

基礎無機化学 第10回

分子構造と結合(II)

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。

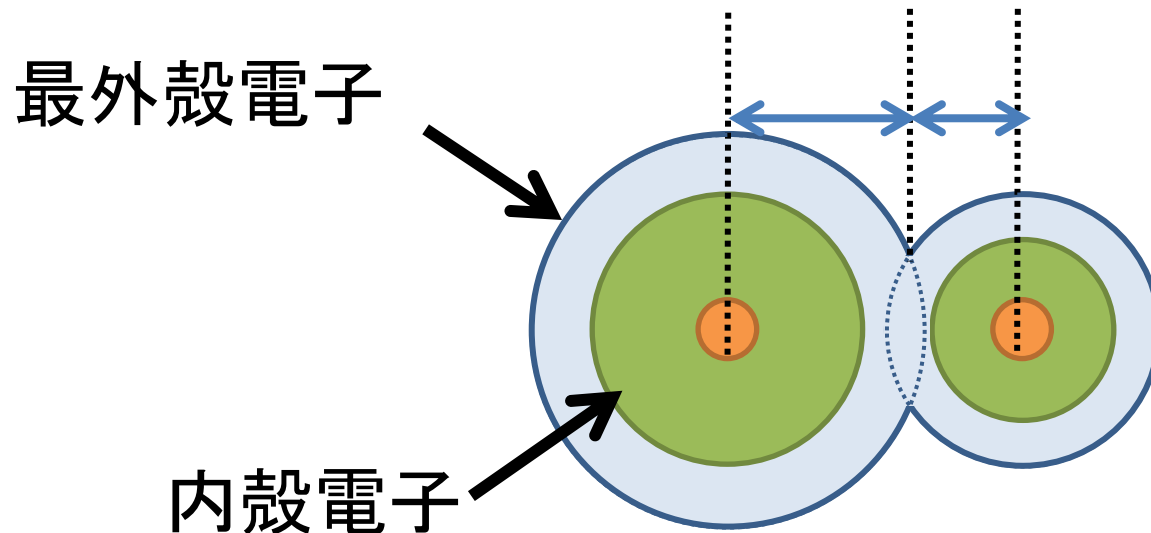
非共有電子対はもっと強く反発。

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」というものではない。

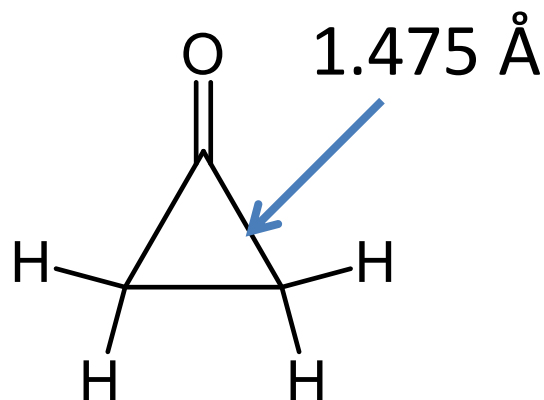
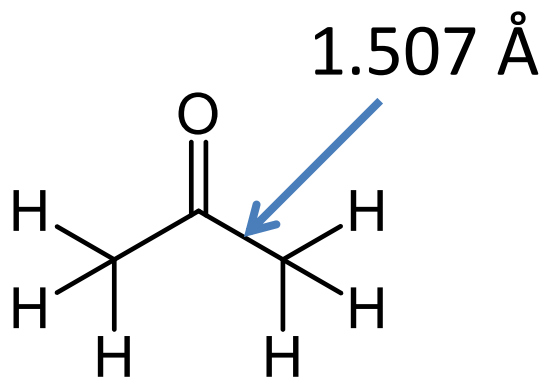
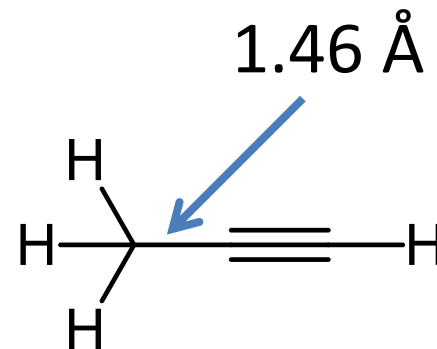
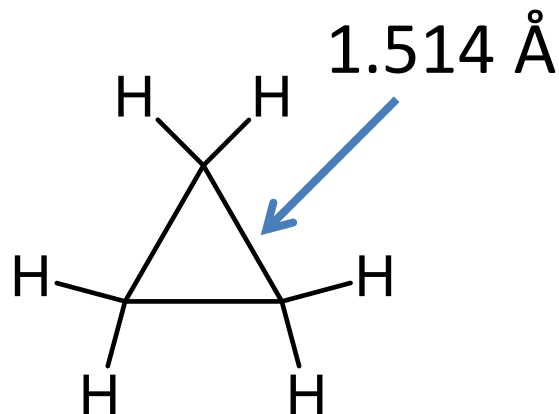
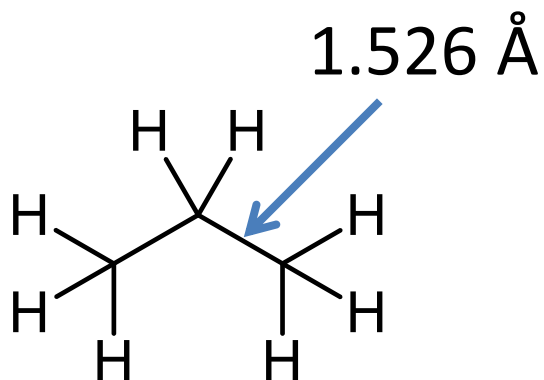
結合している原子にくっついている置換基の違いで原子上の電子密度が変わったり(電子を引き抜こうとしたり, 押しついたりする), 嵩高い置換基の存在で立体障害が生じたり(ぶつかる構造を避けようと伸びたりする)すると結合長は微妙に変化する。

そのため, 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に, 目安として使われる(実際の長さがわかっているなら, それを使う方が正確)。

