裂に対応してスペクトル項が分裂する様子を模式的に表すと右図のようになる。 2D は $^2T_{2g}$ (基底項) と 2E_g (励起項) に分裂し、そのエネルギー差は配位子場が強くなるにつれて大きくなる。図1に示した $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ の配位子場吸収帯は $^2T_{2g}$ から 2E_g への遷移 ($^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$) に帰属される。



次に d^6 配置の金属イオンについて考える。この場合、

$${}_{10}C_6 = \frac{10!}{6!(10-6)!} = 210$$

であるから、210通りもの微視的状态が可能である。多電子系では電子間反発や角運動量の相互作用により、エネルギーが異なる状態が生じる。 d^6 配置の場合、基底項は 5D となる。弱配位子場の場合は、 5D が $^2T_{2g}$ (基

210の微視的状态を生じるが、それらのうち25が基底項を形成する。

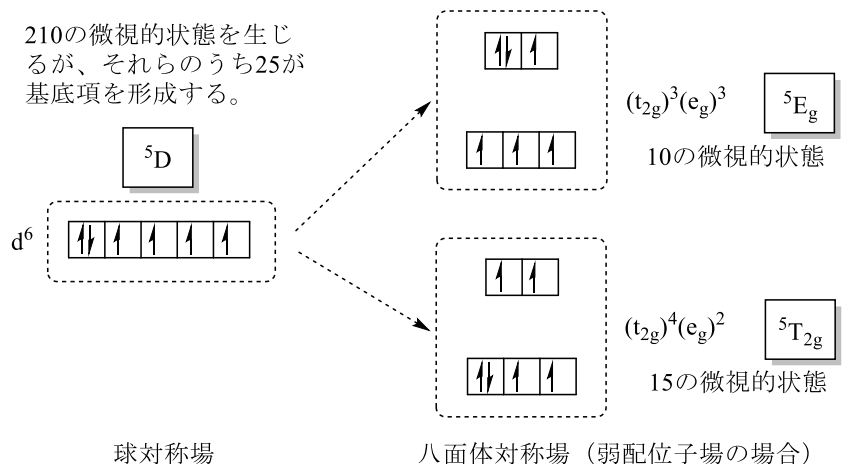


図6 d^6 配置の八面体型錯体(高スピン)のエネルギー準位

底項)と 2E_g (励起項)に分裂する(図6)。

図4にスペクトルを示したコバルト(III)錯体は強配位子場であり、低スピン錯体である。強配位子場の極限においては、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー差が十分に大きく、基底状態の電子配置は $(t_{2g})^6(e_g)^0$ 、最もエネルギーが低い励起状態の電子配置は $(t_{2g})^5(e_g)^1$ と考えられる。八面体対称場では励起状態が4つの準位に分裂する(図7)。可能な配位子場遷移はエネルギーの低い方から順に $({}^3T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g})$ 、 $({}^3T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g})$ 、 $({}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g})$ 、 $({}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g})$ となる。

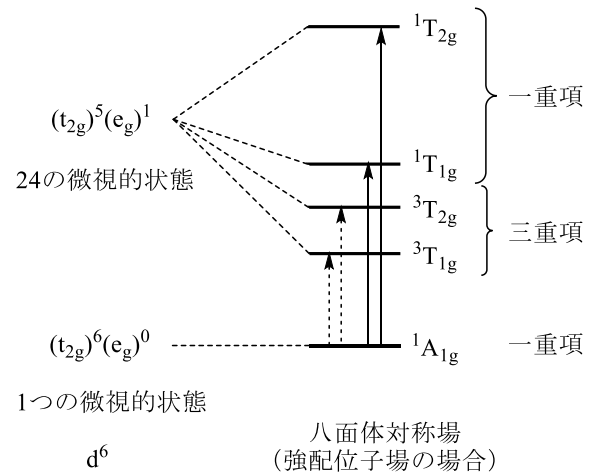


図7 コバルト(III)錯体のエネルギー準位

【電子遷移の強度と選択律】

(1) スピン選択律 (spin selection rule)

電子スピンの相対的な配向が変化する遷移、すなわち多重度の変化を伴う電子遷移は原則として許されない。例えば一重項 ($S=0$) から三重項 ($S=1$) への遷移はスピン禁制である。

スピン許容遷移 (spin-allowed transition) は $\Delta S = 0$

スピナー軌道相互作用によりスピン選択律が緩和され、 $\Delta S \neq 0$ のスピン禁制遷移 (spin-forbidden transition) が観測される場合があるが、その強度はかなり小さい。高スピン d^5 錯体である $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の水溶液が極めて淡い色であることを思い出そう。

(2) ラポルテ選択律 (Laporte selection rule)

電気双極子モーメント演算子 ($\hat{\mu}_e$) は奇のパリティをもつため、電子遷移の前後では電子系のパリティが変化する。偶関数と偶関数、奇関数と奇関数の間の遷移は、遷移の起こり易さを表す遷移双極子モーメント $M = \int \Psi_f^* \hat{\mu}_e \Psi_i d\tau$ がゼロとなり、ラポルテ禁制である。

配位子場遷移 (d-d 遷移) は $\Delta l = 0$ なのでラポルテ禁制

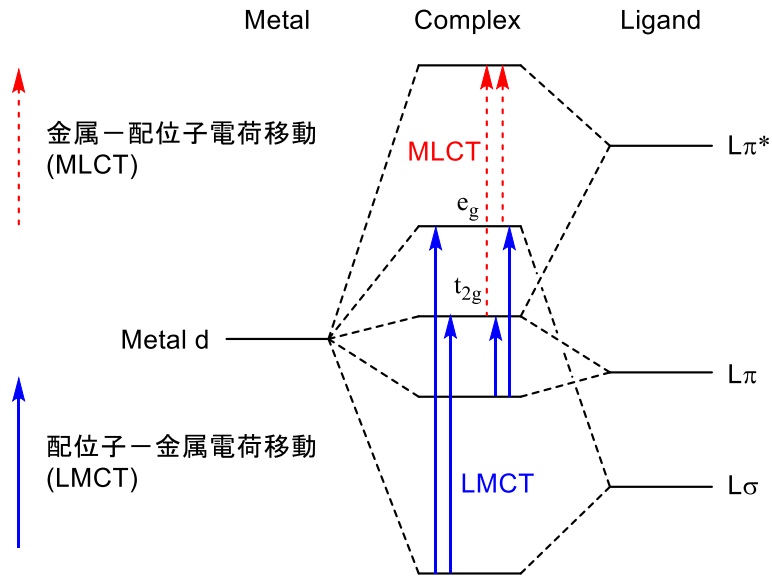
四面体型錯体では d 軌道と p 軌道が混ざり合った波動関数となるので、ラポルテ禁制が部分的にとかれる。塩化コバルトの水溶液では $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ が淡いピンク色を示すのに対して、塩化コバルトをエタノールやアセトンに溶かすと $[\text{CoCl}_2(\text{溶媒分子})_2]$ が生成して濃い青色を示すことを思い出そう。八面体型錯体でも対称性が低下すると配位子場遷移の強度が少し大きくなる。

図4の吸収スペクトルでは、いずれのコバルト(III)錯体も2つの吸収帯を示している。これらはスピン許容遷移であり、エネルギーの低い方から $({}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g})$ と $({}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g})$ に帰属される。

