

【スライドの解説】

● 2

これは前回のおさらいです。水素原子の波動関数の重なりによって、2つの水素原子は水素分子(H<sub>2</sub>)として安定化しますが、その際には結合性軌道( $\sigma$ )と反結合性軌道( $\sigma^*$ )を形成します。うち、結合性軌道( $\sigma$ )は2つの水素で同じ位相が重なった場合、反結合性軌道( $\sigma^*$ )は異なる位相が重なった場合を指します。このように、s軌道の電子（方向性のない軌道）については+と-の両面の位相が重なった状態（常に単一の位相ではない）であることがわかります。

「分子軌道図」（MO ダイアグラム、分子軌道概略図、など別の名称もあります）の表記の方法については[前回授業スライド 11](#)でも示しましたが、この授業以外でも多々登場すると思います（その場合、表記の方法やルールが若干異なる場合もあります。詳しくはこの授業内でなるべく触れます）。とくに、結合性軌道( $\sigma, \pi, \dots$ )、反結合性軌道( $\sigma^*, \pi^*, \dots$ )、非結合性軌道( $\sigma_n$ などの示し方の他に、 **$n$ のみ表記もあります**)のMO中の各軌道への表記は一般的ですが、位相の対称性を中心に示す方法として、gerate : 点対称( $\sigma_g, \pi_g, \dots$ )、ungerate : 非点対称( $\sigma_n, \pi_n, \dots$ )の示し方もありますので、分子軌道図ごとにどの表記が使われているかを参照頂ければと思います。

なお、言うまでもありませんが、軌道への電子の占有は（基底状態で）3つの規則「構成原理」「フントの規則」「パウリの排他原理」に常に支配されます【[前回授業スライド 8](#)】。

スライド右には、前回授業でも触れた位相の重なりについてのまとめです。s-s、s-p、p-p( $\sigma$ )、p-p( $\pi$ )の各軌道同士の重なり合いでは、同位相同士で電子を共有する重なりによって結合性軌道を形成し、そこに電子が占有して安定化します。これが、いわゆる共有結合の正体であると説明できます。

● 3

まず、等核二原子分子（同じ原子同士が二原子結合した分子）について、代表的な酸素分子(O<sub>2</sub>)について、その分子軌道図を示します。酸素原子の原子配置は  $1s^2 2s^2 2p^4$  ですから、価電子は2p軌道となることはもう御承知の通りです。

その価電子の2p軌道には4電子ずつですが、それ以外の4電子は  $1s \cdot 2s$  軌道で、それぞれO-O結合時には結合性軌道( $\sigma$ )に1対2電子、反結合性軌道( $\sigma^*$ )にも1対2電子が占有し、ここまででは結合次数は0(=0重結合)です。この状態で、 $1s \cdot 1s$ 軌道は「閉殻構造」（結合には寄与していない）となっているといいます。2p軌道は、それぞれの酸素原子のp軌道3つが結合性・反結合性の各軌道にエネルギー分裂し、1対が結合性  $\sigma$ 軌道（直線方向には結合次数1次のみ）と  $\sigma^*$ 軌道、他の2対が結合性 $\pi$ 軌道（平面方向には結合次数2次まで存在可能）と  $\pi^*$ 軌道になります。この各軌道に他の全8電子が占有しますが、この場合は **2p MO のエネルギー序列は  $\sigma < \pi < \pi^* < \sigma^*$  の順**となります。よって、 $\sigma$ と2 $\pi$ の3対の軌道は6電子に占有され、残る2電子は2つの $\pi^*$ 軌道にそれぞれ不対電子として存在します。この状態を並行スピン（同一エネルギー準位にスピン量子数が同じ状態で2つの電子が存在）といい、常磁性を示す条件を満たします。これが酸素分子の特徴の一つです。

また、酸素分子はこのような電子配置により、全体の結合次数 ( $b$ ) は  $b = \frac{1}{2}(n - n^*)$  の式 ( $n$  : 結合性軌道の電子数、 $n^*$  : 反結合性軌道の電子数) で求められ、 $3 - 1 = 2$  となります。

