

基礎無機化学 第12回

分子構造と結合 (IV)

原子価結合法 (II) : 昇位と混成

本日のポイント

昇位と混成

s軌道とp軌道を混ぜて、新しい軌道を作る

sp^3 混成: 正四面体型

sp^2 混成: 三角形 (p軌道が1つ残る)

sp 混成: 直線形 (p軌道が2つ残る)

多重結合との関係

炭素などでは以下が基本 (たまに違う)

二重結合 $\rightarrow sp^2$ 混成

三重結合 $\rightarrow sp$ 混成

逆に、分子の形から混成を予想することも出来る

ルイス構造 \rightarrow VSEPRで構造予想 \rightarrow 軌道を予想

原子価結合法の限界

前回に説明した、原子価結合法の限界

ハイラーとロンドンが開発した「原子価結合法」は、水素分子の結合を見事に説明する事が出来た。

しかし、より複雑な分子に適用しようとする時、すぐに壁にぶつかる事となった。

「単純な原子価結合法では、アンモニアやメタンといった非常に単純な分子の結合が説明できない」

1. 単純な原子価結合法でのアンモニア (NH_3) 分子

窒素原子の電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$

1s電子は, 内殻なので結合に関与しない

2s軌道は埋まっており($\uparrow\downarrow$)結合を作れない

2p軌道に電子3つ $\rightarrow (2p_x)^1, (2p_y)^1, (2p_z)^1$

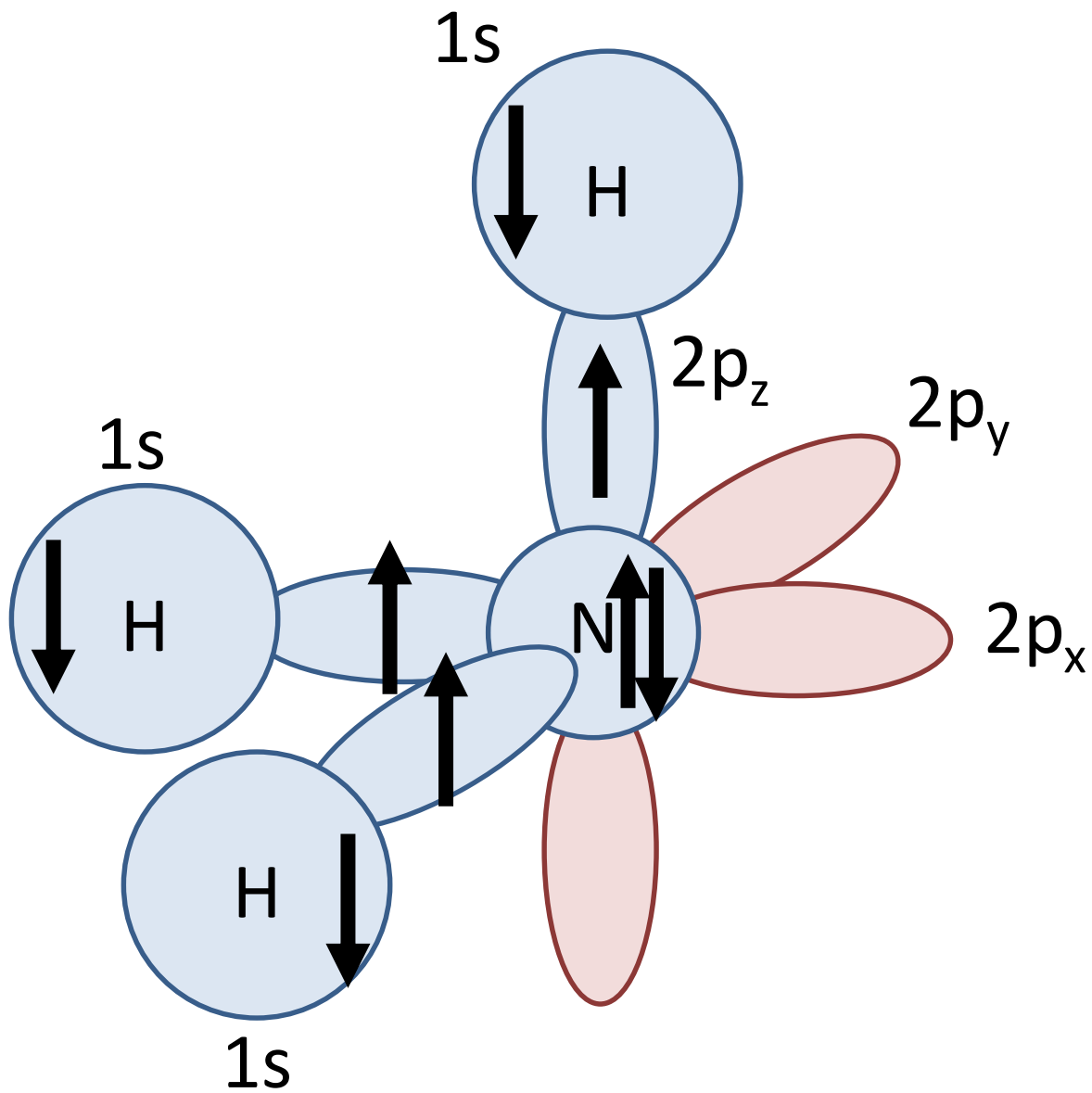
水素原子の電子配置: $(1s)^1$

1s軌道の電子は結合に関与できる

これらの電子で, 実際に結合を作ってみる.

原則: 軌道が重なる & スピン逆向きの電子のペア

NH₃分子はできるけど.....



原始的な原子価結合法で作ったNH₃分子

3つのN-H結合は, p_x , p_y , p_z 軌道で結合
→ H-N-Hの結合角は, 90°

現実のNH₃分子

H-N-Hの結合角は, 約 107°
(非共有電子対を含めれば, ほぼ正四面体)

この違いを修正できない限り,
原子価結合法は間違っている.

2. 単純な原子価結合法でのメタン(CH₄)分子

メタンでは、アンモニア以上に致命的な事が起こる.

炭素原子の電子配置: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

1s電子は、内殻なので結合に関与しない

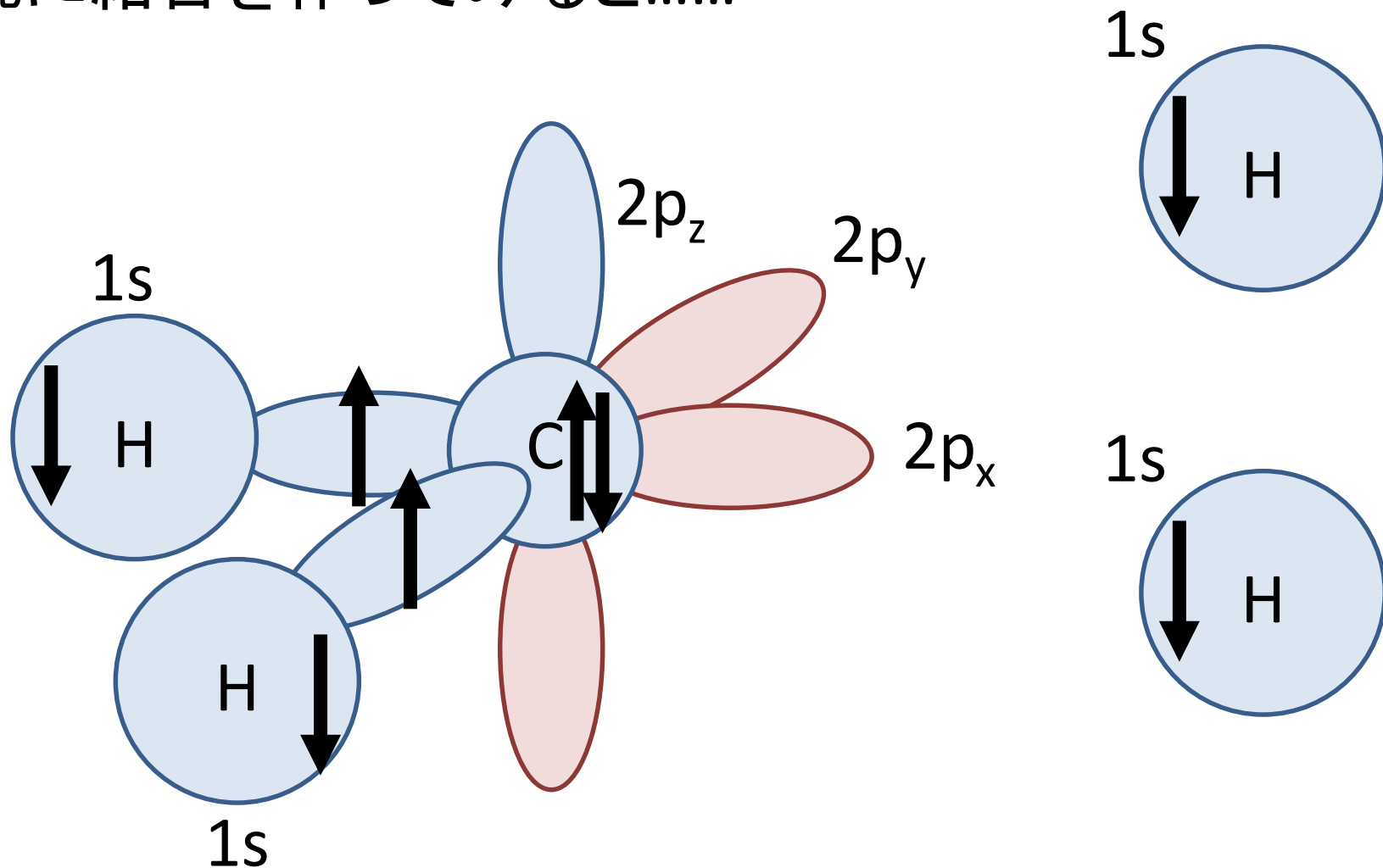
2s軌道は埋まっており($\uparrow\downarrow$)結合を作れない

2p軌道に電子2つ $\rightarrow (2p_x)^1, (2p_y)^1$

水素原子の電子配置: $(1s)^1$

1s軌道の電子は結合に関与できる

単純に結合を作ってみると.....



