

錯体化学の授業は、今年は少し趣向を変えて、歴史的な成り立ちから話を始めて行こうと思います。また、受講生自身の思考力を高めることを目的として、様々な先人の努力、試行錯誤を学びつつ、錯体の基本事項を学ぼうと思います。その理由は、まず第1に千葉大学の授業が Media 形式で行うことになったため、第2に受講生には思考力を高める一助になることを願うことを目指して、読書量を増やす目的で、小テストの課題に出来るだけ先人の書いた論文や随筆を取り入れ、それらを読まないで解けないなどの問題を盛り込むようにしたいと思います。文章を読む力もつけ、質問(メールなり、居室を訪問などの方法で)をして各自の力を身につけ、研鑽を惜しみなく努力してください。これは、他の教科も同様で、将来の糧になることを心から願っています。

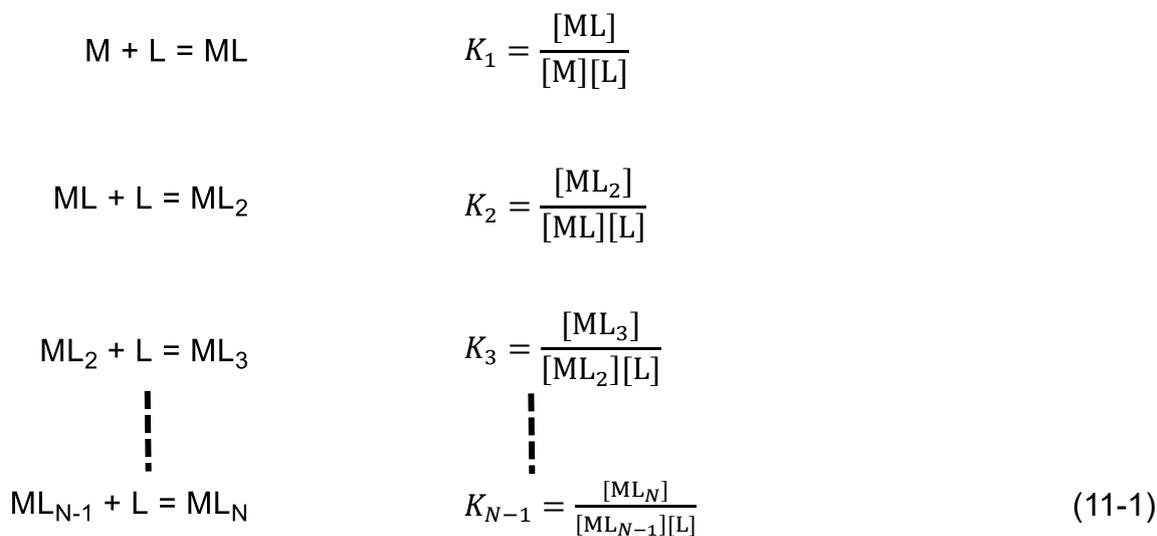
授業 08(6/23~6/29)

