# 2020年度　有機化学特論A@神戸大学

Main Group Chemistry

名古屋大学　大学院工学研究科　山下　誠

**授業の計画**

2020/9/7(月)

08:50-10:35　第１回　有機典型元素化学基礎概念

10:55-12:40　第２回　各論①1,2族元素

13:40-15:25　第３回　各論②13,14族元素

15:45-17:30　第４回　各論③15,16族元素

2020/9/8(火)

08:50-10:35　第５回　各論④17族元素

10:55-12:40　第６回　最先端有機元素化学：最新論文から

13:40-15:25　第７回　講演会

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 第2版
　分子構造と反応・有機金属化学
　ISBN; 9784807908202

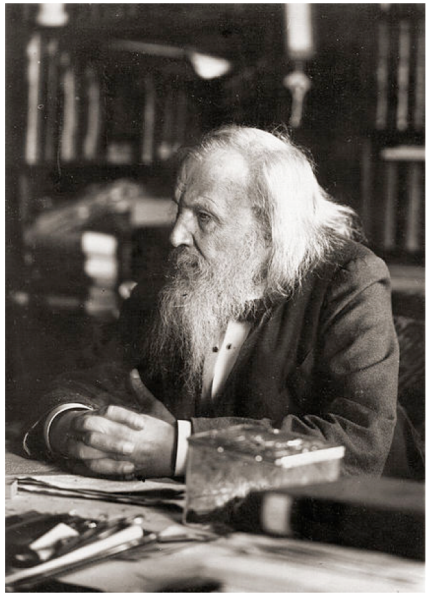
**参考書**

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

Transition-metal groups

the 1st

the 2nd

the 3rd

周期
(period)

| | 1 1A | 2 2A | 3 3B | 4 4B | 5 5B | 6 6B | 7 7B | 8 8B | 9 8B | 10 8B | 11 1B | 12 2B | 13 3A | 14 4A | 15 5A | 16 6A | 17 7A | 18 8A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 H | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He |
| | 3 Li | 4 Be | | | | | | | | | | | 5 B | 6 C | 7 N | 8 O | 9 F | 10 Ne |
| | 11 Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | 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 | 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

Main groups

Transition-metal groups

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

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

$$E(g) \rightarrow E^{+}(g) + e^{-} \quad \Delta H^{\circ}$$

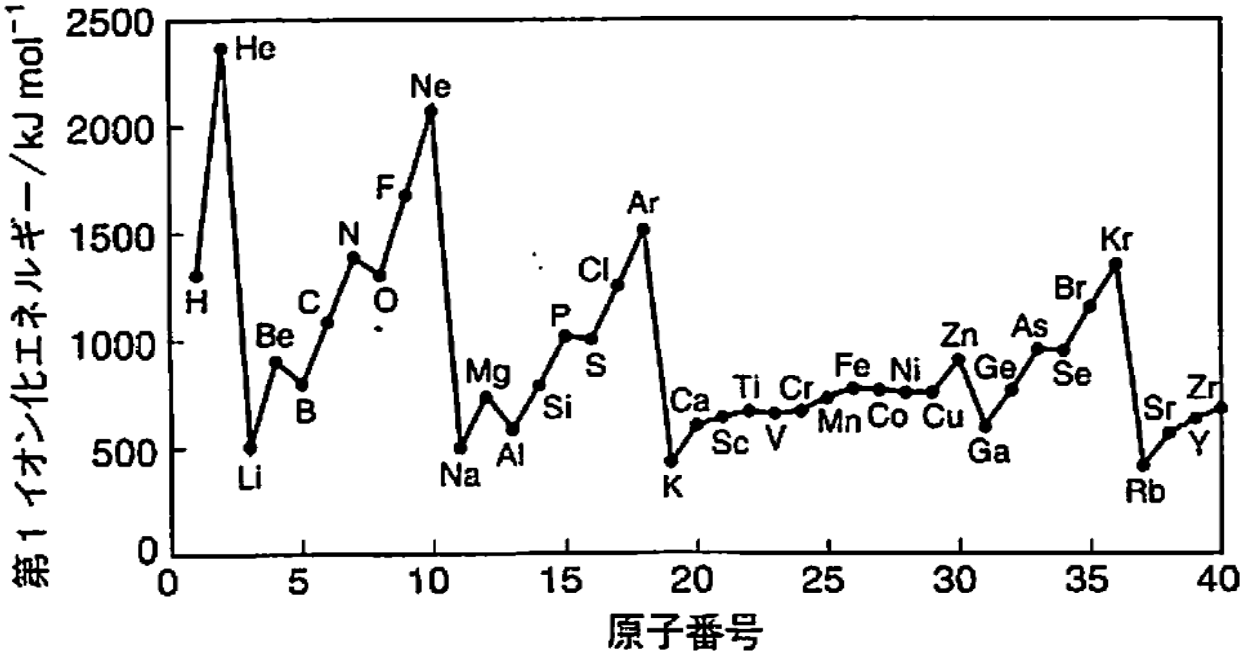
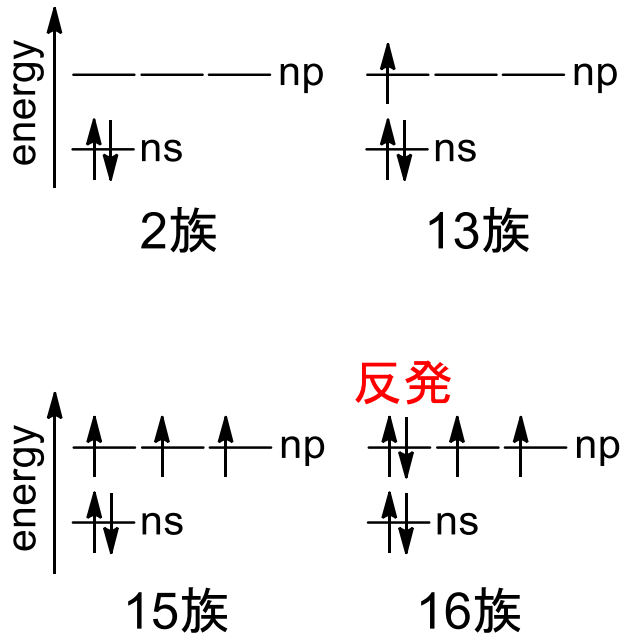



