

無機化学Ia

2017年10月～2018年2月

11月9日 第6回

2. 分子の構造と結合

中間試験

日時: 11月30日(木)2時間目

場所: 総大1

注意: 欠席すると無機化学Iaの単位を取得できません。

中間試験とは別に、レポートを課します。期限までに提出して下さい。中間試験でも期末試験と同じようにカンニングは厳しく摘発されますので、不正行為はしないようにして下さい。試験の際に、スマートフォンを手に隠し持っているだけでもカンニングとみなします。スマートフォンを時計代わりに使用できません。

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

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

9回～16回

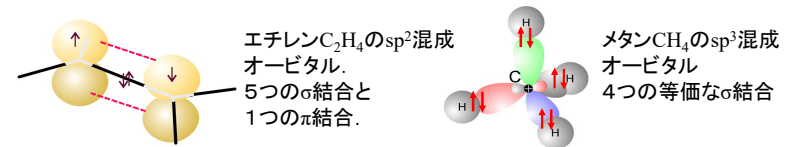
福井大学産学官連携本部

米沢 晋

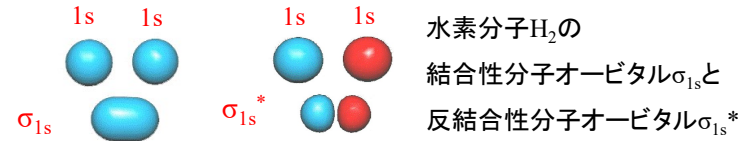
教科書: 基礎無機化学 下井 守著, 東京化学同人

1

11月2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られる。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。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拡がっているとして取り扱う。

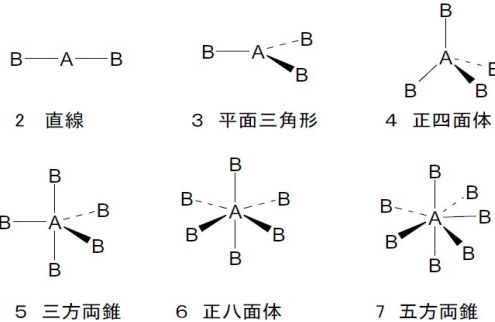


2

VSEPR則(原子価殻電子対反発則)

混成軌道の電子対反発から分子構造を予測する

49



(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)

3

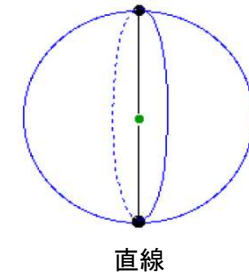
VSEPR則: 中心原子の周りに電子対を最も有利に配置する方法

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° 

[1] 電子対が3個の場合
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°

Count all electrons when determining the shape
Ignore the lone pairs when naming the shape

Lone pair
Tetrahedral arrangement
Pyramidal structure

正四面体

49

[3] 電子対が5個の場合
電子対が三方両錐形の配置を取る。
エクソリアル(e)の電子対—原子核—電子対の角度は 120°
アキシャル(a)の電子対—原子核—電子対の角度は 180°

三方両錐

[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°

正八面体

49

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 AlF 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。

7

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 NH_4^+ ($\text{H}^+ \leftarrow \text{:NH}_3$)

金属錯イオン

$$\left[\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{N} & & \text{NH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{Co} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} & & \text{NH}_3 \\ & \diagup & \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} & & \text{NH}_3 \end{array} \right]^{3+}$$

ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

8

配位数と配位子

60

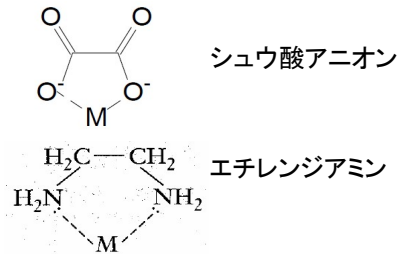
イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。例えば、NaCl型結晶の場合配位数は6である。配位化合物の場合も、中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という。塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子、シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という。

