

構造③原子価・酸化数・結合数・配位数(1)

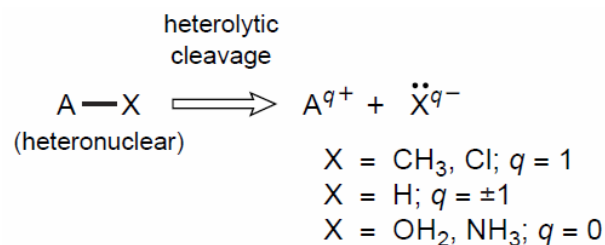
原子価(valency, valence)

=
=

酸化数(oxidation #)

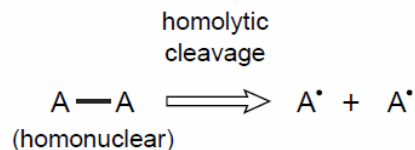
= 注目した原子に結合した原子が閉殻構造を持つように2中心2電子結合の2電子を不均等開裂させて電気陰性度の高い方へ移動させた際の中心原子の電荷

=



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)

→典型元素化合物の構造を
予測するための経験的な方法

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	$\text{BeCl}_2(\text{g})$
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)。

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

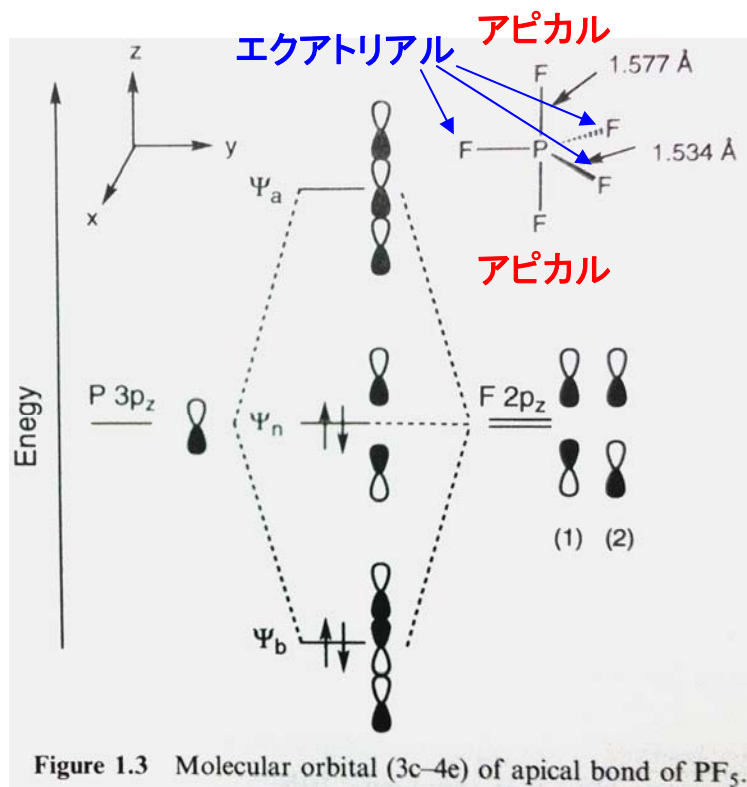
W. Henderson(著)・三吉克彦(訳) 化学同人
典型元素の化学 (チュートリアル化学シリーズ)

構造⑥超原子価化合物

超原子価化合物(hypervalent compounds)

=

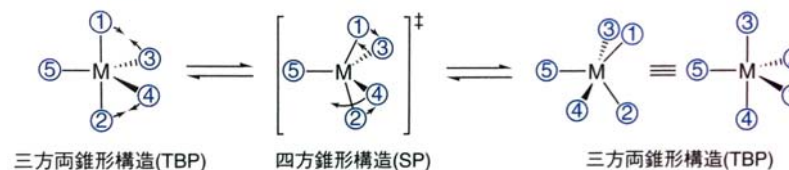
例:



