

遷移元素の化学

～電子軌道とクロスカップリング～

I 目的

日本人の手によって開発された、高効率な炭素-炭素結合形成反応のひとつ、鈴木-宮浦クロスカップリングを行う。

2010年、ノーベル化学賞が、日本人2人を含む3氏に贈られることとなった。パラジウムを触媒として用いて、目的とする有機化合物を合成する画期的な業績をたたえての受賞であった。現在、この方法は、石油化学製品や医薬品、薄型テレビなどに使われる液晶などの電気工業製品を製造する過程において、不可欠な技術となっている。

II 演習 1

1. 電子配置

① 次の文章の空欄に当てはまる適当な語句または数値を答えなさい。

原子内では、原子核nucleusのまわりを原子番号atomic numberに等しい数の電子electronが高速でまわっている。これらの電子は(ア) という軌道にそって運動している。電子殻は原子核に近いものから順に(イ) 殻、(ウ) 殻、(エ) 殻、(オ) 殻とよばれ、各電子殻に収容できる電子の最大数は、K殻から順に(カ)、(キ)、(ク)、(ケ) 個と決まっている。一般に、各電子殻に内側から整数 n (1,2,3,...) を対応させると、 n 番目の電子殻には最大(ク) 個の電子が収容されることになる。

② 次の原子の電子配置を(例)にならって書きなさい。

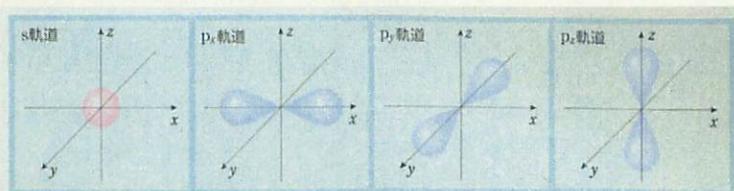
(例) ${}_6\text{C}(\text{K}2, \text{L}4)$

(1) ${}_{17}\text{Cl}(\quad)$

(2) ${}_{19}\text{K}(\quad)$

2. 電子軌道(オービタル) I...s軌道とp軌道

③ 原子の輝線スペクトルbright line spectrumの観測結果より、K殻以外の電子殻はさらにいくつかの電子軌道(オービタル)に分かれていることがわかっている。たとえば、L殻には下図のとおり、1本のs軌道と3本のp軌道が存在する。

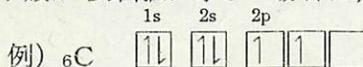


次の規則に従って、各原子の電子軌道に収容される電子を、例にならって記入しなさい。

(規則1) 各軌道には、2個まで電子が入ることができる。(パウリの禁制律Pauli principle)

(規則2) 電子は、電子殻に近い方の軌道から優先的に入っていく。

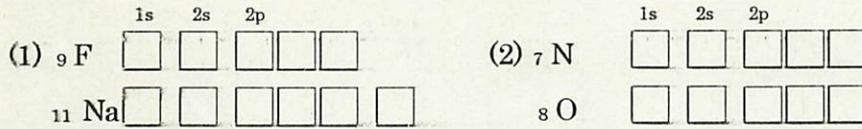
(規則3) 電子殻から距離が等しい場合は、同じ軌道には入りたがらない。



(1) sO $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p & \\ \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$

(2) ${}_{14}\text{Si}$ $\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p & 3s & 3p & \\ \hline \square & \square & \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$

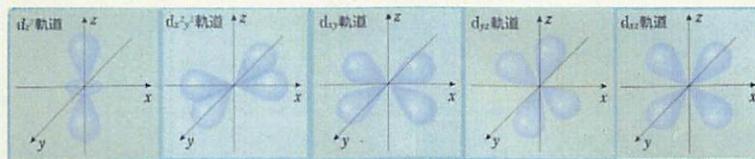
- ④ 次の原子の電子配置を書き、第1イオン化エネルギーionization energy（電子を1個取り去って1価の陽イオンにするのに必要なエネルギー）の大小について考察しなさい。