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

: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

60

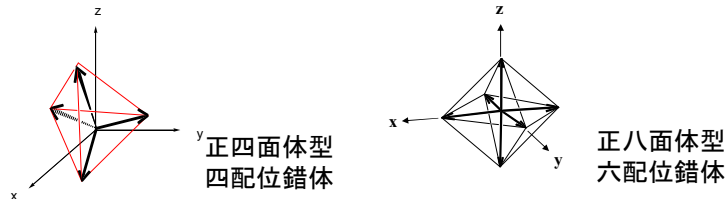
配位数	錯体の形	例
2	直線	[CuCl ₂] ⁻ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [AuCl ₂] ⁻
4	正方平面	[Ni(CN) ₄] ²⁻ , [PdCl ₄] ²⁻ , [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
4	正四面体	[Cu(CN) ₄] ³⁻ , [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ , [CdCl ₄] ²⁻ , [MnCl ₄] ²⁻
6	正八面体	[Cu(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻ , [Cu(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ , [Co(en) ₃] ³⁺

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

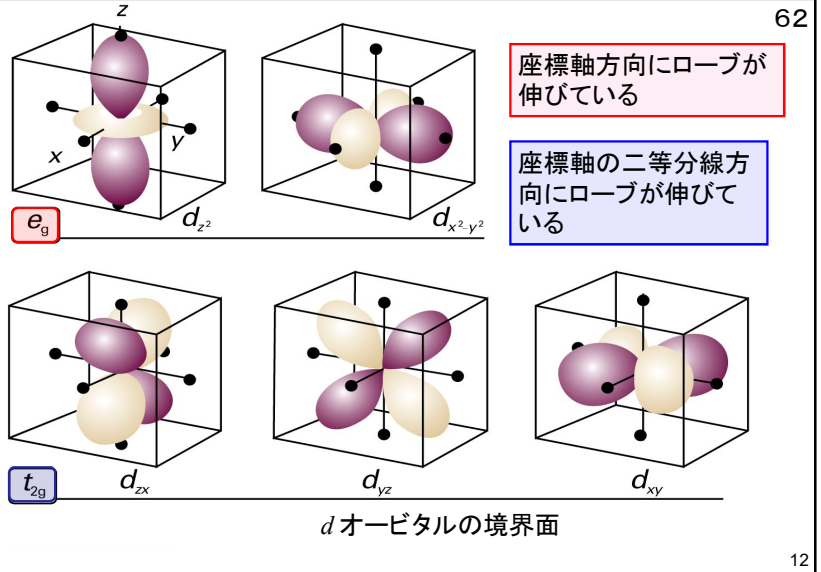
62

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。そのために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。



11



12

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。

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

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)方向から金属イオンに近づくとき、ローブに近いので静電反発が生じる