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

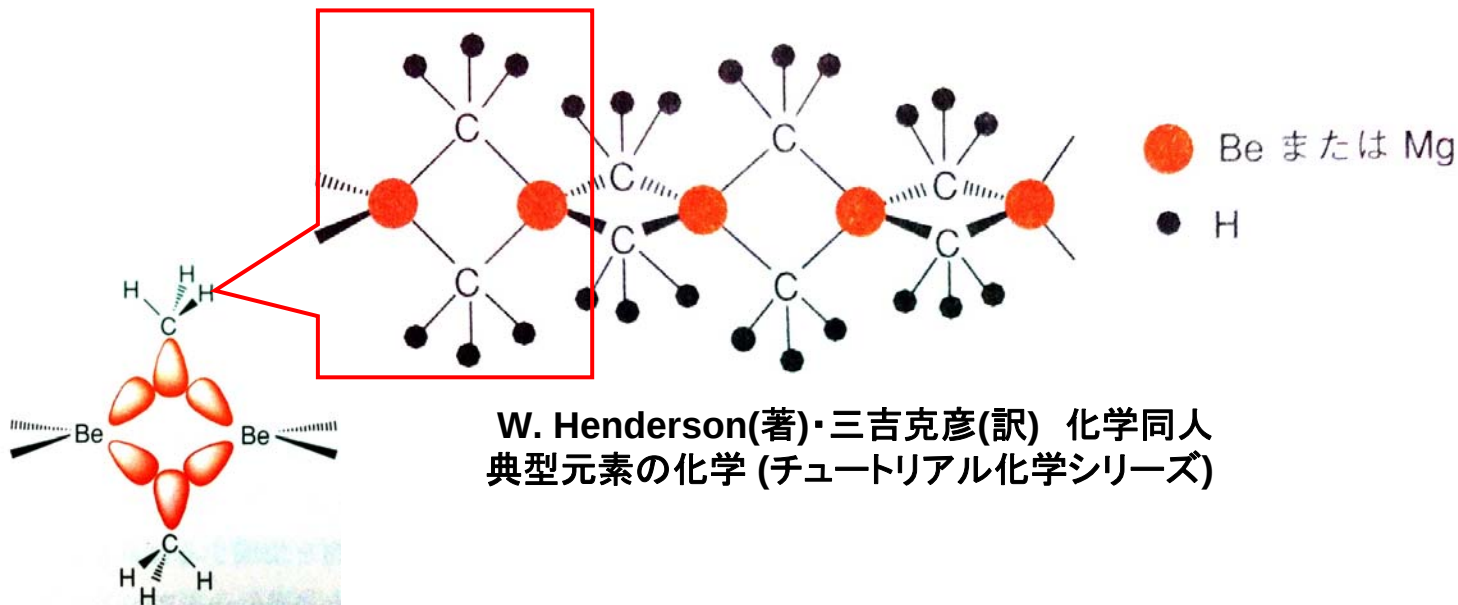


William Lipscomb

Nobel Prize
1976



Be(CH₃)₂の構造



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

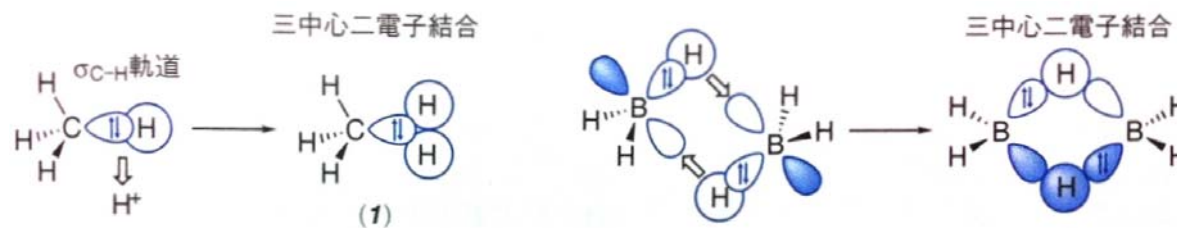
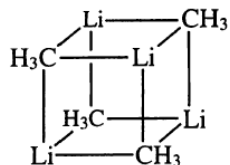


