

遷移元素 (transition elements)

価電子が d, f 軌道の元素 (d, f 軌道が満たされていないもの)
 軽金属: Scのみ軽金属
 重金属: 4 g/cm³ 以下

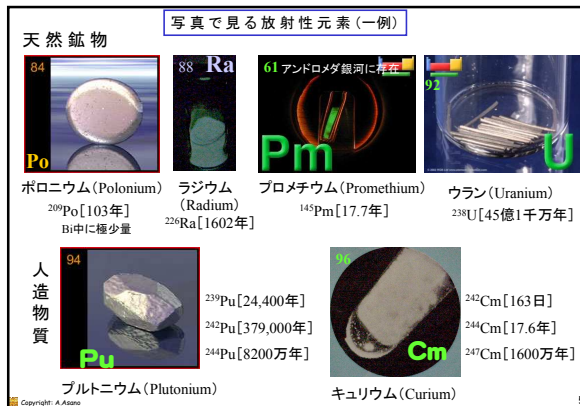
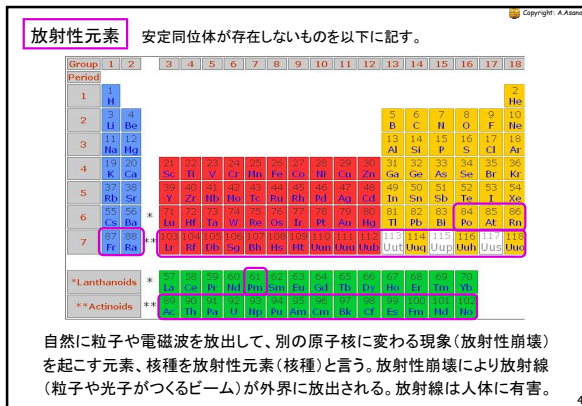
3 ~ 11 (IIIA ~ VIIA, VIII(8,9,10), IB)

< ₂₁Sc, ₃₉Y, ₅₇La ~ ₇₁Lu (ランタニド系列): 希土類 >

- 遷移元素の金属 (遷移金属) は互いに合金をつくる。
- 多数の酸化状態をもつことができる (化合物の色の変化を伴うことが多い)。
- 遷移金属は錯体系の化合物を形成しやすい。
- 最外殻電子として s 軌道に必ず1個か2個の電子をもつため、遷移金属間の化学的、物理的性質は良く似ている。
- 電気陰性度が比較的低く、酸に溶ける。
- 常磁性の元素 (対電子をもつ) が多い。すべての電子が対=反磁性。

最外殻が s 軌道になるので、その内側の d, f 軌道が満たされるために、遷移元素間の性質には大差はない。

例: ₄₁Nb 1s²2s²2p³3s²3p³3d¹⁰4s²4p⁶の後に、4d より先に 5s が満たされ、4d⁴5s¹となる。 < ₃₆Kr ~ ₄₁Nb への電子の入り方 >



遷移元素の化学 主遷移元素は以下の3種から成る。

• 3d: ₂₁Sc, ₂₂Ti, ..., ₂₉Cu, (₃₀Zn) Sc: [Ar]3d¹4s²
 • 4d: ₃₉Y, ₄₀Zr, ..., ₄₇Ag, (₄₈Cd) Y: [Kr]4d¹5s²
 • 5d: ₅₇La, ..., ₇₁Lu, ₇₂Hf, ..., ₇₉Au, (₈₀Hg) La: [Xe]5d¹6s²

第1系列の化学

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
酸化物 (一般的)	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO
ハロゲン								
O ₂		高温で反応する。			比較的低温で反応			高温で反応する。
N ₂								反応せず
酸								
アルカリ								

熱濃硫酸: 反応する, 反応せず
 冷希硫酸, 非酸化性酸と反応する: 反応する
 熱アルカリ: 反応せず

遷移金属は錯体系の化合物を形成しやすい。

↑ ↓

遷移金属は d 軌道とその上の s 軌道、p 軌道の電子を利用して混成軌道をつくる。

↓

比較的容易に多様な酸化数をとれる。

↑ ↓

d 軌道に特徴的な電子配置 (縮重が開放される) 錯体を形成する。

遷移金属のつくる化合物は色の变化や磁性の变化を伴うことが多い。

Copyright: A.Amano 7

錯体化学 一般に、遷移元素は容易に陽イオンとなり、他の陰イオンと錯体 (錯イオンや錯化合物の総称) を形成する。

第1イオン化エネルギー

アルカリ金属やアルカリ土類金属系と同レベルのイオン化エネルギー。

錯体 (complex): 配位結合により原子 (陽イオンが多い) を中心にして他のイオンや分子が規則的な配置をとる化学種。

配位子 (ligand) という。

Copyright: A.Amano 8

血液 - 赤血球 (ヘモグロビン: Hemoglobin)

Heme Heme

Heme Heme

Histidine Residue

Histidine

Histidine

Heme is domed (open ring)

