

## 無機化学Ia

2018年10月～2019年2月

11月8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

授業資料ホームページ

<http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/>

9回～16回

福井大学産学官連携本部

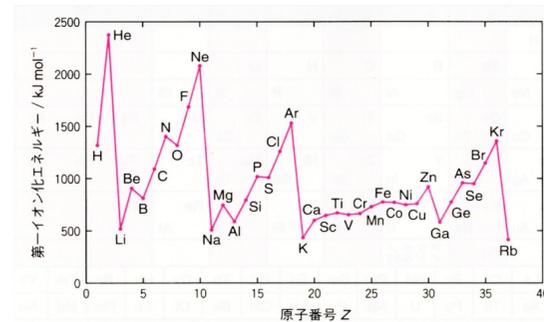
米沢 晋

教科書: 基礎無機化学 下井 守著, 東京化学同人

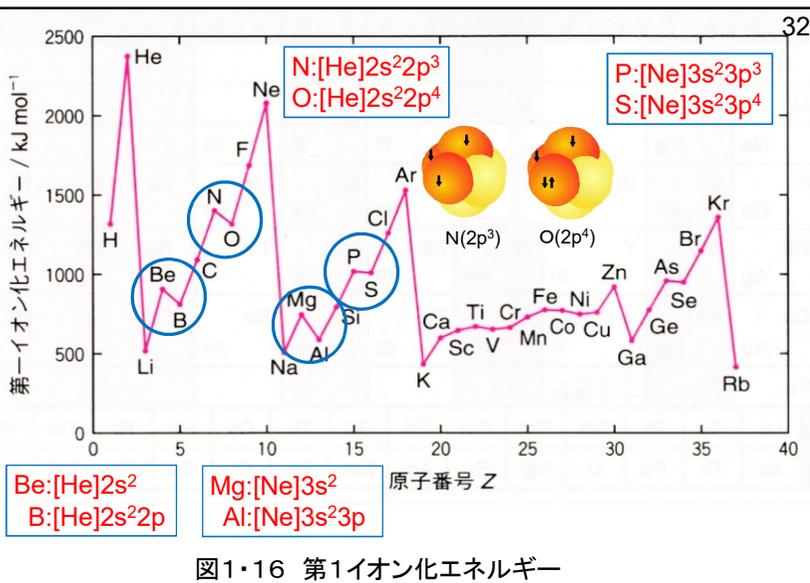
1

11月1日

(1) 第1イオン化エネルギーの原子番号依存性から、基底状態の電子配置についてどのようなことが分かるか説明しなさい。



(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。



32

[例解]

(1) 典型元素は、同一周期で原子番号が増えるにつれて第1イオン化エネルギーは大きくなる傾向がある。主量子数nが同じp軌道に電子が入って行くのに、核の電荷が増加するので電子は核により強く束縛される。

(2) BeとB、MgとAlなどは例外である。BeとMgは閉殻構造をしていて安定である。それに対して、BとAlの最外殻にあるp電子は、取り除くとそれぞれBeとMgの電子構造と同じ安定な電子配置になるので取り除き易い、つまり第1イオン化エネルギーは低くなる。

(3) NとO、PとSなどは例外である。NとPはp<sup>3</sup>という半閉殻構造をしていて安定である。それに対して、OとSの最外殻にある4つのp電子は、1つ取り除くとそれぞれNとPの電子構造と同じ安定な電子配置になるので取り除き易い、つまり第1イオン化エネルギーは低くなる。

(4) 遷移元素では、最外殻の電子配置がほぼ同じであるから、第1イオン化エネルギーもほぼ同じ値になる。

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

5

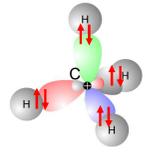
原子価結合法(Valence Bond Theory, VB法)

ハイラー・ロンドンの水素分子の計算(1927)

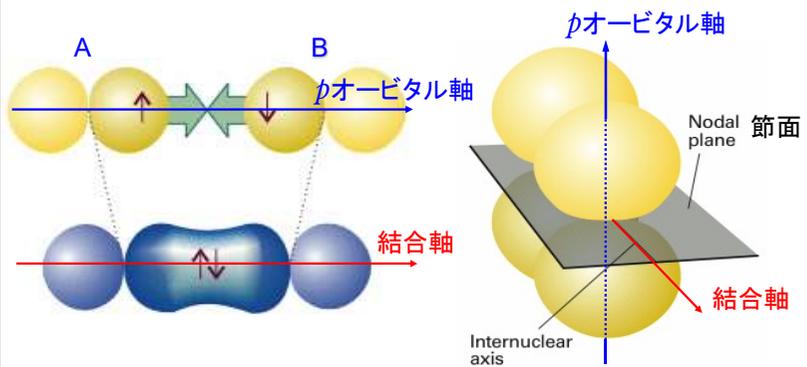
スレーターやポーリングによる多電子系への拡張

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、 $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合、混成などの用語が導入された。**

