基礎無機化学　第11回

分子構造と結合(2)

結合長，結合の強さ，ケテラーの三角形，VSEPR

本日のポイント

結合長と結合の強さ

結合が強い方が結合が短い.
周期表の下の方ほど結合は弱い.
非共有電子対の反発があると結合は弱い.
分極した結合は強い.

ケテラーの三角形

結合している原子の電気陰性度を見て,
金属結合・共有結合・イオン結合を区別.

VSEPR：分子全体の形を単純な規則で予想

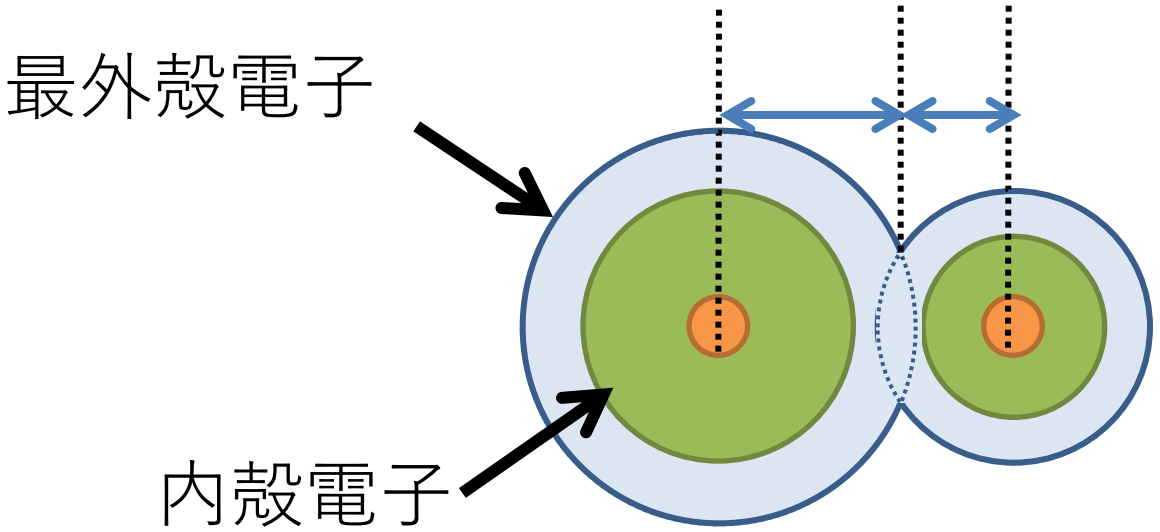
結合の電子対同士は反発する.
非共有電子対はもっと強く反発.

結合長

化学結合には二つの重要なパラメータがある
「結合長」　と　「結合の強さ」

結合長（復習）

結合半径の和=結合長



電子が強く反発し始める距離（結合半径）の和

ただし「結合半径」という値はいろいろな結合から計算した「平均値」であって，「必ずこの距離で結合する」というものでは無い．

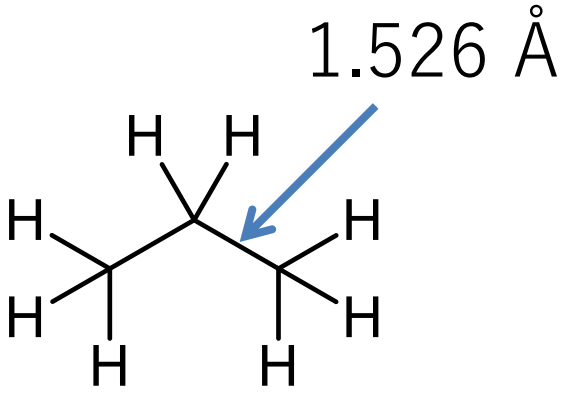
結合している原子にくっついている置換基の違いによって原子上の電子密度が変わったり（置換基が電子を引っぱったり，押しつけたりする），嵩高い置換基の存在で立体障害が生じたり（ぶつかる構造を避けようと伸びる）すると結合長は微妙に変化する．

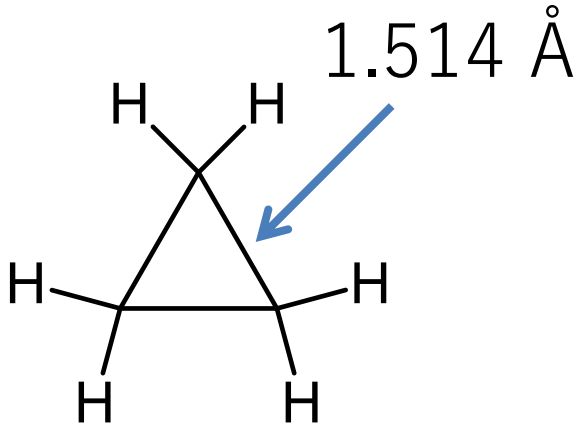
結合半径は「実際の結合の長さがわからない分子」の結合長を予想する場合の目安として使ったり，実際の結合が何らかの力で引き延ばされている or 圧縮されているのかを判定する基準に使われたりする．

