

# 化学 I 分子と化学結合 (第6回)

## 原子価結合法 (VB法) による共有結合の理解

3.1 ルイス構造とオクテット則

3.2 共鳴の概念

3.3 原子価結合法による共有結合の解釈

3.4 VSEPR法

## 3.1 ルイス構造とオクテット則

### ルイス構造

二原子分子A-B間の結合は、A-B間で電子対を共有することによって起こると考え、A:Bで表す。

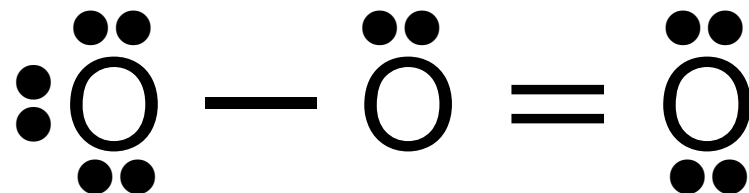
$A = B \Rightarrow$  等核二原子分子

$A \neq B \Rightarrow$  異核二原子分子

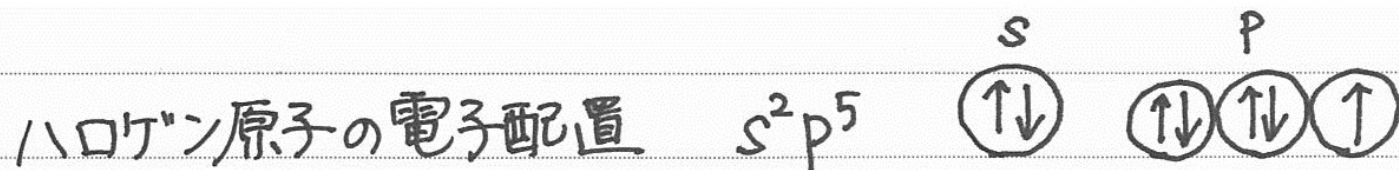
## 3.1 ルイス構造とオクテット則

オクテット (八隅) 則

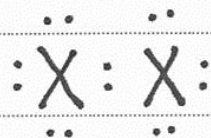
Hを除く典型元素のまわりの総価電子数が8になるときに安定になる



# ルイス構造と原子価結合構造



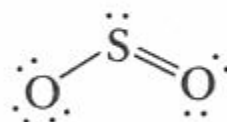
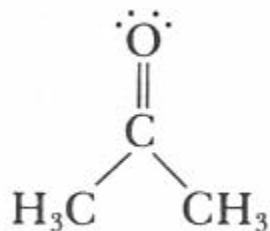
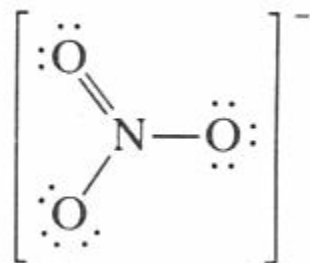
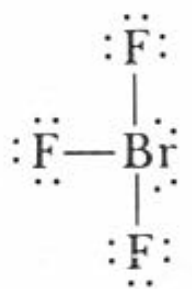
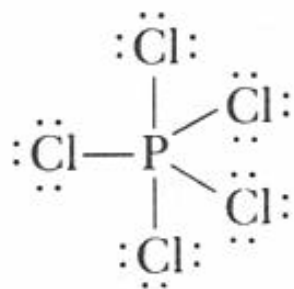
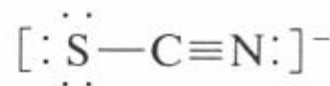
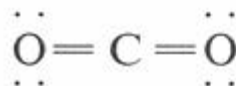
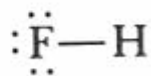
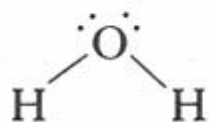
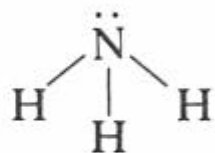
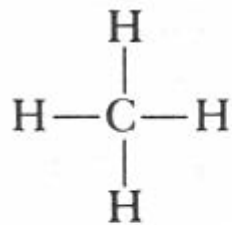
**Lewis 構造** : 電子を点で表示する方式  
共有対を結合している2原子の記号の間に  
二つの点で表す。



**原子価結合法の表し方** : 結合対を1本の短い線で表示する  
1対の2点を1本の短い線で書き、  
1対の電子が二つの原子軌道を同時に  
占めていることを示す。



## 3.1 ルイス構造とオクテット則



# ルイス構造と原子価結合構造

**Lewis 構造** : オクテット (八隅子) 則に従う時だけ使える。

**原子価結合構造** : 一つ以上の原子がオクテット則に従わない場合でも用いることができる。

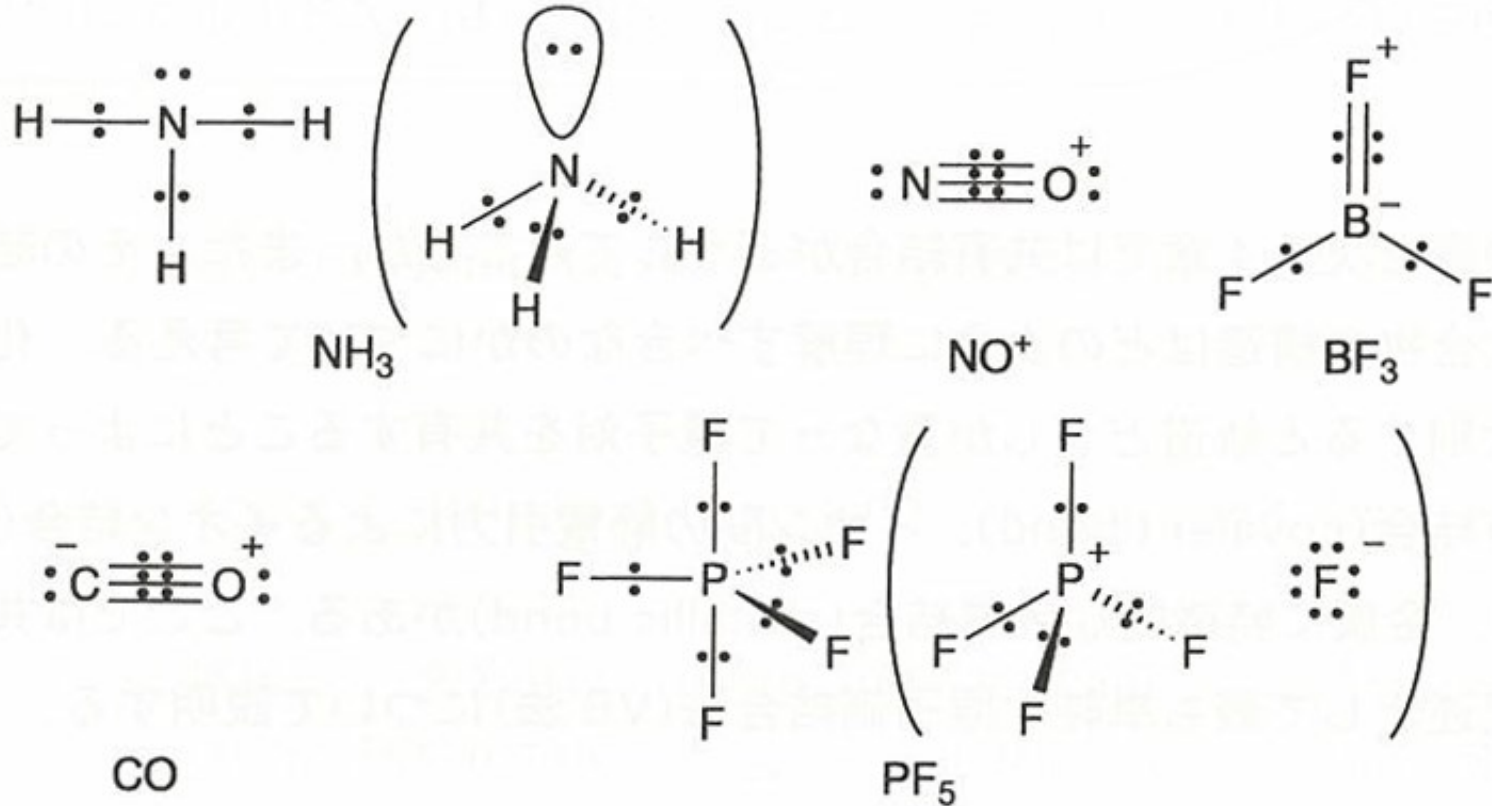
# 3.1 ルイス構造とオクテット則

演習問題 次の分子あるいはイオンのルイス構造を書け。



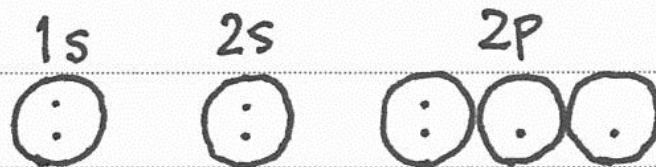
解答

テトラポッドの形

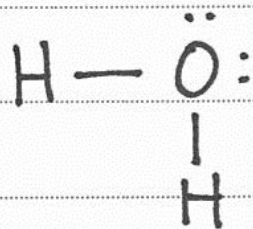


酸素原子:  $2s^2 2p^4$

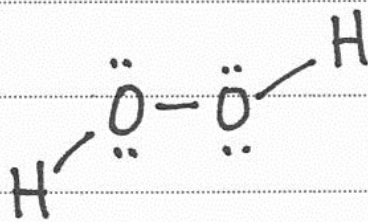
### 酸素原子の電子構造



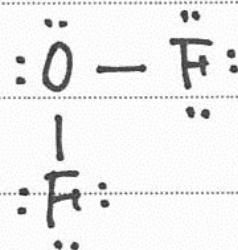
2 電子対を共有することが  
予測される。



水



過酸化水素



二フッ化酸素

酸素の酸化数 -2

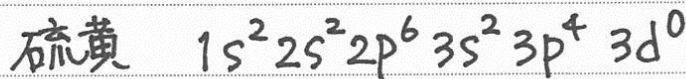
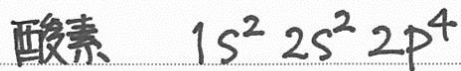
-1

+2

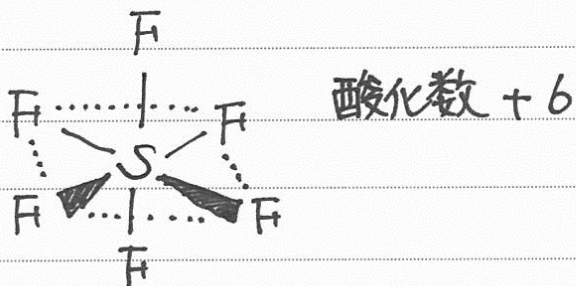


# 硫黄と酸素の違い: $ns^2np^4$

## 硫黄と酸素



← 空のd軌道



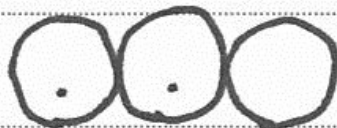
# 炭素族

炭素族 (C, Si, Ge, Sn)

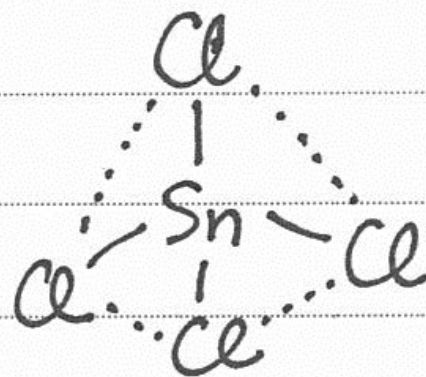
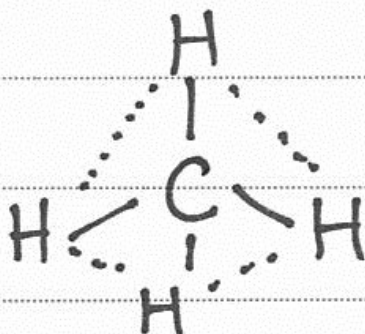
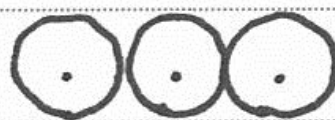
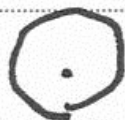
$ns$