Heme is planar

Histidine Residue

Deoxygenated Oxygenated

<http://wunmr.wustl.edu/EduDev/LabTutorials/Hemoglobin/MetalComplexinBlood.html>

Copyright: A.Amano 9

錯体中心原子: ルイス酸

配位子: ルイス塩基

ルイスによる酸塩基の定義

酸: 塩基:

例:

ヘモグロビンのヘムの部分

N原子

ルイス塩基

ルイス酸

リガンド (配位子)

錯体の中心 (遷移金属イオン)

Fe²⁺ イオン

Nは配位原子

1個: 単座配位子

2個: 2座配位子

だいたいこの2種類に大別される。

Copyright: A.Amano 10

配位子と配位型式

単座配位子の例

2座配位子の例

非共有電子対

Cl⁻

CN⁻

NH₃

H₂O

シュウ酸陰イオン

エチレンジアミン

中心原子に配位する配位原子の個数: **配位数** (coordination number)

配位数: 中心金属イオンの種類 + その酸化数 + 配位子の種類: 複数存在

2: [Ag(NH₃)₂]⁺, [Cu(NH₃)₂]⁺, [Au(CN)₂]⁻

4: [Cd(NH₃)₄]²⁺, [Ni(CN)₄]²⁻, など多種

5: [Fe(CO)₅], [CuCl₂]⁻, [Ni(CN)₅]³⁻

6: [Co(NH₃)₆]³⁺, [Fe(CN)₆]³⁻ など多種

3, 7, 9: 特殊: [Ag(PR₃)₃]⁺, [Cu(PR₃)₃]⁺, [UF₆]²⁺, [Ni(H₂O)₉]²⁺ など

8: [TaF₈]³⁻, [Mo(CN)₈]⁴⁻

Copyright: A.Amano 11

錯体の形 配位子の種類と配座の数によるが、以下のような形が存在する。

●: 中心原子, ○: 配位子, —: 配位結合

[Ag(CN)₂]⁻

直線2配位

[Zn(CN)₄]²⁻

正四面体4配位

[PtCl₄]²⁻

正平方面4配位

[Co(F)₆]³⁻

正八面体6配位

[Ni(CN)₅]³⁻

正方錐5配位

[CdCl₃]⁻

三方錐5配位

[TaF₈]³⁻

正方ねじれプリズム8配位

上から見ると

Copyright: A.Amano 12

錯体の異性 一般に、1つの原子に4つ以上結合がある化合物には、異性が存在。
 ・錯体の場合、4配位以上では必ず、異性体が存在する可能性がある。

例：幾何異性体(4配位)

トランス(trans) シス(cis)

例：光学異性体(正四面体4配位)

光学異性

発展

例：幾何異性体(6配位)-1

トランス
シス
(見方をかえただけ)

例：幾何異性体(6配位)-2

fac(シス-シス) mer(シス-トランス)
face-meridional isomers

発展

例：光学異性体(6配位)

シス
トランス
こっちは鏡像体ではない

鏡像体

Fischer式の書き方

○ 奥(背面)に沈む
○ 手前に浮き出る

例: L-Ala

錯体中の遷移原子イオンの電子状態 — 色が変わる理由

例：正八面体型6配位

d 軌道の電子配置

正八面体型6配位の電子軌道

Ti³⁺の場合 価電子: 3d²4s²

3d 軌道 4s 軌道

最外殻の軌道である、3d²4s² 軌道から電子が3個とれて、3d軌道に電子が1個の状態になる。

[Ti(H₂O)₆]³⁺の場合 ↑↓: Oの対電子として

3d 軌道 4s 軌道 4p 軌道

d²sp³ 混成軌道

3d_{z²-2} 軌道と 3d_{xy} (e_g群) は配位子の結合方向に電子雲が存在している。

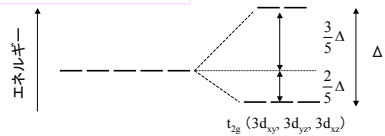
↓

他の3つの t_{2g} 群軌道に比べて不安定。

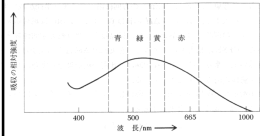
↓

エネルギー順位が高くなり、5つの軌道エネルギーの縮重が解け、エネルギー分裂(配位子場分裂)状態となる。

Tips: e_g 2次元方向(e)に電子雲があり、その位相が対称(g)であるという群論による分類法。



Tips: t_{2g} 3次元方向(t)に電子雲が拡がり、2回軸($2\pi/h: n$ 回転)がある。さらに電子雲の位相が対称(g)であるという群論による分類法。



波長500nmの光の吸収により、 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の t_{2g} 軌道にある1つの電子が e_g 軌道に励起する。500nm付近は緑色であるので、太陽光から緑が選択的に消え、青+赤が相対的に増加して紫色に見える。

図 23-8 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の光吸収