

配位子場理論 (初歩)

分子軌道法による取扱いである。古典的な結晶場理論よりも精密である。配位子π軌道などが関与する場合に威力を発揮する。特に「18電子則」や「分光化学系列」を説明できる。

keywords : 配位子場分裂、配位子場安定化エネルギー(LFSE)、反結合軌道、非結合性軌道、dσ-pσ型の重なり、dπ-pπ型の重なり、配位子群軌道 (ligand group orbitals; LGO)、LCAO 近似

「演習無機化学」第二版 田中、平尾、中平、幸塚、滝澤著 (東京化学同人、2017年) p.94- から

例題 5・10: 配位子場理論 第4周期の遷移金属イオンに配位子が八面体配位した錯体における分子軌道のエネルギー単位図は、σ結合のみを考慮すると図5・11のようになる。

1) 第4周期の遷移金属イオンの原子軌道のうち、分子軌道において (ア) a_{1g} 結合性軌道を形成するもの、(イ) t_{1u} 反結合性軌道を形成するもの、(ウ) 非結合性軌道を形成するものの名称を述べよ。また、これらの分子軌道のエネルギー単位は図中の①~⑦のどれに相当するか答えよ。

2) 錯体が $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ である場合について、電子配置を示せ。また、結晶場理論の $10Dq$ に相当するエネルギー差を与える単位を示せ。

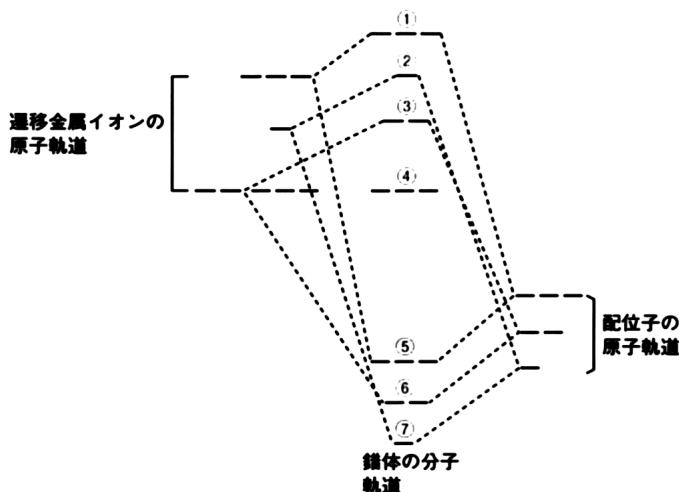


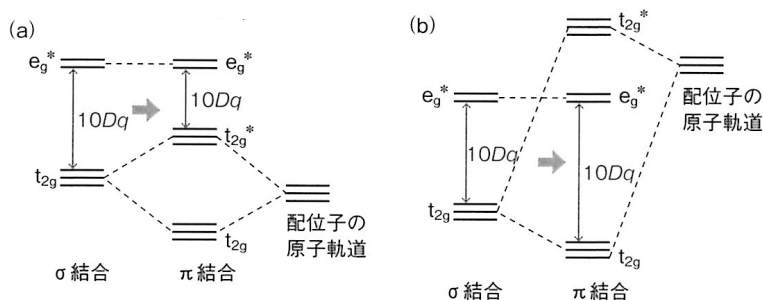
図 5・11 八面体錯体の分子軌道のエネルギー単位図 (σ結合のみを考慮)

練習問題 5.9(改) 括弧【】中の適切な方を選べ。

ハロゲン化物イオン、例えば F は $2p_x$ 軌道で σ 型の配位結合を形成しつつ、直交する $2p_z$ 軌道により dπ-pπ 型の軌道の重なりも可能である (要するに $M=F$ 二重結合性がある)。下図 a のように配位子の原子軌道 $2p_z$ が金属イオンの t_{2g} と相互作用することができる。σ電子系とπ電子系は直交しているため独立なので、 e_g^* 等は影響されない。形成されたπ結合 t_{2g} は F の $2p_z$ の非共有電子対から 6 電子を提供されているから、金属由来の電子は t_{2g}^* に配置せねばならない。その結果、 Δ_{oct} ($10Dq$) は【大きくなる/小さくなる】。

一方、カルボニル錯体はいわゆる逆供与化合物であって、配位子側 π^* が dπ-pπ型の軌道の重なりに使われる (すなわち $M=C=O$ と書ける)。下図 b のように配位子の原子軌道 $2p_z$ が提供される時、この $2p_z$ は空である。金属由来の電子は形成されたπ結合の t_{2g} へ配置される。その結果、 Δ_{oct} は【大きくなる/小さくなる】。

★選択肢の正答については「分光化学系列」を参照されたい。



既約表現の記号

分子軌道が対称種で表記されているので対称性の知識が役立つ。

Mulliken の命名

1. 一次元既約表現は、A または B で表す
主軸の回転に対して対称 の場合 A (指標が 1)
主軸の回転に対して反対称の場合 B (指標が -1)

主軸に垂直な C_2 軸 (D 対称) や主軸に平行な σ 面をもつとき、
対称 = 下付 1
反対称 = 下付 2

2. 二次元既約表現は、E で表す
三次元既約表現は、T で表す

下付数字は数学的に決めるが複雑なので、任意と考えてよい

3. アポストロフィは、主軸に垂直な σ_h 面に対して、
対称 = '
反対称 = ''

4. ゲラーデ、ウンゲラーデは、反転 i に対して、
対称 = 下付 g
反対称 = 下付 u