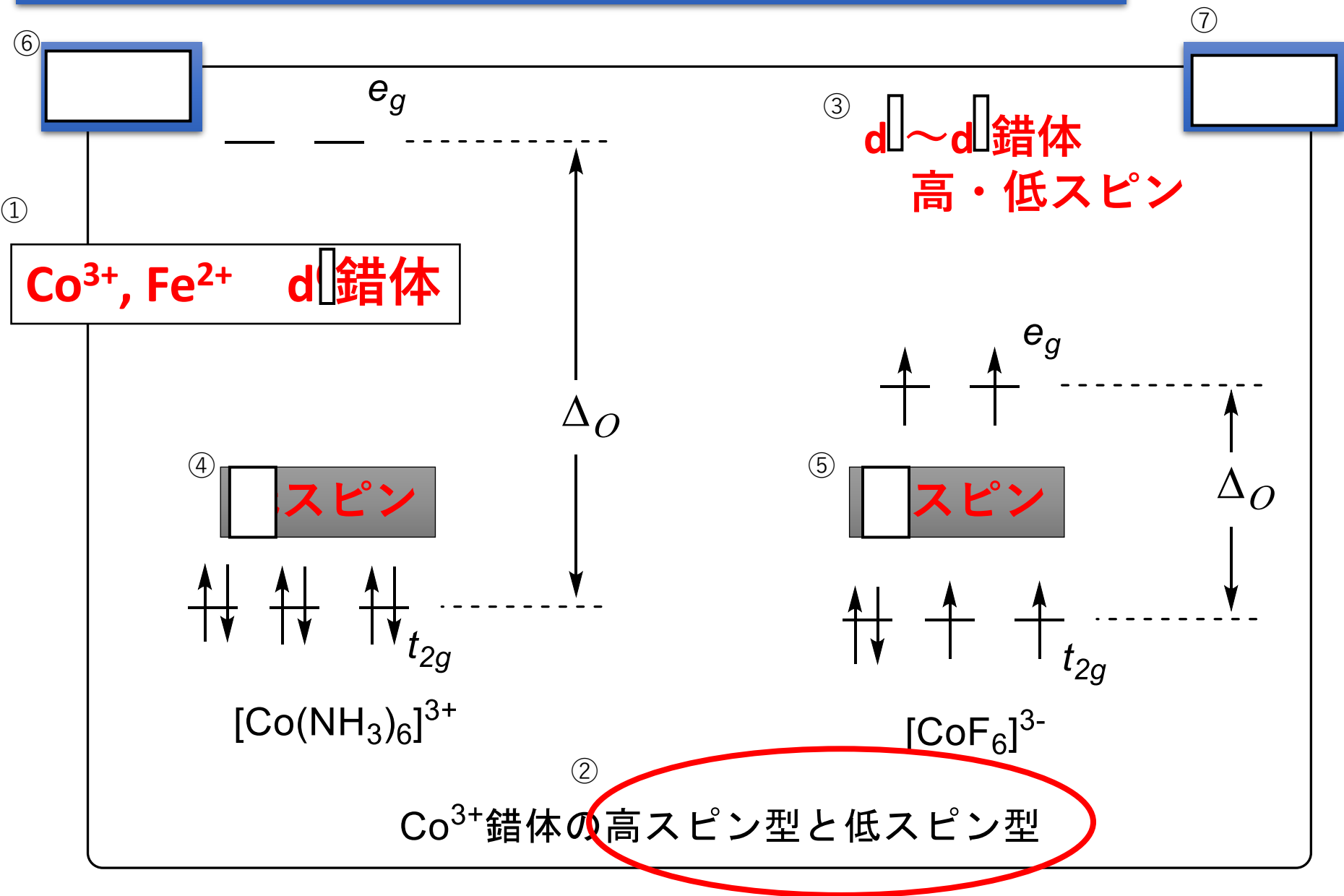
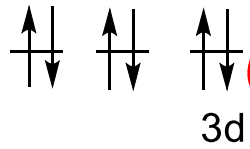
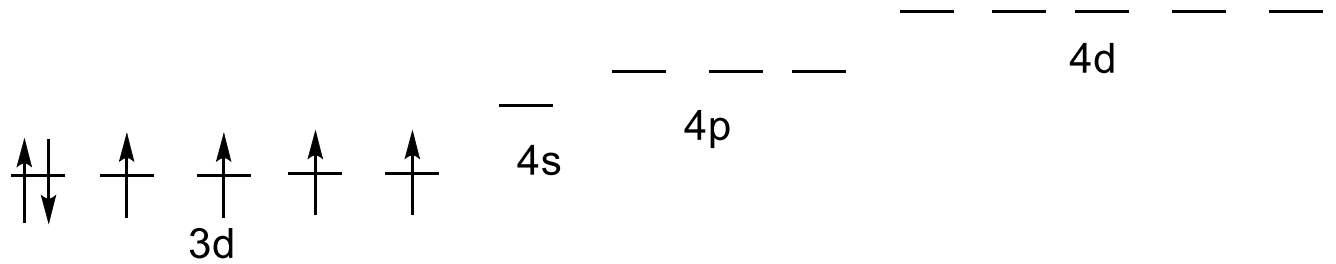


第12回(1) 内部軌道錯体・外部軌道錯体



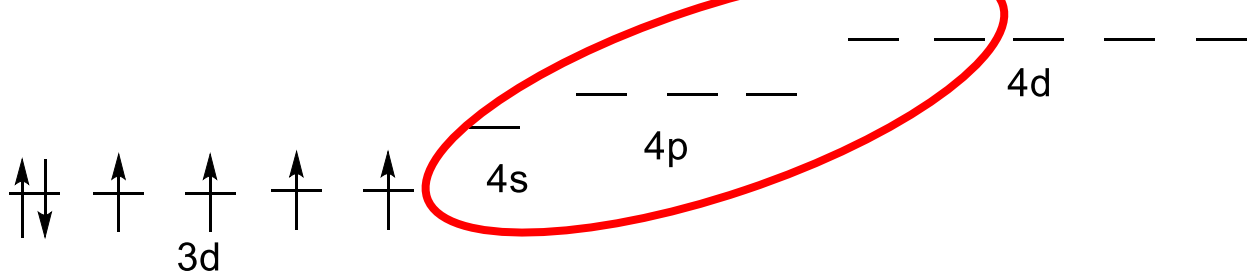
Co³⁺ (基底狀態)