図 1.8　第１イオン化エネルギーと原子番号の関係



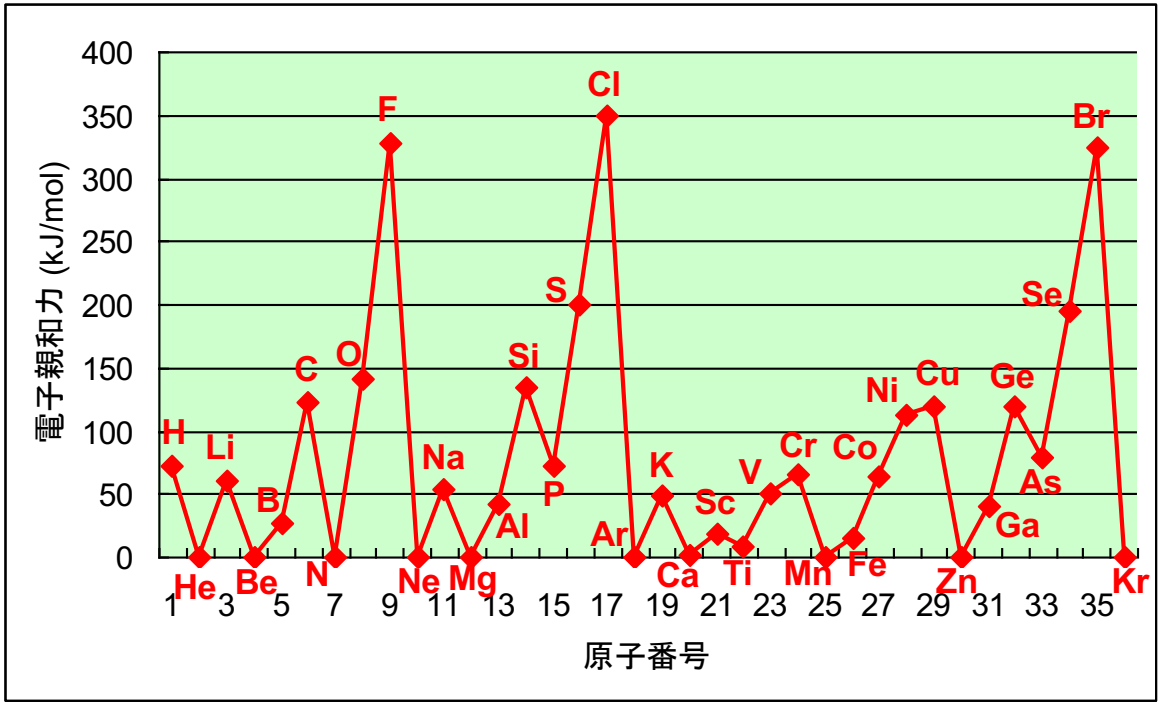

・同周期では原子番号増加と共にIEも増大の傾向
・希ガスはイオン化しにくいのでIEが大きい
・2族($ns^2$)から13族($ns^2np^1$)ではIEが減少する→
・15族($ns^2np^3$)から16族($ns^2np^4$)ではIEが減少する→

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②電子親和力

Electron Affinity = [ ]

$$E(g) + e^- \rightarrow E^-(g) \qquad \Delta H^\circ$$




・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
→ [ ]

Emsley, J., *The Elements*; Oxford University Press: New York, 1998.

