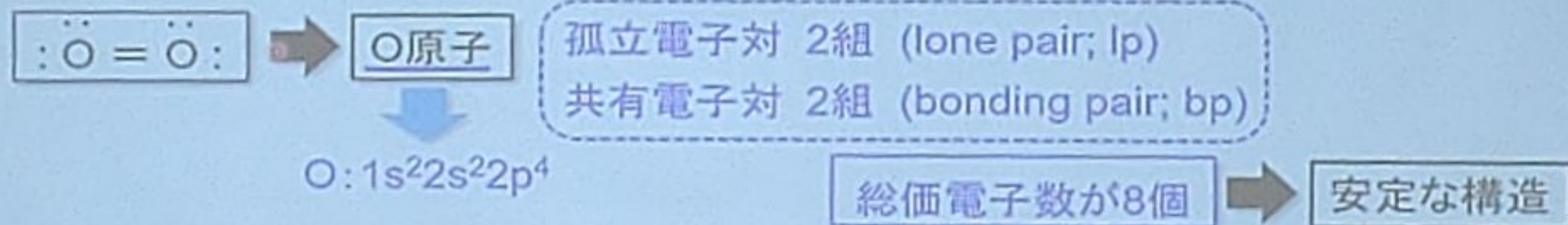


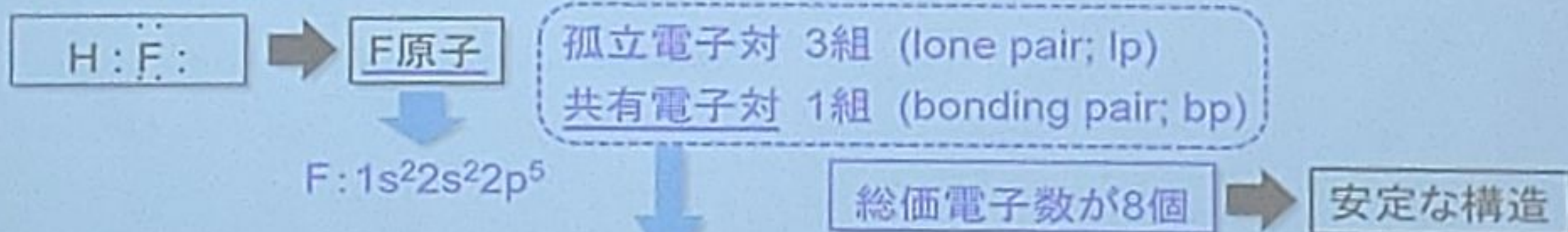
# III 原子価結合法と化合物の構造

## 1. ルイス構造とオクテット則

### 例1 酸素分子 $O_2$



### 例2 フッ化水素 HF



F原子に共有電子対は偏在:  $H^{\delta+} - F^{\delta-}$  (分極)

イオン結合性

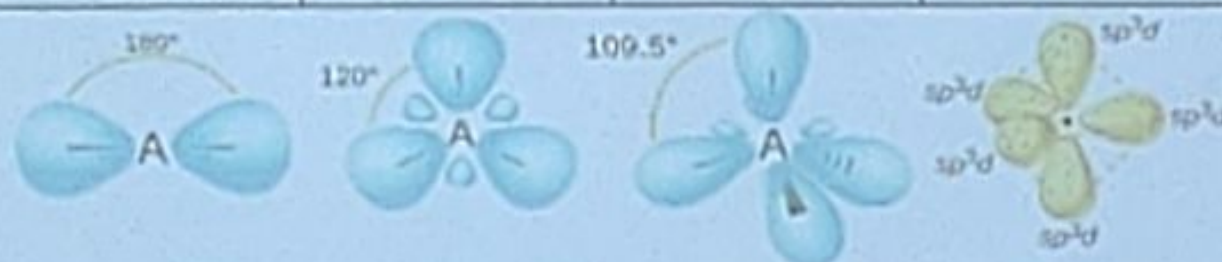


# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 2. 混成軌道

### (1) 混成軌道の形状

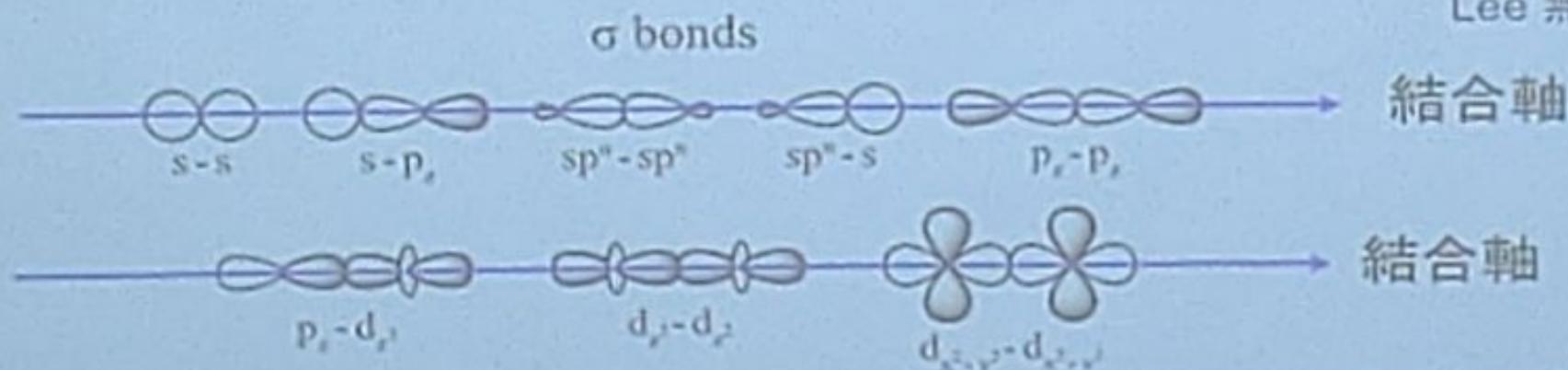
電子対総数	2	3	4	5	6	7
混成軌道	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> d	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>
立体構造	直線	正三角形	正四面体	三角両錐	八面体	五角両錐



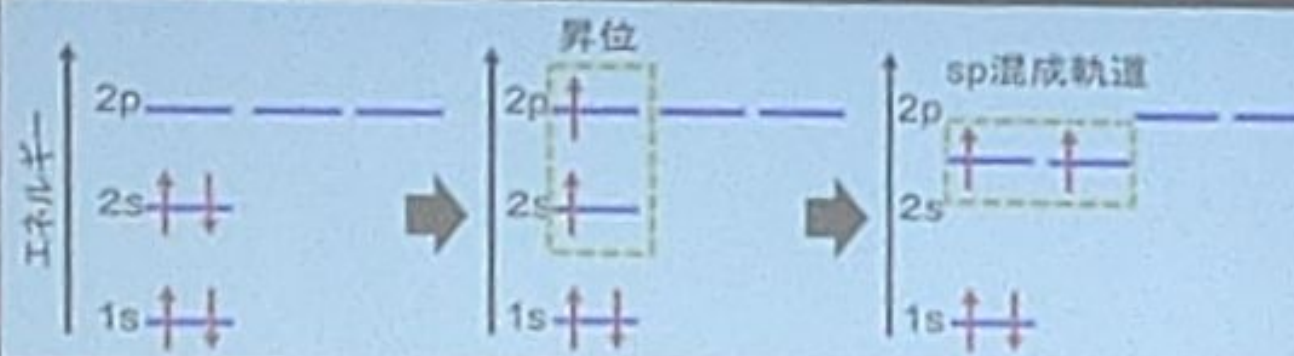
### (2) 相対結合強度：s軌道とのσ結合の結合強度の目安

原子軌道	s	p	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
相対結合強度	1.0	1.73	1.93	1.99	2.00

