

2017年度 化学生命工学特論第一

有機典型元素化学特論

名古屋大学 大学院工学研究科 山下 誠

授業の計画

- 第1回 有機典型元素化学基礎概念
 - 第2回 各論①1,2族元素
 - 第3回 各論②13族元素
 - 第4回 各論③14族元素
 - 第5回 各論④15族元素
 - 第6回 各論⑤16,17族元素
 - 第7回 最先端有機元素化学：
最新論文からのトピックス①
 - 第8回 最先端有機元素化学：
最新論文からのトピックス②
- 小テスト・研究提案レポートの総合で成績評価を行います

教科書

野依良治・鈴木啓介・中筋一弘・柴崎正勝・
玉尾皓平・奈良坂紘一(編) (東京化学同人)
大学院講義 有機化学I
分子構造と反応・有機金属化学
ISBN; 9784807904846

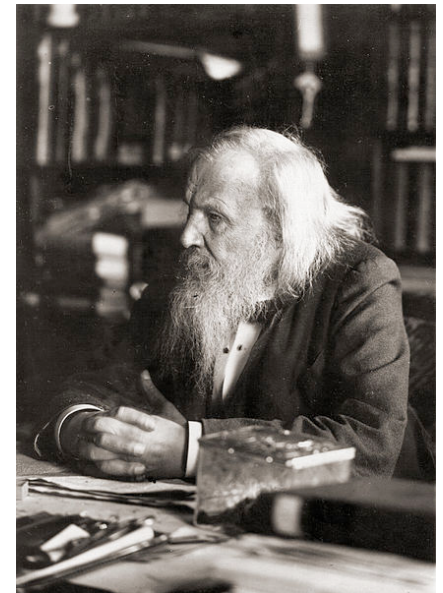
参考書

野依良治・鈴木啓介・中筋一弘・柴崎正勝・
玉尾皓平・奈良坂紘一(編) (東京化学同人)
大学院講義 有機化学 演習編
ISBN; 9784807905874
W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)
ISBN: 9784759810042
荻野博(著) 現代化学への入門(11)
典型元素の化合物
(岩波書店) ISBN:9784000110419

元素と周期表

Periodic Table of Elements

Dmitri Mendeleev



族
(group)

Main groups

Main groups

the 1st
the 2nd
the 3rd

周期
(period)

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

Transition-metal groups

Lanthanides

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Actinides

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

周期表における典型元素(Main Group Element)

Main groups

1 1A																		18 8A
1 H	2 2A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
3 Li	4 Be	Transition-metal groups										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112							

Lanthanides

Actinides

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

11,12族元素も典型元素と比較されることが多い

元素の特性①イオン化エネルギー

Ionization Energy (IE) =

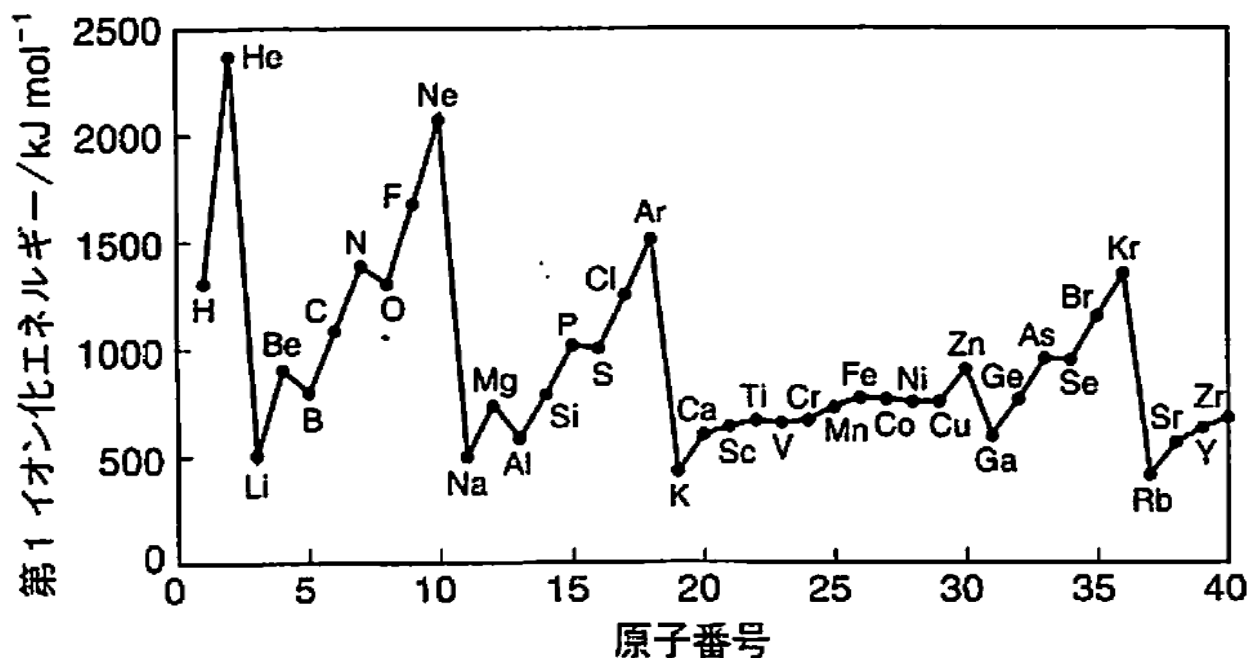
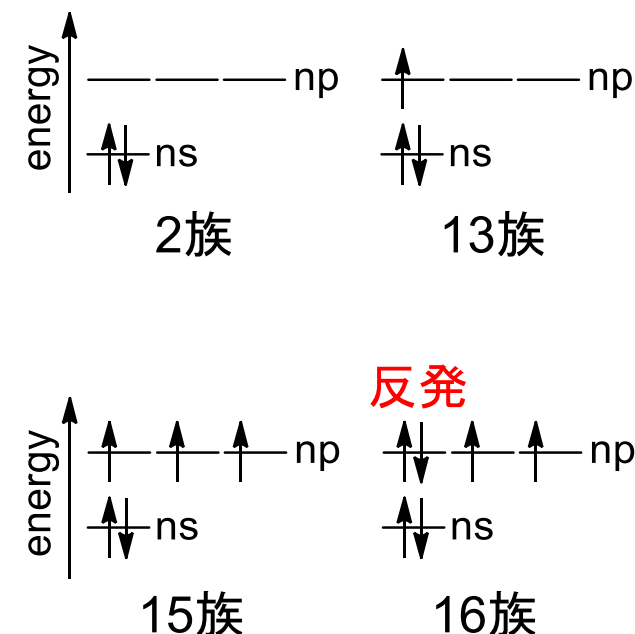


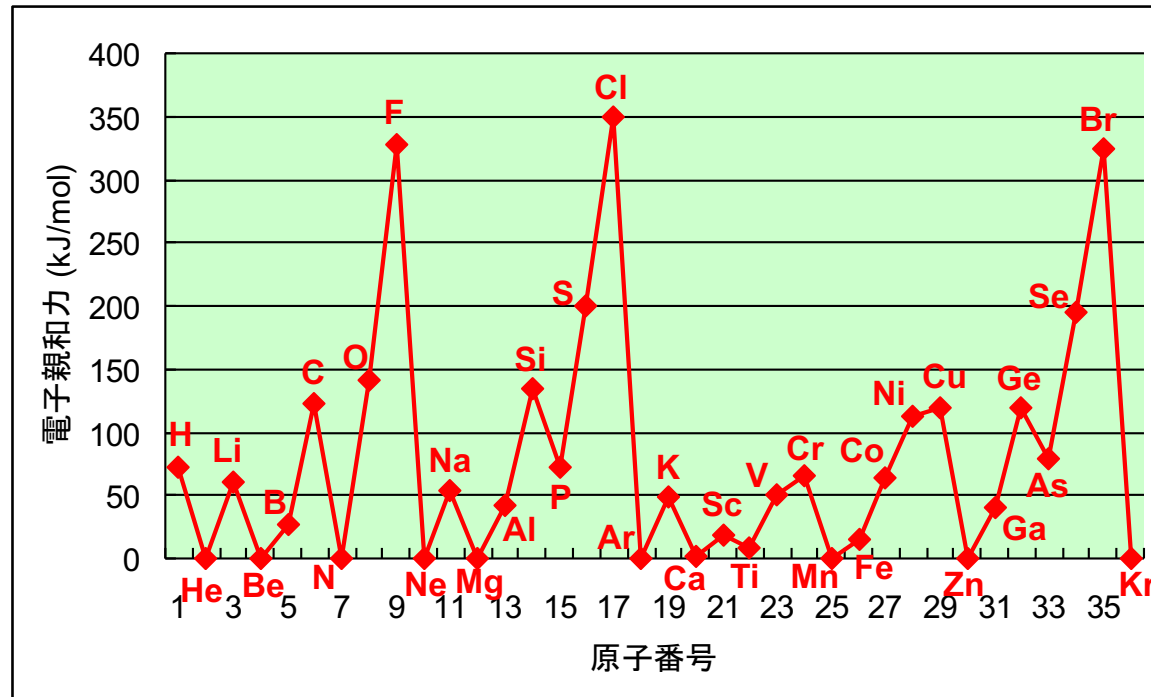
図 1.8 第 1 イオン化エネルギーと原子番号の関係



- ・同周期では原子番号増加と共にIEも増大の傾向
- ・希ガスはイオン化しにくいのでIEが大きい
- ・2族(ns^2)から13族(ns^2np^1)ではIEが減少する→
- ・15族(ns^2np^3)から16族(ns^2np^4)ではIEが減少する→