### 11. 配位化合物の安定度

溶液中での錯体形成の平衡定数

水溶液中での錯体の生成は、無機化学だけでなく、生物化学、分析化学、さらには、いくつかの応用分野においても重要性を育んでいる。

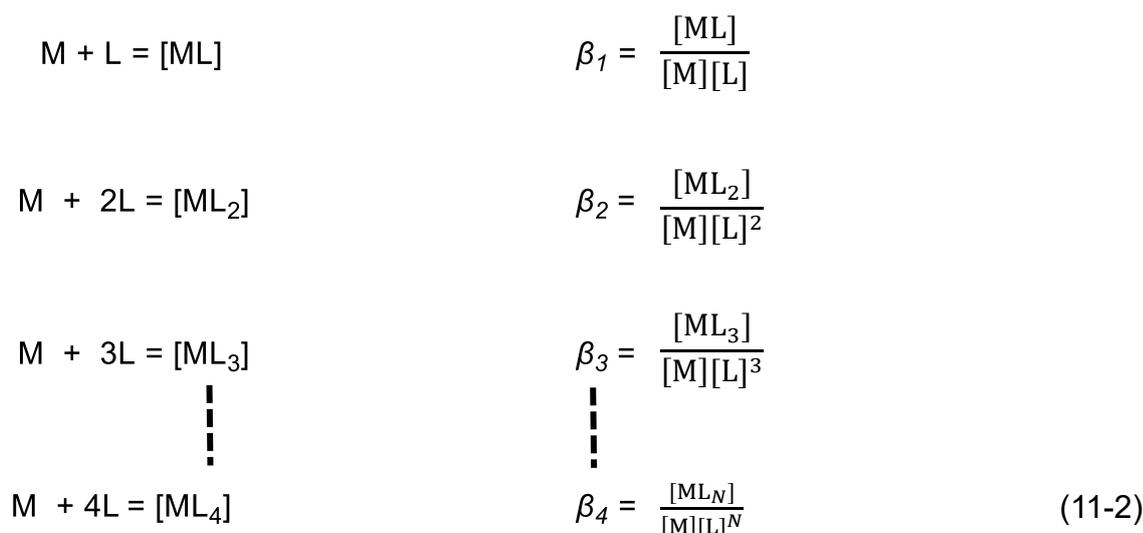
今、金属イオン  $M$  と単座配位子  $L$  とを溶液中で化学結合させることを考えてみよう。不溶性の生成物ができず、また、金属イオンと金属錯体イオンは、出発化合物と生成物以外には生成しないと考えると、次の平衡式で表される。すなわち、 $N$  個の平衡反応が存在するが、 $N$  は金属イオン  $M$  に配位子  $L$  が配位するときの最大数で



ある。 $N$  は配位に依存して変わる。例えば、 $Al^{3+}$  に  $Cl^-$  を反応させると  $AlCl_4^-$  が、 $F^-$  では  $AlF_6^{3-}$  を生成する。 $Co^{2+}$  に  $Cl^-$  を加えると、 $CoCl_4^{2-}$  を生成し、 $NH_3$  では  $Co(NH_3)_6^{2+}$  を生成し、それらの配位子では最大の錯体数が得られるように  $N$  は変わってくる。

平衡関係を表す他の方法は、次の式で表される。

# 錯体化学



このような系では、N 個の独立した平衡があるので、 $K_i$  と  $\beta_i$  にはある関係式が成り立つ。すなわち、

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]} = \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} = K_1 K_2 K_3 \tag{11-3}$$

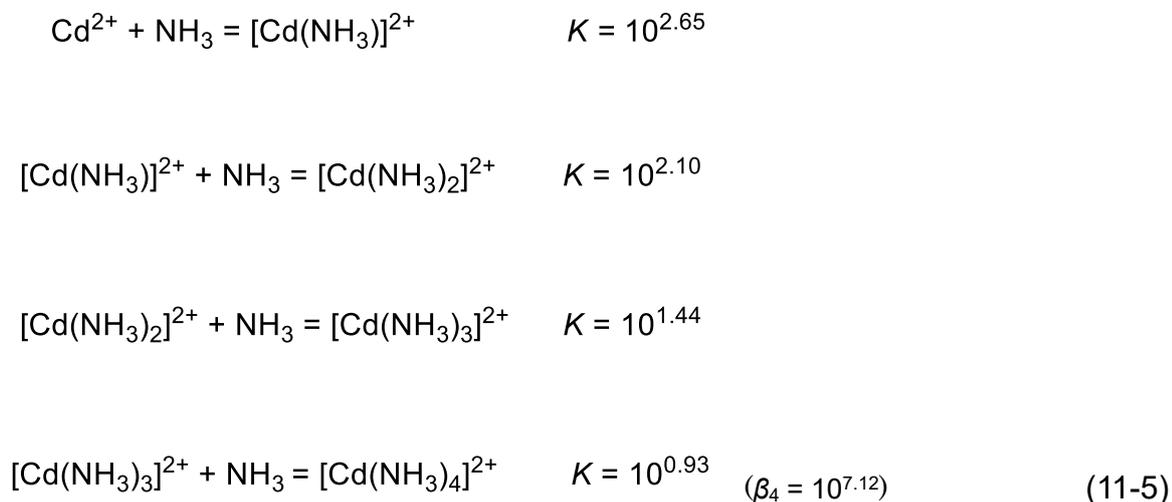
この種の関係は完全に一般的なので、次の式が導かれる。

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \cdots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i \tag{11-4}$$