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

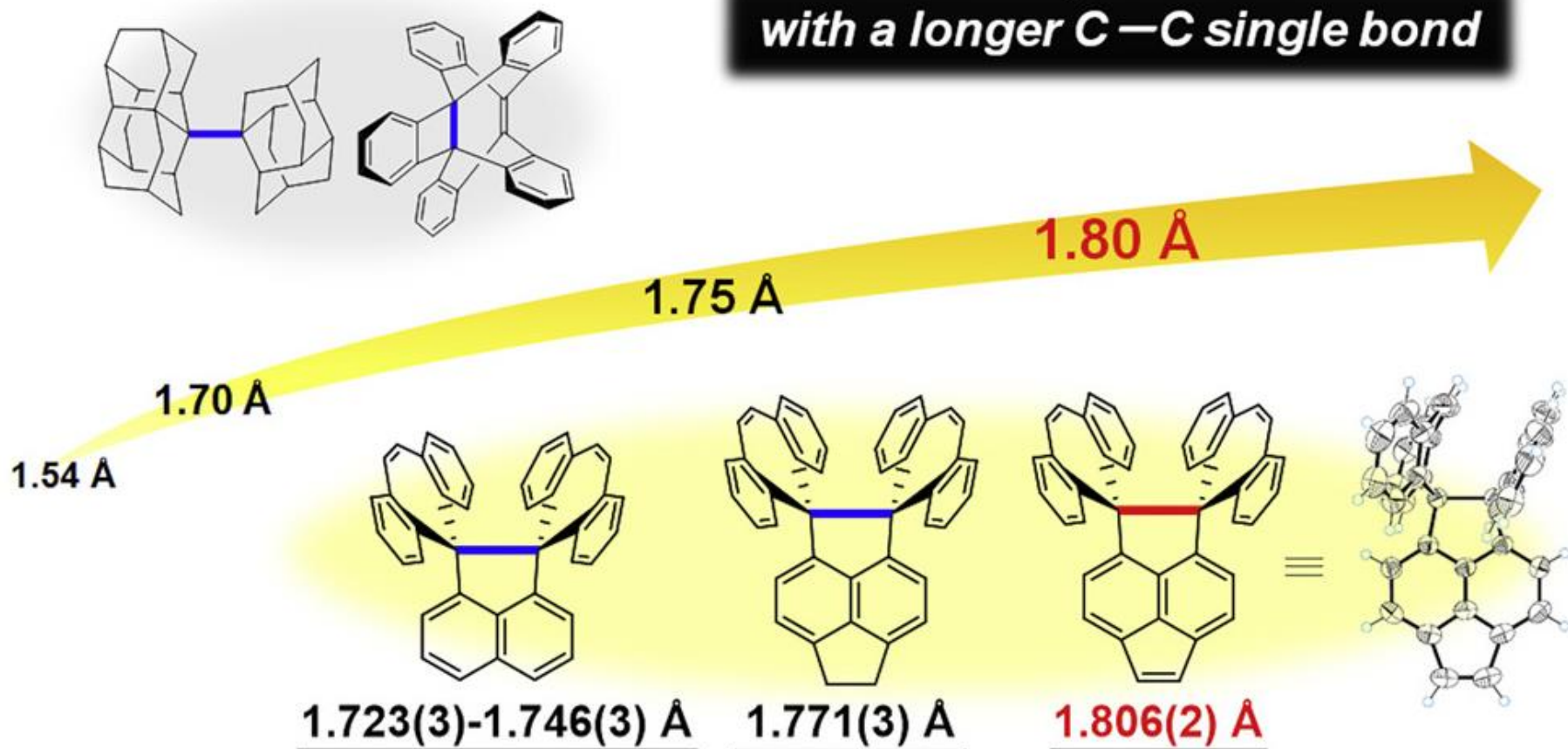


P. R. Schreiner et al.,
Nature, **477**, 308 (2011)

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

"Neutral Hydrocarbons"
with a longer C—C single bond



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,
左下の方でだんだん長くなる.

結合の強さと結合長

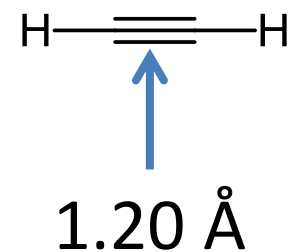
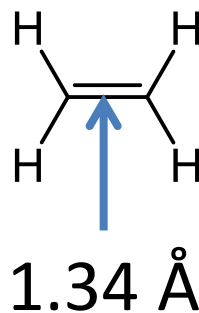
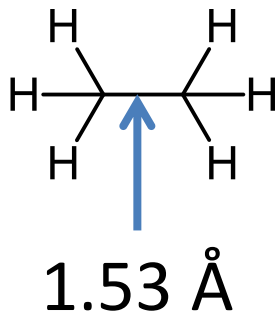
同じ原子の組み合わせなら，結合が強い方が結合は短い

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。

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



結合の強さ

結合の強さ＝結合を引きはがすのに必要なエネルギー
(結合解離エンタルピー)

結合解離エンタルピーが大きい ⇔ 結合が強い

逆にバラバラの原子の状態から結合を作ると、これに相当するエネルギーが放出されエネルギーが下がる。
結合エネルギーが大 = 分子の時のエネルギーが小

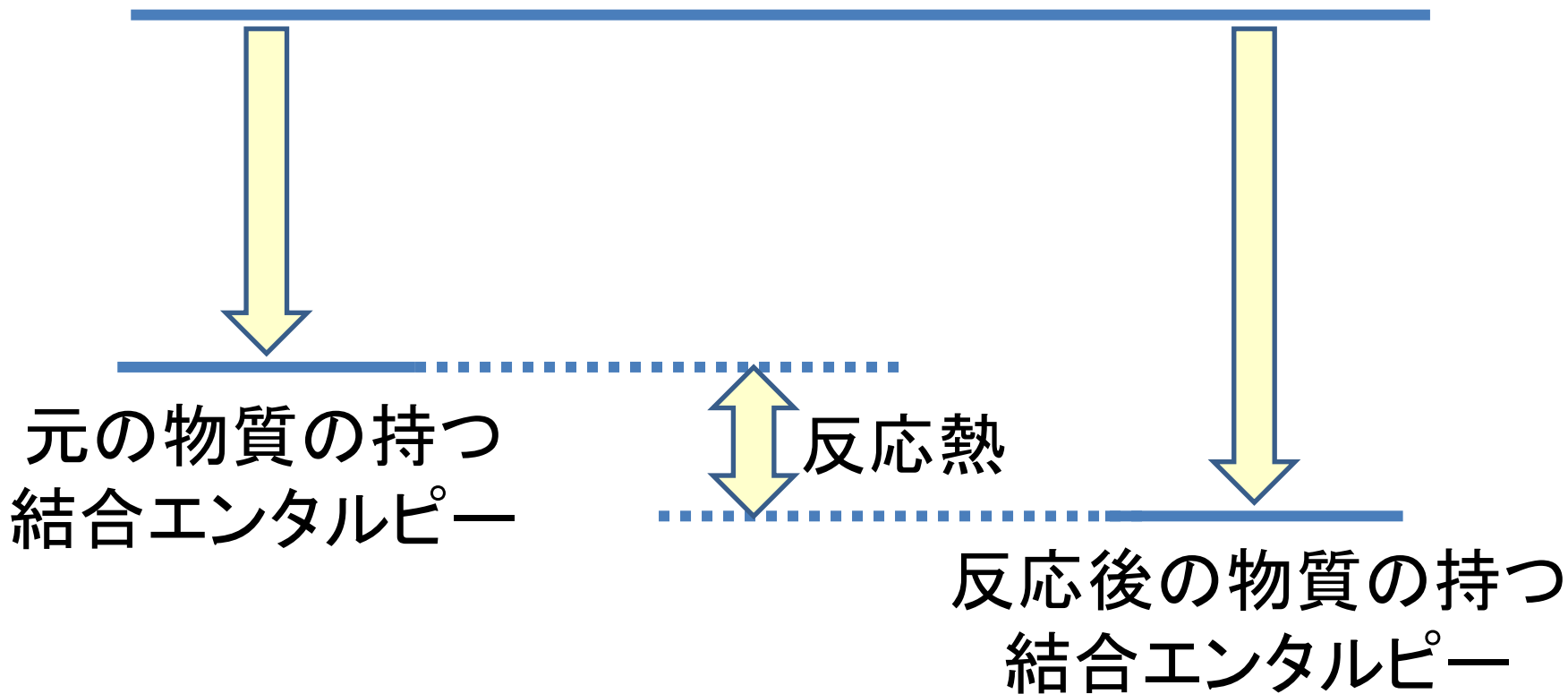
結合解離エンタルピーの大きさは、結合する原子の組み合わせや、何重結合なのか、などである程度似た値になる。この平均値が平均結合エンタルピーである。

※教科書(第六版)p67の表を参照

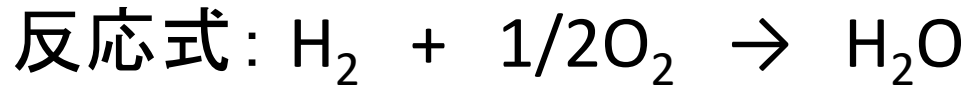
※ただし結合距離以上に、分子による差が大きい

これを使って、反応したときにどの程度エネルギーが放出されるのか（反応熱が出るのか）が推測できる。
※ただし、実際の反応熱は結合エネルギー以外のものも影響するため、大雑把な値と考えること。

原子がバラバラの状態



例1: 水素分子と酸素分子から, 水分子を作る.



