

「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 3・4 週

## 9-3 配位結合

9-3-1 静電結晶場理論 Crystal field theory, electrostatic crystal ---  
イ) モデル

錯体  $[ML_6]^{n+}$  を単純化したモデル: 静電的な  $M^{n+}-L$  結合を仮定。  
 配位子 L を負の点電荷とする。

↓

各 d 軌道は特定の方向に大きな電子密度を持つ。

↓ 正八面体 Oh 場では...  $M^{n+}-L$  結合は軸方向と一致

L との静電反発の大小は、 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \gg d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$

↓ 記号  $d\gamma$ : 二重縮重 記号  $d\epsilon$ : 三重縮重

Free な  $M^{n+}$  の d 軌道が、 $d\gamma$  と  $d\epsilon$  の二つに分裂: 図 9-5 参照

ここで、

•  $M^{n+}-L$  結合エネルギー  $\gg d\gamma$  と  $d\epsilon$  の分裂エネルギー ( $10Dq$ ) に **注意**

•  $d\gamma$  は軌道の方向が主に x、y、z 軸方向を、 $d\epsilon$  は軸間を向いていることに留意

**注: D は中心から点電荷までの距離のパラメーター; -q は電荷を表現**

$d\epsilon$  軌道に電子 1 個を収容  $\Rightarrow$  free の  $M^{n+}$  より  $4Dq$  安定化 ( $-4Dq$ )

このエネルギーを結晶場安定化エネルギーと...

(crystal field stabilization energy: CFSE と略)

Ref. 表 9-3

$d^4 \sim d^7$  の電子配置: 低スピン型と高スピン型の二つの電子配置の可能性

•  $10Dq$  または分裂幅小

...  $10Dq <$  電子対形成のエネルギー故、電子は Hund's rule に従う。

↓

高スピン

•  $10Dq$  または分裂幅大

...  $10Dq >$  電子対形成のエネルギー故、電子は対を形成  $\Rightarrow$  低スピン

ロ) 有効磁気モーメント effective magnetic moment

錯体の高スピンや低スピン型の判別に利用

$$\mu_{\text{eff}} \approx \sqrt{n(n+2)} \quad (9-1)$$

$\mu_{\text{eff}}$ : 有効磁気モーメント;  $n$ : 不対電子数

**式 (9-1) はスピンのみの近似式**

例

$K_3[FeF_6]$  の測定値 5.85  $\Rightarrow$  高スピン型、 $n = 5$  の可能性大

見積もりは  $n = 5$  で  $\mu_{\text{eff}} = 5.92$

$K_3[Fe(CN)_6]$  の... 2.26  $\Rightarrow$  低スピン型、 $n = 1$  の可能性大

見積もりは  $n = 1$  で  $\mu_{\text{eff}} = 1.73$ ;  $n = 2$  で  $\mu_{\text{eff}} = 2.83$ 。

後者は、正八面体型錯体では Fe(III)が  $d^5$  故、可能性 ×  
この説明に納得できるか？

### ハ) CFSE の意義

$M^{n+}$ -L 結合エネルギー  $\gg$  CFSE

$M^{n+}$ -L 結合(エネルギー)の強さに関連する量の比較・・・考察は重要

$-\Delta H$ ,  $M^{n+}$ -L 結合距離、 $r_c$ 、 $\beta_n$

例 図 9-6 金属イオンの水和エンタルピー  $-\Delta H_h^0$ (水和熱)

●: 実測値、○: CFSE の補正後の値

単調増加曲線 = CFSE がいない場合の推定実測値

↑

CFSE がいない  $Ca \rightarrow Mn \rightarrow Zn$  は単調増加の傾向  
静電相互作用のみ

表 9-3a

		$-\Delta H_h^{0(1)}/kJ mol^{-1}$			
$M^{n+}$	$d^n$	found	Corrected <sup>2)</sup>	$10Dq^3/cm^{-1}$	CFSE <sup>4)</sup>
$Ca^{2+}$	$n = 0$	1666	1666	----	0
$Sc^{3+}$	0	----	----	----	0
$Ti^{2+}$	2	1910	----	----	0.8
$V^{2+}$	3	1960	1783	12300	1.2
$Cr^{2+}$	4	1923	1822	14100	0.6 <sup>5)</sup>
$Mn^{2+}$	5	1919	1919	8500	0 <sup>5)</sup>
$Fe^{2+}$	6	2006	1956	10400	0.4 <sup>5)</sup>
$Co^{2+}$	7	2103	2025	8200	0.8 <sup>5)</sup>
$Ni^{2+}$	8	2168	2046	8500	1.2
$Cu^{2+}$	9	2179 <sup>6)</sup>	2091	11500	0.6
$Zn^{2+}$	10	2118	2118	----	0

1)  $-\Delta H_h^0: M^{2+}(g) + 6H_2O(liq) \rightarrow [M(OH_2)_6]^{2+}(aq)$  の反応に対応する値

2)  $-\Delta H_h^0(\text{corrected}) = -\Delta H_h^0(\text{found}) - 0.01196 \times CFSE \times 10Dq$ . 0.01196 は単位の換算項

