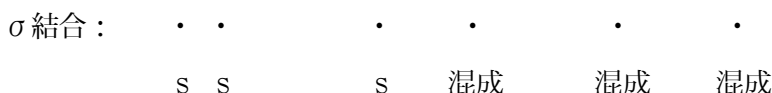


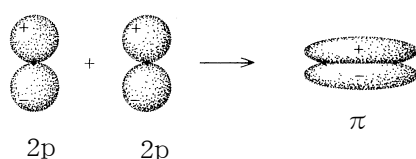
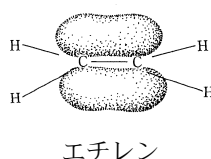
共有結合（教科書 § 4.2 ; 分子軌道を除く）と軌道の混成（§ 4.4.2） 一部はプリント⑬の再掲

◆ポイント

1. 電子を「共有」すると結合ができる
2. 「共有」とは電子雲の重なりである
3. 電子雲が重なるとエネルギーが低下する。
エネルギーが極小で、核間距離が一定な状態を結合という
4. 共有結合には2種類ある（ σ 結合と π 結合）
5. σ 結合は、2つの軌道が「まっすぐに」近づいてできる結合



6. π 結合は、2つの p_z 軌道が「側面」で重なってできる結合

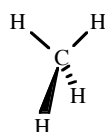
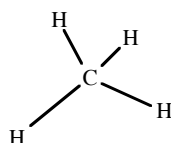
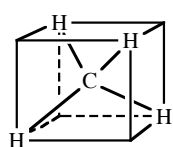
図4.15 π 軌道図4.16 エチレンの π 結合

7. 軌道は混成できる

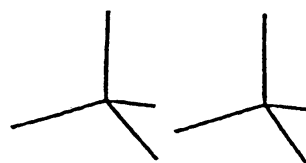
混成	形	分子	炭素の単体
sp^3 混成	正四面体	メタン (CH_4)	ダイヤモンド
sp^2 混成	平面	エチレン ($H_2C=CH_2$)	グラファイト (黒鉛)、フラーレン
sp 混成	直線	アセチレン ($HC\equiv CH$)	

軌道の混成 (4.4.2) (1) sp^3 混成

四面体の表現のいろいろ



くさび型表示



3D図

※ 3D図を見る「コツ」①左の図を左目で見る ②右の図を右目で見る ③「寄り目」にする。右の図と左の図の間に立体図が浮かび上がってくる。

演習1) メタンの4つの水素が正四面体の頂点を占めるとして、 $\angle HCH$ は何度になるか。

ヒント 上の図の2等辺三角形 $\triangle HCH$ の各辺の長さの比はどうなるか。(幾何学の問題)

sp^3 混成軌道 (s軌道と3つのp軌道が混じりあい、「平均化」した4つの軌道になる)

- ① ${}_6C$ の電子配置： $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$
- ② 昇位：電子が1つ $2s \rightarrow 2p$ ($2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ になる) …エネルギーは少し高くなる
- ③ 混成： $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1 \rightarrow (sp^3)^4$
- ④ 4つの水素原子 (CH_4 の場合) と結合する…エネルギーは大きく低下する

演習2) 窒素原子の電子配置から出発して、 NH_3 の構造を説明せよ。非共有電子対も含めること。
 演習3) 酸素原子の電子配置から出発して、 H_2O の構造を説明せよ。非共有電子対も含めること。

(2) sp^2 混成

- 意義 1. π 結合が共役すると導電性が現れる (例: ポリアセチレンと hole doping)
 2. cis-trans 異性は視覚の初期過程
 3. 共役が長いと可視光を吸収する (色の原理)

sp^2 混成軌道 (s軌道と2つのp軌道が混じりあい、「平均化」した3つの軌道になる)

- ① ${}_6\text{C}$ の電子配置: $2s^2, 2p_x^1, 2p_y^0, 2p_z^1 \quad \dots 2p_y^1, 2p_z^0$ にしてないのは、便宜上のこと
- ② 昇位はここでは考えなくてよい
- ③ 混成: $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1 \rightarrow (\text{sp}^2)^3, 2p_z^1 \quad \dots 2p_z^1$ は混成に参加していない
- ④ 3つのX原子と結合する(平面で、結合角は 120°) $\dots 2p_z^1$ はやはり取り残されている
- ⑤ 取り残された $2p_z^1$ が2つで結合する

演習1) エチレンで cis trans の2種の異性体が存在するのはなぜか。

演習2) ホルムアルデヒド ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) のCとOはともに sp^2 混成をしている。 σ 、 π 各結合と非共有電子対を図で示せ。

プリント⑭★(教科書 p.45問題8) 解答

亜鉛の電子配置は $[\text{Ar}]^{18}3d^{10}4s^2$ 、ガリウムの電子配置は $[\text{Ar}]^{18}3d^{10}4s^24p^1$ である。電子がある最もエネルギーの高い軌道は亜鉛は3d軌道、ガリウムは4p軌道で、ガリウムの方がより高い軌道に電子が存在するので、イオン化エネルギーは小さくなる。電子配置および軌道の高さで説明すること。安定/不安定では説明になっていない。

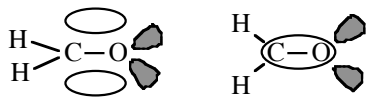
プリント⑮解答

【 sp^3 混成】

- 1) 左ページの立方体の図から $\triangle\text{HCH}$ を抜きだして、余弦定理 $\cos \theta = (b^2 + c^2 - a^2) / 2bc$ を適用する($\theta = \angle\text{HCH}$)。立方体の1辺の長さをdとすれば、 $a = \sqrt{2}d$, $b = c = \sqrt{3}d/2$ を代入すれば $\cos \theta = -1/3 \quad \therefore \theta = 109.47^\circ$
- 2) Nの電子配置は $1s^2 2s^2 2p^3$ 。この2s軌道と3つの2p軌道が混成すると、4つの等価な sp^3 混成軌道ができる。電子は5個あるので、そのうちの1つが非共有電子対、残りの3つに不対電子が入る(Hund則)。3つの不対電子と3つのH原子が結合するので、 NH_3 はNを頂点とする三角錐になり、非共有電子対は正四面体型Nの第4の頂点の方向を向く。 $\angle\text{HNH} = 106.6^\circ$ で、正四面体の 109.5° より少し小さいのは、非共有電子対の立体的広がりが大きいので、N-H結合の電子対がそこから遠ざかるようにするために結果として $\angle\text{HNH}$ が小さくなるためである。

【 sp^2 混成】

- 1) (いろいろ答え方はあるがこの授業を踏まえれば) cisとtransが区別がなくなるためにはC-Cが回転しなければならない。そのためにはp軌道の電子雲の重なりである π 結合を切らなければならないが、室温(約300K)で分子がもつエネルギーでは不十分であるので独立の化合物として存在する。

- 2) 斜めから見ると 上から見ると
- 

— σ 結合

○ π 結合

■ 非共有電子対

試験は8月5日(火) 2限
 注意事項はプリント⑮
 を参照のこと