

無機化学II 第3回

化学結合

# 本日のポイント

## 分子軌道

- ・原子が近づく  $\Rightarrow$  原子軌道が重なる
- ・軌道が重なると、原子軌道が組み合わさって「分子軌道」というものに変化(分子に広がる)
- ・結合性軌道と反結合性軌道
- ・軌道の重なりが大きい = エネルギー変化が大
- ・分子軌道に電子が詰まった時に、元の原子よりエネルギーが下がるなら結合を作る。

## 混成軌道と原子価結合法(もっと単純な考え方)

- ・わかりやすく、有機化学で便利(ただし不正確)
- ・ $sp$ 混成(直線),  $sp^2$ 混成(Y字),  $sp^3$ 混成(四面体)

「原子一個」の性質を知るための基本である

「原子軌道」「電子配置」「遮蔽」

などに関して復習してきた。

しかし我々の身の回りのほとんどの物質は、いくつかの原子が「結合」して「多原子分子」となっている。

従って、物質の特徴を理解するには、「化学結合」を知る必要がある。

ではそもそも、結合とは何だろうか？

## 量子化学における結合

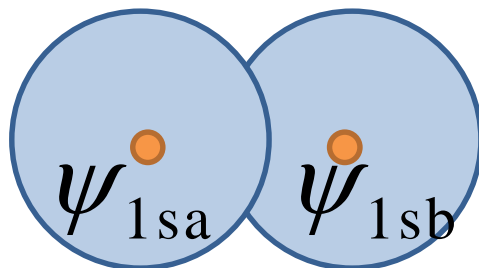
- ・2つ(以上)の原子が近づくと, 原子軌道が重なる
- ・2つの軌道が重なると, 重なり合った原子軌道が混ざり合って, 新しい軌道へと再編成される.  
分子に広がった軌道 ⇒ 「分子軌道」
- ・この時, 新しく出来る軌道は
  - 元の時よりエネルギーが低い安定な軌道
  - 元の時よりエネルギーが高い不安定な軌道の2つがペアで生じる.
- ・エネルギーの低い軌道に電子が入る
  - バラバラの原子の時よりエネルギー下がる
  - 結合した方が安定 = 原子は結合を作る

一番わかりやすい例：水素分子 ( $\text{H}_2$ )

元の軌道：それぞれ1s軌道 ( $\psi_{1sa}$ ,  $\psi_{1sb}$ ) .



原子が近づくと、軌道が重なる



→ 原子軌道2つから、新しい軌道2つが生まれる

2つの軌道を組み合わせて、2つの新しい軌道へ  
(N個の軌道からは、新しいN個の軌道が生まれる)

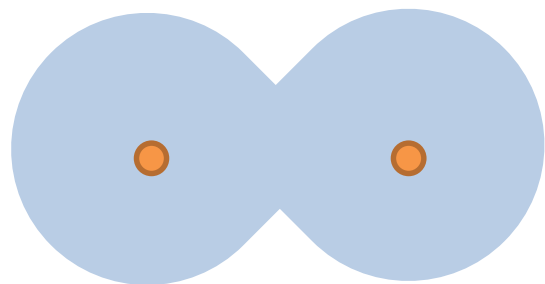
どんな軌道が生まれるのか？

通常は、

強め合う重なり軌道(安定)

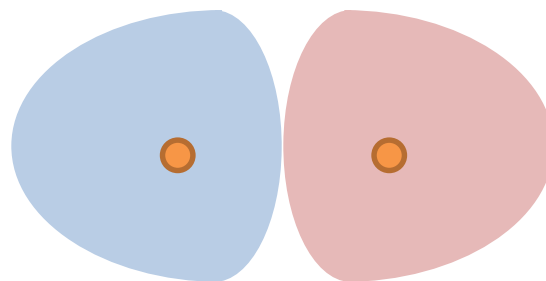
弱め合う重なり軌道(不安定)

の2つの軌道へと再構築される



$$\psi_{1sa} + \psi_{1sb}$$

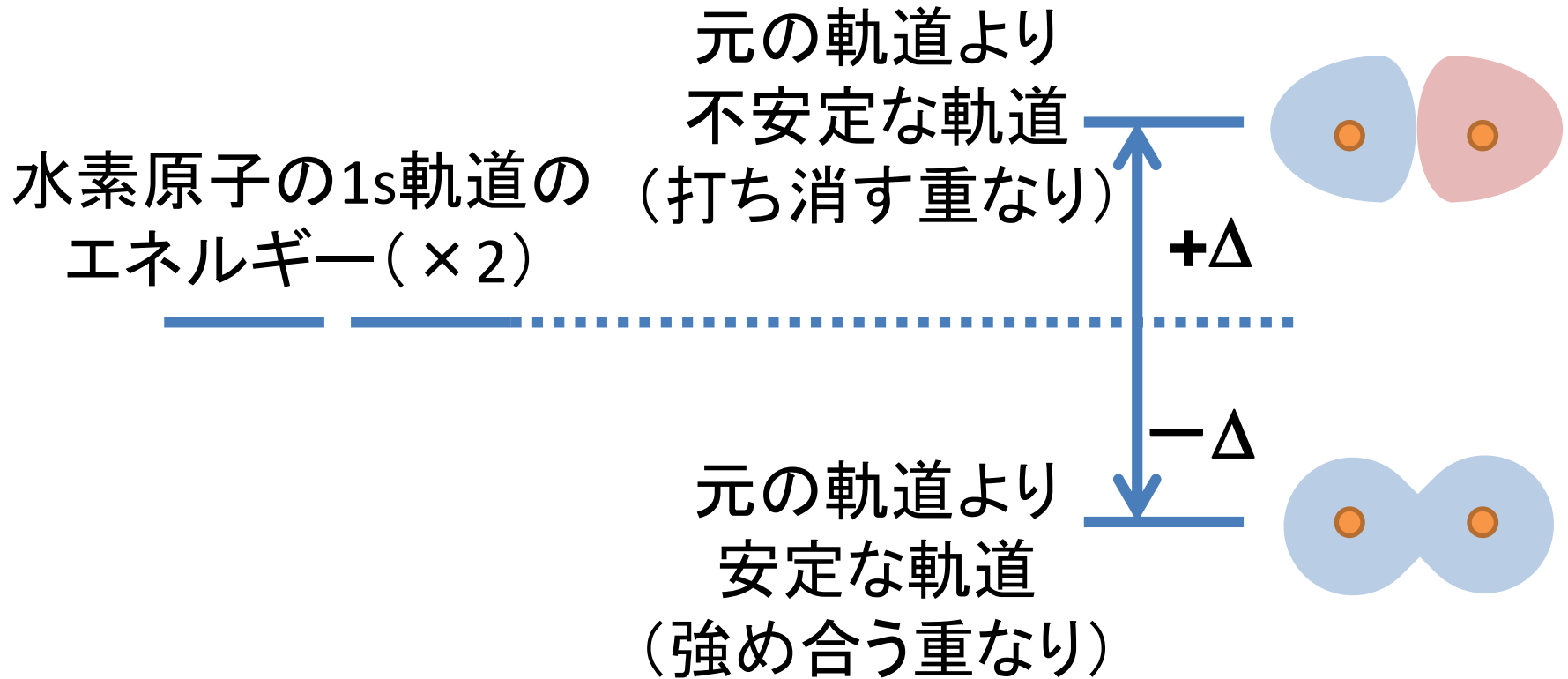
安定(低エネルギー)



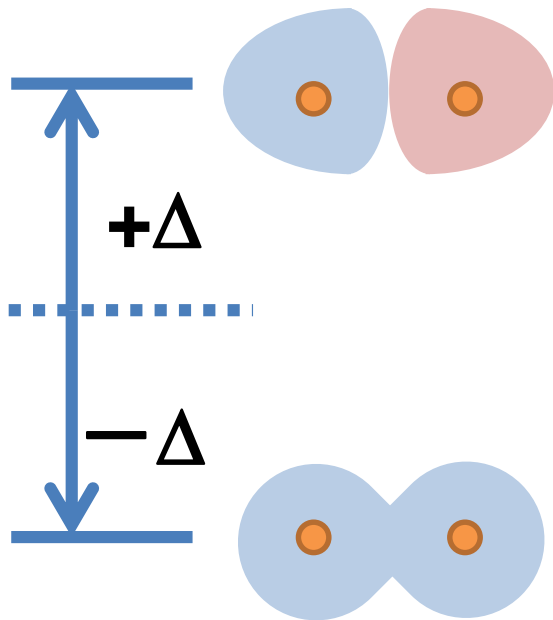
$$\psi_{1sa} - \psi_{1sb}$$

不安定(高エネルギー)

ここでは実際の計算を行わないが、  
得られた新しい軌道のエネルギーを計算すると.....  
(数学的には、 $\int \psi^* H \psi$ を使って計算できる)



安定な軌道と不安定な軌道がペアで生じる  
(節面が多い軌道ほどエネルギーが高い)



原子の時よりエネルギーが上がる軌道  
⇒ 反結合性軌道  
(結合した方が不安定)

原子の時よりエネルギーが下がる軌道  
⇒ 結合性軌道  
(結合した方が安定)

新しく出来た分子としての軌道を、「分子軌道」と呼ぶ。  
元々は1s軌道であっても、この軌道は既に1s軌道では無い。  
(形もエネルギーも全く違うため)。そのため違う名前となる。

名前の付け方はいろいろあるが、 $\sigma$ 型の結合性軌道なら $\sigma_{1s}$   
や $\sigma_1$ (下から1番目)などと名付けられる事も多い。  
反結合性軌道なら $\sigma_{1s}^*$ や $\sigma_1^*$ などとなる。



分子軌道を作ったとき,

どんな時に安定化(不安定化)するのか?

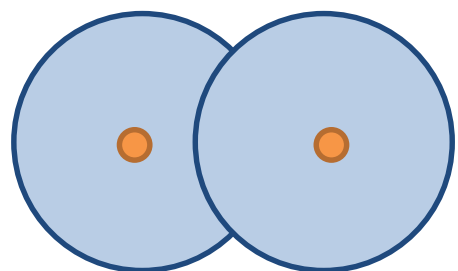
どの程度安定化(不安定化)するのか?

は非常に重要になる.

実際に計算するのは非常に大変なのだが, 大雑把に以下のような関係が成り立つ.

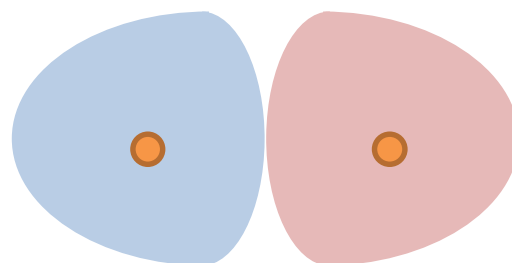
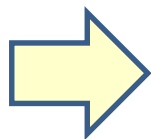
1. エネルギーの近い軌道に重なりがあると,  
軌道が混ざってエネルギーが変化する
2. 元の軌道のエネルギーが近いほど,  
重なりが大きいほど, エネルギーの変化は大きい
3. 強め合う重なりはエネルギーが下がる(結合性軌道)
4. 弱め合う重なりはエネルギーが上がる(反結合性軌道)  
(原子軌道と同じく, 節面が多い方がエネルギーが高い)

例:



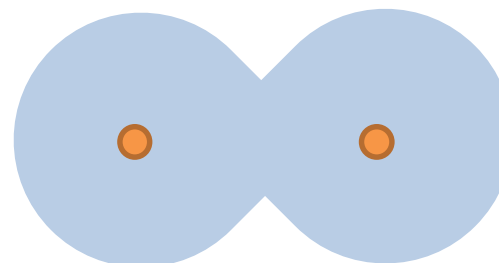
s軌道とs軌道

(重なりが大きい)



反結合性軌道

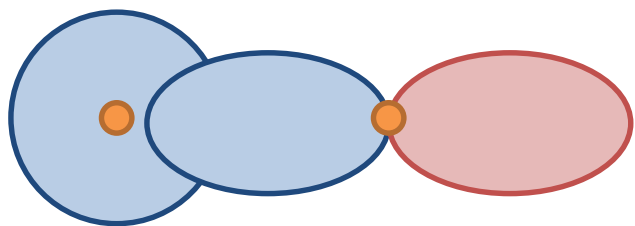
(エネルギーかなり高い)



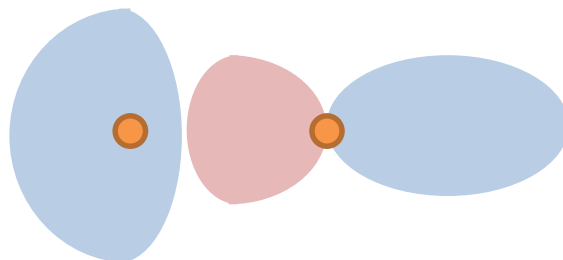
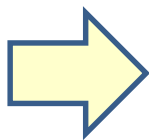
結合性軌道