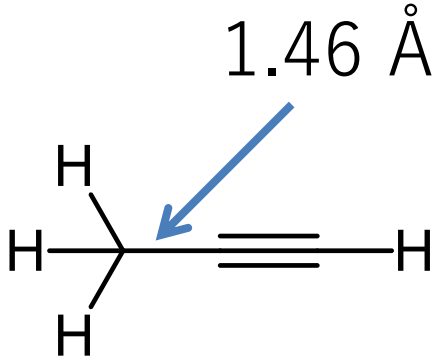
例：炭素-炭素単結合

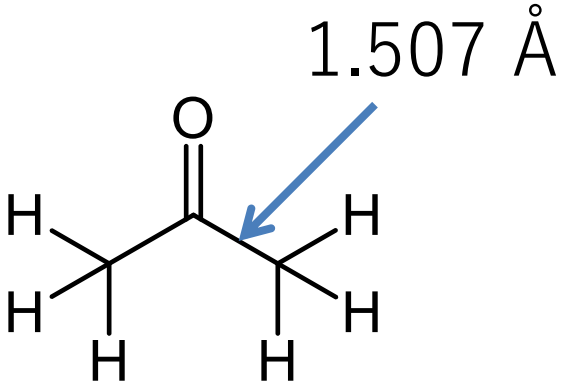
炭素原子の単結合の共有結合半径：0.75 Å

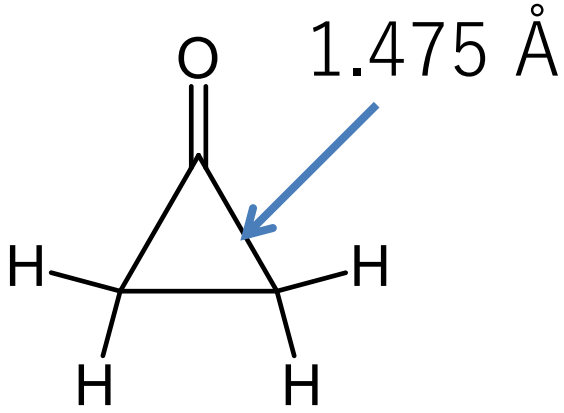
典型的なC-C結合距離：1.53 Å

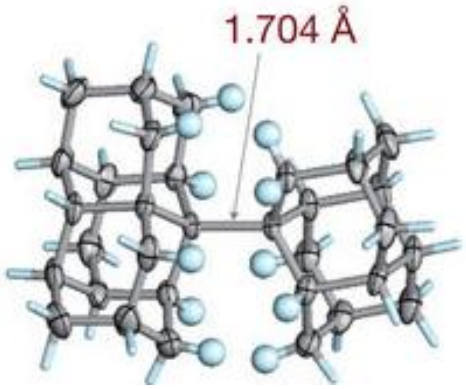








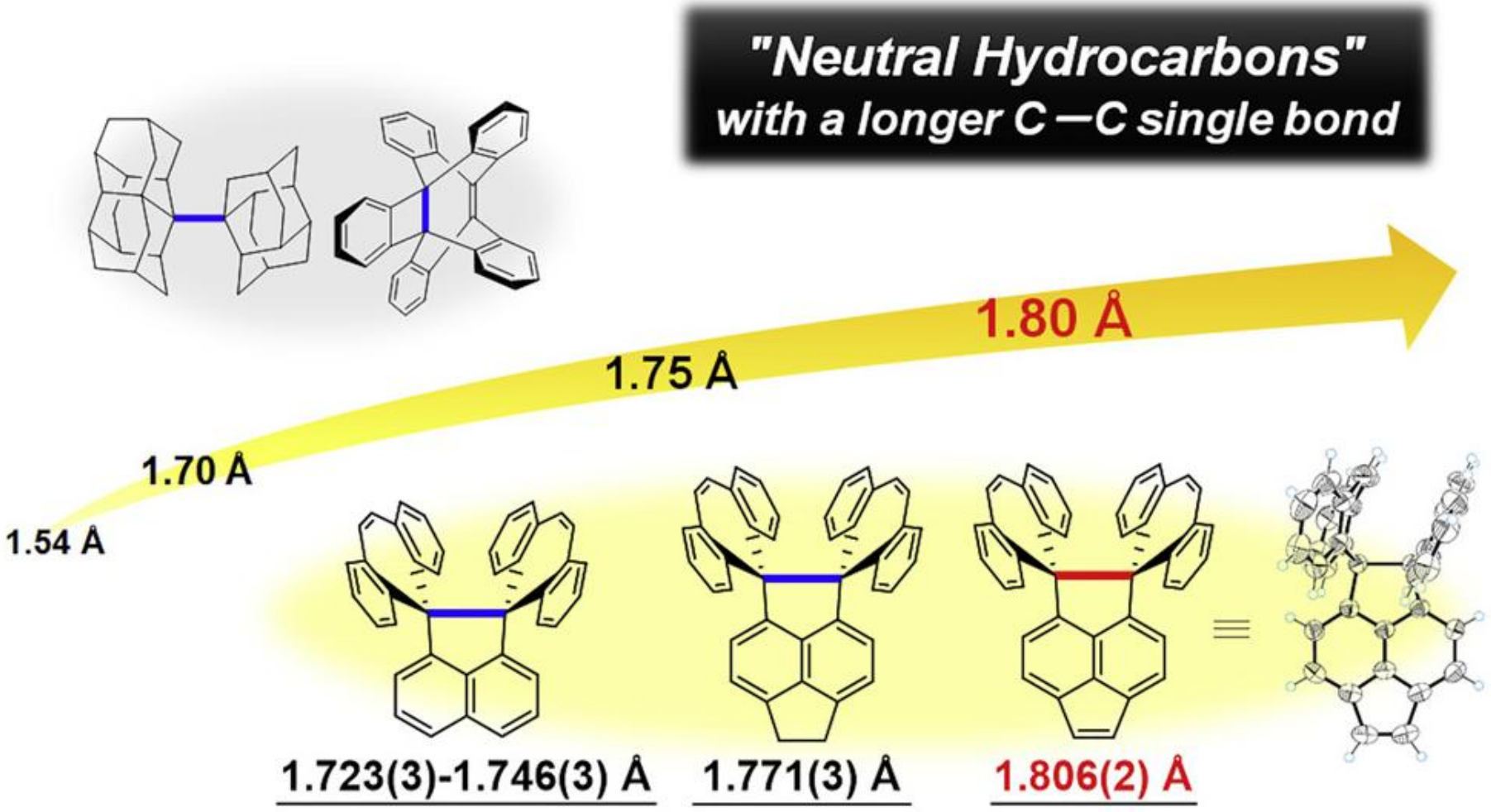




P. R. Schreiner et al., *Nature*, **477**, 308 (2011)

分子によって，実際の結合距離は微妙に変わる．

おまけ：2018年3月時点で世界最長(*)のC-C単結合
*炭化水素類の中で



Y. Ishigaki et al., *Chem*, **4**, 795-806 (2018)

結合半径の原子による違い（復習）

同じ周期なら，周期表の右の方が結合半径は小さい
→ 最外殻電子から見た有効核電荷が増え，電子軌道が縮むから

同じ族なら，周期表の下の方が結合半径は大きい
→ 最外殻の主量子数が増え，遠い軌道になるから

∴周期表右上のフッ素が結合距離は短く，左下の方で長くなる．

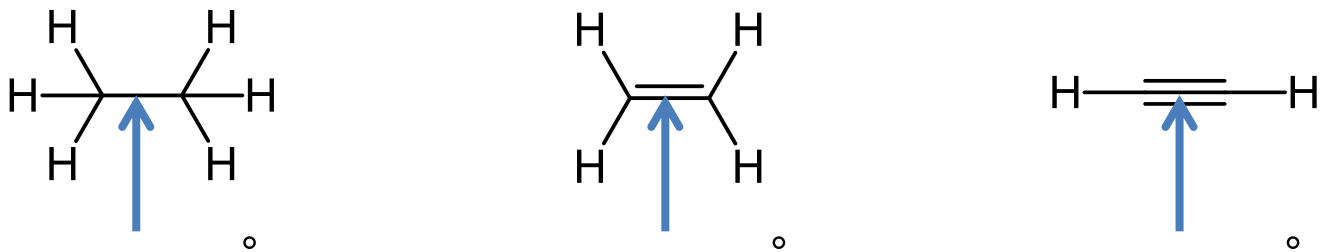
結合の強さと結合長

同じ原子の組み合わせなら，結合が強い方が結合は短い

結合が強い＝原子同士の引力が強い
→ 原子間の反発がかなり強くなる（＝十分近くなる）まで，反発に打ち勝って接近できるだけの引力がある．

単結合の距離 ＞ 二重結合の距離 ＞ 三重結合の距離

例：炭素-炭素結合



1.53 Å　　1.34 Å　　1.20 Å

結合の強さ

さまざまな分子中には多彩な結合が存在する.

それらの結合はすべて等価なわけではなく，結合する原子の種類や周囲の置換基などにより結合長や結合の強さが大きく変化する.

先ほどは結合の長さについてみてきたが，ここでは少しだけ「結合の強さ」について考えてみたい.

※次回の講義でも，もうちょっと詳しく取り扱う.

結合の強さ，とは何だろうか？

結合が強い ＝ 原子同士が強く結びついている

＝ 原子を引きはがす（※結合を切る）のにより多くのエネルギーが必要

ということである．

結合を切るのに必要なエネルギーを，結合エネルギーと呼ぶ．

例えばある結合の結合エネルギーが200 kJ/molなら，その結合1 mol本を切るのに200 kJのエネルギーが必要，ということになる．

※毎年理解しない学生がいるが「結合エネルギーが大きい」ということは，結合したときにそれだけエネルギーが「下がる」ということである．

細かい話

結合エネルギーは「どの原子の組み合わせか」によってある程度は値が決まってくるが，少し前に見た結合長と同様に，分子によって値が微妙に違ってくる.
※例えば有機物中のケトンC=Oの結合エネルギーが743 kJ/mol程度なのに対し，CO_2では799 kJ/mol程度.

結合長についてはX線構造解析などで正確に求めることができるが，分子中のある結合がどのぐらいの結合エネルギーかを正確に測定することは非常に難しい（特定の結合を選んで切るのが難しいため）.

よって結合エネルギーに関しては「だいたいこのぐらい」という目安だと思っておくとよい.

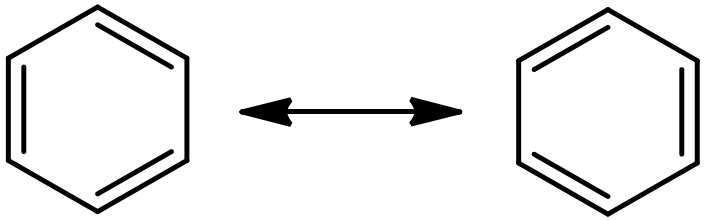
では，結合の強さは何で変わるのだろうか？

1. 結合の次数

結合の次数（単結合，二重結合，三重結合……）
結合の次数が大きいと，結合も強い．
三重結合　＞　二重結合　＞　単結合

※ただし，二重結合が単結合の二倍強いわけでは無い

共鳴状態だと，中途半端な次数になる事もある．



ベンゼンのC-C結合：単結合と二重結合の共鳴　→　1.5重結合
結合の長さ，強さとも，単結合と二重結合の中間

なお，第三周期以降の元素は，多重結合をほとんど作らない．
（作れるが，あまり強くないためすぐ切れる）

※選択科目の「無機化学1」で多少扱うので，興味のある人はどうぞ．

このためNは三重結合を持った安定なN_2分子（N≡N）を作れるが，
周期表で下に位置するPやAsが作るP_2分子やAs_2分子はあまり安定では無い（三重結合が切れやすい）．
そのため，PやAsは単結合によりシート状（2次元的）に広がった構造を作る方が安定である．

2. 最外殻電子（価電子）の主量子数

結合は，最外殻電子を介した

（原子核）⇔（電子）⇔（原子核）

という引力により生じる．

最外殻の主量子数が大きい原子（周期表で下の原子）は，電子と原子核の距離が遠いため両者の間の引力が弱くなる．このため，電子を介した原子同士の引力（＝結合）も弱くなる．

例1：第14族と水素との結合の強さ（kJ/mol）

C-H:413 > Si-H:318 > Ge-H:285 > Sn-H:253

例2：第14族元素の同種原子間の単結合(kJ/mol)

