

# 無機化学Ia

2016年10月～2017年2月  
10月28日 第4回

## 2. 分子の構造と結合

担当教員:  
1回～8回  
福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学分野  
前田史郎  
E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp  
9回～16回  
福井大学産学官連携本部  
米沢 晋  
教科書: 基礎無機化学 下井 守著、東京化学同人

本講義は10月20日の補講です。

この授業の前半ではカードリーダーによる出席を取ります。各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。学生証を忘れた人は、当日の授業終了時まで申し出た人だけ出席扱いとします。後日出席の申し出は受け付けません。

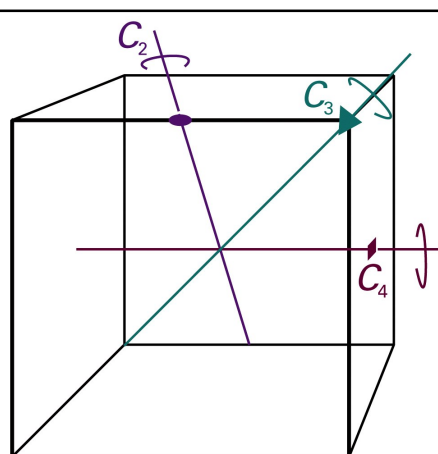
## 2章 分子の構造と結合

### 2・1 分子の対称性

#### 2・1・1 対称性と対称操作, 対称要素

**対称操作(symmetry operation):** 物体をある規則に従って移動させた前後で、その物体が同じ配向をとっているとき、この移動を対称操作という。代表的な対称操作には、**回転**、**鏡映**、**および反転**がある。

**対称要素(symmetry element):** 幾何学的な意味での**線(line)**、**面(plane)**、**点(point)**であって、これらの対称要素に関して1つあるいはそれ以上の対称操作を行う。例えば**回転(対称操作)**はある軸(対称要素)の回りに実行する。



向い合う辺、頂点、面の中央を結ぶ線がC<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>である。

C<sub>2</sub>: 2回軸 6個(辺は12個)

C<sub>3</sub>: 3回軸 4個(頂点は8個)

C<sub>4</sub>: 4回軸 3個(面は6個)

n回回転軸

C<sub>n</sub>: n = 360°/θ

θ=90°のとき4回回転軸

Figure 12-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

立方体の対称要素の例。2回軸を6個、3回軸を4個、4回軸を3個持っている。回転軸を慣用の記号で示してある。

## 分子の対称性

対称操作	記号*	対称要素
1) 恒等(identity)	E	恒等要素
2) <b>回転(rotation)</b>	C <sub>n</sub>	<b>n回回転軸</b>
3) <b>鏡映(reflection)</b>	σ (S <sub>1</sub> )	<b>鏡面</b>
4) <b>対称心による反転(inversion)</b>	i (S <sub>2</sub> )	<b>対称心(対称中心)</b>
5) <b>回映(improper rotation)</b>	S <sub>n</sub>	<b>n回回映軸</b>

\*記号: シェーンフリースの記号

**鏡映は1回回映(S<sub>1</sub>)**、**また対称心による反転は2回回映(S<sub>2</sub>)に等しい**。対称操作は、大きく分けると**回転(C<sub>n</sub>)**と**回映(S<sub>n</sub>)**に分けることができる。そして、**回映対称(S<sub>n</sub>)を持たない分子はキラルである**。

35

(1) 恒等 identity, E

HOOC  
 H  
 H<sub>3</sub>C

C—NH<sub>2</sub>      L-アラニン

恒等操作  
 分子に対して何もしないという対称操作  
 (1) この対称要素しか持たない分子が存在する.  
 (2) 群の定義に、恒等操作が必要である.

5

35

(2) 対称軸のまわりの回転 rotation  $C_n$

$n = 2\pi/\theta$

(a)  $C_3$  回転軸  
 NH<sub>3</sub>

(b)  $C_2$  回転軸  
 H<sub>2</sub>O

Figure 12-2  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

6

36

(3) 対称面での鏡映 reflection  $\sigma$

$\sigma_v$  : 主軸を含む鏡面  
 (v:vertical)

$\sigma'_v$

Figure 12-3  
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

H<sub>2</sub>O分子は2つの鏡面を持つ。これらは両方とも主軸に対して垂直であり(つまり主軸を含む) $\sigma_v$ と $\sigma'_v$ である。

7

38

二等分鏡面：主軸に直交する $C_2$ 軸を二等分する $C_2$ 軸と主軸とを含む鏡面

(d:dihedral)  $\sigma_d$

$\sigma_v$  主軸を含む鏡面  
 (v:vertical)

$\sigma_h$  主軸に垂直な鏡面  
 (h:horizontal)

