

無機化学Ia

2016年10月～2017年2月

11月24日 第6回

2. 分子の構造と結合

担当教員:
1回～8回
福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学分野
前田史郎
E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp
9回～16回
福井大学産学官連携本部
米沢 晋
教科書: 基礎無機化学 下井 守著、東京化学同人

中間試験

日時: 12月16日(金)3時間目

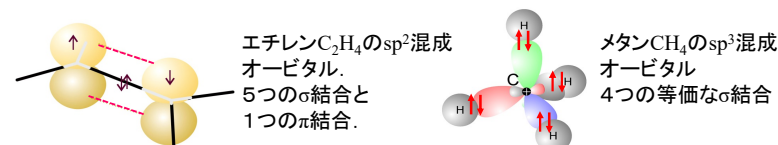
場所: K310

注意: 欠席すると無機化学Iaの単位を取得できません。

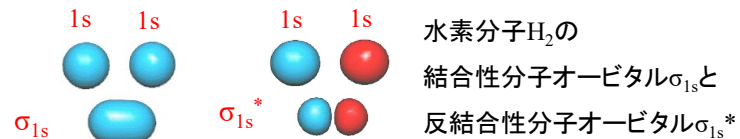
この授業の前半ではカードリーダーによる出席を取ります。各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。学生証を忘れた人は、当日の授業終了時まで申し出た人だけ出席扱いとします。後日出席の申し出は受け付けません。

1

11月10日 VB法とMO法を説明し、違いについて簡単に説明しなさい。
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。



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広がっているとして取り扱う。



2

2・2 共有結合 分子構造の理論

分子構造の理論

原子価結合法
Valence Bond Theory
VB法

分子軌道法
Molecular Orbital Theory
MO法

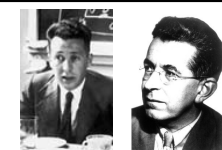
42

3

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



Walter Heitler



Fritz London



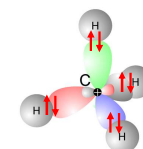
John Slater



Linus Pauling

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。

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。



4

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、 σ 結合が形成される。

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。

原子価結合法 (VB法) による化学結合の説明

4

等核二原子分子 44

2つの水素原子AおよびBに、それぞれ電子1と2があるとすると、1電子波動関数をA(1)およびB(2)と書くことができる。

したがって、水素分子A-Bの波動関数は $\psi=A(1)B(2)$ と書ける。しかし、電子に個性はないので1と2を区別することはできない。そこで、電子を交換した波動関数 $\psi=A(2)B(1)$ と書くことができる。したがって、最も優れた表し方は、これらの1次結合

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

である。これらのうち、エネルギーの低いのは“+”符号の方である。

VB法による波動関数は

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

である。

6

Valence Bond Theory 47

4. Tetrahedral sp^3 - hybridizes

$t_1 = \frac{1}{2}[s + p_x + p_y + p_z]$
along (x, y, z) (x, y, z) 方向

$t_2 = \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z]$
along (-x, -y, z) (-x, -y, z) 方向

$t_3 = \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z]$
along (-x, y, -z) (-x, y, -z) 方向

$t_4 = \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z]$
along (x, -y, -z) (x, -y, -z) 方向

http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/ 7

sp^3 混成オービタルの規格化 46・47

$$t_1 = \frac{1}{2}[s + p_x + p_y + p_z]$$

$$t_2 = \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z]$$

$$t_3 = \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z]$$

$$t_4 = \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |t_i|^2 d\tau = \frac{1}{4} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{4} [1 + 1 + 1 + 1] = 1$$

$t_2 \sim t_3$ も同様に規格直交化されている。

波動関数 $\psi_i (i=x, y, z)$ が規格直交化されていれば、異なる波動関数の積の積分はゼロ、同じ波動関数との積の積分は1である。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

原子オービタルs, p_x , p_y , p_z は規格化されているものとする。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 d\tau = 1$$

クロネッカーのデルタ記号

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}$$

8

Valence Bond Theory 混成オービタルは孤立電子対を含むことがある. 45

4. Tetrahedral
 sp^3 - hybridizes

結合角 109.5° 結合角 107.5° 結合角 104.5°

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/>

Valence Bond Theory <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/> 48

3. Trigonal planar

C_2H_4 CH_2O

$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$ (x)方向

$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$ (-x, + $\sqrt{3}y$)方向 y軸から-30°方向

$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$ (-x, - $\sqrt{3}y$)方向 y軸から30°方向

sp²混成オービタルの規格化 48

$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$

$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$

$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$

tr_1 は規格化されている.