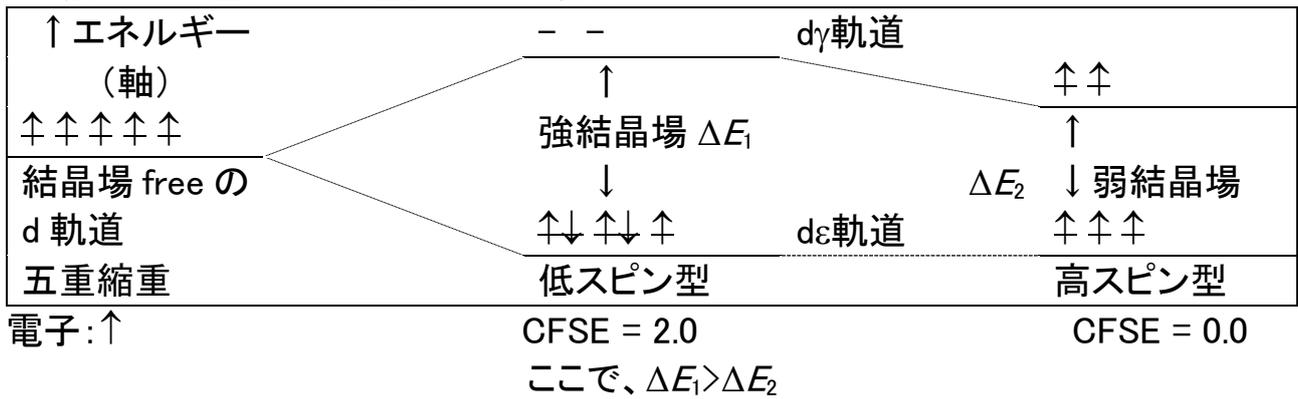
3) D. サットン著「遷移金属錯体の電子スペクトル」 pp.144-155 (1971) 培風館.

4)  $CFSE = -(-0.4p - 0.6q)$

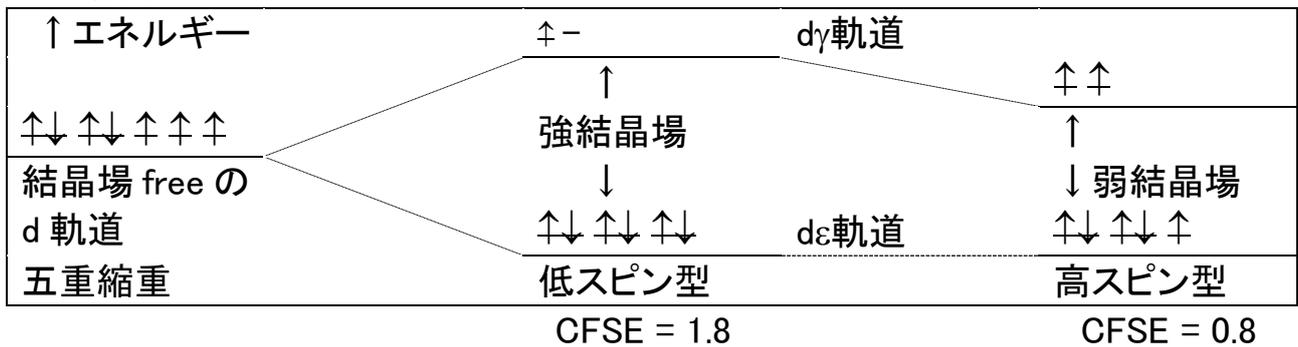
5) 高スピン型 or 弱配位子場

6) 大瀧著「溶液化学」裳華房.

二) 表 9-3 の図示 例として  $d^5$  の場合



$d^7$  の場合



ホ) 配位子と  $10Dq$  との関係・・・正八面体型錯体について

$d\gamma$ 軌道と  $d\varepsilon$ 軌道の分裂のエネルギーは、実験によると

←←←  $10Dq$  大 (短波長側)、強配位子場

L:  $CO, CN^- > NO_2^- > phen > en > NH_3 > NCS^- >$

$H_2O > F^- > RCOO^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$  (9-2)

弱配位子場、 $10Dq$  小 (長波長側) →→→

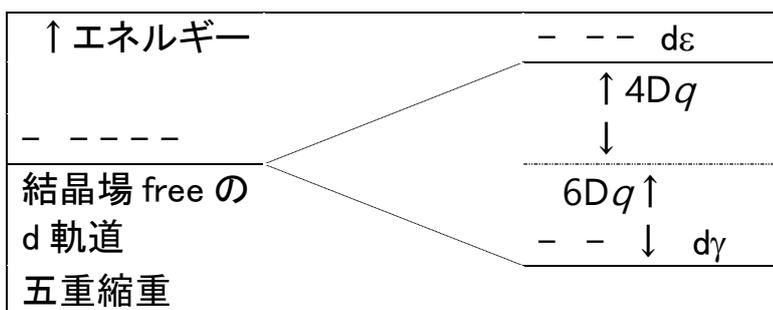
式 (9-2) を「分光化学系列」(spectrochemical series) または「槌田系列」と呼ぶ。