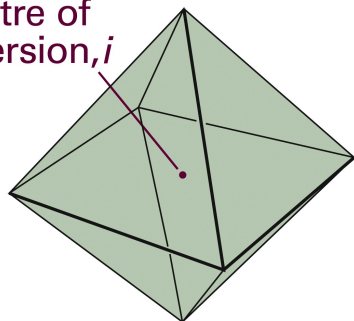
主軸に直交する $C_2$ 軸を二等分する $C_2$ 軸

8

#### (4) 対称中心による反転 inversion $i$

39

Centre of inversion,  $i$



$H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , 正四面体は対称心を持たない。

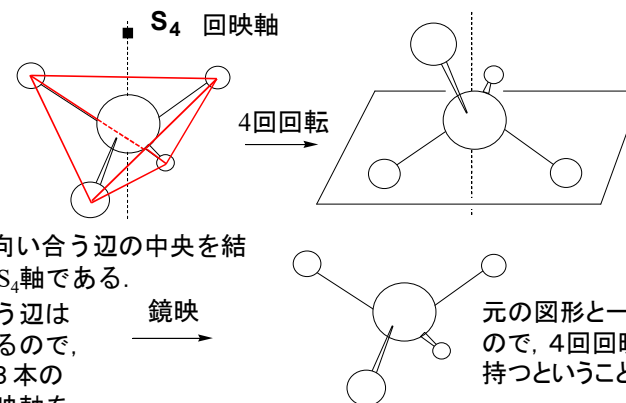
球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ。

Figure 12-5  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

全ての点を分子の中心まで移動させ、さらに反対側に同じ距離移動させたとき、元の形と同じになる場合、この分子は対称心を持つ。

#### (5) 回映 improper rotation $S_n$

39



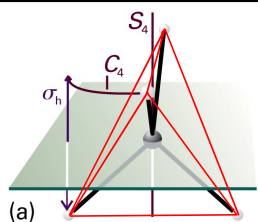
$CH_4$ の向い合う辺の中央を結ぶ線は $S_4$ 軸である。

向い合う辺は3組あるので、 $CH_4$ は3本の $S_4$ 回映軸を持つ。

元の図形と一致するので、4回回映対称を持つことができる。

$n$ 回回転の後、鏡映を行う対称操作を $n$ 回回映対称操作という。

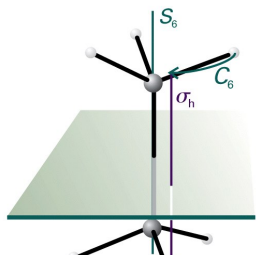
10



(a)

回映軸

(a)  $CH_4$ 分子は4回回映軸( $S_4$ )を持つ。この分子を $90^\circ$ 回転させ、続いて水平面で鏡映させたあとの形はもとと区別できない。



(b)

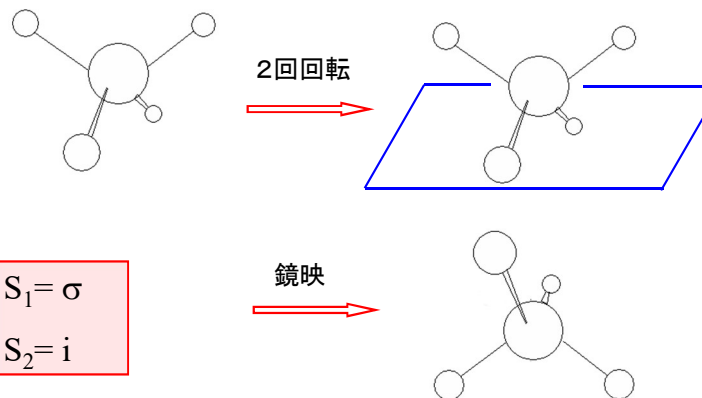
(b) エタンのねじれ形は $S_6$ 軸を持つ。これは、 $60^\circ$ 回転に続いて鏡映を行う。