(考察)

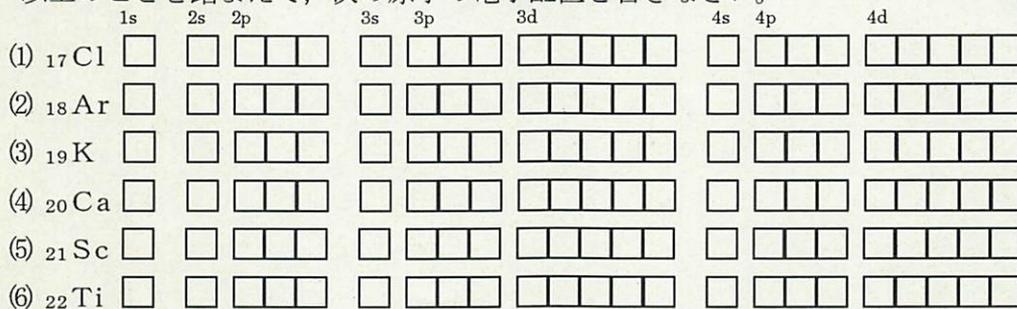
3. 電子軌道（オービタル）Ⅱ…d軌道

- ⑤ M殻から外側の電子殻には、s軌道とp軌道のさらに外側に5本のd軌道が存在する。（下図）



N殻のs軌道（4s軌道）の方が、M殻のd軌道（3d軌道）より内側にある。

以上のことを踏まえて、次の原子の電子配置を書きなさい。



- ⑥ ⑤の結果を踏まえて、Cl~Tiまでの価電子valence electron（最外殻にあり、他の原子との結合に使われる電子）の数を答えなさい。

(1) Cl _____ (2) Ar _____ (3) K _____ (4) Ca _____ (5) Sc _____ (6) Ti _____

(1)~(4)に比べ、(5)~(6)の原子は、最外殻より内側の電子殻に空いた軌道を持ち、原子番号の増加に伴い電子数が増えても価電子数は増加しない。このような原子を、遷移元素transition elementという。

- ⑦ 電子殻と電子軌道の間一般的な法則を見つけ、内側からn番目の電子殻に何個の電子が入ることができるのかnを用いた式で表しなさい。

$$\frac{n\{2+(4n-2)\}}{2} = 2n^2$$

- ⑧ M殻の、さらに1つ外側のN殻の電子軌道について、その構造を予測しなさい。

Ⅲ 実験1 ジアゾカップリング

1. 準備する薬品

- ア ジメチルアニリン $C_6H_5N(CH_3)_2$
- イ 亜硝酸ナトリウム $NaNO_2$
- ウ 炭酸ナトリウム Na_2CO_3
- エ スルフェニル酸 $p-C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$
- オ 3.0mol/L 塩酸
- カ 2.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

2. 準備する器具

- キ 試験管 3本
- ク ピペット 2本
- ケ 200mL ビーカー
- コ スパーテル 2本
- サ ガラス棒
- シ 薬さじ 1本
- ス 氷
- セ 蒸留水
- ソ 試験管立て

3. 実験の手順

① ジメチルアニリン塩酸塩水溶液をつくる。

- ・試験管中で、塩酸 1mL に、ジメチルアニリンを 2～3 滴混ぜ、氷冷しておく。

② 亜硝酸ナトリウム水溶液をつくる。

- ・試験管中で、1mL の水に、スパーテル 1～2 杯の亜硝酸ナトリウムを解かし、氷冷しておく。

③ スルファニル酸溶液をつくる。

- ・試験管に 2mL の水とスパーテル 2 杯の炭酸ナトリウムを入れ、溶解させる。
- ・小さじ 1 杯のスルファニル酸を加え、手で温めながらガラス棒でかき混ぜ、溶解させる。