水素分子 H_2 の結合(H-H): 436 kJ/mol(教科書より)

酸素分子 O_2 の結合(O=O): 497 kJ/mol(教科書より)

水分子の結合(O-H): 463 kJ/mol(教科書より)

H_2 1molと O_2 1/2 molを切るのに必要なエネルギー
 $436 \text{ kJ} + 1/2 \times 497 \text{ kJ} = 684.5 \text{ kJ}$

HとO原子から, H_2O 1molを作ると出るエネルギー
 $463 \text{ kJ} \times 2 = 926 \text{ kJ}$

H_2 と O_2 から H_2O が1 mol出来る時の反応熱の推定値
 $926 \text{ kJ} - 684.5 \text{ kJ} = +241.5 \text{ kJ}$ の発熱反応
(実測: 284 kJ)

なお、「○○ kJ/mol」は、その結合1 mol個を切断するのに必要なエネルギーが○○ kJ(○○ × 1000 J), という意味.

1 molは個数の単位で, $1 \text{ mol} = 6.022... \times 10^{23}$ 個.

1ダースが12個だったり, 1グロスが144個(12ダース)だったりするのと同じで, 1 molと言ったら単純に個数が $6.022... \times 10^{23}$ 個と言う意味.

※ $6.022... \times 10^{23} / \text{mol}$ はアボガドロ定数と呼ばれ,

「 ^{12}C 原子をアボガドロ定数個 (=1 mol) 集めると,
ちょうど12 gになるような個数」

として定義されている.

ということは, 例えばC-H結合の平均結合エンタルピーが
412 kJ/molである, という事は

「1本のC-H結合を切るのに必要なエネルギー」

は

「 $412 \text{ kJ/mol} \div (6.022... \times 10^{23} / \text{mol}) = 6.84 \times 10^{-19} \text{ J}$ 」

になる.

例2: N_2 と O_2 から, NO 分子を1 mol作る.



窒素分子 N_2 の結合 ($\text{N}\equiv\text{N}$): 946 kJ/mol (教科書より)

酸素分子 O_2 の結合 ($\text{O}=\text{O}$): 497 kJ/mol (教科書より)

一酸化窒素の結合 ($\text{N}=\text{O}$): 632 kJ/mol (外部データ)

N_2 1/2molと O_2 1/2 molを切るのに必要なエネルギー

$$\frac{1}{2} \times 946 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \times 497 \text{ kJ} = 721.5 \text{ kJ}$$

N と O 原子から, NO 1molを作ると出るエネルギー

$$632 \text{ kJ}$$

反応熱の推定値 (ちなみに実測は-90.37 kJ)

$$632 \text{ kJ} - 721.5 \text{ kJ} = -89.5 \text{ kJ} \quad \text{の「吸熱反応」}$$

(外部からエネルギーを与えないと進まない)

では、結合の強さは何で変わるのだろうか？

1. 結合の次数

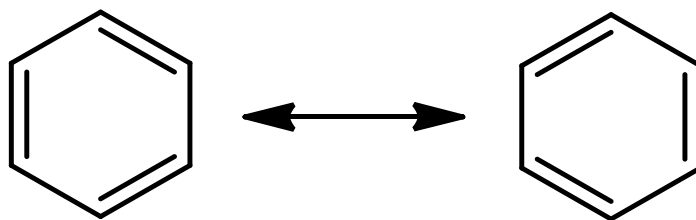
結合の次数(単結合, 二重結合, 三重結合.....)

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, 二重結合は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.



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)

※理由に関しては、2年生後期の「無機化学II(選択)」
で扱うので、興味のある人はどうぞ。

このため、窒素原子は三重結合を持ち安定な N_2 分子
($N\equiv N$)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 分子は切れやすく、あまり安定では
無い。

これらリンや砒素は、3本の単結合を作ってシート状に
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) \leftrightarrow (電子) \leftrightarrow (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く引力が弱い. 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)

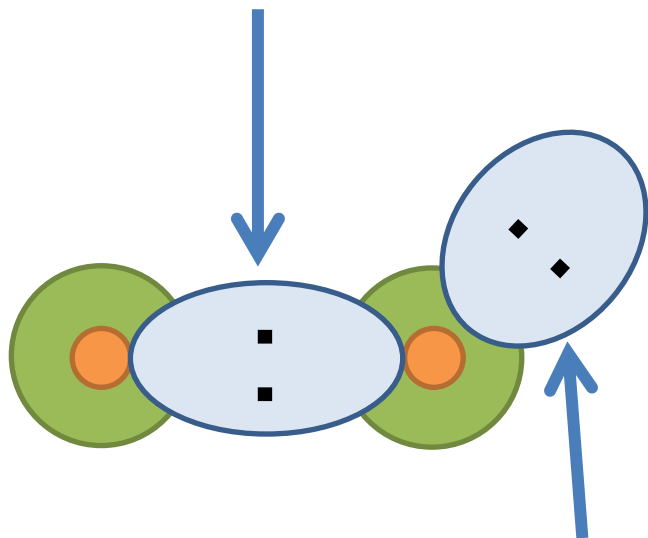
C-C:348 > Si-Si:180 > Ge-Ge:167 > Sn-Sn:155

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

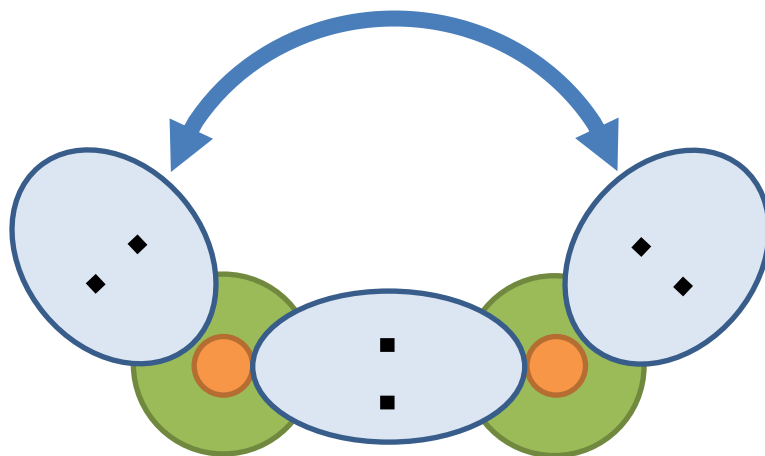
結合の電子対: 2つの核(正電荷)に挟まれている.
核の電荷と合わさる事で, 外部への影響は小さい.



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。
→ 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

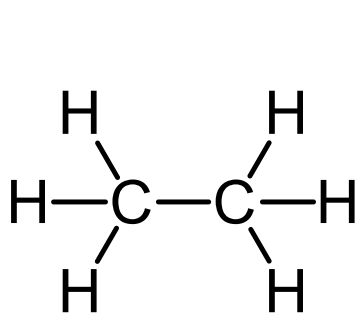
第15族(窒素等): 価電子5. 結合3本+非共有電子対1

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

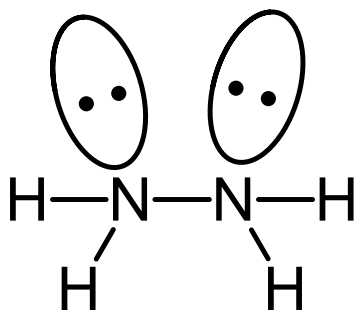
このため, N, O, Fの間の結合はかなり弱い.

