

基礎化学1 第15回(基礎無機分野7)  
分子構造と結合(4)  
量子論による結合(2)

# 本日のポイント

全てを量子化学できちんと扱うのは難しい

→ 簡略化. 2原子間に局在した結合として考える

原子の中でs軌道とp軌道を混ぜ、混成軌道を作る

$sp^3$ 混成(四面体),  $sp^2$ 混成(Y字),  $sp$ 混成(直線)

できた混成軌道が原子間で重なる

→ 結合性軌道と反結合性軌道に

VSEPR(立体構造)や多重結合との対応

炭素などでは以下が基本(たまに違う)

二重結合 →  $sp^2$ 混成

三重結合 →  $sp$ 混成

前回, 二原子分子の分子軌道を考え,  
結合を説明することに成功した.

では, 原子の数がもっと多かったら?  
(二原子分子でさえすでに面倒くさいのに.....)

多原子分子 → 原子の数が増える＝軌道の数が増える

基本的には、やることは同じ.

N個の原子軌道を混ぜる → N個の分子軌道に生まれ変わる

どの軌道とどの軌道を、どう組み合わせたらよいのか？

→ これを考えるのはものすごく難しい！

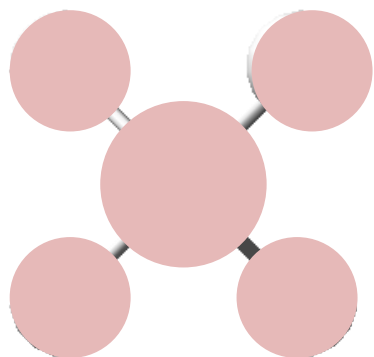
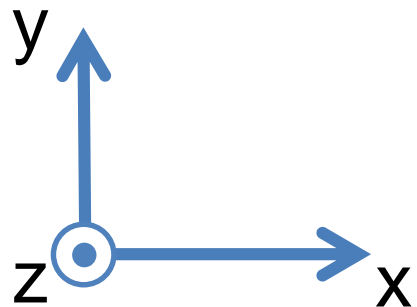
例えば、正四面体構造のメタン分子( $\text{CH}_4$ )を考えてみよう.

結合に関与できる最外殻の軌道は、

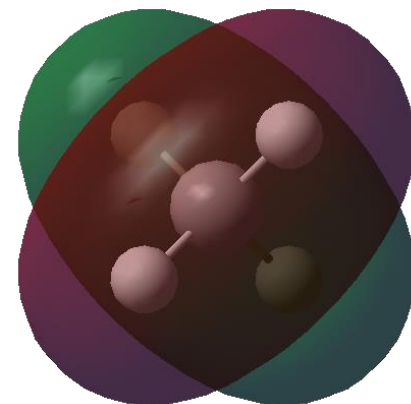
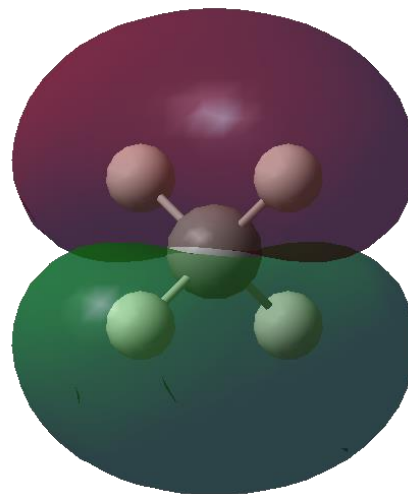
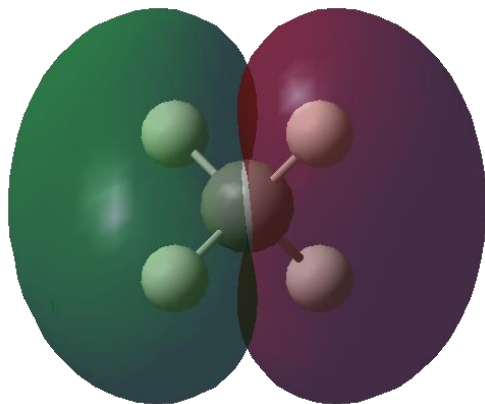
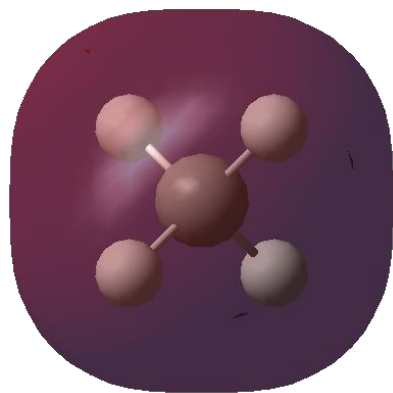
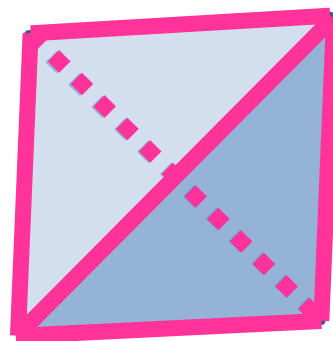
H: 1s軌道(電子1個) × 4, C: 2s, 2p軌道(電子4個)

である. 分子軌道法はどんな組み合わせになるだろうか？

計算によれば、ここから実際に生まれる分子軌道は.....



≡

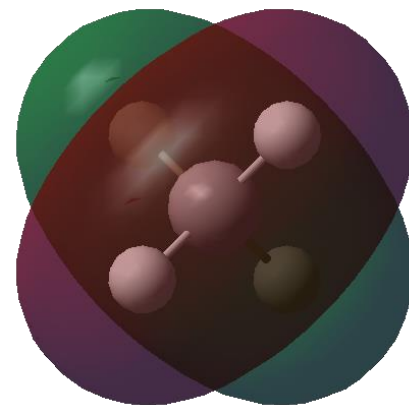
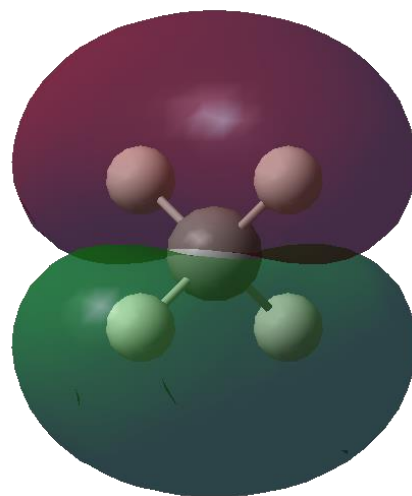
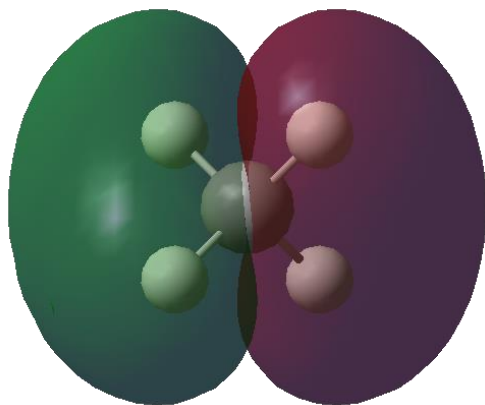
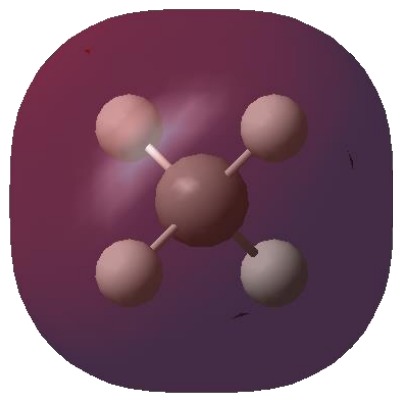
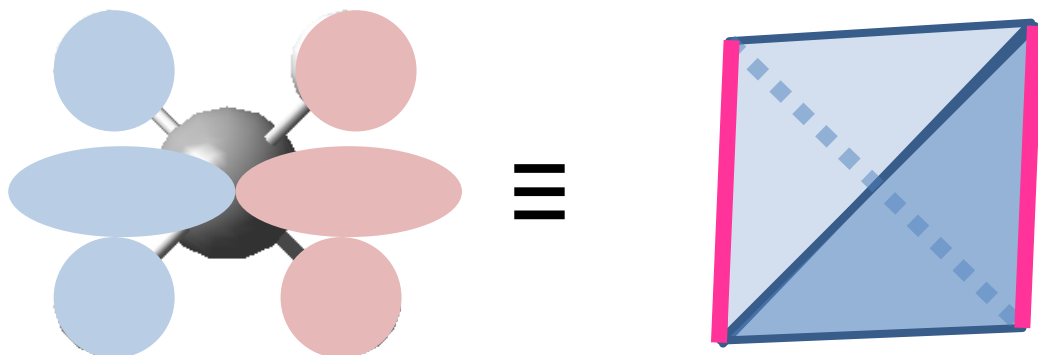
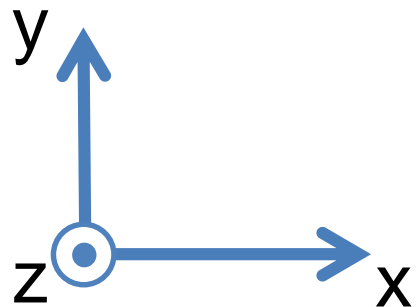


最安定軌道

4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$

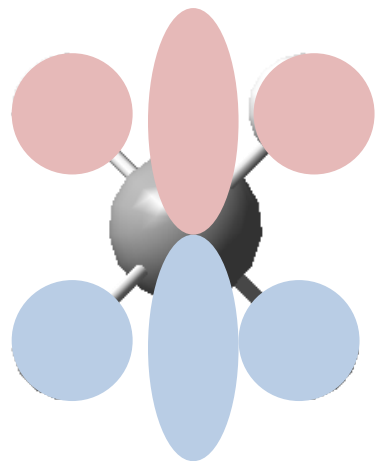
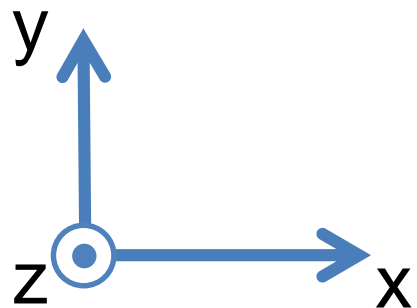