【錯体の発光現象】

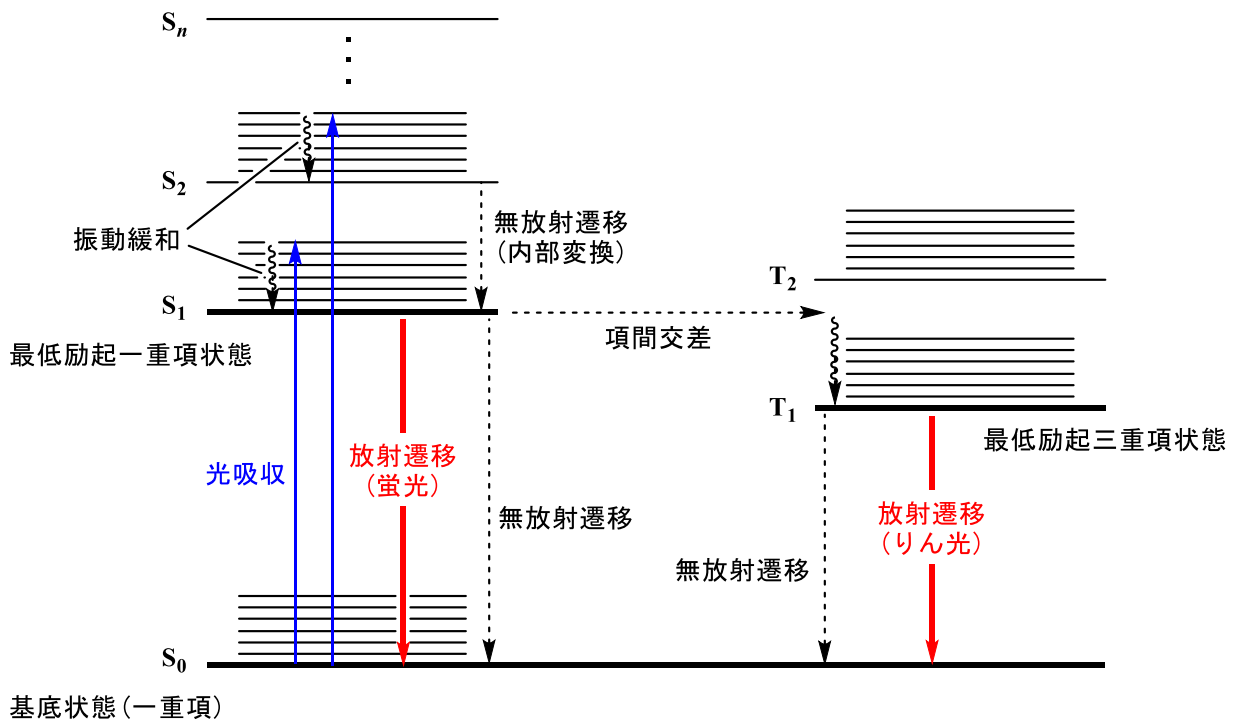
物質が光を吸収して励起状態に遷移した後、基底状態に戻るときに光を放出する現象をルミネセンス (luminescence) と呼ぶ。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ をはじめとして、金属錯体にもルミネセンスを示すものがある。基底状態と同じ多重度の励起状態からの放射遷移による発光を蛍光 (fluorescence)、基底状態と異なる多重度の励起状態からの放射遷移による発光をりん光 (phosphorescence) と呼ぶ。りん光では、ある励起状態から多重度の異なる励起状態への無放射遷移 (項間交差) の過程が含まれる。

【八面体錯体における電荷移動遷移】



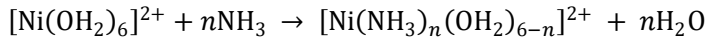
【光物理過程 (Jablonski 図)】

励起一重項状態

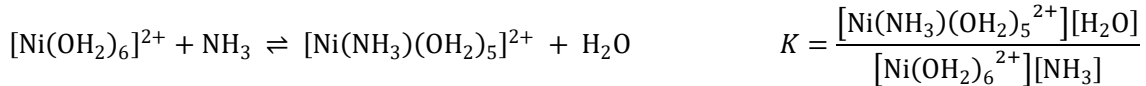


【錯体形成反応】

水溶液中のアクア錯体は、金属イオンに配位した水分子が他の配位子で置換されることによって新たな錯体を形成する。例えば $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ はアンモニアと反応してアンミン錯体を形成する。



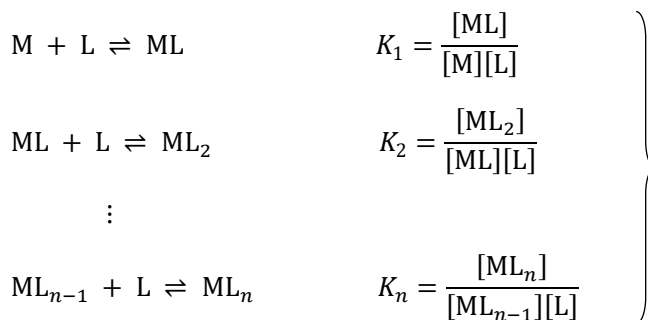
$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ のすべてのアクア配位子がアンモニア分子で置換されて $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ が生成するには、少なくとも 6 段階の反応が必要になる。例えば 1 段階目の反応およびその平衡定数 K は次のようになる。



溶媒である水の濃度は変化しないとして、錯体の生成定数 K_f を次のように表す。

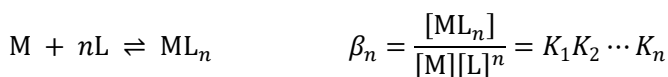
$$K_f = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)_5]^{2+}}{[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}[\text{NH}_3]}$$

n 段階目までの反応を一般的な形で書くと次のようになる。



各段階の生成定数を逐次生成定数 (stepwise formation constant) または逐次安定度定数 (stepwise stability constant) という。

全反応については次のようになる。



β_n を全生成定数 (overall formation constant) または全安定度定数 (overall stability constant) という。

なお、活量 a の代わりに濃度 $[\]$ を用いて表している。

平衡定数 K の大きさは、その反応の標準生成ギブスエネルギー ΔG° と次のような関係にある。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

また、逐次生成定数 K_n の一般的な傾向は次のようになる。

$$K_1 > K_2 > \cdots > K_n$$

これは、反応が進むにつれて金属上の置換可能な場所 (アクア配位子) が減少することに対応する。

逆反応についてみると、脱離可能な配位子 (アンミン配位子) の数が増える。表 1 の括弧内に示した

K_n/K_{n-1} は、 n 段階目の反応の ΔG_n° と $n-1$ 段階目の反応の ΔG_{n-1}° の差に関する指標となる。 Co^{2+} または Ni^{2+} の錯体について K_n/K_{n-1} を

表 1 $[\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{2+}$ の生成定数 (カッコ内は K_n/K_{n-1})

M^{2+}	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
Co^{2+}	2.05	1.57 (0.33)	0.99 (0.26)	0.70 (0.51)	0.12 (0.26)	-0.68 (0.16)
Ni^{2+}	2.75	2.20 (0.28)	1.69 (0.31)	1.15 (0.29)	0.71 (0.36)	-0.01 (0.19)
Cu^{2+}	4.15	3.50 (0.22)	2.89 (0.25)	2.13 (0.17)	-0.52 (0.0022)	

比較すると、反応の進行に伴う変化は小さく、統計的に予測される値に近いことが分かる。

逐次安定度定数が一般的な傾向から大きくずれているときは、その要因を考える必要がある。表1のアンミン銅(II)錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{OH}_2)_{6-n}]^{2+}$ の生成定数を見ると、 K_5 が K_4 に比べて非常に小さくなっており、テトラアンミン銅(II)錯体が安定であることが分かる。2,2'-ビピリジン (bpy) をもつ鉄(II)錯体の生成定数 (表2) を見ると、トリス(ビピリジン)錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ がビス(ビピリジン)錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ よりも著しく安定であることが分かる。これは電子配置が高スピンの $(t_{2g})^4(e_g)^2$ から低スピンの $(t_{2g})^6(e_g)^0$ へと変化したことによるものである。

表2 $[\text{Fe}(\text{bpy})_n(\text{OH}_2)_{6-2n}]^{2+}$ の生成定数

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
4.2	3.7	9.3

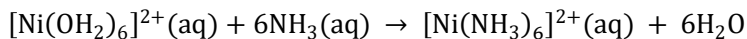
【キレート効果】

二座配位子であるエタン-1,2-ジアミン (en) とアクア錯体の反応を考えてみよう。1つの en が配位してキレートを形成した錯体の生成定数 K_1 を、アンミン錯体の $\beta_2 (= K_1 K_2)$ と比較すると、 K_1 の方が大きいことが分かる (表1からアンミン錯体の $\log \beta_2$ を計算して表3の $\log K_1$ と比較してみよ)。キレート配位子により類似の単座配位子よりも生成定数が増加することをキレート効果 (chelate effect) という。

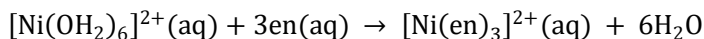
表3 $[\text{M}(\text{en})_n(\text{OH}_2)_{6-2n}]^{2+}$ の生成定数

