

錯体化学の授業は、今年は少し趣向を変えて、歴史的な成り立ちから話を始めて行こうと思います。また、受講生自身の思考力を高めることを目的として、様々な先人の努力、試行錯誤を学びつつ、錯体の基本事項を学ぼうと思います。その理由は、まず第1に千葉大学の授業が Media 形式で行うことになったため、第2に受講生には思考力を高める一助になることを願うことを目指して、読書量を増やす目的で、小テストの課題に出来るだけ先人の書いた論文や随筆を取り入れ、それらを読まないといけないなどの問題を盛り込むようにしたいと思います。文章を読む力もつけ、質問(メールなり、居室を訪問などの方法で)をして各自の力を身につけ、研鑽を惜しみなく努力してください。これは、他の教科も同様で、将来の糧になることを心から願っています。

いよいよ最後の授業です。「コロナ禍」で突然自宅で、PC と睨めっこしながらの授業ははかどりましたか？私の場合は、授業する側ですが、PC の不調(詳細は、再インストールせざるを得なくなり)の所為にはしたくないのですが、錯体化合物の結合どまりでした。当初の予測から考えると応用面が出来なかったのが残念ですが、基本的なところは授業できたと思います。あとは、どの程度学生さんが理解してくれたかです。皆さん、第1, 2タームにお付き合い頂きありがとうございます。よく頑張りました。

授業 12(7/21~7/27)

14 金属錯体化合物の化学結合論(続き)

14.2 結晶場理論(続き)

さて、 Δ_o の大きさ(結晶場理論で導いた e_g と t_{2g} のエネルギー差)は、1) 配位子の種類、2) 配位数、3) 電荷量、4) 配位子のサイズ、5) 量子数に依存している。具体的には、

- 1) 配位子の種類は、前の授業で述べた分光化学系列通りで省略する。
- 2) 配位数については、同じ配位子で比較すると、配位数が多くなると Δ_o は大きくなる傾向にある。
- 3) 大きな負電荷を持つ配位子(の結合部位)ほど、 Δ_o は大きくなる傾向にある。
- 4) イオン半径の小さな陰イオンの配位子(の結合部位)ほど、 Δ_o は大きくなる傾向にある。
- 5) 配位子の結合部位(原子あるいはイオン)の主量子数が大きいほど、 Δ_o は大きくなる傾向にある。

また、中心の金属原子についてみると、

- 1) 酸化数の大きいほど
- 2) 正電荷の大きいほど
- 3) 配位数の大きいほど
- 4) (軌道の)対称性の合致するほど、各大きな Δ_o となる傾向にある。

ここで、 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電子配置を説明するときに、VB 理論では混成を利用して、前者が sp^3d^2 (外軌道錯体)になり、後者は d^2sp^3 (内軌道錯体)になることを概術したが、その理由は明確なものではなかった。ところが、CFT では d 軌道の電子配置の説明がうまく説明できる。その説明を図 29 を使って行ってみよう。左の $[\text{FeF}_6]^{3-}$ では不対電子数は 5、右の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ では 1 となっている。この違いは何故であろうか？ Δ_o の大きさの違いは、配位子の種類に依ると説明した。 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ で、違うのは配位子のみである。前者は F^- で、後者は CN^- である。ここで、分光化学系列の序列を見てほしい。 CO , $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3$, $\text{py} > \text{NCS}^- (\text{N の結合}) > \text{H}_2\text{O} \sim \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{ONO}^- > \text{OH}^- > \text{RCO}_2^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$, $\text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。そうすると、 F^- と CN^- では序列がかなり離れている。 CN^- が大きな Δ_o を持ち、 F^- は小さな Δ_o を持つと考えるのは妥当な考えである。正確な数値は示していないが、この大き

