

## 問題 18. 配位化学とその固体触媒への応用

遷移金属錯体は配位子 (例:  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$ ) が遷移金属やそのイオンに配位することによって形成される。ほとんどの遷移金属錯体は美しい色を呈するが、その色は古典的な化学結合理論では説明できない。そのため、結晶場理論が発展してきた。結晶場理論によると、 $d$  電子と配位子の非共有電子対が負の点電荷同士として反発し、5重に縮退した  $d$  軌道のエネルギーが分裂する。このエネルギー準位の分裂幅に対応する遷移が可視光のエネルギーと一致するために、遷移金属錯体は色を有する。

八面体形の遷移金属錯体を考える。金属イオンは3次元座標系の原点に置かれ、 $x, y, z$  の各軸上に原点から等距離の位置に負の点電荷として6個の配位子が置かれているとする (図 1a)。5重に縮退した  $d$  軌道のエネルギーは  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道の2つのグループに分裂する。 $e_g$  軌道は軸に沿った方向を向いており、 $t_{2g}$  軌道は軸の間の方向を向いている。

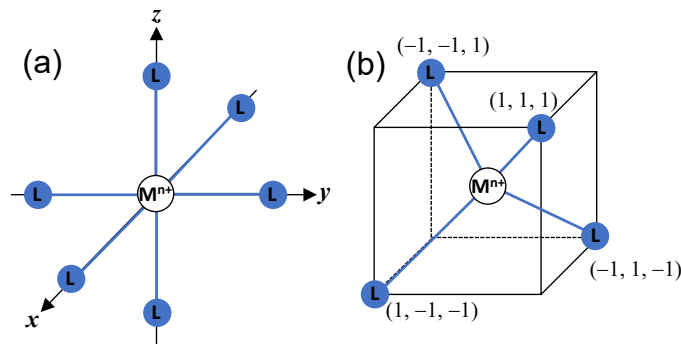


図 1. (a)八面体錯体 (b)四面体錯体 における金属イオン ( $M^{n+}$ ) と配位子 (L) の配置。青の実線は配位結合を表す。金属イオンは3次元座標系の原点  $(0, 0, 0)$  に位置している。分かりやすいように、四面体錯体における4つの配位子の座標が表記されている。

1. 5つの  $d$  軌道を  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道に分類せよ。

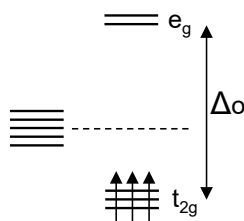
$e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギーの差 (結晶場分裂パラメーター) を  $\Delta_0$  とする。ここで、添字  $0$  は八面体形 (octahedral) の配置であることを表す。 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギー準位の重心は5個の縮退した  $d$  軌道のエネルギー準位に等しい。

2.  $\Delta_0$  を使って、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギーを、重心からの差として表わせ。

遷移金属イオンと配位子の反発によってエネルギー的に分裂した  $d$  軌道は、フントの規則に従って電子を収容する。例えば、 $d$  電子を1個もつ ( $d^1$ )  $\text{Ti}^{3+}$  は八面体錯体  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を形成する。この錯体は、配位子がない状態の  $\text{Ti}^{3+}$  よりもエネルギー的に安定である。つまり、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の  $d$  軌道エネルギー準位の重心は、配位子がない  $\text{Ti}^{3+}$  の重心よりも低くなる。

この安定化分は「結晶場安定化エネルギー (CFSE)」として知られる。1 番目から 3 番目の d 電子 ( $d^1$  から  $d^3$ ) は互いに別々の  $t_{2g}$  軌道に収容される。しかし、 $d^4$  から  $d^7$  については、基底状態の電子配置として 2 種類の可能性がある。すなわち、CFSE が小さい場合はフントの規則が適用され、スピン対を形成しない電子が多い「高スピン」の基底状態となる。一方、CFSE が大きい場合、フントの規則は適用されず、スピン対を形成しない電子が少ない「低スピン」の基底状態となる。一般的に、CFSE は配位子の種類に依存する (分光化学系列参照)。

3. 以下に示された  $d^3$  錯体の電子配置を参考に、八面体形の  $d^4$  錯体から  $d^7$  錯体の高スピンの電子配置を図示せよ。また、 $\Delta_o$  を用いてそれぞれの CFSE を表せ。