M^{2+}	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
Co^{2+}	5.89	4.83	3.10
Ni^{2+}	7.52	6.28	4.26
Cu^{2+}	10.72	9.31	-1.0

1つ目の“ NH_3 ”もしくは“en の一方の N”が H_2O と置換する場合、エントロピーの変化は同等とみなすことができる。しかし“2つ目の NH_3 ”もしくは“単座で配位した en のもう一方の N”が2つ目の H_2O と置換する場合は状況が異なる。en の場合は自由度の小さい (ぶら下がった) 配位子が配位して自由度の大きい H_2O が脱離するので、 NH_3 の場合よりもエントロピーが増大する。このようなエントロピー効果がキレート効果の要因の一つとなる ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$)。



$$\Delta H^\circ = -79 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = -92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -105 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S^\circ = 8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

また、キレートの閉環の速度定数が同濃度の単座配位子による置換速度定数よりも非常に大きいことが知られている。逆に開環の速度定数は単座配位子の解離速度定数よりも小さい。キレート環の幾何学的な安定性もキレート効果の大きな要因となる。ポルフィリンなどの大環状配位子は、配位に適した構造が前もって構成されていることによる効果が大きい。

【Irving-Williams 系列】

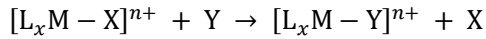
静電的な効果を考えると、金属イオンの電荷が大きく、イオン半径が小さいほど安定な錯体が生成すると予想される。第一遷移金属元素の2価イオンについては、同一の配位子に対する生成定数が次のように変化することが知られている。これは Irving-Williams 系列と呼ばれる。

$$\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$$

全体的にみるとイオン半径が小さくなるほど安定性が大きくなっている。静電的な効果に配位子場安定化エネルギーの効果が加わり、この傾向が出来上がっている。 Cu^{2+} の安定性が特に高いのは、Jahn-Teller 効果に起因すると考えられる。

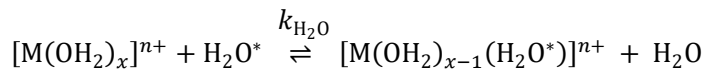
【配位子置換反応】

金属イオン M^{n+} (ルイス酸) と結合している配位子 X (ルイス塩基) が他のルイス塩基 Y と置き換わる反応を配位子置換反応 (ligand substitution reaction) という。



【置換活性と置換不活性】

金属イオンは水溶液中でアクア錯体として存在し、アクア配位子は溶媒である水分子と置換反応を起こす。これは配位水分子の交換反応とも呼ばれる。



このような交換反応の速度定数 k_{H_2O} は様々なアクア錯体について報告されている (図 1、表 1) (表 1 の空欄を埋めてみよ)。

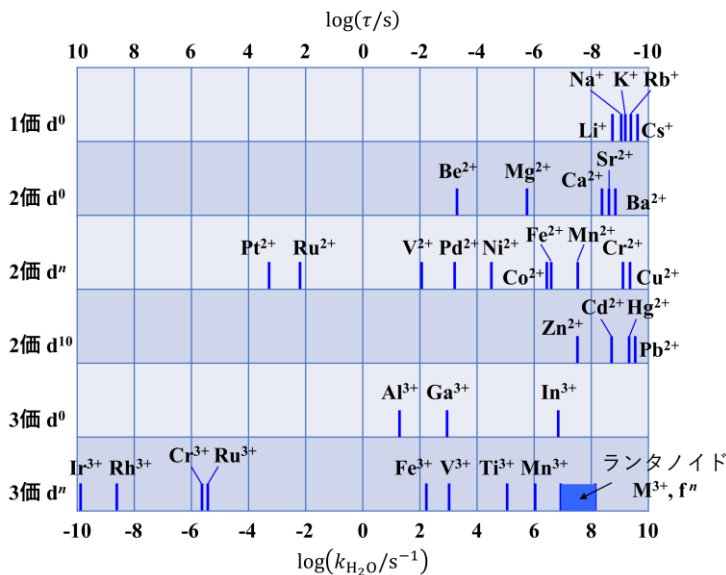


図 1 アクア錯体の配位水分子の交換速度の比較 (25 °C)

表 1 配位水分子の交換速度定数

錯イオン	電子配置	k_{H_2O}/s^{-1}
$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$> 10^8$
$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$		2×10^7
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$		4×10^6
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$		3×10^6
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$		3×10^4
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$		4×10^9
$[Pd(OH_2)_4]^{2+}$	d^8	6×10^2
$[Pt(OH_2)_4]^{2+}$	d^8	4×10^{-4}
$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$		2×10^{-6}
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$		2×10^2
$[Ir(OH_2)_6]^{3+}$		1×10^{-10}
$[Cr(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$		5×10^{-5}
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$		6×10^{-6}

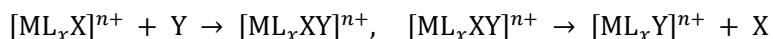
配位子置換反応の速度は、活性化エネルギーの大きさに依存する (図 2a,b)。錯体中の配位子が他の配位子によって速やかに置換される錯体を反応活性錯体 (labile complex) と呼ぶ (H. Taube による定義では 25 °C で 1 分以内に完結するもの)。また、反応が遅い錯体を反応不活性錯体 (inert complex, nonlabile complex) と呼ぶ。単座配位子からなる金属錯体を比較する場合、反応活性に関する大まかな規則は次のようになる。

- 大きな配位子場安定化エネルギー (LFSE) をもつ d ブロックの金属錯体は反応不活性である。
- 小さい金属イオンは金属と配位子の結合が強くなり、また、立体的にも反応不活性になる。
- s ブロックの金属錯体は、小さい Be^{2+} , Mg^{2+} を除いて非常に反応活性である。
- d^{10} 金属イオンの錯体は反応活性である。
- 3d 系列の M^{II} 錯体は一般的に反応活性であり、 M^{III} 錯体はより反応不活性である。
- t_{2g} 軌道に空軌道がなく、 e_g 軌道に電子が入っていない錯体は反応不活性である。
- d ブロックの金属錯体は、3d、4d、5d 系列の順に反応不活性になっていく。

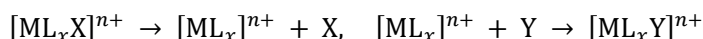
【反応機構の分類】

反応物質の濃度と反応速度の関係を調べることで、反応速度式や反応速度定数が明らかになる。化学反応が複数の素反応（elementary reaction）からなる場合、最も遅い素反応の過程が全反応の律速段階（rate-determining step）となる。また、中間体の有無や、形成される中間体の構造により、反応機構（reaction mechanism）を分類することができる。

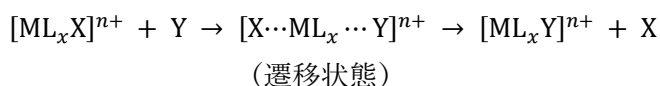
(1) 会合機構（associative mechanism, A 機構）では、入ってくる配位子（進入基（entering group））が配位して、もとの錯体よりも配位数が 1 つ増えた中間体が形成される（図 2a）。



(2) 解離機構（dissociative mechanism, D 機構）では、置換される配位子（脱離基（leaving group））が先に外れて、もとの錯体よりも配位数が 1 つ減った中間体が形成される（図 2a）。



(3) 交替機構（interchange mechanism, I 機構）は 1 段階で反応が進行し、中間体は検出されない。進入基の配位と脱離基の脱離がほぼ同時に起こる（図 2c）。



また、どの素過程が律速段階であるかによって、反応機構をさらに分類することができる。例えば会合機構において、図 2d のような反応エネルギー図となる場合は、結合が形成する過程が律速段階であるが、図 2e のようになる場合は結合が開裂する過程が律速段階である。解離機構や交替機構（図 2c と図 2f）においても 2 種類の機構が考えられる。