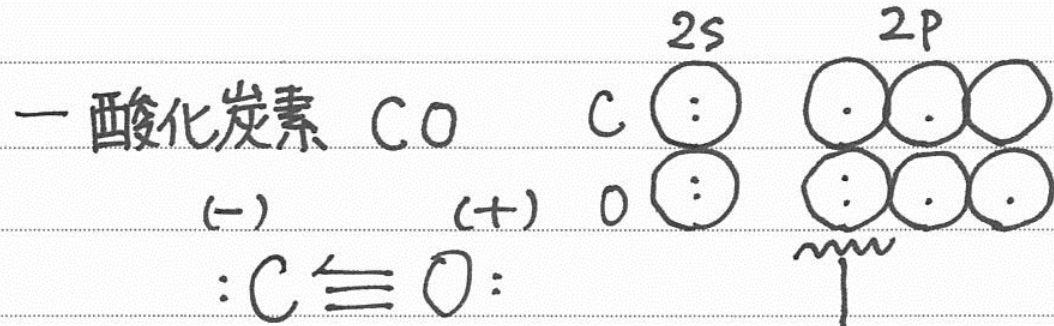
$np$



→

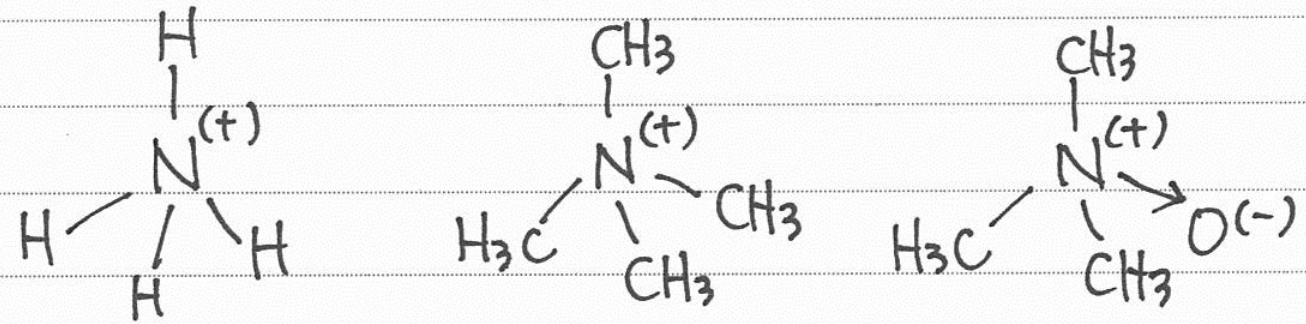


# 供与結合 (配位結合)



この電子対を使う。  
 供与結合 または  
 配位結合という。

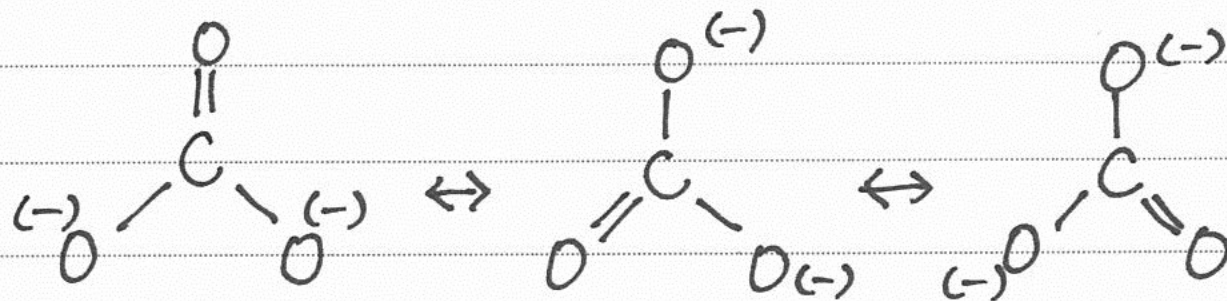
(+) (-) の意味 = 形式電荷



形式電荷は分子全体に広がっている

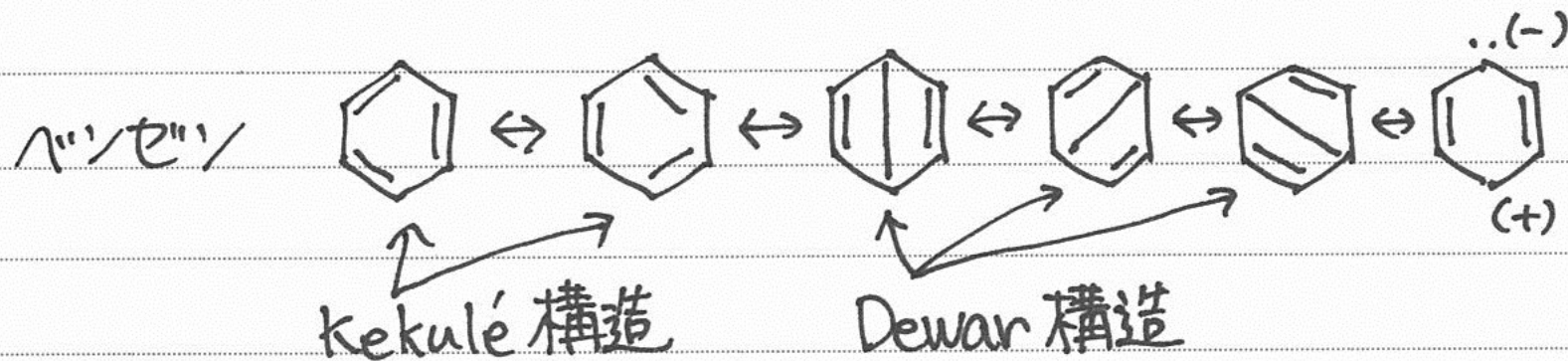
# 共鳴：非局在化結合

共鳴：非局在化結合



炭酸イオンの共鳴構造

二重結合が固定されない。



## 3.2 共鳴の概念

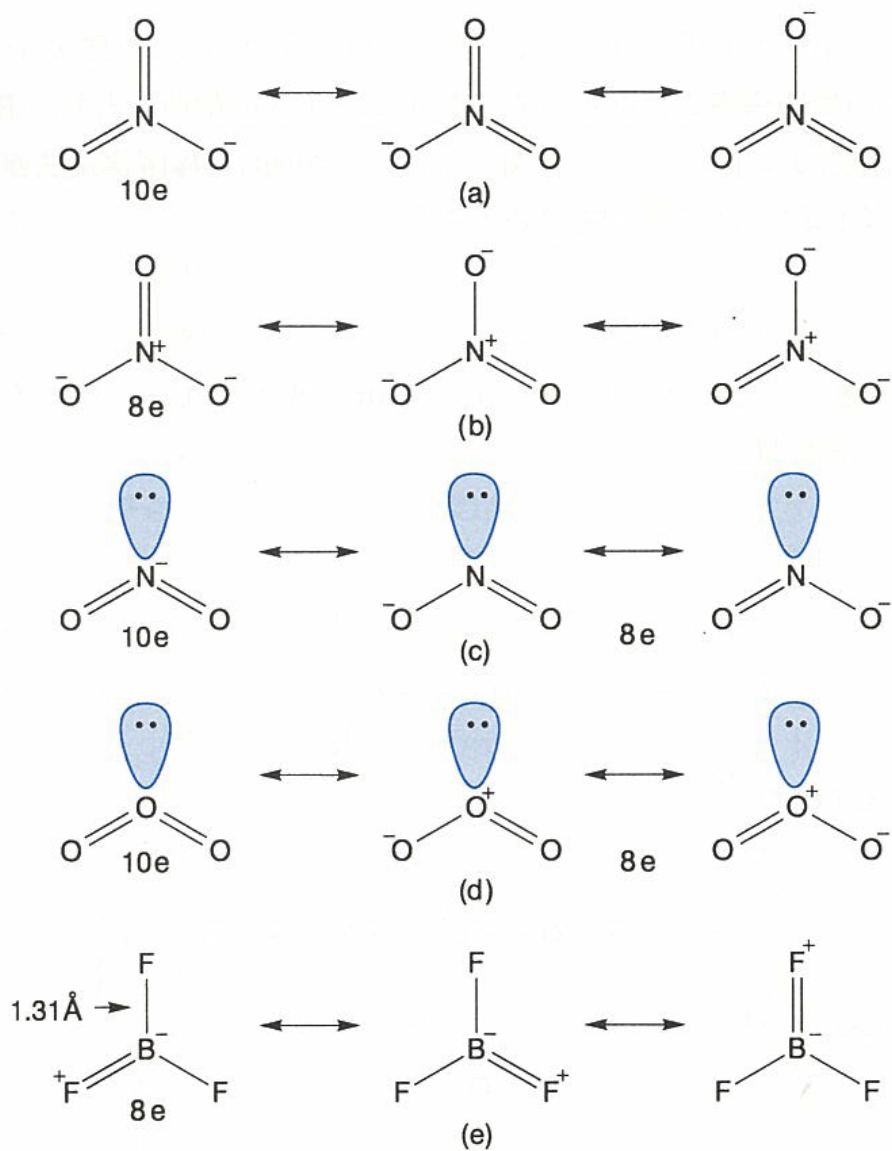


図3.1  $\text{NO}_3^-$  [(a), (b)],  $\text{NO}_2^-$  (c),  $\text{O}_3$  (d),  $\text{BF}_3$  (e)の共鳴構造

# 原子価結合理論 (Pauling-Slater理論)

原子価結合理論 (Pauling-Slater理論)

