ま　え　が　き

本書は，大学の学部・大学院で錯体化学について講義している秋津と湯浅が，化学の基礎があり，かつ錯体化学を学ぶ学生諸氏のために書いたものである。錯体化学は，金属イオンを中心とする無機化学と各種の配位子の基となる有機化学を併せ持つ境界領域的な化学であり，さらに量子化学，構造化学などの基礎を踏まえつつ，材料化学，超分子化学，生物化学，生体模倣化学などの分野まで派生している化学でもある。そのため，このように広範にわたる錯体化学の全分野を一人で執筆することはとても難しいため，理学系の秋津が基礎（1，2章および4章）を，そして工学系の湯浅が応用（3章および5章）を担当して，1冊にまとめたものが「錯体化学の基礎と応用」と銘打つ本書になった。

1章は，錯体化学の歴史と発展を約1世紀のノーベル化学賞業績の流れの中で振り返り，着想の基になった立体化学と化合物命名法を紹介した。

2章は，原子から錯体（配位子や配位結合）までの化学結合を扱う理論的方法を，徐々に適用範囲を広げながら，また近似を詳しくしながら紹介した。

3章は，錯体の置換反応と電子移動反応（あるいは酸化還元反応）を中心として，錯体の反応をできる限り基礎から応用につなげられるように執筆した。

4章は，錯体がとりうるさまざまな配位数や配位構造の実例を挙げ，対称性を見通しよく扱う点群や，錯体の構造や物性を測定する実験方法を紹介した。

5章は，錯体の機能・応用と錯体に関連する生物無機化学・生体模倣化学の二つの応用分野から成り，おのおの，総括的なことを図表にまとめて説明した上で，紙面の都合で代表的で特色ある分野を記載した。学生諸氏に錯体化学を興味深く理解していただければ，幸いである。

本書の執筆に当たり，企画の段階，内容の検討など，刊行に至るまでコロナ社に多くの助言をいただいた。コロナ社の関係諸氏に心より感謝申し上げる次第である。

2014年9月

湯浅　　真
秋津　貴城

目　　次

1. 序　　論

1.1　錯体化学の目的と意義 …… 1
1.2　ウェルナーの配位説 …… 2
1.3　錯体化学の変遷と多様性 …… 5
1.4　命　　名　　法 …… 8
　1.4.1　数 …… 8
　1.4.2　元素名，配位子 …… 8
　1.4.3　架 橋 配 位 子 …… 9
　1.4.4　有 機 金 属 錯 体 …… 9
　1.4.5　化 合 物 名 の 例 …… 10
引用・参考文献 …… 12

2. 錯体化学の基礎

2.1　原子の電子構造と周期表 …… 13
2.2　化　学　結　合 …… 16
　2.2.1　イ オ ン 結 合 …… 16
　2.2.2　共有結合（分子軌道法） …… 18
　2.2.3　共有結合（原子価結合法） …… 21
　2.2.4　sp 混 成 軌 道 …… 22
　2.2.5　sp^2 混 成 軌 道 …… 23
　2.2.6　sp^3 混 成 軌 道 …… 24
　2.2.7　多　重　結　合 …… 25
2.3　錯体における結合 …… 27

2.3.1　原子価結合法（混成軌道）……27
2.3.2　結晶場理論と配位子場理論……30
2.3.3　分子軌道法……36
2.3.4　角重なりモデル……38
引用・参考文献……43

3.　錯体の反応

3.1　金属イオンの水溶液中での反応……45
3.2　錯体の置換反応……47
3.2.1　錯体の安定度定数……47
3.2.2　錯体の安定度定数に与える各種の影響……52
3.2.3　錯体の置換反応機構……56
3.2.4　立体化学的な立場からの錯体の置換反応……58
3.3　電子移動反応（酸化還元反応）……60
3.3.1　内圏型電子移動反応……61
3.3.2　外圏型電子移動反応……63
3.3.3　電子移動反応から酸化還元反応への適用……66
3.4　その他の錯体の反応……68
3.4.1　光化学反応……68
3.4.2　配位子の反応……69
引用・参考文献……71

4.　錯体の電子状態と構造・物性

4.1　錯体の配位数と立体構造……73
4.1.1　配位数と配位構造……73
4.1.2　異性……77
4.2　錯体の結晶構造……83
4.2.1　X線結晶構造解析の原理……83

