

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室
第9回 6月17日

11・5 異核二原子分子, イオン結合, 金属結晶, 配位結合

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

前田史郎

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

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

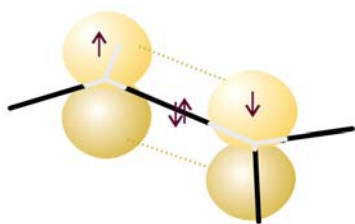
教科書: アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

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

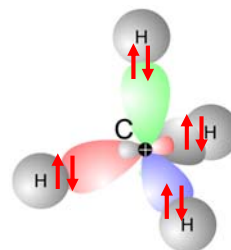
1

6月4日 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, 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. σ 結合・ π 結合や混成の考え方が生まれた.

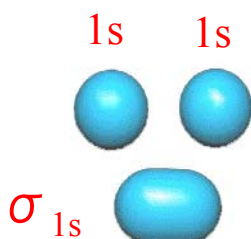


エチレン C_2H_4 の sp^2
混成オービタル.
5つの σ 結合と
1つの π 結合.

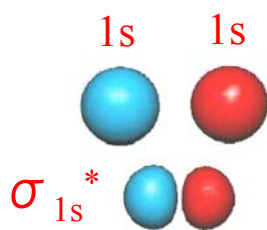


メタン CH_4 の sp^3
混成オービタル
4つの等価な σ 結合

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.



σ_{1s}



σ_{1s}^*

水素分子 H_2 の

結合性分子オービタル σ_{1s} と

反結合性分子オービタル σ_{1s}^*

2

9章 章末問題

9・2 二原子分子における振動数の式に使われる質量は実効質量 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ である。ここで、 m_A と m_B は各原子の質量である。次に示す分子の赤外吸収の波長(単位は cm^{-1})から結合の力の定数を計算し、硬さが増す順に並べよ。

H^{35}Cl	H^{81}Br	HI	CO	NO
2990	2650	2310	2170	1904



(1) H^{35}Cl

質量をDa単位で表す。

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \text{ Da}$$

$$= \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \times 1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

m_A, m_B は分子ABの質量数

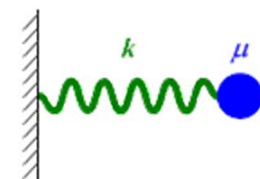
$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \mu$$

$$= 4\pi^2 (\tilde{\nu}c)^2 \mu$$

$$= 4\pi^2 \times (10^2 \times 3.00 \times 10^8)^2 \times 1.66 \times 10^{-27} \times \tilde{\nu}^2 \times \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$= 5.898 \times 10^{-5} \times \tilde{\nu}^2 \times \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ Nm}^{-1}$$



波数は cm^{-1} 単位とする

質量をDa単位で表す。

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \text{ Da}$$

$$= \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \times 1.660 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

m_A, m_B は分子ABのそれぞれの元素の質量数

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 4\pi^2 \nu^2 \mu$$

$$= 4\pi^2 (\tilde{\nu}c)^2 \mu$$

$$= 4\pi^2 \times (10^2 \times 3.00 \times 10^8)^2 \times 1.66 \times 10^{-27} \times \tilde{\nu}^2 \times \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$= 5.898 \times 10^{-5} \times \tilde{\nu}^2 \times \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ Nm}^{-1}$$

波数は cm^{-1} 単位とする

	H^{35}Cl	H^{81}Br	H^{127}I	CO	NO
ν/cm^{-1}	2990	2650	2310	2170	1904
$m_A m_B / (m_A + m_B)$	35/36	81/82	127/128	192/28	224/30
k/Nm^{-1}	512	409	312	1904	1597

結合の力の定数から、結合の硬さが増す順に並べると、

$$\text{HI} < \text{H}^{81}\text{Br} < \text{H}^{35}\text{Cl} < \text{NO} < \text{CO}$$

HX(ハロゲン化水素)は周期表で下に行くほどkが小さく、柔らかいバネ、すなわち弱い結合である。

[7]問題9・33

一酸化炭素は、タンパク質のミオグロビンのヘム基の Fe^{2+} イオンに強く結合する。問題9・2のデータを使って、ミオグロビンに固定されたCOの振動数を見積もれ。ただし、ヘム基に結合した原子は動けなくなり、タンパク質はCやOより無限に重く、C原子は Fe^{2+} イオンに結合しており、COがタンパク質に結合することによってCO結合の力の定数は変化しない、と仮定する。

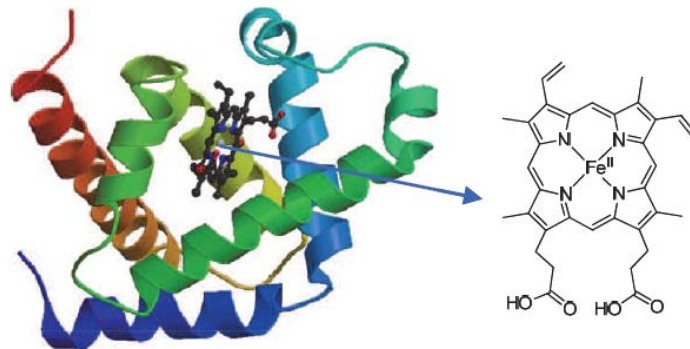
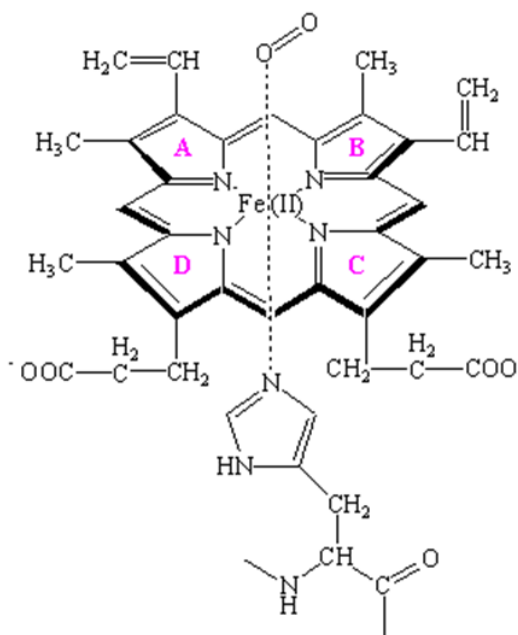


Fig. 1. Schematic picture of myoglobin and the active site, protoporphyrin IX (right).

N. Shafizadeh, *et al.*, "Ultrafast Electronic Relaxation of Excited State of Biomimetic Metalloporphyrins in the Gas Phase" (2011)



The iron in heme is the binding site for oxygen and other diatomics

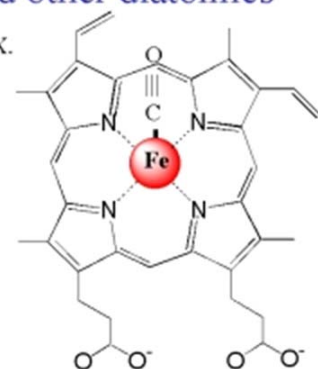
Heme is iron protoporphyrin IX.

Fe is found in Fe^{2+} and Fe^{3+} oxidation states.

Diatomics bind to Fe^{2+} .
CO, NO, O₂.

O₂ is the physiologically relevant ligand, but it can oxidize iron (autooxidation).

The diatomic ligand can be photolyzed.



酸素とヘモグロビンおよびミオグロビンの結合部位はヘムである。

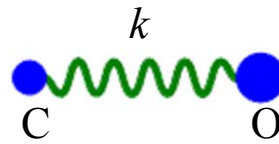
<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/1biochem/blood3.html>

ノースカロライナ大学, CH795I, S. Franzen,

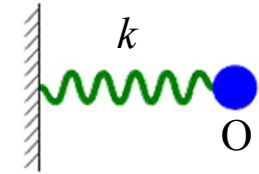
http://www4.ncsu.edu/~franzen/public_html/CH795I/lectures/diffusion/sld030.htm

ヘム基に結合した原子は動けなくなり、タンパク質はCやOより無限に重く、C原子はFe²⁺イオンに結合しており、COがタンパク質に結合することによってCO結合の力の定数は変化しない、と仮定する。したがって、O原子が動かない壁に力の定数*k*のバネで結ばれているときの振動数を求めれば良い。

$$\begin{aligned}
 2\pi\nu &= \sqrt{\frac{k}{m}} \\
 &= \sqrt{\frac{1904}{16 \times 1.660 \times 10^{-27}}} \\
 &= 2.677 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \\
 \nu &= \frac{2.677 \times 10^{14}}{2\pi} \\
 &= 4.26 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$