なお、上記とは別に、軌道の表記の方法で別の示し方があります。スライド右に示しましたが、 $1s\sigma$  を  $1\sigma_g$ 、 $1s\sigma^*$  を  $1\sigma_u$  (2s 軌道でも  $1 \rightarrow 2$  となり同様)、 $2p\sigma$  を  $3\sigma_g$ 、 $2p\pi$  を  $1\pi_u$ 、 $2p\pi^*$  を  $1\pi_g$ 、 $2p\sigma^*$  を  $3\sigma_u$  と表記する方法があり、これもよく用いられます。

● 4

一方、窒素分子( $N_2$ )について、その分子軌道図を同様に示します。1s・1s 軌道がそれぞれ結合性軌道( $\sigma$ )・反結合性軌道( $\sigma^*$ )を形成して閉殻構造となる点は酸素分子の場合と同様ですが、2p 軌道については異なります。1対が結合性  $\sigma$  軌道と  $\sigma^*$  軌道、他の2対が結合性  $\pi$  軌道 (平面方向には結合次数2次まで存在可能) と  $\pi^*$  軌道になる点は同じですが、2p MO のエネルギー序列は  $\pi < \sigma < \pi^* < \sigma^*$  の順となります。これは、 $\pi^*$  軌道に電子が占有しない場合、 $2s\sigma$  と  $2p\sigma$  との間のエネルギー差が極めて小さい ( $\sigma$  と  $\sigma^*$  は混成しない) ことから、スライド右図のような s 軌道と p 軌道との間に相互作用が生じ、 $2p\sigma$  のエネルギー準位が少し上がり、結果的に  $2p\pi$  とのエネルギー序列が逆転します。従って  $2p\pi < 2p\sigma$  となりますが、結合そのものの様式は変わりません。 $2s\sigma$  に1対、 $2p\sigma$  に2対の電子が占有し、反結合性軌道 ( $2p\sigma^* \cdot 2p\pi^*$ ) には電子が入らないため、全体の結合次数は  $b = \frac{1}{2}(n - n^*) = 3 - 0 = 3$  となります。

● 5

前のスライドで、s 軌道と p 軌道との間の相互作用によって  $2s\sigma$  と  $2p\sigma$  との間の序列が ( $N_2 \cdot O_2$  の間で) 逆転する傾向については、 $Li_2$  から  $F_2$  までの各二原子分子における MO のエネルギー序列を示します。Li 以降の場合で原子番号の増加に伴い、 $2p\pi$  を除きそれぞれの軌道のエネルギー準位の低下を示します。このとき、 $N_2$  までの各分子では (先の  $2s$  と  $2p$  結合性軌道との相互作用を考慮する必要から)  $2p\pi < 2p\sigma$  となり、とくに  $B_2$  や  $C_2$  では HOMO が  $2p\sigma$  ではなく  $2p\pi$  となります。なおこの範囲では反結合性軌道 ( $2p\sigma^* \cdot 2p\pi^*$ ) に電子がない分子に相当しますが、反結合性軌道に電子が占有される  $O_2 \cdot F_2$  では、スライド3のように  $2p\sigma < 2p\pi$  となります。

これらも含めてですが、以降の各分子の分子軌道図は、あくまで分子軌道がこのように形成される理由として示される、いわば「つじつまの合う」電子配置の図として考えてよいと思われます。これまでの授業でも、電気陰性度・双極子モーメント・分子間力など、各原子やイオンの間で必要となる重要な関数やパラメータをすでに学びました。結果的にこれらが、安定な分子 (構造) を形成させるために大きな因子となり、その際の軌道およびそこへの電子配置が結果的にどのようなのが分子軌道の解釈として得られることにより、分子軌道図として示されるものと考えることが出来ます (よって、分子軌道図を先に決定した上でその分子の構造等を決定できる例はあまりありません)。

