

8. 異原子結合と混成軌道

8.1. 分極と電気陰性度

さて、前の問で水やアンモニアのエネルギー図を考えた。水素分子の場合と根本的に違うことが一つある。それは、2つの分子が異なる原子核からなることである。原子核が異なるとどうなるか？異なる原子核同士で電子が対等に配分されるだろうか？答はNOである。同じ原子核同士なら、等分されてよい。しかし、異なる原子であれば、電子をひく力が異なるので、当然電子の分配のされ方は異なる。それでは、どちらの原子核が電子を強く引くのであろうか？

基本的には次のように考える。

1. 電子をやりとりするのは一番外側の軌道である。（最外殻軌道、フロンティア軌道）
2. したがって、外側の軌道にある電子と原子核との引力を考えればよい。
3. 原子核の電荷が増えれば増えるほど、電子と原子を引く力が増す。（電子と原子が引く力は静電気力（クーロン力）であったこと。静電気力はそれぞれの電荷の積に比例したことを思い出してほしい。）下図 A
4. 内側にある電子は外側の電子と反発的な相互作用をする。このため、核の引力を打ち消す（遮蔽効果）下図 B
5. 外側あるいは同じところにある電子同士はあまり影響を与えない。下図 C
6. その内側の電子と原子核を一緒に考える。これをイオン芯という。
7. 外側の電子ほど核からの引力が弱まる（静電相互作用が距離の2乗に反比例することを思い出してほしい。）

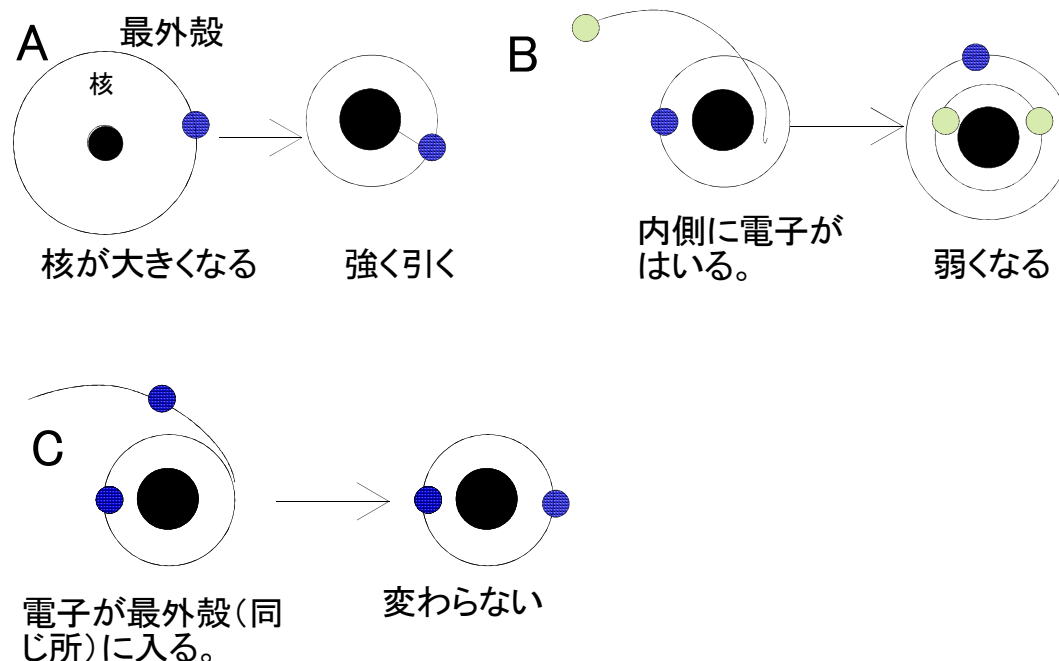


図 8-1-1 核の大きさと電子と核の引力の相違。

まず、水素に1個陽子がおおくもつHeと比べてみよう。第3のルールと第5のルールでHeの最外殻電子と原子核との引力は水素より強くなる。さて、もう一つ電子と陽子を増やして、Liを考えてみよう。電子はもうすでに1sに二個入っているのだから、その上の軌道2sに入らなければならない。

第3のルールで強くなるが、すでに内側に2個電子が存在するから第4のルールで弱められる。すなわち、原子核と内側の電子2個を合わせてイオン芯を考えると、Liのイオン芯はプラス1しかない。Heのイオン芯はプラス2であったから、Liの最外殻電子を束縛するエネルギーはHeより小さい。さらに、水素の最外殻軌道1sより2sは外側にあるからルール7で水素よりも弱くなる。