$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

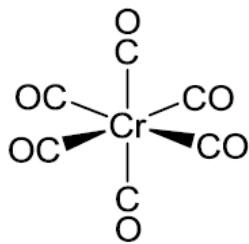
$$= \frac{3.00 \times 10^8}{4.26 \times 10^{13}}$$

$$= 7.04 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

$$= \frac{4.26 \times 10^{13}}{3.00 \times 10^{10}}$$

$$= 1420 \text{ cm}^{-1}$$



金属カルボニル錯体

CO 2170 cm⁻¹

[Mn(CO)₆]⁺ 2090 cm⁻¹

[Cr(CO)₆] 2000 cm⁻¹

[Ti(CO)₆]⁻ 1750 cm⁻¹

ヘム基に結合した

CO 1420 cm⁻¹

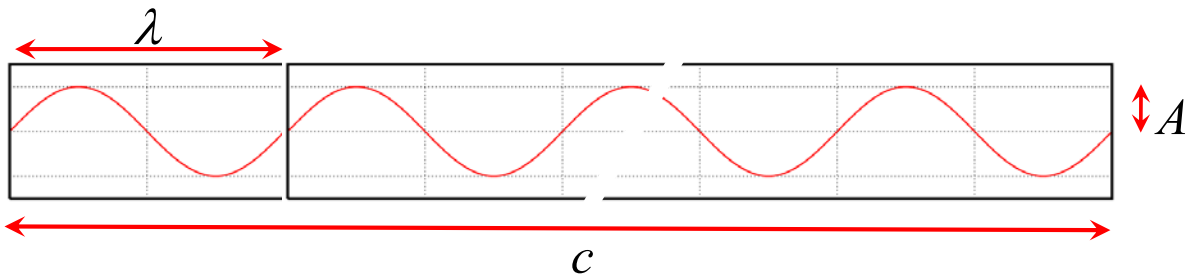
最も一般的な波動は正弦波である。

波長 λ ，振動数 ν ，周期 τ ，光速 c ，振幅 A とすると，

$$\text{(距離に関して)} \quad \lambda\nu = c$$

$$\text{(時間に関して)} \quad \tau\nu = 1$$

の関係がある。



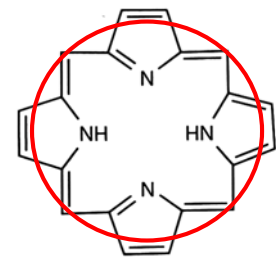
波数 $\tilde{\nu}$ は，通常1cmあたりの波の数をいう．単位は cm^{-1} である．

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

第9章応用問題：生物学とナノテクノロジー

[6]問題9・35

環上の粒子は、ヘム基とクロロフィルの構造の基本を形成する共役大環状体であるポルフィン環(2)のまわりの電子の運動に関する有用なモデルである。この基は、**環の周に沿って動く共役系に22個の電子を持つ半径が440pmの円環として取り扱うことができる。**この分子の基底状態では、量子化された各々の状態は2個の電子で占められている。**この問題は、「円環の中を循環する粒子」であって、「箱の中の粒子」ではない。**



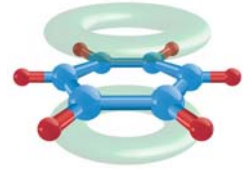
2 ポルフィン(遊離塩基形)

問1. 最高被占準位にある電子のエネルギーと角運動量を計算せよ。

問2. 最高被占準位と最低空準位の間遷移を誘起できる電磁波の振動数と波長を計算せよ。

[例題:ベンゼン]

ベンゼンの π 電子を「二次元平面上の円環の中を運動する自由電子」とみなせる。



したがって、9・6節の「二次元の回転:環上の粒子」の結果を適用できる。6個の炭素原子から1つずつの2p電子が π 共役系に参加するので、電子数は6個である。

$$\Psi_{m_l}(\phi) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\pm im_l \phi}, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad E = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2mr^2} = \frac{m_l^2 \hbar^2}{2I}$$

$$\text{---} \quad \text{---} \quad m_l = \pm 2, \quad E_{\pm 2} = \frac{4\hbar^2}{2mr^2}$$

$$\text{---} \uparrow \downarrow \quad \text{---} \uparrow \downarrow \quad m_l = \pm 1, \quad E_{\pm 1} = \frac{\hbar^2}{2mr^2}$$

$$\text{---} \uparrow \downarrow \quad m_l = 0, \quad E_0 = 0$$

基底状態で6個の電子は左図のように $m_l=0$ と ± 1 の3つの軌道に入る。

[例題:ベンゼン]

6個の電子は $m_l=0$ と ± 1 の3つのエネルギー準位を占めている。ベンゼンに光を当てると光のエネルギーを吸収して、 $m_l=\pm 1$ から $m_l=\pm 2$ の準位に遷移する。C-C結合長は 1.40\AA であり、 π 共役系軌道は半径 $r = 1.40\text{\AA}$ の円環とみなせる。

(a) 基底状態と、1個の電子が $m_l=\pm 2$ の準位を占める第1励起状態の間のエネルギー間隔 ΔE

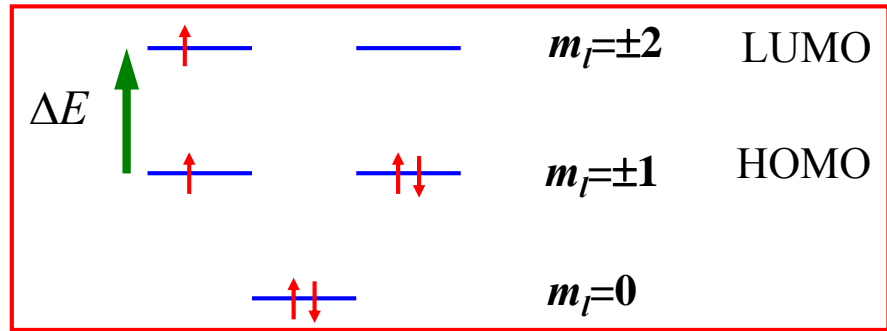
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{m_l+1} - E_{m_l} \\ &= \frac{(m_l^2 + 2m_l + 1 - m_l^2)\hbar^2}{2mr^2} \\ &= \frac{(2m_l + 1)\hbar^2}{2mr^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\pm 2} - E_{\pm 1} \\ &= \frac{(2+1)\hbar^2}{2mr^2} \\ &= \frac{3\hbar^2}{2mr^2} \\ &= \frac{3 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times (9.11 \times 10^{-31}) \times (1.40 \times 10^{-10})^2} \\ &= 9.26 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

[例題:ベンゼン]

(b)これらの2つの状態の間の遷移を起こすのに必要な電磁波の振動数。

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\Delta E}{h} \\ &= \frac{3\hbar^2}{2mr^2} \times \frac{1}{h} \\ &= \frac{3\hbar}{2mr^2} \times \frac{1}{2\pi} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} &= \frac{3 \times (1.05 \times 10^{-34})}{2 \times (9.110 \times 10^{-31}) \times (1.40 \times 10^{-10})^2} \times \frac{1}{2\pi} \\ &= 1.40 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \quad (\lambda = 214 \text{ nm}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8}{1.40 \times 10^{15}} \\ &= 2.14 \times 10^{-7} \text{ m} = 214 \text{ nm} \end{aligned}$$

「円環の中を運動する自由電子モデル」で計算された振動数は $1.40 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 、波長は214nmである。ベンゼンの吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}} \approx 255 \text{ nm}(\dagger)$ であり、紫外領域の光を吸収するので無色である。

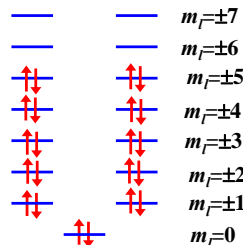
(† <http://www.an.shimadzu.co.jp/uv/support/lib/uvtalk/uvtalk2/apl.htm>)

22個の電子は $m_l = 0$ と $\pm 1 \sim \pm 5$ までの11個のエネルギー準位を占めている。ポルフィン環に光を当てると光のエネルギーを吸収して、 $m_l = \pm 5$ から $m_l = \pm 6$ の準位に遷移する。 π 共役系軌道は半径 $r = 440 \text{ pm}$ の円環とみなせる。

(1) 問1. 最高被占準位にある電子のエネルギーと角運動量を計算せよ。

エネルギー

$$\begin{aligned} E_{\pm 5} &= \frac{(\pm 5)^2 \hbar^2}{2mr^2} \\ &= \frac{25\hbar^2}{2mr^2} \\ &= \frac{25 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times (9.11 \times 10^{-31}) \times (4.40 \times 10^{-10})^2} \\ &= 7.81 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$



角運動量

$$\begin{aligned} l_z &= \pm m_l \hbar \\ &= \pm 5 \times (1.05 \times 10^{-34}) \\ &= \pm 5.25 \times 10^{-34} \text{ Js} \end{aligned}$$

符号 \pm は、右回りと左回りに対応している。

問2. 最高被占準位と最低空準位のための遷移を誘起できる電磁波の振動数と波長を計算せよ。

$$\Delta E = E_{m_l+1} - E_{m_l}$$

$$= \frac{(m_l^2 + 2m_l + 1 - m_l^2)\hbar^2}{2mr^2}$$

$$= \frac{(2m_l + 1)\hbar^2}{2mr^2}$$

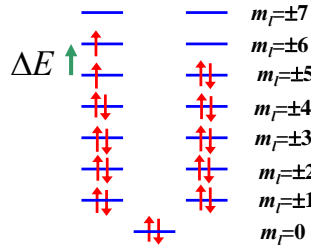
$$\Delta E = E_{\pm 6} - E_{\pm 5}$$

$$= \frac{(10+1)\hbar^2}{2mr^2}$$

$$= \frac{11\hbar^2}{2mr^2}$$

$$= \frac{11 \times (1.05 \times 10^{-34})^2}{2 \times (9.11 \times 10^{-31}) \times (4.40 \times 10^{-10})^2}$$

$$= 3.44 \times 10^{-19} \text{ J}$$



$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

$$= \frac{3.44 \times 10^{-19}}{6.626 \times 10^{-34}}$$

$$= 5.19 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8}{5.19 \times 10^{14}}$$

$$= 5.78 \times 10^{-7} \text{ m} = 578 \text{ nm}$$

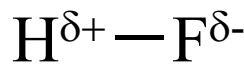
「円環の中を運動する自由電子モデル」で計算された吸収波長は578nmである。テトラフェニルポルフィリンの極大吸収波長は約420nmであり紫色である(東京化成)。

ポルフィン環が金属イオンを取り込むと吸収極大波長が変化する。Fe²⁺にポルフィン環が配位したヘムは脊椎動物の血液に含まれ赤い。タコやイカの血液には銅が含まれており青い。

