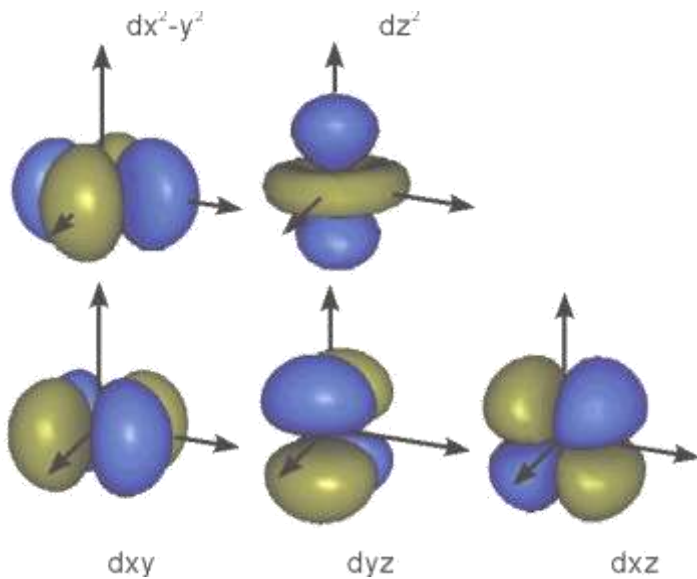
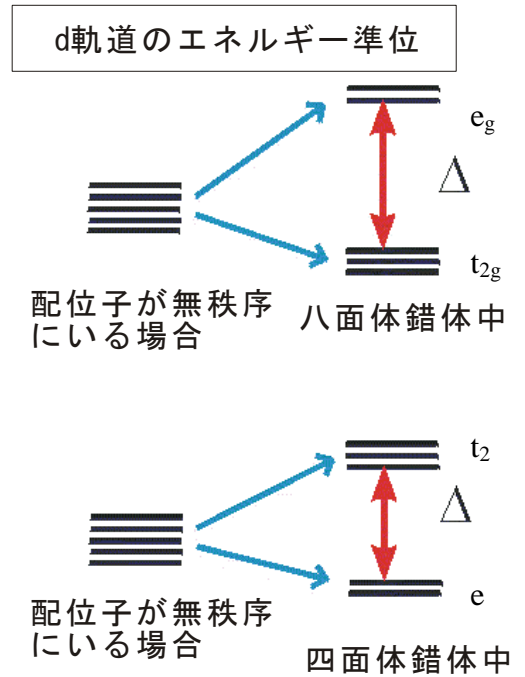


10 金属錯体と電子の軌道

d 軌道の形



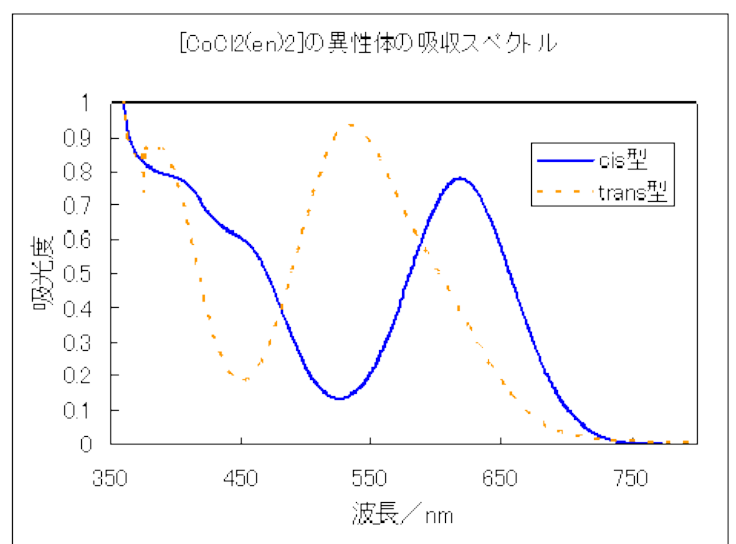
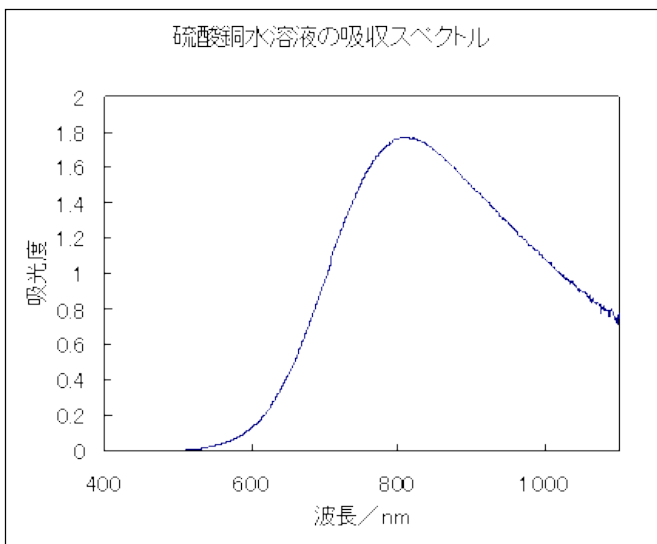
結晶場理論と配位子場理論