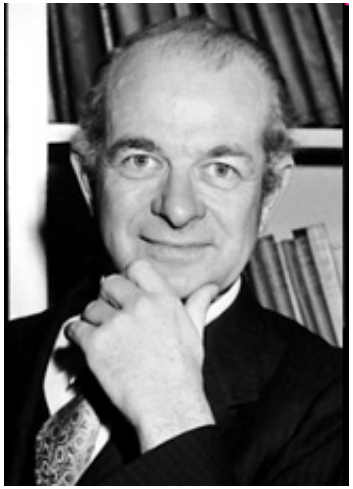
# 元素の特性③電気陰性度

Electronegativity =

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

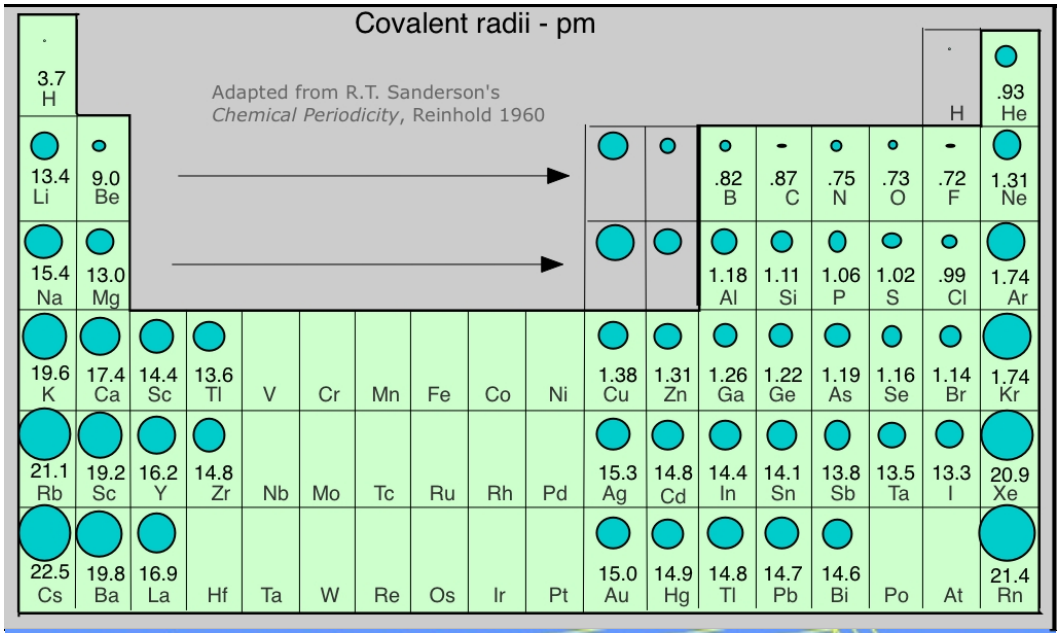


**Linus C. Pauling**

**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

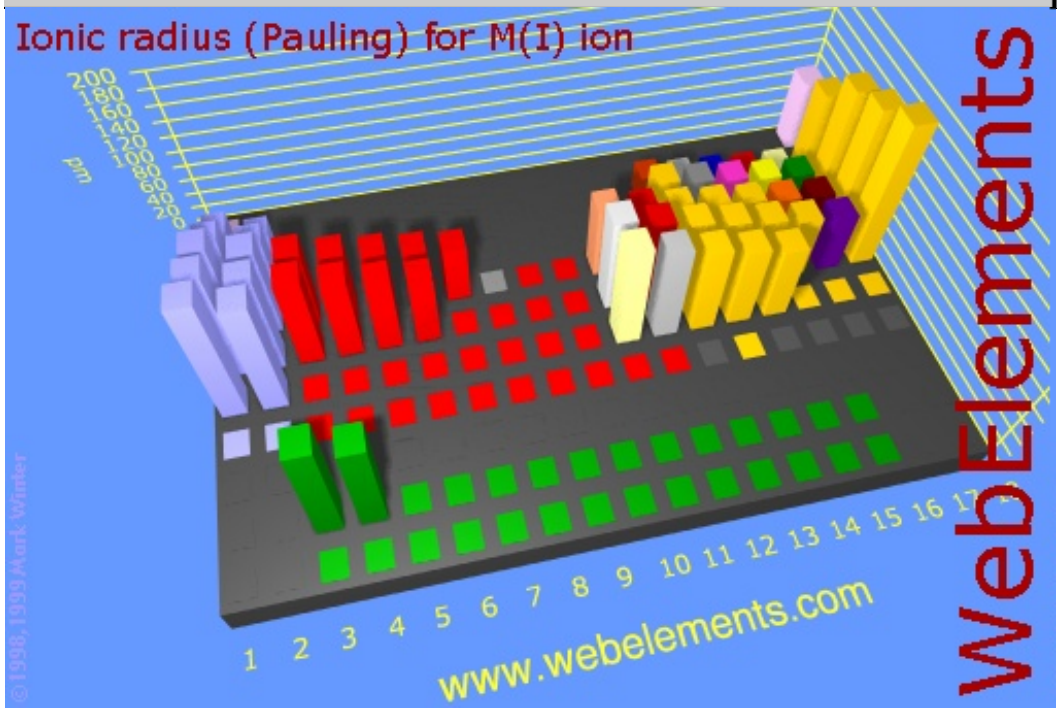
# 元素の特性④原子半径とイオン半径




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



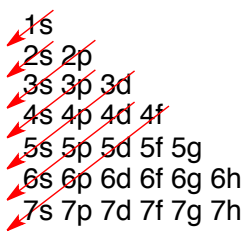

- 右に行くほど小さい→
- 上に行くほど小さい→
- イオンの価数が上がると小さい

→

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

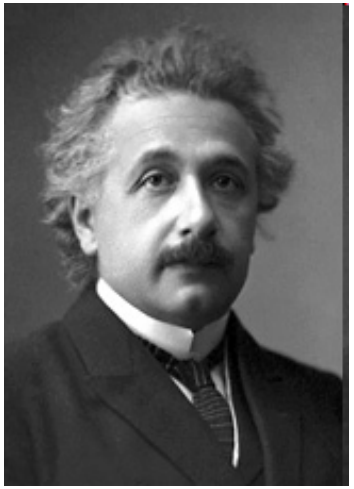
4f軌道は遮蔽効果が小さいため、5d軌道や6p軌道の電子を引きつけて
原子サイズが小さくなる
→




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 $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar}{m_e e^2}$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。
$e_0$: 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



**Albert Einstein**

**Nobel Prize 1921**

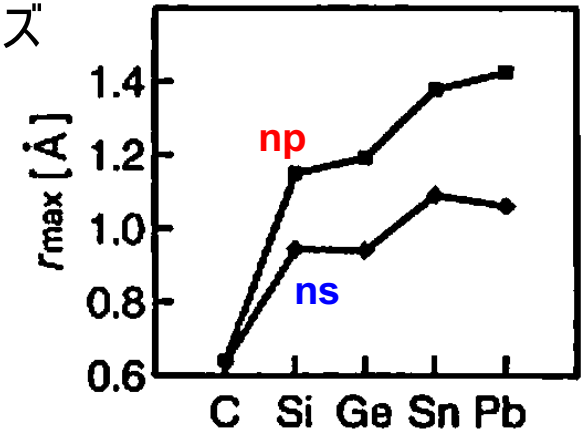
重い元素では、陽子数が多いことで軌道の電子が加速され
[$v$=$Zc$/137; Z=原子番号]、

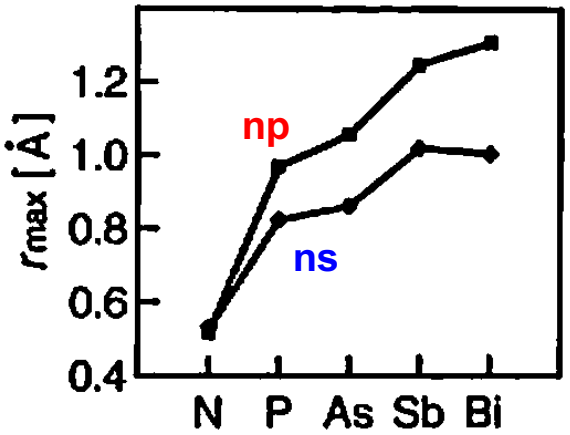
Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988,** *88*, 563-594.

