

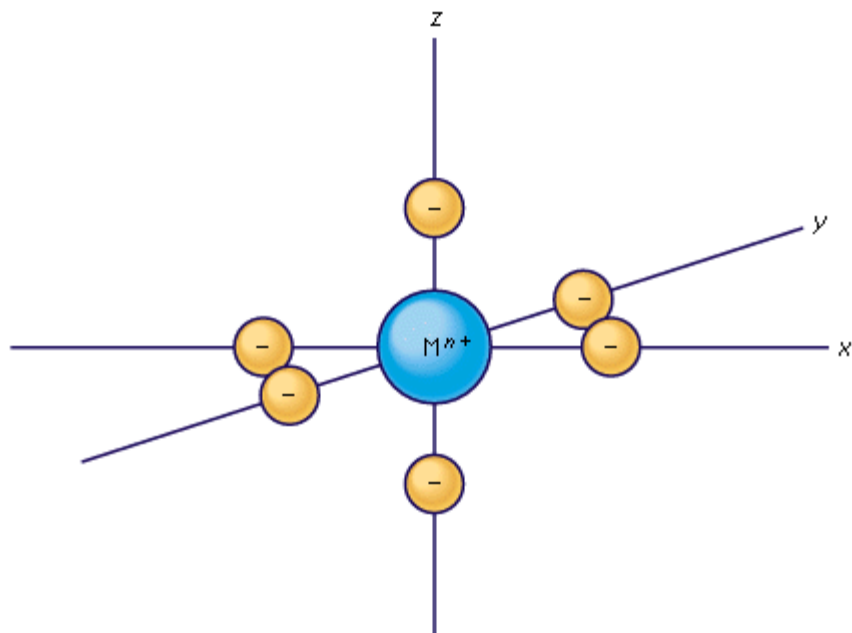
結晶場理論

Crystal field theory

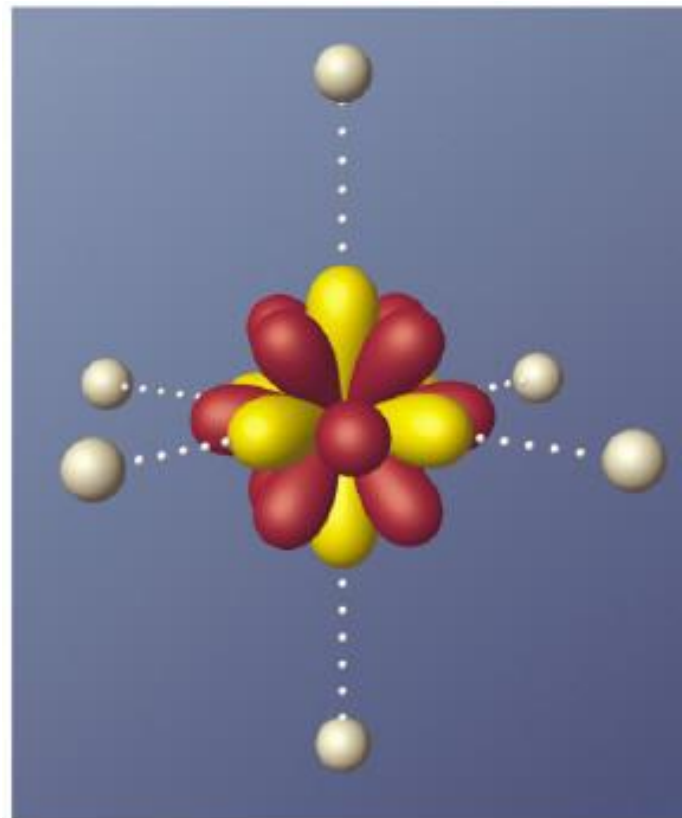
結晶場とは

結晶場：結晶中においてあるイオンの位置に他のイオンが作る静電場の総和。

金属錯体の場合、配位子の負電荷が中心金属イオンの位置に作る**静電場の総和**を同様に**結晶場**と呼ぶ。



©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.



Ligandを点電荷とみなす

金属イオンの持つ5つのd軌道(五重に縮重)



