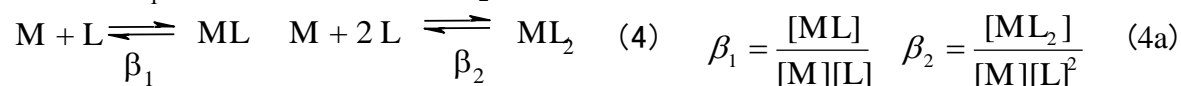
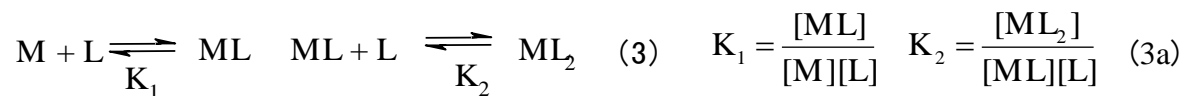


## 8 金属錯体の反応



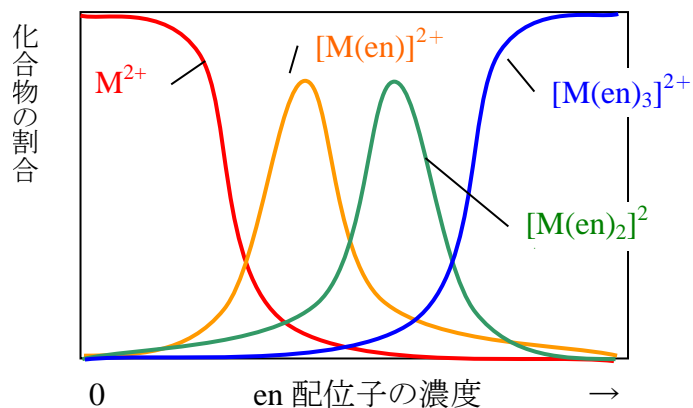
逐次安定度定数と全安定度定数



$$\beta_1 = K_1, \quad \beta_2 = K_1 \times K_2$$

安定度定数の例

$Ni^{2+} + nNH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_n]^{2+}$	$Fe^{3+} + nNCS^- \rightarrow [Fe(NCS)_n]^{2+}$	$Ni^{2+} + n(en) \rightarrow [Ni(en)_n]^{2+}$			
log $\beta_1$	2.8	log $\beta_1$	2.1	log $\beta_1$	7.6
log $\beta_2$	5.0	log $\beta_2$	3.4	log $\beta_2$	14.0
log $\beta_3$	6.7	log $\beta_3$	3.9	log $\beta_3$	18.3
log $\beta_4$	7.9				



金属の濃度を一定にして配位子を順次加えていくときの組成の変化

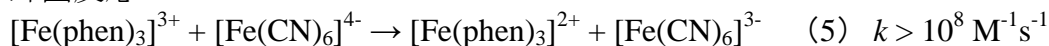
置換活性と置換不活性

配位子の交換反応の速さ(アクア配位子の交換時間)

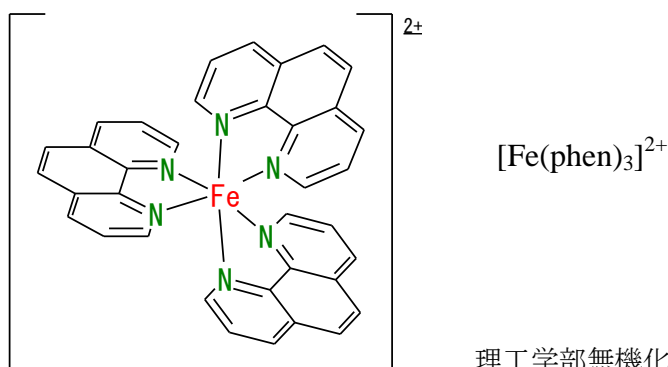
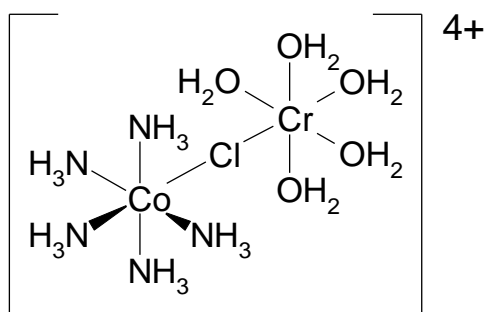
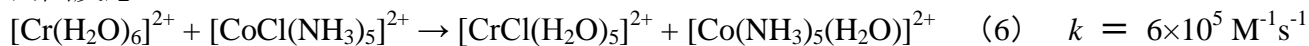
$<10^{-9}s$	$Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}$
$10^{-6} - 10^{-8}s$	$Mn^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}$
$10^{-4} - 10^{-6}s$	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}$
$>10^3s$	$Cr^{3+}, Co^{3+}, Ru^{2+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{2+}$

### 酸化還元反応

外圏反応



内圏反応



## 補足説明

錯体の反応は有機化学で習う反応と比べて異なっている点が多い。ここでは錯体の代表的な反応である配位子置換反応と酸化還元反応を取り上げる。

### 配位子置換反応

これは錯体に結合している配位子が別の配位子と置き換わる反応のことである。この理解のための重要なポイントは3つある。

1つは「金属イオン」というのは溶液中ではたいてい溶媒が配位しているので、【金属イオンに配位子が結合する反応】(反応式(1)は、実際には【配位している溶媒と配位子が置き代わる置換反応】(2)と理解すべきという点である。