$\int_{-\infty}^{+\infty} |tr_1|^2 d\tau = \frac{1}{3} [\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau]$

$= \frac{1}{3} [1 + 2] = \frac{3}{3}$

$= 1$ tr_2 と tr_3 も同様に規格化されている.

tr_1, tr_2, tr_3 は互いに120°の角度をもつ.

Valence Bond Theory <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/> 49

I. Diatomics

$:N:::N:$ $:C:::O:$

$A = \sigma_+^{sp(1)}; B = \sigma_+^{sp(2)}$
for σ -bond

$\sigma_+^{sp(1)} : \frac{1}{\sqrt{2}}[2s + 2p_z]$

$A = \sigma_-^{sp(1)}; B = \sigma_-^{sp(2)}$
for lone-pairs

$\sigma_-^{sp(1)} : \frac{1}{\sqrt{2}}[2s - 2p_z]$

π 結合は $2p_x$ と $2p_y$

$A = 2p_x^1; B = 2p_x^2$
 $A = 2p_y^1; B = 2p_y^2$
 π -bonds

Orbitals change sign on reflexation in plane containing 1-2 bond vector

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、**σ結合**が形成される。

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。

原子価結合法 (VB法) による化学結合の説明

48

σ結合: C-O結合軸について軸対称

図 2・7 CO₃²⁻の共鳴構造

炭酸イオンは平面三角形である。

48

π結合: C-O結合軸に節面を持つ

図 2・7 CO₃²⁻の共鳴構造

炭酸イオンは平面三角形である。

48

VSEPR則 (原子価殻電子対反発則)
混成軌道から分子構造を予測する

(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)

