

2014年度 応用化学専攻 有機元素化学特論

担当：応用化学科 山下 誠

授業の計画

- 第1回 有機典型元素化学基礎概念①
 - 第2回 有機典型元素化学基礎概念②
 - 第3回 各論①1族元素
 - 第4回 各論②2族元素
 - 第5回 各論③13族元素
 - 第6回 各論④14族元素
 - 第7回 各論⑤15族元素
 - 第8回 各論⑥16族元素
 - 第9回 各論⑦17族元素
 - 第10回 最先端有機元素化学：最新論文からのトピックス①
 - 第11回 最先端有機元素化学：最新論文からのトピックス②
 - 第12回 最先端有機元素化学：最新論文からのトピックス③
 - 第13回 最先端有機元素化学：最新論文からのトピックス④
 - 第14回 最先端有機元素化学：最新論文からのトピックス⑤
 - 第15回 問題演習
- 出席・期末テスト・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
大学院講義 有機化学II
有機合成化学・生物有機化学
ISBN: 9784807904853
大学院講義 有機化学 演習編
ISBN: 9784807905874

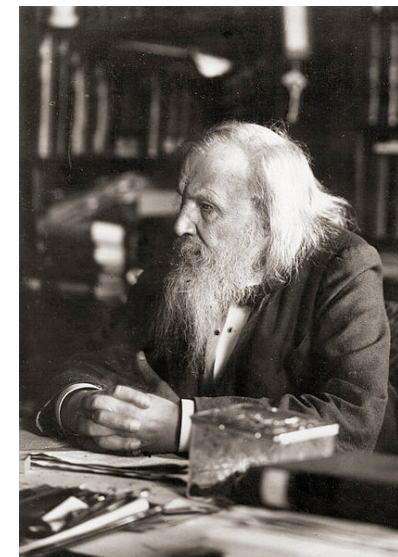
参考書

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	Transition-metal groups										13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H	2 He	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
11 Na	12 Mg	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					
1	2											13	14	15	16	17	18
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	2											5	6	7	8	9	10
H												B	C	N	O	F	Ne
3	4	Transition-metal groups										13	14	15	16	17	18
Li	Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
11	12																
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
Lanthanides		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	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) =

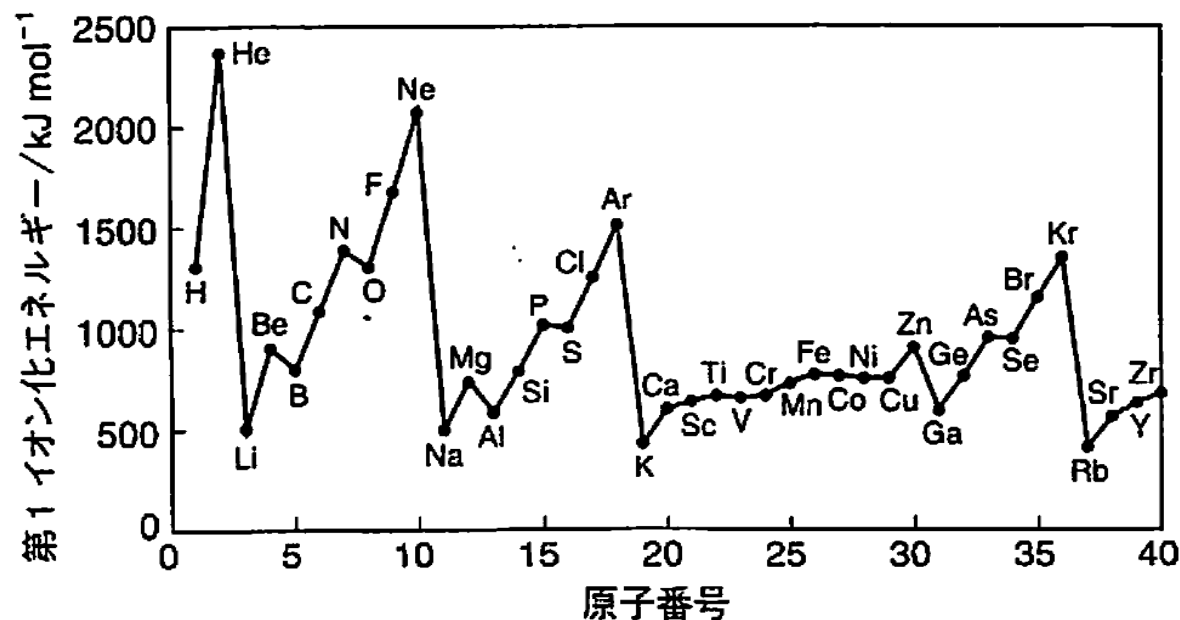
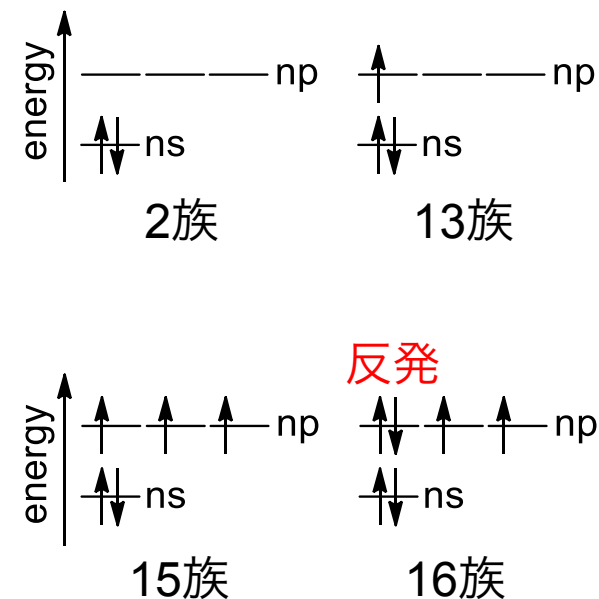