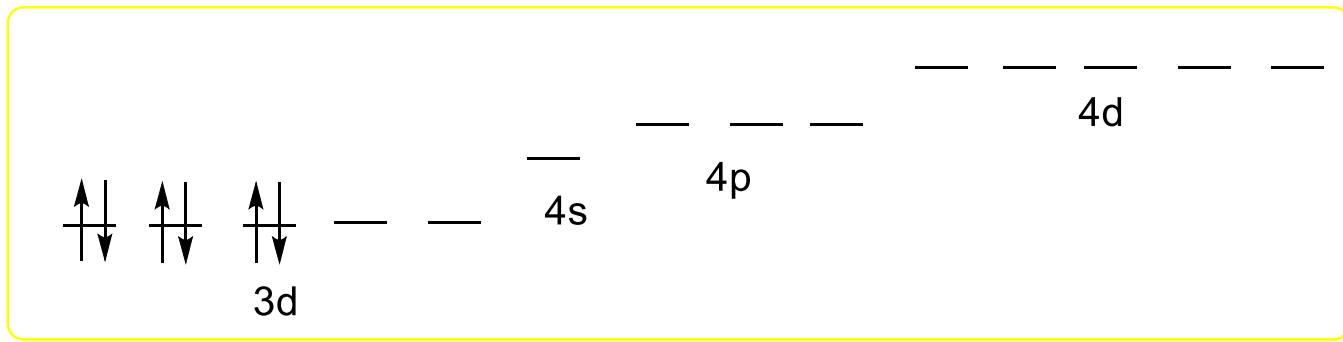


□ 部軌道錯体
d²sp³

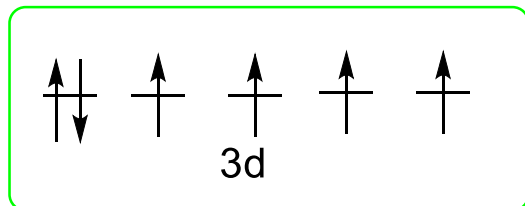
sp³d²

□ 部軌道錯体

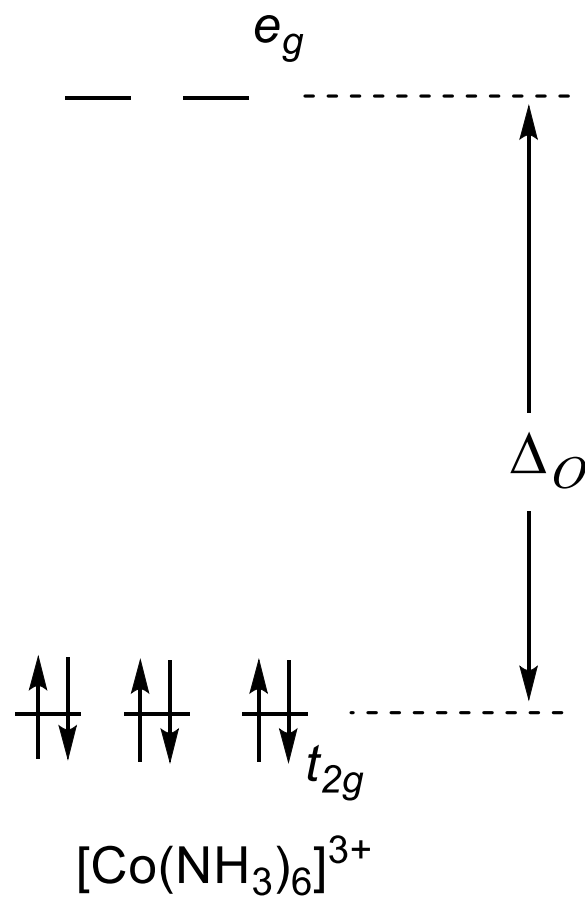


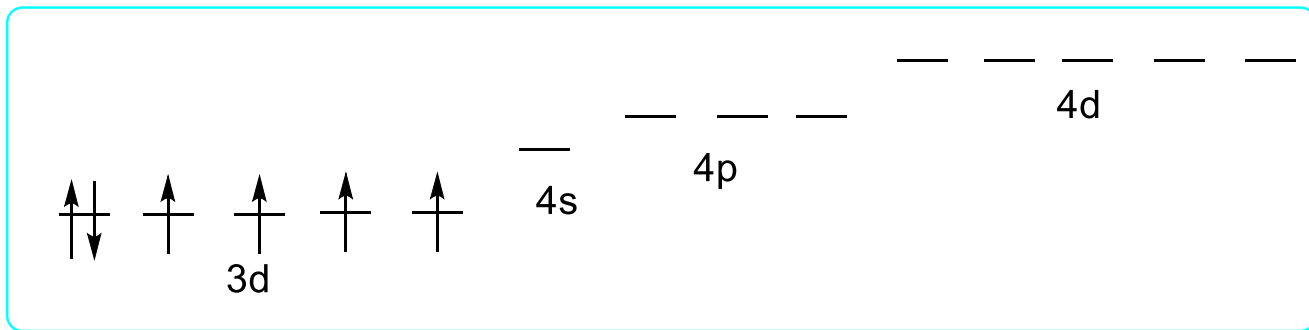


↑ Δ_o が大きいため t_{2g} に
電子収容する方が有利



Co^{3+} 基底状態

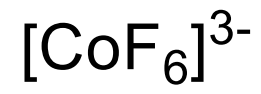
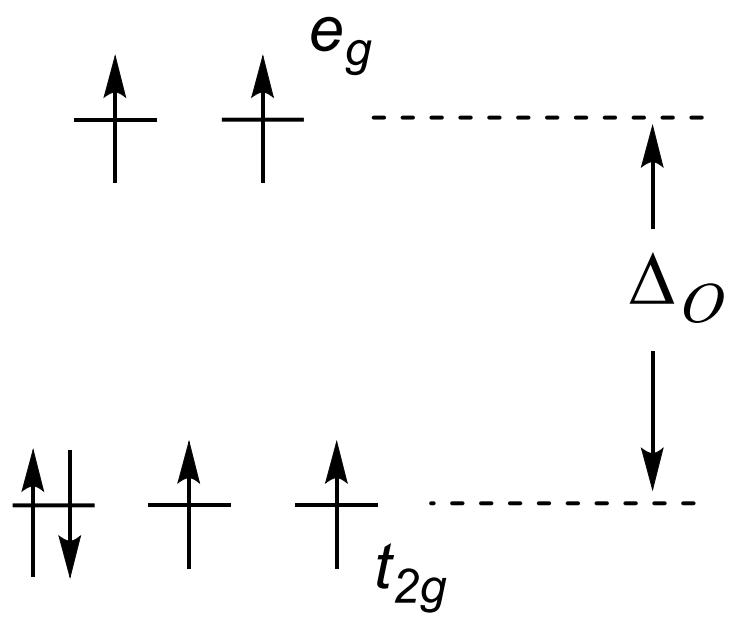