④ スルファニル酸ジアゾニウム塩をつくる。

- ・③のスルファニル酸溶液を氷水で冷やしながら、②の亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、よくかき混ぜる。
- ・塩酸 2mL を攪拌しながらゆっくり加える。赤っぽい溶液になる。

⑤ カップリングさせる。

- ・④のスルファニル酸ジアゾニウム塩に、①のジメチルアニリン塩酸塩水溶液をかきまぜながら加える。

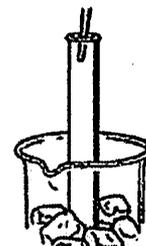
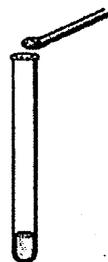
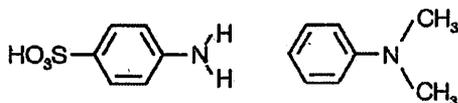
⑥ 結晶を析出させる。

- ・水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり加える。(完全にオレンジ色の塩になるまで充分に加える。)

⑦ 性質を調べる。

- ・⑥で得られた結晶を少量マイクロプレートにとり (2カ所) 水に溶かす。
- ・塩酸と水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ加え、色の変化を調べる。

4. 考察：実験で見られた変化を、化学反応式で示しなさい。



IV 演習 2

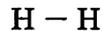
1. 電子式

① 次の化合物またはイオンの電子式を書きなさい。



異なる原子が共有結合covalent bondを形成したとき、それぞれの原子が共有結合を引きつける強さを数値で表したものを電気陰性度electronegativityという。電気陰性度は周期表periodic tableの右上にある原子ほど大きいrare gas（希ガスは除く）。電気陰性度の大きい原子はより強く電子を引きつけるため、異種の原子からなる分子では、電荷のかたよりが生ずる。この状態を分極polarizationしているあるいは極性があるという。

② 次の分子には、極性がありますか。ある場合、どちらが正でどちらが負に分極していますか。



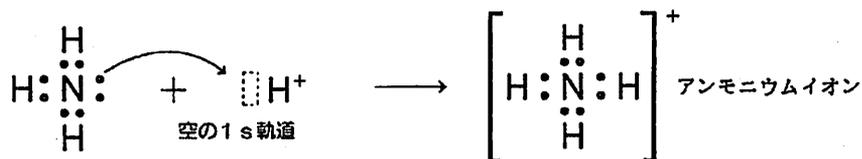
三原子分子以上になると、たとえ結合に極性があっても、分子が対称性の高い構造をしている場合に、無極性となることもある。

③ ①の化合物やイオンには極性がありますか、ありませんか。



2. 配位結合

濃アンモニア水ammoniaと濃塩酸concentrated hydrochloric acidのついたガラス棒を近づけると、空气中で反応して塩化アンモニウムの白煙ammonium chlorideを生ずる。このとき、 NH_3 分子中の非共有電子対unshared electron pairが空軌道を持つ水素イオンhydrogen ion H^+ に提供されて結合している。

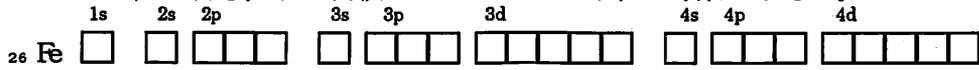


このような共有結合coordinate bondを配位結合という。

④ 水分子に水素イオンが配位結合してオキソニウムイオンoxonium ion H_3O^+ ができる反応を、電子式で示しなさい。

3. 電子軌道 (オービタル) III

⑤ 鉄の電子配置を書き、鉄は何価のイオンになりやすか考察しなさい。



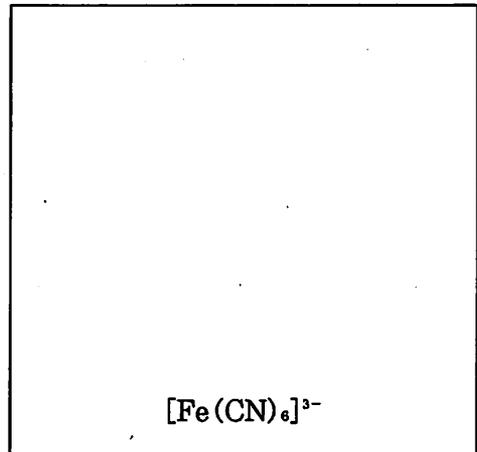
鉄が3価のイオン Fe^{3+} になった場合、その電子配置は普通 (a) のようになる。しかし、条件によっては、(b) のような電子配置をとることもある。



