

無機化学

2011年4月～2011年8月

第10回 6月22日

二原子分子の構造

種々の化学結合: イオン結合など

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

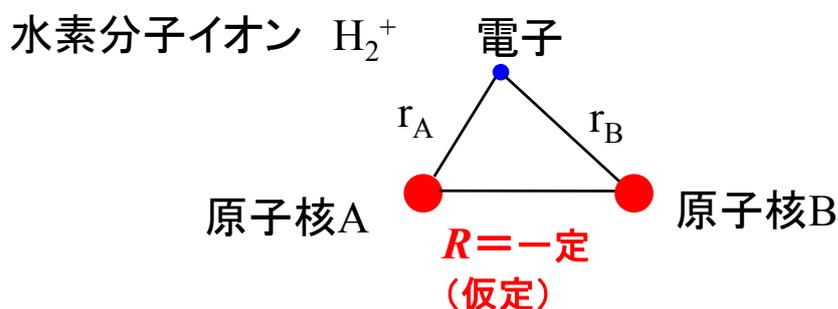
1

6月15日 ボルン・オッペンハイマー近似を簡単に説明しなさい. 379

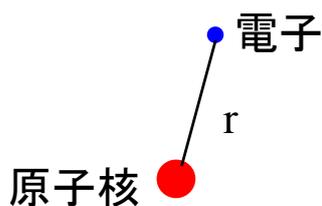
ボルン・オッペンハイマー近似とは、分子における電子の性質を調べるときは、原子核は静止しているとみなすことである。

原子核は電子よりずっと重いので、その動きは電子に比べるとゆっくりだから静止しているとみなすことができる。

原子核間距離を一定値 R であると仮定すると、例えば、水素分子イオン H_2^+ の1電子波動関数を厳密に解くことができる。



ボルン・オッペンハイマー近似

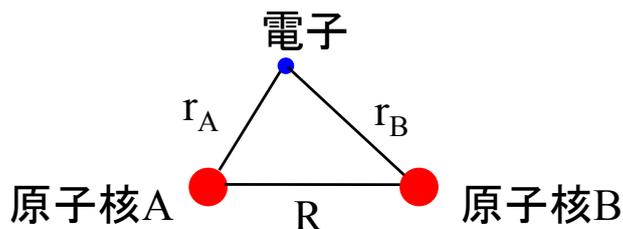


水素原子 H

{ 原子核 1
電子 1

独立変数 1

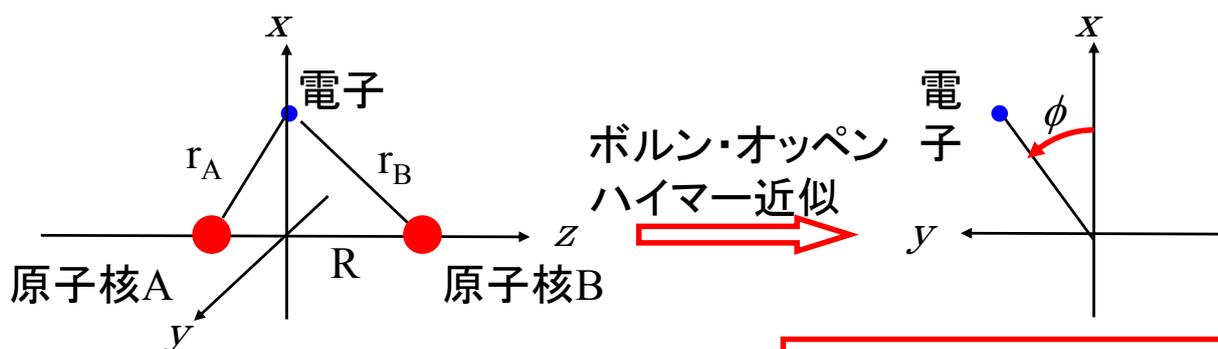
解析的に厳密に解ける

水素分子イオン H₂⁺

{ 原子核 2
電子 1

独立変数 3

解析的に厳密に解くことはできない。近似を用いて、変数の数を減らさないと解けない。



独立して自由に動く3つの粒子の運動

3体問題(多体問題)



厳密に解くことはできない

R=一定であると、
r_Aとr_Bは独立ではない。

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi = (r_A + r_B)/R \\ \eta = (r_A - r_B)/R \\ \phi \end{array} \right.$$

回転楕円体座標を用いて
厳密に解くことができる。

分子のポテンシャルエネルギー曲線

ボルン・オッペンハイマー近似を用いて、それぞれの原子核間距離におけるシュレディンガー方程式を解いてエネルギーを求めることができる。原子核間距離に対してエネルギーをプロットしたものを、分子のポテンシャルエネルギー曲線という。

電子が原子核から無限遠に離れたときのエネルギーをゼロとする。

平衡核間距離 R_e のときエネルギーが最小値をとり、最も安定な分子を作る。

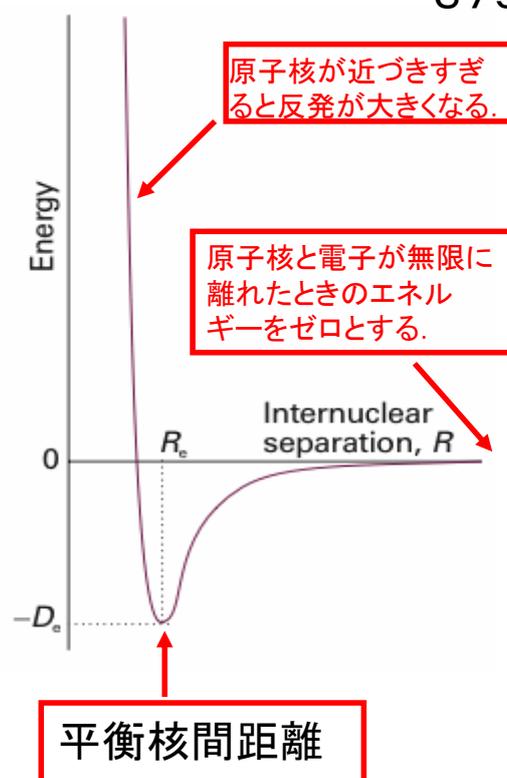


図14・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
- 3回 波動関数のボルンの解釈・不確定性原理
- 4回 並進運動：箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 **種々の化学結合：イオン結合・共有結合・水素結合など**
- 10回 分子の対称性
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

11・4 二原子分子の構造

(d)等核二原子分子の結合

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を、それぞれ n と n^* とすると、

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

を**結合次数**という。結合次数が大きいほど、結合強度が大きく、結合は短い。

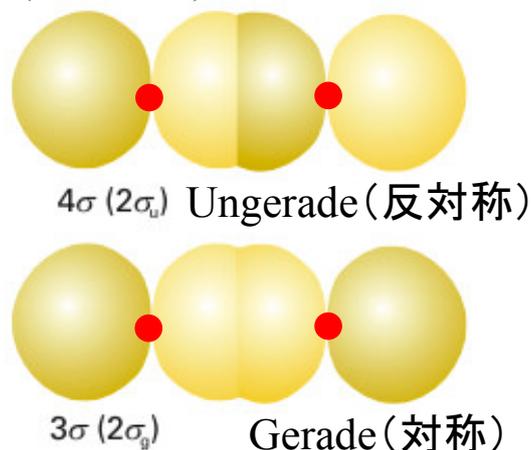
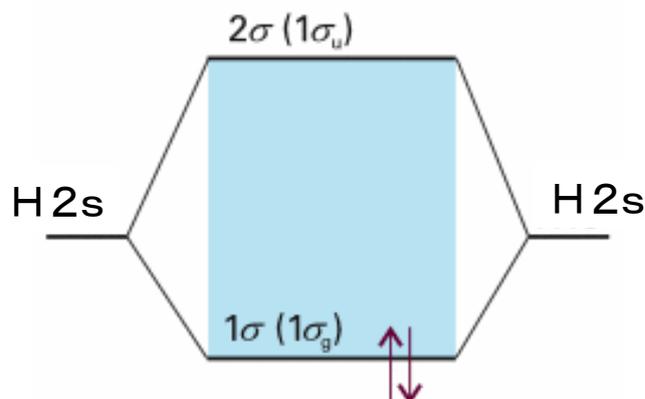
結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