錯体化学

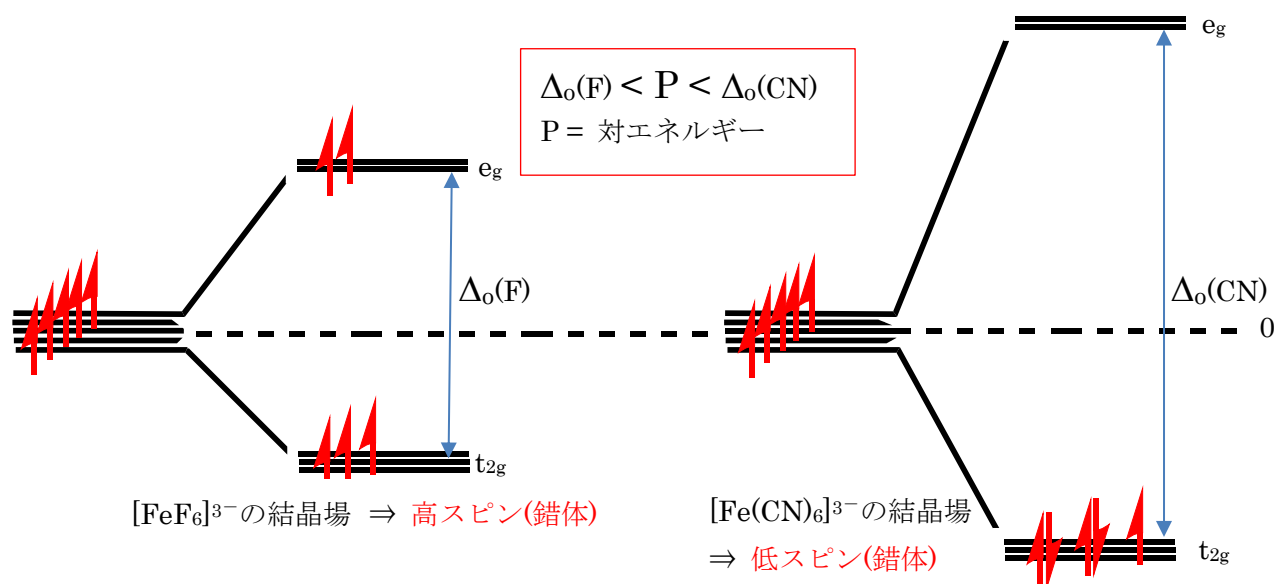


図 2 9 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電子配置の相違

さの違いを図 2 9 に示している。P は対エネルギー，つまり，負電子と負電子が電子対を作ると反発エネルギーを生ずるために，電子対を形成するときにも反発エネルギーが働く。そのため，弱い分裂しかない $\Delta_o(\text{F})$ では，対エネルギーよりも， t_{2g} から e_g に電子が飛び上がった方が有利なため，すなわち， $\Delta_o(\text{F})$ が小さいので，対電子が合計 5 となる。逆に， $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ では，大きな分裂を起こすため $\Delta_o(\text{CN})$ が大きい。そのため，電子が飛び上がるよりも，対を作る方が有利(総合的に低いエネルギー)になる。前者を，弱い分裂しか起こさないで高いスピン(電子のスピン量子数)になり，後者は，大きな分裂を起こすため，低スピンになる。

それでは，八面体型以外の錯体はどうであろうか。どんな分裂の仕方をするのか？その疑問に答えるために，以下の表 4 を用意した。配位数 1 ～ 6 までの錯体の形に応じて，5 つの d 軌道がどの様に分裂するかを表 4 に示した。表 4 の第 3 番目の列の「エネルギー最大幅」とは，最高と最低の軌道エネルギー幅では無く，最もエネルギー幅が開いた軌道間のエネルギー差を言う。従って，配位数 1 の場合， $0.514(d_{z^2}) - 0.057(d_{xz}, d_{yz})$ の間が最もエネルギー幅が大きいので，それを最大のエネルギー分裂幅という。 $0.57(d_{xz}, d_{yz}) - -0.314(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ 間は，エネルギー幅が小さいので，電子配置の際には，殆どの場合，分光系列に記されているどんな配位子の場合でも，電子は対を形成せずに軌道間を対電子のまま飛び越えることができる。しかしながら，CFT の最大の欠点は，結合形式が静電引力によるものであると考えていることである。それで，この理論を修正する必要がある。

表 4 軌道の分裂によるエネルギー順位(Δ_o を基準として)

配位数	対称性	エネルギーの最大幅	エネルギー座標				
			d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	直線	0.457	0.514	-0.314	-0.314	0.057	0.057
2	直線	0.914	1.028	-0.628	-0.628	0.114	0.114
3	三角形	0.867	-0.321	0.546	0.546	-0.386	-0.386
4	T_d	0.445	-0.267	-0.267	0.178	0.178	0.178