2本しか結合が作れない！
(実際には4本)

ポーリングによる解決：昇位と混成

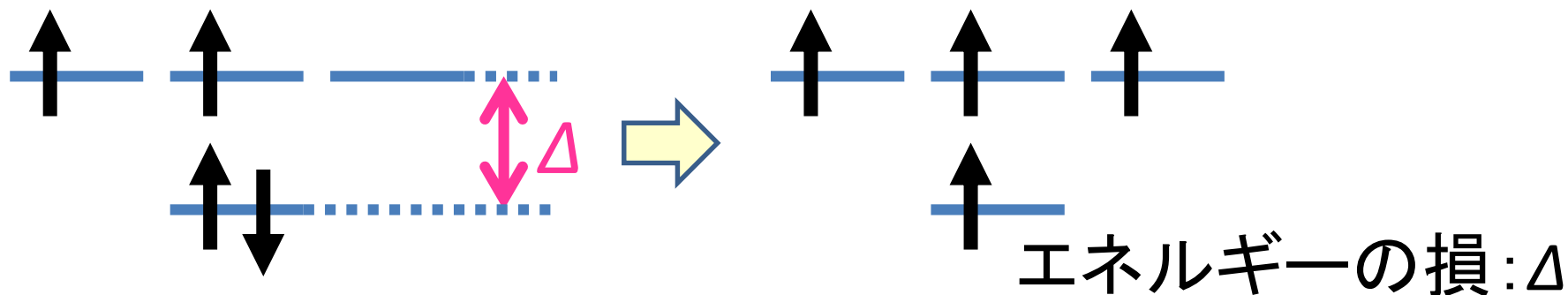
※このポーリングは、電気陰性度の定式化を行ったポーリングと同一人物である。

昇位

しかたがないので、炭素の電子が一つ、励起されていると仮定してしまおう(2s → 2p軌道へ).



電子を励起するとエネルギー的には損をするが、結合が増えればトータルでは得をする(時もある).



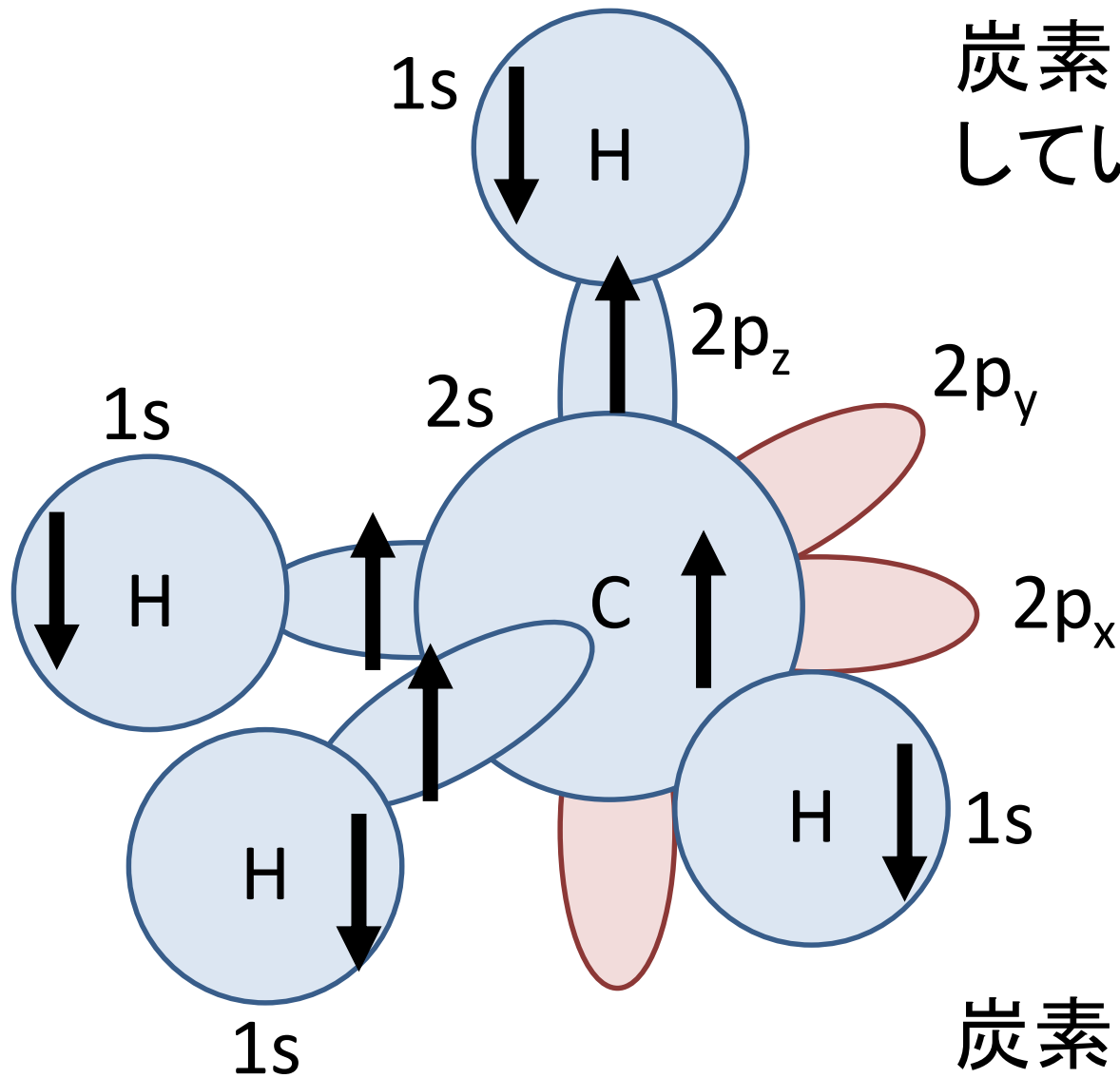
作れる結合: 2本増える.

→ 結合が $\Delta/2$ より強ければトータルでは得

これで炭素原子は4本の結合を作れるようになる！

問題は解決？ → まだ大きな問題が残っている

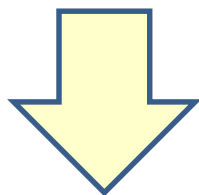
炭素の2p軌道と結合
している水素: 3個



非
等
価

炭素の2s軌道と結合
している水素: 1個

現実には、4本のC-H結合は完全に等価で、
メタン分子は正四面体構造を取る。



分子の結合を説明するには、
何か新しい考え方を導入する必要がある。

混成軌道

原子価結合法でメタンの4本の等価な結合を説明するには、炭素の2s軌道1つ & 2p軌道3つから、等価な4本の軌道を生み出す必要がある。

「混成軌道」

量子論では、複数個の軌道を組み合わせて、新しい軌道に再構築しても良い。

→ 2s, 2p軌道を混ぜて、新しい軌道を作ろう

ただし、

- ・出来上がる軌道は、元の軌道の数と同じ数
- ・軌道はきっちり使い切る

実際には, こうなる.

元になる軌道: $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

$$\text{新しい軌道1: } \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\text{新しい軌道2: } \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\text{新しい軌道3: } \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

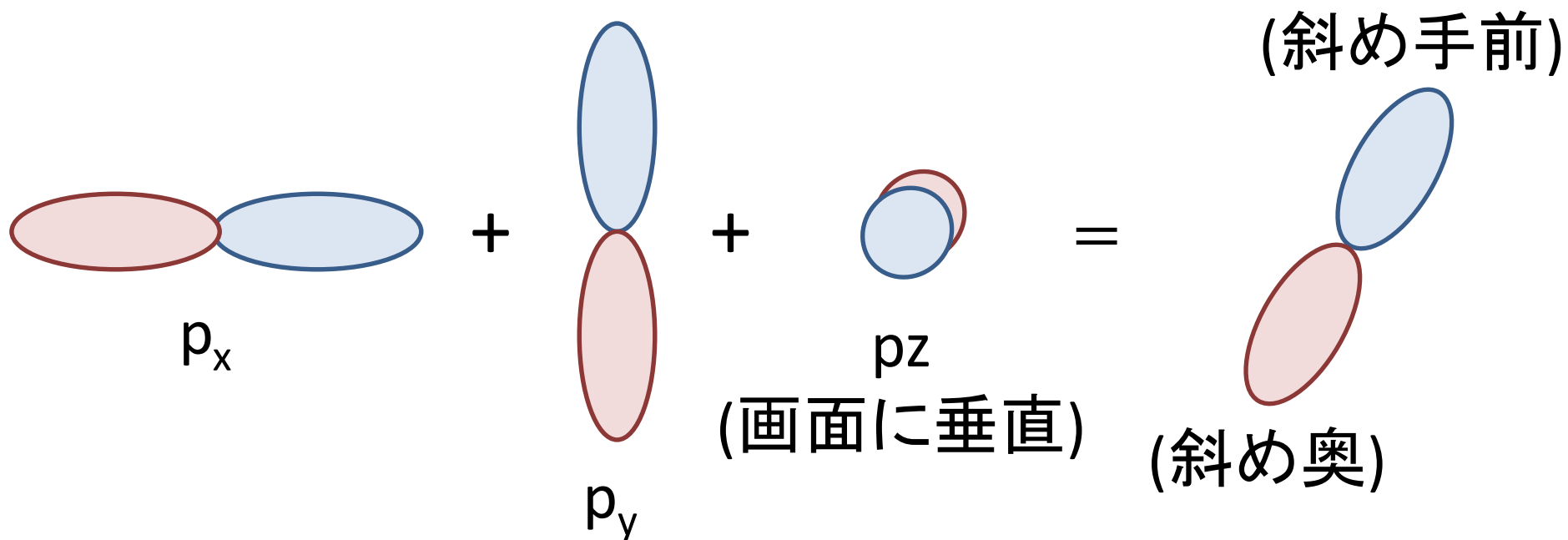
$$\text{新しい軌道4: } \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

※二乗したものが電子密度なので, 全ての軌道を1/4ずつ混ぜ合わせている事になる(1/2の二乗で1/4).