○周期表第2周期の二原子分子

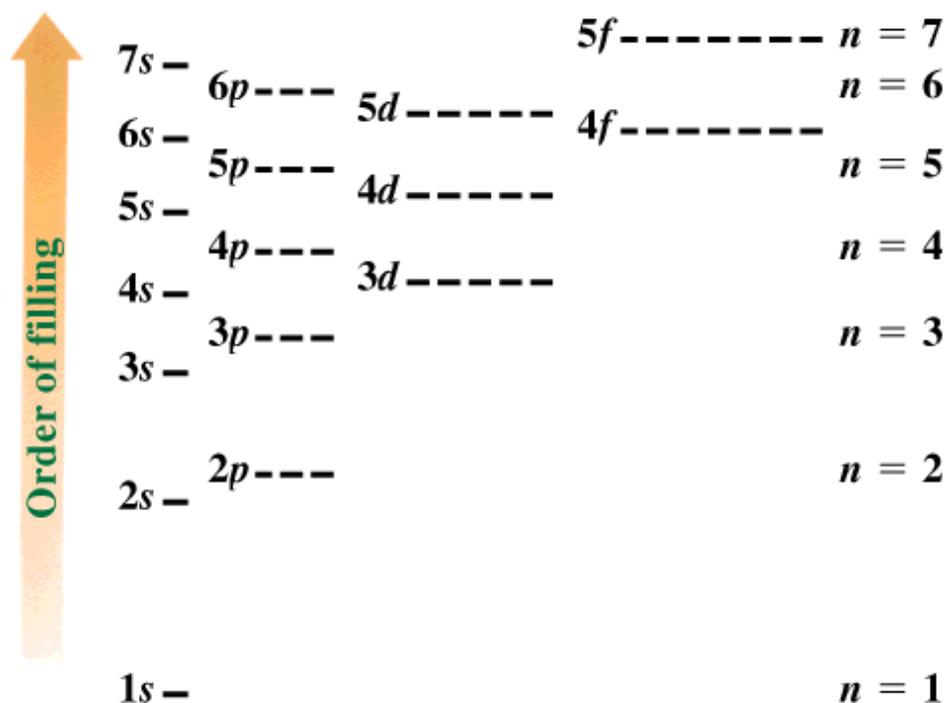
初歩的な取り扱いでは、内側の電子は無視し、原子価殻のオービタルを使って分子オービタルを作る。第2周期では、原子価殻は2sと2pである。

エネルギーの異なる2sと2p_zを別々に取り扱うことができる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi = c_{A2s} \psi_{A2s} \pm c_{B2s} \psi_{B2s} \quad (1\sigma \text{と} 2\sigma^*) \\ \psi' = c_{A2pz} \psi_{A2pz} \pm c_{B2pz} \psi_{B2pz} \quad (3\sigma \text{と} 4\sigma^*) \end{array} \right.$$



Order of subshell filling for many electron atoms



Harcourt Brace & Company items and derived items copyright ©1998 by Harcourt Brace & Company