元素の特性②電子親和力

Electron Affinity =

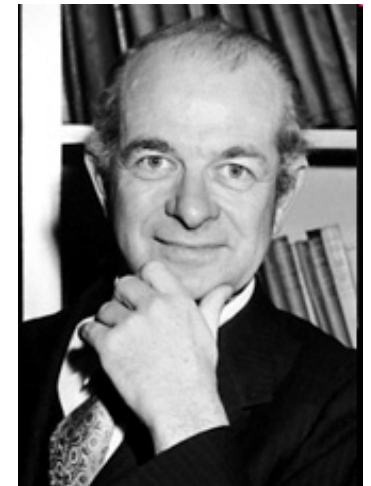


- ・値が0の元素は電子を受け取る能力が無いor測定されていない
- ・最も高いのは17族(ハロゲン)
- ・1族(ns^1)や14族(ns^2np^2)ではある程度のEAがある

→

元素の特性③電気陰性度

Electronegativity =



Linus C. Pauling

Nobel Prize
1954



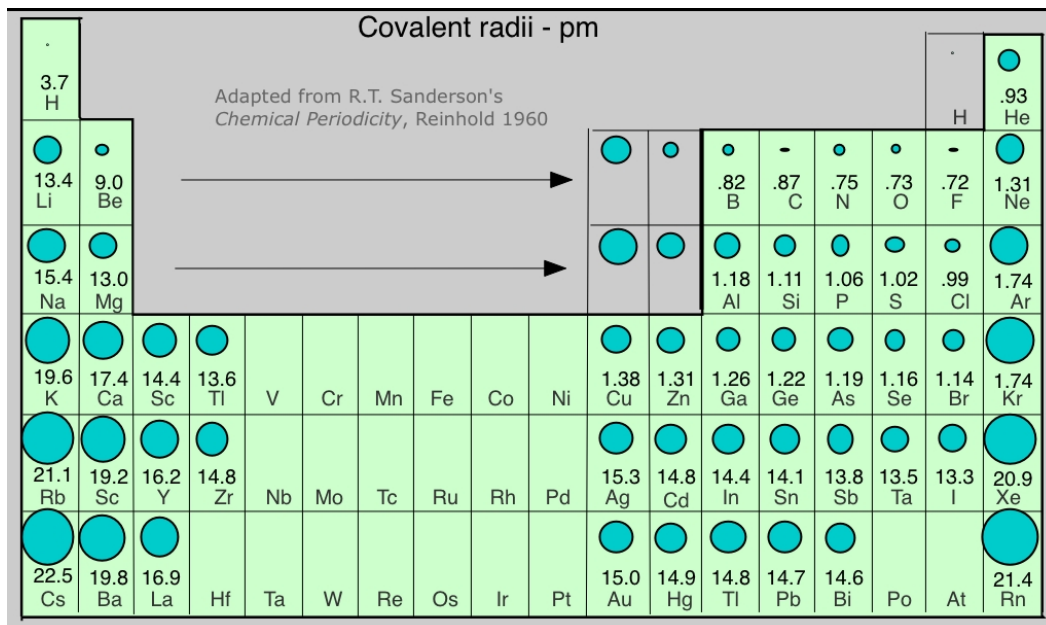
Paulingの値が使われることが多いが
Mullikenの値や
AllredとRochowの値も使われる

族	1	2	13	14	15	16	17	18
	H 2.20 2.20							He 5.50
	Li 0.97 0.98	Be 1.47 1.57	B 2.01 2.04	C 2.50 2.55	N 3.07 3.04	O 3.50 3.44	F 4.10 3.98	Ne 4.84
	Na 1.01 0.93	Mg 1.23 1.31	Al 1.47 1.61	Si 1.74 1.90	P 2.06 2.19	S 2.44 2.58	Cl 2.83 3.16	Ar 3.20
	K 0.91 0.82	Ca 1.04 1.00	Ga 1.82 1.81	Ge 2.02 2.01	As 2.20 2.18	Se 2.48 2.55	Br 2.74 2.96	Kr 2.94
	Rb 0.89 0.82	Sr 0.99 0.95	In 1.49 1.78	Sn 1.72 1.96	Sb 1.82 2.05	Te 2.01 2.1	I 2.21 2.66	Xe 2.40 2.6
	Cs 0.86 0.79	Ba 0.97 0.89	Tl 1.44 2.04	Pb 1.55 2.33	Bi 1.67 2.02	Po 1.76 2.0	At 1.96 2.2	Rn 2.06
	Fr 0.86 0.7	Ra 0.97 0.89						

注) 上段の数字は Allred と Rochow の値. 下段の数字は Pauling の値.

岩波講座 現代化学への入門<11>典型元素の化合物
荻野 博 著 岩波書店 ISBN 978-4000110419

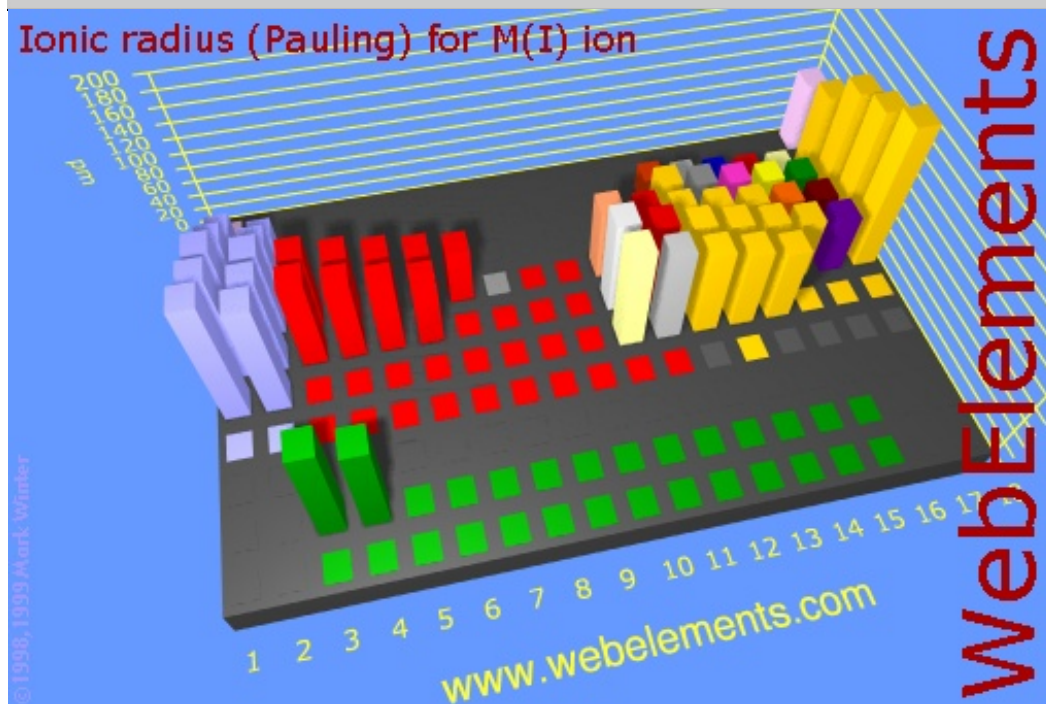
元素の特性④原子半径とイオン半径



原子半径として使われるのは
共有結合半径(covalent radius)

- ・右に行くほど小さい→
- ・上に行くほど小さい→

Online Textbook: Atomic Structure and the Periodic Table
<http://www.chem1.com/acad/webtext/atoms/index.html>



- ・右に行くほど小さい→
- ・上に行くほど小さい→
- ・イオンの価数が上がると小さい→

WebElements: the periodic table on the web
<http://www.webelements.com/>

元素の特性⑤ランタノイド収縮と相対論効果

4f軌道は遮蔽効果が小さいため、5d軌道や6p軌道の電子を引きつけて
原子サイズが小さくなる

→

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f 5g
6s 6p 6d 6f 6g 6h
7s 7p 7d 7f 7g 7h

相対性理論によると、静止質量 m_0 の電子が速度 v で運動していると見かけの質量は m になり、この際両者は次の関係にある(c =光速)。

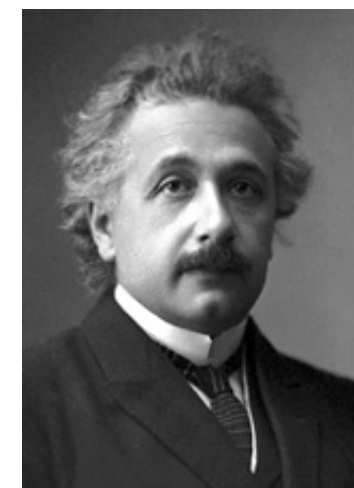
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

ここでボーア半径 a_0 と電子の質量の関係は $a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar}{m_e e^2}$ であり、
見かけの質量が増すとボーア半径 a_0 が小さくなる。

ϵ_0 : 真空の誘電率, $\hbar$: 換算Planck定数, m_e : 電子の質量, e : 電子の電荷



重い元素では、陽子数が多いことで軌道の電子が加速され
[$v=Zc/137$; Z =原子番号]、



Albert Einstein

Nobel Prize
1921



Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.