(エネルギーかなり低い)

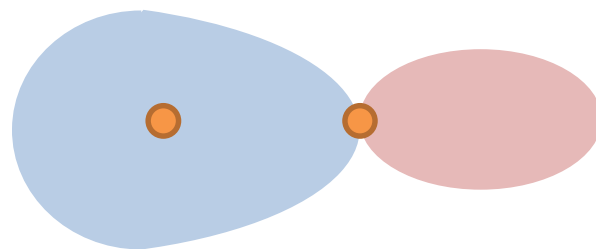
例:



s軌道とp軌道(横)  
(重なりが大きい)

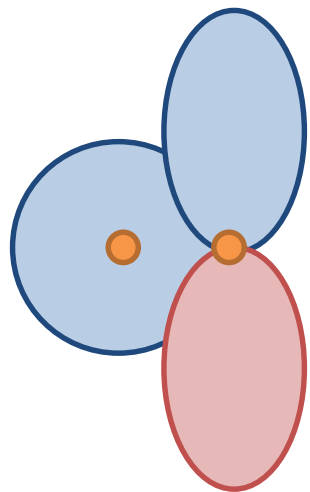


反結合性軌道  
(エネルギーかなり高い)

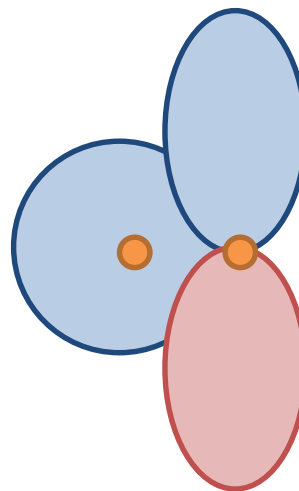
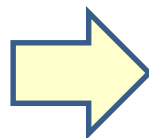


結合性軌道  
(エネルギーかなり低い)

例:

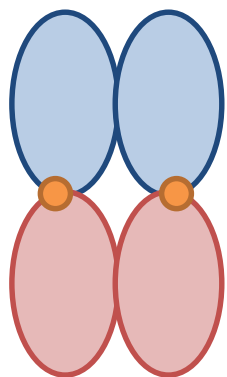


s軌道とp軌道(縦)

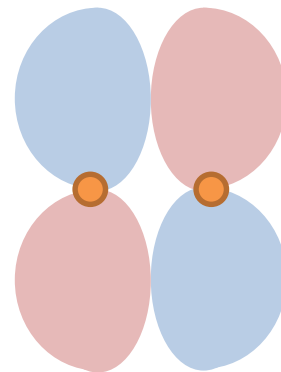
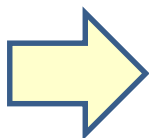


変化無し  
(s軌道とp軌道のまま)  
∴重なりがゼロ  
(正と負の重なりが打ち消し合う)

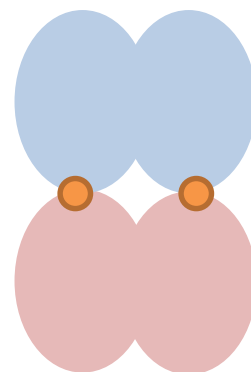
例:



p軌道(縦)とp軌道(縦)  
(重なりが小さい)



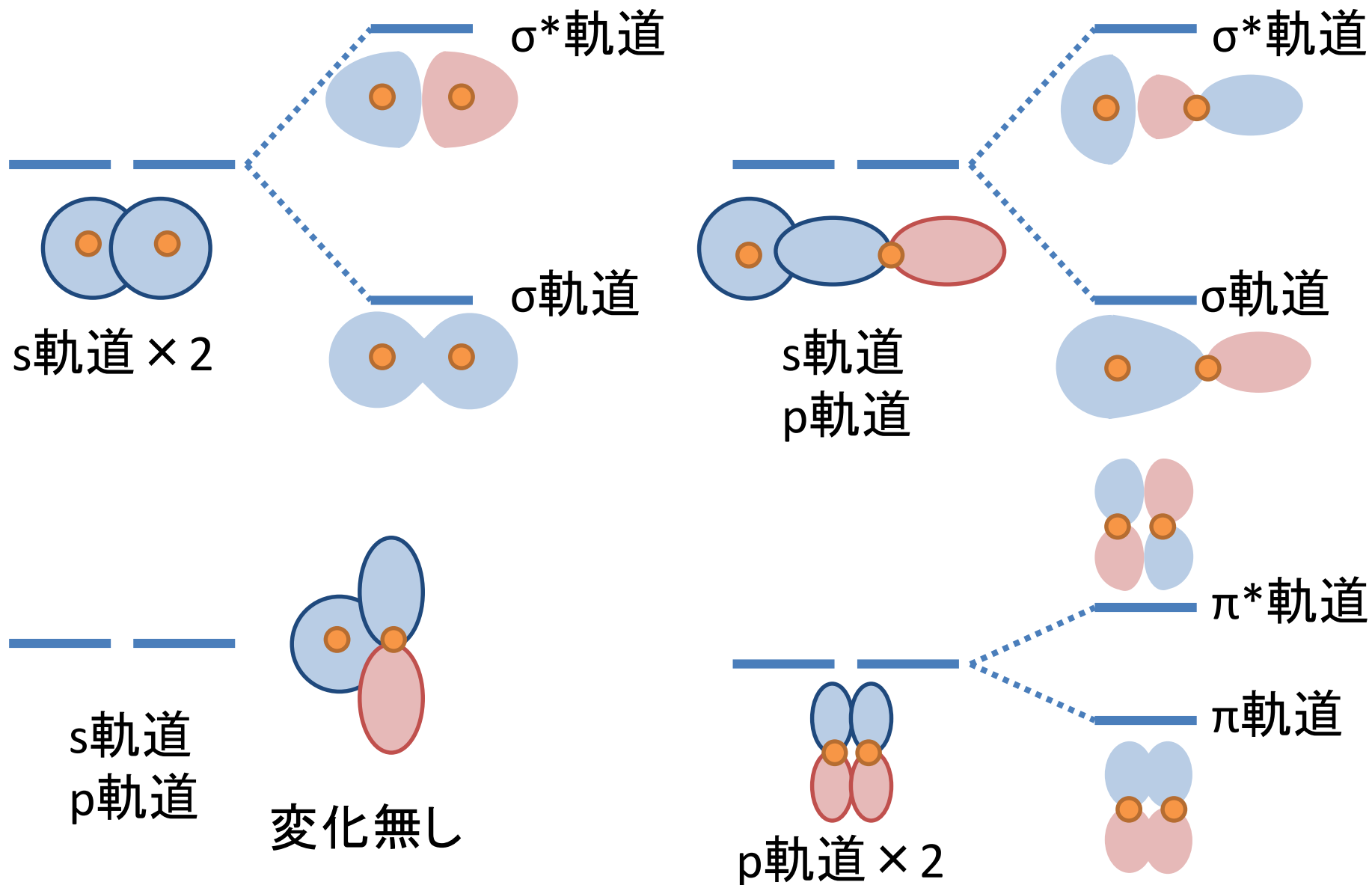
反結合性軌道  
(エネルギー少し高い)



結合性軌道  
(エネルギー少し低い)

$\pi$ 結合は重なりが小さいので、エネルギー変化も小さい

エネルギー差も含めて書くと，こんな感じ



軌道が求まったら、次に考えるのは電子配置.

## 原子の場合

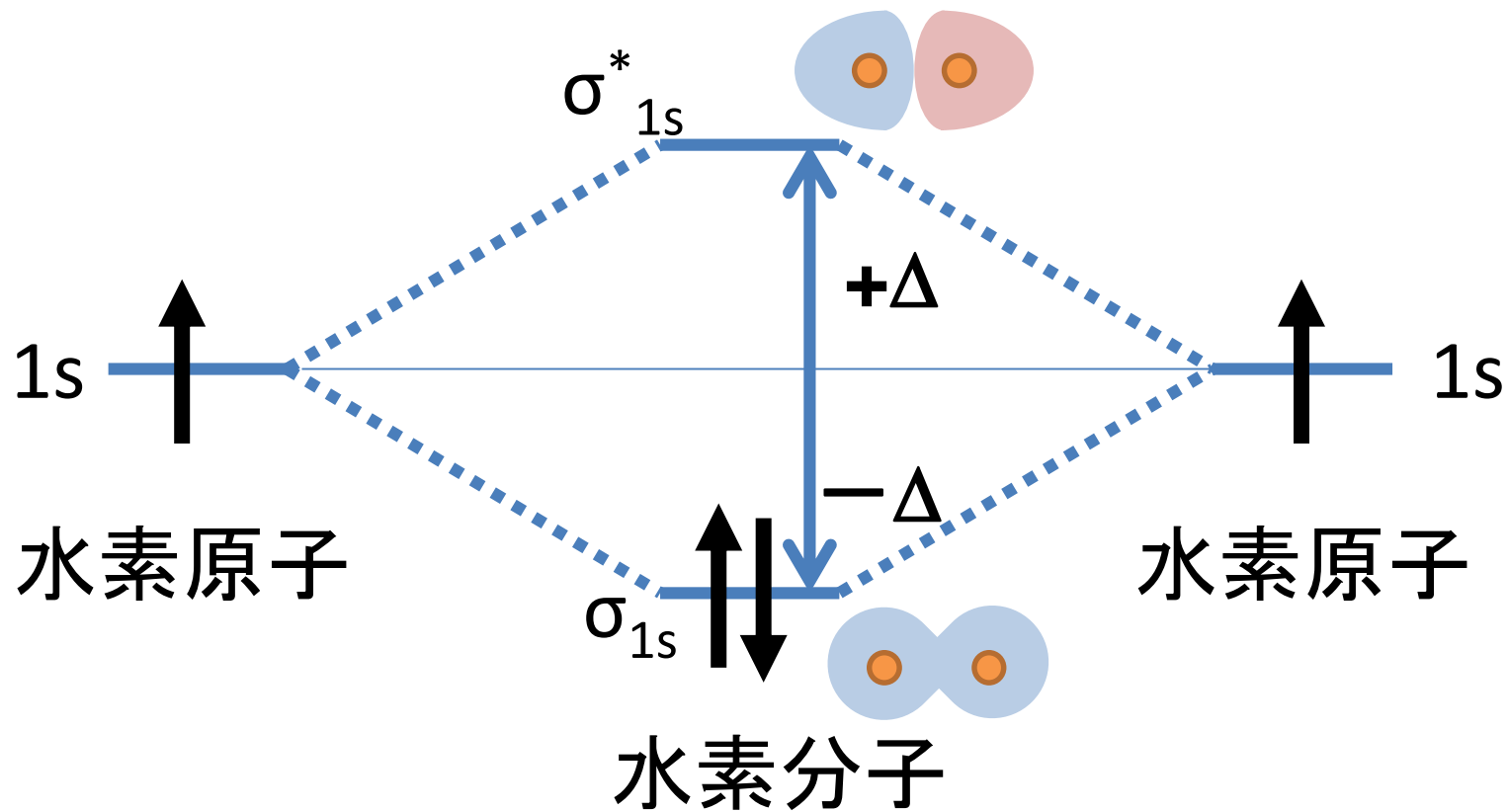
1. 原子軌道が決まる.
2. 原子軌道のエネルギーの順序が決まる.
3. エネルギーの低い原子軌道から電子を詰める.  
⇒ 原子の電子配置が決定

## 分子の場合

1. 原子軌道が重なって分子軌道が出来る.
2. 分子軌道のエネルギーの順序が決まる.
3. エネルギーの低い分子軌道から電子を詰める.  
⇒ 分子の電子配置が決定

バラバラの原子の時よりエネルギーが低くなるなら、分子を作った方が得. だから結合を作って分子になる.