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

$[CoCl_4]^{2-}$

正四面体型四配位

正八面体型六配位

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

1 [Ti(OH₂)₆]³⁺

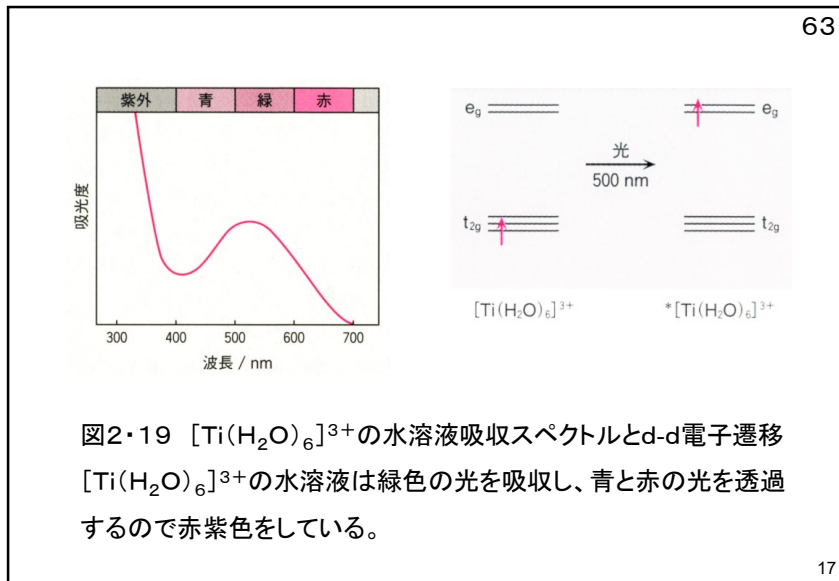
正八面体型六配位の遷移金属錯体の例

$Ti^{3+}: [Ar]3d^1$

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。

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



65

シリカゲル乾燥剤

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 SiO_2 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。水分の吸収度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。

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

18

65

塩化コバルト試験紙

水を吸収すると赤くなる

塩化コバルト(CoCl_2)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) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ コバルト(II)六水和物イオン(赤) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(CoCl_2) $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$

19

65

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) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

正八面体型六配位 $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

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

20

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未対電子の数(スピン状態)が違ってくる。

高スピンのd⁶配置
[Fe(acac)₃]

弱い配位子

低スピンのd⁶配置
K₃[Fe(CN)₆]

強い配位子

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

分光化学系列 21

d²sp³混成: (n-1) d_{z²}, (n-1) d_{x²-y²}, ns, np³軌道の混成 63

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。

d²sp³混成軌道

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

中心金属のd電子はこのd軌道に入る。

sp³d²混成軌道

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 22

内部および外部軌道錯体 63

元素	未対電子数	d ² sp ³ 混成* ¹	未対電子数	sp ³ d ² 混成* ²
Cr(III)	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: 未対電子1つ 低スピン錯体

外部軌道錯体
 (b) Fe(acac)₃: 未対電子5つ 高スピン錯体

d²sp³ 混成軌道 (6個のCNが配位)

sp³d² 混成軌道 (3個のacacが配位)

23

低スピン 63

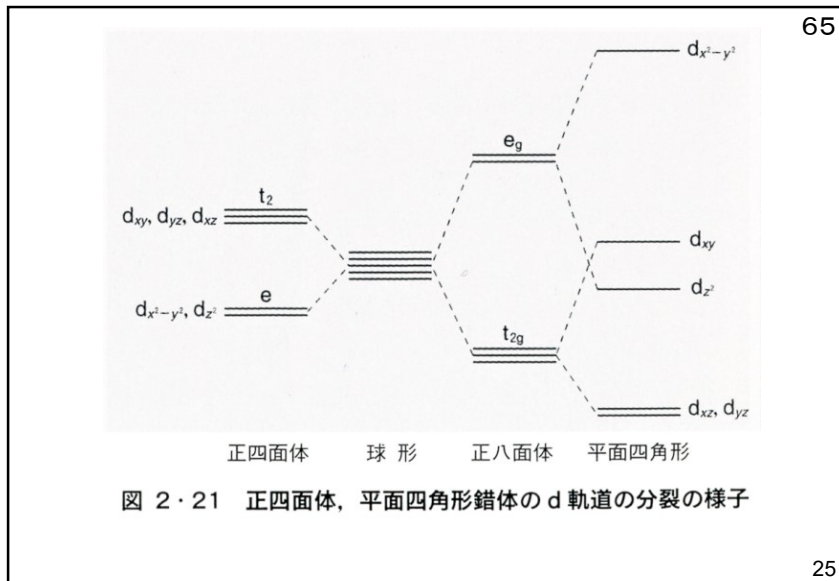
高スピン

d⁰ d¹ d² d³ d⁴ d⁵ d⁶ d⁷ d⁸ d⁹ d¹⁰

Sc³⁺ Ti³⁺ V³⁺ Cr³⁺ Mn³⁺ Fe³⁺ Mn²⁺ Co³⁺ Fe²⁺ Co²⁺ Ni²⁺ Cu²⁺ 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)

24



2・4 電気陰性度

68

(1) ポーリングの電気陰性度 χ_P

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

ここで, D は結合解離エネルギーである.

(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

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.

