# 無機化学 2013年4月~2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

11章 分子構造

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻教授 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

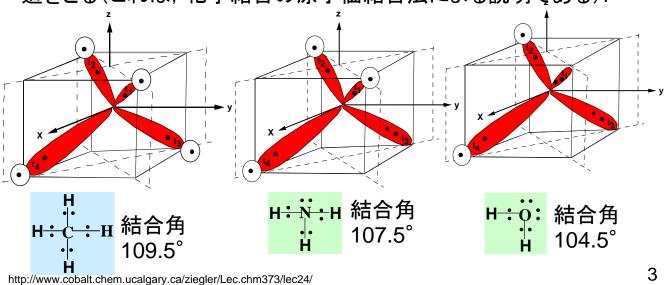
,

#### 種々の化学結合

- (1)共有結合 電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって形成される結合. 例: 水素分子 H:H
- (2)イオン結合 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. 例:塩化ナトリウム Na + Cl-
- (3)配位結合 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結合. 例:アンモニウムイオン  $NH_4^+$  (  $H^+ \leftarrow : NH_3$ )
- (4)金属結合 共有結合の特殊な形であり、違いは無数の原子が結合していることと、結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく自由に動ける(自由電子)という点である.
- (5)水素結合 電気陰性度の高い2個の原子が水素原子を介して結びつく化学結合. 例:水  $H-O-H^{\delta+\cdots \delta-}:OH_2$

#### (1)共有結合

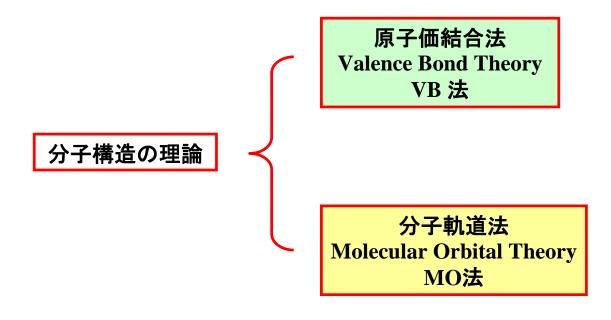
電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって、2つの原子の間に形成される結合。2つの電子は、それぞれの原子に属している(つまり、共有している)と考える。共有結合には方向性があり、メタンが正四面体構造をとったり、アンモニアが三角錐型の構造をとる(これは、化学結合の原子価結合法による説明である)。



378

# 11章 分子構造

化学結合の理論には、原子価結合法と分子軌道法の2つの 考え方がある。



# (1)原子価結合法(Valence Bond Theory, VB 法)

ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)



スレーターやポーリングによる多電子系への拡張

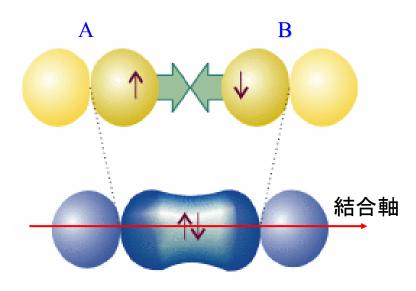
VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相 互作用をおよぼしていると考える。 <u>それぞれの原子に局在した</u> 波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。

スピン対形成, σ結合とπ結合, 混成などの用語が導入された.

381

結合している原子核どうしを結ぶ軸の回りに円筒形の対称性を 持つ分子オービタルを  $\sigma$  オービタルという. これは, 結合軸回りの 角運動量がゼロであることを表わしている.

図11・3 同一線上にある 2つのpオービタルの電子 の間のオービタルの重な りとスピン対形成によって,  $\sigma$ 結合が形成される.



一方, エチレンやベンゼンのような $\pi$  共役系分子の $\pi$ 分子オービ タルは, 結合軸回りの角運動量が1であることを意味しており, 原子オービタルを軌道角運動量で区別してs, p, d, . . . と 呼ぶのと 対応している(分子オービタルの場合はギリシャ文字 $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ . . . で表わす).

図11・4 結合軸に垂直な軸を 持つpオービタルにある電子の 間のオービタルの重なりとスピン 対形成によってπ結合ができる.

pオービタル軸
Nodal 節面
plane
結合軸
Internuclear axis

381 VB法の特徴は、電子がスピン対を形成することと、それによって、核間領域に電子密度の蓄積が起こることである。

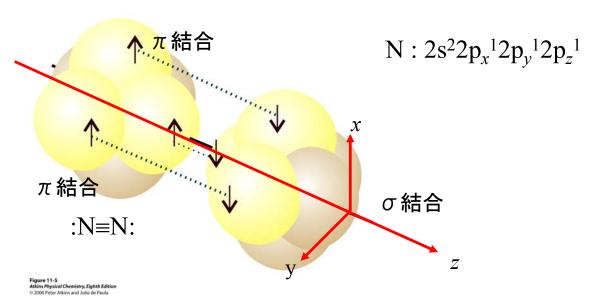
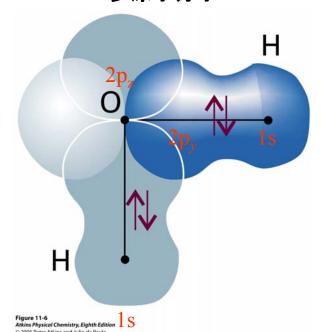


図11・5 窒素分子における結合の構造.  $\sigma$ 結合1個と $\pi$ 結合2個がある. 総合的な電子密度は, 結合軸の回りに円筒対称を持っている. 同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって,  $\sigma$ 結合が形成される.

#### 11-2 多原子分子



O:  $2s^22p_x^22p_v^12p_z^1$ 

 $H:1s^1$ 

VB法によると、水分子は直角に折れ曲がっていることになる.

しかし, 実際の結合角は105° である.

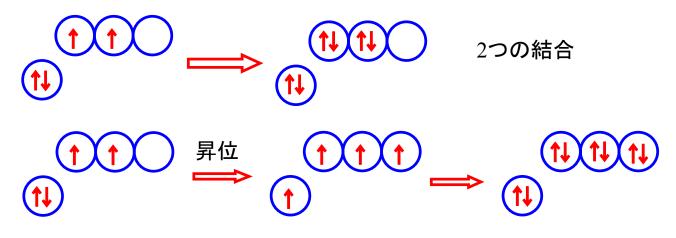
図11・6 原子価結合法によるH2O分子の結合の様子を表したもの. おのおのの $\sigma$ 結合は、H1sオービタルとO2pオービタルの1個が重なることによってできる.

EX

# (a)昇位

例: 炭素原子  $C: 2s^22p_x^{-1}2p_y^{-1}$ 

VB法では、炭素原子は2つの結合を作るはずであるが、実際は4つの結合を作る。これは、2s電子の1つが $2p_z$ へ昇位したと考えれば、 $2s^12p_x^12p_y^12p_z^1$ となって、4つの結合を説明できる。



4つの結合

# (b)混成

(a)の説明では、3つのC2p-H1s結合と1つのC2s-H1s結合 ができることになる. しかし, 実 際には4つのC-H結合は等価で ある. そこで、1つのC2sオービ タルと3つのC2pオービタルから 4つの等価なsp3混成オービタ ルが作られると考える. そして, これらのオービタルは正四面体 の頂点方向を向いている.