4.2.2 結晶構造の例 …… 85
4.3 群 論 …… 85
4.3.1 分子の対称性 …… 85
4.3.2 点群の利用 …… 87
4.4 錯体の紫外・可視吸収，XAFS・XPS スペクトル …… 91
4.4.1 電子スペクトル …… 91
4.4.2 XAFS …… 94
4.4.3 XPS …… 96
4.4.4 分光法と酸化還元 …… 97
4.5 錯体の磁性と電子スピン共鳴スペクトル …… 98
4.5.1 錯体の電子状態と磁性 …… 98
4.5.2 分子磁性体 …… 99
4.5.3 電子スピン共鳴スペクトル …… 100
4.6 実 例 …… 101
引用・参考文献 …… 104

5. 錯体の機能・応用と生物無機化学・生体模倣化学

5.1 錯体の機能と応用 …… 105
5.1.1 錯体の形成・置換反応を基にした機能と応用 …… 105
5.1.2 錯体の電子移動反応（酸化還元反応）を基にした機能と応用 …… 115
5.1.3 錯体の色彩・スペクトル・光（化学）などを基にした機能と応用 …… 117
5.1.4 錯体の集積化・超分子化を基にした機能と応用 …… 125
5.2 錯体と生物無機化学・生体模倣化学 …… 129
5.2.1 ヘモグロビン・ミオグロビンとその模倣 …… 133
5.2.2 シトクロム c 酸化酵素とその模倣 …… 141
5.2.3 スーパーオキシドジスムターゼとその模倣 …… 148
引用・参考文献 …… 155

索 引 …… 158

1 序　　論

錯体化学は，無機化学・有機化学・分析化学・生物化学・物性科学などの化学諸分野の接点に位置しており，重要性や適用範囲を増大させている。本章では，創始者**ウェルナー**（A. Werner）の配位説が導かれた推察と証明を今日的な視点で振り返り，錯体化学が現在発展している様子を眺め，対象となる化合物（金属錯体）に関する基本的な命名法について簡単に述べる。

1.1　錯体化学の目的と意義

錯体化学（coordination chemistry）は**金属錯体**（metal complex）の合成，構造，反応，物性などを対象とする化学の分野である。後述するように，ウェルナーは金属錯体に関する新しい概念（**配位説**（coordination theory））を提案して，錯体化学という新しい分野を開拓した。もともと**無機化学**（inorganic chemistry）の主要な一分野であるが，**有機化学**（organic chemistry）との境界領域でもあり，生化学や物性科学との密接な関連からも，意義が増大している。

化合物の合成や同定はもちろんであるが，構造化学的な重要性から，金属錯体の機器分析は，溶液および固体 **NMR**（nuclear magnetic resonance）や **X 線結晶構造解析**（X-ray crystal structure analysis）などの物理的な分析測定手段を駆使して研究を進めることや，**配位子場理論**（ligand field theory）に代表される電子状態理論がよく適用される点に特徴がある。近年は機能・物性を利用する立場から，**光化学**（photochemsitry）や**磁気化学**（magnetochemistry）な

どの測定手段の利用が一般化している。

金属イオン（metal ion）と**配位子**（ligand）の結合や反応性は，古典的な溶液化学としての錯形成反応として扱われる。分析試薬としての配位子や錯体の例も多い。しかし，金属と炭素の結合が特徴的な**有機金属化学**（organometallic chemistry）では，金属錯体を有機合成の**触媒**（catalyst）として用いて効率的な反応を扱っている。また近年では，有機配位子の分子設計や分子どうしの集合状態を複雑に制御した，**超分子化学**（supramolecular chemistry）の研究も盛んである。

生体触媒である**金属酵素**（metalloenzyme）やそのモデル金属錯体を対象とする**生物無機化学**（bioinorganic chemistry）では，**タンパク質**（protein）や配位子でチューニングされた**電子移動**（electron transfer）が生化学反応を起こす。いうまでもなく，金属錯体の**酸化還元**（redox）や電気化学的原理が基盤となっている。

1.2　ウェルナーの配位説 [1),2)†]

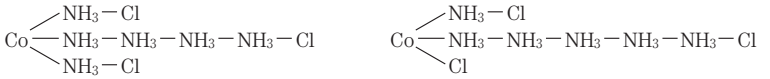
錯体化学は，1893 年にウェルナーが提唱し，1913 年にノーベル化学賞を受賞した「配位説」によって創始されたとされる。この当時は，1895 年の X 線，1896 年の**放射能**（radioactivity），1897 年の**電子**（electron）の発見前であり，今日のような物理的な分析測定手段がほとんどなく，化学結合理論なども未発達の状態であった。これまでの定説になじまない実験事実を，合理的に説明していった洞察経過を振り返る。