68

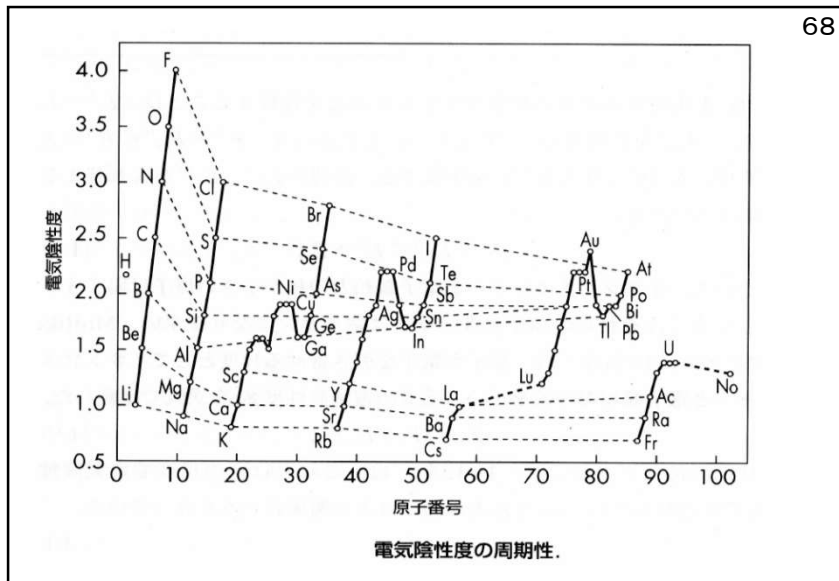
Table 11.4 Pauling (*italics*) and Mulliken electronegativities

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

大

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

28



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

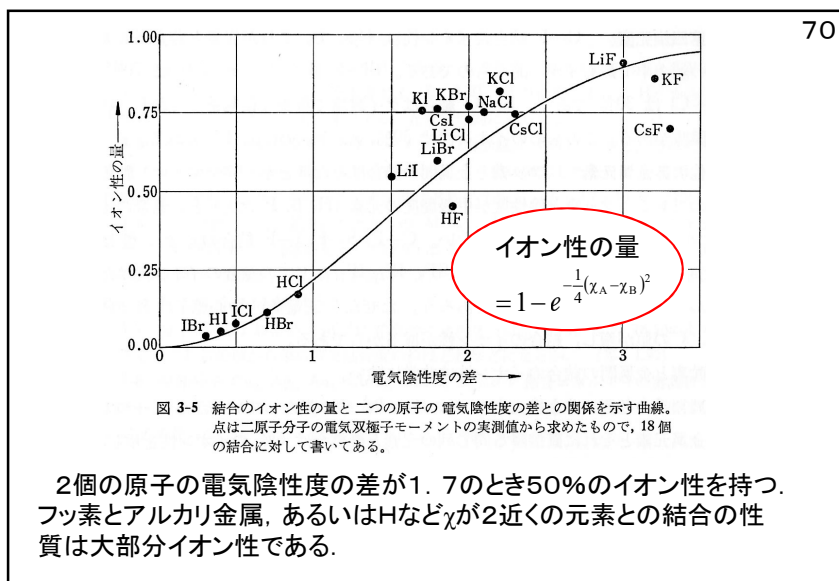
電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる.

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

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)



