

無機化学Ia

2016年10月～2017年2月

11月10日 第5回

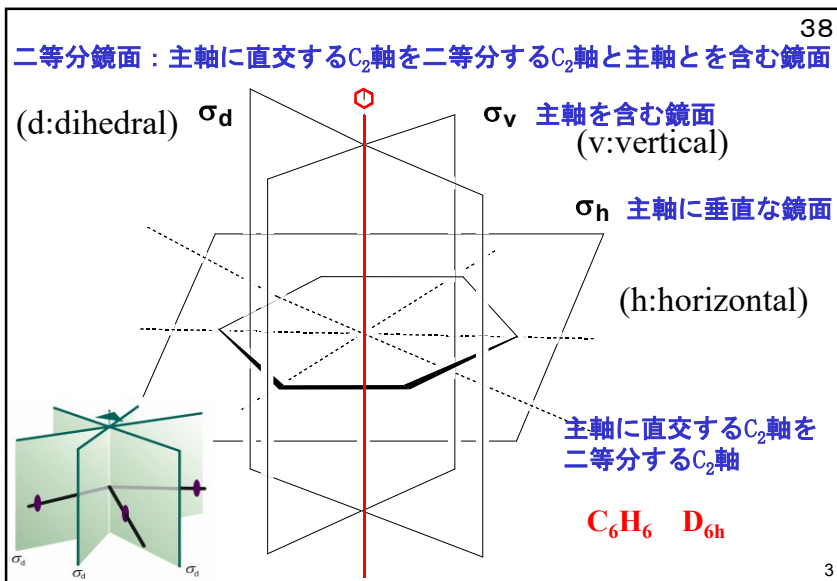
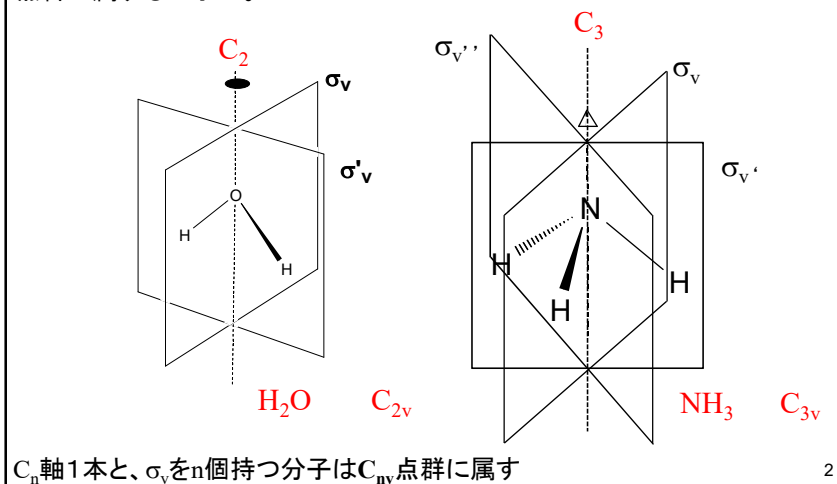
2. 分子の構造と結合

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

11月17日は休講です。補講については後日掲示するので、学科掲示板に注意してください。

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。

10月28日 H₂O、NH₃、C₆H₆(ベンゼン)分子を図示して、それぞれの分子がもつ対称操作を図に書き入れなさい。それぞれの分子はどの点群に属するか示せ。 40



点群C_{3v}の対称操作と対称要素

37

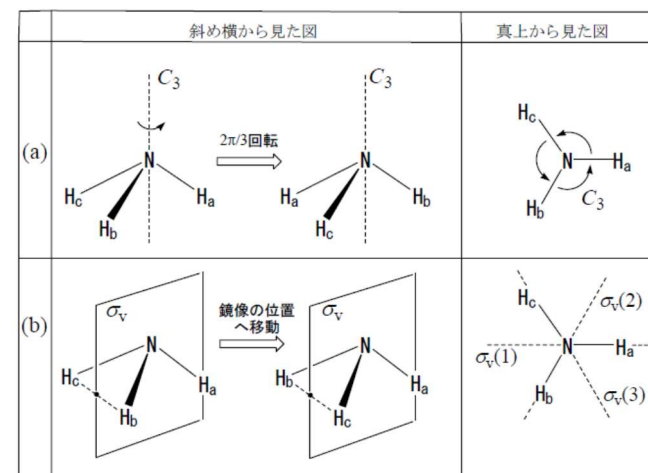


図7. 1. NH₃の対称操作と対称要素。(a) 3回回転と3回回転軸、(b) 反射と対称面

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.

