

遷移金属錯イオンの可視・紫外吸収スペクトルと光化学反応

篠塚 則子

遷移金属錯イオンの可視・紫外吸収スペクトルおよび光化学反応についてこれまでの研究を概観し、吸収帯の性質と光化学反応の型との関係について考察した。さらに錯化合物の光化学反応の利用について考えてみた。

1. 緒言

金属イオンが他の原子、分子、基などと結合して生ずる物質を錯化合物または配位化合物といい、ほとんどすべての金属が錯化合物を生成することが知られている。その中でも特に遷移金属イオンは錯化合物をつくりやすく、多数の安定な錯化合物が合成されその構造が研究されている。またこれらの錯化合物には、特有の色があり、これに着目して可視・紫外吸収スペクトルと構造との関係が研究されてきた。最近量子力学の急速な発展の成果をこれら錯化合物の吸収スペクトルの定量的な説明に応用するようになり、ある程度の成功をおさめ、錯化合物の電子状態も少しづつ解明されつつある。

有色錯化合物については当然光による変化が期待されるが、Werner 型の錯化合物についてはかなり以前から知られていたにもかかわらず、定量的な研究が始められたのは比較的最近のことである。特に感光性の利用という分野にはようやく手がつけられ始めたに過ぎない。コバルト錯化合物を感光材とした写真法¹⁾のような感光材料としての応用、あるいは現在有機反応において触媒として用いている錯化合物に光触媒的な役割を果させる利用法、さらに光エネルギーを他のエネルギーへ変換する手段としての活用など、今後の発展が期待される。そこで遷移金属錯イオンの吸収スペクトルと光化学反応についての知見を概観し、吸収帯の性質と光化学反応の型の関係を明らかにし、あわせて将来の研究方向を考える一助にしたいと思う。

2. 遷移金属錯イオンの吸収スペクトルについて

錯化合物の色と構造との関係は詳細に研究され、経験的、半経験的な法則が数多く見出された²⁾。同時に、これらの法則を説明できるような総括的な理論の樹立のための努力も行なわれてきた。比較的最近になって、量子力学的な取扱いが錯化合物にも適用されるようになり、吸収スペクトルの定量的説明が試みられ、その後この種の研究が盛んに行なわれて、完全とは言えないがかなり良い説明を与え得ることが明らかにされた。そのおもな方法に2種類あり、一つは配位子場理論でもう一つの方法は分子軌道法である。

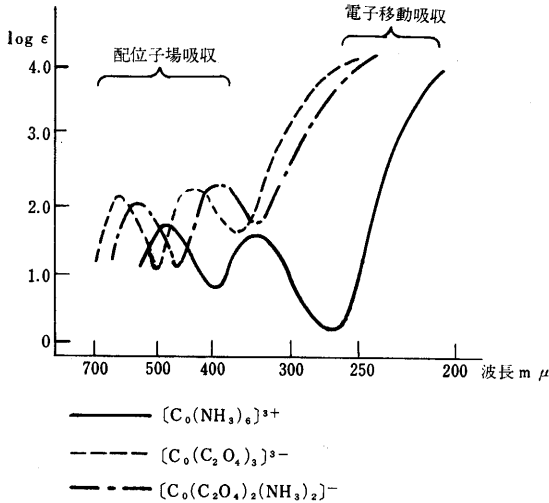
配位子場理論は Bethe³⁾ と Van Vleck⁴⁾ によって提唱された、遷移金属化合物内の d 電子のエネルギー単位に関する理論である。金属イオンが配位子であるイオンや中性分子の双極子により取り囲まれると、それら配位子のつくる電場のために、金属イオンの d 軌道単位が分裂する。この分裂の度合は中心イオン、配位子および周囲の対称性によって変化するので、この変化を定量的に取り扱うのが配位子場理論である。配位子場理論を遷移金属錯体の吸収スペクトルに最初に適用し、エネルギー単位を計算して実測値と比較したのは Ilse と Hartmann⁵⁾ の $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ および $\text{trans-}[\text{TiCl}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ についての研究である。ついで、Orgel⁶⁾、田辺、菅野⁷⁾、Bjerrum⁸⁾、Ballhausen⁹⁾、Jørgensen 等¹⁰⁾が多数の錯化合物の吸収スペクトルについて計算を行ない、実験結果の定性的、半定量的説明に成功した。しかし中心金属と配位子との間の結合を静電的な作用のみに基づくと仮定するこの理論は、イオン性錯化合物についてはかなりよく成立つが、共有性の強い結合を有する錯化合物に対しては近似があらすぎて適当でない。また後述のように中心金属から配位子への電子移動に基づく吸収帯の説明は配位子場理論ではむずかしい。したがって配位子場理論は非常に有用ではあるけれども、本文ではより一般的な方法として分子軌道法による説明を用いることにする。