結合にあずかる原子軌道や混成軌道の方向性は分子の対称性と一致している。

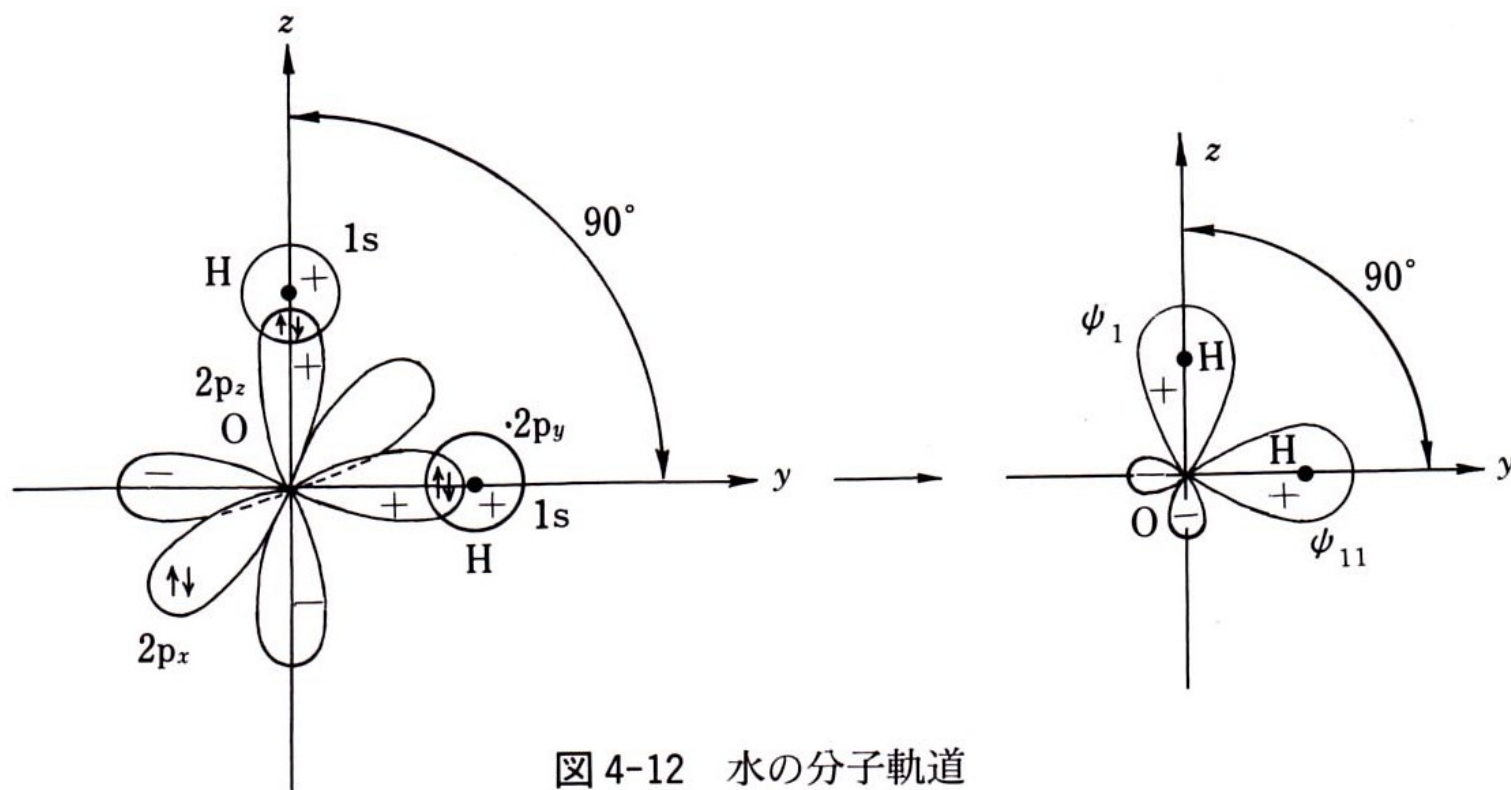


図 4-12 水の分子軌道

### 3.3.4 16 族

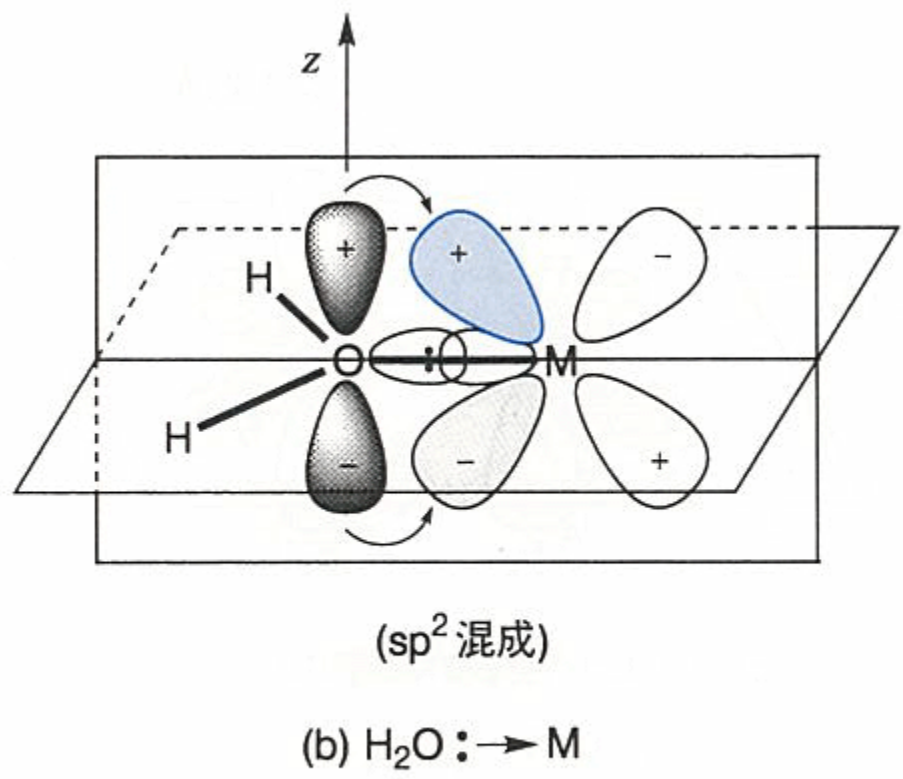
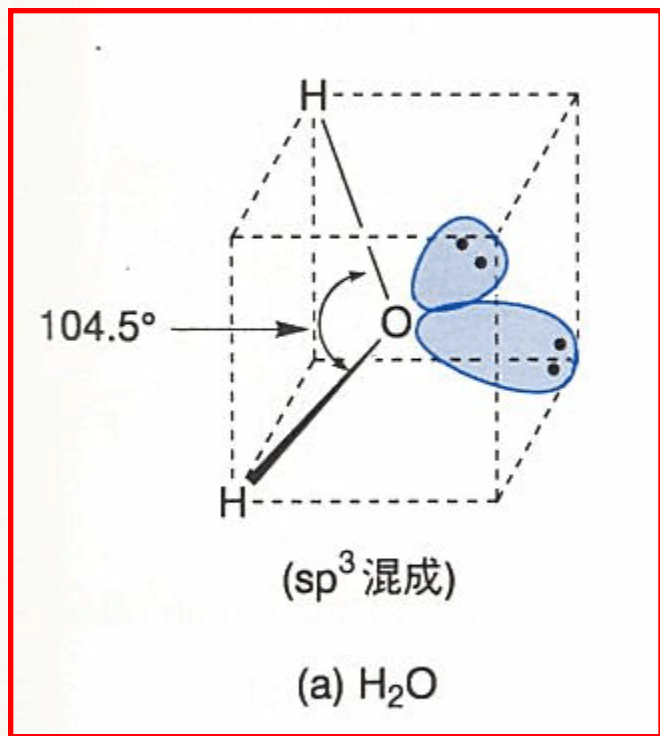
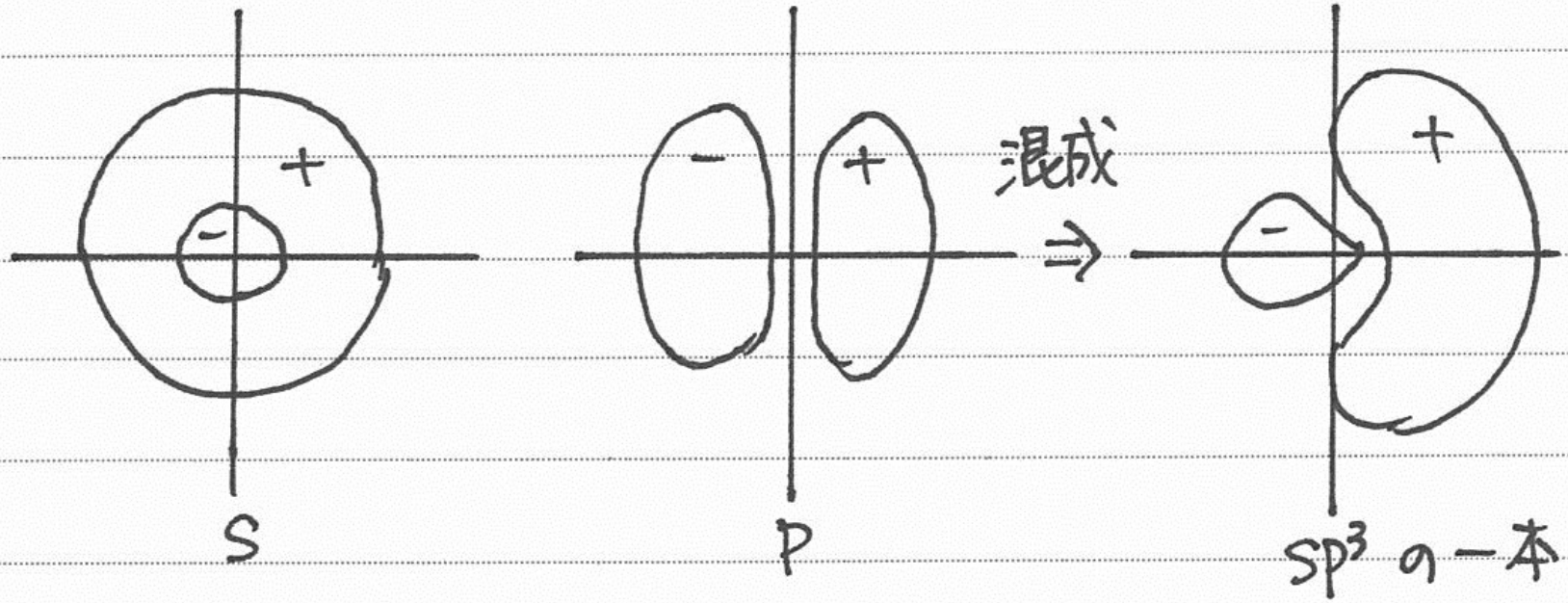
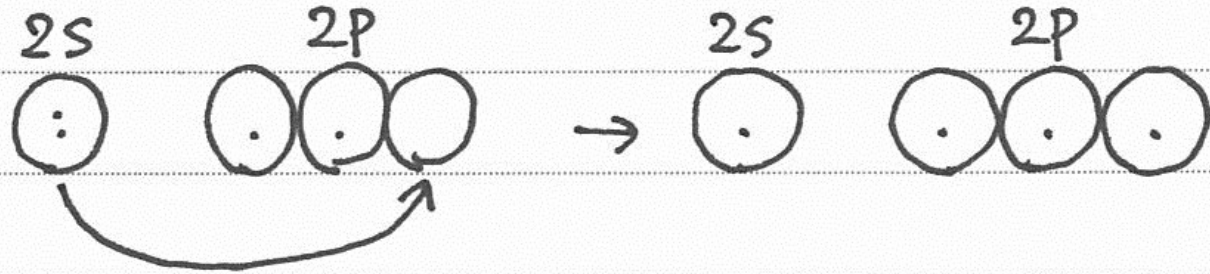


図3.12 H<sub>2</sub>O の混成(a)と遷移金属との相互作用(p<sub>z</sub> → dπ) (b)

# 混成 $sp^3$

混成  
炭素





# sp混成軌道

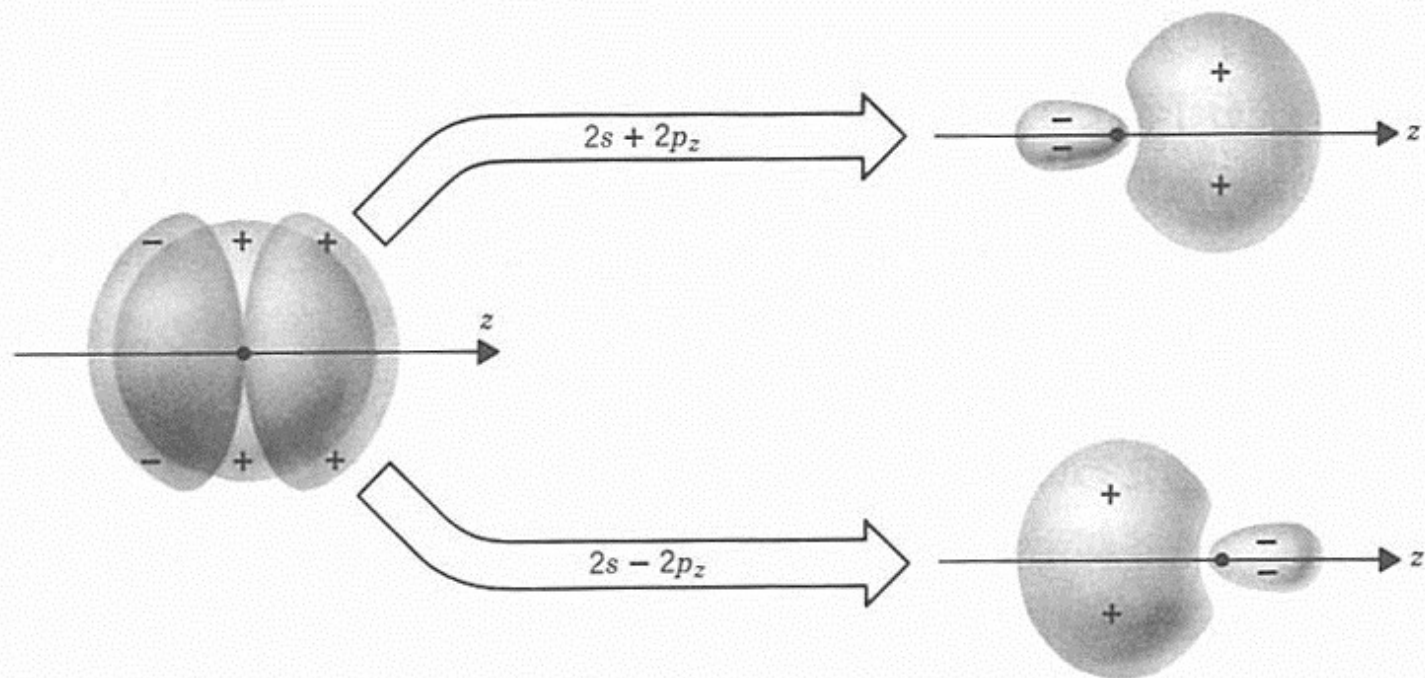


図 3-2 一つの  $2s$  および一つの  $2p_z$  原子軌道の線型結合からの二つの等価な  $sp$  混成軌道の生成。 $z$  軸上の点は、混成が組立てられる原子の位置を示す。二つの混成の方向(たがいに  $180^\circ$  をなす)は、二つの線型結合に用いられる符号の違いから生ずる