3. 無機物質の結晶構造と結合

71

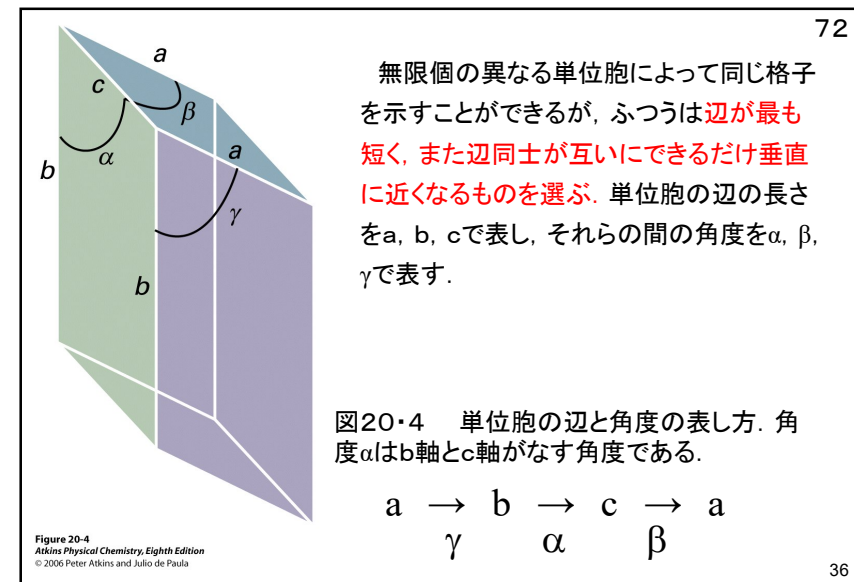
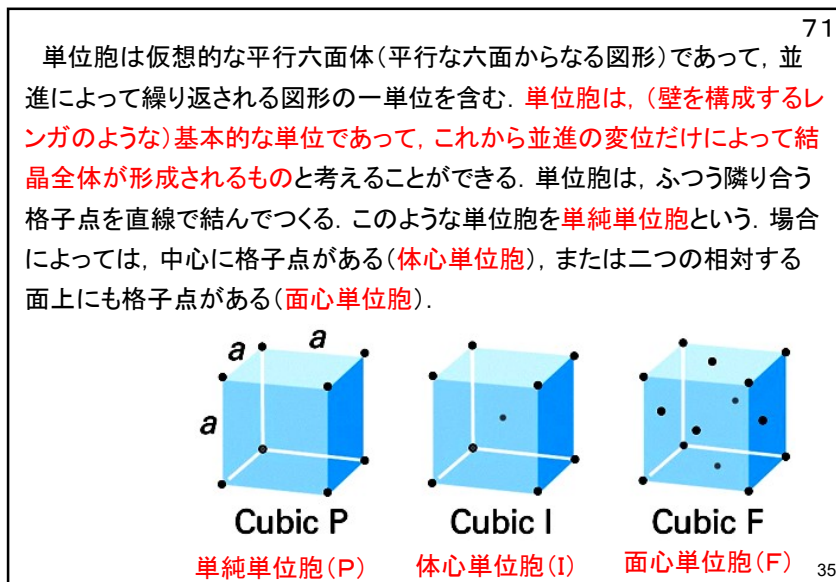
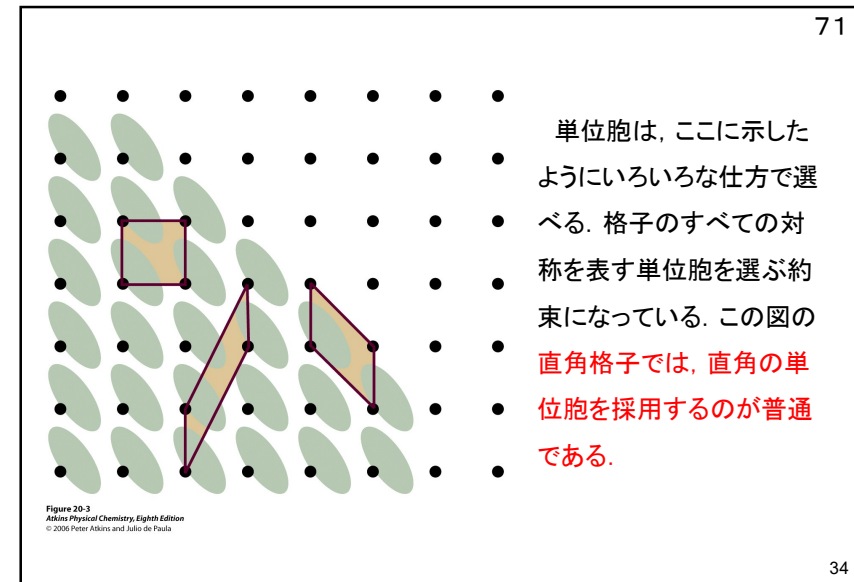
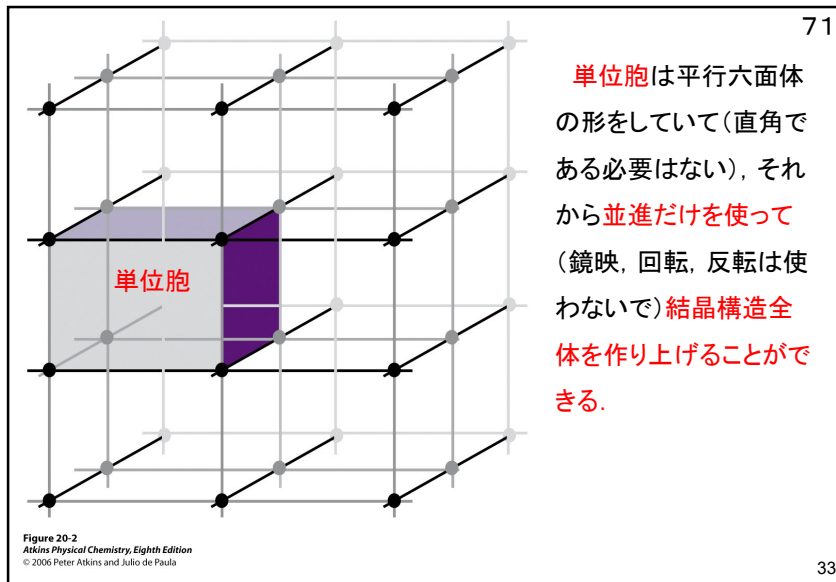
3.1 結晶構造