(b) のとき、2つの3d軌道・1つの4s軌道・3つの4p軌道が混成されて新たな等価な6本の軌道 (d^2sp^3 混成軌道) を作る。

⑥ この軌道は中心金属元素 (Fe^{3+}) からどのように広がっていると考えられますか。これらの軌道全てが CN^- と配位結合した図で表しなさい。

このイオンを^{6個の}ヘキサシア^{CN}ノ鉄(III)酸イオンといい、 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ で表す。



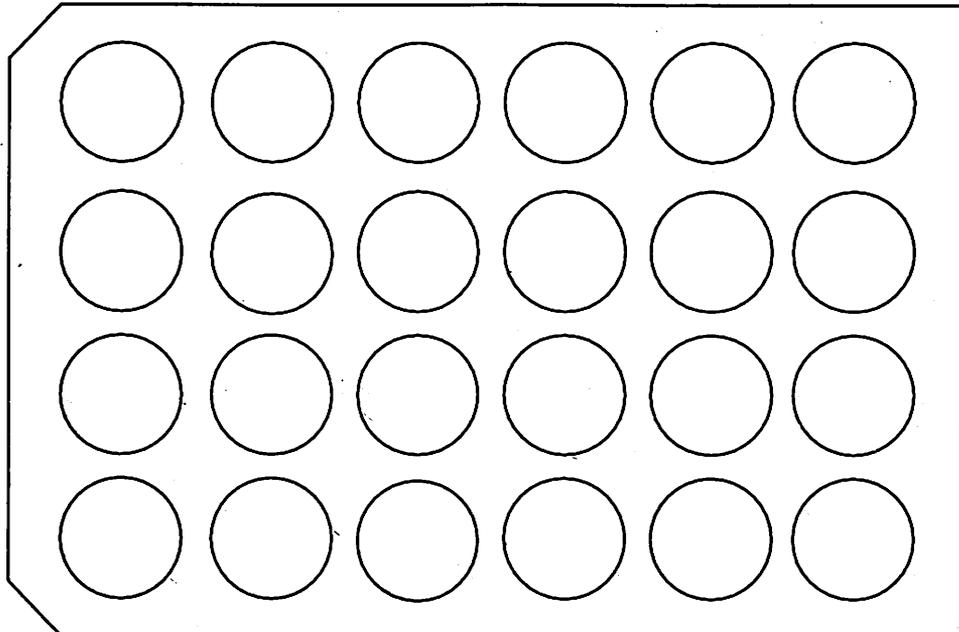
V 実験2 鉄イオンの反応

1. 準備する薬品

- ア ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液 ウ 塩化鉄(III) $FeCl_3$ 水溶液
 イ ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液 エ 硫酸鉄(II) $FeSO_4$ 水溶液

2. 実験の手順

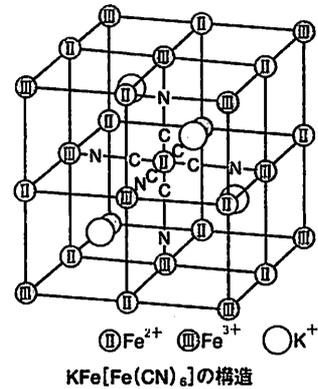
① マイクロプレートを用いて、ア×ウ ア×エ イ×ウ イ×エの組み合わせで溶液を混合させて、沈殿の様子を確認する。