MR08_13.PIC

9

(b) π オービタル

次に、結合軸に垂直な $2p_x$ と $2p_y$ オービタルを考える。これらは、側面どうしで重なり合って π オービタルを作る。

π オービタルは、最大の重なりが結合軸を離れたところで起こるので、 σ オービタルよりも結合性が弱くなる。

したがって、 σ オービタルの方が、エネルギーが低く、分子オービタルのエネルギー準位図は図11・31のようになると考えられる。

$$\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$$

Centre of inversion

392

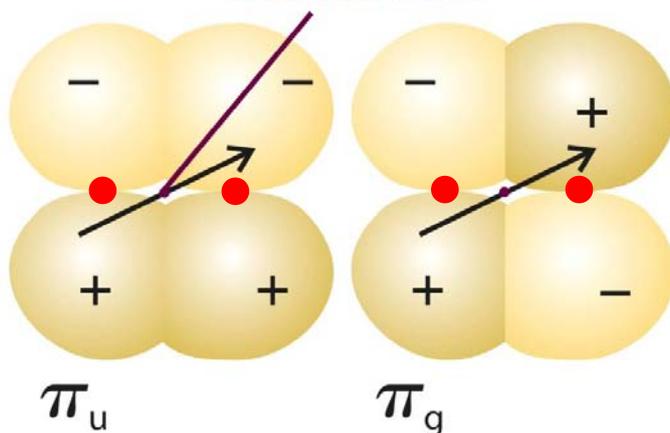


Figure 11-27
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

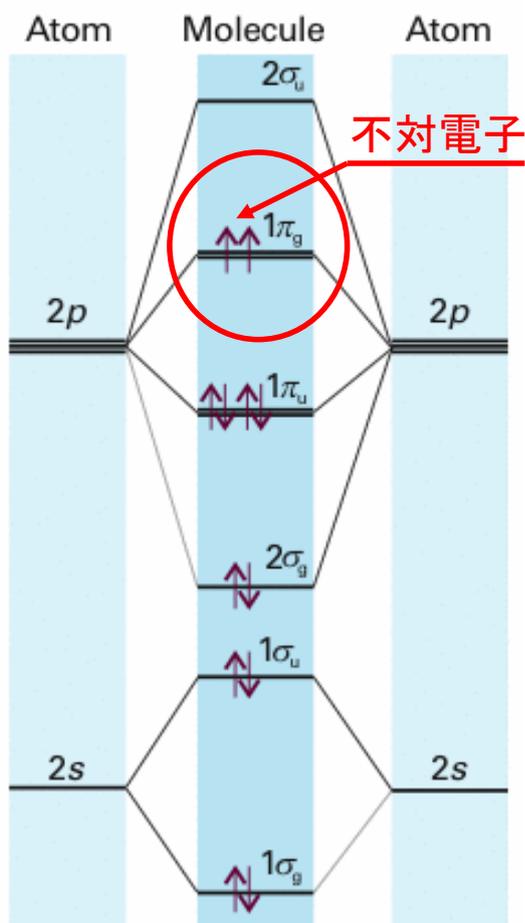


図11・31 等核二原子分子 O_2 の分子軌道エネルギー準位図

この準位図は、 O_2 と N_2 に対して当てはまる。 O_2 では不対電子になる。

$2s$ と $2p_z$ を別々に取り扱うことができるとは限らず、エネルギーがこの図のような順序であるという保証はない。

実験と詳細な計算によって、図11・32のように、この順番が第2周期の途中で入れ替ることが示される。

第2周期の N_2 までの二原子分子では、図11・33のエネルギー準位図が当てはまる。

$$\sigma_g < \pi_u < \pi_g < \sigma_u$$

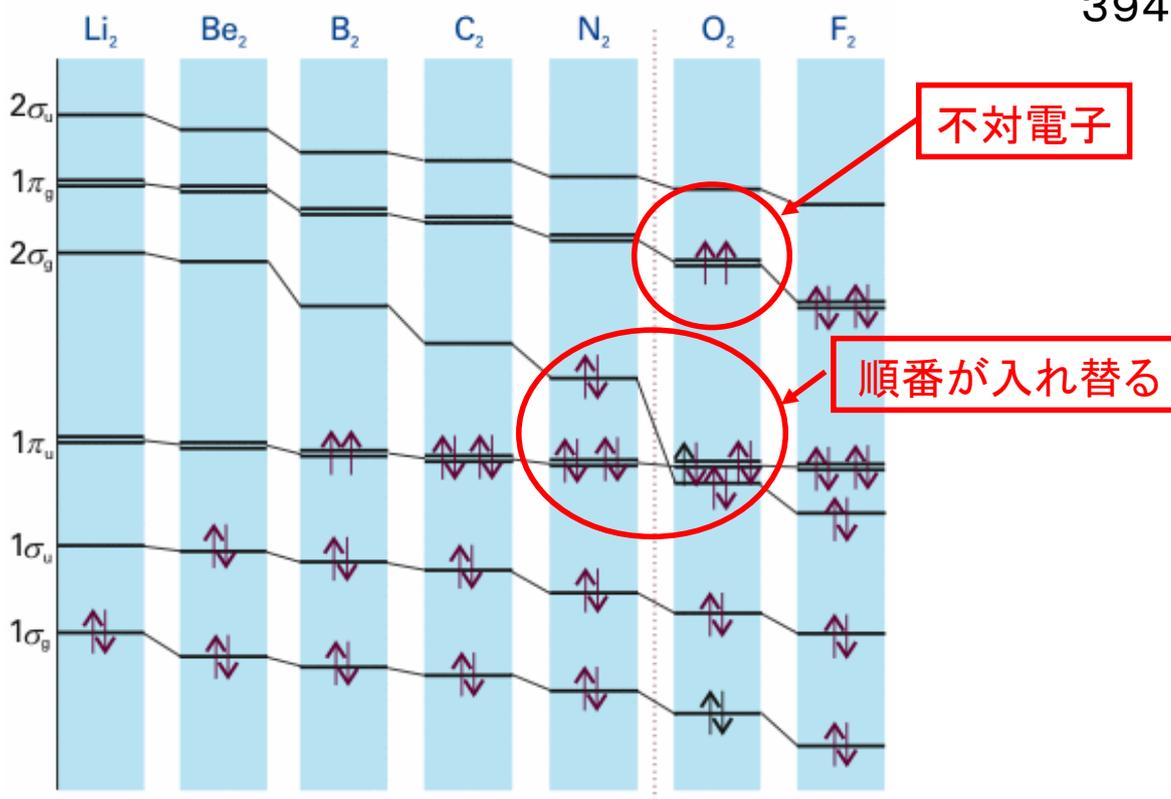


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子の軌道エネルギーの変化

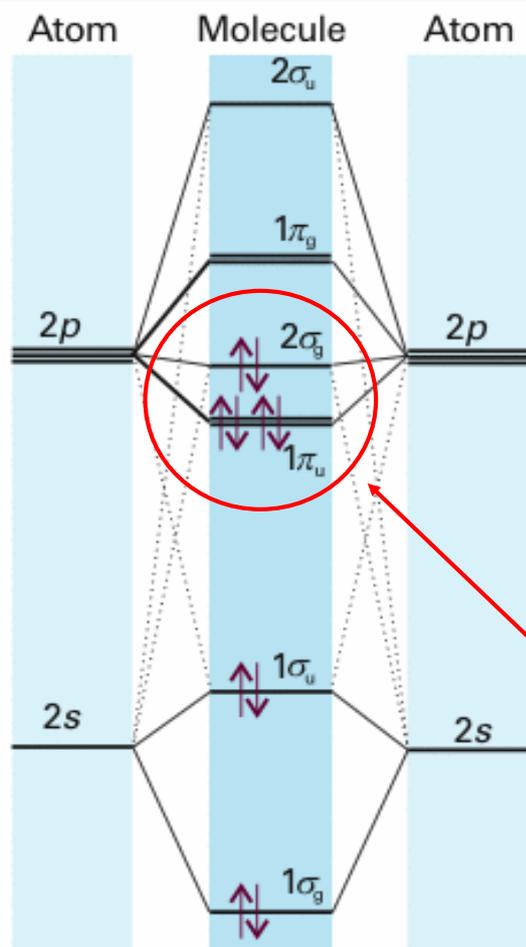


図11・33 第2周期のN₂までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図 電子配置はN₂の場合を示してある。

基底状態の電子配置は



である。

$n=8$, $n^*=2$ であるから、

結合次数 $b=(8-2)/2=3$

であり、三重結合となる。

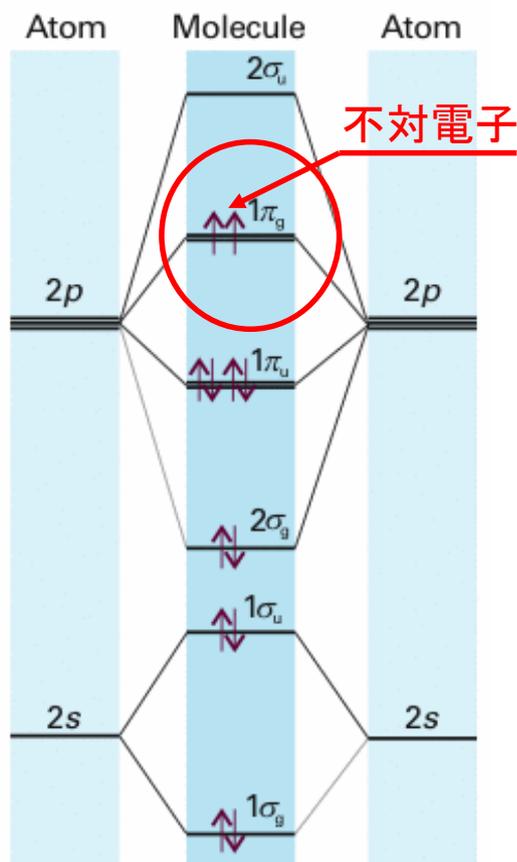


図11・31 等核二原子分子O₂の分子オービタルエネルギー準位図

基底状態の電子配置は



である。 $n=8$, $n^*=4$ であるから、

結合次数 $b=(8-4)/2=2$

であり、二重結合となる。

電子は異なるオービタルにあるので、スピンは平行であり、不対電子を2つ持ち、**O₂分子は常磁性である**。そのため、正味のスピン角運動量は $S=1$ であり、 $2S+1=3$ 、すなわち、三重項状態にある。

分子	電子配置	結合次数 b	結合解離エンタルピー ΔH° /kJmol ⁻¹ (†)
N ₂	1σ _g ² 1σ _u ^{*2} 1π _u ⁴ 2σ _g ²	3	945
O ₂	1σ _g ² 1σ _u ^{*2} 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ^{*2}	2	497
F ₂	1σ _g ² 1σ _u ^{*2} 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ^{*4}	1	155
Ne ₂	1σ _g ² 1σ _u ^{*2} 2σ _g ² 1π _u ⁴ 1π _g ^{*4} 2σ _u ^{*2}	0	-

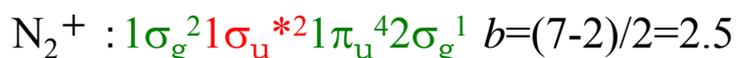
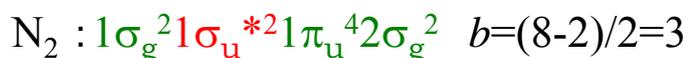
仮想的なネオン分子の結合次数はゼロであり, 実際には分子を作らず, 単原子分子として存在することと一致する.

†: 表11.3a (p A53)

例題 11・2 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる

N₂⁺とN₂では, どちらが解離エネルギーが大きいか.

[解答] 電子配置と結合次数 b は以下のとおりである.



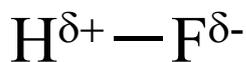
カチオンでは結合オービタルの電子が1つ取り去られる. したがって, カチオンの方が結合次数が小さいので, 解離エネルギーも小さいと予想される.

実際の解離エネルギーは, N₂で945kJmol⁻¹, N₂⁺では842kJmol⁻¹であり, N₂の方が解離エネルギーが大きい.