6



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

7

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

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

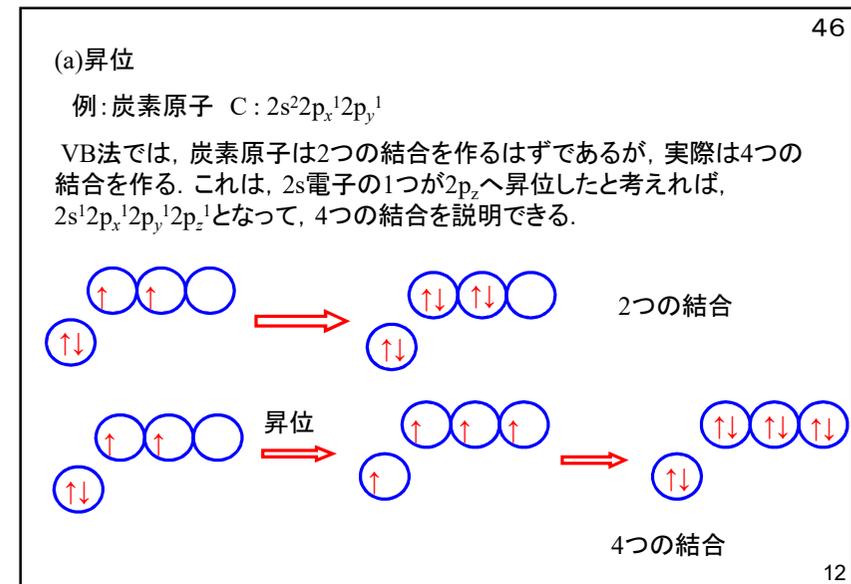
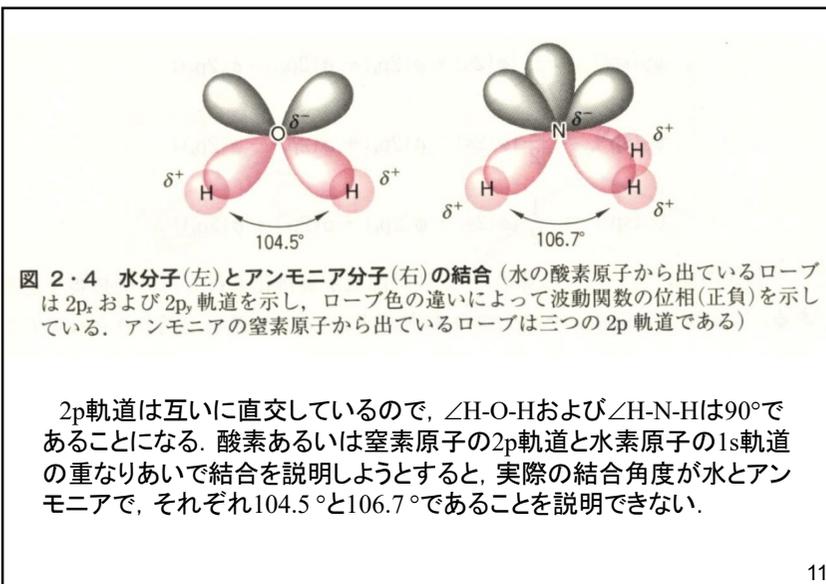
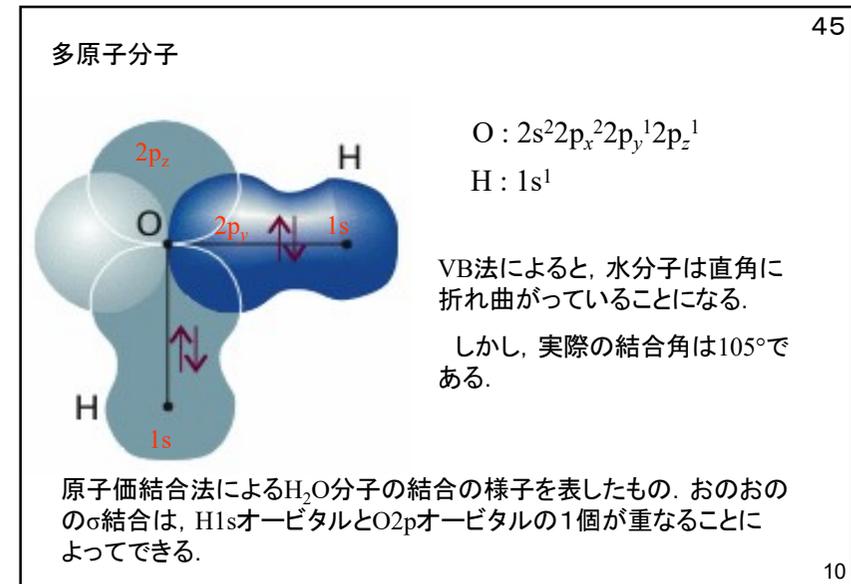
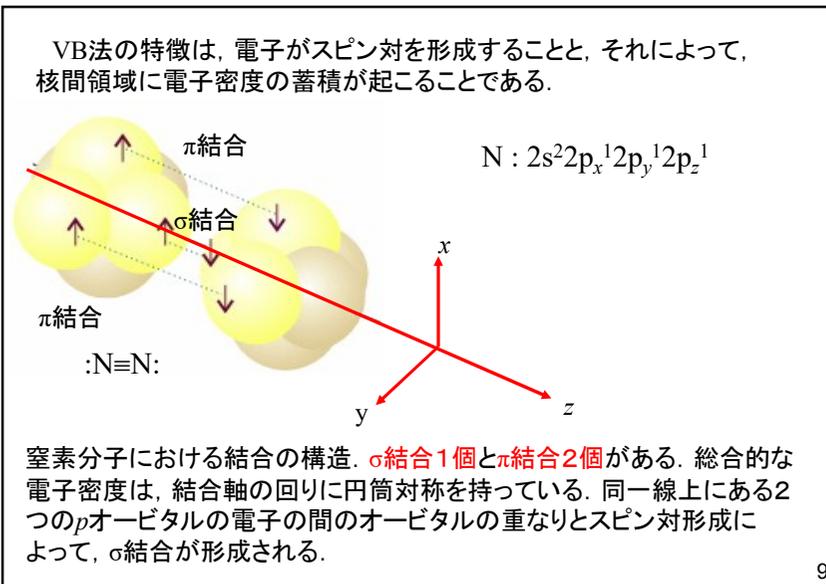
である。これらのうち、エネルギーの低いのは“+”符号の方である。