Ligandの負電荷との静電反発により分裂



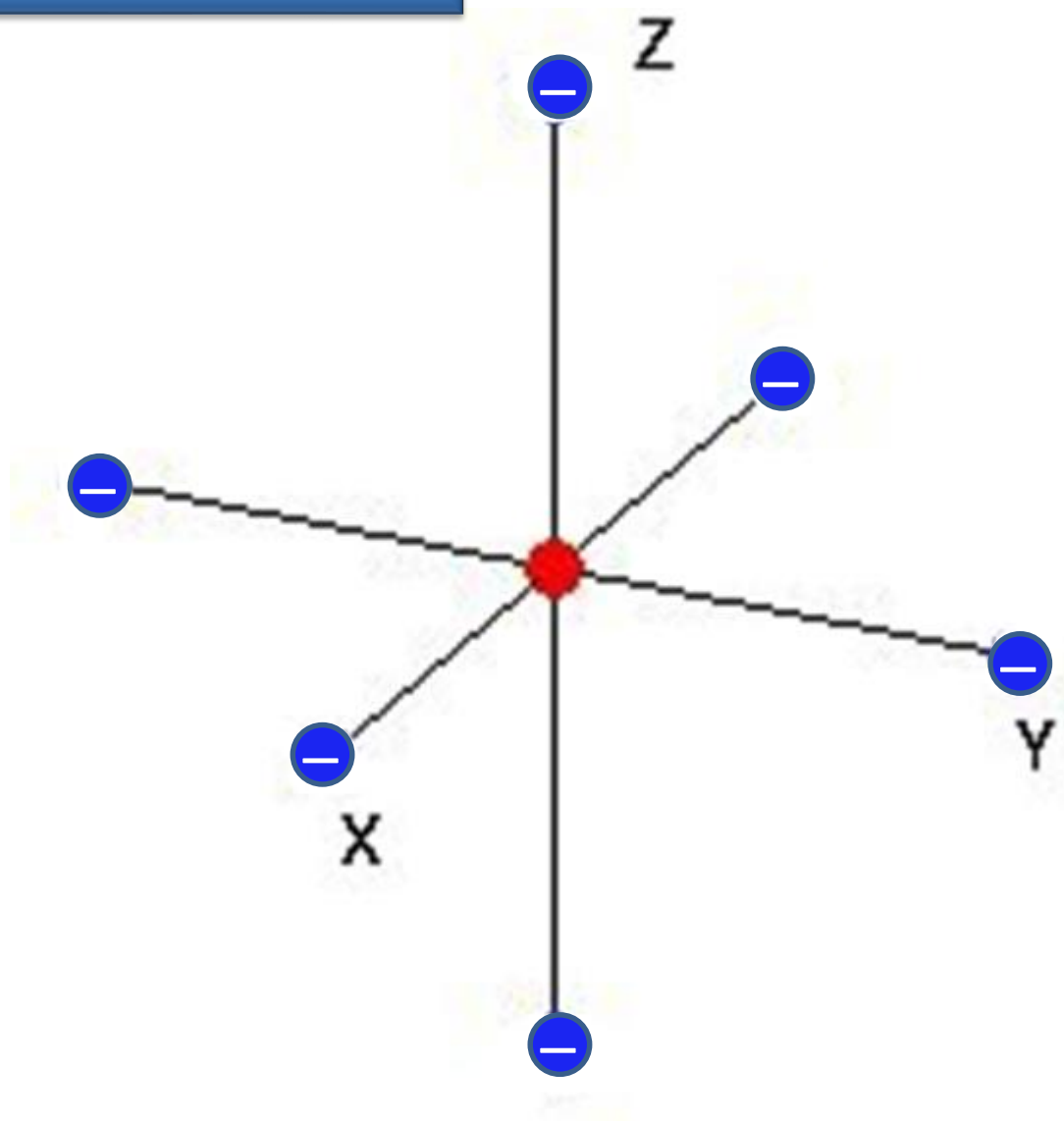
Co (III)錯体
(a)CN⁻, (b)NO₂⁻,
(c)phen, (d)en,
(e)NH₃, (f)gly,
(g)H₂O, (h)OX₂⁻,
(i)CO₃²⁻

Adam R. Riordan, et. al,
Chem. Educator **2005**, *10*,
115-119.

d-d 遷移

分光化学系列

Octahedral complex



d軌道の形

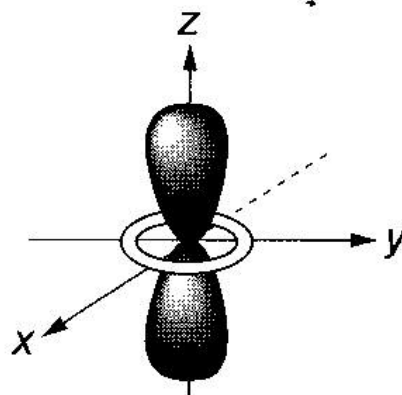
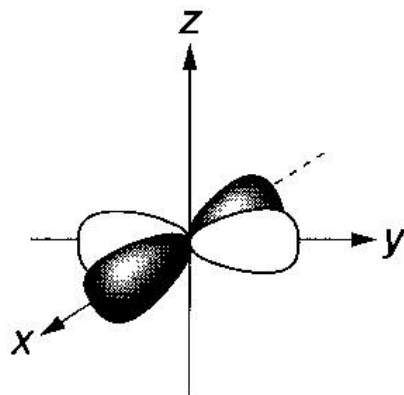
e_g

$3d_{x^2-y^2}$ 軌道

($n=3, l=2, m_l=2$ または -2)