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

5

37

表 3. C_{3v} の対称操作の積($B \cdot A$)

$A \backslash B$	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.

操作の順番が変わると $\sigma_v(1) \cdot C_3 = \sigma_v(3)$
結果は異なる. $C_3 \cdot \sigma_v(1) = \sigma_v(2)$

6

42

2・2 共有結合
分子構造の理論

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

7

37

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

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, σ 結合と π 結合, 混成などの用語が導入された.

8

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、**σ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**π結合**ができる。

原子価結合法 (VB法) による化学結合の説明

9

44

等核二原子分子

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。

10

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

窒素分子における結合の構造。σ結合1個とπ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、σ結合が形成される。

11

45

多原子分子

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°である。

原子価結合法によるH₂O分子の結合の様子を表したもの。おのこのσ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。

12

46

(a)昇位

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.

13

46

(b)混成

(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.

14

47

sp^3 混成

4つの等価な結合を作る

15

384

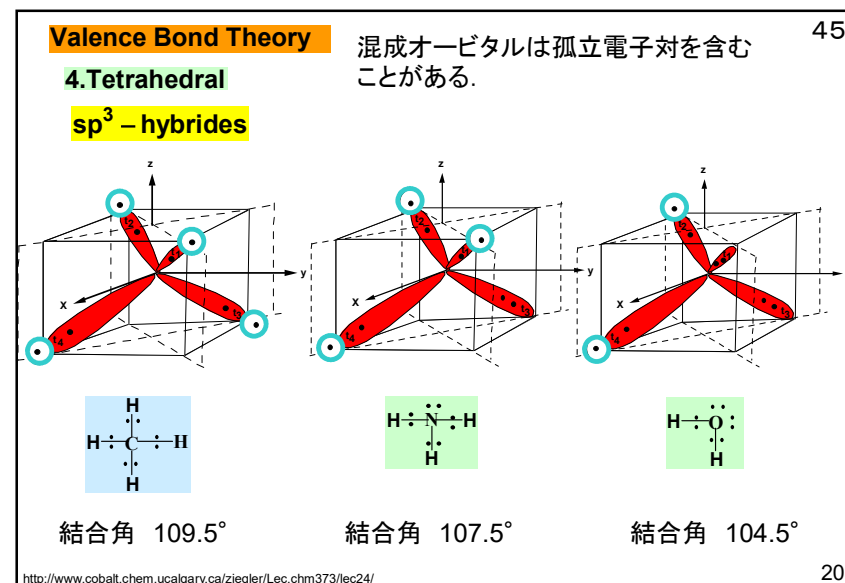
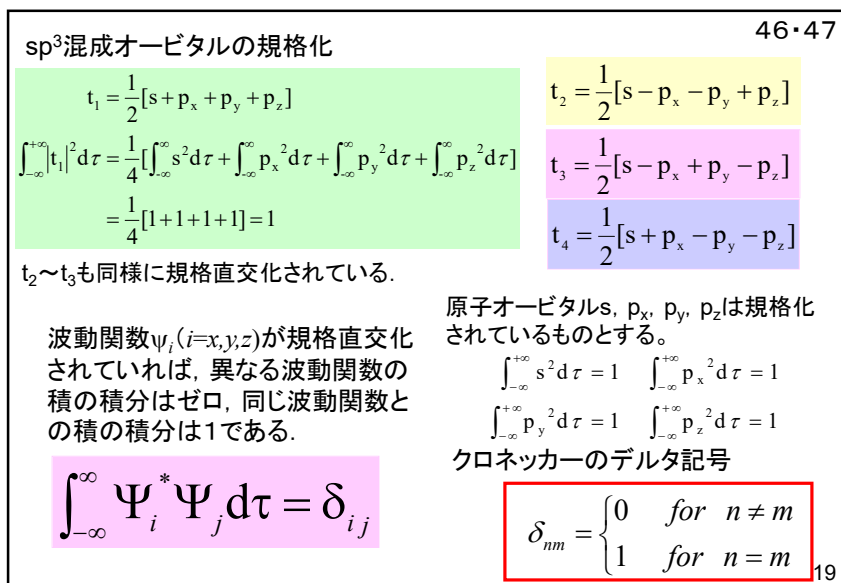
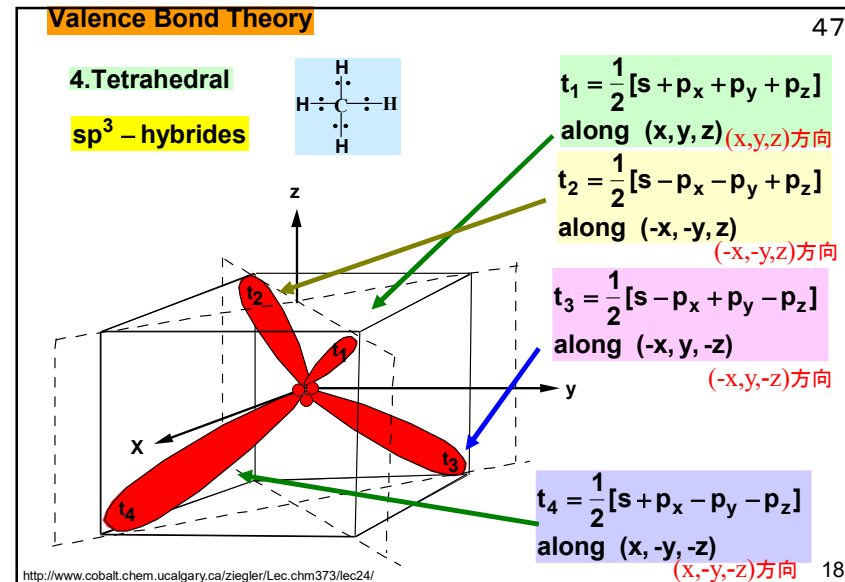
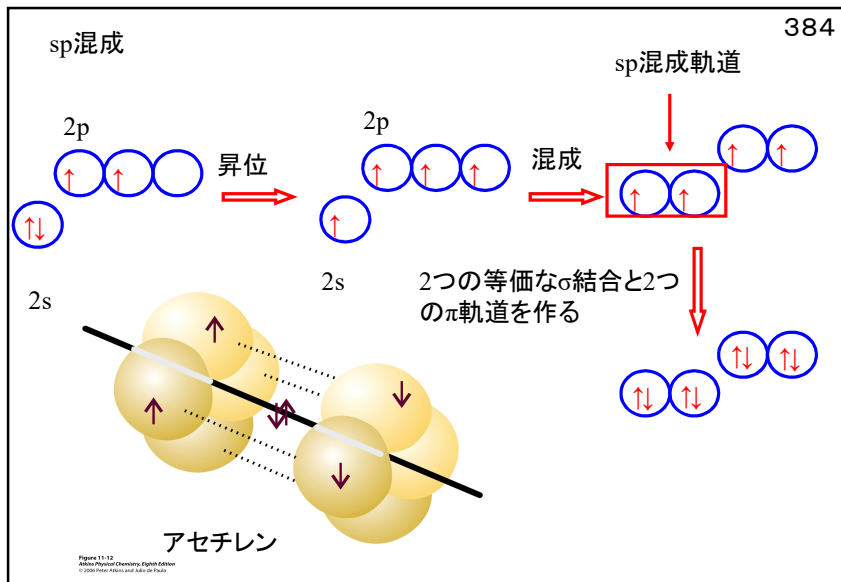
sp^2 混成

(a)

(b)

図11.10 (a)sオービタル1個とpオービタル2個が混成して,正三角形の頂点に向かう3個の等価なオービタルを形成できる.(b)混成せずに残されたpオービタルはこの面に垂直である.

