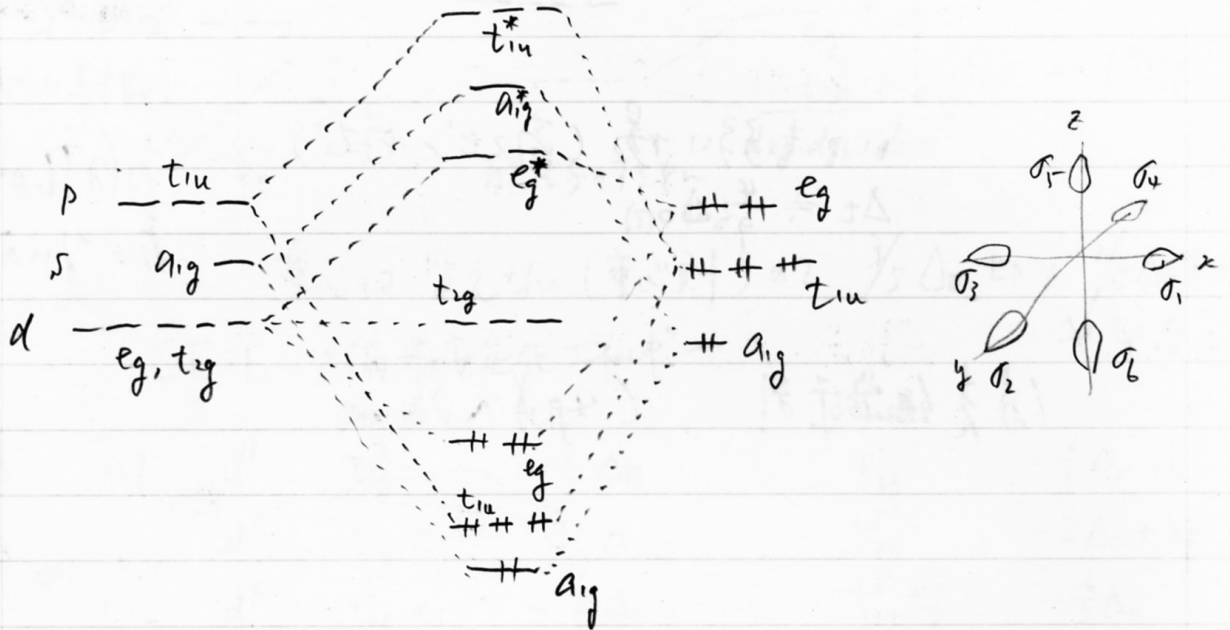


§ 5.5 配位子場理論.

L.F.

§ 5.5.1 八面体 M の 5 つの d , 1 つの s , 3 つの p , L の 6 つの σ (n)
 計 15 つの AO から 15 つの MO を作る。
 配位子の群軌道 LGO で考へる。



LGO

$$\phi_{a_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

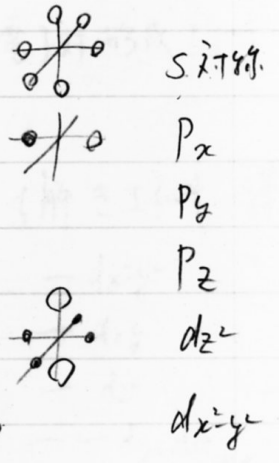
$$\phi_{t_{1u}(x)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\phi_{t_{1u}(y)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$$

$$\phi_{t_{1u}(z)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6)$$

$$\phi_{e_g(z^2)} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\phi_{e_g(x^2-y^2)} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_2 - \sigma_4)$$

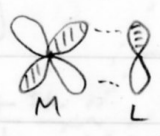


(この6つは独立な直交軌道)
 ($\sigma_1 \sim \sigma_6$ を個別に考へるとは数学的には等価)

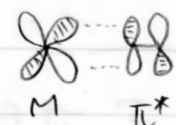
Lから12e, Mから0~10e

a_{1g} t_{1u} e_g は埋まる。 $t_{2g} \times e_g^*$ は埋まる。 e_g^* と t_{2g} は非結合性反結合性。
 Δ_0

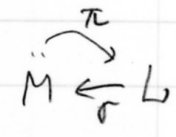
配位分子は通常 σ 結合が関与するが、 π 結合も関与する。
 「 π - $d\pi$ 重なり」



$\text{Cl}^-, \text{O}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \dots$