$3d_{z^2}$ 軌道

($n=3, l=2, m_l=-2$ または 2)



t_{2g}

$3d_{xy}$ 軌道

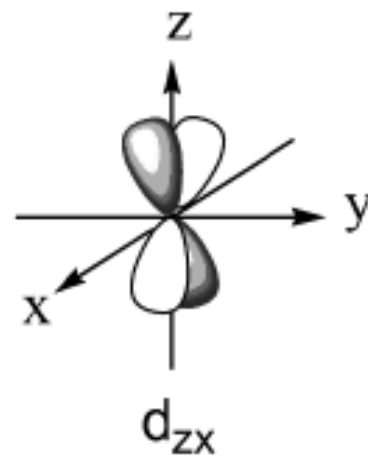
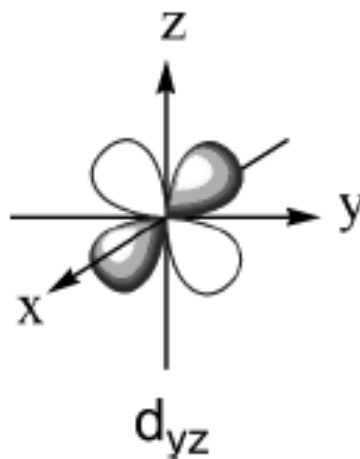
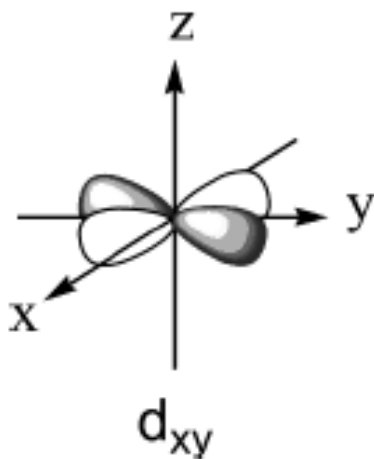
($n=3, l=2, m_l=0$)

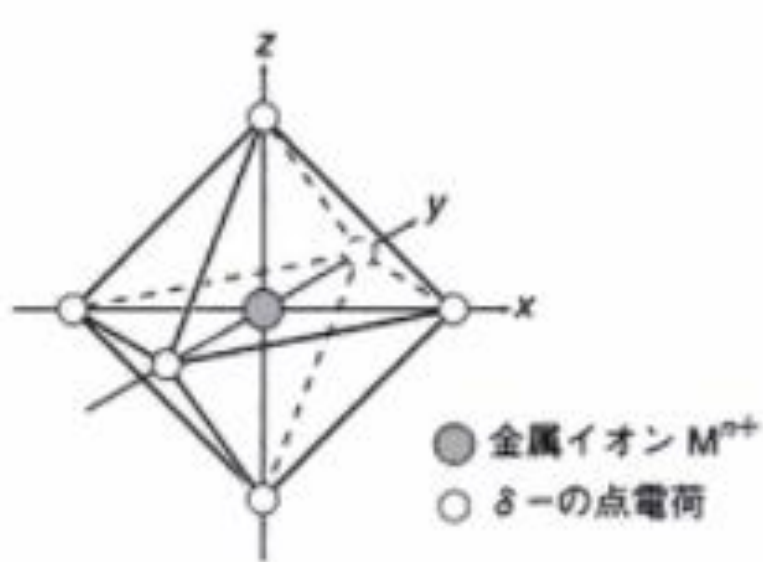
$3d_{yz}$ 軌道

($n=3, l=2, m_l=1$ または -1)

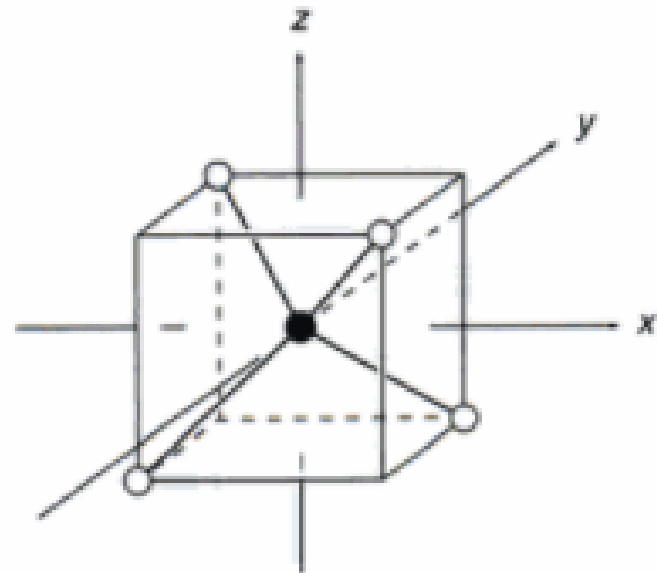
$3d_{zx}$ 軌道

($n=3, l=2, m_l=-1$ または 1)