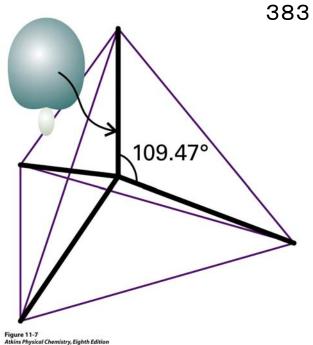
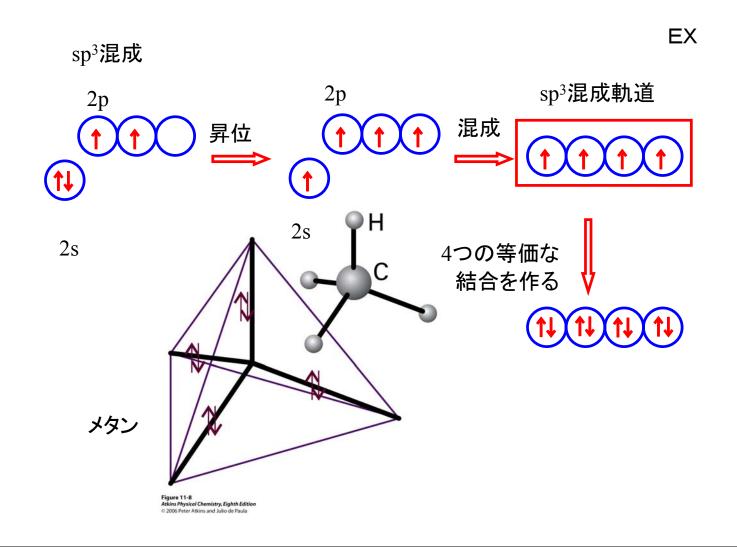
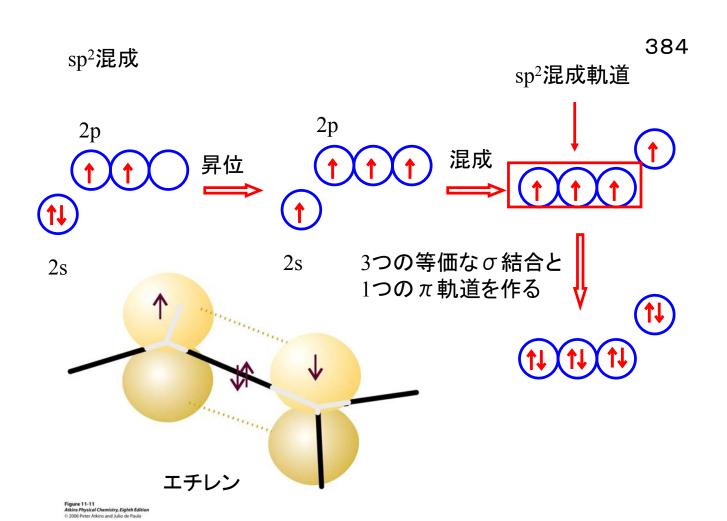
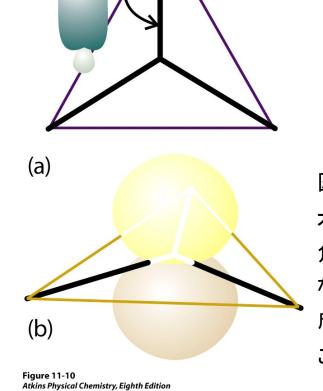


図11.7 同じ原子上のsオー ビタルとpオービタルが重なり 合うことによってできるsp3オー ビタル.





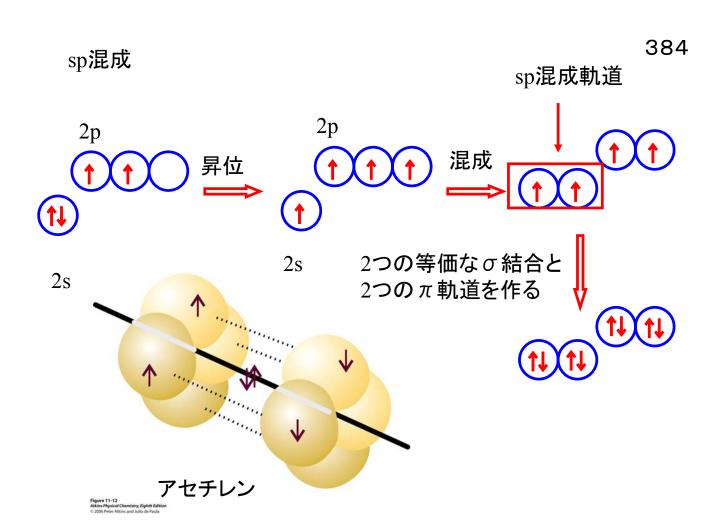


© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

sp<sup>2</sup>混成

図11. 10 (a)sオービタル1個とpオービタル2個が混成して,正三角形の頂点に向かう3個の等価なオービタルを形成できる. (b)混成せずに残されたpオービタルはこの面に垂直である.

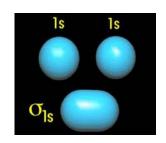
384

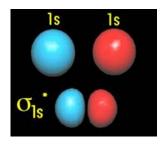


385

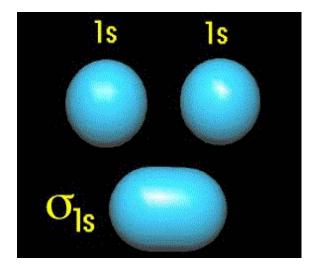
# (2)分子軌道法(Molecular Orbital Theory)

MO法においては、電子は特定の結合に局在している のではなく、分子全体にわたって拡がっているとして取り扱う.

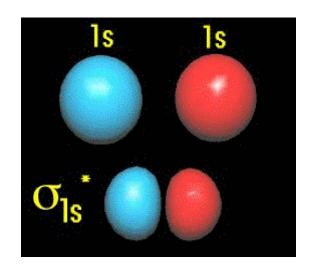




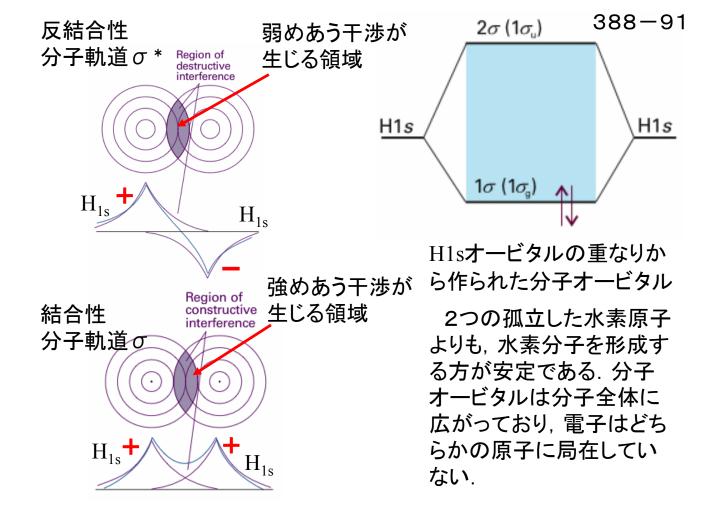
VB法の考え方は、有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから、有機化学に多く取り入れられるようになった。しかし、コンピュータを用いてエネルギー計算をしたり、最安定構造を決定する場合、VB法はMO法よりもかなり複雑であるため、MO法が多く利用されている。



