

# 1

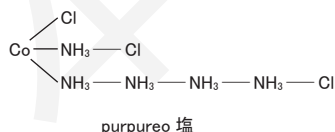
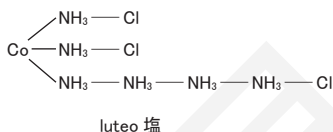
## 錯体とは

### 1-1 配位化合物

**錯体** (complex) とは、金属イオンや金属原子が有機分子や無機イオンなどのいわゆる**配位子** (ligand) に取り囲まれた中性あるいはイオン性の化合物のことをいうが、やや漠然としているため、**配位化合物** (coordination compound) とよばれる場合が多い。例えば  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (黄血塩),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (赤血塩),  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Zeise 塩),  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  (Magnus 塩) など、かなり多くの錯体が 18 世紀以前にすでに知られていたが、複雑な塩として得られることから**錯塩** (complex salt) とよばれ、その構造についての知見は全く得られていなかった。それどころか現代の化学から見ればとんでもない構造が想像されていた。これら錯塩の構造を明らかにしたのが Alfred Werner である (コラム 1-1 参照)。彼は 1893 年に配位説を論文で発表し、Co(III), Fe(III), Pt(IV) などの錯塩では金属の周りを 6 個の原子団が八面体を形成するように取り囲んでいると推論した。また、Pt(II) を含む錯塩は 4 個の原子団に囲まれた平面 4 配位構造であると推定した。その後、錯塩の異性体分離に関する緻密な実験を行い仮説が正しいことを証明し、1913 年にノーベル化学賞を受賞した。これ以降、配位化合物の化学が大きく進展し、**配位化学** (coordination chemistry) という研究分野が確立されることとなった。また、Werner が研究対象とした N や O、ハロゲン化物イオンなどを配位原子とした典型的な配位結合をもつ錯体を Werner 型錯体ということがある。わが国では 20 世紀の後半まで「錯塩化学」という用語が用いられてきたが、配位化合物には錯イオンだけでなく中性の錯体もあるため、現在では「錯体化学」が用いられている (英訳する場合は通常 coordination chemistry なので注意する)。配位化合物中の金属-配位子間の結合を**配位結合**

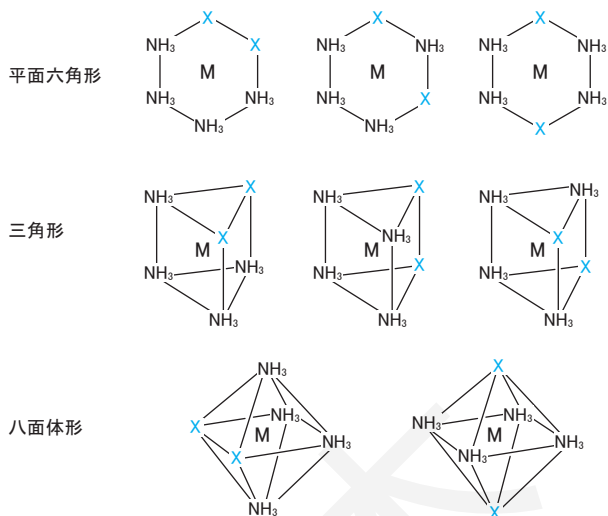
## コラム 1-1 ウェルナーの配位説

Alfred Werner は 1866 年フランスのアルザス地方に生まれた。1890 年にスイスのチューリッヒ大学で学位を取得し、1893 年にあの有名な配位説 (coordination theory) を発表した<sup>1)</sup>。配位説では ‘金属イオンがそれぞれ特有の配位数をもち、金属の周りの配位子は金属イオンに特有の空間的配置をとる’ という画期的な仮説が述べられている。これは、当時知られていたアンモニアを含む一連の錯塩をもとに、彼の深い洞察と鋭いひらめきから提案されたもので、実験により見出されたものではない。19 世紀の後半までに Co(III) のアンミン錯体を中心にいくつかの錯塩が合成されており、例えば、luteo 塩  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (橙黄色) や purpureo 塩  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  (紫色) は、S. M. Jørgensen (コペンハーゲン大学) によって以下のような鎖状構造が提案されていた。現在では受け入れられないが、窒素の原子価を最大で 5 と考え鎖状構造が描かれている。