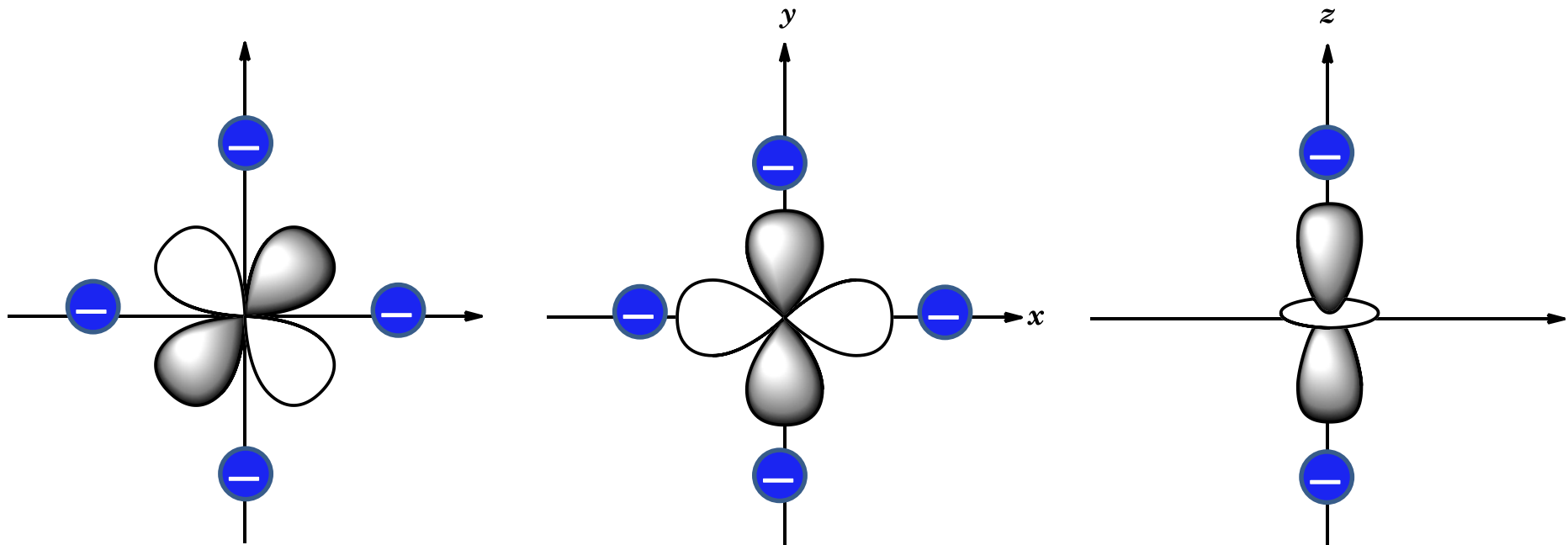


正八面体錯体

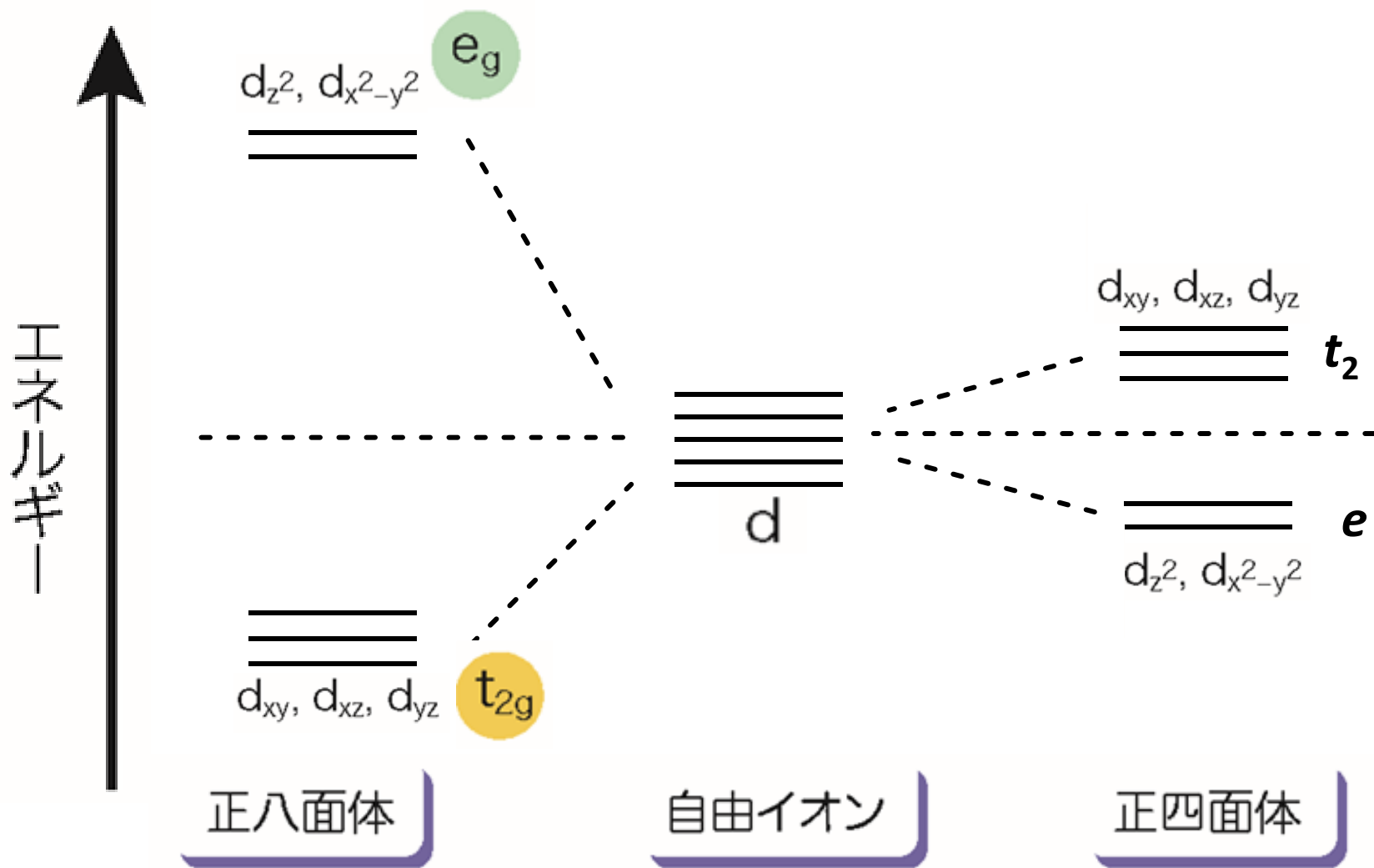


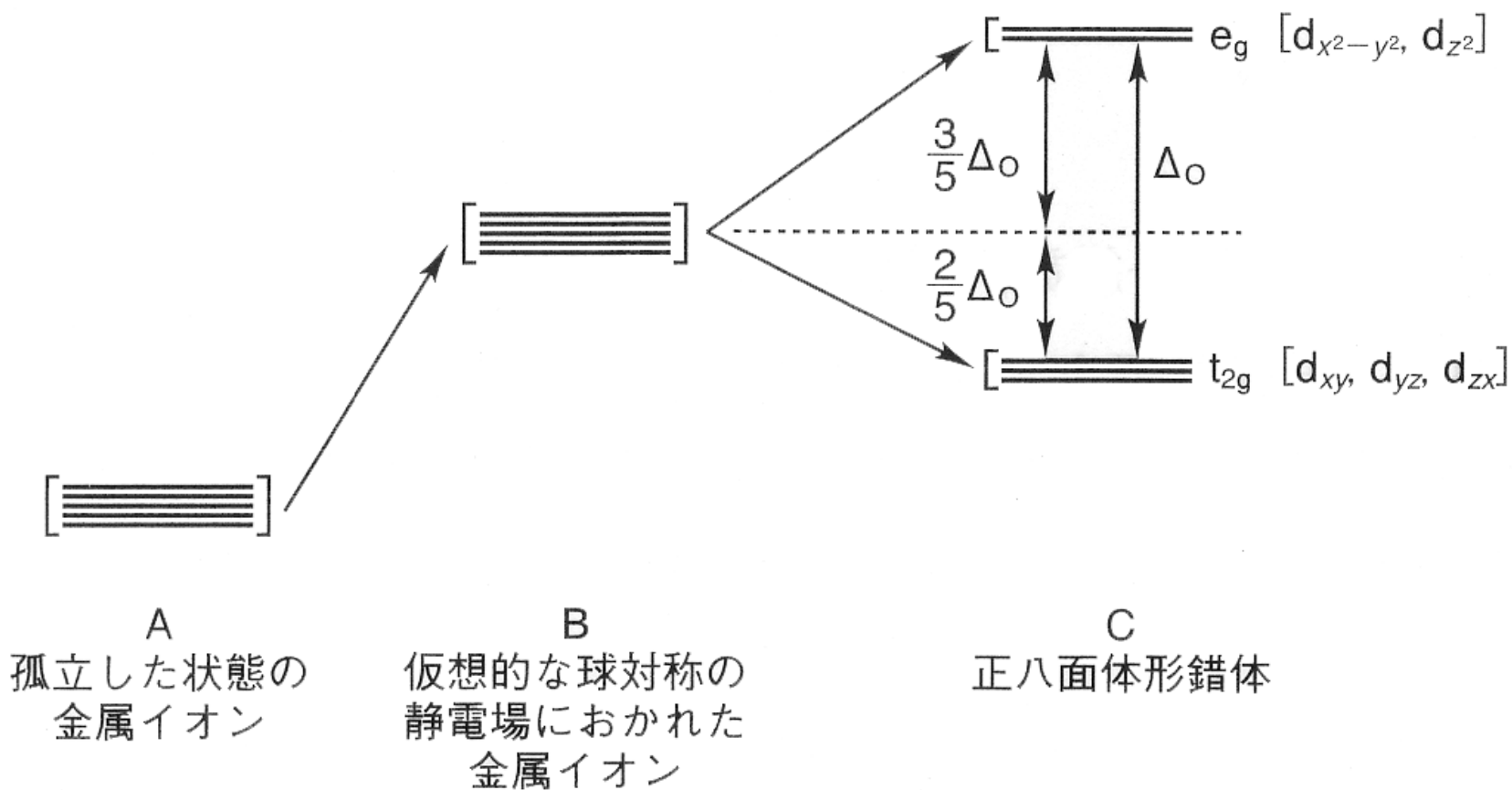
正四面体錯体

中心金属と配位子の位置関係