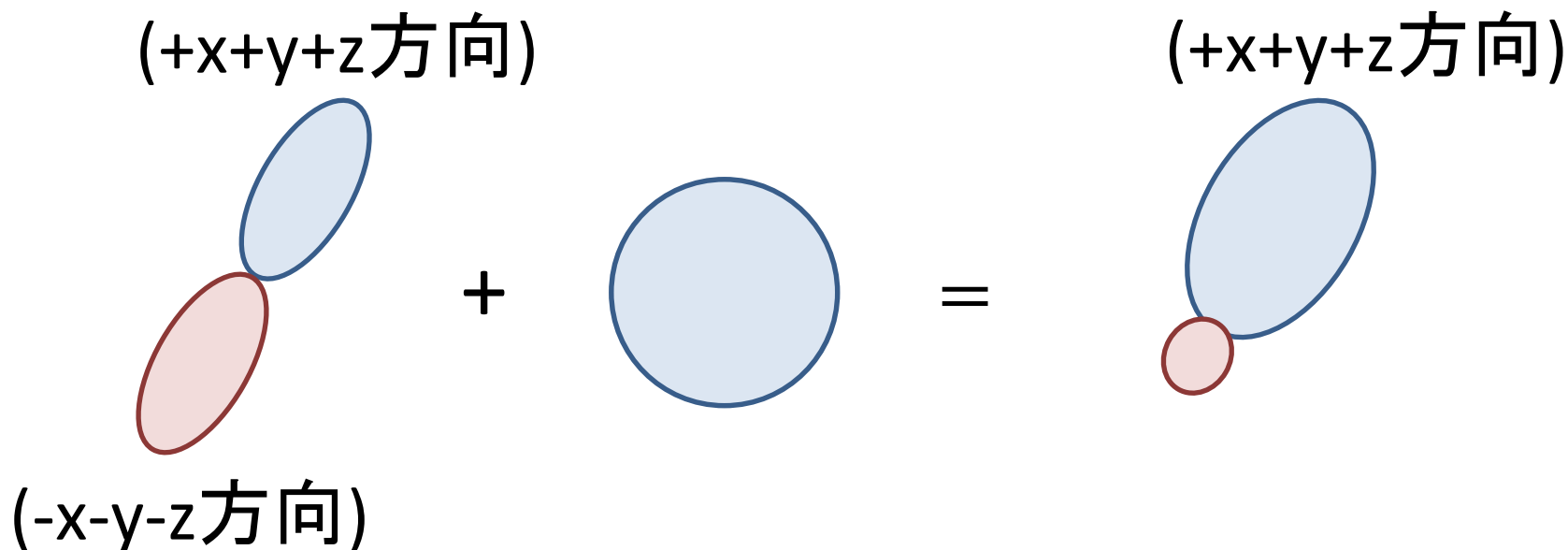
一つ目の軌道を詳しく見てみよう.

$$\frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

1/4個(二乗が電子密度である事に注意)の2s軌道に,
1/4個の p_x 軌道 + 1/4個の p_y 軌道 + 1/4個の p_z 軌道を足す.
まず, p軌道3つを先に足し合わせてみる. 電子は波なので,
同じ符号は強めあい, 逆符号は打ち消しあう.



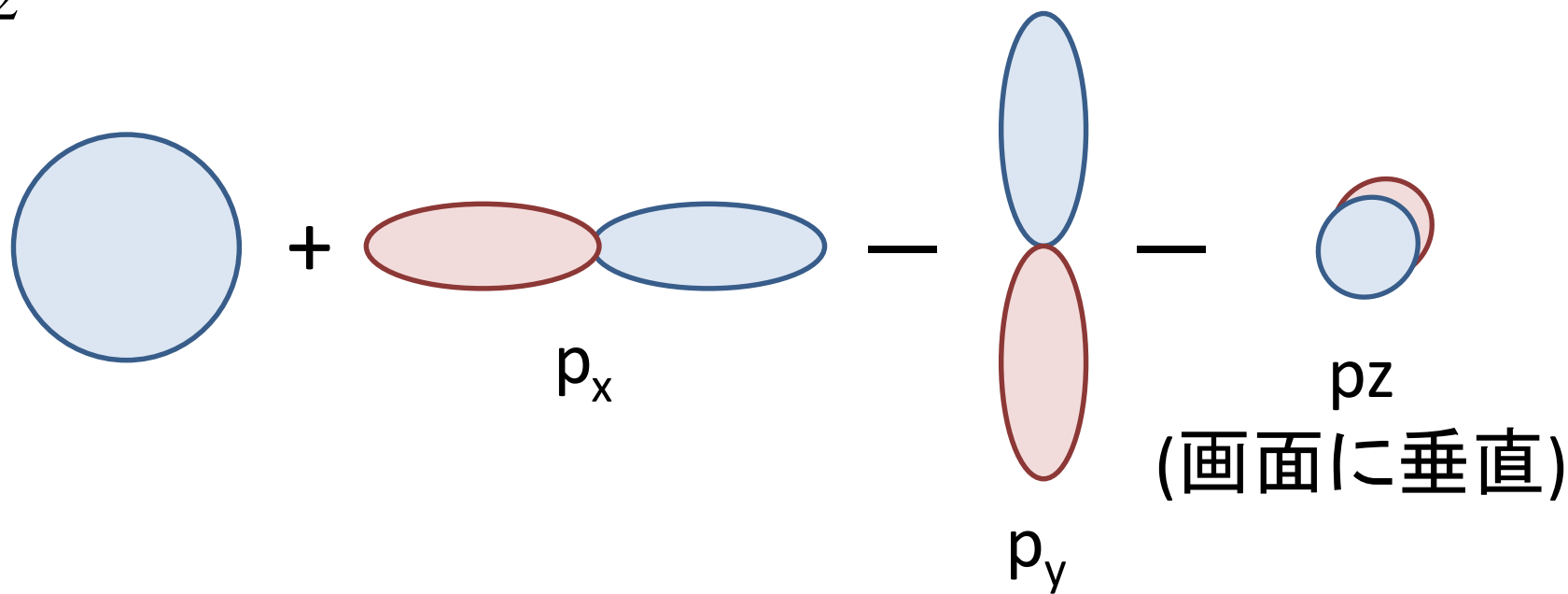
そこにさらに2s軌道(の1/4)を足す.



すると, $\{+x,+y,+z\}$ 方向(右上 手前方向)
に伸びた軌道になる.