11・5 異核二原子分子

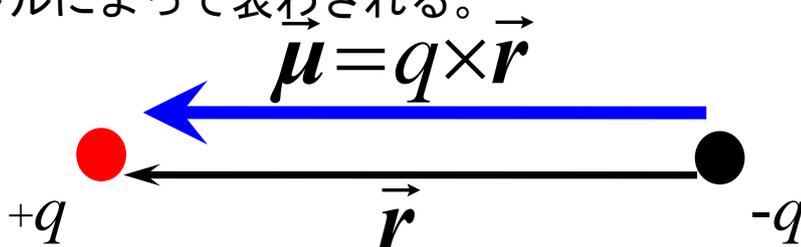
異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。

例: HF



電気双極子モーメント

等しい大きさの正および負の電荷 $\pm q$ が距離 r だけ離れているものを電気双極子という。双極子モーメント μ は、 qr の大きさと、負の電荷から正の電荷へ向かう方向を持ったベクトルによって表わされる。



(a) 極性結合

二原子分子 AB の分子オービタル ψ は

$$\psi = c_A A + c_B B$$

結合の種類	結合における	
	Aの割合	Bの割合
純粋な共有結合 A_2	0.5	0.5
(等核二原子分子 $A=B$)		
純粋なイオン結合 A^+B^-	0	1
極性結合 $A^{\delta+}B^{\delta-}$	$ c_A ^2$	$ c_B ^2$

極性結合では、

イオン化エネルギーが小さい方が、反結合オービタルに、

イオン化エネルギーが大きい方が、結合オービタルに、

寄与が大きい。

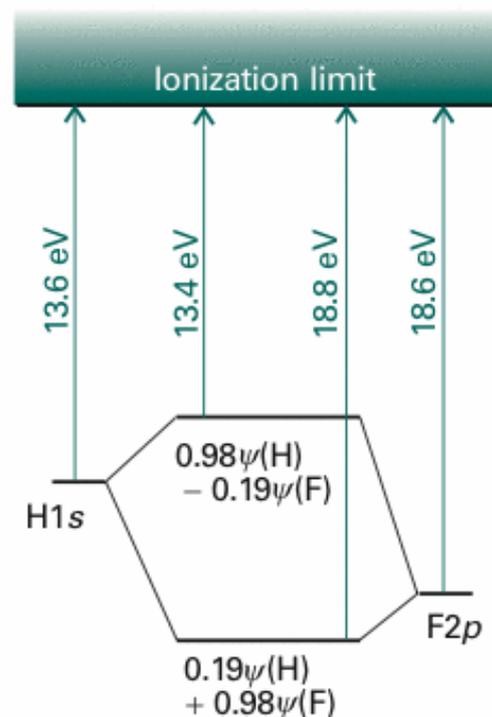
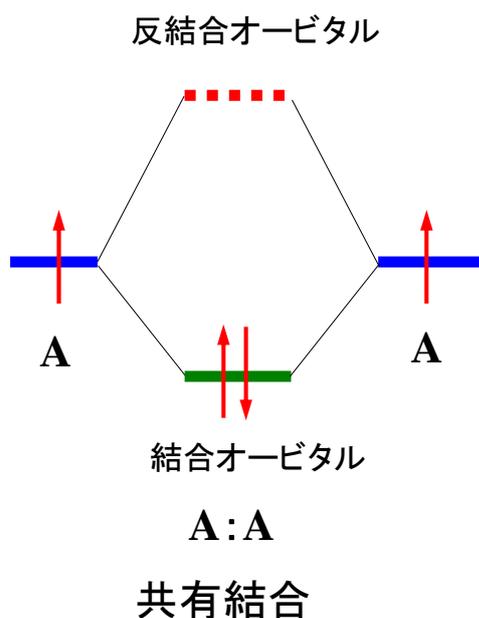


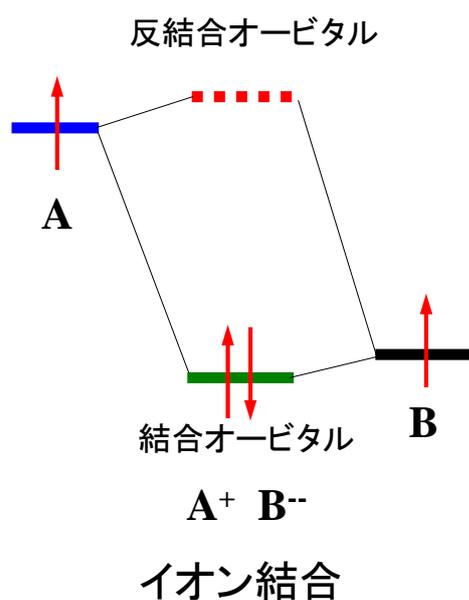
図11・36 H原子とF原子の原子オービタルエネルギー準位と、この二つからできる分子オービタルのエネルギー準位.

等核二原子分子



同じ元素同士の結合の場合が最も結合効果が大きく共有結合となる

異核二原子分子



異なる元素同士の結合の場合、軌道エネルギーが大きく違うので電荷移動が生じ、イオン結合となる

(b) 電気陰性度

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \left\{ D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B}) \right\}^{1/2}$$

ここで, D は結合解離エネルギーである.

(2) マリケンの電気陰性度

$$\chi_M = \frac{1}{2} (I + E_{ca})$$

ここで,

 I は元素のイオン化エネルギー, E_{ca} は元素の電子親和力,

である. ポーリングの電気陰性度とマリケンの電気陰性度との関係

$$\chi_P \cong 1.35 \chi_M^{1/2} - 1.37$$

元素名	χ_P
H	2.2
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

表11・4 ポーリングの電気陰性度

元素	H	C	N	O	F	Cl	Cs
χ_P	2.2	2.6	3.0	3.4	4.0	3.2	0.79

ハロゲン化合物の双極子モーメント

	HF	HCl	HBr	HI
μ/D	1.826	1.109	0.828	0.448

$1D = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

HFとHClを比べると:

HFは電気陰性度の差が大きく, 分極が大きい. イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい.

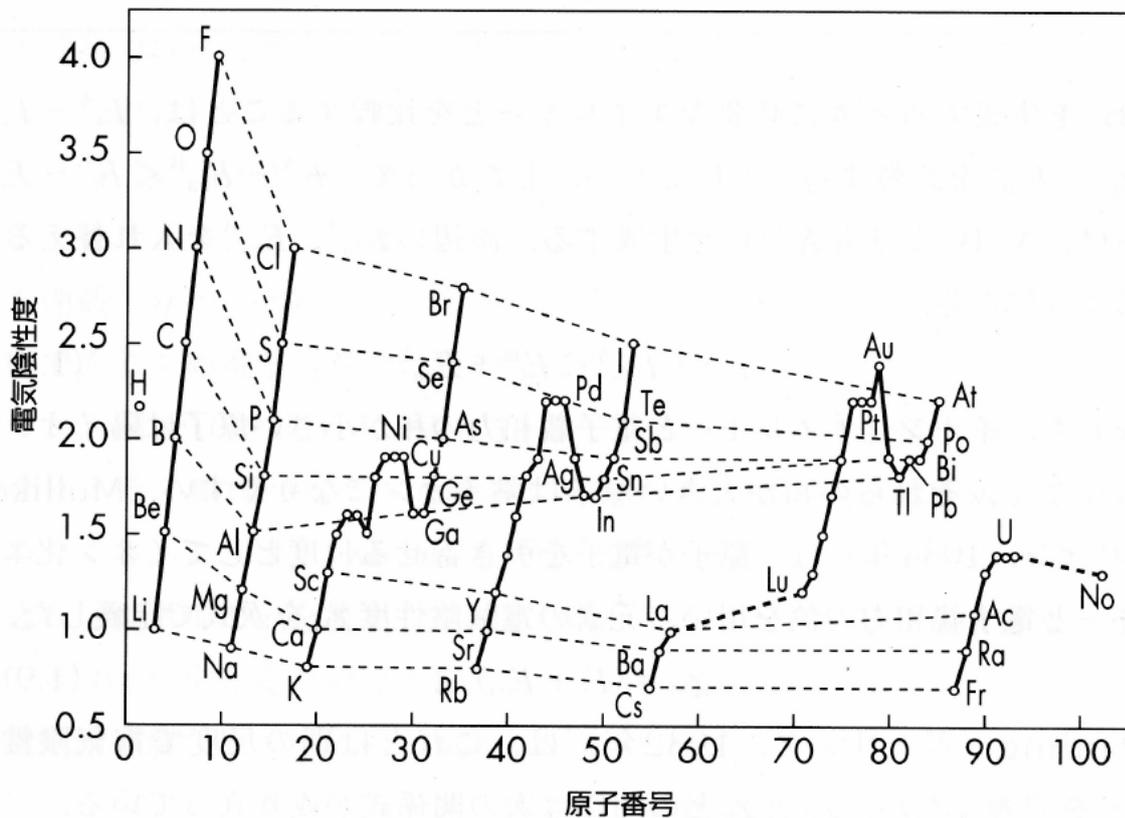
HClは電気陰性度の差が小さく, 分極が小さい. 共有結合性であるために双極子モーメントが小さい.

Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

H	大						He
2.20	→						
3.06							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	<i>1.57</i>	<i>2.04</i>	<i>2.55</i>	<i>3.04</i>	<i>3.44</i>	<i>3.98</i>	4.60
1.28	<i>1.99</i>	<i>1.83</i>	<i>2.67</i>	<i>3.08</i>	<i>3.22</i>	<i>4.43</i>	4.60
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	<i>1.31</i>	<i>1.61</i>	<i>1.90</i>	<i>2.19</i>	<i>2.58</i>	<i>3.16</i>	3.36
1.21	<i>1.63</i>	<i>1.37</i>	<i>2.03</i>	<i>2.39</i>	<i>2.65</i>	<i>3.54</i>	3.36
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	<i>1.00</i>	<i>1.81</i>	<i>2.01</i>	<i>2.18</i>	<i>2.55</i>	<i>2.96</i>	3.0
1.03	<i>1.30</i>	<i>1.34</i>	<i>1.95</i>	<i>2.26</i>	<i>2.51</i>	<i>3.24</i>	2.98
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	<i>0.95</i>	<i>1.78</i>	<i>1.96</i>	<i>2.05</i>	<i>2.10</i>	<i>2.66</i>	2.6
0.99	<i>1.21</i>	<i>1.30</i>	<i>1.83</i>	<i>2.06</i>	<i>2.34</i>	<i>2.88</i>	2.59
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
0.79	<i>0.89</i>	<i>2.04</i>	<i>2.33</i>	<i>2.02</i>			

大

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.



電気陰性度の周期性.

その他の化学結合

- (1) イオン結合
- (2) 配位結合
- (3) 金属結合
- (4) 水素結合

(1) イオン結合

原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。イオン結晶の結晶格子において、**1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。**

○イオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギーは 496kJmol^{-1} と小さい。一方、Clの電子親和力は 348kJmol^{-1} と大きい。したがって、Naは Na^+ に、Clは Cl^- になりやすい傾向をもち、両者がクーロン引力で結合を作ってNaClとなる。

周期表の左側の元素はプラスイオンになる傾向がある。例えば, Na^+ 。

周期表]

典型非金属 典型金属 遷移金属

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
1	1 H 1.01																		2 He 4.00				
2	3 Li 6.94	4 Be 9.01																5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 23.00	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95					
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.89	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80					
5	37 Rb 85.48	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [99]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29					
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57~71 * **	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os [190]	77 Ir [192]	78 Pt [195]	79 Au [197]	80 Hg [200]	81 Tl [203]	82 Pb [207]	83 Bi [209]	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]					
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89~103 **	104 Unq [261]	105 Unp [262]	106 Unh [263]	107 Uns [262]	108 Uuo [264]	109 Uuh [265]	110 Uuq [266]	111 Uub [267]	112 Uut [268]	113 Uuq [269]	114 Uub [268]	115 Uut [269]	116 Uuq [269]	117 Uub [269]	118 Uuo [269]					
*	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97								
**	89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [239]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [252]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [256]	102 No [259]	103 Lr [260]								

中央にある炭素はイオンにならない。

周期表の右側の元素はマイナスイオンになる傾向がある。例えば, Cl^- 。

両端の元素同士はイオン性化合物
 Na^+Cl^-

Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

H	大							He
2.20	→							
3.06	→							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	↑ 大
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
1.28	1.99	1.83	2.67	3.08	3.22	4.43	4.60	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16		
1.21	1.63	1.37	2.03	2.39	2.65	3.54	3.36	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.0	
1.03	1.30	1.34	1.95	2.26	2.51	3.24	2.98	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.6	
0.99	1.21	1.30	1.83	2.06	2.34	2.88	2.59	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi				
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02				

Data: Pauling values: A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17**, 215 (1961); L.C. Allen and J.E. Huheey, *ibid.*, **42**, 1523 (1980). Mulliken values: L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 9003 (1989). The Mulliken values have been scaled to the range of the Pauling values.

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる.

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1パーセント	1.8	55パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

ライナス・ポーリング
化学結合論入門
小泉正夫訳
共立出版(1968)

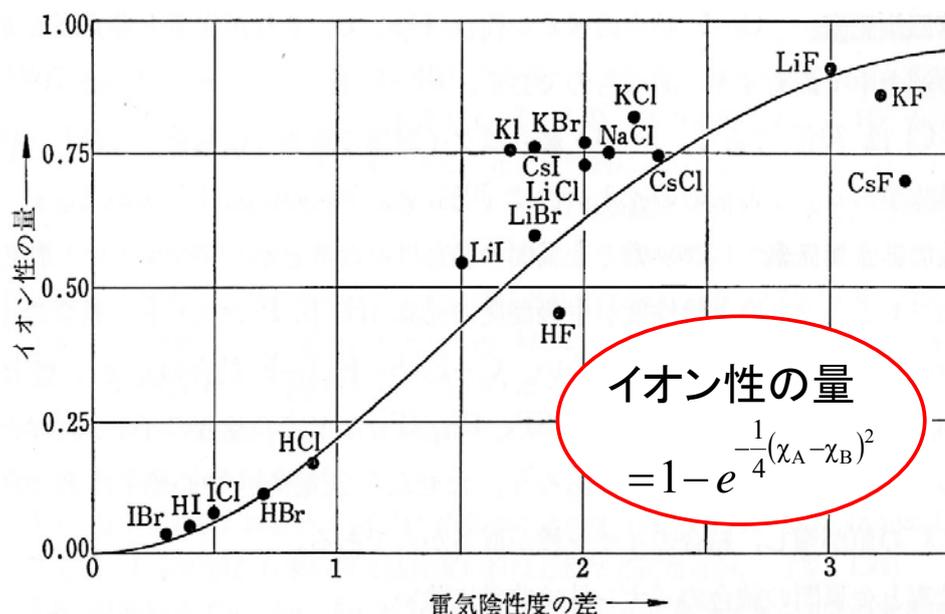
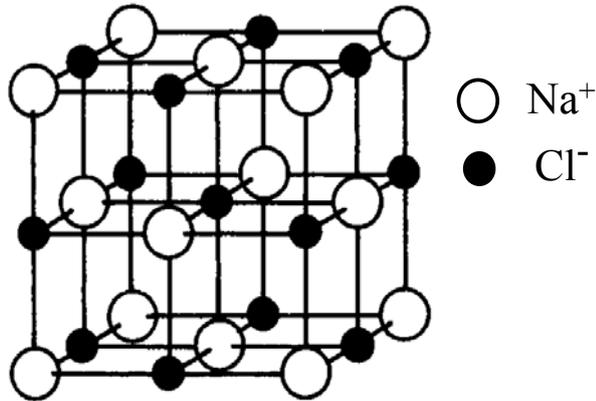


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。
点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個の結合に対して書いてある。

2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。フッ素と金属,あるいはH, B, Pなど χ が2近くの元素との結合の性質は大部分イオン性である。

クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

Na^+ と Cl^- は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。



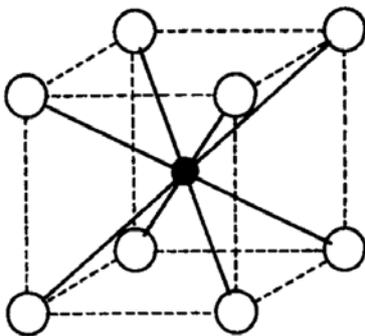
NaCl という分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。 NaCl は分子式ではなく、組成式という。

NaCl : 塩化ナトリウム型

Na と Cl はそれぞれ面心立方格子を形成する。

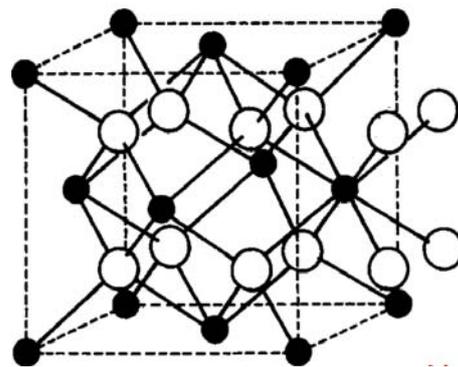
31

その他の主なイオン結晶とその結晶格子

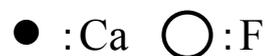


CsCl : 塩化セシウム型

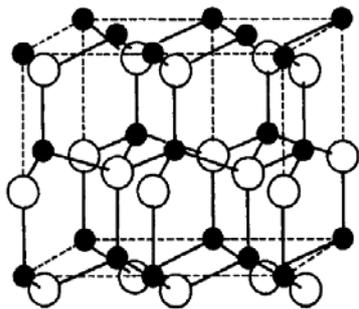
Cs と Cl はそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。



