コンジョウに関する研究 (第6報)*

UDC
667.622.1 : 661.872.
844:541.65

コンジョウの発色機構の一考察

Studies on "Prussian blues" (VI)

A consideration on the colouring mechanism.

渡 辺 久 次**

WATANABE Hisazi

要 旨

本報においてはコンジョウの発色機構を電子構造との対応から論じ、700~750 m μ 付近にあるコンジョウの強い吸収帯を、Fe (II) $\rightarrow$ CN $\rightarrow$ Fe (III) という向きにおこる charge transfer 帯に帰属させ、その重積効果について論じた。

1. 緒 言

第5報において、コンジョウの立方格子の結晶骨格において Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ イオンが明りょうな区別があり、それぞれ固有の位置を占めてくることを示した。

Fe⁺⁺ の周囲には6個の CN がC原子で配位し、また Fe⁺⁺⁺ は6個の CN のN原子が結びついていることを明らかにした。

また Fe⁺⁺⁺ は d 軌道に5個の電子を有し、Fe⁺⁺ は d 軌道に6個の電子を有するが、これらの基礎に基づいて励起状態における電子の移動の機構によるコンジョウの発色につき考察してみる。

2. 発 色

鉄原子における d 軌道には図1に示したような5つの軌道がある。Fe⁺⁺ の場合には6個の電子が配置されるが、6個の CN⁻ が原子Cで配位すると5つの軌道はエネルギーの高い dx^2-y^2 , dz^2 とエネルギーの低い dxz , dyz , dxy に分裂し、電子は低エネルギーの軌道に入ることになる。

光があたると電子系は励起し電子は dxy , dxz , dyz の軌道から dx^2-y^2 , dz^2 軌道に昇位する。[Fe''(CN)₆] 中では図2に示す電子配置をとると考えられ、このよう

図 1

な状態では電子のスピンは対をなすため diamagnetic の状態になる。

また Fe⁺⁺⁺ の場合においては d 軌道に5個の電子を有するが、この場合には図3に示すように low spin と high spin の2つの場合が考えられ CN⁻ の N で配位している場合には high spin の状態を多くとるものと

図 2

図 3

昭 36.12.4 受理

* 第5報本誌 35 [4]137~140(1962)

** 日本ビグメント株式会社

考えられる。($[\text{Fe}'''(\text{CN})_6]$ では low spin の状態をとっているが、コンジョウ中では Fe''' には CN の N が配位している。)

Ferrocyanide 塩の黄発色および Ferricyanide 塩の赤発色は以上述べたように分裂した d 軌道の $d_e \rightarrow d_\gamma$ という電子遷移による励起で説明することができる。($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の吸収帯も $d_e \rightarrow d_\gamma$ 帯ばかりではなく後で述べる charge transfer band をもっているから、その黄色および赤色を $d_e \rightarrow d_\gamma$ だけで説明することは正しくない)

図4に $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ならびに $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の吸収曲線を示すが、これに比較し図5に示す Prussian blue の吸収曲線は長波長側に強い吸収帯を示し、前述の成分錯体の単なる励起によってはその発色現象は説明がつかない。従来多くの鉄錯塩の吸収スペクトルの研究から $\text{Fe}(\text{II})$

G. Kortüm Z. physik. Chem. 33, 243 (1936)

図 4

Prussian Blue J. T. Park, M. J. Johnson
J. Biol. Chem. 181, 150 (1949)

図 5

図 6

では diamagnetic の状態では鉄イオンから配位子に向って電子が移行する強い charge transfer 帯がみられ、 $\text{Fe}(\text{III})$ では high spin の状態においては配位子から鉄イオン電子を移行する強い charge transfer 帯がみられることがわかつている。

Iron blue においては配位子として CN^- があり $[\text{Fe}''\text{CNFe}''']$ において光励起状態で $\text{Fe}(\text{II})$ より移行した電子は C および N の π 軌道を経て $\text{Fe}(\text{III})$ へ移行することが考えられる、図 6。

この電子移動 (charge transfer) によって成分錯体では考えられないような強い低エネルギーの励起状態が可能になり、これが Iron blue 発色の基礎をなすものと考えられる。

3. 重積効果

先に述べた電子移動 (charge transfer) は $\text{Fe}(\text{II})\text{CNFe}(\text{III})$ だけで考えたが、それだけで $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{CN}$ と $\text{CN} \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ という 2 つの charge transfer が重なり強い吸収帯を生じるはずだが固体の cubic lattice ではさらにこのような charge transfer が協同的 (cooperative) に同時に多数行なわれるため、さらに強い発色現象を現わすものと考えられる。図 7。

図 6

附 記

本論文の研究にあたり終御指導をいただいた東京工業大学稲村耕雄教授ならびに同無機化学教室の小林宏博士、鳥居泰男博士に深く感謝致します。