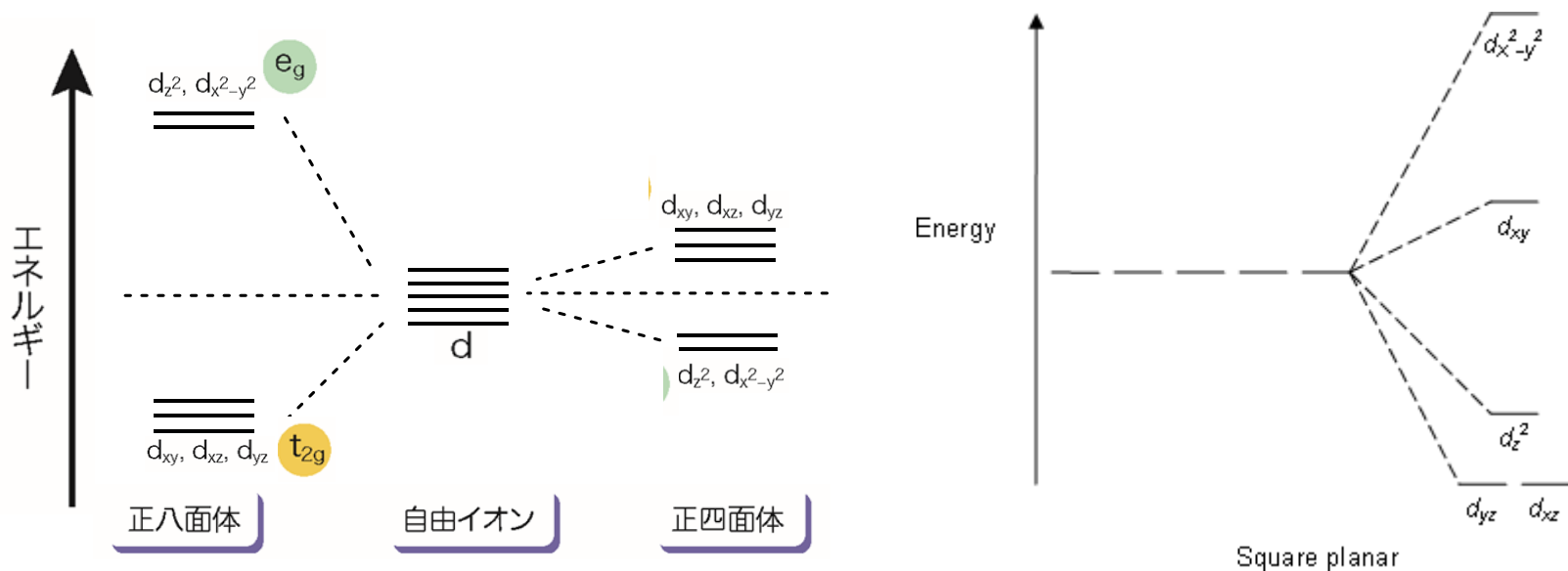
不安定化 大





正八面体形錯体における金属 d 軌道の結晶場分裂

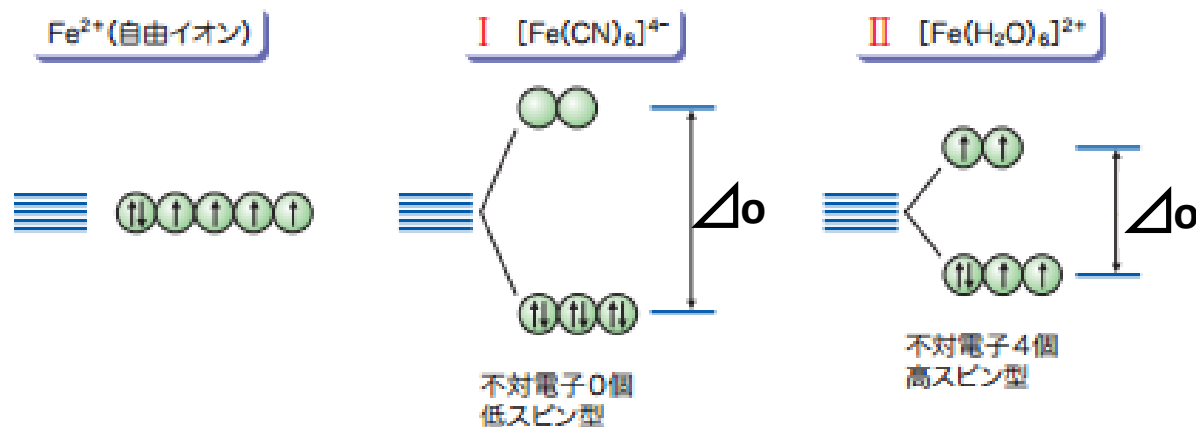
配位子が金属イオンに接近すると d軌道のエネルギーが分裂



結晶場理論

配位子場理論

配位子の種類, 金属イオンの種類で 分裂の大きさ Δ_0 は変わる



軌道分裂と電子配置

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{エチレンジアミン} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$