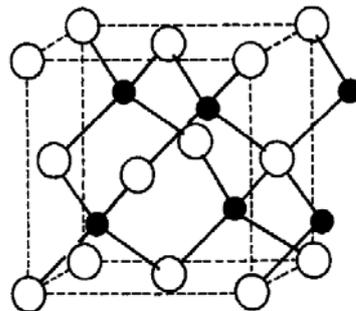
ホタル石(CaF_2)型 Ca: 8配位



32

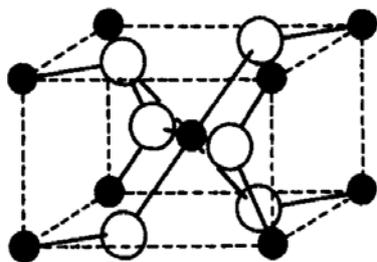


ウルツ砒(六方晶系ZnS)型
4配位



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型
4配位

ZnとSをすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。



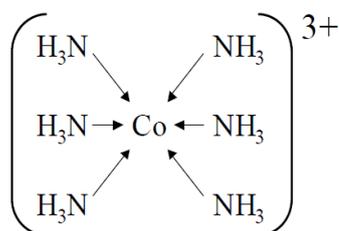
ルチル(TiO₂)型 4配位

(2) 配位結合

配位結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有結合では、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し、配位結合は、電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる。

例: 塩化アンモニウム NH_4^+ ($\text{H}^+ \leftarrow \text{:NH}_3$)

金属錯イオン

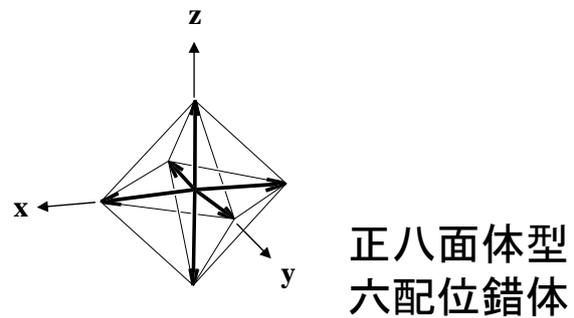
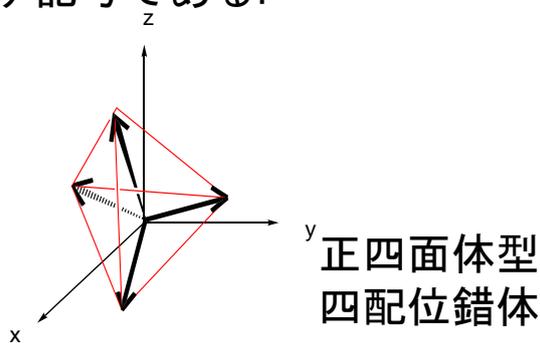


ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

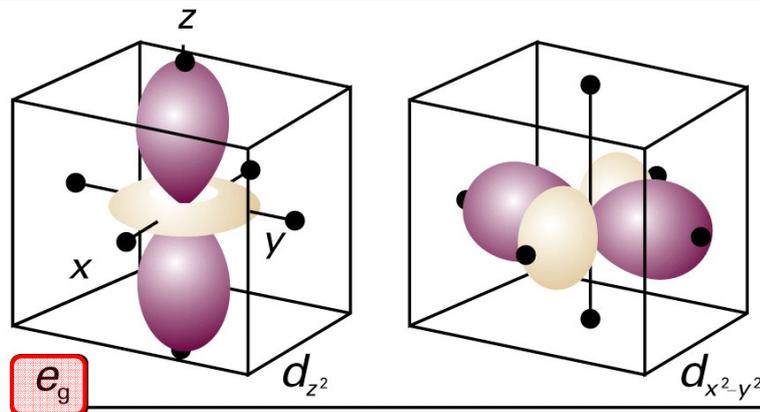
遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう。

中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける。そのためにdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けて E_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)および T_{2g} (d_{zx} , d_{yz} , d_{xy})の2つに分裂する。ここで、 E_g および T_{2g} はオービタルの対称性を表わす記号である。



35



座標軸方向にローブが伸びている

座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

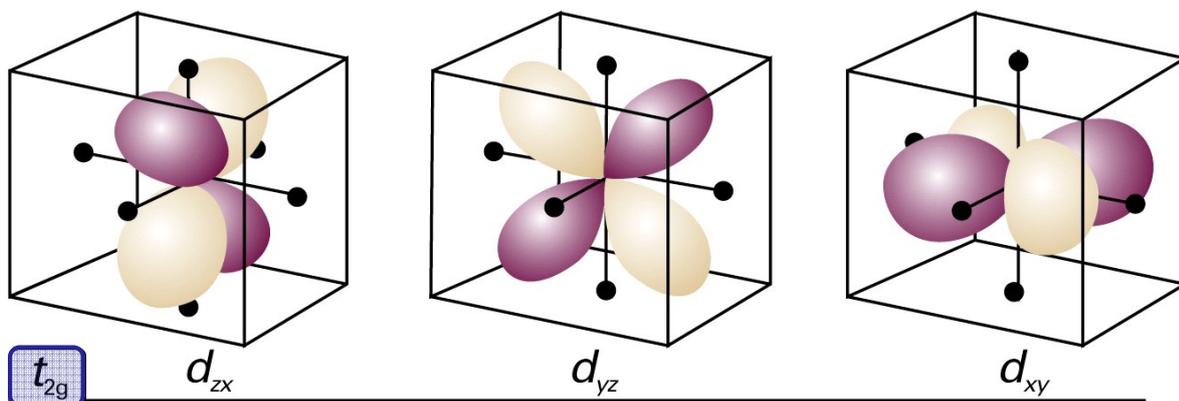
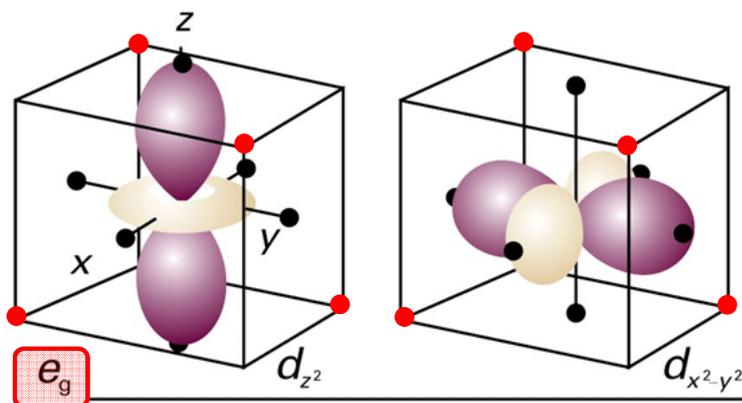


図10・16 dオービタルの境界面

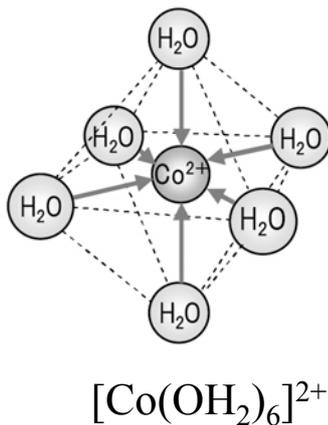
36



座標軸方向にローブが伸びている

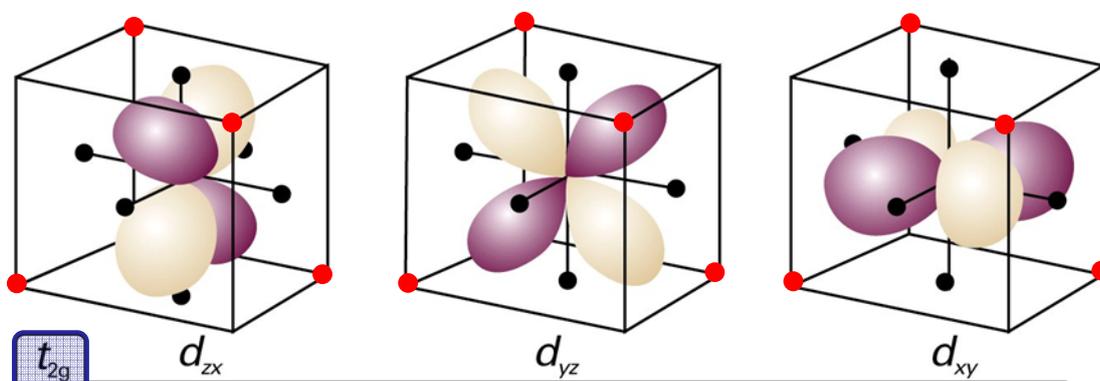
配位子が座標軸(●)方向から金属に近づく
とローブに近いので、
静電反発が生じる