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



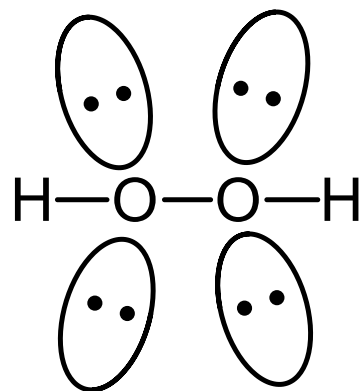
エタン

350 kJ/mol



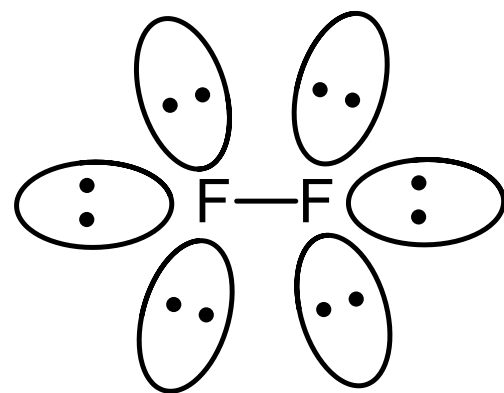
ヒドラジン

159 kJ/mol



過酸化水素

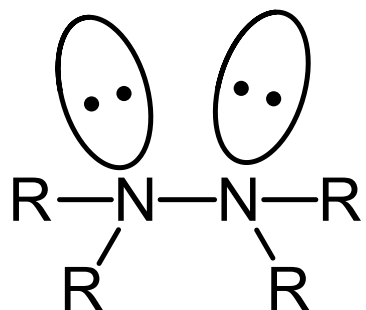
139 kJ/mol



フッ素

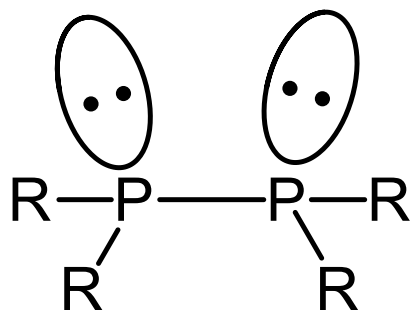
158 kJ/mol

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



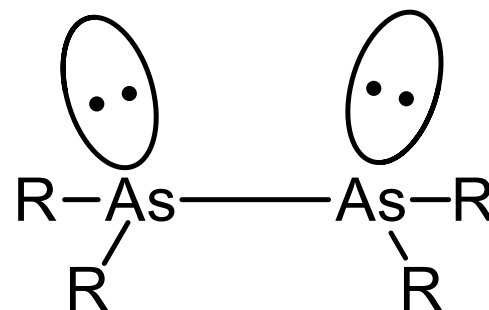
N-N

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。

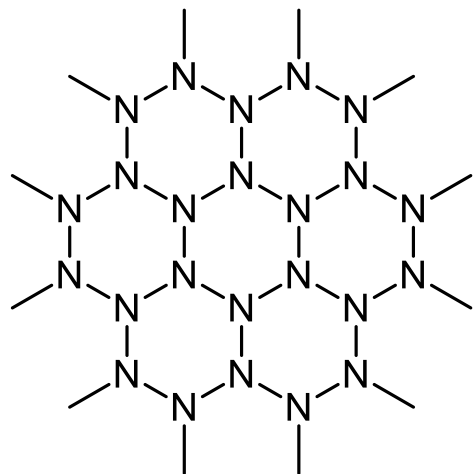
$R-N=N-R$ (C=Cよりはかなり弱い),

$N\equiv N$, $O=O$ (これらはかなり強い)

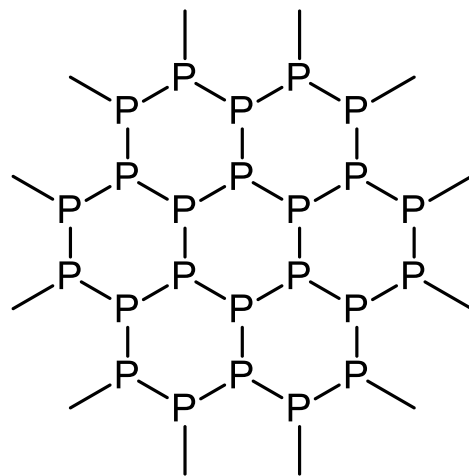
このため、

...-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、片方の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、片方の原子にやや寄っている
例： $\text{O}^{\delta-}\text{-H}^{\delta+}$ ， $\text{H}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$ ， $\text{H}^{\delta+}\text{-Cl}^{\delta-}$ ， $\text{C}^{\delta+}\text{-F}^{\delta-}$ など