錯体化学

	正方平面	1.0	-0.428	1.228	0.228	-0.514	-0.514
5	Tbp	0.789	0.707	-0.082	-0.082	-0.272	-0.272
	四角錐	0.828	0.086	0.914	-0.086	-0.457	-0.457
6	O _h	1.0	0.6	0.6	-0.4	-0.4	-0.4

14.3 配位子場理論

錯体化合物の中心金属原子(イオン)と配位子との結合は、各原子軌道が重なり合って共有結合を形成する。決して、その間の結合は、静電引力では無い。例えば、d 軌道に1個の電子しか持たない錯体化合物の例を挙げてみよう。[Ti(H₂O)₆]³⁺は、水に容易に溶けて、赤紫色の水溶液をつくる。これは図30、表5のように、可視光線は分離すると、波長に依存して色がついていることがわかる。[Ti(H₂O)₆]³⁺は、ほぼ1つの d-d 遷移を示し、その最大吸収波長は、493 nm である。また、400 nm と 700 nm 以降はほとんど吸収を示さない。従って、吸収を示さない光線を透過し、その間は吸収されることになる。つまり、丁度紫の光線と赤色の光線が[Ti(H₂O)₆]³⁺水溶液を透過し、その他の光線は吸収されることになる。従って、皆さんの目には、紫と赤が混合した色が[Ti(H₂O)₆]³⁺水溶液の色として見えるわけである。

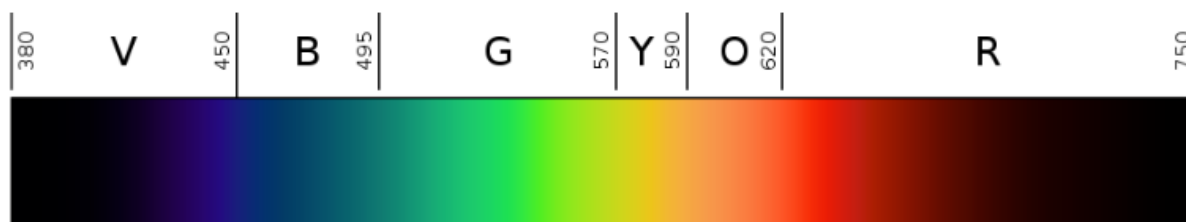


図 3 0 可視光線の色と波長との関係

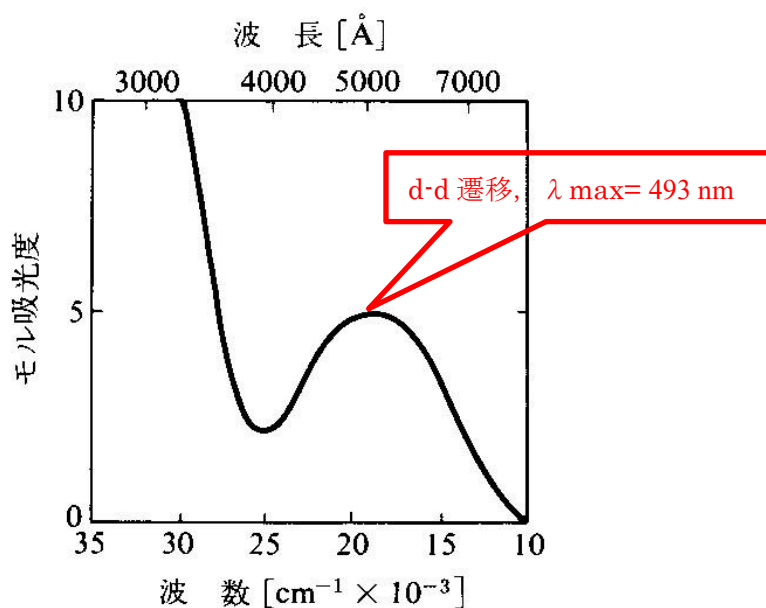


図 3 1 [Ti(H₂O)₆]³⁺の可視吸収スペクトル

錯体化学

表 5 可視光線のいろと波長の関係

可視光線の色	波長
紫	380-450 nm
青	450-495 nm
緑	495-570 nm
黄色	570-590 nm
橙色	590-620 nm
赤	620-750 nm