● 6

次に、異核二原子分子 (HF) の例を示します。この分子は、すでに学んだ電気陰性度を用いた解釈により、強い双極子モーメント (1.826 Debye) をもち、イオン結合性を有します。その分子軌道図はスライドに示す通り、H の 1s 電子が F の 2p 電子の 1 つとともに 2p $\sigma$  軌道を形成して占有、 $\sigma$  結合となります。この結果はいわゆる「オクテット則」による価電子の安定化条件によります。このとき H の 1s 電子は大きく安定化することにより、F に強く引き付けられる結果となり、H 原子は + の電荷を、F 原子は - の電荷を示すこととなります。これがいわゆるイオン結合による  $\sigma$  結合として反映されます。また、F の 2p 電子の 1 つ以外の軌道 (1s・2s および 2p 軌道のうち 2 対電子分の 2 軌道) はエネルギー準位に変化を与えず、いわゆる「非結合性軌道 ( $n$ )」として変わらない位置と状態を占めます。よって図のように、HOMO は 2 対の非結合性軌道 ( $n$ ) となります。

なお、この分子軌道図のように左右の各原子軌道(AO)のエネルギー準位の位置に大きな差がある場合は一般にイオン結合に見られます。これは一般に、原子の電気陰性度が大きいほどエネルギー準位が小さいことから、今回の場合は F 原子側の各軌道のエネルギー準位が低く、相対的に H 原子側 (1s)が高くなります。そのような場合の分子軌道図の表記を [スライド下段](#) に示しました。

● 7

さらに異核二原子分子の例として、一酸化炭素(CO)を示します。

なお、ここで示す一酸化炭素(CO)の分子軌道図は代表例としますが、あくまで一例と考えて下さい。

それは、この分子の電子状態はやや複雑なため、多種の表

記方法があり画一的ではないことによります。その複雑と  $:\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\oplus}{\text{O}}: \rightleftharpoons \boxed{:\text{C}=\ddot{\text{O}}:} \rightleftharpoons :\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\ddot{\text{O}}}:$

なる原因の一つは、[スライド左上](#) (右も同じ) に図示する

ように「結合分極」の状態、3つの共鳴構造をとることです。例えば、CO は O 原子から C 原子に 1 電子供与 (C—O<sup>+</sup>) した場合、C も O も 7 電子となります。よってこの両者の結合は N<sub>2</sub> と同様となりますので、極めて安定な三重結合を有する二原子分子となります。他方で、C 原子から O 原子への 1 電子供与 (C<sup>+</sup>—O<sup>-</sup>) の場合でも、C—O 間は一重結合となりますが準安定的な構造をとり得ます。この 2 つの対極的な共鳴がいわば綱引きをした状態 (実際には C—O<sup>+</sup> となる場合の方が強いことが、CO の物性にも反映されています) で、そのため双極子モーメントは 0.122 D と小さい分極しか与えないことがわかります。一方で C—O 間の結合次数は 3 に近いこと、加えて沸点や融点も CO は N<sub>2</sub> と近い温度であることから、物性の面では N<sub>2</sub> に近い存在であるとも考えることもできます。

その、一酸化炭素(CO)の分子軌道図はスライドの図の通り (1s $\sigma$  と 1s $\sigma^*$  を省略)、C および O の両原子とも、2s 軌道の各 2 電子はいずれも非結合性軌道( $\sigma_n$ )となり、結合には直接寄与していません (厳密には、2s 同士の軌道相互作用は強くありませんが存在し、 $\sigma_n(\text{O})$  と  $\sigma_n(\text{C})$ 、および最もエネルギーの大きい  $\sigma^*$  の各相互間で軌道相関があります)。これに対し、2p 軌道の電子 (C は 2 電子、O は 4 電子) は N<sub>2</sub> と同様、1 対が結合性  $\sigma$  軌道と反結合性  $\sigma^*$  軌道、他の 2 対が結合性  $\pi$  軌道と反結合性  $\pi^*$  軌道をそれぞれ形成し、計 6 電子は結合性  $\sigma$  軌道と結合性  $\pi$  軌道 2 つを占有します。よって反結合性軌道 ( $\sigma^* \cdot \pi^*$ ) には電子が入らないことから、N<sub>2</sub> 同様に三重結合を形成させることとなります。このことは先の CO の実際の結合次数とも一致します。

● 8

さらに発展させた例で、今度は3原子分子の例です。AH<sub>2</sub> (Aは任意の原子)の化学式で示される例で、ここでは直線3原子分子の例はBeH<sub>2</sub>、折れ線型3原子分子の例はH<sub>2</sub>Oで紹介します。