吸収スペクトル



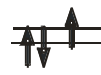
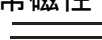
紫外光 400nm 青 500nm 緑 600nm 赤 700nm 赤外光



磁性 不対電子なければ反磁性



あると常磁性



補足説明

金属錯体は、有機物と異なる点が多い。多くの有機物は無色であるのに対し、金属錯体はほとんど色がついているとか、不対電子を持っているがために磁石に引かれる常磁性化合物が多いとかの性質を見ればその違いがわかるであろう。これらは、金属錯体の d 軌道に存在する電子の性質によっている。d 軌道の様子がどんなふうになっていて、その軌道の上に電子がどのように分布しているかについては、20 世紀前半に編み出された結晶場理論によって明かになった。ここではその結果をごく簡単に紹介する。この理論を少しかじるだけで、なぜ錯体は色がついているものが多いのか、なぜ錯体は磁石につく磁性を示すのか、さらにどうして一部の金属種のみ同じ金属(かつ同じ酸化数)でも磁性などの性質が異なる2種の化合物があるのかなど重要な性質を説明できるという点で、大変おもしろいかつ重要な部分となっている。

結晶場理論 ルビーなどの結晶は、鮮やかな色がついている。ルビーは酸化アルミニウムにわずかにクロムが混ざったものであり、結晶中でクロム(III)イオンは八面体の中心に位置し、その周りには6つの酸素原子が存在する。つまり酸素(実際には酸化物イオン O^{2-})が配位子となった6配位8面体錯体と考えることができる。クロム(III)は、単独で存在するときとは違い、回りに酸素があると特別な環境にあると考えることができる。この特別な環境を結晶場という。遷移金属イオンが単独で存在するときはその中の5つのd軌道のエネルギーは等しいが、結晶場中では配位子である酸素の影響によって、d軌道のエネルギーが等しくなくなる。このことによって、冒頭に示した金属錯体ならではの様々な性質が出てくるようになる。

具体的には図のようにd軌道の形を考えれば理解できる。配位子はx、y、z軸の+と-の方向から中心の金属に向かって近づいてくるとする。図に示すように最初の2つのd軌道(dz^2 と dx^2-y^2)は配位子の方向に向かって軌道が伸びており、この軌道の中の電子(負電荷)は、近づいてくる配位子の非共有電子対(これも負電荷)と作用して反発する。すなわちこの軌道の中の電子はエネルギーが高くなる。しかし、残りの3つのd軌道は近づいてくる配位子と配位子の隙間の方向を向いているので、配位子の負電荷の影響を受けにくい。よって、最初の2つのd軌道は八面体の結晶場中ではエネルギーがかなり高くなり(この2組を群論の言葉によって e_g と呼ぶことにする)、あとの3つはそれほど高くない(この3つを t_{2g} と呼ぶ)ということになる。なお、もしこのように決まった方向からではなくランダムに6つの負電荷が金属に近づいてくると、d軌道のエネルギーは一様に上昇して E_0 となろう。そのような状況の時のエネルギーを直感的に考えると、 e_g の軌道のエネルギーは E_0 より高く、 t_{2g} の軌道のエネルギーは E_0 より低くなることが予想される。なぜなら、 e_g と t_{2g} の平均が E_0 となるように考えられるからである。その様子を示したのが右上の図である。