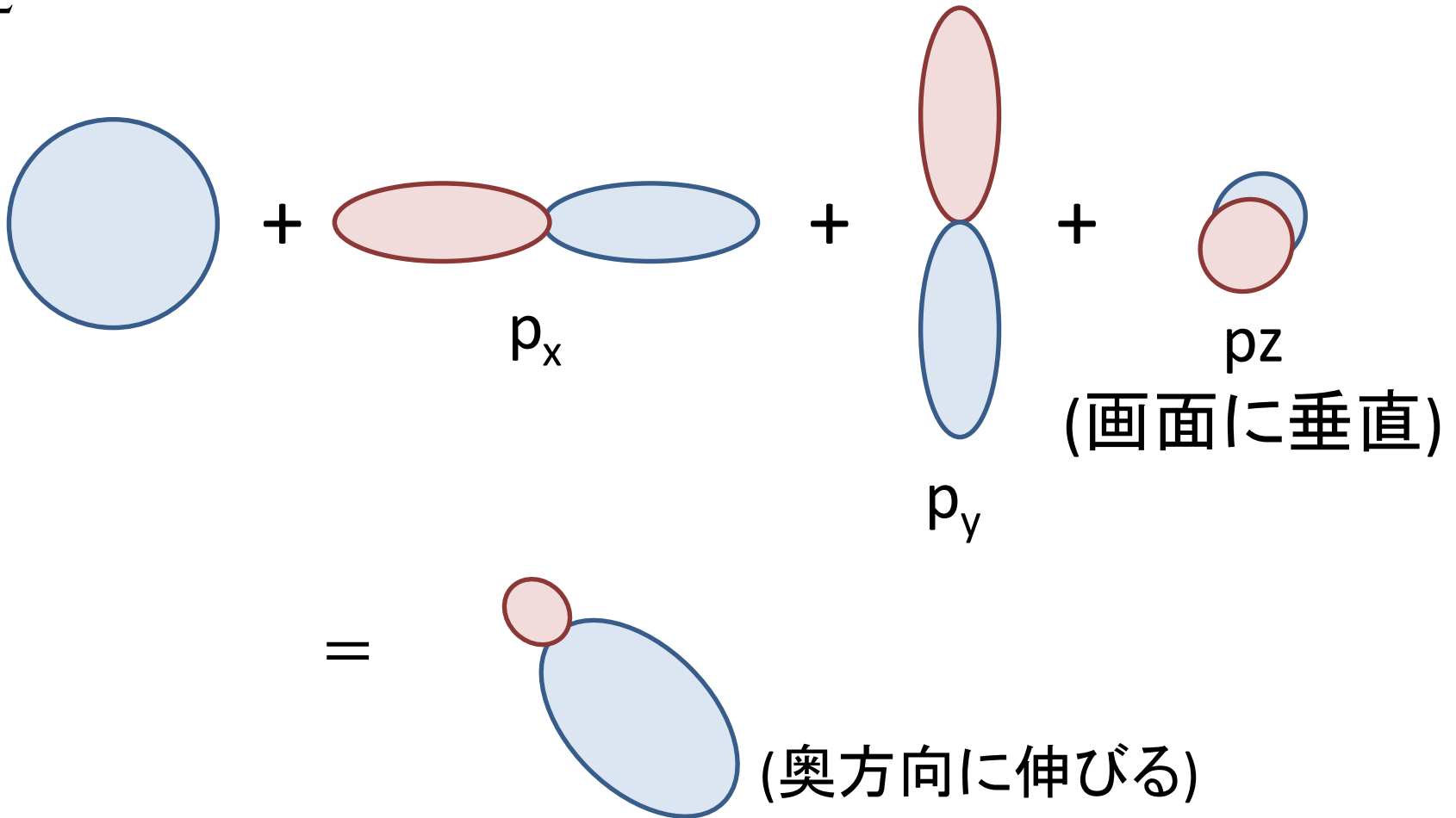
他の軌道も同じように見てみよう

$$\frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$



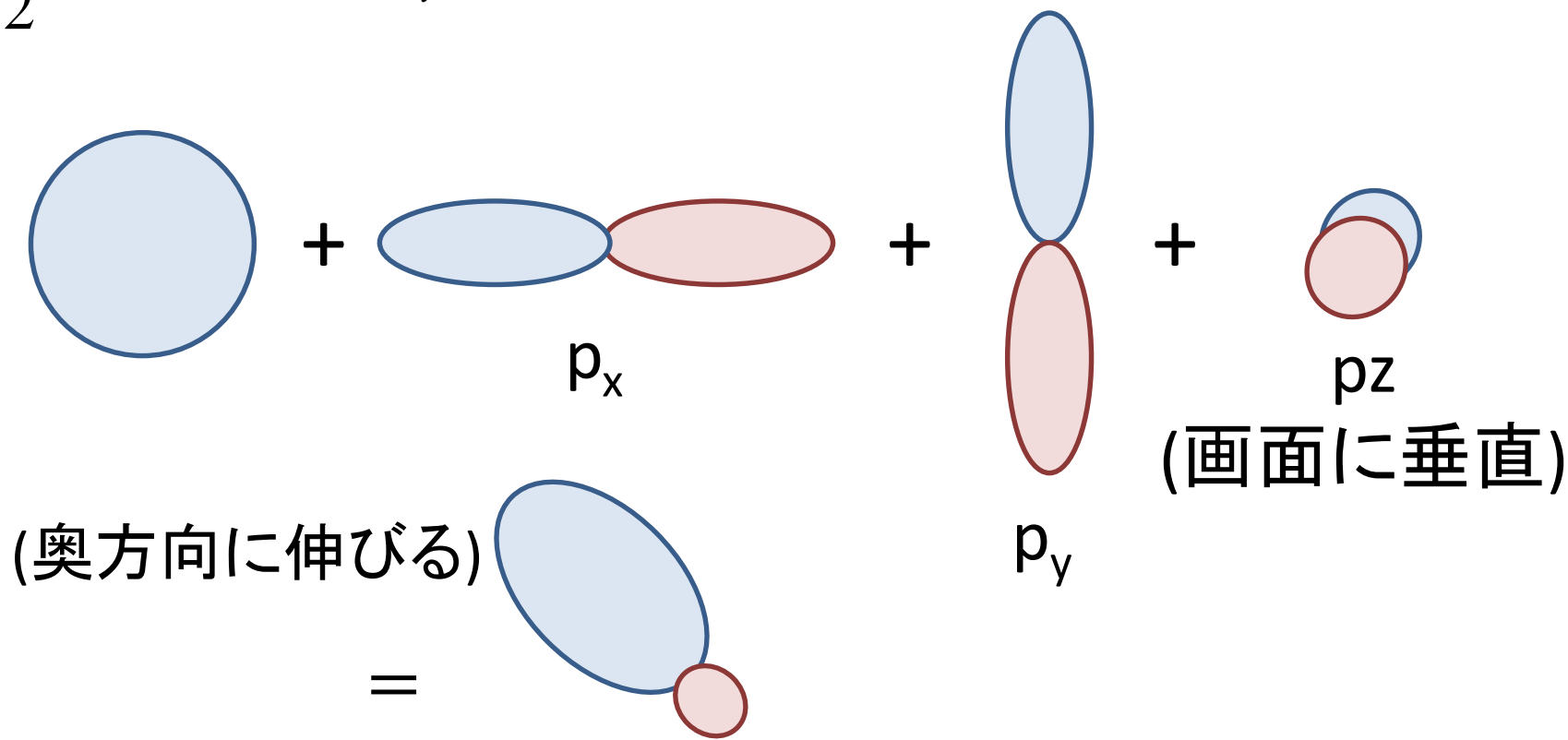
軌道を「引く」のは、符号を反転させた軌道を「足す」のと同じ(引くのは、マイナスを足すのと同じ).

$$\frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$



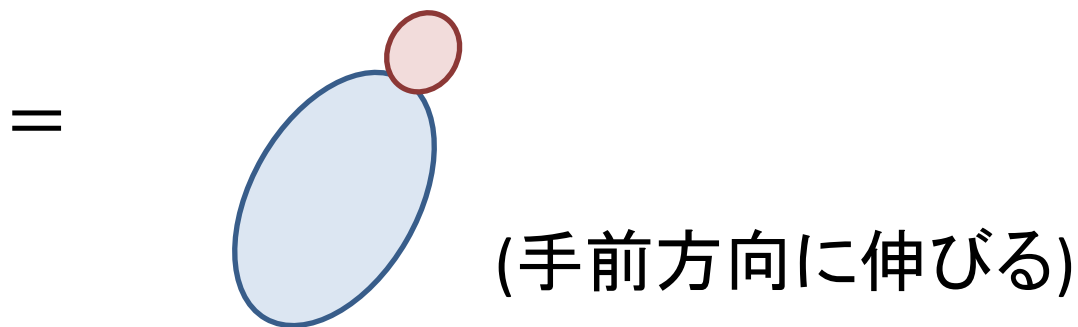
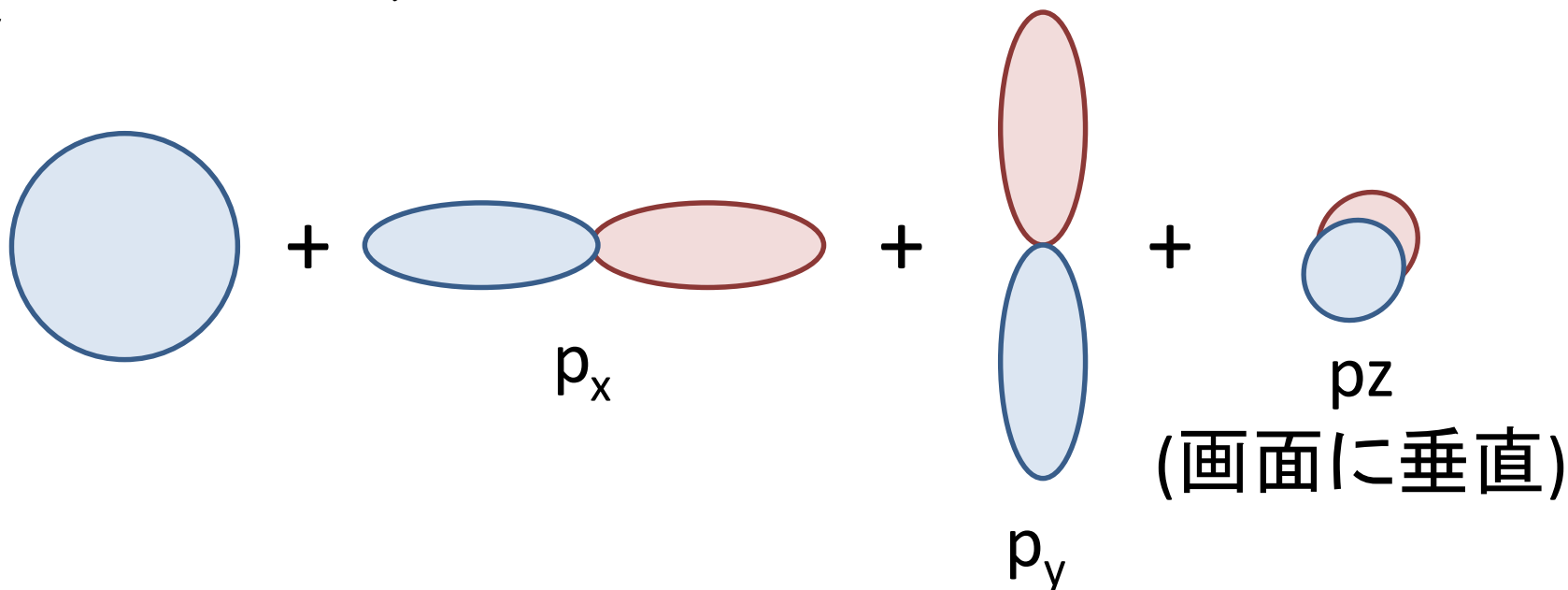
{+x, -y, -z}方向(右下奥方向)
に伸びた軌道になる.

$$\frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$



$\{-x, +y, -z\}$ 方向(左上奥方向)
に伸びた軌道になる.

$$\frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$



$\{-x, -y, +z\}$ 方向(左下手前方向)
に伸びた軌道になる.