最安定軌道

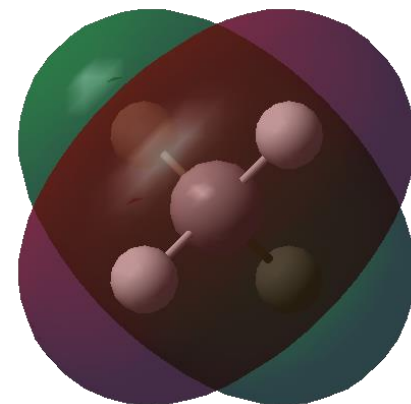
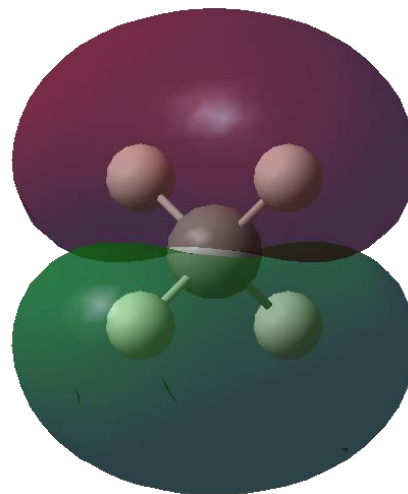
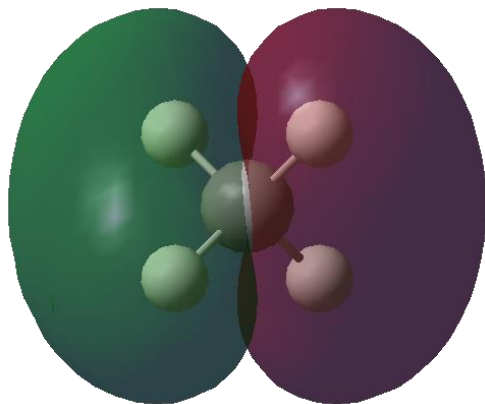
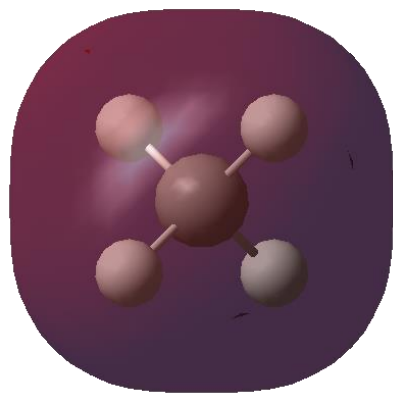
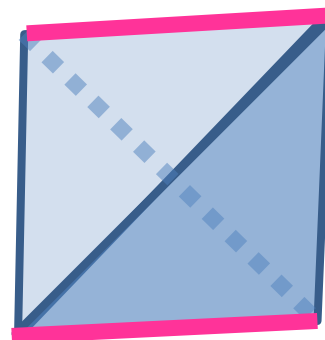
4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$



≡

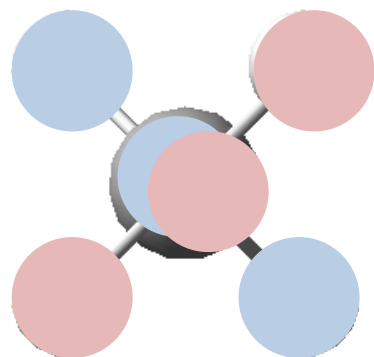
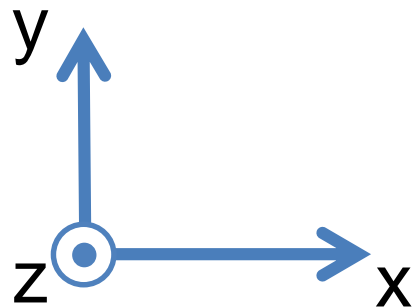


最安定軌道

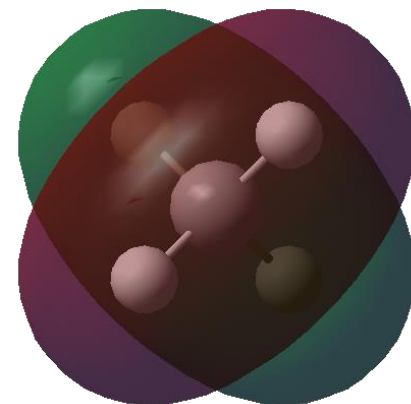
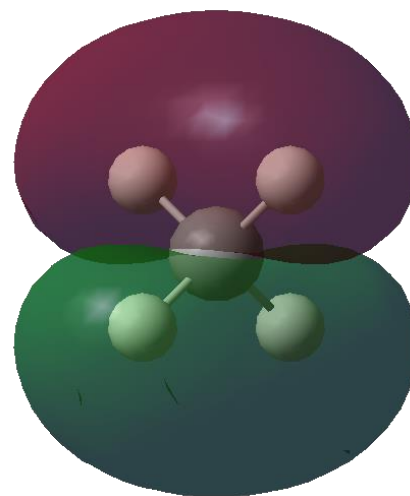
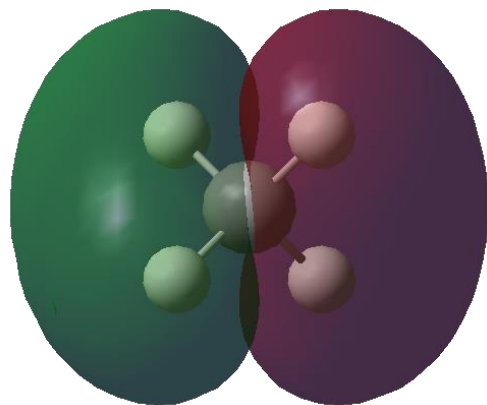
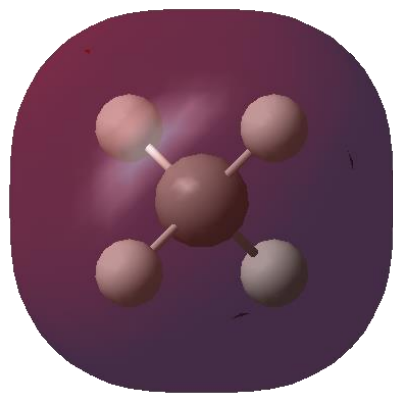
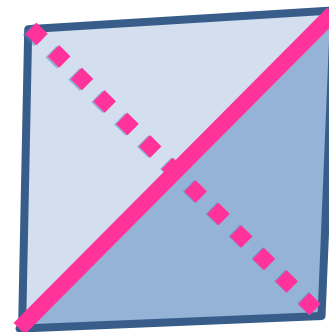
4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$



≡



最安定軌道

4つの $H_{1s} + C_{2s}$

3つの等価な軌道(少しエネルギーが高い)

2つの $H_{1s} - 2$ つの $H_{1s} + 1$ つの $C_{2p}$



昔ながらの結合の考え方:

→ 炭素原子から4つの水素原子に, 別々の4本の結合がある

本当の姿:

→ 炭素原子と水素原子4つを一気に結ぶ結合が4つ  
1本(すごく安定) + 3本(そこそこ安定)存在している.

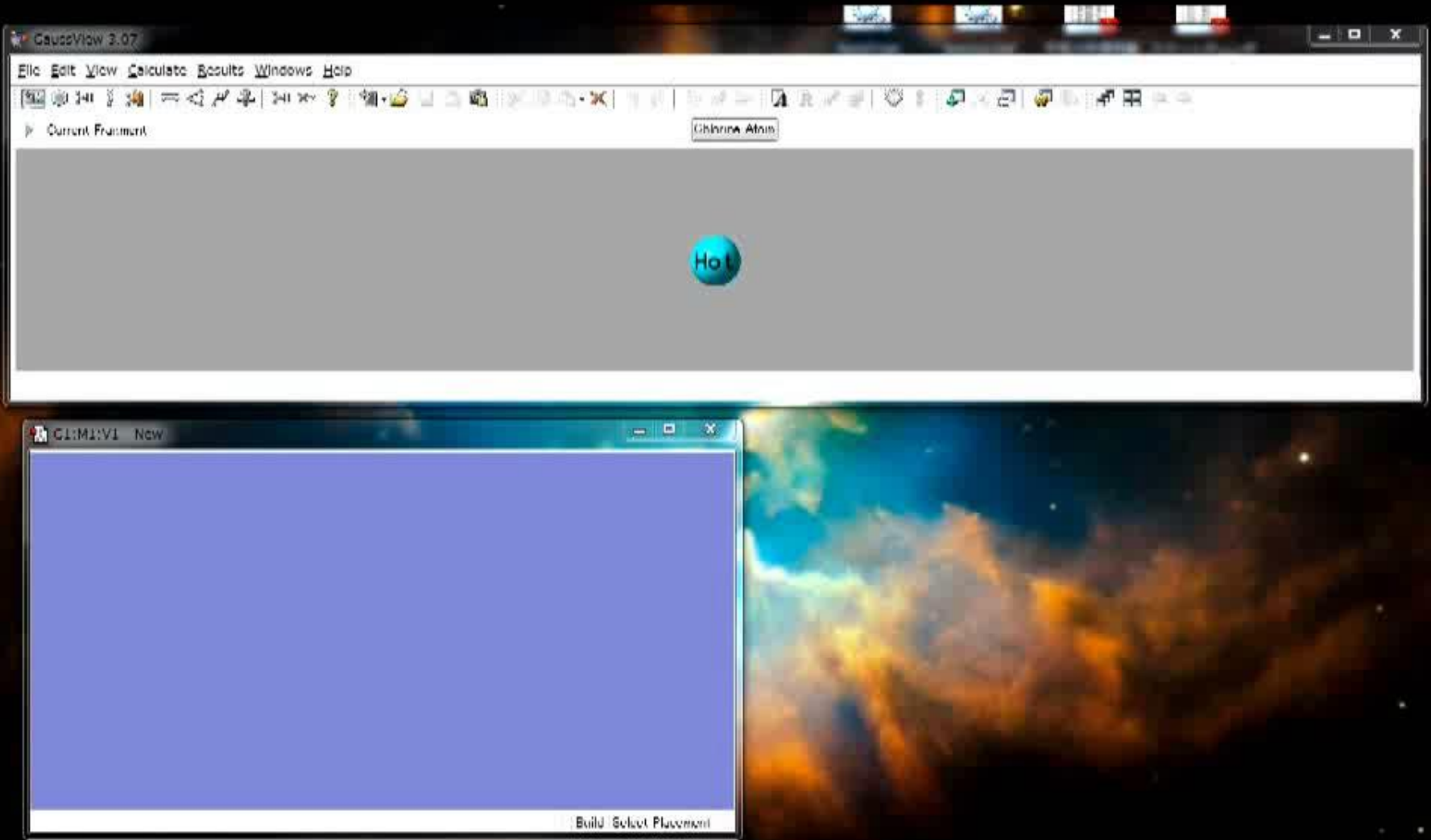
これを人間が頭で考えるのは不可能に近い.

