

目 次

<b>1 錯体とは</b>	
1-1 配位化合物	1
1-2 有機金属化合物	5
1-3 HSAB 則	7
1-4 錯体化学の学際的发展	13
章末問題	13
コラム 1-1 ウェルナーの配位説	2
コラム 1-2 アイソローバル類似—有機化学と無機化学の架け橋	8
<b>2 錯体の構造</b>	
2-1 金属イオンと最外殻電子	14
2-2 配位子	19
2-2-1 金属イオンと配位子との相互作用	19
2-2-2 配位子の分類と代表的な配位子	22
2-3 錯体の立体構造	36
2-3-1 配位数と立体構造	36
2-3-2 単核錯体の構造	36
2-3-3 二核および多核錯体	40
2-4 錯体の異性現象	48
2-4-1 異性体の分類	48
2-4-2 立体配置異性体	50
2-4-3 立体配座異性体	53
2-5 錯体の化学式と命名法	54
章末問題	59
コラム 2-1 錯体の王様？クラウンエーテル	34
コラム 2-2 金属の鎖と環，美しい！多核錯体の構造	46
分析 2-1 錯体の構造を明らかにする：X線結晶構造解析と核磁気共鳴法	56
分析 2-2 キラルな錯体の分析：円偏光二色性分光法	58
<b>3 錯体の電子状態</b>	
3-1 結晶場理論	61
3-1-1 八面体錯体の結晶場分裂	62
3-1-2 分光化学系列	65
3-1-3 高スピン配置と低スピン配置	67
3-1-4 様々な構造の結晶場分裂	72
3-1-5 ヤーン・テラーひずみ	74

3-2 配位子場理論	76
3-2-1 分子軌道法の導入	76
3-2-2 配位子場理論：分子の対称性と分子軌道	79
3-2-3 $\pi$ 供与性配位子と $\pi$ 受容性配位子.	86
3-2-4 角重なりモデル	89
3-3 原子価結合理論—錯体の構造と混成軌道	93
章末問題	97
コラム 3-1 配位子場理論と結晶場理論・原子価結合理論の関係	95

## 4 錯体の光吸収と発光

4-1 光と分子の相互作用	98
4-1-1 光の分類	98
4-1-2 光の吸収とフランク・コンドンの原理	99
4-1-3 発光～蛍光と燐光	102
4-1-4 スペクトル形状とストークスシフト	103
4-1-5 選択則	105
4-1-6 発光寿命と発光量子収率	107
4-1-7 光の吸収により誘発される化学反応	109
4-1-8 光誘起エネルギー移動・電子移動	109
4-2 d-d 吸収	113
4-2-1 d-d 分裂と分光化学系列	113
4-2-2 多電子系の電子状態：自由イオンのスペクトル項	114
4-2-3 多電子系の電子状態：配位子場中でのスペクトル項の分裂	120
4-3 電荷移動吸収	123
4-4 錯体の吸収スペクトルの解釈	124
章末問題	128
分析 4-1 紫外可視吸収スペクトル	126
分析 4-2 発光スペクトルと励起スペクトル	126

## 5 錯体の磁性

5-1 磁性とは	129
5-1-1 常磁性・反磁性	129
5-2 単核錯体の磁気特性	131
5-2-1 角運動量と磁気モーメント	131
5-2-2 ゼーマン分裂	132
5-2-3 ヴァン・ブレックの式，磁化率と磁化	133
5-2-4 キュリーの法則	136
5-2-5 ゼロ磁場分裂と磁気異方性	137
5-3 金属イオン間の磁氣的相互作用	141
5-3-1 磁氣的相互作用の分類	141