基底状態の電子配置のまま

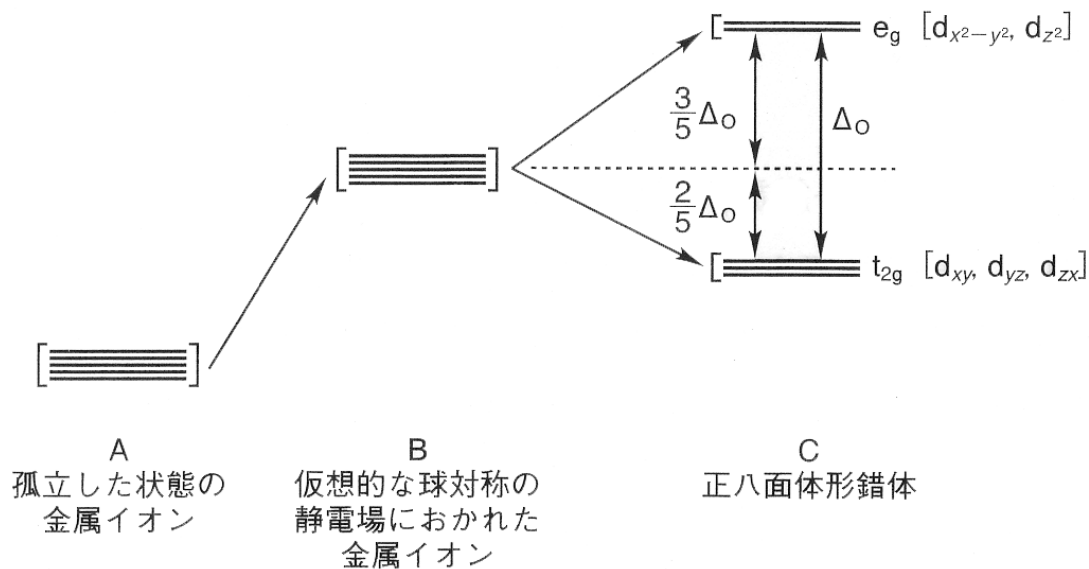


内側のd軌道に
利用できる軌道なし



結晶場安定化エネルギー(CFSE)

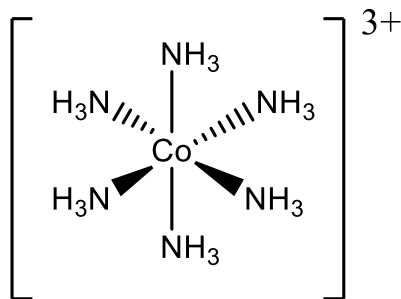
crystal-field stabilization energy



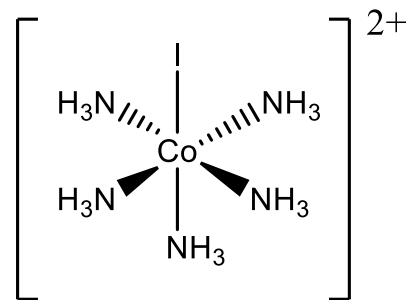
正八面体形錯体における金属 d 軌道の結晶場分裂

分裂した軌道へは、Pauliの排他則およびHundの規則に従って金属d電子が詰められる。金属d電子が分裂したd軌道に入ることによって得られる安定化エネルギーを結晶場安定化エネルギー(CFSE)という。たとえば、Ti(III)のd電子数は1個で、これが正八面体錯構造をとる場合、球対称場よりエネルギーの低いt_{2g}軌道にd電子が詰められるため、その分結晶場安定化エネルギーが(2/5)Δ_o分だけ得られることになる。

下に示す八面体型錯体A, Bに関する以下の問に答えよ.



錯体A



錯体B

問1. 錯体A, Bは, 低スピン型錯体であることがわかっている. 八面体型錯体におけるd軌道の電子配置を, d軌道のエネルギー準位図を使って示せ. ただし, 電子はスピンの向きがわかるように↑および↓を用いて示し, かつ, 軌道グループ名を明記せよ.

問2. 錯体Aの結晶場分裂 Δ_o の値は 22900 cm^{-1} である. 錯体Aが低スピン状態となるためのスピン対生成エネルギーP [kJ/mol] の値の範囲 (小数点以下第一位まで) を求めよ. ただし, 1.00 kJ/mol は 83.6 cm^{-1} に相当するものとする.