49

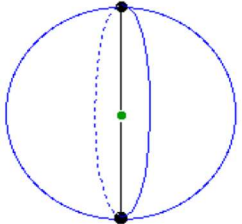
VSEPR則: 中心原子の周りに電子対を最も有利に配置する方法 49

1. 中心原子の原子核を球の中心に置く。
2. 電子対を、できるだけ互いに離れるように球の表面に配置する。

[1] 電子対が2個の場合

電子対が直線的な配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は 180°

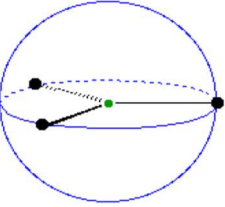


直線

[1] 電子対が3個の場合 49

電子対が三角形の配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は 120°

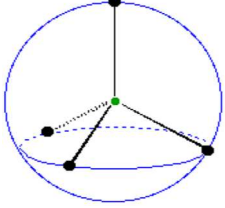


三角形

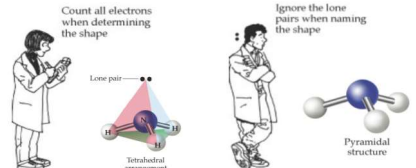
[2] 電子対が4個の場合

電子対が正四面体の配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は 109.5°



正四面体

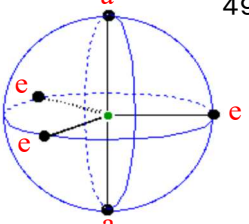


[3] 電子対が5個の場合 49

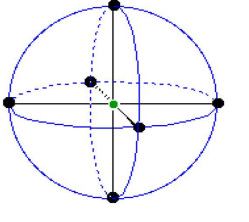
電子対が三方両錐形の配置を取る。

エクソトリアル(e)の電子対—原子核—電子対の角度は 120°

アキシヤル(a)の電子対—原子核—電子対の角度は 180°



三方両錐















正八面体

[4] 電子対が6個の場合

電子対が正八面体の配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は 180°

表 2-5 原子価殻電子対反発則 (VSEPR) による AX_n 分子の構造予測*

結合電子対	非共有電子対	0	1	2	3
2		X—A—X 直線 CO ₂			
3		 平面三角形 SO ₂ BF ₃ CO ₃ ²⁻	 折線 SO ₂ O ₃		
4		 正四面体 CH ₄ CF ₄ SO ₄ ²⁻	 三角ピラミッド NH ₃ PF ₃	 折線 H ₂ O H ₂ S SF ₂	
5		 三方両錐 PF ₅ PCl ₅ AsF ₅	 シーソー形 SF ₄	 T字形 ClF ₃ IF ₃	 直線 XeF ₂ I ₃ ⁻ IF ₂ ⁻
6		 正八面体 SF ₆ PF ₆ ⁻ SiF ₆ ²⁻	 四角錐 IF ₅ BrF ₅	 平面四角形 XeF ₄ IF ₄ ⁻	

* 図中の中心原子から張り出したローブは非共有電子対のローブであって図2・4などのp軌道のローブとは異なることに注意せよ。

20

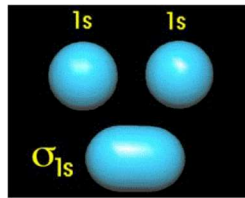
分子軌道法(Molecular Orbital Theory, MO法)

51

マリケン(1928), ヒュッケル(1929)によるハートリー・フォックのつじつまの合う場(SCF)法の分子への拡張

MO法では, いくつかの原子核と他の電子の作る場の中を運動する1つの電子に注目し, その電子の波動関数を求めてエネルギーを計算する. この波動関数は分子全体に広がっている.

原子オービタル1s



分子オービタル σ_{1s}



Robert Mulliken Erich Huckel

21

反結合性分子軌道 σ^*

Region of destructive interference

弱めあう干渉が生じる領域

結合性分子軌道 σ

Region of constructive interference

強めあう干渉が生じる領域

53

H1s H1s

$1\sigma (1\sigma_g)$

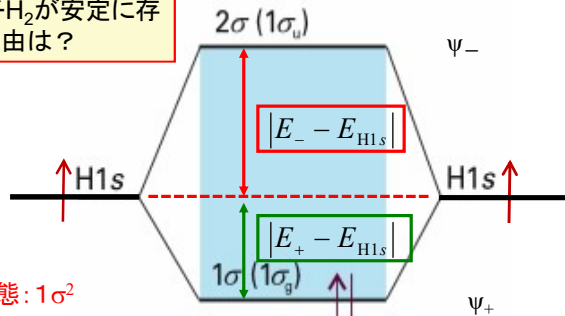
$2\sigma (1\sigma_u)$

H1sオービタルの重なりから作られた分子オービタル 2つの孤立した水素原子よりも, 水素分子を形成する方が安定である. 分子オービタルは分子全体に広がっており, 電子はどちらかの原子に局在していない.

22

水素分子 H_2 が安定に存在する理由は?

53



基底状態: $1\sigma^2$

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

H_2 分子軌道のエネルギー相関図と電子配置 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.

23

(a)

原子核-電子間引力

(b)

53

強め合う相互作用領域

Region of constructive interference

弱め合う相互作用領域

Region of destructive interference

(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.

24

53

ヘリウム分子 He_2 が存在しない理由は？

基底状態: $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

$$|E_- - E_{\text{H}1s}| > |E_+ - E_{\text{H}1s}|$$

ヘリウム分子 He_2 のエネルギー相関図と電子配置 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不安定なのでヘリウム分子を形成しない.

25

59

VB法とMO法の2つの理論は、実は両極端の場合を表わしており、真の状態は、これらの中にある.