(原子の数が少ないなら, 一応やれる方法はあるが)

そのため, ある程度以上の分子の場合, 計算機を使った手法  
(計算科学)が中心となっている.

※ただし, まじめにやろうとすると原子の数が数十程度でPCの  
限界を超え, 数百を超えるとスパコンも超えてくる.

簡単な分子なら，簡単 & 正確に計算できる(例： $\text{CF}_3\text{H}$ )．



しかし，これを人間がやるのは非常に大変．

このように、分子軌道法は分子の状態を正確に計算できるのだが、結合は分子全体に広がっており、人間が直感的に理解しにくい。

そのため、有機化学など多くの分野では、もうちょっと簡略化した手法が用いられている(それでだいたい説明できる)  
※次回やります。

ただし、エネルギーなどの精度の必要な計算や、光の吸収や分子間での反応性(どちらも分子軌道が直接影響)などを予測する場合には、大変であっても分子軌道法による計算が不可欠となっている。

量子力学をもとにした分子軌道の考え方は、さまざまな分子の構造、エネルギーや電子状態を見事に説明できる優れた理論ではあるが、分子全体に広がった「分子軌道」を考えるのは人間にはなかなか難しい。

そこで、「軌道」や、「軌道が重なって結合ができる」という見方を残しつつも、もう少しだけ単純化した考え方を導入しよう。

混成軌道

良く知られたように、メタン分子( $\text{CH}_4$ )は四面体型であるし、水分子の結合も四面体方向に近い。一方、もともとの原子軌道(特に、炭素などで重要となるs軌道やp軌道)は球状であったり直線状であり、四面体型とはなかなか結び付きにくい。

※分子軌道法ならちゃんと説明できるが、難しい。

もっと単純化してこれらの結合を説明するためには、あらかじめs軌道とp軌道を混ぜてしまう「混成軌道」の考え方が有効である。  
(ただし、ある程度不正確になる)

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、分子軌道法と同様に

- ・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

事が必要である(N個の軌道を混ぜると、N個の別な軌道に生まれ変わる)。

s軌道1つと, 3つのp軌道をすべて混ぜ合わせると.....

元になる軌道:  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

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

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

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

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

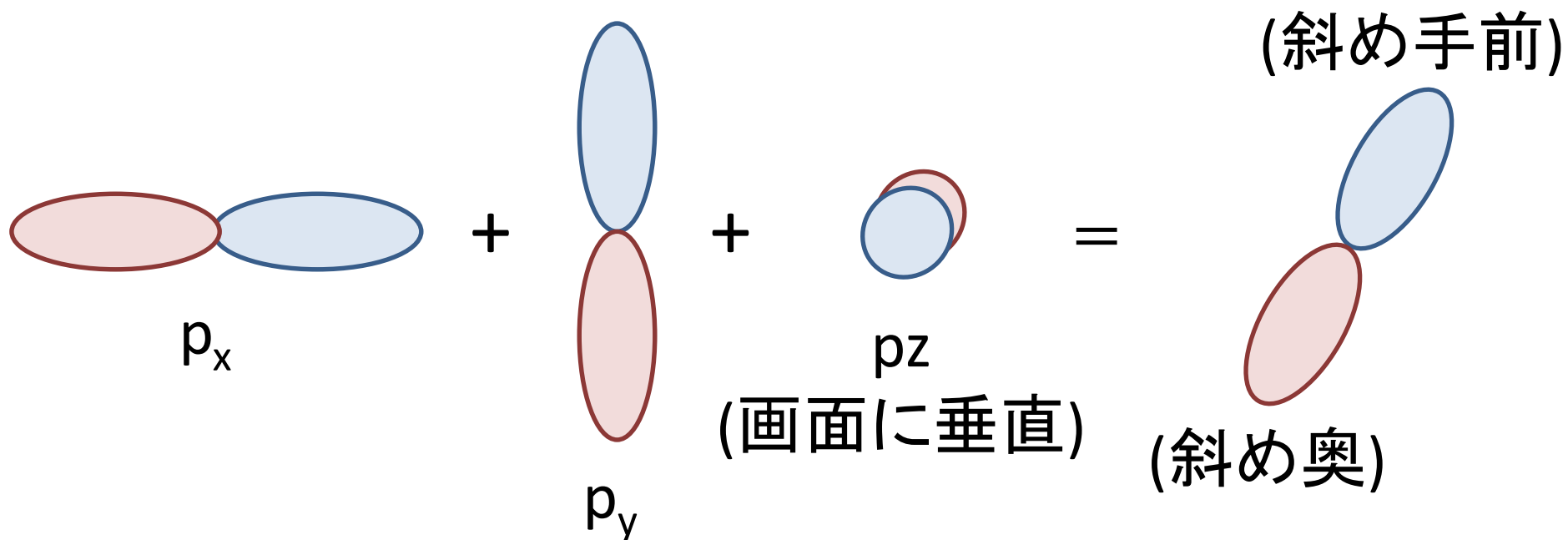
※二乗したものが電子密度なので, 全ての軌道を1/4ずつ混ぜ合わせている事になる(1/2の二乗で1/4).



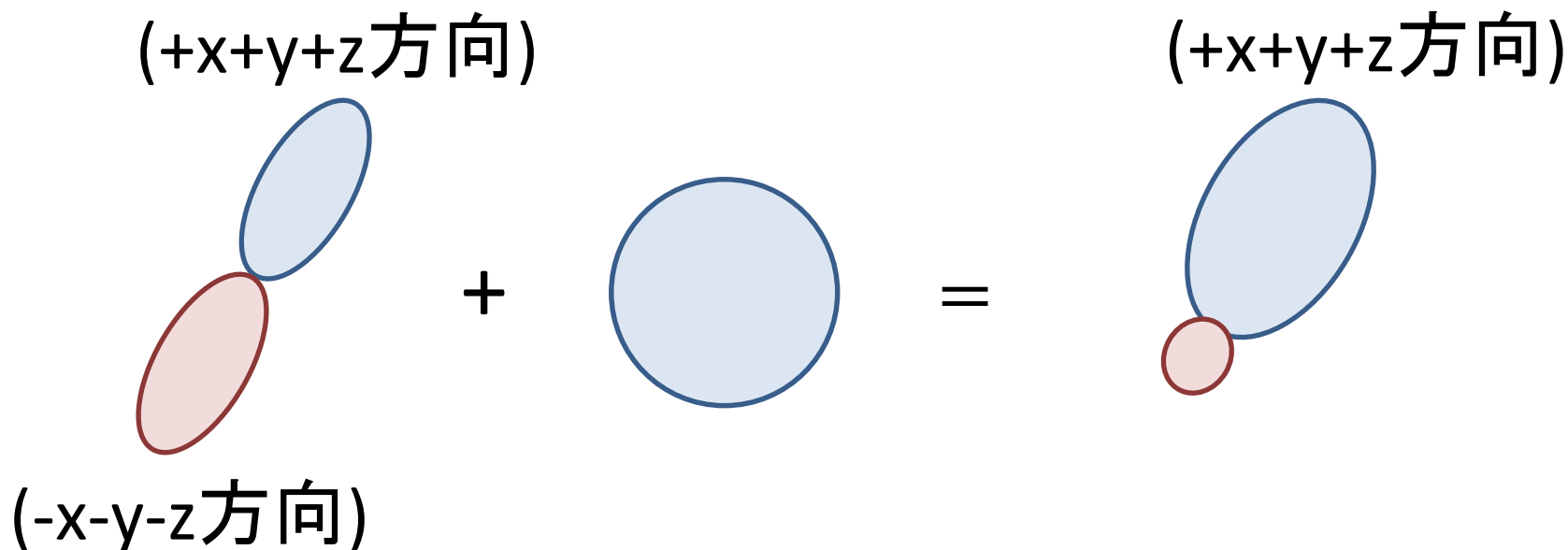
一つ目の軌道を詳しく見てみよう.

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

1/4個(二乗が電子密度なので, 1/2ではなく1/4)の2s軌道に, 1/4の $p_x$ 軌道と1/4の $p_y$ 軌道と1/4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.