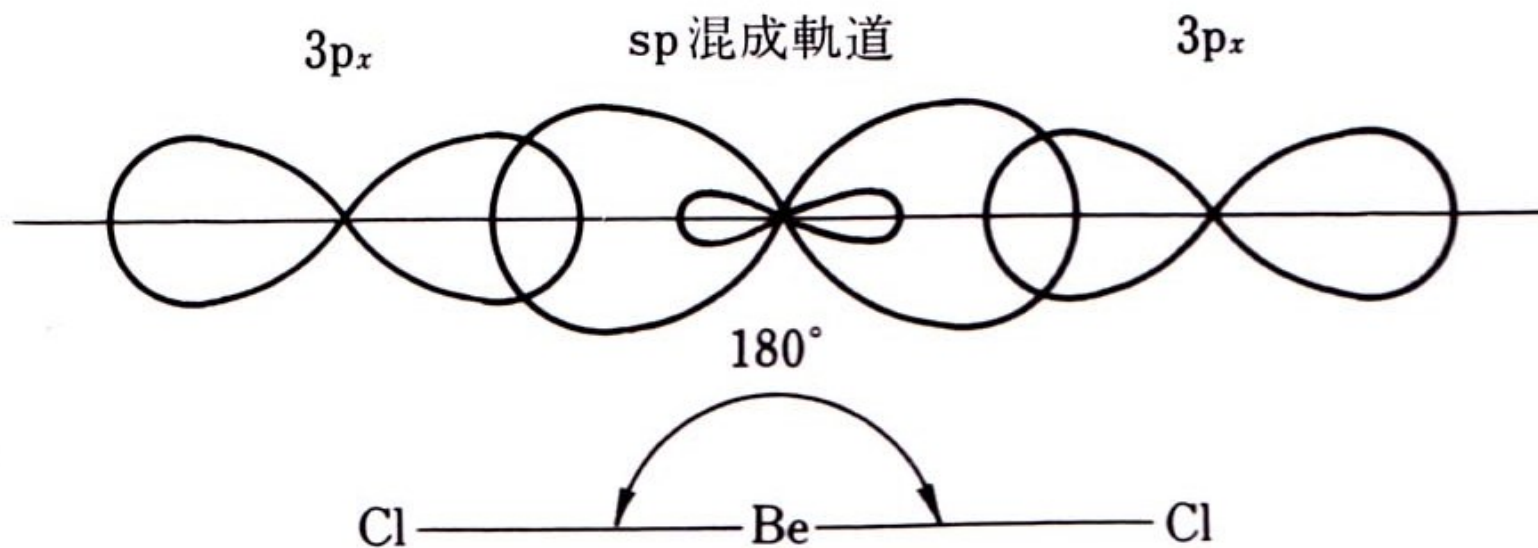


図 4-14  $\text{BeCl}_2$  の化学結合

# sp<sup>2</sup>混成軌道

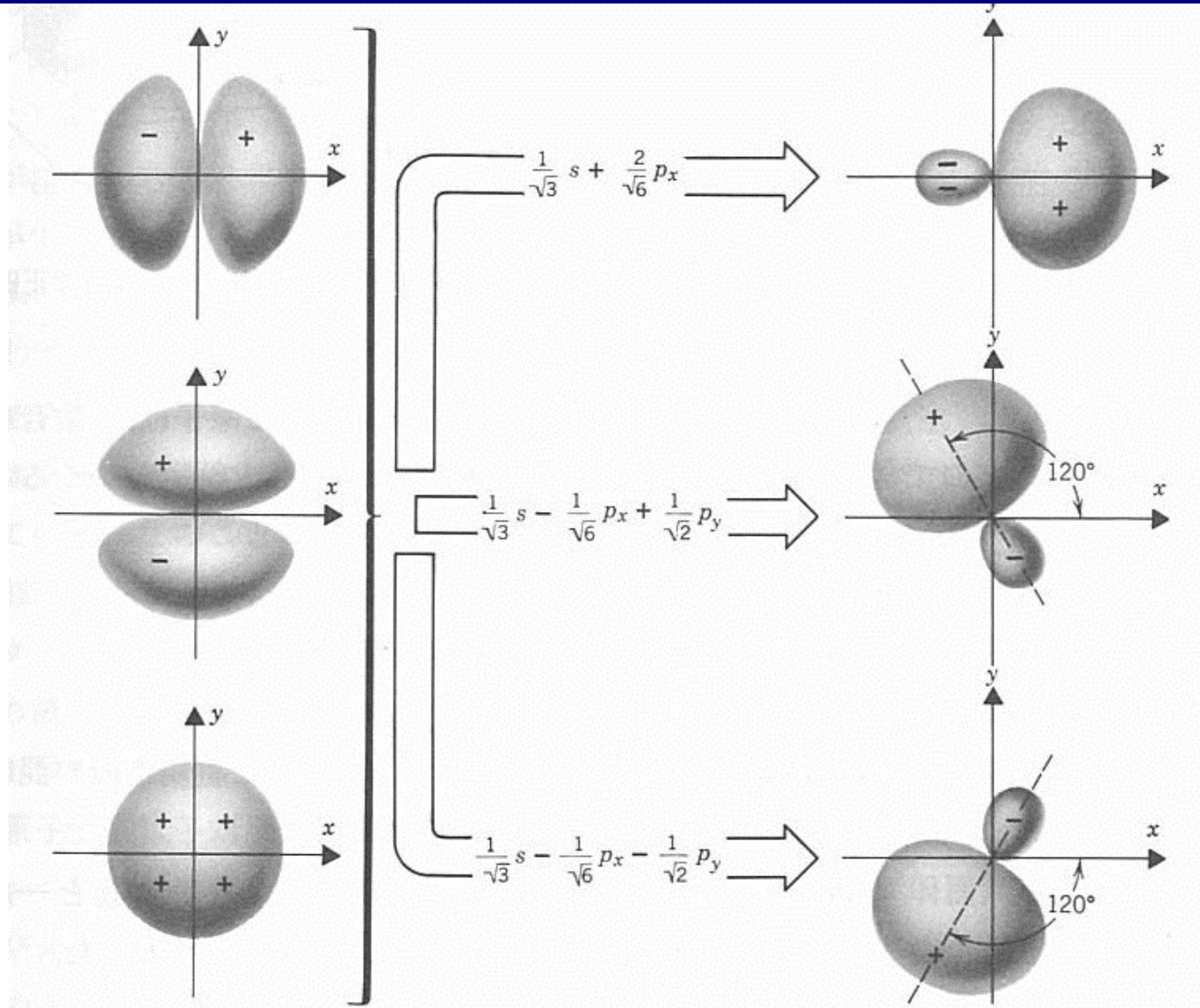


図 3-4 三つの等価な  $sp^2$  混成軌道の生成

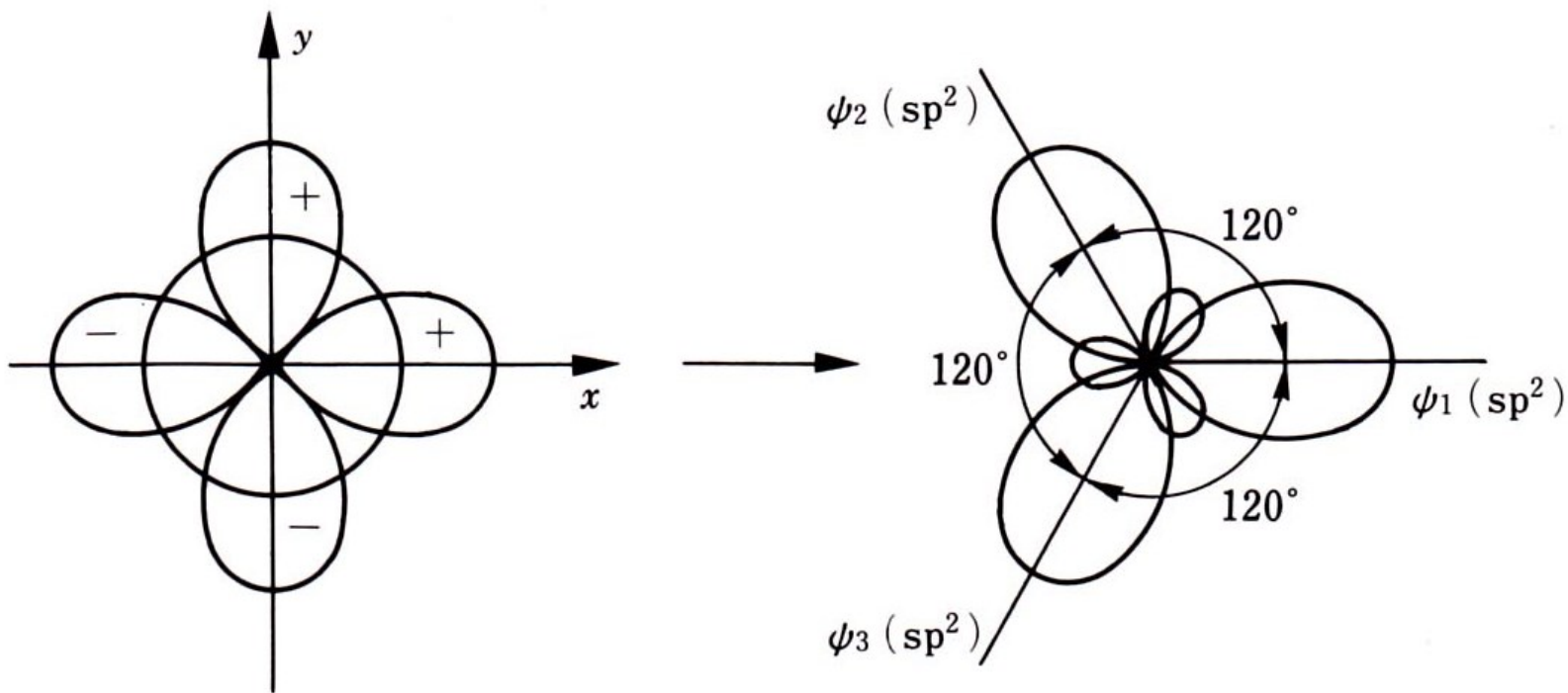


図 4-15  $sp^2$  混成軌道生成の過程

# sp<sup>3</sup>混成軌道

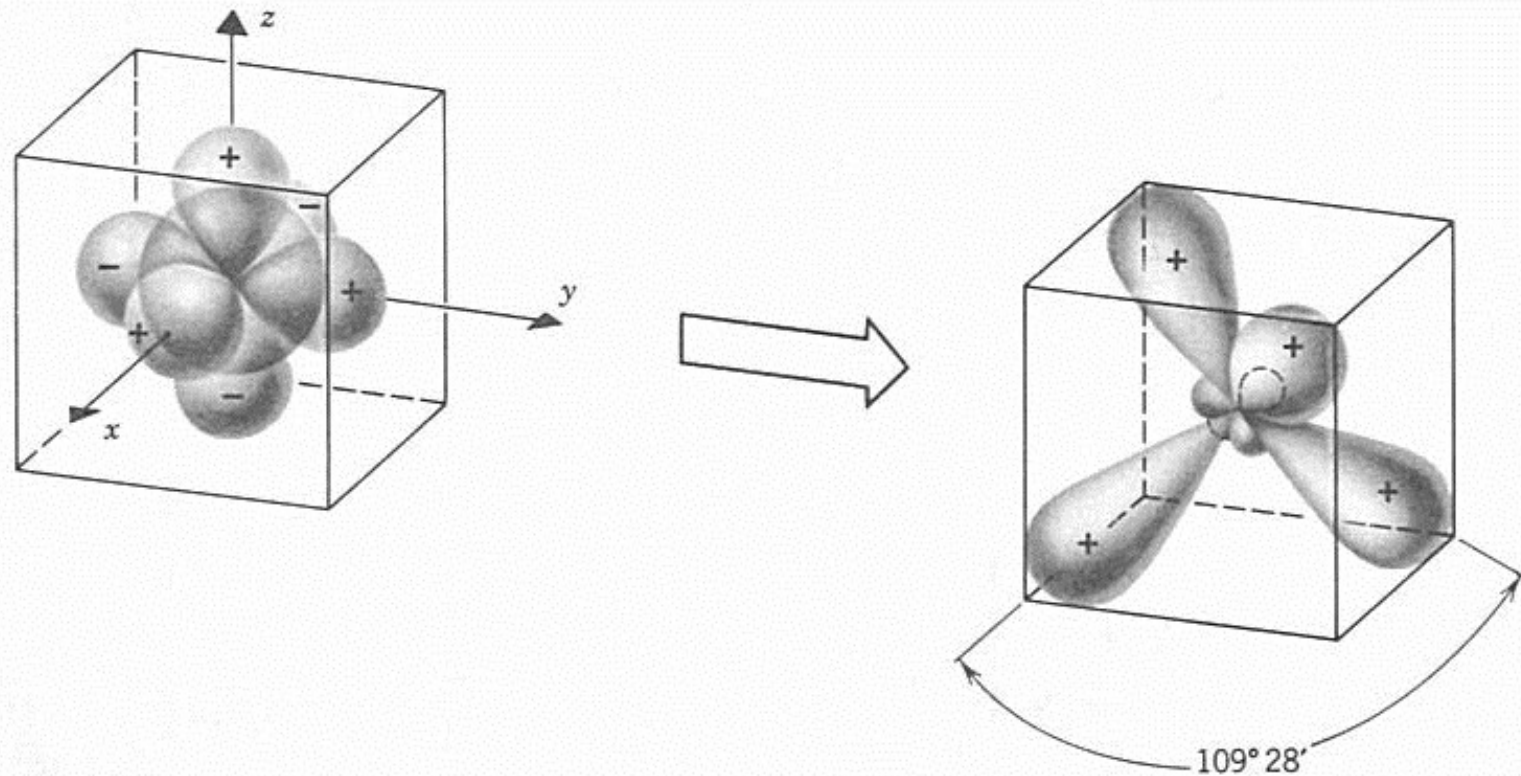


図 3-5 四つの等価な  $sp^3$  混成軌道の生成。立方体の一つおきの四つの頂点で正四面体ができ、この混成はその方向に向いている。

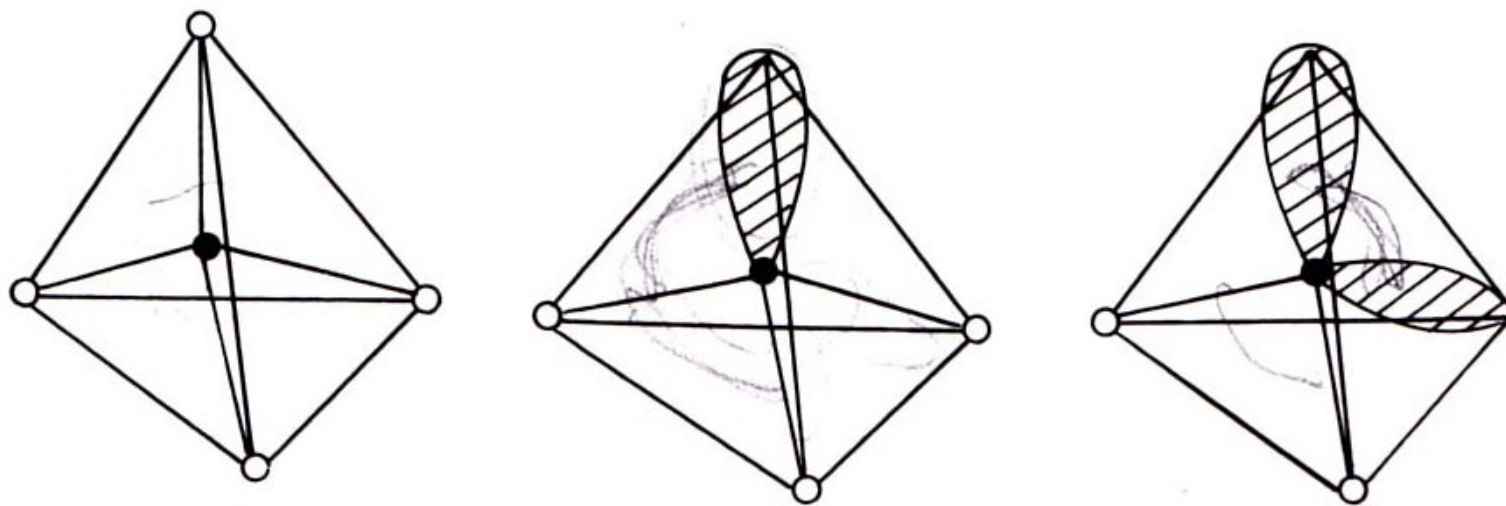


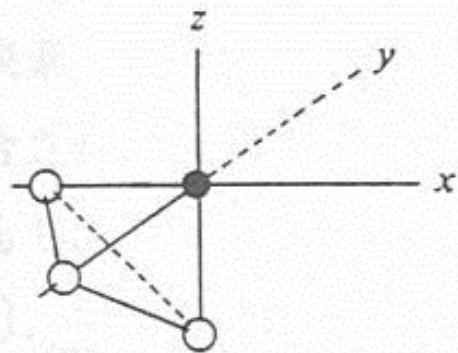
図 4-18 C, N, O の  $sp^3$  混成軌道と  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  の各分子の形