$\Psi_{\text{VB}} = \Psi_{\text{COV}}$

$\Psi_{\text{MO}} = \Psi_{\text{COV}} + \Psi_{\text{ION}}$

VB法ではイオン項を無視しており、MO法ではイオン項を評価しすぎている.

$$\Psi_{\text{VB}} = \underset{\text{電子1}}{A(1)} \times \underset{\text{電子2}}{B(2)} + \underset{\text{電子2}}{A(2)} \times \underset{\text{電子1}}{B(1)} = \Psi_{\text{COV}}$$

共有結合項 共有結合項

$\text{H}_A - \text{H}_B$ $\text{H}_A - \text{H}_B$

$$\Psi_{\text{MO}} = [\underset{\text{電子1}}{A(1)} + \underset{\text{電子1}}{B(1)}] \times [\underset{\text{電子2}}{A(2)} + \underset{\text{電子2}}{B(2)}]$$

$$= \underset{\text{電子1}}{A(1)} \times \underset{\text{電子2}}{B(2)} + \underset{\text{電子1}}{A(2)} \times \underset{\text{電子2}}{B(1)} + \underset{\text{電子1}}{A(1)} \times \underset{\text{電子2}}{A(2)} + \underset{\text{電子1}}{B(1)} \times \underset{\text{電子2}}{B(2)}$$

共有結合項 共有結合項 **イオン結合項** **イオン結合項**

$\text{H}_A - \text{H}_B$ $\text{H}_A - \text{H}_B$ $\text{H}_A^+ \text{H}_B^+$ $\text{H}_A^- \text{H}_B^-$

$$= \Psi_{\text{COV}} + \Psi_{\text{ION}}$$

26

55

結合次数

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. 水素分子のH-H結合の結合次数は1であり、一重結合であることと一致している. 一方、仮想的なヘリウム分子の結合次数はゼロであり、結合を作らないことと一致している.

炭素-炭素結合の結合次数と結合距離

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

54

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

$$\text{O}_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_g^4 1\pi_u^{*2}$$

である. $n=8$, $n^*=4$ であるから、

$$\text{結合次数 } b = (8-4)/2 = 2$$

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.

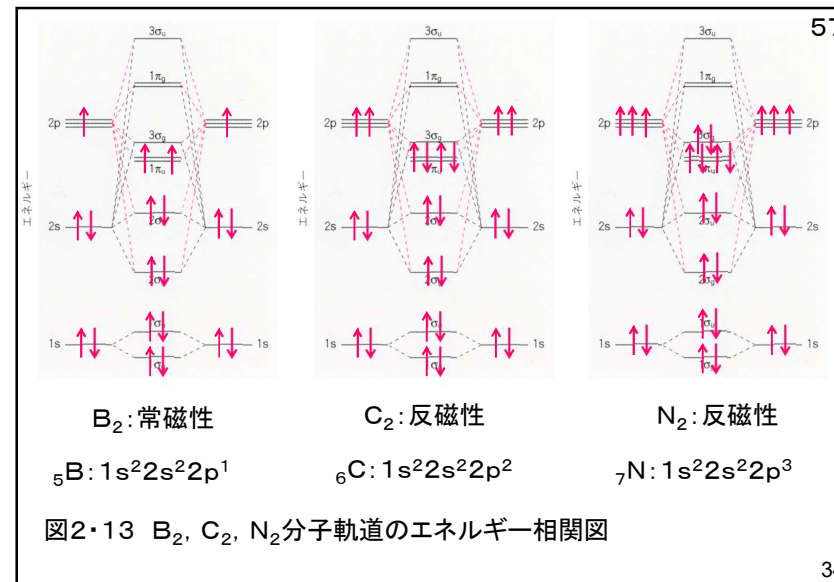
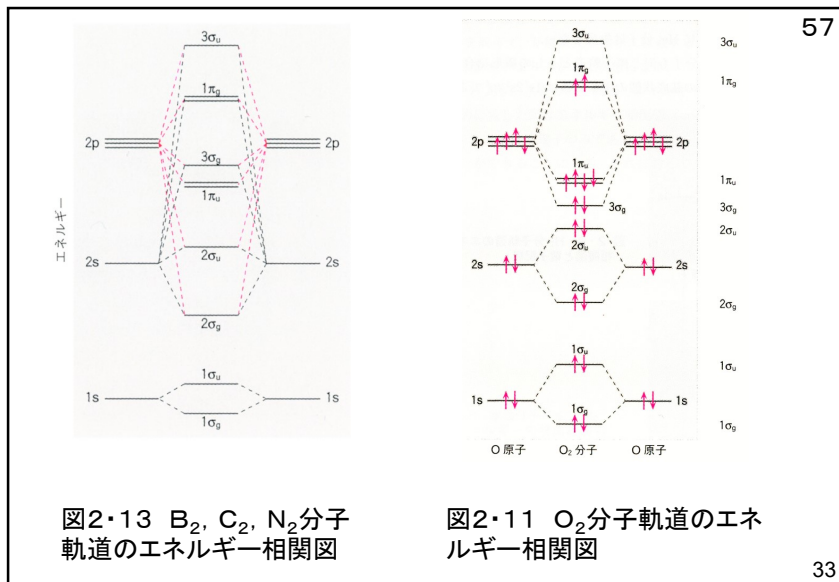