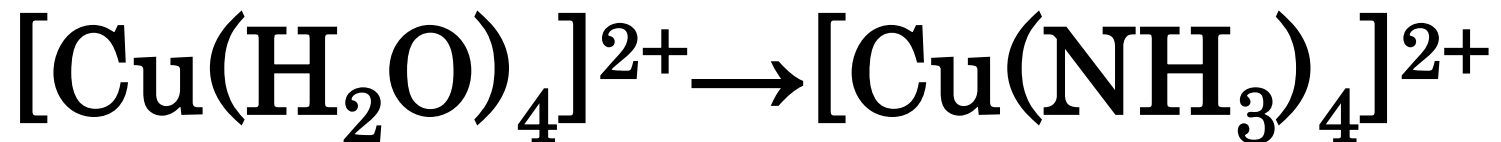
錯安定度（生成）定数

テキスト p.165 6.3.1 錯体の安定度定数

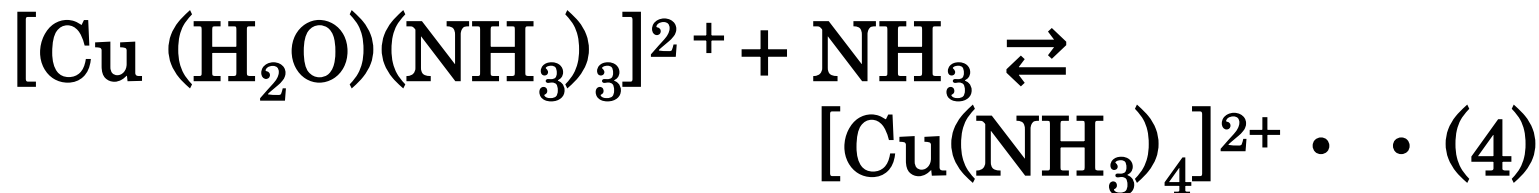
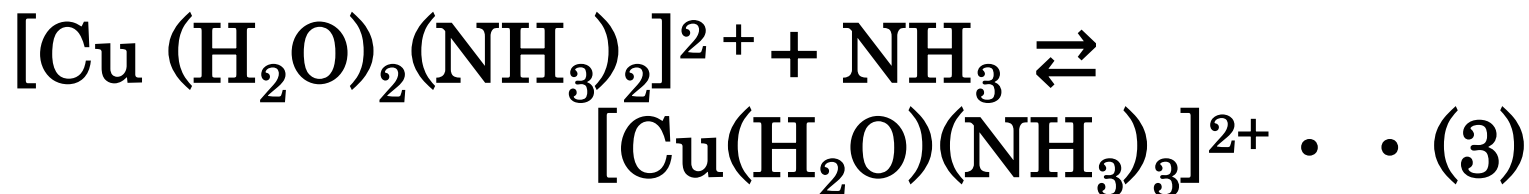
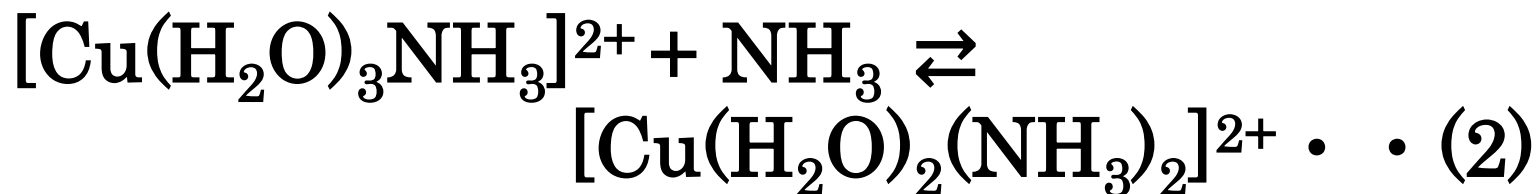
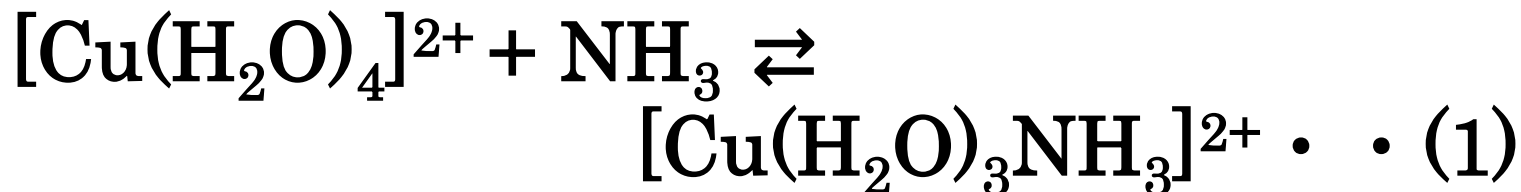
キレート効果

テキスト p.167 6.3.2 キレート効果

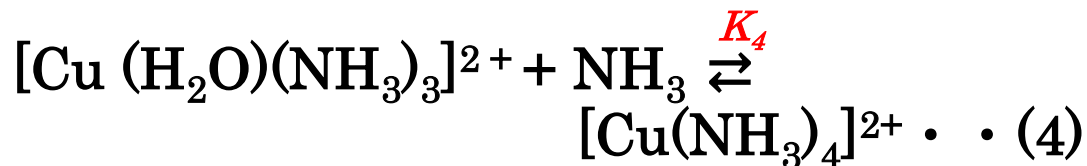
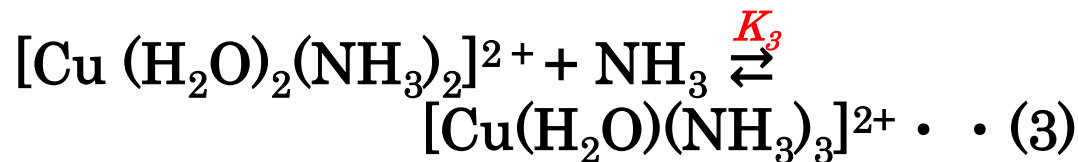
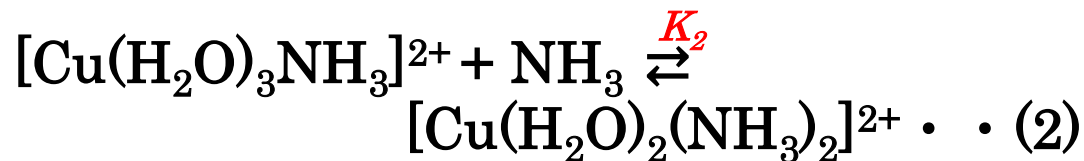
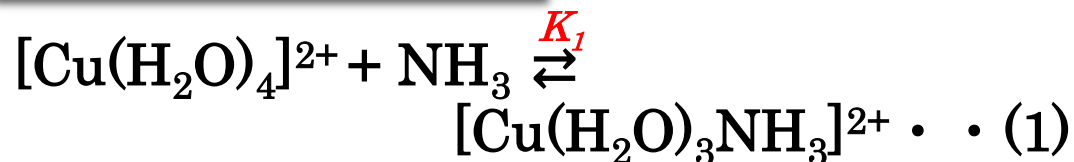
銅(II)イオンの水溶液にアンモニア水を加えていくとき濃青色になる反応