### 3.3 原子価結合法による共有結合の解釈

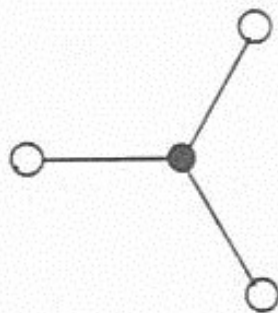
表3.1 混成と構造

混成	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> d(z <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>
構造	直線	正三角形	正四面体	正方形	三角両錐	八面体	五角両錐
配位数	2	3	4	4	5	6	7

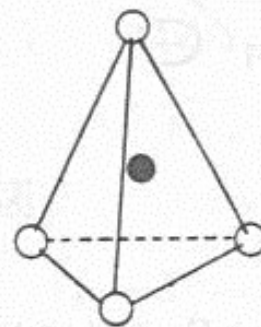
# 種々の混成軌道の結合の配置



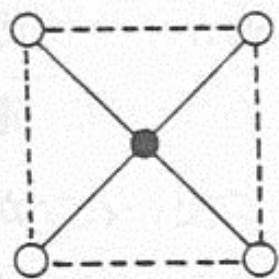
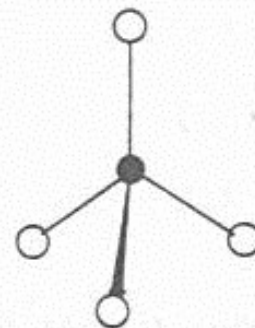
三方錐  
 $p^3$



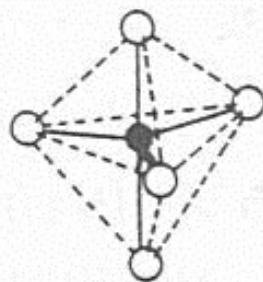
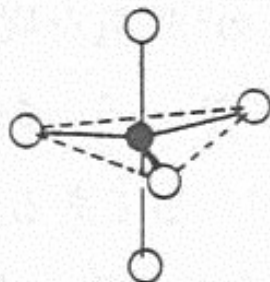
平面三角形  
 $sp^2$



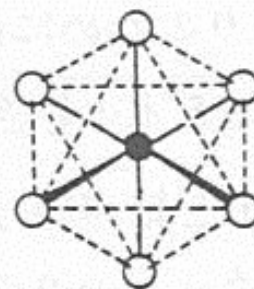
四面体  
 $sp^3$



平面四角形  
 $dsp^2$



三方両錐  
 $dsp^3$



八面体  
 $d^2sp^3$

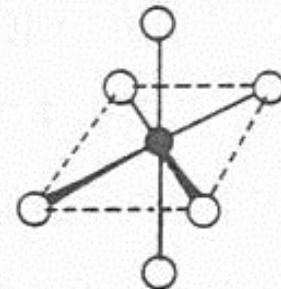
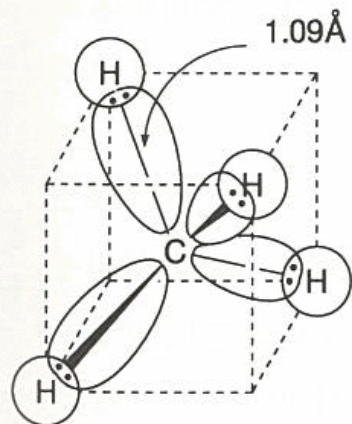


図 2・8 種々の結合の配置



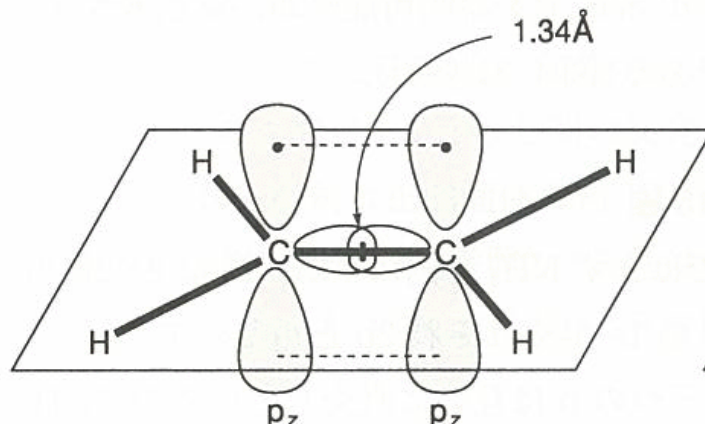
# 3.3.3 14 族

## sp<sup>3</sup>混成軌道



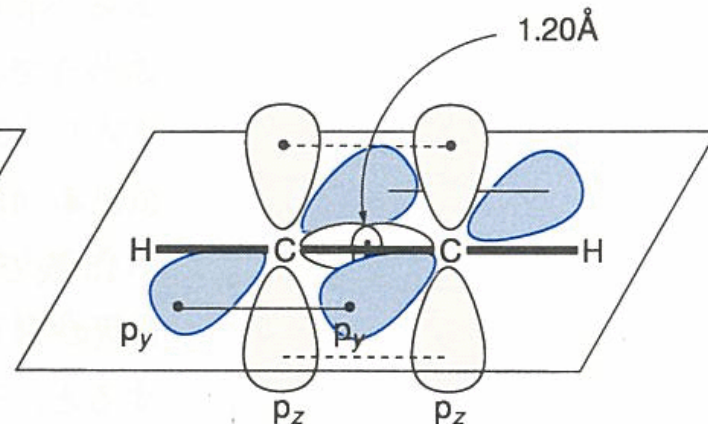
(a) CH<sub>4</sub> (sp<sup>3</sup> 混成)

## sp<sup>2</sup>混成軌道



(b) H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (sp<sup>2</sup> 混成)

## sp混成軌道



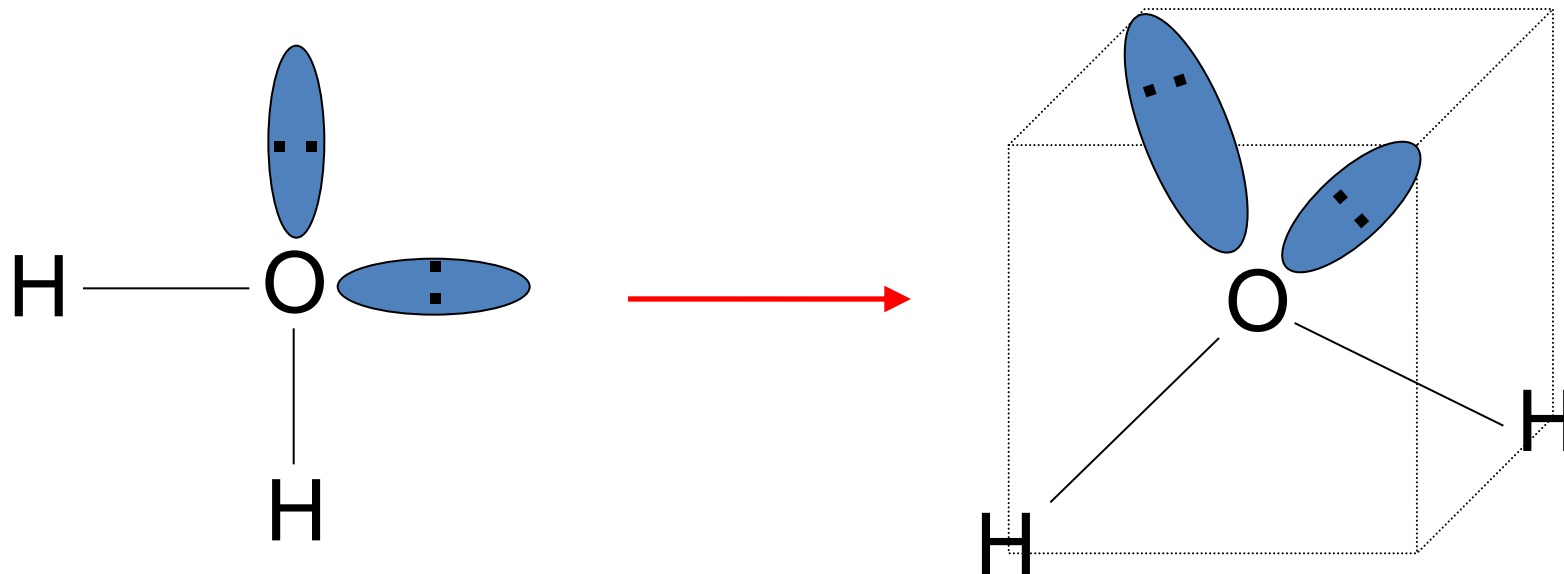
(c) HC≡CH (sp 混成)

図3.8 CH<sub>4</sub>(a), H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>(b), HC≡CH(c)の混成と構造

	1 s	2 s	2 p	
Cの基底状態	↑↓	↑↓	↑ ↑	
励起状態	↑↓	↑	↑ ↑ ↑	
sp混成	↑↓	↑	↑ ↑ ↑	例：アセチレンの炭素
sp <sup>2</sup> 混成	↑↓	↑	↑ ↑ ↑	例：エチレンの炭素
sp <sup>3</sup> 混成	↑↓	↑	↑ ↑ ↑	例：メタンの炭素
	閉殻			