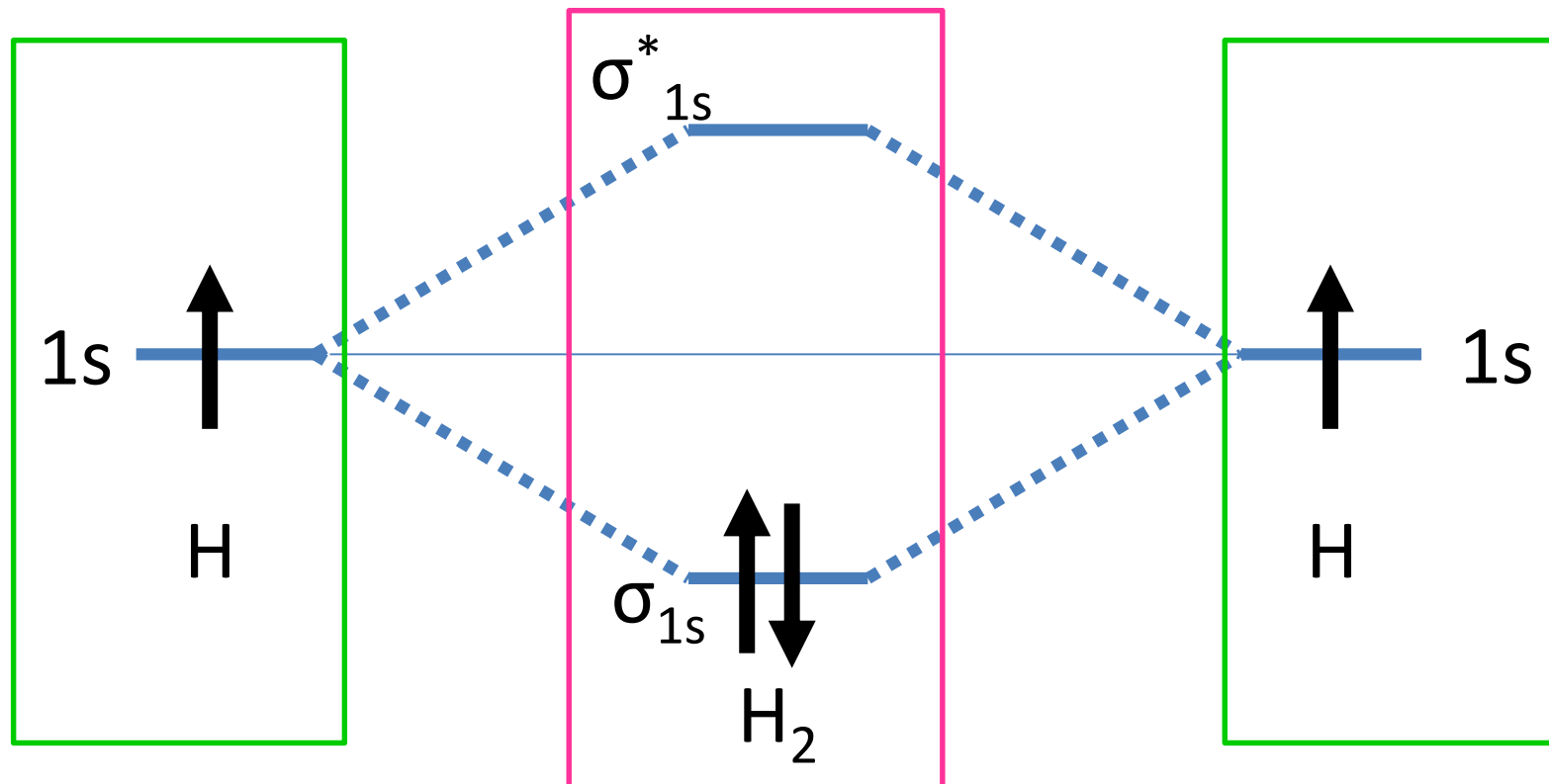
水素分子の場合，電子は2個。  
(価電子を1個持つ水素原子が2つだから)



原子単独の時より $2\Delta$ だけ安定化  
⇒ 結合して分子を作った方が得



なお, こういった書き方では, 左右に結合する「前」の「原子だった時の軌道」の準位を書き, 中央に結合「後」である「分子の時の軌道」の準位を書く.

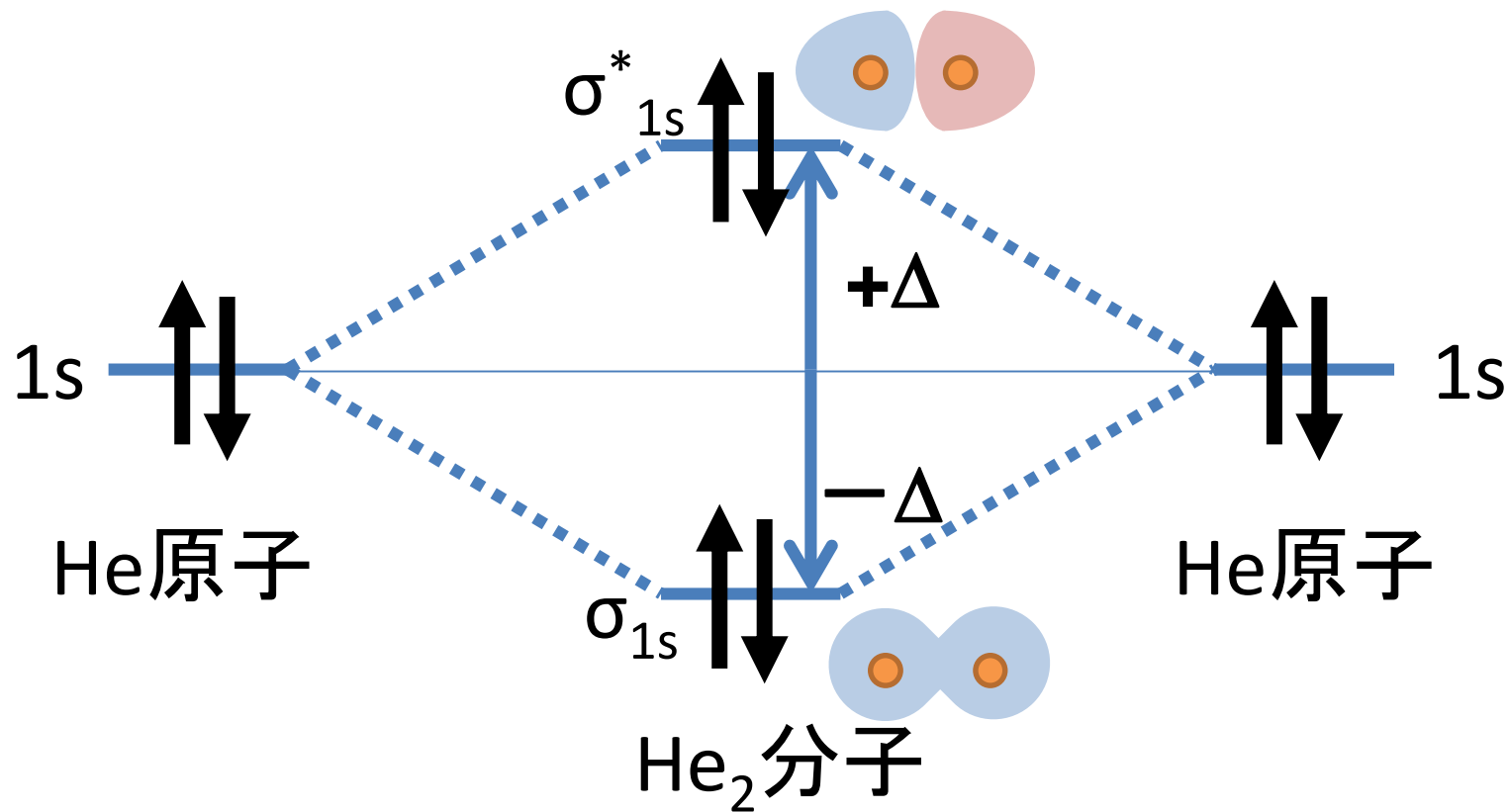


バラバラな原子のときの軌道と電子配置

分子になったときの軌道と電子配置

では、水素では無くHeだったら？

使う軌道は同じ(1s). ただし電子の数が増える.



結合性軌道に入って $\Delta$ だけ安定化する電子 $\times 2$   
反結合性軌道に入って $\Delta$ だけ不安定化する電子 $\times 2$   
 $\Rightarrow$  トータルでは得をしない(He<sub>2</sub>分子にはならない)

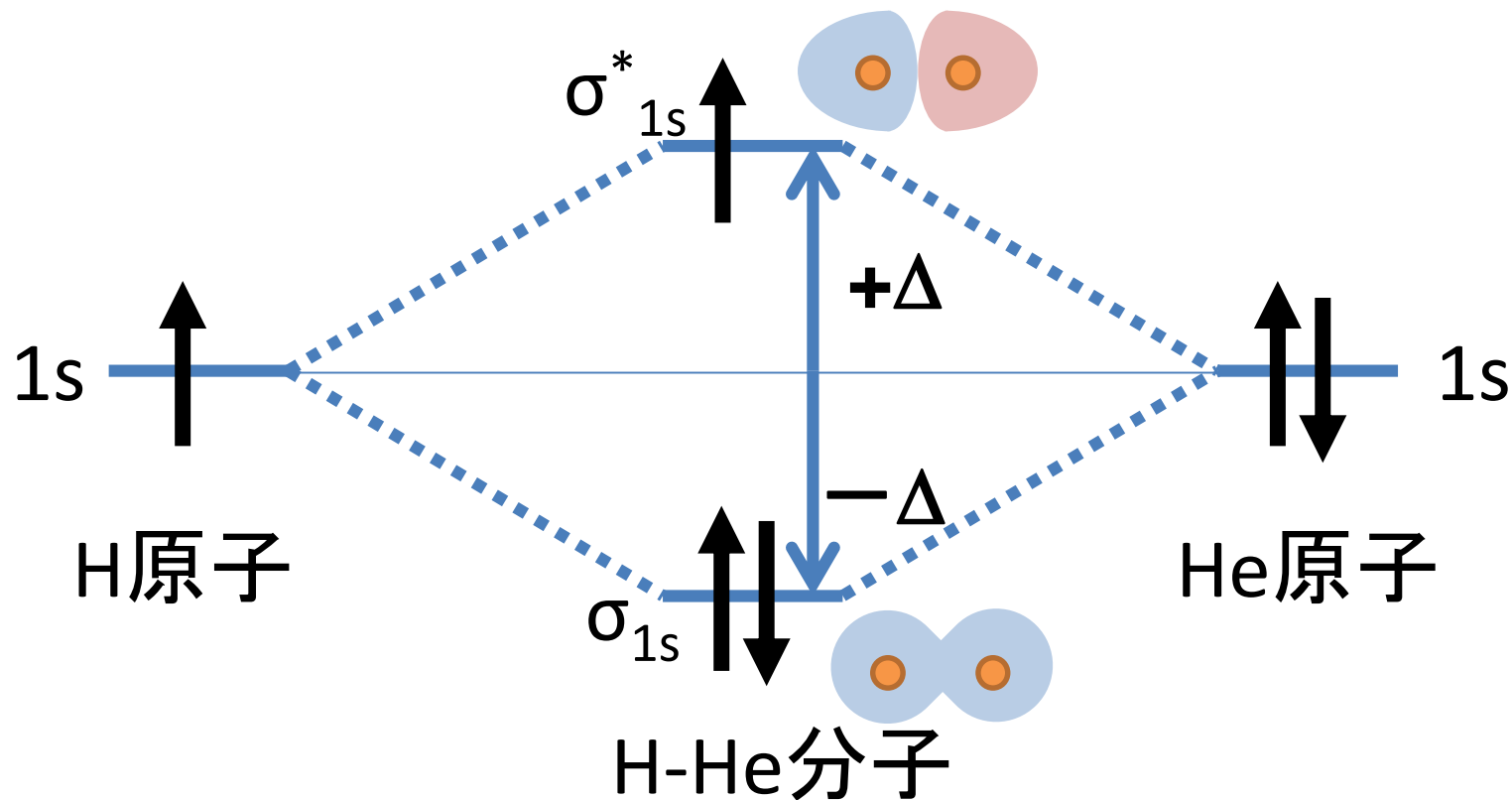
結合性軌道に入った電子と、反結合性軌道に入った電子は、エネルギーの利得を打ち消し合う。つまり、「結合性軌道の電子の数 - 反結合性軌道の電子の数」が重要になる。

この差し引きの結果、結合性軌道に入っている電子の方が2個多ければ単結合、4個多ければ二重結合、6個多ければ三重結合になる。

(差し引きした結果が奇数なら、0.5重結合や1.5重結合といった結合になる)

二重結合や三重結合ではより多くの電子のエネルギーが下がっている。つまり結合したときの安定化が大きい。言い換えれば、結合を切るのにそれだけ大きなエネルギーが必要ということになる。

# H-He分子はどうだろう？



結合性軌道に入って $\Delta$ だけ安定化する電子 $\times 2$   
反結合性軌道に入って $\Delta$ だけ不安定化する電子 $\times 1$   
 $\Rightarrow$  少し得をするので存在 (0.5重結合で分解しやすい)