$$\Psi_{+}(1) = 1s_{A}(1) + 1s_{B}(1)$$



$$\Psi_{-}(1) = 1s_{A}(1) - 1s_{B}(1)$$



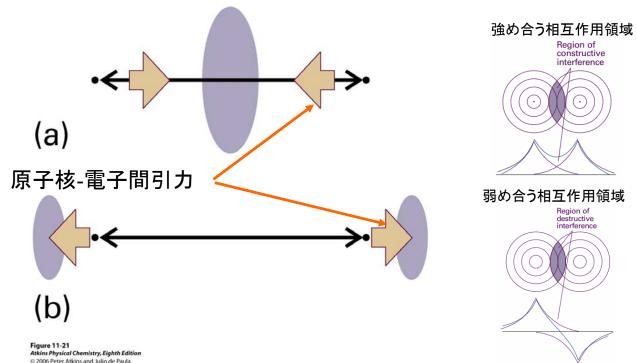
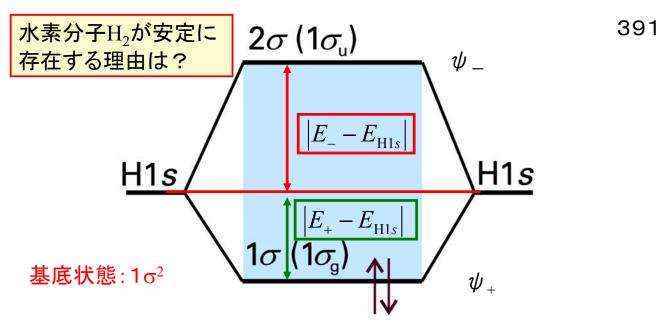


図11-21 (a)結合効果と(b)反結合効果. (a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが, (b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる.



 $E_+ - E_{H1s} < 0$  であるから、 $E(水素分子) < E(水素原子) \times 2$ 

図11・23 H1sオービタルの重なりから作られた水素分子の分子オービタルのエネルギー準位図. 水素分子のエネルギーは2つの孤立した水素原子のエネルギーの和より低いので安定な水素分子を形成する.

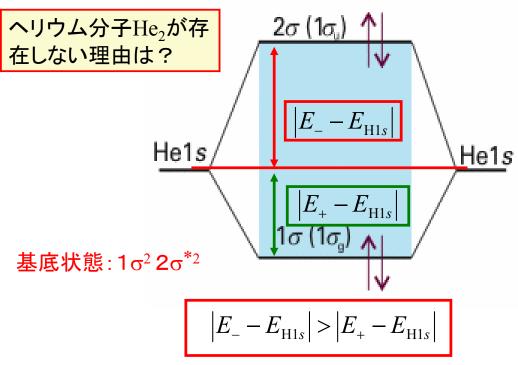


図11・24 Heの1sオービタルの重なりから作られたヘリウム分子の分子オービタルのエネルギー準位図. ヘリウム分子のエネルギーは2つの孤立したヘリウム原子のエネルギーの和より高くて不安定なのでヘリウム分子を形成しない.

394

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、  $b = \frac{1}{2}(n-n*)$ 

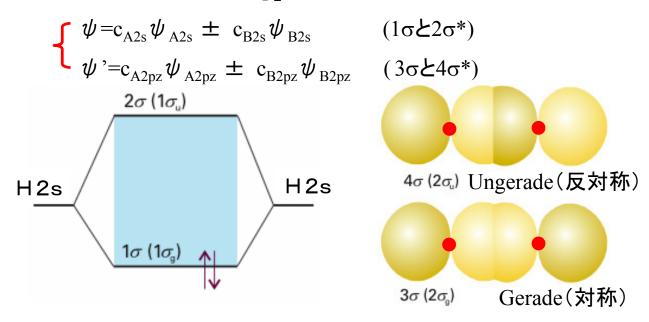
を<mark>結合次数</mark>という. 結合次数が大きいほど, 結合強度が大きく, 結合は短い.

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

#### 〇周期表第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.

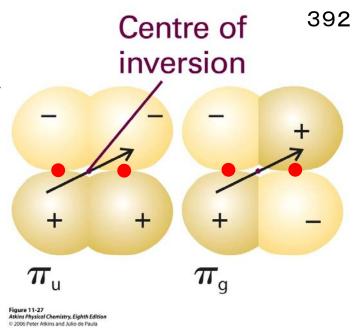
エネルギーの異なる2sと2pzを別々に取り扱うことができる.



# (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 $\pi$ 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.

$$\sigma_{\rm g} < \pi_{\rm u} < \pi_{\rm g} < \sigma_{\rm u}$$

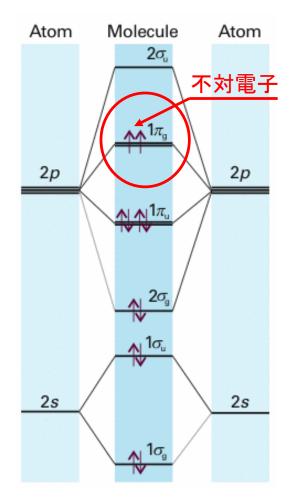


図11・31 等核二原子分子O<sub>2</sub>の分 <mark>不対電子</mark> 子オービタルエネルギー準位図

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<sub>z</sub>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。

$$\sigma_{\rm g} < \pi_{\rm u} < \pi_{\rm g} < \sigma_{\rm u}$$

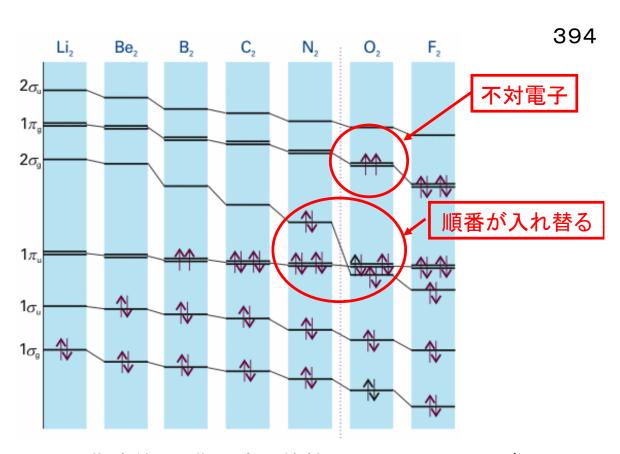


図11・32 周期表第2周期元素の等核二原子分子のオービタル エネルギーの変化

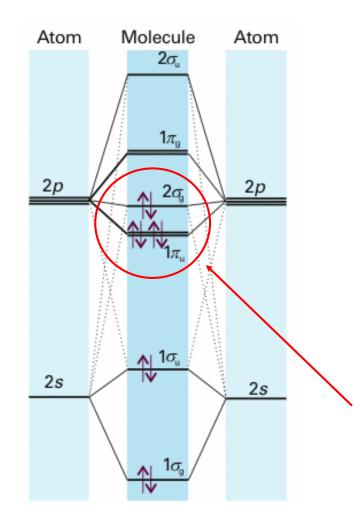


図11・33 第2周期の $N_2$ までの等核二原子分子の分子オービタルエネルギー準位図 電子配置は $N_2$ の場合を示してある.