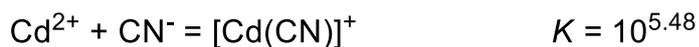
となる。

$K_i$  は逐次生成定数とよばれ、 $\beta_i$  は全生成定数と呼ばれ、区別されている。

実際の具体例を挙げて、話を進めてみよう。一般に、任意の特定の系における  $K_i$  の値は  $N$  の値が増えるに従い順番に、徐々に低下している。例えば、 $Cd^{2+}$ - $NH_3$  錯体の場合と、配位子が負の電荷をもっている  $Cd^{2+}$ - $CN^-$  と比較してみよう。



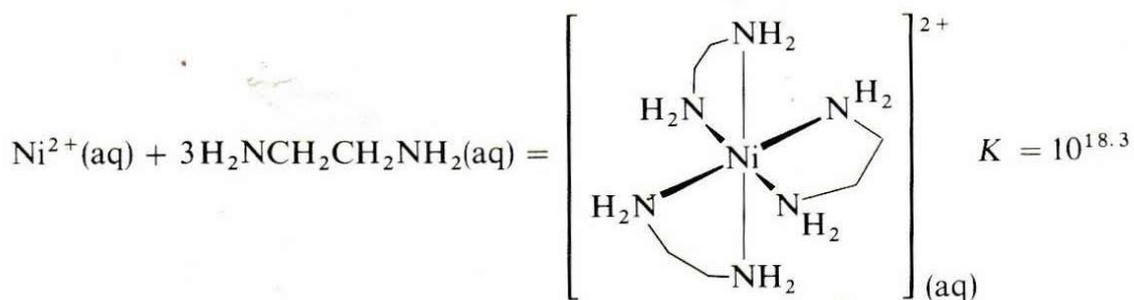
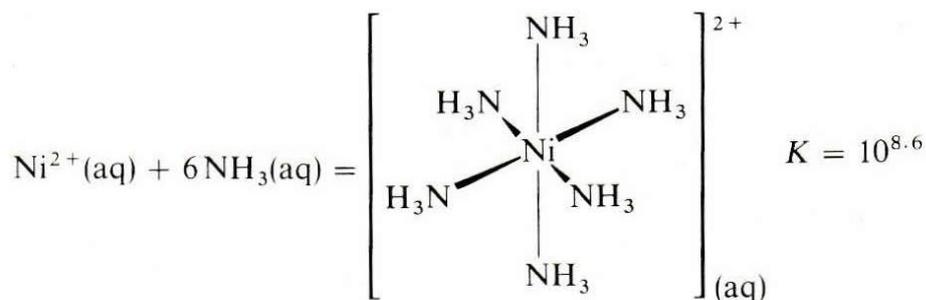
# 錯体化学



すなわち、 $i$ の値が大きくなると  $K_i$ が減少するのは、通常の傾向であるが、異常な立体効果や電子効果の原因で例外も見られることがある。この減少の主な原因は、通常の場合は統計的なものである。つまり、 $N$ が増えるに従い配位圏(配位子が配位する場所)の受け入れる量が減ることになり、 $K_i$ が減少するのは当然のことと言える。

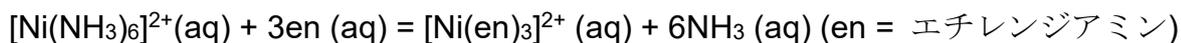
## 12. キレート効果

一般的に、1つあるいはそれ以上の5員環ないしは6員環のキレート環を含む錯体は、キレート環を含まない同種の錯体に比較して、安定である。すなわち、高い生成定数をもっている。その例を挙げて見よう。



キレート環を三つ持っている錯体は、それを持たない錯体と比較して約  $10^{10}$  倍ほど安定である。キレート環を持つ方がより安定であることを論理的に説明してみよう。熱力学的な関係式で表されるので、自由エネルギー変化  $\Delta G$  を次の化学反応式について、求めて見よう。

# 錯体化学



$$K = 10^{9.67}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -55.2 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H^0 - T\Delta S$$

$$\Delta H^0 = -12.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-T\Delta S^0 = -43.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

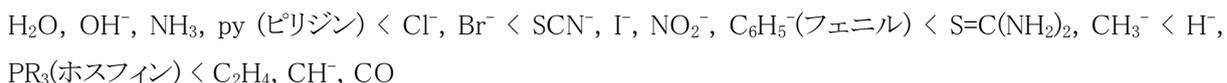
この式を見ると、 $\Delta G^0$ はエンタルピー ( $\Delta H^0$ ) 項とエントロピー項 ( $-T\Delta S^0$ ) の両方がキレート錯体生成に関与していることになるが、遥かにエントロピーの寄与が高いことになる。キレート効果に関しては、エントロピー効果が重要である。