錯化合物のエネルギー単位の計算に最初に分子軌道法を用いたのは Wolfsberg と Helmholz¹¹⁾ で、彼等は LCAO 計算で MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} のエネルギー単位を求めた。黒田および伊藤¹²⁾ は $[\text{MA}_6]^{n+}$ (M は第一遷移群の金属、 A は水などのような中性分子) 型錯イオンのエネルギー単位を求め、吸収スペクトルについて論じているが、実験結果をある程度説明できるところまで達した。

錯化合物の可視・紫外吸収スペクトルの特徴は電子移動吸収帯と配位子場吸収帯が存在することである。電子移動吸収帯は吸収強度が大きく ($\log \epsilon > 2$) 主として配位子から金属、あるいは金属から配位子、配位子間などの電子移動に基づく吸収帯であり、配位子場吸収帯は比較的強度が小さく主として中心金属の d 軌道が配位子場により分裂した $d \rightarrow d$ の電子移動によるものとされている。

遷移金属錯イオンは通常近赤外～近紫外領域にかけて

1 個または数個の弱い吸収帯があり、紫外部にかなり強い吸収帯がある。前者が配位子場吸収であり、後者が電子移動吸収に相当する。典型的な例として図・1にオクザ

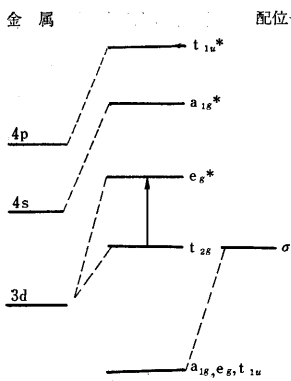


図・1 オクザラトアンミンコバルト(III)の分光吸収

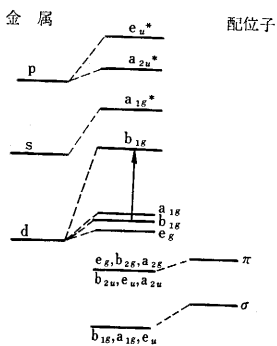
ラトアンミンコバルト(III)錯化合物の吸収スペクトルを示した。次に配位子場および電子移動吸収帯について簡単に説明する。

(1) 配位子場吸収帯

さきにも述べたように配位子によって金属の d 軌道が分裂しその軌道間の電子移動によって生ずる吸収帯である。



図・2 正八面体の分子軌道



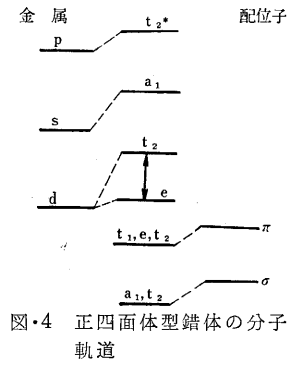
図・3 平方型錯体の分子軌道

NCS⁻ > (COO)₂²⁻ > OH⁻ > (NH₂)₂CO > F⁻ > N₃⁻ ~ Cl⁻ > Br⁻ > I⁻

この系列の初めの方の配位子ほど分裂が大きいから配位子場吸収帯はより短波長側に存在する。表・1に [CoA(NH₃)₅] 型錯イオンの配位子場吸収帯の吸収極大と吸光係数を示す。

表・1 [CoA(NH₃)₅] 型錯イオンの配位子場吸収帯

配位子 A	NO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻	NH ₃	OH ₂	NCS ⁻	OH ⁻
最大吸収波長(mμ)	458	471	479	491	496	503
log ε	2.00	2.15	1.68	1.62	2.24	1.80
配位子 A	OC ₂ O ₃ ²⁻	F ⁻	N ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
最大吸収波長(mμ)	507	515	519	530	550	580
log ε	1.87	1.70	2.41	1.71	1.77	1.90



