

18 電子則

6.4.2 静電結晶場理論

金属の d 電子と配位子の電子（非共有電子対）との静電相互作用
（球対称の場合を平均値とする）

正八面体（図 6.2）描く

d 軌道（p. 18）のうち 2つは反発（エネルギー高い）→ 4 : 6 に分裂
（図 6.3）縮重を含めて描く

d₁~d₃ : 電子は下に入る。1 個入る毎に $4Dq$ だけ安定に = CFSE

d₄~d₇ : 下に入ると電子対を形成→電子対反発エネルギー (-P) がある。

$$4Dq - P$$

上に入ると $-6Dq$ 両者を比較

$10Dq > P$ （強い場）なら下に入る：不対電子が減る→低スピン錯体

$10Dq < P$ （弱い場）なら上に入る：不対電子が増える→高スピン錯体

$10Dq$ の代わりに Δ_0 を使う文献も多い（磁性が違う）

正四面体（図 6.4）

d 軌道（p. 18）のうち 3つが反発（エネルギー高い）→ 6 : 4 に分裂
分裂幅小さい（弱い場）→高スピン

6.4.3. 配位子場理論

金属イオンの原子軌道と配位子の軌道との相互作用（共有結合性）を考慮

6.4.4. 吸収スペクトル

d-d 吸収帯：結晶場理論では下から上への遷移

配位子場理論では t_{2g} から e_g^* への遷移

（金属原子の電子による遷移）

電荷移動吸収帯：電子移動で電荷が生じる

6.7. 有機金属化合物

中性金属と炭素との共有結合

金属カルボニル：非共有電子対と σ 結合 (有毒)

C: sp 混成：1 つは非共有電子対：金属に配位 (供与)

もう一つは σ と σ 結合 (図示)

$2p^1$: σ と π 結合

$2p^0$ が残る：金属の d と π 結合：逆供与

18 電子則が成立：有効原子番号の規則

π 錯体： π 電子が金属に配位： π 結合？

アルケン錯体

フェロセン型錯体

18 電子則が成立