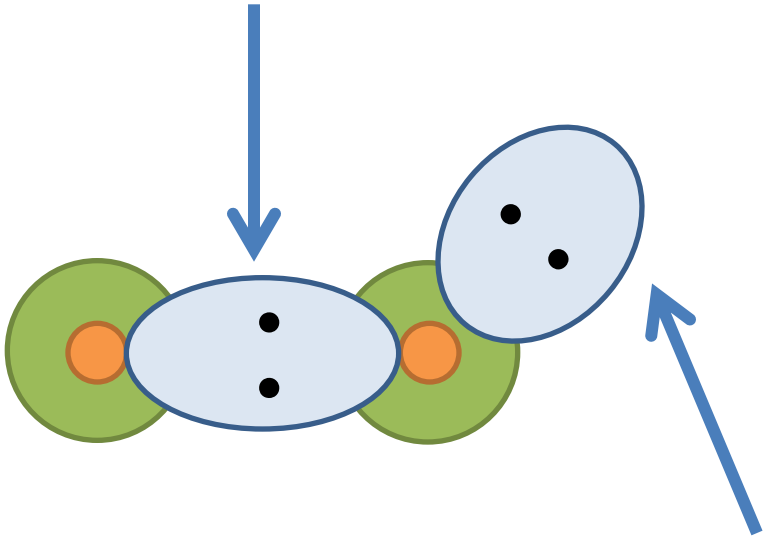
C-C:348 > Si-Si:180 > Ge-Ge:167 > Sn-Sn:155

周期表の下の元素ほど，（基本的に）結合は弱い

3. 非共有電子対の影響

非共有電子対は，むき出しの負電荷である

結合の電子対：2つの核（正電荷）に挟まれている．
核の電荷と合わさる事で，外部への影響は小さい．

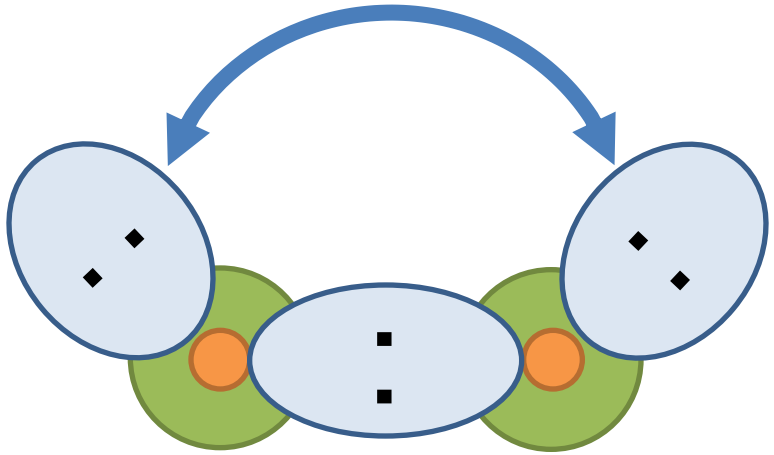


非共有電子対：1つの核だけからの引力．
反対側は負電荷が剥き出しのため，近くに
来た電子とは強く反発する．

非共有電子対を持つ原子同士が結合すると，剥き出しの負電荷同士が強く反発する（クーロン力による強い反発）．

→　結合が不安定に（結合が弱くなる）

クーロン反発



主な非共有電子対を持つ原子と主な結合パターン

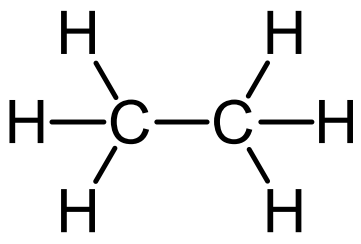
第15族（窒素等）：価電子5．結合3本+非共有電子対1

第16族（酸素等）：価電子6．結合2本+非共有電子対2

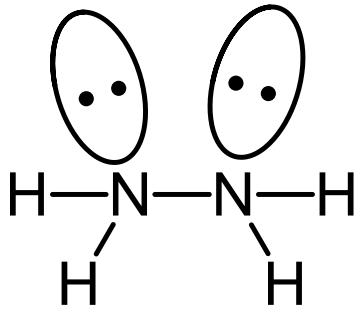
第17族（フッ素等）：価電子7．結合1本+非共有電子対3

このため，N，O，Fの間の結合はかなり弱い．

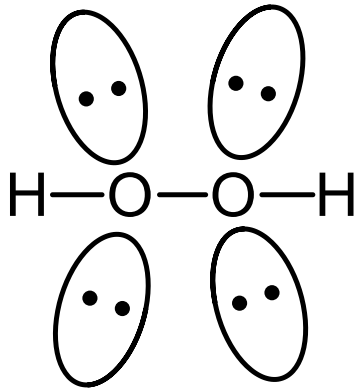
（N-N，O-O，F-Fだけでなく，N-O，O-F，N-ClやO-Cl等も弱い）



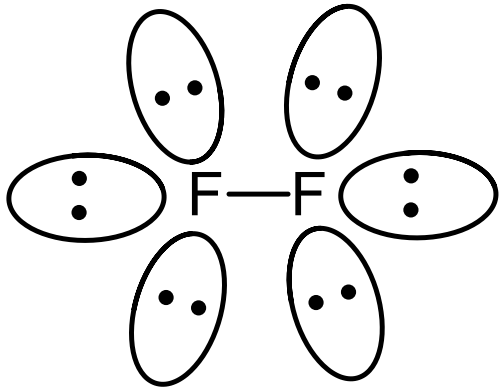
エタンC-C
350 kJ/mol



ヒドラジンN-N
159 kJ/mol

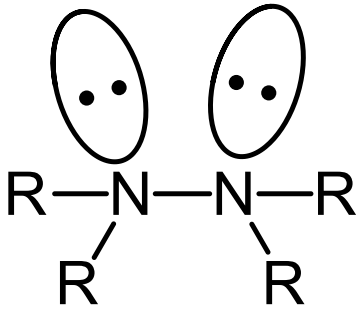


過酸化水素O-O
139 kJ/mol

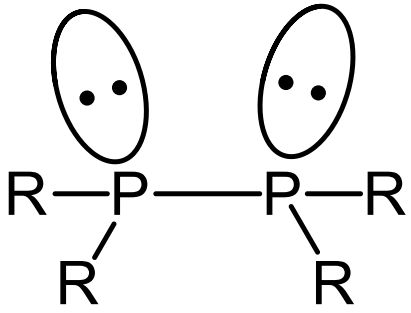


フッ素F-F
158 kJ/mol

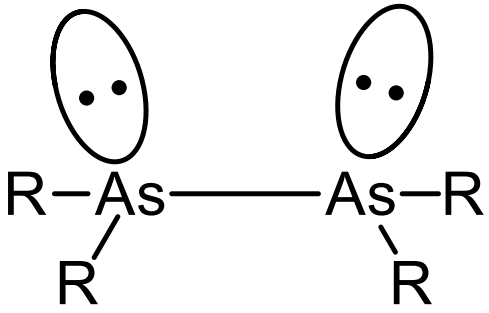
ただし，周期表の下では原子が大きくなり，結合が伸びる
→　非共有電子対同士が遠ざかり反発が弱まる
→　結合もそんなに不安定化しない



N-N
163 kJ/mol



P-P
201 kJ/mol



As-As
131 kJ/mol

周期表を下がると結合が伸び，非共有電子対同士の反発が弱くなる＝結合が強くなる効果

周期表を下がると結合が伸び，弱くなる効果

第二周期の非共有電子対を持つ原子（N，O，F）と，他の非共有電子を持つ原子の間の「単結合」は弱い．
（N-N，N-Cl，O-O，F-F，N-O，O-Fなど）

第三周期以降になると，結合が伸びて反発が弱まるので，この効果は効かなくなる．
（P-P，P-Cl，S-S，Cl-Cl，P-O，S-Fなど）

※ただしNやOは多重結合を作れ，この時の結合は強い．

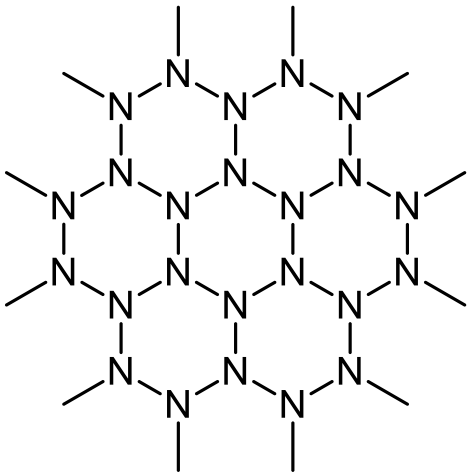
R-N=N-R，O=O（C=Cよりは弱い），

N≡N（これは結構強い）

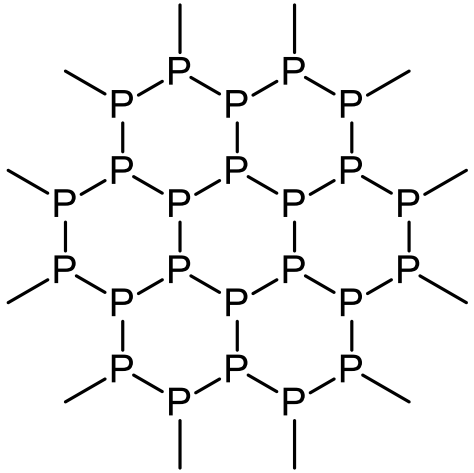
このため,

…-O-O-O-O-…という構造は不安定なのに,
…-S-S-S-S-…や…-Se-Se-Se-Se-…といった構造は安定

であるとか,



は不安定だけど



は安定，となる.