11.5 異核二原子分子

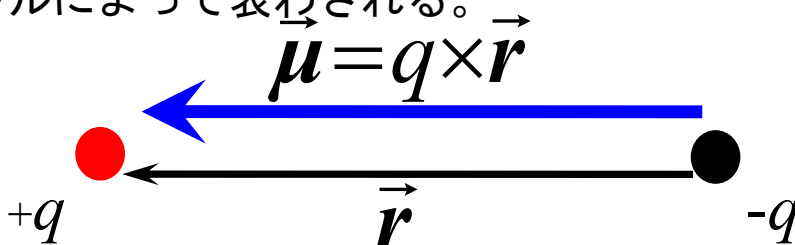
異核二原子分子では、共有結合における電子分布は、対等に分配されない。そのため、極性結合ができる。

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±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 (等核二原子分子A=B)	0.5	0.5
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$

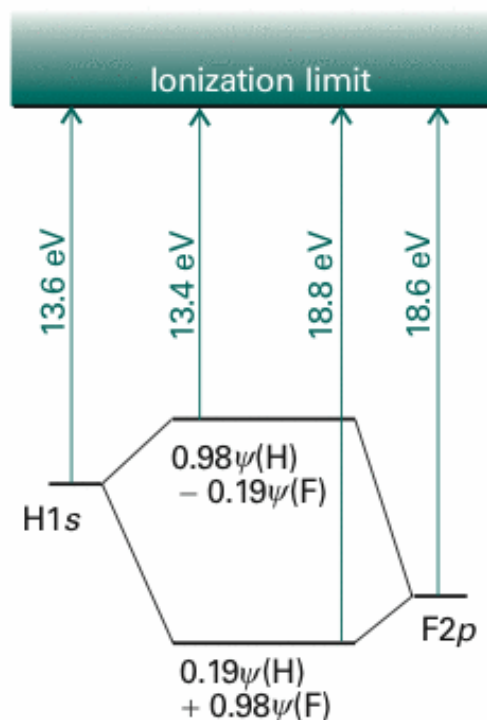
極性結合では、

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、

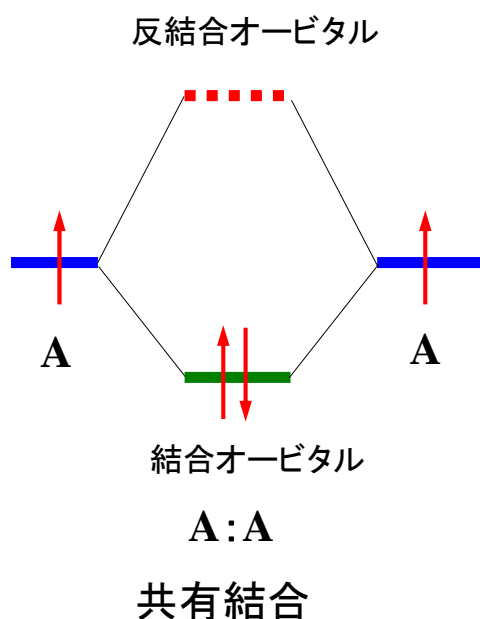
寄与が大きい。

HFの場合、HとFのイオン化エネルギーが大きく異なるので、結合性オービタルはF原子の2pオービタルとほぼ同じである。

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。

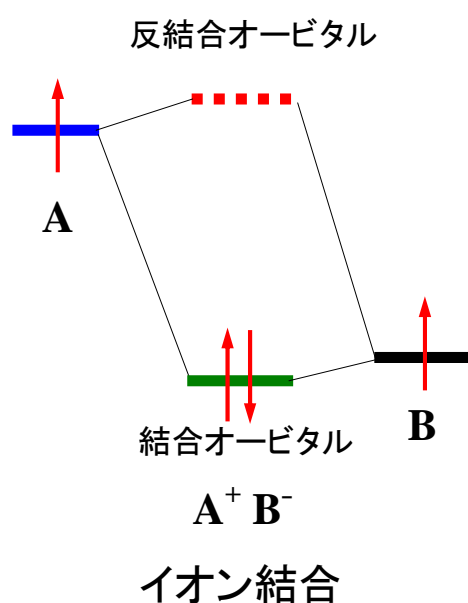


等核二原子分子



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



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

19

(b) 電気陰性度

398

(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

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:

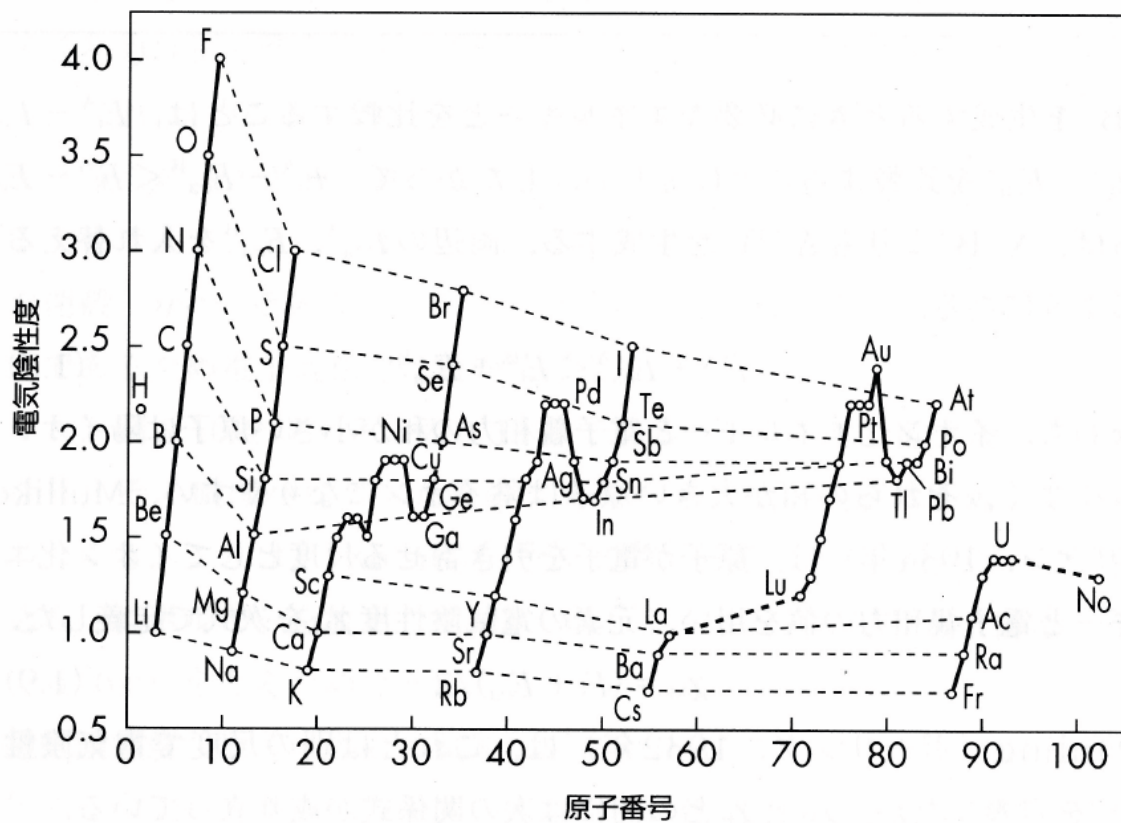
HFは電気陰性度の差が大きく(1.8), 分極が大きい. イオン結合性であるために双極子モーメントが大きい.

HClは電気陰性度の差が小さく(1.0), 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							He
2.20	大						
3.06	→						
Li	Be	B	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.



電気陰性度の周期性.

(2) 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

	IB		IIB		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		0			
	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 [223]	77 Ir [223]	78 Pt [223]	79 Au [223]	80 Hg [223]	81 Tl [223]	82 Pb [223]	83 Bi [223]	84 Po [223]	85 At [223]	86 Rn [223]
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 [270]	115 Uut [271]	116 Uuq [272]	117 Uub [273]	118 Uuo [274]
*	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^-

EX

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)

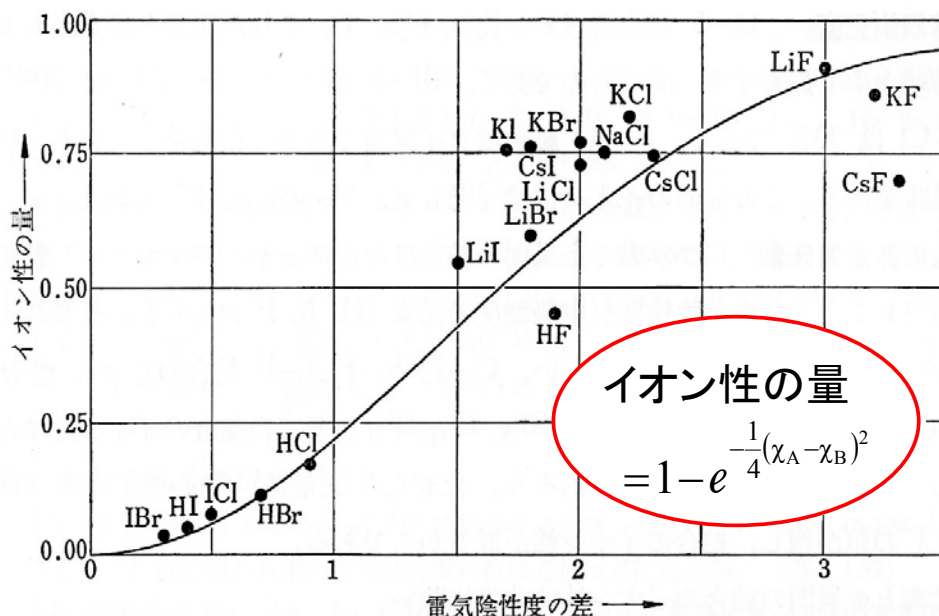
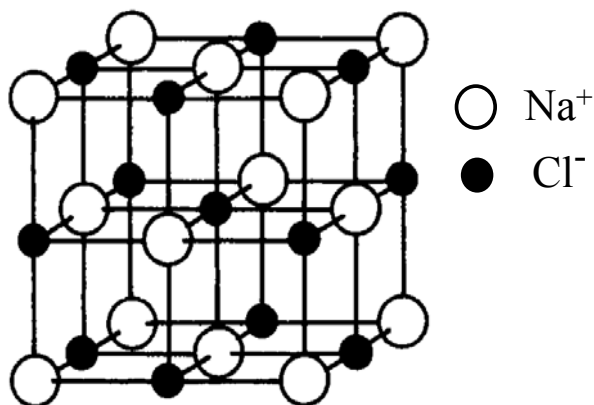


