

「錯体化学-2」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 7・8 週

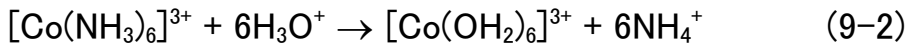
9-5 錯体の反応 テキスト p.198

9-5-1 配位子置換反応 Ligand substitution reaction

例えば、強酸添加↓



紫 緑 ただちに溶液の色変化



赤 ピンク 事実上、色変化無し

$\Delta G^0 < 0$  ではあるが、R.T.付近では反応が極端に slow

配位子置換反応の分類  
 ↳fast・・・置換活性錯体 labile complex  
 ↳slow・・・置換不活性錯体 inert complex

イ) 定義・・・Taube による

R.T., 0.1 mol/L 条件

↳1分以内・・・labile complex

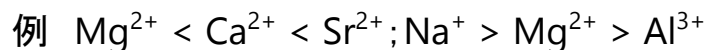
↳遅いもの・・・inert complex

ロ) 目安・・・Eigen の水和  $M^{n+}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  交換速度

図9-12参照

ロ-1) 八面体型錯体の傾向

① イオン半径小または形式電荷大→反応 slow



② 共有結合性大→反応 slow=inert 型

③ 第一遷移 M(II): 大部分 labile 型

④ Co(III)、Cr(III): すべて inert 型

⑤ 等電子構造: 中心  $M^{n+}$  の  $n$  増→反応 slow



ロ-2) 四配位平面型錯体の傾向→反応 fast

例  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の反応・・・五配位錯体を經由して進行

9-5-2 電子移動反応 Electron transfer reaction

反応機構↳外圏反応---第一配位圏に変化無し・・・直接電子移動

↳内圏反応---同変化在り・・・架橋二核錯体を生成し、架橋 L を介して  
 電子移動

イ) 外圏反応 outer-sphere reaction

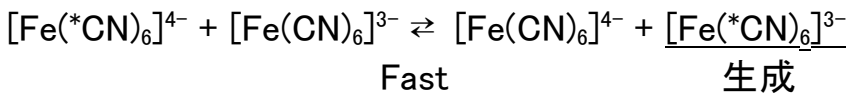
例  $\text{CN}^-$  の交換反応無しでの電子移動

\* $\text{CN}^-$  添加↓

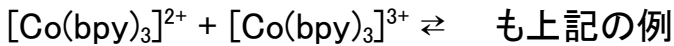
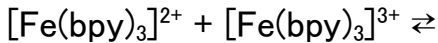
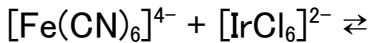


\*C: 同位体標識された C 原子を...

以上より

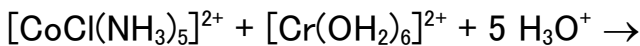


L 置換は inert 故、反応は電子移動と推定... **反応種の直接衝突で反応進行**



□) 内圏反応 inner-sphere reaction

例 □inert 型 □labile 型



[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>は labile 故、速やかに H<sub>2</sub>O⇌NH<sub>3</sub> 交換

Cr(II)→Co(III)への電子移動。反応中間体として



Taubeらの実験により確認。

条件⊥架橋可能な L の存在

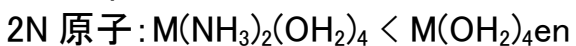
↳少なくとも一方の錯体が labile 型

9-5-3 キレート効果 chelate effect

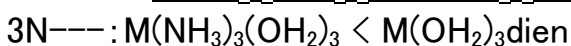
表 9-6 Log β<sub>n</sub> values at 298 K

L	配位 N 原子数	キレ- ト数	log β <sub>n</sub>			
			Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
NH <sub>3</sub>	1	0	1.99	2.67	4.1	2.2
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	0	3.50	4.79	7.3	4.5
(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	0	4.43	6.40	10.5	6.8
(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	4	0	5.07	7.47	12.6	8.8
en	2	1	5.89	7.27	10.7	5.9
(en) <sub>2</sub>	4	2	10.72	13.38	20.0	10.7
dien	3	2			16.0	8.9
trien	4	3			20.5	11.8