図・4 正四面体型錯体の分子軌道

を示す。分光化学系列にしたがって短波長側に吸収が移動してゆく様子が明らかである。

配位子場吸収帯を光化学的な立場からみると、中心金属に属する軌道間の電子遷移であることから、中心金属イオンの電子状態が変化し、配位子との結合に変化を生ずることが予想される。したがって配位子場吸収帯の光照射によって主として配位子の置換反応および異性化反応が起こることが期待される。

(2) 電子移動吸収帯

錯イオンの電子移動吸収帯についての研究は、Linhard 等¹⁶⁾の Co(III), Cr(III) 錯イオンに関するもの、山寺¹⁷⁾の [CoX(NH₃)₅]²⁺ (X=I, Br, Cl) に関するもの、中本等¹⁸⁾の固体状態の Co(III) 錯体に関するもの、Jørgensen¹⁹⁾の金属ハロゲン錯イオンに関するものなどがある。電子移動吸収帯は吸収強度の大きさと存在する波長域により、配位子場吸収帯と区別するが、明確に区別できない場合もある。電子移動は単に電子が最高被占分子軌道から部分充満軌道あるいは空の軌道へ遷移することと理解した方がよいかも知れない。その場合には電子移動吸収帯と配位子場吸収帯との区別は、エネルギー単位が純粋な金属または配位子の軌道から成立している場合のみ考えられることである。しかし実際には1次近似として電荷の移動がある場合には、習慣的に電子移動吸収帯と呼んでいるようである。

分子軌道法による計算結果によると、遷移金属錯体の電子移動吸収帯は多くは配位子から中心金属の反結合性軌道への遷移に基づくものである。定性的には“中心イオンが酸化性であればあるほど、また配位子が還元性であればあるほど、その錯体の吸収波数は低い”というこ

CN⁻ > NO₂⁻ > SO₃²⁻ > en > ONO⁻ > OH₂ >

とが言える²⁰⁾。これより配位子から中心イオンへの光化学的な励起による電子移動の起こることが期待される。電子移動吸収帯が光化学反応と密接な関係をもつことは一般的に言えることであるが²¹⁾錯イオンの場合には励起状態で中心イオンがその酸価数を変えることによって化学的に非常に反応性に富んだ物質になるし、他の反応を惹起する可能性も出てくるわけである。この理由からも、錯イオンの電子移動吸収帯の研究が望まれるのであるが定量的な研究がまだ少ないのは残念なことである。

3. 遷移金属錯イオンの光化学反応

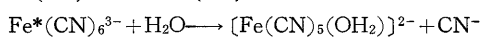
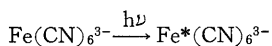
錯イオンは光照射によって、置換反応、異性化反応、分解反応、酸化還元反応、ラセミ化反応などを起こし、これらの反応は単独で、あるいはいくつか重なって起こる場合もある。遷移金属錯イオンの光化学的研究を歴史的にみると、初期の研究はウラニルのシュウ酸塩の光分解について行なわれた²²⁾。次いで Fe(III)²³⁾、Co(III)²⁴⁾ のシュウ酸錯イオンの光分解が研究され、これらは化学光量計として発展、確立された。さらに、Cu(II)²⁵⁾、Mn(III)²⁶⁾、Co(III)²⁷⁾ の錯イオンについて半定量的な研究が行なわれ、遷移金属のカルボニル錯化合物についても光化学的な検討がなされた。Fe(II)、(III)²⁸⁾、Mo(IV)、W(IV)²⁹⁾ のシアノ錯体についての研究も報告されている。

数年前から錯イオンの光化学反応について、定量的な詳細な実験が行なわれるようになり、理論的にも発展をみるようになったが、これらの研究は主として Co(III) および Cr(III) の錯イオンについて行なわれたものである。次に最近の研究結果をいくつか取り上げてみたいと思う。

(1) 光置換反応

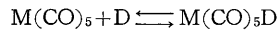
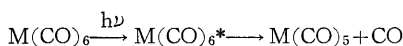
溶液における錯イオンの置換反応は配位子、中心金属ともに起こるがここでは配位子置換反応に限定する。光照射によって配位子置換反応が促進される事実は種々見出されており、たとえば Pt(Cl)₆²⁺ と Cl* との交換反応³⁰⁾、Mo(CN)₆⁴⁻ の CN⁻ イオンと水分子との置換反応などが調べられている³¹⁾。