配位子の置換は必ず1段ずつ起こる



錯体の安定度定数

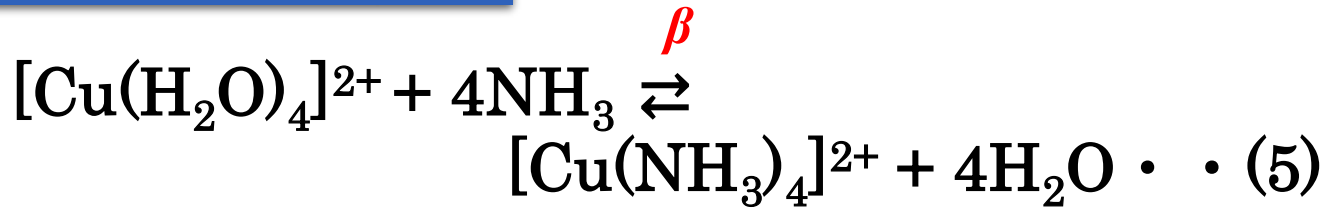


逐次平衡

式(1)～(4)に対応する平衡定数 K_1, K_2, K_3, K_4

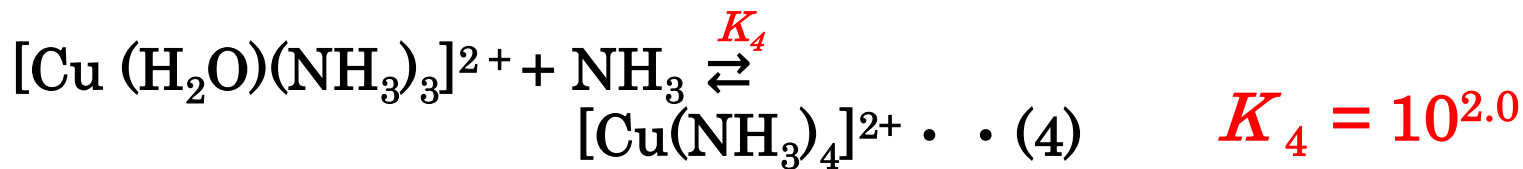
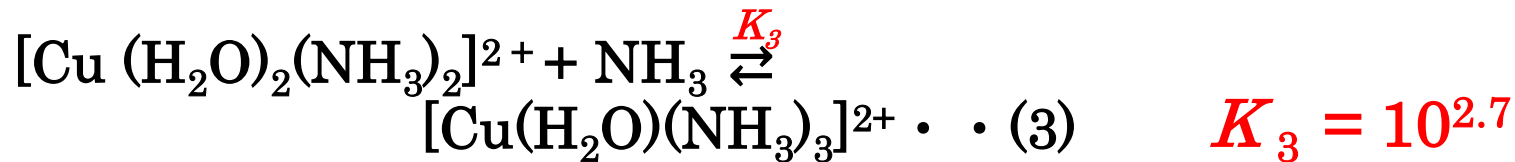
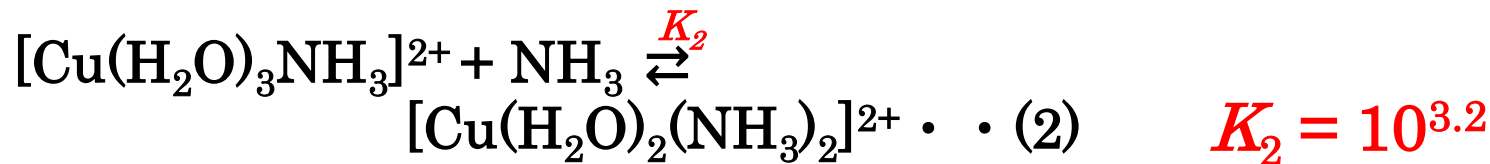
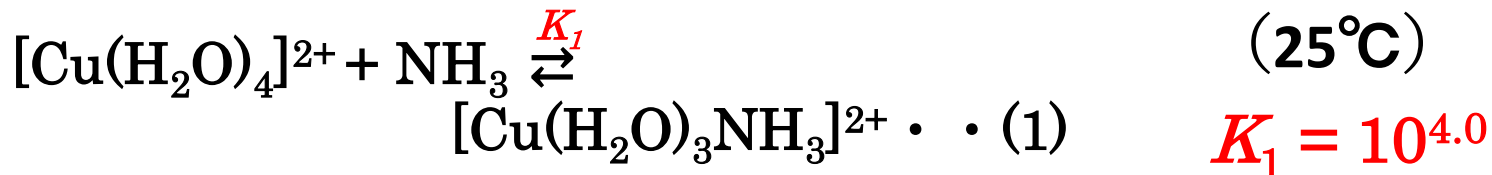
逐次平衡定数
または
逐次生成定数

全生成定数 β



β 全生成定数 (全安定度定数)