VB法による波動関数は

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

である。

8



(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<sup>3</sup>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。

109.47°

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によってできるsp<sup>3</sup>オービタル。

46

13

sp<sup>3</sup>混成

2p ↑ ↑ ↑ 昇位 → 2p ↑ ↑ ↑

2s ↑ ↓ 混成 → sp<sup>3</sup>混成軌道

4つの等価なσ結合を作る ↓

メタン

47

14

Valence Bond Theory

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

z

x

y

t<sub>1</sub>

t<sub>2</sub>

t<sub>3</sub>

t<sub>4</sub>

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

15

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

sp<sup>3</sup>混成オービタルの規格化

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

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

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

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

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

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

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

波動関数ψ<sub>i</sub> (i=x, y, z)が規格直交化されていれば、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。

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。

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

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

クロネッカーのデルタ記号

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

16

**Valence Bond Theory** 混成オービタルは孤立電子対を含むことがある。 45

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

CH<sub>4</sub> 結合角 109.5°

NH<sub>3</sub> 結合角 107.5°

H<sub>2</sub>O 結合角 104.5°

http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/ 17

sp<sup>2</sup>混成 47

(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

sp<sup>2</sup>混成 47

2p 昇位 混成

2s 3つの等価なσ結合と1つのπ結合を作る

π結合

σ結合

σ結合

エチレン H2C=CH2 (水素原子は省略してある)

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

**Valence Bond Theory** http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/ 48

**3.Trigonal planar**

sp<sup>2</sup>混成軌道

2p<sub>z</sub>

120°

120°

√3

-1

0

-√3

2

30°

√3

1

$tr_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s + \sqrt{2}p_x]$  (x)方向 x軸方向