3.1.1 格子点と単位胞

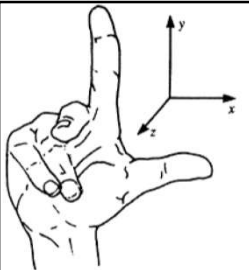
結晶は、三次元的に規則正しく並んだ原子の集合であるということが出来る。それらの点を直線で結ぶことにより、三次元の格子(lattice)が形成される。格子の交点を格子点(lattice point)とよぶ。金属結晶のような単純な結晶では格子点は原子の位置に一致させるのが一般であるが、格子点は同一の環境にある点の集合であるから、そこに原子がある必然性はない。

結晶格子の最も小さい単位は平行六面体で、これを単位胞あるいは単位格子(unit cell)とよぶ。

32



72



x, y, z 座標軸を描くときは右手系を使う。

- 親指は x 軸
- 人差し指は y 軸
- 中指は z 軸

単位胞:
3つの長さ(a, b, c)と
3つの角度(α, β, γ)で規定される

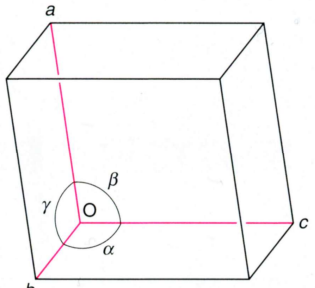


FIGURE 1.28 The right-handed rule for labelling axes.

右手系座標の取り方

図 3・1 単位胞の軸と角度
〔原点 O のまわりに右手の親指, 人差し指, 中指が a, b, c に対応するように軸を決める (右手系)〕

37

72

3・1・2 結晶系とブラヴェ格子

単位胞は, それが持っている回転対称要素に注目して, **七つの結晶系に分類される**. たとえば, 立方単位胞は正四面体配置の3回軸を4本持っている. 単斜単位胞は2回軸を1本持つ. この主軸は申し合わせによって b 軸にとる. 三斜単位胞は, 回転対称を持たず, 一般に三つの辺と三つの角度が異なっている. 基本対称, つまり単位胞がある特定の結晶系に属するために欠かせない要素を次ページの表に掲げてある.