Werner はこれら錯塩の  $\text{Co}^{3+}$  イオンの配位数 (金属に結合する原子団の数) を 6 とし、その異性体の数からそれらは、平面六角形や三角柱ではなく、八面体形に配置していると推定した。例えば、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  には 2 種類の異性体 (現在は幾何異性体という (2 章参照)) が存在するが、錯イオン  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  に対して平面六角形や三角柱では 3 種類の異性体が可能となるのに対し、八面体形では 2 種類だけである (次頁図参照)。

論文では、Co(III) 以外にも様々な金属イオンの 6 配位構造が系統的に述べられているだけでなく、Pt(II) を含む錯塩が 4 配位の平面正方形であることも推論されている。これ以降、Werner はこのような仮説を証明するために実験を積み重ね、たんねんに異性体を分離しその分析を行った。中でも、 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{X} \cdot 2\text{en}$  ( $\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) の praseo 塩 (緑色の *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{X}$ ) と violeo 塩 (紫色の *cis*- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{X}$ ) のうち、violeo 塩を光学分割し、その旋光分散からそれらが鏡像異性体であることを証明した (詳しくは 2 章参照)。さらに、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



$[MX_2(NH_3)_4]$  型錯体の平面六角形，三角柱，八面体形構造における異性体

や *cis*- $[CoCl(NH_3)(en)_2]^{2+}$  など一連の錯体の光学分割を行い，八面体の配位立体化学を確実なものとした。このような研究が配位化学の幕開けとなり，Werner は 1913 年にノーベル化学賞を受賞した<sup>注1)</sup>。自らの仮説を約 20 年かけて証明した彼の偉業は，錯体化学の原点となり様々な系に应用され急速な発展を遂げる。20 世紀前半に錯体化学の研究が Co(III) 6 配位八面体錯体に集中したのは，このような経緯を反映してのことである。

注 1) [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1913/werner-facts.html](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/werner-facts.html)

(coordination bond) といい，配位子の孤立電子対 (lone pair) を金属の空の軌道に供与することで結合ができる。配位子から 2 電子が供与されていることを示すために  $M \leftarrow L$  と矢印を用いて表される (次図 (a))。NH<sub>3</sub> と H<sup>+</sup> との反応で NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ができるとき，アンモニアの孤立電子対を H<sup>+</sup> の空の軌道に供与することで  $H^+ \leftarrow NH_3$  のような配位結合 (供与結合) を考えたが，これと同じである (次図 (b))。このような結合では，ルイス (Lewis) の酸・塩基の定義から，

金属イオンをルイス酸（電子対受容体）、配位子をルイス塩基（電子対供与体）とみなすことができる。



Werner の配位説から錯体の電子状態に関する理解を得ることはできなかったが、これ以降、配位子を点電荷や電気双極子とした結晶場理論（crystal field theory）や電子間反発や分子軌道法を取り入れた配位子場理論（ligand field theory）が提案され、さらに最近では、高度な理論計算（分子軌道法や密度汎関数法）により錯体の電子状態について系統的で詳細な理解ができるようになった。特に、dブロックやfブロックの遷移金属錯体では、価電子が直接結合に関与しないため多様な酸化状態やエネルギー状態をとることができ、その結果、電子吸収・発光、磁性、酸化還元に伴う電子移動、エネルギー移動など広範囲に及ぶ多様な機能・反応性に関わる研究が展開されている。これら性質の中には生体機能に関連するものもあり、そのような錯体を用いた研究は**生物無機化学**（bioinorganic chemistry）という新たな研究分野を確立した。錯体化学のこのような発展において、H. Taube（1983年ノーベル化学賞）やR. A. Marcus（1992年ノーベル化学賞）により明らかにされた錯体間の電子移動機構に関する理論が果たした役割は大きい。また、C. J. Pedersen, J.-M. Lehn, D. J. Cramらはそれぞれクラウンエーテル、クリプタンド、スフェランドなどの大環状配位子を合成し、それらの錯体を通じて分子認識やホスト・ゲスト化学の端緒を見出した（1987年ノーベル化学賞）。このような発見は、またたく間に様々な学際領域を取込んで**超分子化学**（supramolecular chemistry）という新たな分野を生み出し、現在では錯体を用いた分子デバイス、分子機械、分子フラスコ、ナノ空間などといった研究につながっている。2016年のノーベル化学賞は分子機械の設計と合成において先駆的研究を行ったJ.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, B. Feringaの3氏に贈られたが、Sauvageは錯体を利用してカテナンという環が鎖状に連結した化合物をつくりあげた。また、ナノ空間を積極的に利用する材料として多孔性配位高分子（porous coordination polymer : PCPまたはmetal organic framework : MOF）が開発され、ガス分離や触媒材料を目指し

