

このプリントは、授業に出ていないため問題に何が書いてあるかを理解ですることすら不可能という人のためのプリントです。でも授業をちゃんと受けている人にも楽しめるように努力するので勘弁してください。もちろん合っている保証はしません。悪しからず。

※基礎現代化学の授業プリントを持っていることを前提とします。参照の仕方は「#4 p.3-6」のように書きます。4回目の授業時に配られたプリントの3ページの6番目のスライドということです。

● 問題1

B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、Ne<sub>2</sub>、の二原子分子の内、分子として磁性を示すのはどれか挙げよ。分子軌道に電子を配置する際に考慮する、その理由を表す言葉を記せ

➤ 答えが直接プリントに記載されていないので解説します。

まず、Ne原子までの第二周期原子には1s軌道と2s軌道と2p軌道があり、p軌道にはx軸、y軸、z軸のそれぞれに対称な3つの軌道があります。それらの軌道に2つずつ、合計10個までの電子が入るわけですが、その際に二つの電子は反対向きのスピンを持っていなければなりません（パウリの排他律、#2 p2-4）。

電子が入るときには、エネルギーの低い順に入るよう幾つかの規則があるのですが、それはプリントで確かめてください（構成原理、フントの規則、#2）。それは良いとして、前述した電子のスピンとは、電子の自転方向にあたります。これはよく↑とか↓とかで表されます。また、電荷を持った粒子が回転することでそこには誘導磁場が生じ、結果として電子が磁石の働きをします。

ある軌道が二つの電子で占められているときには、お互いの逆向き磁力が打ち消し合って全体として磁力を持ちません。しかし上の規則によって、二つの軌道に一つずつの電子が同じ向きで入っている、という状態が起こりえます。#3 p2-6のO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>を見ると、↑状態の軌道が並んでいるのがわかります。つまり全体で磁性を持つということです。等核二原子分子だと軌道がやや複雑になりますが、電子の入るルールは変わりません（分子軌道の説明はここではしません）。

次に常磁性（#3 p3-3）について。常磁性とは外部磁場を掛けること物質内の磁気の向きが揃い、弱い磁石になる性質のことです（もちろんこの説明は大まかなので、詳しいことは自分で調べてください）。ざっくり言えば、#3 p3-2,3では「酸素は同じ向きのスピンがあるので、分子をたくさん集めると磁石になる」ということです。

● 問題 2

$B_2$ 、 $C_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $F_2$ 、 $Ne_2$ 、の結合次数を示せ。また  $N_2$  と  $O_2$  をそれぞれ 1 価の陽イオンとしたときに、中性分子の場合に比べてその結合が強くなるか、弱くなるか、それらのイオンの結合次数を考え説明せよ。

- 前半の答えは#3 p3-6 です。結合次数の決め方は#3 p1-6 です。#3 p2-6 を参照して決めてください。ここでは結合性軌道と反結合性軌道の説明をしておきます。

等核二原子分子（簡単のために水素分子）での話をします。水素原子には 1s 軌道に電子がありますが、この軌道が何らかの方法で結びつくことで共有結合が生じると考えられます。二つの水素原子が接近することで、**価電子の軌道が重ね合わされて新しい軌道ができる**という考え方で分子での電子軌道を近似するのを、**分子軌道法** (LCAO 近似) と呼びます。具体的には各原子の軌道の式を足し引きすることで、新しい軌道の式を考えるのです。

足し引きと言うからには、一つの組から二つの軌道が生じるわけですが、片方は**両原子核の間に安定点を持つ軌道**で、もう一つは**両原子核の外側に安定点を持つ軌道**になります。これがどういうことかということ、前者は**結合する時に安定**、後者は**結合しないときに安定**するということです。これを結合性軌道、反結合性軌道と呼びます。なので、結合時においては**結合性軌道の方がエネルギー状態が低い**ということになります (#3 p1-3)。2p 軌道になると軌道が複雑になるため  $\pi$  軌道というものが生じますが、基本的な考え方は同じで、結合性軌道の方が安定です。  $\sigma$  結合は結合軸に対称、  $\pi$  結合は非対称な軌道となります (#3 p2-4)。ちなみに#3 p2-6 で同じエネルギーに二つ軌道がありますが、それは  $2p_y$  と  $2p_z$  での  $\pi$  軌道のエネルギーが等しいためです。