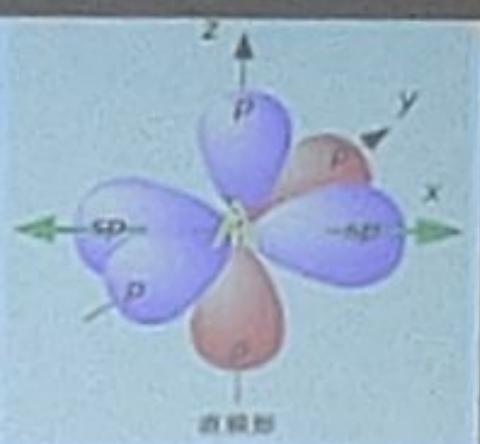
Lee 無機化学(p.59)より一部抜粋





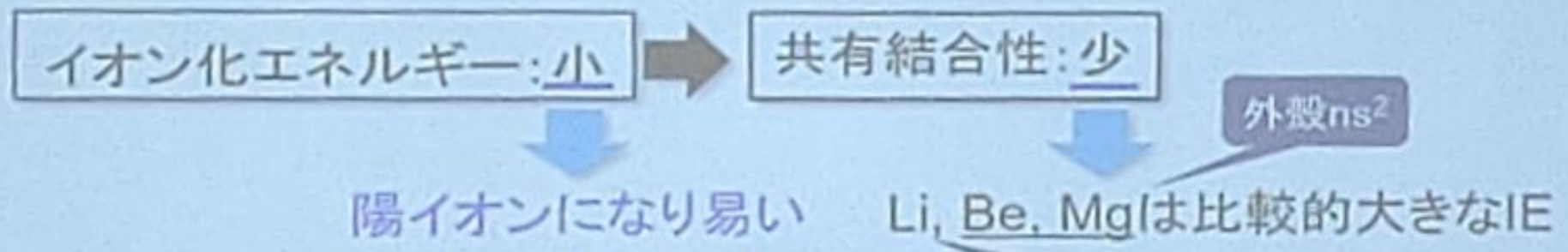


# 元素と化合物の構造 共有結合の解釈



(1) 1・2族 (Hを除く)

例：第2周期の水素化物



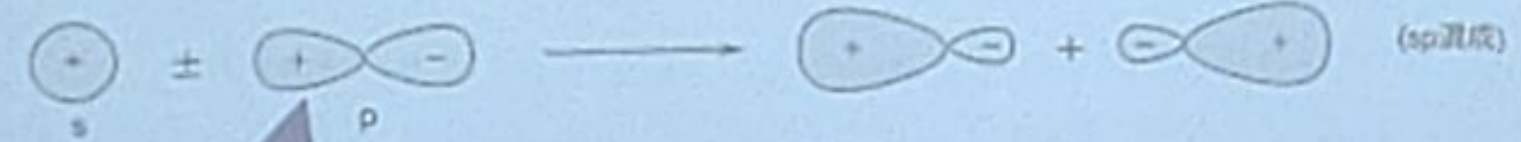
BeH<sub>2</sub> sp混成軌道 (hybrid orbital) 少ない

Be(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>) → 昇位エネルギー; 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>2p<sup>1</sup> → 1s<sup>2</sup>2p<sup>0</sup>sp混成<sup>2</sup>

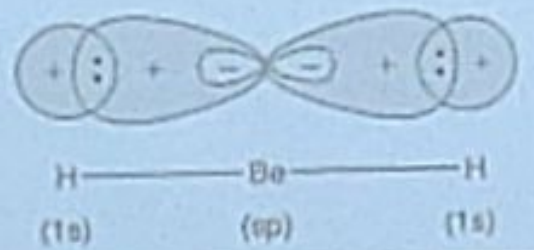
sp混成軌道 × 2 H 1sとσ結合

p軌道(空軌道) × 2

原子軌道	s	sp
相対結合強度	1.0	1.93



“±”は原子軌道関数中の正負



供与電子対を持つ分子・イオン (ルイス塩基) によって攻撃される

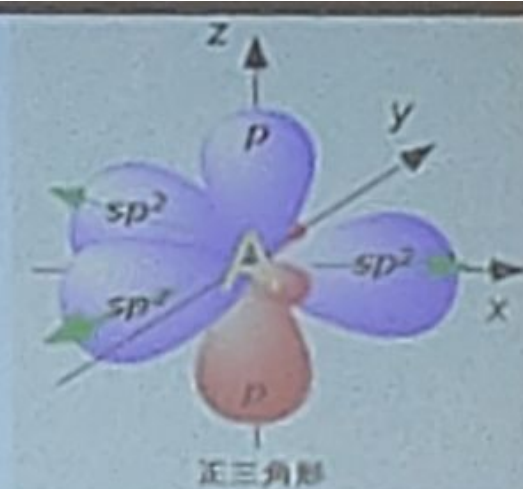
図3.2 sp混成とBeH<sub>2</sub>のσ結合形成 (pp. 60, 抜粋)





# III 原子価結合法と化合物の構造

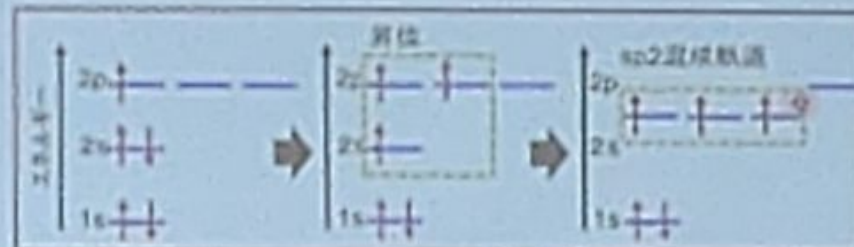
## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈



(2) 13族 その1

BH<sub>3</sub> (ボラン)

sp<sup>2</sup>混成軌道



B(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>)



昇位エネルギー; 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>2p<sup>1</sup>2p<sup>1</sup>



1s<sup>2</sup>2p<sup>0</sup>sp<sup>2</sup>混成<sup>3</sup>

sp<sup>2</sup>混成軌道 × 3

Hとσ結合

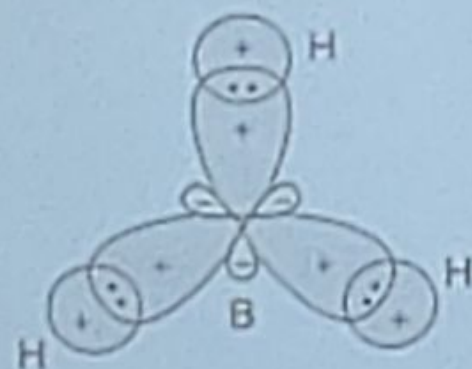
p軌道(空軌道) × 1

供与電子対を持つ分子・イオン  
(ルイス塩基)によって攻撃される

sp<sup>3</sup>混成(正四面体構造):

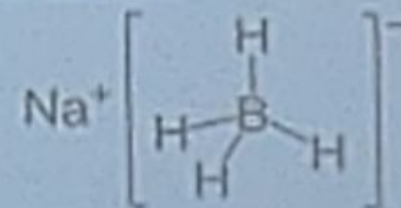
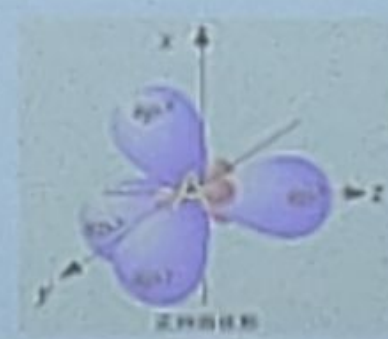
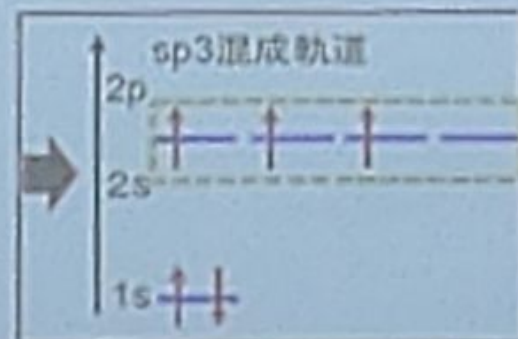
空のsp<sup>3</sup>混成軌道とHがσ結合する

オクテット則を満足する



BH<sub>3</sub> (sp<sup>2</sup>混成)

図3.5 sp<sup>2</sup>混成とBH<sub>3</sub>の結合 (pp. 62)



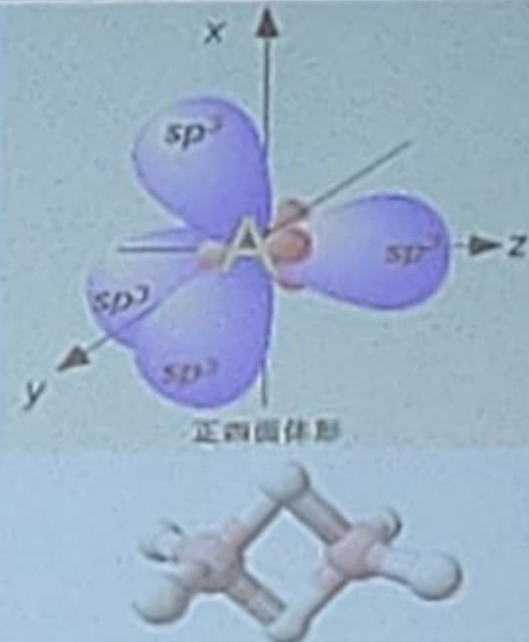
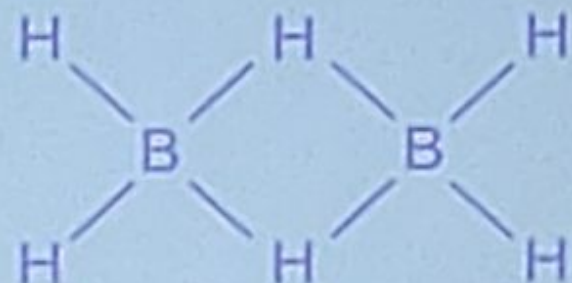