た研究が行われている。

このようにますます発展を続ける錯体化学（配位化学）であるが、高校で学習する化学の中にも錯イオンに関連した内容がある。例えば、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンを含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると、それぞれ  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  が沈殿するが、過剰にアンモニア水を加えるとすべて溶解する。これは、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  という錯イオンが生成するからで、それぞれ直線状 2 配位構造、平面 4 配位構造、四面体形 4 配位構造であると学んだ。しかし、なぜそのような構造になるのかは教わらなかった。また、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  や  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  は透明溶液であるが  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  は深青色溶液である。なぜ色の違いがあるのかも考えなかった。黄血塩と称される  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  は八面体形の錯イオン  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  を含んでおり、水に溶けて淡黄色を呈するが、これに  $\text{Fe}^{3+}$  イオンを含む水溶液を加えると紺青やベルリン青とよばれる濃青色の沈殿が生じる。色が変わって不思議な反応だが、どのような反応が起き、どのような化合物が生じ、なぜ濃い色になるのかは学ばなかった。その理由は、それらを理解するには錯体の電子状態を知らねばならず、高校生にとってそれはずいぶん難しいことであるからだ。その続きは大学の化学でと言いたいところであるが、錯体化学を学ぶのは意外に高学年になってからで、それも少しだけということが多い。ぜひ本書を読んで疑問を解決してほしい。

## 1-2 有機金属化合物

有機金属化合物 (organometallic compound) は、金属-炭素結合をもった化合物で、供与炭素原子は有機分子や有機基の一部であるものをいう。ただし、一酸化炭素は有機物ではないが、有機金属化合物の反応によく用いられてきたので、特に一酸化炭素が配位した錯体（「カルボニル錯体」という）も有機金属化合物に含める。シアノ錯体は  $\text{CN}^-$  の炭素が金属に結合するが、有機金属化合物には含めない。このような有機金属化合物は、Zeise 塩や  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、アルキル亜鉛化合物、Grignard 試薬などかなり古くから合成されてきたが、有機反応への応用に関心もたれていたため、その構造や金属-炭素結合の詳細についてはほとんど明らかにされていなかった。このような中、1951年に S. A. Miller と P. L. Pauson らは別々にシクロペンタジエニル基が鉄原子をサンドイッチ

# 4

## 錯体の光吸収と発光

見本

### 4-1-3 発光～蛍光と燐光

分子が励起された状態から基底状態に戻る過程を緩和や失活とよぶ。図 4-4 に、励起状態の分子がさまざまな過程を経て緩和していく様子(ヤブロンスキー (Jablonski) 図) をまとめた。

閉殻の電子配置をもつ有機分子はスピンを持たない一重項の基底状態 ( $S = 0$ ) をとる。基底一重項状態を  $S_0$ 、励起一重項状態を  $S_1, S_2, S_3, \dots$  であらわす。分子が光を吸収すると HOMO から LUMO へ電子が励起されるが、このときスピンの向きは保たれるため、励起状態も一重項状態 ( $S_1$ ) である。 $S_1$  状態から  $S_0$  状態へ失活するとき、光を放出する場合 (放射失活, radiative deactivation) と光を放出しない場合 (無放射失活, non-radiative deactivation) の 2 つの過程が存在する。放射失活の場合、 $S_1$ - $S_0$  間のエネルギーに相当する光子が**蛍光** (fluorescence) として放出される。 $S_1$  状態からの発光はスピンの反転を伴わず速やかに進行するため、蛍光の発光寿命は短い (ナノ秒～マイクロ秒)。無放射失活では励起エネルギーが周囲の原子へ熱エネルギーとして放出される。 $S_1$  状態のスピンの反転して  $S = 1$  の三重項状態に変化することがある。このような過程が**系間交差** (項間交差, inter-system crossing: ISC) である。