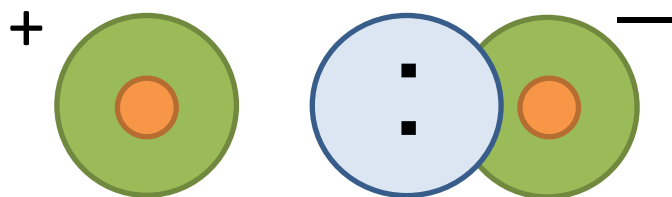
電気陰性度の差がほぼ無い → 分極のない共有結合

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

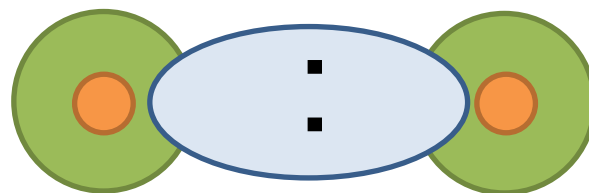
電子は原子から飛び出し、勝手に動き回る

電気陰性度の差が大きい



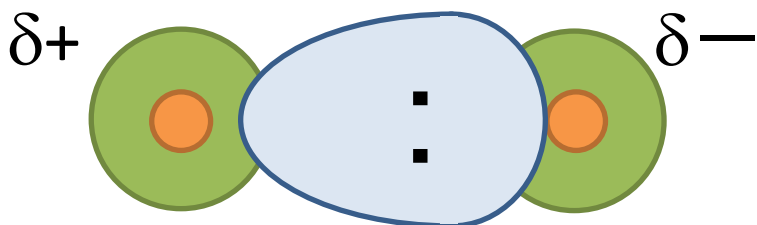
イオン結合

電気陰性度は同じぐらい



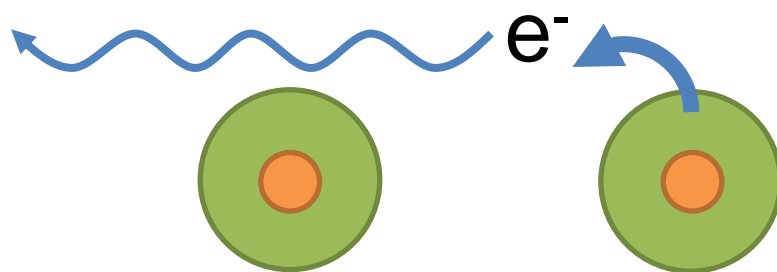
共有結合

電気陰性度にやや差がある



(分極した) 共有結合

電気陰性度はどちらも小さい