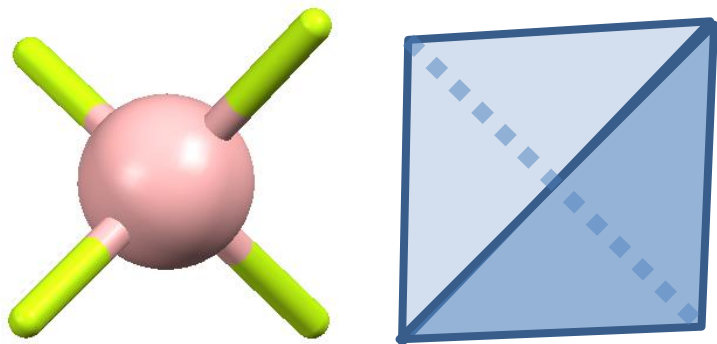
つまり、s軌道1つとp軌道3つを混ぜ合わせる事で

- 「右上手前」に伸びる軌道
- 「左下手前」に伸びる軌道
- 「右下奥」に伸びる軌道
- 「左上奥」に伸びる軌道

の4つの軌道へと
再構築できる

「 sp^3 混成軌道」

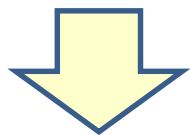
s軌道1つとp軌道3つが混ざって出来る、4本の軌道



この4つの方向は、正四面体の
頂点方向に等しい。

まとめると, こうなる.

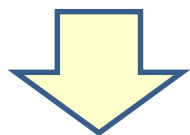
炭素原子1つの時の価電子: $(2s)^2(2p)^2$



電子一つを上軌道に上げる(昇位): $(2s)^1(2p)^3$

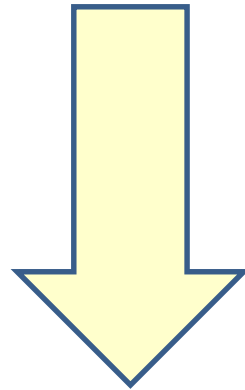


s軌道とp軌道3つを混ぜて sp^3 混成軌道に: $(sp^3)^4$



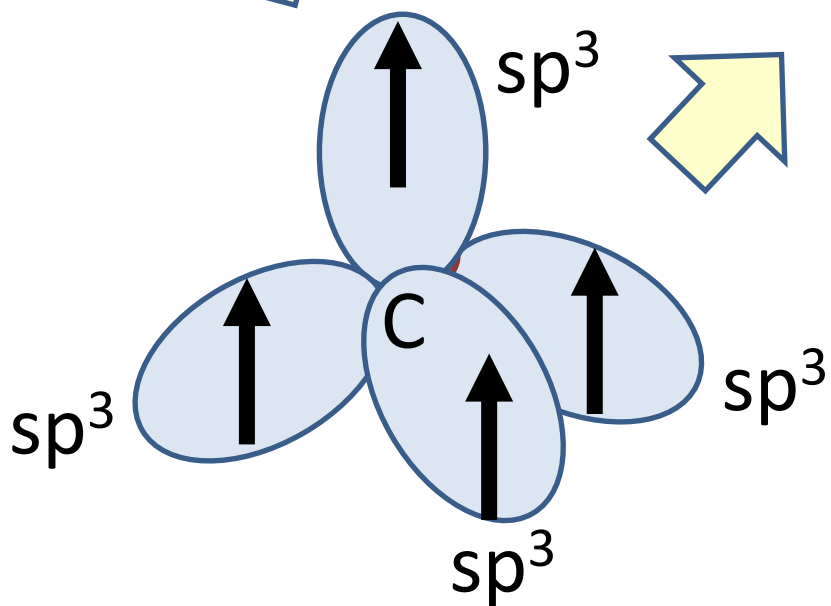
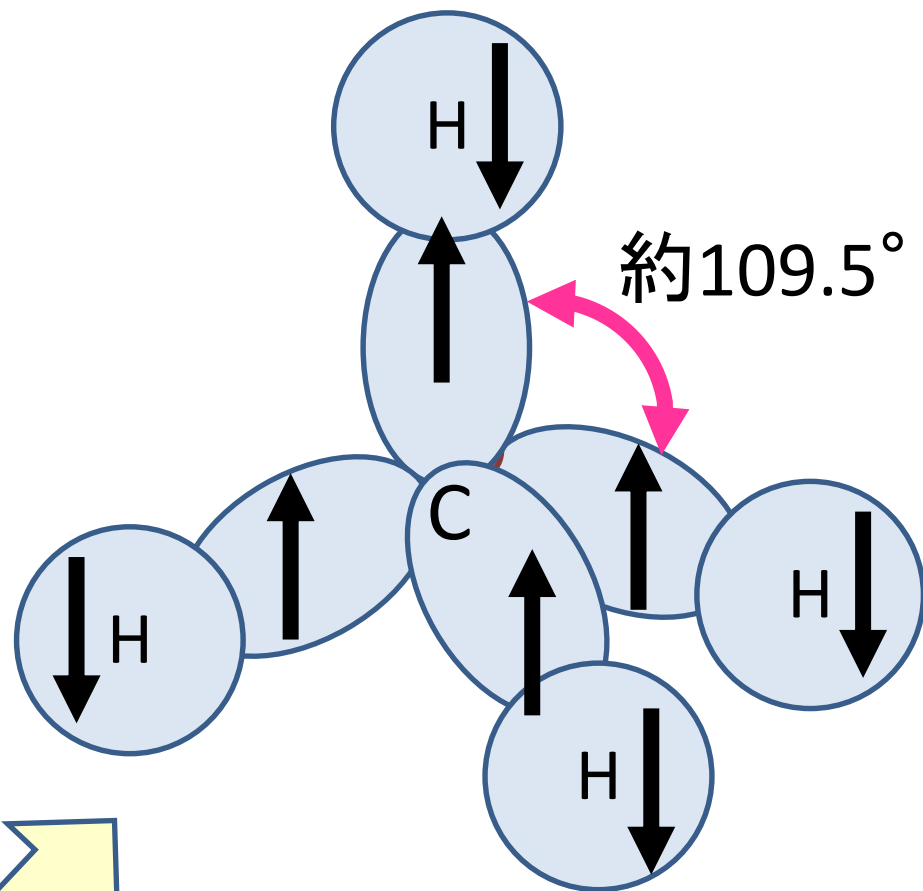
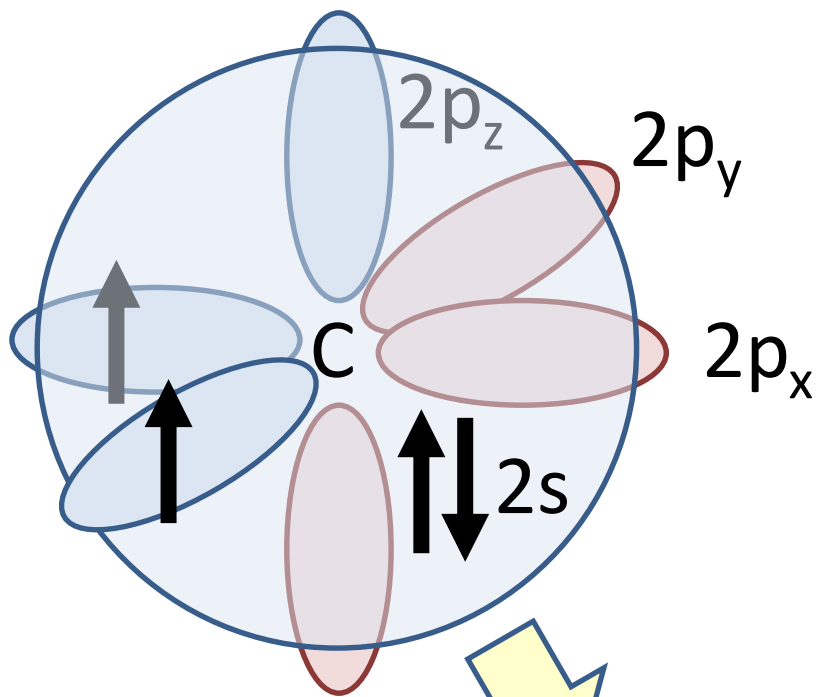
出来た等価な4本の軌道と, 4つの水素原子の1s軌道の間で結合を作る. → 四面体型の CH_4