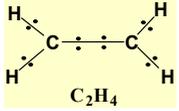
$tr_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y]$  (-x,+√3y)方向 y軸から-30°方向

$tr_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}[s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y]$  (-x,-√3y)方向 -y軸から30°方向

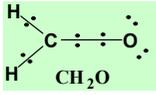
20

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

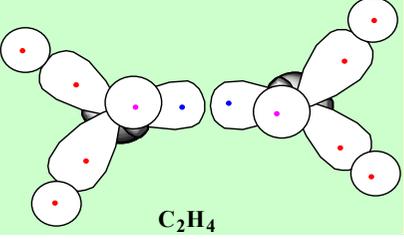
3. Trigonal planar



$C_2H_4$

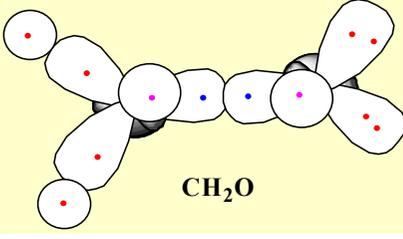


$CH_2O$



$C_2H_4$

エチレン  $H_2C=CH_2$



$CH_2O$

ホルムアルデヒド  $H_2C=O$

21

48

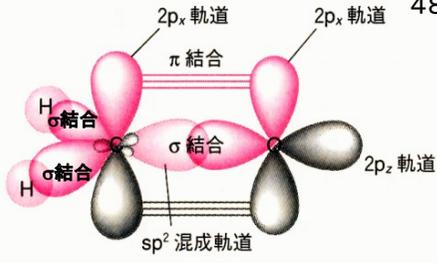


図 2・6 ホルムアルデヒドの結合図 (O 原子の 2s 軌道と 2p<sub>y</sub> 軌道は省いている)

ホルムアルデヒド  $H_2C=O$

C-O の  $\sigma$  結合: C-O 結合軸について軸対称  
 C-O の  $\pi$  結合: C-O 結合軸に節面を持つ

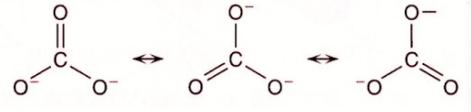


図 2・7  $CO_3^{2-}$  の共鳴構造  
 炭酸イオンは平面三角形である。

22

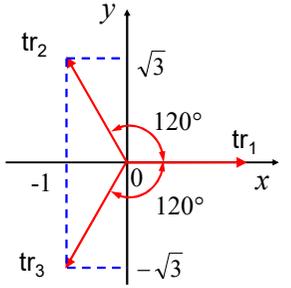
48

sp<sup>2</sup>混成オービタルの規格化

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

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

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



$tr_1, tr_2, tr_3$  は互いに 120° の角度をもつ。

$tr_1$  は規格化されている。

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

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

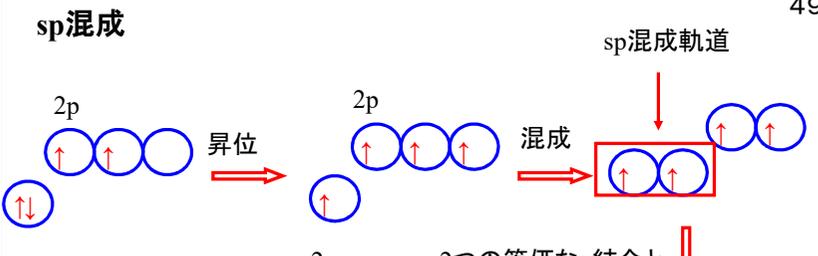
$$= 1$$

$tr_2$  と  $tr_3$  も同様に規格化されている。

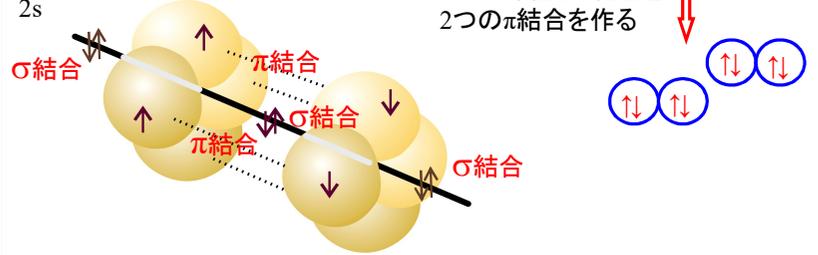
23

49

sp混成



2つの等価な  $\sigma$  結合と 2つの  $\pi$  結合を作る



アセチレン  $HC\equiv CH$  (水素原子は省略してある)