まず、BeH<sub>2</sub>の例をスライド8に示します。H-Be-Hの3原子は直線上に並んだ分子構造です。Beの価電子は2s<sup>2</sup>、Be-Hの結合がσ結合であることは予想できますが、問題は結合性σ軌道をどのように2つ形成するかになります。例えば、Beの2sとHの1sが1本のσ結合(結合性σ軌道と反結合性σ\*軌道の組)を形成させると、もう1本はもうBeの2s軌道とは共有結合できません。

この場合、Beの2s電子の1つは2pに「昇位」し、そこでもう1本のσ結合を形成させます(逆に言えば、それしかありません)。その場合の位相を示すため、ここでは水素(2H)の示し方を単一の位相を持つ球体のモデルから変え、「群軌道」(「対称適合軌道」ともいいます)を用いて示します。群軌道とは、中心原子の軌道と対称性が合うように、等価な原子軌道を結合させた軌道の組のことで、いわゆる「対称と群論」の分野でよく使われることから、無機化学(とくに有機金属化学)や構造物理化学の内容で登場します。ここでは簡単に触れることとします。

「群軌道」を使う方法とは、「予めHの2個の1s軌道を組み合わせておいて、Beの2s軌道と相互作用する形 [a<sub>1g</sub>] (対称) と、酸素の2p軌道と相互作用する形 [a<sub>1u</sub>] (非対称) の両方を作っておく」という手法です。これを用いると、スライドの分子軌道図のように、Beの2s軌道ではHのa<sub>1g</sub>が結合性σ軌道を形成(σ\*軌道は空軌道)、もう一つはBeの2p軌道3つのうちの一方の軌道とHのa<sub>1u</sub>が結合性σ軌道を形成(σ\*軌道は空軌道)します。この両者は直線方向のみで重なりが形成され、エネルギー差はほぼない状態になるので、結果的に直線3原子分子として安定に存在できることとなります。この際、同時に2p軌道3つのうちの残る2方向の軌道は、いずれも結合に関与しない非結合性軌道として(エネルギー準位の変化なく)そのまま残ります。

● 9

前のスライド8で用いた、「群軌道」をさらに応用した例が、折れ線型3原子分子のH<sub>2</sub>Oです。こちらもBeH<sub>2</sub>の場合と考え方は同じなのですが、「群軌道」の使い方がやや異なります。まず、その詳細について簡単に触れます。



まず、H<sub>2</sub>O分子をyz平面上(右図:右方向がy、上方向がz、紙面鉛直に手前方向をxとします)に置くこととします。この場合、H<sub>2</sub>O分子に対する対称操作は、以下の4通りあります。

- (1) 左右の交換 σ<sub>n</sub> (xz 面鏡面反射)
- (2) 紙面前後の交換 σ<sub>n</sub> (yz 面鏡面反射)
- (3) 180度回転 C<sub>2</sub> (Oを通るz軸で回転)
- (4) 恒等操作 E (何も動かさない)

これら(1)-(4)を行ったとき、元の形のままとなるか、形は同じで符号が逆転するかのいずれかとなります(ただし(4)の場合は当然ですが元の形のままです)。その結果から、以下のように分類します。

- (1)~(4)全てで符号が不変: a<sub>1</sub>
- (1)と(2)のみ符号が逆転: a<sub>2</sub>
- (2)と(3)のみ符号が逆転: b<sub>1</sub>
- (1)と(3)のみ符号が逆転: b<sub>2</sub>

(本来であれば、もっと詳細な説明が望まれるのですが、H<sub>2</sub>OのMOの説明に必要な点だけを今回使って以下示します。)

先のBeH<sub>2</sub>の例と同じように、今度はH<sub>2</sub>Oについて「予めHの2個の1s軌道の組み合わせを、Oの2s+2p軌道と相互作用する2つの形 a<sub>1</sub>・b<sub>2</sub> として作っておく」という操作を行います。これが、