図 3・1 CH₅⁺(I)とジボランにおける三中心二電子結合の軌道概念図

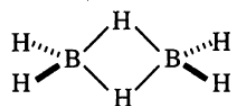
第3章「高配位典型元素化合物の化学」 山本陽介 著
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす
宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

構造⑧結合の実線および破線表記

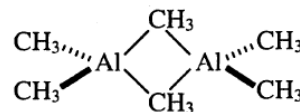
(a) $(\text{CH}_3\text{Li})_4$



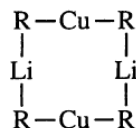
(b) B_2H_6



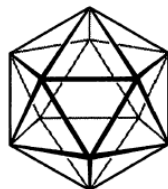
(c) $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]_2$



(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

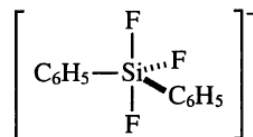
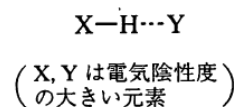
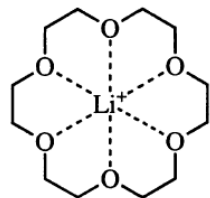
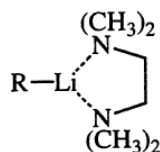


図 7・2 実線表記する電子欠損結合化合物 (a)～(e) および電子余剰結合化合物 (f) の例

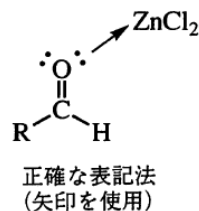
(a) 水素結合



(b) 溶媒和



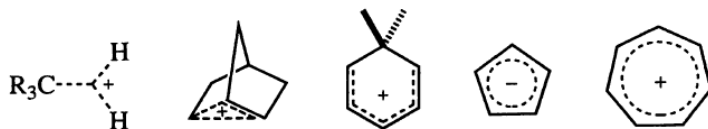
(c) Lewis 酸による活性化



(d) アグスティブ相互作用



(e) 電子の非局在化の表記



(f) 遷移状態

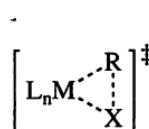


図 7・3 破線表記する構造の例

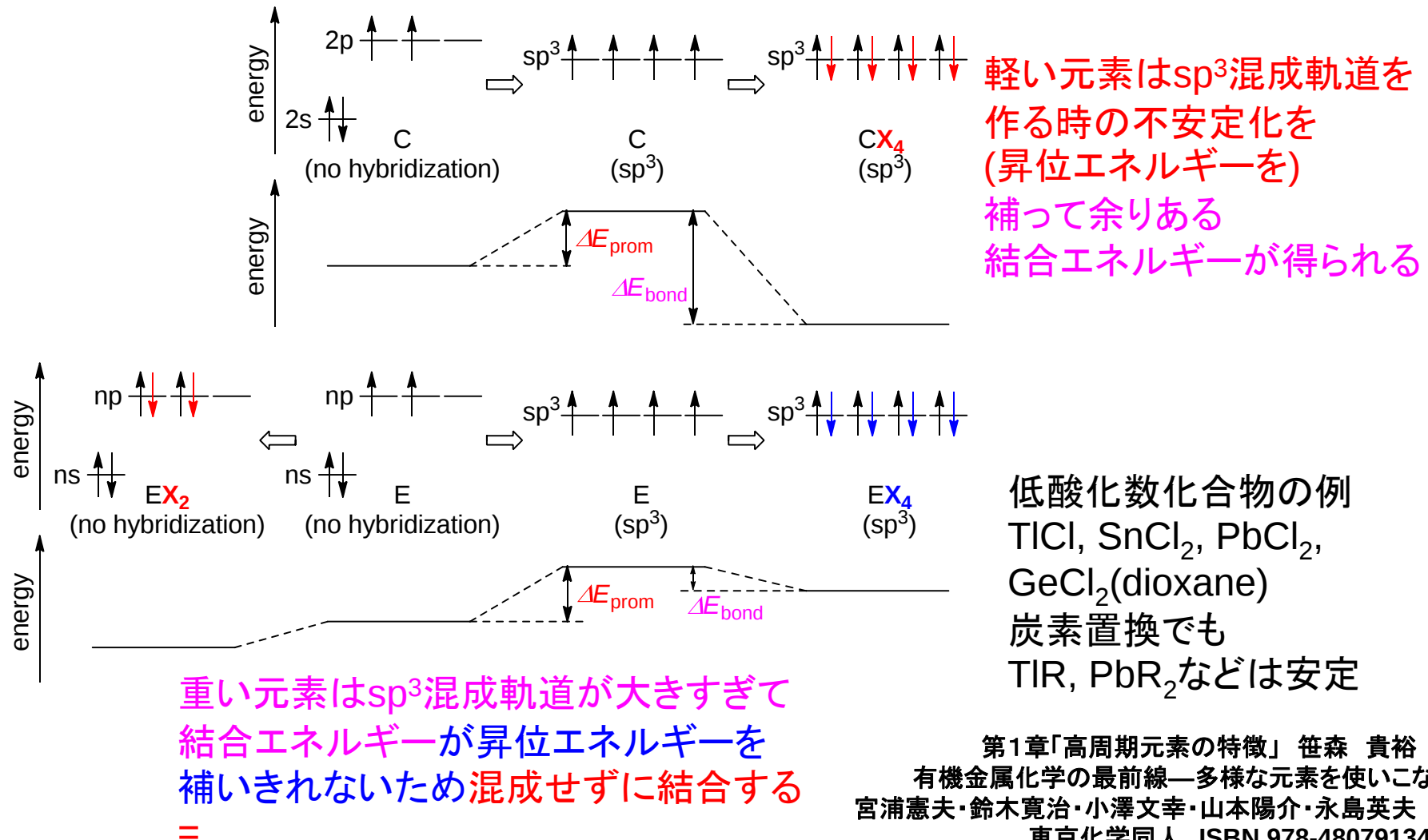


Charles Pedersen
Nobel Prize
1987

構造⑨重い元素と酸化数

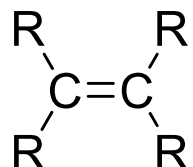
→第3周期以降の元素はその軌道サイズの差により
混成軌道を形成しにくい(第1回授業p10)

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

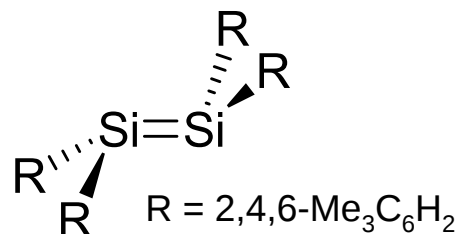


構造⑩重い元素の多重結合

第2周期元素

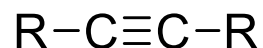


第3周期元素

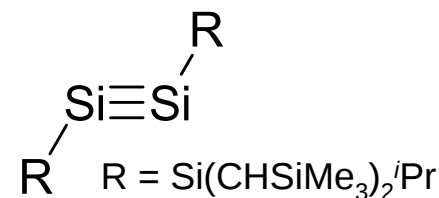


Science **1981**, 214, 1343-1344.