七つの結晶系

三斜晶系	三方(菱面)晶系	立方晶系
単斜晶系	正方晶系	
斜方晶系	六方晶系	

38

72

Table 20.1 The seven crystal systems

System	Essential symmetries	
三斜	Triclinic	None なし
単斜	Monoclinic	One C_2 axis 1本の C_2
斜方	Orthorhombic	Three perpendicular C_2 axes 3本の直交 C_2
三方(菱面)	Rhombohedral	One C_3 axis 1本の C_3
正方	Tetragonal	One C_4 axis 1本の C_4
六方	Hexagonal	One C_6 axis 1本の C_6
立方	Cubic	Four C_3 axes in a tetrahedral arrangement 正四面体配置の4本の C_3

Table 20-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

39

表 3・1 7種類の結晶系

結晶系	格子パラメーター	格子の対称性
三斜晶系 triclinic system	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$ (i)
単斜晶系 monoclinic system	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$2/m$ (C_2, σ)
斜方晶系 (直方晶系) orthorhombic system	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm ($\sigma \times 3$)
正方晶系 tetragonal system	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$ ($C_4/\sigma; \sigma \times 2$)
三方晶系 trigonal system (菱面体晶系 rhombohedral system)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$3m$ (C_3, σ)
六方晶系 hexagonal system	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$ ($C_6/\sigma; \sigma \times 2$)
等軸晶系 isometric system (立方晶系 cubic system)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$ (σ, C_3, σ)

シェンフリース記号 ヘルマン・モーガン記号

回転軸 C_n	n
鏡面 σ	m
回映軸 S_n	回反軸 \bar{n}

40

72

三次元では、異なる空間格子は14個しかない。これらのブラヴェ格子を、ある場合には単純単位胞で描写したり、他の場合には、非単純単位胞で表したりするのがふつうである。

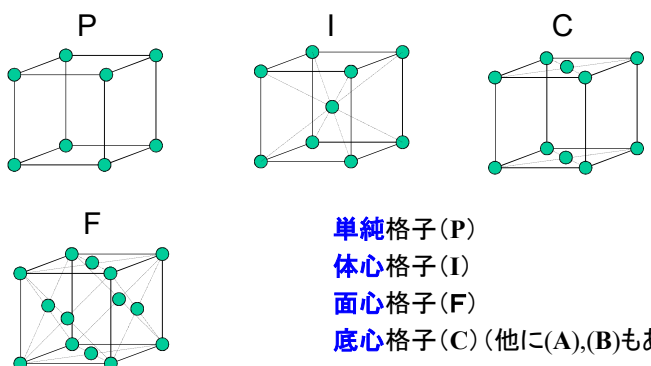
単純単位胞(P)は頂点にだけ格子点を持つ。
 体心単位胞(I)は、その中心にも格子点を持つ。
 面心単位胞(F)は、頂点と六つの面の中心に格子点を持つ。
 底面心単位胞(A, BまたはC)は頂点と二つの相対する面の中心に格子点を持つ。

単純な構造では、その構造の要素に属する一つの原子か、または分子の中心を、単位胞の格子点または頂点の位置として選ぶのが便利となることが多いが、これは必須の要請ではない。

41

74

4種類の格子: 単純格子(P)、体心格子(I)、面心格子(F)、底心格子(C)



単純格子(P)
 体心格子(I)
 面心格子(F)
 底心格子(C) (他に(A),(B)もある)

42

73

7晶系と14種類のブラヴェ格子

7晶系	回転対称
立方晶系 P, I, F	C_3 軸4本 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系 P, I	C_4 軸1本 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
三方晶系 P(R)	C_3 軸1本 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
六方晶系 P	C_6 軸1本 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
斜方晶系 P, C, I, F	C_2 軸3本 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
単斜晶系 P, C	C_2 軸1本 $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系 P	なし $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

