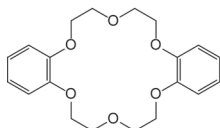


コラム 2-1 錯体の王様？クラウンエーテル

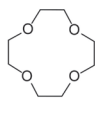
2-2-2 節で紹介した大環状配位子の中でエーテル酸素が環状につながったものをクラウンエーテルという。1960 年代デュボンの研究者であった Charles J. Pedersen は偶然ジベンゾ-18-クラウン-6 を合成し、アルカリ金属イオンを取り込む能力が非常に高いことを発見した。Pedersen はこの分子構造をみて、金属イオンがあたかも王冠を戴いたようだったことから「クラウンエーテル」と名付けた。環の大きさを変えたものもあり（次図）、クラウンエーテルの正式名称が大変長いので、18-クラウン-6、15-クラウン-5、12-クラウン-4 などと慣用名でよばれている。最初の数字は環員数で、最後の数字は環に含まれるエーテル酸素の数を示している。環員数を変えることで環の中央にできる空孔の大きさが変わり、12-クラウン-4 では直径が $1.2 \sim 1.5 \text{ \AA}$ 、15-クラウン-5 では直径が $1.7 \sim 2.2 \text{ \AA}$ 、18-クラウン-6 では直径が $2.6 \sim 3.2 \text{ \AA}$ の空孔ができる。これらの空孔には、それぞれ Li^+ イオン（イオン半径 0.76 \AA ）、 Na^+ イオン（イオン半径 1.02 \AA ）、 K^+ イオン（イオン半径 1.38 \AA ）がぴったり適合し、環のサイズによって選択的錯形成が生じることが初めて見出された。この直後、フランスの Jean-Marie Lehn らは N 原子を連結点として複数のクラウンエーテルをかご状に組み上げたクリプタンドを合成し、クリプタンド [222] や [221] がそれぞれ K^+ や Na^+ を高選択的に捕捉することを示した。米国の Donald J. Cram らはスフェランド (spherand) を合成し（次図）、中央の 6 配位空間に Li^+ が強く捕捉されることを見出した。また、キラルなクラウンエーテルを合成し、アミノ酸やその誘導体の光学分割を行った。このような現象は分子認識やホスト・ゲストケミストリーの源流となり、瞬く間に様々な学際領域をとりこんで超分子化学 (supramolecular chemistry) という新たな概念を生み出し大きく発展した。このような功績により Pedersen, Lehn, Cram の 3 氏は 1987 年ノーベル化学賞を受賞した。超分子とは、共有結合でできた分子が、配位結合や水素結合、ファンデルワールス力などの弱い結合で集積し大きな構造をもった分子集合体のことをいうが、このような中で錯体化学が果たす役割は大きい。そういった意味でクラウンエーテルは王様のシンボルでもある。Pedersen はノルウェー人を父に日本人を母にもつ日系アメリカ人であるが、そのためかクラウンエーテルに親近感を覚える日本人は多い。錯体化学を含む超分子化学は現在でもますます発展しており、

2 錯体の構造

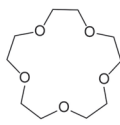
ナノスケールの分子デバイスや分子機械、分子フラスコやナノ空間などといった研究につながっている。2016年のノーベル化学賞は分子機械の設計と合成に端緒を開いた Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart, Bernard Feringa の3氏に贈られたが、Sauvage は博士課程の学生として Lehn の指導の下クリプタンドの合成にも携わった。



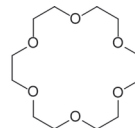
ジベンゾ-18-クラウン-6



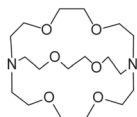
12-クラウン-4



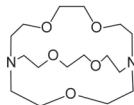
15-クラウン-5



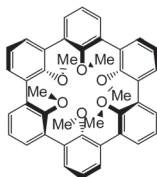
18-クラウン-6



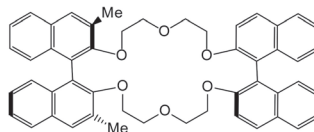
クリプタンド[222]



クリプタンド[221]