1798 年に報告された $CoCl_3 \cdot 6H_2O$ などの金属化合物は**錯塩**（complex salt）と呼ばれ，多様な色を示す。その構造は不明であったが，有機化合物の炭素鎖などの類推から，この構造は $Co_2\{(NH_3 \cdot NH_3) \cdot Cl\}_6$ のように考えられた。当時の無機化合物の構造の考え方の主流である元素の電気的二元説では説明でき

† 肩付き数字は，章末の引用・参考文献番号を表す。

ず，有機化合物の構造は「手が 4 本」として，**不斉炭素**（asymmetric carbon）などの立体化学が持ち込まれた頃である。

ヨルゲンセン（S. M. Jørgensen）は，硝酸銀（Ⅰ）水溶液中の錯塩が，黄色のルテオ塩では 1 当量，紫色のプルプレオ塩では 2 当量の塩化銀（Ⅰ）沈殿を生成することを，鎖状説に基づいて説明した（**図 1.1**）。**コバルト**（cobalt）（**Ⅲ**）**イオン**はイオンの価数に対応する 3 原子と結合するが，直接結合した**塩化物イオン**（chloride）は沈殿せず，**アンモニア**（ammonia）と結合する塩化物イオンが電離して塩化銀（Ⅰ）になるとして，色の異なる構造を区別した。ただし，立体化学を考慮しない結合の議論にとどまった。



（a）　ルテオ塩　　（b）　プルプレオ塩

図 1.1　鎖状説での推定構造

ウェルナーは主原子価と副原子価の概念を提唱した。コバルト（Ⅲ）イオンが電荷を満たすように塩化物イオンと直接結合する数を主原子価とする。また，コバルト（Ⅲ）イオンと中性のアンモニアの直接結合数を副原子価として，アンモニアは塩化物イオンや**亜硝酸イオン**（nitrite）と置換しうるとした。いずれの場合でも，主原子価と副原子価の和は 6 となっている（**図 1.2**）。

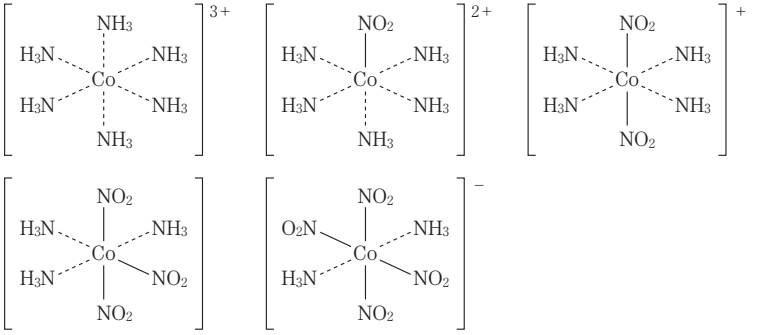
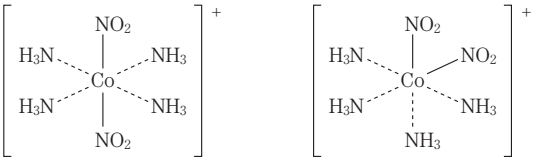


図 1.2　配位説での主原子価（実線），副原子価（破線）

電気伝導度（electrical conductivity）の実験結果は，コバルト（Ⅲ）イオンに直接結合する**内圏**（inner-sphere）（［　］の中）と**外圏**（outer-sphere）（［　］の外で電離しやすい）にあるイオンやアンモニアを区別すれば説明ができる。実験ではコバルト錯塩 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$，$[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2$，$[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]Cl$，$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$，$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ の電気伝導度は，外圏イオン数 3，2，1，0，1 に相当する変化をそれぞれ示した。

さらに（幾何）異性体の存在も，主原子価と副原子価の和は 6 を保ちつつ，コバルト（Ⅲ）イオンに亜硝酸イオンとアンモニアが正八面体の頂点方向に立体的に直接結合しているとすれば，説明できる。例えば $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]^+$ では，亜硝酸イオンが離れた 2 頂点にあるもの（*trans*）と，隣の 2 頂点にあるもの（*cis*）があるが，色も異なる**異性体**（isomer）の構造として区別することができる（**図 1.3**）。異性体については 4 章で詳しく述べる。