まとめると、分子軌道法の考え方は以下のようなになる。

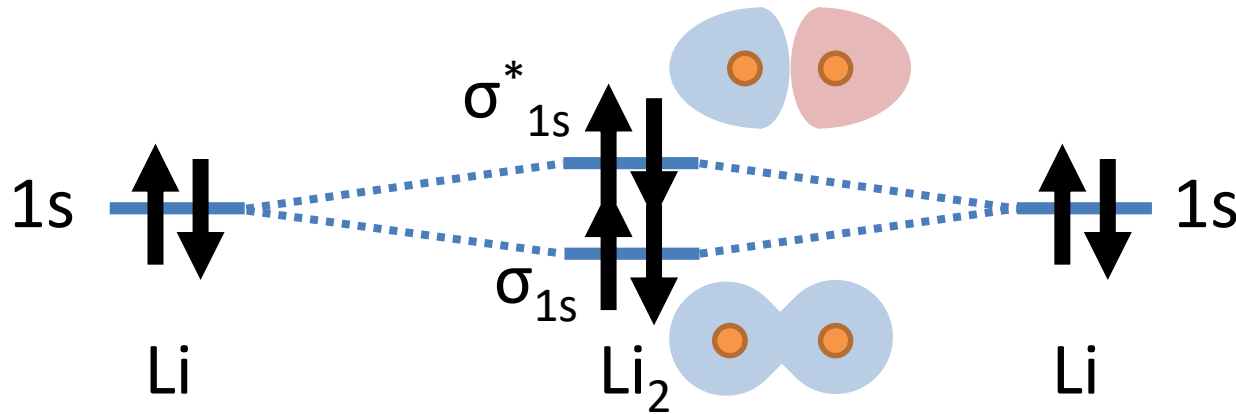
- 原子が近づくと、原子軌道が混ざって分子全体に広がった分子軌道へと変化する。
- この時、エネルギーが近く重なりのある軌道が混ざる。
  - 強め合う重なり  $\Rightarrow$  安定な軌道 (結合性軌道)
  - 弱める重なり  $\Rightarrow$  不安定な軌道 (反結合性軌道)
- 重なりが大きいほど、エネルギーの変化も大きい。
- 出来た分子軌道に、電子を詰めていく。
- バラバラな原子の時より総エネルギーが低くなるなら、結合した方が得  $\Rightarrow$  分子を作る

いくつかの二原子分子の軌道を考えてみよう.  
 $H_2$ ,  $He_2$ は既に扱ったので,  $Li_2$ から見ていく.

なお, 2つの原子を結ぶ方向を $z$ と書くことにする.



まず、内殻電子の1s軌道同士が結び付き、 $\sigma_{1s}$  (結合性)と $\sigma_{1s}^*$  (反結合性)が出来る。ただし内殻電子はあまり広がっておらず軌道の重なりも小さい。そのためエネルギーの変化も小さくなる。



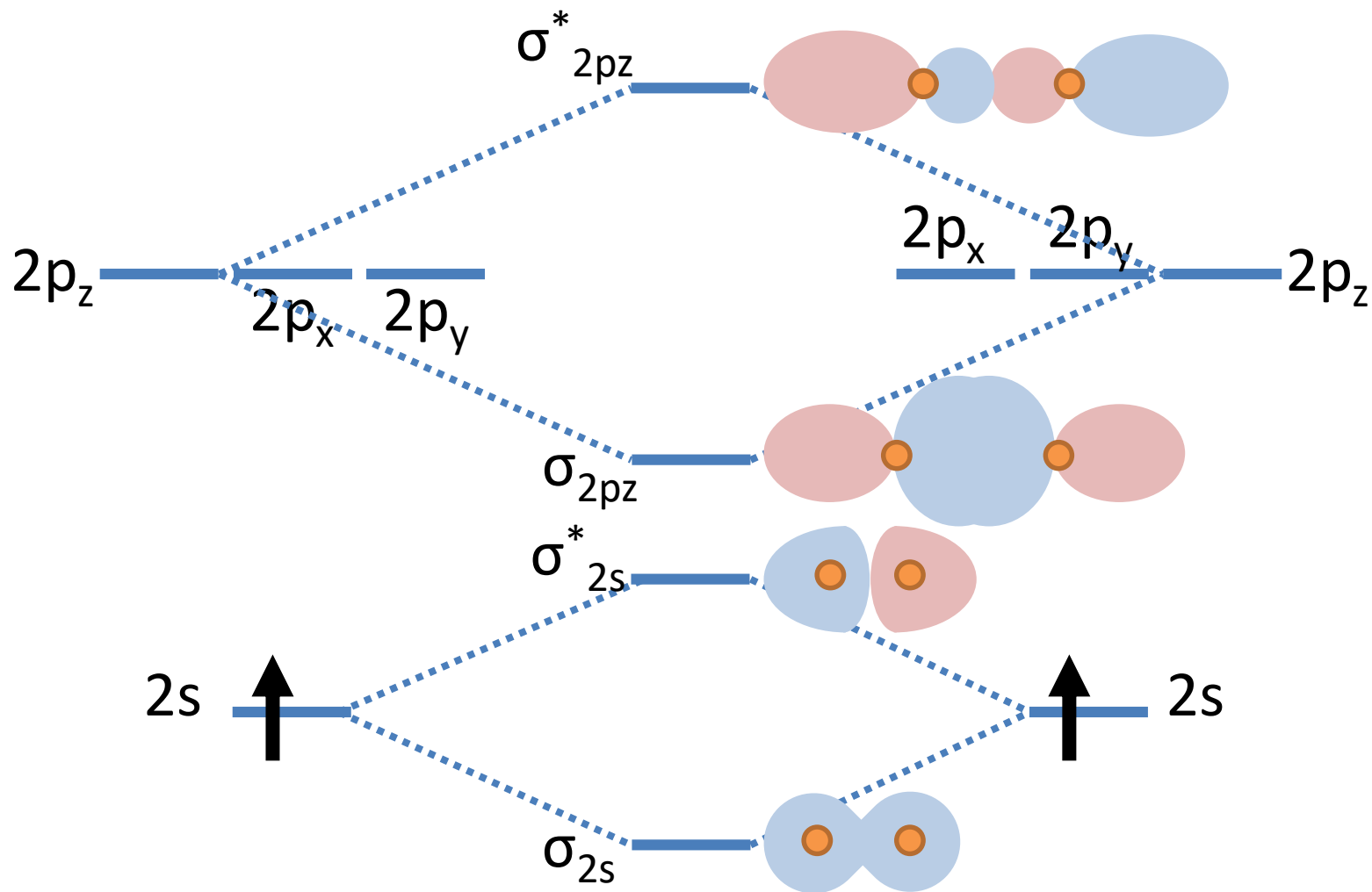
ここに、Liの内殻電子(2個  $\times$  2 = 4個)を入れる。

すると結合性軌道と反結合性軌道が同じ数の電子で埋まるので、これらの軌道は結合には関与しない(+2-2=0)。

このように、内殻の電子は結合には関与しないので、今後の議論では最初から内殻電子は無視する事にしよう。

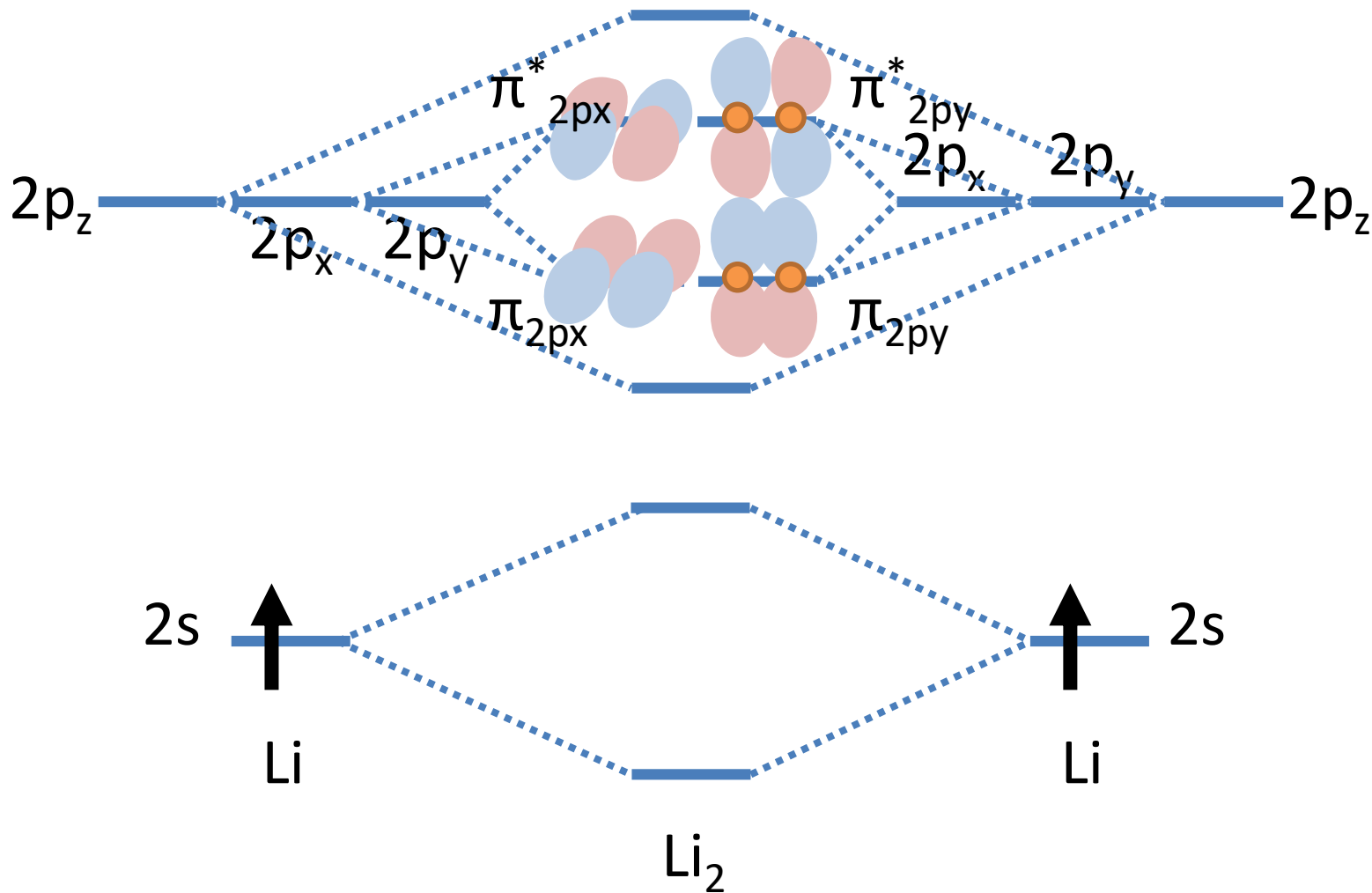
次に、 $2s$ と $2p$ 軌道を考えよう。

$2s$ 同士，（空の） $2p_z$ 同士は， $\sigma$ 結合を作る。

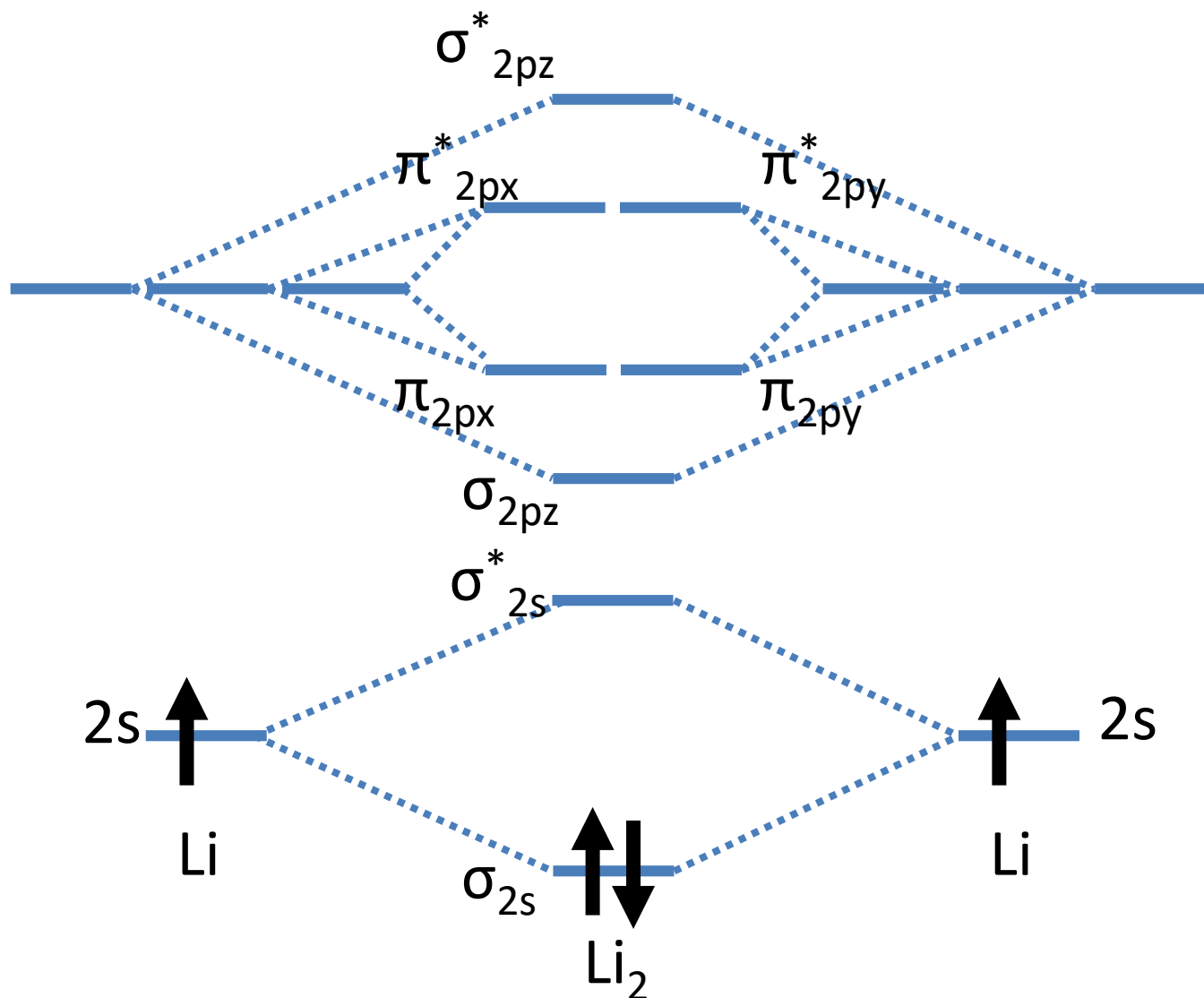




空の $2p_x$ 同士,  $2p_y$ 同士は $\pi$ 結合を作る.