第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 著

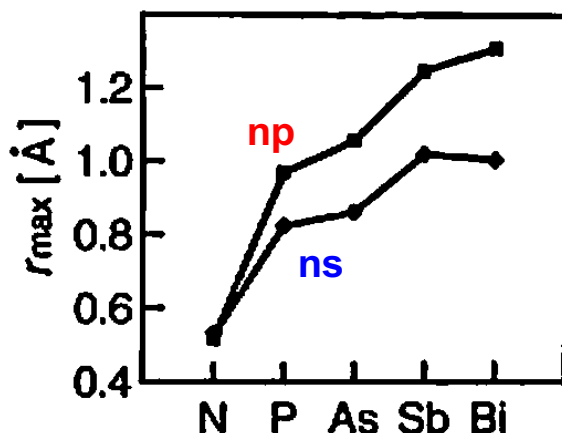
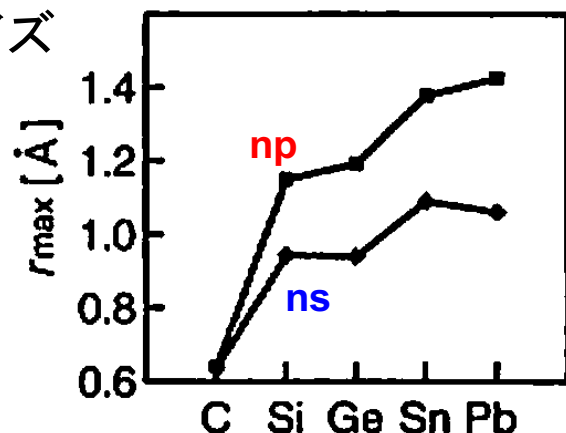
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす

宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編

東京化学同人 ISBN 978-4807913442

元素の特性⑥原子軌道サイズとエネルギー

原子軌道
サイズ



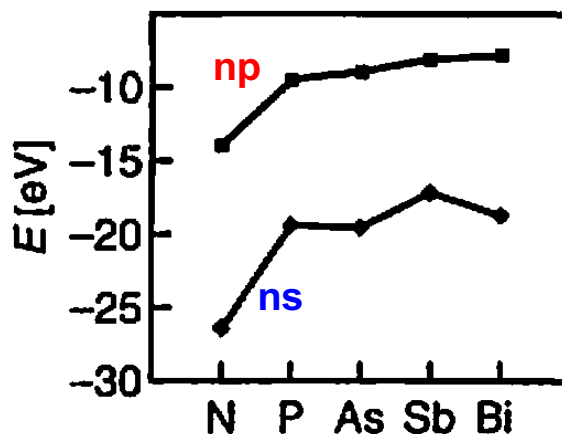
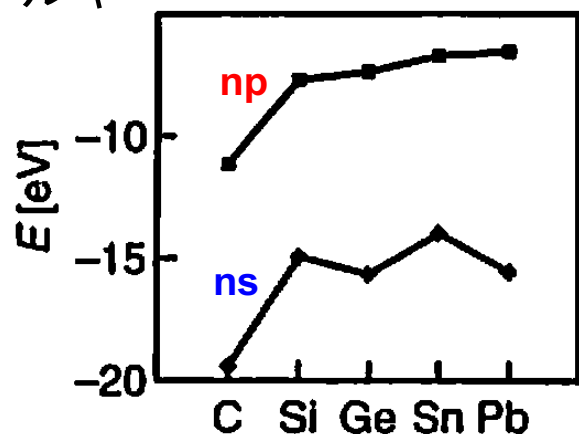
- 2s, 2p はほぼ同じ大きさ
- 3s, 3p は大きさが異なる
- 3s, 4s はほぼ同じ大きさ

→

- 5s より 6s の方が小さい

→

原子軌道
エネルギー



Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563-594.

第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 著

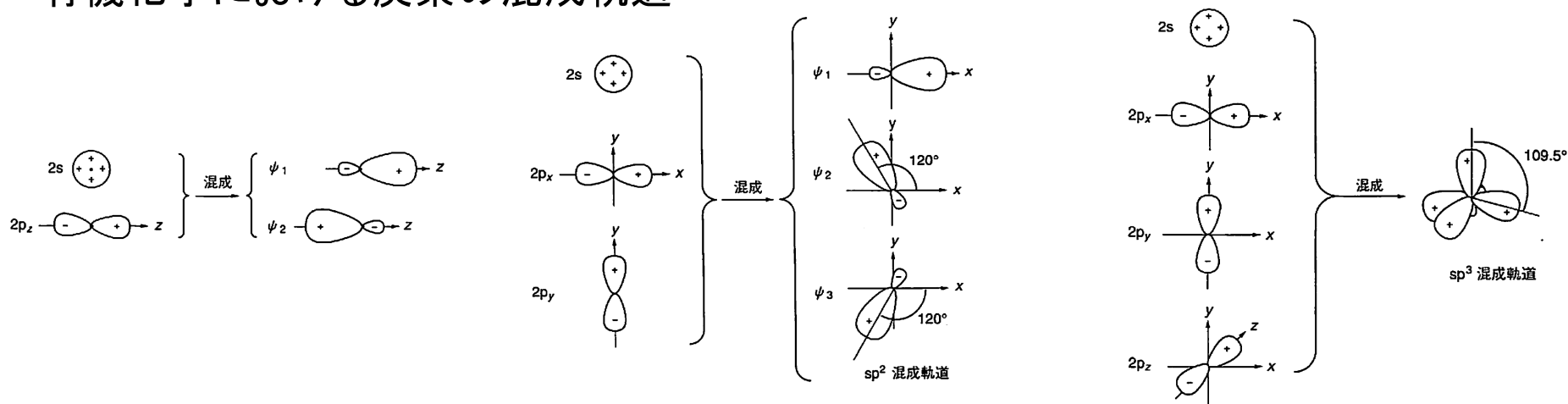
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす

宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編

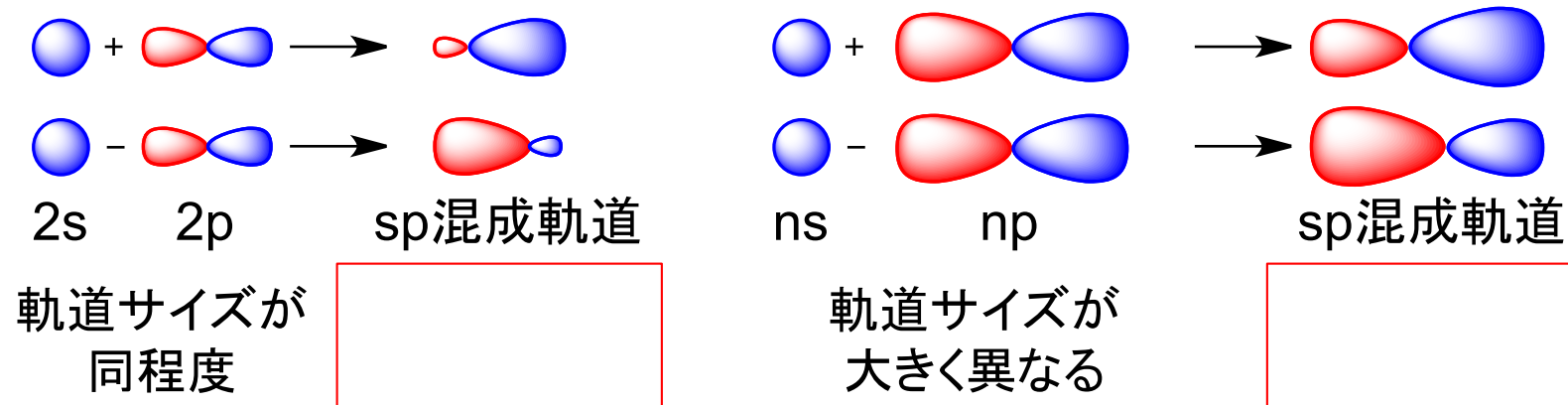
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

