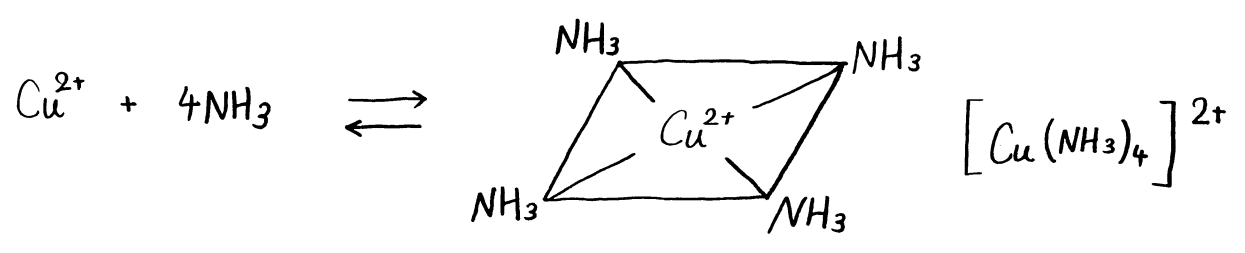
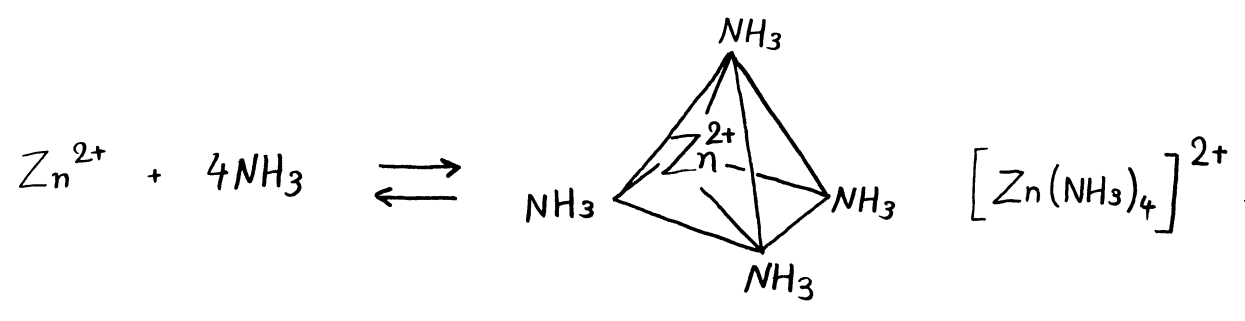


10/24 基礎無機化学 第3回

@ Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ と NH_3 の錯体生成反応



• 何故 NH_3 と結合するのか?

◦ リガンド (配位子) の交換反応

配位している H_2O と NH_3 が交換する。

$Zn^{2+} - NH_3$ と比べて $Zn^{2+} - H_2O$ は弱い。
 (Cu^{2+}) (Cu^{2+})

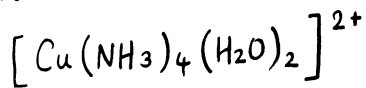
3d軌道が埋まっているため。

じゃあ何故 NH_3 は強く配位できる?

「 NH_3 は σ ドナーとしてのみ働くので、
 π ドナー-反発分安定化する。」とは?

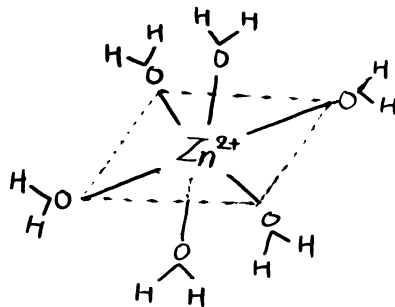
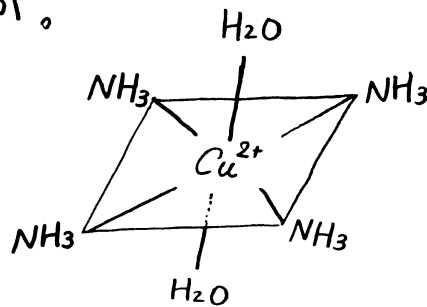
• 何故 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ は正四面体にならないのか。