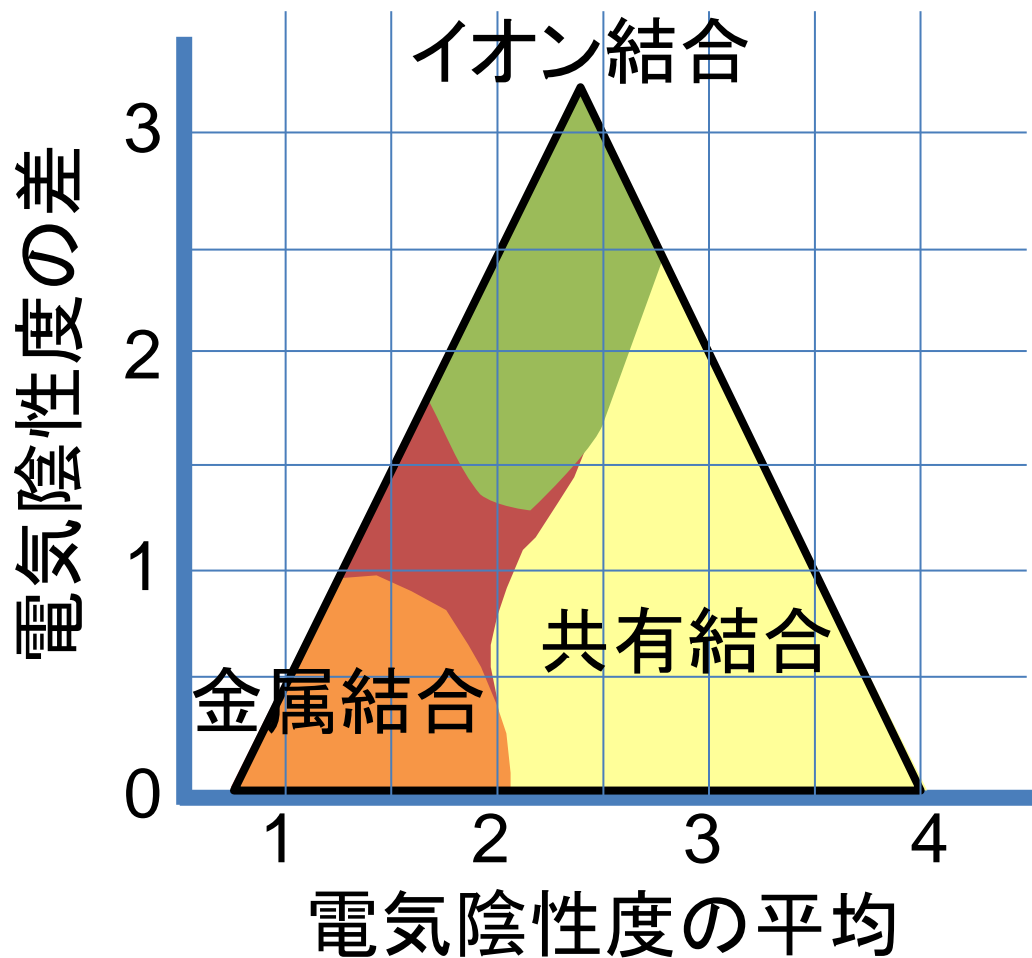


金属結合

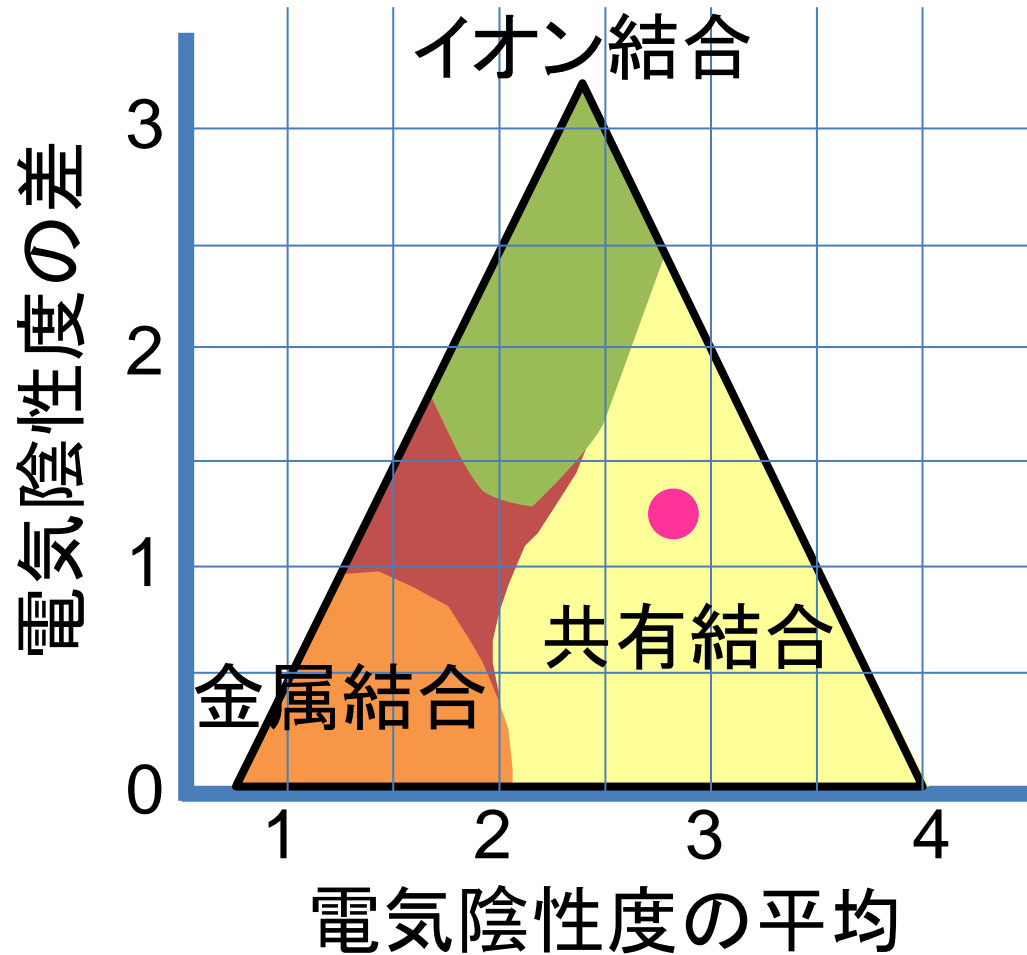
共有結合+イオン結合に近く、
結合はかなり強い。

どちらも電子を引きつけず、
電子は勝手に動き回る。

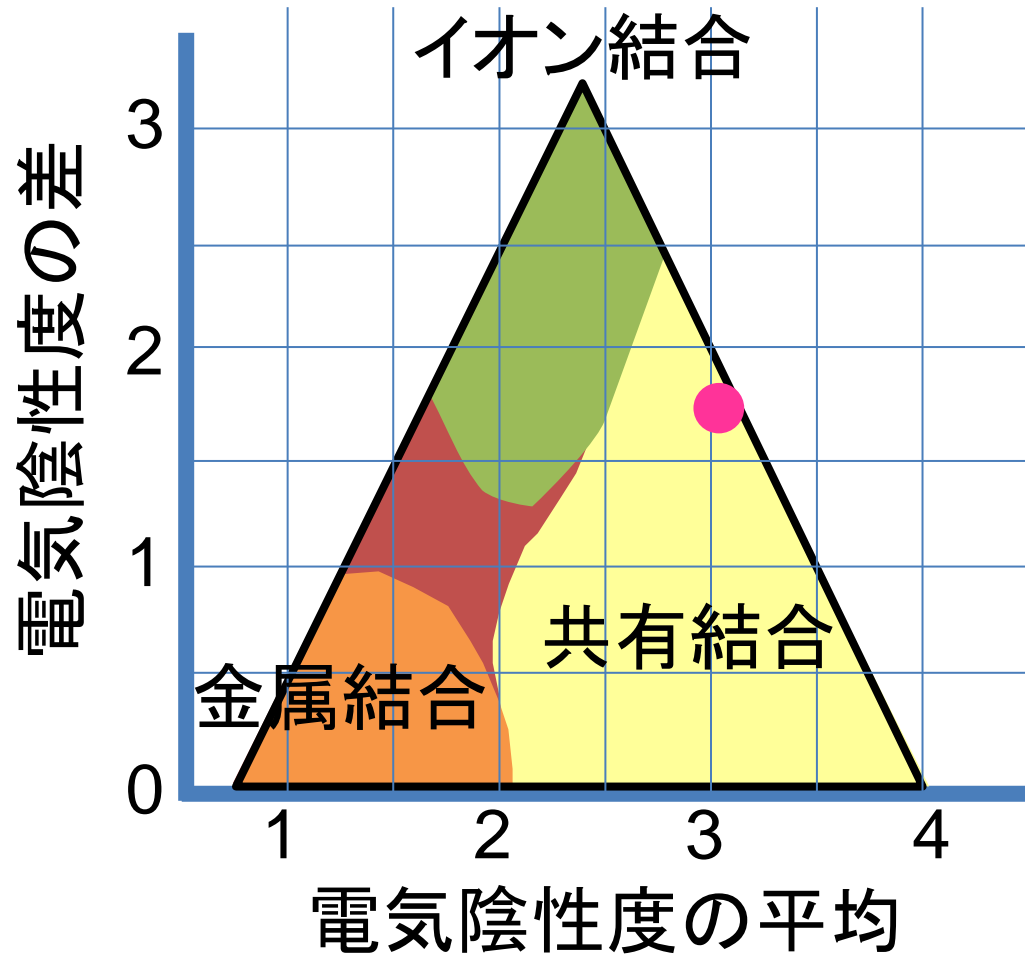
この分類をわかりやすく図にしたのが、ケテラーの三角形



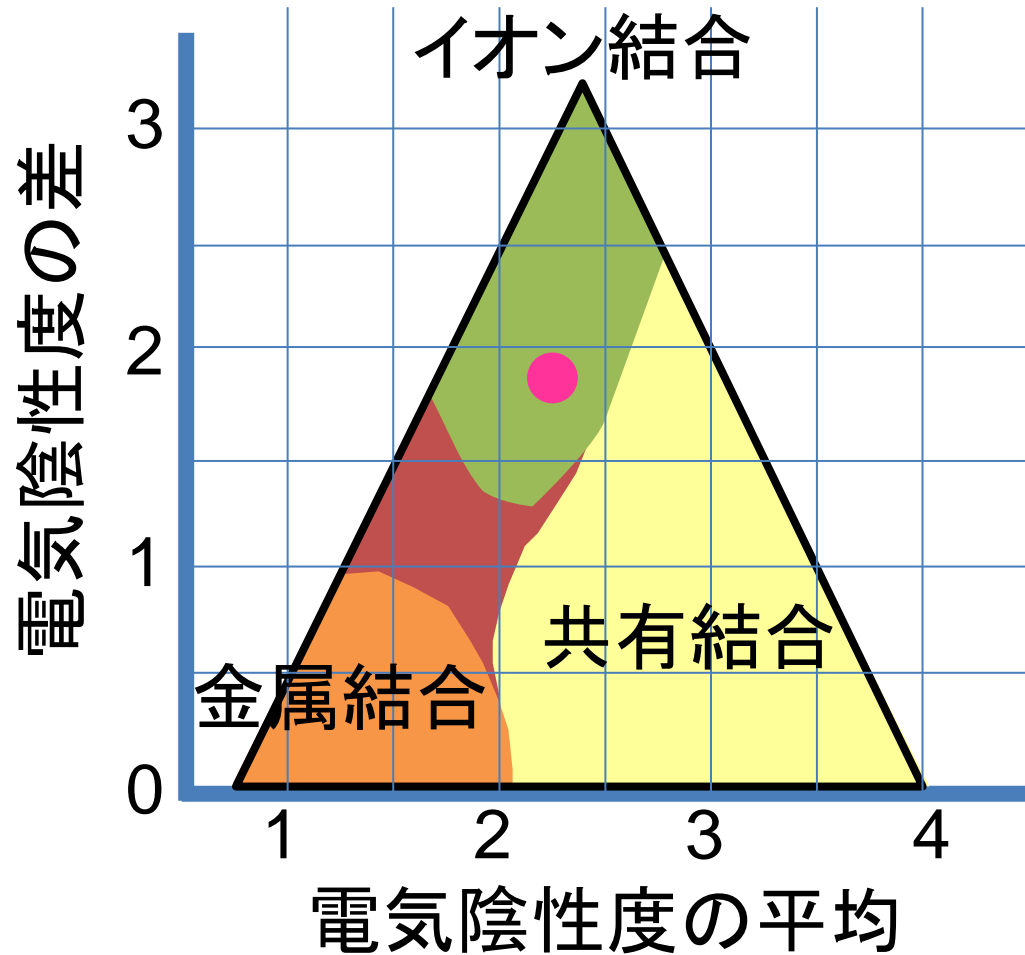
例1. H₂O(電気陰性度 H:2.20, O:3.44)



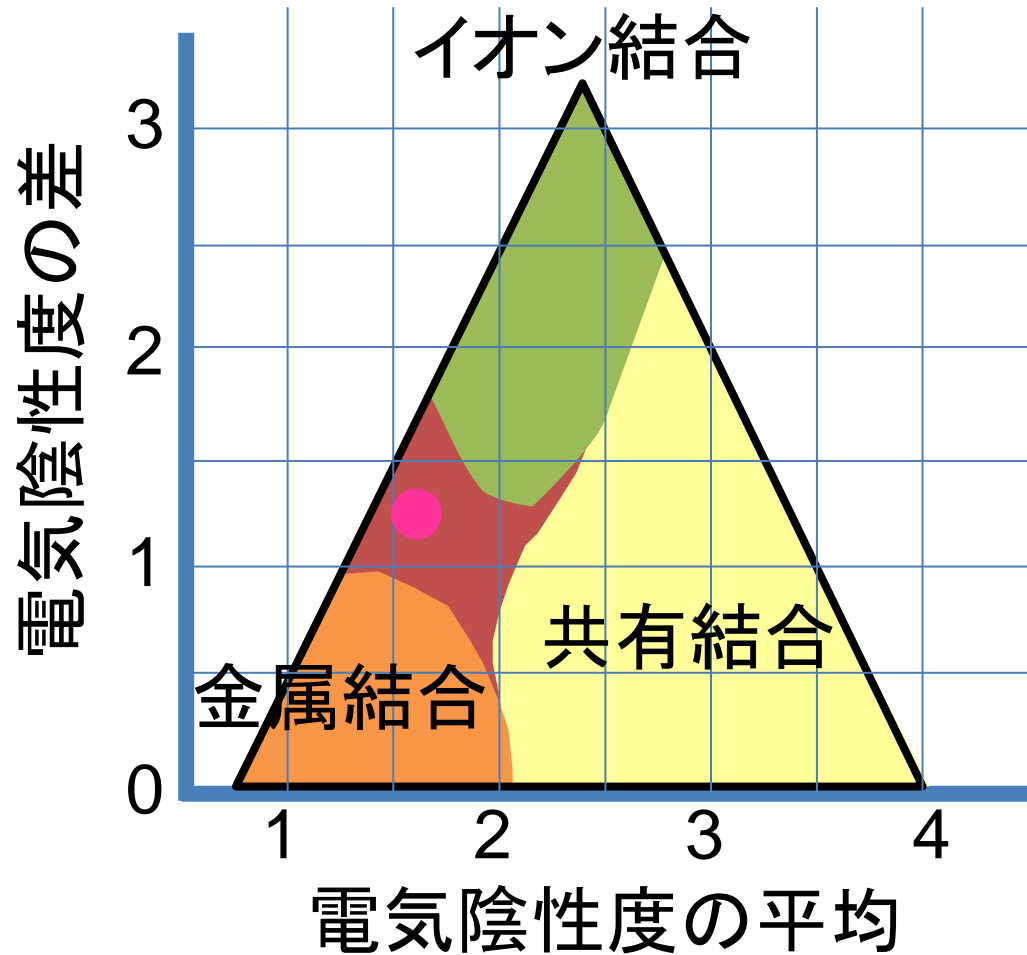
例2. HF(電気陰性度 H:2.20, F:3.96)