元素の特性⑦混成軌道と元素周期

有機化学における炭素の混成軌道



第2周期元素と第3周期以降の元素の混成軌道



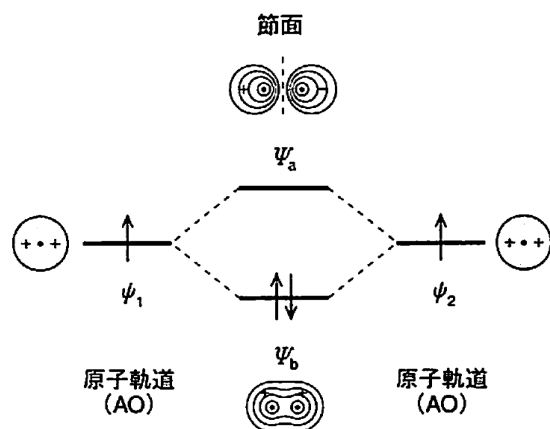
→

典型元素化合物の構造①結合性軌道と反結合性軌道

水素分子の分子軌道

=水素原子の1s原子軌道2つから

結合性軌道 ψ_b と反結合性軌道 ψ_a ができる



2つのp軌道同士の相互作用により
結合性軌道と反結合性軌道ができる
p軌道同士の向きの違いで
 σ , σ^* および π , π^* ができる

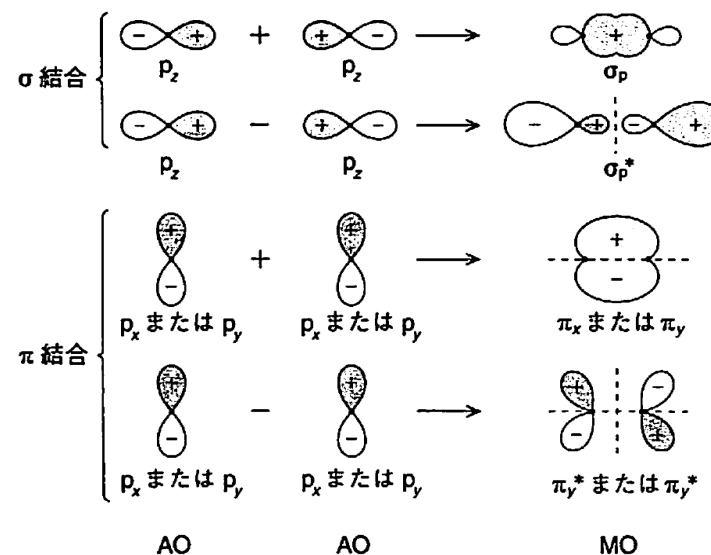


図 2.2 2つの p 軌道間の相互作用によってできる分子軌道

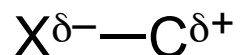
2つの軌道と2つの電子を使って結合

→

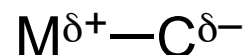
電子の収容されていない

構造②結合の極性(イオン性)

電気陰性度の異なる原子が結合すると
その間にできる結合は分極する(=極性を持つ)

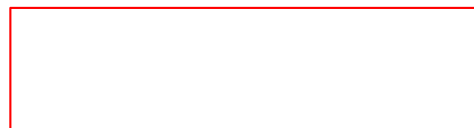


X = N, O, F, Cl, (S,) Se, Br, (I)



M = 左記以外の元素

Paulingの電気陰性度が
炭素よりも高い原子たち



注意: XやM上の置換基や配位子により分極の度合いが異なる

=



典型元素および遷移金属元素と炭素の結合の違い

表 7・1 元素-炭素結合の結合解離エネルギー(D)の周期依存性†

M-C 結合	D, kJ mol ⁻¹	M-C 結合	D, kJ mol ⁻¹
14 族典型元素		4 族遷移金属	
C-C	358	Ti[CH ₂ C(CH ₃) ₃] ₄	198
Si-C	311	Zr[CH ₂ C(CH ₃) ₃] ₄	249
Ge-C	249	Hf[CH ₂ C(CH ₃) ₃] ₄	266
Sn-C	217		
Pb-C	52		

典型元素は周期が上がると



遷移金属は周期が上がると



† J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Inorganic Chemistry", 4th Ed., p. 656, Harper Collins College Publishers (1993) による.

構造③原子価・酸化数・結合数・配位数(1)

原子価(valency, valence) どちらかという古典的な概念

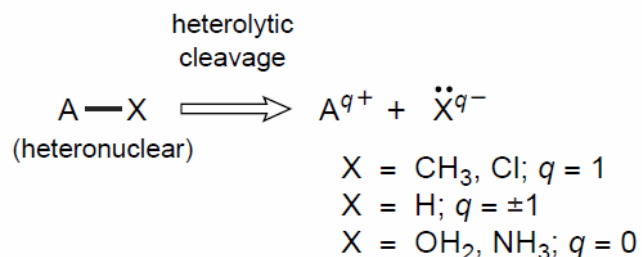
=

=

酸化数(oxidation #)

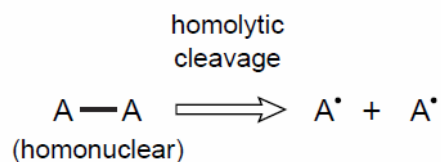
= 注目した原子に結合した原子が閉殻構造を持つように2中心2電子結合の2電子を不均等開裂させて電気陰性度の高い方へ移動させた際の中心原子の電荷

=



注1. 水素は+1または-1となる

注2. 同じ原子どうしの結合は均等開裂させる



原子価=酸化数とならない場合

(1) 水素が+1として抜けるとき (例: NH_4^+)

(2) 同じ原子どうしの結合があるとき(例: CMe_4)

(3) 逆に分極した原子があるとき(例: CH_2Cl_2)

構造④原子価・酸化数・結合数・配位数(2)

結合数(# of bonds)

= 注目した原子が持つ2中心2電子結合の数

注: 2重結合は2, 3重結合は3と数える

原子価=結合数とならない場合

・

配位数(coordination #)

= 注目した原子に結合している原子の数

原子価=配位数とならない場合

・

・

例:

Molecule	No. of Electrons in Valence Shell of Free Atom (N)	No. of Nonbonding Electrons on Atom in Molecule	Valence	Oxidation Number	No. of Bonds	Coordination Number
<i>AH_n: Examples Where Valence = Oxidation Number = No. of Bonds = Coordination Number</i>						
BH ₃	3	0	3	+3	3	3
CH ₄	4	0	4	-4	4	4
NH ₃	5	2	3	-3	3	3
OH ₂	6	4	2	-2	2	2
FH	7	6	1	-1	1	1
<i>Examples Where Valence ≠ Oxidation Number </i>						
→ H ₃ C-CH ₃	4	0	4	-3	4	4
→ CMe ₄	4	0	4	0	4	4
→ CH ₂ Cl ₂	4	0	4	0	4	4
→ [NH ₄] ⁺	5	0	5	-3	4	4
→ [OH ₃] ⁺	6	2	4	-2	3	3
<i>Examples Where Valence ≠ Number of 2-Center, 2-Electron Bonds</i>						
→ [BH ₄] ⁻	3	0	3	+3	4	4
→ [NH ₄] ⁺	5	0	5	-3	4	4
<i>Examples Where Valence ≠ Coordination Number</i>						
→ H ₂ C=CH ₂	4	0	4	-2	4	3
→ HC≡CH	4	0	4	-1	4	2
→ H ₃ NBH ₃	3	0	3	+3	4	4

構造⑤VSEPR則

原子価殻電子対反発則

(valence shell electron pair repulsion rule)

→



基本的な考え方: 電子対同士が最も遠くなる
空間的な配置を考えると実際の構造に近くなる

手順

- 1) 化合物のLewis構造を書く
- 2) π 結合は1本の結合とカウント
- 3) 中心原子の電子対の数をカウント
- 4) 電子対反発の相対的大きさを考えて
全ての電子対を配置
LP同士 > LPとBP > BP同士
(LP: lone pair, BP: bonding pair)