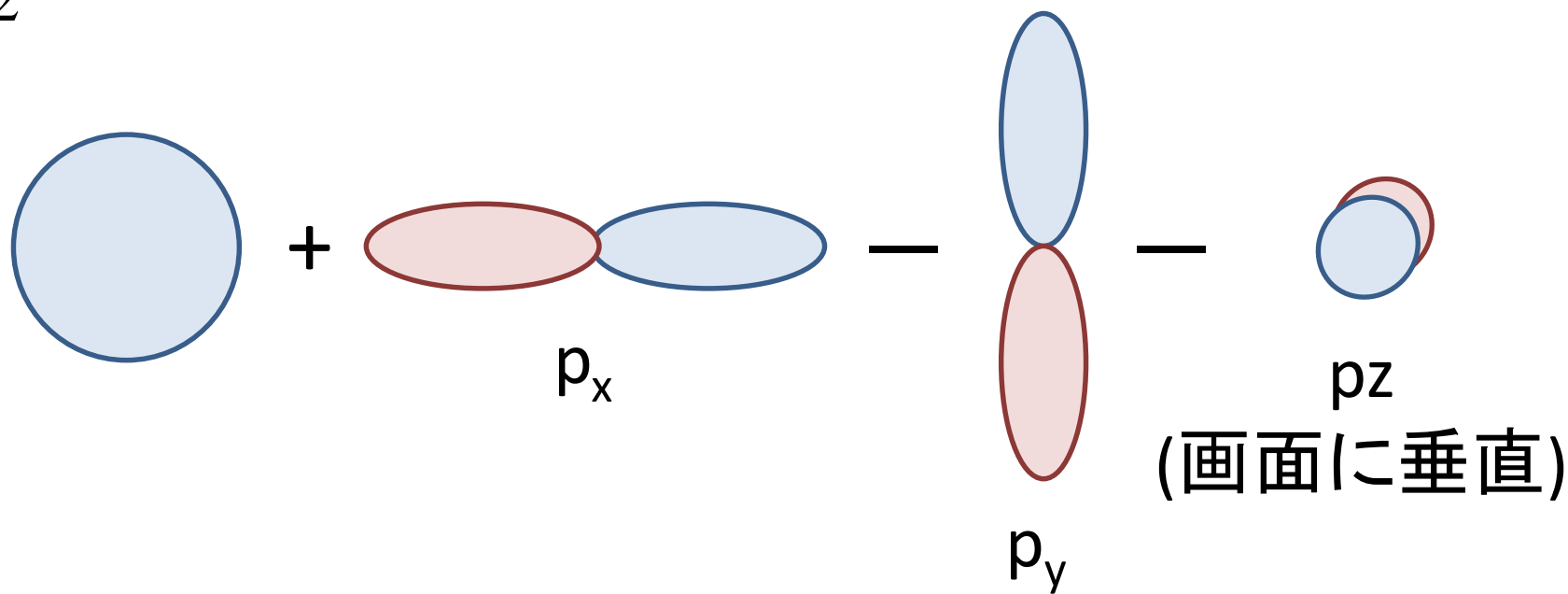
そこにさらに2s軌道(の1/4)を足す.



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

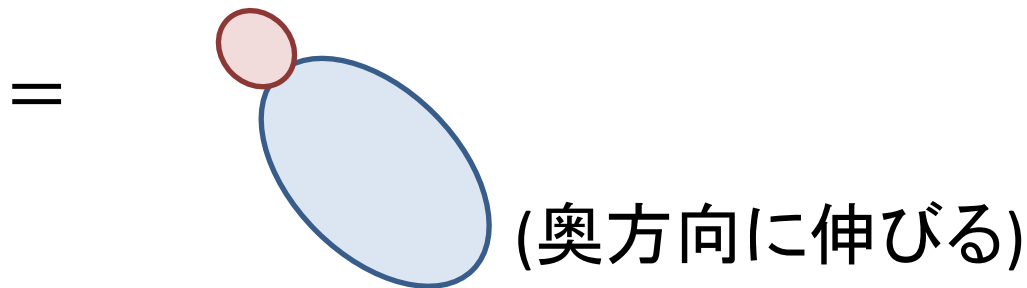
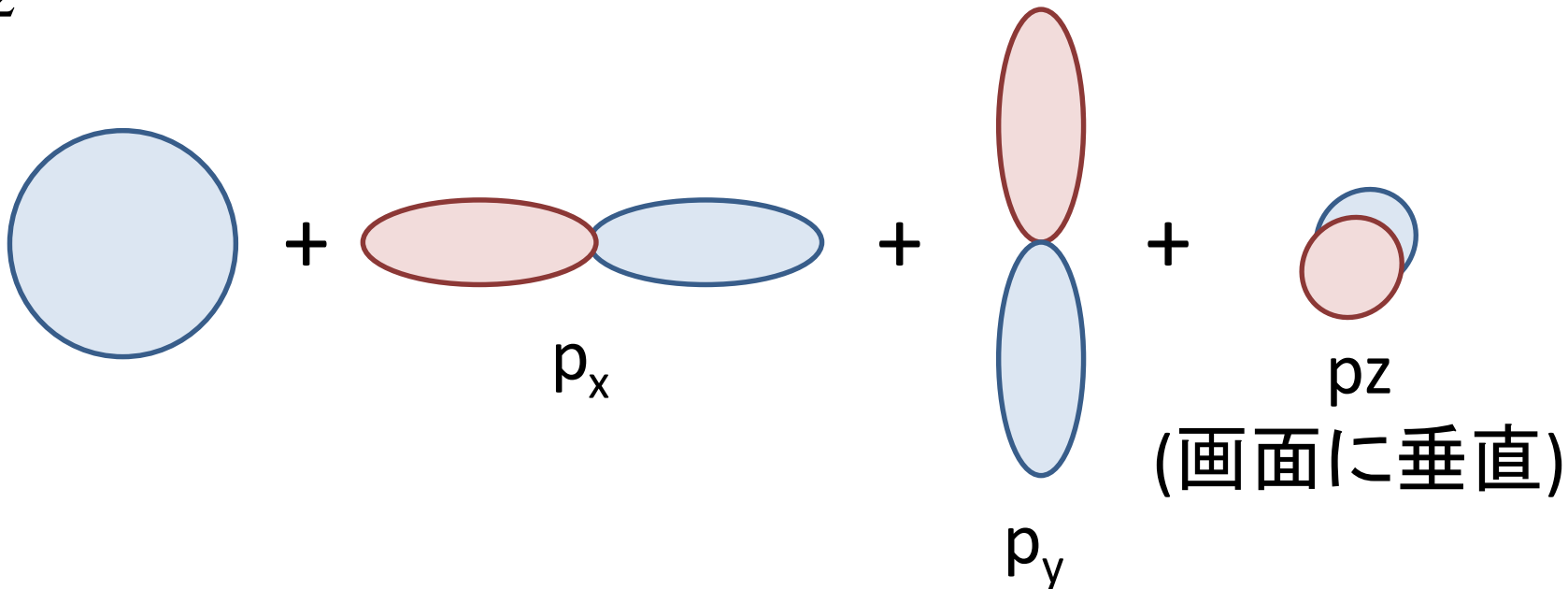
# 他の軌道も同じように見てみよう

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



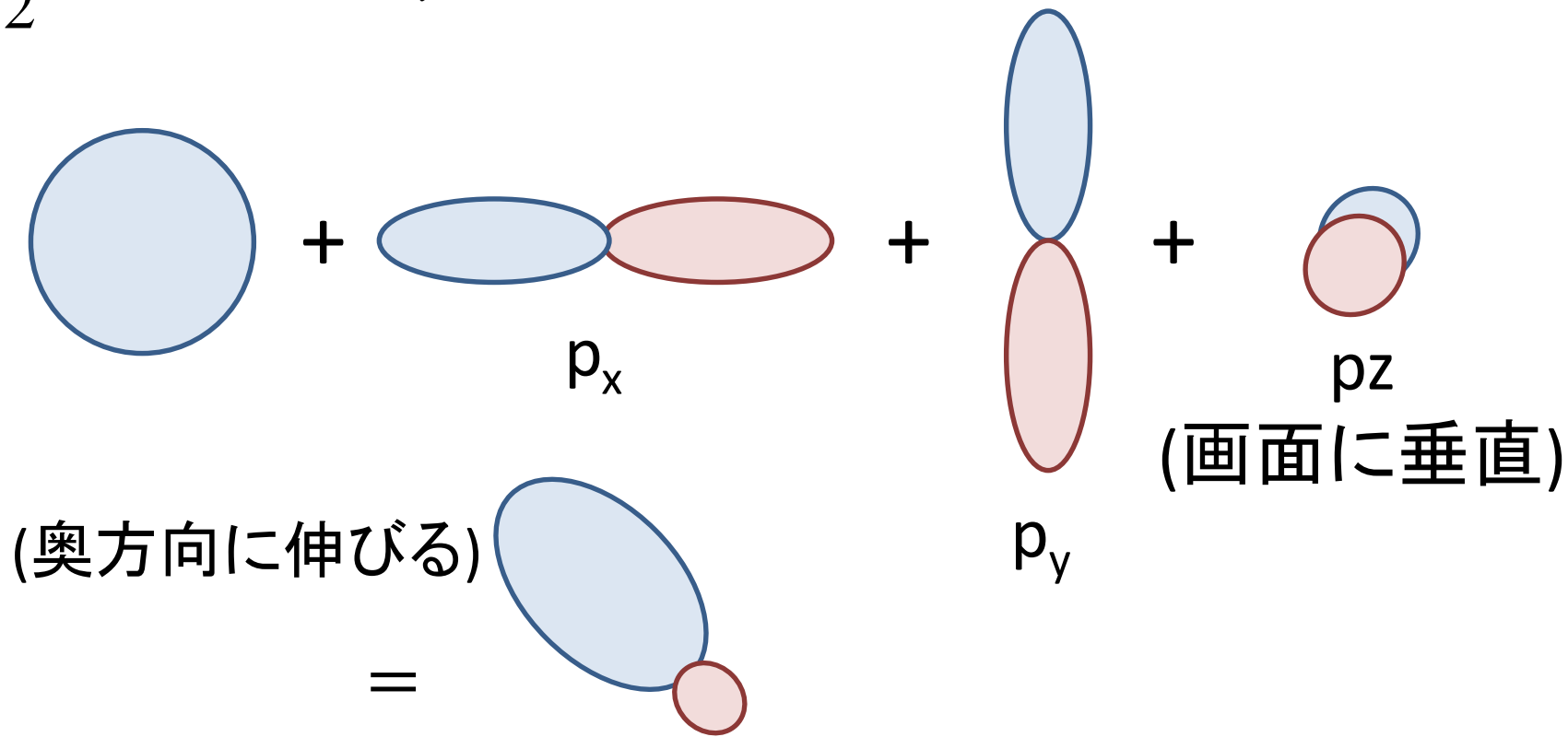
軌道を「引く」のは、符号を反転させた軌道を「足す」のと同じ(引くのは、マイナスを足すのと同じ).