Fe(CN)₆³⁻ は配位子場吸収帯の光照射により次のような置換反応が起こることがわかった³²⁾。

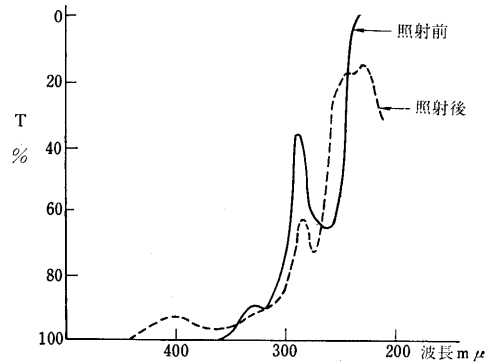


この反応は鉄(III)の d 軌道電子が励起され、その後置換反応が起こると推定されている。

金属のカルボニル化合物はフォトクロミズム(光照射によって起こる可逆的な変色)を示すがその機構も次のような配位子置換反応の機構が考えられている³³⁾。



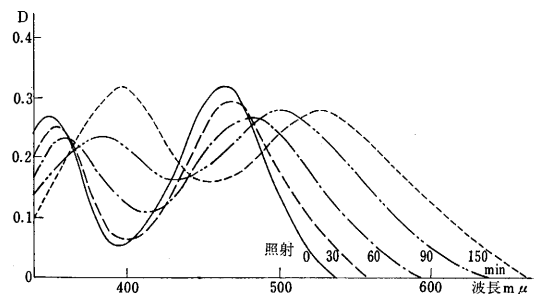
上式中 M は Mo, W などの金属, D は溶媒分子である。図・5 に Mo(CO)₆ の吸収スペクトル変化を示した。El-



図・5 Mo(CO)₆ 1:1 エタノール、イソペンタン溶液の吸収スペクトル変化

Sayed³⁴⁾ は上式のように溶媒との化合物を考えず単に M(CO)₅ が生成するとフォトクロミズムが起こるとしている。

クロム(III)の錯イオンは可視部から近紫外部にかけて log ε=1~2 の 2 個の吸収帯を有し、紫外部に電子移動吸収帯がある。アンミンクロム(III)錯イオンが可視光によって変化することは古くから知られていたが、近年、[Cr(OH₂)₆]³⁺ の水分子の交換反応³⁵⁾、[Cr(NH₃)₆]³⁺ のアンモニアと水との置換反応³⁶⁾、[Cr(OH₂)(NH₃)₅]³⁺ の水分子と NCS⁻ との置換反応³⁷⁾、アンミンクロム(III)の置換反応³⁸⁾ などの研究が行なわれた。[Cr(NH₃)₆]³⁺ の光照射による吸収スペクトルは図・6 のように変化し、



図・6 [Cr(NH₃)₆]³⁺ の照射による分光吸収変化

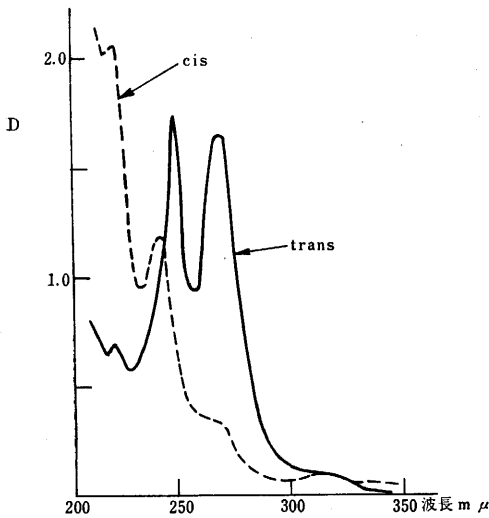
アンモニア分子が順次水分子と置換する。この場合、短波長側の光を照射しても中心金属の還元は起こらずクロム錯イオンは光置換反応しか起こさない。これはクロム(III)が非常に還元されにくいことによるのであろう。