Figure 11-12  
 Introductory Chemistry, Eighth Edition  
 © 2005 Pearson Education, Inc. and Kim W. Weale

**Valence Bond Theory** <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/> 49

**I. Diatomics**

$\text{:N}::\text{:N:}$     $\text{:C}::\text{:O:}$

sと2pzでsp混成軌道を形成する。  
π結合は2p<sub>x</sub>と2p<sub>y</sub>で形成される。

$A = \sigma_+^{sp(1)}; B = \sigma_+^{sp(2)}$   
for  $\sigma$ -bond

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

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

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

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

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

25

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 $\sigma_{1s}$

Robert Mulliken   Erich Huckel

26

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

H<sub>1s</sub>   H<sub>1s</sub>

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

H<sub>1s</sub>   H<sub>1s</sub>

H<sub>1s</sub>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. 27

水素分子H<sub>2</sub>が安定に存在する理由は? 53

基底状態:  $1\sigma^2$

$2\sigma(1\sigma_u)$     $\Psi_- = H1s_a - H1s_b$

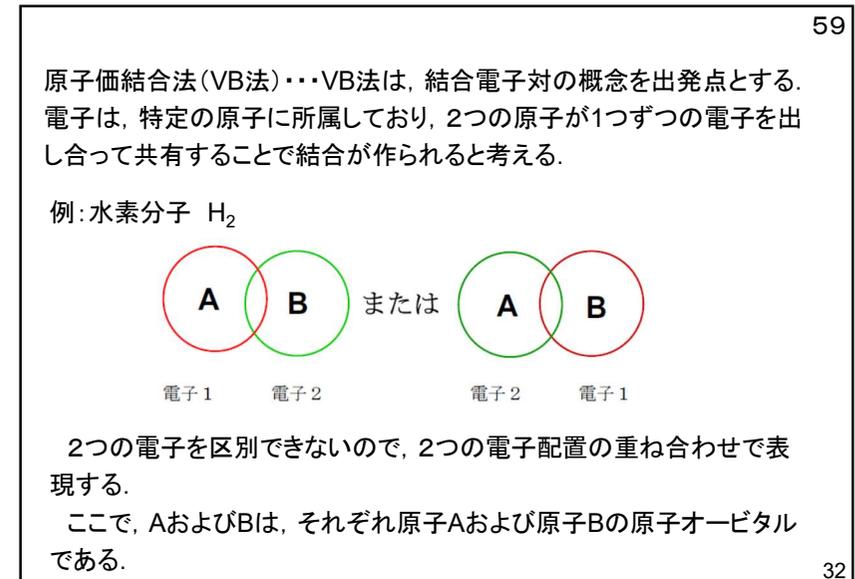
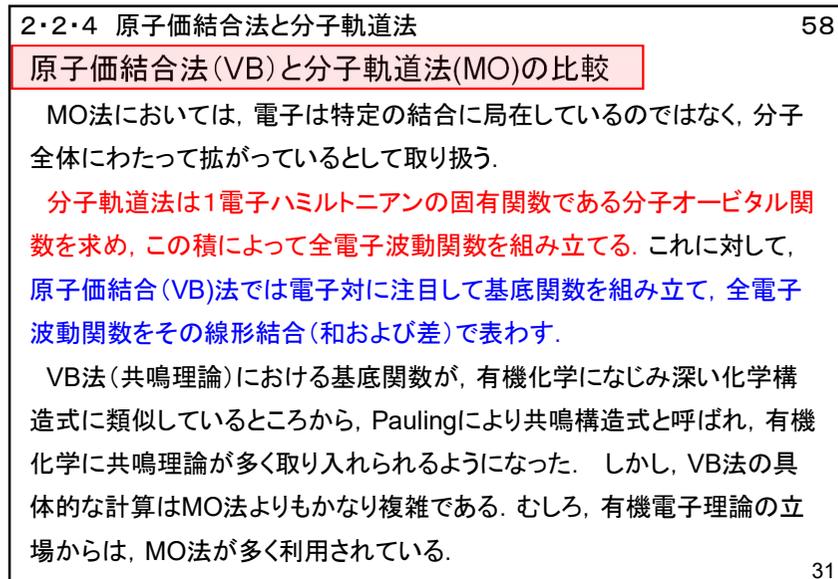
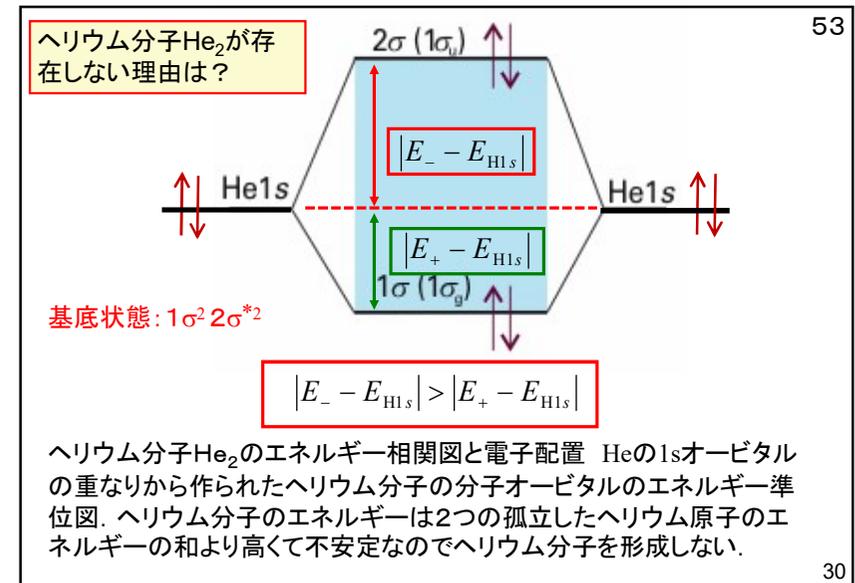