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



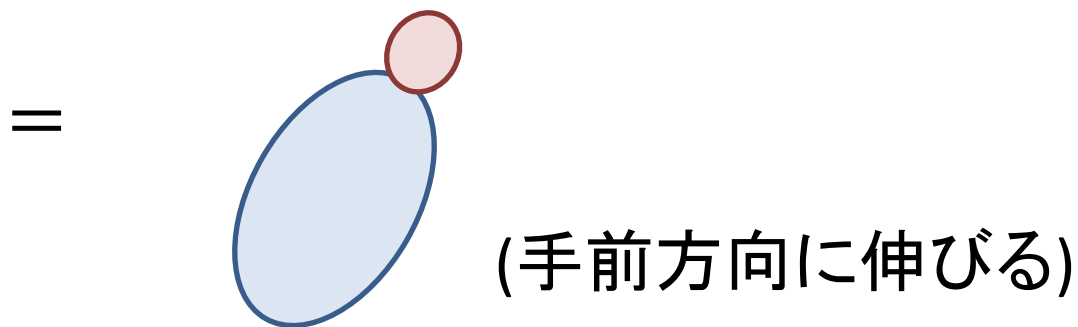
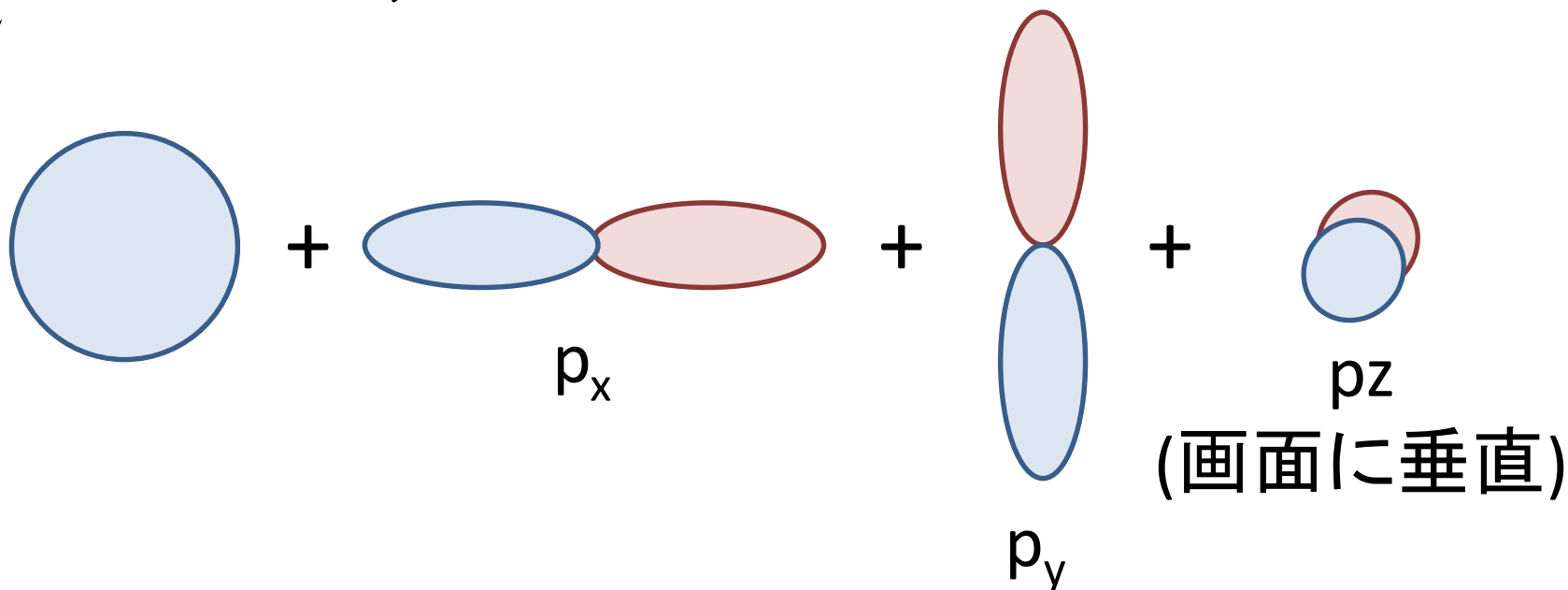
{+x, -y, -z}方向(右下 奥方向)  
に伸びた軌道になる.

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



$\{-x, +y, -z\}$ 方向(左上奥方向)  
 に伸びた軌道になる.

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



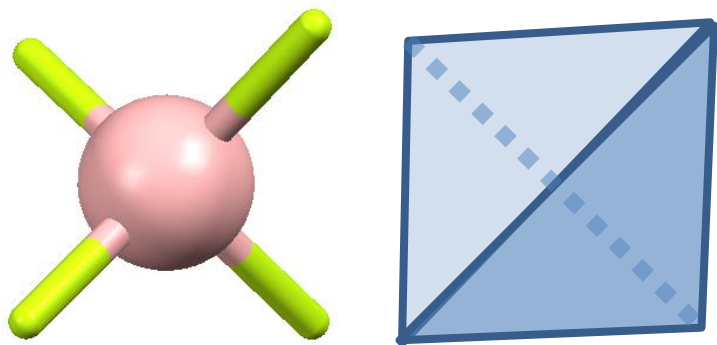
$\{-x, -y, +z\}$ 方向(左下手前方向)  
に伸びた軌道になる.

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

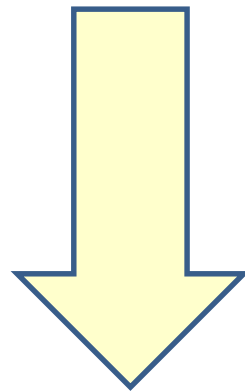
の4つの軌道へと  
再構築できる

こうしてできる4つの軌道を「 $sp^3$ 混成軌道」と呼ぶ。  
(s軌道1つとp軌道3つ → 4本の $sp^3$ 軌道に再編成)



この4つの方向は、正四面体の  
頂点方向に等しい。

2s軌道,  $2p_x$ 軌道,  $2p_y$ 軌道,  $2p_z$ 軌道



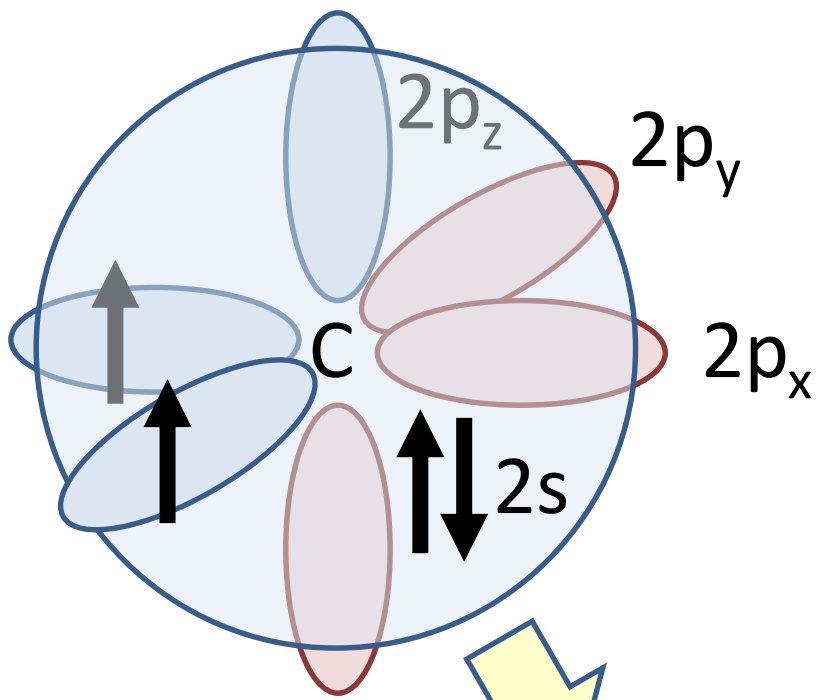
ごちゃ混ぜにして  
作り直し

$sp^3$ 混成軌道 × 4本

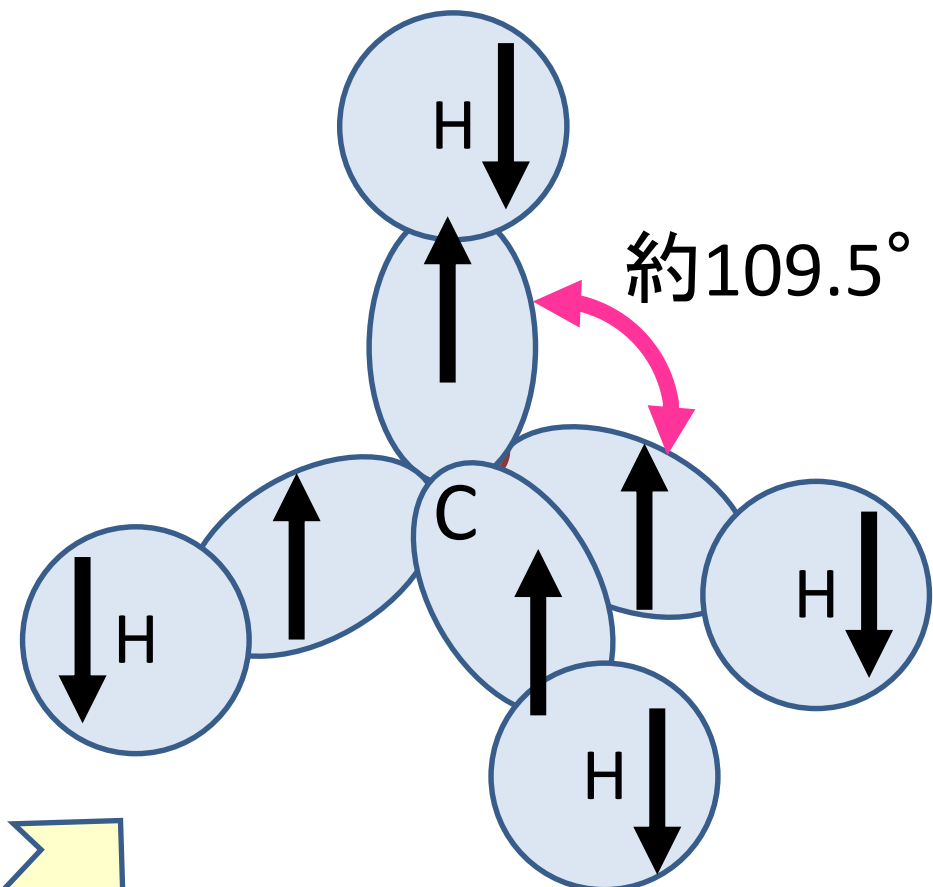
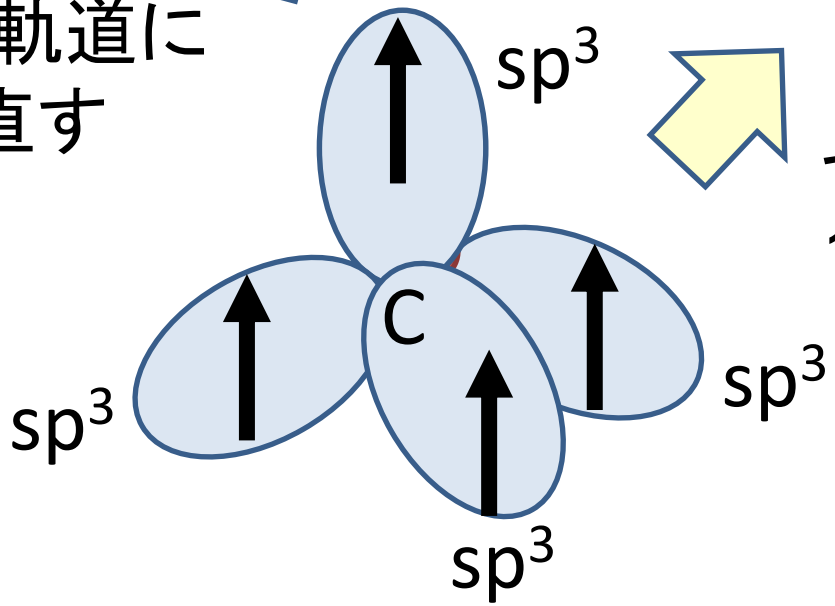