(2) 光異性化反応

錯イオンの異性化反応が光照射、特に配位子場吸収帯の照射によって開始あるいは促進されると思われるが、光異性化反応の報告は意外に少ない。

P. Haake ら³⁹⁾ は平面型の構造をもつ (Et₃P)₂PtCl₂ の溶液について光照射による cis-trans 異性化反応につい

て調べ長波長側にある $d \rightarrow d$ 遷移に対応する波長の光が異性化反応に対して有効であることを確かめた。彼らはこれらの異性化反応は正四面体型の Pt(II) 錯体の三重項状態を経て起こると推定している。図・7 に吸収スペクトルを示す。

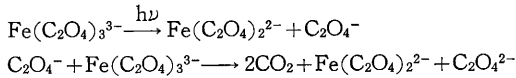


図・7 (Et₃P)₂PtCl₂ の吸収スペクトル

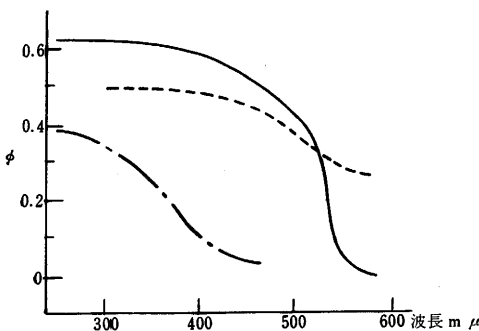
(3) 酸化還元反応

電子移動吸収帯の波長域の光を照射して起こる中心金属の酸化、還元反応については、特に Fe(III)、Co(III) の錯イオンについて比較的詳しく研究されている。

Parker 等⁴⁰⁾によって確立された Fe(III) のシュウ酸錯イオンの光分解反応は次の機構によって起こると考えられている⁴¹⁾。



3 価の鉄は還元されて 2 価の鉄になり、シュウ酸イオンは酸化されて炭酸ガスになって放出される。Co(III)、Mn(III) のシュウ酸錯イオンについても上と同様の反応

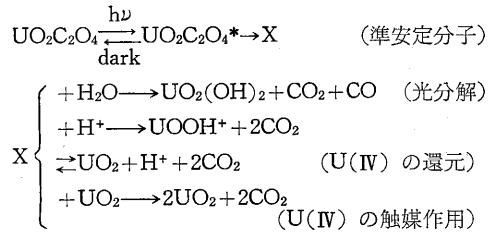


——— [Fe(C₂O₄)₃]³⁻
 - - - - [Co(C₂O₄)₃]³⁻
 - · - · [Mn(C₂O₄)₃]³⁻

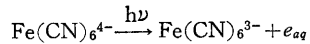
図・8 シュウ酸錯イオンの量子収率

機構によって、中心金属の還元、錯イオンの分解が起こると推定されている⁴²⁾。しかし図・8 にみられるように、長波長側の配位子場吸収帯領域でも Co(III)、Fe(III) シュウ酸錯イオンはかなりの光分解の量子収率を示し、これは単に電子移動吸収帯がすそを引いているということだけから説明できない現象である。

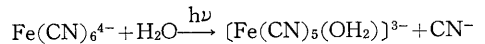
同じく化学量計として古くから用いられたシュウ酸ウラニルの光化学反応についてみると、19 世紀後半から報告が散見されるにもかかわらずまだ反応過程は明らかではない。Livingston 等⁴³⁾の提出した次の反応機構は、CO、CO₂ の生成量などの実験結果を説明し得るが、確証はあまりない。



Fe(III) シアノ錯イオンはその電子移動吸収帯の照射によって、次のような錯イオンの酸化が起こり、水和電子を放出することが確められている⁴⁴⁾。



しかし同じ Fe(CN)₆⁴⁻ にその配位子場吸収に相当する光を照射すると



のように配位子の置換しか起こらない⁴⁵⁾。この Fe(CN)₆⁴⁻ のように、吸収の性質と光化学反応との関係が非常に明確で、電子移動吸収の光で酸化還元反応、配位子場吸収の光で置換反応を起こす、という例もあるが、筆者らの研究した、Co(III) アンミン系錯イオン、Mn(III) EDTA 錯イオンでは先に述べたシュウ酸錯イオンの場合と同様に配位子場吸収帯の照射によっても、中心金属の還元が起こることが確かめられた⁴⁶⁾。