（a）　トランス（*trans*）型　　（b）　シス（*cis*）型

図 1.3　幾何異性体の構造

さらにウェルナーは，ヨルゲンセンが合成した *trans*-$[CoCl_2(en)_2]Cl$（プラセオ塩）（en＝**エチレンジアミン**（ethylendiamine））の**幾何異性体**（geometrical isomer）である *cis*-$[CoCl_2(en)_2]Cl$（ビオレオ塩）を 1907 年に合成した。考えられるコバルト（Ⅲ）錯体の異性体の組合せを合成して，当時の化学的方法で構造を決定してゆき，実験的に配位説をより確固たるものとした。しかし，三角柱型構造が否定できないなどの問題点も残された。

そこで**八面体型**（octahedral）立体構造に予想される**光学異性体**（optical isomer）を立証するために，ウェルナーは 1911 年に *cis*-$[CoCl(NH_3)(en)_2]$ などの**エナンチオマー**（enentiomer）の**光学分割**（optical resolution）を行った。

これにより，配位説ならびにコバルト（Ⅲ）錯体が六配位八面体型の立体構造をとることがかなり濃厚となったが，不斉の原因として en など有機配位子の炭素原子の可能性を指摘する批判があった。

ついに 1914 年にウェルナーは，炭素原子を含まないヘキソール錯体（$[Co\{(OH)_2Co(NH_3)_4\}_3])X_6$ の光学分割に成功した（図 4.3）。これは中心のコバルト（Ⅲ）の周りに，隣接する OH 基で二座**キレート**（chelate）配位子として働く三つのコバルト錯体（$[Co(OH)_2(NH_3)_4]^+$）が配位した，コバルト原子を四つ含む四核構造をとっている。

このようにして，当時の学説では説明できない化合物を説明するための仮説に過ぎなかった配位説であったが，さまざまな合成例の蓄積と，批判に対する反証となる実験事実を得ることにより，配位説は実証されていった。まさに『事実の発見→既知学説の限界→新概念理論の提示→仮説の証明』のプロセスを経て化学が進歩してきた歴史的な好例といえる。

1.3　錯体化学の変遷と多様性[3)]

直近約 100 年の化学史から，錯体化学の関連事項をピックアップしてみよう。19 世紀末までに**元素**（element）の**周期表**（periodic table）が作られ，中心金属となる未発見元素も見つかり始めた。20 世紀前半の化学は，錯形成反応など分析化学が定量性を増す中で，非炭素配位原子の**孤立電子対**（lone pair）が金属イオンに供与されるウェルナー型錯体の合成・立体化学から，ウェルナーが配位説を唱え錯体化学が誕生した（1913 年ノーベル化学賞）。典型的な六配位八面体型コバルト（Ⅲ）錯体の安定性（**置換不活性**（inert）との違いは 3 章で説明する）が幸いして，重要な知見が蓄積された。なお，**エチレン**（ethylene, ethene）を配位子とする有機金属錯体**ツァイゼ塩**（Zeise salt）も，すでに報告されている。

その後，X 線，放射線，電子の発見を経て，物理的手段による原子や分子の理解が深化していく基礎が築かれる。**量子力学**（quantum mechanics）の誕生

を受けて，「金属化合物の色と構造」を理解する上で必要となる，**配位結合**（coordination bond）を説明するための**化学結合論**（**結晶場理論**（crystal field theroy），**配位子場理論**（ligand field theory），**原子価結合法**（valence bond theory），**分子軌道法**（molecular orbital theory））も，モデルの精緻さと適用現象を選びながら，進化を遂げてきた。中でも金属錯体の磁性や色を説明できる結晶場理論（考案者のベーテ（H. A. Bethe）は原子核反応の業績で 1967 年ノーベル物理学賞）は，改良された配位子場理論と合わせて，対称性の高い金属錯体の d 軌道の電子や関連する性状を議論するのに優れている。電子計算機を用いた**密度汎関数法**（density functional theory，DFT）などの高精度計算化学が発達した現在でも，その重要性を失っていない。