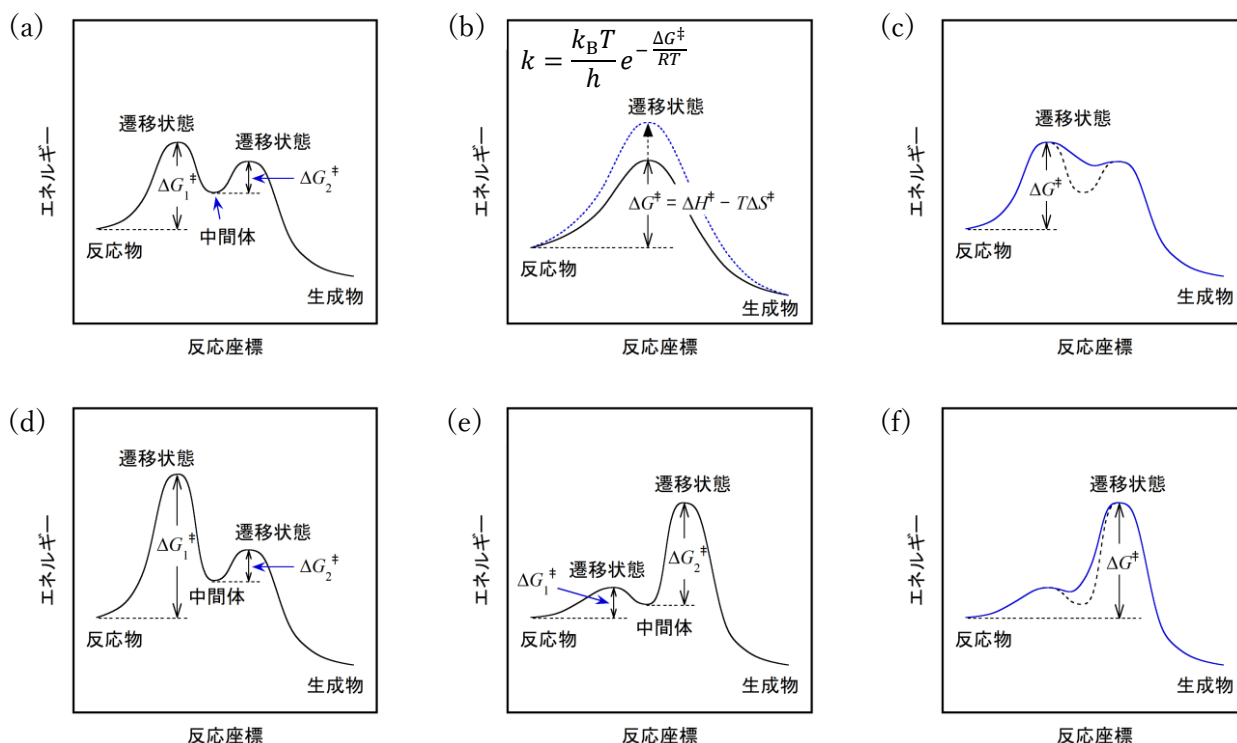


図 2 (a) 中間体の生成を経る典型的な反応（会合機構、解離機構）。

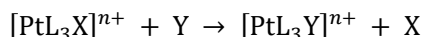
(b) 活性化エネルギーが高い場合は、低い場合よりも反応不活性となる。

(c) 中間体を経ず、一段階で反応が進行する場合（交替機構）。

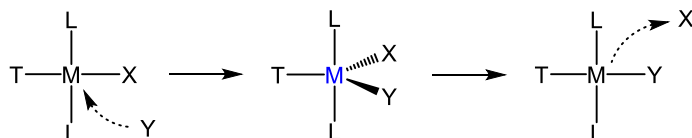
(d) 第一段階が律速段階。(e) 第二段階が律速段階。(f) 結合の開裂が律速となる交替機構。

【平面四角形錯体の配位子置換反応】

d⁸ 電子配置をもつ錯体には平面四角形構造をとるものが多くみられ、その中でも白金(II)錯体の配位子置換反応が広く研究されてきた。



平面四角形錯体は進入基 (Y) の配位が容易であり、実際に会合機構 (A) や会合的交替機構 (I_a) で進むと考えられるものが多い。平面四角形錯体の置換反応は元の立体配置を保持することが多いことから、三方両錐型 (5 配位) の遷移状態あるいは中間体を経由すると考えられている。



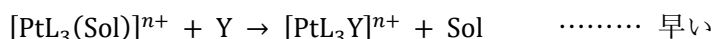
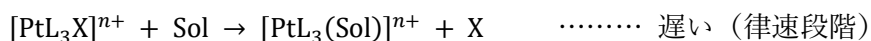
反応速度式は次のようになり、2 つの反応経路がある場合が多い。

$$\text{速度} = -\frac{d[\text{PtL}_3\text{X}]}{dt} = k_1[\text{PtL}_3\text{X}] + k_2[\text{PtL}_3\text{X}][\text{Y}] = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{PtL}_3\text{X}]$$

[Y] ≫ [PtL₃X] の条件では、[Y] は近似的に一定となるので、擬一次反応とみなせる。

$$\text{速度} = k_{\text{obs}}[\text{PtL}_3\text{X}] \quad k_{\text{obs}} = k_1 + k_2[\text{Y}]$$

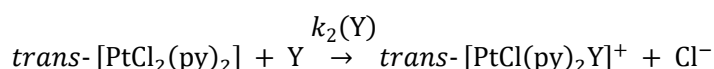
第一項 (速度定数: k_1) は錯体について一次である。これは溶媒 (Sol) が関与する擬一次反応による。



第二項 (速度定数: k_2) は錯体と進入基のそれぞれについて一次、全体では二次となっている。二次反応の速度定数に影響を及ぼす因子を次に示す。

(a) 進入基の求核性

白金(II)錯体 *trans*-[PtCl₂(py)₂] の置換反応について、進入基 Y と反応速度の関係が調べられた。



Y がメタノールのときの反応を基準として ($k_2(\text{CH}_3\text{OH}) = k_2^\circ$)、進入基を変えたときの反応性を、次の求核性パラメーターで表す。

$$n_{\text{Pt}}(\text{Y}) = \log \frac{k_2(\text{Y})}{k_2^\circ}$$

表 2 に示すように、反応速度定数が進入基によって大きく変化することが分かる。一般的な錯体 [PtL₃X]ⁿ⁺ について求核性パラメーターを求め、*trans*-[PtCl₂(py)₂] の求核性パラメーターを用いて表すと次のようになる。

$$S_{n_{\text{Pt}}}(\text{Y}) = \log \frac{k_2(\text{Y})}{k_2^\circ}$$

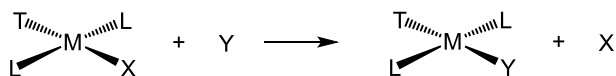
表 2 求核性パラメーターと求核性識別因子

求核試薬	n_{Pt}	白金錯体	S
CH ₃ OH	0	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (PEt ₃) ₂]	1.43
Cl ⁻	3.04	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (AsEt ₃) ₂]	1.25
NH ₃	3.07	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (py) ₂]	1.00
py	3.19	[PtCl ₂ (en)]	0.64
C ₆ H ₅ SH	4.15	[PtBr(dien)] ⁺	0.75
Br ⁻	4.18	[PtCl(dien)] ⁺	0.65
I ⁻	5.42	[Pt(dien)(OH ₂)] ²⁺	0.44
CN ⁻	7.14		
PPh ₃	8.93		

新たに導入したパラメーター S は求核性識別因子とよばれ、求核性パラメーターに対する反応速度の敏感さを表す。

(b) トランス効果 (trans effect)

平面四角形錯体において、脱離基 (X) のトランス位にある配位子 (T) が、配位子置換反応の速度に影響を与える現象をトランス効果という。



トランス効果は、「トランス影響」と「遷移状態効果」の2つの要因を含んでいる。

- ・トランス影響 (trans influence) : 基底状態の錯体において、ある配位子がトランス位にある配位子と金属の結合を弱める度合いのこと。例えば配位子が強い σ 供与性であれば、トランス位にある配位子と金属の結合が弱くなる。

- ・遷移状態効果 : 進入基 (Y) による中心金属の電子密度の増加分を (π 受容性) 配位子が受容し、5 配位の遷移状態を安定化する (右図)。

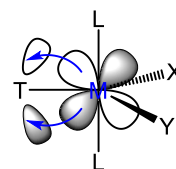
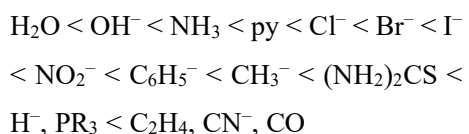
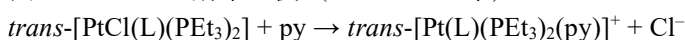


