

今週の元素 8族、9族

	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir
密度 (g/cm ³)	7.874	12.37	22.59	8.90	12.39	22.56
価格 (円/g)	0.06	385	1350	2.4	3860	1415

- ・室温で磁石に付く単体は少ない。Fe, Co, Ni, Gd (18°C以下)。
- ・Fe は生体の様々なところに使われている。特に、Fe₄S₄の立方体が面白い（窒素固定酵素や光合成の電子移動系）
- ・Ru は可視光と相互作用する錯体の中心金属として太陽電池など（研究段階）。
- ・9族は高価。産出量が少ないのに需要が多いから。
Co は鉄合金のほか、サマコバ磁石 SmCo₅、燃料電池の正極 LiCoO₂。
Rh は自動車排ガスの窒素酸化物分解触媒（価格が5倍乱高下したことあり）。
Ir は触媒のほか、熱電対やPt合金としてSTMの探針として。
- ・Os は室温1気圧でもっとも密度が高い元素。ランタノイド収縮と、金属結合の強さによる。OsO₄は昇華性で有毒。電子顕微鏡の染色に使われる（電子が多いので良く見える）。

(前回の続き)

● d 電子の軌道と「配位子場分裂」(結晶場分裂)

配位子が来るとどうなるか？ まず、配位する原子は普通電子が多くマイナスを帯びているので(ルイス塩基)、マイナスの点電荷として考える。図で●で表しているところ。

●八面体錯体

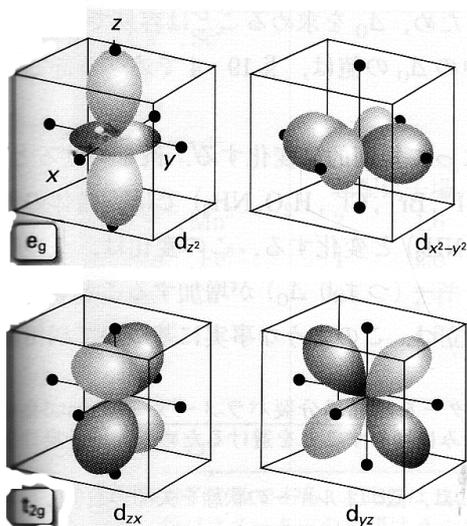


図 19・1 八面体錯体の配位子に対する5個のd軌道の配向. (a) e_g 縮退軌道, (b) t_{2g} 縮退軌道.

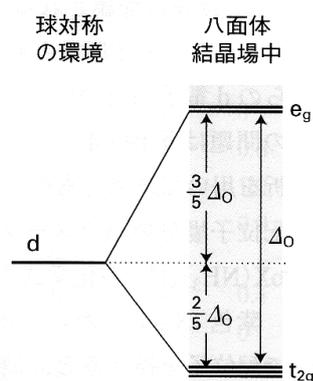


図 19・2 八面体結晶場中のd軌道のエネルギー. エネルギーの平均値は、自由原子のような球対称場中のd軌道エネルギーと等しいことに注意せよ.

マイナス点電荷が来るとクーロン反発力により、電子のエネルギーは上がる。これを考えて、マイナスがはじめに球対称に分布した仮想的錯体を考える。それを八面体型に変化させると、図で上の2つはマイナス電荷の方向に軌道が伸びているのでエネルギー上昇。下の3つはマイナスのほうに伸びていないので相対的には安定化する。群論から、エネルギーが2種類に分かれることが分かる。 e_g と t_{2g} はマリケン記号で、波動関数を指す時は小文字で書く。同じエネルギーの軌道を「縮重している（縮退している）」というので、これを「八面体結晶場（または配位子場）によって縮退がとけ、2つと3つの縮重度を持つ準位に分裂した」という。