表 1.1 分子あるいはイオンの構造

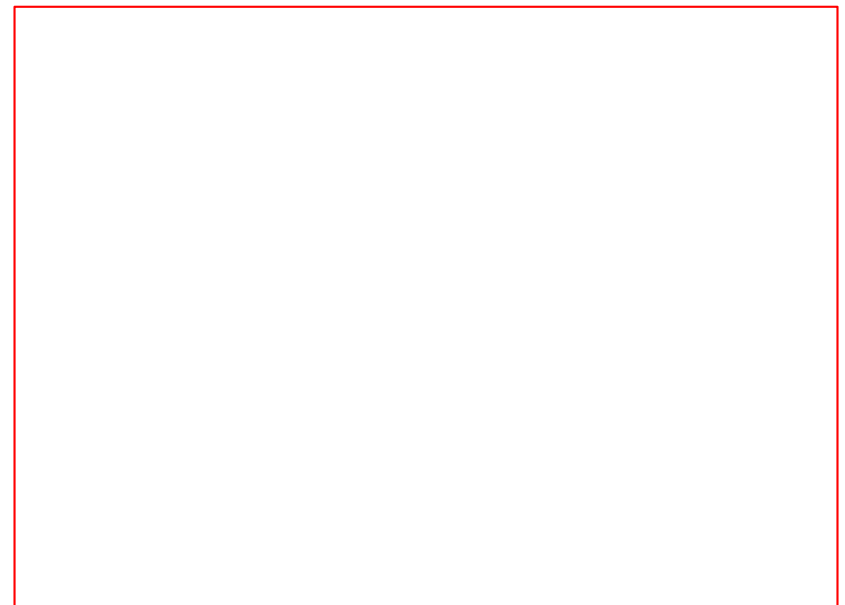
中心原子上 の電子対数	結 合 性 電子対数	非結合性 電子対数	構造	実例
2	2	0	直線	$\text{BeCl}_2(\text{g})$
3	3	0	正三角形	BF_3
3	2	1	屈曲(V字型)	$\text{SnCl}_2(\text{g})$
4	4	0	正四面体	CCl_4
4	3	1	三角ピラミッド	NH_3
4	2	2	屈曲(V字型)	H_2O
5	5	0	三角両錐(tbp) ^{a)}	PF_5
5	4	1	シーソー型 ^{b)}	BrF_4^+ , SF_4
5	3	2	T字型	BrF_3
5	2	3	直線	XeF_2 , I_3^-
6	6	0	八面体	SF_6 , PF_6^-
6	5	1	正方錐 ^{c)}	IF_5
6	4	2	正方形	XeF_4 , IF_4^-

a) $[\text{InCl}_5]^{2-}$ や $[\text{SbPh}_5]$ のように5組の電子対をもつが正方錐構造(中心原子は正方面から浮いている)をとるものも例外的にある。

b) バタフライ構造または擬三角両錐構造ともいう。

c) 1組の孤立電子対との反発を避けるように、中心原子は四角平面より沈んでいる(四角平面内の置換基が孤立電子対とは反対側に反る)。

例題: SF_4 の構造を予測せよ



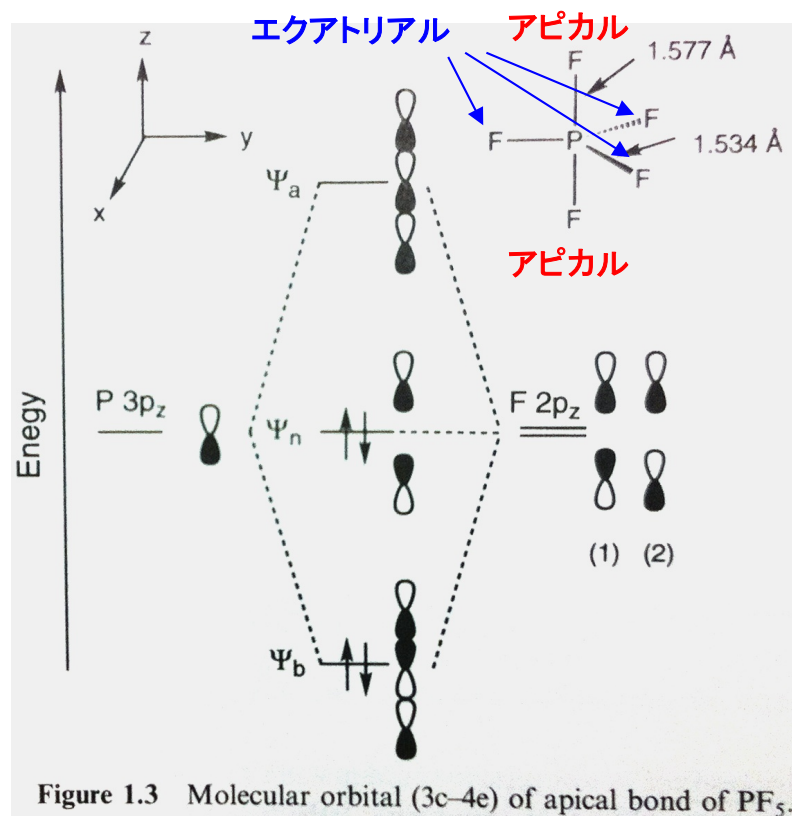
W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)

構造⑥超原子価化合物

超原子価化合物(hypervalent compounds)

=

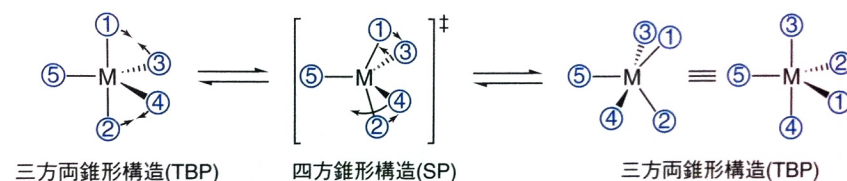
例:



PF_5 の結合の性質

- (1) エクアトリアル(eq)は sp^2 混成軌道により形成
- (2) アピカル(ap)はリンのp軌道一つとフッ素のp軌道二つから形成される3中心4電子結合である
- (3) eqとapは素早い交換を起こしている

1) 擬回転機構(Berry pseudorotation)



2) 木戸回転機構(turnstile)

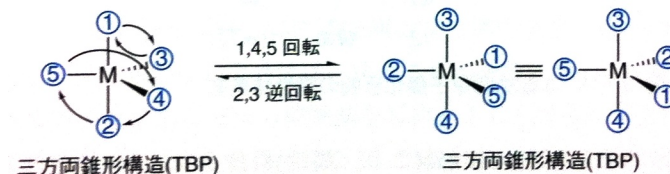
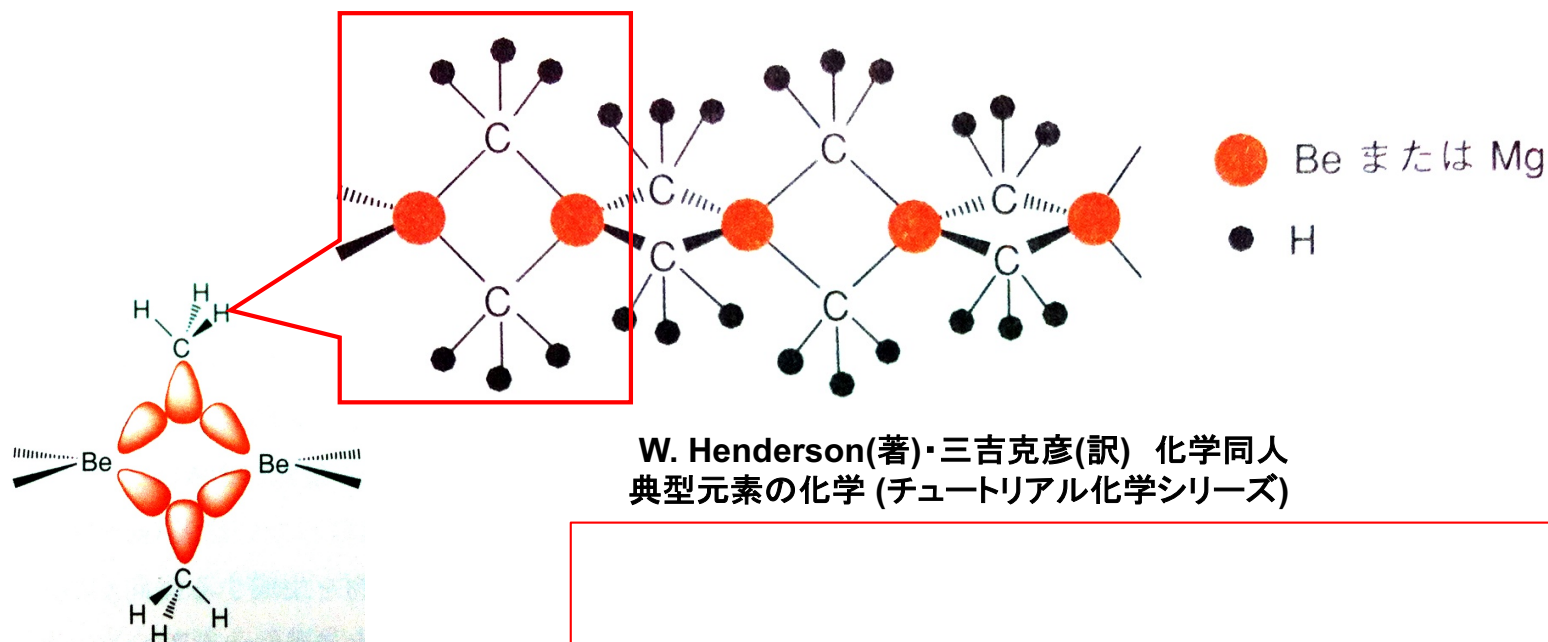