表 3 にトランス効果の例を示す。トランス位の置換反応を活性化するおよその順序は次のようになる。

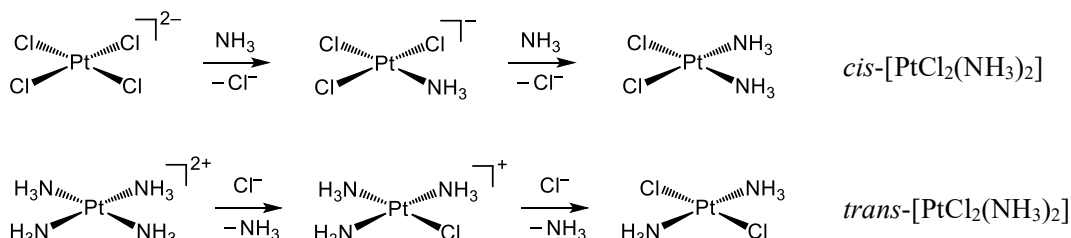


σ 供与性の強い配位子や π 受容性の強い配位子のトランス効果が大きいことが分かる。トランス効果を利用すると、錯体を選択的に合成することができる。

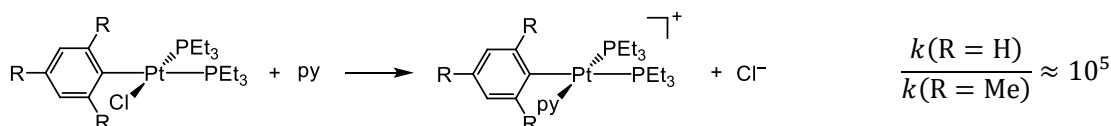
表 3 トランス効果の例 (エタノール中) :



L	k_1/s^{-1}	$k_2/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$
Cl^-	1.0×10^{-6}	4.0×10^{-4}	25
C_6H_5^-	3.3×10^{-5}	1.6×10^{-2}	25
CH_3^-	1.7×10^{-4}	6.7×10^{-2}	25
H^-	1.8×10^{-2}	4.2	0
PEt_3 (<i>cis</i> -[PtCl ₂ (PEt ₃) ₂])	1.7×10^{-2}	3.8	0

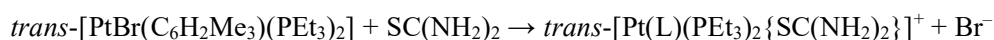


(c) 立体効果 : *cis*-[Pt(C₆H₂R₃)Cl(PEt₃)₂] とピリジン (py) の反応では、金属周りが立体的に込み合うことで反応速度が著しく減少する。



trans-[Pt(C₆H₂R₃)Cl(PEt₃)₂] では $\frac{k(\text{R}=\text{H})}{k(\text{R}=\text{Me})} \approx 30$ であり、立体的な効果は小さい。

類似錯体 *trans*-[PtBr(C₆H₂Me₃)(PEt₃)₂] の置換反応の活性化パラメーターは次のようになる。活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ と活性化体積 $\Delta V^\ddagger$ が負になっており、律速段階が会合性であることが分かる。



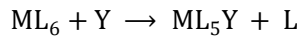
$$k_1 : \Delta H^\ddagger = 71 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \Delta V^\ddagger = -17.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$k_2 : \Delta H^\ddagger = 43 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \Delta V^\ddagger = -11.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

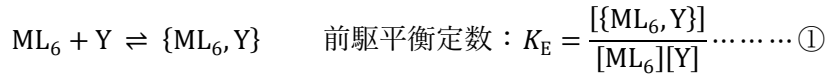
【八面体錯体の配位子置換反応】

(a) 反応速度式の解釈

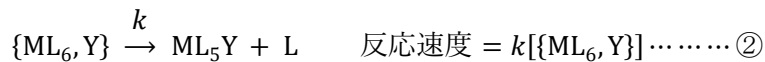
八面体錯体の配位子置換反応は様々な機構で進行する。アクア錯体と配位子の置換反応について広く研究されたものとしてアイゲン・ウィルキンス機構 (Eigen-Wilkins mechanism) がある。



反応の第一段階では、 ML_6 と進入基 Y が遭遇して外圏錯体 (比較的安定なイオン対, $\{\text{ML}_6, \text{Y}\}$ で表す) を形成する。



第二段階は律速段階であり、配位子 L と進入基 Y が置き換わり、生成物が生じる。



6 個の L をもつ錯体の全濃度は $[\text{M}]_{\text{total}} = [\{\text{ML}_6, \text{Y}\}] + [\text{ML}_6]$ と表せるので、①と②より、反応速度式は次のようになる (導いてみよ)。

$$\text{反応速度} = \frac{kK_E[\text{M}]_{\text{total}}[\text{Y}]}{1 + K_E[\text{Y}]}$$

進入基の濃度が非常に低いときは ($K_E[\text{Y}] \ll 1$)、

$$\text{反応速度} = kK_E[\text{M}]_{\text{total}}[\text{Y}] = k_{\text{obs}}[\text{M}]_{\text{total}}[\text{Y}], \quad k_{\text{obs}} = kK_E$$

となり、反応速度は錯体と進入基に依存する。進入基の濃度が非常に高いときは ($K_E[\text{Y}] \gg 1$)、

$$\text{反応速度} = k[\text{M}]_{\text{total}}, \quad k_{\text{obs}} = k$$

となり、反応速度は進入基に依存しない。

表 4 のニッケル錯体の例を見ると、速度定数 k は進入基の求核性にはあまり左右されないことが分かる。この反応は解離的交替機構 (I_d) で進むと考えられている。

表 4 水溶液中、25 °C における $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と配位子の反応に対する速度定数 (k_{obs})

配位子	$k_{\text{obs}} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$K_E^{\text{a})} / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$k = (k_{\text{obs}}/K_E) / \text{s}^{-1} \text{ b)}$
CH_3CO_2^-	1×10^5	3	3×10^4
F^-	8×10^3	1	8×10^3
H_2O			$3 \times 10^4 \text{ c)}$
py	4×10^3	0.15	3×10^4
NH_3	5×10^3	0.15	3×10^4
SCN^-	6×10^3	1	6×10^3

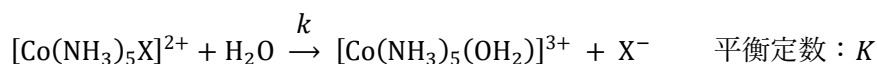
a) 次のフオス・アイゲン式より求めた値。 a は電荷 z_1, z_2 のイオン間の距離。

$$K_E = \frac{4}{3} \pi a^3 N_A e^{-\frac{V}{k_B T}}, \quad V = \frac{z_1 z_2 e^2}{4 \pi \epsilon a}$$

b) $K_E[\text{Y}] \ll 1$ の場合、 $k_{\text{obs}} = kK_E$ となる。

c) 進入基が溶媒分子の場合、 $K_E[\text{Y}] \gg 1$ であり、 $k_{\text{obs}} = k$ となる。

解離的交替機構 (I_d) では、活性化エネルギーは主に脱離基 X と金属の結合の開裂に使われる。次の反応について、脱離基 X^- を変化させたときの速度定数と平衡定数の関係を図 3 に示す。



反応の速度定数と平衡定数の間には次式の関係がある。

$$\ln k = \ln K + c$$

ここで、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

を考えると、次のような自由エネルギー直線関係 (linear free energy relationship, LFER) が得られる。

$$\Delta G^\ddagger = p\Delta G^\circ + q$$

p と q は定数で、p は 1 に近い値となる。このことは、この反応の遷移状態は生成物に類似しており、脱離基の違いが ΔG と $\Delta G^\ddagger$ に対して同じ効果をもたらすことを示している (図 4)。

表 5 *cis*- および *trans*-[CoA(en)₂X]⁺ のアクア化と異性化 (298 K)