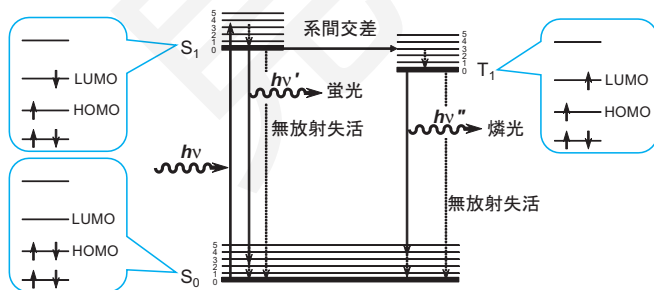


図 4-4 励起状態の緩和過程

太い横線で表したのは電子状態で、その上の細かい線は振動準位を表している。それぞれの電子状態に対応する電子配置を吹き出しの中に示した。状態間の遷移を表す上下方向の矢印のうち、実線の矢印は光子の吸収、放出の過程を表し、点線の過程は光の放出を伴わない熱的な失活の過程を表す。

常磁性の錯体や第 2, 第 3 周期の重い遷移金属イオンを含む錯体では系間交差が効率的に進行することが知られている。三重項の励起状態を  $T_1, T_2, T_3, \dots$

で表す。フント則 (4-2-2 節) によるとスピン多重度が大きい状態の方がより安定なため、 $S_1$  状態に比べ  $T_1$  状態の方が安定となる。 $T_1$  状態から発光を伴って失活する過程も放射失活であり、このときの発光を**燐光** (phosphorescence) とよぶ。 $T_1 \rightarrow S_0$  の失活過程はスピン禁制 (4-1-5 節) なため燐光の寿命は長く、数ミリ秒から長いもので数分、数時間に達するものもある。また、 $T_1$  状態の方が  $S_1$  状態よりエネルギー準位が低いので、燐光の方が蛍光よりも長波長側に観測される。

励起状態から光子の放出を伴わず失活する無放射失活では、余剰なエネルギーは分子を取り囲む溶媒分子の振動や結晶中の格子振動など、**熱振動** (フォノン, phonon) として拡散し失われていく。溶媒分子の O-H や C-H の伸縮振動エネルギーの 4 ~ 5 倍が 500 ~ 600 nm の光のエネルギーに相当するため、溶液中では錯体の発光強度が著しく弱くなることがある。このような振動による失活は温度の低下とともに抑制されるため、低温で発光強度は増大する。また、重溶媒中では O-D や C-D の伸縮振動エネルギーとの整合性が悪くなるために振動失活が抑制され、発光強度は増大する。このため、発光性希土類錯体の失活過程の機構を解明する手段として、軽溶媒中と重溶媒中での発光特性を比較する手法が用いられる。溶媒分子の配位による振動失活が顕著なほど、重溶媒中では発光強度が増大し、発光寿命が長くなる。

#### 4-1-4 スペクトル形状とストークスシフト

分子が光を吸収する過程と蛍光を発する過程の相関を図 4-5 に示した。基底電子状態に比べ励起電子状態では結合が長くなるため、基底状態のポテンシャル曲線の極小点 (平衡距離) に対し、励起状態のポテンシャル曲線の極小点は右側にずれている。それぞれのポテンシャル上には量子化され、量子数  $\nu$ ,  $\nu'$  で区別される振動準位が乗っている。分子は振動しているので結合距離には熱分布があるが、平衡状態の結合距離を持つ分子が最も多いため、基底状態の極小点からの垂直遷移の確率が最も高い。図中の矢印は遷移の方向を示しており、その太さは遷移確率 (吸収や発光の強度) の大小を表している。結合距離が平衡距離より短い分子や長い分子も光を吸収するが、平衡距離から離れるに従って遷移確率は小さくなっていく。図 4-5(a) では電子基底状態の  $\nu = 0$  振動準





## 有機金属錯体

見本

6 周期の遷移金属（第三遷移元素系列）の共有結合半径はランタノイド収縮（12-1-1 節）の影響で、第 5 周期の金属とあまり変わらない。そのため、配位子を結合したときの結合距離には、第 5・第 6 周期遷移金属で大きな差はないのがふつうである。有機金属錯体ではかさ高い配位子を扱うことが多いので、第 4 周期と第 5・6 周期の金属-配位子の結合距離の差が構造に大きな影響を与えることも少なくない。