八面体型六配位の場合、配位子はx, y, z軸(●)方向から金属イオンに近づく。この軸上にローブを持っているのは d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のみ。この2つの軌道は配位子との静電反発でエネルギー状態が高くなる。



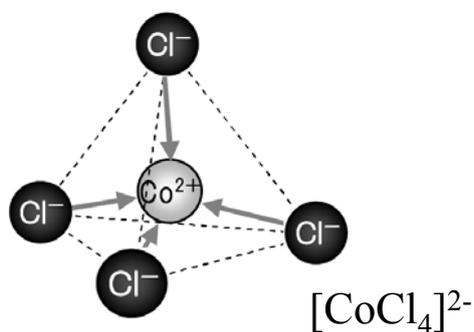
四面体型四配位の場合、配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい。

37



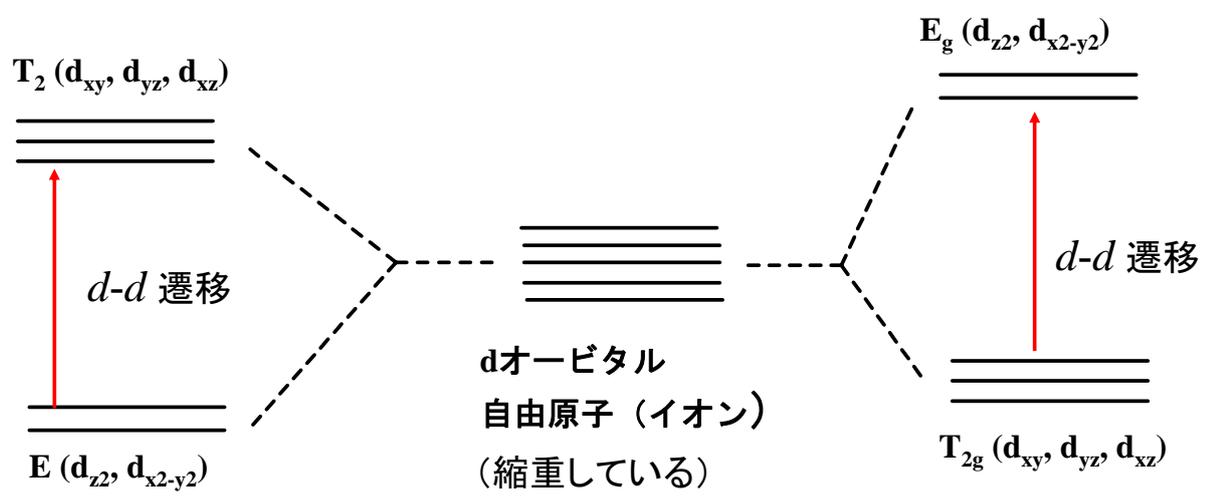
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている

配位子が、正四面体頂点(赤丸)の方向から金属イオンに近づく
とローブに近いので静電反発が生じる



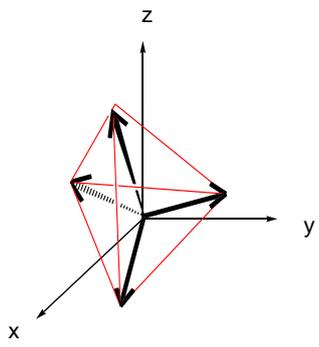
正四面体型四配位の場合、配位子はx, y, z軸方向ではなく正四面体の頂点方向(●)から近づくので、 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる。

38

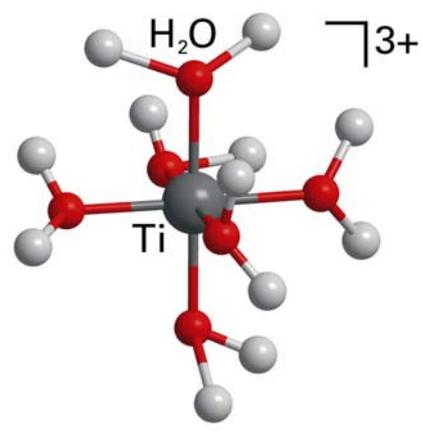
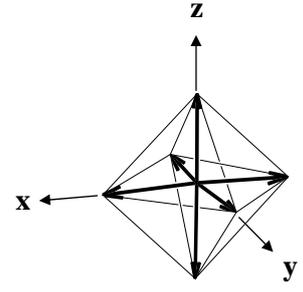


正四面体型四配位

正八面体型六配位



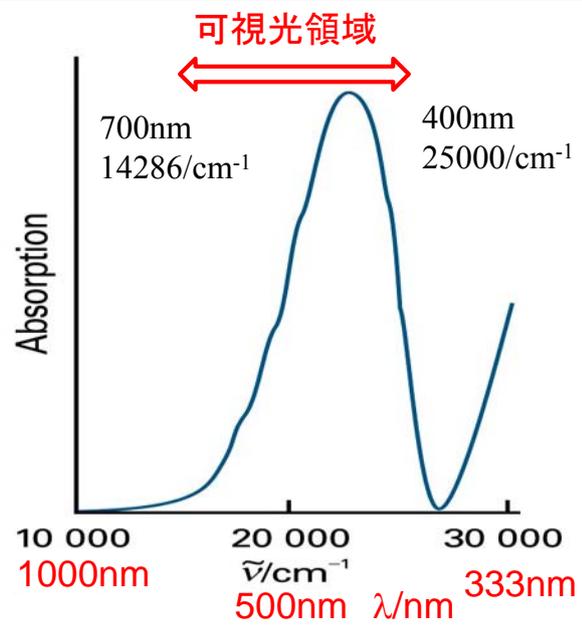
d-d 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。



1 [Ti(OH₂)₆]³⁺
 正八面体型六配位の遷移金属錯体の例



Ti³⁺の基底電子配置は3d¹なのでT_{2g}に電子が1つ入っている。この電子が*d-d*遷移を起こす。



500nm付近の緑色の光を吸収するので赤色に見える

図14・13 [Ti(OH₂)₆]³⁺の水溶液の電子吸収スペクトル

配位数と配位子

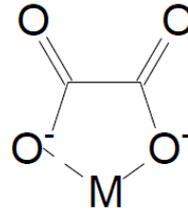
イオン結晶の結晶格子において，1個の原子に隣接する原子の数を配位数という．例えば，NaCl型結晶の場合配位数は6である．配位化合物の場合も，中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という．塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子，シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という．

単座配位子の例

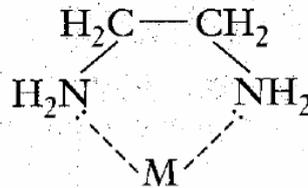
:Cl^- 塩化物イオン
 :CN^- シアノアニオン
 :NH_3 アンモニア
 $\text{H}_2\text{O}:$ 水

: 非共有電子対

2座配位子の例

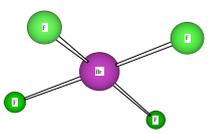
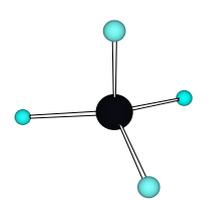
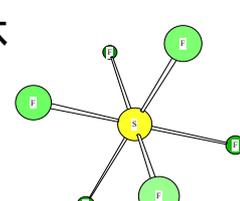


シュウ酸アニオン

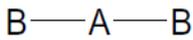


エチレンジアミン

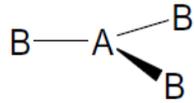
代表的な遷移金属錯体とその形

配位数	錯体の形	例
2	直線 	$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$
4	正方平面 	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	正四面体 	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
6	正八面体 	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

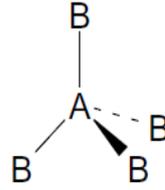
VSEPR理論



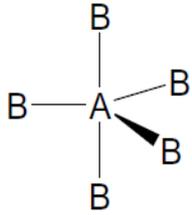
2 直線



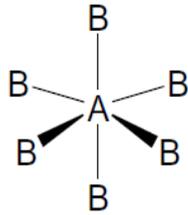
3 平面三角形



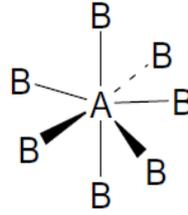
4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

(1)分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる.