<i>cis</i> -[CoA(en) ₂ X] ⁺ + H ₂ O → [CoA(en) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺ + X ⁻			<i>trans</i> -[CoA(en) ₂ X] ⁺ + H ₂ O → [CoA(en) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺ + X ⁻		
<i>cis</i>		生成物中の <i>cis</i> 体 (%)	<i>trans</i>		生成物中の <i>trans</i> 体 (%)
A	X ⁻		A	X ⁻	
OH ⁻	Cl ⁻	84	OH ⁻	Cl ⁻	30
Cl ⁻	Cl ⁻	75	Cl ⁻	Cl ⁻	74
NO ₂ ⁻	Cl ⁻	100	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	100
NCS ⁻	Cl ⁻	100	NCS ⁻	Cl ⁻	58

(b) 立体化学

八面体錯体の反応における立体化学は平面四角形錯体に比べて複雑である。ここではコバルト(III)錯体、*cis*-[CoA(en)₂X]⁺ および *trans*-[CoA(en)₂X]⁺ のアクア化反応について考える。表 5 より、アクア化反応の際に立体構造が保持される割合は、もともとの立体構造や配位子 A の影響が大きいことが分かる。

この反応は D 機構または I_d 機構で進むと考えられるが、5 配位の中間体または遷移状態の構造が立体異性化に関係する。図 5 に示すように、四方錐型の錯体を経由する場合は立体配置が保持されるが、三方両錐型の錯体を経由する場合は異性化が起こりうる。(ただし、5 配位錯体の寿命が短く、ベリー擬回転(Berry pseudorotation)のような再配置を起こさないことを仮定する。)

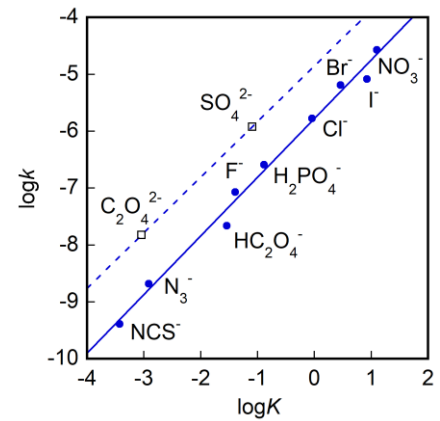


図 3 [Co(NH₃)₅X]²⁺ + H₂O → [Co(NH₃)₅(OH₂)]³⁺ + X⁻ における速度定数と平衡定数の関係

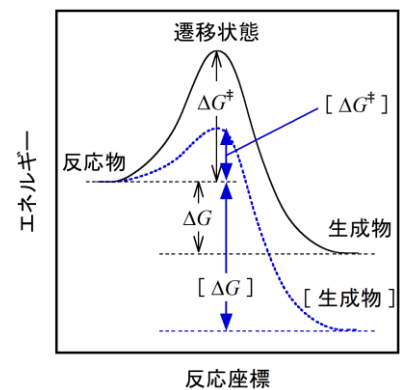


図 4 自由エネルギー直線関係を表す反応エネルギー図

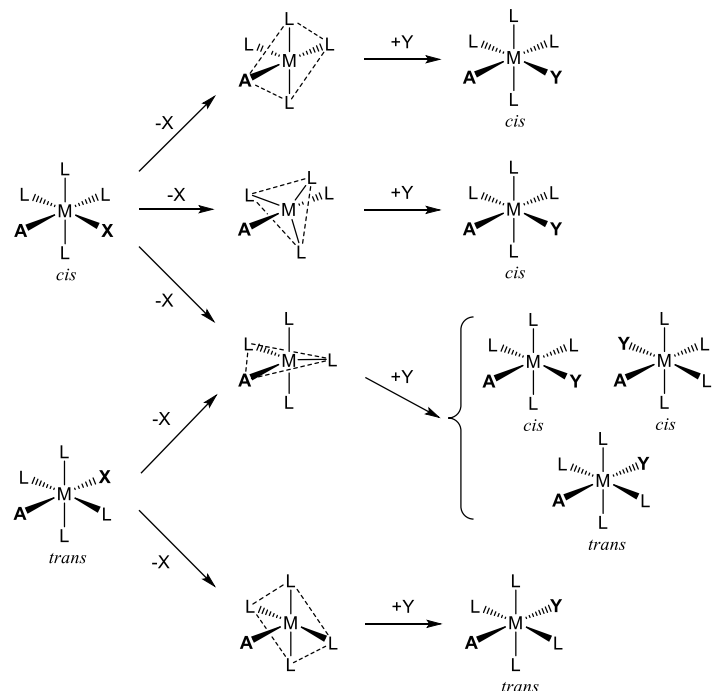
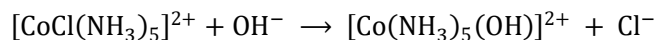


図 5 *cis*- および *trans*-[CoAL₄X]ⁿ⁺ の置換反応が 5 配位錯体を経由する場合に予想される立体構造変化

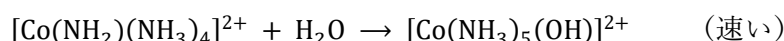
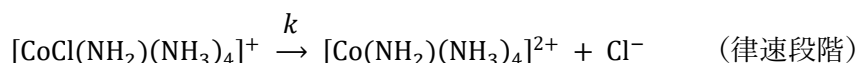
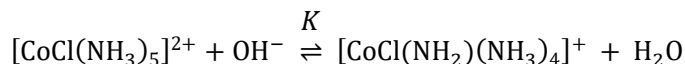
(c) 塩基による加水分解反応

次に示すコバルト(III)錯体の配位子置換反応は、速度式からは OH^- が求核攻撃する 2 分子反応のように思えるが、通常反応よりも著しく速いため、詳細に研究された。

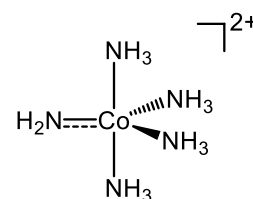


$$\text{反応速度} = k_{\text{obs}}[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}[\text{OH}^-]$$

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位体を使った実験により、進入基は OH^- ではなく H_2O であることが示唆されている。

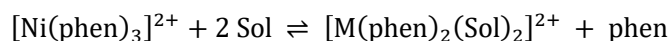


この反応では、アンミン配位子が脱プロトン化して NH_2^- 配位子となることで錯体の電荷が小さくなるため、陰イオン Cl^- の脱離が促進される。さらに、 NH_2^- 配位子は σ 供与性と π 供与性が強いいため、5 配位の間体（右図）へ向かう過程の遷移状態を安定化することで反応が促進される。



(d) 異性化とラセミ化

3つの二座キレート配位子をもつ八面体錯体 $[\text{M}(\text{L-L})_3]$ はキラルであるが、そのラセミ化には様々な機構がある。例えば 1,10-フェナントロリン (phen) を配位子とするニッケル(II)錯体 $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ では、phen が溶媒分子 (Sol) と置換する速度がラセミ化の速度と等しいことが知られている。



一方、オキサラト錯体 $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ などでは、ラセミ化の速度は配位子置換速度よりも速いため、分子内過程で進行すると考えられる。二座キレート配位子の 2つの配位結合のうち 1つが開裂して 5 配位錯体を形成すれば、三方両錐構造を経てラセミ化が進行する。また、結合は開裂せずに分子内のねじれによりラセミ化が起こる機構として、ベイラーねじれ機構 (Bailar twist mechanism) とレイ・ダットねじれ機構 (Ray-Dutt twist mechanism) がある (図 6)。