錯体化合物には、中心の金属原子(イオン)とそれを取り囲む複数の配位子が関与している。便宜的に、中心金属原子とそれを取り囲む配位子群と表現させて頂く。要するに、金属原子(イオン)は単数、配位子は複数(八面錯体の場合、直接結合している原子の数は 6 個)であるので、立体配置を整えながら配位子群と呼ぶ。

14.3.1 分子軌道の形成と 3 つの配位形式

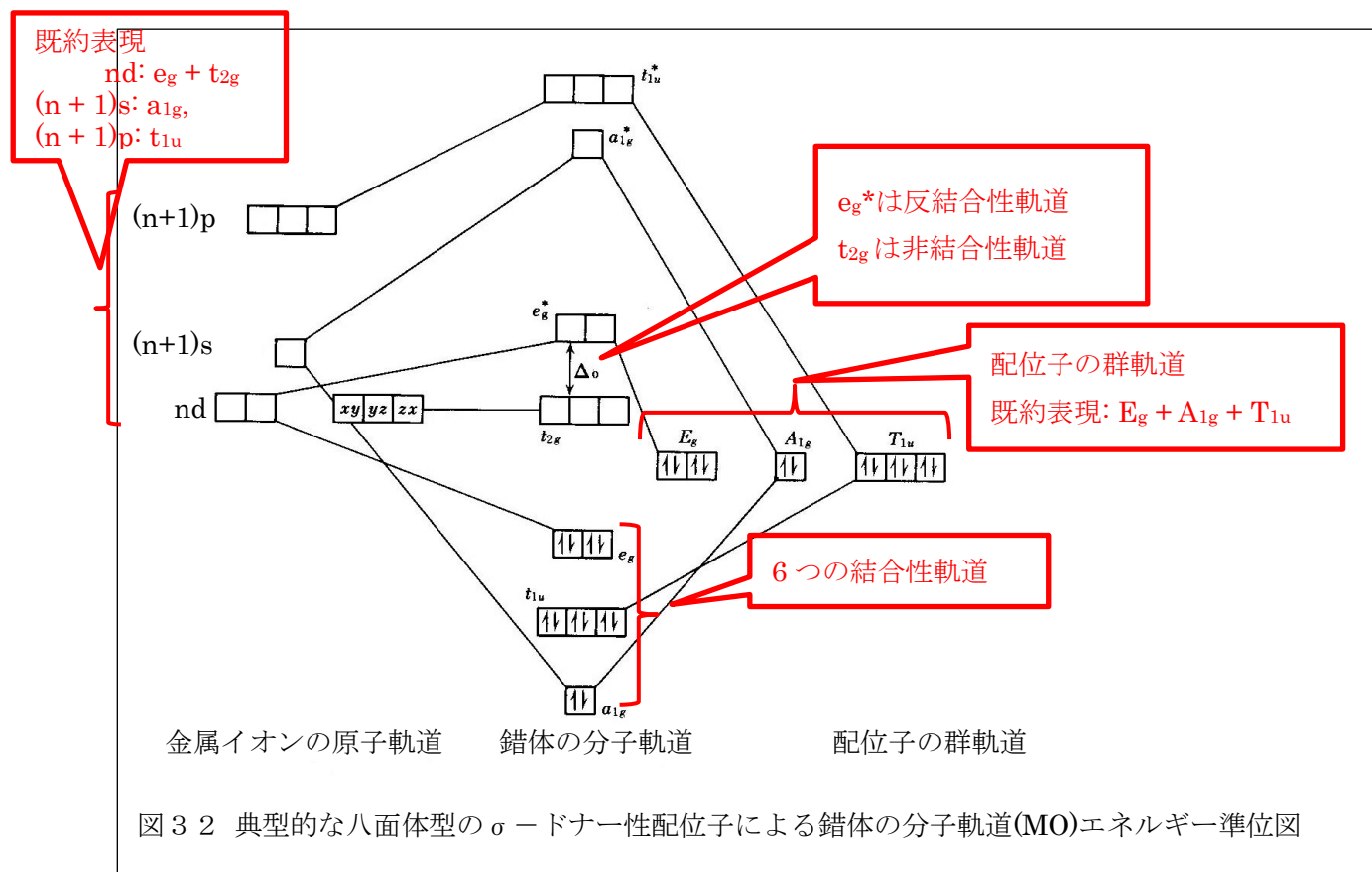
ここでは、金属原子の原子軌道と配位子群の軌道を両側に置き、真ん中に、それぞれの軌道による結合を形成させる。ここで、金属原子の原子軌道と配位子群の軌道が重なり合って、新しい錯体化合物の分子軌道が形成される。