基底状態の電子配置は

 $N_2:1\sigma_g^2$  $1\sigma_u^{*2}1\pi_u^42\sigma_g^2$ 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.

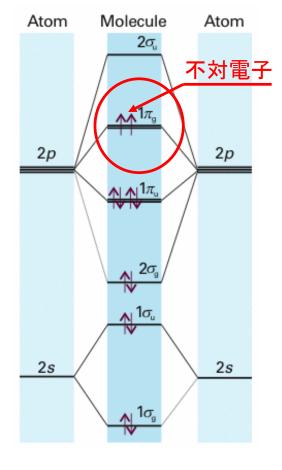


図11・31 等核二原子分子 $O_2$ の分子オービタルエネルギー準位図 基底状態の電子配置は

 $O_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$ 

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、 $O_2$ 分子は常磁性である。 そのために、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 <i>b</i>	結合解離エンタルピー ΔH°/kJmol <sup>-1</sup> (†)
$N_2$	$1\sigma_{\rm g}^2 1\sigma_{\rm u}^{*2} 1\pi_{\rm u}^4 2\sigma_{\rm g}^2$	3	945
$O_2$	$1\sigma_{\rm g}^2 1\sigma_{\rm u}^{*2} 2\sigma_{\rm g}^2 1\pi_{\rm u}^4 1\pi_{\rm g}^{*2}$	2	497
$F_2$	$1\sigma_{\rm g}^2 1\sigma_{\rm u}^{*2} 2\sigma_{\rm g}^2 1\pi_{\rm u}^4 1\pi_{\rm g}^{*4}$	1	155
Ne <sub>2</sub>	$1\sigma_{g}^{2}1\sigma_{u}^{*2}2\sigma_{g}^{2}1\pi_{u}^{4}1\pi_{g}^{*4}2\sigma_{u}^{*2}$	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)

396

例題 11・2 分子とイオンの相対的な結合強度を調べる  $N_2$ +と $N_2$ 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.

$$N_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$$
 b=(8-2)/2=3

$$N_2^+ : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 1\pi_u^4 2\sigma_g^1 b = (7-2)/2 = 2.5$$

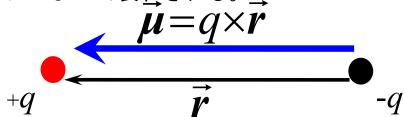
カチオンでは結合オービタルの電子が1つ取り去られる. したがって、カチオンの方が結合次数が小さいので、解離エネルギーも小さいと予想される.

実際の解離エネルギーは、 $N_2$ で945kJmol $^{-1}$ 、 $N_2$ +では842kJmol $^{-1}$ であり、 $N_2$ 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.

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 $\mu$ 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<u>わ</u>される。



398

# (a)極性結合

二原子分子ABの分子オービタル $\psi$ は

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

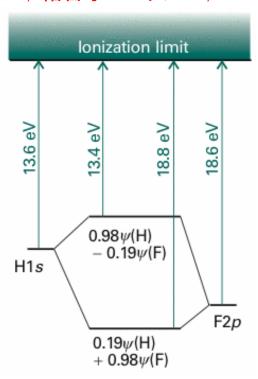
	結合における			
結合の種類 	Aの割合	Bの割合		
純粋な共有結合 A <sub>2</sub>	0. 5	0. 5		
(等核二原子分子A=B)				
純粋なイオン結合 A+B-	0	1		
極性結合 A <sup>δ+</sup> B <sup>δ-</sup>	$ c_{\rm A} ^2$ <	$ c_{ m B} ^2$		

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,

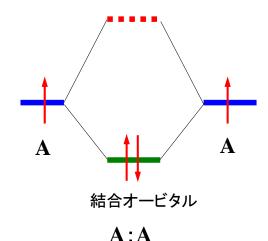
寄与が大きい.

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

反結合オービタル

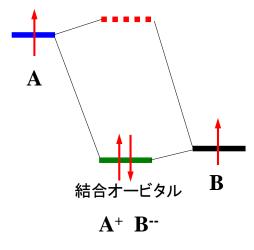


共有結合

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

反結合オービタル



イオン結合

異なる元素同士の結合の場合は, 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  $\chi_{\rm P}$ 

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

ここで、Dは結合解離エネルギーである.

元素名	$\chi_{_{ m P}}$
Н	2.2
$\mathbf{C}$	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0

(2)マリケンの電気陰性度

$$\chi_{\rm M} = \frac{1}{2} \left( I + E_{ca} \right)$$

$$= \mathbb{I}.$$

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

$$\chi_{\rm P} \cong 1.35 \chi_{\rm M}^{1/2} - 1.37$$

表11•4	ポーリ	リングの	電気陰性度
-------	-----	------	-------

398

 元素	Н	С	N	О	F	Cl	Cs
	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	HC1	HBr	HI
$\mu$ /D	1.826	1.109	0.828	0.448
			1 D=	=3 336 ×

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

# HFとHCIを比べると:

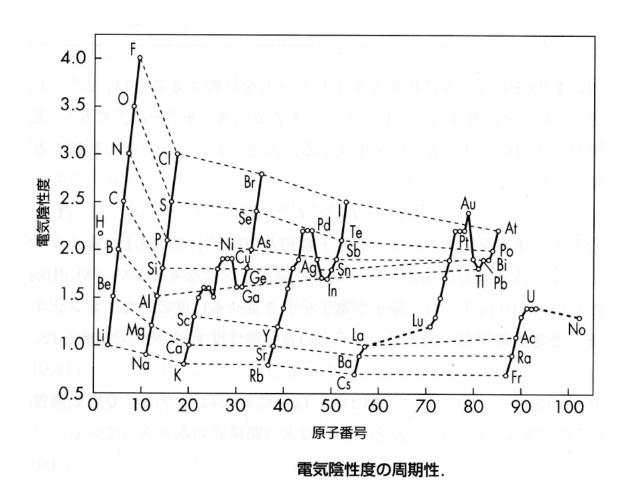
HFは電気陰性度の差が大きく、分極が大きい. イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい.

HCI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 2.20					大		He
3.06					-	<del></del>	
Li	Be	В	C	N	O	F	Ne
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.



37

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。

#### Oイオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギーは496kJmol<sup>-1</sup>と小さい. 一方, Cl の電子親和力は348kJmol<sup>-1</sup>と大きい. したがって, NaはNa<sup>+</sup>に, ClはCl<sup>-</sup>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.

