

無機化学 I

- Inorganic Chemistry I -

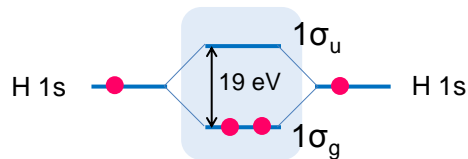
第4回 結合と立体則

東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

1

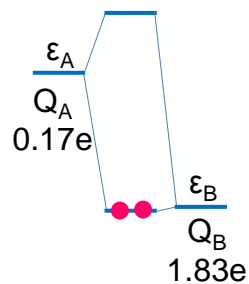
前回の重要ポイント

共有結合



分子軌道は結合性軌道(σ_g)と反結合性軌道(σ_u)に
分裂し結合性に電子が入り安定化する

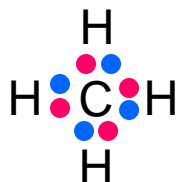
イオン結合



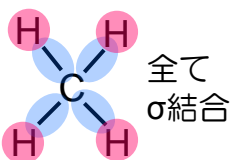
電気陰性度に差がある
異種原子の結合では
一方の原子に電子が
偏りイオン結合となる

2

本日の要点と目標



ルイス構造から原子間結合の古典的理解を習得する

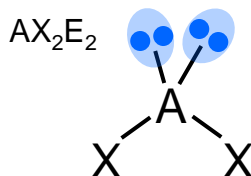


C

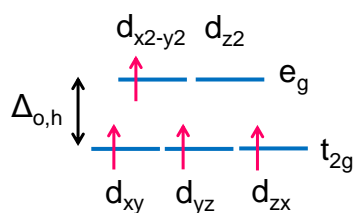
●	●	●	●
---	---	---	---

 sp^3

混成軌道の基本的概念を理解しておく



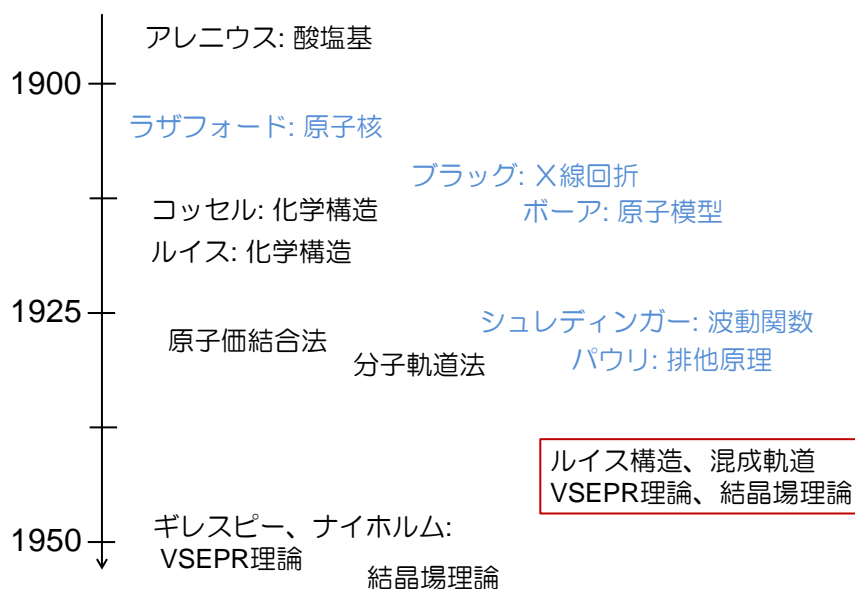
VSEPR則から分子の立体構造を推定できるようにする



結晶場によるd軌道分裂の法則を理解する

3

1900年前後の原子と原子間結合研究

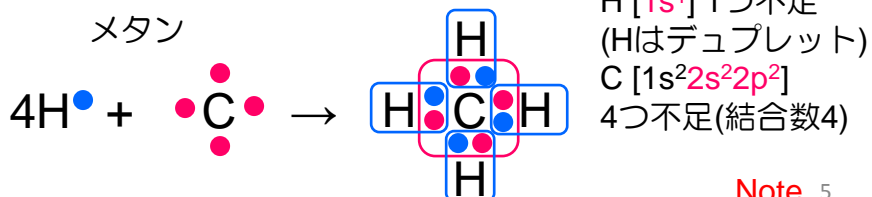
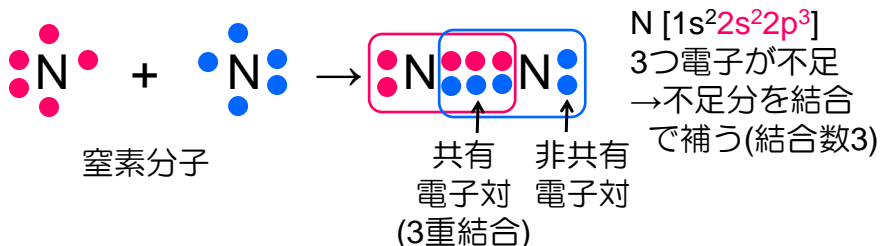