アシドペンタアンミンコバルト(III)、[CoX(NH₃)₅]²⁺ (X=I⁻, Cl⁻, Br⁻, NCS⁻, OCO₂²⁻, NO₂⁻ など) は、近紫外から可視域にかけて一つまたは二つの配位子場吸収帯を有し、紫外域に電子移動吸収帯が存在する。この錯イオンは光照射によって中心金属である Co(III) の Co(II) への還元および配位子、特に X⁻ と水との置換反応が起こる。光還元反応と光置換反応の起こりやすさは照射光の波長と配位子 X⁻ に依存する。表・2 に最長波長の吸収帯の照射により生成する Co(II) の量子収率と 365mμ の照射による Co(II) の量子収率を示す。

配位子場吸収帯における Co(II) の量子収率は 365mμ (電子移動吸収帯が 1 部分含まれる) における値よりいずれの錯イオンについても低いけれども、この波長域で

表・2 Co(II) の量子収率

錯イオン	最長吸収帯 λ_{max}	最長吸収帯における量子収率	365 m μ における量子収率
[CoI(NH ₃) ₆] ²⁺	580 ^(mμ)	0.2	0.47
[CoBr(NH ₃) ₅] ²⁺	550	0	0.29
[Co(NO ₂)(NH ₃) ₅] ²⁺	458	0.1	0.32
[Co(NCS)(NH ₃) ₅] ²⁺	496	0.01	0.1
[CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺	530	0.00017	0.0003

も Co(II) の生成, すなわちコバルトの還元反応がかなり起こることを示している. この Co(II) の生成は同時に配位子である NH₃, X⁻ の放出を伴い, 錯イオンの分解が起こることが明らかになり, Co(II) の生成速度, NH₃, X⁻ の放出速度, 光化学反応の溶液 pH への依存性などの実験結果から, 水溶液中におけるアシドペンタアンミンコバルト(III) 錯イオンの光分解は, 配位子場吸収帯領域ではまず Co(III) の $d \rightarrow d$ 励起が起こり, 錯イオンがある程度分解されて後に Co(III) \rightarrow Co(II) の還元が起こると推定される. アシドグループイオン X⁻ の種類による光還元反応の起こりやすさは, 前述の分光化学系列, 電気陰性度では説明できず, X⁻ の酸化還元電位ともっともよい一致をみた. これより X⁻ は錯イオンの励起過程へ寄与するよりも, 励起後の過程への影響が大きいと思われる.

4. む す び

遷移金属錯イオンの吸収スペクトルと光化学反応に関する研究をまとめてみると, その数の少ないのに驚かされる. 吸収スペクトルの解析は始められたばかりであり, 光化学的な反応の研究を目的としたものはごくわずかである. 筆者の不勉強のため読み落したのも多いであろうが, 今後多数の錯イオンについて光化学的な知見が得られ, また電子状態が明らかにされてゆけば, 応用面での錯体の果す役割もますます大きくなってゆくものと思われる. なお, 有機物との錯体についてはほとんどふれなかったが, この分野は生体内での光化学反応との対応から非常に重要であり, 活発な研究が行なわれつつあることを付記する.

最後に懇切なるご指導とご援助をいただいた菊池真一教授に厚く感謝する. (1966年7月20日受理)

文 献

- 1) J. J. Robillard: Phot. Sci. Eng. 8, 18 (1964).
- 2) 柴田: 東化 35, 807 (1914) など.
榎田: "金属化合物の色と構造" 増進堂 (1944).
R. Luther et al.: Z. Physik. Chem, 183, 361 (1913).
- 3) H. Bethe: Ann. Physik. 3, 133 (1929).
- 4) J. H. Van Vleck: "Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities" Oxford Univ. Press (1932).
- 5) F. E. Ilse, H. Hartmann: Z. Physik. Chem. 197, 239 (1951).