この時代での化学の社会への貢献としては，化学産業が有用な工業製品や原料，例えば**ポリマー**（polymer）を合成する**チタン**（titanium）触媒（**チーグラー**（K. Ziegler），**ナッタ**（G. Natta）の 1963 年ノーベル化学賞）や，**フェロセン**（ferrocene）のようなサンドイッチ型化合物（**フィッシャー**（E. O. Fischer），**ウィルキンソン**（G. Wilkinson）の 1972 年ノーベル化学賞），医薬品，肥料，燃料，機械の部品や素材，そして軍需品などを供給した点が大きい。

20 世紀後半の化学は，精密な測定や分析技術に支えられて発展した。X 線結晶構造解析（1914 年**ラウエ**（M. von Laue），1915 年**ブラッグ**（W. H. Bragg, W. L. Bragg）のノーベル物理学賞），紫外可視・ESR・NMR（1952 年**ブロッホ**（F. Bloch），**パーセル**（E. M. Purcell）のノーベル物理学賞，1991 年**エルンスト**（R. R. Ernst）のノーベル化学賞）スペクトル，磁性測定など，今日の錯体化学でも日常的に利用している手法が普及したのはこの頃である。

触媒はもちろん，生化学反応でも金属錯体の酸化還元や電気化学的原理は基礎となる。**ヘム**（heme）タンパク質や**光合成**（photosynthesis）など生化学や生物学分野での電子移動反応の説明にも波及した。**タウベ**（H. Taube）による金属錯体の電子移動（酸化還元）反応機構の実験的研究（1983 年ノーベル化学賞）や，電子移動反応における自由エネルギーや再配列を論じた**マーカス**

索　　引

【あ】

アーヴィン・ウィリアムス（Irving-Williams）系列 52
アクアイオン 45
安定度定数 48

【い】

鋳型反応 69
異性体 4

【え】

エナンチオマー 80
エントロピー効果 54
円偏光二色性 80

【お】

音響化学療法用薬剤 109

【か】

外圏型（電子移動）反応 63
会合機構 56
外部配位圏 61
解離機構 56
化学療法 112
架橋中間体 62
角重なりモデル 39
活性酸素種 148
カルボニル 7
還元剤 44
還元的脱離 98
顔　料 107

【き】

幾何異性体 4
軌　道 13
機能性高分子合成触媒 110
キュリー・ワイスの法則（Curie-Weiss's law） 99
キレート 5
キレート環 54
キレート効果 54
金属イオンセンサー 110
金属イオン抽出剤 106
金属イオン分析試薬 106, 107
金属イオン捕集剤 106
金属-金属結合系遷移 69
金属酵素 2
金属錯体 1
金属錯体液晶 108
金属錯体系薬剤 109
金属生体分子 130
金属-有機構造体 127

【く】

クラウンエーテル 112
グレッツエルセル 121

【こ】

光化学反応 68
光学異性体 4
光学的酸素センサー 107
交換反応速度 46
交換反応速度定数 47
高スピン 28
光線力学診断 108
光線力学療法 124
交替機構 56
高分子集合体 / 修飾ヘム錯体 137
高分子修飾ヘム錯体 137
固体高分子形燃料電池 116
コバルトポルフィリン二量体 144
混合原子価間 93
混成軌道 22

【さ】

錯形成定数 48
酸化還元 2
酸化還元反応 44, 60, 66
酸化剤 44
酸化状態 135
酸化的付加 97
酸素化状態 135
酸素還元反応 117, 144
酸素結合・解離平衡曲線 135

【し】

ジアステレオマー 80
磁化率 27
磁気共鳴イメージング 126
色素増感 122
色素増感太陽電池 121
自己集積能金属錯体 109
自己組織化膜 108
シスプラチン 113
シトクロム c 酸化酵素 142
自由エネルギー直線関係 52, 54
修飾ヘム錯体 137
人工血液 141
人工酸素運搬体 141
振電相互作用 89

【す】

水和イオン 45
スーパーオキシドジスムターゼ 148

【せ】
制御ラジカル重合用触媒 107
正孔阻止層材料 119
生成定数 48
生体模倣化学 105, 130
生物無機化学 2, 105, 130
赤血球 134
絶対配置 80
全安定度定数 49
遷移元素 15
選択律 88
染　料 107

【た】
大環状効果 56
対称操作 86
多孔性配位高分子 127
脱酸素化状態 135
単一鎖内架橋 112

【ち】
置換活性 44
置換反応 44, 46
置換不活性 44
逐次安定度定数 49
中性子捕捉療法用薬剤 109

【て】
低スピン 28
電荷移動 93
電荷移動遷移 69
電気化学的センサー 106
電気的特性 108
電極触媒 116
点　群 73
電子アクセプター 44
電子移動 2
電子移動反応 44, 60, 63
電子供与体 44
電子受容体 44
電子ドナー 44
デンドリマー 126