**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

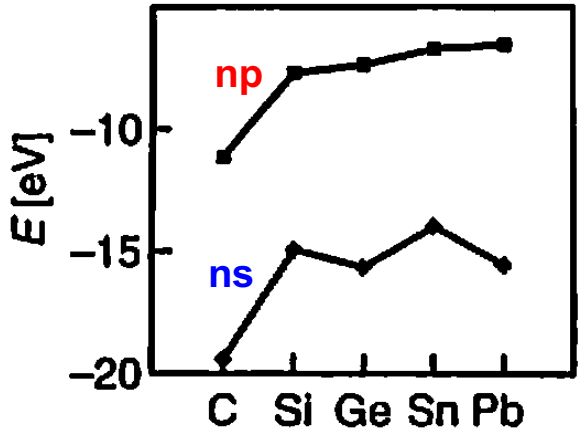
原子軌道
サイズ

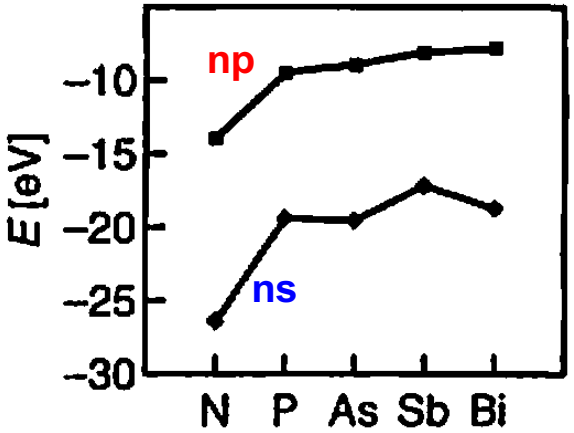



・2s,2pはほぼ同じ大きさ
・3s,3pは大きさが異なる
・3s,4sはほぼ同じ大きさ
→
・5sより6sの方が小さい
→

原子軌道
エネルギー

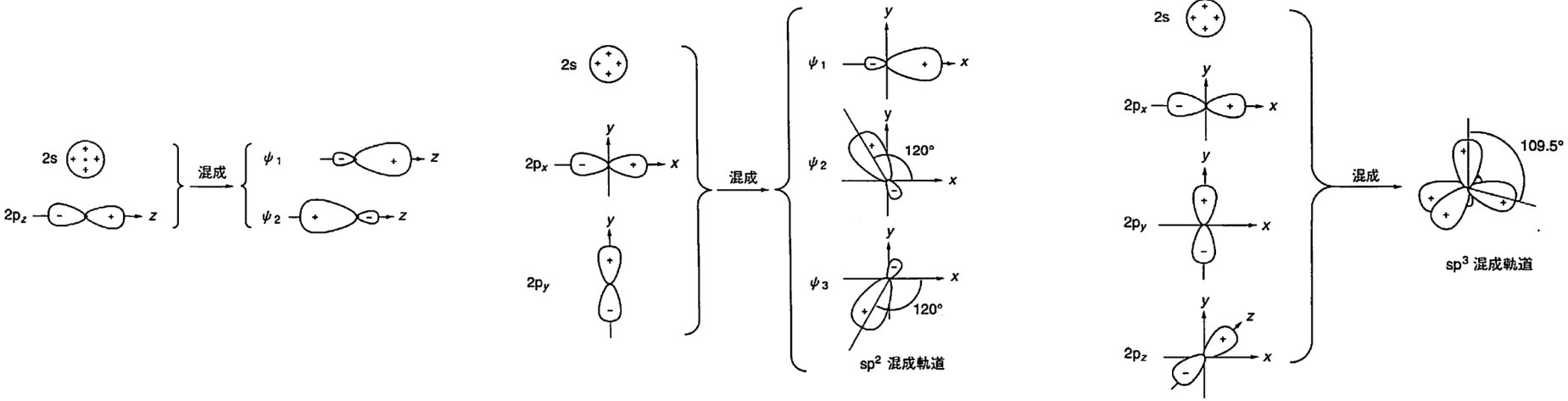


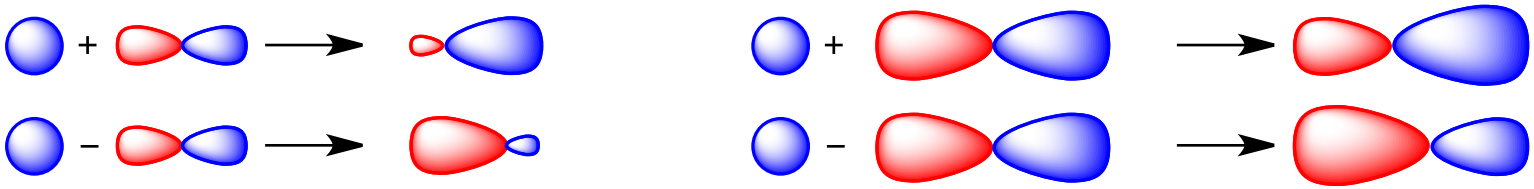

Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988,** *88*, 563-594.
第1章「高周期元素の特徴」 笹森　貴裕　著　有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫　編　東京化学同人　ISBN 978-4807913442

# 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



2s　2p　sp混成軌道　　ns　np　sp混成軌道

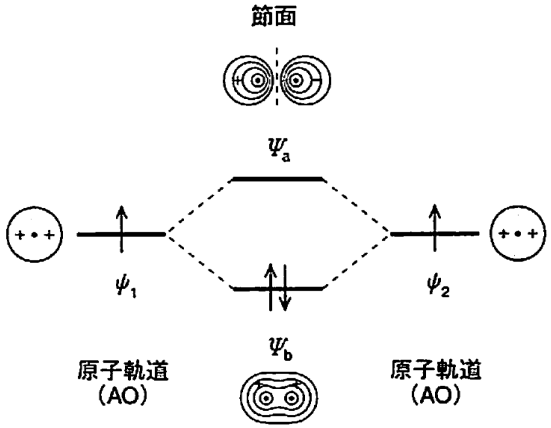
軌道サイズが同程度　　軌道サイズが大きく異なる

→

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

# 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$\psi_b$と反結合性軌道$\psi_a$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
$\sigma$, $\sigma^*$および$\pi$, $\pi^*$ができる

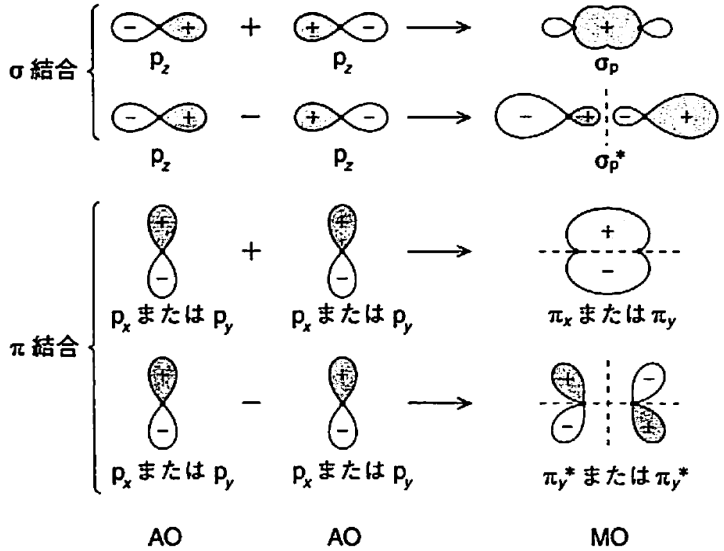



図 2.2　2つのp軌道間の相互作用によってできる分子軌道

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

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

# 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)

$X^{\delta-}—C^{\delta+}$

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

$M^{\delta+}—C^{\delta-}$

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　元素ー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 | $Ti[CH_2C(CH_3)_3]_4$ | 198 |
| Si−C | 311 | $Zr[CH_2C(CH_3)_3]_4$ | 249 |
| Ge−C | 249 | $Hf[CH_2C(CH_3)_3]_4$ | 266 |
| Sn−C | 217 | | |
| Pb−C | 52 | | |