**ザックリ、左ほど  $M^{n+}$ -L 結合が強い。**

序列 (9-2) は多くの  $M^{n+}$  で成立

(1) 四面体錯体の結晶場による分裂

八面体型錯体の  $d\gamma$ 軌道と  $d\varepsilon$ 軌道の逆転した形



分裂幅・・・八面体場の  $4/9$   
↓ Oh 場に比べ  $10Dq$  小  
低スピン型無し

CFSE:  $d^2 \{(d\gamma)^2(d\varepsilon)^0\}$  と  $d^7 \{(d\gamma)^4(d\varepsilon)^3\}$

CFSE =  $-(-0.6\rho - 0.4q)$  ( $\rho, q$ : 収容電子数)

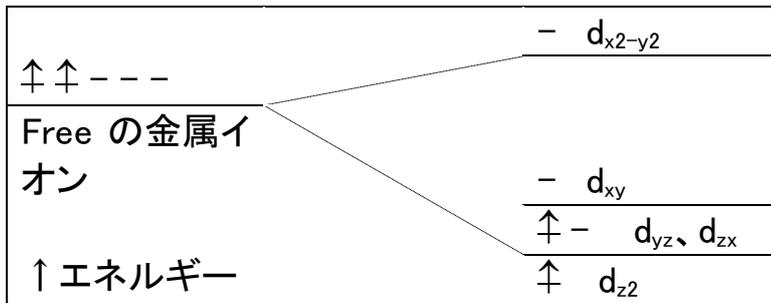
計算例  $d^2$  CFSE =  $-(-0.6 \times 2 - 0.4 \times 0) = 1.2$

$d^7$  CFSE =  $-(-0.6 \times 4 - 0.4 \times 3) = 1.2$

具体的には  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

(2) 正方平面型錯体の場合

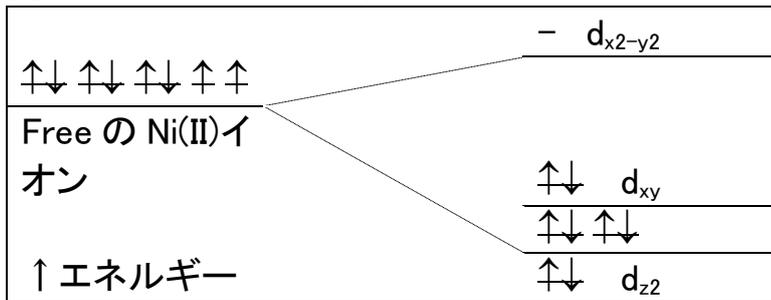
d 軌道が四つに分裂



エネルギーの大小(予想):

$d_{x^2-y^2} \gg d_{xy} > d_{yz}, d_{zx} > d_{z^2}$

例  $d^8$  の Ni(II) で四配位  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



不対電子無し ⇒ 反磁性錯体

9-3-1 の口参照

Pd(II)、Pt(II)、Au(III) の錯体も同様。例えば  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

9-3-2 配位子場理論 ligand field theory、LFT と略も...

・  $M^{n+}-L$  結合... 共有結合性を含む ⇐ 分子軌道法の導入

図 9-9 で  $t_{2g} \rightarrow d\varepsilon$  と読み替えると LFT と類似

$e_g \rightarrow d\gamma$

・ LFT は CFT と異なり、 $\pi$  結合も考慮可能

イ) L の反結合性  $\pi$  軌道...  $M^{n+}$  の d 軌道との相互作用 { 図 9-10(a) 参照 }

電子無し

電子在り

$t_{2g}$  軌道のエネルギー ↓ ⇒  $M^{n+} \rightarrow L$  への電子の移動: back donation、逆供与

例 ①  $\text{CN}^-$ 、CO、bpy

他に ② P の 3d 軌道(空) と  $M^{n+}$  の d 軌道(電子多) との  $\pi$  相互作用あり。(  $\text{C}_6\text{H}_5$  )<sub>3</sub>P で

$(3s)^2(3p)^3(3d)^0$

ロ) L の過剰な非共有電子対...  $M^{n+}$  の  $t_{2g}$  軌道(電子少) との相互作用

{ 図 9-10(b) 参照 }

例  $\text{O}^{2-}$   $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

$\text{Cl}^-$   $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$

OH<sup>-</sup> 電子配置:  $(\sigma)^2(p')^4(\sigma^*)^0$

H<sub>2</sub>O 電子配置:  $(\sigma)^4(p')^2(\sigma^*)^0$

など。L → M<sup>n+</sup> へ電子移動

ハ) M<sup>n+</sup> の t<sub>2g</sub> 軌道に電子充填 ← 反発 → L の π 軌道

例 Co(III) (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>0</sup>

Ni(II) (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>2</sup>

Cu(II) (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>(e<sub>g</sub>)<sup>3</sup> … これらの錯体の不安定化

π電子を持たない NH<sub>3</sub> や RNH<sub>2</sub> と安定な錯体を生成