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。
 点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18個
 の結合に対して書いてある。

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。

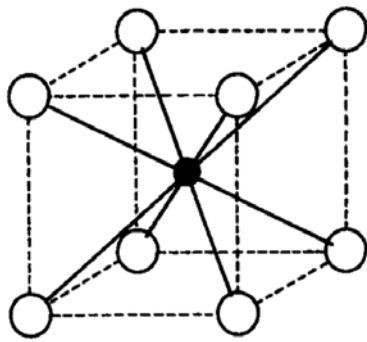


NaCl という分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。 NaCl は分子式ではなく、組成式という。

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。

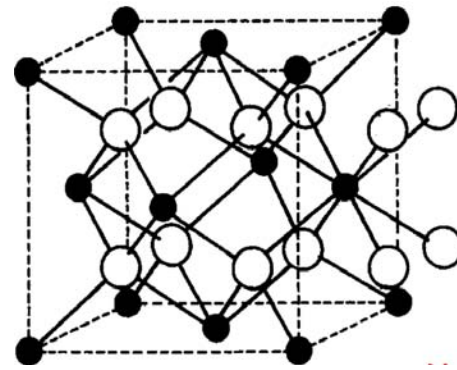
その他の主なイオン結晶とその結晶格子



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(CaF₂)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。

29

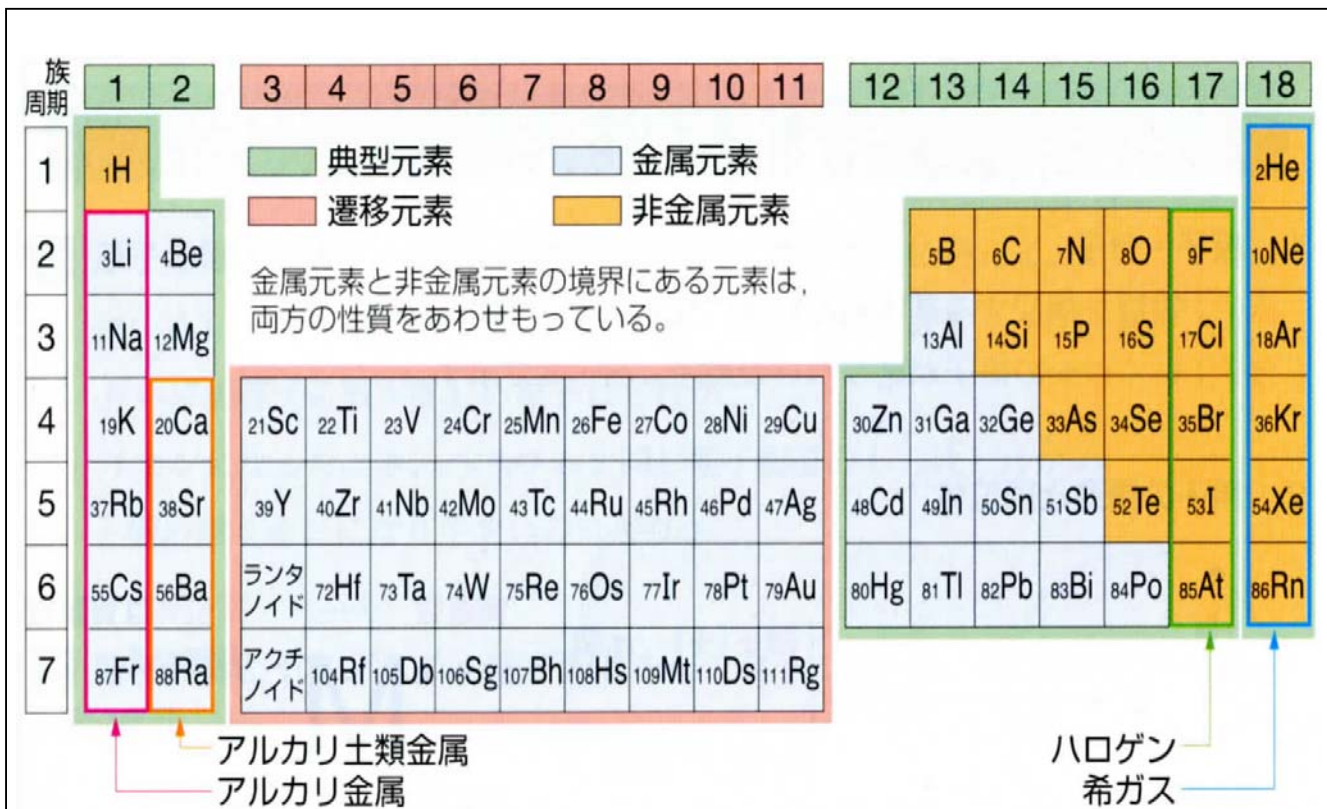


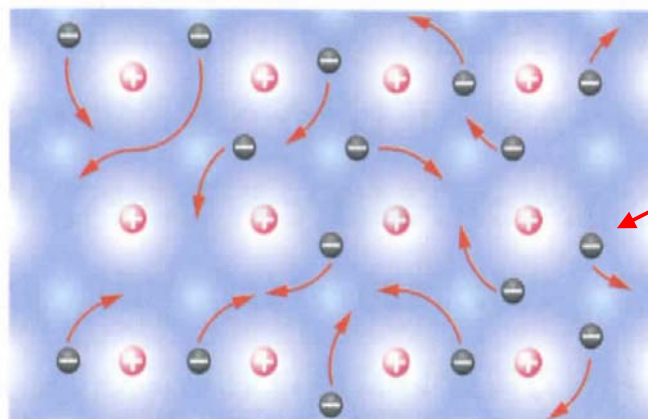
図 35 元素の周期表

元素の大半は金属元素である。

30

(3) 金属結合

金属結合は共有結合の特殊な形と考えることができる。通常の共有結合と異なるのは、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、多数の原子内に共有されており、自由に動ける(自由電子)という点である。

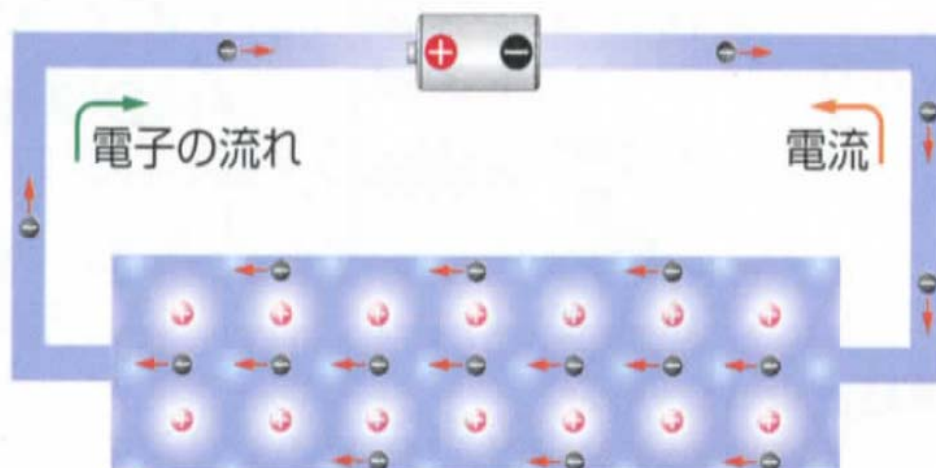


自由電子

●は自由電子を表し、金属全体を移動する。

図 30 金属中の結合

金属線に電圧をかけると自由電子は電源装置の+極に引っ張られて移動する。金属線を通る電流は、この自由電子の移動である。電子の流れの方向と電流の方向が逆になっているのは、電子が発見される前に、フランクリンが「正電気と負電気」を定義したからである。自由電子が動きやすいほど電気抵抗が小さい。金属イオンの熱運動が激しいと電子に衝突しやすいので、金属は**高温ほど電気抵抗が大きい**。そのため、電熱器具(電熱器、白熱電燈など)が安定して使える



D 物質の構成粒子と物質の分類

物質は、構成粒子と結合の様式により、主に図36のように分類することができる。

原子番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ラランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

構成元素	金属元素の原子		非金属元素の原子	
	構成粒子	原子	イオン	分子
構成粒子間の結合	金属結合 (比較的強い)	イオン結合 (強い)	(弱い)	共有結合 (非常に強い)
物質の分類	金属	イオンからなる物質	分子からなる物質	共有結合のみでできた物質
化学式	組成式	組成式	分子式	組成式
物質の例	銅 Cu 鉄 Fe マグネシウム Mg	塩化ナトリウム NaCl 硝酸カリウム KNO ₃ 塩化銅(II) CuCl ₂	水素 H ₂ 酸素 O ₂ 二酸化炭素 CO ₂	ダイヤモンド C ケイ素 Si 二酸化ケイ素 SiO ₂
融点・沸点	高いものが多い	高い	低い	非常に高い