錯体化合物は、大まかに分類して 3 つの結合様式がある。(1) σ - ドナー性配位子による錯体、(2) π - ドナー性配位子による錯体、(3) π - アクセプター性配位子による錯体の 3 つである。それでは、各配位形式について述べる。

14.3.2 σ - ドナー性配位子による錯体

この錯体化合物は、Werner が提唱した錯体で、別名 Werner 型錯体とも呼ばれている。この錯体では、中心金属原子は酸化された陽イオンに、共有電子対を持つ配位子が共有結合で結合している。いわゆる、配位結合と呼ばれている。例えば、 NH_3 、 H_2O などの配位子が金属イオンに結合した化合物があげられる。図 3 2 に金属イオンの原子軌道、配位子の群軌道が重なって、八面体型の錯体化合物の分子軌道を示した。金属イオンは、不完全に d 電子を持っている。説明が必要なのは、配位子の群軌道である。配位子が八面体方向から中心に向かって結合しようとする時、 $E_g + A_g + T_{1u}$ の 3 つの既約表現を持っている。この既約表現には説明が必要だが、単に八面体になる様に配位子が配列すると、 $E_g + A_g + T_{1u}$ の符号を持つ対称性を持つと考えて欲しい。(既約表現を導くためには、数回の講義が必要なのでここでは、対称性の符号とだけ説明しておく) この対称性をもつ配位子の群軌道が、金属イオンの原子軌道と重なるとき、どのように相互作用するのだろうか？ここで、「対称性が合わないとは結合しない」という言葉を思い出してほしい。金属イオンの各軌道の既約表現を記すと、nd は $e_g + t_{2g}$ 、 $(n+1)s$ は a_{1g} 、p は t_{1u} である。この符号の合致した軌道が重なり合って、分子軌道を形成する。結合性軌道には $a_{1g} + t_{1u}$ (3 重に縮重) + e_g (2 重に縮重)、計 6 つの結合性軌道が形成されることになる。12 個の電子はすべて配位子から供給される。それで配位結合と呼ばれるが、MO を形成した後には、電子は共有されるので共有結合である。

錯体化学

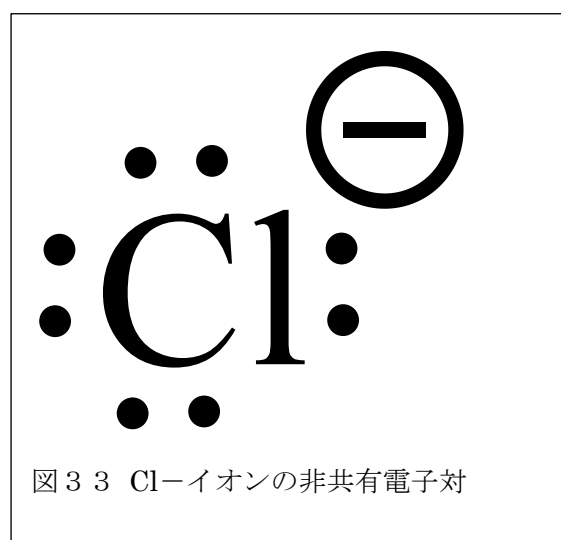


14.3.2 π - ドナー性配位子による錯体

この配位子には、ハロゲン原子など複数の非共有電子対を持つ配位子が配位してつくる錯体化合物である。例えば、図 3 3 に示す塩化物イオンのように 4 つの非共有電子対を持つ配位子が形成する錯体である。