- 6) L. E. Orgel: J. Chem. Soc. 1952, 4756, J. Chem. Phys. 23, 1004, 1819 (1955).
 - 7) 田辺, 菅野: J. Phys. Soc. Japan. 9, 733, 766 (1954).
 - 8) J. Bjerrum et al.: Acta. Chem. Scand., 8, 1275 (1954).
 - 9) C. J. Ballhausen: Kongel. Danske Vidensk. Selsk. Matem.-fys. Med, 29, Nr 4 (1954).
 - 10) C. K. Jørgensen: J. Chem. Phys., 23, 399 (1955) など.
 - 11) M. Wolfberg, L. Helmholz: J. Chem. Phys. 20, 837 (1952).
 - 12) 黒田, 伊藤: 日化, 76, 762, 934 (1955).
 - 13) H. B. Grey, C. J. Ballhausen: J. Am. Chem. Soc., 85, 260 (1963).
 - 14) F. A. Cotton: J. Chem. Soc., 1960, 5269.
 - 15) C. K. Jørgensen: "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press (1962) p. 109.
 - 16) M. Linhard et al.: Z. anorg. Chem., 266, 49 (1951).
 - 17) H. Yamatera: J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 50 (1960).
 - 18) K. Nakamoto et al.: J. Chem. Phys. 27, 439 (1957).
 - 19) C. K. Jørgensen: "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes".
 - 20) 同上 p. 146.
 - 21) E. Rabinowitch: Rev. Modern Phys. 14, 112 (1942).
 - 22) J. H. Mathews et al.: J. Phys. Chem., 17, 211 (1913).
P. F. Büchi: Z. Physik. Chem., 111, 269 (1924) など.
 - 23) A. J. Allmand, et al.: J. Chem. Soc. 1929, 1518 1531.
 - 24) J. Vranek: Z. Electro Chem., 23, 336 (1917).
 - 25) N. R. Dhar: Z. anorg. Chem., 128, 212 (1923).
 - 26) Ghosh et al.: J. Ind. Chem. Soc., 3, 127 (1926).
 - 27) R. Schwarz et al.: Ber., 58 B, 746 (1925). ibid 60 B, 63 (1927).
 - 28) G. Emschwiller et al.: Comp. rend., 241, 44 (1955).
S. Asperger: Trans. Faraday Soc., 48, 617 (1952).
 - 29) E. L. Goodenew et al.: J. Am. Chem. Soc., 77, 5272 (1955) など.
 - 30) H. Taube: J. Am. Chem. Soc., 76, 2609 (1944).
 - 31) A. W. Adamson, A. H. Sporer: J. Am. Chem. Soc., 80, 3865 (1958).
 - 32) A. G. MacDiarmid, et al.: J. Am. Chem. Soc. 75, 5204 (1953), 76, 4222 (1954).
 - 33) G. R. Dobson: J. Phys. Chem., 69, 677 (1965) など.
 - 34) El-Sayed: J. Phys. Chem., 68, 433 (1964).
 - 35) R. A. Plane et al.: J. Am. Chem. Soc., 79, 3343 (1957).
 - 36) M. R. Edelson et al.: J. Phys. Chem., 63, 327 (1959).
 - 37) A. W. Adamson: J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 275 (1960).
 - 38) M. R. Edelson et al.: Inorg. Chem., 3, 231 (1964),
H. L. Schläfer: Z. Physik. Chem., 11, 65 (1965).
 - 39) P. Haake, T. A. Hylton: J. Am. Chem. Soc., 84, 3774 (1962).
 - 40) C. A. Parker: Proc. Roy. Soc. (London), A 220, 104 (1953). C. G. Hatchard, C. A. Parker: ibid, A 235, 518 (1956).
 - 41) T. B. Copestake, N. Uri: Proc. Roy. Soc. (London) A 228, 252 (1955).
 - 42) G. B. Porter et al.: J. Am. Chem. Soc., 84, 4027 (1962).
 - 43) J. J. McBrady, R. Livingston: J. Phys. Chem., 50, 176 (1946).
 - 44) M. S. Matheson: J. Phys. Chem., 67, 2613 (1963).
S. Ohno: Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2018 (1965).
S. Ohno: ibid., 38, 1052 (1965).
 - 46) 篠塚, 菊池: 日化, 87, 97, 413 (1966). 篠塚, 宮崎, 菊池: 日化 19 年会発表 (1966. 4).
- その他 日本化学会編 "電子スペクトル" (丸善) (1965).
R. G. Pearson, F. Basolo: "Mechanisms of Inorganic Reactions" (John Wiley & Sons) (1958).