39

周期表の左側の元素はプラスイオン 月表] 典型非金属 典型金属 遷移金属 になる傾向がある. 例えば, Na<sup>+</sup>.  $|\mathbf{B}|$   $|\mathbf{\Pi}\mathbf{B}|$   $|\mathbf{\Pi}\mathbf{B}|$   $|\mathbf{V}\mathbf{B}|$   $|\mathbf{V}\mathbf{B}|$   $|\mathbf{V}\mathbf{B}|$ H He 1.01 4 00 中央にある炭素は 10  $\mathbf{C}$ 0 Li Be В F Ne 1201 4.01 16.00 2018 イオンにならない. 11 Na Mg P S CI Al Si Ar 30.97 24.31 26.98 28.09 32.07 31 V Ti CrFe Co Ni Cu Zn Ca Sc Mn Ga Ge As Kr 58.93 39.10 40.08 44.96 47.89 50.94 52.00 55.85 58.69 63.55 83.80 40 42 43 46 49 Rb Sr Y  $\mathbf{Zr}$ Nb Mo Tc Ru Rh Pd Cd In Sn Sb Te Xe Ag 88.91 106.42 107.87 112.41 114.82 121.76 127.60 85.48 87.62 91.22 92.91 95.94 [99] 73 56 72 74 55 75 57~71 Hf Ta W Cs Ba Re 132.91 137.33 178.49 180.95 183.84 186.21 周期表の右側の元素はマイナスイオン 105 87 88 106 107 104  $\mathbf{Fr}$ Rя Unq Unp Unh Uns になる傾向がある. 例えば, Cl<sup>-</sup>. \*\* [226] [262] [261] [263] [262] 63 La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu 両端の元素同士 138.91 | 140.12 | 140.91 | 144.24 | [145] | 150.36 | 151.97 | 157.25 | 158.93 | 162.50 | 164.93 | 167.26 | 168.93 | 173.04 | 174.97 92 93 94 95 96 97 98 99 91 100 101 102 はイオン性化合物 Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr [227] 232.04 231.04 238.03 [237] [239] [243] [247] [247] [252] [252] [257] [256] [259] [260] Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

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 $\chi_A$ ,  $\chi_B$ 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.

を使うことができる。  
イオン性の量=
$$1-e^{-rac{1}{4}(\chi_{
m A}-\chi_{
m B})^2}$$

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

$x_{\rm A}-x_{\rm B}$	イオン性の量	$x_{\mathrm{A}} - x_{\mathrm{B}}$	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)

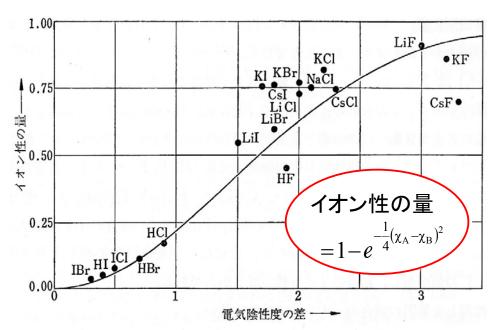


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。 点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので,18個 の結合に対して書いてある。

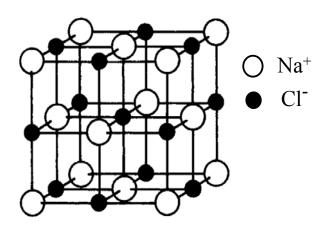
2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ. フッ素と金属, あるいはH, B, Pなど  $\chi$  が2近くの元素との結合の性質は大部分イオン性である.

EX

43

クーロン力には方向性がないので、Cl<sup>-</sup>はNa<sup>+</sup>のまわりに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。

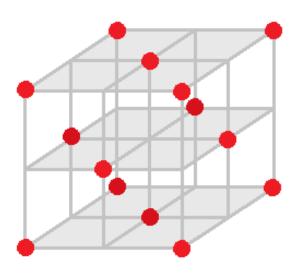
Na+とCl-は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する.



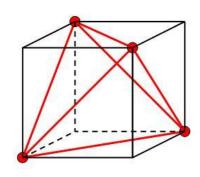
NaClという分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない. NaClは分子式ではなく、組成式という.

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.



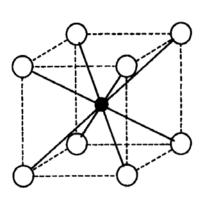
面心立方格子



立方体の中の正四面体

面心立方格子の単位格子は8個の立方体に分けることができる. それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している.この正四面体の中心に別の原子が入ると,四面体4配位となる.

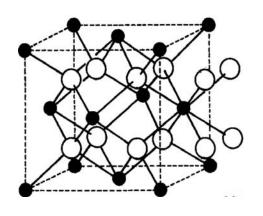
# その他の主なイオン結晶とその結晶格子



CsCl:塩化セシウム型

•:Cs \(\):Cl

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.

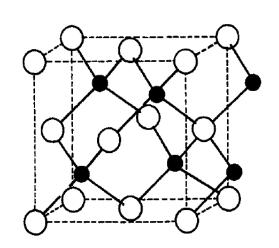


ホタル石(CaF<sub>2</sub>)型

● :Ca ○:F

Caは8配位であり面心立方格子を形成する. Fは, その中にできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である.

45



せん亜鉛砿(立方晶系ZnS)型

0.75 nm

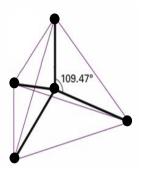
ダイヤモンド構造

• :Zn ():S

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている. Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている. 原子をすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる.

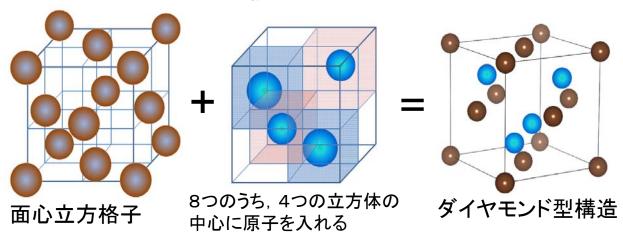
#### ダイヤモンド型構造

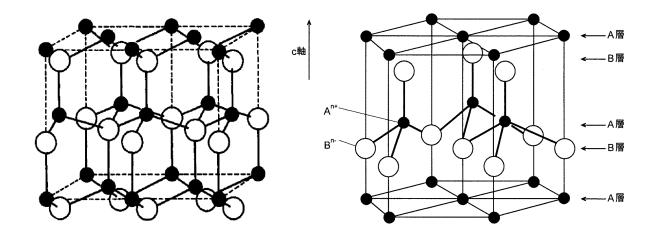
ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子はsp<sup>3</sup>混成状態を取っている。その他に、Si、Geもダイヤモンド型構造を取る。



炭素原子の正四面体構造

ダイヤモンド型構造は、面心立方格子が作る8つの立方体のうち4つの中心に原子を加えた構造をしている.