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

典型元素は周期が上がると

遷移金属は周期が上がると

# 構造③原子価・酸化数・結合数・配位数(1)

原子価(valency, valence) どちらかというと古典的な概念

= 

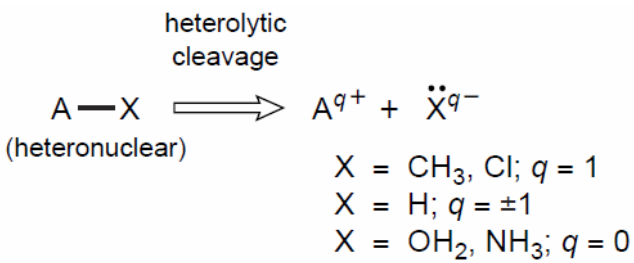
= 

酸化数(oxidation #)

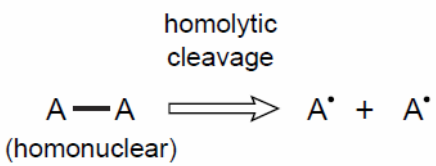
= 注目した原子に結合した原子が閉殻構造を持つように2中心2電子結合の2電子を不均等開裂させて電気陰性度の高い方へ移動させた際の中心原子の電荷

= 

Karen, P.; McArdle, P.; Takats, J., Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report). In *Pure Appl. Chem.*, 2014; Vol. 86, p 1017.




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: $CH_2Cl_2$)

Parkin, G., *J. Chem. Edu.* **2006,** *83*, 791-799.

# 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

配位数(coordination #)

= 注目した原子に結合している原子の数

原子価=結合数とならない場合

・

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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *$AH_n$: Examples Where Valence = \|Oxidation Number\| = No. of Bonds = Coordination Number* | | | | | | |
| $BH_3$ | 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 |
| *Examples Where Valence ≠ \|Oxidation Number\|* | | | | | | |
| → $H_3C{-}CH_3$ | 4 | 0 | 4 | −3 | 4 | 4 |
| → $CMe_4$ | 4 | 0 | 4 | 0 | 4 | 4 |
| → $CH_2Cl_2$ | 4 | 0 | 4 | 0 | 4 | 4 |
| → $[NH_4]^+$ | 5 | 0 | 5 | −3 | 4 | 4 |
| → $[OH_3]^+$ | 6 | 2 | 4 | −2 | 3 | 3 |
| *Examples Where Valence ≠ Number of 2-Center, 2-Electron Bonds* | | | | | | |
| → $[BH_4]^-$ | 3 | 0 | 3 | +3 | 4 | 4 |
| → $[NH_4]^+$ | 5 | 0 | 5 | −3 | 4 | 4 |
| *Examples Where Valence ≠ Coordination Number* | | | | | | |
| → $H_2C{=}CH_2$ | 4 | 0 | 4 | −2 | 4 | 3 |
| → $HC{\equiv}CH$ | 4 | 0 | 4 | −1 | 4 | 2 |
| → $H_3N\underline{B}H_3$ | 3 | 0 | 3 | +3 | 4 | 4 |

Parkin, G., *J. Chem. Edu.* **2006,** *83*, 791-799.

# 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

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 | $BeCl_{2\,(g)}$ |
| 3 | 3 | 0 | 正三角形 | $BF_3$ |
| 3 | 2 | 1 | 屈曲(V字型) | $SnCl_{2\,(g)}$ |
| 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) $[InCl_5]^{2-}$や$[SbPh_5]$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).

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)

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 :

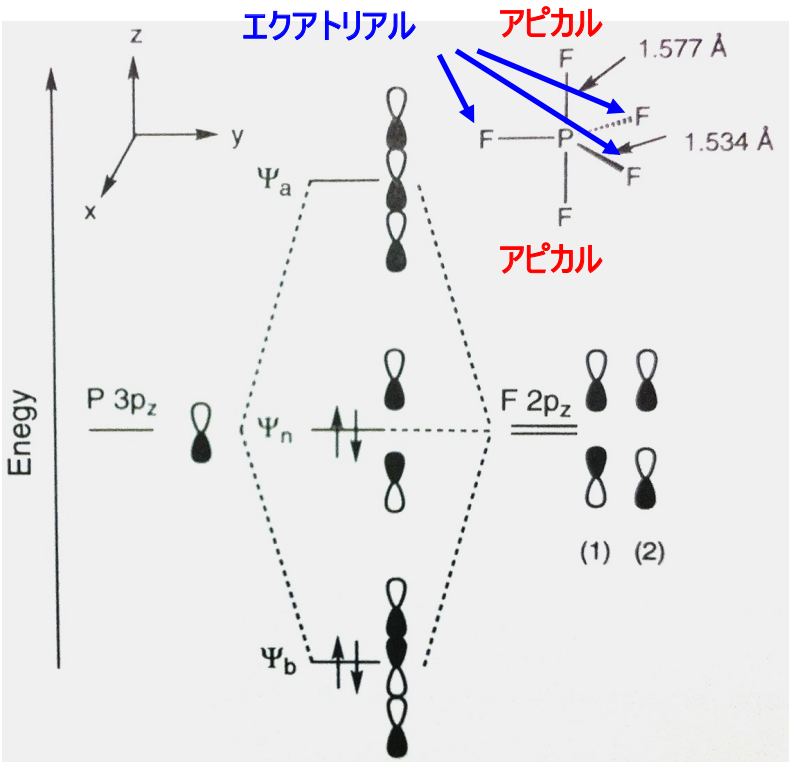



Figure 1.3 Molecular orbital (3c–4e) of apical bond of $PF_5$.