VI 解説

実験Ⅱで観察された濃青色の沈殿は右図のように、 Fe^{2+} と Fe^{3+} がNaCl型の結晶構造をとり、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間に必ず CN^- が位置している。全体の電荷を中性に保つため、単位格子を8等分したサブユニットのいずれかの4個に K^+ が入っている。

このため、 Fe^{2+} （電子供与体）から Fe^{3+} （電子受容体）へ電子が移動することに伴い、可視光が吸収されて呈色しているのである。このとき、 Fe^{2+} と $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ のように電子供与対だけや、 Fe^{3+} と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ のように電子受容体だけの組み合わせでは、電子の移動が起こらないので、強い呈色は見られない。



VII 演習3

① 上記の沈殿の構造のサブユニットに着目し、各原子の位置関係を右図に記入しなさい。

② サブユニット1辺の長さを計算しなさい。
次の値を用いること。

$$\text{C} = 0.77 \times 10^{-10} \text{ m (共有結合半径)}$$

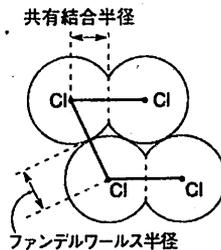
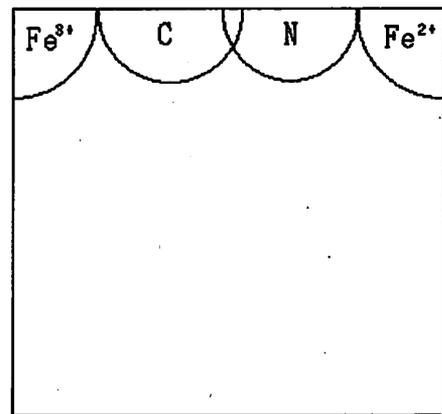
$$\text{C} = 1.70 \times 10^{-10} \text{ m (ファンデルワールス半径)}$$

$$\text{N} = 0.70 \times 10^{-10} \text{ m (共有結合半径)}$$

$$\text{N} = 1.55 \times 10^{-10} \text{ m (ファンデルワールス半径)}$$

$$\text{Fe}^{2+} = 0.75 \times 10^{-10} \text{ m (イオン半径)}$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0.75 \times 10^{-10} \text{ m (イオン半径)}$$



③ このサブユニットの中にカリウムイオン(イオン半径 $1.52 \times 10^{-10} \text{ m}$)が収まっている場合とセシウムイオン(イオン半径 $1.81 \times 10^{-10} \text{ m}$)が収まっている場合の違いについて考察しなさい。

③ 根岸カップリング (1977 根岸 英一 Japan)

カップリング反応の際に、触媒として (), つなぎかえの目印に () を用いるときわめて正確にクロスカップリングを行うことができることをつきとめた。

↓

つなぎかえの目印に金属を用いたのでは、長期保存がきかない。(空气中で酸化される)

↓

④ 鈴木カップリング (1979 鈴木 章 Japan)

金属のかわりに () を用いても同じようなカップリング反応をおこすことができることをつきとめた。

X 実験3 クロスカップリング

1. 準備する薬品

ア 4-プロモ安息香酸 $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{Br}$
(0.20g, 1.0mmol)

イ フェニルボロン酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$
(0.12g, 1.0mmol)

ウ 炭酸カリウム K_2CO_3
(0.41g, 3.0mmol)

エ 酢酸パラジウム $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$
アセトン溶液(5.0mg/mL, 2-3滴)

オ 2.0mol/L 塩酸

カ 蒸留水

2. 準備する器具

カ 試験管

キ ピペット

ク 薬さじ

ケ 吸引濾過用漏斗

コ 吸引瓶

サ 濾紙

3. 実験の手順

① 試験管に 4-プロモ安息香酸, フェニルボロン酸, 炭酸カリウムを入れ,。

↓

Pd は非常に優秀な触媒であるが、近年話題になっている希少なレアメタルである。