図36 構成粒子による物質の分類と特徴

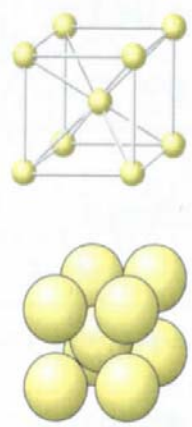
○金属の結晶構造

金属の構造には、

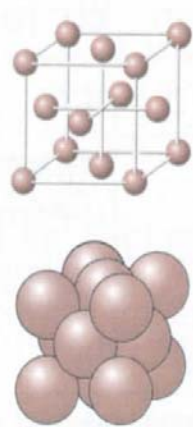
- (1) 立方最密充填(ccp : cubic close-packed)
- (2) 六方最密充填(hcp : hexagonal close-packed)
- (3) 体心立方(bcp : body centered packed)

などがある。

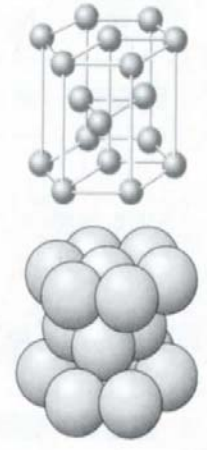
体心立方格子

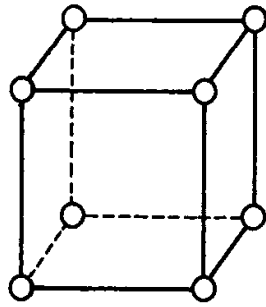
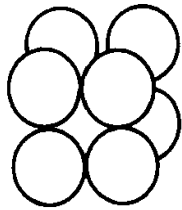


面心立方格子

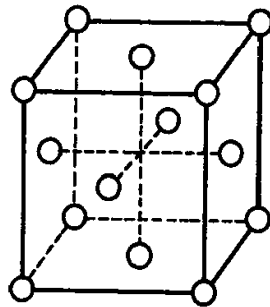
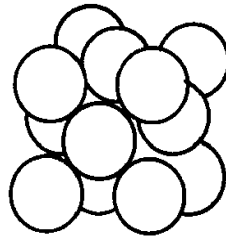


六方最密構造

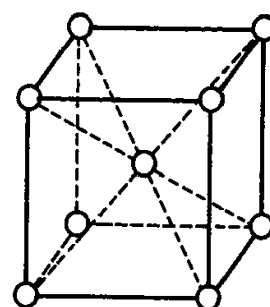
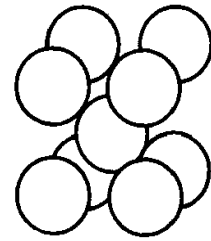




(a) 単純立方格子

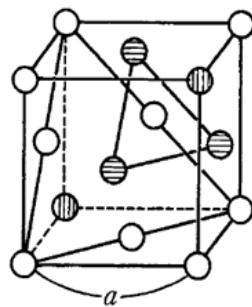


(b) 面心立方格子

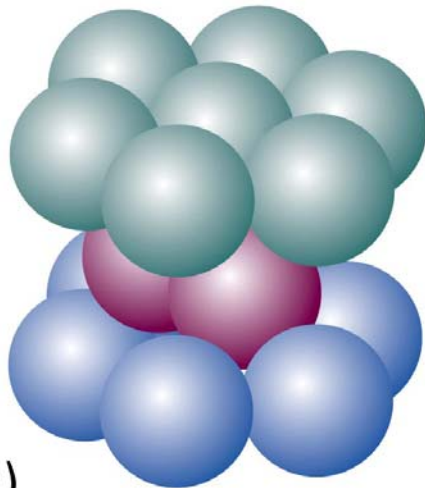


(c) 体心立方格子

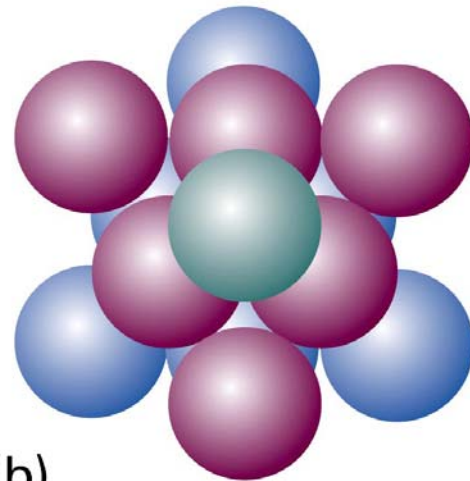
種々の立方格子



(面心立方格子は
立方最密充填と同じ)



(a)



(b)

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, ccp).

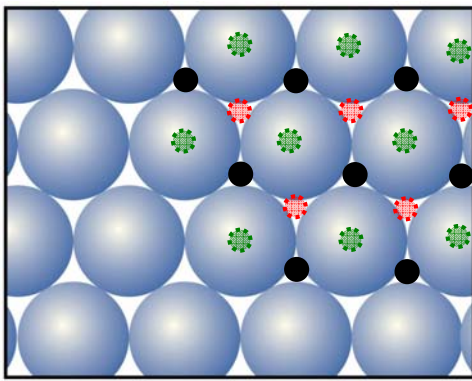


Figure 20-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

最密充填球第1層A

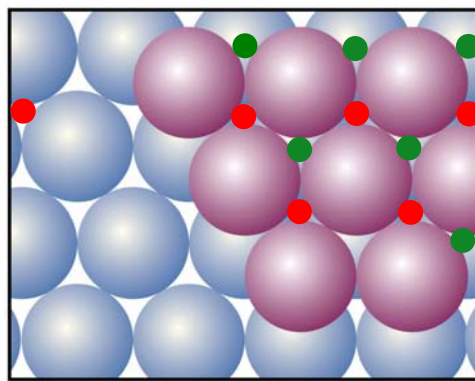
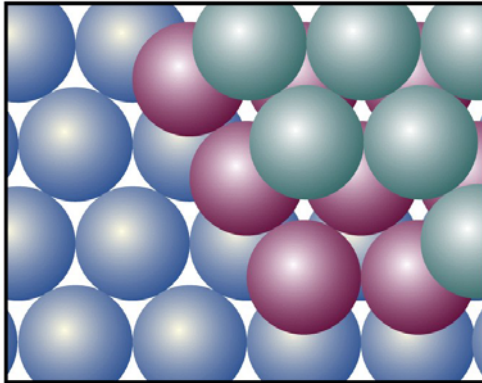


Figure 20-33
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

最密充填球第2層AB

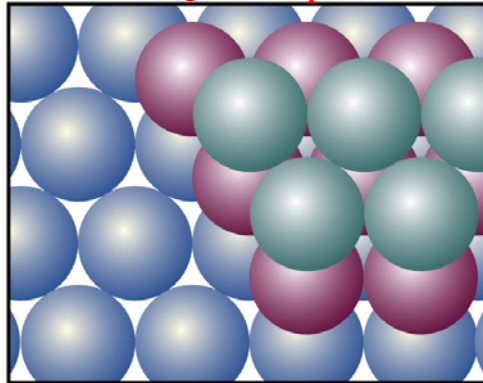
2層目は
●の上に乗る
1通りしかない。

2層目までの積み方には1通りしかないのでhcpでもccpでも同じである。



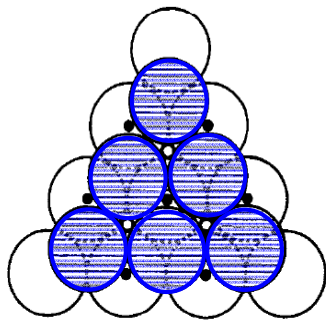
(a) 最密充填球第3層ABA
hcp ●●●

Figure 20-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



(b) 最密充填球第3層ABC
ccp ●●●

3層目は
●と
●の上に乗る
2通りがある。
●の下には
球がある。
●の下は隙間。



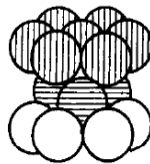
(a)

2段目までは同じ

C ○ : 1段目

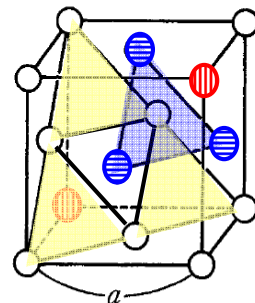
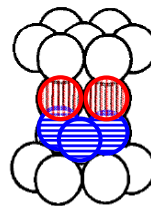
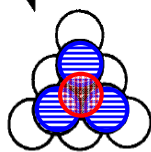
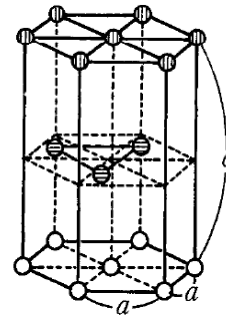
B ● : 2段目