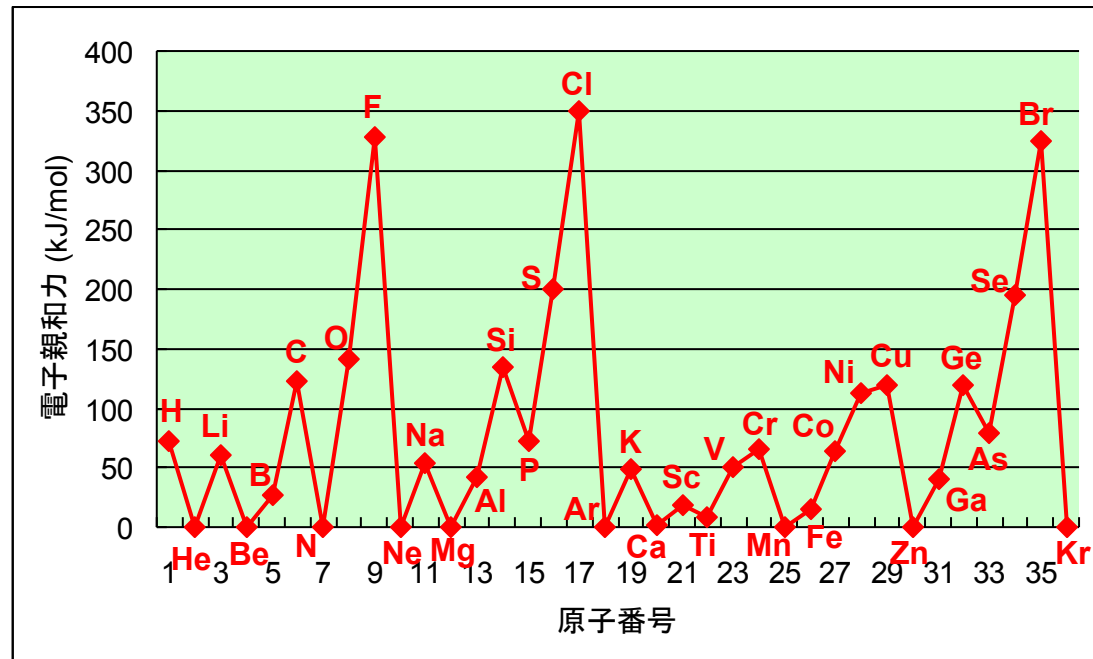
図 1.8 第1イオン化エネルギーと原子番号の関係

- ・ 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

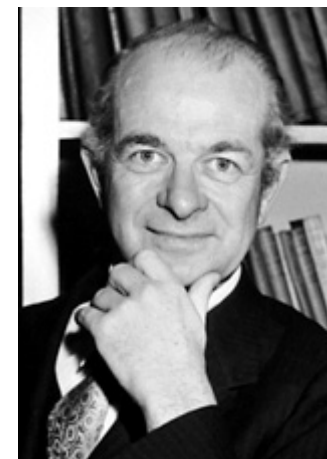
→

元素の特性③電気陰性度

Electronegativity =

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.