●四面体錯体

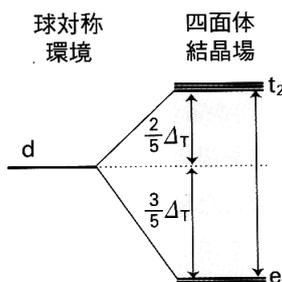


図 19・7 四面体錯体の結晶場解析に構成原理を適用するための軌道エネルギー準位図

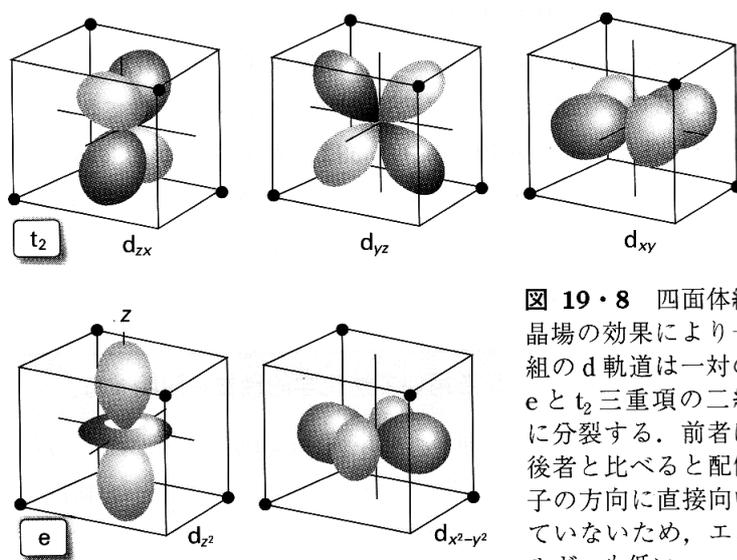


図 19・8 四面体結晶場の効果により一組の d 軌道は一对の e と t_2 三重項の二組に分裂する。前者は後者と比べると配位子の方向に直接向いていないため、エネルギーも低い。

●平面四角形錯体

4つの準位に分裂する

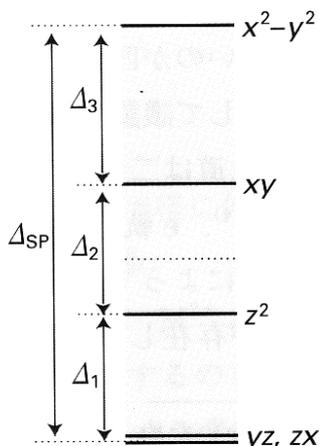


図 19・9 平面四角形錯体における配位子場分裂パラメーター

●結晶場分裂エネルギーはどのくらいの大きさか？

706

19. d 金属錯体：電子構造とスペクトル

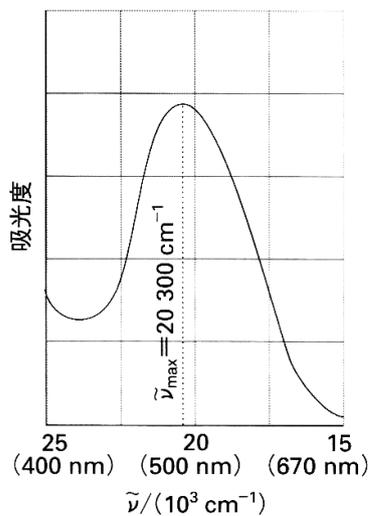


図 19・3 $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の光吸収スペクトル

表 19・1 ML_6 錯体の配位子場分裂パラメーター Δ_0^\dagger

	イオン	配位子				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13 700	17 400	21 500	21 900	26 600
d^5	Mn^{2+}	7500	8500		10 100	30 000
	Fe^{3+}	11 000	14 300			(35 000)
d^6	Fe^{2+}		10 400			(32 800)
	Co^{3+}		(20 700)	(22 900)	(23 200)	(34 800)
	Rh^{3+}	(20 400)	(27 000)	(34 000)	(34 600)	(45 500)
d^8	Ni^{2+}	7500	8500	10 800	11 500	

† 数値は cm^{-1} 単位である。括弧内は低スピン錯体に対する値。

出典：H. B. Gray, "Electrons and chemical bonding," Benjamin, Menlo Park (1965).

表 19・4 代表的な四面体錯体の Δ_T の値

錯体	Δ_T/cm^{-1}
VCl_4	9010
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3300
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2700
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	4700

覚えておくべきこと： $\Delta_T < \Delta_O$ 。点電荷の場合には $\Delta_T : \Delta_O = 4 : 9$

この分裂エネルギー差とd電子数、さらに配位子の濃度などが複雑に関連して四面体と八面体のどちらが安定かを決めている（次回、詳しく説明）

●分光化学系列(spectrochemical sequence)

- ・ Δ_O の大きさは、配位子によって決まっている。分光化学系列 (spectrochemical sequence)。

I⁻ < Br⁻ < S²⁻ < SCN⁻ < Cl⁻ < NO₂⁻ < N₃⁻ < F⁻ < OH⁻ < C₂O₄²⁻ < H₂O < NCS⁻ < CH₃CN < py (ピリジン C₅H₅N)
< NH₃ < en (エチレンジアミン) < bpy (ビピリジン) < phen (フェナントロリン)
< NO₂ < PPh₃ < CN⁻ < CO

↑分光化学系列は試験では与えませんが

「ハロゲン化物イオン < 水 < アンモニア < カルボニル」は覚えておいた方がよいです。

なぜこのような順番か？ 配位子の負電荷の大きさと距離、それに次回説明するd電子と分子軌道の特殊な相互作用「逆供与」が効いている。

- ・ Δ_O は金属の酸化数が大きいほど、また、重いほど大きくなる。

今週はクイズはありません。(中間テスト)