2s軌道, $2p_x$ 軌道, $2p_y$ 軌道, $2p_z$ 軌道



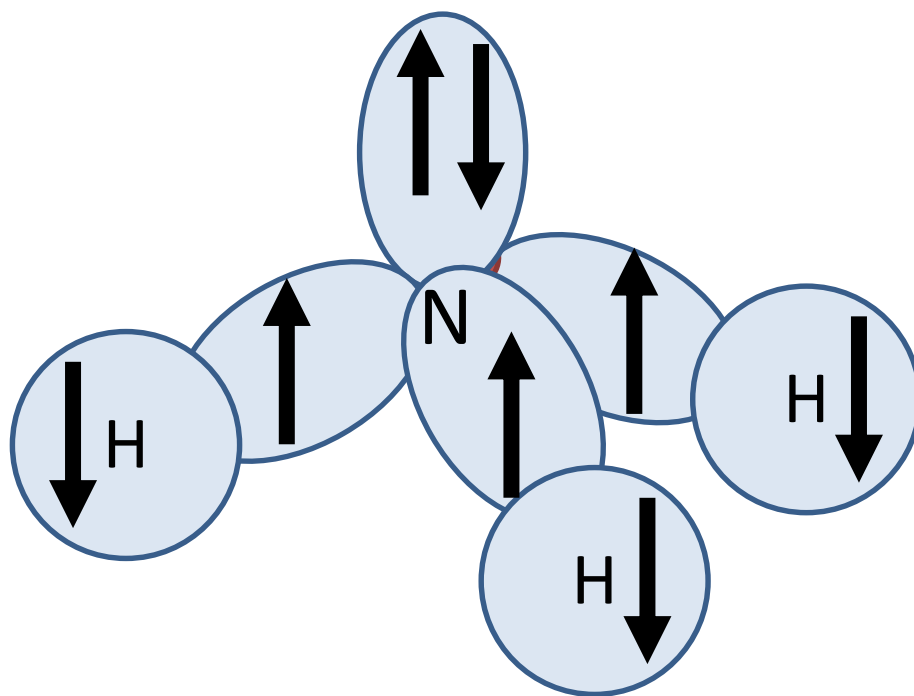
ごちゃ混ぜにして
作り直し

sp^3 混成軌道 × 4本



この sp^3 混成軌道を使う事で、メタン(CH_4)やアンモニア(NH_3)の結合角を説明しつつ、原子価結合法で原子同士の結合を説明できるようになる。

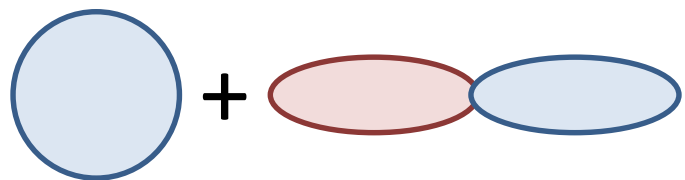
なお、アンモニアの場合は、4つの sp^3 軌道のうち3つを結合に使い、残り1つに非共有電子対が詰まっている。



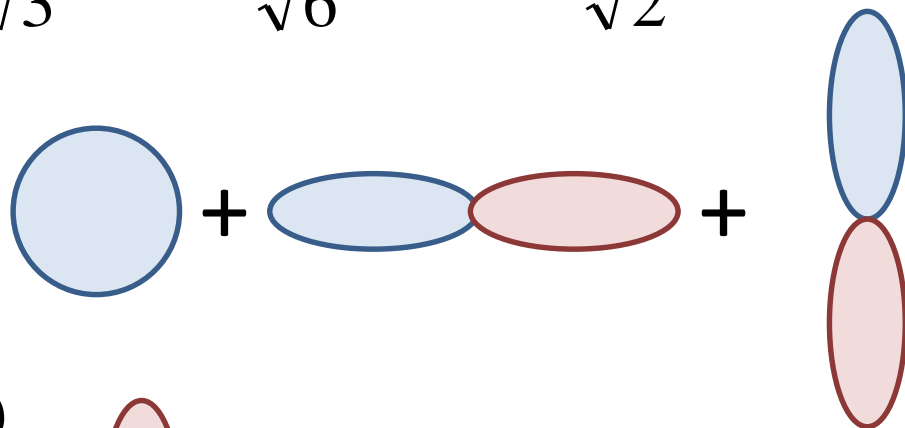
混成は、 sp^3 混成だけではない。

例えば、s軌道1つとp軌道2つを混ぜると、別の混成を作る事が出来る。

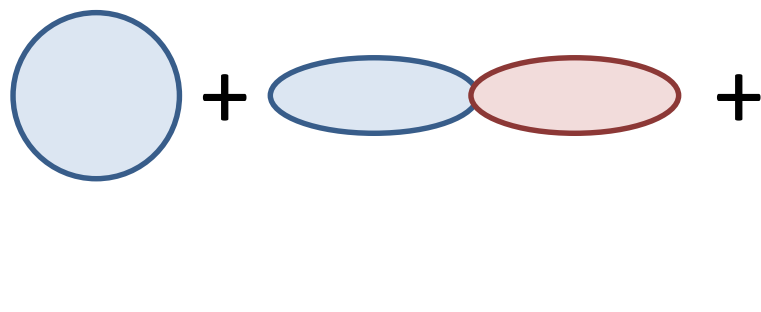
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x)$$



$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



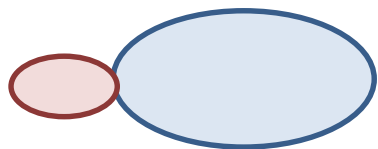
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



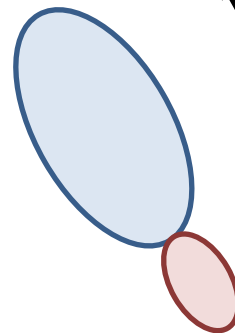
混成は、 sp^3 混成だけではない。

例えば、s軌道1つとp軌道2つを混ぜると、別の混成を作る事が出来る。

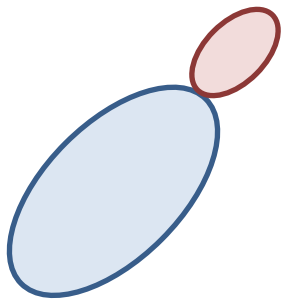
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x)$$



$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



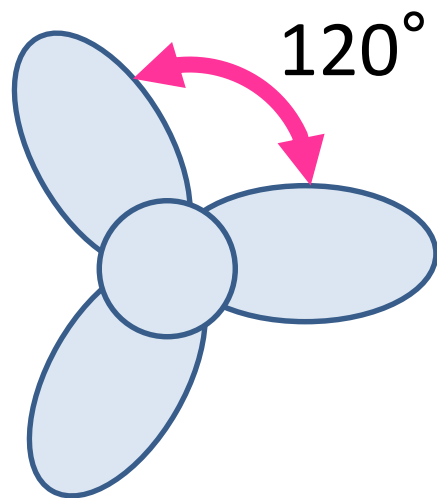
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



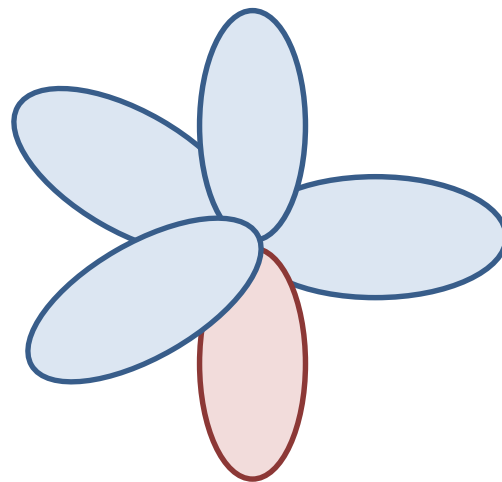
この結果出来上がるのは,

s軌道1つとp軌道2つ → 3方向に伸びる軌道

残りのp軌道1つ → そのまま



上から見た図



横から見た図

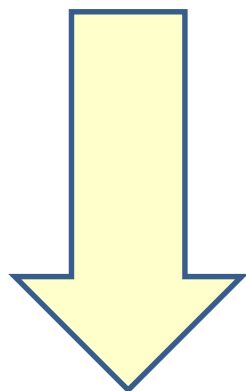
という4つの軌道である. これをsp²混成と呼ぶ.

2s軌道, $2p_x$ 軌道, $2p_y$ 軌道

$2p_z$ 軌道

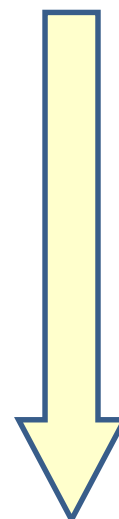


混ぜて
作り直し



sp^2 混成軌道 × 3本

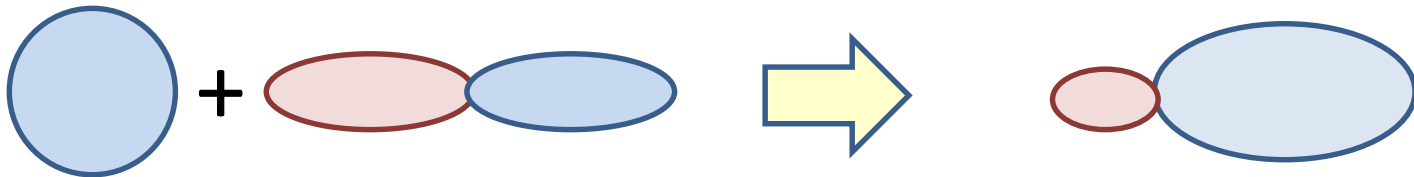
そのまま



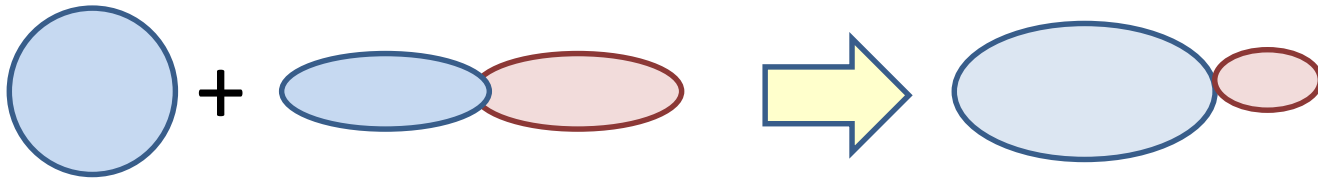
$2p_z$ 軌道

s軌道1つとp軌道1つの混成も可能

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s) + \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x)$$



