

「錯体化学」講義ノート
テキストは「基礎無機化学 I・II」のテキスト 9 章

第 5・6 週

9-4 錯体の安定度 テキスト p.193

9-4-1 M^{n+} -L 間結合の強さ

イ) 強さを決める要因・・・ M^{n+} について

(1) イオン半径・・・小さい程、強い結合形成(イオン半径小、Lを引きつける能力大)

(2) 電気陰性度 χ ・・・大きい程、強い・・・

一般に M^{n+} は電子受容体(Lewis 酸)

(3) 電荷・・・大きい程、強い・・・

(4) d 電子数・・・CFSE 大程、強い・・・

(1)～(3)は静電的要因

ロ) 強さを決める要因・・・Lについて

配位原子小; 負電荷大; χ 小・・・主に静電的要因

9-4-2 溶液中の錯体の熱力学的安定度

溶液中・・・配位結合の強さ+溶媒効果

↓

配位能力

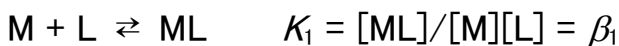
錯形成(反応): 溶媒分子との配位子置換反応に変化

相互作用: 溶質-溶質、溶質-溶媒間

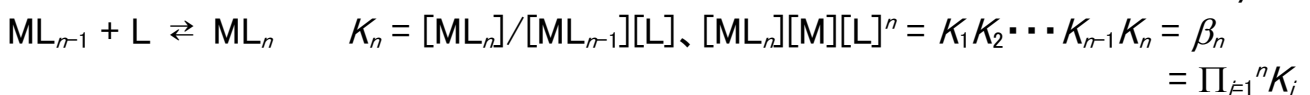
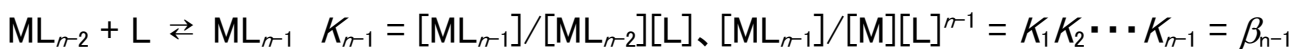
9-4-3 溶液中の錯体の安定度定数

表現 一 逐次安定度定数 consecutive or stepwise stability constant: K_1, K_2, \dots, K_n

|
└全--- overall stability constant: β_n



(中略)



ただし、記号は M: 金属イオン; L: 配位子(電荷省略)

表9-5 実測値

一般に $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$ 注

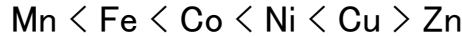
理由 i) 次の L が入る可能性(配位座)減

ii) 電子供与性の L の配位で M^{n+} の χ 減

注: 錯体の構造変化等で逆転の例在り。例えば $K_3 < K_4$

イ) Irving-Williams series

多数の錯体の β_n 測定。結果、その大小は



この順序はLの種類にかかわらず成立。Irving-Williams series(系列)と呼ぶ。

出身は南アフリカ-英国

Oh場のCFSE予想: Ni(II)で最大(CFSE = 1.2); foundではCu(II)で最大

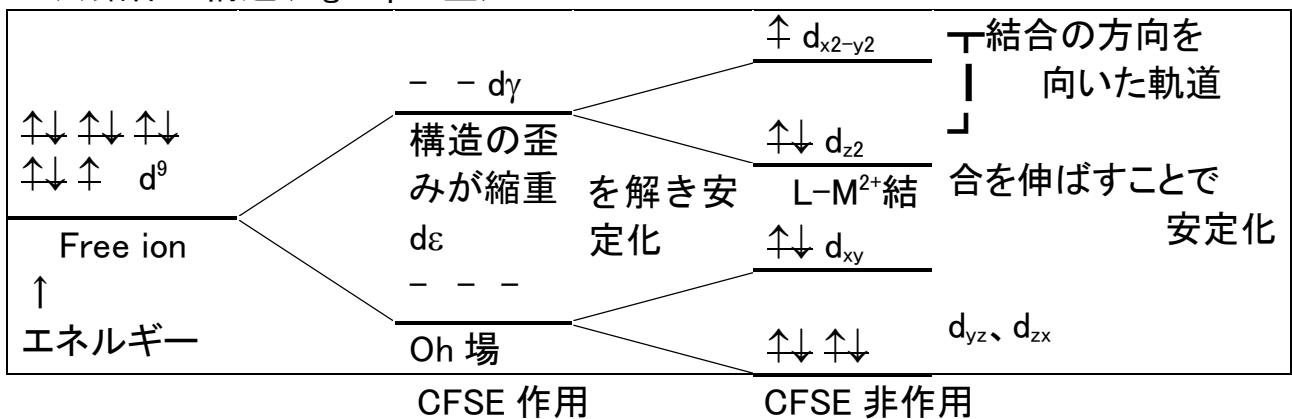
↓ CFSE説明×

$K_1 \sim K_4$ で大きな値を示すことによる。

Ref. Jahn-Teller effectにより構造安定化故

ロ) Jahn-Teller 効果・・・正八面体型構造の歪み

Cu(II)錯体の構造(high spin 型)



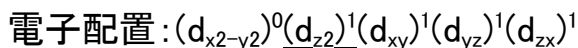
① d^8 の場合、x、y、z軸方向のL反発は一樣。

一方、② d^9 の場合、電子充填で d_{z^2} だけLの反発強

↓

z軸方向の結合が伸びて、錯体を安定化=これをJahn-Teller effectと・・・

他の例 d^4 のCr(II)錯体 etc.