P: 単純格子
 I: 体心格子
 F: 面心格子
 C: 底心格子

43

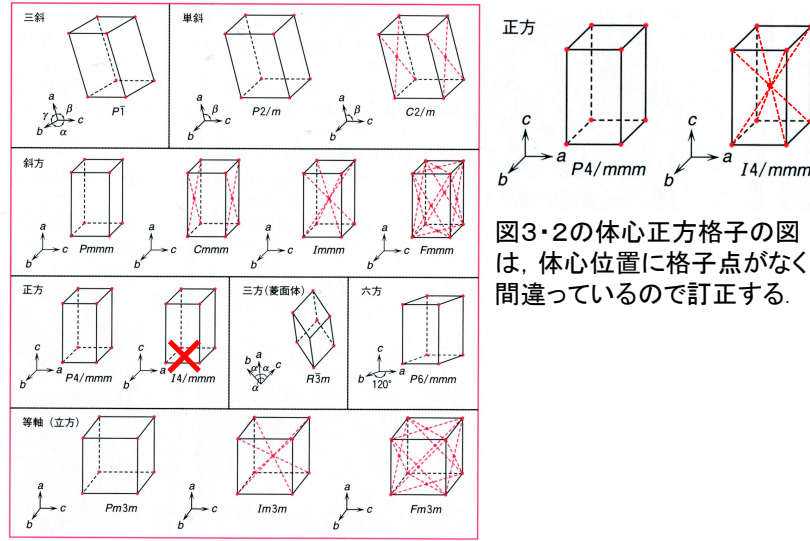


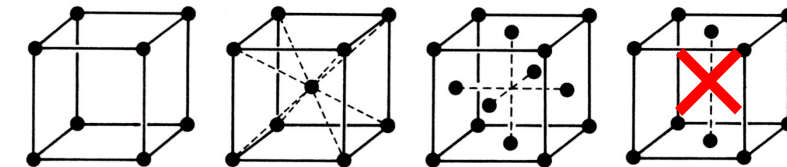
図3・2の体心正方格子の図は、体心位置に格子点がなく間違っているので訂正する。

44

図3・2 14種類のブラヴェ格子

14種類のブラベ格子 73

立方(等軸)晶系 P, I, F $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

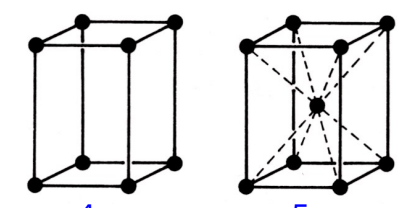


1 2 3

底心立方格子Cは3回回転軸がないので立方晶系に含まれない!

面心正方格子と底心正方格子は、それぞれ格子定数の小さな体心正方格子と単純正方格子に一致する。

正方晶系 P, I $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

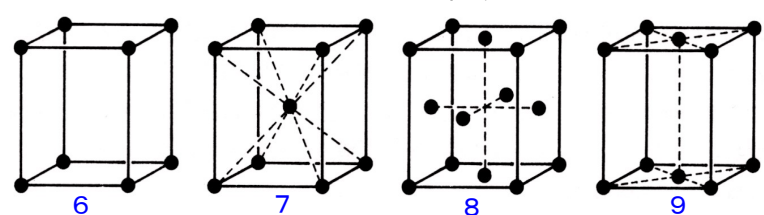


4 5

45

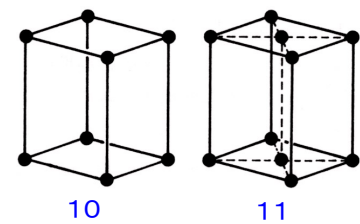
73

斜方晶系 P, I, F, C $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



6 7 8 9

単斜晶系 P, C $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

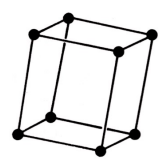


10 11

46

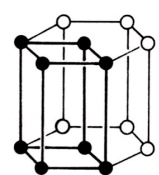
73

三斜晶系 P $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$



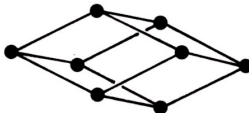
12

六方晶系 P $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$



13

三方晶系(菱面体) P(R) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



14

47

11月8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。

48