

ハロゲンのオキソ酸

プリントp.35へ
続く

F



Cl

Clの
酸化数

+I



hypochlorous
acid

+III



chlorous
acid

+V

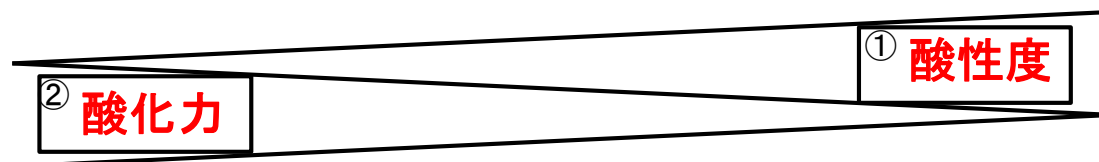


chloric acid

+VII



perchloric
acid



I



⑧ 水和度が低い

③



④ **メタ**

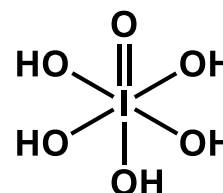
過ヨウ素酸

⑤



⑥ **オルト**

過ヨウ素酸



⑩



⑨

ヨウ素

1.黒紫色の固体 昇華性

2.ヨウ素・デンプン反応

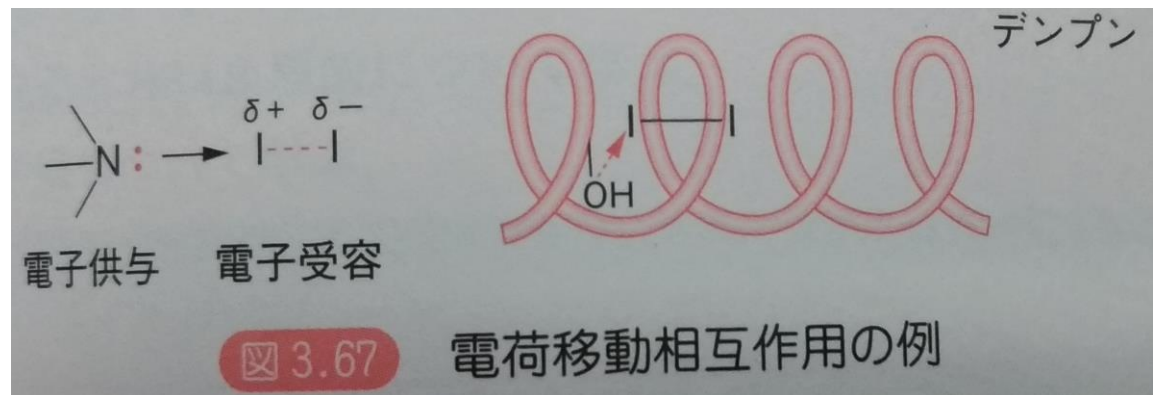
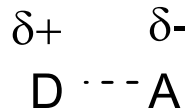
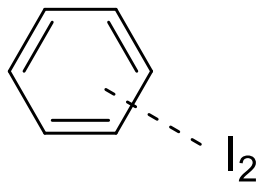
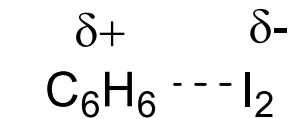
水溶液中で、ヨウ素はデンプンと包接化合物を形成し、青紫色を呈する

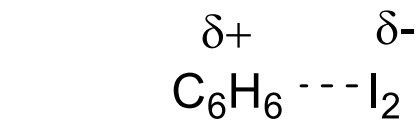
3.溶かす溶媒によって溶液の色が異なる

ヨウ素のヘキサンや四塩化炭素溶液 → 紫色

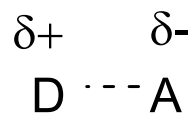
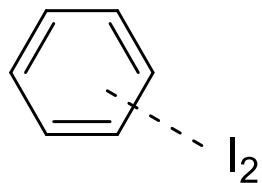
ヨウ素のベンゼン溶液 → 赤色

→ 電荷移動錯体(charge transfer complex)

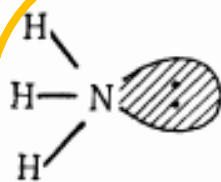




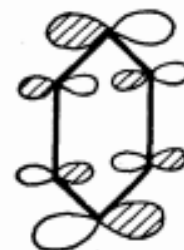
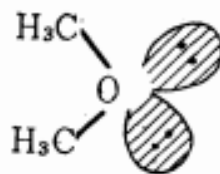
Lewis base



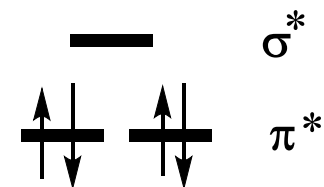
D: donor A: acceptor



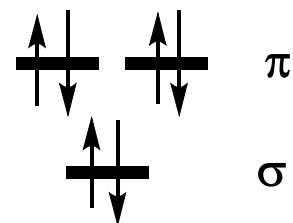
n-donor

 π -donor σ^* -acceptor

Donor と acceptor の軌道



5p

 I_2 MO diagram

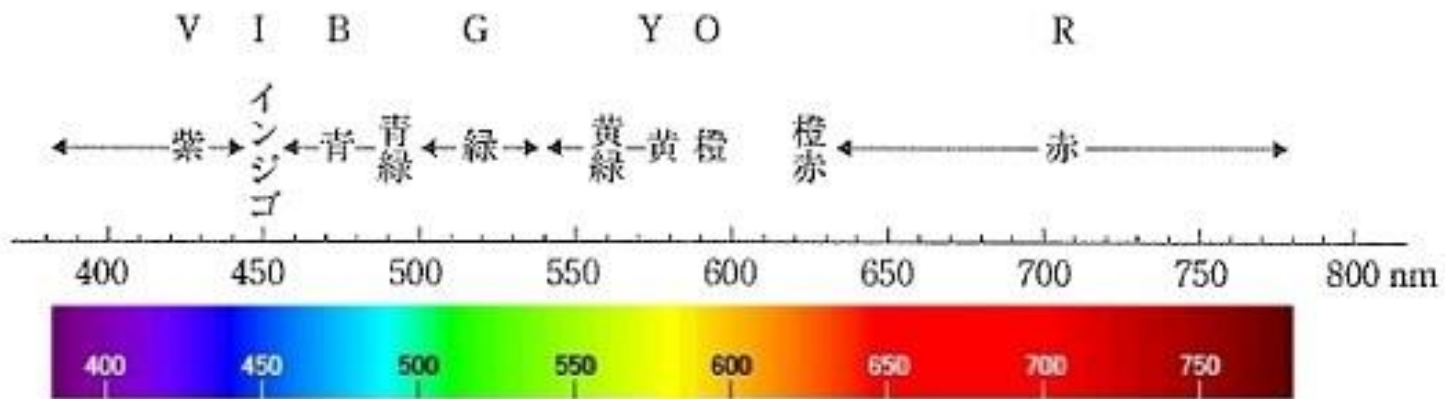


Co (III)錯体
(a)CN⁻, (b)NO₂⁻,
(c)phen, (d)en,
(e)NH₃, (f)gly,
(g)H₂O, (h)OX₂⁻,
(i)CO₃²⁻

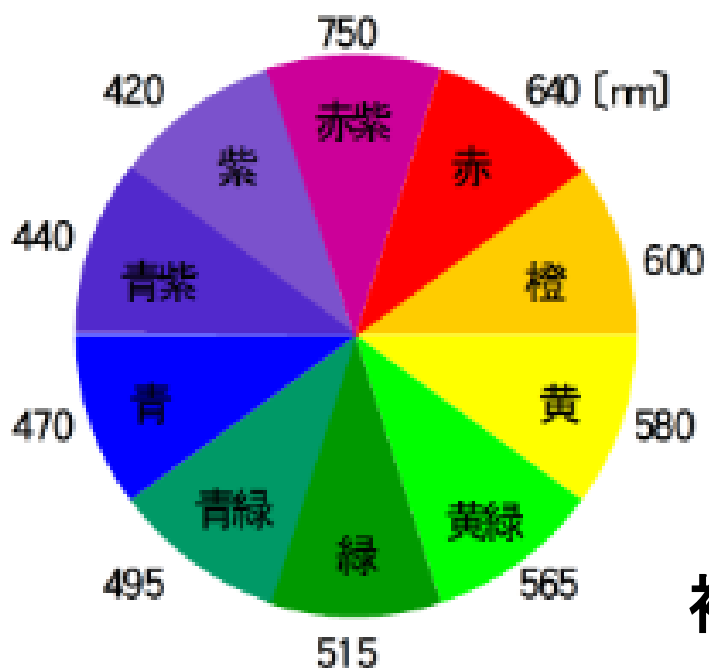
Adam R. Riordan, et. al,
Chem. Educator **2005**, 10,
115-119.

d-d 遷移

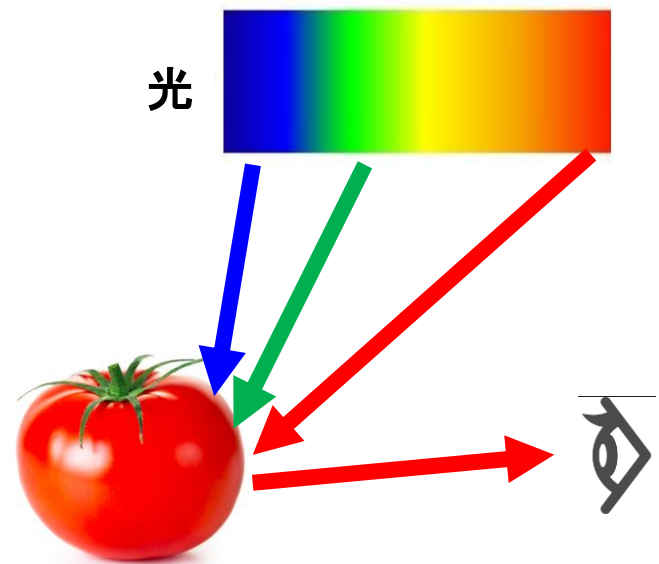
分光化学系列



可視光領域



補色

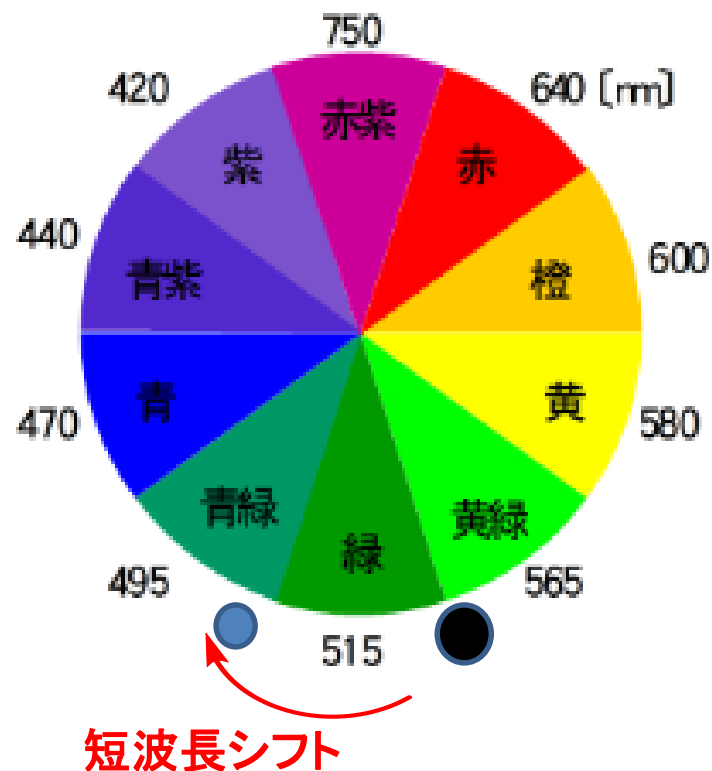
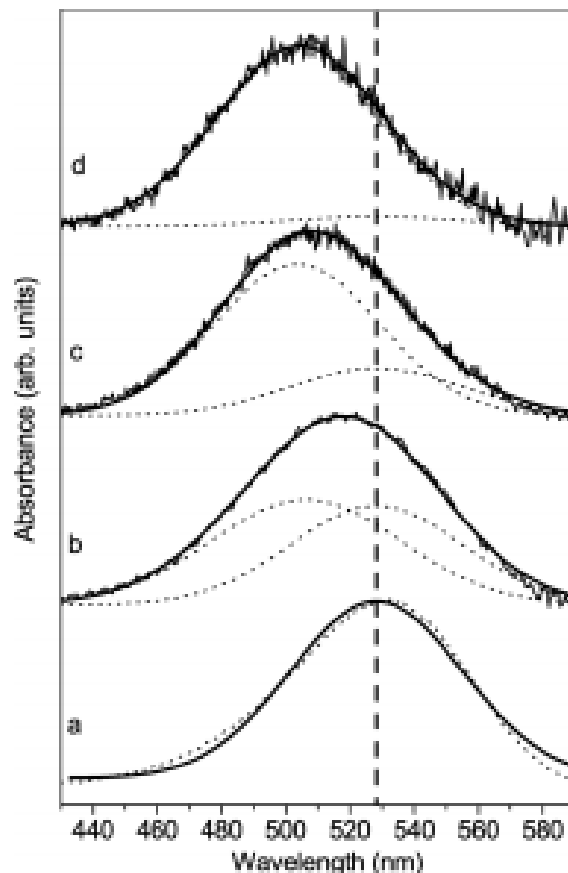
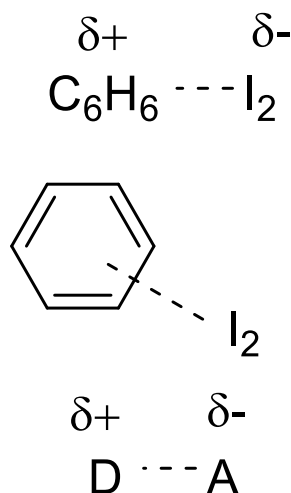


Iodine–Benzene Complex as a Candidate for a Real-Time Control of a Bimolecular Reaction. Spectroscopic Studies of the Properties of the 1:1 Complex Isolated in Solid Krypton

Tiina Kiviniemi,* Eero Hulkko, Toni Kiljunen, and Mika Pettersson

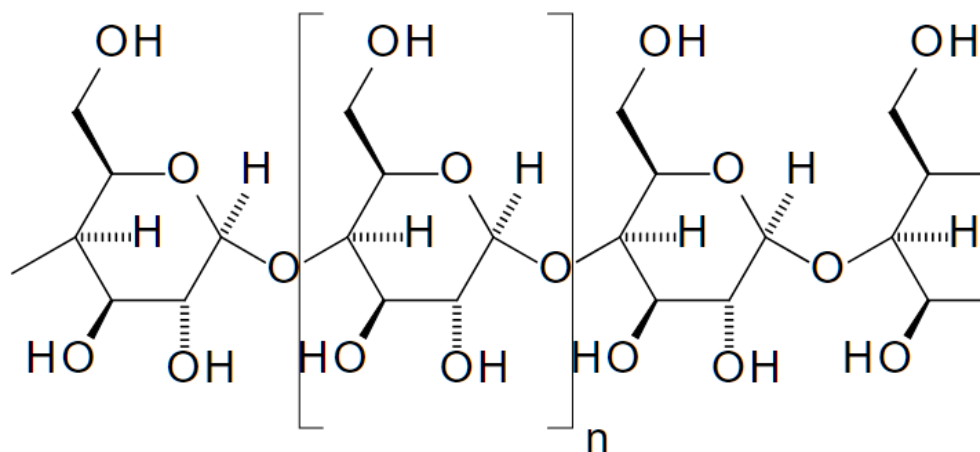
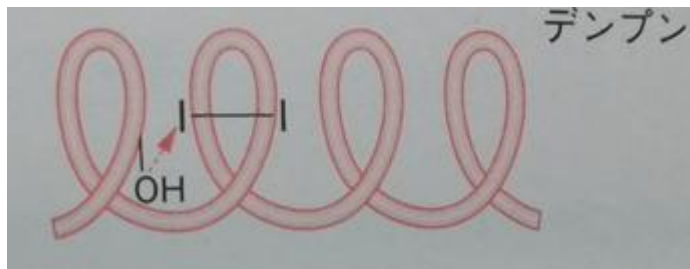
Nanoscience Center, Department of Chemistry, P.O. Box 35, FI-40014 University of Jyväskylä, Finland

Received: March 5, 2009; Revised Manuscript Received: April 21, 2009

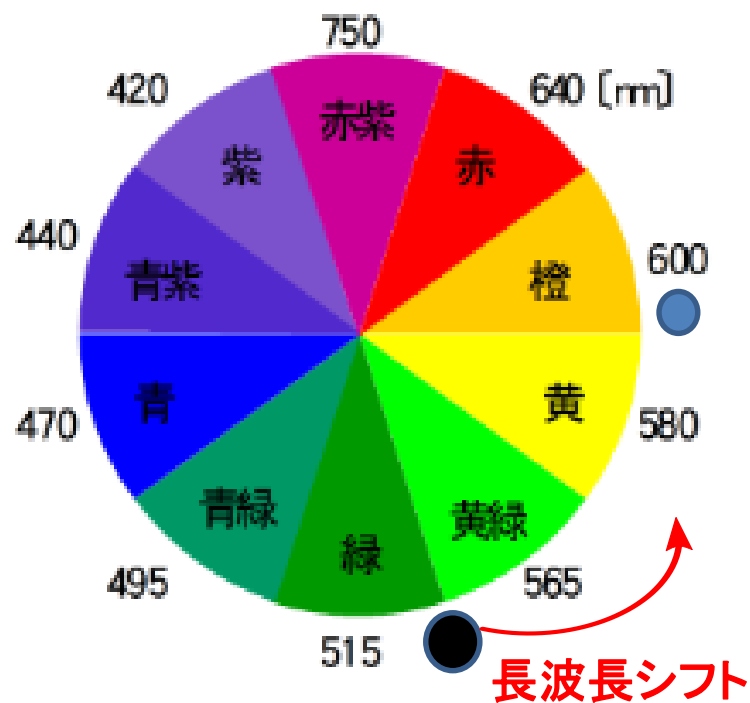


ヨウ素・デンプン反応

水溶液中で、ヨウ素はデンプンと包接化合物を形成し、青色を呈する→**電荷移動錯体(charge transfer complex)**



アミロース



ヨウ素・デンプン反応

長波長シフト

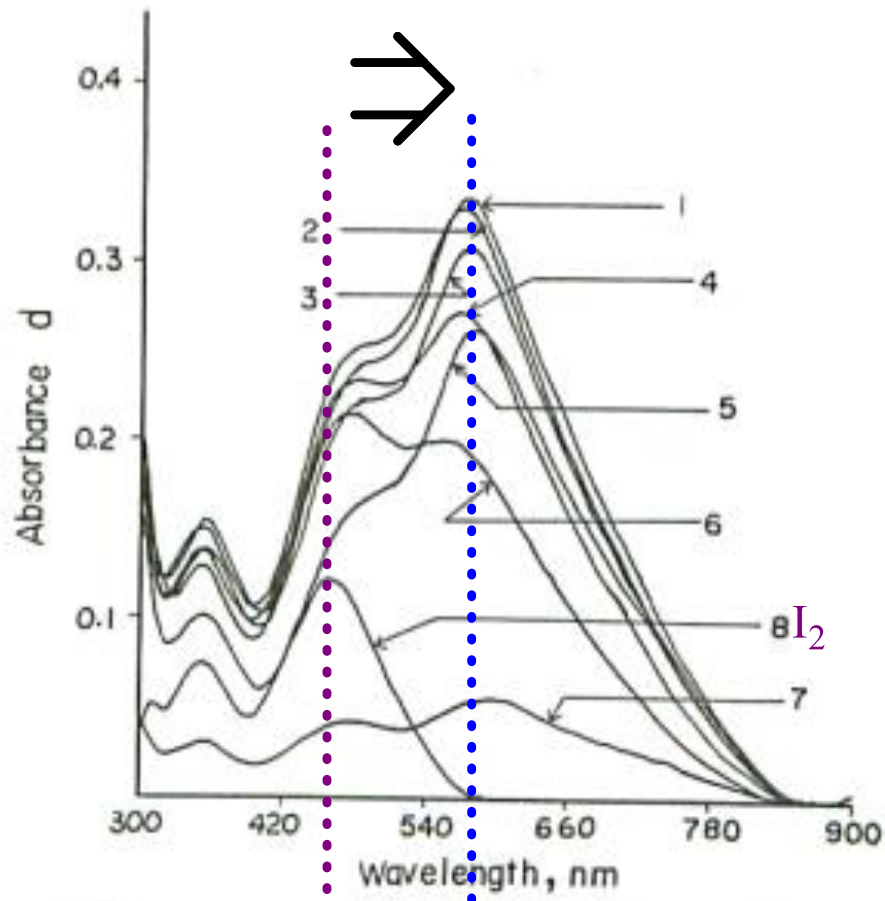


図-1 アミロース-ヨウ素錯体の可視スペクトル

図中の数字はアミロース ($M_w=2,900$) の濃度比 ($[Amylose]/[Amylose]+[I_2]$) を示す。

1: 0.35, 2: 0.30, 3: 0.40, 4: 0.20, 5: 0.60, 6: 0.10, 7: 0.80, 8: 0.00

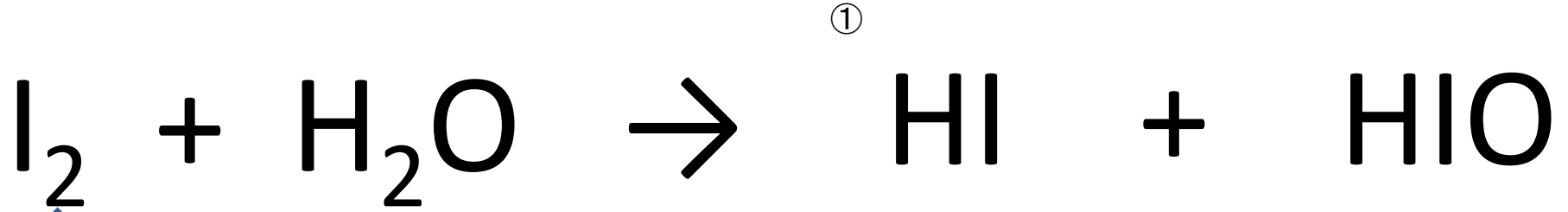
但し, $[Amylose]+[I_2]=4.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ は一定。

分光光度法によるアミロース・ヨウ素錯体の研究

宮坂 平, 佐藤 正紀 雑誌名 日本歯科大学紀要p.197
(1981)

医薬品としてのヨウ素

プリントp.36



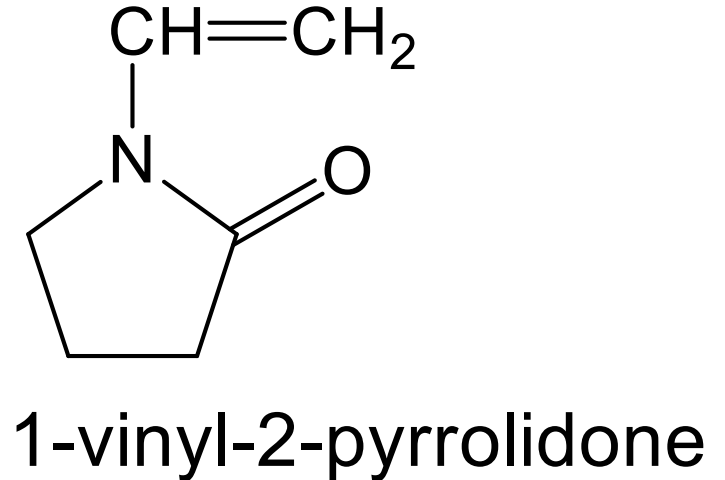
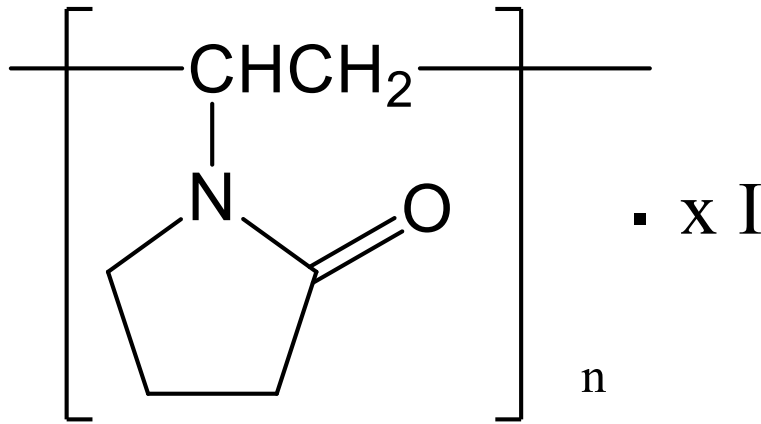
黒紫色の固体
昇華性

酸化作用により
殺菌力を示す
②

医薬品としてのヨウ素

プリントp.36

ポビドンヨード（局所殺菌薬）



polyvinylpyrrolidone (PVP)とヨウ素の複合体

KI 安定ヨウ素剤

放射線障害予防として用いられる

放射性ではないヨウ素をヨウ化カリウムの形で製剤したもの

^{131}I → 消化管 → 10-30%甲状腺
↓
内部被曝



チンキ: 本来は, 生薬をエタノールに
浸したもの

ヨードチンキ ヨウ素とKIの含水エタノール溶液

複方ヨード・グリセリン(ルゴール液)
ヨードチンキのエタノールをグリセリンにかえたもの
+ ハッカ水

清涼作用

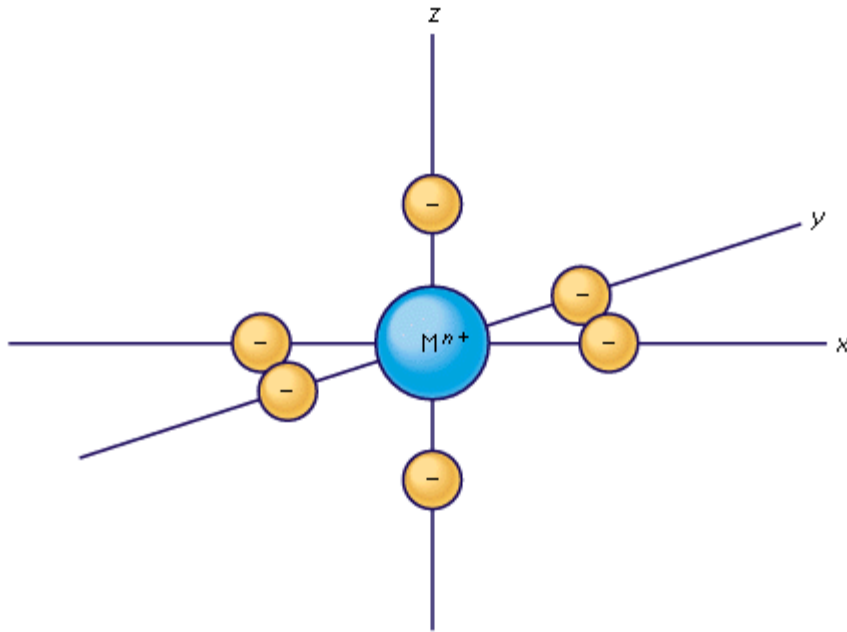
刺激性低減

結晶場理論

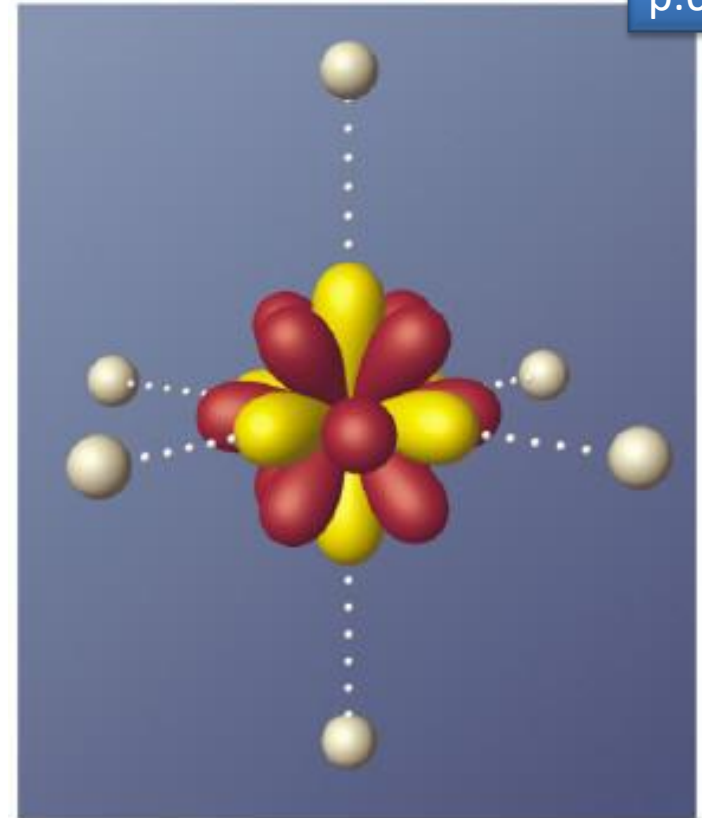
Crystal field theory

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



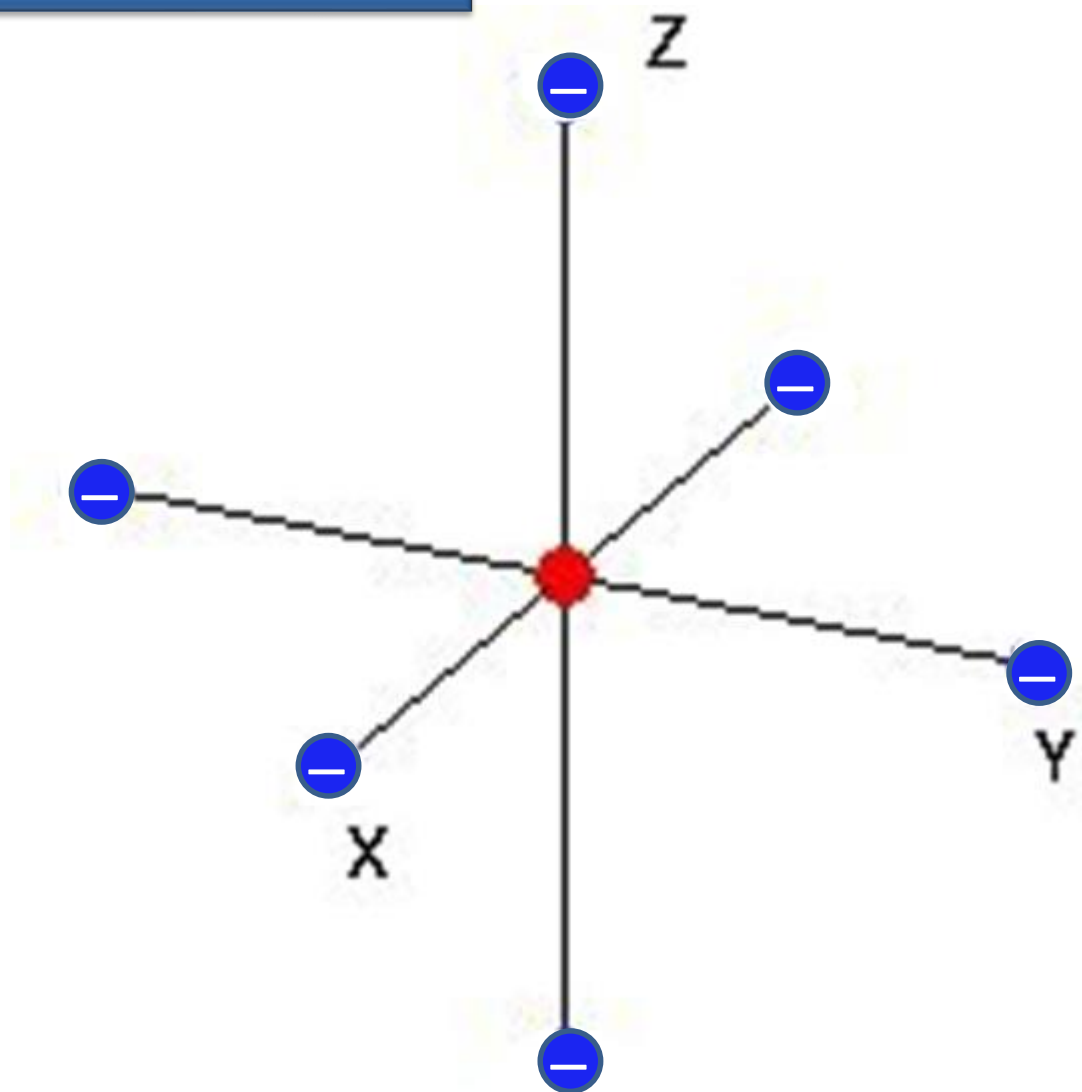
Co (III)錯体
(a)CN⁻, (b)NO₂⁻,
(c)phen, (d)en,
(e)NH₃, (f)gly,
(g)H₂O, (h)OX₂⁻,
(i)CO₃²⁻

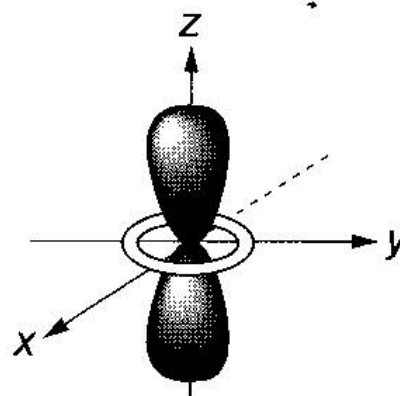
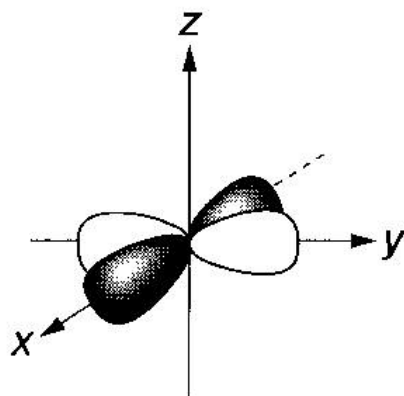
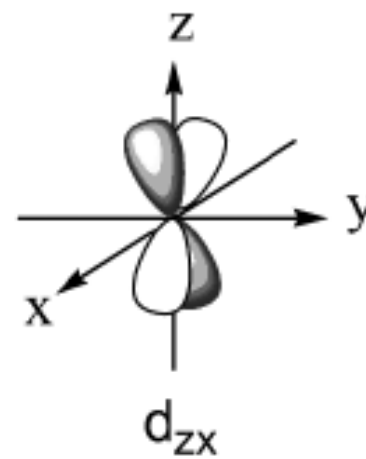
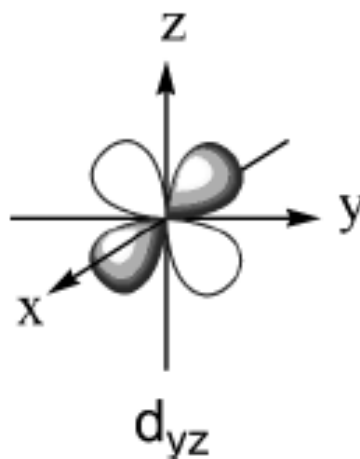
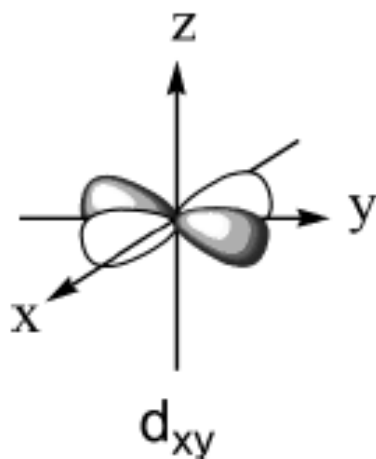
Adam R. Riordan, et. al,
Chem. Educator **2005**, 10,
115-119.

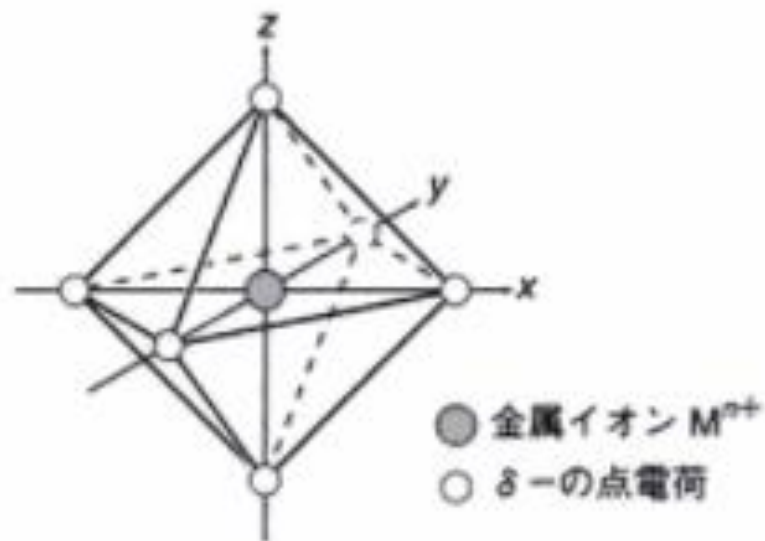
d-d 遷移

分光化学系列

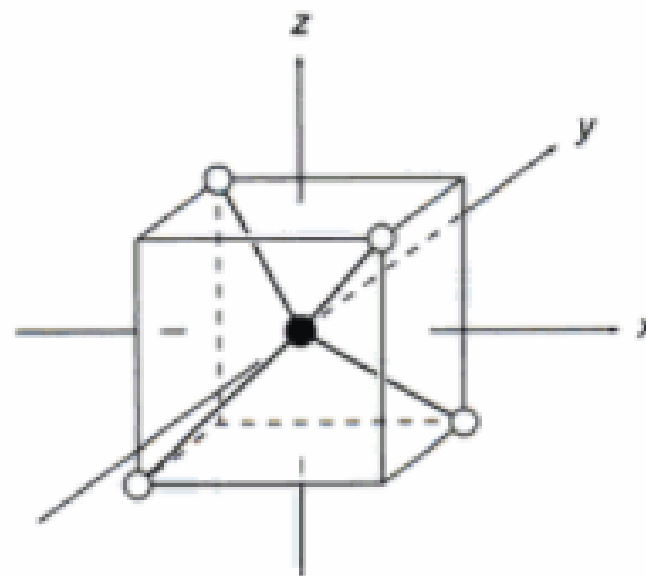
Octahedral complex



e_g $3d_{x^2-y^2}$ 軌道 $(n=3, l=2, m_l=2 \text{ または } -2)$ $3d_{z^2}$ 軌道 $(n=3, l=2, m_l=-2 \text{ または } 2)$  t_{2g} $3d_{xy}$ 軌道 $(n=3, l=2, m_l=0)$ $3d_{yz}$ 軌道 $(n=3, l=2, m_l=1 \text{ または } -1)$ $3d_{zx}$ 軌道 $(n=3, l=2, m_l=-1 \text{ または } 1)$ 

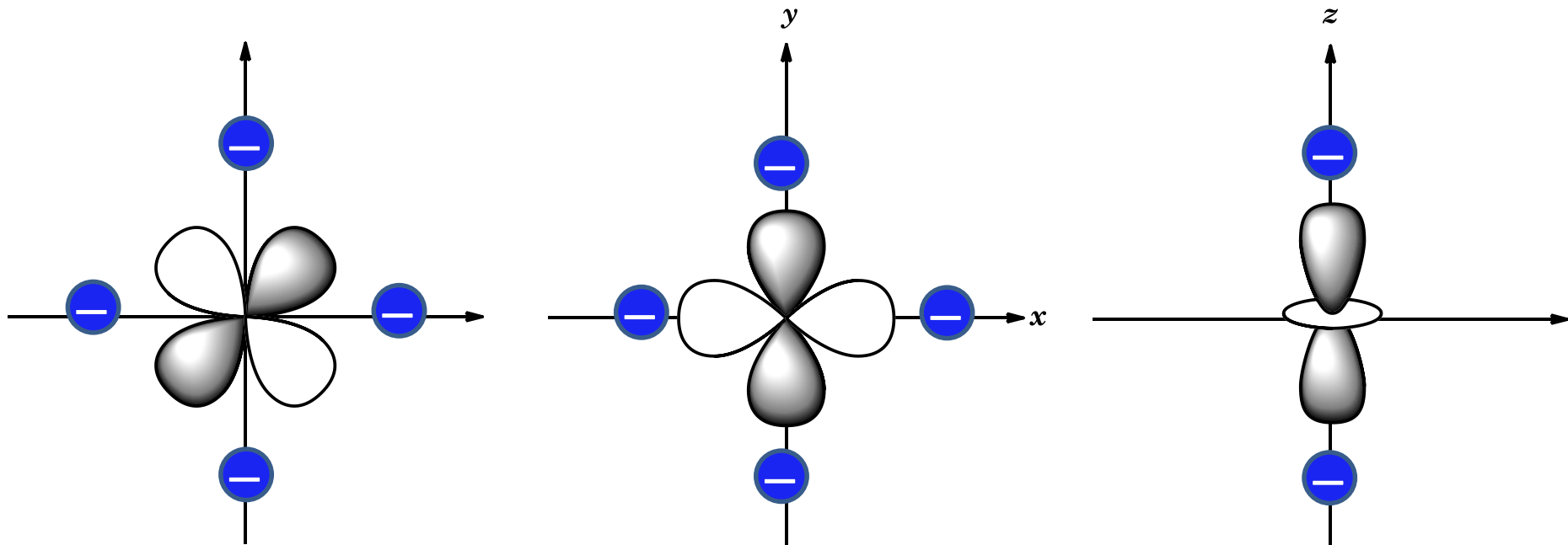


正八面体錯体

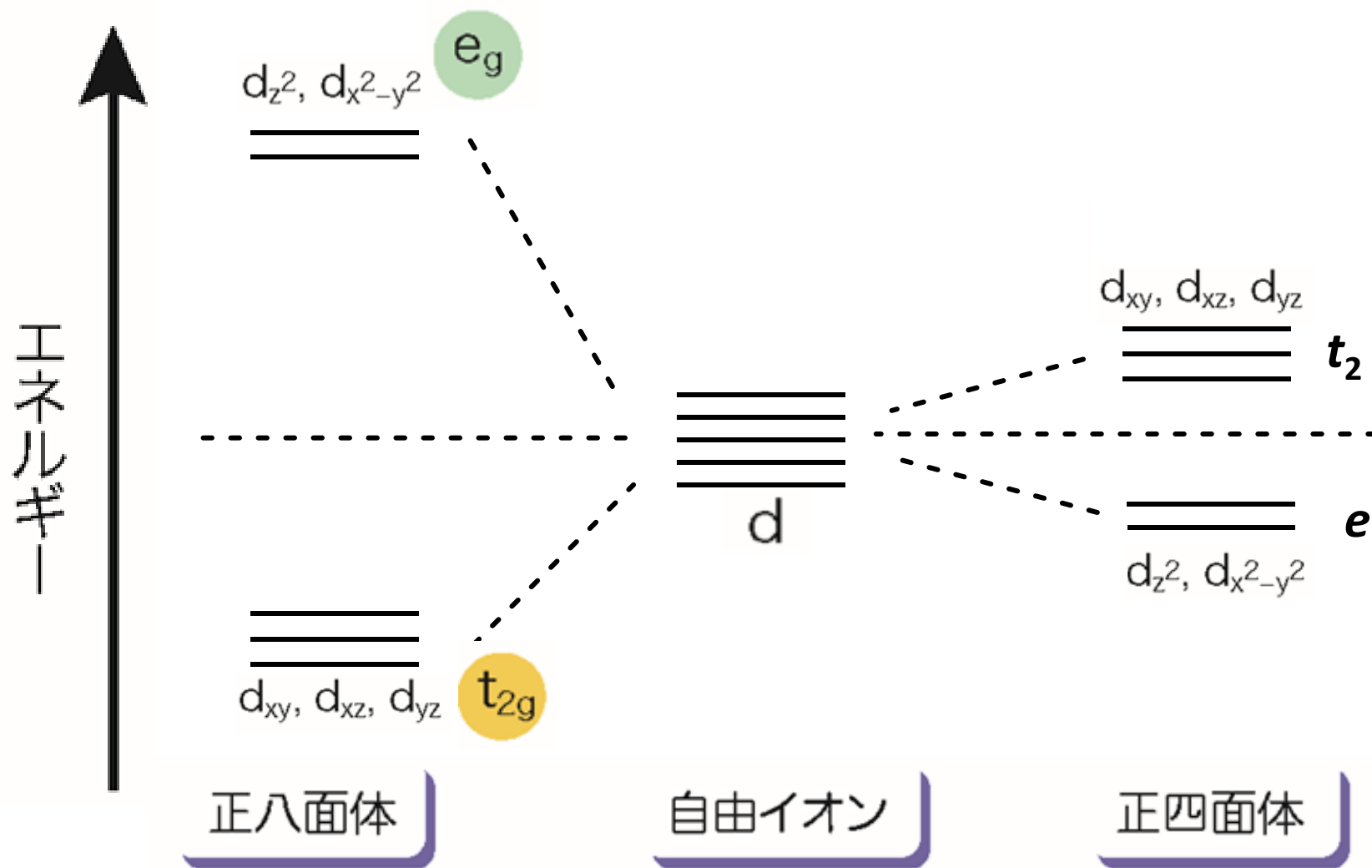


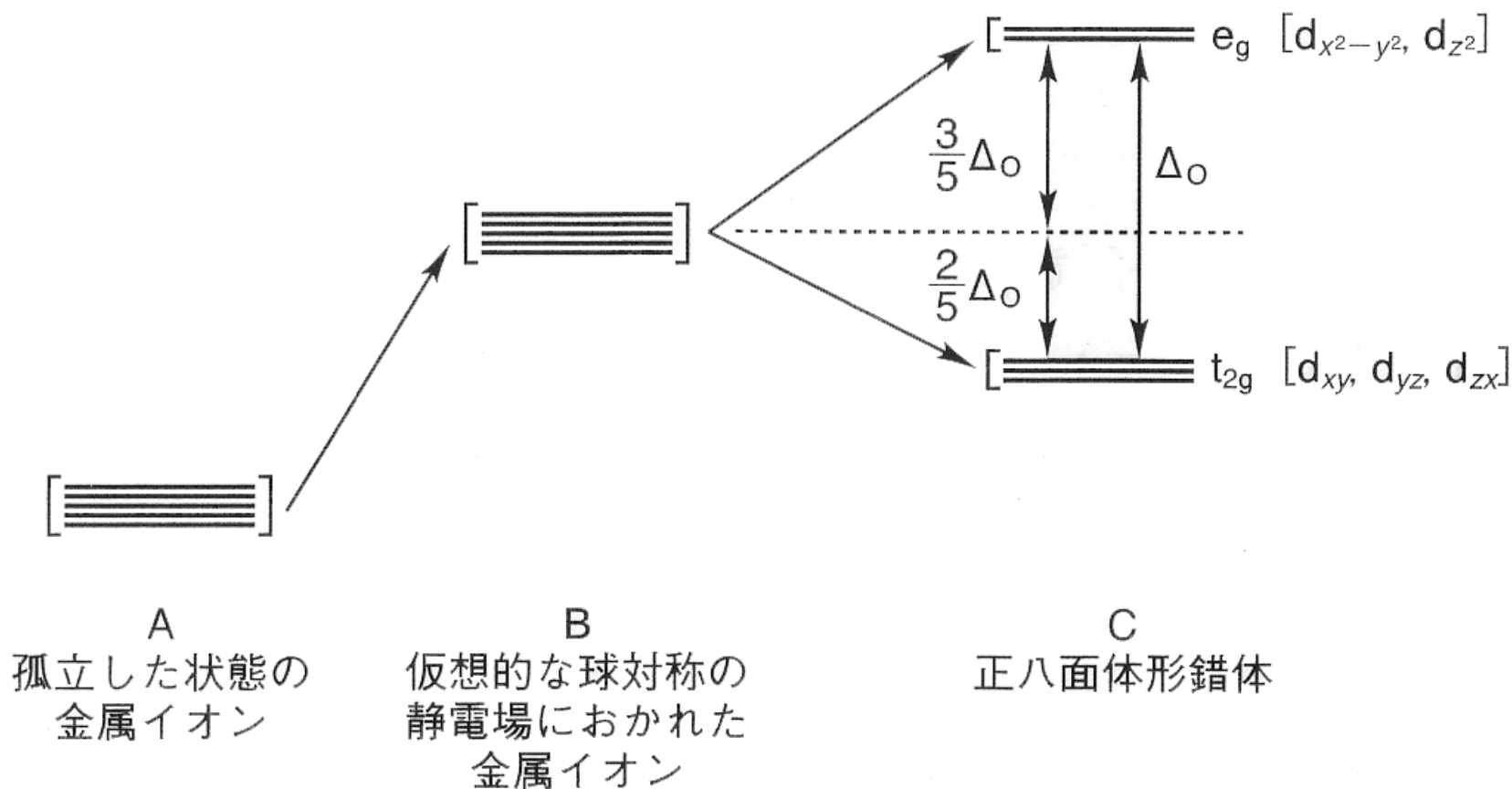
正四面体錯体

中心金属と配位子の位置関係



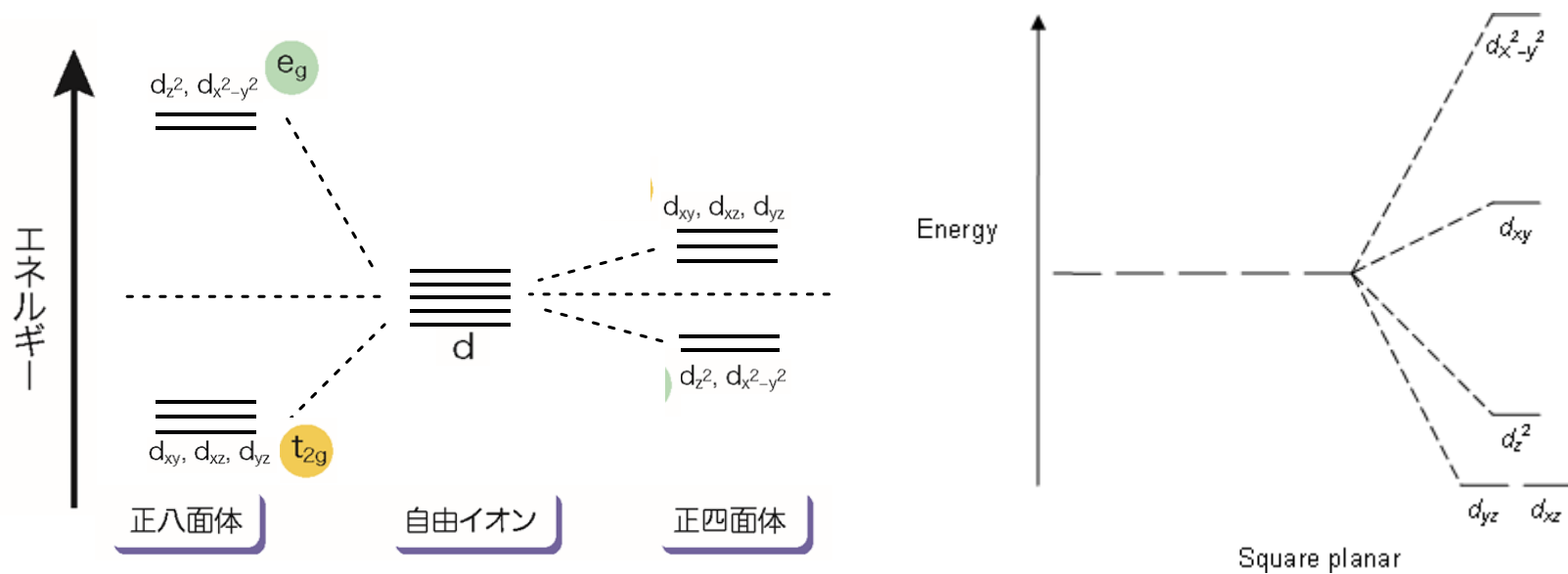
不安定化 大





正八面体形錯体における金属 d 軌道の結晶場分裂

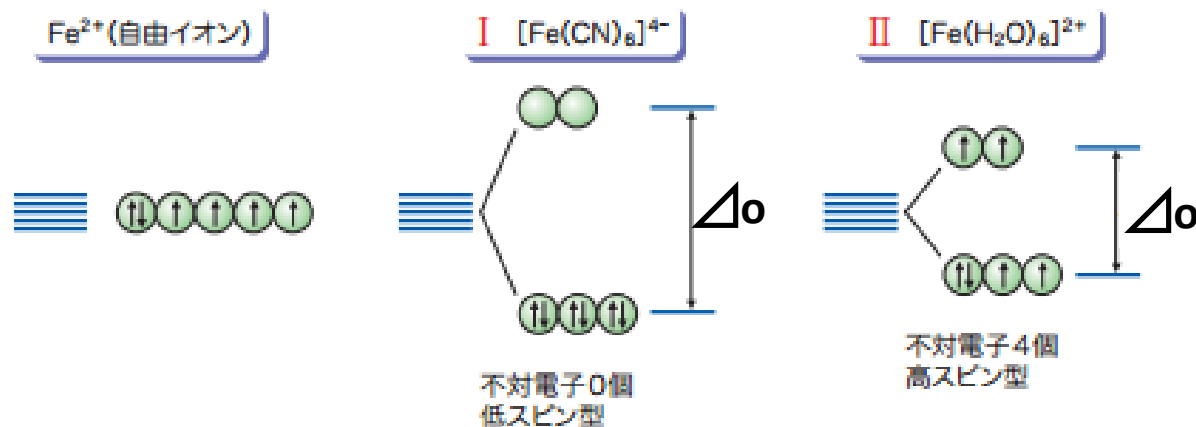
配位子が金属イオンに接近すると d軌道のエネルギーが分裂



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

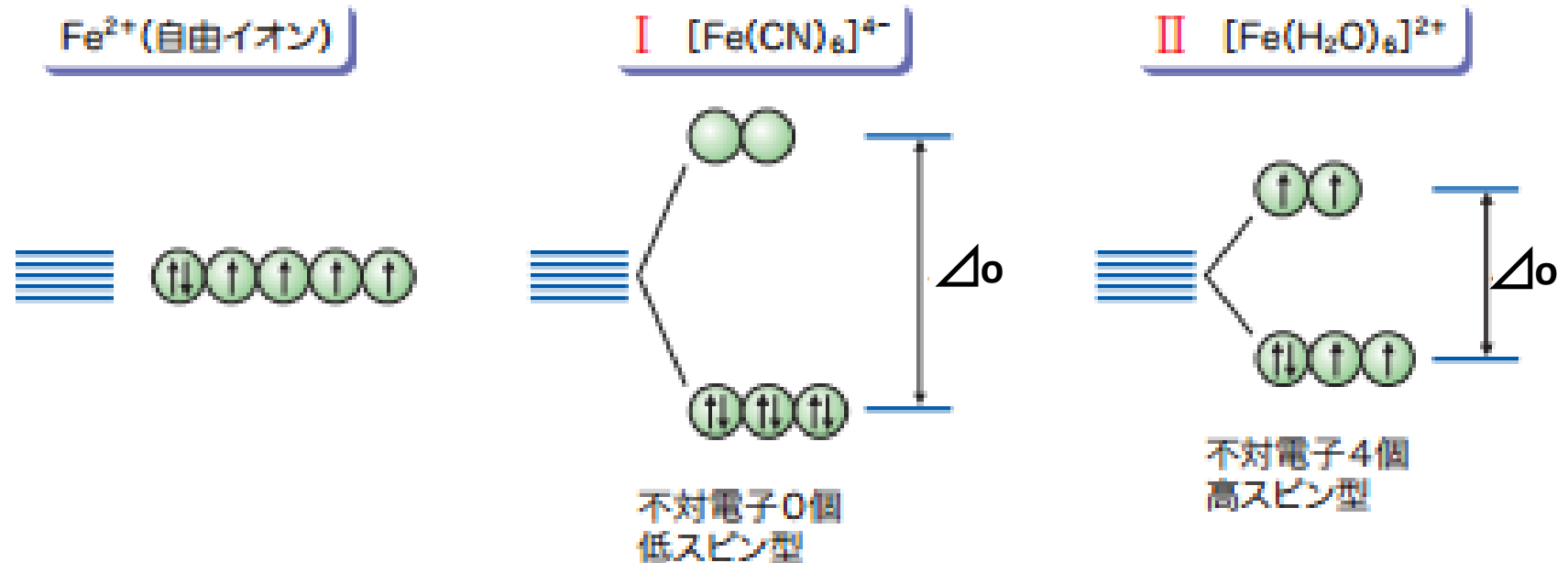
$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{エチレンジアミン} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

大 ← 分裂エネルギー → 小

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



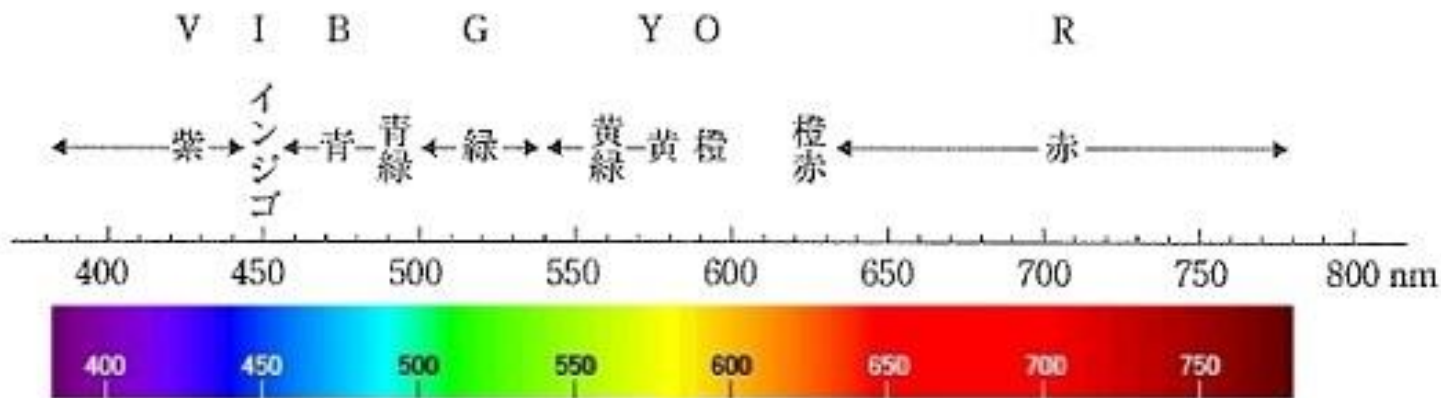
軌道分裂と電子配置

色彩は 分裂エネルギーで決まる

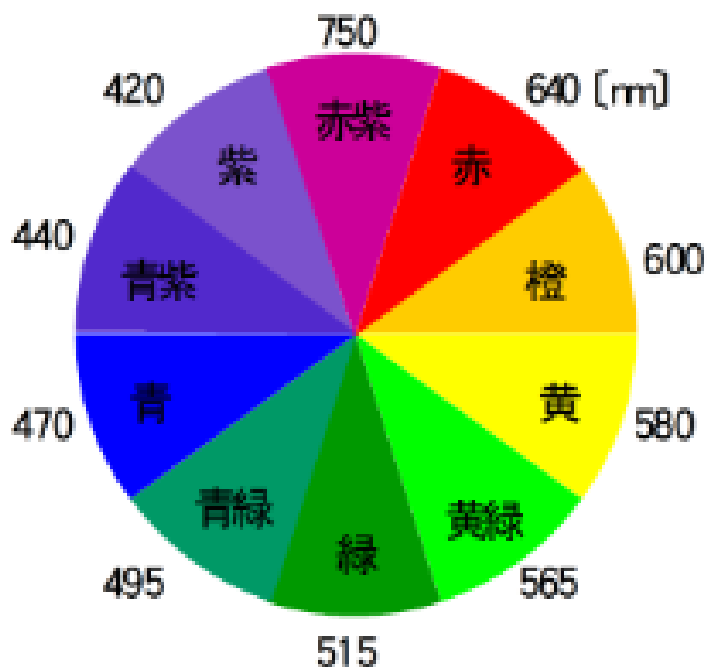


Co (III)錯体
(a)CN⁻, (b)NO₂⁻,
(c)phen, (d)en,
(e)NH₃, (f)gly,
(g)H₂O, (h)OX₂⁻,
(i)CO₃²⁻

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



可視光領域

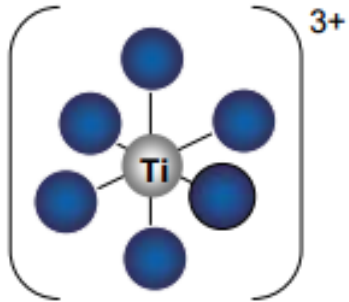


補色

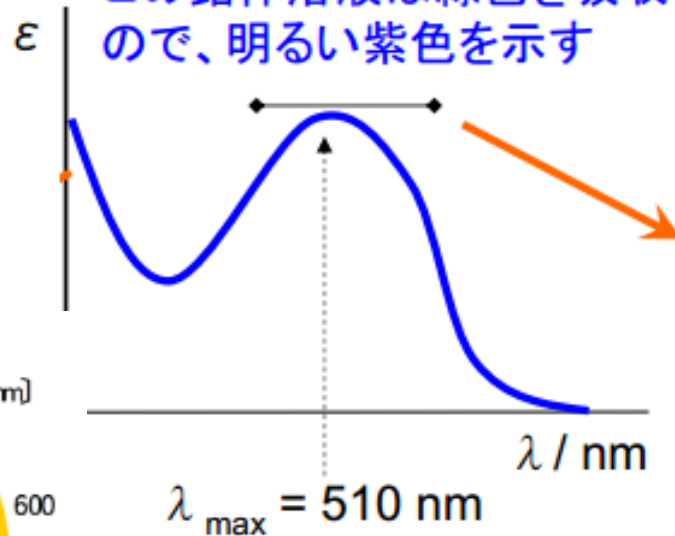
d-d遷移

p.16

$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$: 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



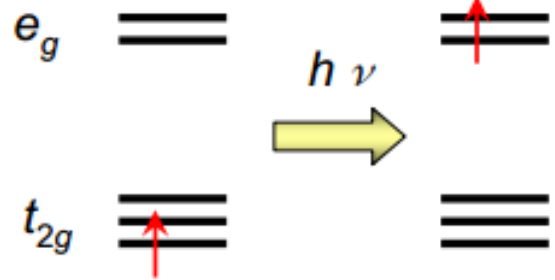
光の波長

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

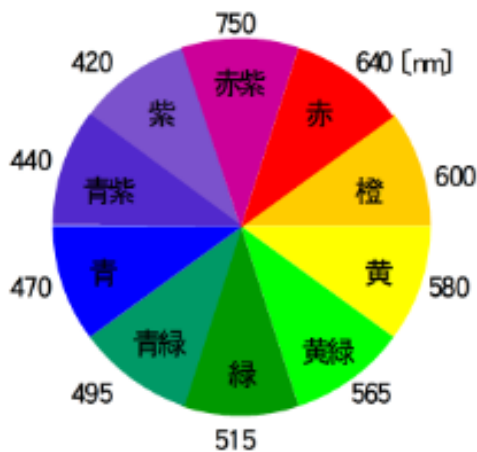
基底状態
(ground state)

e_g

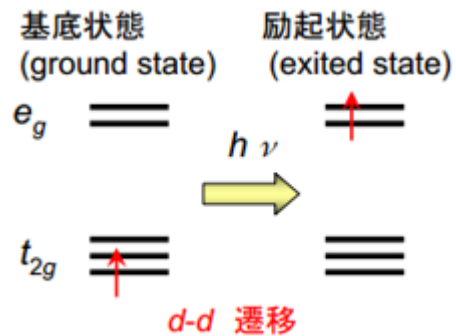
励起状態
(excited state)



d-d 遷移



$d^1 - d^9$ 色付き錯体



d^{10} 無色錯体 例えば $\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$ の錯体