# III 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈

(2) 13族 その2

$B_2H_6$  (ジボラン)  $sp^3$ 混成軌道  $\times 4$



末端の2水素原子：Bの $sp^3$ 混成軌道と水素（自己）の1s軌道で2電子共有

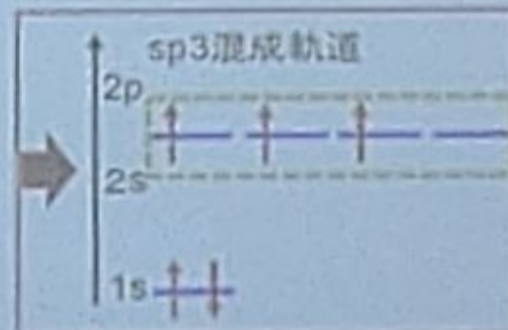
二中心二電子(2c-2e)結合

架橋の2水素原子：2個のBの $sp^3$ 混成軌道と水素（自己）の1s軌道で2電子共有

三中心二電子(3c-2e)結合

各B原子：形式的に8価電子（オクテット則），全体では12価電子（電子不足）

結合力： $2c-2e$ 結合  $>$   $3c-2e$ 結合（2結合 / 1電子対）

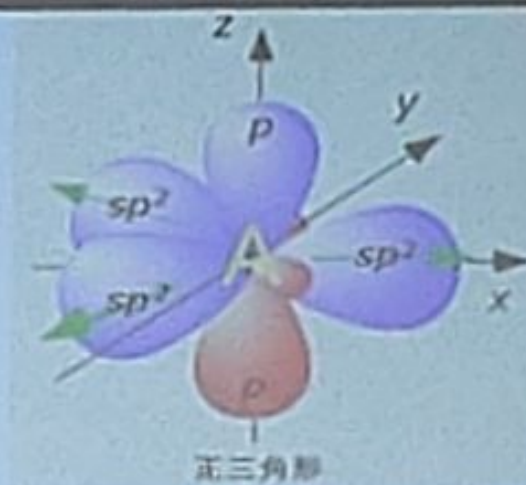






# III 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈



### (3) 14族 その2

$C_2H_4$  (エチレン, エテン)  $sp^2$ 混成軌道

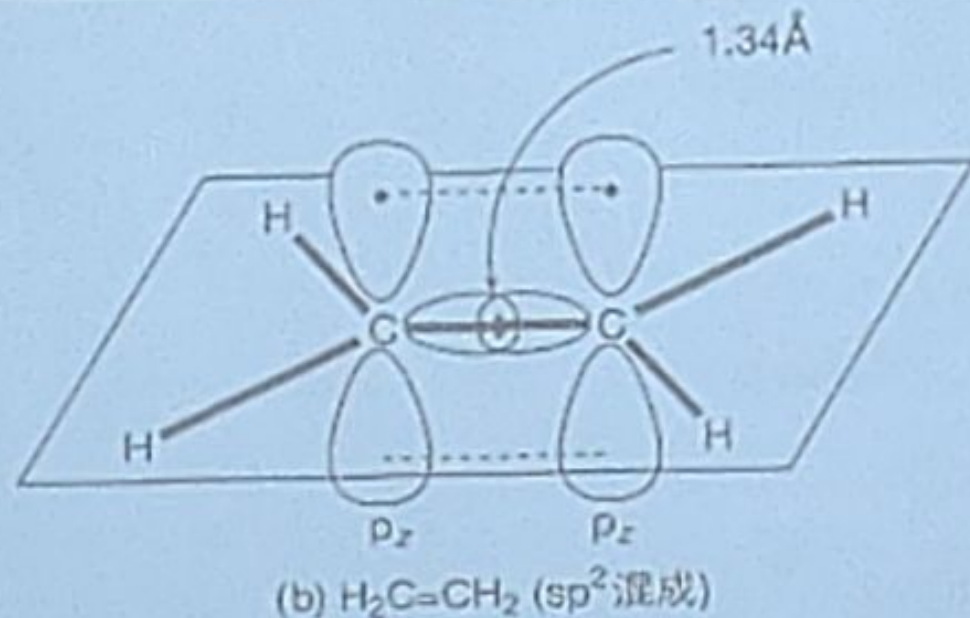
$C(1s^2 2s^2 2p^2)$

昇位エネルギー;  $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$

$1s^2 2p^1 sp^2$ 混成<sup>3</sup>

$sp^2$ 混成軌道  $\times 3$

$\sigma$ 結合 ( $2H + 1C$ )



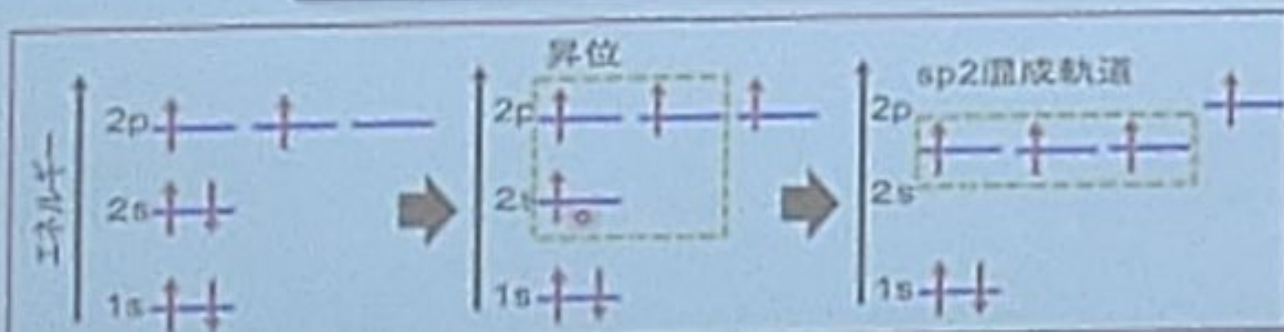
C-C間二重結合

$\sigma$ 結合  $\times 1$  ( $sp^2$ 混成)

+

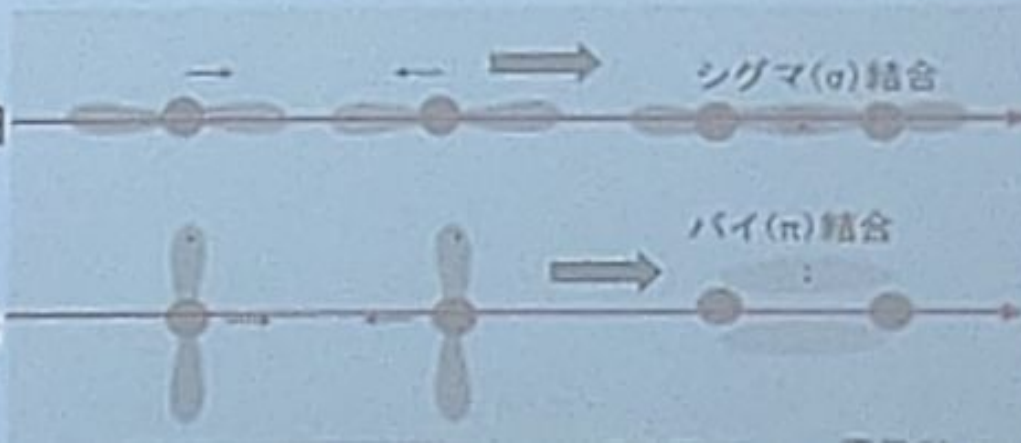
$\pi$ 結合  $\times 1$  (p軌道)

図3.8 (b)  $C_2H_4$ の混成と構造 (pp. 65, 抜粋)