Figure 11-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



Valence Bond Theory <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/> 48

3. Trigonal planar

C2H6

CH2O

C2H6

CH2O

2p_z

$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$ (x)方向
 $tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$ (-x, +√3 y)方向
 $tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y]$ (-x, -√3 y)方向

(x)方向
y軸から-30°方向
y軸から30°方向

21

sp²混成オービタルの規格化 48

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

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

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

tr₁, tr₂, tr₃は互いに120°の角度をもつ。

tr₁は規格化されている。

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

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

tr₂とtr₃も同様に規格化されている。

22

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 σ -bond

$\sigma_+^{sp(1)} : \frac{1}{\sqrt{2}}[2s + 2p_z]$

$A = \sigma_-^{sp(1)}; B = \sigma_-^{sp(2)}$
for lone-pairs

$\sigma_-^{sp(1)} : \frac{1}{\sqrt{2}}[2s - 2p_z]$

$A = 2p_x^1; B = 2p_x^2$
 $A = 2p_y^1; B = 2p_y^2$
 π -bonds

Orbitals change sign on reflexion in plane containing 1-2 bond vector

π結合は2p_xと2p_y

23

A B

pオービタル軸

結合軸

結合軸

Nodal plane 節面

Internuclear axis

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、**σ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**π結合**ができる。

原子価結合法(VB法)による化学結合の説明

24

48

図 2・6 ホルムアルデヒドの結合図(O原子の2s軌道と2p_y軌道は省いている)

σ結合: C-O結合軸について軸対称
π結合: C-O結合軸に節面を持つ

図 2・7 CO₃²⁻の共鳴構造

炭酸イオンは平面三角形である。

25

49

VSEPR則(原子価殻電子対反発則)
混成軌道から分子構造を予測する

(1)分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる。
(2)電子対間の反発は $lp-lp > lp-bp > bp-bp$ の順に強い。
(3)電子対間の反発はその角度が90°より十分大きいときには無視できる。

lp; lone pair 非共有電子対
bp; bonded pair 結合電子対

VSEPR則 (valence shell electron-pair repulsion; 原子価殻電子対反発則)

26

49

VSEPR則: 中心原子の周りに電子対を最も有利に配置する方法

1. 中心原子の原子核を球の中心に置く。
2. 電子対を、できるだけ互いに離れるように球の表面に配置する。

[1]電子対が2個の場合

電子対が直線的な配置を取る。
電子対-原子核-電子対の角度は180°

直線

49

[1]電子対が3個の場合

電子対が三角形の配置を取る。
電子対-原子核-電子対の角度は120°

三角形

[2]電子対が4個の場合

電子対が正四面体の配置を取る。
電子対-原子核-電子対の角度は109.5°

正四面体

Count all electrons when determining the shape. Total tetrahedral arrangement.

Ignore the lone pairs when naming the shape. Pyramidal structure.

[3] 電子対が5個の場合
 電子対が三方両錐形の配置を取る。
 エカトリアル(e)の電子対-原子核-電子対の角度は 120°
 アキシャル(a)の電子対-原子核-電子対の角度は 180°

三方両錐

[4] 電子対が6個の場合
 電子対が正八面体の配置を取る。
 電子対-原子核-電子対の角度は 180°

正八面体

Shapes for Energy Minimization

Molecules assume a geometry that minimizes electrostatic repulsion and occurs when e-pair are as far apart as possible.

http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/zCourse/All_Year/Ch100_OL/aMy_FileLec/040L_LecNotes_Ch100/05_CompoundBonding/503_VSEPR/503_VSEPR.htm, San Diego Miramar College

問題および解答の一例

問(2) VSEPR 則に基づいて次の化合物の構造を図示せよ。ただし、非共有電子対がある場合には、[例] NO_2^- のように斜線で示してはっきりと分かるように図示せよ。

[例] NO_2^-

(1) CH_4 (2) BF_3

正四面体型 (tetrahedral)

(3) NH_3 (4) NH_4^+ (5) H_2O

ピラミッド型 (pyramidal)

折れ線型 (bent)

Count all electrons when determining the shape. Ignore the lone pairs when naming the shape.