Beではどうだ？ 陽子の数は1つ増える。同じ軌道に一つはいるのだから、ルール5でその電子の影響はない。イオン芯を考えると2プラスになったことになり、Liよりは強くなる。

Bはどうだ？ 陽子は1つ増える。でも今度は2sが満杯であり、2pへとはいる。2pは2sより若干外に位置するので、ルール5の遮蔽効果がきいてくる。しかし、それほど、2pと2sの軌道の大きさに違いは大きくないので、ルール7の影響はそれほど大きくない。したがって、原子核と電子を引く力は、Beよりは弱くなるが、Liよりは強い。C,Nと同じように強くなり、Oで若干弱くなる。がFでつよくなり、Neで最大となる。Neをすぎると再び、ルール5とルール7が働いて、ものすごく弱くなる。

問 8-1-1 図 8-1-2 はイオン化（電子の飛び出しやすさ）を元素番号順に並べたものである。この図と比較しながら、上のことを確かめてみよ。また、周期表と関連して、1 属の元素と 17 属の元素を比較して何が言えるか。また希ガス(18 属)の元素が安定であることを確かめよ。

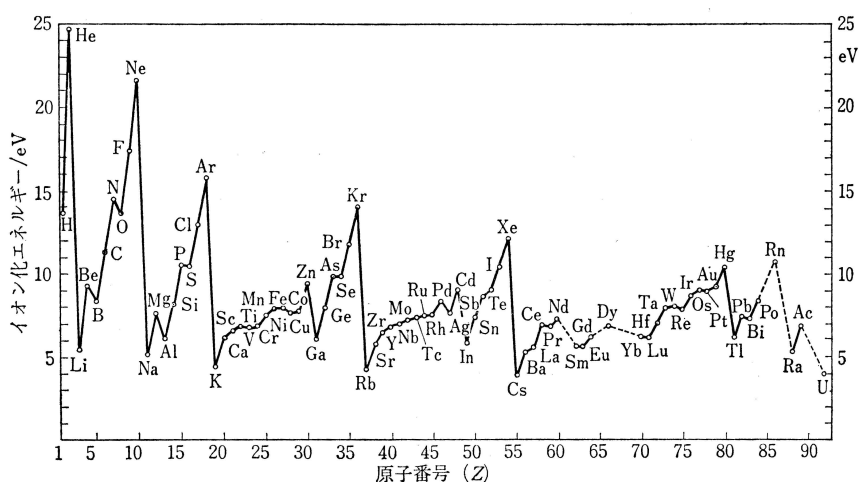


図 10-2 原子のイオン化エネルギー

図 8-1-2 イオン化エネルギーのグラフ

以上の考察から 電子の飛び出しやすさを示すイオン化エネルギーが周期的に変化することを理解してもらったと思う。その中で、周期律表の左側の方が電子を出しやすく、右側の方が電子を出しにくい。また、中性の原子がさらに電子を一個受け入れるときに放出されるエネルギーを**電子親和力**という。この値も周期律表の右に行くに従い大きくなる。

このように、イオン化エネルギーや電子親和力の異なる原子同士が結合を作るとどうなるか？ 容易に想像できるようにどちらかの原子に電子が偏る。すなわち、イオン化エネルギーの大きく電子親和力の大きな方に電子は偏る。このときに**結合は分極している**という。この分極の大きさを測るのに**双極子モーメント**という量がある。

電子が偏るのであるから、結合には正と負が生じる。正と負の重心の距離を l とし、正と負のそれぞれの電荷を $+q, -q$ とおく。すると双極子モーメント d は、

$$d = ql$$

とおくことができる。

どちらの方に電子が偏りやすいかを示す量として、**電気陰性度**という量がよく使われる。直感的には、イオン化エネルギーが大きく、電子親和力が大きいものほど電子を引きつけやすいから電気陰性度は大きくなる。したがって、電気陰性度 Δ としてマリケン¹⁾は以下の式を与えた。

$$\Delta = \frac{I + E}{2}$$

このマリケン式と比例関係にあるが、定義の異なるポーリングの電気陰性度が一般には使われている。下にポーリングの電気陰性度の表を与える。

電気陰性度(ポーリング)