スライドに示した H<sub>2</sub>O の分子軌道図の 2H の AO に相当します。

これによって形成される H<sub>2</sub>O の MO を考えますが、折れ線型ですので 2p 軌道の直交性からはズレが生じます。よって O の 2p 軌道に 2 電子入るだけという単純な形成にはならず、O は 2s-2p の二つの軌道が関わった新しい空間軌道が必要とされます。これがいわゆる「混成軌道」です。s 軌道 1 つと p 軌道が 3 つ、すべて重なり合う場合（今回の場合も該当）は、これを「sp<sup>3</sup> 混成軌道」といいます。この sp<sup>3</sup> 混成軌道が形成されれば、空間的な自由度が増大し折れ線型分子の形成の一因となります。以降は分子軌道図とともに示しますが、エネルギー準位の下から順に（冒頭数字は序列の順番として）1a<sub>1</sub>(σ), 1b<sub>2</sub>(σ), 2a<sub>1</sub>, p（非共有電子対が残った軌道）, 3a<sub>1</sub>(σ\*), 2b<sub>2</sub>(σ\*) と並ぶこととなります。それぞれの軌道間には単純ではない相互作用を含みますが、エネルギー準位の下になる 2 つの軌道（1a<sub>1</sub>(σ), 1b<sub>2</sub>(σ)）が H-O 間の σ 結合に相当する共有電子対、その後の 2 つの軌道（2a<sub>1</sub>, p）が O の（結合前から持っている）非共有電子対に相当するものと解釈下さい。この授業ではここまでの説明にとどめますが、このように起因する理由として「ウォルシュの規則」があり、HOMO の軌道を最安定にすることが分子全体の構造の最安定化になる（結果として、ウォルシュの相関図が与えられる）ことによります。

● 10

先の H<sub>2</sub>O の折れ線型構造となる最大の要因は、いわゆる「電子対の反発」です。sp<sup>3</sup> 混成軌道により、電子対が 4 つ（空間的に）存在できるとき、それら同士が最も反発が付きあった状態を最安定な構造としてとります。このスライドでは、4 つの電子対すべてが（C-H 共有結合による）共有電子対によって成るメタン、1 本のみが N 原子の非共有電子対により他の 3 本が共有電子対によって成るアンモニア、2 本の非共有電子対と 2 本の共有電子対によって成る水分子の 3 つの比較です。特徴的なのは結合角で、最も低角なのはメタン、広角なのは水分子となります。

これは、電子対同士の反発が原因ですが、その中でも非共有電子対同士の反発が最も大きく、次いで非共有電子対と共有電子対、最も弱いのが共有電子対同士となります。例えばメタンの場合は等価な 4 本の C-H 結合ですので、構造はいわゆる正四面体型構造（頂点が 4 つの H 原子、C 原子はその重心。分子対称性を示す点群は T<sub>d</sub>）をとります。これに対し、アンモニアは非共有電子対と（3 本の）共有電子対との反発が大きいため、正四面体型構造から平面 3 配位に近づいた構造（点群は C<sub>3v</sub>）となります。水分子はさらに（2 本の）非共有電子対と（2 本の）共有電子対との反発が大きいため、結合角は広角となります（点群は C<sub>2v</sub>）。この要因が、先の H<sub>2</sub>O 分子の MO にも反映されていることとなります。

● 11

ここで、分子の構造を簡単に予測するためのモデルとして、「原子価殻電子対反発理論（VSEPR 理論）」があり、簡便な分子の対称性の予測や配位状態の推定に広く用いられています。

この理論は、いわゆる電子対の数をパラメータとして用いる手法で、原子を取り囲む価電子対が互いに反発することから、この反発を最小化する空間的配置を取ると仮定し、分子の幾何構造を予測する理論と位置付けられます。内訳の例は表のとおりですが、いずれも電子対の反発が付きあった状態を最安定として考えている点はスライド 10 の例と同様です。一例ですが、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は

中心原子 C と 2 つの O が互いに二重結合( $\sigma, \pi$ )で結びますので、この例は先の電子対反発の影響以前に結合軸の直交性 ( $\pi_{xy}, \pi_{xz}$  の直交) により直線分子となります。一方、代表的な電子対反発の局所構造としては 4 配位型 ( $T_d$  対称性を有する 4 面体構造)、および 6 配位型 ( $O_h$  対称性=直交軸対称性を有する 8 面体構造) があります。この 2 つは対称性の極めて高い状態で安定化する分子が多数あるため、今後の広い化学の分野で (とくに、実験などで分光分析等を用いる場合も) よく登場すると思います。