結合の分極と，ケテラーの三角形

結合は，2つの原子の電気陰性度（結合の電子対を，自分の側に引っ張ってくる強さ）を使って分類する事が出来る．

電気陰性度の差が非常に大きい　→　イオン結合

電子対は，電気陰性度の大きい原子にほぼ全て持って行かれる

例：$Li^{+}F^{-}$，$Na^{+}Cl^{-}$など

電子陰性度の差がいくらかある　→　分極した共有結合

電子対は，電気陰性度の大きい原子側にやや寄っている

例：$O^{\delta-}$-$H^{\delta+}$，$H^{\delta+}$-$F^{\delta-}$，$H^{\delta+}$-$Cl^{\delta-}$，$C^{\delta+}$-$F^{\delta-}$など

電気陰性度の差がほぼ無い　→　分極のない共有結合

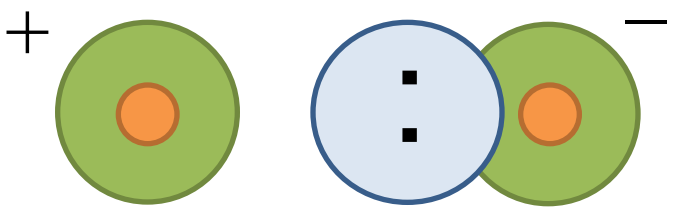
電子対を2原子間でほぼ均等に所有

例：C-C（同種原子），C-H，C-S等

どちらの原子も電気陰性度が小さい　→　金属結合

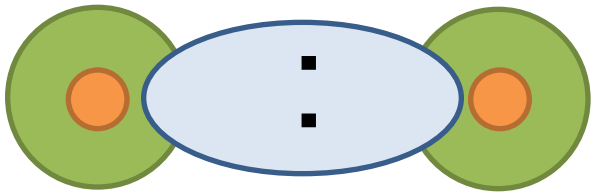