4

ルイス構造式

ルイス構造式は価電子を点として結合を表す

- 基本原理：希ガスと同じ構造をとったとき安定化する
8偶子則=オクテット則 (経験則)



Note 5

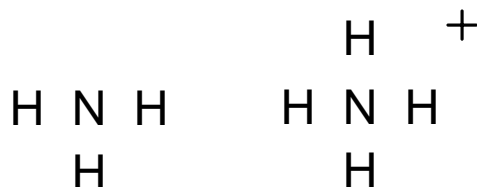
ルイス構造式

Q. 以下の分子のルイス構造を描いてみよう

O O

H O H

O C O



必要な情報
1. 価電子数
2. 原子配置

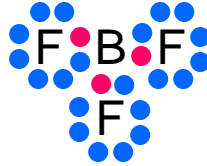
6

オクテット則の不成立例

Be, B, Al



Be $[1s^2 2s^2]$



Be $[1s^2 2s^2 2p^1]$

Beは4電子
B, Alは6電子
で安定

ラジカル

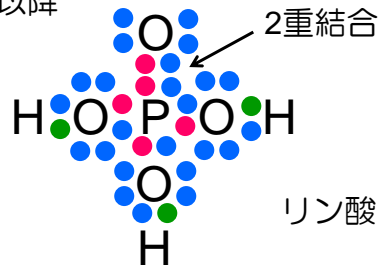


N $[1s^2 2s^2 2p^3]$

O $[1s^2 2s^2 2p^4]$

Q. Nが不対電子をもつ理由

第3周期以降



2重結合

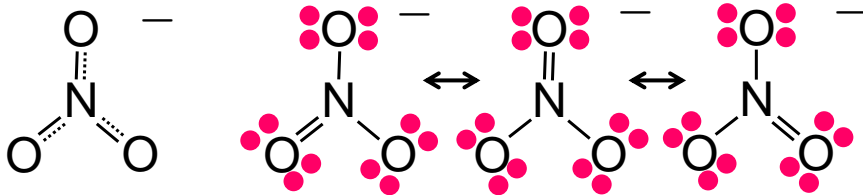
リン酸

P $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3]$

7

共鳴構造

硝酸イオン NO_3^- の構造を考える(結合のみ線で表す)



N-Oは1重と2重結合
の間となる
→ルイス構造で表せない

N $[1s^2 2s^2 2p^3]$

O $[1s^2 2s^2 2p^4]$

共鳴をしていると考えれば
オクテット則が成立する

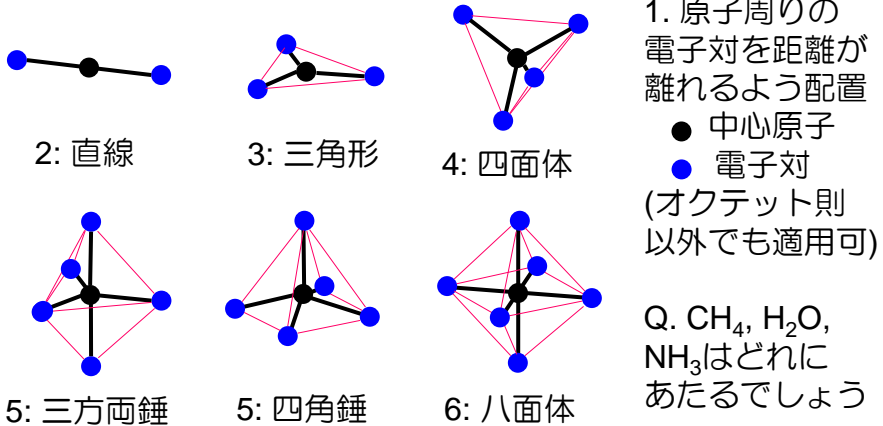
*無機化学より有機化学で有用

**あくまで仮想上の説明である

8

VSPER則

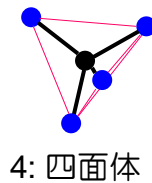
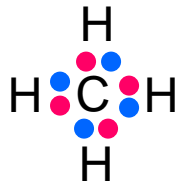
ルイス構造では分子の立体形状の予測ができない
 →原子価殻電子対反発則 (Valence Electron Pair Repulsion Rule)が役に立つ *主に典型元素