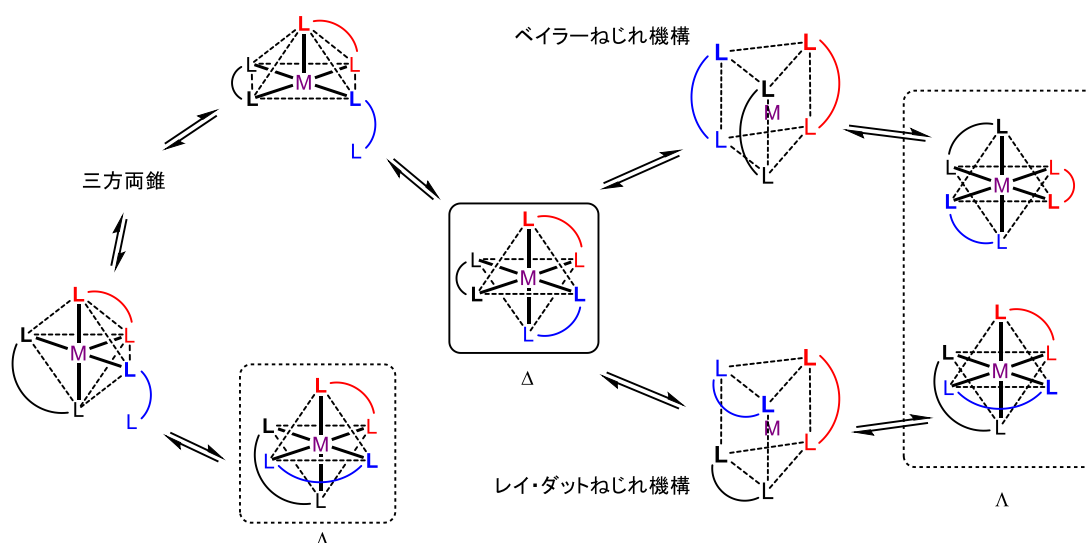
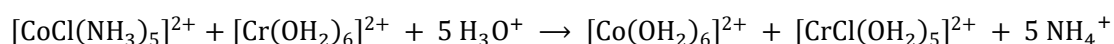


図 6 八面体錯体 $[\text{M}(\text{L-L})_3]$ のラセミ化の機構

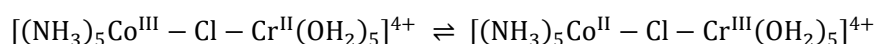
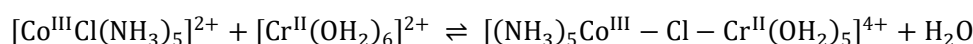
金属錯体の酸化還元反応 (oxidation-reduction reaction, redox reaction) には、2つの金属イオン間を直接電子が移動する反応や、酸素原子が移動する反応がある。電子移動を伴う反応は、Henry Taube によって内圏機構 (inner-sphere mechanism) と外圏機構 (outer-sphere mechanism) に分類された。内圏機構では架橋配位子を介して電子移動が起こるのに対して、外圏機構では架橋配位子は存在しない。

【内圏機構】

最初に報告された内圏型電子移動反応は $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ イオンによる $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の還元反応である。



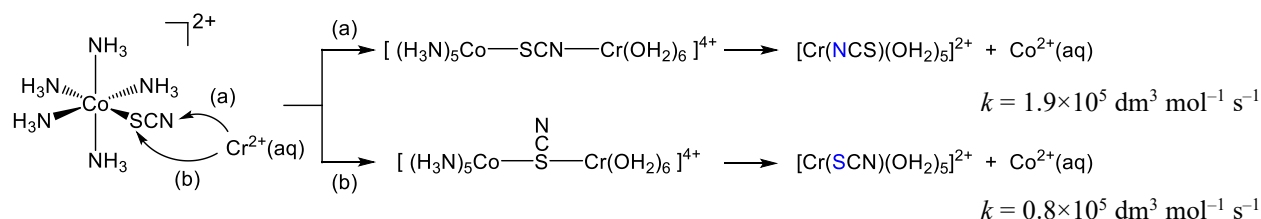
この反応式の中で Co^{III} 錯体 ($[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$) および Cr^{III} 錯体 ($[\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$) は反応不活性 (置換不活性) である。そこで次式のように、反応活性 (置換活性) 錯体である $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ が $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の Cl と結合して架橋錯体を形成した後、電子移動により Co^{II} と Cr^{III} になり、反応活性である Co^{II} と Cl の結合が開裂して反応生成物が生じたと考えられる。



上記の類似反応について、架橋構造を形成する配位子が異なる錯体 ($[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$) を用いて求めた速度定数を表 1 に示す。律速段階は電子移動過程である。ハロゲン化物イオンが架橋配位子の場合は、F, Cl, Br, I の順にコバルト錯体の安定度が小さくなり、その順に反応速度が増大している。X = H_2O の場合は反応が非常に遅いが、これは架橋構造を形成しにくいことと一致する。X = SCN^- (S 配位) の場合は、次に示すように $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ が S と N のどちらを攻撃するかによって生成物が異なる。

表 1 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ (酸化剤) と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (還元剤) の反応に対する二次反応速度定数 (298K)

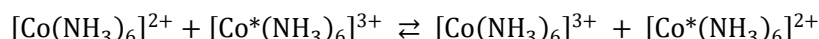
$[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$	架橋配位子	$k/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	F^-	2.5×10^5
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	Cl^-	6.0×10^5
$[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	Br^-	1.4×10^6
$[\text{CoI}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	I^-	3.0×10^6
$[\text{Co}(\text{N}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	N_3^-	3.0×10^5
$[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	OH^-	1.5×10^6
$[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	H_2O	0.1



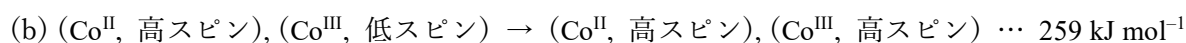
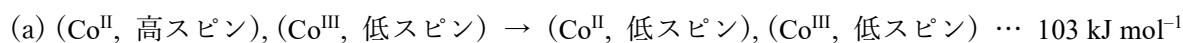
$[\text{CoF}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $\text{V}^{2+}(\text{aq})$ の内圏型電子移動反応は、反応不活性な錯体間の反応なので、架橋錯体の生成が律速段階となる。一方、 $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ の反応は、架橋錯体の解離過程が律速段階となる。これは電子移動後の金属イオンが両方とも反応不活性な電子配置をとるためである。

【外圏機構】

外圏型電子移動反応では、2つの錯体が接触して前駆錯体（外圏錯体）を形成し、電子が移動する。電子の移動に要する時間は原子核が位置を変える時間よりも十分に短いため、電子移動が起こる間に原子核の位置は変化しないと考えることができる（フランク・コンドン原理）。例として $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ （高スピン）と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ （低スピン）の間で電子を交換する反応（自己交換反応）について考える。



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の間で電子移動が起こるには、遷移状態では両者の核配置などを一致させて、熱の出入りがない状態にする必要がある（図1の②）。配位結合の距離は $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}$ が 2.114 Å、 $\text{Co}^{\text{III}}-\text{N}$ が 1.936 Å である。計算によれば、遷移状態の $\text{Co}-\text{N}$ 距離（1.989 Å）になるには、29 kJ mol⁻¹ のエネルギーが必要である。また、次の(a)または(b)の過程を経てスピン状態を一致させなければならない。



この反応の場合は過程(a)の方が有利である。 $(\text{Co}^{\text{II}}, \text{低スピン})$ から $(\text{Co}^{\text{III}}, \text{低スピン})$ に電子が移動して生じる $(\text{Co}^{\text{II}}, \text{低スピン})$ は、その後 $(\text{Co}^{\text{II}}, \text{高スピン})$ へと変化する。

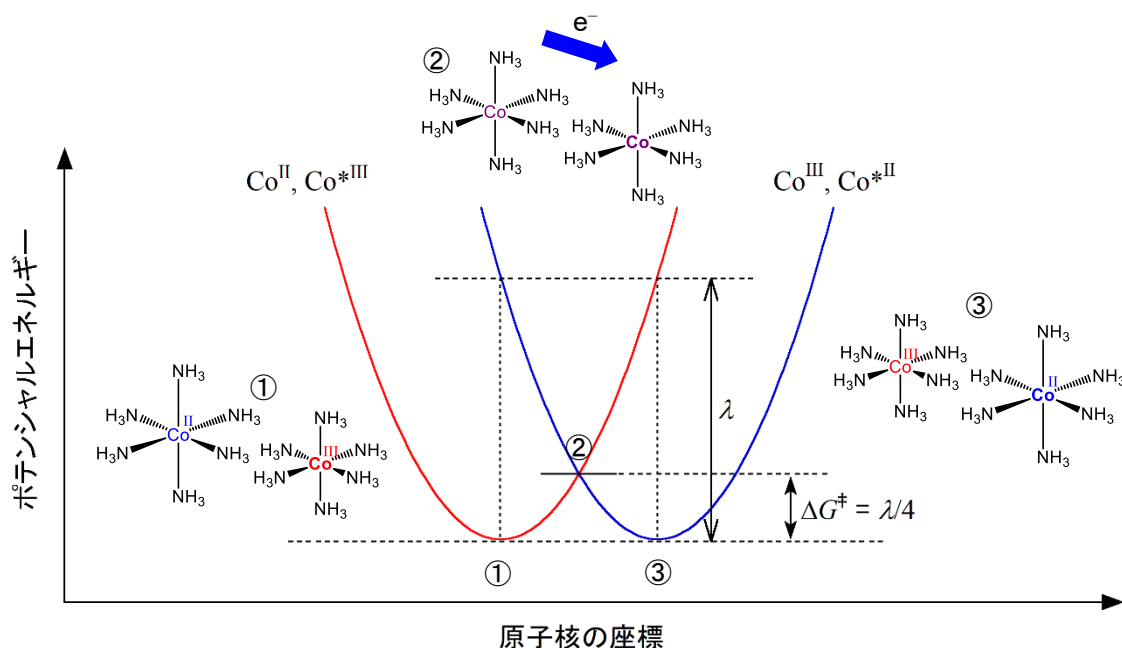
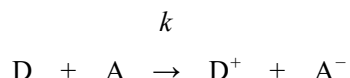