電子は原子から飛び出し，勝手に動き回る

電気陰性度の差が大きい



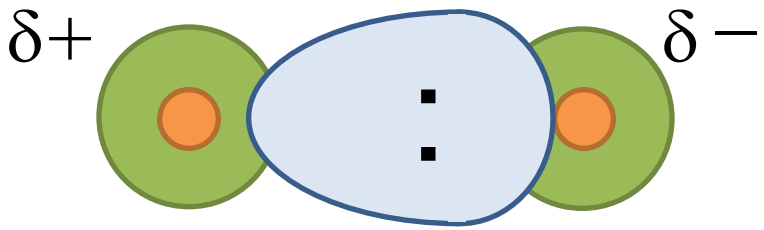
イオン結合

電気陰性度は同じぐらい



共有結合

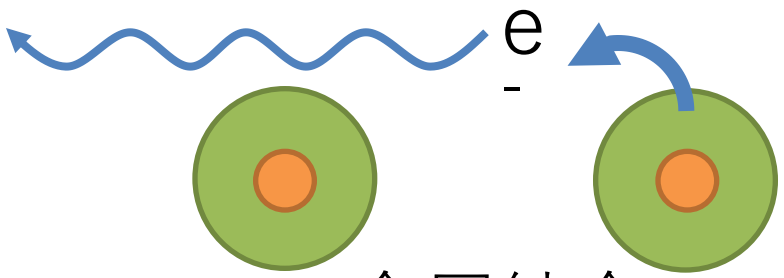
電気陰性度にやや差がある



（分極した）共有結合

共有結合+イオン結合に近く，
結合はかなり強い．

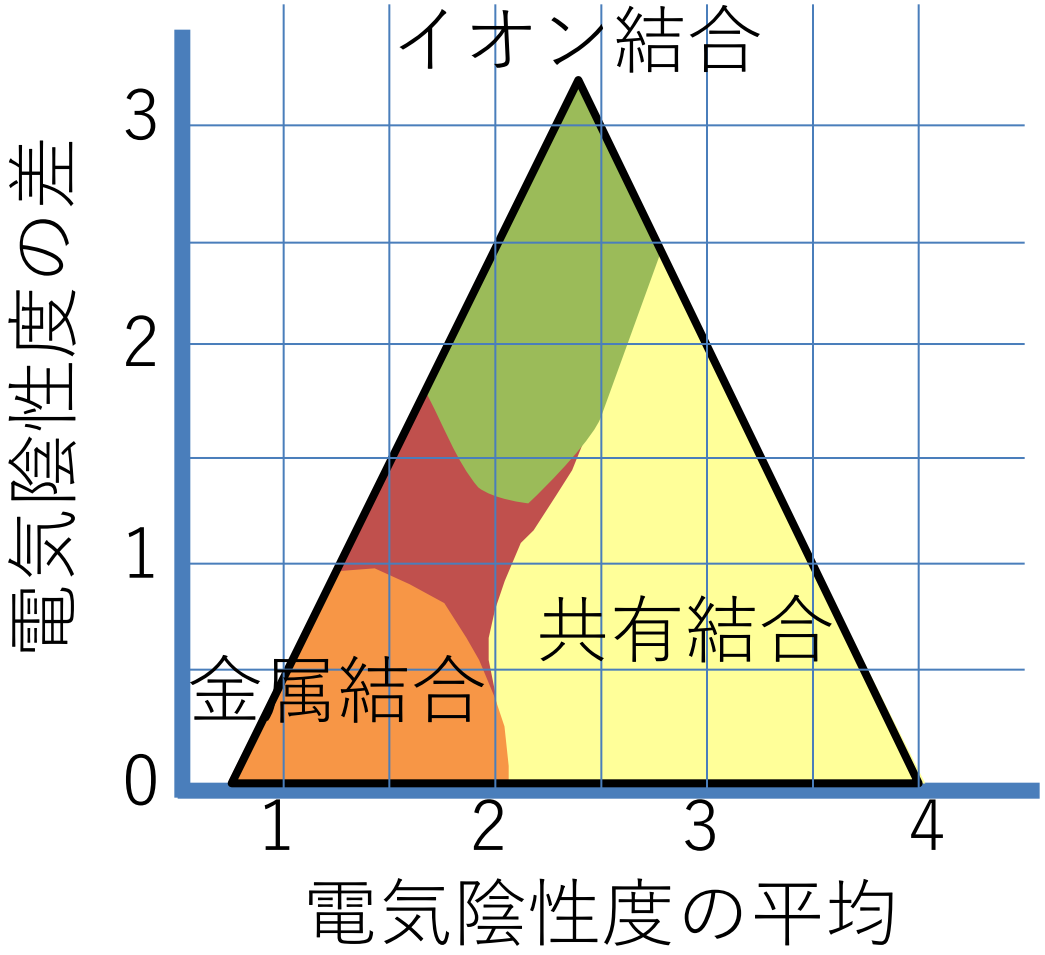
電気陰性度はどちらも小さい



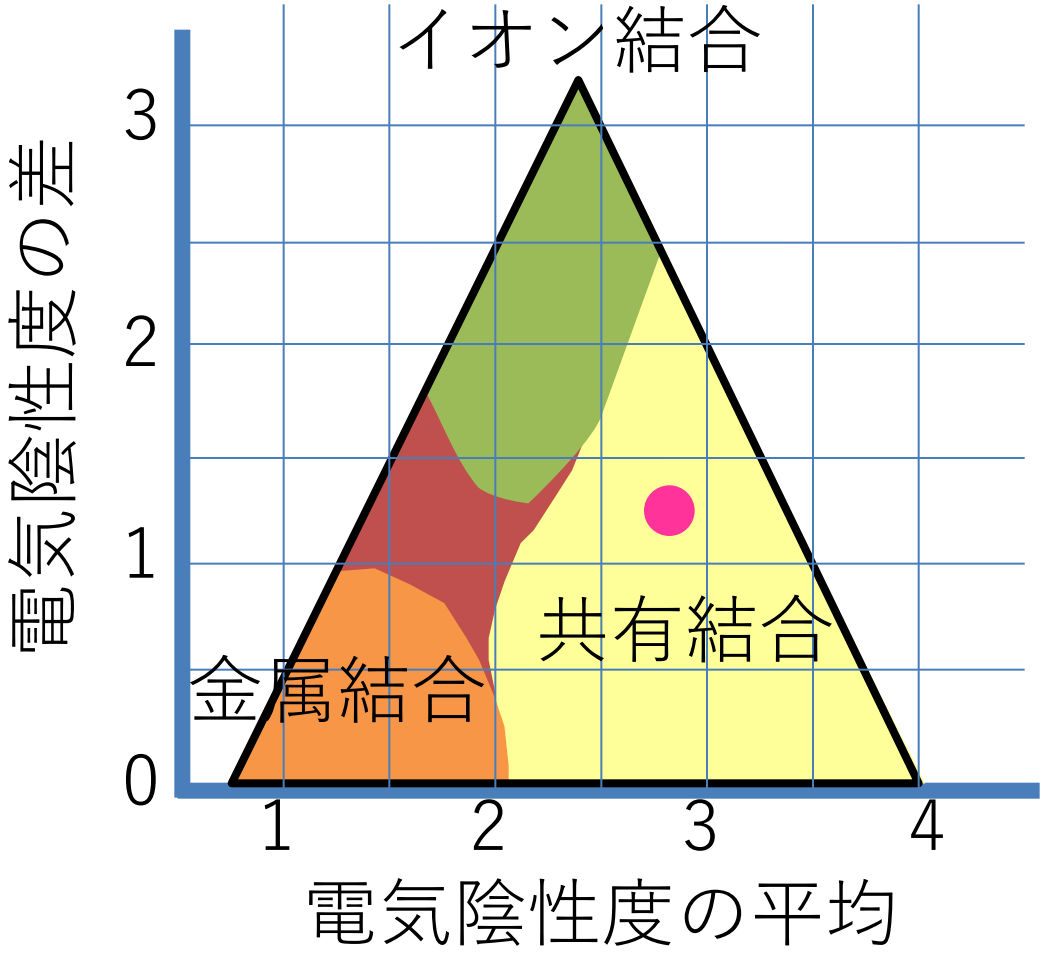
金属結合

どちらも電子を引きつけず，
電子は勝手に動き回る．

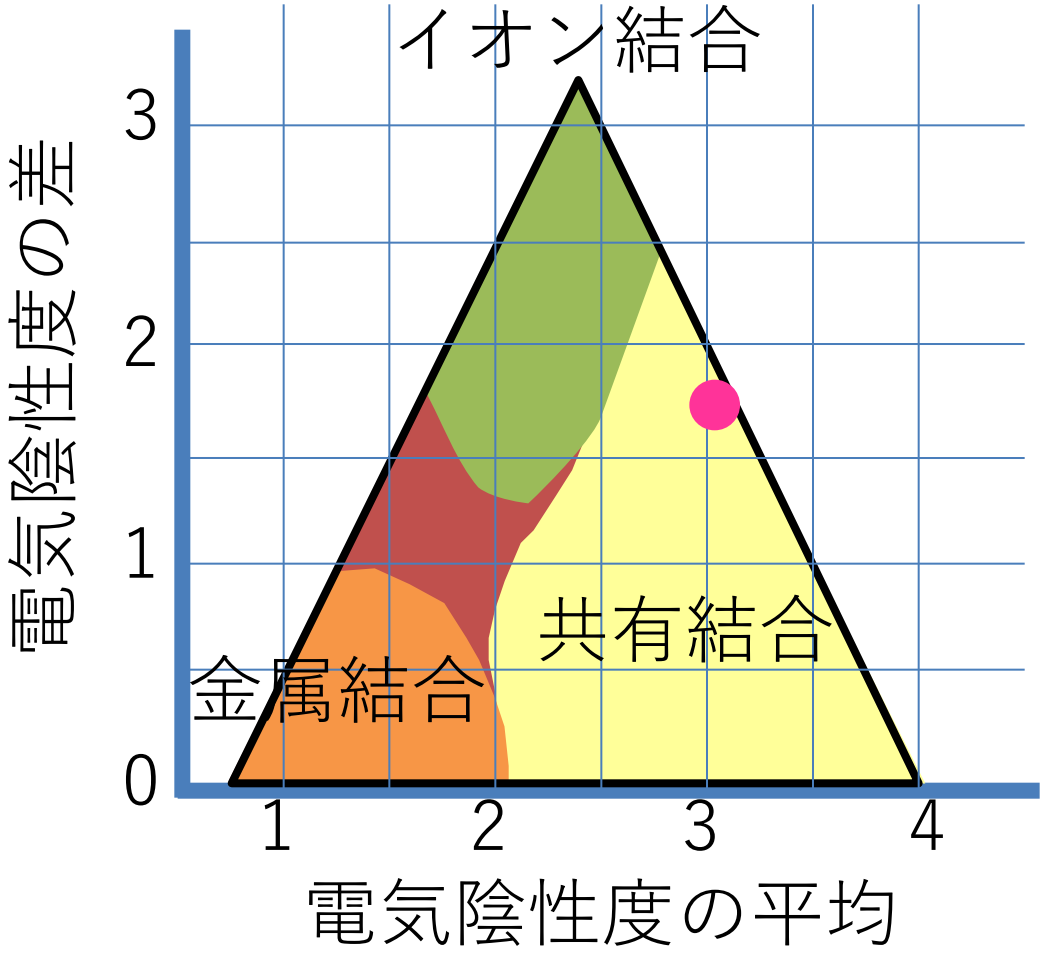
この分類をわかりやすく図にしたのが，ケテラーの三角形



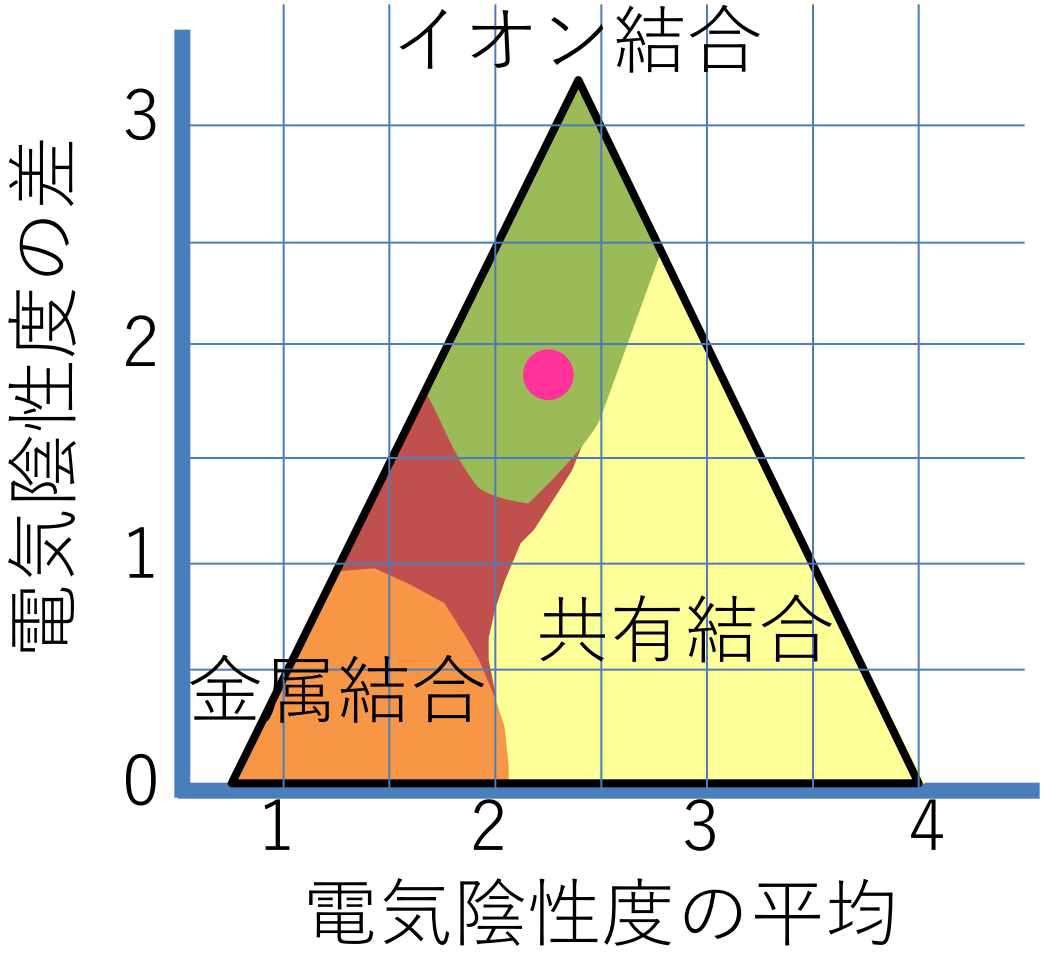
例1. H_2O（電気陰性度　H:2.20，O:3.44）