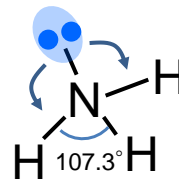
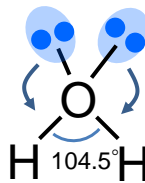
Note 9

VSPER則

CH_4 のH-C-Hは 109.5° , H_2O のH-O-H角度は 104.5°
 Q. なぜか?

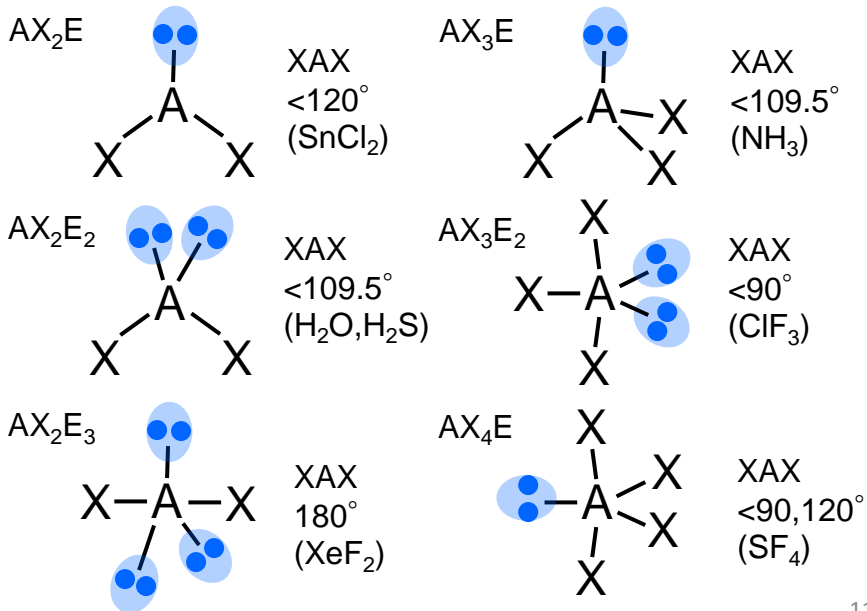


2. 非共有電子対は広がっていて、他の電子対を押し広げている (非共有多で効果大)



10

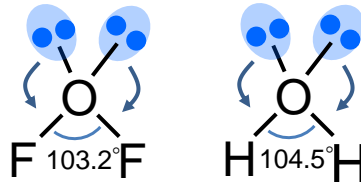
非共有電子対の分子構造への影響



11

VSPER則

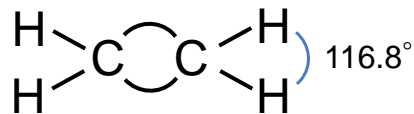
3. 配位原子Xの電気陰性度が高いとX間の反発が弱まる



4. 配位子Xの有効径が大きいとXAX角が広がる

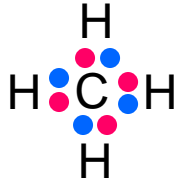


5. 多重結合効果がXへの実効的反発を減少させる

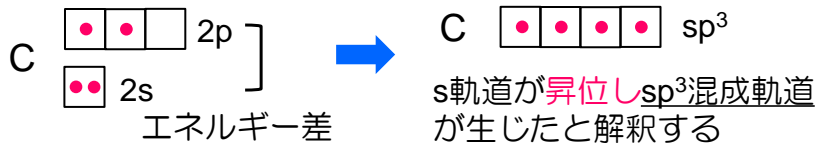


12

混成軌道

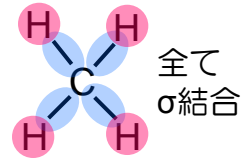


メタンのC-H結合へはCの $2s^2 2p^2$ が参加していると説明した。しかし、 CH_4 形状は四面体で等価な結合に見える(p_x, p_y のみなら結合角 90° で結合数2)
Q. なぜだろうか?