$PF_5$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

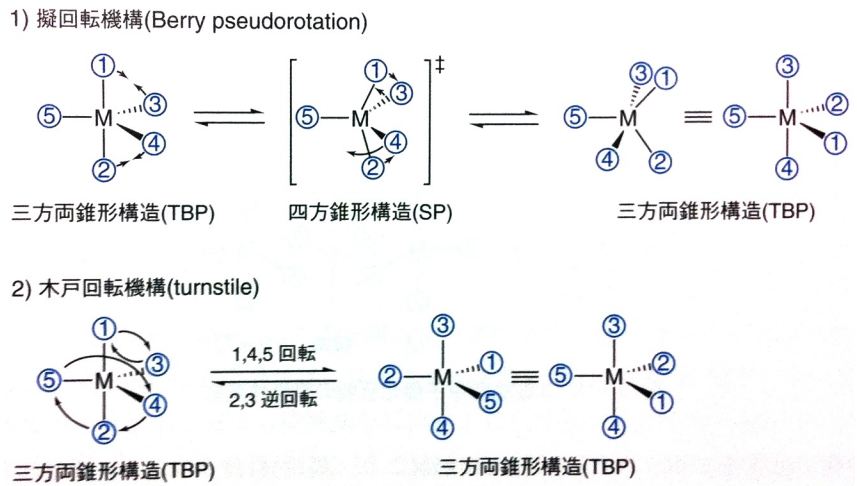


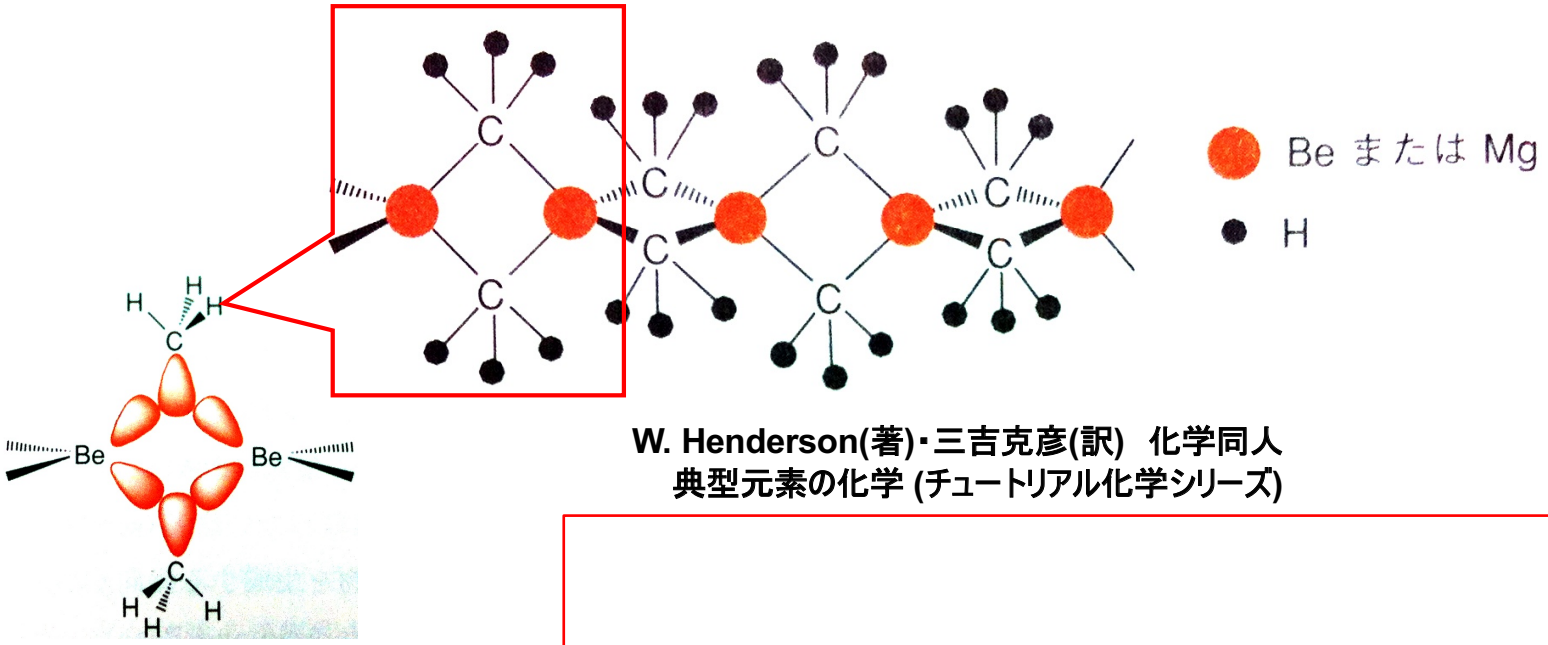

図 3・14 5配位超原子価化合物の位置異性化機構

Chemistry of Hypervalent Compounds
Kin-ya Akiba Ed., Wiley-VCH, 1999

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⑦電子欠損型化合物の会合

$Be(CH_3)_2$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)**

$CH_5^+$および$B_2H_6$の構造

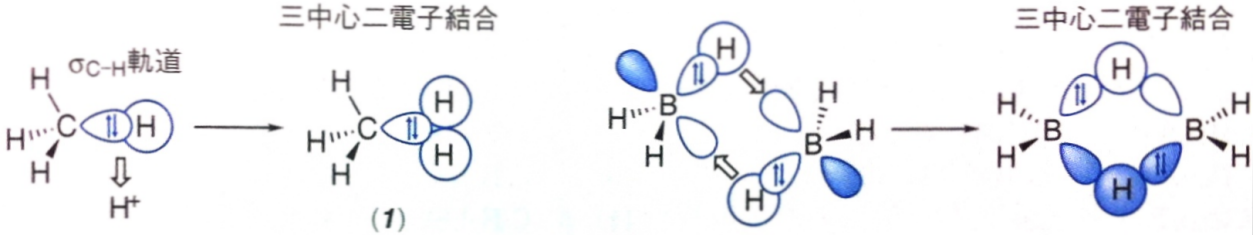
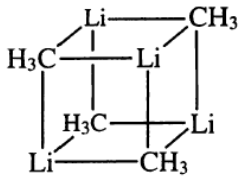



図 3・1　$CH_5^+$(1)とジボランにおける三中心二電子結合の軌道概念図

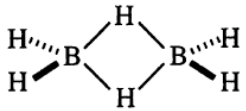
**第3章「高配位典型元素化合物の化学」 山本陽介　著**
**有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす**
**宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫　編**
**東京化学同人　ISBN 978-4807913442**

# 構造⑧結合の実線および破線表記

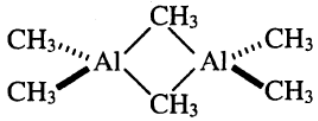
(a) $(CH_3Li)_4$



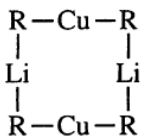
(b) $B_2H_6$



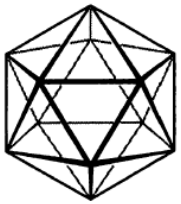
(c) $[(CH_3)_3Al]_2$



(d) $(LiCuR_2)_2$



(e) *closo*-$B_{12}H_{12}^{2-}$
(各頂点に BH を有する)



(f) 5 配位ケイ素化合物

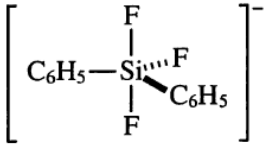
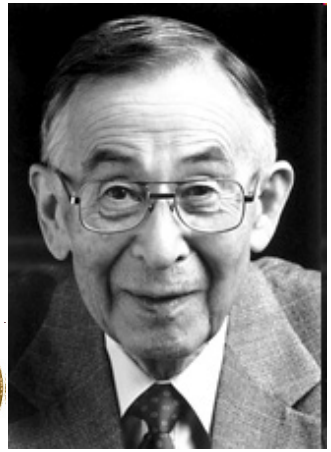
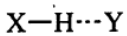