表からβ<sub>n</sub>値は



下線は Co(II)、Ni(II)該当



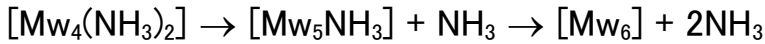
en、dien は表 9-1 参照

結果、錯体内にキレート環数多→log β<sub>n</sub> 値大

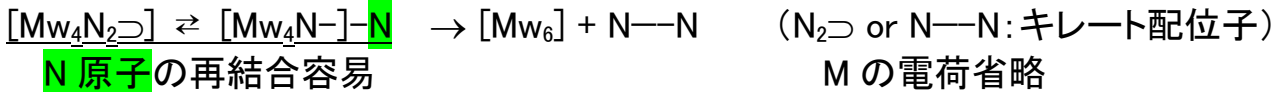
キレート効果: キレート環形成による安定化効果

## イ) 効果の理由

多座配位子の場合、一つの配位原子が外れても再結合が容易であると説明できる。即ち、八面体型錯体を例にとると(水分子:wの出入り略)



に対して

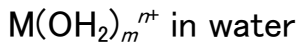


## ロ) 環の安定性

6員環<5員環:キレート環の利用で極めて安定な錯体を得られる。

例 EDTA 錯体 5員環×5

9-5-4 配位水の酸解離定数



配位することでH<sup>+</sup>が解離しやすくなる。

M:O-H

| ...結合が弱まる

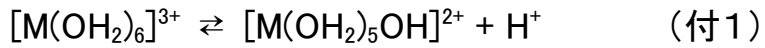
H

表9-7 水中、298 Kにおける金属イオンの酸解離指数

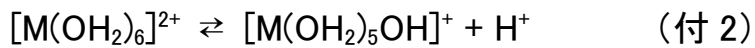
M <sup>n+</sup>	pKa	condition	10 <sup>6-pKa</sup> 注1)	Major species 注2)
Tl <sup>+</sup>	13.2	I=0	10 <sup>-7.2</sup>	M <sup>+</sup>
Tl <sup>3+</sup>	1.1		10 <sup>4.9</sup>	MOH <sup>2+</sup>
Mg <sup>2+</sup>	11.4	I=0	10 <sup>-5.4</sup>	M <sup>2+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	12.6	I=0	10 <sup>-6.6</sup>	M <sup>2+</sup>
Ba <sup>2+</sup>	13.2	I=0	10 <sup>-7.2</sup>	M <sup>2+</sup>
Cr <sup>3+</sup>	3.9	15°C	10 <sup>2.1</sup>	MOH <sup>2+</sup>
Fe <sup>2+</sup>	8.3	I=0	10 <sup>-2.3</sup>	?M <sup>2+</sup>
Fe <sup>3+</sup>	2.2	I=0	10 <sup>4.8</sup>	M <sup>2OH+</sup>
Ni <sup>2+</sup>	10.6	I=0	10 <sup>-4.6</sup>	M <sup>2+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	8.0	I=0、18°C	10 <sup>-2.0</sup>	?M <sup>2+</sup>
Zn <sup>2+</sup>	9.7		10 <sup>-3.7</sup>	M <sup>2+</sup>
Cd <sup>2+</sup>	9.0		10 <sup>-3.0</sup>	M <sup>2+</sup>
Hg <sup>2+</sup>	3.7		10 <sup>2.3</sup>	MOH <sup>+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	7.8	I=0、18°C	10 <sup>-1.8</sup>	?M <sup>2+</sup>
Al <sup>3+</sup>	4.9	15°C	10 <sup>1.1</sup>	MOH <sup>2+</sup>
In <sup>3+</sup>	4.4		10 <sup>1.6</sup>	MOH <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> O	15.74			

注1) 10<sup>6-pKa</sup> ≈ [MOH<sup>(n-1)+</sup>]/[M<sup>n+</sup>].

注2) 弱酸性から中性付近での目安



目安の  $\text{p}K_a \approx 3$  サリチル酸程度



$\text{p}K_a \approx 10$  フェノール程度

中心  $\text{M}^{n+}$  の酸化数  $n$  低  $\rightarrow$   $\text{M}^{n+}-\text{O}$  結合弱  $\rightarrow$   $\text{H}^+$  解離低

$[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^+$   $\rightleftharpoons$  はさらに弱くなる。

注:  $\text{M}^{n+}$  の反応種は水溶液の pH に大きく依存

↓

水中の  $\text{M}^{n+}$  の反応を複雑化