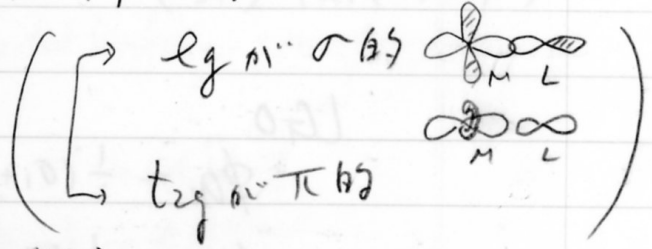
CO, CN^- , 反結合性 π^*



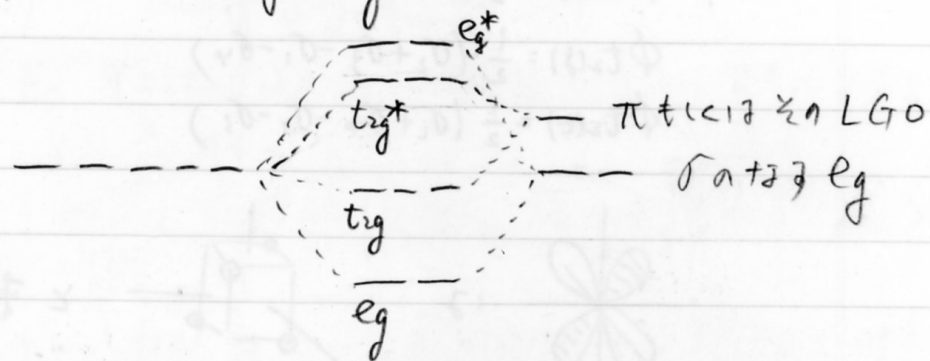
back donation 逆配位

この解析は L.F. 理論から行われる。

L の π は t_{2g} と重なり。



錯体には t_{2g} と t_{2g}^* が生成



結合成軌道は南極に結合安定

$$A_{1g} t_{1u} e_g^4 t_{2g} \rightarrow 18 \text{ 電子則 (or EAN)}$$

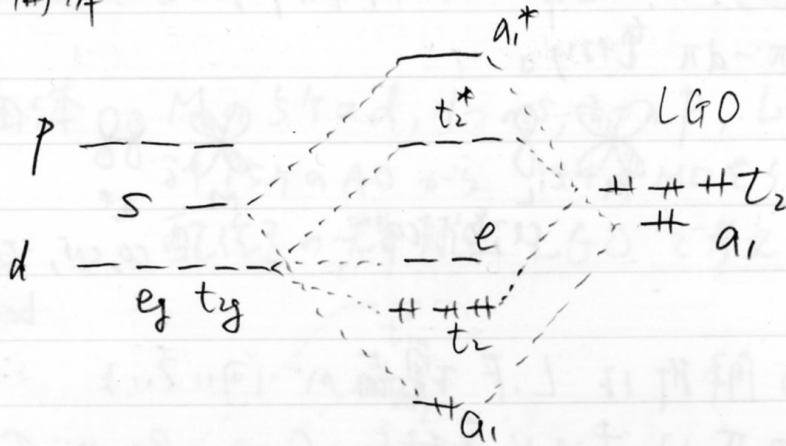
特1 = π^* 関与するものは

- 18 電子則に当てはまるもの (例 12.2.4) $\text{Cr}(\text{CO})_6, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- 分光化学系列は上位に来るもの。

↑ 配位場分裂の説明で用いられる。

§5.5.2

四面体



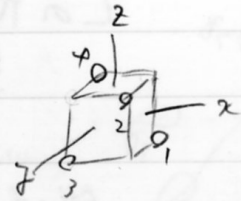
LGO

$$\phi_{a_1} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

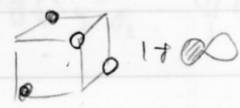
$$\phi_{t_2(x)} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\phi_{t_2(y)} = \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_4)$$

$$\phi_{t_2(z)} = \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_1 - \sigma_3)$$



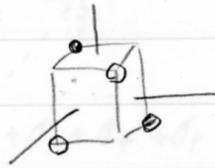
S 轨道



P_x
 P_y
 P_z



↑



↑ 轨道 (e, t2, t2*)