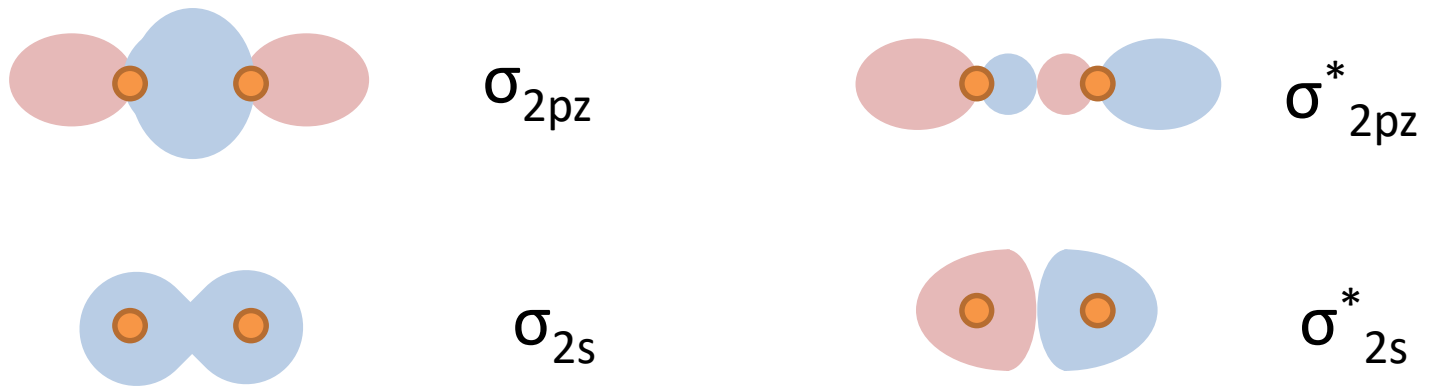
その結果, こうなる. 電子 (Liの価電子: 1) を配置すると.....



$\text{Li}_2$ 分子は安定に存在できる(単結合)

以下ちょっと細かい話

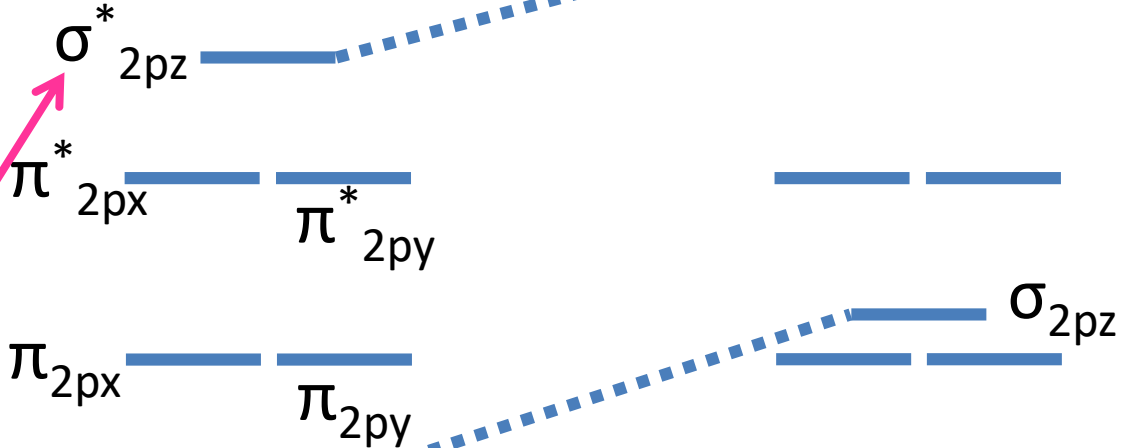
※実際は, さらに $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ が混ざる.  
 よく見てみると, 新たに作った分子軌道の  
 $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ 同士は, 重なりを持てる事がわかる.



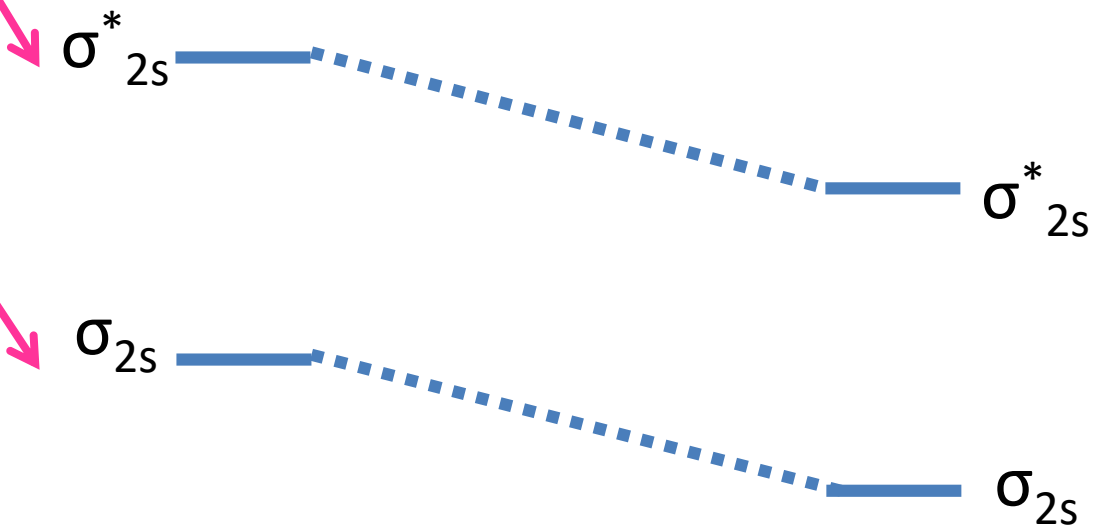
この結果,  $\sigma_{2s}$ と $\sigma_{2pz}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ と $\sigma_{2pz}^*$ も少し混ざる.  
 すると, エネルギーの低い方はさらに低く, エネルギーの  
 高かった方はさらに高くなる.

なお, 2s軌道と2p軌道のエネルギー差が大きくなると, 混  
 ざりにくくなる(エネルギーの離れた軌道は混ざらない).

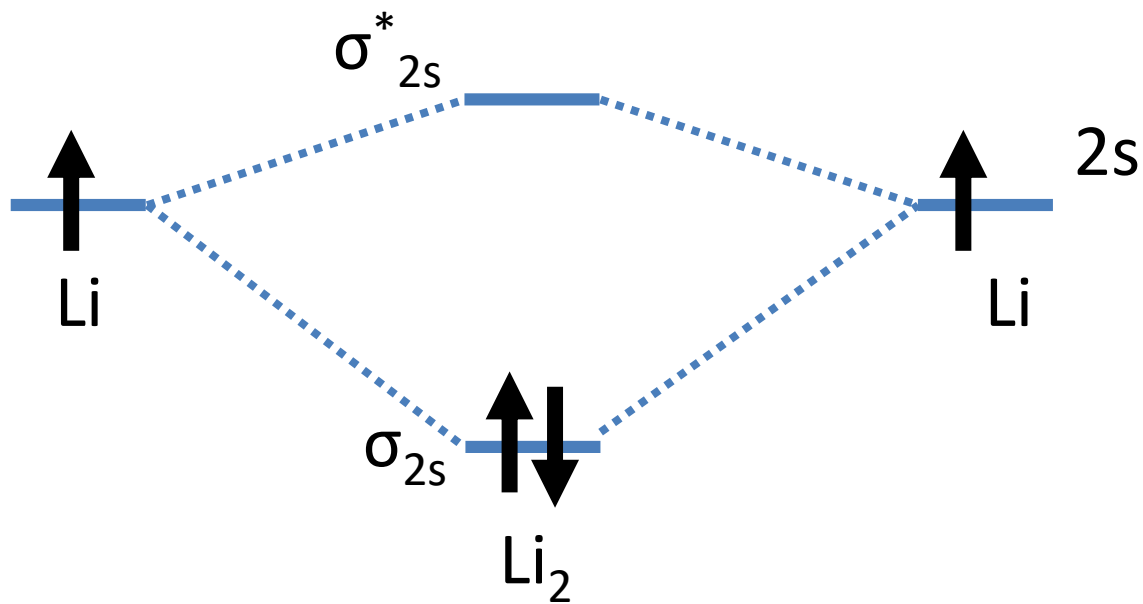
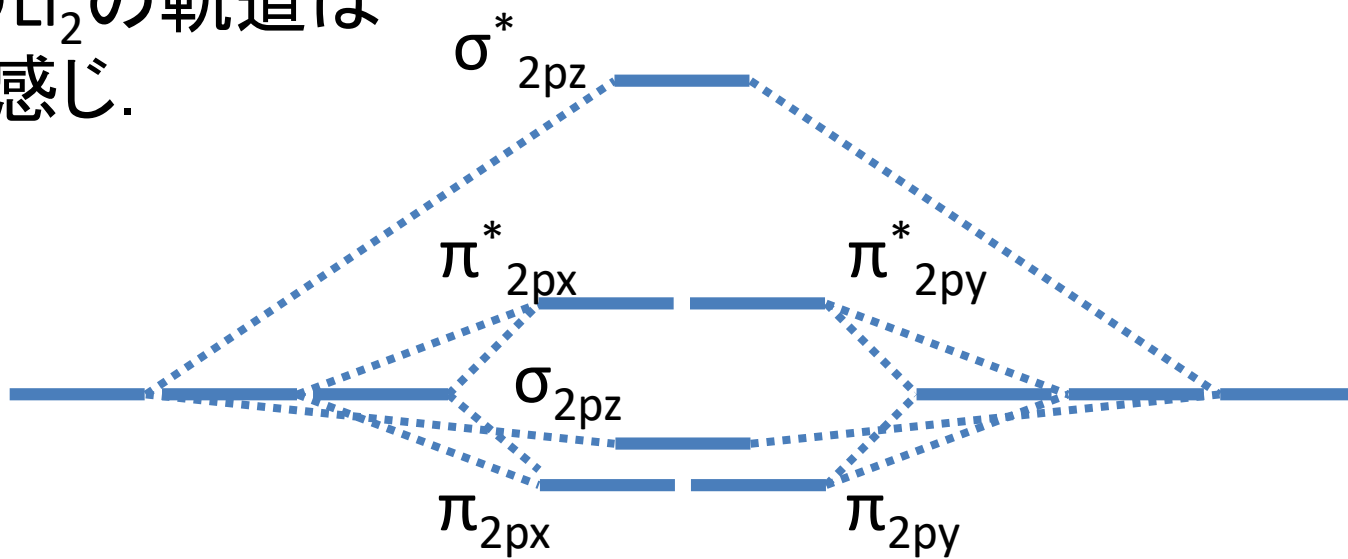
混ざる