ウルツ砿(六方晶系ZnS)型

 $\bullet$  :Zn  $\bigcirc$ :S

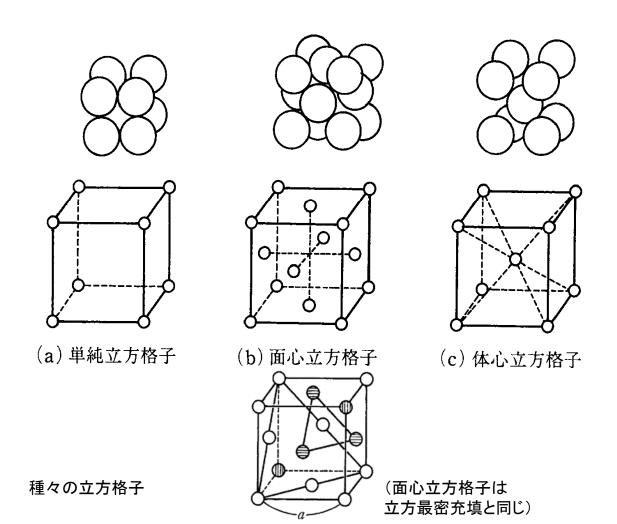
ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている. Znが作る 六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている. (4)金属結合 共有結合の特殊な形であり、違いは無数の原子が結合していることと、結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく自由に動ける(自由電子)という点である.

#### ○金属の結晶構造

金属の構造には,

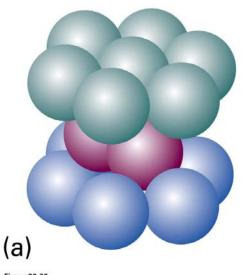
- (1)立方最密充填(ccp: cubic close-packed)
- (2) 六方最密充填(hcp: hexagonal close-packed)
- (3)体心立方(bcp : body centered packed)

などがある.



50

49



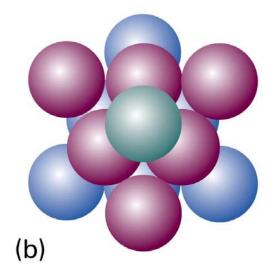


Figure 20-35

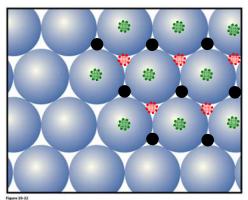
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

#### 図20・35

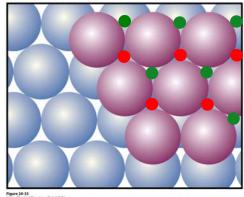
(a) ABAパターン. 六方対称を持つ. ABAパターンを繰り返すと ABABABAB・・・の層構造ができる(六方最密充填, hcp).

(b)ABCパターン. 立方対称を持つ. ABCパターンを繰り返すとABCABCABC・・・の層構造ができる(立方最密充填, cpc).

51



Allian Physical Chemistry, Eighth Editions
最密充填球第1層A



最密充填球第2層AB

3層目は

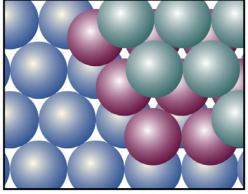
ط 🌘

の上に乗る2通りがある.

の下には 球がある.

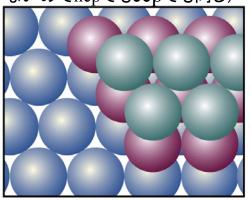
● の下は隙間.

(2層目までの積み方には1通りしかないのでhcpでもccpでも同じ)

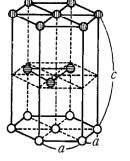


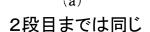
(a) 最密充填球第3層ABA





(b) 最密充填球第3層ABC ccp ●●●





(b) 六方最密充塡(3段目が ●の上にきた場合) (A,B,A,B,...)

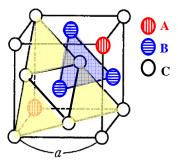
(3段目の位置は1段目の真上である)

どちらの場合も充填率74.1%

C ():1段目

:2段目

A (III) :3段目



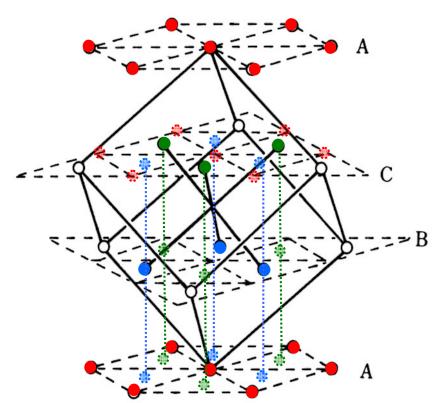
(c) 立方最密充塡(3段目が 〇の上にきた場合)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)

(A,B,C,A,B,C,...)

(3段目の真下には原子がない)

53



立方最密充填構造と面心立方格子

A層の **\*\*と** \*\*の 位置に2段目と, 3 段目の原子を積むと、 ABCABC···の繰 り返しである立方最 密充填となる.

六方最密充填では, 3段目の原子をA層 の●と同じ無の位 置に置くのでABA B・・・の繰り返しとな る.

1B 2B 2 A 3 A 4 A 6 A 8 3 B 4 B 5 B 1A 5 A 7 A Be H) Mg (H) (F) Co Ni HF HF Mn (1) Ga Ge As B F (B)(H) (F)(H) B (2)(4)(6)Sr F In Sn Sb (3)(4.5)(6)Bi

F 立方最密パッキング構造, H 六方最密パッキング構造, B 体心立方構造, 1: 複雑な構造, 2: 斜方晶系, 3: ひずんだ立方最密パッキング構造, 4: 四面体構造, 5: 2 種の同素体, 6: ヒ素型構造

(3)配位結合 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結合.

例: アンモニウムイオン  $NH_4^+$  (  $H^+ \leftarrow : NH_3$ )

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

:CI- 塩化物イオン

:CN-シアノアニオン

:NH<sub>3</sub> アンモニア

H<sub>2</sub>O: 水

: 非共有電子対

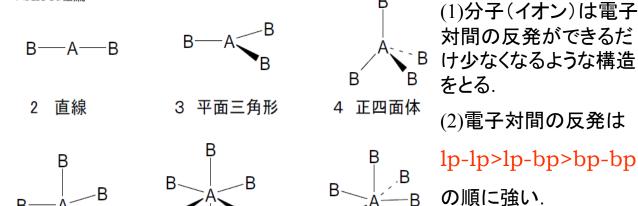
### 2座配位子の例

#### 代表的な遷移金属錯体とその形

VSEPR理論

5 三方両錐

配位数 錯体の形 例 直線 2  $[CuCl_2]^-$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[AuCl_2]^-$ [Ni(CN)<sub>4</sub>] <sup>2-</sup>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 正方平面 4  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}, [Cu(NH_3)_4]^{2+}$  $[Cu(CN)_4]^{3-}, [Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 正四面体 4 [CdCl<sub>4</sub>] <sup>2-</sup>, [MnCl<sub>4</sub>] <sup>2-</sup>  $[Cu(H_2O)_6]^{3+}, [V(CN)_6]^{4-}$ 正八面体 6  $[Cu(NH_3)_4Cl_2]^+$ ,  $[Co(en)_3]^{3+}$ 



B B B CORT THE

7 五方両錐

(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

6 正八面体

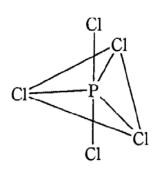
VSEPR則(valence shell electron-pair repulsion;原子価殼電子対反発則)