分光化学系列

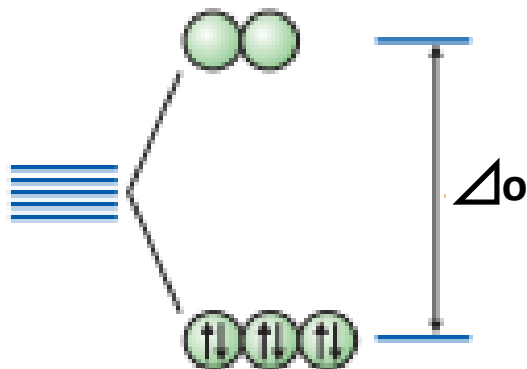
配位子によって 電子配置が変わる

低スピン・高スピン

Fe²⁺(自由イオン)

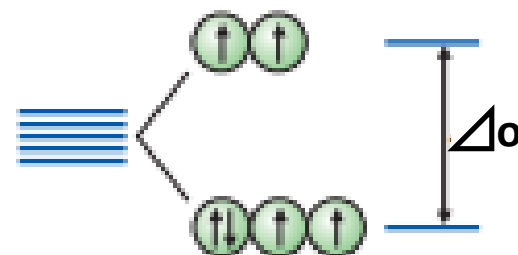


I [Fe(CN)₆]⁴⁻



不対電子0個
低スピン型

II [Fe(H₂O)₆]²⁺



不対電子4個
高スピン型

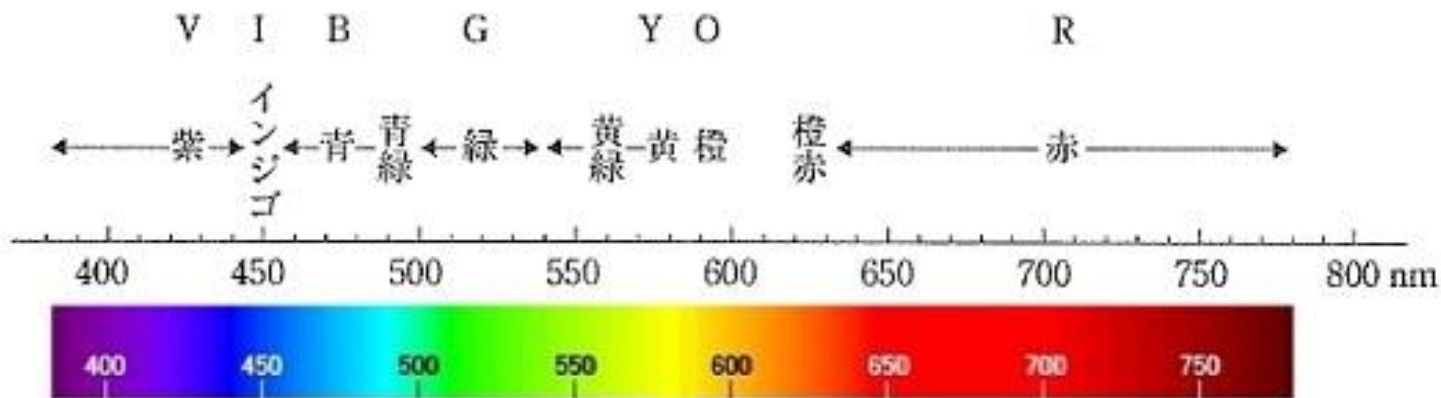
軌道分裂と電子配置

色彩は 分裂エネルギーで決まる

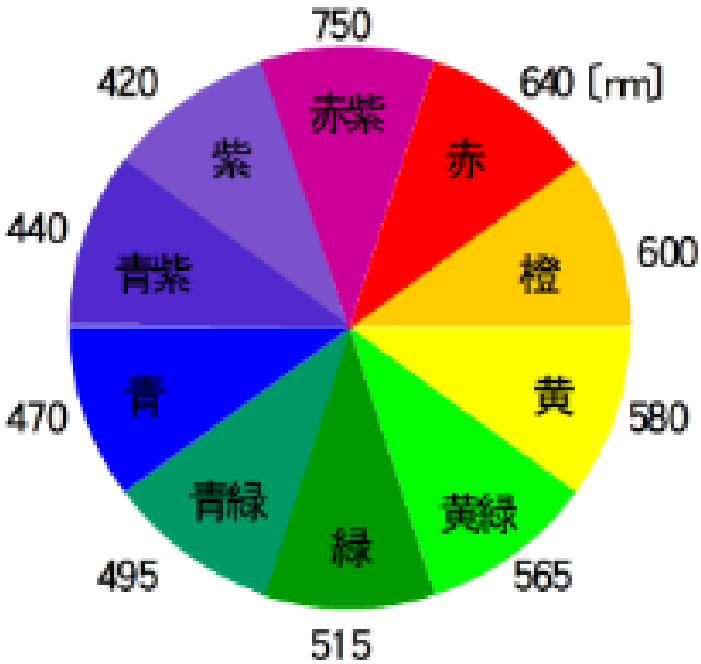


Co (III)錯体
(a)CN⁻, (b)NO₂⁻,
(c)phen, (d)en,
(e)NH₃, (f)gly,
(g)H₂O, (h)OX₂⁻,
(i)CO₃²⁻

Adam R. Riordan, et. al,
Chem. Educator **2005**, *10*,
115-119.