混ざる

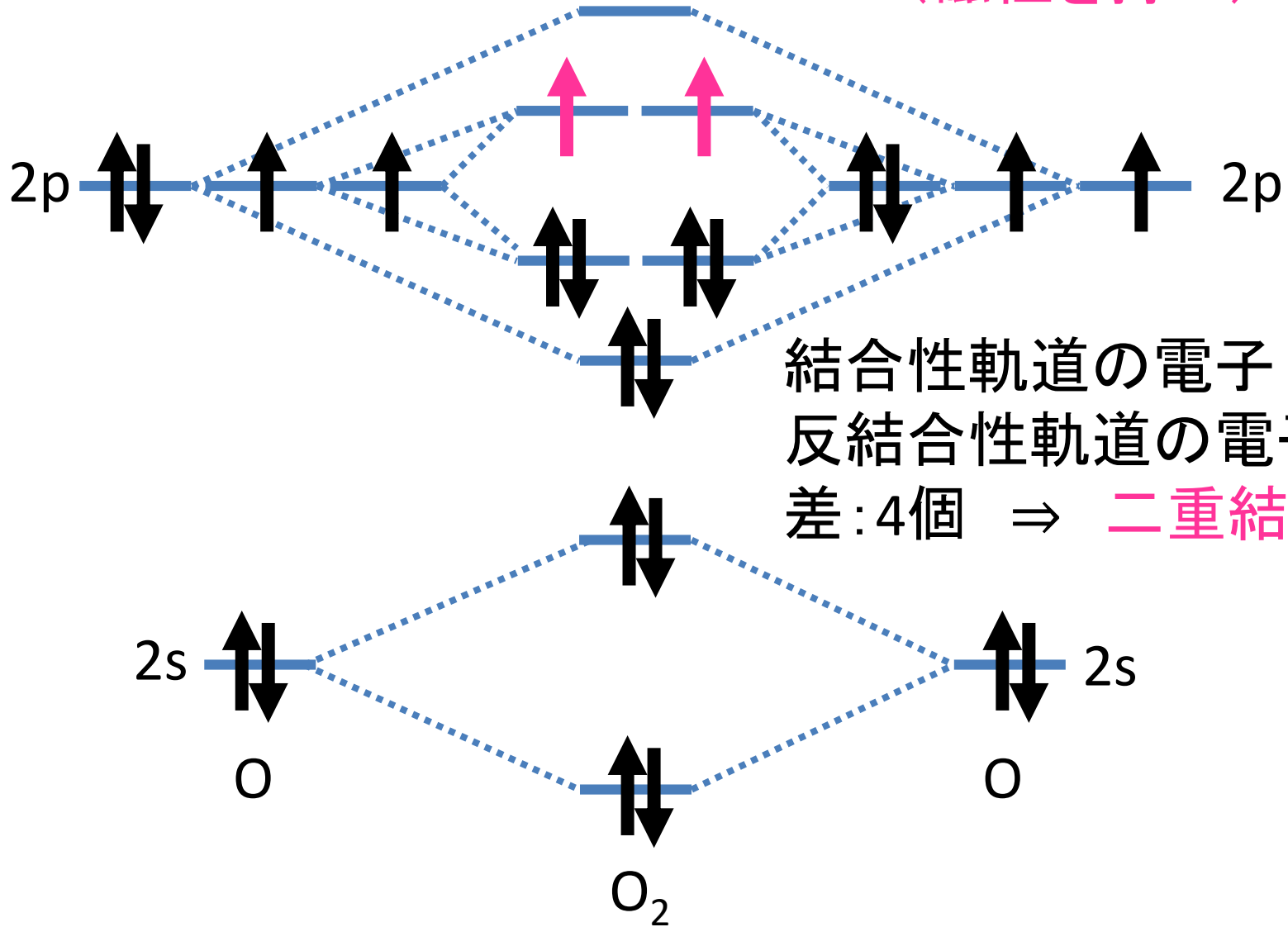


実際のLi<sub>2</sub>の軌道は  
こんな感じ.

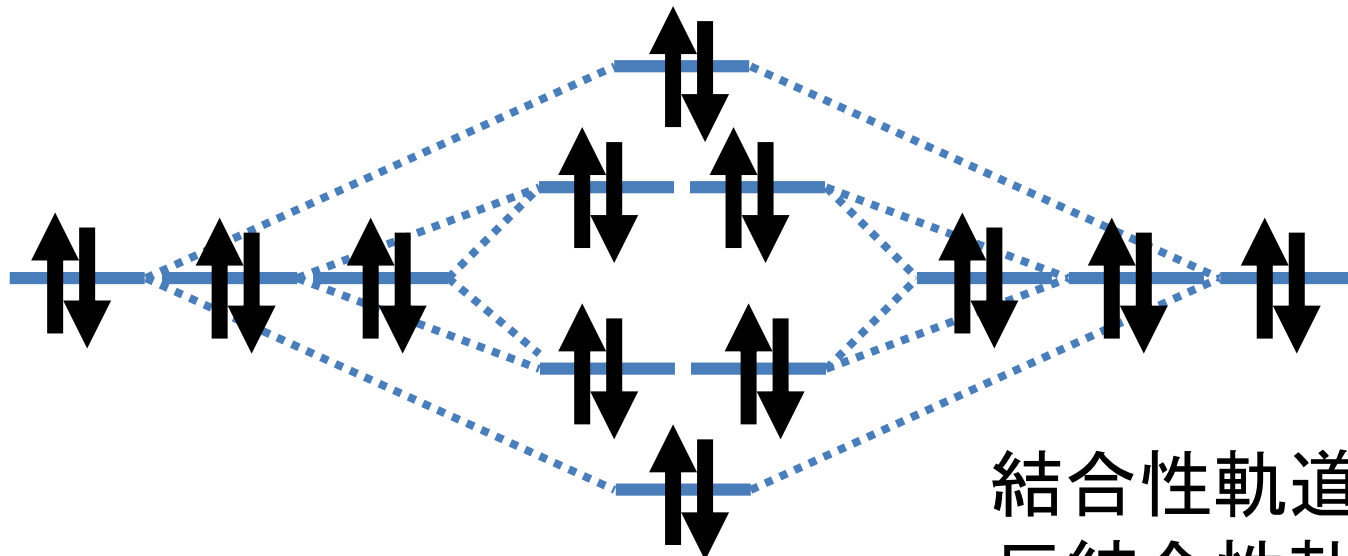


酸素分子 ( $O_2$ ) の場合  
(Oの価電子: 6)

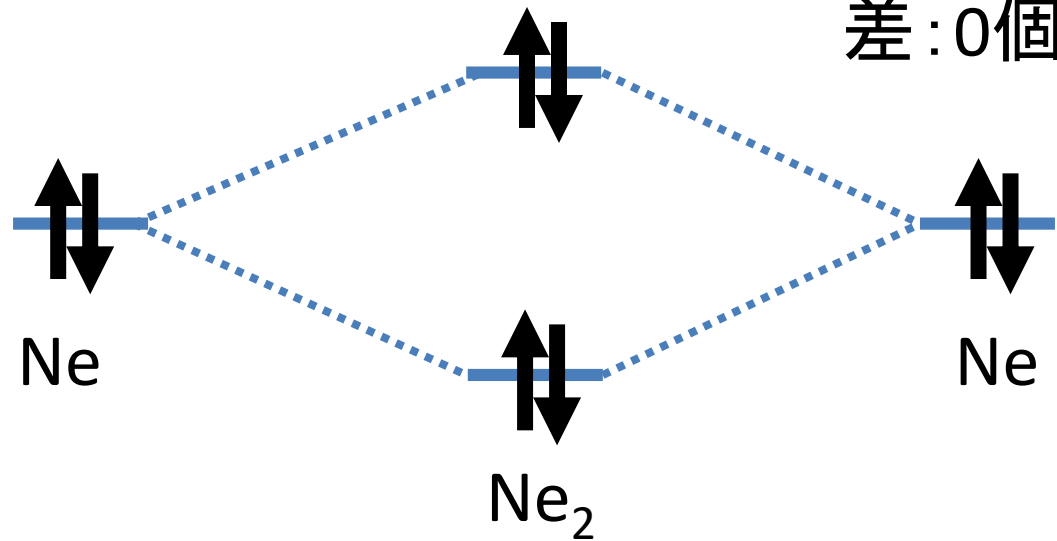
不対電子 × 2個  
(磁性を持つ)



希ガスのNe<sub>2</sub>の場合  
(Neの価電子:8)



結合性軌道の電子:8  
反結合性軌道の電子:8  
差:0個 ⇒ 結合しない





分子の軌道をまじめに考える「分子軌道法」は正確な結果を与えるが、考えるのが難しい。

そのため、あまり厳密な議論を必要としない場合には、もっと単純な考え方（混成軌道と原子価結合法）がよく使われる。

特に有機化学の分野では、混成軌道 & 原子価結合法による考え方がよく使われる。

（細かい議論には分子軌道法も使われる）

# 原子価結合法

非常に単純に,

- ・2つの原子の,
- ・価電子を1つ持つ軌道同士が重なると
- ・結合が出来る

と考える.

これは分子軌道法をものすごく単純化したモデル.

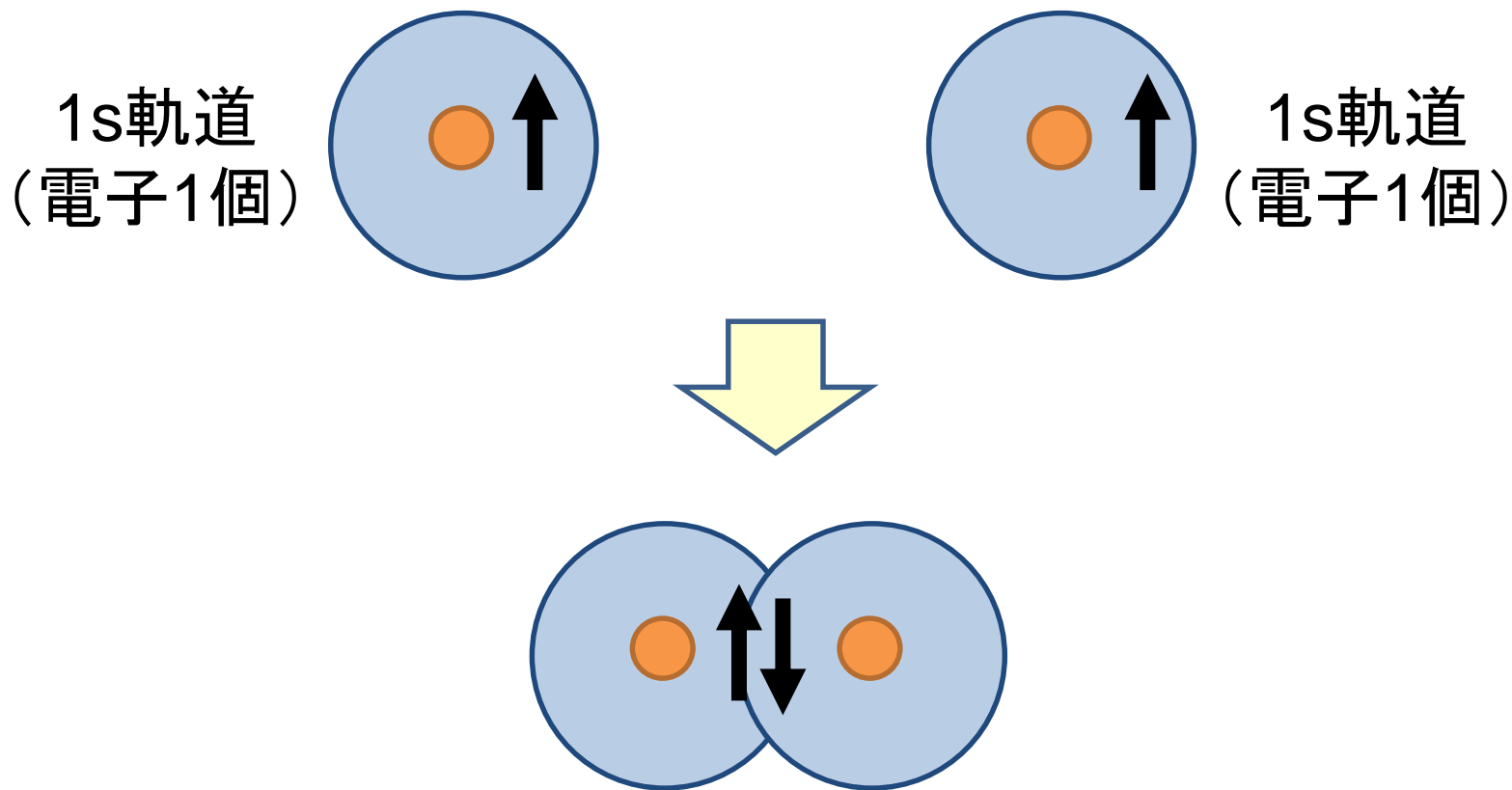
(軌道が重なる  $\Rightarrow$  結合性 & 反結合性軌道が出来る)