Figure 12-6  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

11

#### 2回回映 $S_2$

39



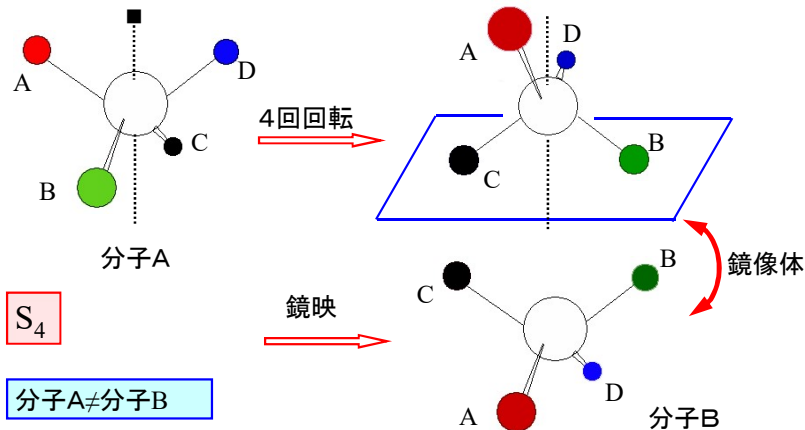
$$S_1 = \sigma$$

$$S_2 = i$$

2回回映対称は対称中心による反転と同じ対称操作である。1回回転は何もしないのと同じだから、1回回映対称は鏡映と同じ対称操作である。

12

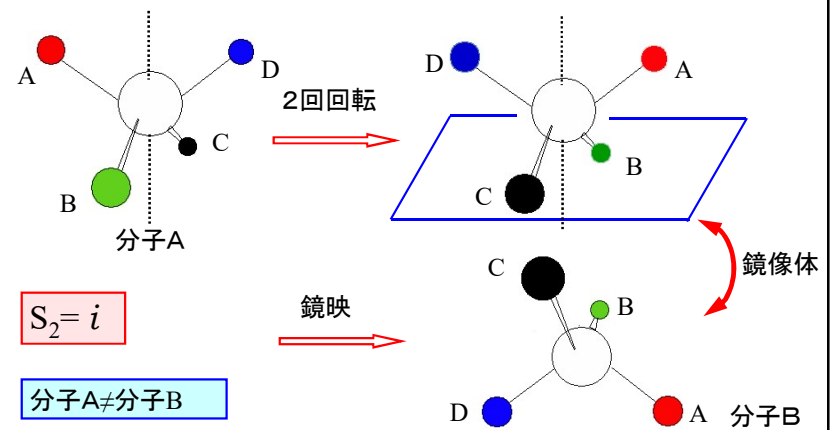
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 39



この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は4回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。

13

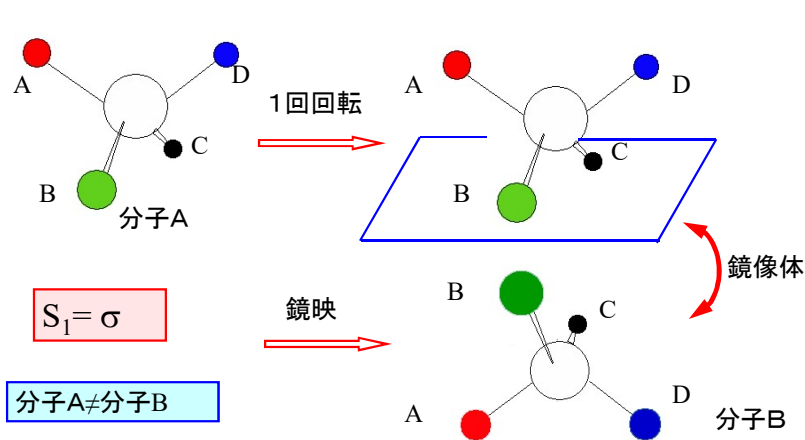
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 39



この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は2回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。

14

4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 39



この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は1回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。

15

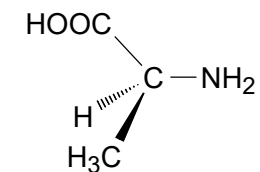
### 2・1・3 点群の種類

#### 点群 Point Group

全く同じ対称要素を持つ分子は同じ点群に属す

#### ① $C_1$ , $C_s$ , $C_i$ 点群

$C_1$ 群: E以外に対称要素を持たない分子は $C_1$ 群に属す



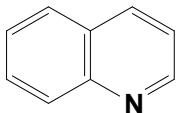
L-アラニン

40

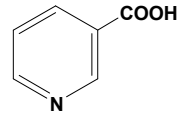
16

40

C<sub>s</sub>群: E以外に鏡面σのみを持つ分子はC<sub>s</sub>群に属す

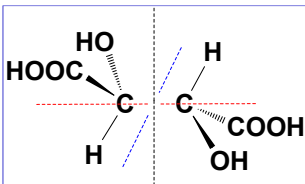


キノリン



ニコチン酸

C<sub>i</sub>群: E以外に反転中心*i*のみの要素を持つ分子はC<sub>i</sub>群に属す



このような分子は必然的にS<sub>n</sub>対称性を持つ

{ C<sub>s</sub>群はS<sub>1</sub>対称性を持つ.

{ C<sub>i</sub>群はS<sub>2</sub>対称性を持つ.

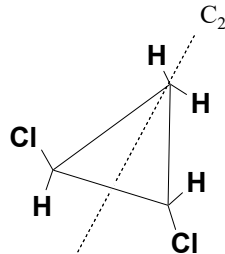
メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ: C<sub>i</sub>