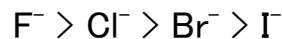


↓

Lとの反発⇒z軸の結合の伸びで安定化

ハ) 錯体とHSAB則 **テキスト p.163-165 参照**

配位子Lの塩基性大⇒安定な錯体を形成



A) 以上の順で安定な錯体をつくり易い金属: クラス a 金属

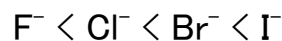
↓ Ahrland、Chatt & Davies の分類

H^+ 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第一遷移元素、ランタノイド元素、アクチノイド元素が該当

↓

M^{n+} -L 相互作用・・・イオン性

また、



$O^{2-} < S^{2-}$ ・・・水に不溶の硫化物の沈殿生成

B) これらの順で安定な錯体をつくり易い金属: クラス b 金属

Cu 族、Zn 族、Sn、Pb、Pt

↓

M^{n+} -L 相互作用・・・共有結合性

C) HSAB 則

C-1) クラス a 金属: O、N を含む配位子や F と好んで結合 ⇒ Hard acid

C-2) クラス b 金属: S、P を含む配位子や I と好んで結合 ⇒ Soft acid

C-3) Hard acid は分極されにくい。・・・イオン結合容易

C-4) Soft acid は非常に分極されやすい。・・・共有結合容易

C-5) Hard 同士、soft 同士の組み合わせ ⇒ 一般に、最も安定な錯体を生成

以上の考え方: Pearson によって提案

『memo』 結合異性について Ref. 9-2-2

Ru(III)-NCS⁻ 結合生成・・・hard acid-N 結合

Ru(II)-SCN 結合生成・・・soft acid-S 結合

HSAB 則は元素に固有な性質ではない?

9-4-4 錯体の組成決定・・・実験テキスト「大学実習 分析化学」p.212 参照

M^{n+} と L がどんな割合で結合するか・・・錯体の基本的な情報

例えば、 $Al^{3+} + 8$ -ヒドロキシキノン(HQ) → ?

$Al^{III}Q_3$ 組成の錯体生成。HQ は N,O 二座配位子

組成決定法の代表例 ─ 連続変化法 Continuous variation method

↓

└ モル比法 Molar ratio method

主に吸光光度法を利用

イオン交換法 etc.

イ) 連続変化法

Job 法とも。柴田雄次らが $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ の反応で創案・・・

錯生成平衡



平衡後の濃度: $a - mx$ $b - nx$ x

ここで、a、b: M と L のそれぞれの初濃度; x: 生成錯体の濃度(分析値)である。

反応(付10)の平衡定数は

$$K = x / \{(a - mx)^m (b - nx)^n\} \quad (\text{付 11})$$

実験は $a + b = c$ (一定)で行う。c の式を式(付11)に代入し整理すると

$$\therefore x = K(a - mx)^m (c - a - nx)^n \quad (\text{付 12})$$

M の濃度 a を a ~ c で変化させたとき、錯体の濃度 x の max は $dx/da = 0$ の条件で求まる。式(付12)を a で微分。その後 $c = a + b$ を再代入して整理

$$dx/da = K(a - mx)^{m-1} (b - nx)^{n-1} \times [(mb - na) - \{m^2(b - nx) + n^2(a - mx)\}(dx/da)]$$

(付13)

条件 $dx/da = 0$ を代入して式(付13)を解くと、 $na = mb$ を得る。それで

$$n/m = b/a \quad (\text{付14})$$

が成立。従って、 x vs. a/c プロットのピークから錯体の組成を決定できる。

「大学実習 分析化学」の図 2・40 の右図参照

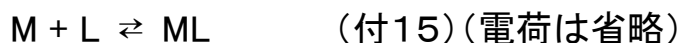
$a/c = 0.5$ (ピーク位置) より $M:L (= a:b) = 1:1$

$= 0.33$ より $M:L = 1:2$

$= 0.25$ より $M:L = 1:3$ のようになる。

ロ) モル比法

例として、1:1 錯体の生成平衡



を考える。 \perp 可視部に光吸収がある錯体

平衡での濃度は

$$[M]_t = [M] + [ML] \quad (\text{付16a})$$

$$[L]_t = [L] + [ML] \quad (\text{付16b})$$

ここで、 $[M]_t$ 、 $[L]_t$ は、それぞれ M、L の全濃度。他は平衡濃度である。

また、吸光光度法によると

$$A = \varepsilon_{ML}[ML] \times 1 \quad (\text{付17}) \quad (\text{固定波長で})$$

A: 固定波長での ML の吸光度; $\varepsilon_{M:L}$: 錯体のモル吸光係数 ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ 単位);

$[ML]$: 錯体の平衡濃度 (mol L^{-1})。1 は測定セルの光路長の 1 cm を意味。平衡定数 K を

$$K = [ML]/[M][L] \quad (\text{付18})$$

と定義し、 $[ML] = x$ とすれば

$$x = K([M]_t - x)([L]_t - x)$$

整理して、

$$Kx^2 - \{1 + K([M]_t + [L]_t)\}x - K[M]_t[L]_t = 0 \quad (\text{付19})$$

二次方程式の解の公式を適用し、 x を求める (平方根は \oplus 項を採用。 $x > 0$ 故)。

さらに、式(付17)から $A = \varepsilon_{ML}x$ の関係を得る。

ε_{ML} 値を、別途実験等から求めておく。 $[M]_t$ を固定し $[L]_t$ を変化させ (逆の操作条件も可) A を測定し、 A vs. $[L]_t/[M]_t$ をプロットし、錯体の組成を決定する。

「大学実習 分析化学」の図 2・40 の左図参照

K の値を変え、 A vs. $[L]_t/[M]_t$ plot を再現すると?

『memo』 $A = \varepsilon_{ML}x$ の関係を用いて、実測の A vs. $[L]_t/[M]_t$ プロットを curve-fitting すると、最適な組み合わせの K 、 ε_{ML} 値が得られる。・・・ K 推算法