H																		
2.1(7.17)																		
Li	Be													B	C	N	O	F
1.0(2.96)	1.5(2.86)													2.0(3.83)	2.5(5.61)	3.0	3.5	4.0
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl
0.9(2.94)	1.2(2.47)													1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
	0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	
C																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	d	In	Sn	Sb	Te	I		
	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
	0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.8	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-o												
	0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3											

図 8-1-3 電気陰性度の表

電気陰性度の大きな方に電子が多く存在する。このため結合は分極するといえる。

例えば、 H_2O （水は）分極している。酸素の方が電気陰性度が大きいから、酸素の方に水素から電子が流れ込む。このため、酸素原子は比較的マイナスに水素原子はプラスに帯電している。一般に異原子間で結合を作り、分極したほうが、下で述べるように同種原子間で結合を作るよりもエネルギーを安定化する。また、分極して双極子モーメントを分子が持つようになると、双極子モーメント間の引力が働くようになる。これが分子間力となる。また、分極が大きくなり、電子が完全に片方の原子にいつてしまうとイオンができあがる。たとえば、 NaCl では、 Na の一番外側の電子が Cl の一番外側の軌道にやってくる。このように、第1, 2 属と第17 属とは、電子をやり合ってイオンとなり、イオン間のクーロン力で結びつく。このような結合をイオン結合という。 HCl 分子などでは、完全な電子の移動が起こっているわけではなく、分極しているだけであるが、見方を変えると文教した結合とは、イオン結合と共有結合が混じり合っているとも見ることができる。なお、エネルギー図は以下のようなになる。水では、酸素の方に電子が偏る。この場合、酸素のエネルギーが最初から小さいと考える。

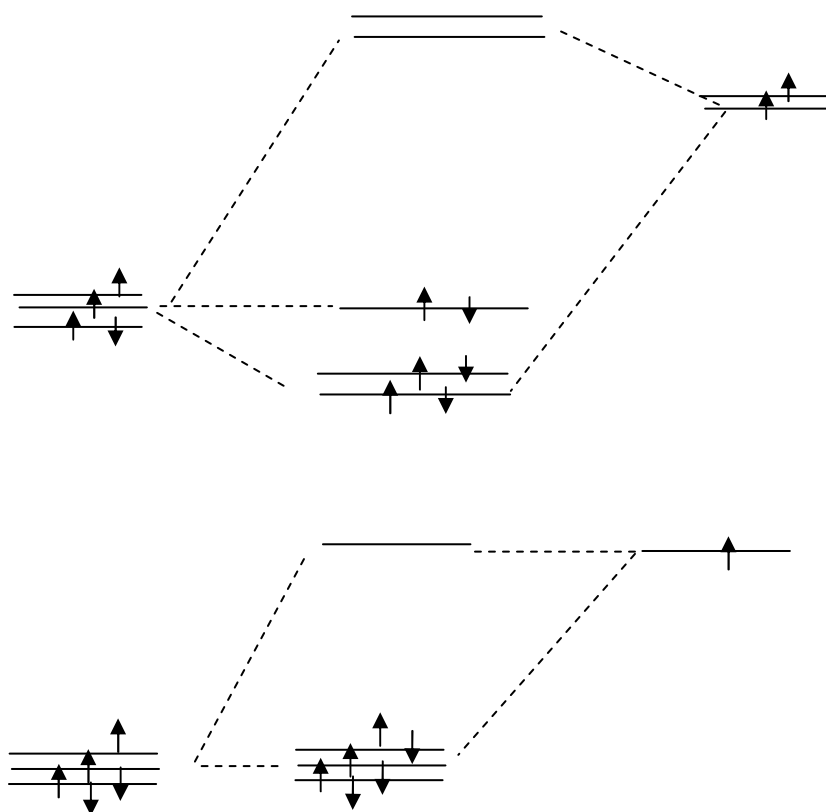


図 8-1-4 H_2O と NaCl のエネルギー図

8.2. メタンの構造と混成軌道

メタンは CH_4 と書ける。その構造は、正四面体である(図 8-2-1)。結合の手は 4 つある。さて、炭素の軌道を考えてみよう。電子が p 軌道に 2 個しかない。これでは、2 個の結合しかできないではないか！！どうやって、同等の 4 つの軌道を作るのだろうか???