図 3・14 5 配位超原子価化合物の位置異性化機構

構造⑦電子欠損型化合物の会合

Be(CH₃)₂の構造



William Lipscomb

Nobel Prize
1976



W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)

CH₅⁺およびB₂H₆の構造

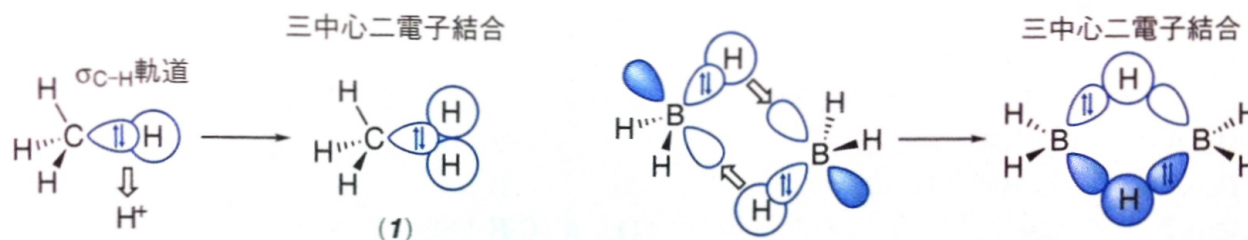
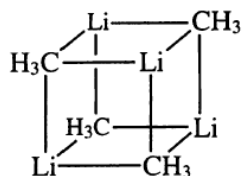


図 3・1 CH₅⁺(I)とジボランにおける三中心二電子結合の軌道概念図

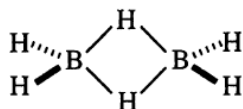
第3章「高配位典型元素化合物の化学」 山本陽介 著
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

構造⑧結合の実線および破線表記

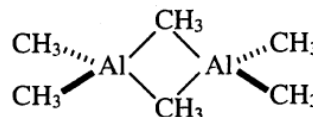
(a) $(\text{CH}_3\text{Li})_4$



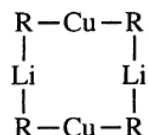
(b) B_2H_6



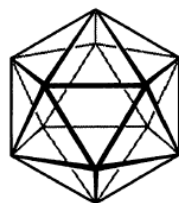
(c) $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$



(d) $(\text{LiCuR}_2)_2$



(e) $\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$
(各頂点に BH を有する)



(f) 5 配位ケイ素化合物

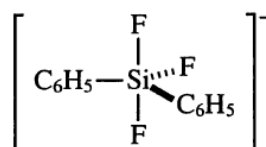
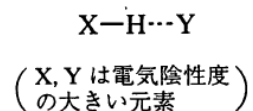
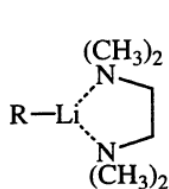


図 7・2 実線表記する電子欠損結合化合物 (a)～(e) および電子余剰結合化合物 (f) の例

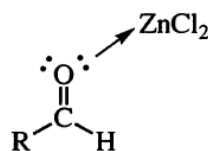
(a) 水素結合



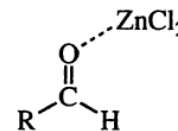
(b) 溶媒和



(c) Lewis 酸による活性化



正確な表記法
(矢印を使用)

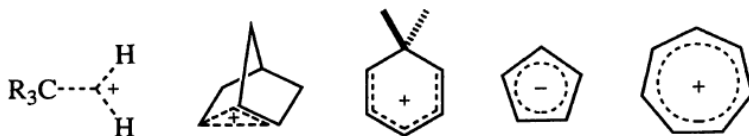


通常用いられる簡略表記法
(破線で表記)

(d) アグスティック相互作用



(e) 電子の非局在化の表記



(f) 遷移状態

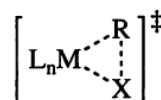
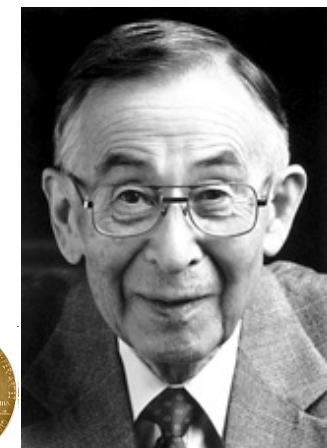


図 7・3 破線表記する構造の例

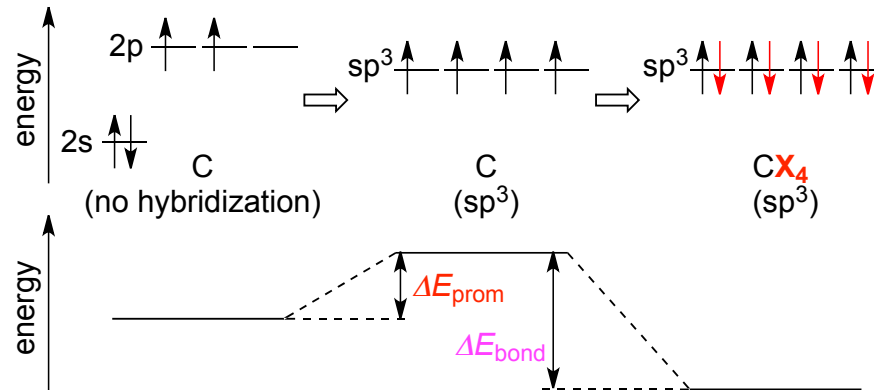


Charles Pedersen
Nobel Prize
1987

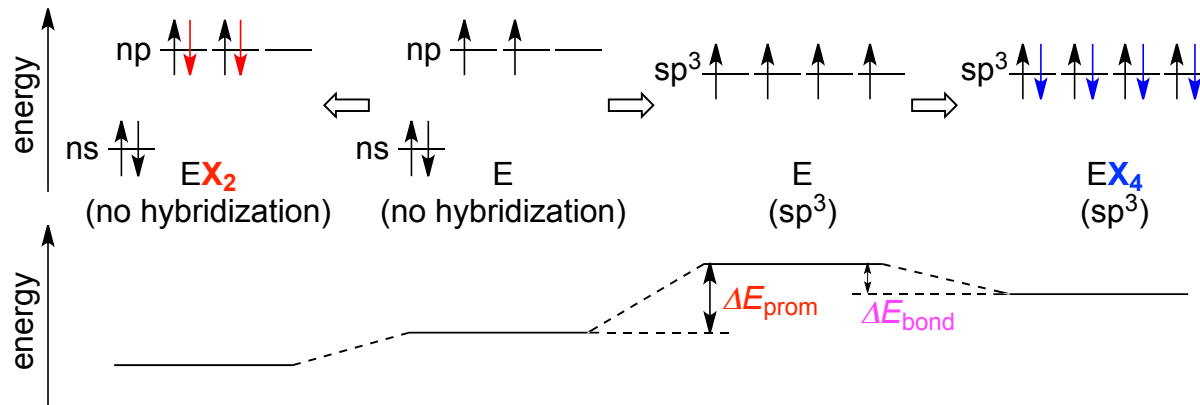
構造⑨重い元素と酸化数

→第3周期以降の元素はその軌道サイズの差により
混成軌道を形成しにくい(今回の資料p10参照)

炭素と重い14族元素の軌道エネルギーおよび分子全体のエネルギー図



軽い元素は sp^3 混成軌道を作る時の不安定化(昇位エネルギー)を補って余りある結合エネルギーが得られる



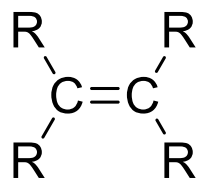
低酸化数化合物の例
 $TiCl_3$, $SnCl_2$, $PbCl_2$,
 $GeCl_2$ (dioxane)
炭素置換でも
 TiR_3 , PbR_2 などは安定

重い元素は sp^3 混成軌道が大きすぎて
結合エネルギーが昇位エネルギーを
補いきれないため混成せずに結合する

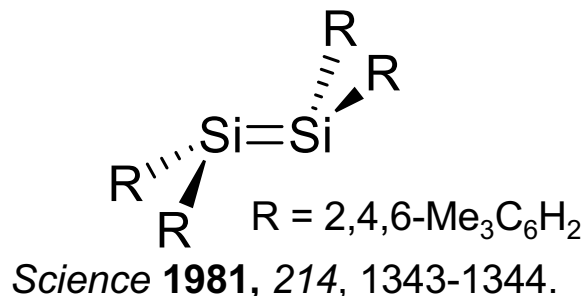
=

構造⑩重い元素の多重結合

第2周期元素



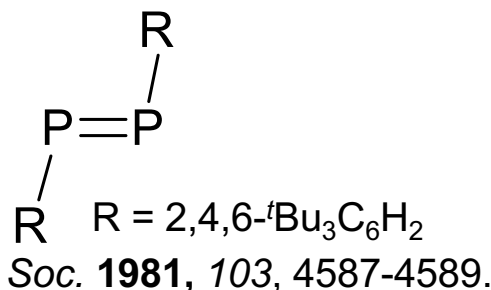
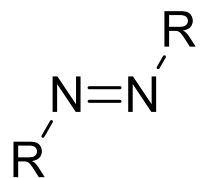
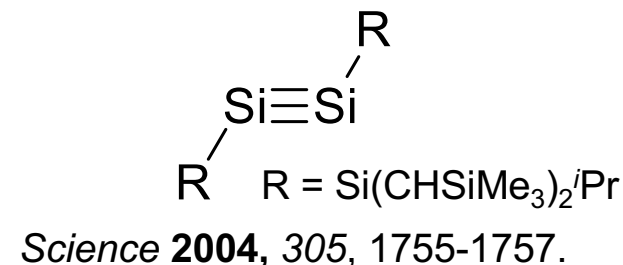
第3周期元素