混成軌道(規格化なし)

$$\begin{aligned} \psi_1 &= s + p_x + p_y + p_z & \psi_3 &= s - p_x + p_y - p_z \\ \psi_2 &= s - p_x - p_y + p_z & \psi_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned}$$

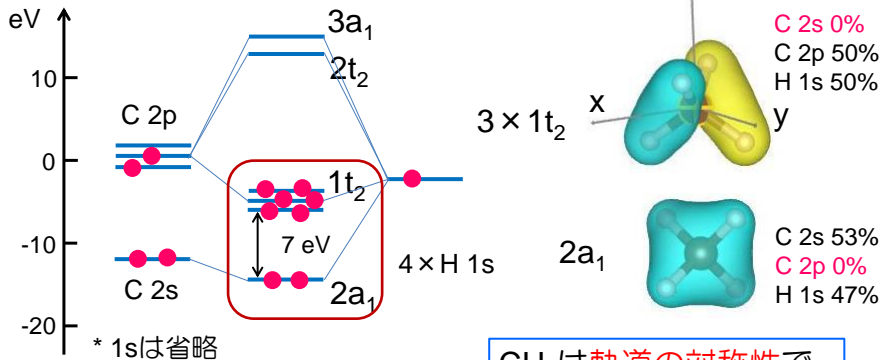


Note 13

sp^3 混成軌道

Q. 今の説明は本当だろうか? 疑問に思った人? より現実的な分子軌道を見てみよう

実は混成していない



等エネルギーどころか7 eV (~7万度)も離れている!
 \rightarrow 混成軌道はあくまで仮想

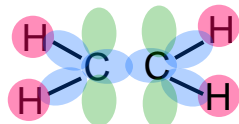
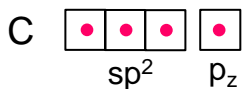
CH_4 は軌道の対称性で正四面体になっている

E. 軌道を見てみよう

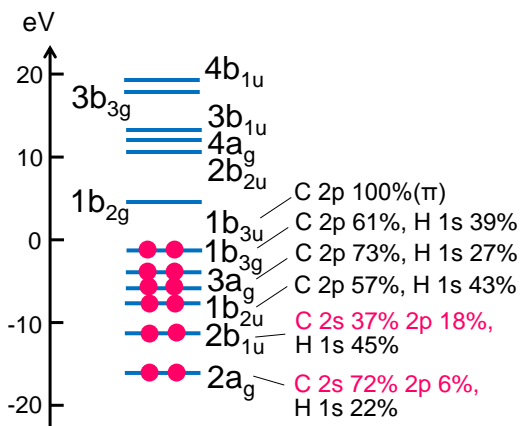
14

sp²混成軌道

エチレン分子でsp²混成軌道も見てみよう



sp²が三角形(青)軌道を形成し、p_zが残りのπ軌道を形成すると考えると H-C-H 120° を説明可

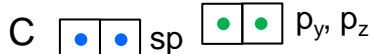
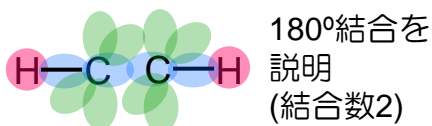
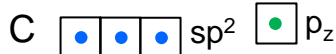
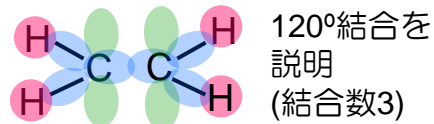
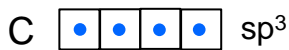
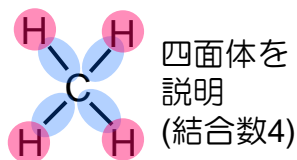


C₂H₄では2s, 2p混成が少しあるが結合軌道に2つのみ

15

混成軌道のまとめ

混成軌道は仮想的説明ではあるが、有機化学などで分子の形状を議論するときに繁茂に用いられるので、基本だけは押さえておく



dも含めると混成軌道は多数あるが、とりあえずこの3つを記憶すればよい

Note 16

第4回まとめ

- ルイス構造による結合様式
- VSEPR則による分子の立体則
- 混成軌道の基本的概念

を学んだ

次回は「結晶場理論」

*今回の構造描画、電子軌道描画VESTAを使用

*電子軌道の計算はDV-X α 法 (量子材料化学入門、足立裕彦著)を使用

17

無機化学I 第4回小テスト

学籍番号	
氏名	

- Q1. 第4回のキーワードを示しなさい
- Q2. エチレン(C₂H₄)のルイス構造を書きなさい
- Q3. VSEPR則に従ってPCl₃の立体を描き、X-M-Xの角度が109.5°より小さくなる理由を述べなさい

18