17

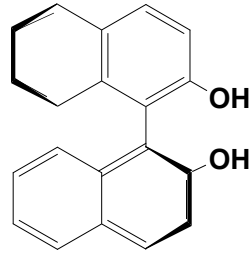
40

②-1 C<sub>n</sub>群

E以外にC<sub>n</sub>軸を1本のみ持つ分子はC<sub>n</sub>群に属す



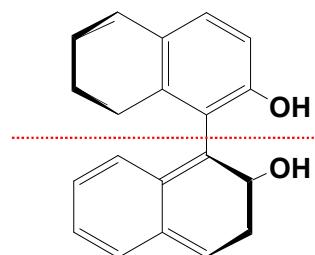
C<sub>2</sub>



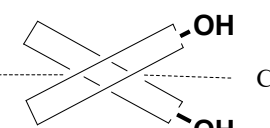
C<sub>2</sub>群

18

19



C<sub>2</sub>

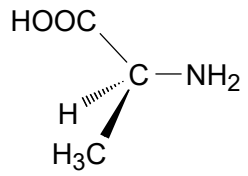


C<sub>2</sub>

C<sub>2</sub>群

434

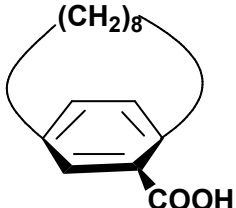
C<sub>n</sub>群に属する分子はキラルである



L-アラニン

C<sub>1</sub>群: 中心不斉

不斉炭素(4つの異なる原子(または原子団)と結合している炭素)を持つ

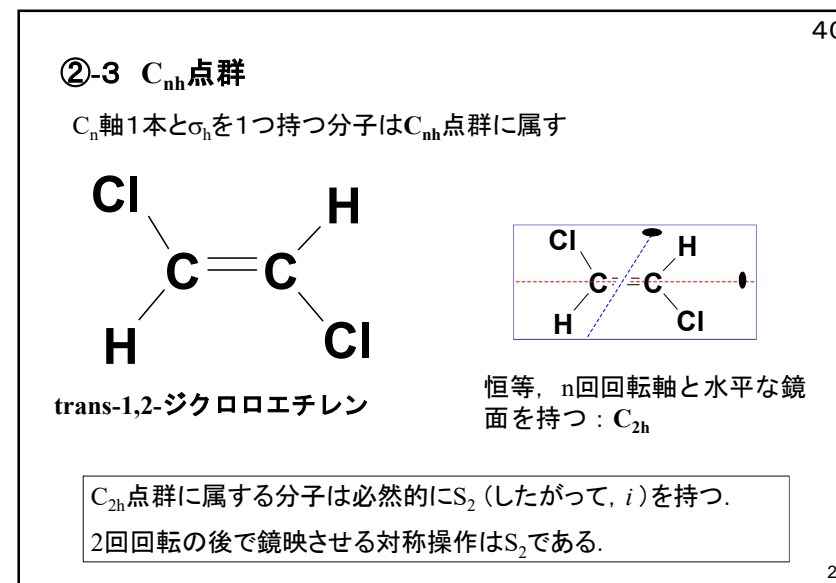
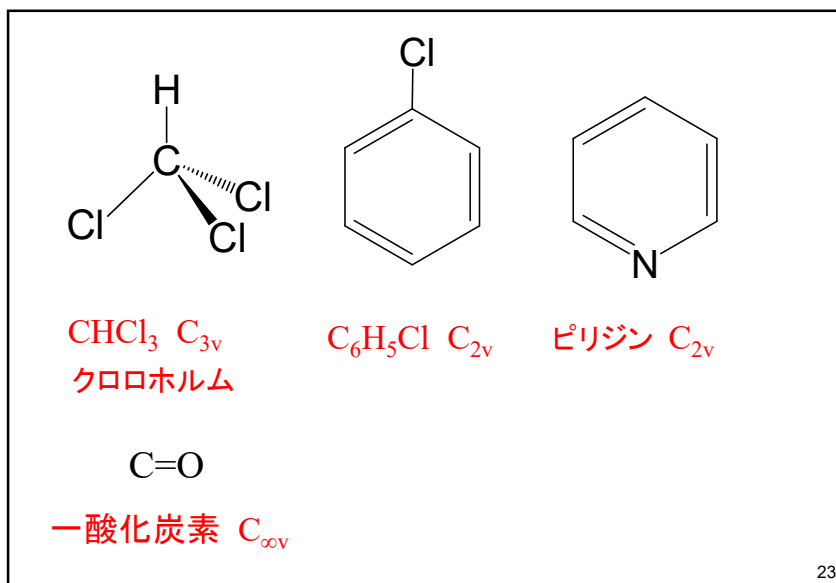
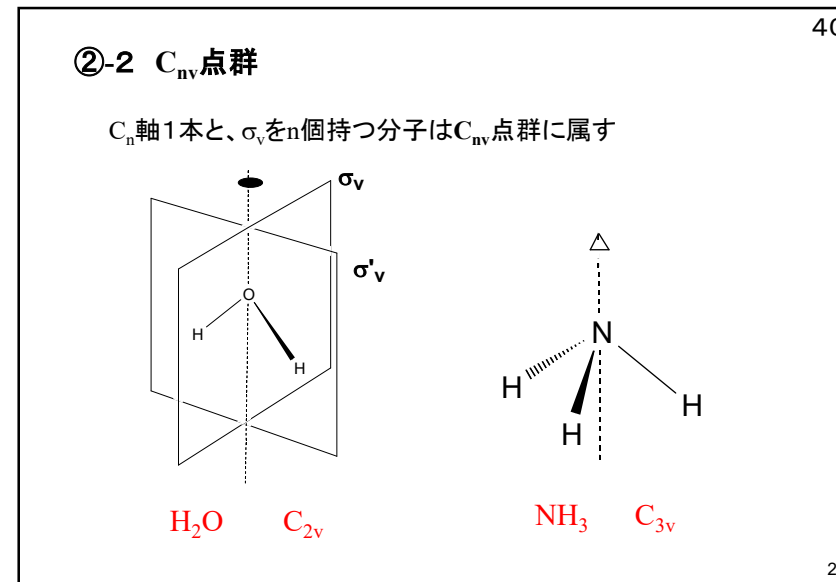
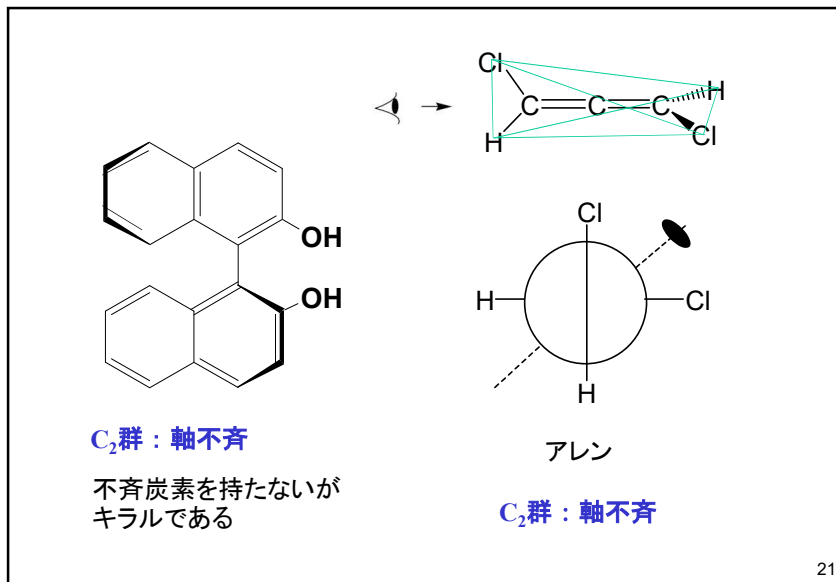