こうして八面体錯体中では金属イオンのd軌道は高いエネルギーの軌道2つと低いエネルギーの軌道3つからなることになる。これらの軌道に普通はエネルギーの低い方から2個ずつ電子が入ることになるが、例外的な電子配置もある。2個の電子を1つの軌道に入れる(せまいところに押し込まれるために若干の反発がある)よりも、d軌道のエネルギー分裂幅(図の Δ)が特に小さいときはエネルギーの高い軌道方の軌道に入れてしまった方が全体としてはエネルギーが小さくなる場合がある。例えば5つのd電子を考えると、通常は低いd軌道三つの内2つに電子対が入り、1つに不対電子が入るが、ページ最後の図のように、エネルギー分裂幅が小さい場合は5つのd軌道に1つずつ電子が入ることになる。このようにd電子の数が4-7個の場合は2種類の電子配置が考えられる。低い方の3つのd軌道になるべく多くの電子を収容する場合を低スピン配置、4個目、5個目の電子を高い方のd軌道に入れる場合を高スピン配置という。

結晶場理論と光の吸収 たとえばd電子が1個の場合、低い三つのd軌道の内のいずれかにd電子は存在する。ここに光があたる時を考える。その光のエネルギーを電子が吸収し、それによって電子が高いエネルギーのd軌道に上がるのに十分な大きさであれば、光が吸収され、電子は高いエネルギーの方のd軌道に移動する。これが光の吸収である。d軌道のエネルギーの分裂の大きさはそれほど大きなものではない。よって、比較的エネルギーの小さな可視光の光を吸収することになる。なお、光のうち400-700nmの範囲が可視光である。例えば銅(II)の溶液は水中で $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ となっており、d電子は9コある。

錯体が 800nm 付近の光を吸収し、d 電子が 1 つ高いエネルギーに上がることになる。どの波長の光を吸収するかをグラフにしたものを吸収スペクトルという。

配位子場理論 結晶場理論によって光の吸収がある程度説明できるようになったが、例えば異性体による吸収スペクトルの差を説明することはできなかった。そのため、結晶場理論を改良しより定量的な議論までできるようにしたのが配位子場理論と呼ばれるものであり、この理論の発展には田辺、菅野両日本人博士が大きく貢献した。図に示すように $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ イオンには *cis* と *trans* の両幾何異性体があるが、これらの吸収スペクトルは異なっている。詳細は省略するがコバルト等の錯体の吸収スペクトルの形は以前詳しく研究がなされ、スペクトルの形によって構造がかなり正確に推定できる。

磁性 不対電子のある物質は常磁性(わずかに磁石にくっつく性質のこと)を示す。ほとんどの有機化合物と多くの身の回りの無機化合物は反磁性(わずかにわずかに磁石に反発する性質のこと)である。錯体は不対電子を多数持つものがあり、比較的強い常磁性を示すものも多い。強いとはいっても我々が感じるほど強く磁石に引きつけられるわけではない。精密な機械で測ってわかる程度である。なお、常磁性の特別な形が強磁性であり、我々が磁石にくっつく物質と言っているのは強磁性体のことである。