図2・13 B₂, C₂, N₂分子軌道のエネルギー相関図

図2・11 O₂分子軌道のエネルギー相関図

B₂: 常磁性
₅B: 1s²2s²2p¹

C₂: 反磁性
₆C: 1s²2s²2p²

N₂: 反磁性
₇N: 1s²2s²2p³

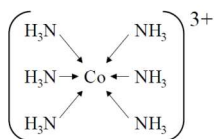
図2・13 B₂, C₂, N₂分子軌道のエネルギー相関図

2・3 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 NH₄⁺ (H⁺ ← :NH₃)

金属錯イオン



ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

60

35

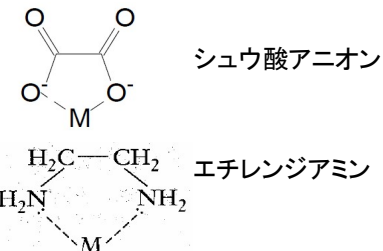
配位数と配位子

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
- :NH₃ アンモニア
- H₂O: 水

2座配位子の例



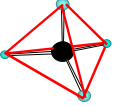
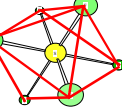


:非共有電子対

60

代表的な遷移金属錯体とその形

60

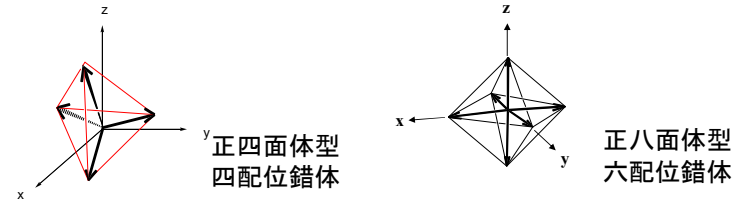
配位数	錯体の形	例
2	直線	 [CuCl ₂] ⁻ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [AuCl ₂] ⁻
4	正方平面	 [Ni(CN) ₄] ²⁻ , [PdCl ₄] ²⁻ [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
4	正四面体	 [Cu(CN) ₄] ³⁻ , [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ [CdCl ₄] ²⁻ , [MnCl ₄] ²⁻
6	正八面体	 [Cu(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻ [Cu(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ , [Co(en) ₃] ³⁺

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

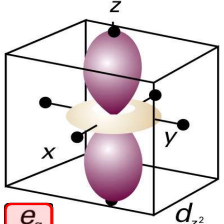
62

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。

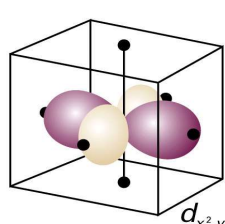
中心原子の電子状態は，周りの配位子の静電場の影響を受ける．そのためdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けて d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ および d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} の2つに分裂する．