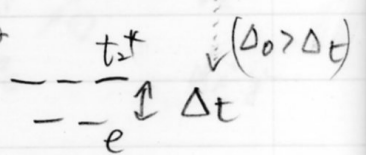
↑

↑ 四面体 LGO 与 t 轨道的相互作用 → 非结合 e

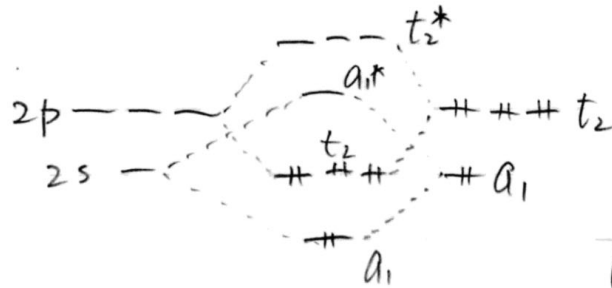
四面体配位子的 d 轨道, M 的 d 轨道

$a_1^2 t_2^6$ 是强场

e 与 t_2^* 的相互作用
非反



d軌道の関与がない場合はメタンと同様に273
 例) BH_4^- (CH_4 と等価子) $\leftarrow B^{3+} + 4H^-$



(参考 混成軌道のプリント)

ジョリー 無機化学 東京化学同人

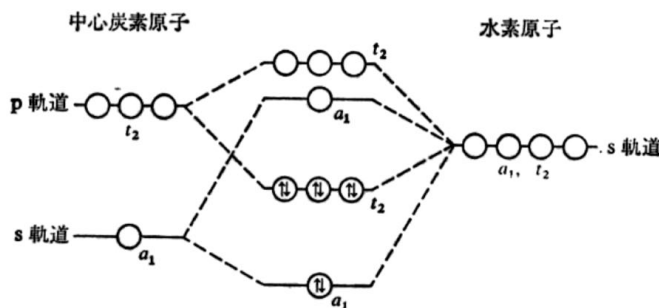


図 3・10 メタンの原子価分子軌道エネルギー準位図

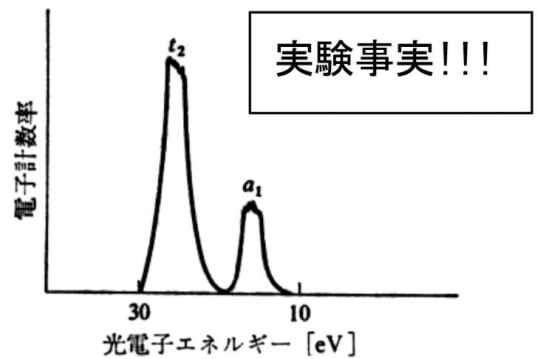
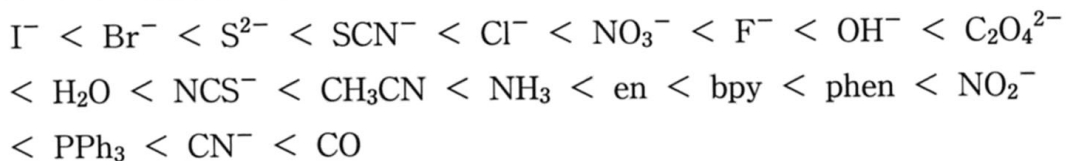


図 3・11 メタンの紫外光電子スペクトル. 光子エネルギー 41 eV, 横軸は放出電子の運動エネルギーに対応している

分光化学系列

配位子の種類が d 軌道の分裂に及ぼす影響に関しては、経験的に有用な規則が存在する。これは結晶場の分裂の大きさに基づいて配位子を順番に列挙したものであり、小さい結晶場を与える配位子から順に並べると、



の関係がある。この配列は植田龍太郎によって見いだされたもので、分光化学系列 (spectrochemical series) とよばれている。

教科書「無機化学」(平尾ら)から

課題のねらい

まず例題で、講義の復習をしましょう。σ電子系だけを取り上げた基本的な絵です。はじめに軌道ありき、後から電子を配置せよ。だから電子数によらずこの絵は汎用なのです。次に、練習問題で、π電子系を加えます。πが関与するのは t_{2g} だけなので、そこしか書いてない。問題中 (a,b) は、いわゆる分子軌道相関図 (左右に原料軌道を置いて中央に製品軌道を置く) ですが、π電子近似 (Huckel 法のような) により、σ系を省けるのです。もちろん全部書いてもよい。誘導どおりに読んでみてください。見事に分光化学系列中の F^- と CO の位置が説明できます。この系列は、古典的なクーロン力だけでは説明できなかったのです。