5-3-2	キュリー・ワイスの式	142
5-3-3	多核錯体の磁氣的相互作用	142
5-3-4	磁氣的相互作用の機構	147
5-4	スピントロニクス	150
5-5	分子磁性体	152
5-5-1	バルク磁石	152
5-5-2	単次元鎖磁石, 単分子磁石	153
	章末問題	159
	分析 5-1 直流磁化率と交流磁化率	156
	分析 5-2 ESR 分光法	157
	分析 5-3 メスバウアー分光法	158
<b>6 錯体の安定性と配位子置換反応</b>		
6-1	溶液の化学	161
6-1-1	溶媒	161
6-1-2	化学平衡	162
6-1-3	酸・塩基の定義	164
6-2	錯体の安定度	165
6-2-1	生成定数	165
6-2-2	逐次生成定数	167
6-2-3	錯体の安定度を決定する要因	168
6-3	錯体の配位子置換反応	172
6-3-1	置換活性・不活性	172
6-3-2	配位子置換反応における反応機構	174
6-3-3	配位子(水)の交換反応速度	176
6-3-4	トランス効果	178
	章末問題	181
	分析 6-1 滴定実験	180
<b>7 錯体の電子移動反応</b>		
7-1	酸化還元反応	182
7-1-1	電気化学ポテンシャル	182
7-1-2	ネルンストの式と酸化還元電位	183
7-1-3	過電圧	186
7-2	錯体間の電子移動反応	187
7-2-1	外圏型電子移動機構	188
7-2-2	マーカス理論	188
7-2-3	内圏型電子移動機構	194
7-2-4	混合原子価錯体	195
7-2-5	電極との電子移動反応	198

章末問題	203
コラム 7-1 ネルンストの業績	187
分析 7-1 電気化学測定	201
<b>8 有機金属錯体</b>	
8-1 有機金属錯体とは	205
8-1-1 はじめに	205
8-1-2 典型元素の有機金属錯体	206
8-1-3 遷移金属の有機金属錯体	208
8-2 18 電子則	209
8-2-1 錯体の形式酸化数, 価電子数と 18 電子則	209
8-2-2 配位子の種類と供与電子数	212
8-2-3 価電子数の数え方	215
8-2-4 18 電子則の例外	215
8-3 有機配位子の結合と構造	216
8-3-1 アルキル錯体	216
8-3-2 カルボニル錯体	217
8-3-3 アルケン錯体・アルキン錯体	220
8-3-4 $\pi$ アリル錯体・シクロペンタジエニル錯体・アレーン錯体	223
8-3-5 カルベン錯体・カルビン錯体	225
8-3-6 トランス影響	227
8-3-7 アゴスティック相互作用と $\sigma$ 結合錯体	228
8-3-8 有機金属錯体の動的挙動	230
8-4 多核有機金属錯体・クラスター化合物	231
8-4-1 はじめに	231
8-4-2 多核錯体・クラスター化合物への 18 電子則の適用	232
8-4-3 アイソローバル類似	235
章末問題	241
コラム 8-1 構造が明らかにされたアルカン錯体	238
分析 8-1 温度可変 NMR	239
<b>9 錯体の立体構造と理論化学</b>	
9-1 化学結合と分子軌道法	242
9-1-1 原子軌道と分子軌道	242
9-1-2 分子軌道法	242
9-1-3 化学結合とポピュレーション解析	255
9-1-4 金属—金属および金属—配位子間の結合	256
9-1-5 電子相関と高度な手法	259
9-2 密度汎関数法	261
9-2-1 密度汎関数理論	261

9-2-2 様々な汎関数	263
9-3 プログラムの利用	264
9-3-1 スピン分極型の計算	264
9-3-2 具体的な計算例	265
章末問題	270
コラム 9-1 基底関数	253
コラム 9-2 BS 法と磁性の計算	268