では結合次数とは何か？ 簡単に言えば、結合に関与できる軌道の数のことです。最外殻において、結合性軌道に入っている電子が多ければ結合は強くなり、反結合性軌道に入っている電子が多ければ結合は弱くなります。これは最外殻なので第二周期の元素の場合は 2p 軌道からできた軌道を考えればよいこととなります。

結合性軌道は元あった軌道よりも安定し、反結合性軌道は不安定になるため、#3 p2-6 において 2p と書かれたラインより上にあるのが反結合性、下にあるのが結合性の軌道であることもわかります。

次に後半の問題について。分子が 1 価の陽イオンになるということは、一番不安定な（つまりエネルギー図で一番上にある）電子が一つ、放出されることを指します。その電子が結合性軌道にあったものか、反結合性軌道にあったものかで結合次数の変位は違ってくるはずで

● 問題 3

H<sub>2</sub>O の結合を、

1) 混成軌道を考えない場合

2) sp<sup>3</sup> 軌道考えた場合

3) sp<sup>2</sup> 軌道考えた場合 について考察し、それぞれの場合に予想される結合角を書け (結果のみでよい)。正四面体角は 109° とせよ。単瀬尾原子の場合と異なり、相手原子と結合を形成せず、酸素原子の 2 個の電子が配位される結合 (孤立電子対) ができることに注意せよ

- 混成軌道を考えない、というのがよくわかりませんが、酸素原子の結合に関与する 2p 軌道は xyz 方向に分けられるので、そのうちの二つを水素原子との結合に用いれば、結合角は 90° になるはずです。

ここでは混成軌道について説明します。実際の結合の様子と比べてみたところ、**2s 軌道と 2p 軌道が、ある係数を用いて足し引きされた軌道**を考えた方が説明がうまくいくという理由で混成軌道というものが導入されました。結合する相手によって、自分の軌道を新しく作り替える (作り替わる) のです。その組み合わせ方に sp<sup>3</sup> 混成、sp<sup>2</sup> 混成、sp 混成の三つがあります。p 軌道の三つの軌道のうちいくつを混成に用いるかに違いがあり、細かい組み合わせ方はプリントを見てください。結果として、sp 混成は結合軸に対称で片方に張り出した軌道、sp<sup>2</sup> 混成は正三角形の頂点に張り出した軌道、sp<sup>3</sup> 混成は正四面体の頂点に張り出した軌道になります。

ここからまた、他の原子の軌道の方程式と足し引きが行われ、結合性軌道が作られるわけです。どの混成になるかは原子の種類、エネルギーの安定度で決まりますが、一意的に決まらない場合もあります。それがこの問題になっているのです。

sp<sup>2</sup> 混成や sp 混成では、一本の結合が作られた後、結合に使われなかった p 軌道 (π 軌道) が存在します。それが π 結合を形成するのですが、そのあたりの説明はプリントを読めばわかるはずなので割愛します。

おまけに、#4 p4-4 の図をちょっと説明。横軸には窒素原子の相対的に見た位置が入ります。つまり中心部分の極大値では窒素原子と水素原子が同一平面上にあるということです。左右の極小値と中心の極大値でのエネルギー (縦軸) の値が殆ど変わらないので、アンモニア分子が正三角形型構造 (sp<sup>2</sup> 混成) を取ることも十分に可能だという話です。実際、左右の極小値の状態を振動しているようです。

● 問題 4

アレン分子の分子構造を考えよ。中央の 3 つの炭素は直線かどうか、また二つの CH<sub>2</sub> の相対的向きはどうかを考察せよ。両端の炭素は sp<sup>2</sup> 混成、中央は sp 混成とする。

- これまでの問題ができていればわかるはずですが。注意としては、**3 つの炭素原子がどのように π 結合しているか**です。中央の炭素原子は p<sub>x</sub> 軌道と p<sub>y</sub> 軌道が余っているので、それがどう結合しているか。