表 2・5 原子価殻電子対反発則 (VSEPR) による AX_n 分子の構造予測*

結合電子対 / 非共有電子対	0	1	2	3
2	X-A-X 直線 CO_2			
3	平面三角形 SO_2 BF_3 CO_3^{2-}	折線 SO_2 O_3		
4	正四面体 CH_4 CF_4 SO_4^{2-}	三角ビラミッド NH_3 PF_3	折線 H_2O H_2S SF_2	
5	三方両錐 PF_5 PCl_5 AsF_5	シーソー形 SF_4	T字形 ClF_3 IF_3	直線 XeF_2 I_3^- IF_2^-
6	正八面体 SF_6 PF_6^- SiF_6^{2-}	四角錐 IF_5 BrF_5	平面四角形 XeF_4 IF_4^-	

* 図中の中心原子から張り出したローブは非共有電子対のローブであって図2・4などのp軌道のローブとは異なることに注意せよ。

Valence Bond Theory 混成オービタルは孤立電子対を含むことがある。 50

4.Tetrahedral
sp³ - hybridizes

結合角 109.5° 結合角 107.5° 結合角 104.5°

<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chem373/lec24/> 33

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 分子オービタル σ_{1s}

Robert Mulliken Erich Huckel

34

反結合性分子軌道 σ^* 弱めあう干渉が生じる領域 53

Region of destructive interference

結合性分子軌道 σ 強めあう干渉が生じる領域

Region of constructive interference

H₂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.

35

水素分子H₂が安定に存在する理由は? 53

基底状態: $1\sigma^2$

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

H₂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.

36

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) 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.

37

53

ヘリウム分子 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 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.

38

55

結合次数

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を, それぞれ n と n^* とすると,

$b = \frac{1}{2}(n - n^*)$

を**結合次数**という. 結合次数が大きいほど, 結合強度が大きく, 結合は短い. 水素分子のH-H結合の結合次数は1であり, 一重結合であることと一致している. 一方, 仮想的なヘリウム分子の結合次数はゼロであり, 結合を作らないことと一致している.

結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

54

O 原子 O₂ 分子 O 原子

図 2・11 O₂ 分子軌道のエネルギー相関図と電子配置

40

54

等核二原子分子O₂の分子オービタルエネルギー準位図

基底状態の電子配置は

$$O_2 : 1\sigma_g^2 1\sigma_u^* 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$$

である. $n=8$, $n^*=4$ であるから,

$$\text{結合次数 } b = (8-4)/2 = 2$$

であり, 二重結合となる.

電子は異なるオービタルにあるので, スピンは平行であり, 不対電子を2つ持ち, O₂分子は常磁性である. そのために, 正味のスピンの角運動量は $S=1$ であり, $2S+1=3$, すなわち, 三重項状態にある.

58

2・2・4 原子価結合法と分子軌道法

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広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.

42

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 H₂

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.

43

59

例: 水素分子 H₂

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

電子1 電子2 電子2 電子1

$$= \{ \text{原子オービタルAに電子1が入った1電子波動関数} \} \times \{ \text{原子オービタルBに電子2が入った1電子波動関数} \} + \{ \text{原子オービタルAに電子2が入った1電子波動関数} \} \times \{ \text{原子オービタルBに電子1が入った1電子波動関数} \}$$

= 2電子波動関数

44

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。



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。

$$\begin{aligned}\Psi_{MO} &= \{A(1)+B(1)\} \times \{A(2)+B(2)\} \\ &\quad \text{電子1} \quad \text{電子2} \\ &= \{ \text{分子オービタル}(A+B) \text{に電子1が入った1電子波動関数} \} \\ &\quad \times \{ \text{分子オービタル}(A+B) \text{に電子2が入った1電子波動関数} \} \\ &= 2 \text{電子波動関数}\end{aligned}$$

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、これらの中にある。

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

共有結合項 共有結合項

$$\Psi_{MO} = \{ \underset{\text{電子1}}{A(1)+B(1)} \} \times \{ \underset{\text{電子2}}{A(2)+B(2)} \}$$

$$\begin{aligned}&= \underset{\text{電子1}}{A(1)} \times \underset{\text{電子2}}{B(2)} + \underset{\text{電子1}}{A(2)} \times \underset{\text{電子2}}{B(1)} + \underset{\text{電子1}}{A(1)} \times \underset{\text{電子2}}{A(2)} + \underset{\text{電子1}}{B(1)} \times \underset{\text{電子2}}{B(2)} \\ &\quad \text{共有結合項} \quad \text{共有結合項} \quad \text{イオン結合項} \quad \text{イオン結合項} \\ &\quad H_A - H_B \quad H_A - H_B \quad H_A^+ H_B^+ \quad H_A^- H_B^- \\ &= \Psi_{COV} + \Psi_{ION}\end{aligned}$$

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

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

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。

11月10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。