常磁性体が磁石に引かれるのは、磁場中で自らが磁石になる(磁化される)からであり、磁化される度合い(磁化率)は、一般には温度に反比例することが知られている。また、強磁性体はある温度以上では常磁性体としてふるまい、この温度をキュリー点という。この温度以下になると磁化率が急激に上昇し、我々が感じる磁石となる。

参考 磁性について補足

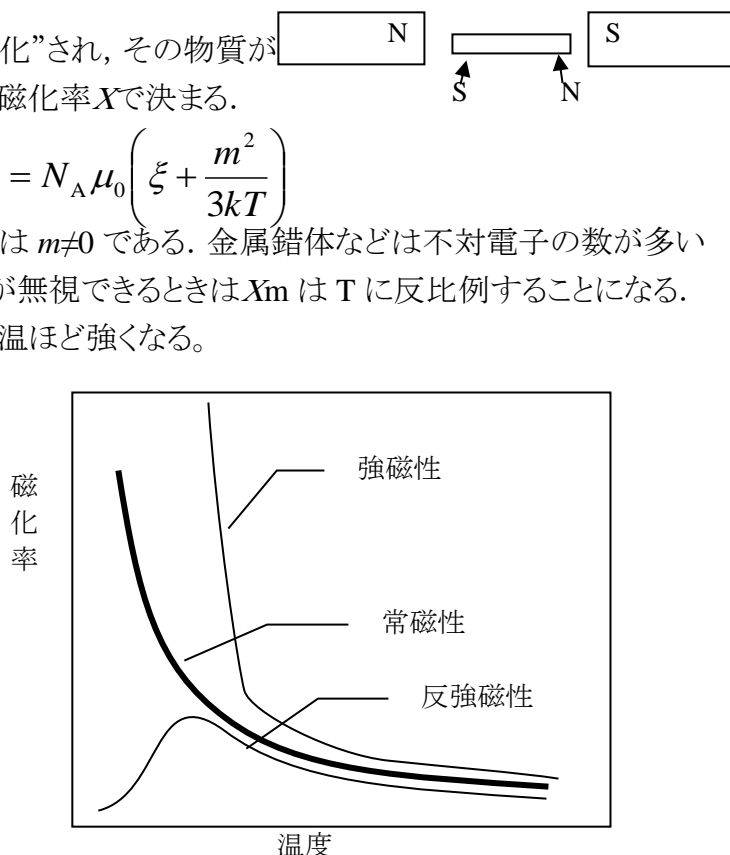
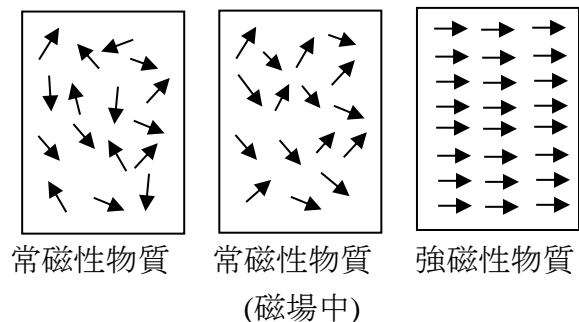
鉄が磁石にくっつくのは磁場がかかると磁石が“磁化”され、その物質が磁石になるからである。磁化されやすいかどうかは磁化率 X で決まる。

$X > 0$ なら常磁性, $X < 0$ なら反磁性

$$X_m = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{m^2}{3kT} \right)$$

m を磁気モーメントと言い、不対電子を持つ分子は $m \neq 0$ である。金属錯体などは不対電子の数が多いほど一般に m は大きな値となる。 ξ (磁気分極率)が無視できるときは X_m は T に反比例することになる。(キュリーの法則)。つまり、磁石に引かれる力は低温ほど強くなる。

鉄が磁石にくっつくのは、常磁性の特別な形態である強磁性による。



強磁性体はある温度以下で磁気モーメントの向きが互いにそろいようになり非常に大きな磁性を持つようになるものをいう。逆にある温度以下では磁化率が小さくなるような性質を反強磁性という。