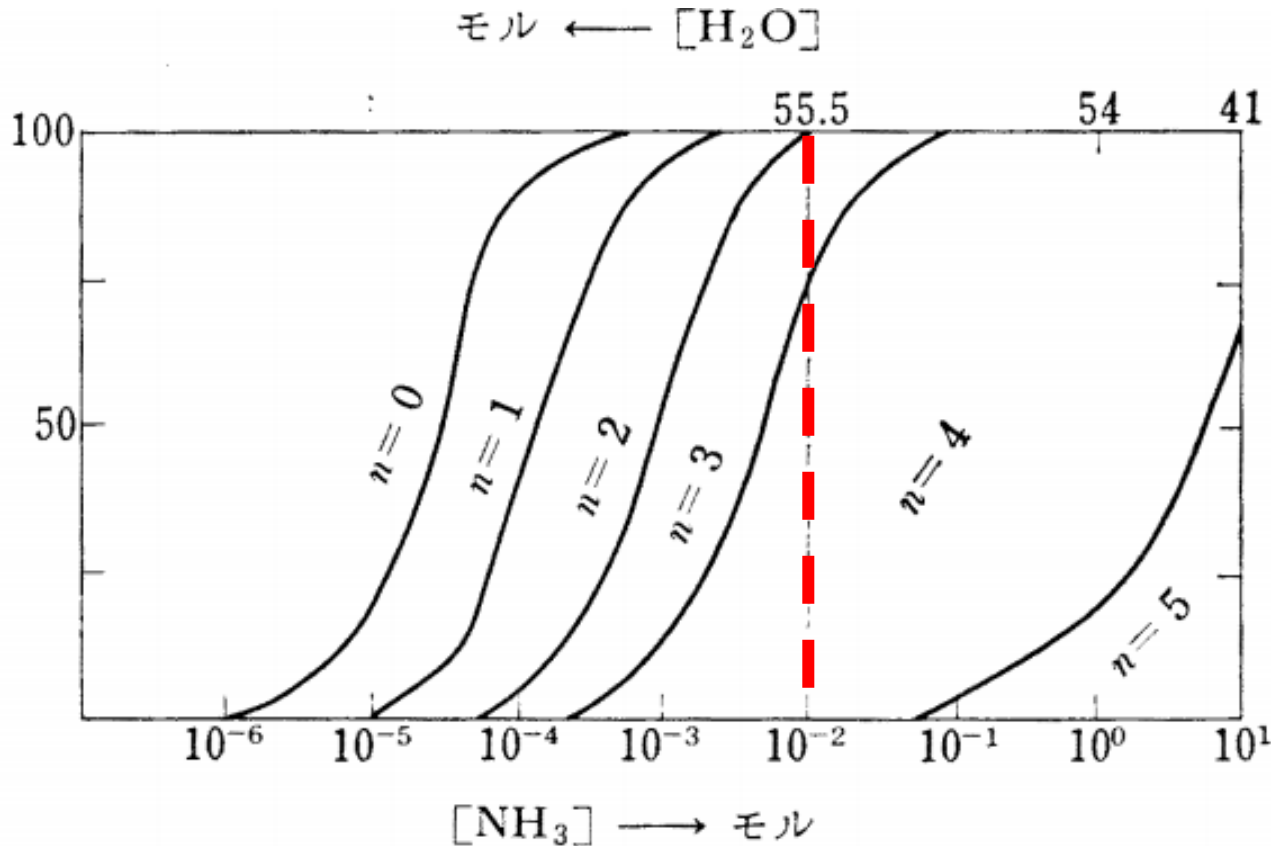
$\beta =$



$$K_1 > K_2 > K_3 > K_4$$

$$\beta = 10^{11.9}$$

存在率, パーセント

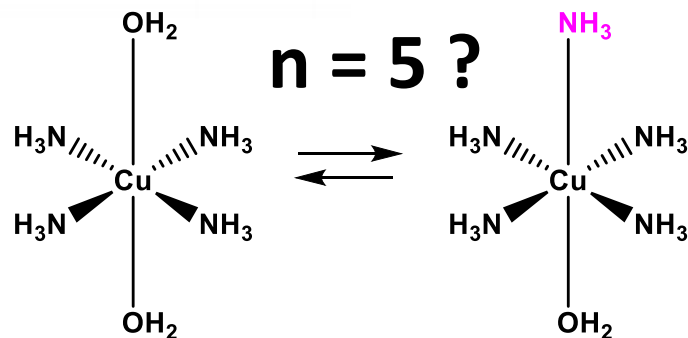


10^{-2}M のとき

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$
約24%,
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
約76%

存在している.

アンモニア濃度の変化による $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ の錯体の存在比



錯体の安定度

テキスト p.165～

金属イオンに，複数の配位子が結合していく場合，以下のような反応式で反応が記述でき，各式の生成（安定度）定数（ K_1, K_2, \dots ）を逐次生成（安定度）定数という。



• • •

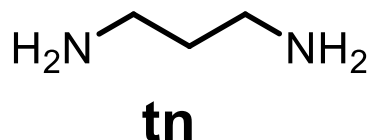
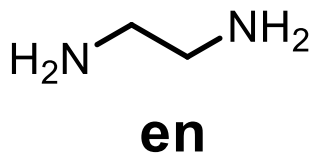
$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}, \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

一方，逐次生成（安定度）定数の積を全生成（安定度）定数（ β ）という。この値は，錯体の生成のしやすさを示す尺度で，大きいほど安定性が高い。

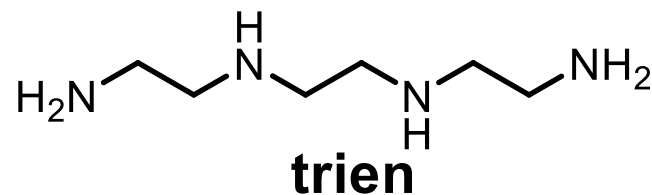
$$\beta = K_1 \times K_2 \times K_3 \cdot \cdot \cdot$$

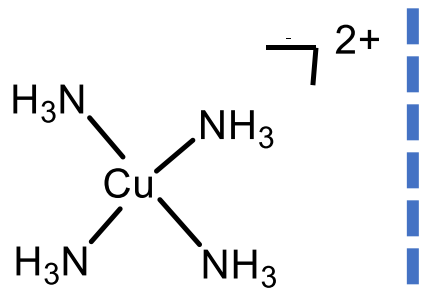
Cu²⁺ と4種の配位子 (NH₃, en, tn, trien) との錯体形成時の錯体安定度定数を以下の表に示した.

配位子	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log β
NH ₃	4.0	3.2	2.7	2.0	11.9
en	10.7	9.3			20.0
tn	9.6	7.0			16.6
trien	20.5				20.5

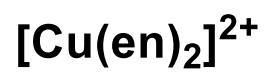
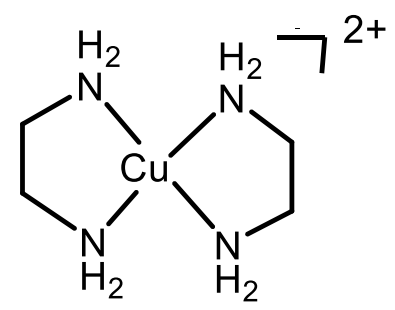


1,3-プロパンジアミン

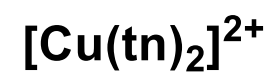
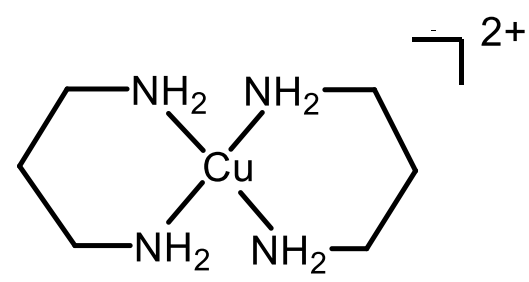