2つ目は金属には置換活性なものとそうでないもの(置換不活性)があるということである。置換活性とは金属と配位子の結合が切れやすく、ある配位子が結合していても別の、より結合しやすい(次に説明する安定度定数の大きな)配位子がくるとすぐにそれと置き換わってしまう金属のことである。置換不活性はそれと逆で簡単には配位子置換反応が起こらない金属を言う。有機化学の常識では普通炭素周りの結合が簡単に切れることはないので、置換活性な金属の反応は錯体に特有のものと言える。実際には金属の置換反応の速度は様々であり(表を参照)反応が1分程度より早く起こる場合を置換活性、それより遅い場合を置換不活性と呼んでいる。置換活性の場合は、ある意味合成も簡単であるが、異なる種類の配位子を含む錯体を合成しようとしても、結局ある配位子だけ含む錯体になってしまったり、異性体を作り分けようと思っても1つの異性体しか取れなかったりする。異性体の研究をするためには置換不活性な金属を用いなければならない。

3つ目は安定度定数であり、これは配位子と金属の結合の強さを表す尺度の1つである。(3)式のように錯体の生成反応(実際には置換反応)を表した場合、この反応式の平衡定数を安定度定数という。複数の配位子が結合していく場合は、順次安定度定数を(3a)のように定義する。この定義に従う安定度定数( $K_1$ 、 $K_2$ ・・・)を逐次安定度定数という。また、別の定義の仕方もある。これは(4)のように複数配位子が入る場合に一度に複数の配位子を入れてしまうように反応式を書くやり方である。(実際にいちどきに反応してしまうわけではないが、形式的にこう書く)。この場合の安定度定数は(4a)式のようになり、これを全安定度定数という。 $\beta_1 = K_1$ 、 $\beta_2 = K_1 \times K_2$ 、 $\beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3$ ・・・のような関係式があるので、これらは相互に変換できる。安定度定数は対数で表示されることもある。 $\log$ で表示した安定度定数が10以上あるような場合は非常に結合しやすいことを示している。

一般に金属に同じ配位子が複数結合していく場合、安定度定数では $K_1 > K_2 > K_3 > \dots$ の関係式がある。このため、金属イオンの溶液に配位子を少しずつ加えていくと図に示すように順次  $ML$ 、 $ML_2$ 、 $ML_3$  が生成していく(もし  $K_1 < K_2 < K_3$  であれば1つの配位子を持った金属はより配位子を持ちやすいことになり、1つの金属が多数の配位子を独り占めしていく結果となってしまう。)対数の性質からすぐに分かるように  $\log \beta_2 = \log K_1 + \log K_2$  から  $\log K_2 = \log \beta_2 - \log \beta_1$ 、 $\log K_3 = \log \beta_3 - \log \beta_2$  の関係があるので、 $K_1 > K_2 > K_3$  が成立するという事は  $\log \beta_1 > \log \beta_2$  と  $\log \beta_1$  の差  $> \log \beta_3$  と  $\log \beta_2$  の差 となっている。

エチレンジアミンのような2座配位子は単座配位子に比べて安定度定数をはるかに大きい(表に示した例をみよ。エチレンジアミンが2個結合する反応の平衡定数は  $10^{14}$  である。)ことが知られており、これはキレート効果と呼ばれる。

### 酸化還元反応

金属は、同じ元素でも多数の酸化数を持つものが多い。例えば鉄には+2、+3があり、銅には+1、+2があることはよく知られている。非常に変わった酸化数を持つ化合物もある。電子の授受を伴う反応が酸化還元反応であることを考えれば、遷移金属錯体では酸化数がさまざまに変化する反応すなわち酸化還元反応が多種起こることは容易に推察できる。

(5)式は、典型的な錯体の酸化還元反応であり、1,10-フェナンスロリン(phen)が配位した錯体が+3価から+2価に還元され、逆にシアニド配位子(CN<sup>-</sup>)が配位した錯体が+2価から+3価に酸化される。これは後者の錯体が酸化されやすいことによる。この反応(非常に速く進む)はどのようにして起こるのであろうか。金属の酸化数が変わるのではなく、配位子が入れ替わると考えることも可能かもしれないが、これらの錯体の配位子置換の速度はそれほど速くはない。phenのついた錯体の置換はわりと遅いことが知られている。よってCN<sup>-</sup>の錯体からphenの錯体へ電子が1個移動すると考えればよい。このように単に電子が移動することによって生じる酸化還元反応を外圏反応という。

これに対して(6)では、クロムの酸化数が+2から+3に酸化されると同時にCl<sup>-</sup>イオンがコバルトからクロムに移動している。この場合には、前の例のように電子がまず移動すると考えると不自然である。なぜならば電子が移動するとクロムが酸化されて[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>が生成するが、この錯体の置換反応はめちやくちや遅いことが知られているからである。様々な研究の結果この場合は構造式で示したようなクロリド配位子が両方の金属に架橋配位した錯体が生成し、この架橋配位子を伝って電子が移動すると考えると良いことがわかった。このような機構を内圏反応という。

このような外圏、内圏の考え方は生物の中の様々な酸化還元反応の理解に大変重要であることが示されている。