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

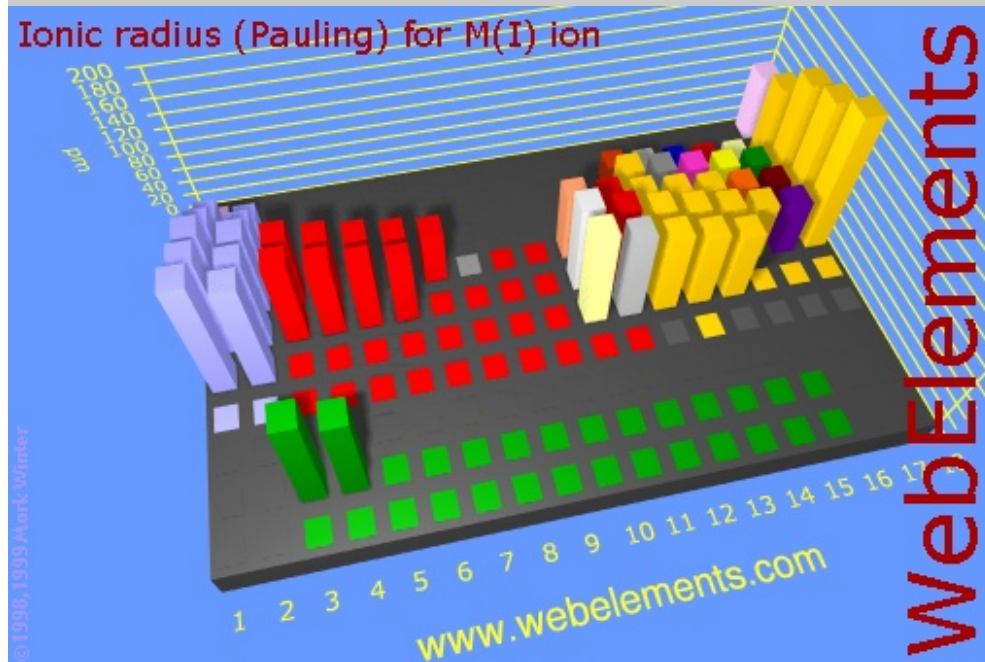
元素の特性④原子半径とイオン半径

Covalent radii - pm																				
Adapted from R.T. Sanderson's <i>Chemical Periodicity</i> , Reinhold 1960																	H		He	
3.7 H																				
13.4 Li	9.0 Be													.82 B	.87 C	.75 N	.73 O	.72 F	1.31 Ne	
15.4 Na	13.0 Mg													1.18 Al	1.11 Si	1.06 P	1.02 S	.99 Cl	1.74 Ar	
19.6 K	17.4 Ca	14.4 Sc	13.6 Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	1.38 Cu	1.31 Zn	1.26 Ga	1.22 Ge	1.19 As	1.16 Se	1.14 Br	1.74 Kr			
21.1 Rb	19.2 Sr	16.2 Y	14.8 Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	15.3 Ag	14.8 Cd	14.4 In	14.1 Sn	13.8 Sb	13.5 Te	13.3 I	20.9 Xe			
22.5 Cs	19.8 Ba	16.9 La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	15.0 Au	14.9 Hg	14.8 Tl	14.7 Pb	14.6 Bi	Po	At	21.4 Rn			

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相対論効果とランタノイド収縮

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 $a_0 = \frac{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$ 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



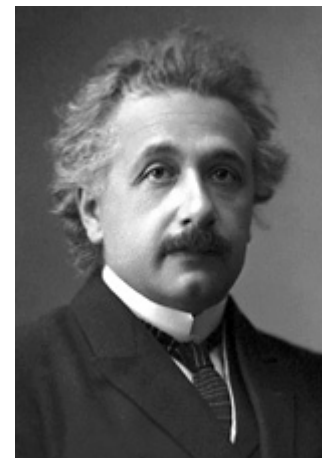
重い原子核を持つ元素では、陽子数が多いことでs軌道の電子が加速され[$v=Zc/137$; Z =原子番号]、見かけの質量増加によりs軌道が小さくなる