38



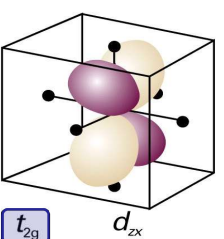
e_g d_{z^2}



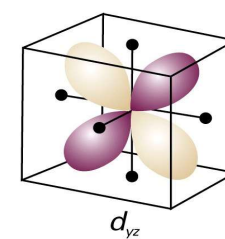
$d_{x^2-y^2}$

座標軸方向にローブが伸びている

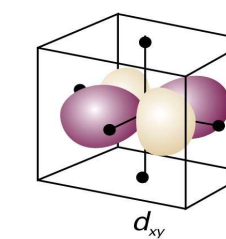
座標軸の二等分線方向にローブが伸びている



t_{2g} d_{zx}



d_{yz}

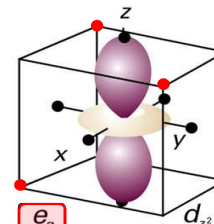


d_{xy}

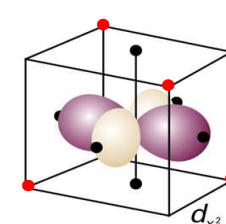
d オービタルの境界面

62

39



e_g d_{z^2}

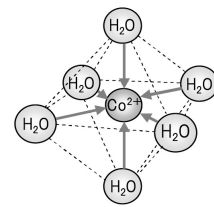


$d_{x^2-y^2}$

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きローブに近いので，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．



[Co(OH₂)₆]²⁺

d オービタル

=====

=====

=====

=====

=====

=====

=====

=====

=====

=====

=====

=====

E_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)

T_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx})

62

40

10

62

t_{2g} d_{xz} d_{yz} d_{xy}

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

$[CoCl_4]^{2-}$

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(●)から近づくと、 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる。

41

62

d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} $d_{2z}, d_{x^2-y^2}$

$d-d$ 遷移 $d-d$ 遷移

dオービタル
自由原子(イオン)
(縮重している)

$d_{2z}, d_{x^2-y^2}$ d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}

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。

42

63

$[Ti(OH_2)_6]^{3+}$
正八面体型六配位の遷移金属錯体の例
 $Ti^{3+}: [Ar]3d^1$

Ti^{3+} の基底電子配置は $3d^1$ 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。

可視光領域
700 nm 14286 cm^{-1} 400 nm 25000 cm^{-1}

Absorption $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ λ/nm

Figure 14-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

500nm付近の緑色の光を吸収するので赤紫色に見える
 $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ の水溶液の電子吸収スペクトル

43

63

紫外 青 緑 赤

吸収度 波長 / nm

e_g t_{2g} $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



光 500 nm

図2・19 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ の水溶液吸収スペクトルとd-d電子遷移
 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ の水溶液は緑色の光を吸収し、青と赤の光を透過するので赤紫色をしている。

44

シリカゲル乾燥剤 65

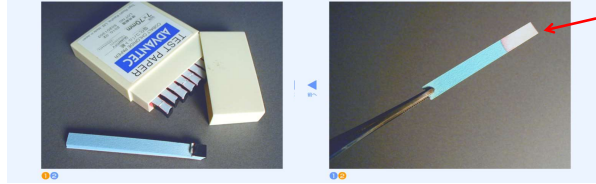
シリカゲルは吸湿性があり、お菓子などの除湿剤として広く用いられてきた。しかし、シリカゲルは酸化ケイ素SiO₂から構成されており、水分を吸っても外観からは変化がないため吸湿したかどうか判断できない。そこで、シリカゲルを塩化コバルトの極めて薄い溶液で染めて青粒として混入していた。水分の吸収割合によって色の変化があり、吸着能力があるかどうか判断できる。青粒がピンク色になれば吸着能力はなくなったと判断できる。

吸湿
乾燥

<http://www.paw.hi-ho.ne.jp/y-uryu/sil2.pdf> 45


塩化コバルト試験紙 65



水分を吸収すると赤くなる


塩化コバルト(CoCl₂)の水溶液をろ紙にしみこませて乾かした試験紙。乾燥していると青色で、水分を吸収すると赤くなる塩化コバルトの性質を利用して、物質に水分が含まれているかを調べることができる。

塩化コバルト(II)イオン(青)



(CoCl₂)

コバルト(II)六水和物イオン(赤)




(CoCl₂·6H₂O)

46


65

$[CoCl_4]^{2-}$



(CoCl₂)

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$

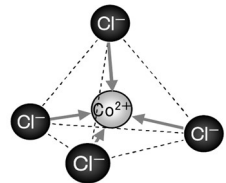


(CoCl₂·6H₂O)

水を加えると、青い塩化物から赤い六水和物に変化する。

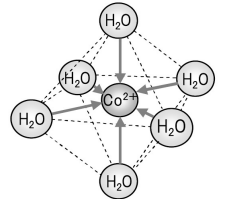
塩酸を加えると、赤い六水和物から青い塩化物に変化する。

正四面体型四配位 塩化コバルト(II)