パラシクロファン

C<sub>1</sub>群: 面不斉

不斉炭素を持たないがキラルである

20



40

**③-1  $D_n$ 点群**

$C_n$ 軸を1本と、この $C_n$ 軸に垂直な $C_2$ 軸をn本持つ分子は $D_n$ 点群に属す

主軸

ビフェニル

25

38

**③-2  $D_{nh}$ 点群**

$D_n$ 群の要素を有し、かつ主軸( $C_n$ 軸)に垂直な鏡面( $\sigma_h$ )を持つ分子は $D_{nh}$ 点群に属す

$\sigma_h$

$D_{3h}$

三フッ化ホウ素

$D_{2h}$

エテン (エチレン)

26

**重なり型エタン**

$C_2H_6$   $D_{3h}$

**アセチレン  $D_{\infty h}$**

$H-C\equiv C-H$

27

40

**③-3  $D_{nd}$ 点群**

$D_n$ 群の要素を持ち、かつ全ての隣接した $C_2$ 軸の間の角を2等分する垂直なn個の鏡面( $\sigma_d$ 面)を持つ分子は $D_{nd}$ 点群に属す

$\sigma_d$

ねじれ型エタン

$C_2H_6$   $D_{3d}$

28





対称操作の掛け算(積) 37

対称操作を2回連続して行った結果が、また1つの対称操作であるとき、これを対称操作の演算と考え、この演算を積という。

点群  $C_{2v}$   
対称操作  
2回回転軸  $C_2$   
鏡面  $\sigma(yz)$   
鏡面  $\sigma(zx)$   
恒等  $E$

33

対称操作 37

$C_2 = \sigma(yz) \cdot \sigma(zx)$   
積の操作 = (第二の操作) · (第一の操作)

$\sigma(yz) = \sigma(zx) \cdot C_2$

$\sigma(zx) = \sigma(yz) \cdot C_2$

点群  $C_{2v}$  の対称操作の積

	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
第一の操作	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$	E	$C_2$
$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	$C_2$	E

34

表2-1 水分子(点群  $C_{2v}$ ) の対称操作の掛け算表 ( $\sigma_v \rightarrow \sigma_{yz}, \sigma_v' \rightarrow \sigma_{zx}$ ) 37

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
E	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$	E	$C_2$
$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	$C_2$	E

群の定義  
(a) 集合の任意の要素AとBについて、演算の結果  $A \cdot B = C$  はこの集合の要素である。  
(b) 集合の任意の要素Aについて、 $A \cdot E = E \cdot A = A$  を満足する要素Eが、その集合の中に必ず1個存在する。Eは単位要素である。  
(c) 集合の任意の要素について、結合の法則  $(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$  が成立する。  
(d) 集合の任意の要素Aについて  $X \cdot A = A \cdot X = E$  を成立させるXがその集合の要素として存在する。XはAの逆要素  $X = A^{-1}$  である。

分子の対称操作を要素とする群を点群という。上の表から分かるように点群  $C_{2v}$  は群である。また、上の表の点線は  $\{E, C_2\}$  が別の点群  $C_2$  であることを示している。この場合、**点群  $C_2$  は点群  $C_{2v}$  の部分群である**という。

35

点群  $C_{3v}$  の対称操作と対称要素 37

斜め横から見た図

真上から見た図

図7-1.  $NH_3$  の対称操作と対称要素。(a) 3回回転と3回回転軸、(b) 反射と対称面

36

点群 $C_{3v}$ の対称操作の積 37

操作の順番が変わると結果は異なる.

$$\sigma_v(1) \cdot C_3 = \sigma_v(3)$$

$$C_3 \cdot \sigma_v(1) = \sigma_v(2)$$

図10.  $NH_3$ における対称操作の積.  $C_3$ と $\sigma_v(1)$ を連続して操作すると $\sigma_v(3)$ となる.