スフェランド



キラルな 22-クラウン-6

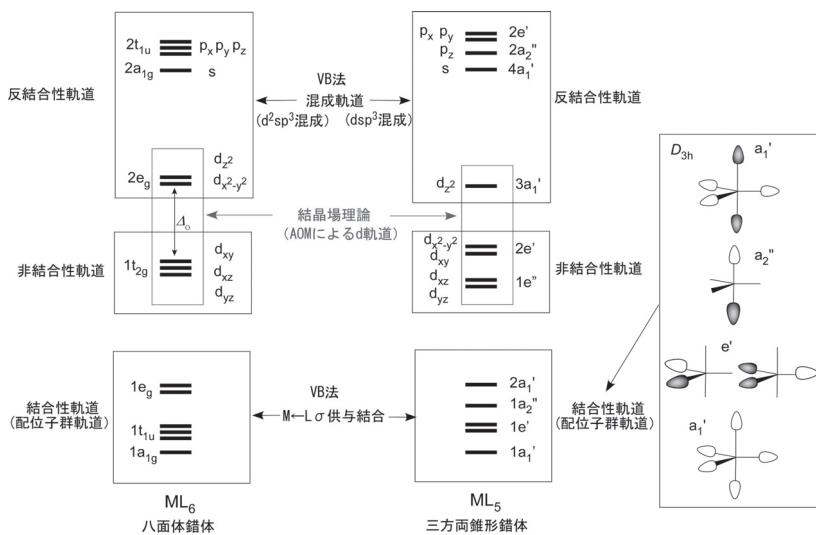
クラウンエーテル、クリプタンド、スフェランドの構造

面体形に配置した4つの空の混成軌道をつくり、10個のd電子は5個のd軌道に収容される(図3-19(d))。このように、VB法では各錯体の幾何構造に関して中心金属のどのような原子価軌道が関与しているのかについては定性的にわかりやすい考え方であるが、金属の電子を収容しているd軌道の詳細については全く手掛かりがない。また、定量的な議論には全く不向きである。ただし、これまでに学習した結晶場理論や配位子場理論と関連付けることができれば、歴史的遺物と化したVB法が遷移金属錯体の構造と電子状態について簡便に考えるツールになり得る場合もある(詳しくはコラム3-1参照)。

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

本章で学習した結晶場理論、分子軌道法による配位子場理論、混成軌道を考える原子価結合理論を互に関連付けて理解することは大切で、全体として1つとなると遷移金属錯体に対する洞察力がアップすることは間違いない。というのも、この3つは入口(前提とする近似の手法)が異なるだけで、本質的には同じ現象を解明しようとするものだからである。例えば、図3-8に示した八面体錯体の分子軌道図では、 $1a_{1g}$ 、 $1t_{1u}$ 、 $1e_g$ 軌道は結合性軌道、 $1t_{2g}$ 軌道は非結合性軌道、 $2e_g$ 、 $2a_{1g}$ 、 $2t_{1u}$ 軌道は反結合性軌道であることを示しているが、結晶場理論では、この中で $1t_{2g}$ 軌道と $2e_g$ 軌道のd軌道の分裂だけに注目した(次図(左))。また、VB的に見ると、結合性軌道($1a_{1g}$ 、 $1t_{1u}$ 、 $1e_g$ 軌道)は6本のM←Lσ供与結合と見なせ、反結合性軌道($2e_g$ 、 $2a_{1g}$ 、 $2t_{1u}$ 軌道)はそれに対応する金属の d^2sp^3 混成軌道と見なすことができる。混成する前の原子軌道の対称性が配位子の群軌道に一致することにも注意しよう。このような見方を逆に用いると、結晶場理論とVB法の助けを借りて、簡単な分子軌道を即席でつくることも可能になる。もし、π供与やπ逆供与の効果も取り入れたければ、結晶場分裂に代えてAOMによるd軌道の分裂をイメージすればなお良いかもしれない。例えば、三方両錐形錯体の簡単な分子軌道を考えよう(次図(右))。M←Lσ供与結合がつくる結合性軌道には5個の配位子群軌道が対応する。次に、結晶場理論に基づいてd軌道の分裂を考える。この時最もエネルギーの高い d_{z^2} 軌道は電子が入らない反結合性軌道と認識する。最後に、反結合性軌道として d_{z^2} 軌道を含め残るs、 p_x 、

p_y , p_z 軌道を考え、これらを混成すると金属の dsp^3 混成軌道が出来上がる。いささか直感的で荒っぽいやり方ではあるが、学習した知識を互いに関連づけながら理解を深める作業は、将来研究の世界に足を踏み入れた時にもきっと役に立つだろう。



分子軌道法と結晶場理論や原子価結合理論の関係を示す簡略化されたエネルギー準位図

参考文献

- 1) 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 『配位子場理論とその応用』 (物理科学選書 4), 裳華房 (1969).
- 2) B. N. Figgis (山田祥一郎訳), 『配位子場理論 無機化合物への応用』, 南江堂 (1969).
- 3) F. A. Cotton (中原勝嚴訳), 『群論の化学への応用』, 丸善 (1963).
- 4) 中崎昌雄, 『分子の対称性と群論』, 東京化学同人 (1973).
- 5) 今野豊彦, 『物質の対称性と群論』, 共立出版 (2001).