$[CoCl_4]^{2-}$

正八面体型六配位



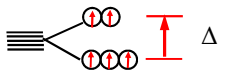
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$

<http://chem-sai.web.infoseek.co.jp/cobalt.html> 47

高スピン錯体と低スピン錯体 63

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

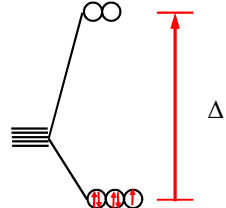


$[Fe(acac)_3]$

弱い配位子

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

低スピンのd⁵配置



$K_3[Fe(CN)_6]$

強い配位子

分光化学系列 48

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)

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)

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

63

49

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: **不対電子1つ 低スピン錯体**

外部軌道錯体
 (b) Fe(acac)₃: **不対電子5つ 高スピン錯体**

63

50

低スピン

高スピン

d⁰ Sc³⁺ d¹ Ti³⁺ d² V³⁺ d³ Cr³⁺ d⁴ Mn³⁺ d⁵ Fe³⁺ Mn²⁺ d⁶ Co³⁺ Fe²⁺ d⁷ Co²⁺ d⁸ Ni²⁺ d⁹ Cu²⁺ d¹⁰ Zn²⁺

図 2・20 正八面体錯体中の3d 金属イオンの電子配置
 (下列の配置はフントの規則に従っているもの)

63

51

正四面体 球形 正八面体 平面四角形

図 2・21 正四面体、平面四角形錯体の d 軌道の分裂の様子

65

52

2・4 電気陰性度

68

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

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

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

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

ここで、

I は元素のイオン化エネルギー、

A 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

ポーリングの電気陰性度

68

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。

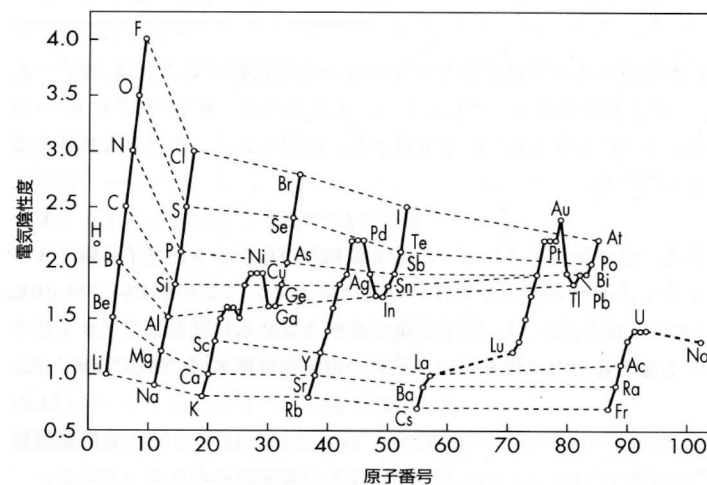
Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

68

H	大						He
2.20							
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.

55



68

電気陰性度の周期性.

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

70

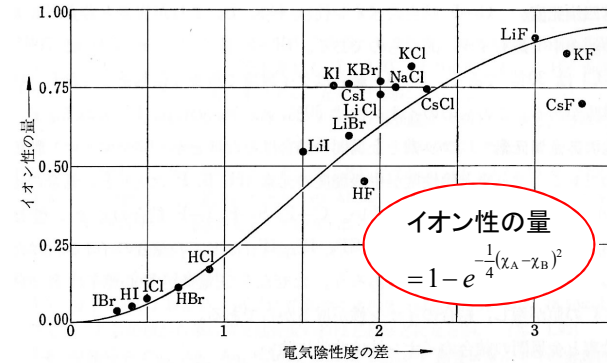
電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる。

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

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)



70

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。フッ素とアルカリ金属、あるいはH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。

11月24日 学生番号 氏名

(1) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の構造を描き、水溶液が赤紫色に見える理由を説明せよ。

(2) 乾燥剤として用いられる粒状のシリカゲルには、乾燥剤として機能するかどうか判断するために青色の粒が混じっていることがある。水分を吸収したかどうか、どのようにして知ることができるのか説明せよ。

(3) 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。

59