● 12

忘れてはならないのが、とくに炭素(C)を中心とする混成軌道です。先に、メタンの  $sp^3$  混成軌道については触れていますが、その分子軌道図も示します。2s と 2p (3つ) の混成により、4 対の  $s$  結合による共有電子対を形成します (図では、2s 由来の一对をやや下に書いていますが、2p との混成で同一のエネルギー準位にあると解釈下さい。ただし計算化学上ではわずかに 2s 由来が安定側に出るようです)。

これに対し、エチレン( $C_2H_4$ )の炭素が代表となる混成軌道が  $sp^2$  混成です。もう御存知の通りですが、エチレンは  $C=C$  二重結合を ( $\sigma$  結合を  $x$  軸上、 $\pi$  結合を  $xz$  平面上として) 有し、さらに 2 本の  $C-H$  結合をそれぞれもちます。結果的に C 原子はいずれも共有電子対を 3 対有することになり、これが ( $\pi$  結合と直交する)  $xy$  平面上に互いに反発して存在しますので、120 度の結合角で平面上に 3 配位となります。結論として、すべての原子が同一平面上に並ぶこととなります。

さらに、アセチレン( $C_2H_2$ )の炭素が代表となる混成軌道が  $sp$  混成です。アセチレンは  $C\equiv C$  三重結合を有し、これに  $C-H$  結合が 1 本加わりますので、2 つの電子対が互いに反発しあいます。この場合は直線上に結合角 180 度での存在が最安定となりますので、結果的にアセチレンは全原子が同一直線状に並ぶこととなります。

これら、 $sp^2$  混成および  $sp$  混成の場合でも、メタンの  $sp^3$  混成軌道のときと同様に、分子軌道図では C の 2s 軌道と 2p 軌道 ( $sp^2$  では 2 本、 $sp$  では 1 本) が結合性軌道( $\sigma$ )と反結合性軌道( $\sigma^*$ )を形成します。残る 2p 軌道は他の共有結合に寄与するためエネルギー準位が一般に異なりますが、これらの混成軌道の形成により p 軌道の軸対称性からのずれが容易になり、最安定構造を形成する一つの要素である高い対称性を与える要因になると位置づけられるのです。

● 13 (ヒントのみ)

今回の課題です。O<sub>2</sub> の分子軌道図については今回授業の [スライド 3](#) を参照できます。

問題 1 については、O<sub>2</sub><sup>+</sup> は O<sub>2</sub> から 1 電子欠損した状態、O<sub>2</sub><sup>-</sup> は 1 電子付加した状態ですので、元の O<sub>2</sub> の分子軌道から簡単に導けるとおもいます。

問題 2 について、(1) 結合次数( $b$ )は [スライド 3](#) の式で簡単に求められます。(2) の「分子全体のスピン量子数」については、前回授業でも触れましたがスピン量子数は +1/2 と -1/2 しかありません。よって逆スピンで 2 電子占有された軌道については、双方のスピン量子数の合計ですので総和は 0 となります。例えば、窒素分子(N<sub>2</sub>)の全電子のスピン量子数の総和( $S$ )は  $S = 0$  です。しかしながら O<sub>2</sub> は不対電子を 2 つ有しますので、全電子のスピン量子数の総和は  $S = 0$  になりません。これは O<sub>2</sub><sup>+</sup> でも O<sub>2</sub><sup>-</sup> でも (不対電子が 1 つになりますが存在しますので) やはり全電子のスピン量子数の総和は  $S =$

0 になりません。

(3)は、前問(2)で求めた  $S$  をそのまま用いて、 $2S + 1$  を求めるのみです。これが「スピン多重度」です。 $n$  は自然数をとります。例えば窒素分子( $N_2$ )の全電子のスピン量子数の総和( $S$ )は  $S = 0$  ですの  
で、 $2S + 1 = 1$  となり、価電子も含め全電子が一重項状態になっているといえます。