【と】
トランス効果 59

【な】
内圏型（電子移動）反応 61
内部配位圏 61
ナノ～サブミクロン構造
　薄膜用プレカーサー材料 108
ナノ-ドラッグ
　デリバリーシステム 154

【に】
二重鎖間架橋 112
二量化酸化 136

【は】
配位高分子錯体結晶 127
配位子 2
配位子内遷移 69
配位子場安定化エネルギー 33
配位子場遷移 69
配位子場分裂 30
配位子場理論 1
配位数 45
配位説 1
発光層材料 119
バリノマイシン 111
バルク水 46

【ふ】
フォトフリン 124
不均化反応 150
不斉還元分子触媒 110
不対電子 15
ブラッグの式
　（Bragg equation） 83
フランク・コンドンの原理
　（Franck-Condon principle） 65
フロスト（Frost）
　ダイアグラム 60
プロトン酸化 136
分光化学系列 34
分子磁石 108
分子状酸素 133

【へ】
ヘモグロビン 134
ベリー擬回転
　（Berry pseudorotation） 76

【ほ】
放射性同位元素イメージング
　用造影剤 109

【ま】
マーカスの理論
　（Marcus theory） 64
マクロ環効果 56

【み】
ミオグロビン 134

【も】
模倣体 130

【や】
ヤーン・テラーひずみ
　（Jahn-Teller distortion） 33, 52

【ゆ】
有機エレクトロルミネセンス
　（有機 EL） 118
有機金属化学 2
有機半導体材料 115
有効磁気モーメント 15

【よ】
四電子還元 142

【り】
立体効果 55
リポソーム 140
リポソーム二分子膜 140
量子数 13
りん光発光型有機エレクトロ
　ルミネセンス材料 120

【れ】
レザフィリン 124

【A】
A 機構 56
a 機構 58
AOM 39
【C】
CD 80
CDDP 113
CT 93
CT 遷移 69
Cyt c oxi 142
【D】
D 機構 56
d 機構 58
d–d 遷移 69
DSSC 121
【H】
Hb 134
HSAB 則 81
【I】
I 機構 56
ITO 119
IV 93
【L】
LFER 52
LMCT 69, 93
【M】
Mb 134
MLCT 69, 93
MOF 127
MRI 用造影剤 109
【N】
NCT 109
n–DDS 154
【O】
ORR 117, 144
【P】
PCP 127
PDT 124
【R】
RI 109
【S】
SCT 109
SOD 148
SOD ミミックス 151
【X】
X 線回折 83
【ギリシャ文字】
δ 結合 18
μ– パーオキソ構造 144
π 逆供与 16
π 結合 18
σ 結合 18

―― 著 者 略 歴 ――

湯浅　真（ゆあさ　まこと）
1983 年　早稲田大学理工学部応用化学科卒業
1985 年　早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了（応用化学専攻）
1988 年　早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了（応用化学専攻）工学博士
1998 年　東京理科大学助教授
2001 年　東京理科大学教授
現在に至る

秋津　貴城（あきつ　たかしろ）
1995 年　大阪大学理学部化学科卒業
1997 年　大阪大学大学院理学研究科修士課程修了（無機及び物理化学専攻）
2000 年　大阪大学大学院理学研究科博士課程修了（化学専攻）博士（理学）
2008 年　東京理科大学講師
2012 年　東京理科大学准教授
現在に至る

錯体化学の基礎と応用
Fundamentals and Applications of Coordination Chemistry

©Makoto Yuasa, Takashiro Akitsu 2014

★

2014 年 10 月 31 日　初版第 1 刷発行

検印省略

著　者　湯浅　真
　　秋津　貴城
発行者　株式会社　コロナ社
　　代表者　牛来真也
印刷所　新日本印刷株式会社

112-0011　東京都文京区千石4-46-10
発行所　株式会社　**コ　ロ　ナ　社**
CORONA PUBLISHING CO., LTD.
Tokyo Japan
振替00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)
ホームページ　http://www.coronasha.co.jp

ISBN 978-4-339-06634-0　（横尾）　（製本：愛千製本所）
Printed in Japan

本書のコピー，スキャン，デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられております。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は，いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします