

結晶場理論

Crystal field theory

テキストp.162-165

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。

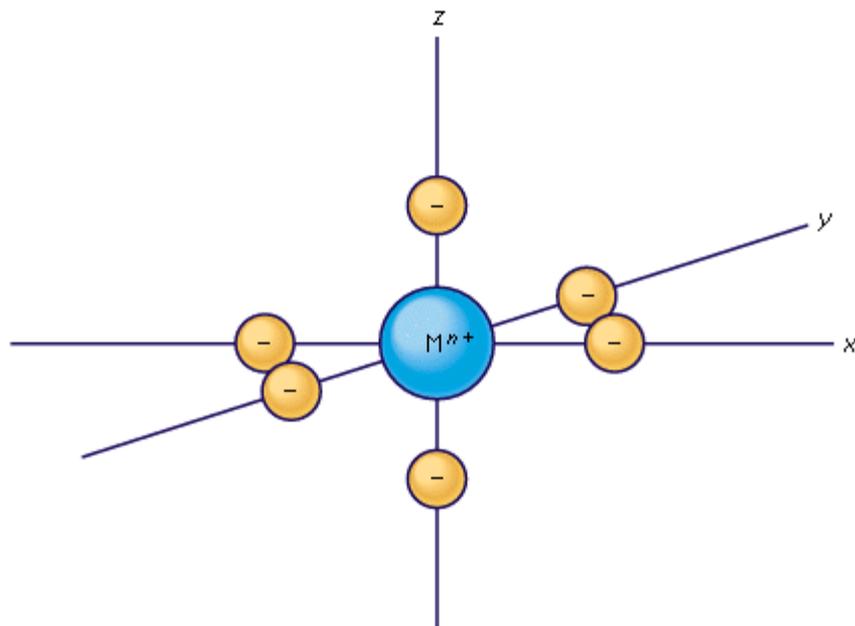


Co (III)錯體
(a)CN⁻, (b)NO₂⁻,
(c)phen, (d)en,
(e)NH₃, (f)gly,
(g)H₂O, (h)ox²⁻,
(i)CO₃²⁻

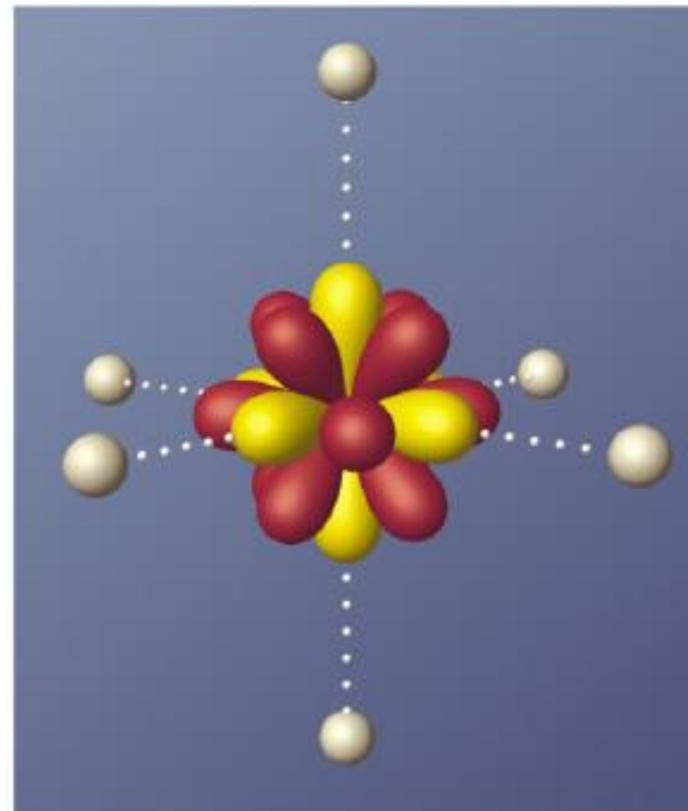
Adam R. Riordan, et. al,
Chem. Educator **2005**, *10*,
115-119.

d-d 遷移

分光化学系列



©1994 Encyclopaedia Britannica, Inc.



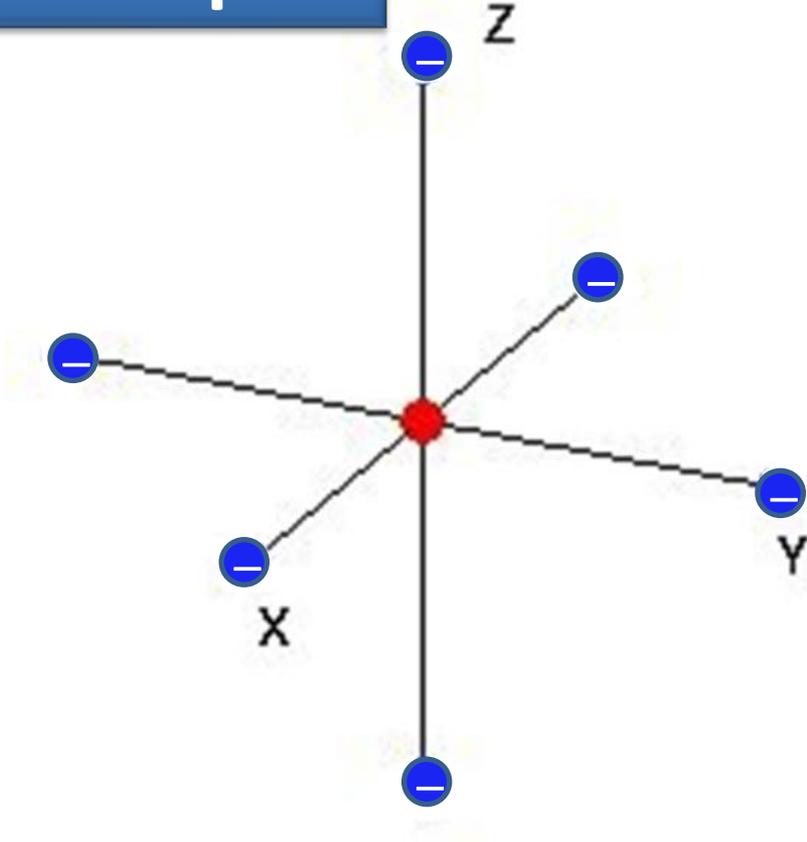
Ligandを点電荷とみなす

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

Octahedral complex



d 軌道の形

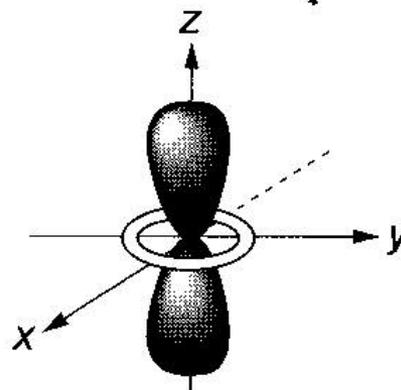
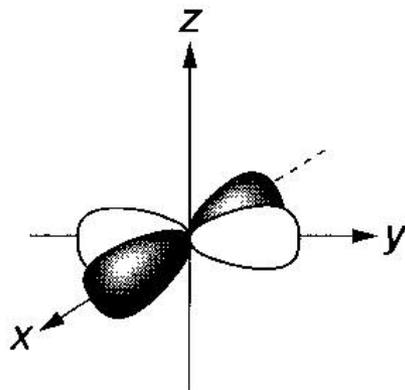
e_g

$3d_{x^2-y^2}$ 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)



軸上に
広がる

t_{2g}

$3d_{xy}$ 軌道

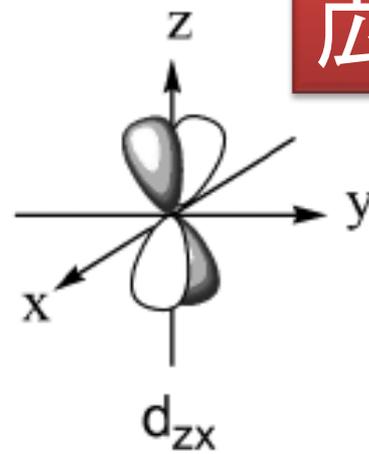
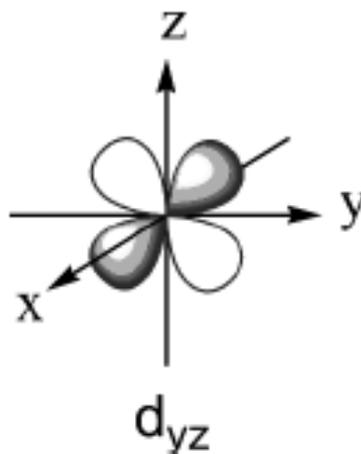
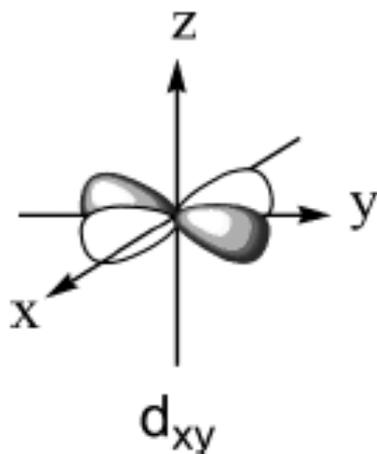
($n=3, l=2, m_l=0$)

$3d_{yz}$ 軌道

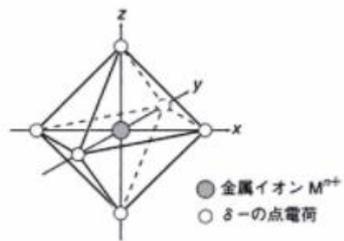
($n=3, l=2, m_l=1$ または -1)

$3d_{zx}$ 軌道

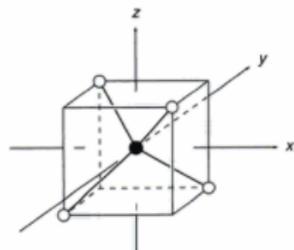
($n=3, l=2, m_l=-1$ または 1)



軸間に
広がる

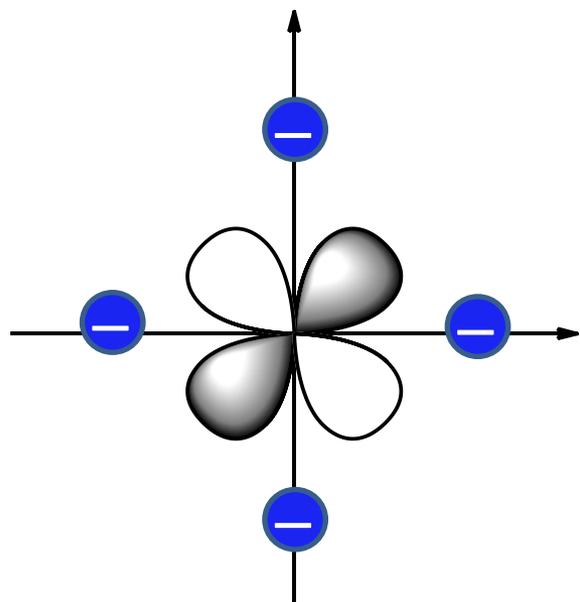


正八面体錯体



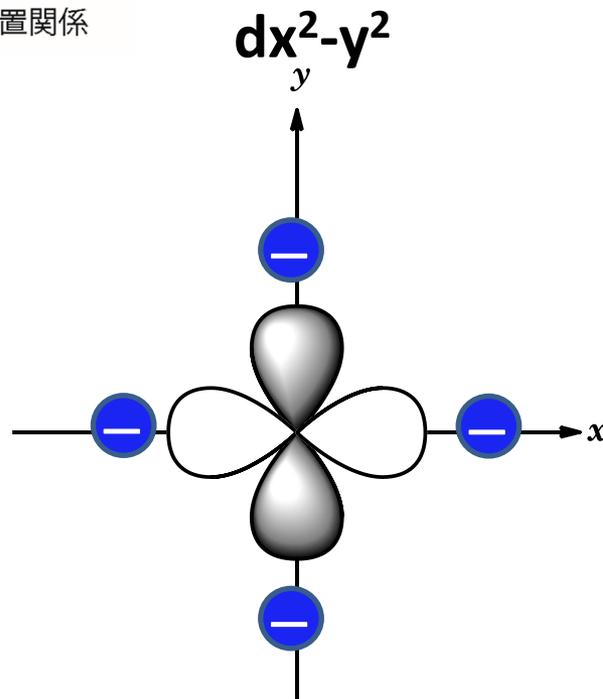
正四面体錯体

中心金属と配位子の位置関係



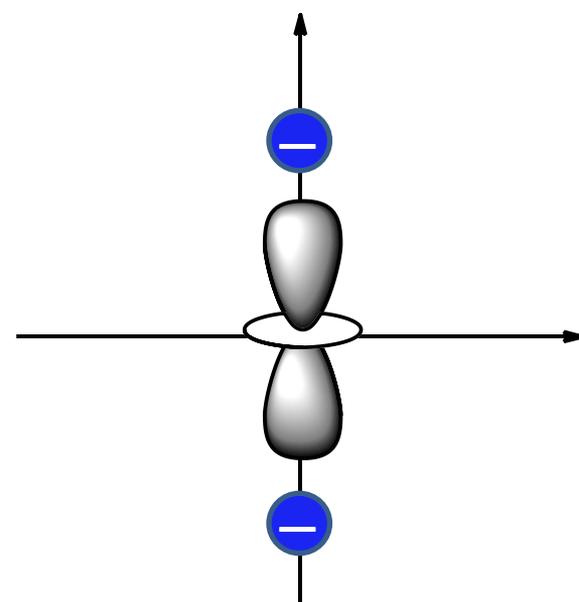
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}

t_{2g}



$d_{x^2-y^2}$

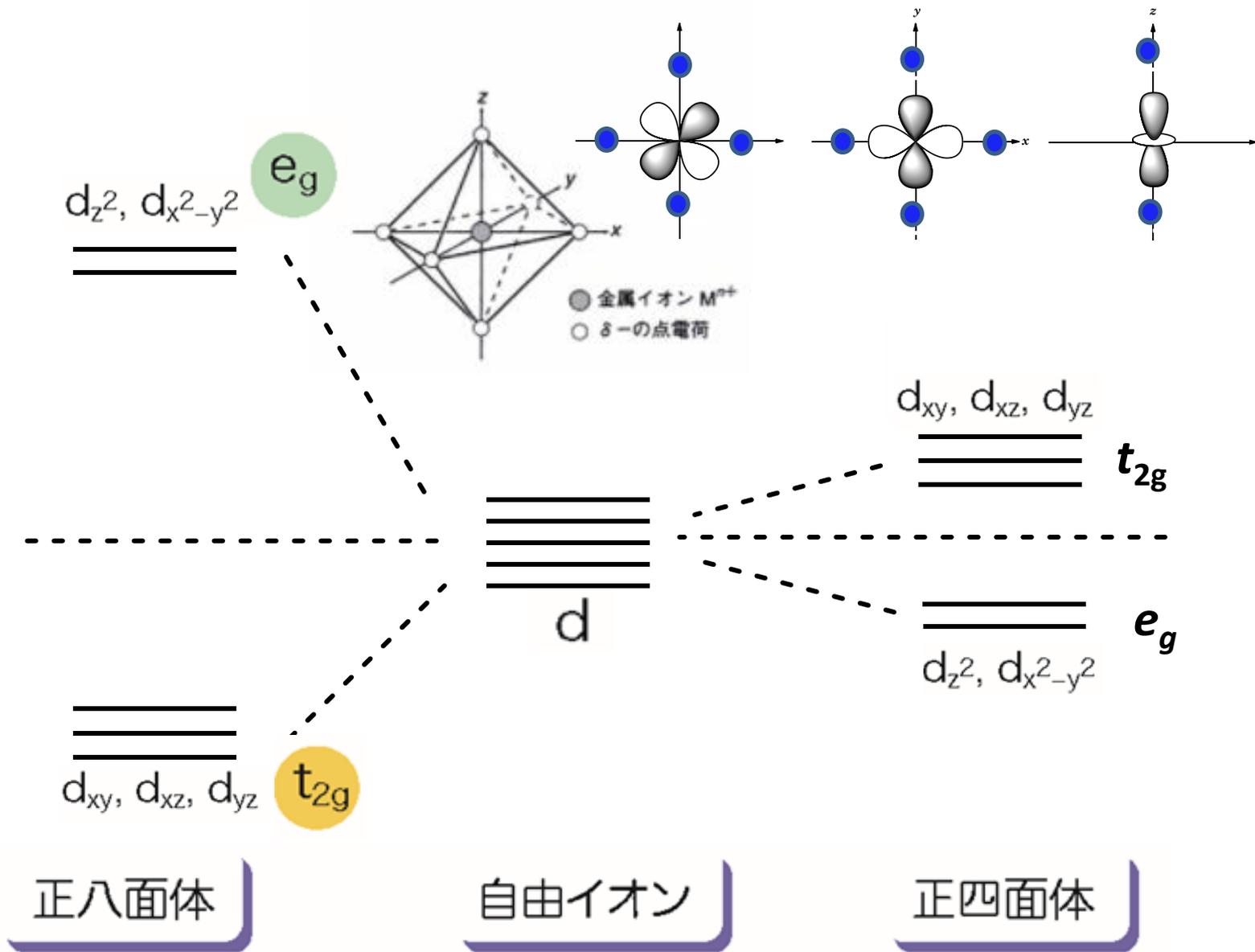
d_{z^2}

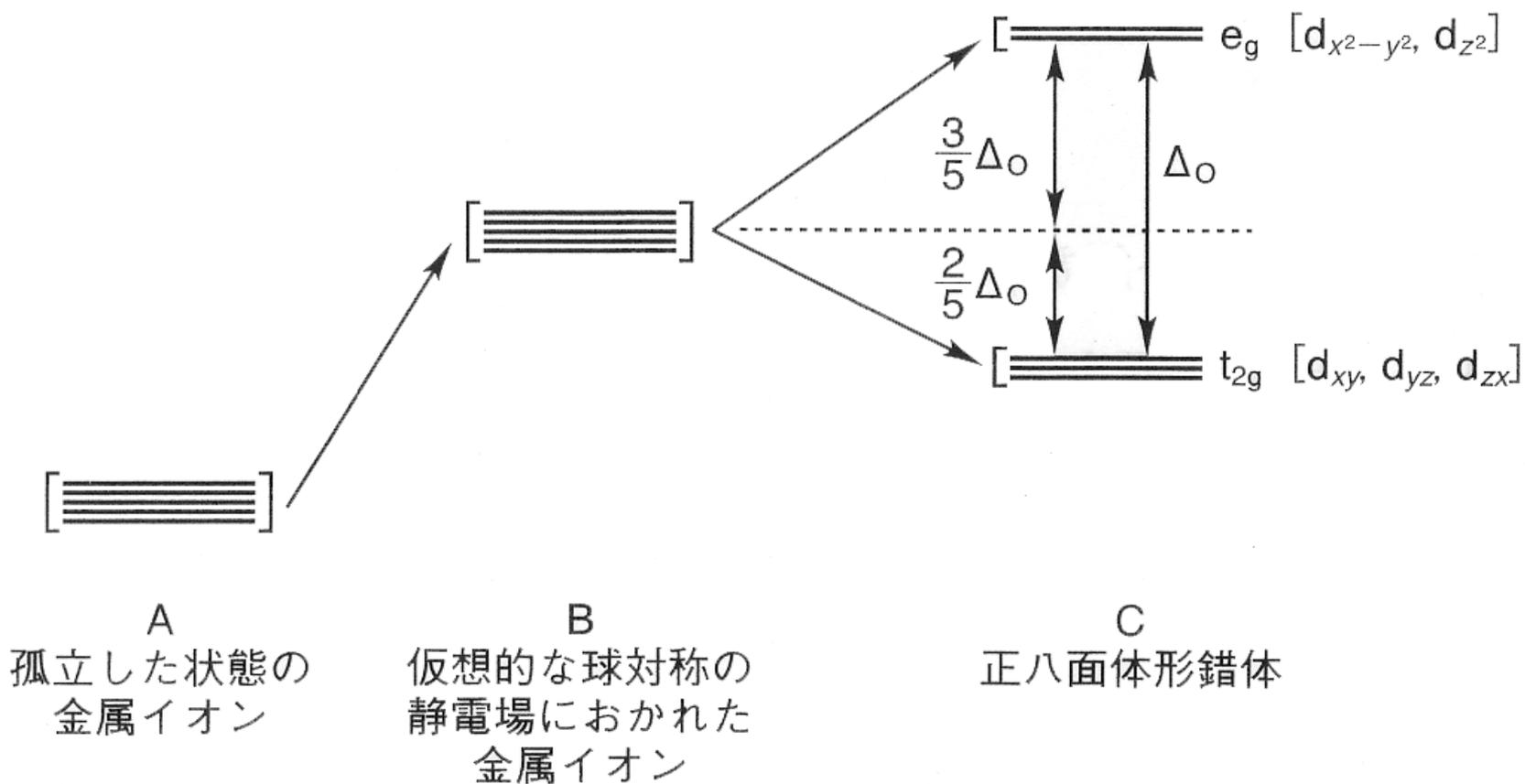


不安定化 大

e_g

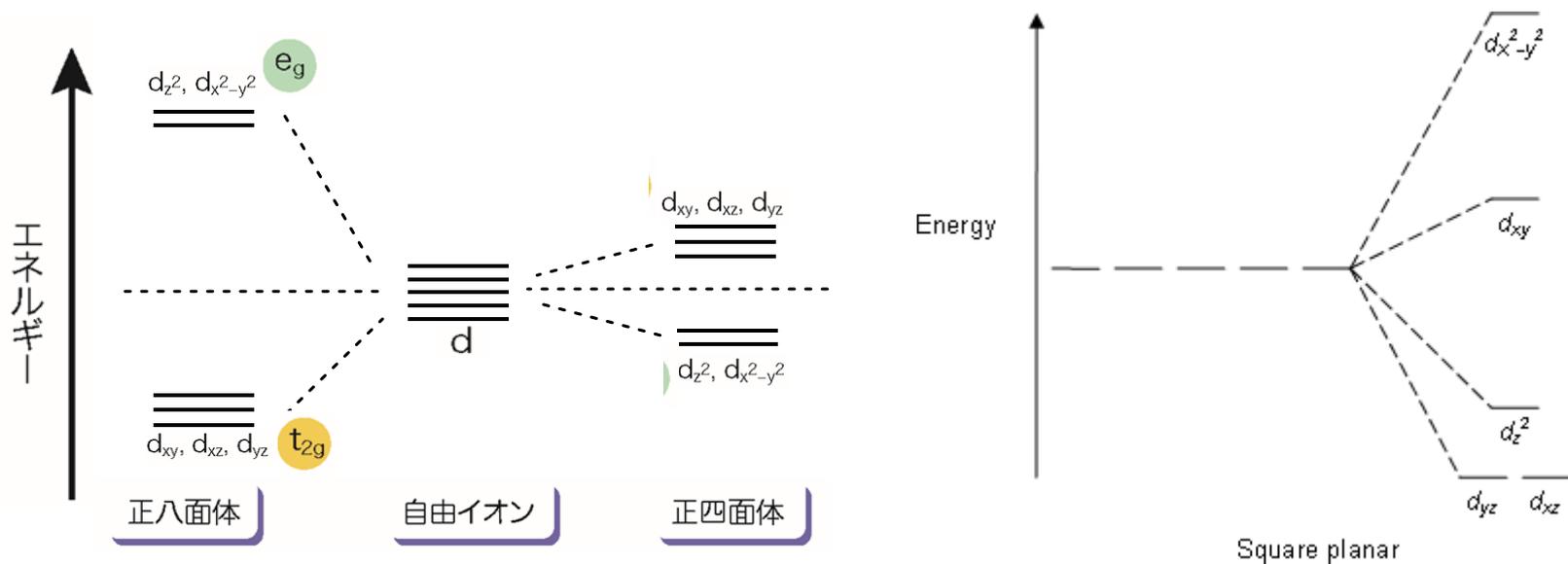
エネルギー ↑





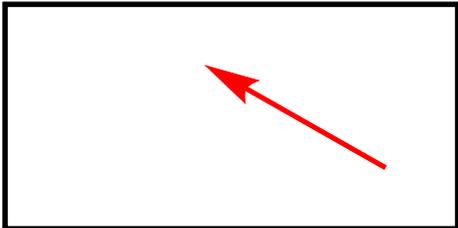
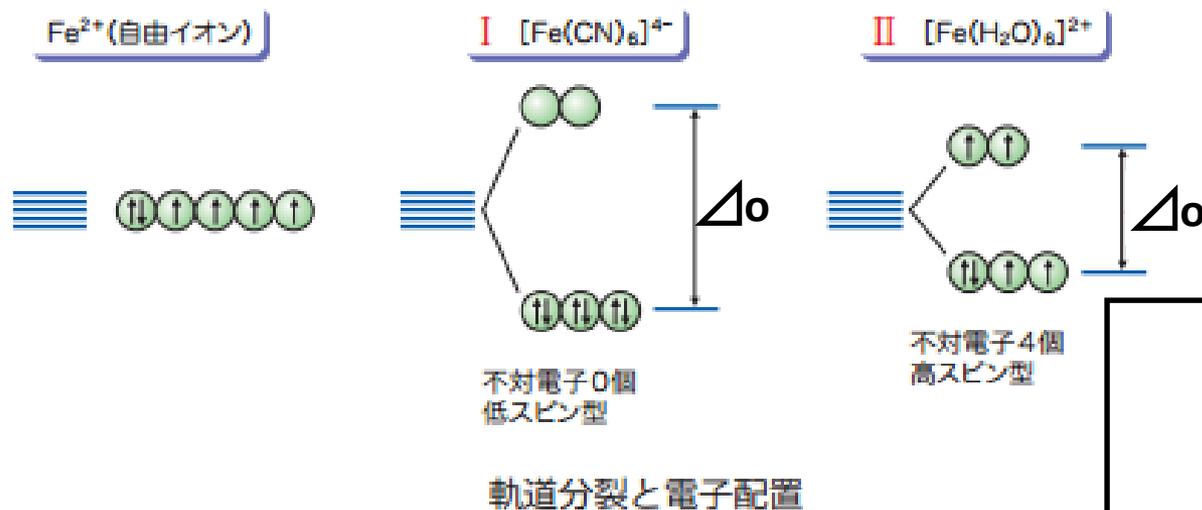
正八面体形錯体における金属 d 軌道の結晶場分裂

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

配位子の種類, 金属イオンの種類で 分裂の大きさ Δ_0 は変わる



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

大 ← 分裂エネルギー → 小

分光化学系列

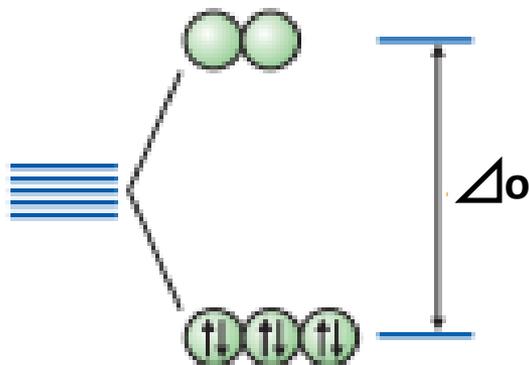
配位子によって 電子配置が変わる

低スピン・高スピン

Fe²⁺(自由イオン)

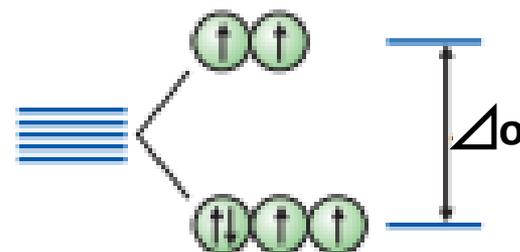


I [Fe(CN)₆]⁴⁻



不対電子0個
低スピン型

II [Fe(H₂O)₆]²⁺

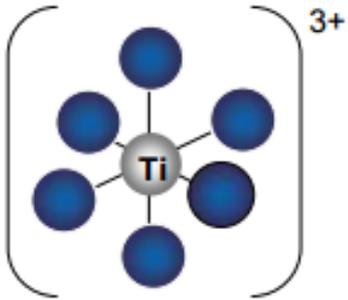


不対電子4個
高スピン型

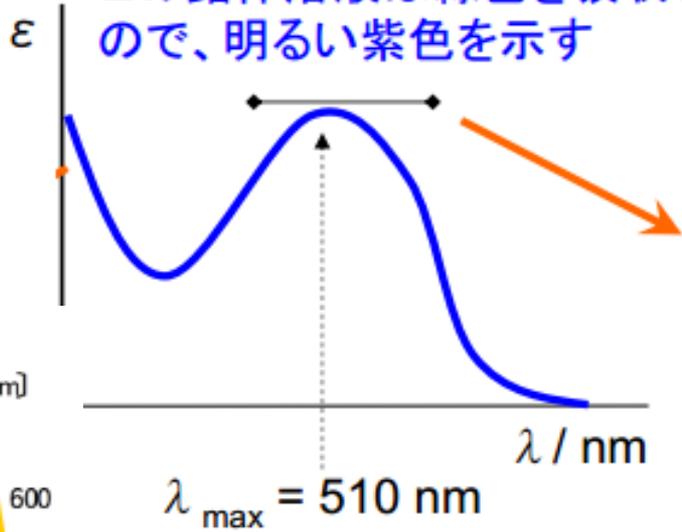
軌道分裂と電子配置

d-d遷移

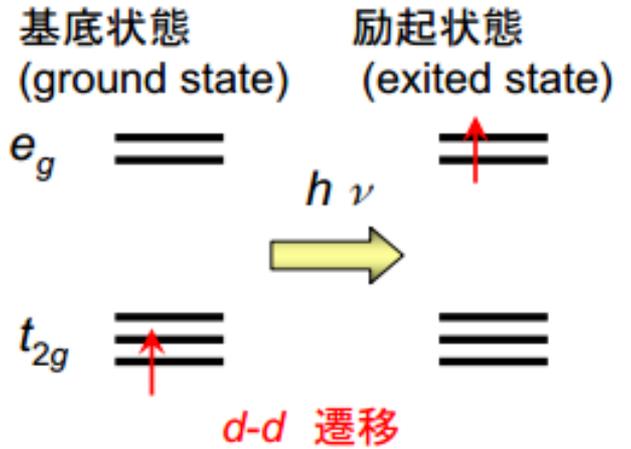
$[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$: d^1 イオン、八面体錯体



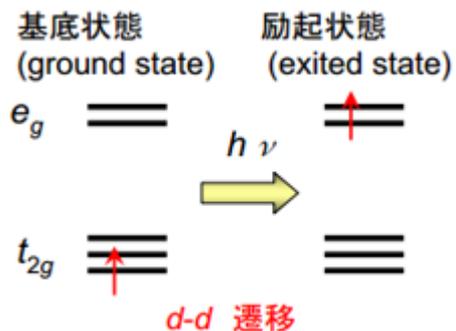
この錯体溶液は緑色を吸収するので、明るい紫色を示す



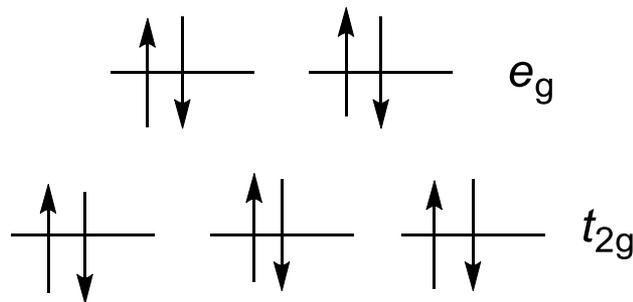
光の波長	
可視光:	400-800nm
青色:	400-490 nm
黄色-緑:	490-580 nm
赤色:	580-700 nm



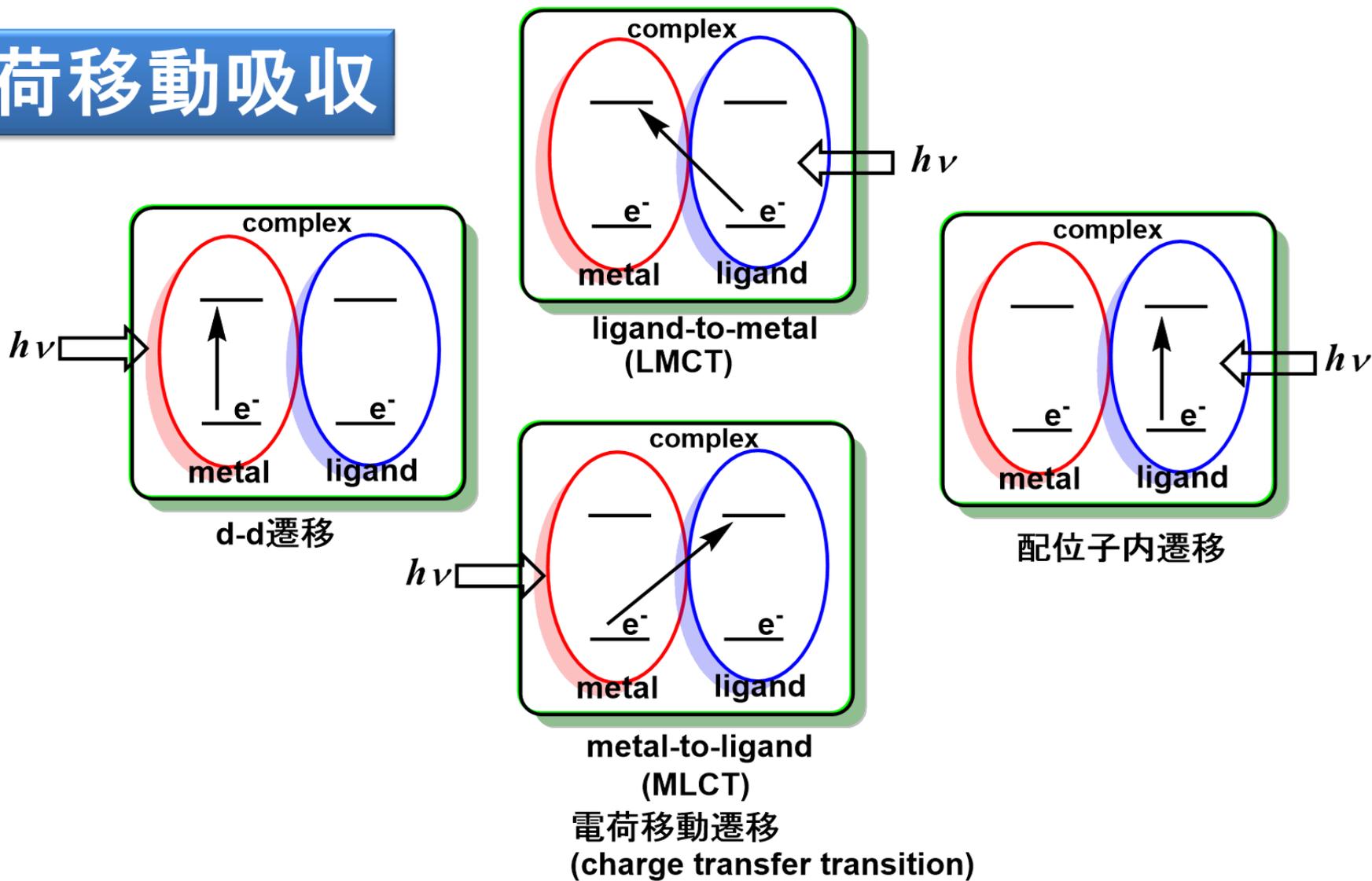
$d^1 - d^9$ 色付き錯体



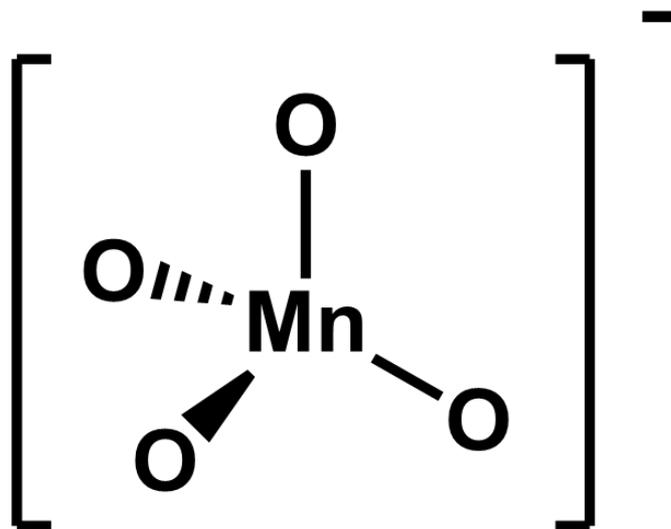
d^{10} 無色錯体 例えは Cu^+ , Zn^{2+} の錯体



電荷移動吸收



LMCT



錯体の発色の原因はおおまかに、
(LF遷移)
電荷移動遷移(CT遷移)
配位子内遷移 の3つに分類される