



## 問題 14. 遷移金属錯体の磁性

(20140304 修正：ピンク色の部分)

反磁性の配位子を含む遷移金属錯体は、中心金属イオンの電子配置、配位子の性質、配位のしかたに応じて、反磁性（全ての電子が対を作っている）ないし常磁性（不対電子を生じている）になる。金属錯体の常磁性の大きさは、通常、モル磁化率 ( $\chi_m$ ) の測定から得られる有効磁気モーメント ( $\mu_{\text{eff}}$ ) で表され、ボーア磁子 (Bohr magneton; BM) 単位で表現される。

理論的には、磁気モーメントにはスピン角運動量と軌道角運動量の 2 つが寄与する。しかし、多くの第一遷移金属イオンでは、後者の軌道角運動量の寄与は無視できる。従って、不対電子の数  $n$  を用いて、いわゆる「スピンオンリー」の磁気モーメントを次式のように決めることができる：

$$\mu (\text{spin only}) = \sqrt{n(n+2)} \text{ (BM)}$$

1. 2 つの八面体錯体  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$  について有効磁気モーメントを求めると、各々 2.18 BM および 6.06 BM となった。

**1.1** 各錯体について、不対電子の数を計算せよ。どちらの錯体が低スピンド、どちらの錯体が高スピンドか。

**1.2** 結晶場理論を用いて、前問の答えを説明せよ。

2. 錯体  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  のスピンオンリーの磁気モーメント  $\mu(\text{spin only})$  を計算せよ。

3.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  の  $\mu_{\text{eff}}$  の実験値は 3.25 BM である。これは驚くべきことではない。なぜなら、 $\text{Ni}^{2+}$  ( $d^8$ ) の八面体 6 配位錯体は、通常スピンオンリーの式には従わないためである。この場合、軌道角運動量の寄与を考慮する必要がある。そのような系の磁気モーメントを求める際には、スピン-軌道相互作用を簡単に考慮した、次の表式を用いる：

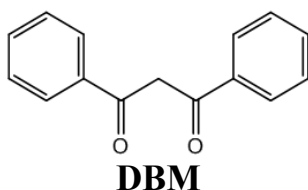


$$\mu_{eff} = \mu(\text{spin only}) \times \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_{oct}}\right)$$

ここで、 $\lambda$ は  $\text{Ni}^{2+}$ のスピンの軌道相互作用定数で、 $315 \text{ cm}^{-1}$ である。また、 $\Delta_{oct}$ は結晶場分裂パラメーターである。スピンの軌道相互作用を考慮して、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ の有効磁気モーメントを求めよ。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の $\Delta_{oct}$ は  $8500 \text{ cm}^{-1}$ である。

(訳注： $\text{Ni}^{2+}$ のような、d軌道の電子が5つより多いイオンでは、スピンの軌道相互作用定数は負である。即ち、上式を用いる際は、 $\lambda = -315 \text{ cm}^{-1}$ とすべきである。)

4. ジベンゾイルメタン (DBM) は、多くの遷移金属イオンと安定な錯体を形成する、 $\kappa\text{-O,O}$ 型の良く知られたキレート配位子である (訳注：2つのO原子の両方で配位する、ということ)。



$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  と DBM をエタノール-水の混合溶媒中で反応させると、錯体 **A** が淡緑色結晶として得られる。この錯体 **A** は、空气中で  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱することで、6.8%の重量減少を伴って緑色固体 **B** に変化する。**B** は乾燥トルエン中で再結晶させることにより、褐色の柱状結晶 **C** へと定量的に変換される。**B** と **C** は多形であり、可逆的に相互変換できる。X線単結晶構造解析によれば、**C** は  $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$  の組成を持つ平面四角形構造である。**B** は  $3.27 \text{ BM}$  の有効磁気モーメントを持ち常磁性であるのに対し、**C** は反磁性である。**B** 及び **C** を空气中に放置すると、ゆっくりと **A** へと変化する。この変化は、有機溶媒の存在で加速される。(Inorg. Chem., 2001, 40, 1626-1636)

(訳注：「定量的」とは、ここでは収率がほぼ100%ということ。「多形」とは、同一組成の物質でありながら結晶構造が異なる現象、またはそのような結晶(構造)たちのこと。また、 $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ の”DBM”は、2つのカルボニル基に挟まれた  $\text{CH}_2$  のプロトンが1つ脱離してアニオンとなった配位子を表しており、上の図で描かれた中性分子を意味



しない。)

- 4.1** CにおけるNi<sup>2+</sup>のd軌道の分裂の様子を図示し、反磁性であることを確かめよ。
- 4.2** Aの分子式を書け。Aは単核錯体であるとせよ (訳注: 「単核」とは、錯体中に金属原子を1つのみもつということ)。
- 4.3** Aの有効磁気モーメントは3.11 BMである (*Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **2009**, 39, 694-703)。Aについて最もふさわしい分子構造を書け。Aは八面体錯体であり、その $\Delta_{\text{oct}}$ の値は[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>と同程度であるとせよ。
- 4.4** Aの可能な異性体を全て描け。
- 4.5** Bの分子構造はどのようなものであると考えられるか。