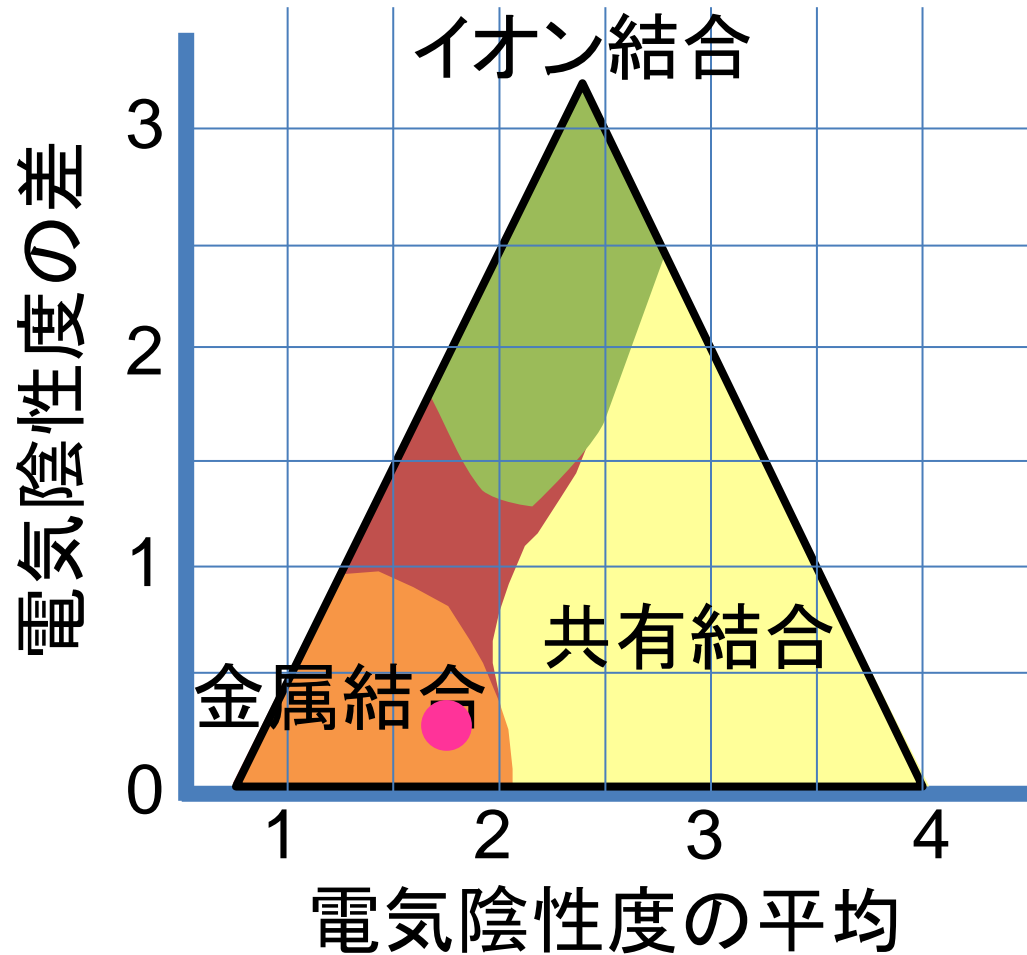
例3. MgCl_2 (電気陰性度 Mg:1.31, Cl:3.16)



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.

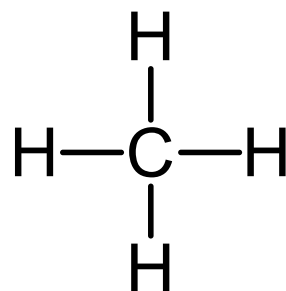
VSEPRモデル

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

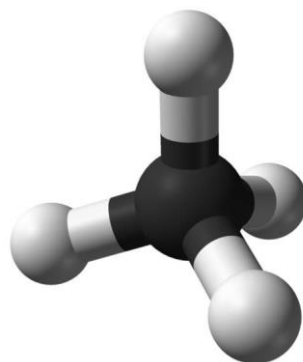
※分子の形を予測できる。結構重要。

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(CH₄)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



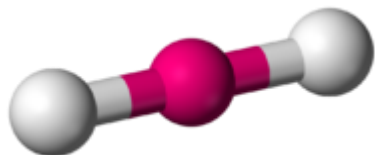
のように正四面体型である。

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つのルールだけで分子の形をかなりうまく予想する事が出来る。

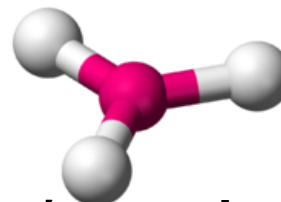
1. 多重結合は、「ひとかたまりの1つの結合」として考える。
2. 結合や非共有電子対は反発しあい、互いに出来るだけ離れた位置になろうとする。
3. 非共有電子対の方が、やや反発が強い。
4. 電子対同士の反発は、角度が90度より十分大きければほぼ無視できる。逆に、90度になってくると反発は急激に強くなっていく。

N個の物を互いに遠く配置するときの基本的な形状

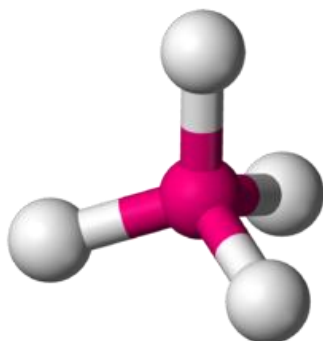
2つの時：直線状



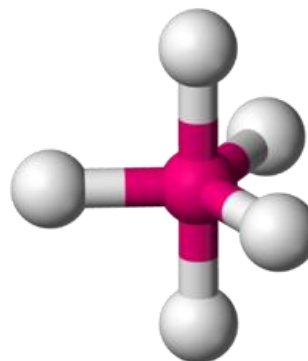
3つの時：平面三角形



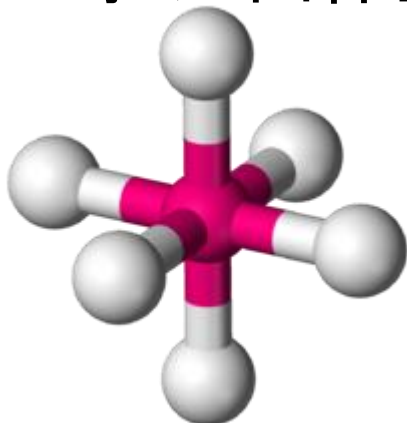
4つの時：四面体型



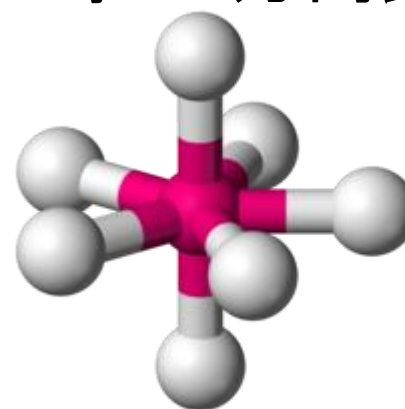
5つの時：三方両錐



6つの時：八面体型

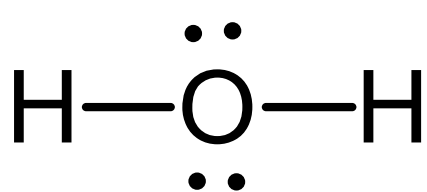


7つの時：五方両錐



※7の場合は別の構造もある

例1. 水分子



中心の酸素原子周りを考える

結合: 2本

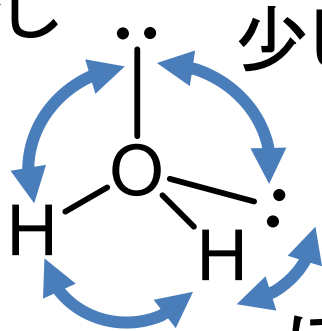
非共有電子対: 2つ

中心原子から飛び出した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)