A ● : 3段目



(b) 六方最密充填(3段目が●の上に来た場合) (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%



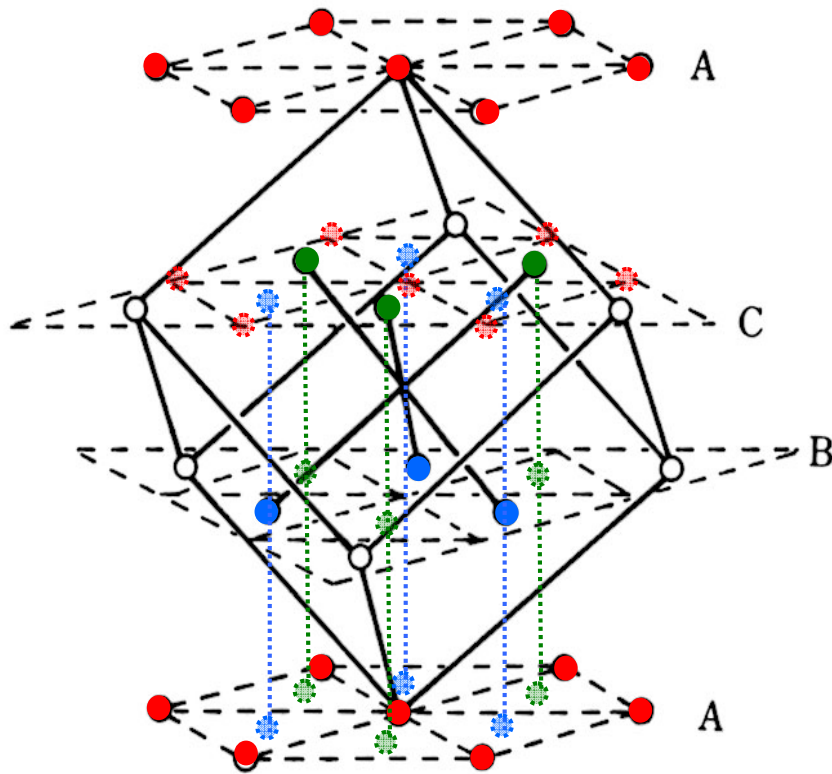
● A
● B
○ C

(c) 立方最密充填(3段目が○の上に来た場合)

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)



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。

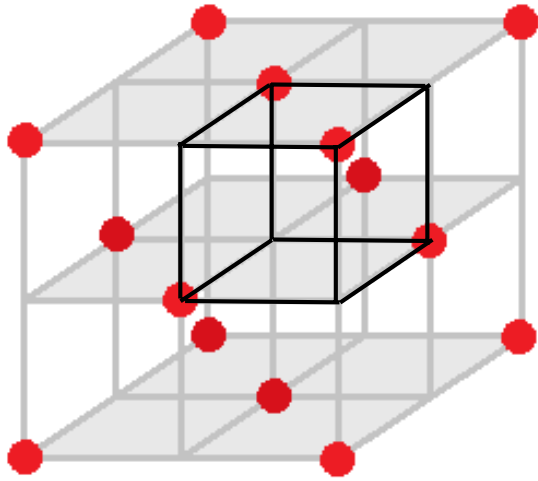
六方最密充填では、3段目の原子をA層の●と同じ●の位置に置くのでABA B...の繰り返しとなる。

立方最密充填構造と面心立方格子

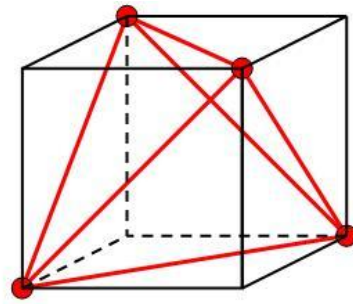
表 1-3 金属の結晶構造

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B		
Li (B)	Be (H)													
Ne (B)	Mg (H)									Al (F)				
K (B)	Ca (F)	Sc (H)	Ti (H)	V (B)	Cr (B)	Mn (1)	Fe (B)	Co (H)	Ni (H)	Cu (F)	Zn (H)	Ga (2)	Ge (4)	As (6)
Rb (B)	Sr (F)	Y (H)	Zr (H)	Nb (B)	Mo (B)	Tc (H)	Ru (H)	Rh (F)	Pd (F)	Ag (F)	Cd (H)	In (3)	Sn (4.5)	Sb (6)
Cs (B)	Ba (B)	La (H)	Hf (H)	Ta (B)	W (B)	Re (H)	Os (H)	Ir (F)	Pt (F)	Au (F)	Hg	Tl (H)	Pb (F)	Bi (6)

(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

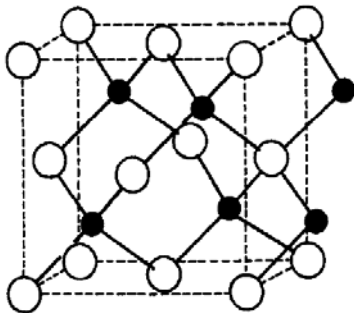


面心立方格子

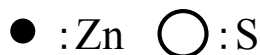


立方体の中の正四面体

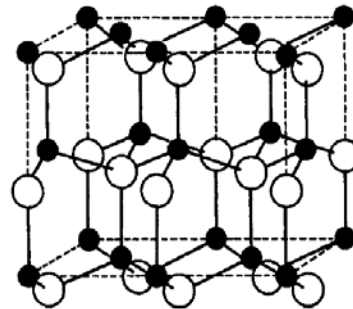
面心立方格子の単位格子は8個の立方体に分けることができる。それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している。この正四面体の中心に別の原子が入ると、四面体4配位となる。



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型



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。をすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。



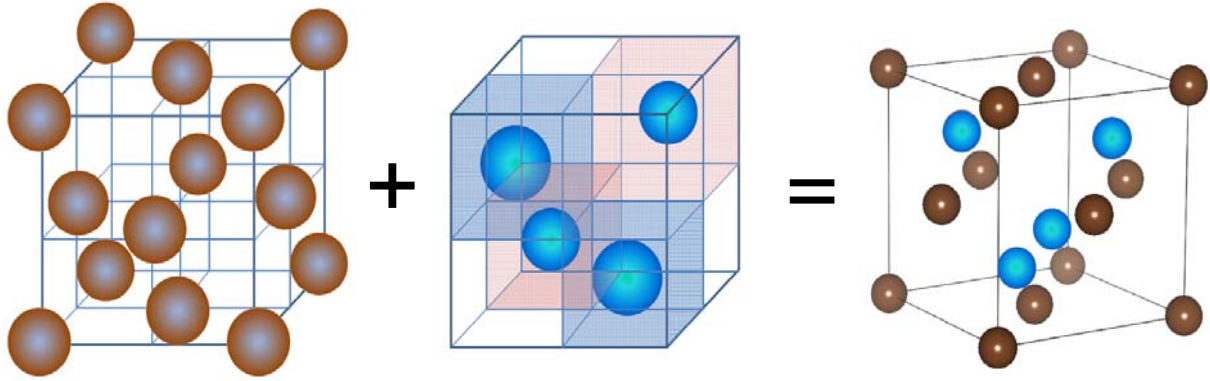
ウルツ砒(六方晶系ZnS)型



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。

せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

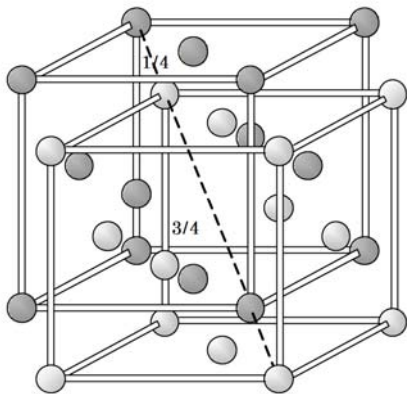
ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている. Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている.



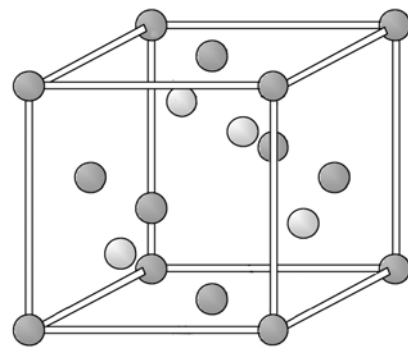
Znが作る面心立方格子

8つの立方体のうち4つの中心にS原子が入る.

せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型



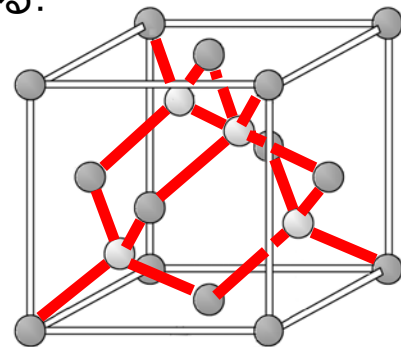
対角線上に1/4だけ移動した面心立方格子を付け加える



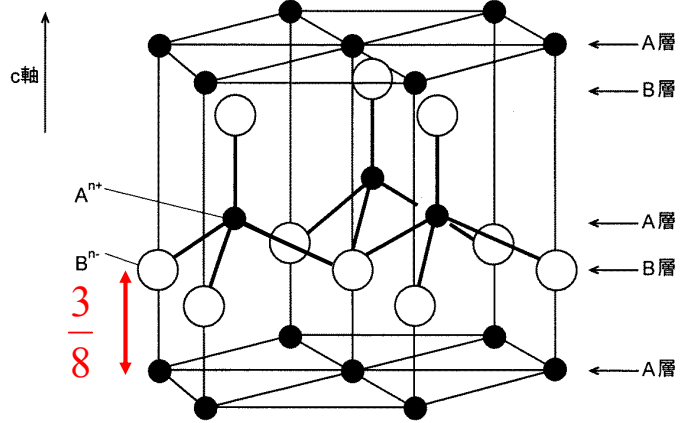
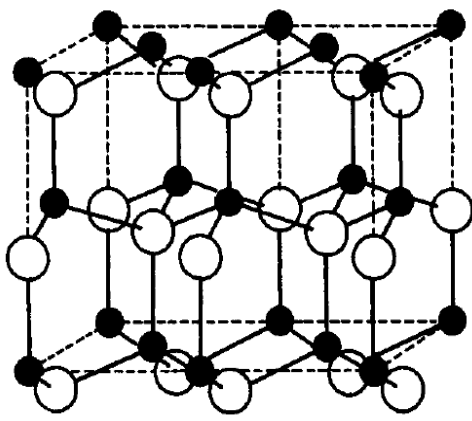
元の面心立方格子の中にある球だけ残し, 外にある球を消去する.

せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

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. ZnとSをすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる.



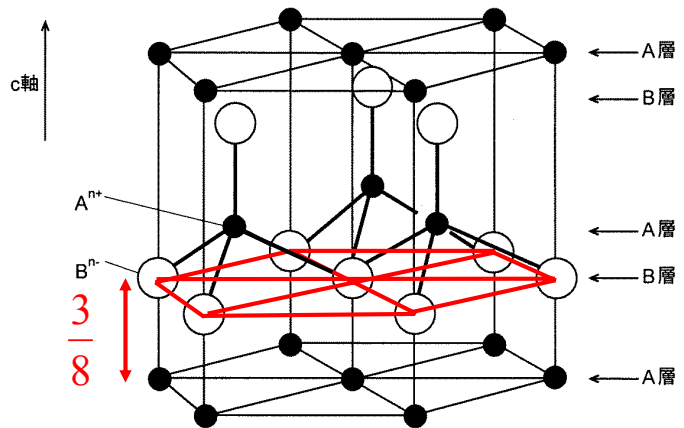
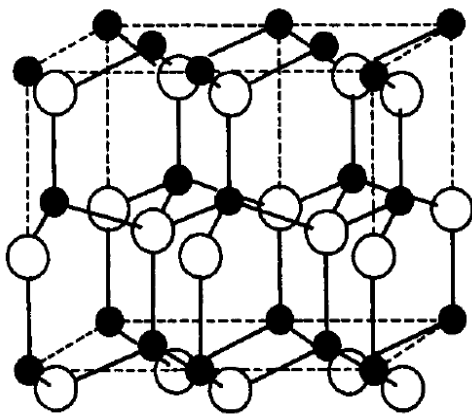
線で結ぶと, ...



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● :Zn ○ :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.

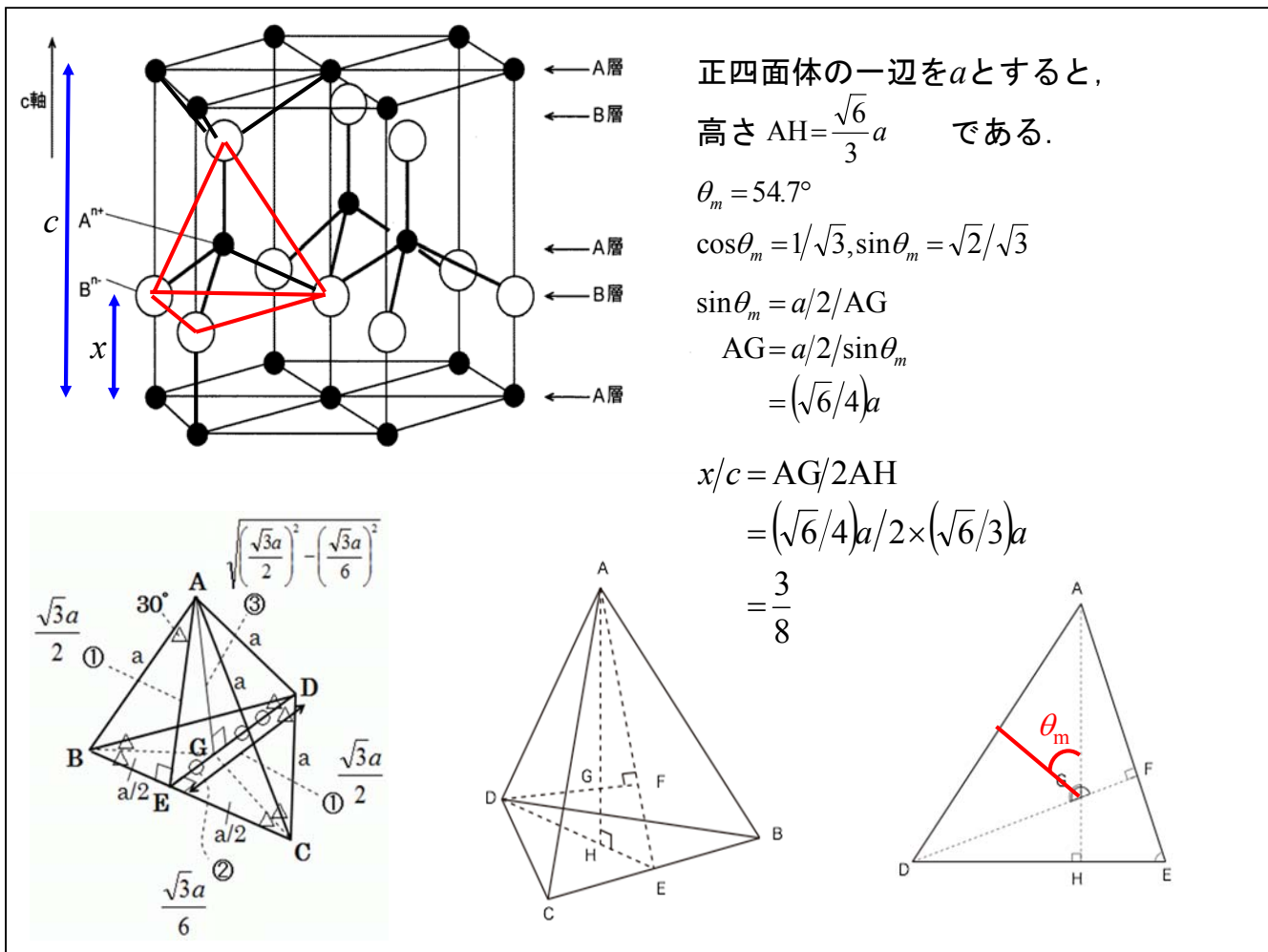


ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● :Zn ○ :S

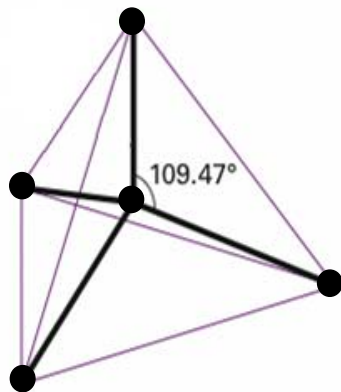
A層とB層はz方向に3/8ずれている

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.

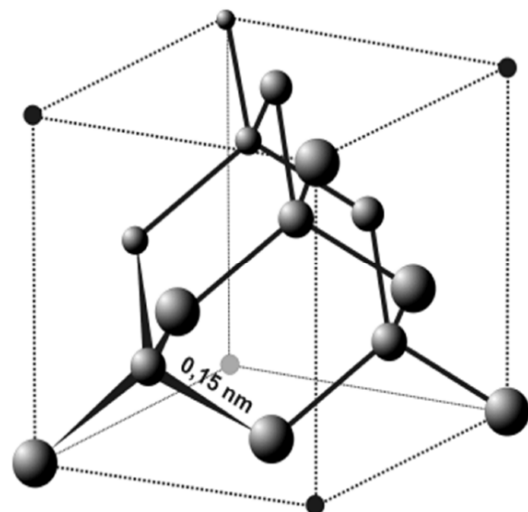


ダイヤモンド型構造

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^3 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。



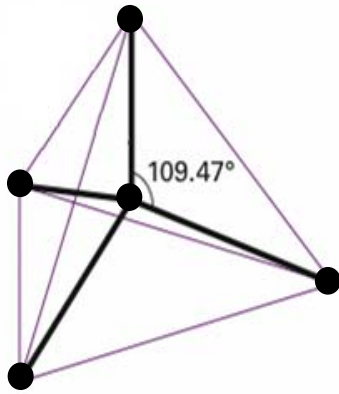
炭素原子の正四面体構造



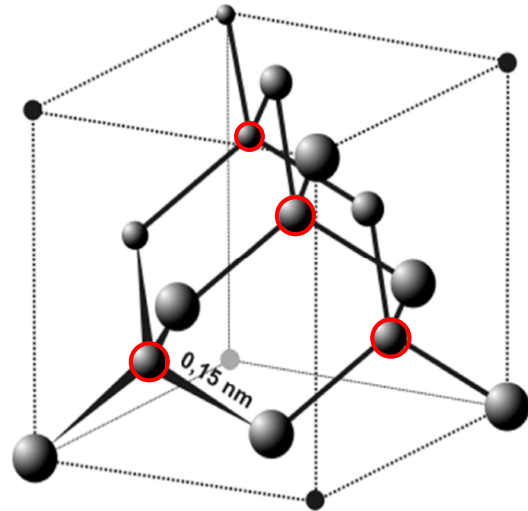
ダイヤモンド型構造

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^3 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