# 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	$BCl_3$ , $C_2II_4$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^{-}$
$dsp^2$	平面正方形	$\left[\operatorname{Cu}(\operatorname{NH}_3)_4\right]^{2+}$
$\mathrm{sp}^3$	正四面体	CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SiCl <sub>4</sub> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Ni(CO) <sub>4</sub>
sp³d	三方両錐	PCl <sub>5</sub> , AsCl <sub>5</sub>
$d^2sp^3$	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
$sp^3d^2\\$	正八面体	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , SF <sub>6</sub> , [FeF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
VSEPR理論	В	
В—А—В	B—A—B	
2 直線	3 平面三角形 4 正四面体	
B—ABB	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
5 三方両錐	6 正八面体 7 五方両錐	

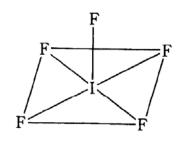
 $dsp^3$ 混成: $d_{z^2}$ 軌道とs,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ 軌道の混成

[PCl<sub>5</sub>] 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

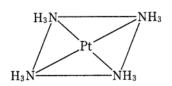
[IF<sub>5</sub>] 正方錐型



59

dsp<sup>2</sup>混成:d<sub>x<sup>2</sup>-v<sup>2</sup></sub>軌道とs, p<sub>x</sub>, p<sub>v</sub>軌道の混成

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 正方平面型



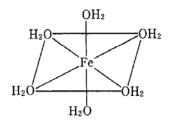
d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>混成:(n-1) d<sub>z<sup>2</sup></sub>, (n-1) d<sub>x<sup>2</sup>-v<sup>2</sup></sub>, ns, np<sup>3</sup>軌道の混成

d軌道は1つ下の殻に由来する(内部軌道錯体)



K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 正八面体型

 $d^2sp^3$ 混成:ns,  $np^3$ ,  $nd_{z^2}$ ,  $nd_{x^2-v^2}$ 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)



[Fe(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> 正八面体型

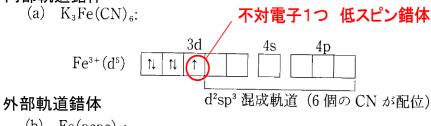
61

#### 内部および外部軌道錯体

元素	不対電子数	d²sp³混成*¹	不対電子数	sp³d²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) <sub>3</sub> *4
Fe(II)	0	$[Fe(dipy)_3](ClO_4)_2$	4	$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$

- \*1 内部軌道 (3d<sup>2</sup>4s4p<sup>3</sup>).
- \*2 外部軌道 (4s4p³4d²).
- \*3 dipy: 2, 2'-dipyridyl.
- \*4 acac: acetylacetone.

#### 内部軌道錯体

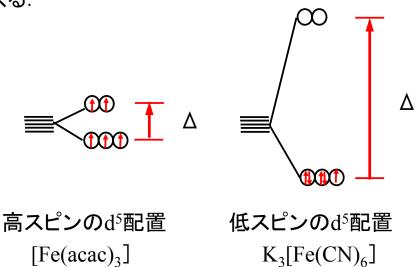


(b)  $Fe(acac)_3$ :



#### 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不対電子の数(スピン状態)が 違ってくる.



弱い配位子

強い配位子

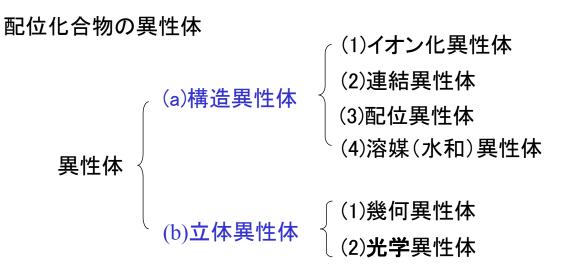
Cl<sup>-</sup>< F<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> <H<sub>2</sub>O< NH<sub>3</sub> <エチレンジアミン< NO<sub>2</sub><sup>-</sup> <CN<sup>-</sup>

63

434

#### 配位化合物の異性

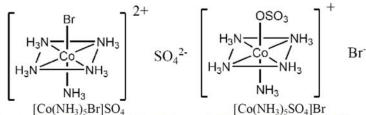
構造異性体と立体異性体の2種類がある. 構造異性体は構成原子の種類と数は同じだが原子同士の連結様式が異なる. 立体異性体は, 原子同士の連結様式は同じだが空間的な配置が異なる.



#### 構造異性体(その1)

(1)イオン化異性 対イオンが配位子にもなれる場合に、配位子と 配位していない対イオンの交換が起こると生じる

例:  $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$  (紫) と  $[Co(NH_3)_5SO_4]Br(赤)$ 



Bromopentaamminecobalt(III) sulfate Sulfatopentaaminecobalt(III) bromide

(2)連結異性 NO2, SCNなど金属といくつかの方法で結合できる 配位子の場合異性体を分離できることがある.

例: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>ONO] ニトリト と [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>] ニトロ



#### 構造異性体(その2)

(3)配位異性 陽イオン配位子と陰イオン配位子を含む配位化合 物で、異なる金属に配位する配位子の交換が起こると生じる.

例:  $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ と $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ CoとCrの配位子が入れ替わっている

$$\begin{bmatrix} H_{3}N & H_{3} \\ H_{3}N & Pt \\ H_{3}N & IDtCI \end{bmatrix} \xrightarrow{2^{+}} \begin{bmatrix} CI & CI \\ CI & Pt \\ CI & CI \\ CI & IDtCI \end{bmatrix} \xrightarrow{2^{-}} \begin{bmatrix} CI & CI \\ H_{3}N & IDtCI \\ H_{3}N & IDtCI \end{bmatrix} \xrightarrow{2^{+}} \begin{bmatrix} CI & DtCI \\ CI & DtCI \end{bmatrix} \xrightarrow{2^{-}} \begin{bmatrix} CI & DtCI \\ CI & DtCI \end{bmatrix}$$

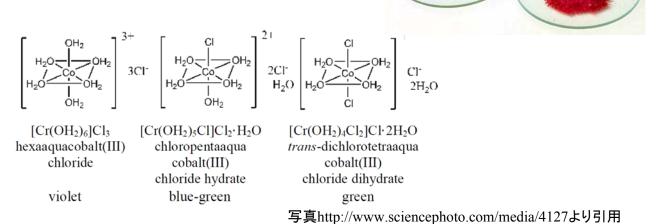
 $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ 

 $[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$ tetraammineplatinum(II) trans-dichlorotetraammine hexachloroplatinate(IV) platinum(IV) tetrachloroplatinate(II)

#### 構造異性体(その3)

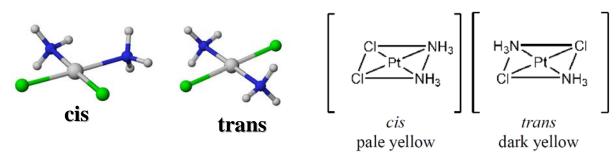
(4)溶媒(水和)異性 イオン化異性とほぼ同じである. 溶媒分子が直接金属イオンに結合しているか, あるいは結晶格子中に結晶水として存在するかの違いで生じる. 水が溶媒の場合に水和異性という.