$C_3$ 回転を2回繰り返すと $120^\circ \times 2 = 240^\circ$ 回転する. これを $C_3^2$ とする.

$$C_3 \cdot C_3 = C_3^2$$

$C_3$ 回転を3回繰り返すと $120^\circ \times 3 = 360^\circ$ 回転する. これを恒等操作 $E$ とする.

$$C_3 \cdot (C_3 \cdot C_3) = C_3 \cdot C_3^2 = C_3^3 = E$$

37

表3.  $C_{3v}$ の対称操作の積( $B \cdot A$ ) 37

$B \backslash A$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$E$	$C_3^2$	$C_3$
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$C_3$	$E$	$C_3$
$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$C_3^2$	$C_3$	$E$

点群 $C_3$ は点群 $C_{3v}$ の部分群である.

38

2・2 共有結合  
分子構造の理論 42

分子構造の理論

}

原子価結合法  
Valence Bond Theory  
VB法

分子軌道法  
Molecular Orbital Theory  
MO法

39

原子価結合法(Valence Bond Theory, VB法)

ハイトラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)

スレーターやポーリングによる多電子系への拡張

Walter Heitler

Fritz London

John Slater

Linus Pauling

VB法では, 原子が孤立した状態をほぼ保ちながら, 互いに相互作用をおよぼしていると考え. **それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える.**

**スピン対形成,  $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合, 混成などの用語が導入された.**

40

同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 $\sigma$ 結合が形成される。

結合軸に垂直な軸を持つpオービタルにある電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって $\pi$ 結合ができる。

原子価結合法(VB法)による化学結合の説明

41

等核二原子分子 44

2つの水素原子AおよびBに、それぞれ電子1と2があるとすると、1電子波動関数をA(1)およびB(2)と書くことができる。

したがって、水素分子A-Bの波動関数は  $\psi=A(1)B(2)$  と書ける。しかし、電子に個性はないので1と2を区別することはできない。そこで、電子を交換した波動関数  $\psi=A(2)B(1)$  と書くことができる。したがって、最も優れた表し方は、これらの1次結合

$$\psi = A(1)B(2) \pm A(2)B(1)$$

である。これらのうち、エネルギーの低いのは“+”符号の方である。

VB法による波動関数は

$$\psi = A(1)B(2) + A(2)B(1)$$

である。

42

VB法の特徴は、電子がスピン対を形成すること、それによって、核間領域に電子密度の蓄積が起こることである。

$N: 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

$:N \equiv N:$

窒素分子における結合の構造。  $\sigma$ 結合1個と $\pi$ 結合2個がある。総合的な電子密度は、結合軸の回りに円筒対称を持っている。同一線上にある2つのpオービタルの電子の間のオービタルの重なりとスピン対形成によって、 $\sigma$ 結合が形成される。

43

多原子分子 45

$O: 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

$H: 1s^1$

VB法によると、水分子は直角に折れ曲がっていることになる。

しかし、実際の結合角は $105^\circ$ である。

原子価結合法による $H_2O$ 分子の結合の様子を表したもの。おのこの $\sigma$ 結合は、 $H1s$ オービタルと $O2p$ オービタルの1個が重なることによってできる。

44

(a) 昇位 46

例: 炭素原子 C:  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

VB法では、炭素原子は2つの結合を作るはずであるが、実際は4つの結合を作る。これは、2s電子の1つが $2p_z$ へ昇位したと考えれば、 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となって、4つの結合を説明できる。

45

(b) 混成 46

(a)の説明では、3つの $C2p-H1s$ 結合と1つの $C2s-H1s$ 結合ができることになる。しかし、実際には4つのC-H結合は等価である。そこで、1つの $C2s$ オービタルと3つの $C2p$ オービタルから4つの等価な $sp^3$ 混成オービタルが作られると考える。そして、これらのオービタルは正四面体の頂点方向を向いている。

同じ原子上のsオービタルとpオービタルが重なり合うことよってできる $sp^3$ オービタル。

46

$sp^3$ 混成 47

2p 昇位 混成  $sp^3$ 混成軌道

2s

4つの等価な結合を作る

メタン

47

Valence Bond Theory 47

4. Tetrahedral  $sp^3$  - hybridizes

$t_1 = \frac{1}{2}[s + p_x + p_y + p_z]$   
 along  $(x, y, z)$   $(x, y, z)$ 方向

$t_2 = \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z]$   
 along  $(-x, -y, z)$   $(-x, -y, z)$ 方向