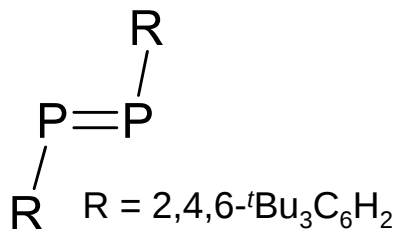
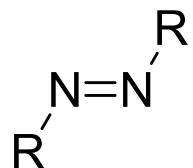
第2周期元素



第3周期元素

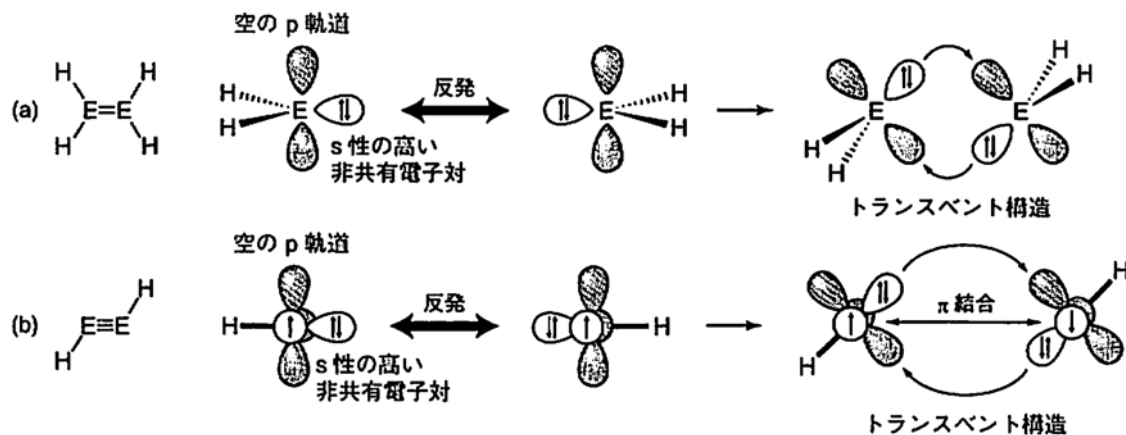


Science **2004**, 305, 1755-1757.