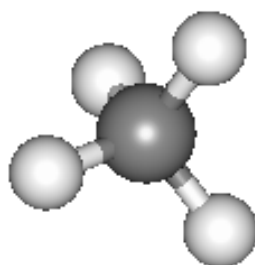


図 8.2-1 メタンの構造

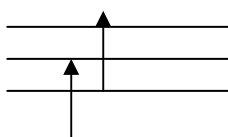


図 8.2-2 炭素の電子準位

同じ主量子数をもつ $2s, 2p$ は近いエネルギーの値をもつ。そこで、 $2s$ から 1 個電子を借りてくる。さらに、これらの軌道が混じり合い、4 つの新しい等価な軌道を生み出すことができる。これを図示すると次のようになる。

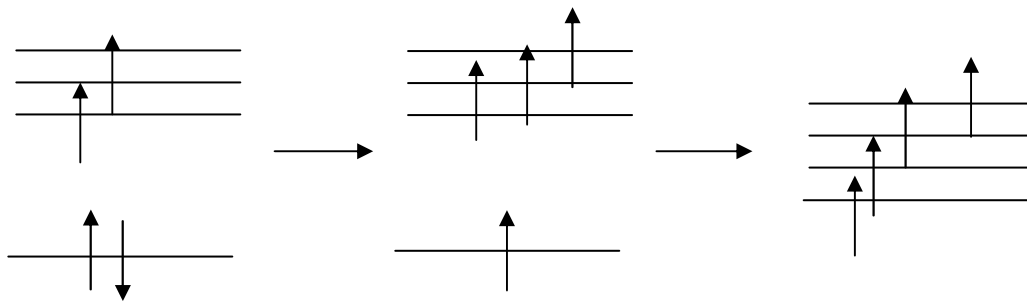


図 8.2-3 炭素の sp^3 混成

このように、s 軌道と 3 つの p 軌道が混じり合っできた新しい波動関数（軌道）のことを混成軌道と呼ぶ。新しくできあがった 4 つの混成軌道の方向は、正四面体の頂点の方向を持つ。この 4 つの等価な混成軌道の頂点の方向に水素が 1 個ずつ σ 結合することで、正四面体のメタンができる。

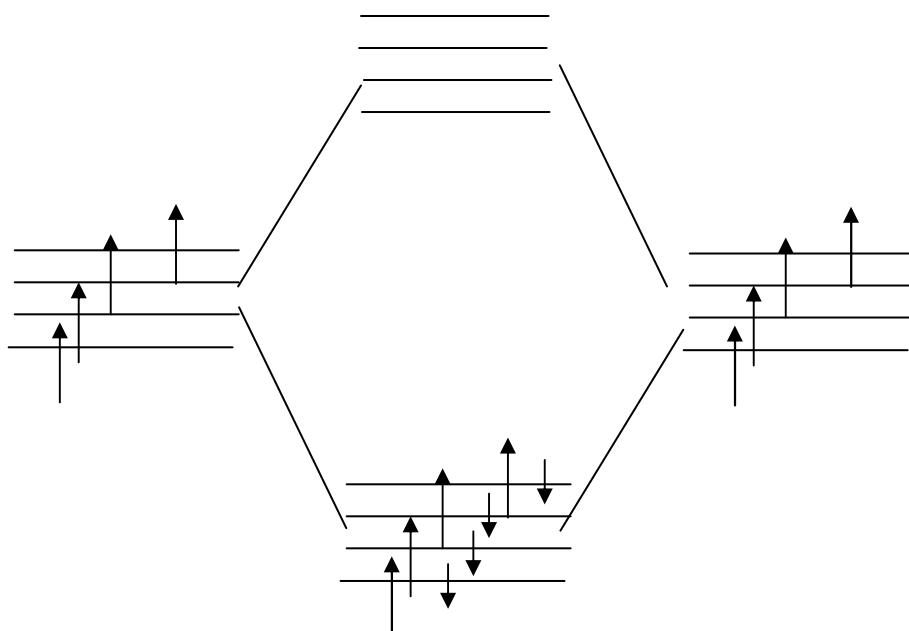


図 8.2-4 メタンの分子軌道

さて、 sp^3 混成を作るとなぜ、正四面体の頂点の方向を向くか考えてみよう。正四面体を次のような立方体と結びつけて考えてみる。すなわち、立方体の各頂点を一個おきに結ぶと正四面体ができる。各頂点の座標を取り出してみよう。 $(1,1,1), (1,-1,-1), (-1,1,-1), (-1,-1,1)$ となることがわかる。 $(1,1,1)$ 方向を向いた軌道は、 x 軸方向、 y 軸方向、 z 軸方向の各成分を等価にもっている。 p_x, p_y, p_z 軌道が x, y, z 軸方向を向いていることを思い出すと、 $(1,1,1)$ 方向は、 $p_x + p_y + p_z$ と書けることが推察される。 $p_x + p_y + p_z$ 軌道を図に書いてみると、