## 10 錯体の集積による機能の発現

10-1 集積型錯体とは	271
10-2 集積型錯体の合成と構造	277
10-2-1 バンド理論	277
10-2-2 一次元集積系	282
(1) 結晶性化合物における一次元集積系	282
(2) 分子性化合物における一次元集積系	287
10-2-3 二次元集積系	291
(1) 分子性金属クラスターにおける二次元集積系	291
(2) 金属グリッド錯体	293
(3) 三次元配位高分子	294
(4) 基板表面における金属錯体の集積	296
10-2-4 三次元集積体	298
(1) 三次元超分子金属錯体	299
(2) 多孔性配位高分子	306
10-3 集積型錯体の応用例	315
10-3-1 多核クラスター錯体の磁気特性と機能	315
10-3-2 プルシアンブルー類似体にみられる様々な機能	317
10-3-3 配位空間の利用	320
章末問題	331
コラム 10-1 デンドリマーでつくる異種金属サブナノクラスター	274
コラム 10-2 プラトンとアルキメデスの立体	304

## 11 錯体を用いた触媒反応

11-1 有機合成を指向した有機金属錯体の素反応	333
11-1-1 酸化付加と還元的脱離	333
11-1-2 挿入	339
11-1-3 脱離	343
11-1-4 求電子反応・求核反応	345
11-1-5 メタセシス, $\sigma$ 結合メタセシス	349
11-2 金属錯体による触媒反応—アルケンの水素化を例に—	352
11-2-1 アルケンの水素化	352

11-2-2 触媒サイクル	354
11-3 いろいろな触媒反応	356
11-3-1 アルケンのヒドロ官能基化	356
11-3-2 ヒドロホルミル化反応	357
11-3-3 酢酸合成	359
11-3-4 炭素-炭素結合生成反応	362
11-3-5 重合	366
11-3-6 アルカンの直接酸化	369
11-3-7 二酸化炭素の還元	371
11-4 エネルギー変換に関わる金属錯体を用いた触媒反応	373
11-4-1 錯体触媒による酸素発生	375
11-4-2 錯体触媒による水素発生	378
11-4-3 錯体触媒による可視光を利用した二酸化炭素の還元反応	380
11-4-4 錯体触媒による窒素のアンモニアへの変換反応	383
章末問題	387
コラム 11-1 日本人の貢献が大きかった触媒的クロスカップリングの開発	372

## 12 希土類元素の錯体化学

12-1 希土類元素とは	389
12-1-1 f軌道の特徴	389
12-1-2 希土類錯体の配位構造	391
12-1-3 ランタノイドイオンの電子構造	393
12-2 希土類錯体の磁性	396
12-2-1 全角運動量と磁化, 磁化率	396
12-2-2 磁気異方性と単分子磁石	398
12-3 希土類錯体の発光特性	401
12-3-1 f-f遷移の特性と発光スペクトル	401
12-3-2 希土類錯体の発光機構	402
12-4 希土類錯体の機能性	405
12-4-1 NMR シフト試薬, MRI 造影剤	405
12-4-2 蛍光プローブ・センサー	406
12-5 アクチノイド	407
12-5-1 アクチノイドとは	407
12-5-2 アクチノイドイオンの特徴	407
12-5-3 アクチノイド錯体の特徴	408
章末問題	411
コラム 12-1 希土類の有機金属化合物	409
コラム 12-2 希土類元素の元素名の由来	410

<b>13 生体機能に関連した錯体化学</b>	
13-1 生物無機化学	412
13-1-1 生物無機化学とは	412
13-1-2 生体内での各種金属イオンの役割	415
13-2 金属イオン含有タンパク質の働きとそのモデル錯体	420
13-2-1 酸素運搬タンパク質	420
13-2-2 酸素活性化	422
13-2-3 窒素循環	425
13-2-4 水素生産・分解	429
13-2-5 光合成	430
13-2-6 ビタミン B <sub>12</sub>	432
13-3 金属イオンと病気・薬の関係	433
13-4 金属イオンの摂取・輸送機構	434
章末問題	440
コラム 13-1 海から生まれた生命	414
コラム 13-2 偶然発見された金属イオン・金属錯体による薬剤	437
<b>付 録</b>	
A 対称性と群論	441
A-1 分子の対称性と群論	441
A-2 対称操作と行列	441
A-3 群論と分子軌道	444
B ハートリー・フォック法	454
C 代表的な指標表	468
D 代表的な標準還元電位	472
索引	475