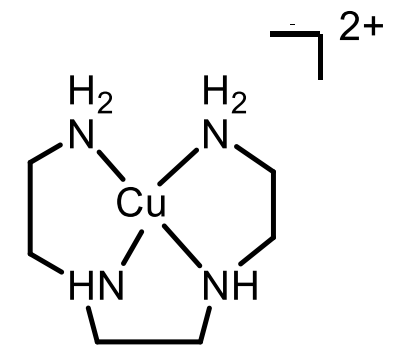
logβ = 11.9



logβ = 20.0



logβ = 16.6



logβ = 20.5

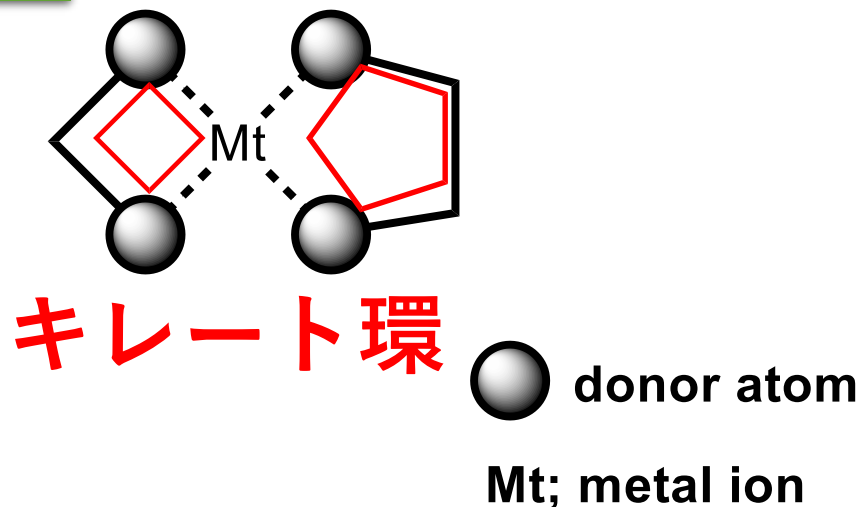
形成で安定化

キレートを形成した場合には、
単座配位子だけの場合よりも
大きな安定度定数を示す。

キレート環



効果
(chelate effect)