図 7・2 実線表記する電子欠損結合化合物 (a)～(e) および電子余剰結合化合物 (f) の例



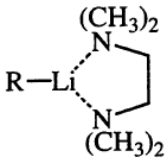
**Charles Pedersen**
**Nobel Prize**
**1987**

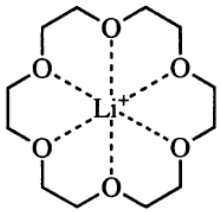
(a) 水素結合



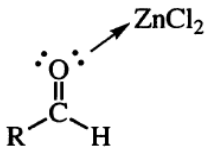
(X, Y は電気陰性度の大きい元素)

(b) 溶媒和

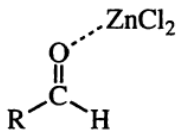




(c) Lewis 酸による活性化



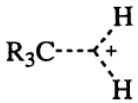
正確な表記法
(矢印を使用)

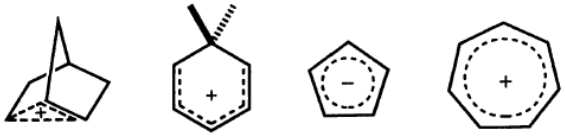


通常用いられる簡略表記法
(破線で表記)

(d) アゴ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

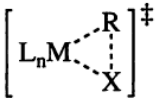


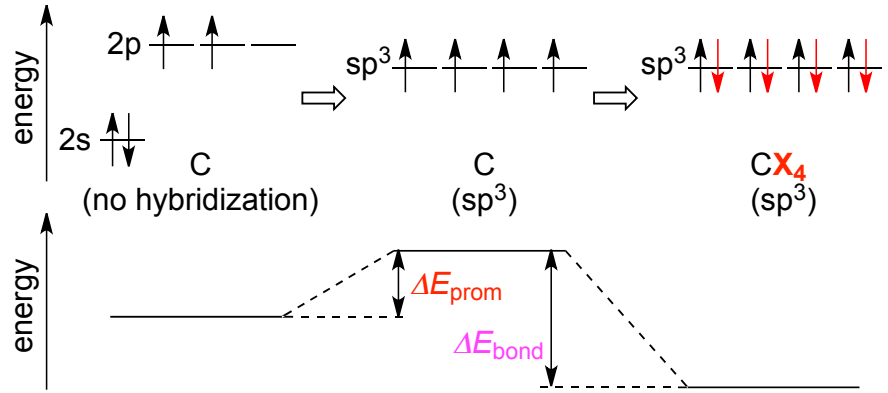
図 7・3 破線表記する構造の例

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 第2版 p305

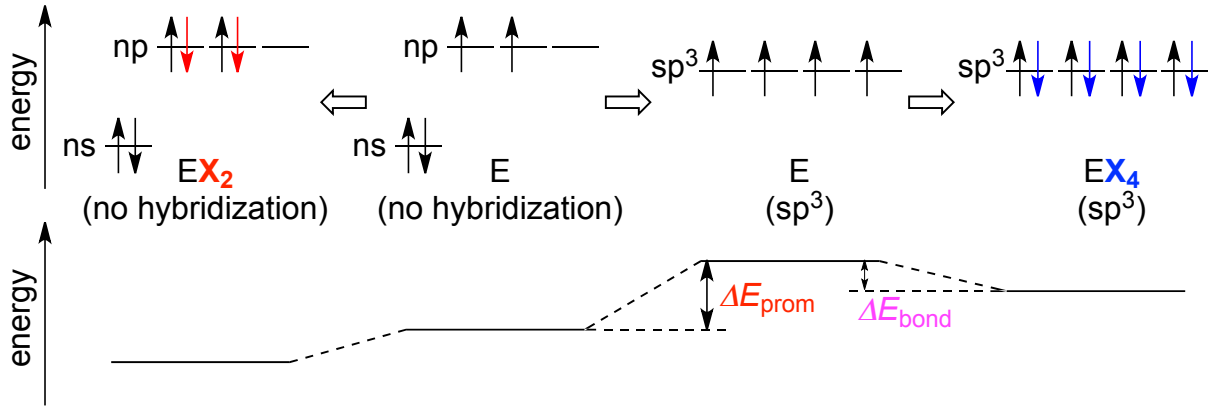
# 構造⑨重い元素と酸化数

→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



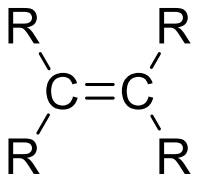

低酸化数化合物の例
TlCl, $SnCl_2$, $PbCl_2$,
$GeCl_2$(dioxane)
炭素置換でも
TlR, $PbR_2$などは安定

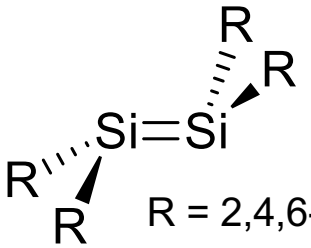
重い元素はsp$^3$混成軌道が大きすぎて
結合エネルギーが昇位エネルギーを
補いきれないため混成せずに結合する
=

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

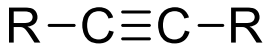
第2周期元素　　第3周期元素　　第2周期元素　　第3周期元素

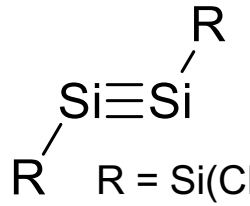




R = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$

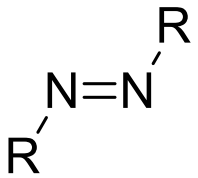
*Science* **1981,** *214*, 1343-1344.

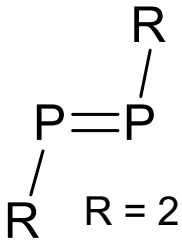




R = $Si(CHSiMe_3)_2{}^{i}Pr$

*Science* **2004,** *305*, 1755-1757.