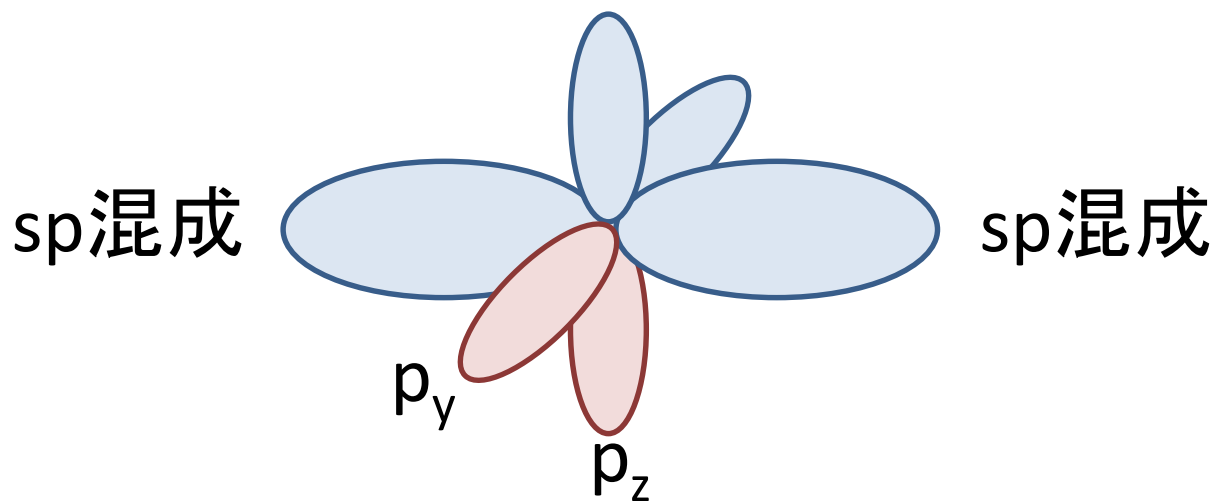
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x)$$



この結果出来上がるのは、

s軌道1つとp軌道1つ → 2方向に伸びる軌道

残りのp軌道2つ → そのまま



という4つの軌道である. これをsp混成と呼ぶ.

2s軌道, $2p_x$ 軌道

混ぜて
作り直し

sp混成軌道 × 2本

$2p_y$ 軌道, $2p_z$ 軌道

そのまま

$2p_y$ 軌道, $2p_z$ 軌道

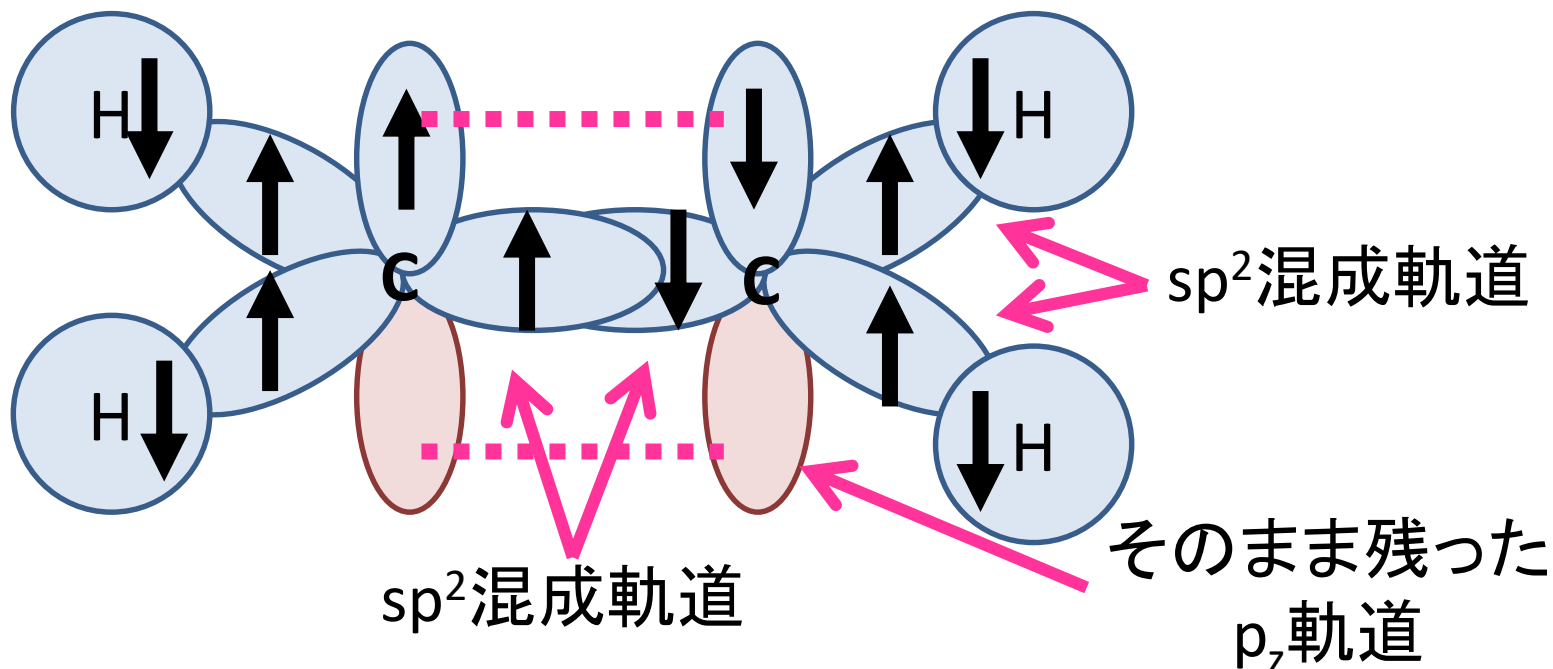
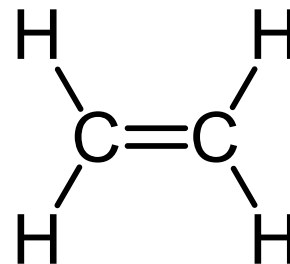
sp^3 混成軌道は4本の等価な結合をもつ場合に重要だったが、 sp^2 や sp 混成軌道は二重結合や三重結合を説明するのに重要な役割を果たす。

sp^2 混成軌道：二重結合

例えばエチレン分子

→

炭素を sp^2 結合で考えると良い。

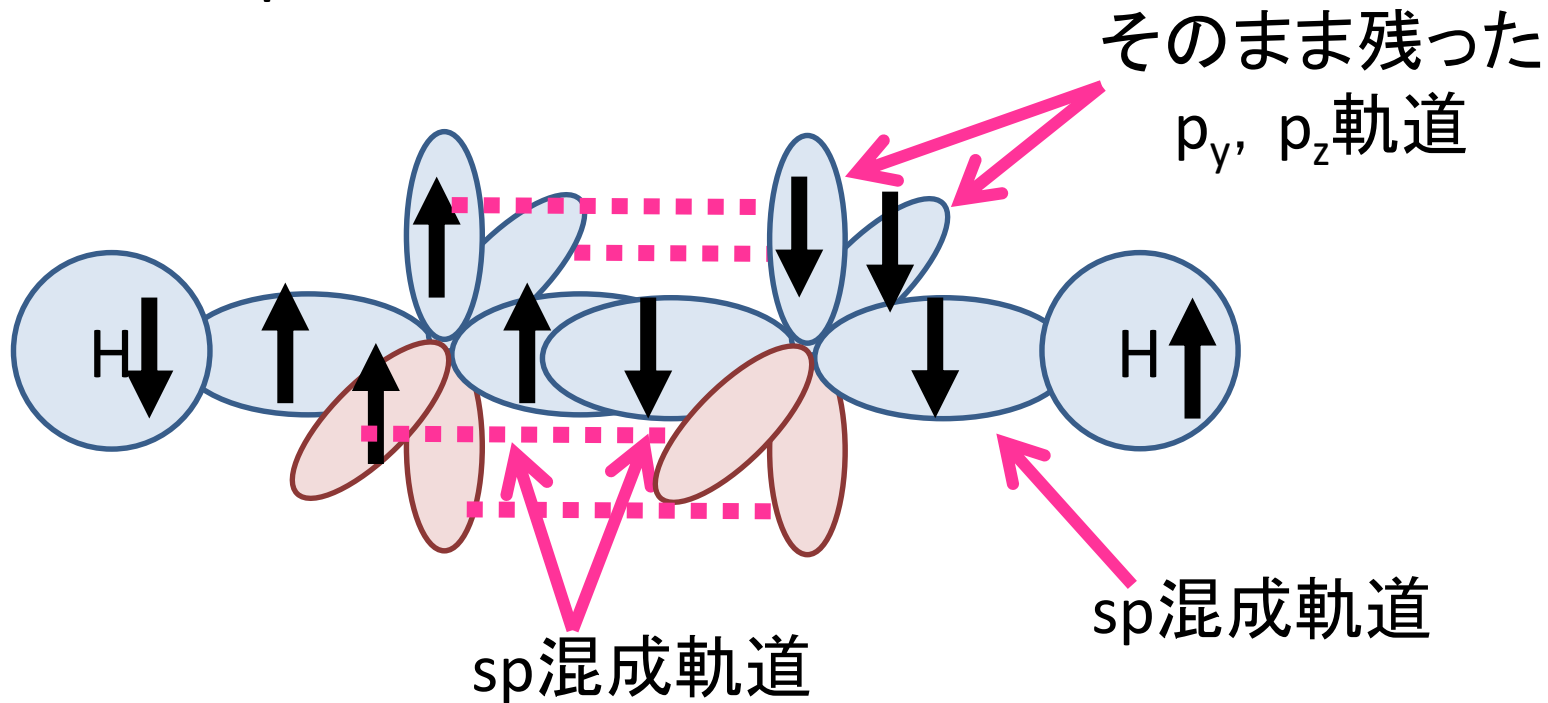


$C=C$ の間は、重なりが大きく強い σ 結合が1つ、
重なりが小さく弱い π 結合が1つ、の計2本(二重結合)

sp混成軌道：三重結合

例えばアセチレン分子 → $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

炭素をsp結合で考えると良い。

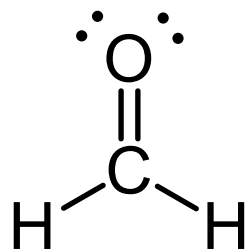


$\text{C}\equiv\text{C}$ の間は、重なりが大きく強い σ 結合が1つ、
重なりが小さく弱い π 結合が2つ、の計3本(三重結合)