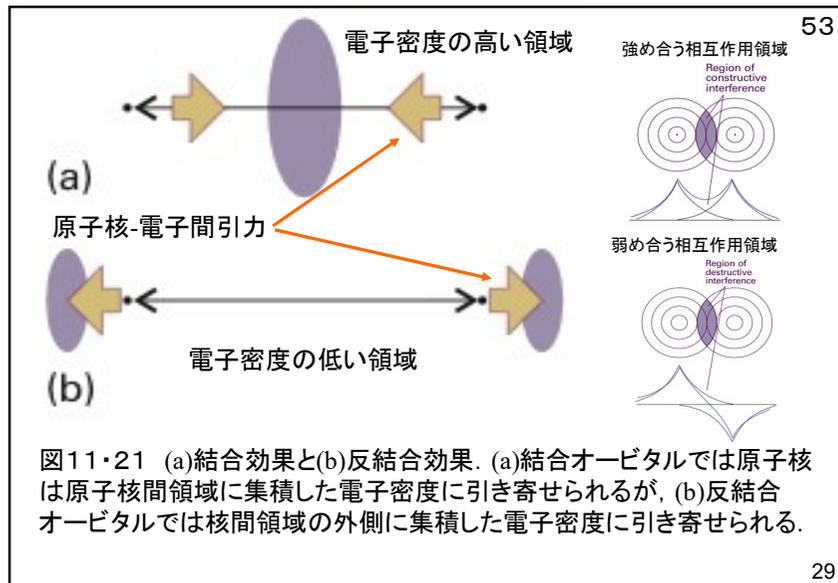
$1\sigma(1\sigma_g)$     $\Psi_+ = H1s_a + H1s_b$

H<sub>1s</sub>   H<sub>1s</sub>

$E_+ - E_{H1s} < 0$  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 H<sub>1s</sub>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.

28



例:水素分子 H<sub>2</sub>

59



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

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

33

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。

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

= {分子オービタル(A+B)に電子1が入った1電子波動関数} × {分子オービタル(A+B)に電子2が入った1電子波動関数} = 2電子波動関数

34

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

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

共有結合項      共有結合項



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

$$= \underbrace{A(1)}_{\text{電子1}} \times \underbrace{B(2)}_{\text{電子2}} + \underbrace{A(2)}_{\text{電子2}} \times \underbrace{B(1)}_{\text{電子1}} + \underbrace{A(1)}_{\text{電子1}} \times \underbrace{A(2)}_{\text{電子2}} + \underbrace{B(1)}_{\text{電子1}} \times \underbrace{B(2)}_{\text{電子2}}$$

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。

35

11月8日      学生番号      氏名

(1) sp<sup>3</sup>混成軌道について簡単に説明し、結合角が109.5°であることを図を描いて説明しなさい。

(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。