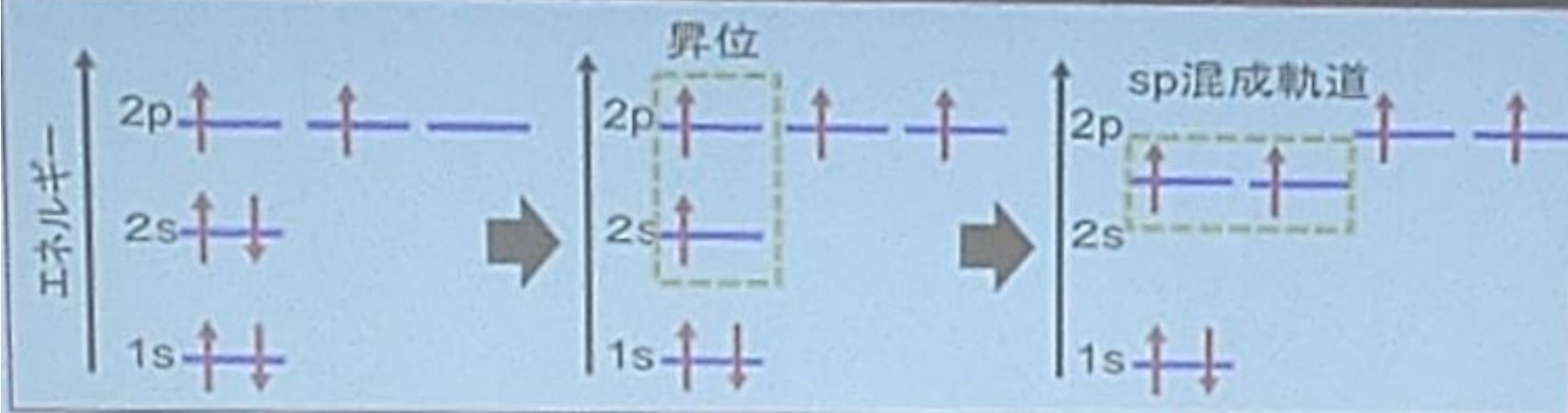


結合軸

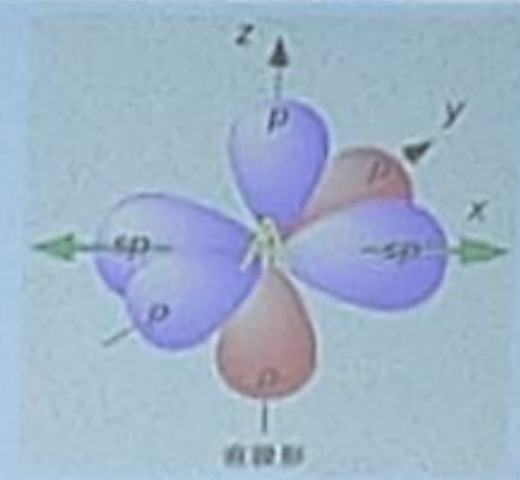
結合軸





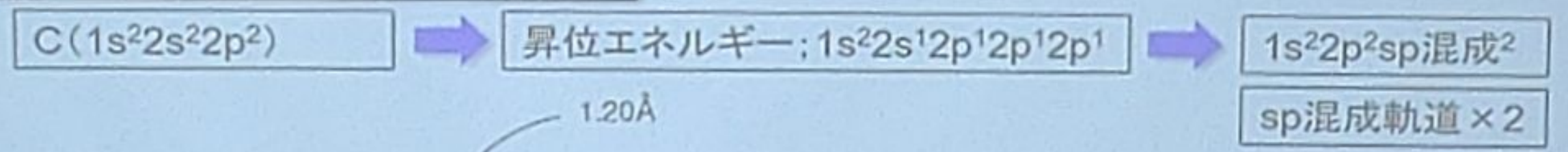


の構造  
の解釈

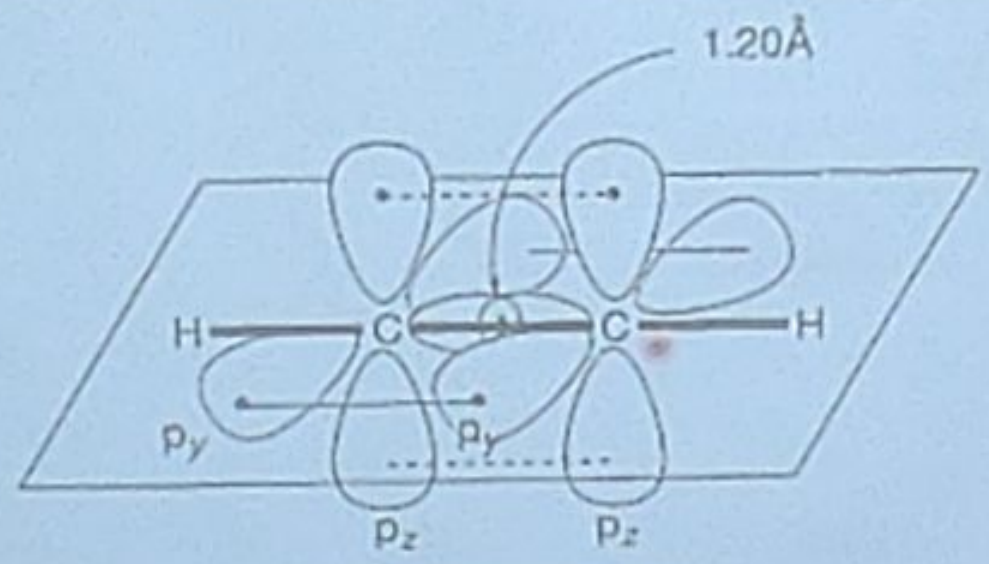


### (3) 14族 その3

$C_2H_2$  (アセチレン, エチン) sp混成軌道



$\sigma$ 結合 (1H + 1C)



(c)  $HC \equiv CH$  (sp混成)

C-C間三重結合

$\sigma$ 結合  $\times 1$  (sp混成)  
 $+$   
 $\pi$ 結合  $\times 2$  (p軌道)

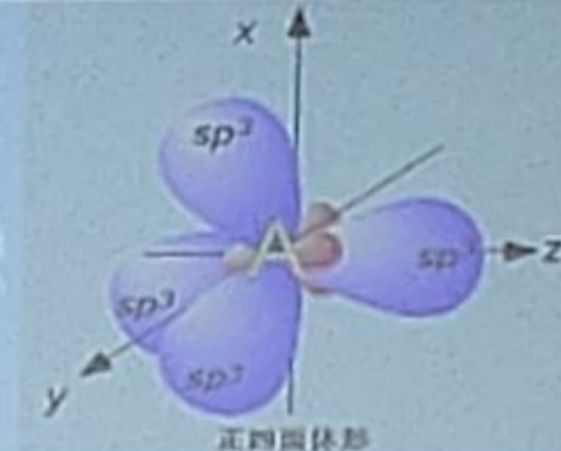
図3.8 (c)  $C_2H_2$ の混成と構造 (pp. 65, 抜粋)





# III 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈



(4) 15族

$\text{NH}_3$  (アンモニア)

$\text{sp}^3$ 混成軌道

$\text{N}(1s^2 2s^2 2p^3)$

$1s^2 \text{sp}^3$ 混成<sup>5</sup>

$\text{sp}^3$ 混成軌道  $\times 4$

$\sigma$ 結合  $\times 3$  (H)

+  
孤立電子対 (lp)  $\times 1$

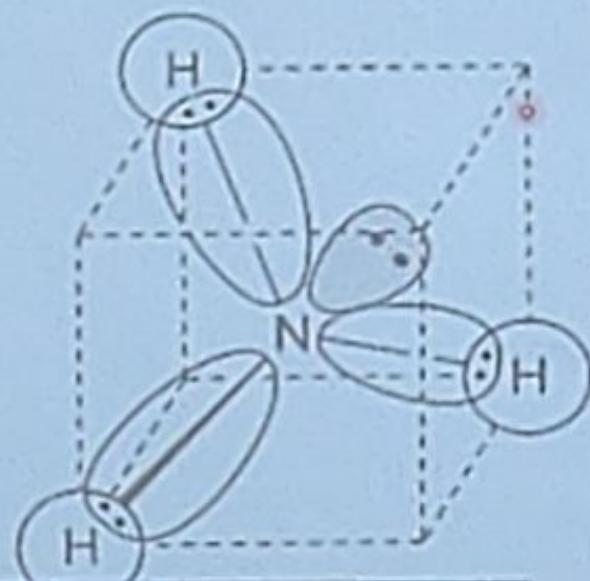
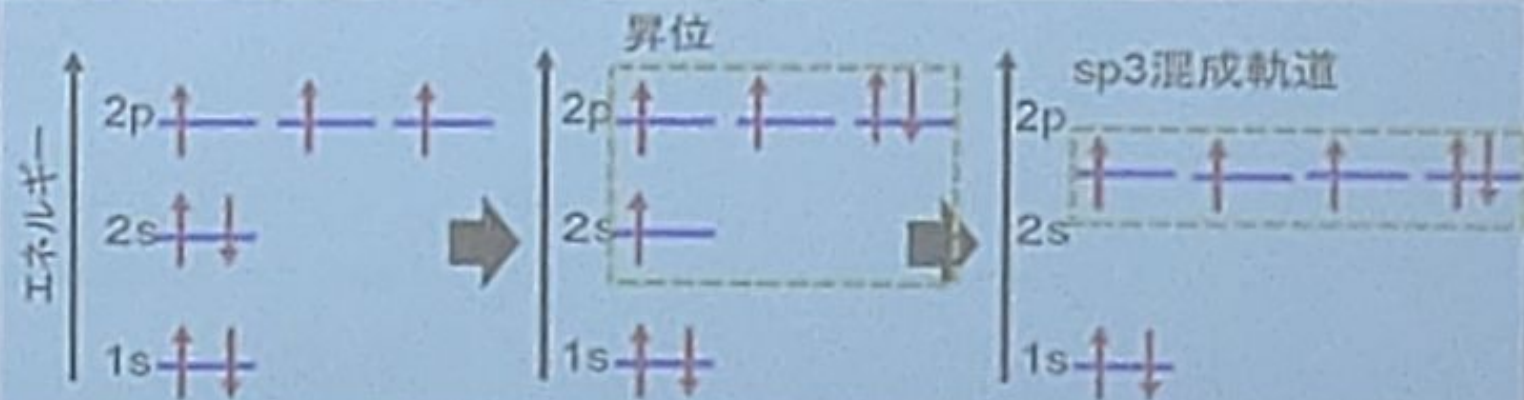