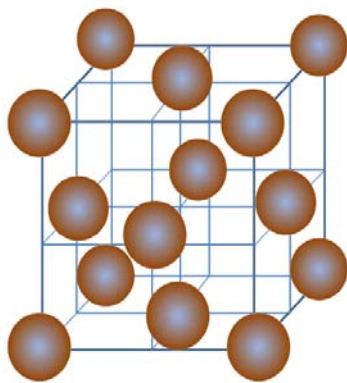


ダイヤモンド型構造

面心立方格子の中に4つの原子○が含まれている。

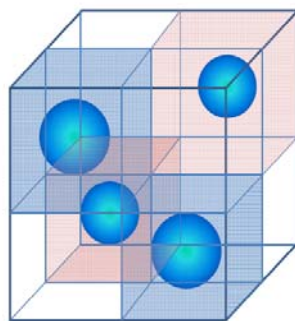
ダイヤモンド型構造

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。



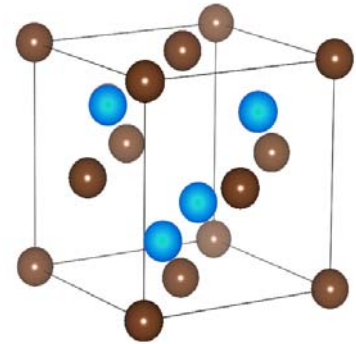
面心立方格子

+



8つの立方体のうち
4つの中心に原子を
入れる

=



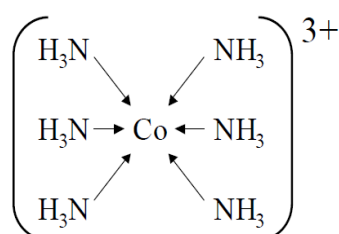
全ての原子が同一
原子の場合、
ダイヤモンド型構造

(4) 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

配位数と配位子

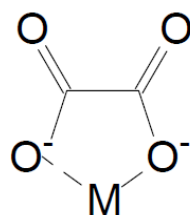
イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。例えば、NaCl型結晶の場合配位数は6である。配位化合物の場合も、中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という。塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子、シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という。

単座配位子の例

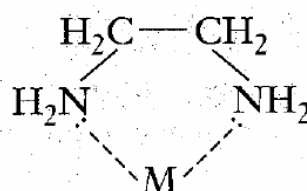
:Cl^- 塩化物イオン
 :CN^- シアノアニオン
 :NH_3 アンモニア
 $\text{H}_2\text{O}:$ 水

$:$ 非共有電子対

2座配位子の例

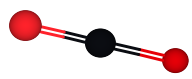
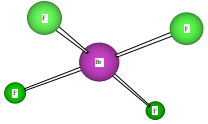
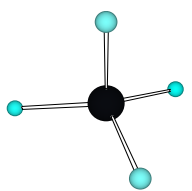
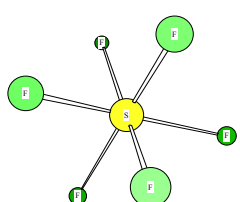


シュウ酸アニオン

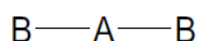


エチレンジアミン

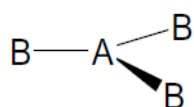
代表的な遷移金属錯体とその形

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 	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

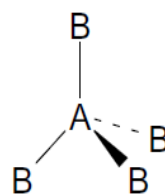
VSEPR理論



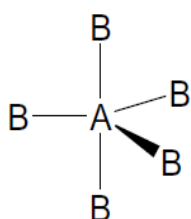
2 直線



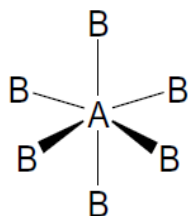
3 平面三角形



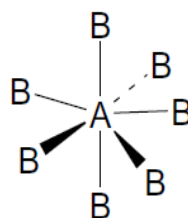
4 正四面体



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

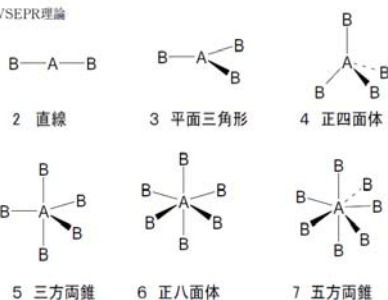
bp; bonded pair 結合電子対

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 ₂ H ₂
sp ²	三角形	BCl ₃ , C ₂ H 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 ³ d	三方両錐	PCl ₅ , AsCl ₅
d ² sp ³	正八面体	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
sp ³ d ²	正八面体	SiF ₆ ²⁻ , SF ₆ , [FeF ₆] ³⁻

VSEPR理論



55

Table 11.1* Some hybridization schemes

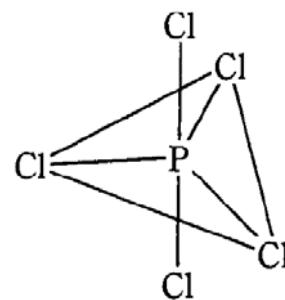
385

Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	<i>sp, pd, sd</i>
	Angular	<i>sd</i>
3	Trigonal planar	<i>sp², p²d</i>
	Unsymmetrical planar	<i>spd</i>
	Trigonal pyramidal	<i>pd²</i>
	Tetrahedral	<i>sp³, sd³</i>
4	Irregular tetrahedral	<i>sp²d², p³d, dp³</i>
	Square planar	<i>p²d², sp²d</i>
	Trigonal bipyramidal	<i>sp³d, spd²</i>
5	Tetragonal pyramidal	<i>sp²d², sd⁴, pd⁴, p³d²</i>
	Pentagonal planar	<i>p²d³</i>
	Octahedral	<i>sp³d²</i>
6	Trigonal prismatic	<i>spd⁴, pd⁵</i>
	Trigonal antiprismatic	<i>p³d²</i>

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

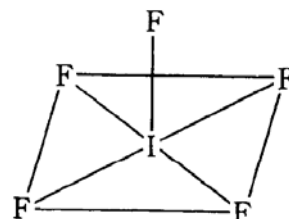
dsp³混成: d_{z²}軌道とs, p_x, p_y, p_z軌道の混成

[PCl₅] 三方両錐型



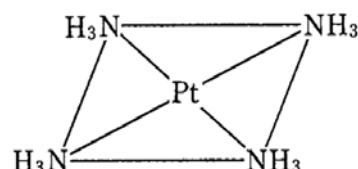
dsp³混成: d_{x²-y²}軌道とs, p_x, p_y, p_z軌道の混成

[IF₅] 正方錐型



dsp²混成: d_{x²-y²}軌道とs, p_x, p_y軌道の混成

[Pt(NH₃)₄] 正方平面型



57

d²sp³混成: (n-1) d_{z²}, (n-1) d_{x²-y²}, ns, np³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)

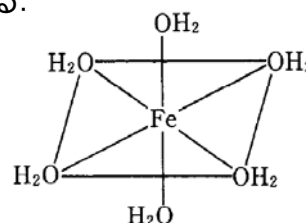


d²sp³混成軌道

中心金属のd電子
はこのd軌道に入る。

配位子の電子はこのd²sp³混成軌道に入る。

K₃[Fe(CN)₆] 正八面体型



sp³d²混成: ns, np³, nd_{z²}, nd_{x²-y²}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)



sp³d²混成軌道

中心金属のd電子
はこのd軌道に入る。

配位子の電子はこのsp³d²混成軌道に入る。

[Fe(NH₃)₆]Cl₂ 正八面体型

58

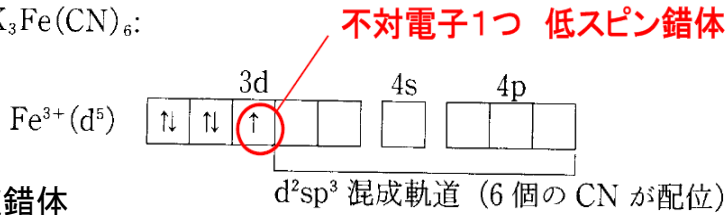
内部および外部軌道錯体

元素	不対電子数	d ² sp ³ 混成* ¹	不対電子数	sp ³ d 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 (3d²4s4p³).
 *² 外部軌道 (4s4p³4d²).
 *³ dipy : 2, 2'-dipyridyl.
 *⁴ acac : acetylacetonone.

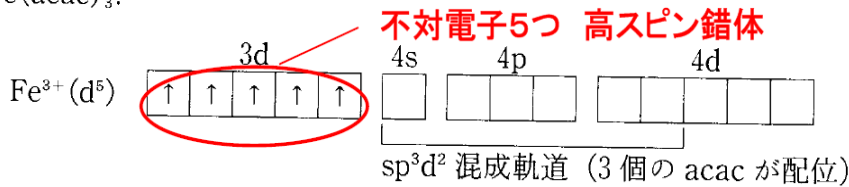
内部軌道錯体

(a) K₃Fe(CN)₆:



外部軌道錯体

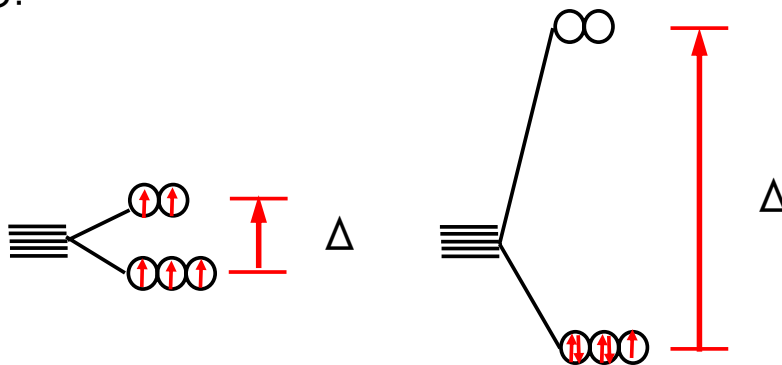
(b) Fe(acac)₃:



59

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。



高スピンのd⁵配置
[Fe(acac)₃]

低スピンのd⁵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⁻

60

6月17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.

①VSEPR則を簡単に説明せよ.

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)

(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.