◦ 水を含めて正八面体になっている。



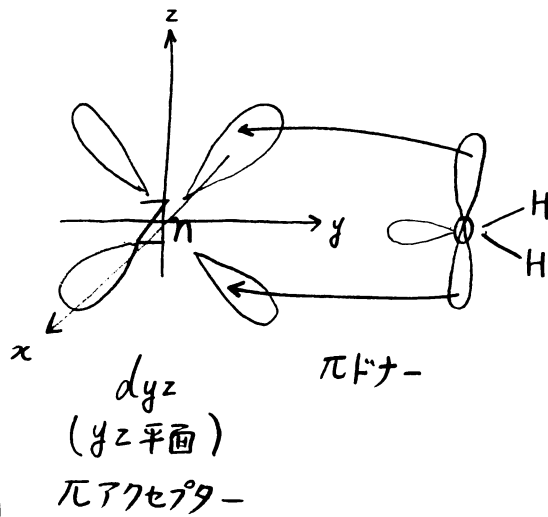
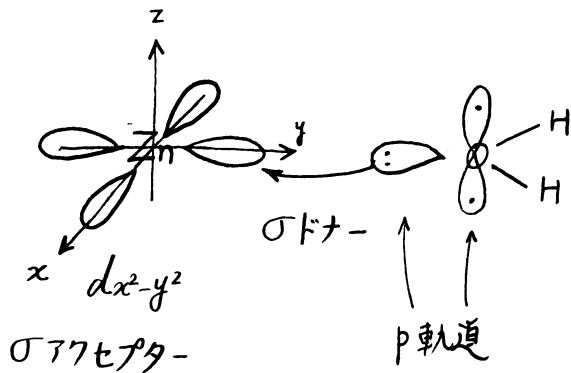
◦ Zn^{2+} の水和も正八面体らしい。

↑
NH₃ と錯体になったとき、H₂O の配位はなくなるの？



• $Zn^{2+} - H_2O$ と $Zn^{2+} - NH_3$ の結合の差について

◦ H₂O は sp^3 混成軌道で考えるが、混成は便宜的な考え方で、電子対は p 軌道をもっている (つまり、直交しているということだろ)。



(※ 但し 3d 軌道が空いていればの話?)

◦ 空の d 軌道があれば、σドナー、πドナーの電子を受けとる。

Zn^{2+} では、3d 軌道が満たされているので反発する。

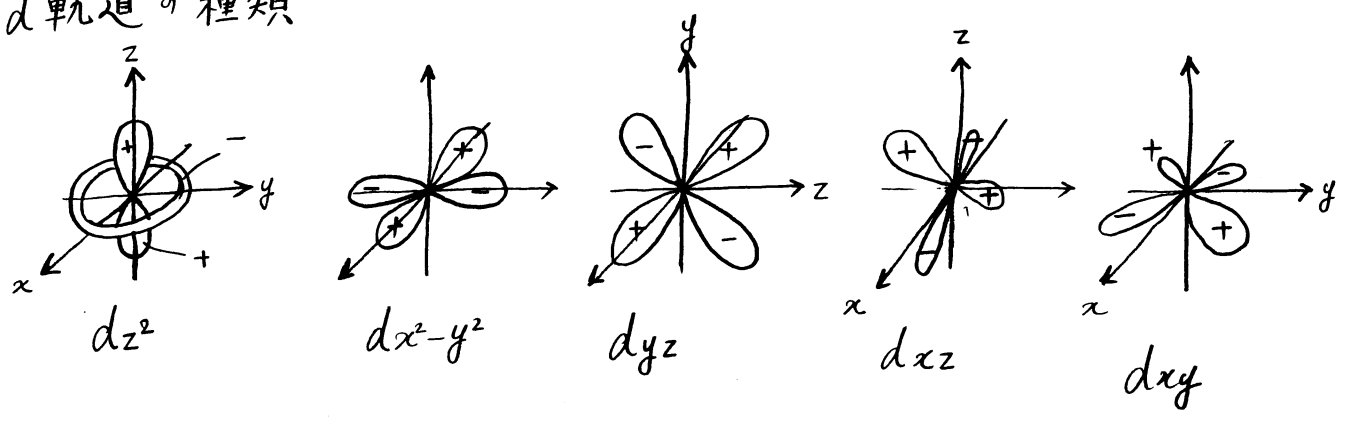
しかし、 Zn^{2+} の電荷や、4s, 4p 軌道が関与するので (?)