図 4-16 炭素における基底状態と混成軌道

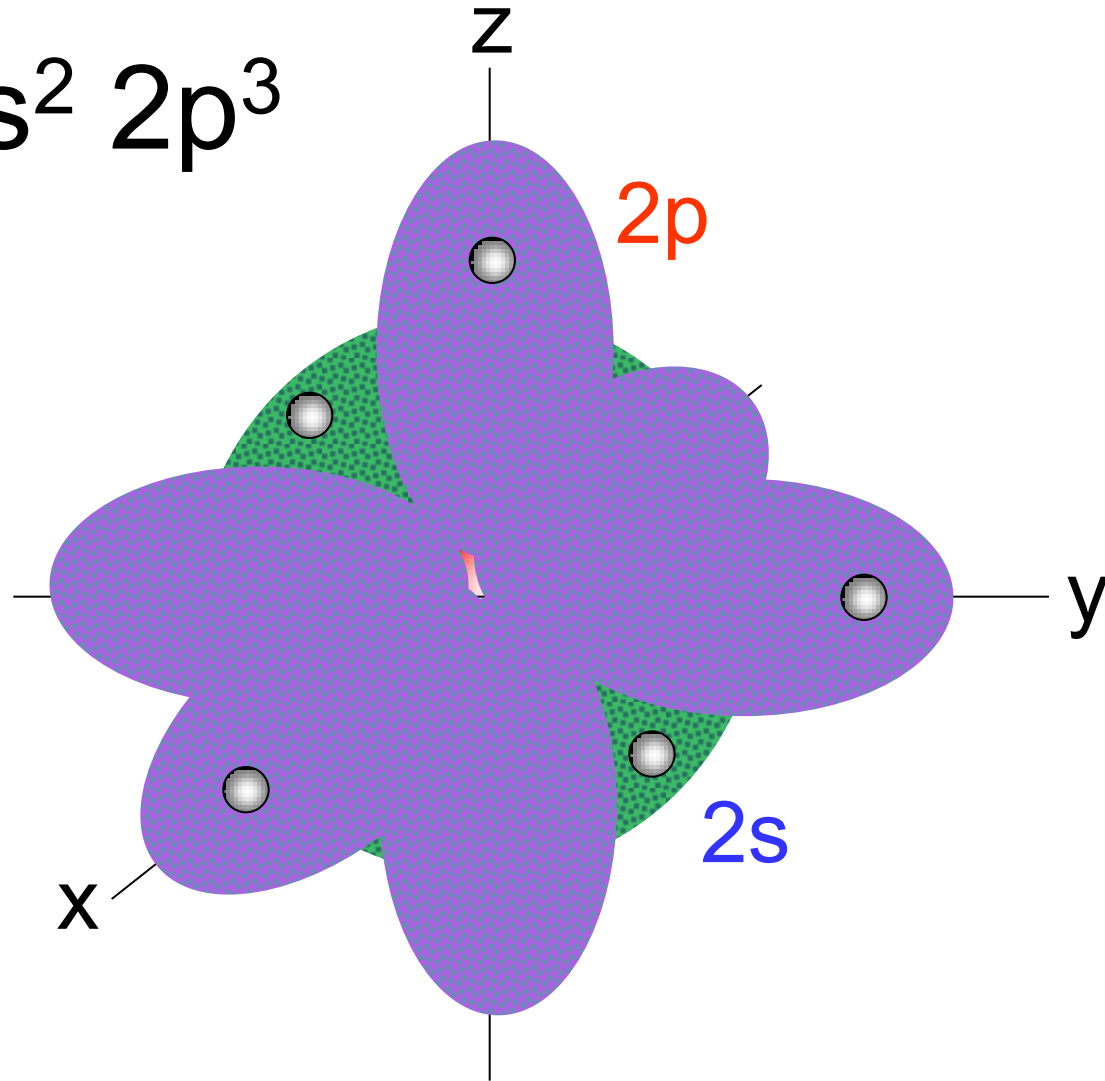
### 3.4 VSEPR則



Valence Shell Electron-Pair Repulsion (原子価殻電子対反発) 則

分子 (イオンも含む) は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる

# Nの原子価軌道



NO<sub>2</sub>

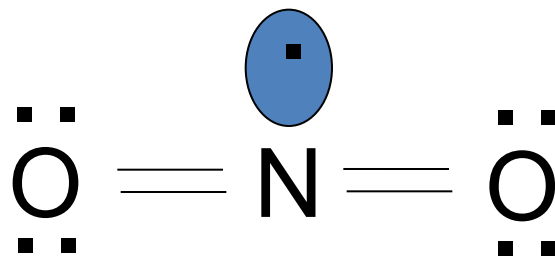
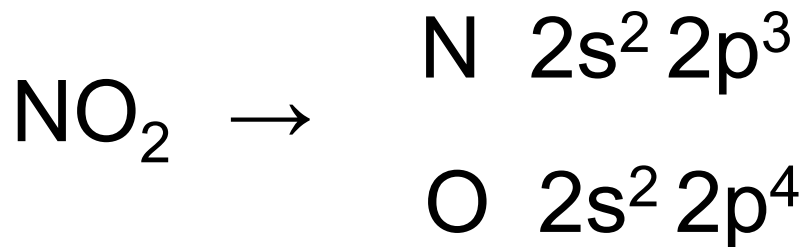
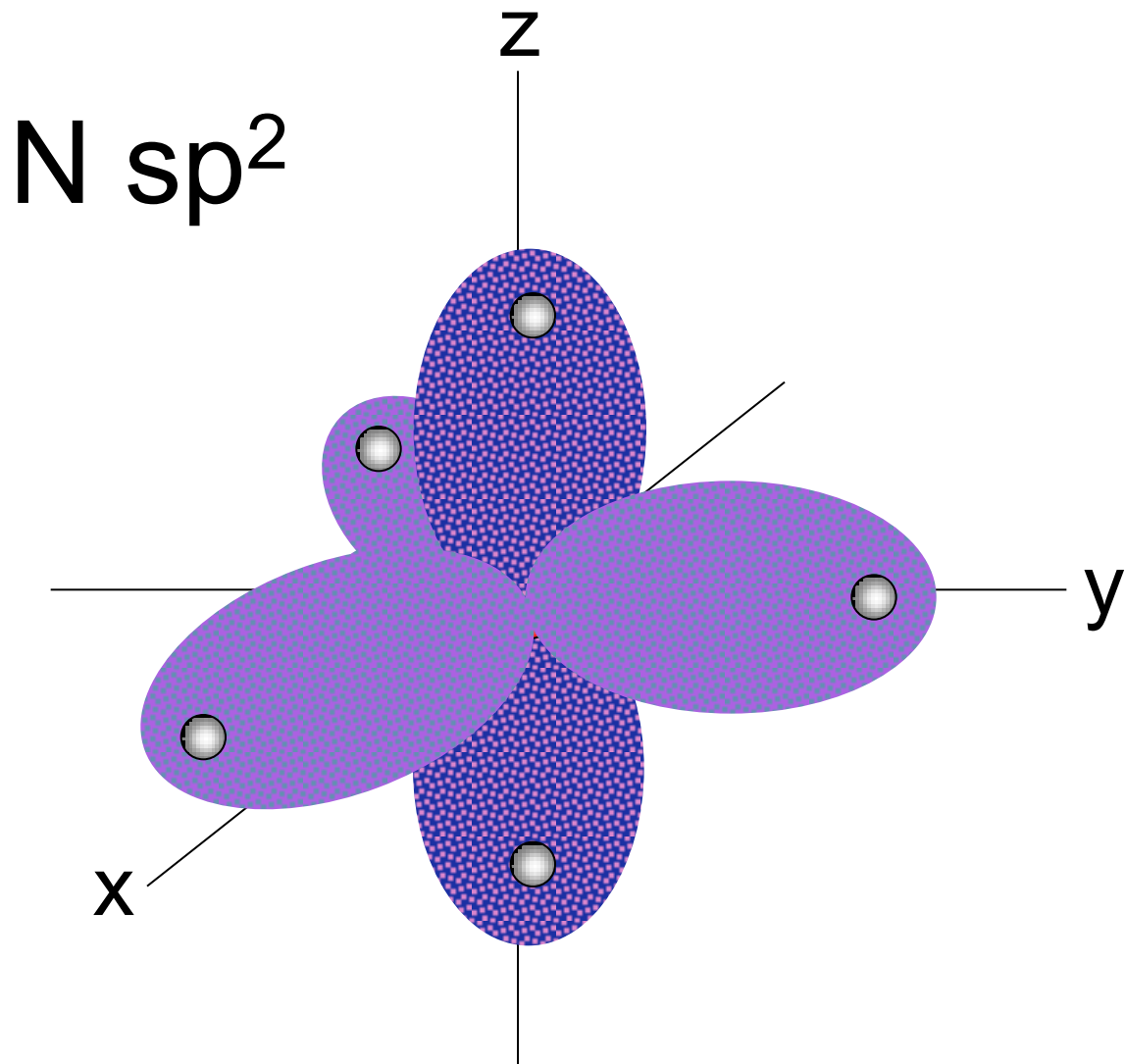


表3.1 混成と構造

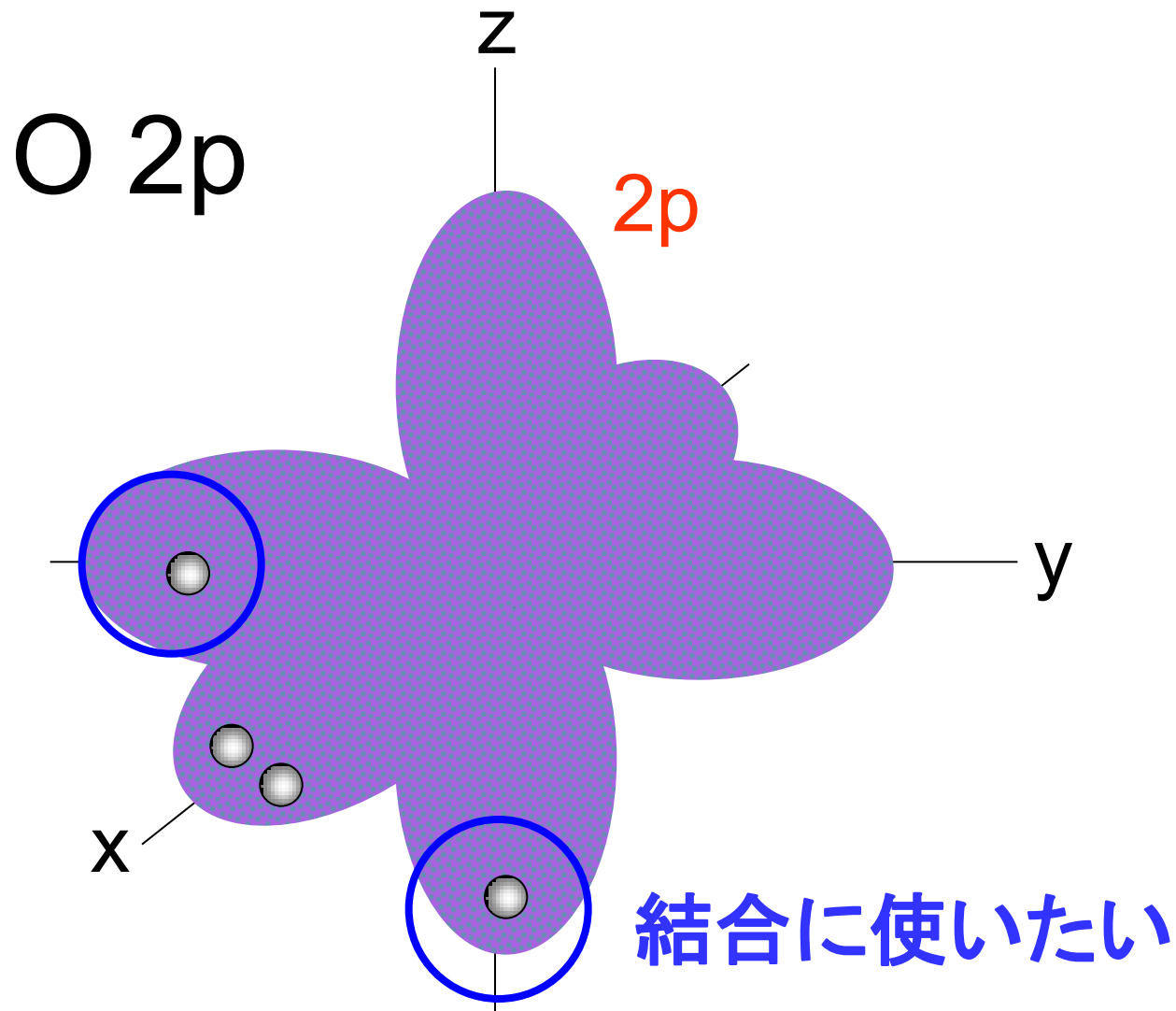
混成	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> d(z <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> (x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>
構造	直線	正三角形	正四面体	正方形	三角両錐	八面体	五角両錐
配位数	2	3	4	4	5	6	7