二座以上の**多座配位子**は、一般に単座配位子よりも**安定な錯体**を生成。

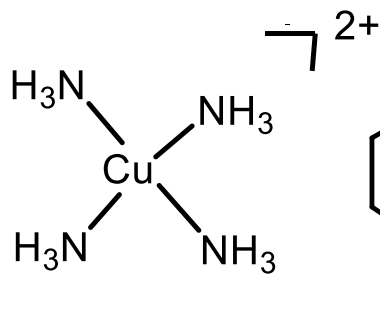
この**キレート環**形成による安定化を**キレート効果**という。

キレート化合物の安定性に及ぼす影響

- (i) キレート環の数
- (ii) キレート環の大きさ
など

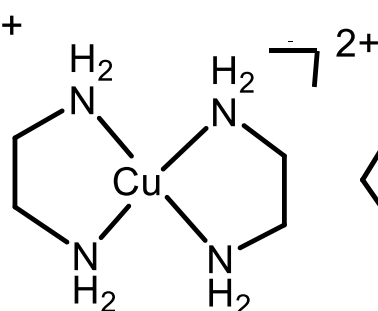
キレート環の数

一般に、キレート環が多いほど安定な錯体をつくる。



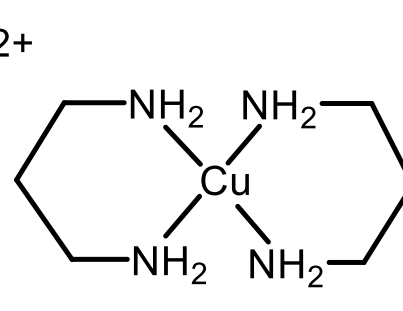
$\log\beta = 11.9$

0



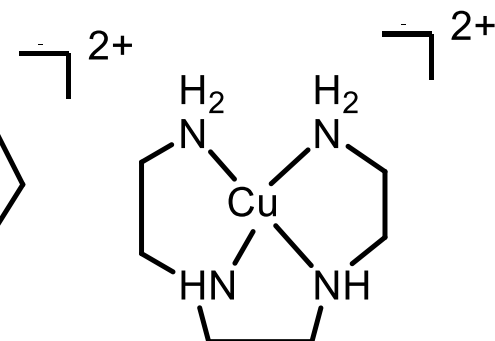
$\log\beta = 20.0$

2



$\log\beta = 16.6$

2



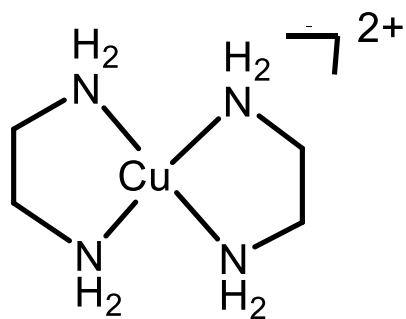
$\log\beta = 20.5$

3

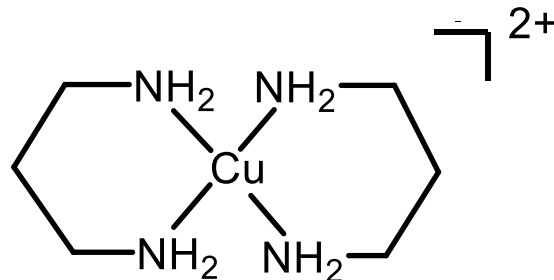
キレート
環

二座配位子による錯体安定性

配位子の種類に関係なく、
一般に、**三員環 < 四員環 < 五員環 > 六員環**
キレート環の**ひずみ**の程度に基づく



$$\log \beta = 20.0$$



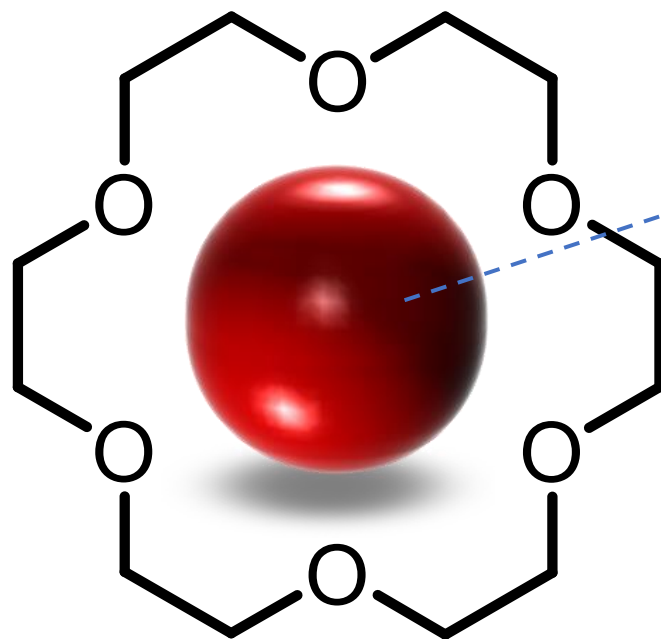
$$\log \beta = 16.6$$

キレート構造の安定性

安定性

二座 < 三座 < 四座 < 五座 < 六座配位子

配位数の多い配位子のほうが
安定な錯体を形成



K^+ (2.66 Å)

18-crown-6

6座配位子

キレート効果で安定

錯体の配位子交換反応

1) 会合機構

(associative mechanism)

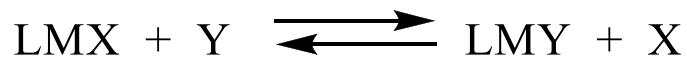
解離機構

(dissociative mechanism)

2) トランス効果 (第13回)

配位子置換反応

一つの配位子Xを他の配位子Yで置換する反応



を配位子置換反応 (ligand substitution reaction) という。ここで、Mは金属イオン、L, X, Yは配位子を示しているが、この反応には二つの機構がある。

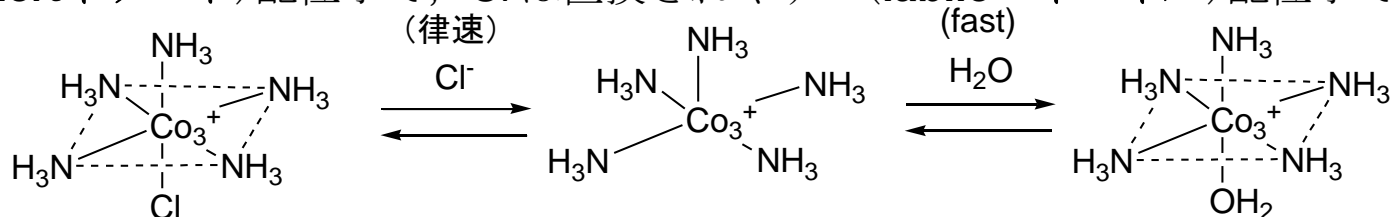
その代表的な反応は、6配位 Co^{3+} 錯体の反応



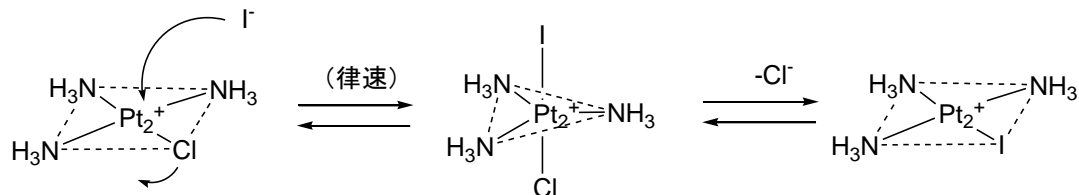
と、4配位平面 Pt^{2+} 錯体の反応である。



Co^{3+} 錯体の反応は、Clが脱離する過程が律速で、配位数が減少した中間体を経て反応が進むような機構で、**解離機構 (dissolved mechanism)** と呼ばれている。NH₃は置換されにくい (**inert** イナート) 配位子で、Clは置換されやすい (**labile** レイバイル) 配位子である。



Pt^{2+} 錯体の反応は、配位子Yが付加し、配位数が増加した中間体を経て反応が進行するので**会合機構 (associative mechanism)** と呼ばれる。



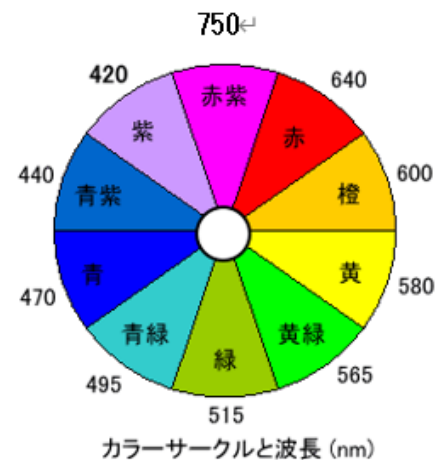
一般に、配位数が6と配位的に飽和状態である金属 (例： Co^{3+}) では、入ってくる配位子を収容する軌道がもはやないので、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応的な解離機構をとらざるを得ない。一方、4配位金属では上下に利用できる軌道があるので、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的な会合機構で起こる。

第2回レポート課題（課題1，2）

課題1．実験室に錯イオン $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ， $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ， $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ のいずれかの水溶液が入った3つの容器がある．緑色溶液には(A)，黄色溶液には(B)，紫色溶液には(C)のラベルが貼ってある．これら3つの容器に含まれる錯イオンを区別し，かつ判断理由を述べよ．なお，これらの錯イオンの着色は，CT遷移あるいは配位子内遷移によるものではない．

必要ならば，以下のデータを使用してください．

分光化学系列： $\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_3$
 $> \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$



カラーサークルと波長 (nm)

(カラーサークルの向かい合う色が補色)

課題2. ある金属錯体 $[ML_5(H_2O)]^{3+}$ (Mは遷移金属, Lは単座配位子)において, アクア配位子と種々の配位子との置換反応を行ったところ, その反応速度定数は, 進入してくる配位子が異なってもほぼ一定であった. この錯体の置換反応が解離機構で進行すると解釈できる理由を説明せよ.

第2回レポート 提出について

1. 締め切り：7月13日(水) 13:00まで
2. 提出方法：ユニバーサルパスポートの課題提出を經由して提出
(ファイル添付にて提出)
3. 注意事項
 - a) 第1回目のレポート提出要領に準ずる
 - b) 他人のレポートを写さない
 - c) レポート提出は単取得の条件の1つ