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

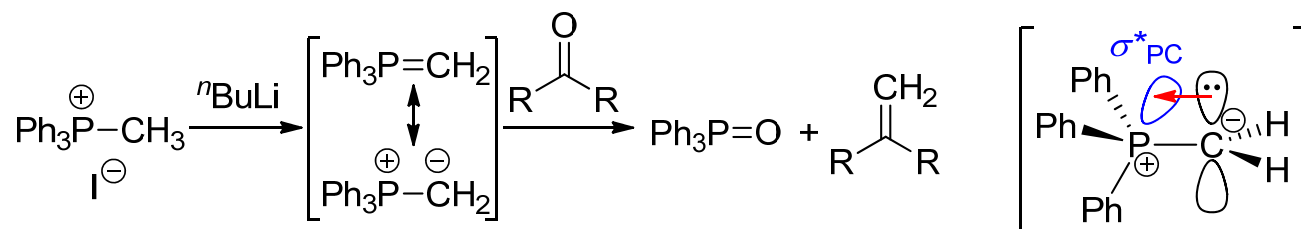
分子軌道による非平面性の説明



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

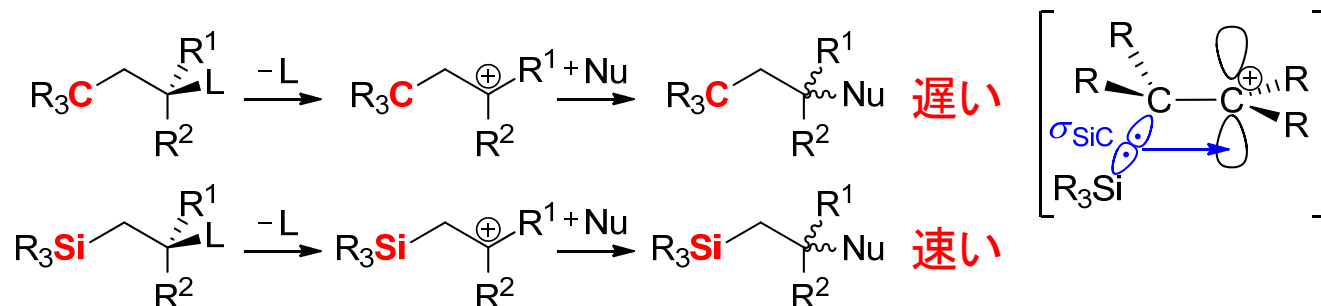
構造⑪重い元素の置換基効果

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

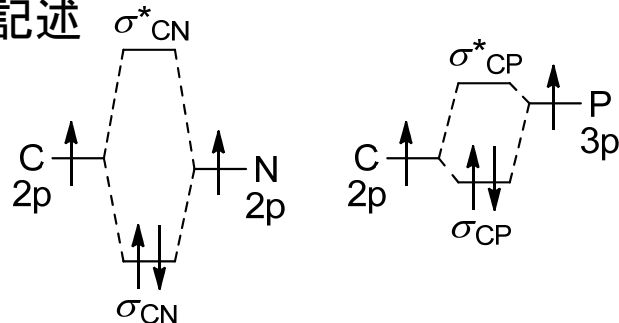


ホスホニウムイリド

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



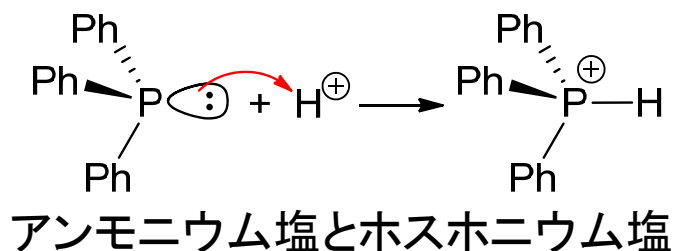
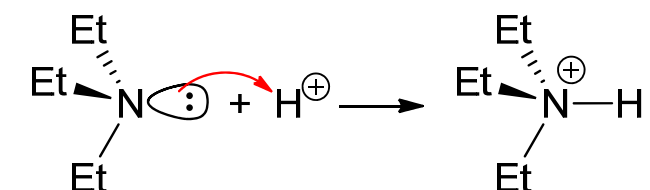
Georg Wittig
Nobel Prize
1979

典型元素化合物の反応①ルイス酸とルイス塩基

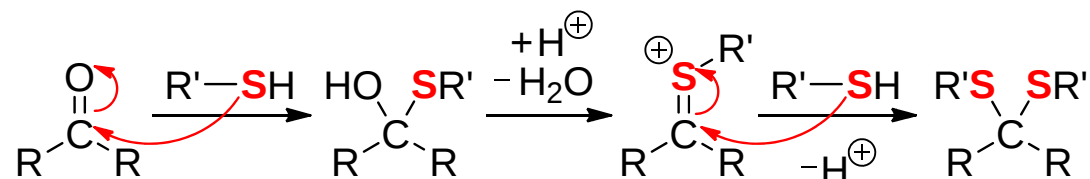
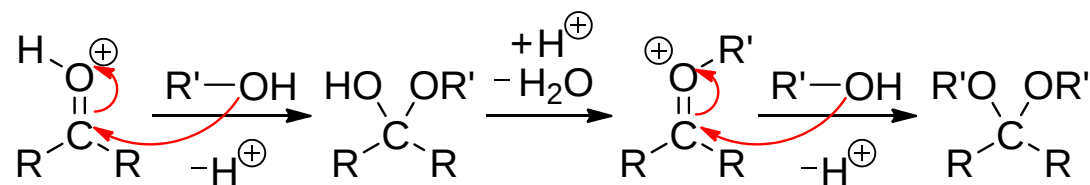
典型元素化合物の反応は有機化学反応と同様に考えることが可能