こうしてできた軌道が，他の原子の軌道とそれぞれ重なり結合性軌道 & 反結合性軌道を作ると考える.

分子全体での軌道の混ぜ合わせを考えなくてよいので，人間の頭でも考えやすい.



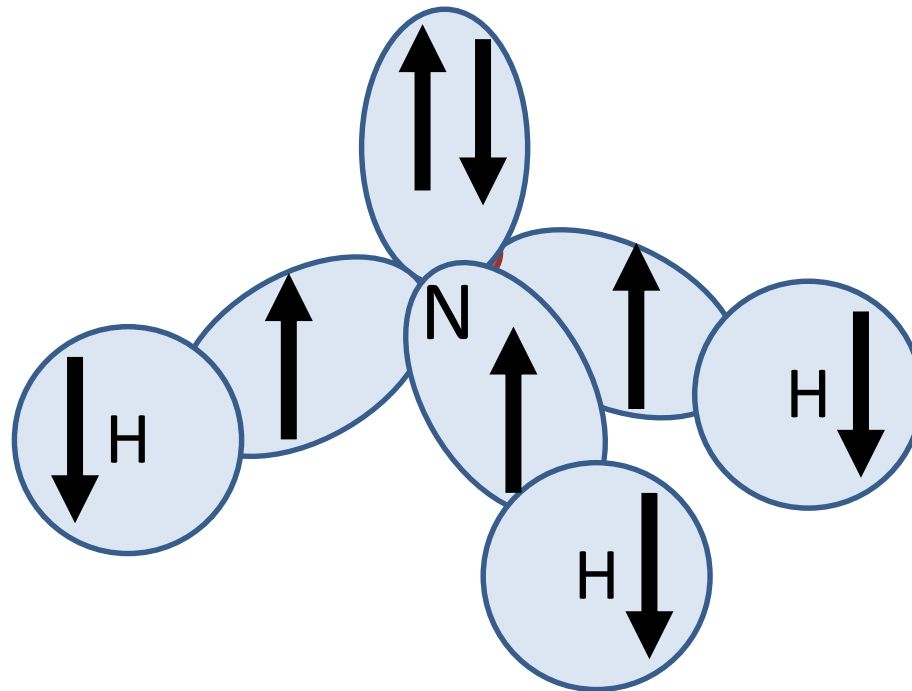
sp<sup>3</sup>混成軌道に作り直す



それぞれがHの1sと結合を作る

メタンができる

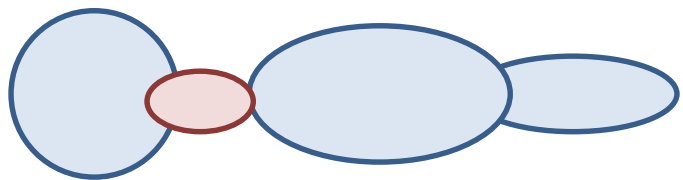
アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の場合は, 4つの  $\text{sp}^3$  軌道のうち3つを結合に使い, 残り1つに非共有電子対が詰まっている.



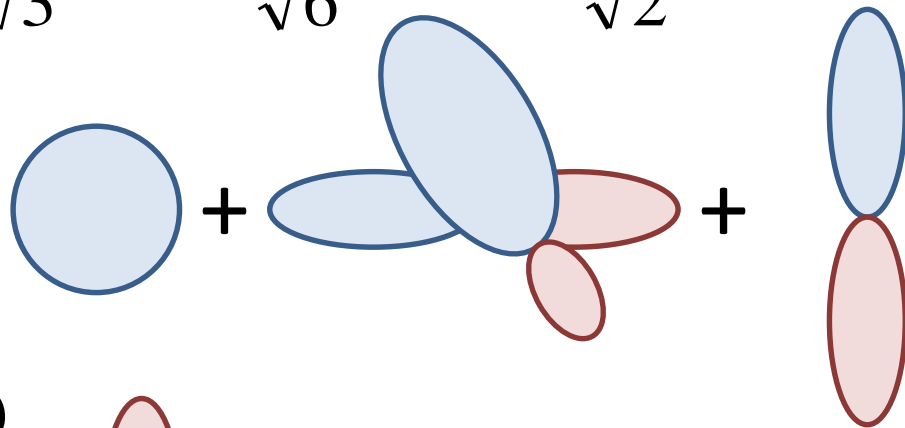
混成は、 $sp^3$ 混成だけではない。

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。

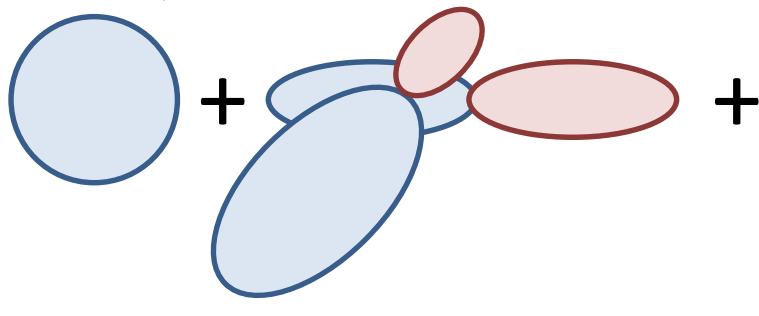
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) + \sqrt{\frac{2}{3}}(2p_x)$$



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



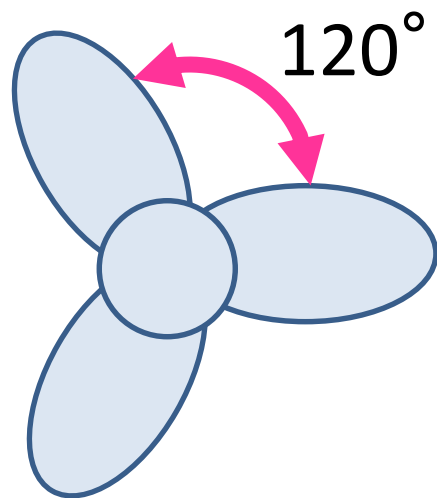
$$\frac{1}{\sqrt{3}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_y)$$



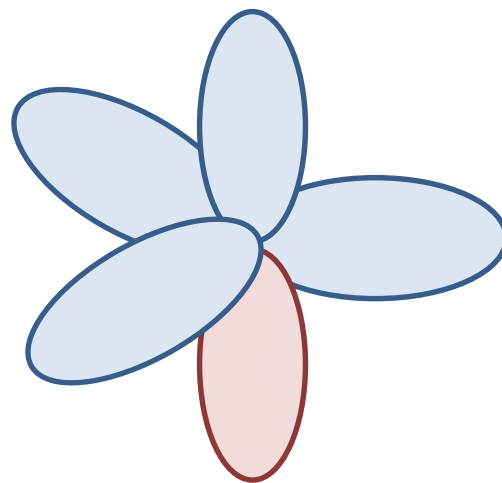
この結果出来上がるのは,

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



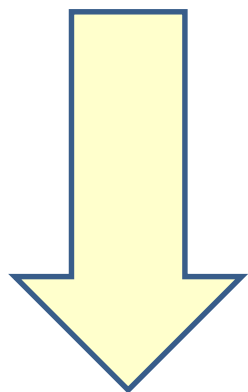
横から見た図

という4つの軌道である. これをsp<sup>2</sup>混成と呼ぶ.