3配位とみなせるのでsp<sup>2</sup>

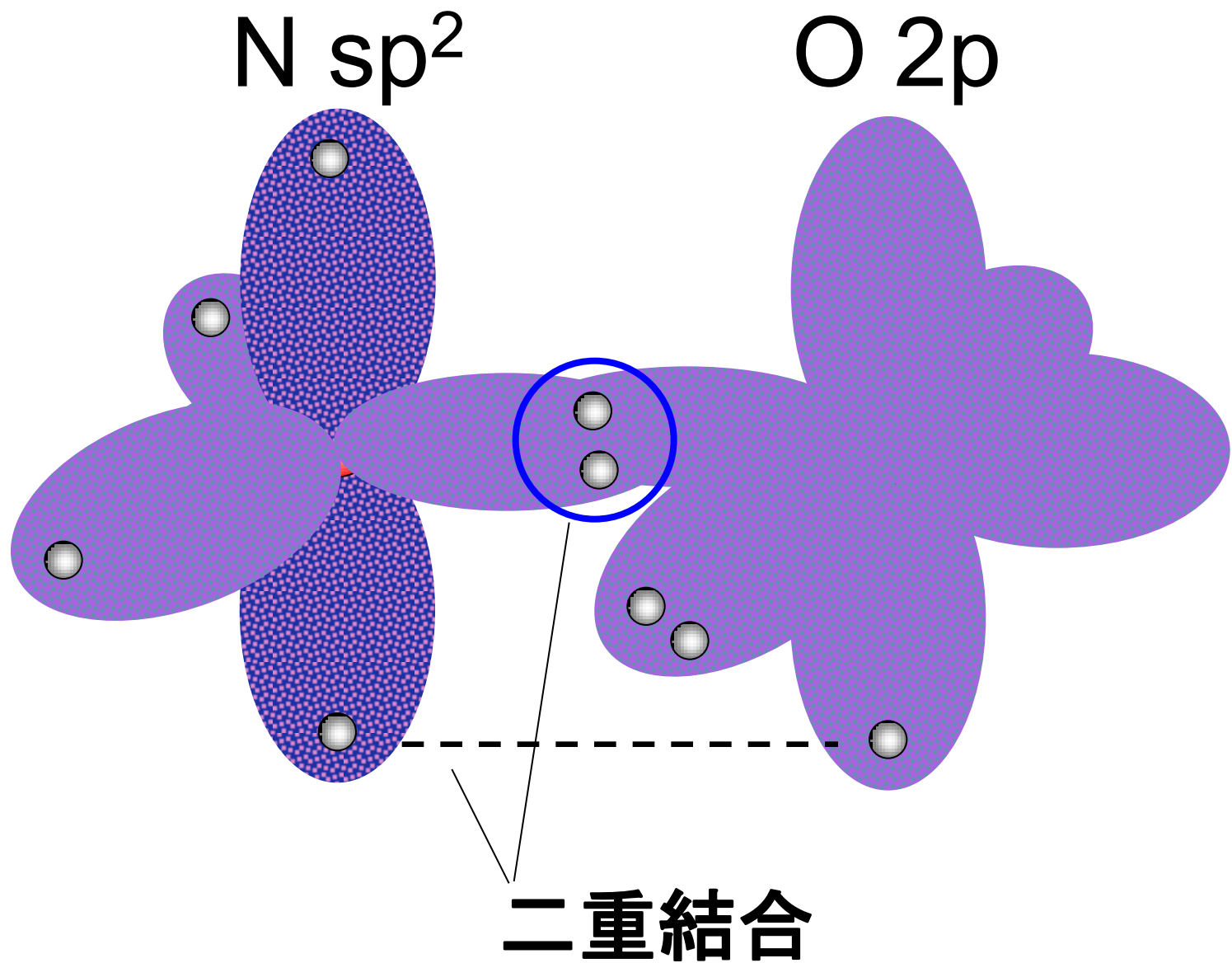
N  $sp^2$



O 2p

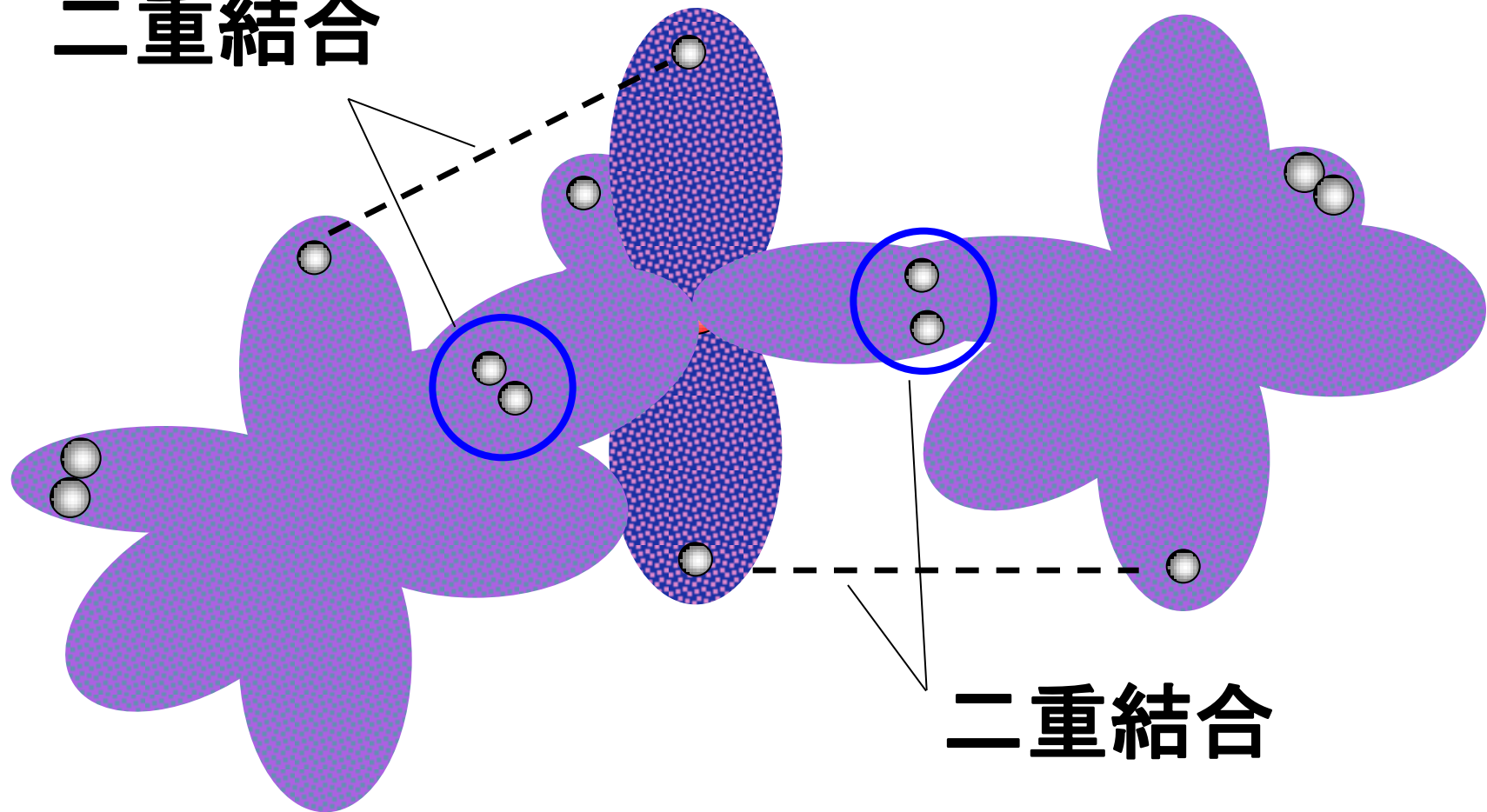


窒素と酸素をくっつけると...



もう一つ酸素をくっつけると...

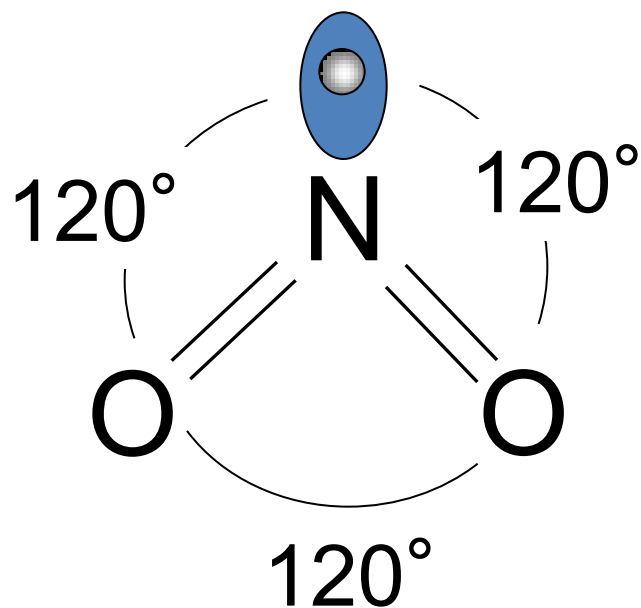
二重結合



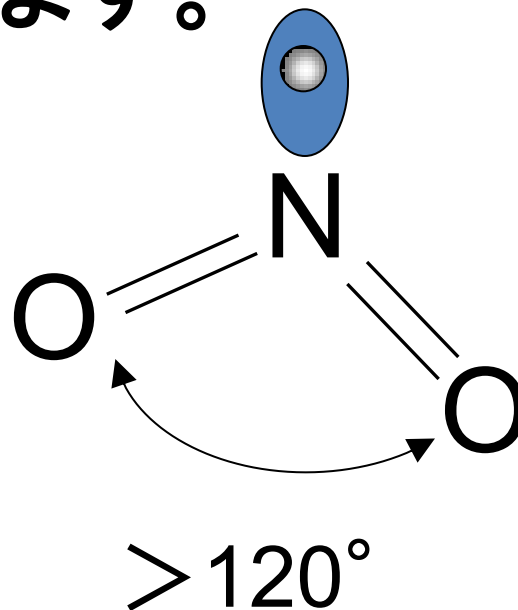
二重結合



XY平面で簡単に表すと・・・



で良さそうですが、  
二重結合同士が反発して、結合角度が広がります。



## 3.4 VSEPR則

分子(イオンも含む)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる

電子対間の反発の大きさ

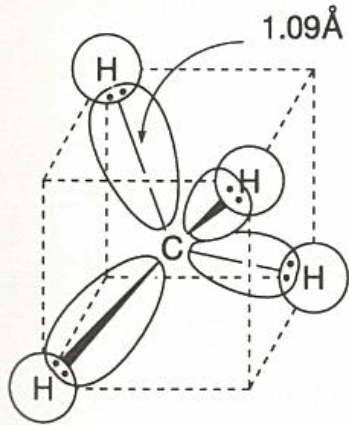
・孤立電子対-孤立電子対 > 孤立電子対-共有電子対 > 共有電子対-共有電子対  
二重結合 > 単結合      二重結合 > 単結合

・結合角が $90^\circ$ より十分大きいときは電子対間の反発は無視できるとする

・ $\pi$ 結合にどの軌道を使うかは問わない

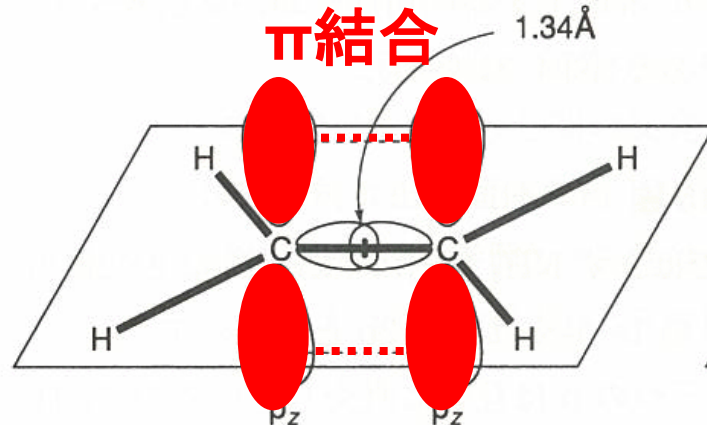
### 3.3.3 14 族

#### $sp^3$ 混成軌道



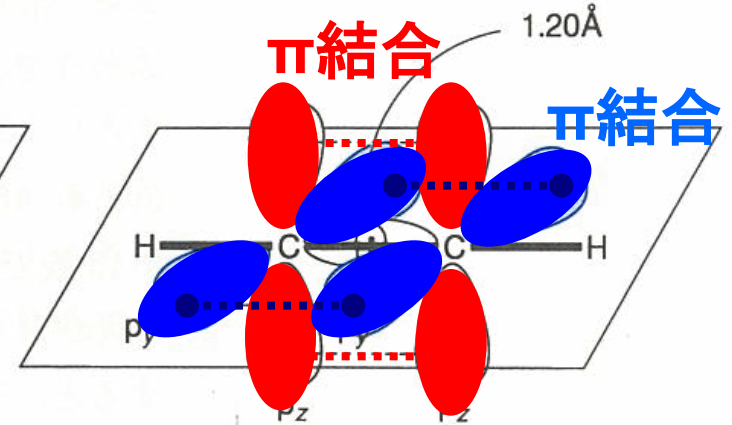
(a)  $\text{CH}_4$  ( $sp^3$  混成)

#### $sp^2$ 混成軌道



(b)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  ( $sp^2$  混成)

#### $sp$ 混成軌道



(c)  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  ( $sp$  混成)

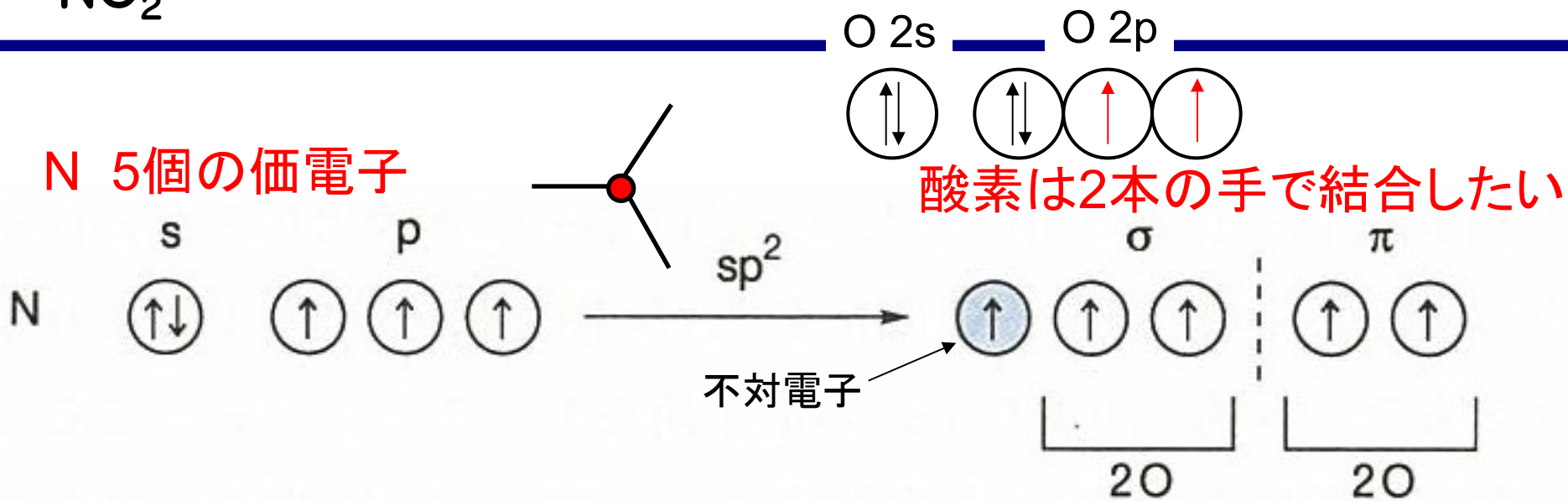
図3.8  $\text{CH}_4$ (a),  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (b),  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (c)の混成と構造