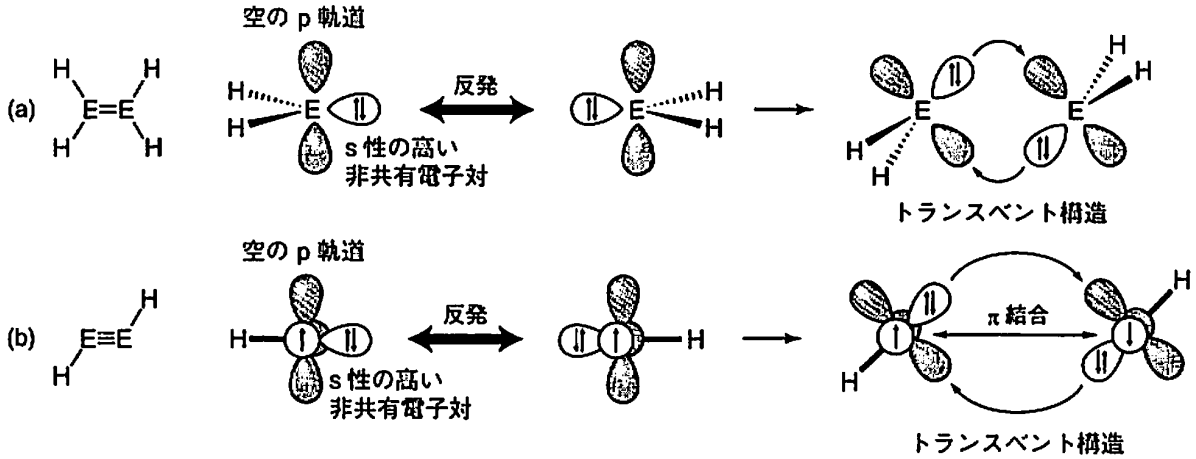




R = 2,4,6-$^{t}Bu_3C_6H_2$

*J. Am. Chem. Soc.* **1981,** *103*, 4587-4589.

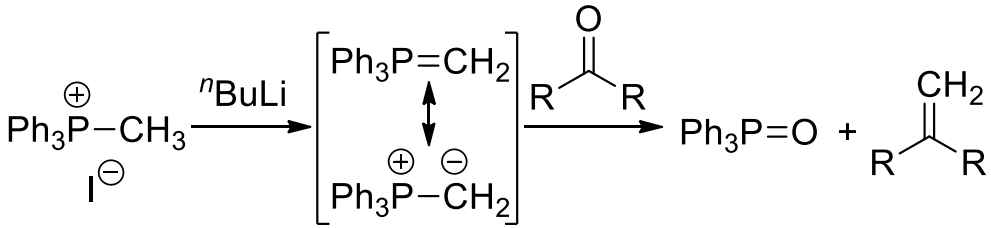
分子軌道による非平面性の説明

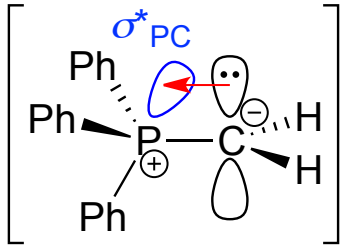


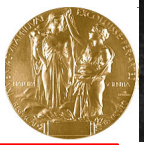

第1章「高周期元素の特徴」 笹森　貴裕　著
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫　編
東京化学同人　ISBN 978-4807913442

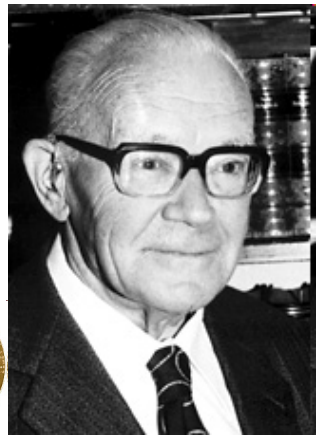
# 構造⑪重い元素の置換基効果

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



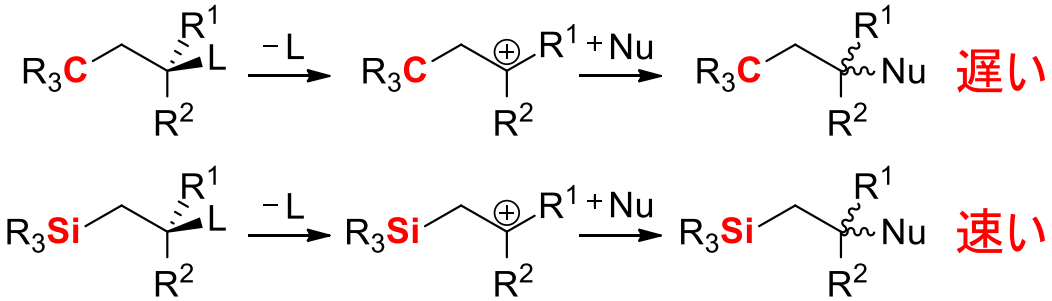



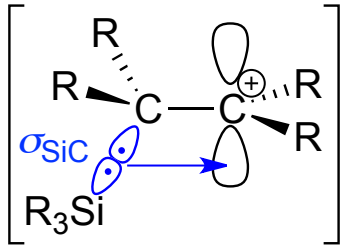


Georg Wittig
Nobel Prize
1979

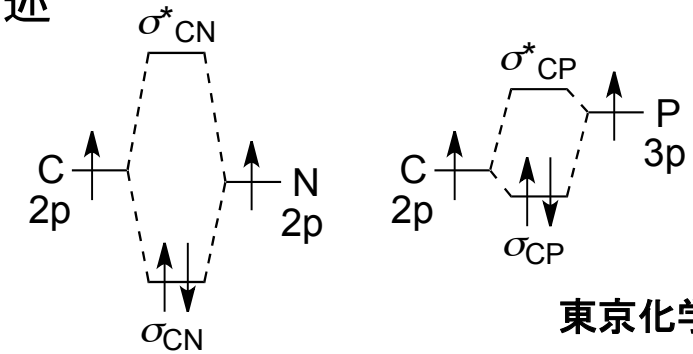
ホスホニウムイリド

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



# 有機化学特論A　第1回小テスト

氏名（　　）　学籍番号（　　）

以下の問に答えよ。

(1) ケイ素とリンの電子親和力を比較するとリンの方が大幅に小さい。その理由を定性的に述べよ。

(2) 次の元素のうちランタノイド収縮が見られるものはどれか。

Li, P, Ti, Ge, Ru, Te, Ba, Ir, Bi

(3) 次の化合物の中心原子の原子価・酸化数・結合数・配位数を数えよ。

| | 原子価 | 酸化数 | 結合数 | 配位数 |
|---|---|---|---|---|
| (a) $PH_3$ | | | | |
| (b) $CH_3^+$ | | | | |

(4) ケイ素のα位にあるカルボアニオンは安定化されるが、この際の軌道相互作用を図示せよ。

提出は以下URLまたは右QRコードからGoogleフォームへアクセスして行って下さい。

https://forms.gle/UeJFU9hCJL5UEQWH9

※このページを写真に撮るorスキャンしたものをPDFに変換して提出

締切は次の講義の開始時間。