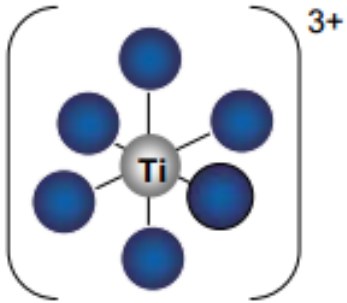
可視光領域



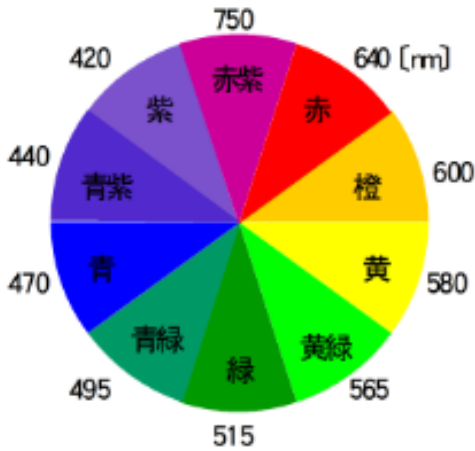
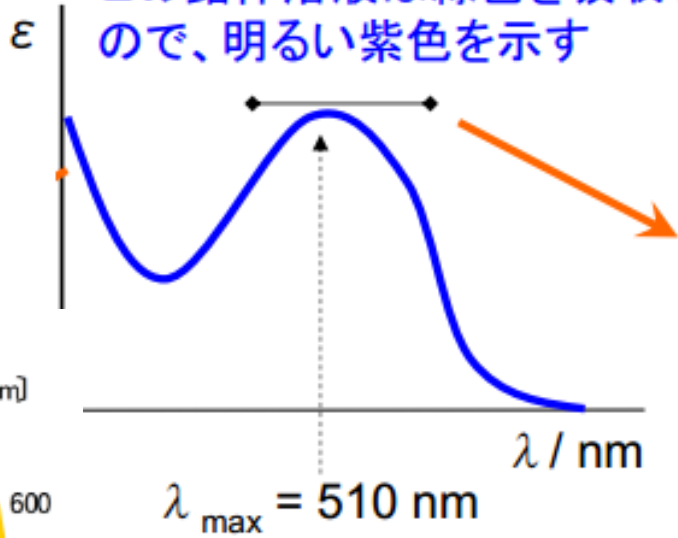
補色

d-d遷移

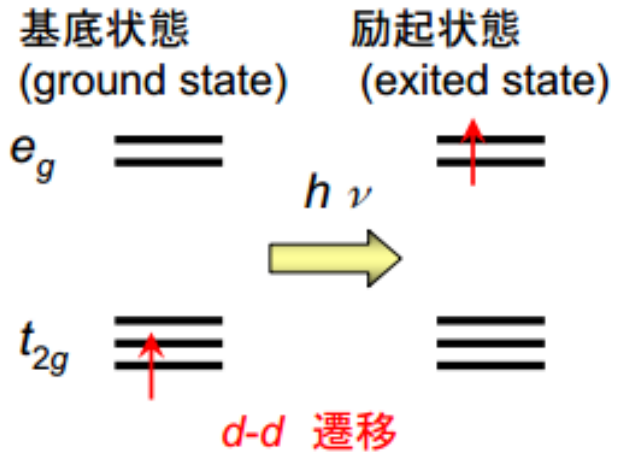
$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$: d^1 イオン、八面体錯体



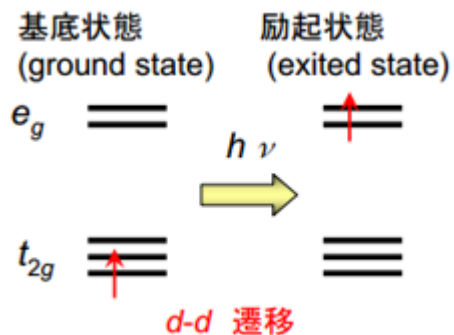
この錯体溶液は緑色を吸収するので、明るい紫色を示す



光の波長	
可視光:	400-800nm
青色:	400-490 nm
黄色-緑:	490-580 nm
赤色:	580-700 nm



$d^1 - d^9$ 色付き錯体



d^{10} 無色錯体 例えは Cu^+ , Zn^{2+} の錯体