例: [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> (紫), [CrCl(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O(オリーブ緑), [CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl・2H<sub>2</sub>O(濃緑)

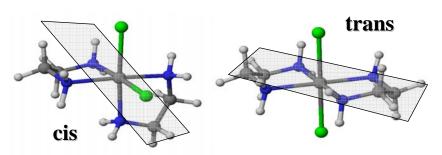


# 立体異性体(その1)

- (1)幾何(シスートランス)異性体
  - (i)平面型4配位錯体(cis-trans異性体)  $ML_2X_2$



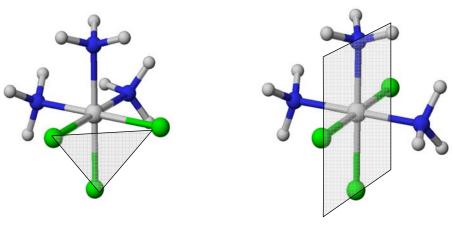
(ii)正八面体型6配位錯体(cis-trans異性体)  $ML_4X_2$ 



Cis and trans-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(II) chloride

(iii)正八面体型6配位錯体(facial-meridional異性体) ML<sub>3</sub>X<sub>3</sub> fac 異性体 正八面体の三角形の面(face)の頂点に同じ配位子 (fac=facial).

mer 異性体 正八面体の子午線(meridian)上に同じ配位子 (mer=meridional).



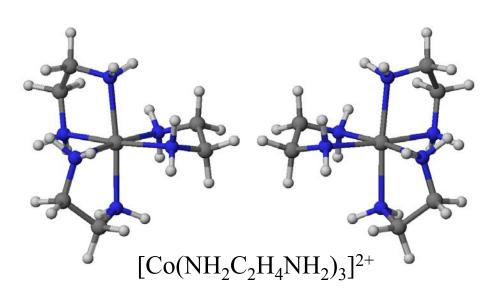
fac 異性体

mer 異性体

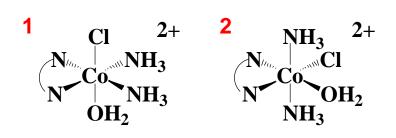
### 立体異性体(その2)

(2)光学異性体

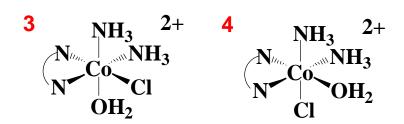
エナンチオマー(対掌体) 実像と鏡像を重ね合わすことができない



トリスエチレンジアミンコバルト(II)



1は紙面が鏡面, 2は 紙面に垂直な面が鏡 面である. これら2つ の錯体は, 鏡面対称を 持っているのでキラル ではない.

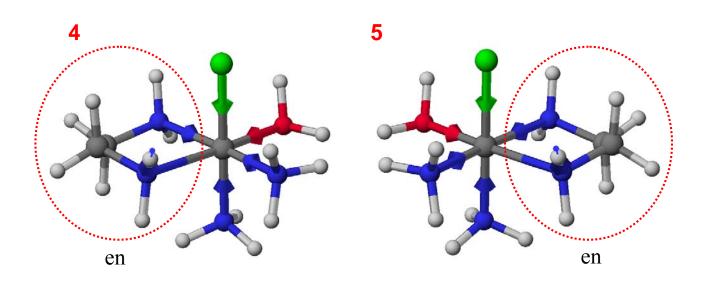


左の2つの錯体は, 対称性を持たない のでキラルである.

 $[Co(en)(NH_3)_2(H_2O)C1]^{2+}$ 

エチレンジアミン(en): NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>

# $[Co(en)(NH_3)_2(H_2O)C1]^{2+}$



上の2つの錯体はエナンチオマー(対掌体)である.

エチレンジアミン(en): NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>

# $\Delta$ (デルタ)型と $\Lambda$ (ラムダ)型

図1のように、3回軸方向から見て、 AA、BB、CCをプロペラに見立てたとき、 時計回りに(右回り)に回すと向こう側 に進むものを∆(デルタ)型、反時計回 り(左回り)に回すと向こう側に進むも のを∧(ラムダ)型という。

ox:シュウ酸イオン(COO)<sub>2</sub><sup>2-</sup>

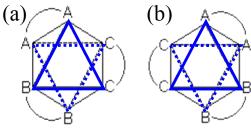
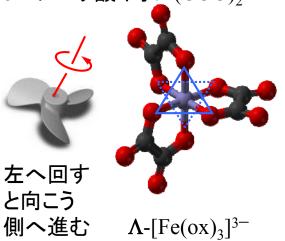
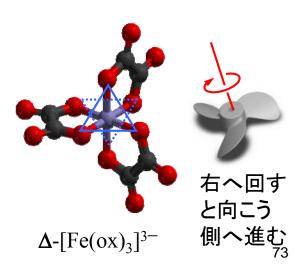
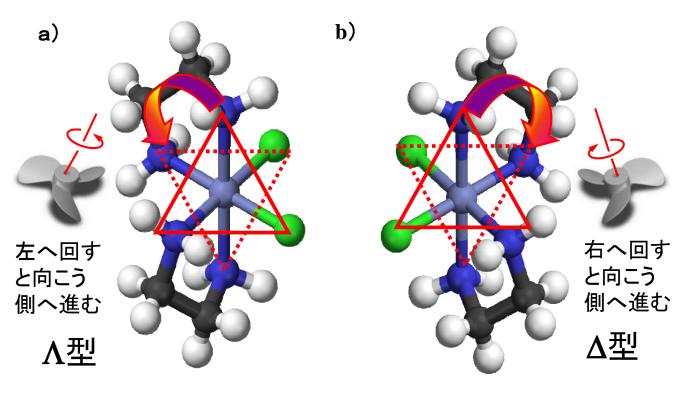


図1. 正八面体の3回軸方向から見た図. (a) A型, (b) A型.





ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト錯体のΛ型と△型.

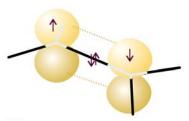


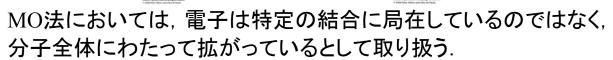
 $[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_2Cl_2]^{2+}$ 

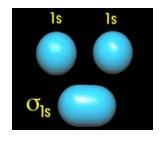
小テスト(1) 原子価結合法と分子軌道法の違いを説明しなさい。

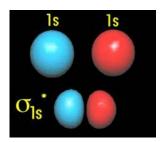
VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考える。それぞれの原子に局在した波動

関数の重ね合わせで化学結合を考える.









75

#### 小テスト(2)

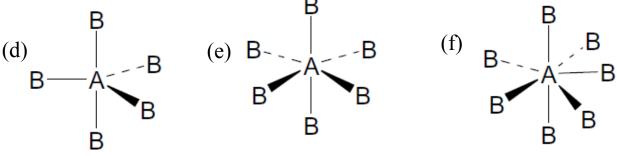
原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を適用して金属錯体の構造を推定できる。

- ①VSEPR則を簡単に説明せよ.
- (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

②VSEPR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) (a) 4 正四面体 直線 3 平面三角形 2 (d)



5 三方両錐

6 正八面体

7 五方両錐