→

例: 15族元素のプロトン化

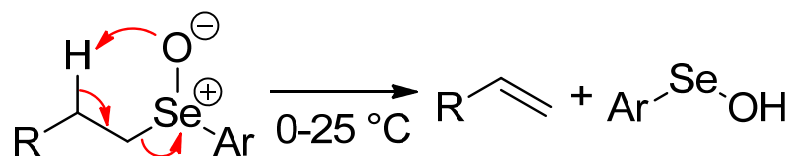
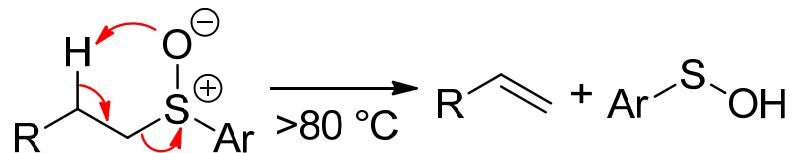


例: 16族元素によるカルボニル攻撃



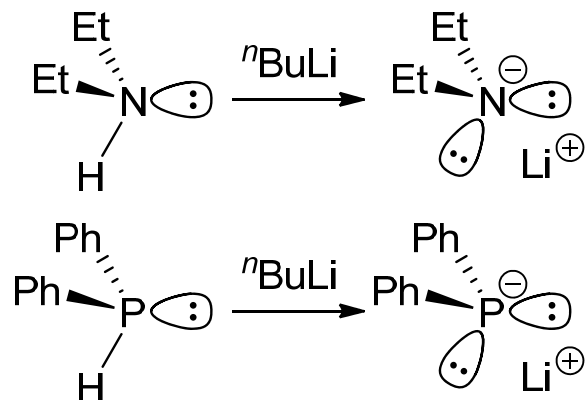
アセタールとジチオアセタール

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

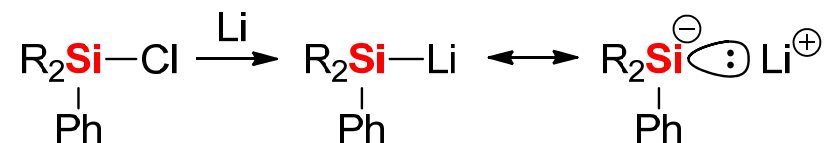
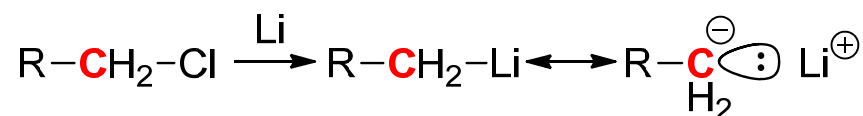
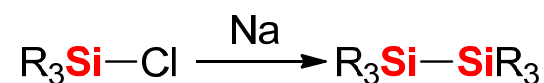
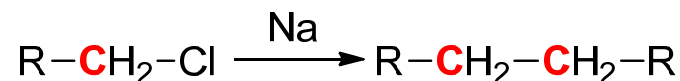