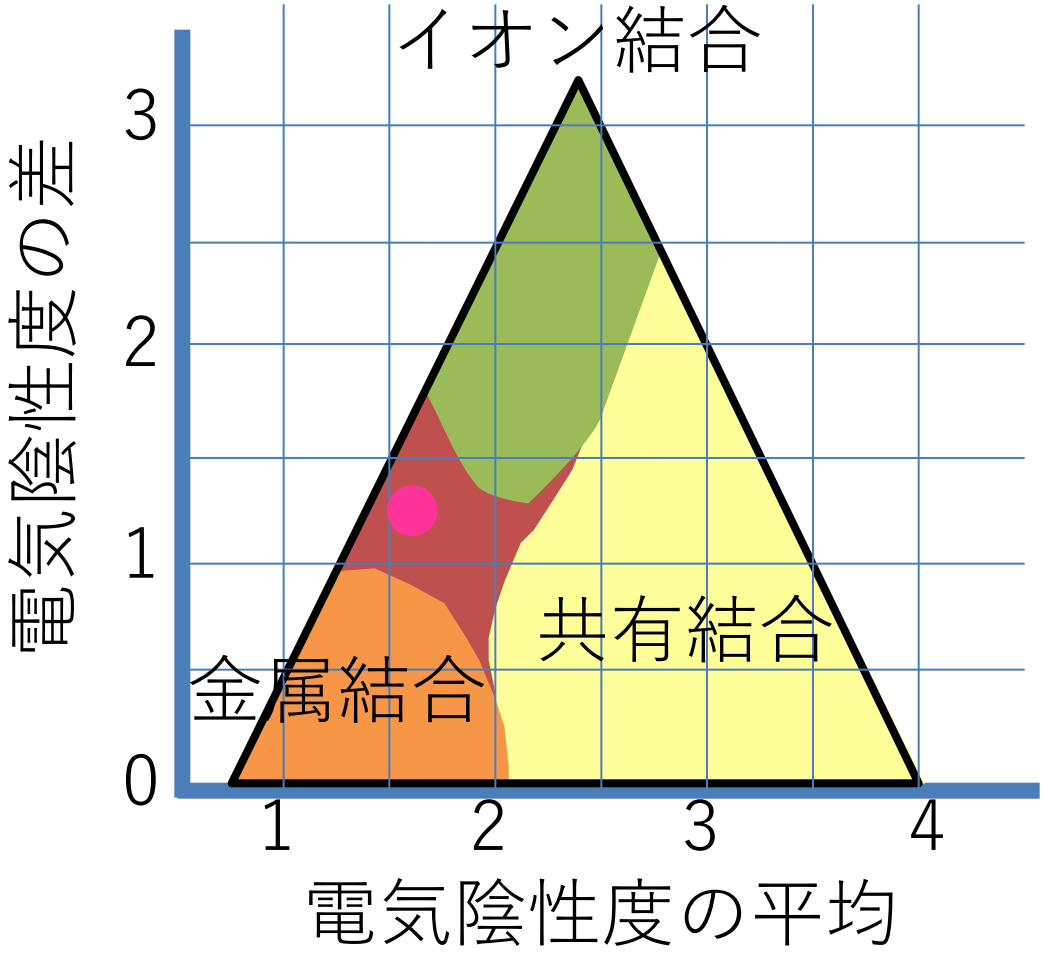
例2. HF（電気陰性度　H:2.20，F:3.96）



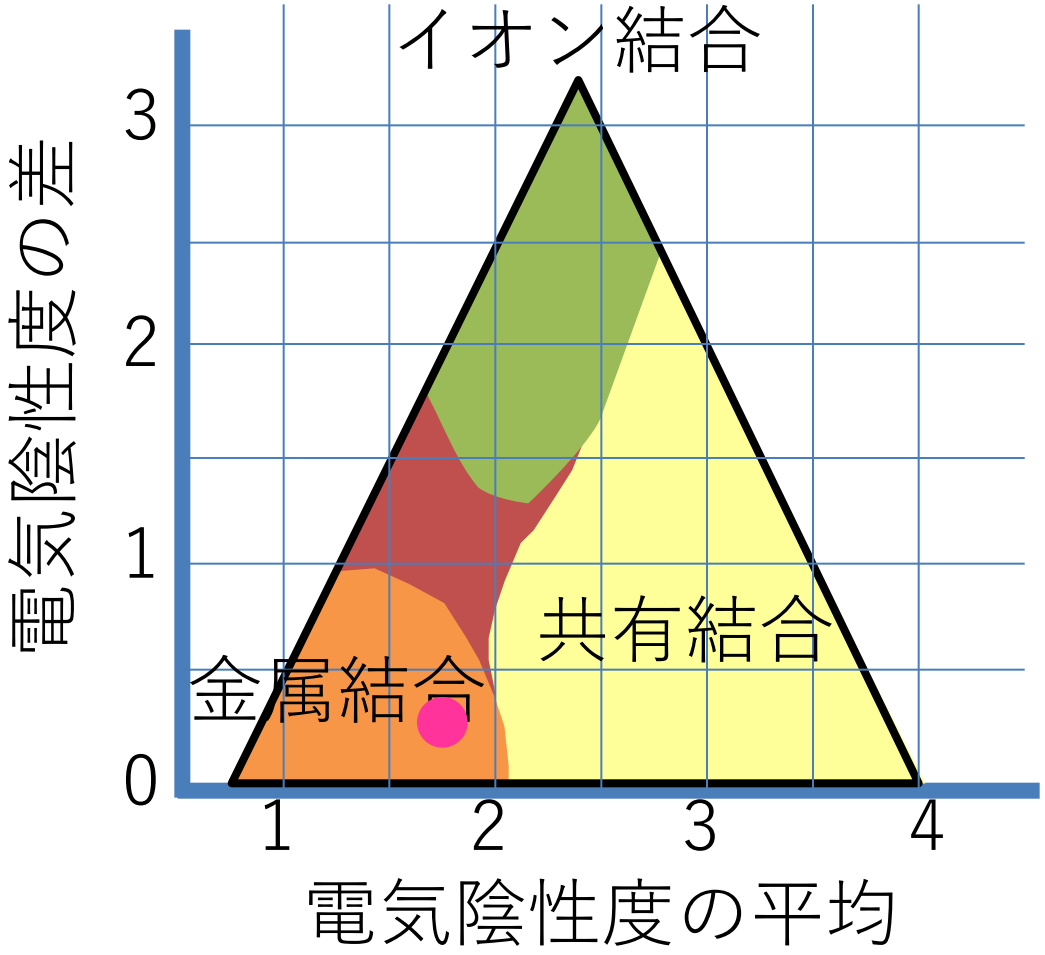
例3. $MgCl_2$（電気陰性度　Mg:1.31，Cl:3.16）



例4. NaH（電気陰性度　Na:0.93，H:2.20）



例5. Al-Si（電気陰性度　Al:1.61，Si:1.90）



このように，ケテラーの三角形を使うと，

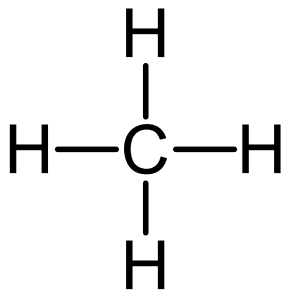
・原子同士の結合が何結合なのか
・イオン性は強いのか弱いのか？

などを，簡単に（ただし大雑把に）見積もる事が出来る.

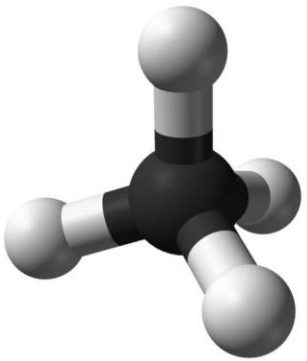
VSEPRモデル
Valence Shell Electron Pair Repulsion Model
(原子価殻電子対反発モデル)

※分子の形を予測できる．無機化学では結構重要.