図1 自己交換反応のポテンシャルエネルギー曲線

図1中の λ は再配置（再配列）エネルギー（reorganization energy）であり、反応物に関する原子核の位置（内圏の配位結合の距離、外圏の溶媒和分子の配列など）を、生成物の原子核の位置まで電子移動を起こすことなく移動させるのに必要なエネルギーを表す。反応の前後でポテンシャルエネルギーが異なる場合は図2のようになる。

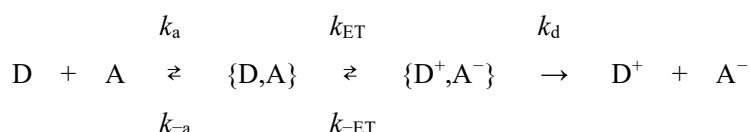
ここでは、化学種 D（電子供与体、donor）から化学種 A（電子受容体、acceptor）に電子が移動し

て D^+ と A^- が生成する反応を考える。



この反応は、次の3つの過程からなる。

- (i) 会合過程：溶液中の化学種 D と化学種 A が拡散により衝突し、活性錯合体 $\{D,A\}$ を形成する。
- (ii) 電子移動（電荷移動）過程：活性錯合体 $\{D,A\}$ の中で D から A への電子移動が起こり $\{D^+,A^-\}$ が生成する。2つのポテンシャルエネルギー曲線の交点では、溶媒和分子の再配向や分子内の核座標の変位により $\{D,A\}$ と $\{D^+,A^-\}$ のエネルギーが等しくなっており、核配置を変えることなく電子移動が起こる。そのような遷移状態を経て $\{D^+,A^-\}$ が生成する。
- (iii) 解離過程： $\{D^+,A^-\}$ が解離して、 D^+ と A^- が生成する。



外圏型電子移動反応の電子移動過程に対する理論として、マークス理論 (Marcus theory) がある。電子移動過程の速度定数 k_{ET} は、活性化ギブスエネルギー $\Delta G^\ddagger$ 、透過係数 κ 、衝突頻度 Z を用いて次式で表される。

$$k_{ET} = \kappa Z \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

また、 $\Delta G^\ddagger$ は標準反応ギブスエネルギー ΔG° と再配置エネルギー λ を用いて、次式のように近似することができる。

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda}\right)^2$$

生成物のポテンシャルエネルギーが低くなる (ΔG° が負に大きくなる) と、活性化エネルギーが小さくなり、反応速度は増大する。 $\Delta G^\circ = -\lambda$ のところで活性化エネルギーがゼロとなり、反応速度は最大となる (右上図)。 $\Delta G^\circ < -\lambda$ の領域では、 ΔG° が負に大きくなるほど反応速度が減少するので、マークスの逆転領域と呼ばれる。

表2および表3に様々な外圏型電子移動反応の速度定数を示す。反応前後の内圏の再配列エネルギーが大きい場合は反応が非常に遅いことが分かる (電子配置、結合長の変化 Δd を確認せよ)。八面体錯体では、 e_g 軌道の電子の出入りを伴う反応ではLFSEの変化が大きいため、内圏の再配列エネルギーが大きくなる。1,10-フェナントロリン (phen) や 2,2'-ビピリジン (bpy) など、

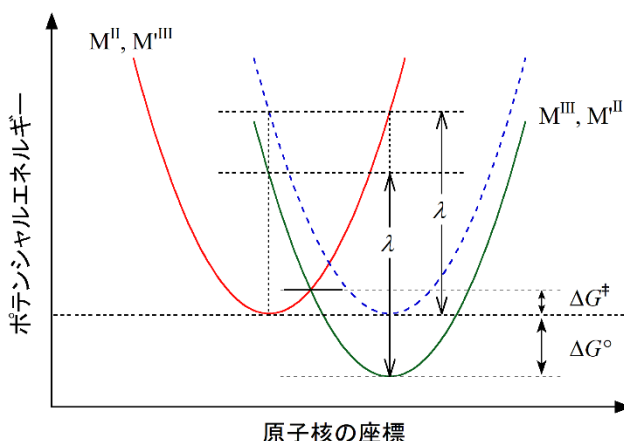


図2 反応前後でポテンシャルエネルギーが異なる場合

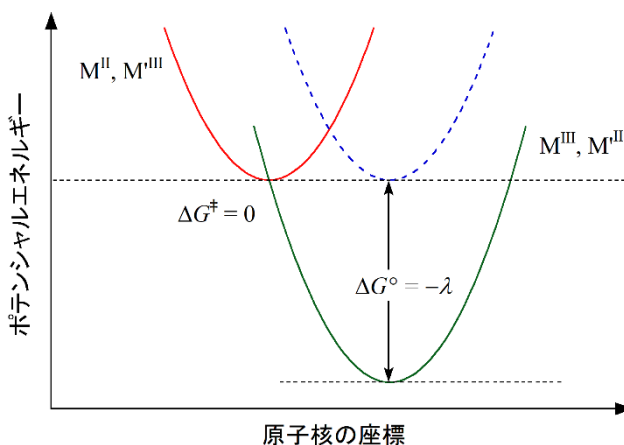


図3 活性化エネルギーがゼロとなる場合のポテンシャルエネルギー曲線

π 軌道を使う配位子をもつ場合には電子が非局在化して電子移動が容易になるため速度が速い。

マーカス理論を基礎にして、電子移動過程が律速段階となる外圏型電子移動反応の速度定数を、2つの種それぞれの自己交換反応速度定数 k_D, k_A と酸化還元反応の平衡定数 K (K は ΔG° あるいは2つの種の酸化還元電位の差から得られる) を用いて推定することができる。(マーカスの交差関係: $\log k = \frac{1}{2} \log(k_D k_A K f)$ 、 $f = 1$ と仮定できる場合が多い。)

表2 自己交換反応の反応速度定数 ($k/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$, 298 K、 Δd は結合長の変化を表す)

反応	電子配置	$\Delta d/\text{pm}$	k	反応	電子配置	$\Delta d/\text{pm}$	k
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^2/t_{2g}^3	13	1×10^{-2}	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6/t_{2g}^5 e_g^2$	20	7.7×10^{-5}
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^3/t_{2g}^3 e_g^1$	20	1×10^{-5}	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	~ 0	3×10^8
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^3 e_g^2/t_{2g}^4 e_g^2$	13	1.2	$[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6 e_g^1/t_{2g}^6 e_g^2$	12	1.5×10^3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6/t_{2g}^5 e_g^2$	18	8×10^{-6}	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	~ 0	4×10^8
$[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	9	20	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	~ 0	1.5×10^7
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$	t_{2g}^5/t_{2g}^6	4	8.2×10^2	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$	$t_{2g}^6/t_{2g}^5 e_g^2$	18	4.9

表3 外圏型電子移動反応の反応速度定数

反応	T/K	$\log K$	$k/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \rightarrow [\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	298	16.9	1.8×10^4
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightarrow [\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	298	2.12	5.8×10^{-4}
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow [\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	298	5.19	1.3×10^3
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} + [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	298	8.81	7.2×10^5
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	298	6.25	1.5×10^4