6 配位の八面体錯体は遷移金属錯体のなかで最も一般的なものだが、4 配位の錯体もよく見られる。4 配位錯体には四面体錯体と平面四角形錯体の 2 種類がある。これら 2 つのうち、四面体錯体の配位子どうしの立体反発は小さく、八面体錯体と同様に結晶場理論をもちいて d 軌道のエネルギー分裂を考えることができる。四面体形の結晶場 (図 1b) において、5 つの縮退した d 軌道のエネルギーは e 軌道と  $t_2$  軌道の 2 組の軌道に分裂する。

4. 結晶場分裂パラメーター  $\Delta_T$  を用いて、e 軌道と  $t_2$  軌道のエネルギー分裂を図示せよ。なお、 $\Delta_T$  の添字 T は四面体形 (tetrahedral) の配置であることを表す。また、5 つの d 軌道を e 軌道と  $t_2$  軌道とに分類せよ。 $\Delta_T$  を用いて、e 軌道と  $t_2$  軌道のエネルギーをそれぞれ重心からの差として表せ。

八面体錯体  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  を含む水溶液に可視光を照射した。このとき、1 個の d 電子が  $t_{2g}$  軌道から  $e_g$  軌道に励起され、それに伴って緑色の光 (波長  $\lambda = 500 \text{ nm}$ ) が吸収された。その結果、水溶液は緑色の補色である赤紫色を呈した。

5.  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  における  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギー差  $\Delta_o$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を計算せよ。

一酸化炭素 (CO) を配位子としてもつ遷移金属錯体は「金属カルボニル」と呼ばれる。その代表例として、八面体形の  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  や四面体形の  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  が挙げられる。遷移金属錯体において、金属と配位子から供与される電子の総数は「有効原子番号 (EAN)」と呼ばれ、18 電

子則によると EAN が貴ガスの原子番号と等しいとき錯体が安定である。例えば、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  の場合、Cr は 6 個、CO 配位子は  $2 \times 6 = 12$  個の電子を供与する。同様に、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$  の場合は、Ni は 10 個、CO 配位子は  $2 \times 4 = 8$  個の電子を供与する。これら金属カルボニルは 18 電子則を満たす。金属原子が 1 つの単核金属カルボニルのみならず、複数の金属原子をもち金属-金属結合を有する多核金属カルボニルも存在する。

6.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  と  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  の分子構造を描け。そして、金属原子 1 つあたりの EAN が 18 であることを示せ。

一酸化炭素 (CO) と金属との間に形成される配位結合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの触媒担体上に担持された金属ナノ粒子の大きさを見積もるために用いることができる。アルミナに担持された白金触媒 (Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の概略図を図 2a に示す。これは自動車用の触媒として用いられている。

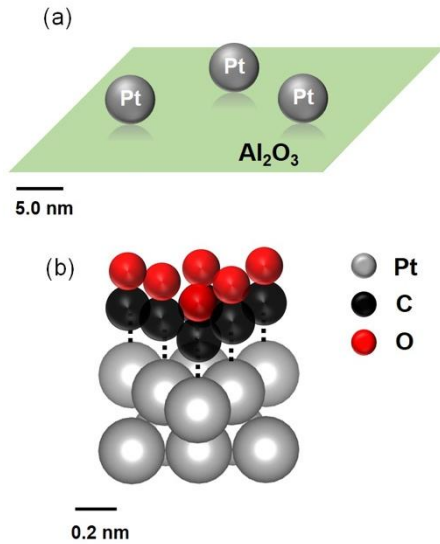


図 2. (a) Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の概略図 (b) Pt の表面に吸着された CO 分子の概略図  
(a)における Pt 金属の粒子は同じ大きさである。

0.010 g の Pt 金属を含む 1.0 g の Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒が調製された。これを CO 気体に曝露したところ、触媒 1.0 g あたり 0.55 mL (1.0 bar, 273 K) の CO が吸着された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上の Pt 金属粒子は球体で、その表面は隙間なく Pt 原子で覆われているとみなせる。図 2b に示されているように、CO 1 分子は表面に露出した Pt 1 原子に配位する。Pt 金属の密度は  $21.45 \text{ g cm}^{-3}$  であり、Pt 原子 1 個によって占められる表面積は  $8.0 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$  である。

7. 以下の問に答えよ。

7.1 球体の Pt 金属粒子において、Pt 原子の総数に対する表面に露出した Pt 原子の割合を計算せよ。

7.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に分散した Pt 金属 1.0 g あたりに吸着された CO 分子の数を計算せよ。

7-3. Pt 金属 1.0 g あたりの表面積 [ $\text{m}^2$ ]を計算せよ。

7-4. Pt 金属粒子の直径を計算せよ。