

2280 : 配位結合と錯体

(電子の入る軌道は混成軌道に変化する)

キーポイント：等価；置換基；錯体；分子間相互作用；s 性

[配位結合と共有結合]

配位結合の結合自体は共有結合と同じで、混成軌道も共有結合と同じ役割をします。当然、特定の結合角と結合距離を持ちます。

共有結合との違いは、“結合の形成の過程”です。共有結合では、両方の原子から電子を1個ずつ供出されるのに対し、配位結合は、片方の原子から結合電子対（電子2個）を供出されることです。さらに、結合後、同じ原子との共有結合がすでにあればそれと同等になります。たとえば、 NH_4^+ は、 NH_3 への H^+ の付加反応できますが、できた NH_4^+ の4つの N-H 結合は**等価 (equivalent : 同等)** で結合角は 109.5° となります (つまり完全な sp^3 混成による結合となります)。

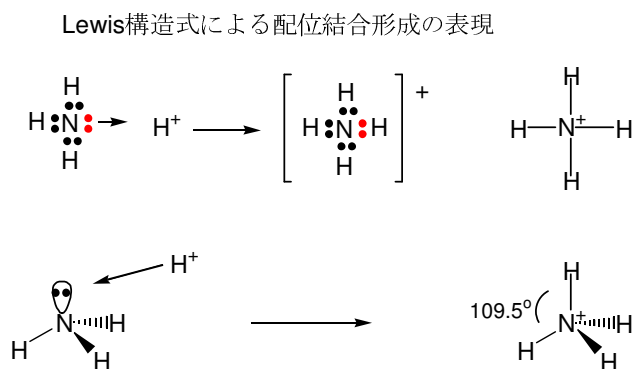


図 1 の上の反応式は、Lewis 構造式による配位結合形成の表現です。アンモニア分子の非共有電子対へプロトン (H^+) が付加します。この電子対 (赤い $:$) が N 原子から供出されたものです。下の式は、アンモニアの sp^3 混成軌道にある非共有電子対に H^+ が付き、メタン分子と同じ対称を持つ NH_4^+ イオンができる様子を示しています。

[ニトロ基]

R を原子団 (**置換基 (substituent)** という) として R-NO_2 の構造を持つ分子の $-\text{NO}_2$ の部分をニトロ基といいます。これは R-NO と O との配位結合できますが、2つの NO 結合は等価です。その過程を説明しましょう。

R-N=O の N 原子は、 π 結合を 1 つ持ちますので、 sp^2 混成をとります (O 原子も π 結合生成のため p 軌道が一つ使われますので、 sp^2 混成をとります)。非共有電子対は sp^2 を占め、そこから O 原子の空の (電子の入っていない) p 軌道と配位結合をつくります。付加した O

原子は直ちに sp^2 混成をとります. なぜ sp^2 かというと, sp^2 をとることで, 非共有電子対が p 軌道にはいり隣の $N=O$ の π 結合と共役し, 安定化するためです. 共役した 2 つの $N-O$ 結合の (σ 結合は 1 本ですが) π 結合は半分 (0.5 本) で, 2 つの $N-O$ 結合は完全に同等となります.

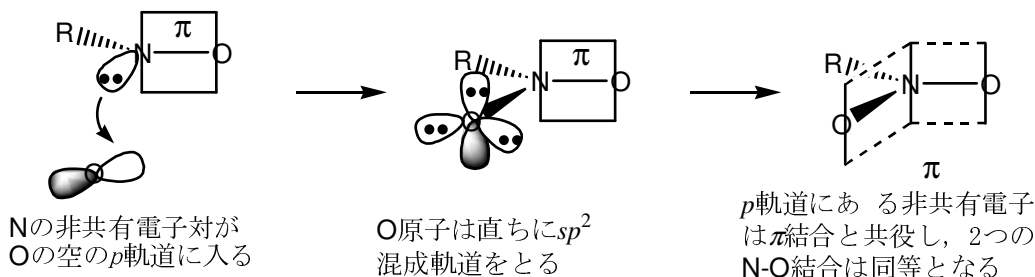


図 2. R-NO から R-NO₂ への過程.

[配位結合と錯体]

2 つの分子が配位結合で結合する場合があります. 例えば, $NH_3 + BF_3 \rightarrow H_3N^+BF_3^-$. この結合は**分子間相互作用 (molecular interaction)** の一つです. このようにしてできた物質を分子とはよばず, **錯体 (complex)** といい, 一般に, 分子またはイオンに他の分子 (または原子) が分子間相互作用して決まった構造をもつ化学種をいいます (分子間相互作用は後で詳しく説明します).

配位結合は分子間相互作用の一つでもあり, これによって生成する錯体が多くあります. NH_3 と BF_3 との反応を例に錯体生成の過程を見ましょう. NH_3 も BF_3 も原子価が満たされていますので分子ですが, それらは反応して強固な結合を形成します. BF_3 の B は sp^2 混成をとります.

ここで, B が sp^2 をとる理由を説明しましょう.

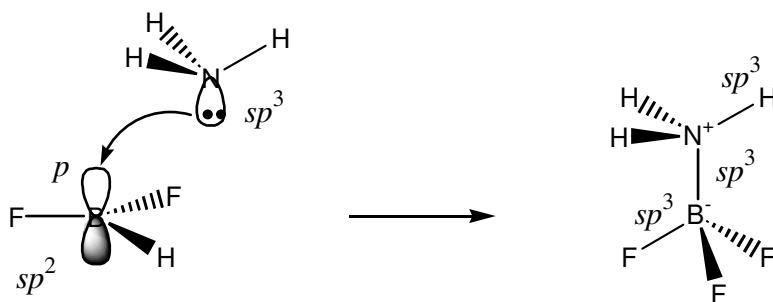


図 3. BF_3 と NH_3 との反応.

$2s$ 軌道は球のかたち, $2p$ 軌道は亜鈴状で, **1310** で述べたように, 原子核から軌道の平均的距離は, $2s$ では $2p$ より少し原子核の近くにありますが. これらの軌道が混合してできた混成軌道においても s 軌道の割合が多いほど核に近くなります. 混成軌道の s 軌道の割合を s

性 (s-character) とよび (sp , sp^2 , sp^3 ではそれぞれ 50%, 33%, 25%), s 性が多いほど電子は原子核の近くに分布することになります。

一般に、電子は原子核の正電荷に引かれてなるべく核側に近寄ろうとします。そのため、結合電子対および非結合電子対を持つ軌道はなるべく s 性の大きな混成軌道をとります。逆にいえば、電子の入っていない軌道は原子核より遠き軌道（この場合 p 軌道）となります。B は価電子が 3 個ですので、空の p 軌道 1 つを残して、混成軌道は sp^2 で、 BF_3 は平面状の分子となります。

NH_3 分子の sp^3 に入っている非共有電子対が空の p 軌道に配位結合し、電子がはいったので p 軌道は sp^3 混成に変化します。電子対が N から B へ移るので、N 側は正に、B 側は負に荷電します。