

目 次

| | |
|--|----|
| 1 錯体とは | |
| 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 |
| 2 錯体の構造 | |
| 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 |
| 3 錯体の電子状態 | |
| 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 π 供与性配位子と π 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 |

6 錯体の安定性と配位子置換反応

| | | |
|-------|-----------------|-----|
| 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 |

7 錯体の電子移動反応

| | | |
|-------|----------------|-----|
| 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 |
| 8 有機金属錯体 | |
| 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 π 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 σ 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 |
| 9 錯体の立体構造と理論化学 | |
| 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 酸化的付加と還元的脱離 | 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, σ 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 |

| 13 生体機能に関連した錯体化学 | |
|---------------------------------|-----|
| 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 ₁₂ | 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 |
| | |
| 付 録 | |
| 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 |