2s軌道,  $2p_x$ 軌道,  $2p_y$ 軌道

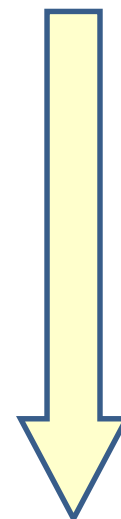


混ぜて  
作り直し



$sp^2$ 混成軌道 × 3本

$2p_z$ 軌道

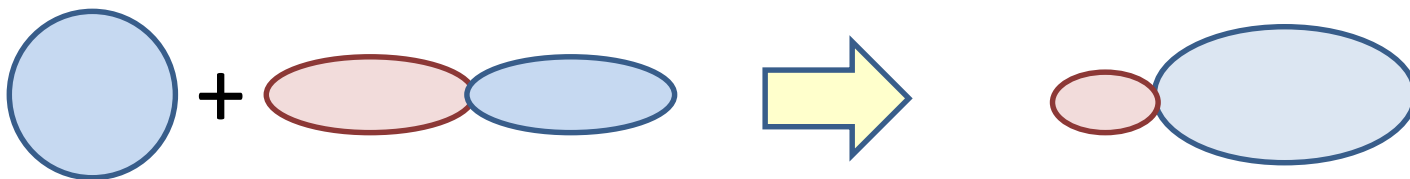


そのまま

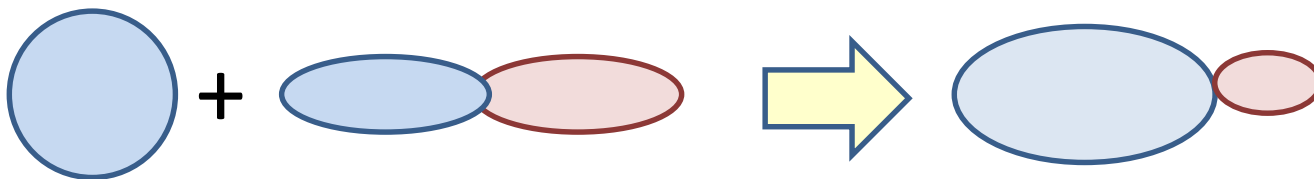
$2p_z$ 軌道

# s軌道1つとp軌道1つの混成も可能

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



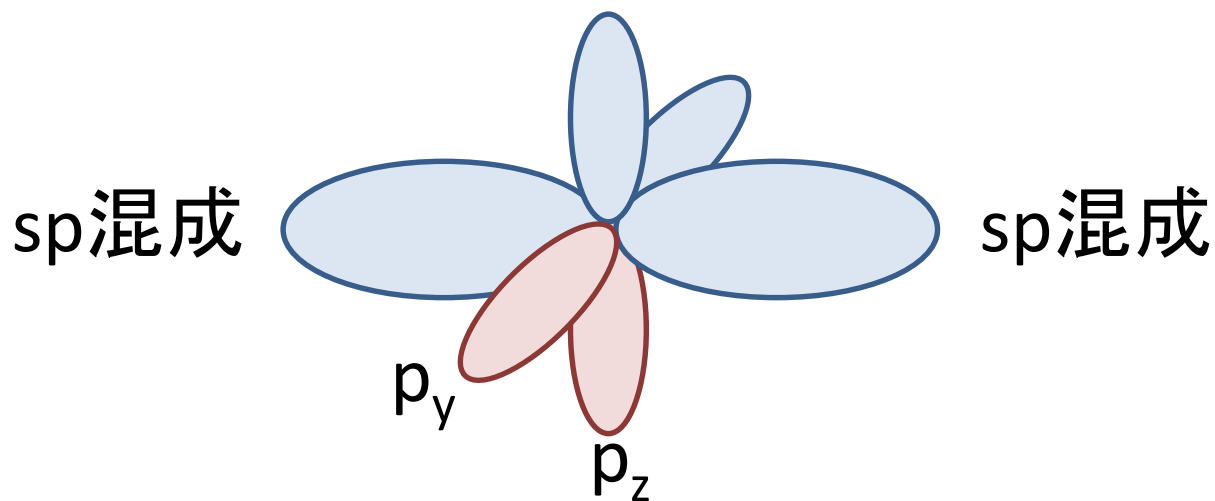
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s) - \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x)$$



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<sub>x</sub>軌道

混ぜて  
作り直し

sp混成軌道 × 2本

2p<sub>y</sub>軌道, 2p<sub>z</sub>軌道

そのまま

2p<sub>y</sub>軌道, 2p<sub>z</sub>軌道

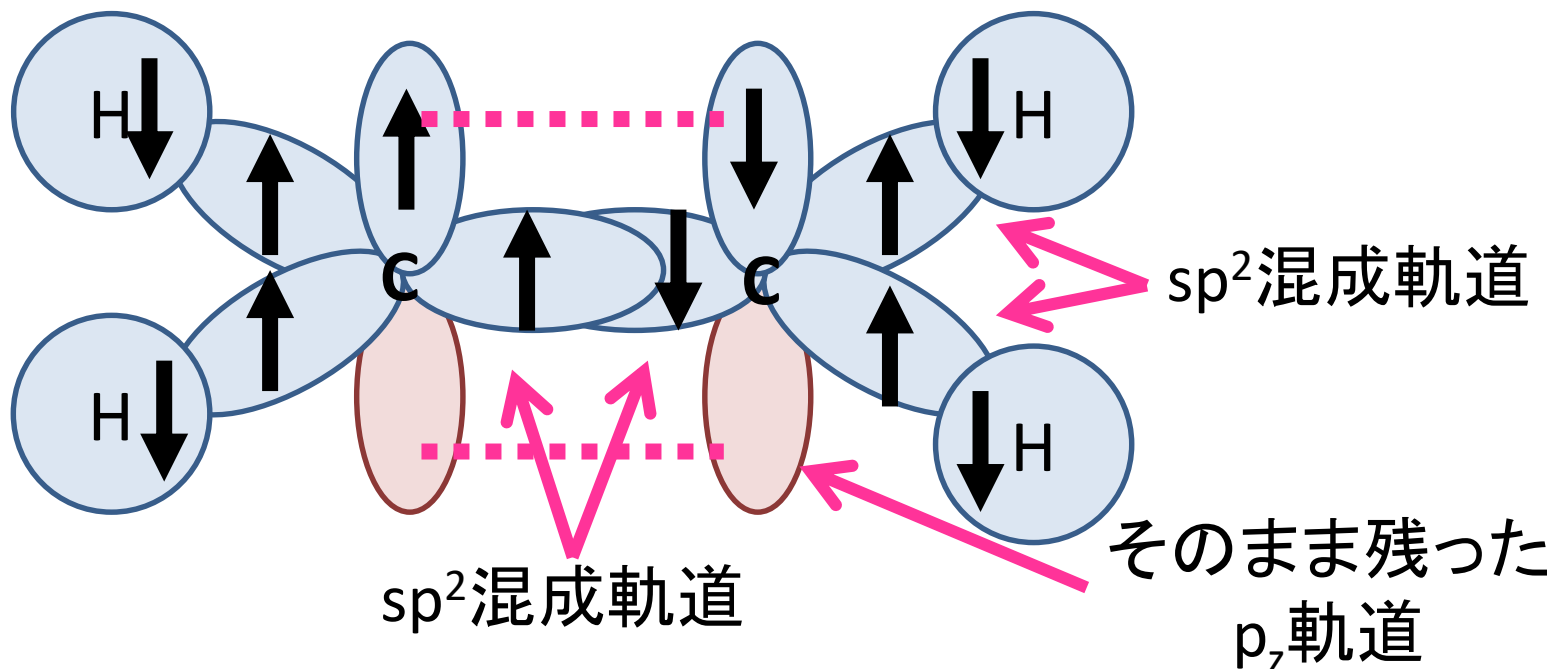
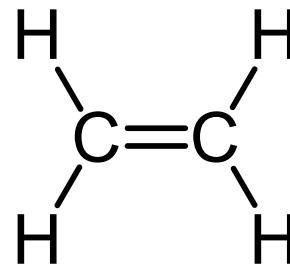
$sp^3$ 混成軌道は4本の等価な結合をもつ場合に重要だったが、 $sp^2$ や $sp$ 混成軌道は二重結合や三重結合を説明するのに重要な役割を果たす。

$sp^2$ 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。

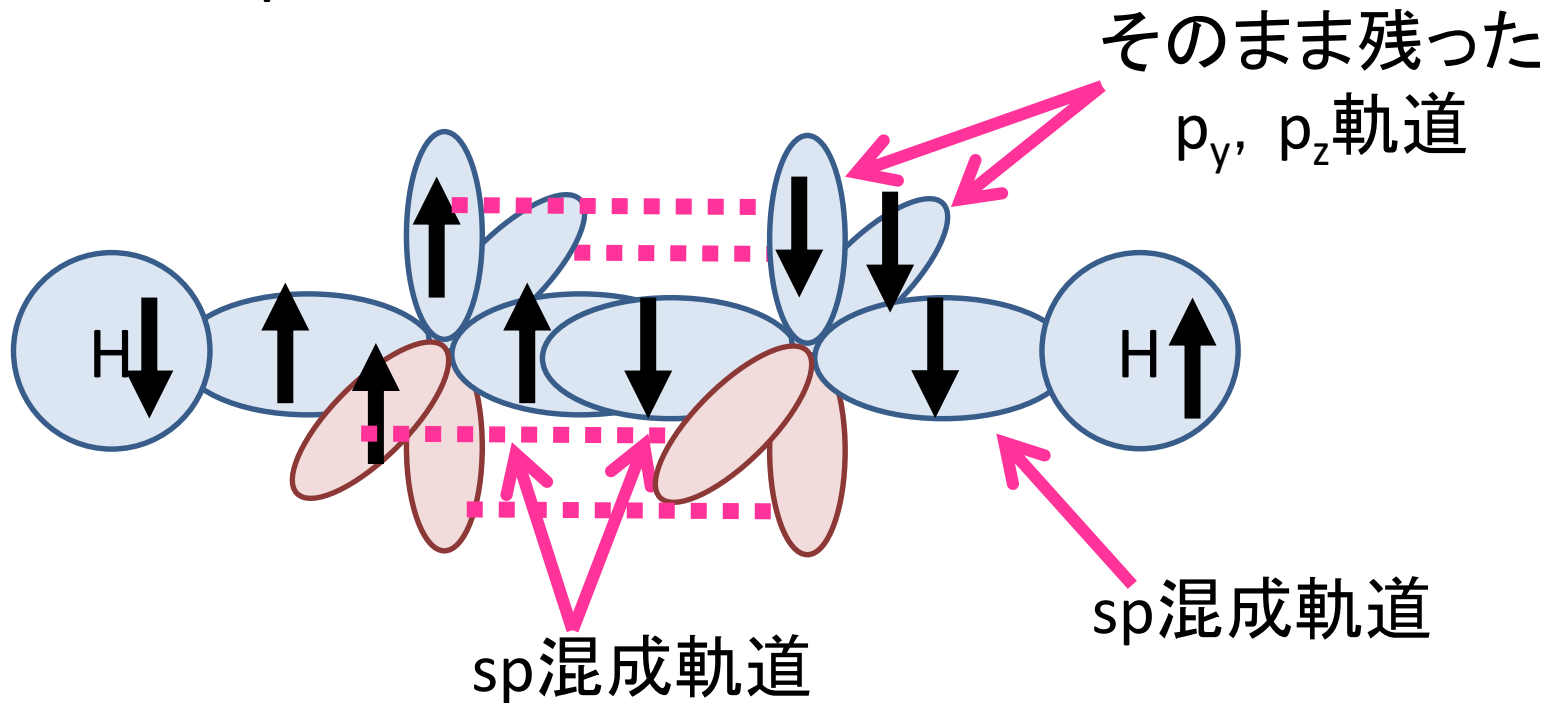


C=Cの間は、重なりが大きく強い $\sigma$ 結合が1つ、  
重なりが小さく弱い $\pi$ 結合が1つ、の計2本(二重結合)