図3.10 (a)  $\text{NH}_3$ の混成と構造 (pp. 67. 抜粋)





# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈

### 演習問題1

NH<sub>3</sub>がN 2p軌道-H 1s軌道間のσ結合ではなくsp<sup>3</sup>混成軌道を用いて水素と結合する理由を説明してみよう。

N(1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>)



昇位エネルギー; 1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>2p<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>2p<sup>1</sup>



1s<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>混成<sup>5</sup>

sp<sup>3</sup>混成軌道 × 4

σ結合 × 3 (H)  
+  
孤立電子対 (lp) × 1

混成軌道の形成

N 2p軌道-H 1s軌道間のσ結合より軌道間の重なりが大

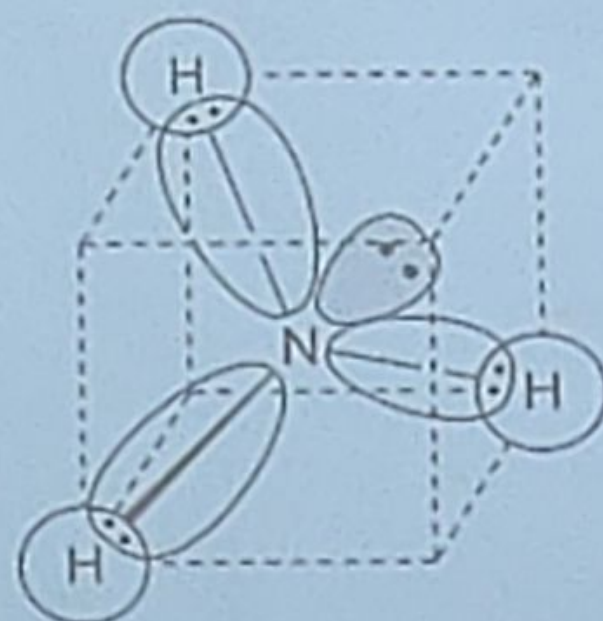


図3.10 (a) NH<sub>3</sub>の混成と構造 (pp. 67. 抜粋)

原子軌道	p	sp <sup>3</sup>
相対結合強度	1.73	2.00

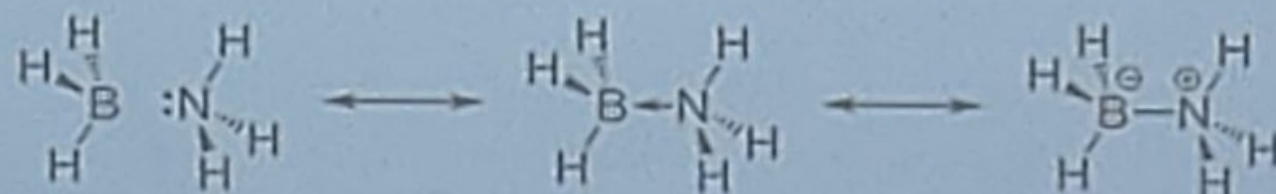
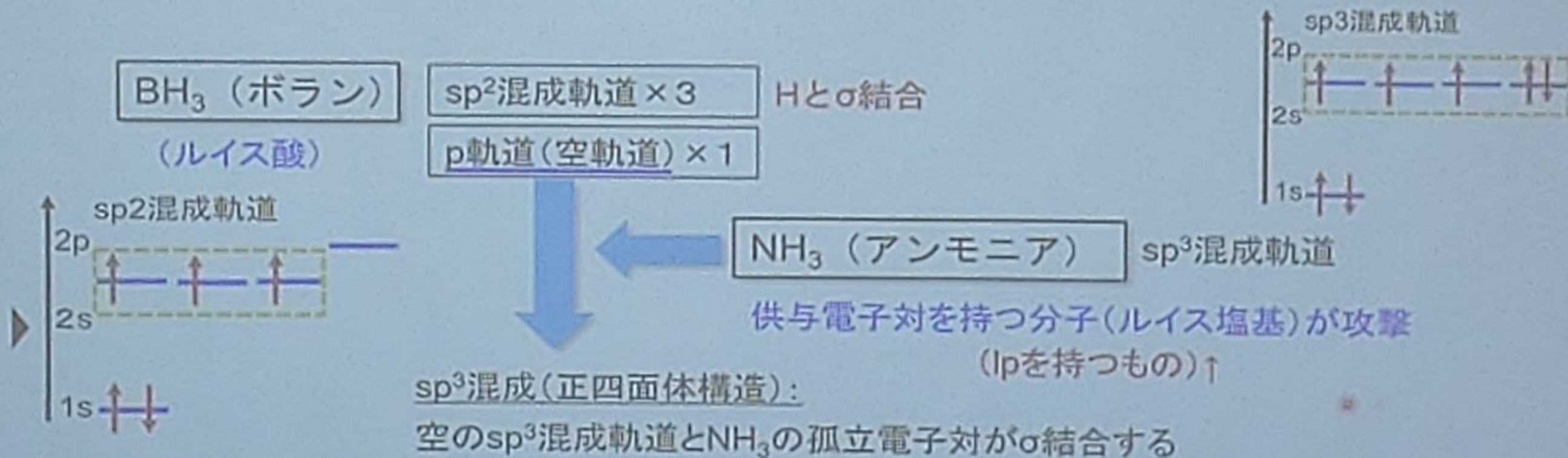


# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈

### 演習問題2

$\text{BH}_3$ と $\text{NH}_3$ を反応させると、それぞれがルイス酸・塩基として働く。反応生成物の構造と共に、この理由を説明してみよう。



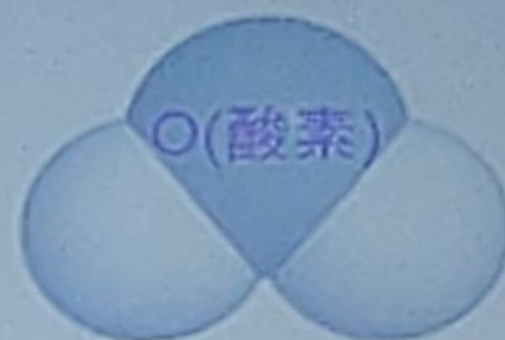
アンモニアボロン





# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈



(5) 16族 その1

$\text{H}_2\text{O}$  (水)

$\text{sp}^3$ 混成軌道

$\text{O}(1s^2 2s^2 2p^4)$

$1s^2 \text{sp}^3$ 混成<sup>5</sup>

$\text{sp}^3$ 混成軌道  $\times 4$

$\sigma$ 結合  $\times 2$  (H)