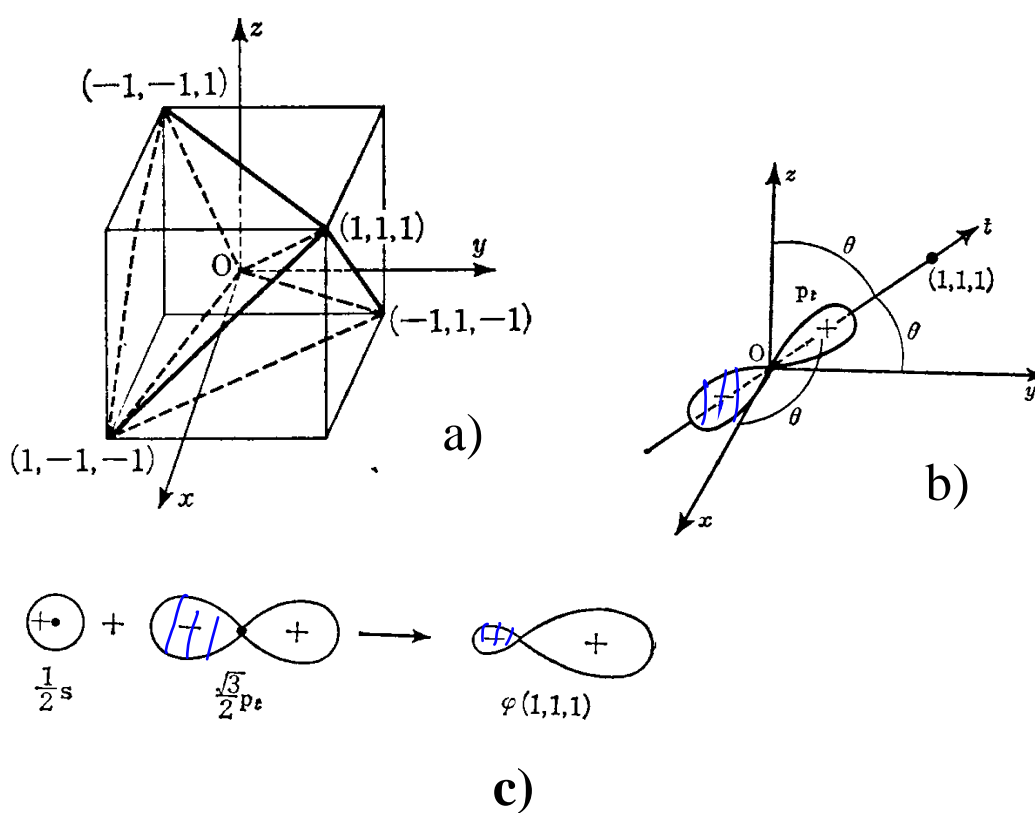


図 8.2-5 sp^3 混成軌道の成り立ち、a) 立方体と正四面体、 b) $p_t = p_x + p_y + p_z$ 軌道、c) $s + p_x + p_y + p_z$ 軌道

(111) と $(-1,-1,-1)$ 方向に向いた軌道であることがわかる。これに s 軌道を混ぜると、 s 軌道は全方向にプラスの符号をもっているから、 p_3 軌道の一方とは、強めあい、一方とは弱め合って、 (111) 方向に向いた軌道になる。

他の sp^3 軌道についても同様に考えるとそれぞれ正四面体の頂点に向いていることがわかる。

問 8.2-1 $(1,-1,-1)$ の sp^3 混成軌道の向きについて同様に考えて説明せよ。

8.3. sp² と sp 混成

sp³ 混成を作ったのと同じように、2個の p 軌道と 1 個 s 軌道から 3つの sp² 混成を作ることができる。

px と py と s 軌道から sp² 混成軌道ができるとする。px と py 軌道は、xy 平面上に局在させることができる。3つの軌道を平面に等価に並べると、正三角形になることが予想される。その頂点は、(1,0),(-1/2,√3/2),(-1/2,-√3/2)であるから、px と py をこの割合で混ぜ、s 軌道をさらに適当に混ぜ合わせると、正三角形の頂点方向を向く等価な sp² 混成軌道ができる。sp² 混成軌道を作る典型的な例として、エチレンがあげられる。図にエチレンの結合を示した。xy 平面に混成軌道を作っている様子がわかる。∠H-C-Cは約120度である。では、pz 軌道は何をやっているのだろうか？これは、結合方向に対して垂直に伸びているから、π軌道を作る。エチレンでは、C-Cが1本のσ軌道と1本のπ軌道で結びついている。これを2重結合という。