(価電子1つずつ  $\Rightarrow$  結合性軌道に電子2つ)

簡単なので, 人間が頭で考えるのに便利(ただし不正確)

※分子軌道法は正確だが, 多くの場合で計算機が必要

# 例：水素分子の結合



電子1個を持つ軌道同士が重なる  
⇒ 結合が出来る

この考え方に、s軌道とp軌道の「混成」を導入すると、大抵の化合物(特に有機物)は説明できるようになる。

s軌道とp軌道はエネルギーが近い

⇒ 混ぜ合わせて、新しい軌道に再編成

元々はs軌道が1つ、p軌道は3つ.

s軌道1つとp軌道3つを混ぜる

⇒  $sp^3$ 混成軌道が4つ

s軌道1つとp軌道2つを混ぜる

⇒  $sp^2$ 混成軌道が3つ

混ざっていないp軌道が1つ

s軌道1つとp軌道1つを混ぜる

⇒  $sp$ 混成軌道が2つ

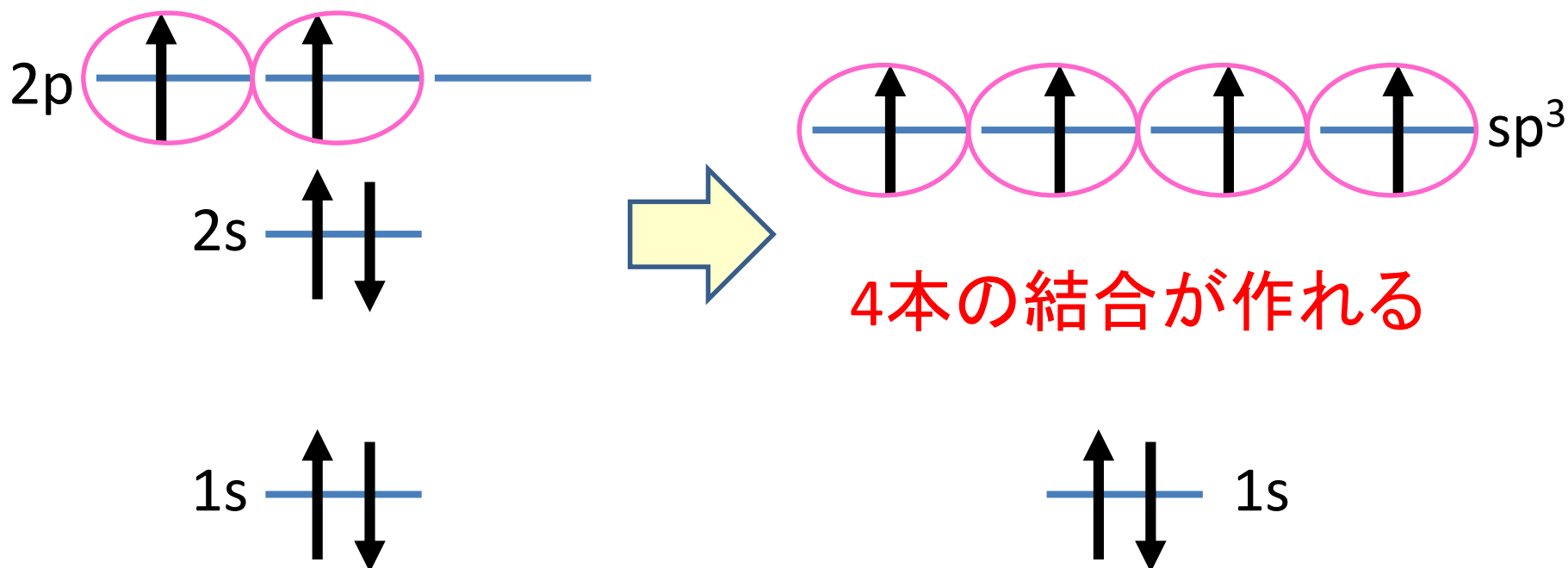
混ざっていないp軌道が2つ

なぜ混成なんて事が起こるのか？

⇒ 結合本数が増え，エネルギーが下がるから

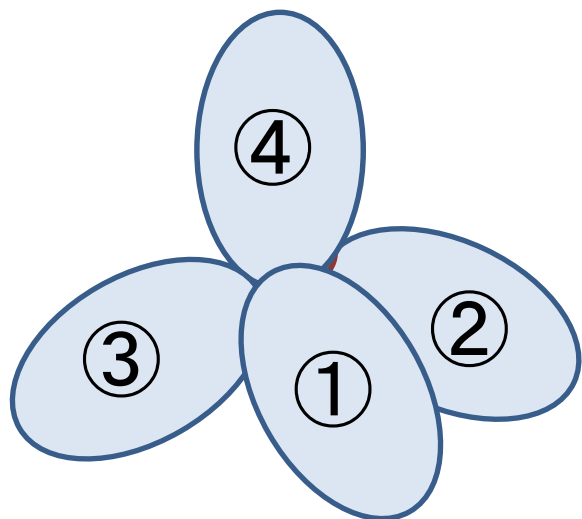
例：炭素原子の場合

電子配置： $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  ← 結合2本しか作れない

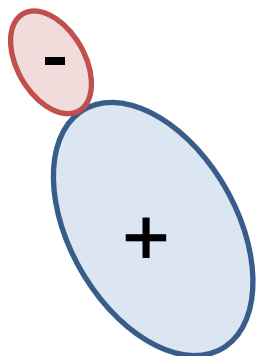


## 混成軌道の形(1): $sp^3$ 混成(四面体型)

- ・s軌道と3つのp軌道全部を混ぜて作る4つの軌道
- ・等間隔な4方向に伸びる → 正四面体型

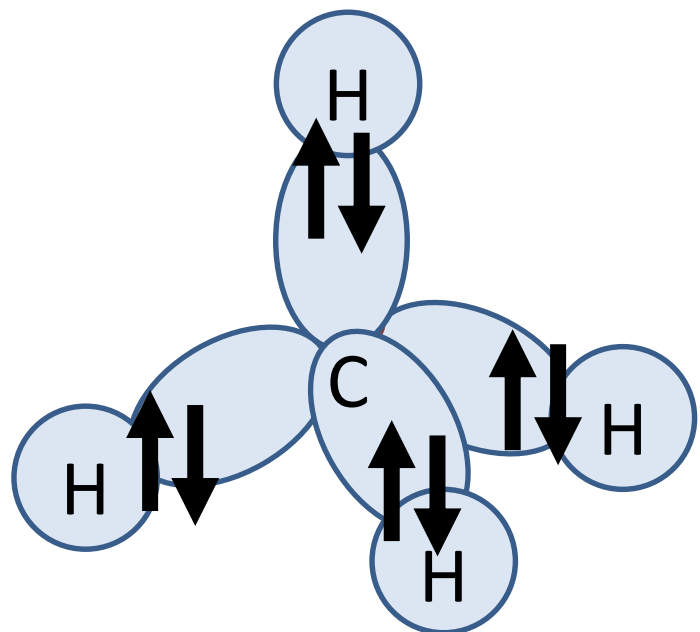


4本の単結合を作るのに使われる。  
例: メタン( $CH_4$ ), エタン( $H_3C-CH_3$ )  
など多くの有機物に見られる。

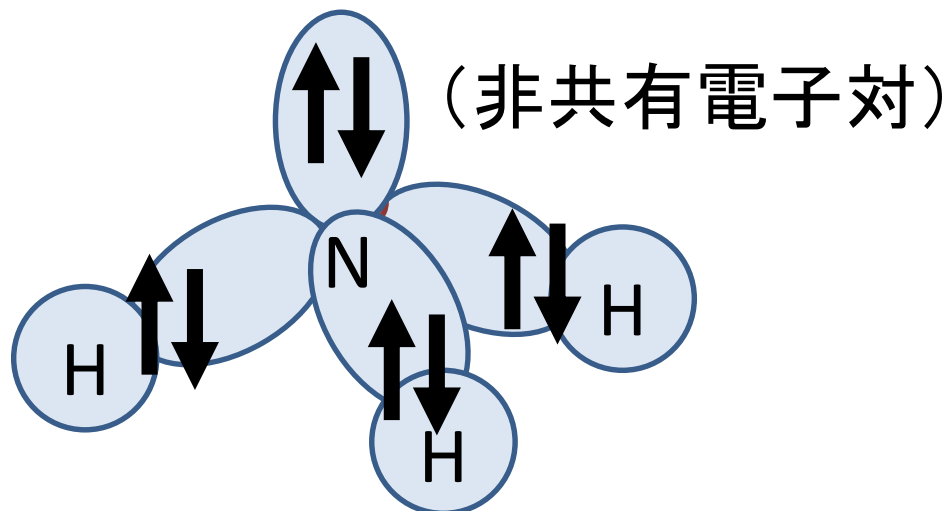


※実際には, それぞれの軌道には  
反対側に位相が逆の成分もある。  
(書く時は省略する事が多い)



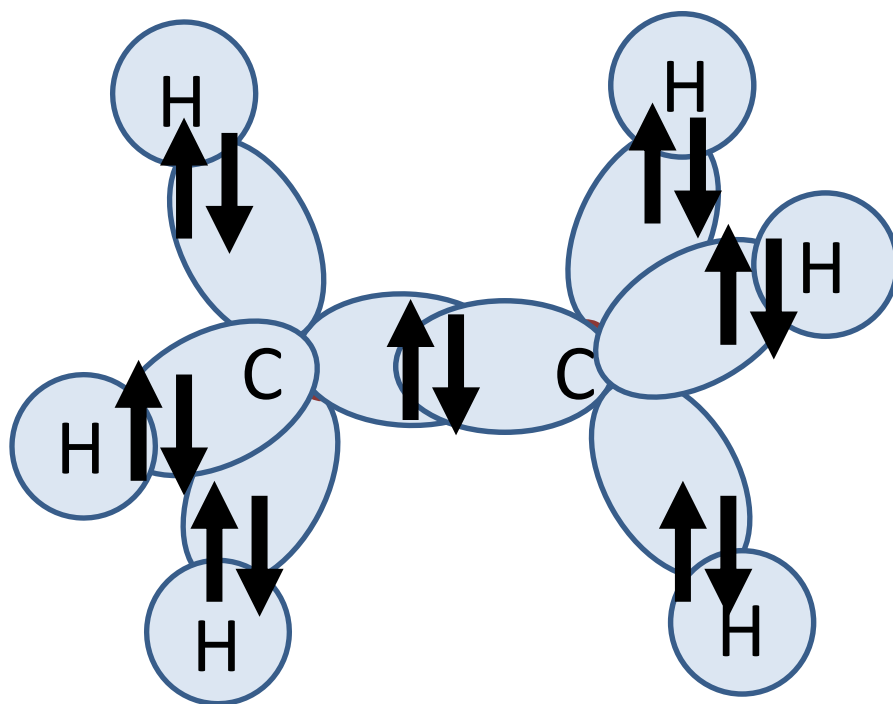


メタン



(非共有電子対)