→

→



「ランタノイド収縮」



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

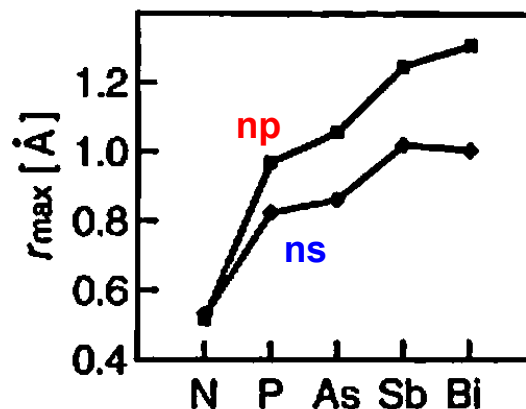
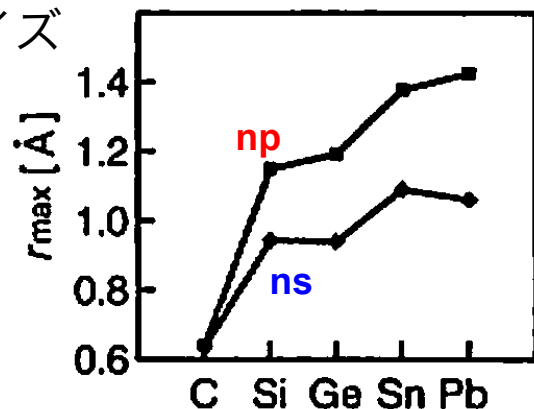
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす

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

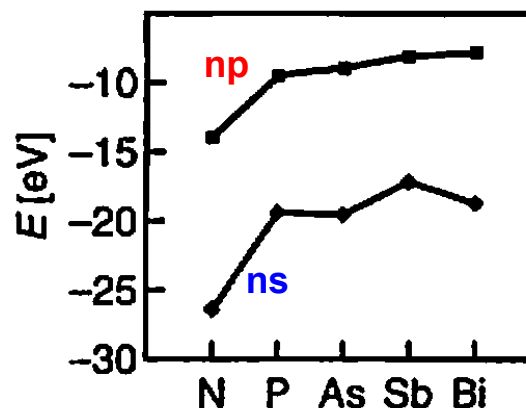
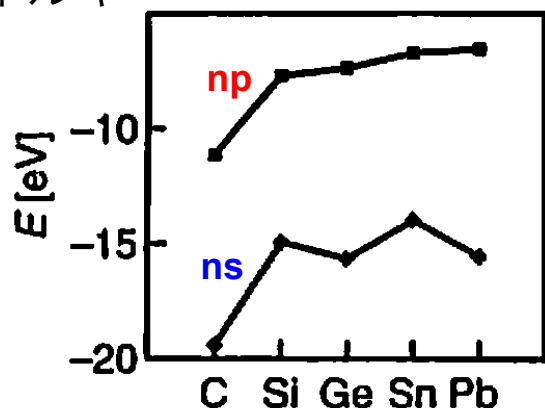
元素の特性⑥原子軌道サイズとエネルギー

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

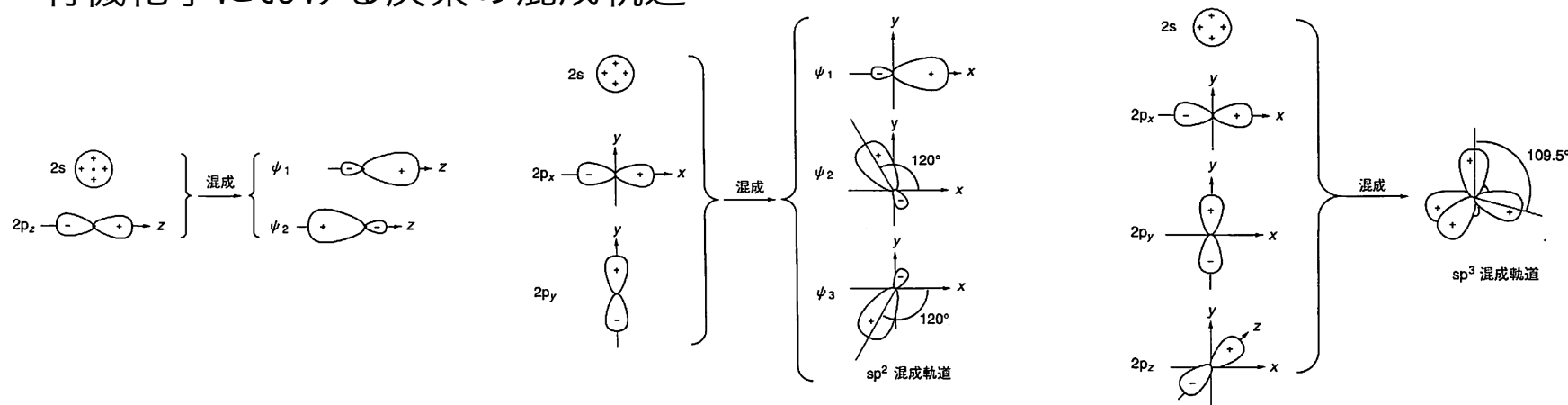
有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす

宮浦憲夫・鈴木寛治・小澤文幸・山本陽介・永島英夫 編

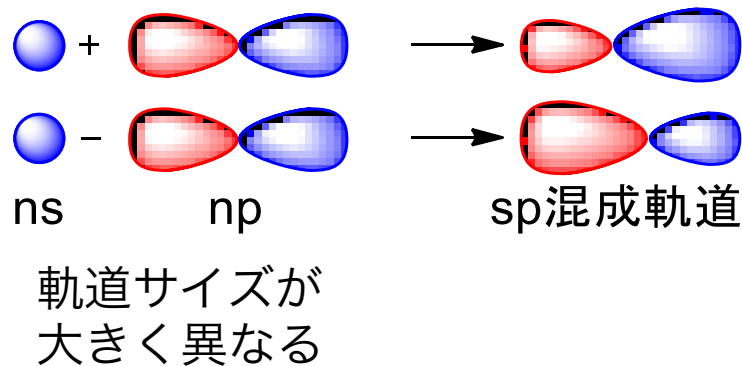
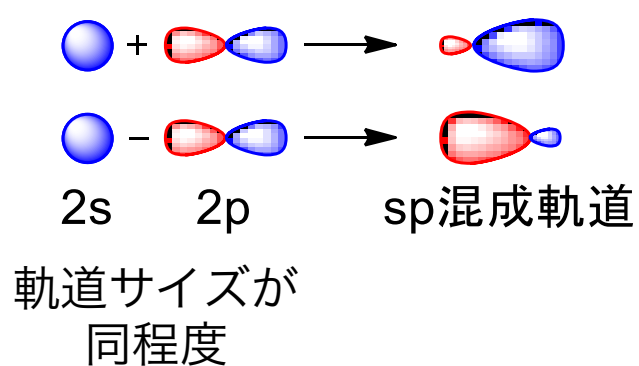
東京化学同人 ISBN 978-4807913442

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

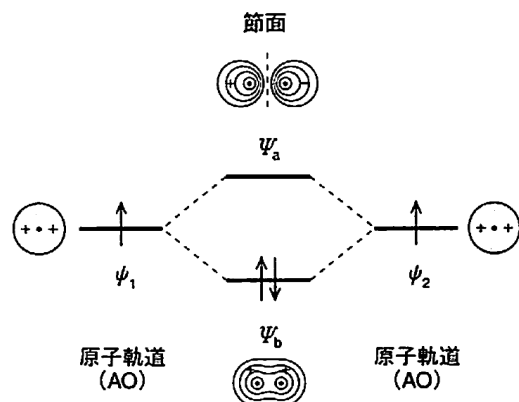


→

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 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

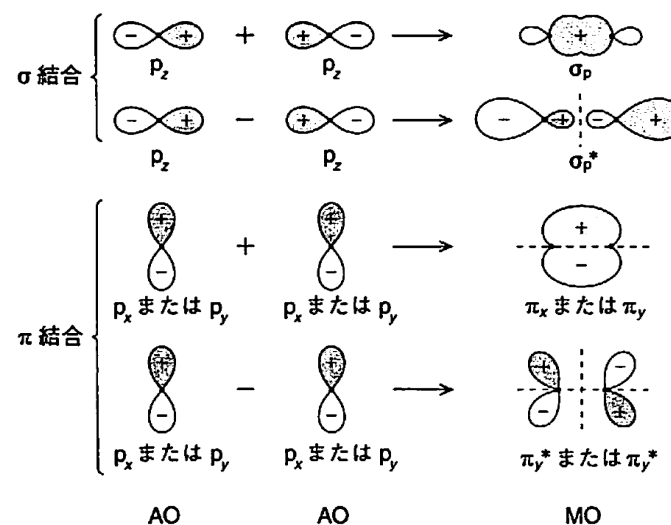


図 2.2 2つの p 軌道間の相互作用によってできる分子軌道

2つの軌道と2つの電子を使って結合

→

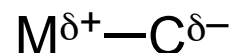
電子の収容されていない

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
結合エネルギーが弱くなる
遷移金属は周期が上がると
結合エネルギーが強くなる

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