# 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。

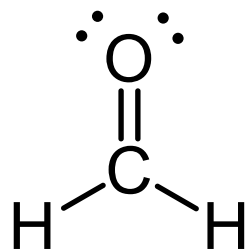


$\text{C}\equiv\text{C}$ の間は、重なりが大きく強い $\sigma$ 結合が1つ、  
重なりが小さく弱い $\pi$ 結合が2つ、の計3本(三重結合)

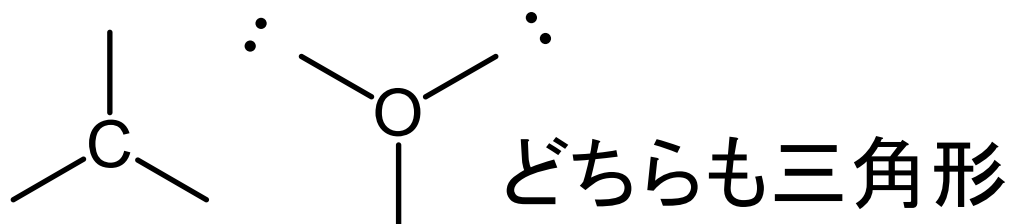
原子のとり混成軌道は、ルイス構造とVSEPR則からおおよそ予想できる。

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

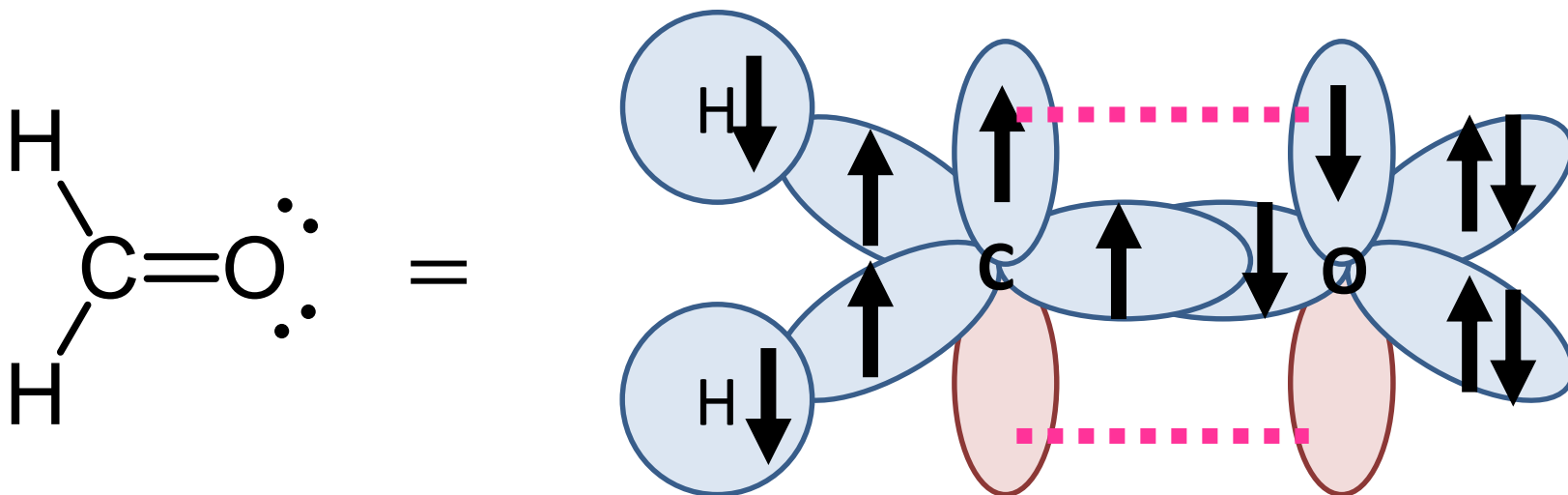


③ その形になる混成軌道を選ぶ

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 $\sigma$ 結合
- C-Oは, 両者の $sp^2$ で $\sigma$ 結合+両者の $p$ 軌道で $\pi$ 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:

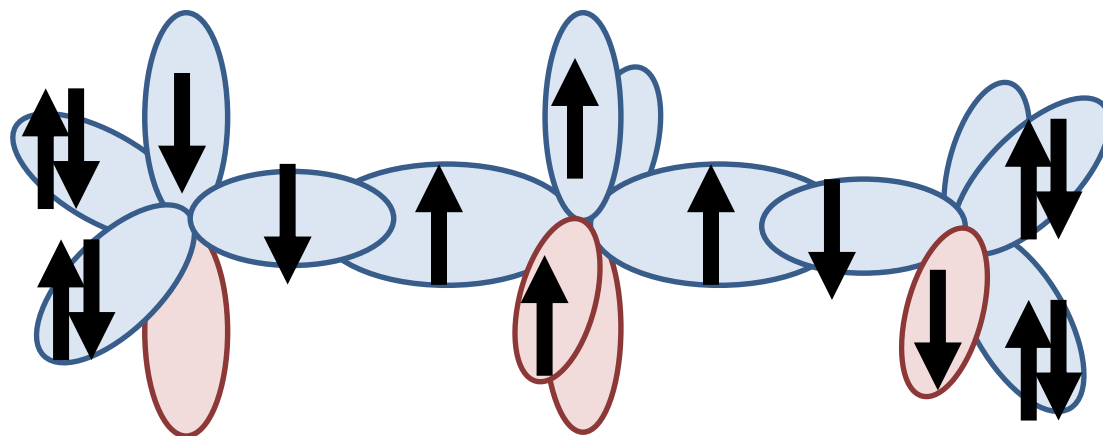
① ルイス構造を書く  $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$

② VSEPRで形を予想 O-C-O: 直線, O周りは三角形

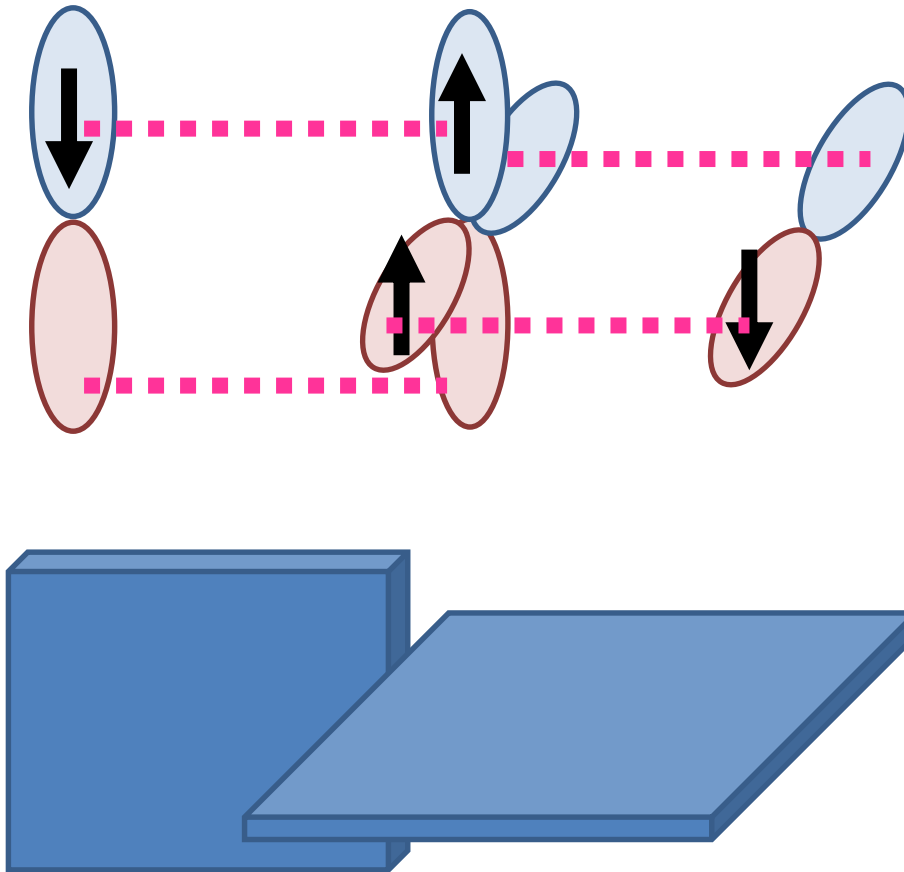
③ その形になる混成軌道を選ぶ

C: 直線  $\rightarrow$  sp混成, O: 三角形  $\rightarrow$  sp<sup>2</sup>混成

④ 実際の結合 (左右の $\pi$ 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。

とりあえず、今日はこれだけは覚えておこう

多原子分子 → 分子軌道法は人間にはやや難しい

→ もう少し簡略化した考え方で、たいていは大丈夫

## 混成軌道

s軌道とp軌道が混ざり新しい軌道に生まれ変わる

$sp^3$ 混成: 正四面体型

$sp^2$ 混成: 三角形 + 元のままのp軌道1つ

$sp$ 混成: 直線形 + 元のままのp軌道2つ

## 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 →  $sp^2$ 混成

三重結合 →  $sp$ 混成

ルイス構造 → VSEPRで構造予想 → 混成軌道を予想