反応②酸化と還元

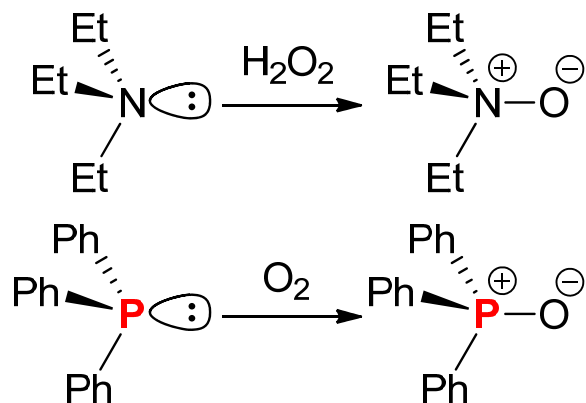
例：脱プロトン化は中心元素の酸化数が減る



例：還元によるWurtz型カップリングとアニオン生成

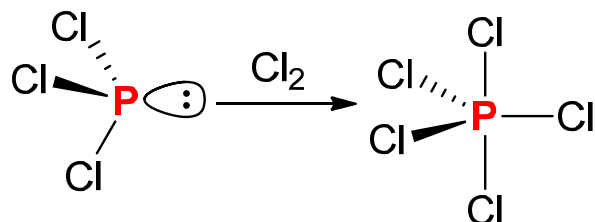


例：酸化は周期により受けやすさが違う

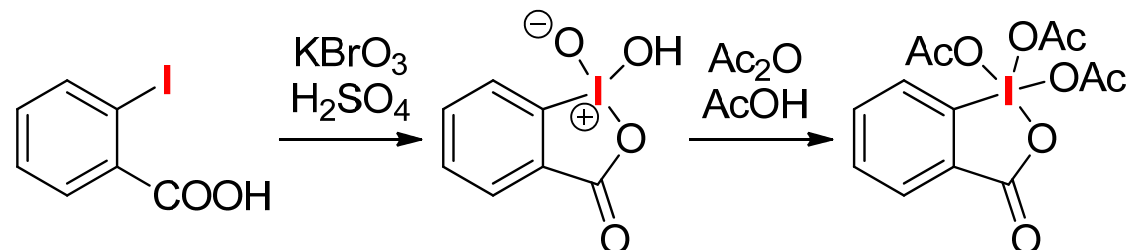


反応③酸化とリガンドカップリング: 超原子価化合物

酸化剤PCl₅の合成

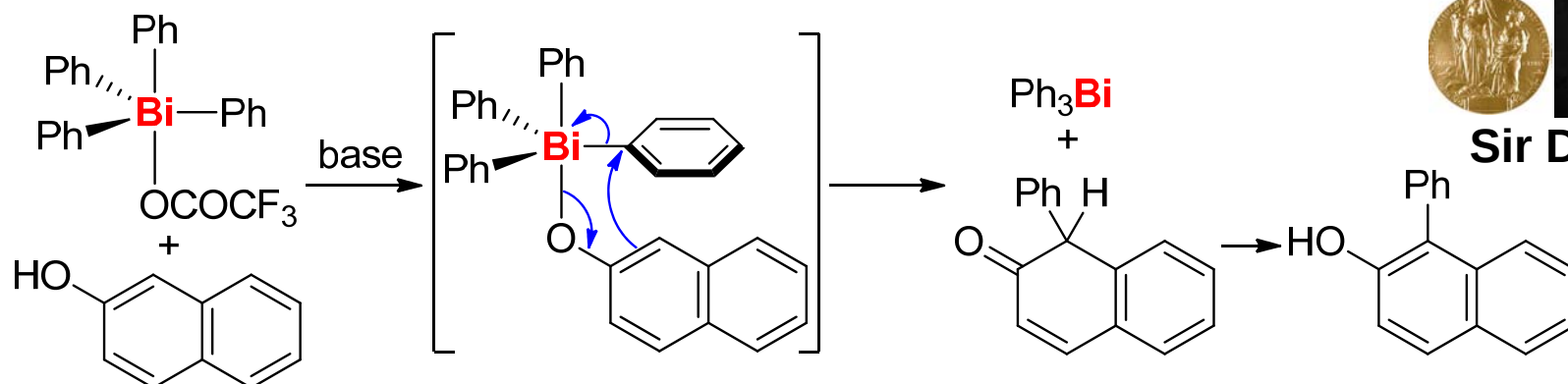


酸化剤Dess-Martin periodinaneの合成



超原子価化合物上での配位子どうしのカップリング

=
→



Sir Derek Barton
Nobel Prize
1969