## 13. トランス効果

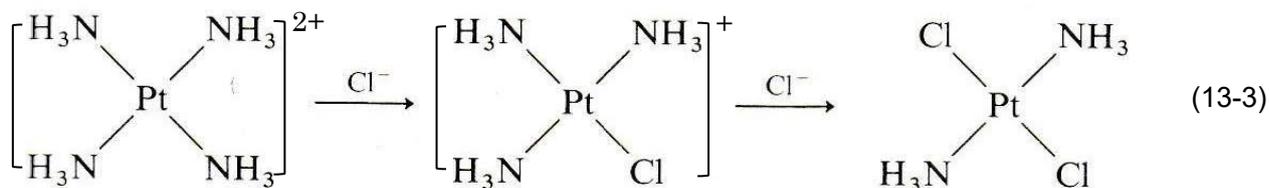
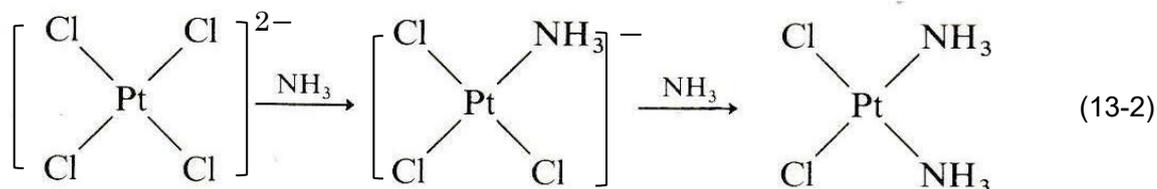
平面型錯体の場合、配位子の置換の機構は、離れていく配位子に対して trans 側にある非反応活性配位子がどのような役割を果たすかよく考えてみよう。



3つの反応活性配位子 X のどれか1つが、反応するために侵入する配位子 Y によって置換される。このとき、置換される配位子 X が、配位子 L に対して cis あるいは trans 位の何れかに位置することにより、生成する錯体中では L に対して Y が cis か trans かの配置が決まる。配位子 L が強い trans 指向体となる傾向について、広範囲に調べた実験結果を示すと、



これは、trans 効果の系裂としても知られている。Trans 効果は、速度論的現象として説明される。配位子 L に対して、trans 位の離れていく配位子の置換速度を調べて行くと、上記の序列に相当する。この trans 効果を利用して、 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ の cis 体、trans 体の合成が調べられている。



# 錯体化学

(13-1)式は, cis 体が, (13-2)式は trans 体が生成する. Trans 効果について, 理論的な説明をするところの反応の活性化エネルギーが低いか高いかに依存する. Grinberg の分極理論を使うと上手く説明出来る. 今, L-M-X の結合を考えてみよう. 金属原子の電荷は配位子 L に双極子を誘起するが, この双極子は, 金属原子をも誘起し双極子を形成することになる (強め合う). ところが, 金属原子が引き起こす双極子は, 配位子 X の負の電荷を押しよけることになり, 配位子 X との結合 M-X は弱くなる. つまり, 配位子 L により, 配位子 X が押し出されることになる.

1. コットン, ウィルキンソン, ガウス 基礎無機化学 第3版 中原訳, 培風館, 2009
2. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry 6<sup>th</sup> Ed.*, Wiley, NY, 1988.

## 錯体小テスト 08

1. 逐次生成定数が徐々に小さくなる理由を2つほど述べよ (1つは, 本文で述べている).
2. キレート効果を熱力学的に計算してみると, 自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  は, エントロピーの寄与が大きいことになる. キレート環は, 環を形成していない配位子から, 金属原子に配位して環構造を形成すると自由度が低くなると思われるのに, エントロピーの寄与が高いという計算結果になる. この一見すると矛盾に満ちた結論を覆すためにはどのようなことがキレート環形成反応中で起こっているのかを推測してみよ.
3. トランス効果では, Grinberg の分極理論が用いられている. これを自分なりに理解しながら説明しなさい.

🗂️ 切日 : 2020年6月27日 (土) 18:00