H₂O と結合できる。

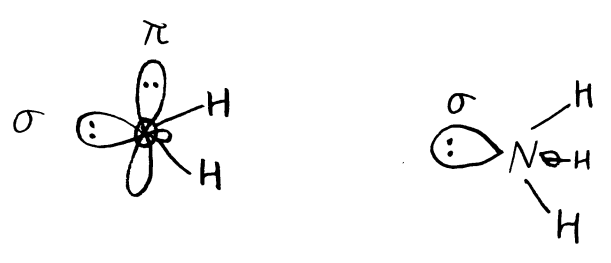
◦ NH₃ は σドナーとしてのみ働くので、H₂O の πドナー反発分

H₂O より安定に結合する。

o d軌道の種類



o



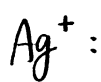
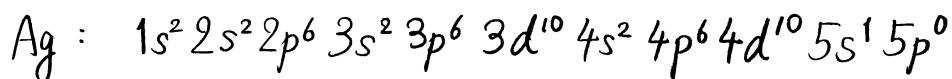
p軌道と考えると、x, y, zの3軸しかないが...
 4つの軌道は正四面体じゃないの？

共有電子対と非共有電子対では反発
 (電子-電子間, 電子-H間, H-H間)が
 ちがうから、H₂OやNH₃は、CH₄のような正四面体でもなく、
 p軌道だけを考えた直交でもなく、

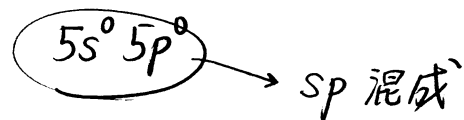
その間の角度になっていると考えればよい？

- Ag^+ はどうなる？

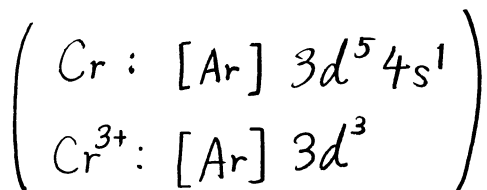
◦ sp 混成で直線になる。 $H_3N - Ag^+ - NH_3$



"



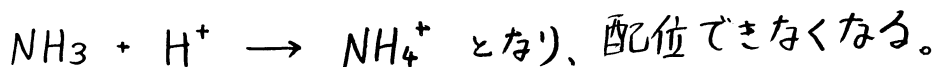
- Cr^{3+} はどうだ？



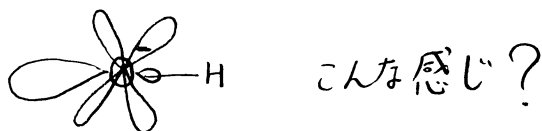
◦ NH_3 は配位できない。

1. d 軌道が空いているので H_2O が強く結合する。

2. Cr^{3+} の電荷のために H_2O が分極し、 H^+ が放出されるので、

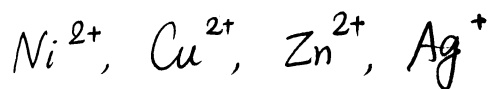


◦ OH^- からより強い σ ドナーと π ドナーを受け、 $Cr(OH)_3$ となり沈殿する。



- NH_3 錯体 (アンミン錯体) を生成するのは、

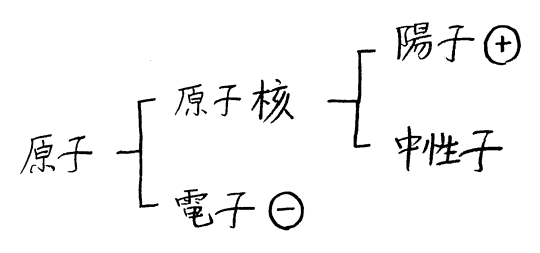
d 電子が多く、電荷が小さい。



(生成しにくいもの → $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$)

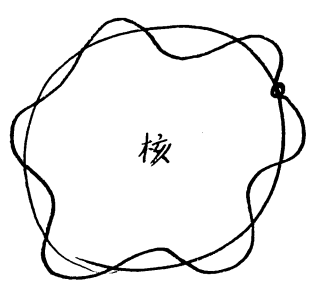
1. 原子のなかの電子のふるまい

1.1 原子模型



電子の質量は陽子の質量の約 $\frac{1}{1800}$
(中性子)

定常波



電子のふるまいは波動関数によって記述される。
電子の存在については、確率は分かるが、位置は特定できない。