$t_3 = \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z]$   
 along  $(-x, y, -z)$   $(-x, y, -z)$ 方向

$t_4 = \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z]$   
 along  $(x, -y, -z)$   $(x, -y, -z)$ 方向

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/> 48

sp<sup>3</sup>混成オービタルの規格化 46・47

$$t_1 = \frac{1}{2}[s + p_x + p_y + p_z]$$

$$t_2 = \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z]$$

$$t_3 = \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z]$$

$$t_4 = \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |t_1|^2 d\tau = \frac{1}{4} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau + \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{4}[1+1+1+1] = 1$$

t<sub>2</sub>~t<sub>3</sub>も同様に規格直変化されている。

波動関数ψ<sub>i</sub> (i=x,y,z)が規格直変化されていれば、異なる波動関数の積の積分はゼロ、同じ波動関数との積の積分は1である。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

原子オービタルs, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>は規格化されているものとする。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 d\tau = 1 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 d\tau = 1$$

クロネッカーのデルタ記号

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 0 & \text{for } n \neq m \\ 1 & \text{for } n = m \end{cases}$$

Valence Bond Theory 45

4.Tetrahedral sp<sup>3</sup> - hybridises

混成オービタルは孤立電子対を含むことがある。

結合角 109.5°      結合角 107.5°      結合角 104.5°

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

Valence Bond Theory 48

3.Trigonal planar

C2H4      CH2O

tr<sub>1</sub> (x)方向

tr<sub>2</sub> (-x, +√3 y)方向      y軸から-30°方向

tr<sub>3</sub> (-x, -√3 y)方向      y軸から30°方向

$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

sp<sup>2</sup>混成オービタルの規格化 48

$$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$$

$$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

$$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$$

tr<sub>1</sub>, tr<sub>2</sub>, tr<sub>3</sub>は互いに120°の角度をもつ。

tr<sub>1</sub>は規格化されている。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |tr_1|^2 d\tau = \frac{1}{3} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} s^2 d\tau + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{3}[1 + 2] = \frac{3}{3}$$

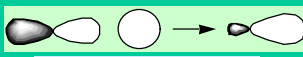
$$= 1$$


tr<sub>2</sub>とtr<sub>3</sub>も同様に規格化されている。

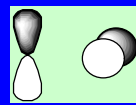
**Valence Bond Theory** <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/> 49

**I. Diatomics**

**:N:::N: :C:::O:**

$A = \sigma_+^{sp(1)}; B = \sigma_+^{sp(2)}$   
for  $\sigma$ -bond   $\sigma_+^{sp(1)}: \frac{1}{\sqrt{2}}[2s + 2p_z]$

$A = \sigma_-^{sp(1)}; B = \sigma_-^{sp(2)}$   
for lone-pairs   $\sigma_-^{sp(1)}: \frac{1}{\sqrt{2}}[2s - 2p_z]$  π結合は 2p<sub>x</sub>と2p<sub>y</sub>



$A = 2p_x; B = 2p_x$   
 $A = 2p_y; B = 2p_y$   
 $\pi$ -bonds  **Orbitals change sign on reflexion in plane containing 1-2 bond vector**

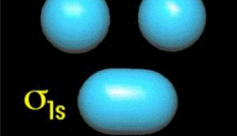

53

**分子軌道法(Molecular Orbital Theory, MO法)** 51

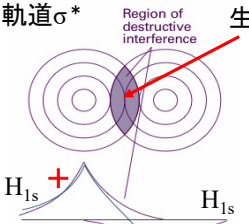
マリケン(1928), ヒュッケル(1929)によるハートリー・フォックのつじつまの合う場(SCF)法の分子への拡張

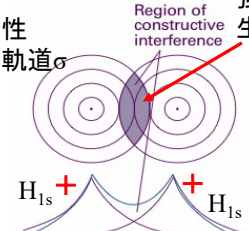
MO法では, いくつかの原子核と他の電子の作る場の中を運動する1つの電子に注目し, その電子の波動関数を求めてエネルギーを計算する. この波動関数は分子全体に広がっている.

原子オービタル1s   Robert Mulliken

分子オービタル $\sigma_{1s}$    Erich Huckel

54

反結合性分子軌道 $\sigma^*$   **弱めあう干渉が生じる領域**

結合性分子軌道 $\sigma$   **強めあう干渉が生じる領域**

$2\sigma(1\sigma_u)$   
 $1\sigma(1\sigma_g)$

H1s H1s

H1sオービタルの重なりから作られた分子オービタル 2つの孤立した水素原子よりも, 水素分子を形成する方が安定である. 分子オービタルは分子全体に広がっており, 電子はどちらかの原子に局在していない.

53

55

**水素分子H<sub>2</sub>が安定に存在する理由は?** 53

$2\sigma(1\sigma_u)$   $\psi_-$

$1\sigma(1\sigma_g)$   $\psi_+$

H1s H1s

基底状態:  $1\sigma^2$

$E_+ - E_{H1s} < 0$  であるから,  $E(\text{水素分子}) < E(\text{水素原子}) \times 2$

H<sub>2</sub>分子軌道のエネルギー相関図と電子配置 H1sオービタルの重なりから作られた水素分子の分子オービタルのエネルギー準位図. 水素分子のエネルギーは2つの孤立した水素原子のエネルギーの和より低いので安定な水素分子を形成する.