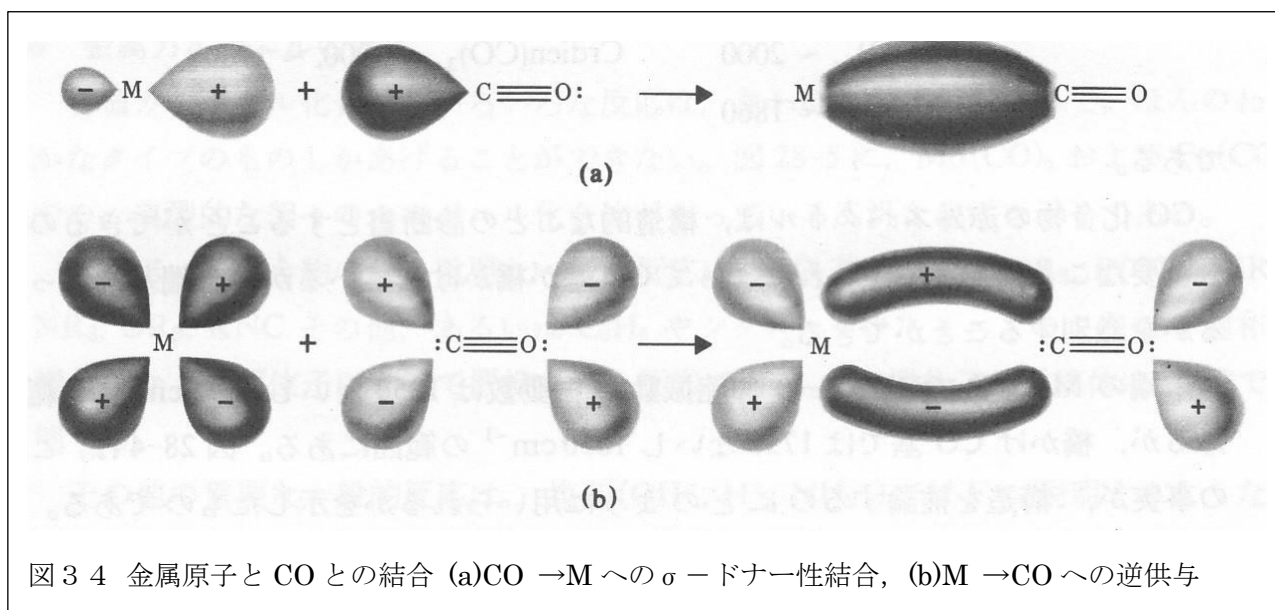
14.3.3 π - アクセプター性配位子による錯体

この錯体は、別名 非 Werner 型錯体 とも呼ばれている。つまり、Werner が提案した時には、錯体化合物とは、金属イオンに配位子の 非共有電子対 が結合した (1) の σ - ドナー性配位子による錯体が「錯体」(あるいは錯塩) として認められていたに過ぎなかった。しかし、1950 年になり、フェロセンの発見に伴い、その結合状態が解明されるようになった。すなわち、酸化されていない金属原子(低原子価金属原子)も、 π 電子と結合することが分かってきたのである。例えば、 $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 錯体では、Cr 原子も(0)価、CO 配位子も中性の配位子である。感覚的には、金属は正に帯電し、配位子は負の非共有電子対をもつから安定な結合をすると考える。しかし、Cr-CO には非常に強い結合が生じる。図 3 4 に示すように、通常の C 上の非共有電子対の金属原子への供与に加えて、金属原子から C の反結合性軌道への逆供与結合が生ずるために、非常に強い結合となるからである。このタイプの配位子には、CO 以外に、 $\text{C}=\text{C}$ 、芳香族化合



錯体化学

物，ホスフィンなどがある．



錯体小テスト 12

1. 八面体型錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ について，高スピン錯体を作る場合と低スピン錯体を作る場合を考えて，(1)d 軌道分裂したあとの電子配置を書け，(2)それぞれ，不対電子数はいくらになるか？
2. 表 4 の 4 配位型の四面体型錯体(T_d)と正方平面型では， T_d は正方平面の約半分の軌道分裂幅になっている．この理由を簡潔に説明しなさい．
3. Zeise 塩 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ と呼ばれている化合物がある．この白金の化合物は，エチレンが Pt に結合しているが，合成された当初（1820 年代）何故中世のエチレンが強く Pt に結合するかわからなかった．その結合は，1950 年代になりやっと解明された．なぜ，エチレンが強く Pt(II)に結合するのか簡潔に説明しなさい．

〆 切日：2020 年 7 月 25 日（土）18:00