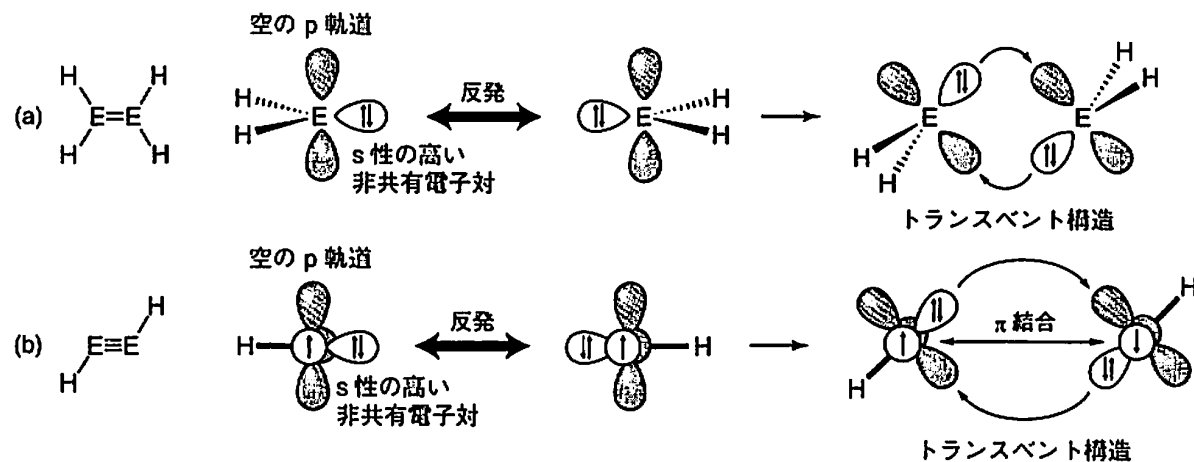
第2周期元素



第3周期元素



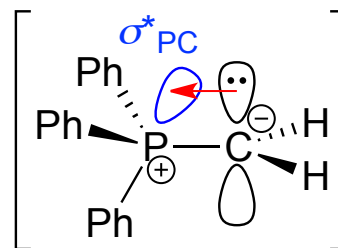
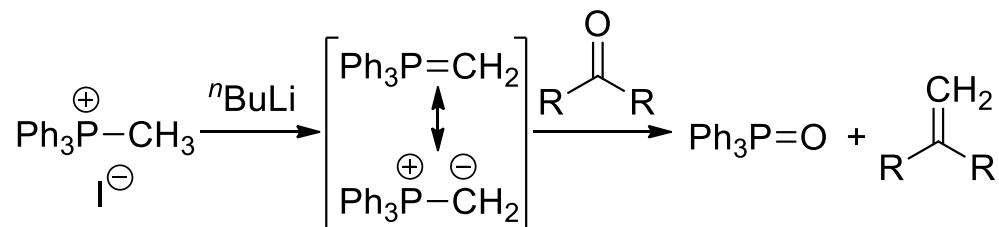
分子軌道による非平面性の説明



第1章「高周期元素の特徴」 笹森 貴裕 著
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

構造⑪重い元素の置換基効果

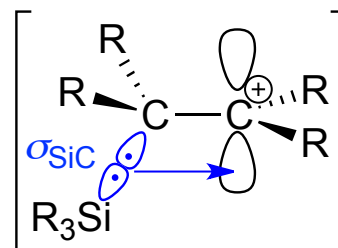
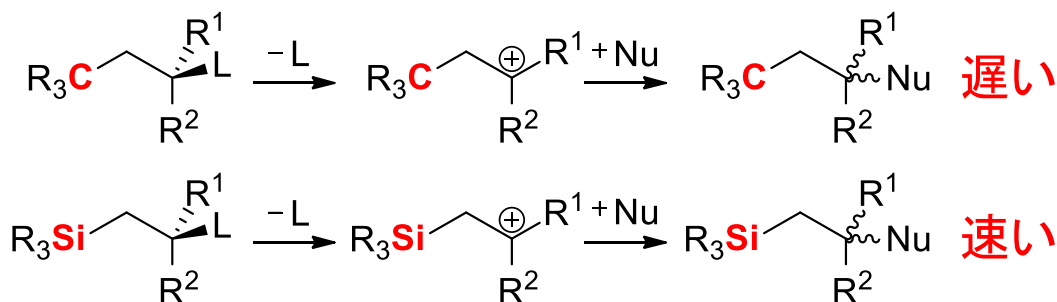
例：Wittig反応剤であるイリドは安定化されたカルボアニオンである



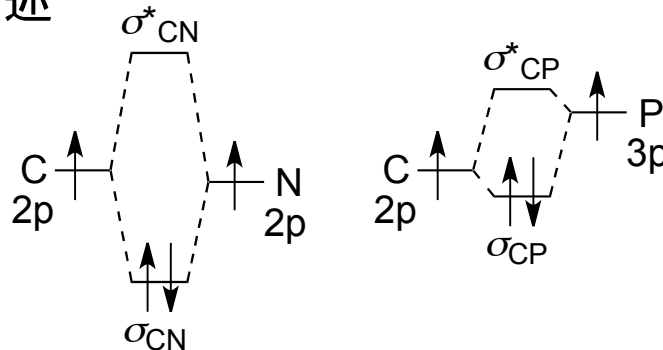
Georg Wittig
Nobel Prize
1979

ホスホニウムイリド

β-位に対してはカチオン安定化効果がある



分子軌道による記述



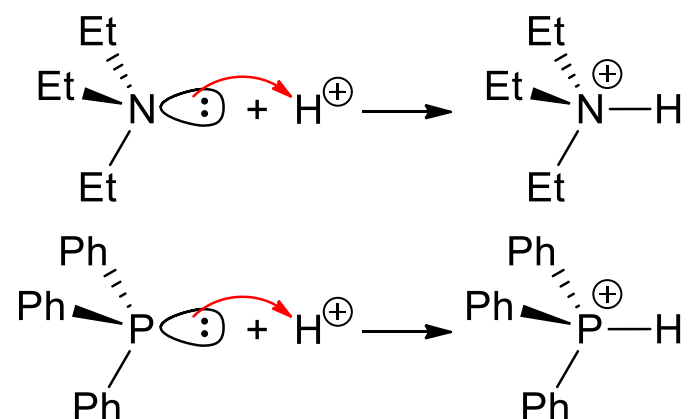
野依・鈴木・中筋・柴崎・玉尾・奈良坂
東京化学同人 大学院講義 有機化学I p343-347