金属と配位子の結合は、周期表を下がると強まる傾向がある。よく知られているように、C-F 結合は結合エネルギーが大きくて反応しにくい、C-I や C-Br 結合は反応性が高い。有機金属錯体の金属-配位子間結合は逆の傾向があるといえる。また、周期表の下にある金属ほど、高酸化状態（特に +3 以上）を安定化する傾向がある。CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンは強い酸化剤で Cr の酸化数は Cr(VI) から Cr(III) に変化しやすいが、WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンはずっと安定である。

このように、周期表のどの位置にあるかによって、遷移金属の有機金属錯体はかなり異なった性質を示すようになる。このことを頭に入れたうえで、錯体の構造を考えていこう。

## 8-2 18 電子則

### 8-2-1 錯体の形式酸化数、価電子数と 18 電子則

炭素や窒素の化合物であれば、2s および 2p 軌道を用いて結合を作るので、8 個の価電子をもつときに安定な構造となる。このことは、いわゆるオクテット則としてよく知られている。それでは、d ブロック遷移金属の錯体では、価電子数はどのようになるであろうか。この問題については、3-2-2 節で既に配位子場理論に基づいて、八面体錯体（図 3-8）や四面体錯体（図 3-10）であれば、価電子が 18 個まで安定に入れることを説明した。ここではより直感的に、一般的な場合を考えてみよう。たとえば、鉄原子は [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup> の電子配置をもっているわけであるから、八面体以外の構造の場合も含めて、鉄錯体が 3d, 4s および 4p 軌道を使って結合を作ることは予想できるだろう。オクテット則から単純に類推すれば、3d, 4s, 4p の 9 個の軌道（より正確に言えば、これらの軌道からできる結合性および非結合性軌道）に対応する 18 個の電子が価電子となるときに安定な化合物ができるという仮説が成り立つ。実際に、遷移金属原

子（またはイオン）の価電子数に配位子から供与される電子の数を加えて有機金属錯体の価電子総数を求めると、安定な錯体では18となることが多い。この経験則を**18電子則**（eighteen electron rule）とよぶ。

同じ理屈で、価電子数ではなく、より内殻の電子数も併せて考えれば、安定な錯体の中心金属の周りにおける電子数は希ガスの電子数に一致するはずである。こちらの考え方は、**有効原子番号則**（effective atomic number rule : EAN 則）とよんでいる。実質的にこれらの法則は同じことを述べている。

では、具体的な有機金属錯体で価電子総数を数えてみることにしよう。

一例として、 $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  の Mn 中心の価電子総数を数えてみる。Mn は7族金属であるから、Mn 原子がもともと持っている価電子は7個である。Mn と Br の結合では、それぞれ電子を1個ずつ出し合って共有結合を作っているとみなすと、Br から1個の電子が Mn に供与されていることになる。一方、CO は Mn に対して非共有電子対を供与して配位結合を作っているとのみさせるので、CO 1つ当たり電子を2個ずつ Mn に供与していることになる。以上から

$7 (\text{Mn の 価 電 子 数}) + 1 (\text{Br の 供 与 電 子 数}) + 2 \times 5 (\text{CO の 供 与 電 子 数}) = 18$   
で、錯体中の Mn 中心の価電子総数は確かに18個である（図8-3）。

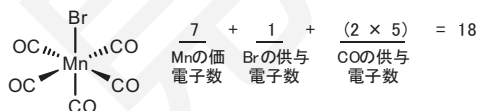


図8-3  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  中の Mn 中心の価電子総数

さて、今の計算では、Mn には特に電荷を付けず、Mn と Br の結合を共有結合として扱った。2-2-1 節で学んだ**共有結合モデル**である。この考え方は中心金属の酸化状態を考える必要がない点で便利なので、以下では主にこの方法を用いることにする。しかし、中心金属をイオンと考え、ハロゲンは  $\text{Br}^-$  イオンが孤立電子対を Mn に供与して配位結合を作っているという考え方（**イオン結合モデル**）も成り立つ。 $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  の価電子総数をイオン結合モデルで考える場合には、この錯体中の Mn は  $\text{Mn}^+$  イオンとみなす。Mn 原子より価電子は1つ減るので6である（ $\text{Mn}^+$  は  $d^6$  イオン）。一方、イオン結合モデルでは配