軌道の広がり方向が結合方向と一致 →  $\sigma$ 結合

軌道の広がり方向が結合方向と一致しない →  $\pi$ 結合

# NO<sub>2</sub>

N 5個の価電子

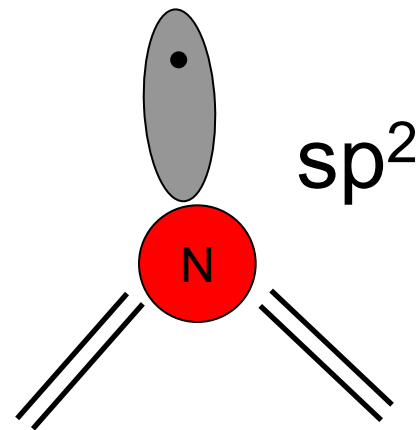
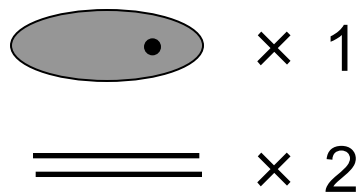


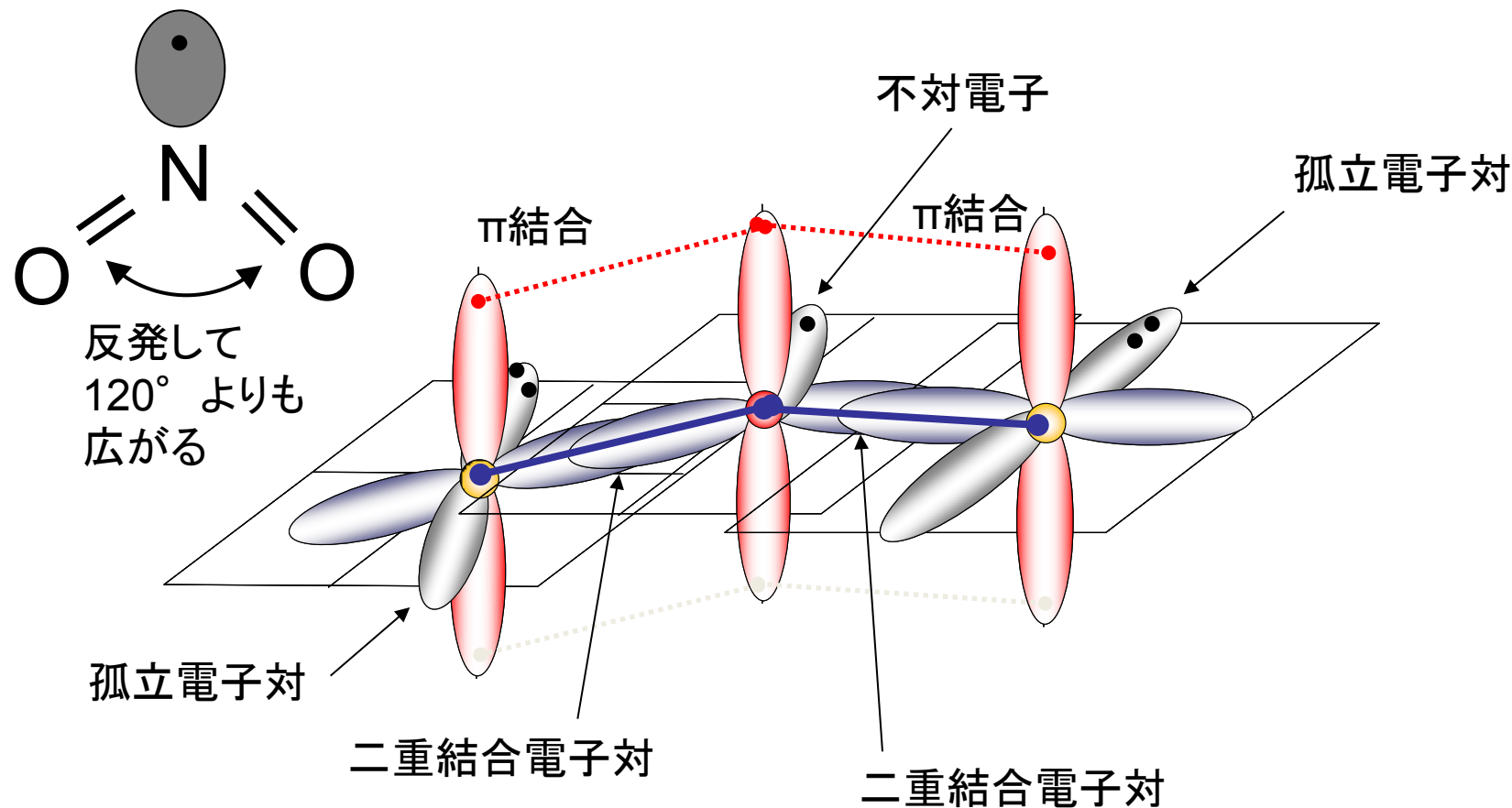
# N

不対電子 1本

共有結合 ( $\sigma$ 結合) 2本

$\pi$ 結合 2本



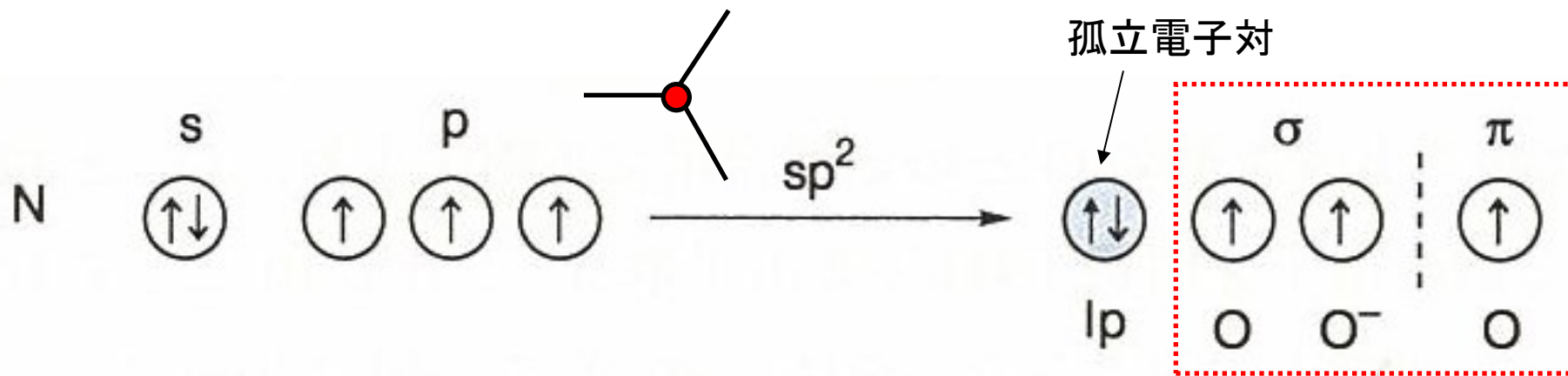


## 電子対間の反発の大きさ

・孤立電子対—孤立電子対 > 孤立電子対—共有電子対 > 共有電子対—共有電子対

二重結合 > 単結合

# NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

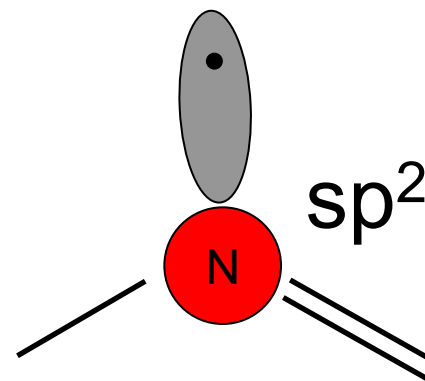
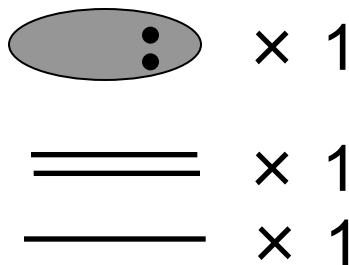


N

孤立電子対 1対

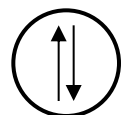
共有結合 (σ結合) 2本

π結合 1本



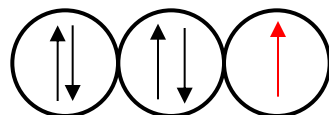
O<sup>-</sup>

O 2s



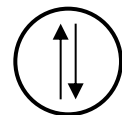
結合1つ分

O 2p



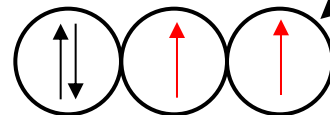
O

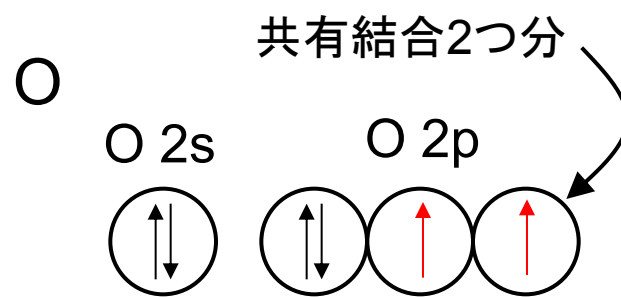
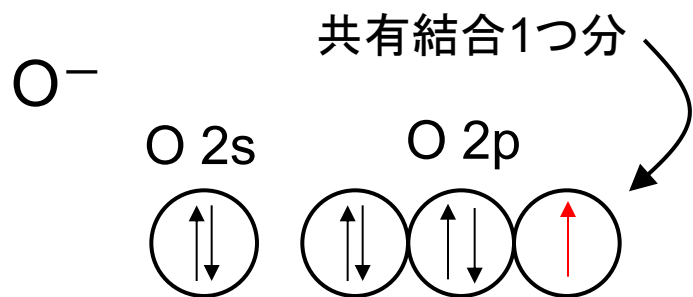
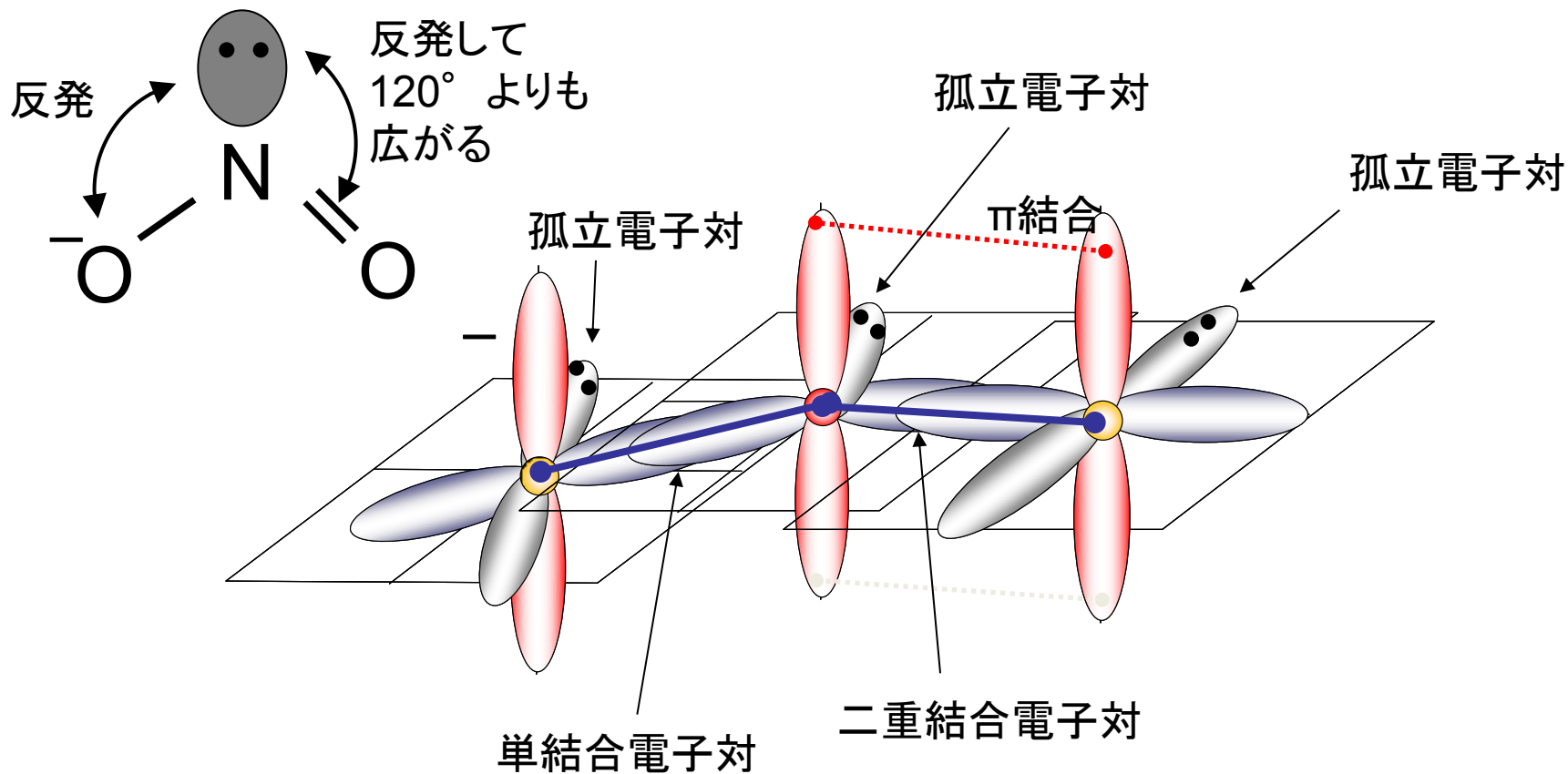
O 2s



結合2つ分

O 2p





# NO<sub>2</sub><sup>+</sup>