これまでは，分子がどんな形をしているかに関しては一切考えてこなかった．例えばメタン(CH_4)はルイス構造では



と平面の四角のように書くが，実際の構造は



のように正四面体型である．

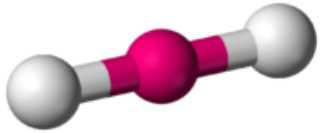
分子の構造を非常に簡単に予想する手法が，VSEPR理論である．
VSEPRは，3つのルールだけで形をかなりうまく予想する事が出来る．

1. 多重結合も単結合も，「1本の結合」として考える．
2. 結合や非共有電子対は反発しあい，互いに離れた位置になろうとする．
3. むき出しの負電荷である非共有電子対の方が，やや反発が強い．

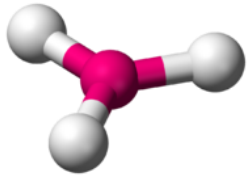
※電子対間の反発について．
　　電子対同士の反発は，角度が90度より十分遠ければかなり弱い．
　　逆に，90度やそれ以下での反発はかなり強い．
と考えてよいかと思います．

N個の物を互いにもっとも遠く配置するときの基本的な形状

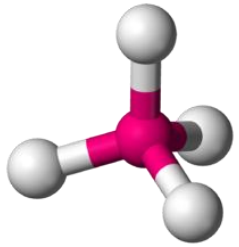
2つの時：直線状



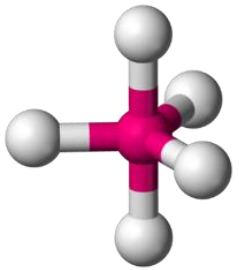
3つの時：平面三角形



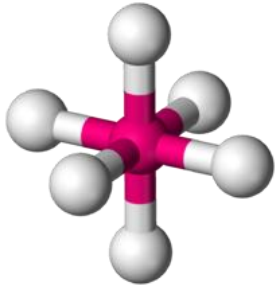
4つの時：四面体型



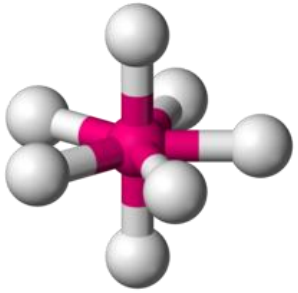
5つの時：三方両錐



6つの時：八面体型



7つの時：五方両錐

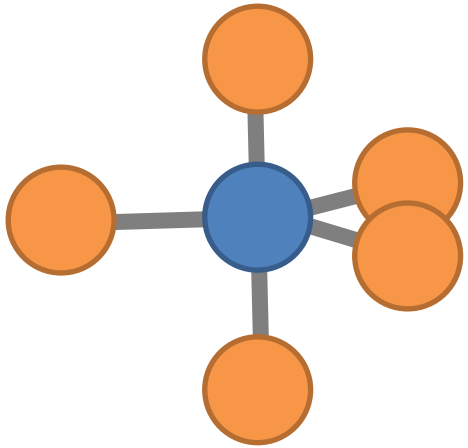


図はhttps://en.wikipedia.org/wiki/VSEPR_theory より

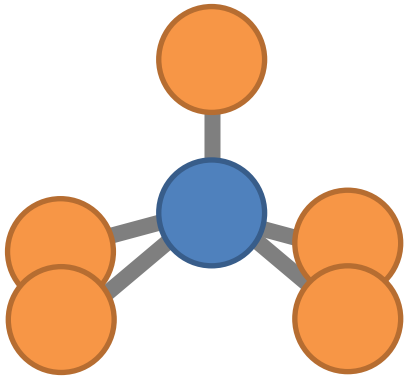
ちょっと細かい話.

電子対の数が多い（＝結合同士の角度が狭い）場合，いくつかの構造が似たようなエネルギーになるので，ここに示したものとはちょっと違う構造をとる場合も出てくる.

例えば5つの電子対が伸びると，多くの場合は三方両錐となるが，時には四方錐形となることもあるなどVSEPRでの予測とズレる場合も出てくる.（特に7つのものが伸びる場合はいろいろなパターンがある）