+

孤立電子対 (lp)  $\times 2$

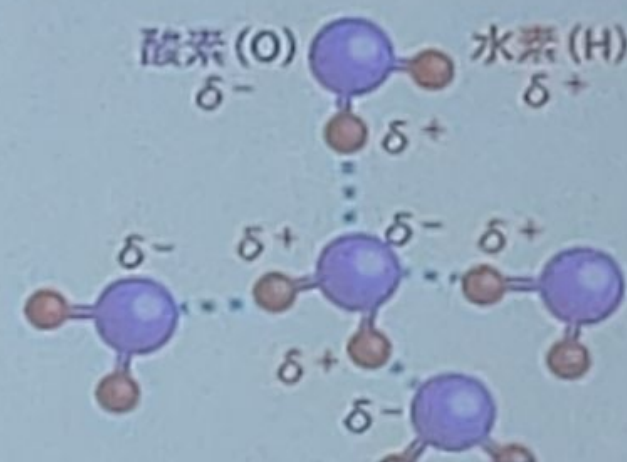
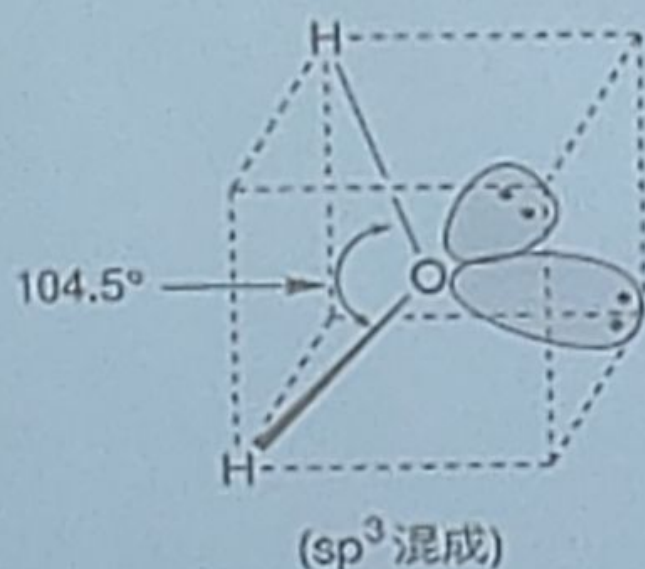
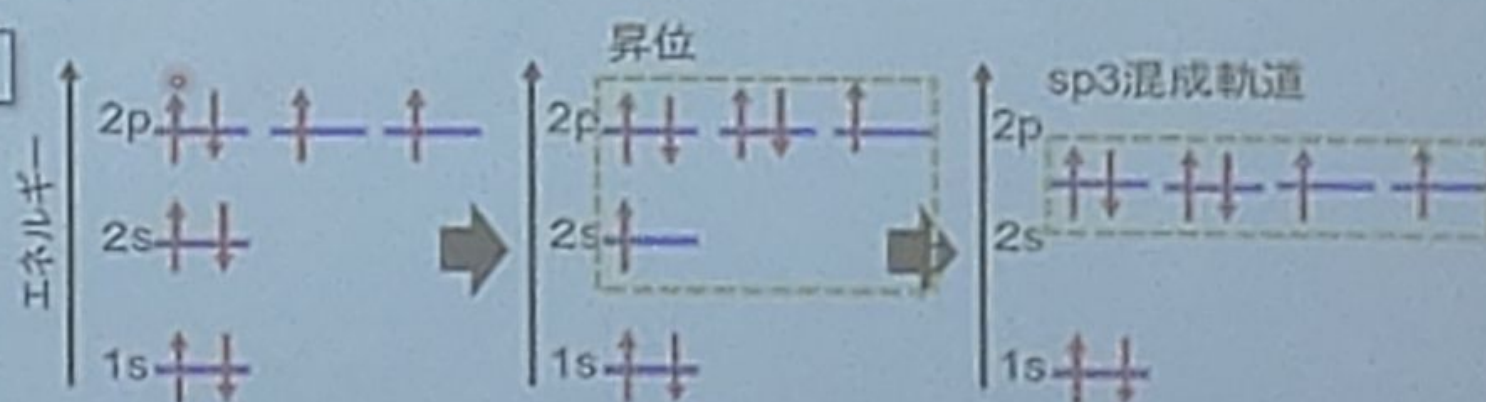


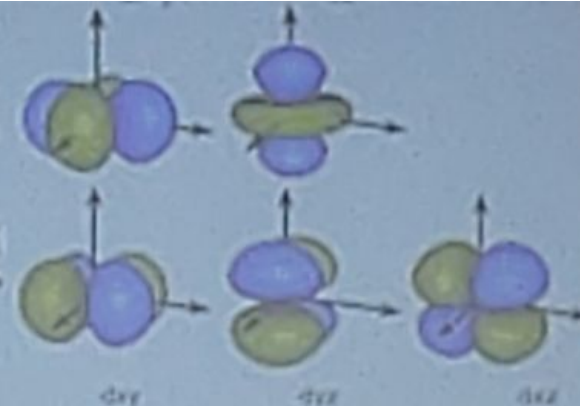
図3.12 (a)  $\text{H}_2\text{O}$ の混成と構造 (pp. 69, 抜粋)





# III 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈



d軌道の5つの形  
(節の位置)

(5) 16族 その2

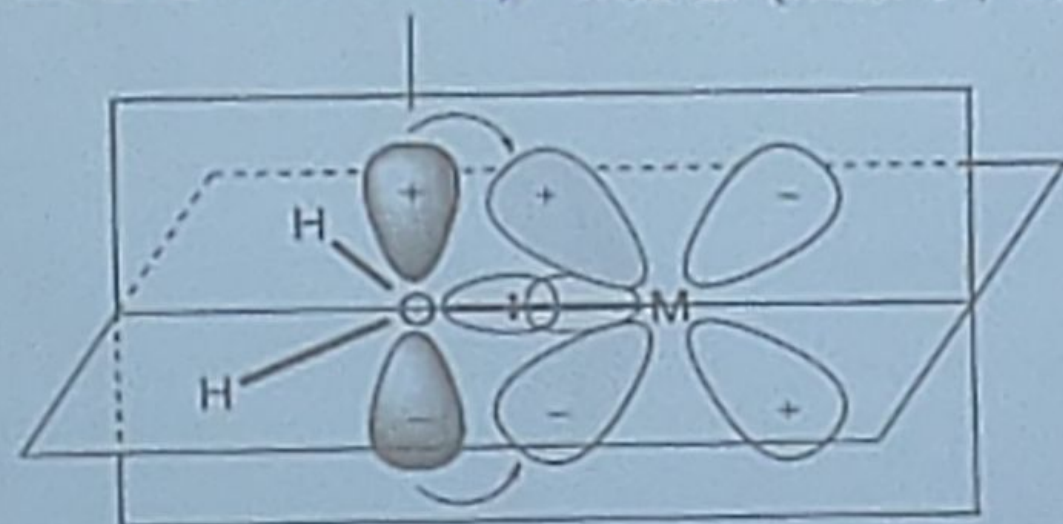
$\text{H}_2\text{O}$  (水)

遷移金属Mとの結合

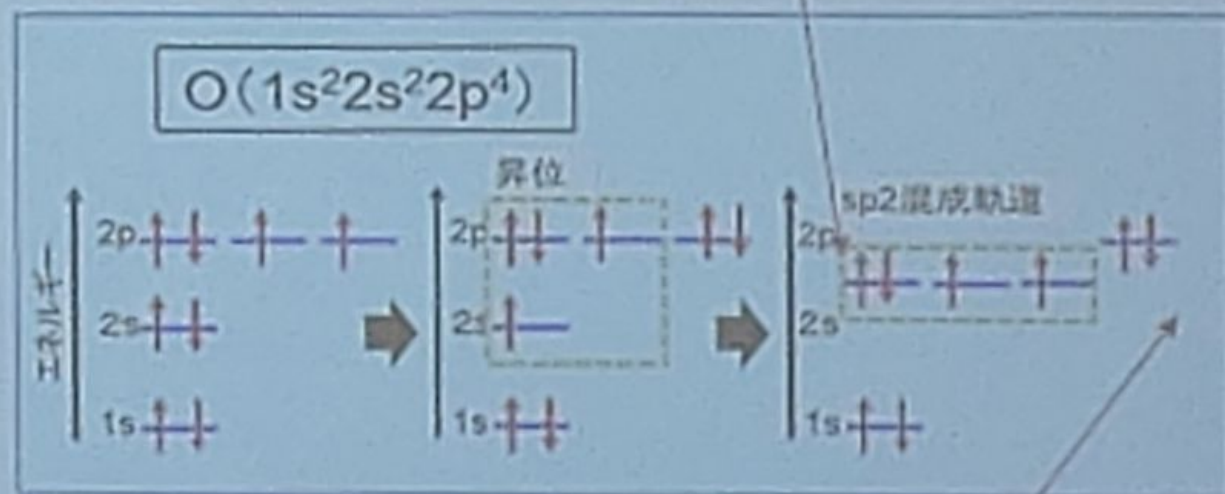
M原子に孤立電子対を $\sigma$ 供与

$\text{sp}^2$ 混成軌道  $\times 3 \rightarrow \sigma$ 結合  $(1\text{H}) \times 2 + \text{lp} \times 1$

p軌道電子対  $\times 1 \rightarrow \pi$ 結合 (M原子; d軌道)



( $\text{sp}^2$  混成)



(M原子へ $\sigma$ 供与のlp)