56

53

強め合う相互作用領域  
Region of constructive interference

弱め合う相互作用領域  
Region of destructive interference

(a) 原子核-電子間引力

(b)

図11・21 (a)結合効果と(b)反結合効果. (a)結合オービタルでは原子核は原子核間領域に集積した電子密度に引き寄せられるが, (b)反結合オービタルでは核間領域の外側に集積した電子密度に引き寄せられる.

57

53

ヘリウム分子 $\text{He}_2$ が存在しない理由は?

基底状態:  $1\sigma^2 2\sigma^{*2}$

$|E_- - E_{\text{H}1s}| > |E_+ - E_{\text{H}1s}|$

ヘリウム分子 $\text{He}_2$ のエネルギー相関図と電子配置 Heの1sオービタルの重なりから作られたヘリウム分子の分子オービタルのエネルギー準位図. ヘリウム分子のエネルギーは2つの孤立したヘリウム原子のエネルギーの和より高く不安定なのでヘリウム分子を形成しない.

58

2・2・4 原子価結合法と分子軌道法 58

**原子価結合法(VB)と分子軌道法(MO)の比較**

MO法においては, 電子は特定の結合に局在しているのではなく, 分子全体にわたって拡がっているとして取り扱う.

分子軌道法は1電子ハミルトニアン固有関数である分子オービタル関数を求め, この積によって全電子波動関数を組み立てる. これに対して, 原子価結合(VB)法では電子対に注目して基底関数を組み立て, 全電子波動関数をその線形結合(和および差)で表わす.

VB法(共鳴理論)における基底関数が, 有機化学になじみ深い化学構造式に類似しているところから, Paulingにより共鳴構造式と呼ばれ, 有機化学に共鳴理論が多く取り入れられるようになった. しかし, VB法の具体的な計算はMO法よりもかなり複雑である. むしろ, 有機電子理論の立場からは, MO法が多く利用されている.

59

59

原子価結合法(VB法)・・・VB法は, 結合電子対の概念を出発点とする. 電子は, 特定の原子に所属しており, 2つの原子が1つずつの電子を出し合って共有することで結合が作られると考える.

例: 水素分子  $\text{H}_2$

電子1 電子2      または      電子2 電子1

2つの電子を区別できないので, 2つの電子配置の重ね合わせで表現する.

ここで, AおよびBは, それぞれ原子Aおよび原子Bの原子オービタルである.

60

例:水素分子 H<sub>2</sub>

59

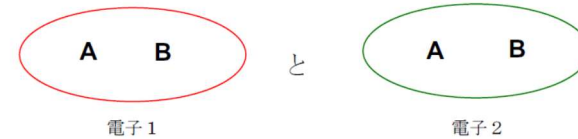


$$\begin{aligned} \Psi_{VB} &= A(1) \times B(2) + A(2) \times B(1) \\ &= \{ \text{原子軌道Aに電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{原子軌道Bに電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &+ \{ \text{原子軌道Aに電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{原子軌道Bに電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &= 2 \text{電子波動関数} \end{aligned}$$

61

分子軌道法(MO法)・・・MO法は、原子における原子オービタルの概念を分子オービタルの概念に拡張する。

59



2つの電子が、両方とも片方の原子の上に来ることもあり得る。

$$\begin{aligned} \Psi_{MO} &= [A(1)+B(1)] \times [A(2)+B(2)] \\ &= \{ \text{分子軌道(A+B)に電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{分子軌道(A+B)に電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &= 2 \text{電子波動関数} \end{aligned}$$

62

VB法とMO法の2つの理論は、実は両極端の場合を表わしており、真の状態は、これらの中間にある。

59

$$\Psi_{VB} = A(1) \times B(2) + A(2) \times B(1) = \Psi_{COV}$$

電子1 電子2      電子2 電子1  
共有結合項      共有結合項



$$\Psi_{MO} = [A(1)+B(1)] \times [A(2)+B(2)]$$

電子1      電子2

$$= A(1) \times B(2) + A(2) \times B(1) + A(1) \times A(2) + B(1) \times B(2)$$

電子1 電子2      電子1 電子2      電子1 電子2      電子1 電子2

共有結合項      共有結合項      イオン結合項      イオン結合項



$$= \Psi_{COV} + \Psi_{ION}$$

$$\Psi_{VB} = \Psi_{COV}$$

$$\Psi_{MO} = \Psi_{COV} + \Psi_{ION}$$

VB法ではイオン項を無視しており、MO法ではイオン項を評価しすぎている。

63

10月28日      学生番号      氏名

(1)原子価結合法(VB法)と分子軌道法(MO法)を説明し、これらの違いについて簡単に説明しなさい。

(2)本日の授業について、疑問、質問、意見等を書いてください。