(2)電子対間の反発は

$lp-lp > lp-bp > bp-bp$

の順に強い.

(3)電子対間の反発はその角度が 90° より十分大きいときには無視できる.

lp; lone pair 非共有電子対

bp; bonded pair 結合電子対

VSEPR則 (valence shell electron-pair repulsion; 原子価殻電子対反発則)

種々の混成軌道の組合せを含む化合物

混成軌道	軌道の方向性	化合物の例
sp	直線	C_2H_2
sp^2	三角形	$BCl_3, C_2H_4, CO_3^{2-}, NO_3^-$
dsp^2	平面正方形	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
sp^3	正四面体	$CH_4, NH_4^+, SiCl_4, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, Ni(CO)_4$
sp^3d	三方両錐	$PCl_5, AsCl_5$
d^2sp^3	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
sp^3d^2	正八面体	$SiF_6^{2-}, SF_6, [FeF_6]^{3-}$

VSEPR理論



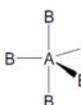
2 直線



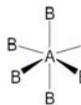
3 平面三角形



4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

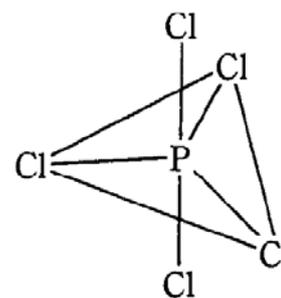
Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal planar	sp^2, p^2d
	Unsymmetrical planar	spd
	Trigonal pyramidal	pd^2
4	Tetrahedral	sp^3, sd^3
	Irregular tetrahedral	spd^2, p^3d, dp^3
	Square planar	p^2d^2, sp^2d
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d, spd^2
	Tetragonal pyramidal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal planar	p^2d^3
6	Octahedral	sp^3d^2
	Trigonal prismatic	spd^4, pd^5
	Trigonal antiprismatic	p^3d^2

* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

Table 11-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

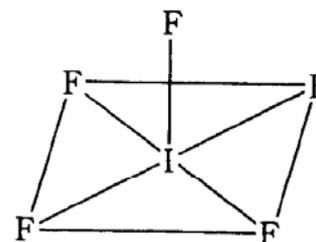
dsp^3 混成: d_{z^2} 軌道と s, p_x, p_y, p_z 軌道の混成

$[PCl_5]$ 三方両錐型

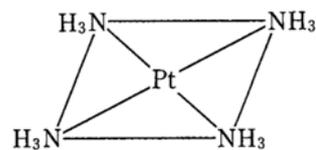


dsp^3 混成: $d_{x^2-y^2}$ 軌道と s, p_x, p_y, p_z 軌道の混成

$[IF_5]$ 正方錐型

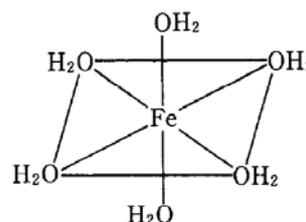
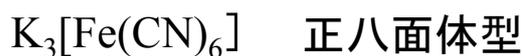


dsp^2 混成: $d_{x^2-y^2}$ 軌道とs, p_x , p_y 軌道の混成



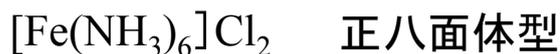
d^2sp^3 混成: $(n-1) d_z^2$, $(n-1) d_{x^2-y^2}$, ns, np^3 軌道の混成

d軌道は1つ下の殻に由来する(内部軌道錯体)



d^2sp^3 混成: ns, np^3 , nd_z^2 , $nd_{x^2-y^2}$ 軌道の混成

d軌道はs, p軌道と同じ殻に由来する(外部軌道錯体)



内部および外部軌道錯体

元素	不対電子数	d^2sp^3 混成* ¹	不対電子数	sp^3d^2 混成* ²
Cr(II)	2	$[Cr(dipy)_3]Br_2$ * ³	4	$K_4[CrCl_6]$
Fe(III)	1	$K_3[Fe(CN)_6]$	5	$Fe(acac)_3$ * ⁴
Fe(II)	0	$[Fe(dipy)_3](ClO_4)_2$	4	$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$

*¹ 内部軌道 ($3d^24s4p^3$).

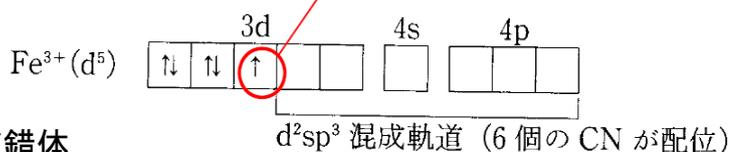
*² 外部軌道 ($4s4p^34d^2$).

*³ dipy : 2, 2'-dipyridyl.

*⁴ acac : acetylacetonone.

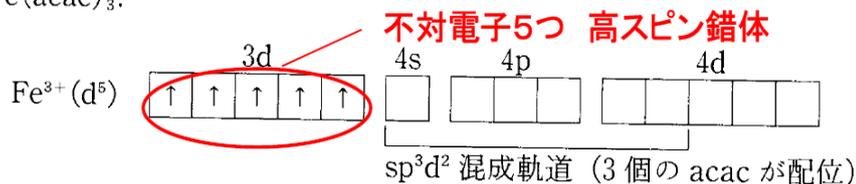
内部軌道錯体

(a) $K_3Fe(CN)_6$:



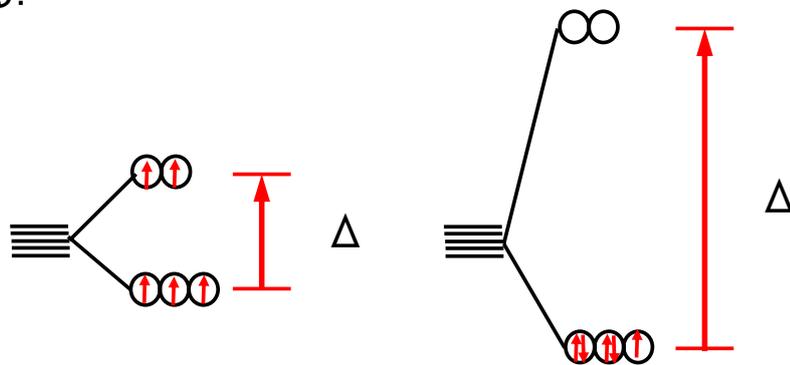
外部軌道錯体

(b) $Fe(acac)_3$:



高スピン錯体と低スピン錯体

配位子の種類によって、配位子場分裂 Δ の大きさが異なり、電子配置によって中心金属の未対電子の数(スピン状態)が違ってくる。



高スピンの d^5 配置
[Fe(acac)₃]

低スピンの d^5 配置
K₃[Fe(CN)₆]

弱い配位子

強い配位子

Cl⁻ < F⁻ < OH⁻ < H₂O < NH₃ < エチレンジアミン < NO₂⁻ < CN⁻

49

6月23日, 学生番号, 氏名

(1) 原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を適用して金属錯体の構造を推定できる。

① VSEPR則を簡単に説明せよ。

② VSEPR則から推測される次の構造(名称(配位数))を図示せよ。(a)直線(2), (b)平面三角形(3), (c)正四面体(4),

(d)三方両錐(5), (e)正八面体(6), (f)五方両錐(7)

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。

50