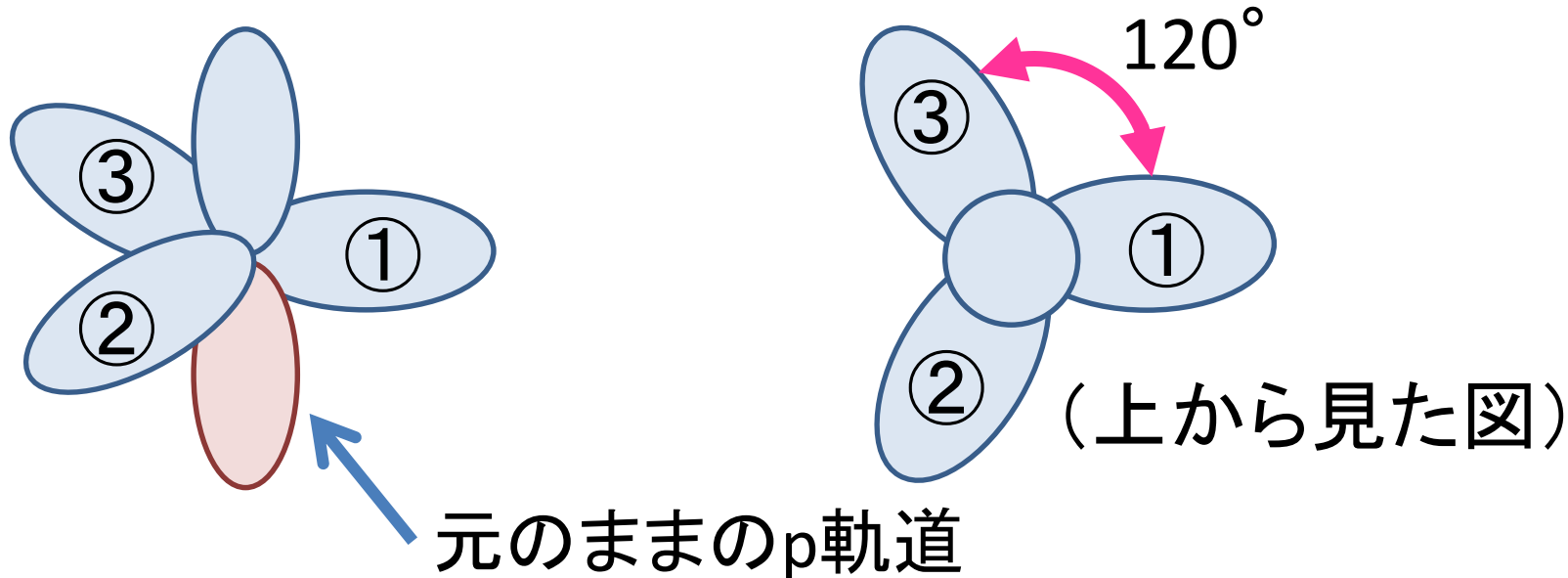
アンモニア



エタン

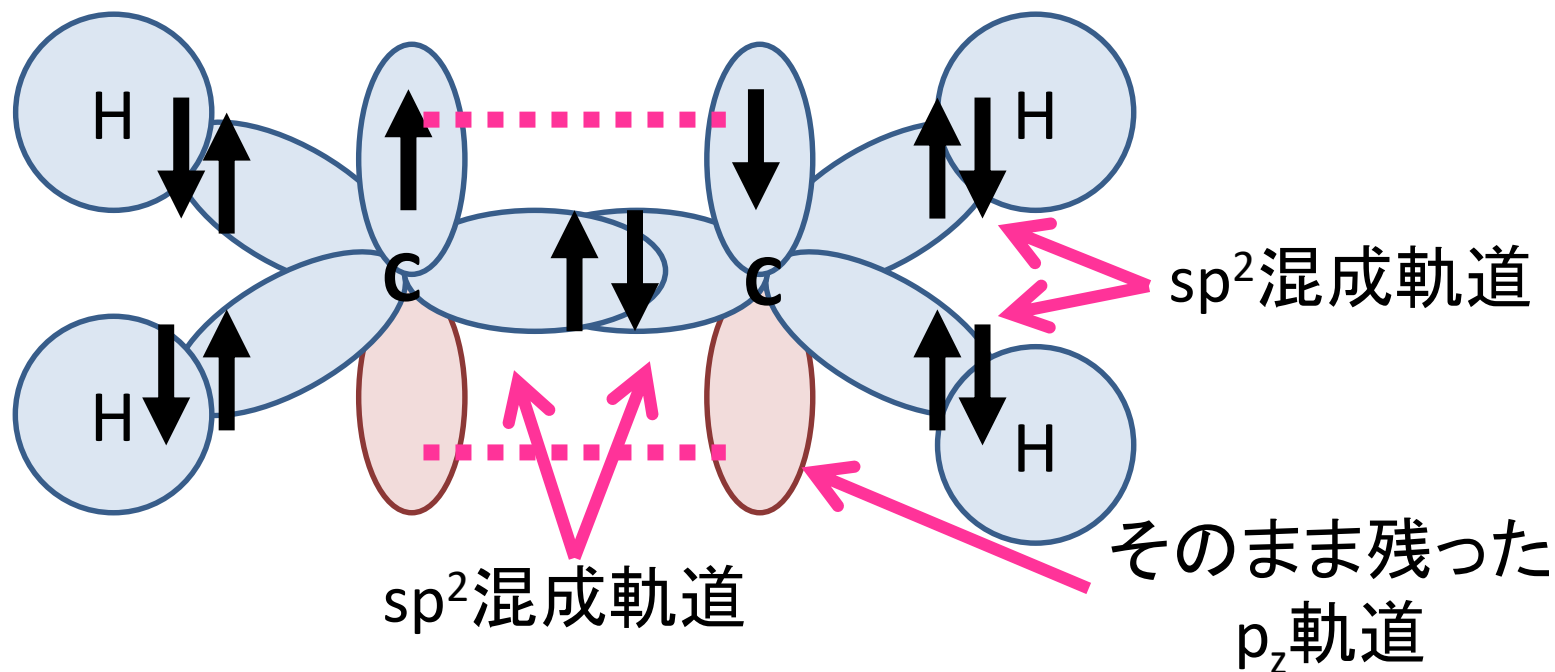
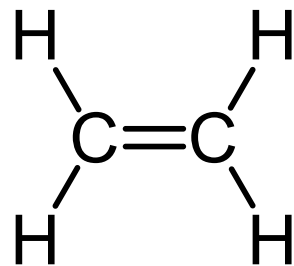
## 混成軌道の形(2): $sp^2$ 混成(Y字型)

- s軌道と2つのp軌道を混ぜて作る3つの軌道
- Y字型の3方向に伸びる軌道
- 使わなかったp軌道1つはそのまま残る



二重結合を作るのに使われる。  
例: エチレン( $H_2C=CH_2$ )など

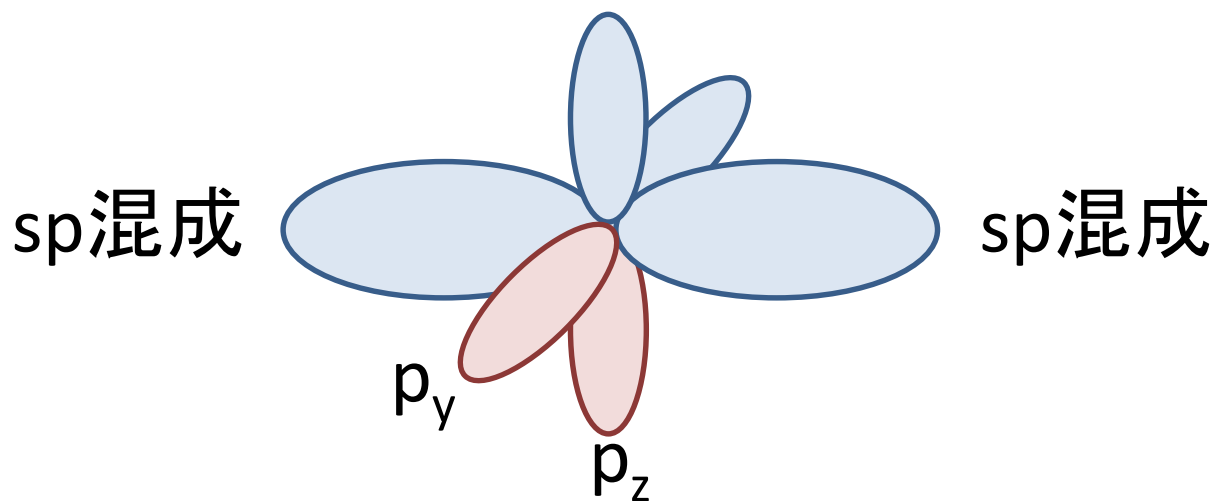
例えばエチレン分子



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)

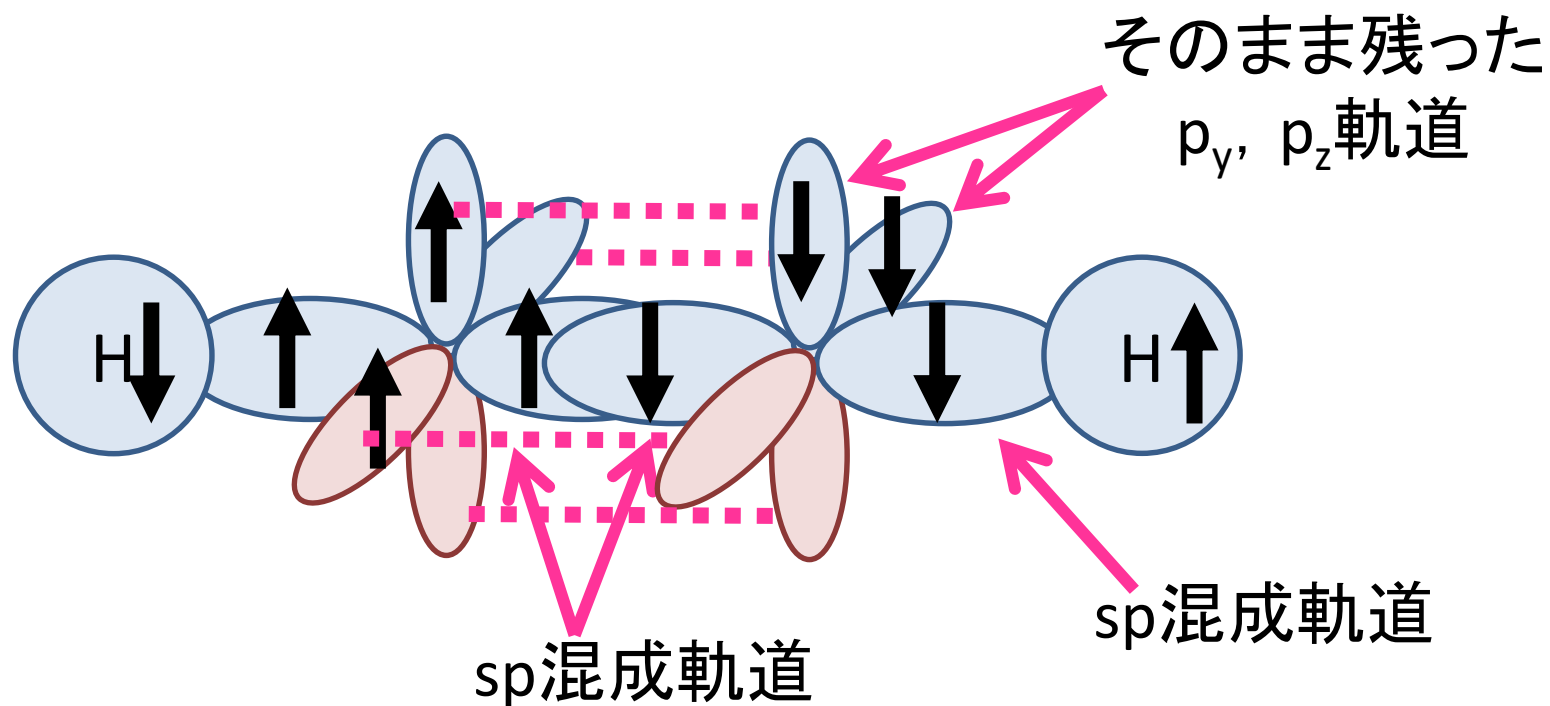
## 混成軌道の形(3): sp混成(一直線型)

s軌道1つとp軌道1つ → 2方向に伸びる2つの軌道  
残りのp軌道2つ → そのまま



主に三重結合を作るのに使われる。  
例: アセチレン( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ )など

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。



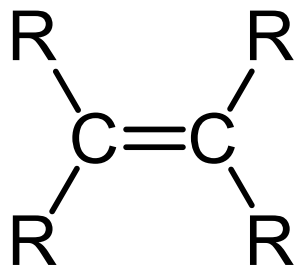
$\text{C}\equiv\text{C}$ の間は、重なりが大きく強い $\sigma$ 結合が1つ、  
重なりが小さく弱い $\pi$ 結合が2つ、の計3本(三重結合)

大雑把に、以下の関係が成り立つ(事が多い)

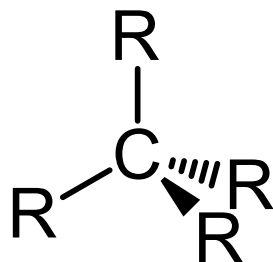
- ・直線型の結合  $\Leftrightarrow$  sp混成  $\Leftrightarrow$  三重結合



- ・Y字型の結合  $\Leftrightarrow$  sp<sup>2</sup>混成  $\Leftrightarrow$  二重結合



- ・四面体型の結合  $\Leftrightarrow$  sp<sup>3</sup>混成  $\Leftrightarrow$  単結合



# 本日のポイント

## 分子軌道

- ・原子が近づく  $\Rightarrow$  原子軌道が重なる
- ・軌道が重なると、原子軌道が組み合わさって「分子軌道」というものに変化(分子に広がる)
- ・結合性軌道と反結合性軌道
- ・軌道の重なりが大きい = エネルギー変化が大
- ・分子軌道に電子が詰まった時に、元の原子よりエネルギーが下がるなら結合を作る。

## 混成軌道と原子価結合法(もっと単純な考え方)

- ・わかりやすく、有機化学で便利(ただし不正確)
- ・ $sp$ 混成(直線),  $sp^2$ 混成(Y字),  $sp^3$ 混成(四面体)