ほんの少し
広がる



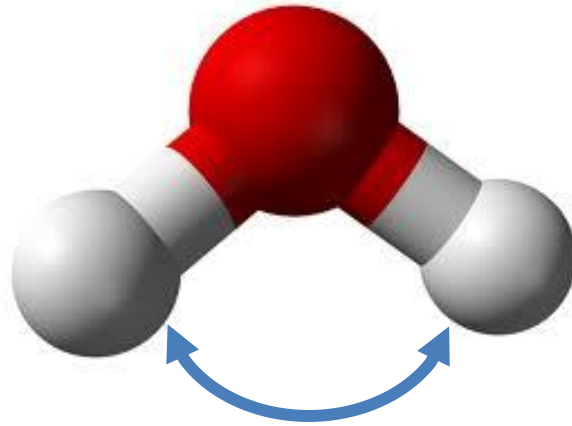
少し広がる

非共有電子対は反発が強い

少し縮む

ほんの少し
広がる

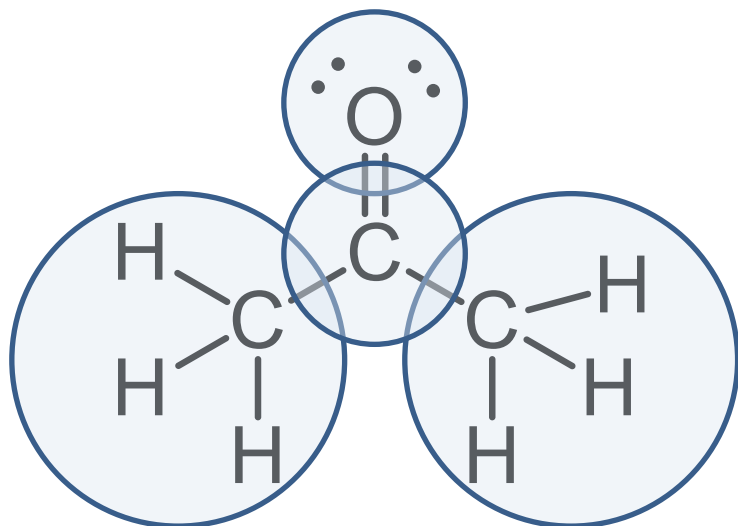
実際の水分子



104.5°

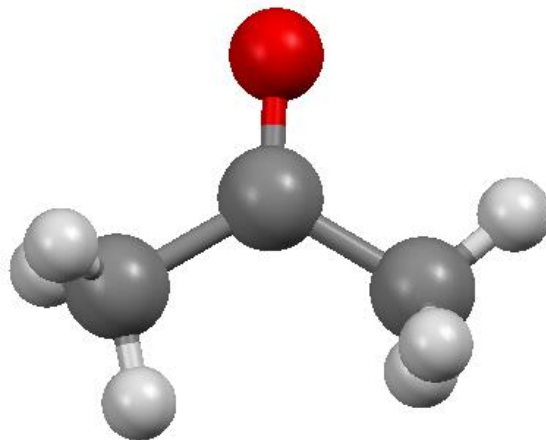
(もし正四面体なら, 109.5°)

例2. アセトン



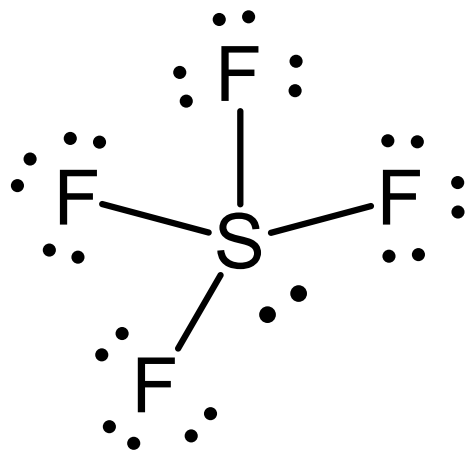
- ① -CH₃は, 四面体(結合4本)
- ② 酸素は, Y字(3本)
ただしそのうち結合は1本
- ③ 中心の炭素も, Y字(3本)

実際の分子の形

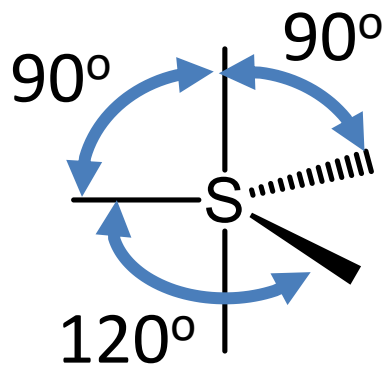


炭素3つと酸素は
同じ平面上に

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



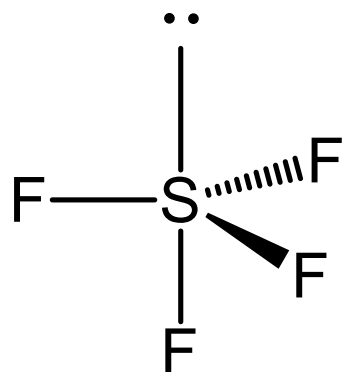
位置は2種類:

「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？
→ 反発が一番小さいように

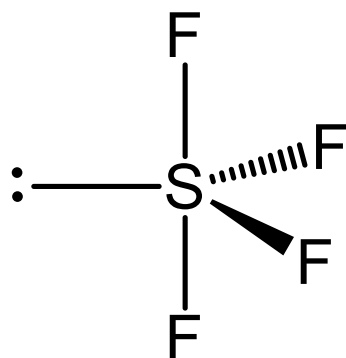
「上下」と「平面」の間は 90°

「平面」と「平面」の間は 120°

位置による反発の差を考えてみる

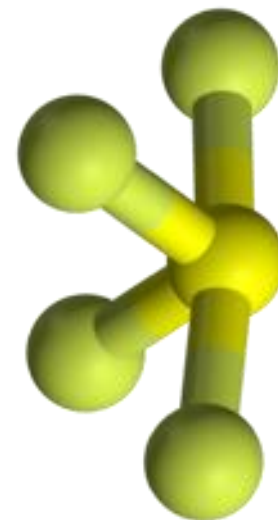


90°で反発 × 3



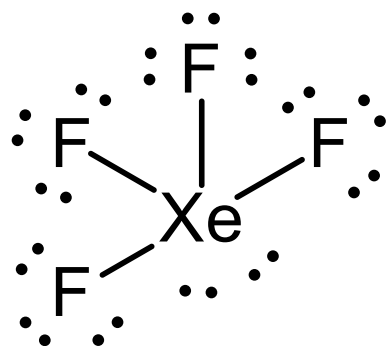
90°で反発 × 2

120°で反発 × 2

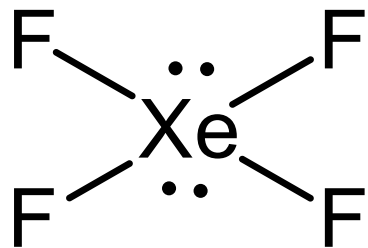


角度が90度以下になると急激に反発が増えるので、下の構造の方がエネルギーが低い。

例4. 四フッ化キセノン



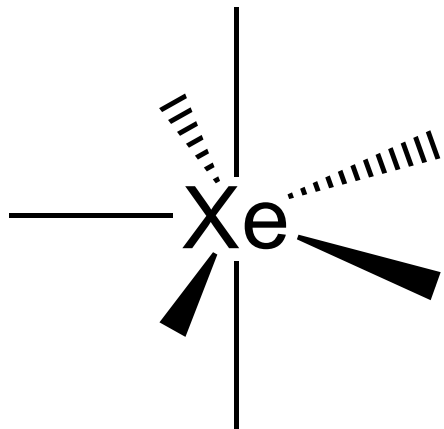
結合4本, 非共有電子対2つ(計6つ)
6つを遠くなるように配置 = 正八面体



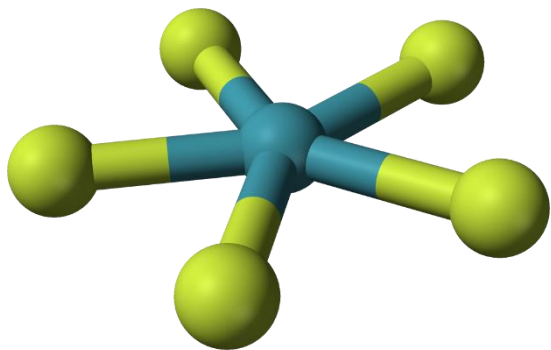
6本の間隔は全て同じ.
非共有電子対同士が一番遠いのが,
一番安定.

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
∴ 特に反発が強い非共有電子対を,
一番反発が少ない上下に位置する.

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。