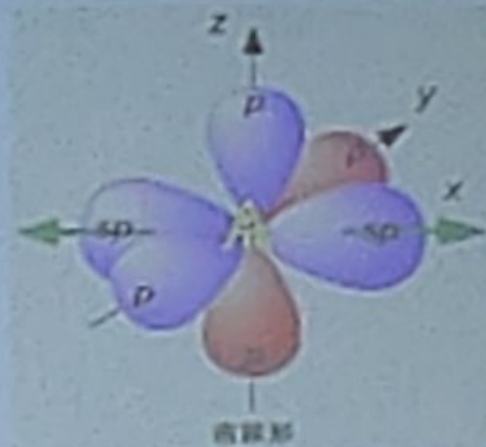
(M原子へ $\pi$ 供与のlp)

図3.12 (b)  $\text{H}_2\text{O}$ と遷移金属との相互作用 (pp. 69, 抜粋)



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈



(6) 17族

HF (フッ化水素)

sp混成軌道

F( $1s^2 2s^2 2p^5$ )

$1s^2 2p^4$  sp混成<sup>3</sup>

p軌道 × 2

孤立電子対 (lp) × 2

sp混成軌道 × 2

σ結合 × 1 (H)

+  
孤立電子対 (lp) × 1

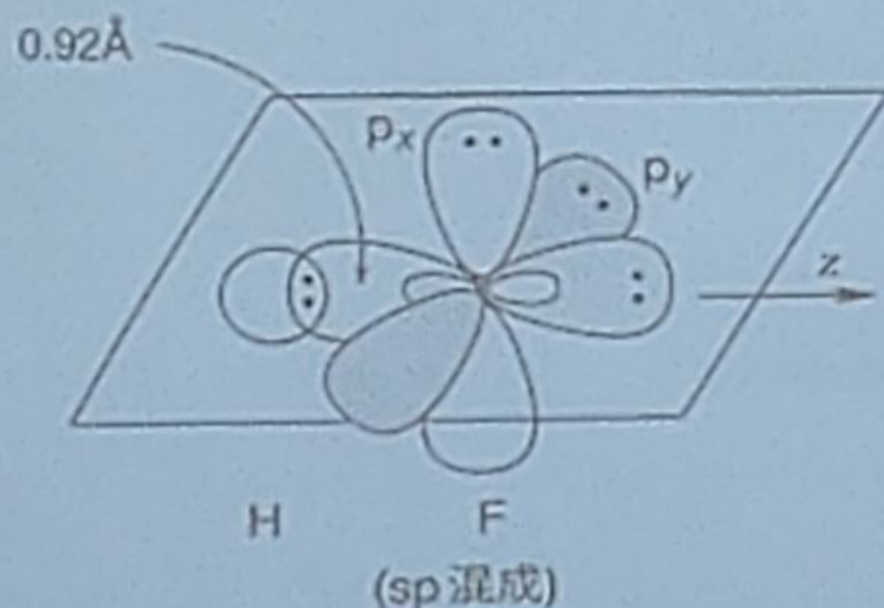
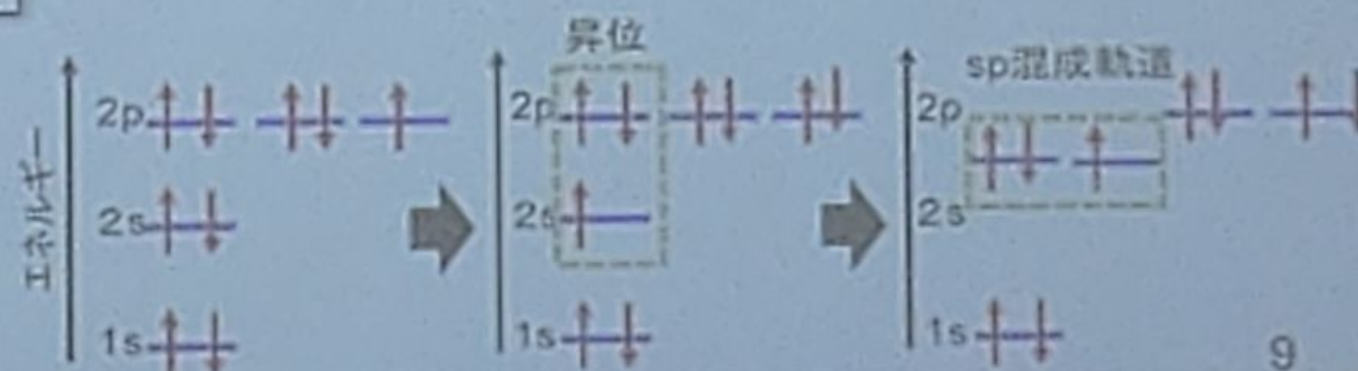
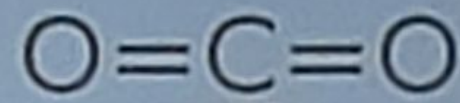


図3.14 (a) HFの混成と構造 (pp. 71, 抜粋)





# III 原子価結合法と化合物の構造



## 3. 原子価結合法による共有結合の解釈

### 演習問題3

二酸化炭素分子はC-O間に二重結合を持つことがわかっている。この分子の構造を、各元素の価電子の配置を基にして、原子価結合法を用いてを説明してみよう。

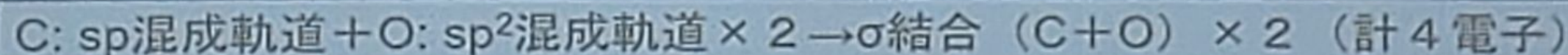
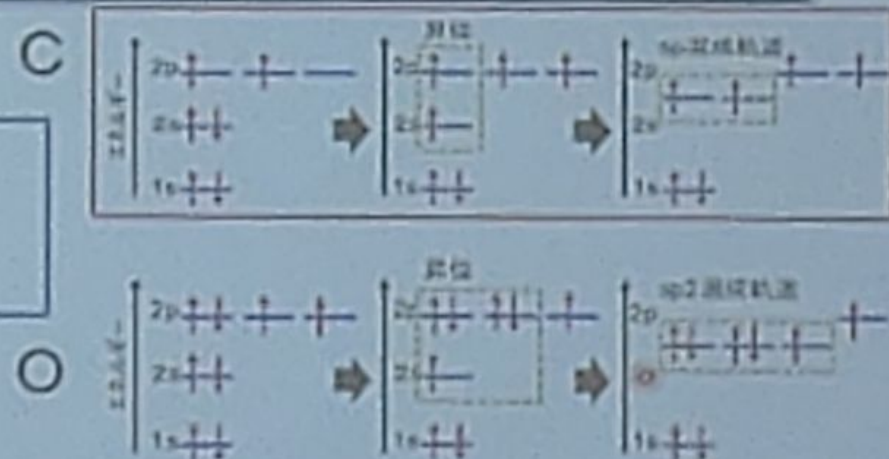
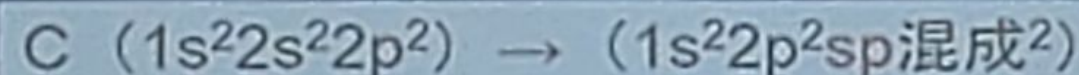
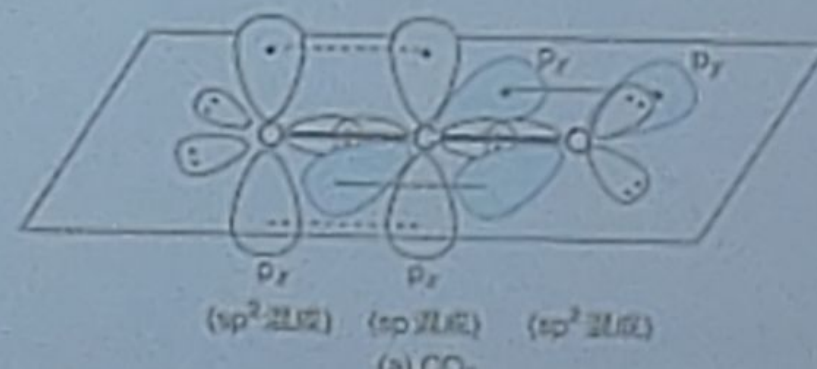


図3.9 (a) CO<sub>2</sub>の混成と構造 (pp. 66. 抜粋)