典型元素化合物の反応①ルイス酸とルイス塩基

典型元素化合物の反応は有機化学反応と同様に考えることが可能

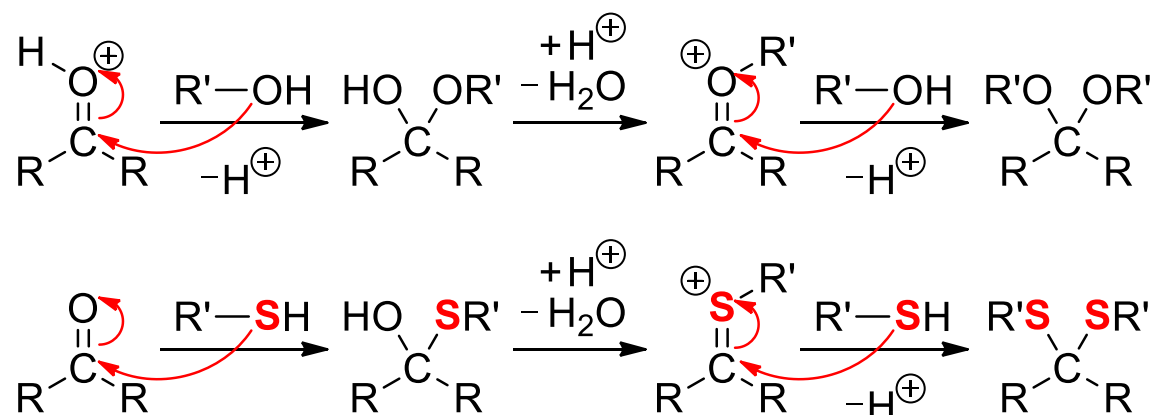
→

例：15族元素のプロトン化



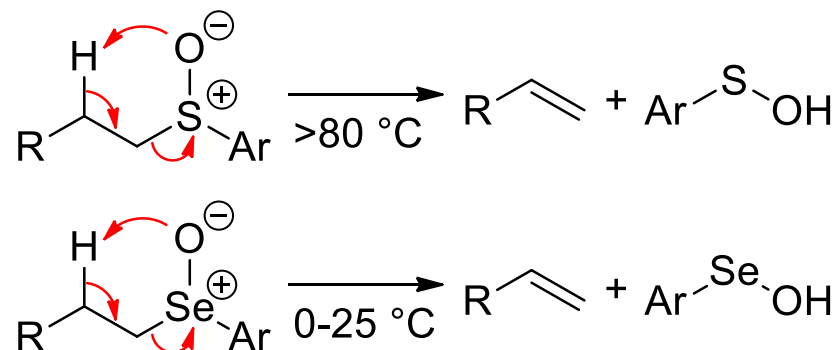
アンモニウム塩とホスホニウム塩

例：16族元素によるカルボニル攻撃



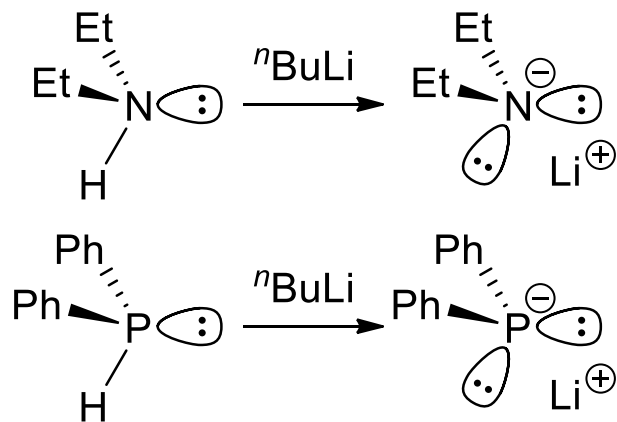
アセタールとジチオアセタール

例：スルフェン酸とセレネン酸の脱離によるアルケン生成

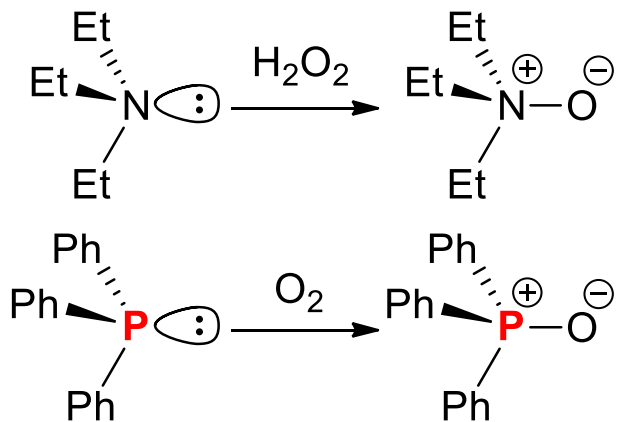


反応②酸化と還元

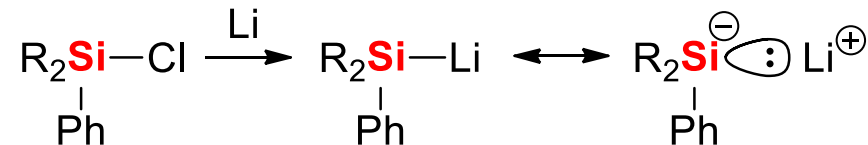
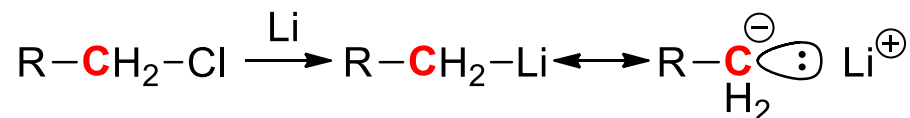
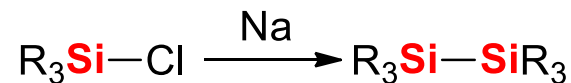
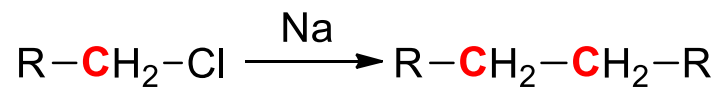
例：脱プロトン化は中心元素の酸化数が減る



例：酸化は周期により受けやすさが違う

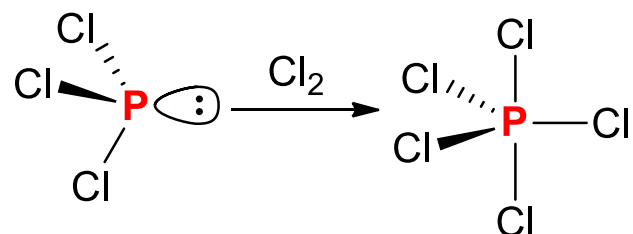


例：還元によるWurtz型カップリングとアニオン生成

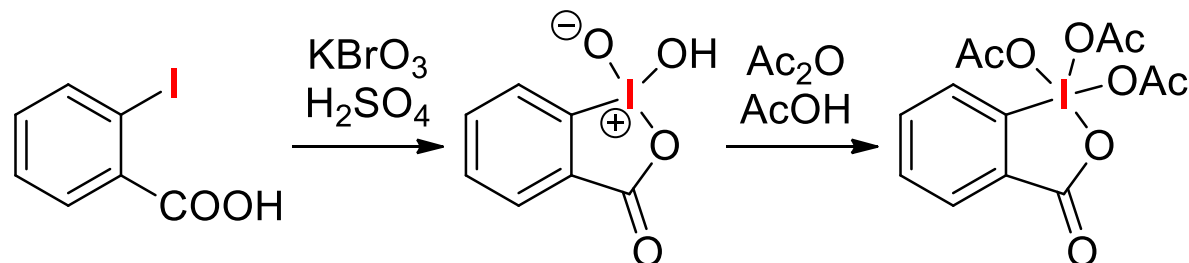


反応③酸化とリガンドカップリング: 超原子価化合物

酸化剤PCl₅の合成

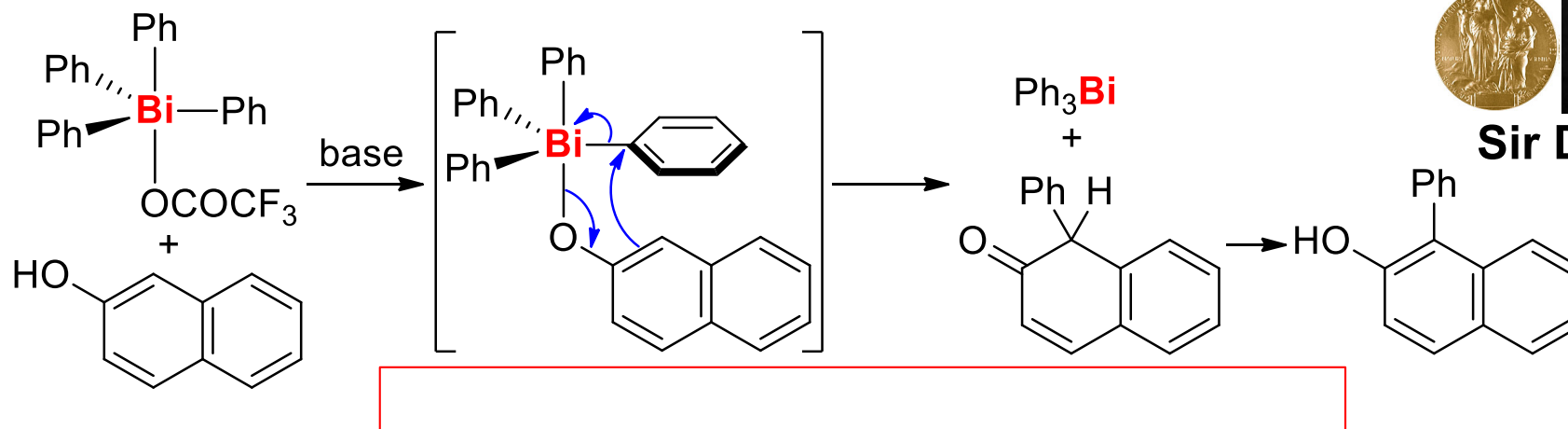


酸化剤Dess-Martin periodinaneの合成



超原子価化合物上での配位子どうしのカップリング
=リガンドカップリングと呼ばれる

→



Sir Derek Barton
Nobel Prize
1969