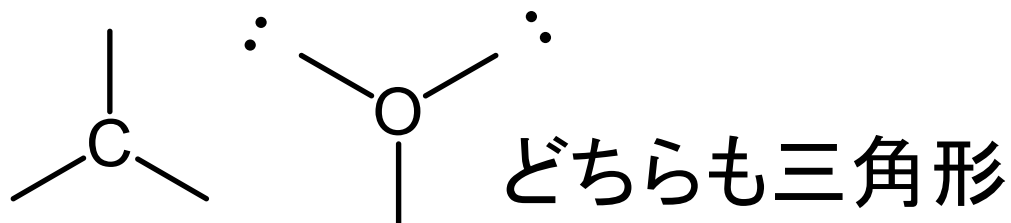
原子のとり混成軌道は、ルイス構造とVSEPR則からおおよそ予想できる。

例えばホルムアルデヒドの場合：

① ルイス構造を書く



② VSEPRで形を予想

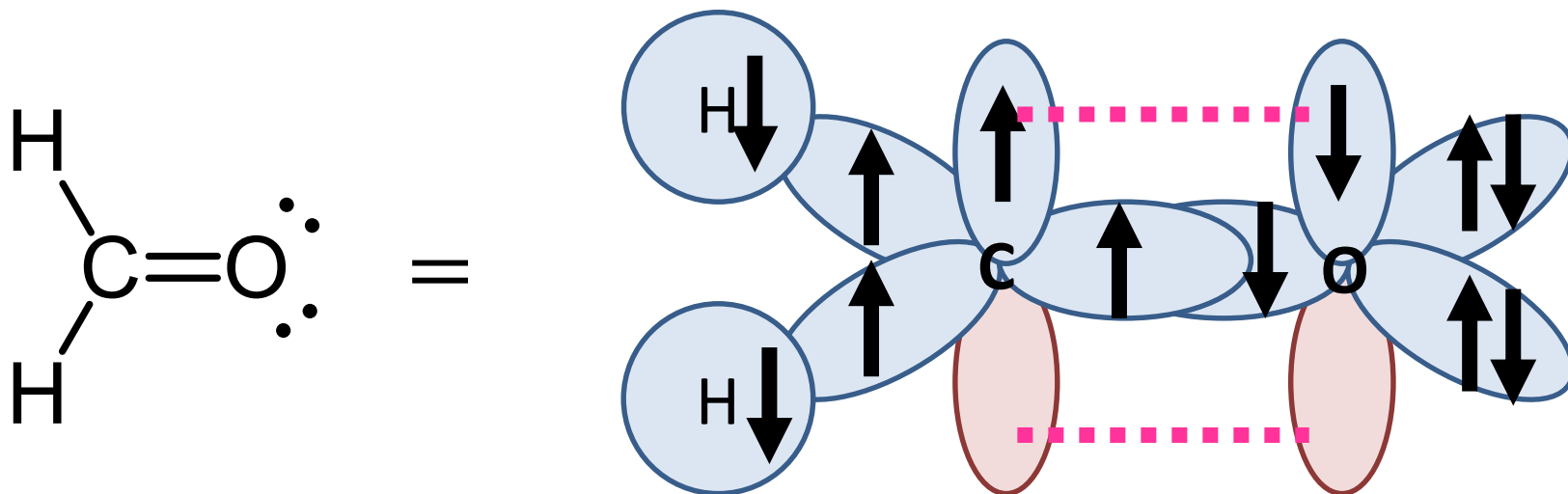


③ その形になる混成軌道を選ぶ

三角形 → sp^2 混成

(四面体なら sp^3 混成, 直線なら sp 混成)

④ 実際の結合を考える



- 炭素も酸素も sp^2 混成
- C-Hは, sp^2 軌道と水素の $1s$ で σ 結合
- C-Oは, 両者の sp^2 で σ 結合+両者の p 軌道で π 結合
(二重結合)
- Oの非共有電子対2つは, 残りの sp^2 軌道に

もう一例だけやってみよう. 二酸化炭素の場合:

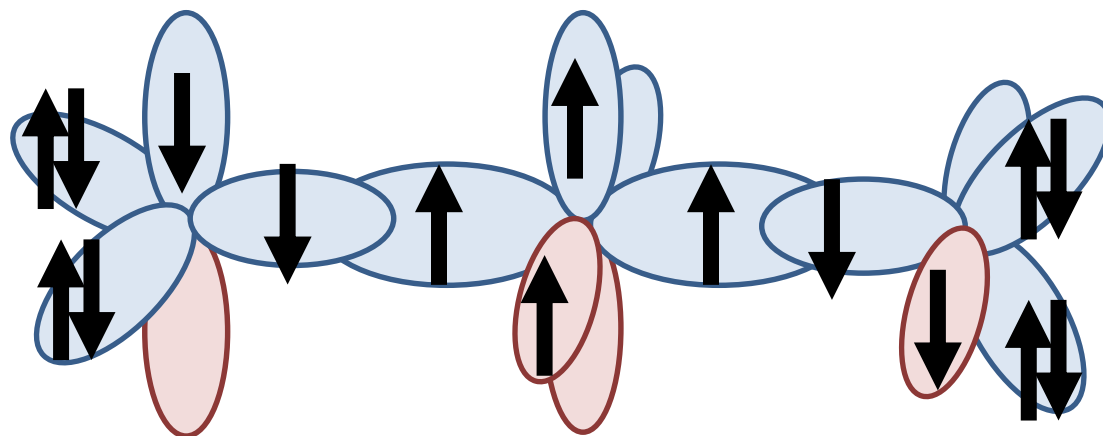
① ルイス構造を書く $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$

② VSEPRで形を予想 O-C-O: 直線, O周りは三角形

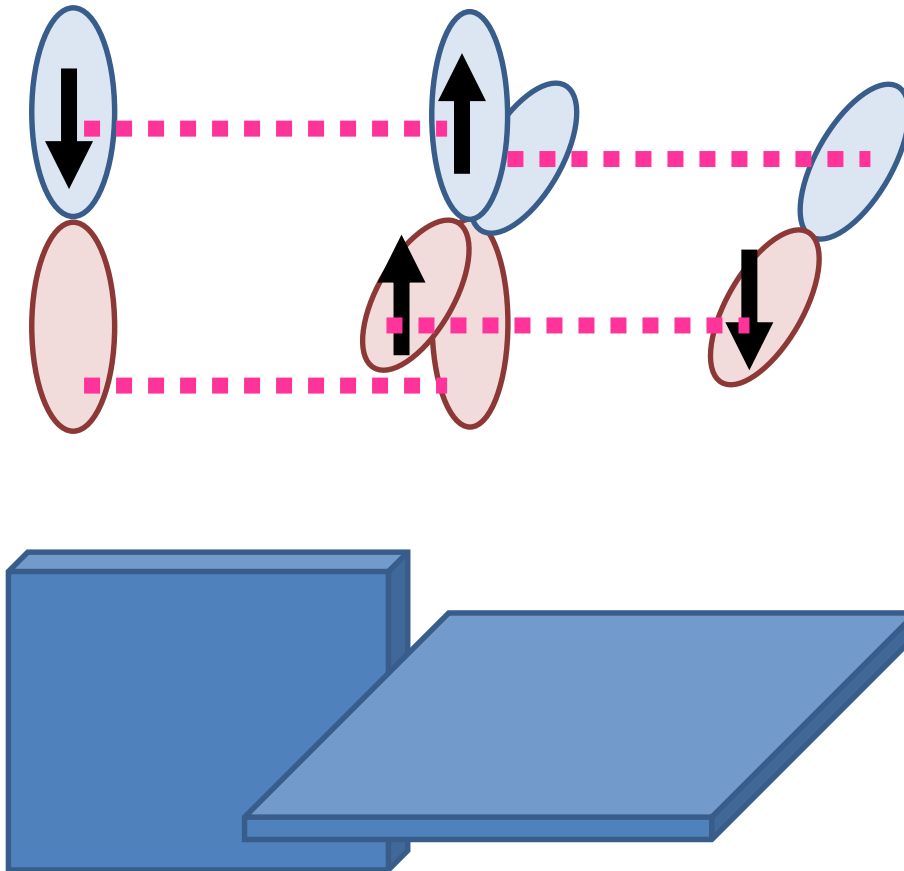
③ その形になる混成軌道を選ぶ

C: 直線 \rightarrow sp混成, O: 三角形 \rightarrow sp²混成

④ 実際の結合 (左右の π 結合は向きが90度違う)



p軌道(π結合)だけ抜き出して書くと



単結合4本 \longleftrightarrow sp^3 混成 \longleftrightarrow 四面体
二重結合 \longleftrightarrow sp^2 混成 \longleftrightarrow 三角形
三重結合 \longleftrightarrow sp 混成 \longleftrightarrow 直線

全てがこの通りになるわけでは無いが、大抵はこうなるので、この関係は必ず覚えておくこと。

本日のポイント

昇位と混成

s軌道とp軌道を混ぜて、新しい軌道を作る

sp^3 混成: 正四面体型

sp^2 混成: 三角形 (p軌道が1つ残る)

sp 混成: 直線形 (p軌道が2つ残る)

多重結合との関係

炭素などでは以下が基本 (たまに違う)

二重結合 $\rightarrow sp^2$ 混成

三重結合 $\rightarrow sp$ 混成

逆に、分子の形から混成を予想することも出来る

ルイス構造 \rightarrow VSEPRで構造予想 \rightarrow 軌道を予想