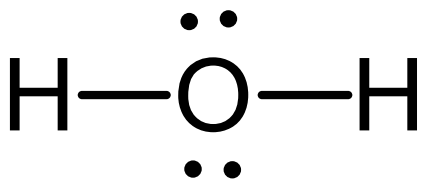


三方両錐



四方錐形

例1．水分子



中心の酸素原子周りを考える

結合：2本

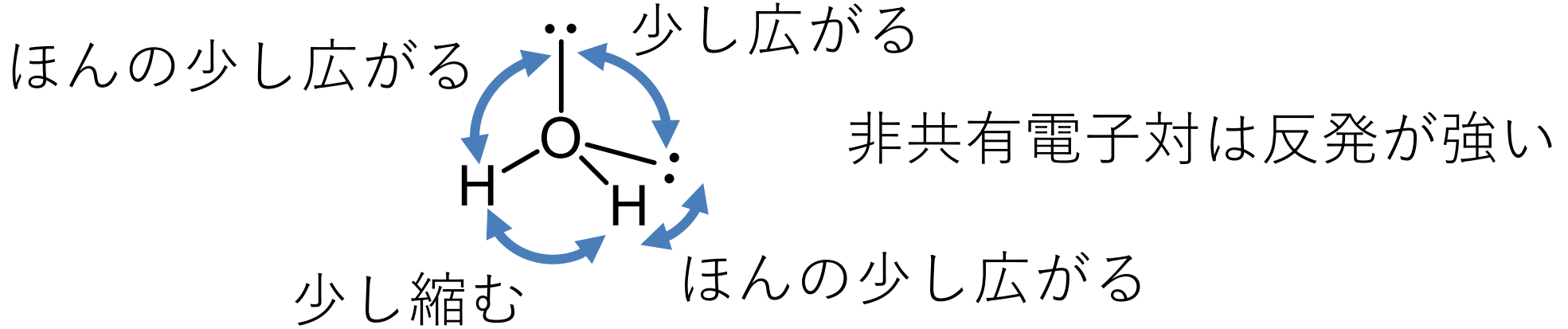
非共有電子対：2つ

中心原子からは，4つのものが伸びている．4つを互いに一番遠ざける

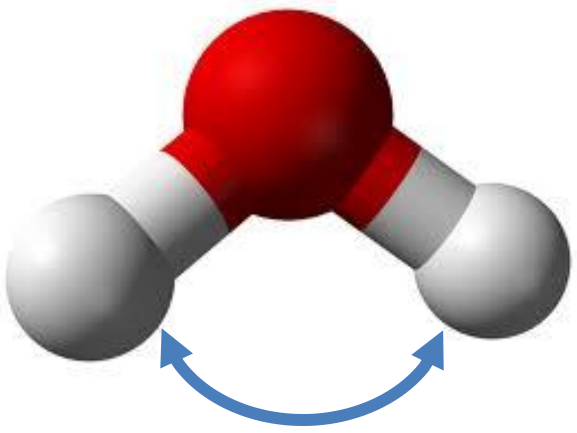
→　結合＆非共有電子対の向きは四面体型

※「分子の形」では非共有電子対は無視するので，「折れ線型の分子」となる（四面体とは言わない）

さらに細かく言うと……



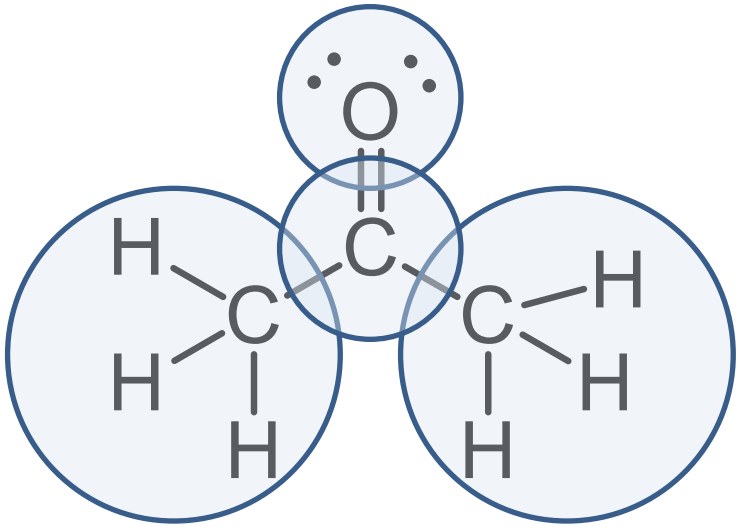
実際の水分子



104.5°

正四面体に近いが，H-O-H角が少し縮んでいる．
（もし正四面体なら，109.5°）

例2. アセトン

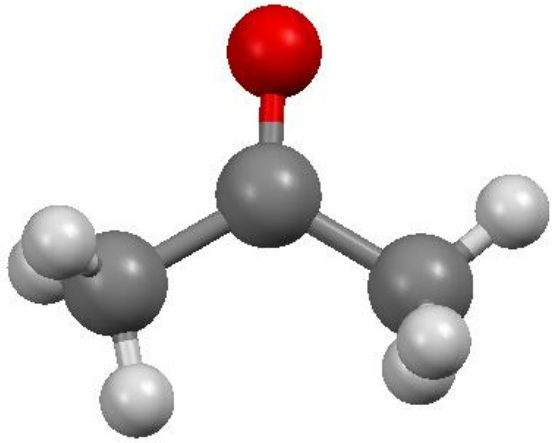


① $-CH_3$は，四面体（結合4本）

② 酸素は，Y字（3本）
※ただしそのうち結合は1本

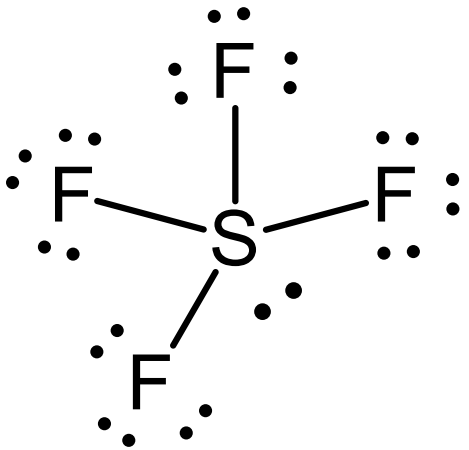
③ 中心の炭素も，Y字（3本）

実際の分子の形

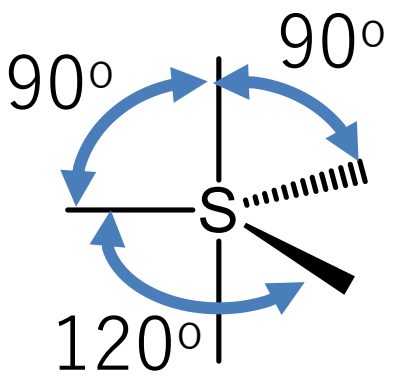


炭素3つと酸素は
同じ平面上に

例3. 四フッ化硫黄



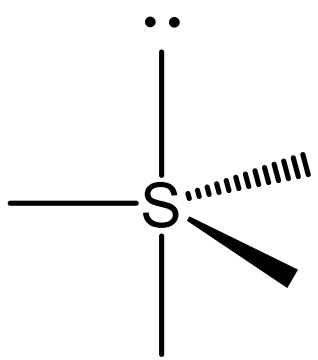
結合4本+非共有電子対1（計5つ）.
5つのものを最も遠ざけるには？
→　三方両錐



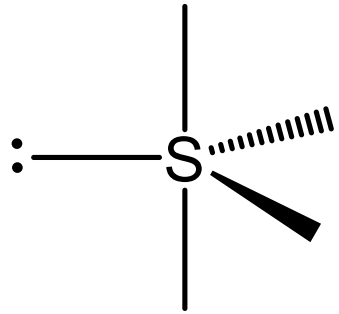
位置は2種類：
「上下」　と　「平面内の3方向」
非共有電子対はどちらに来るのか？
非共有電子対は反発が特に強いので,
反発が一番小さくなる場所に配置する.

「上下」と「平面」の間は90°
「平面」と「平面」の間は120°

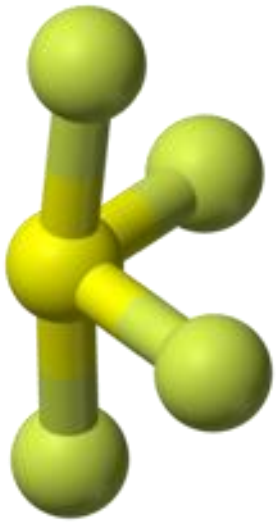
上下位置と平面内，位置による反発の差を考えてみる



上下位置：
90°で反発　×3

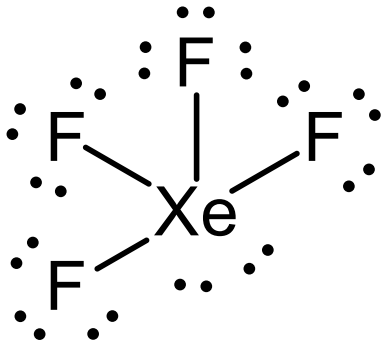


平面三角形位置：
90°で反発　×2
120°で反発 ×2

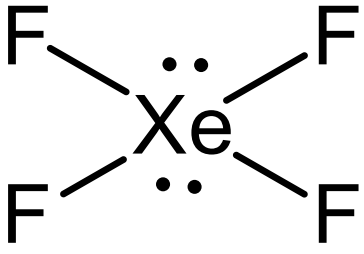


少し前に書いたように，電子対間の角度が90度など小さくなると
急激に反発が増えるので，平面三角形位置の方が反発少ない．
反発が一番強い非共有電子対を，一番反発の少ないところに配置．

例4．四フッ化キセノン



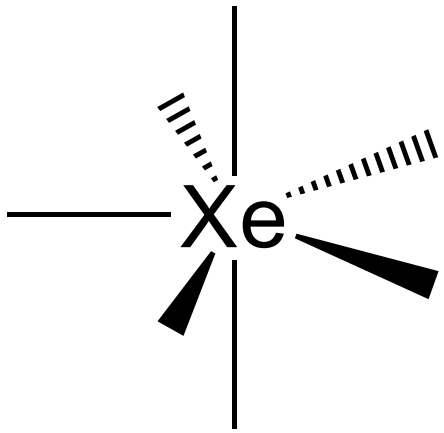
結合4本，非共有電子対2つ（計6つ）．
6つを遠くなるように配置＝正八面体.



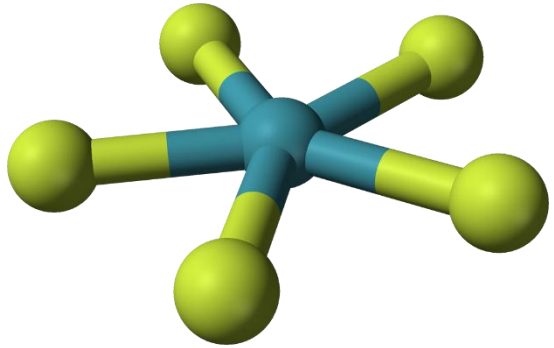
6本の間隔は全て同じ.
反発の強い非共有電子対同士ができるだけ
遠くなるが一番安定.

XeF_4は平面四角形

例5．ペンタフルオロキセノン酸イオン（XeF_5^-）



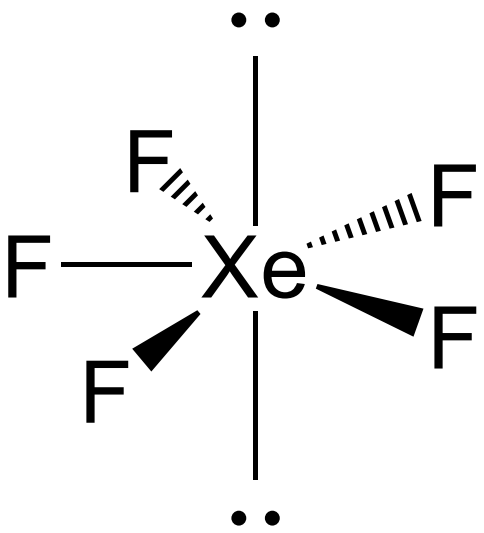
結合5本，非共有電子対2つ（計7つ）
7つを遠くなるように配置＝五方両錐



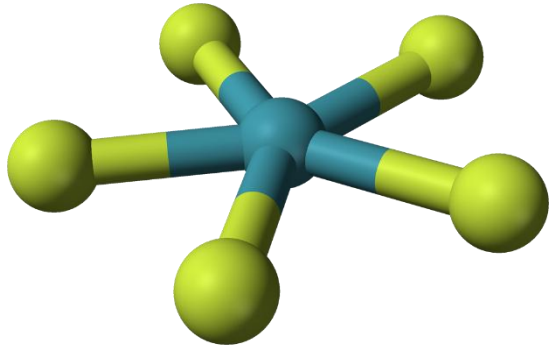
横に伸びている5方向同士の角度は小
→ この方向にあるものは反発強い
∴非共有電子対は上下に位置する．

XeF_5^-は平面5角形

例5．ペンタフルオロキセノン酸イオン（XeF_5^-）



結合5本，非共有電子対2つ（計7つ）
7つを遠くなるように配置＝五方両錐



横に伸びている5方向同士の角度は小
→ この方向にあるものは反発強い
∴非共有電子対は上下に位置する．

XeF_5^-は平面5角形

本日のポイント

結合長と結合の強さ

結合が強い方が結合が短い.
周期表の下の方ほど結合は弱い.
非共有電子対の反発があると結合は弱い.
分極した結合は強い.

ケテラーの三角形

結合している原子の電気陰性度を見て,
金属結合・共有結合・イオン結合を区別.

VSEPR：分子全体の形を単純な規則で予想

結合の電子対同士は反発する.
非共有電子対はもっと強く反発.