- ・ オクテット則を満足
- ・ 分子は直線形
- ・ 各酸素原子は2つの孤立電子対 (lp) を持つ





# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 4. VSEPR則

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

混成軌道に基づいた分子・イオンの構造の定性的な推定



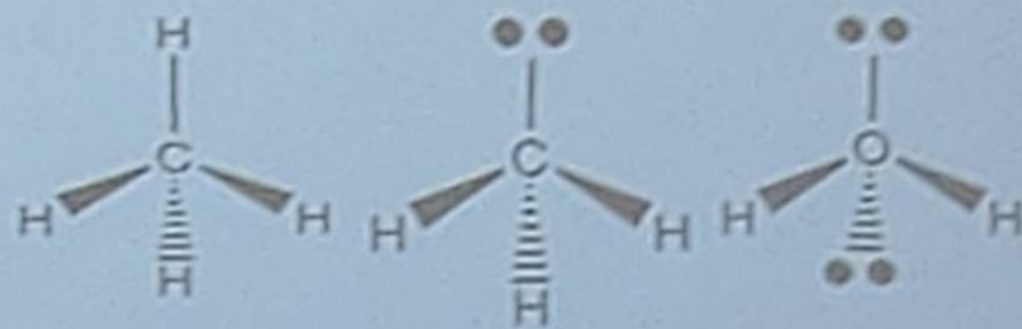
分子（イオン）の構造

d 電子の結合への寄与には有効でない

σ 結合共有電子対および孤立電子対間の反発ができるだけ少なくなる構造

- ・ π 結合は構造決定に直接的に寄与しない
- ・ π 結合電子も含めてオクテット則を満足する

$sp^3$  混成化合物



メタン  
水素間  
109.5°

アンモニア  
水素間  
106.7°

水  
水素間  
104.5°



# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 4. VSEPR則

### (2) 電子対の反発

$lp\text{同士} > lp-bp(\text{結合電子対}) > bp-bp$

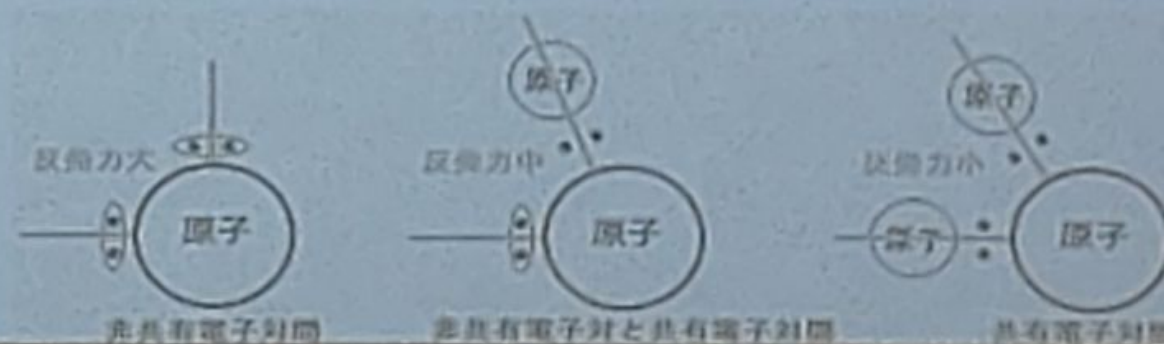
$lp-lp > lp-db(\text{二重結合電子対}) > lp-sb(\text{単結合電子対}) > db-db > db-sb$

占有空間 孤立電子対 > 結合電子対

原子の正電荷のみに束縛      2個の原子に束縛

中心原子の周囲のbp, lp, up の総数で結合角が決定

不対電子; un-paired electron





# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 4. VSEPR則

### (3) 分子の構造の推定

例1)  $\text{NH}_3$

$\text{N}(1s^2 2s^2 2p^3)$

$1s^2 sp^3$  混成<sup>5</sup>

$sp^3$  混成軌道  $\times 4$

$\sigma$ 結合  $\times 3$  (H)  
+  
孤立電子対 (lp)  $\times 1$

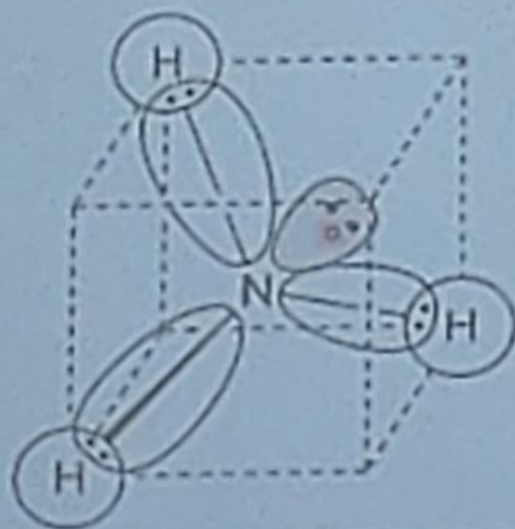
lp-bp間の反発  $>$  bp-bp間の反発

H-N-H角 :  $109.5^\circ > 106.7^\circ > 90^\circ$

正四面体構造  $sp^3$  混成

$\text{NH}_3$ ,  $sp^3$  混成

N 2p-H 1s結合



$\equiv$

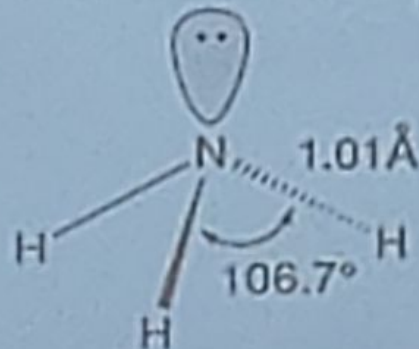


図3.10 (a)  $\text{NH}_3$ の混成と構造 (pp. 67, 抜粋)

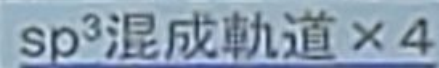
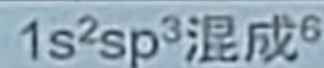
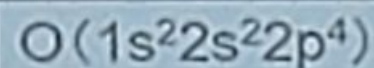
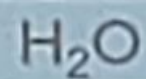


# Ⅲ 原子価結合法と化合物の構造

## 4. VSEPR則

### 演習問題4

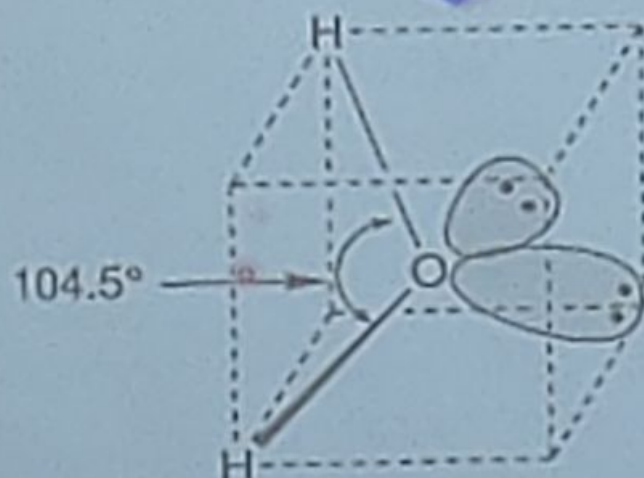
水分子の構造を、原子価結合法とVSEPR則を用いて説明してみよう。



lp-bp間の反発 > bp-bp間の反発

$\sigma$ 結合  $\times 2$  (H)  
+  
孤立電子対 (lp)  $\times 2$

H-O-H角 :  $109.5^\circ > 104.5^\circ > 90^\circ$



正四面体構造  $sp^3$  混成

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $sp^3$  混成

O 2p-H 1s結合

図3.12 (a)  $\text{H}_2\text{O}$ の混成と構造 (pp. 69, 抜粋)



# 本日のまとめ

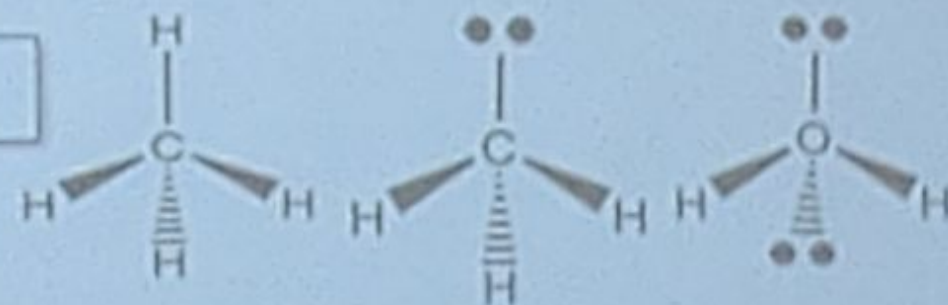
- 原子価結合法の解釈

- VSEPR則

電子対反発は結合で様々になる

$sp^3$ 混成化合物

$lp\text{同士} > lp - bp \text{ (結合電子対)} > bp - bp$



メタン  
水素間  
 $109.5^\circ$

アンモニア  
水素間  
 $106.7^\circ$

水  
水素間  
 $104.5^\circ$