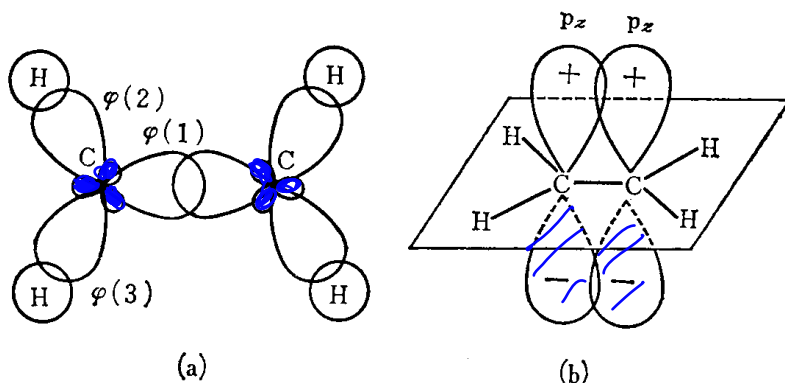


図 8.3-1 エチレンの図

図に示すとおり、ベンゼン C₆H₆ もやはり、sp² 混成軌道をもつ6つの炭素で結びついている。

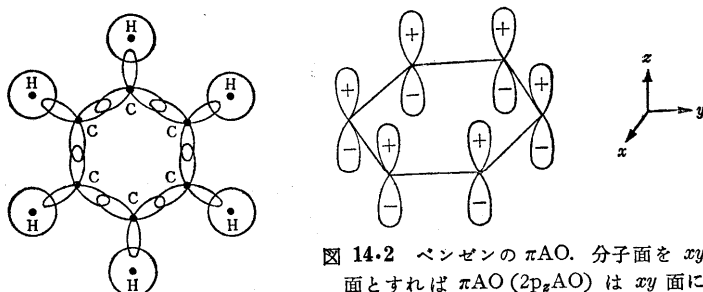


図 14.2 ベンゼンのπAO. 分子面を xy 面とすれば πAO (2p_zAO) は xy 面に関し反対称である。

図 14.1 ベンゼンのσ結合

図 8.3-2 ベンゼンの図

π 軌道の電子は、 O_2 や N_2 で見たとおり、 σ 軌道の電子よりもエネルギーを多くもっていて、不安定である。従って、反応性が高い。すなわち、エチレンは水素と容易に反応して、エタンを生じるが、 σ 結合からなるエタンは安定で、それ以上反応をしない。一般に π 軌道があると、さらに原子と結合を作ることができる。

ベンゼン環の π 軌道は両隣の炭素と軌道を作ることができる。それどころかその隣の炭素は又その隣の炭素とパイ結合を作っているから、ここに入る電子はベンゼン環全体に広がることができる。これを電子が非局在化したという。ベンゼン環がたくさん集まってできたものが黒鉛である。黒鉛では、 sp^2 混成軌道をもつ炭素の集まりであり、 p_z 軌道は、 π 軌道をつくって、電子は黒鉛全体に非局在している。このため、電場を引加すると、この π 電子が動いて、電気が流れる。

s 軌道と p_x 軌道が混ざってできる sp 混成では、 x 軸方向のプラス側とマイナス側に延びた軌道になる。(図参照)代表例がアセチレンである。また、それが直線構造をしているのも容易に理解できるであろう。

このとき、 p_y と p_z 軌道は π 軌道をつくり、 $C-C$ は1本の σ 結合と2本のパイ結合で結合しており、3重結合を形成するという。

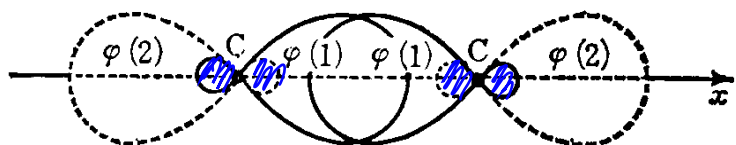


図 8.3-3 アセチレンの sp 混成