



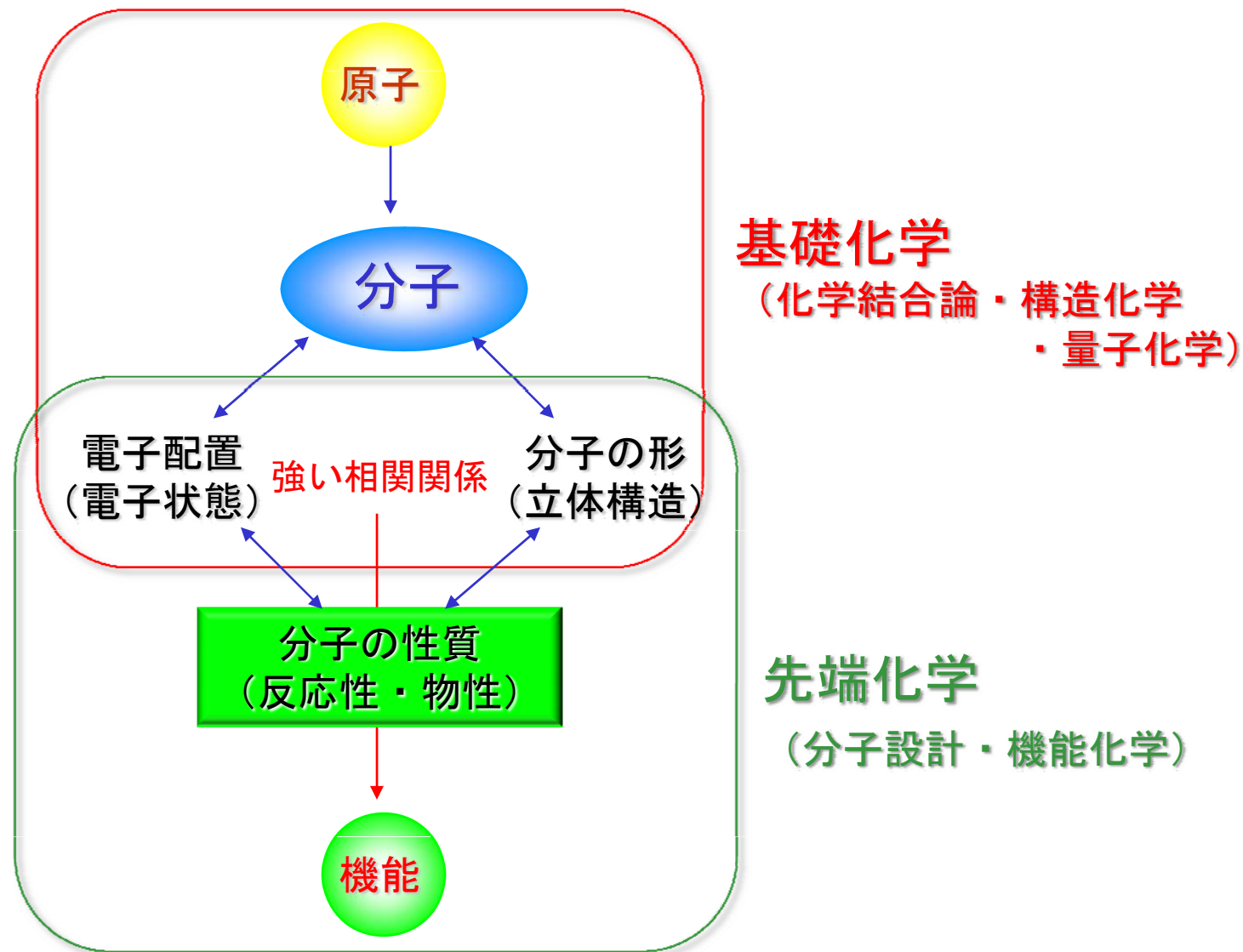
## 基礎化学 4

# 化学結合と分子の形

なぜ原子と原子はつながるのか  
なぜ分子はきまった形をしているのか  
化学結合の本質を理解しよう

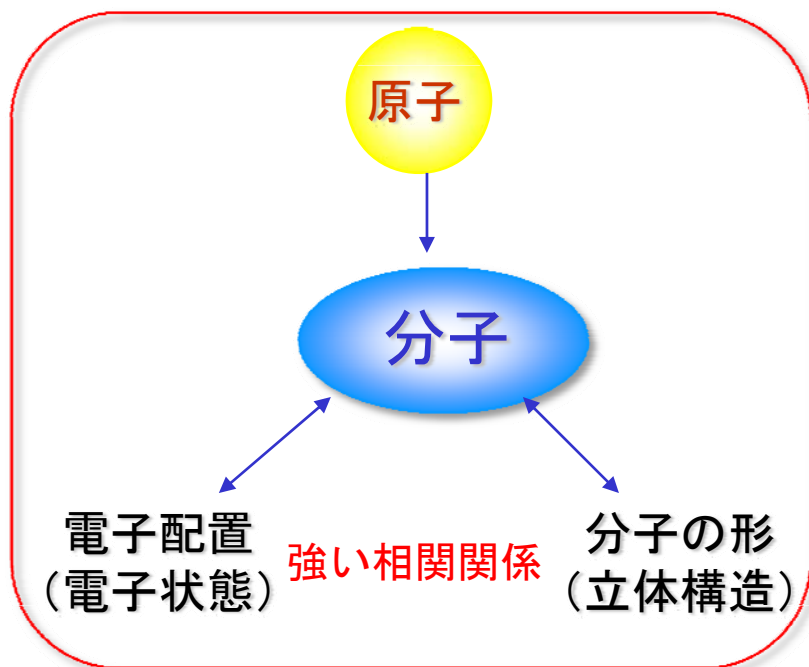


# 分子の形と電子状態には強い相関がある！





# 分子の形と電子配置の基礎的理解



基礎 (簡単) ・ 定性的

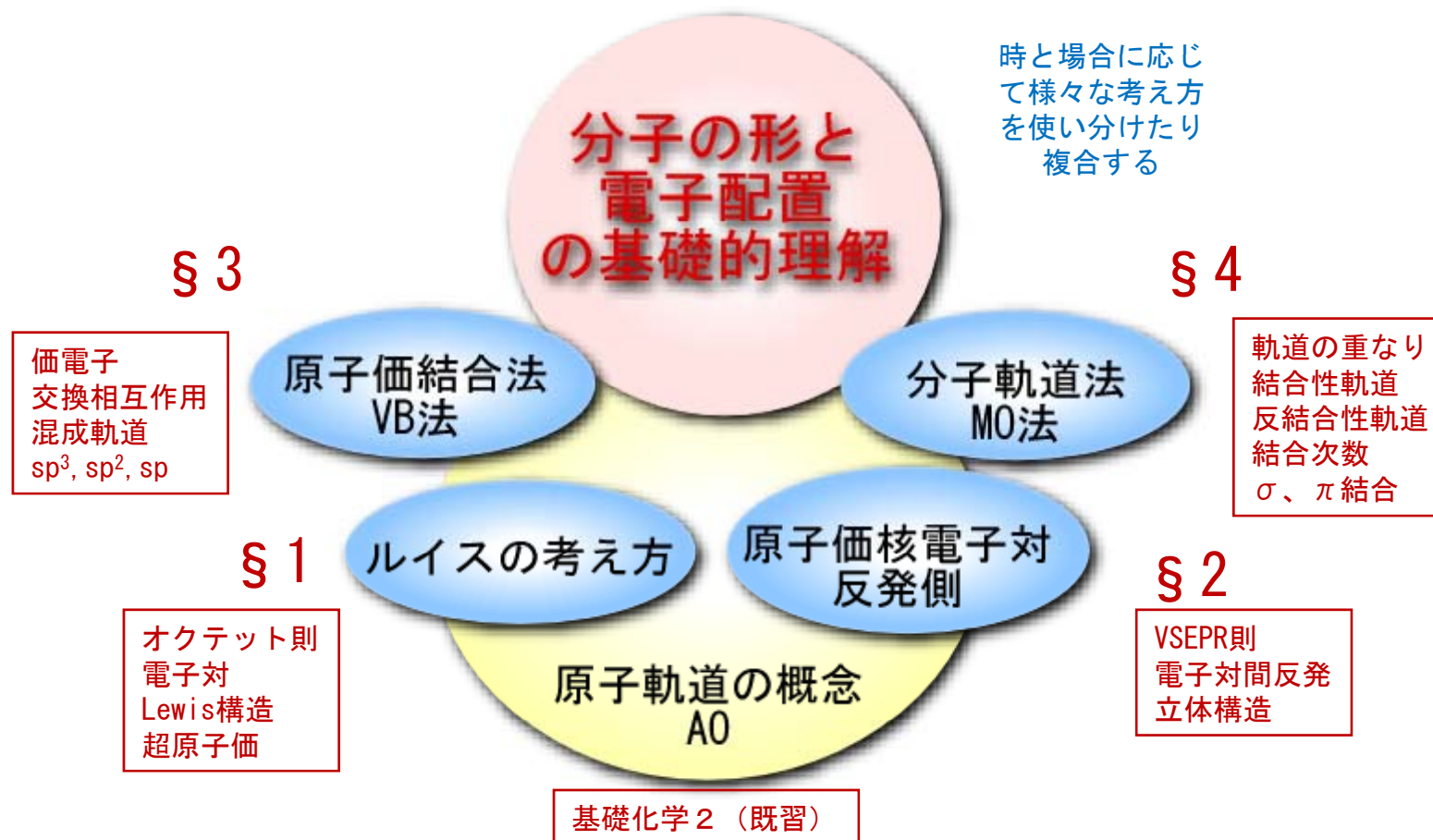
- 1) オクテット則 (8電子則)  
ルイス (Lewis) 構造
- 2) 原子価殻電子対反発則 (VSEPR則)  
Valence Shell Electron Pair Repulsion Rule)
- 3) 原子価結合法 (VB法)  
混成軌道 (Hybridized Atomic Orbital)
- 4) 分子軌道法 (MO法)  
Molecular Orbital法

高度 (複雑) ・ 定量的

様々な考え方 (手法) を対象・目的  
によって使い分ける!



# 学習目標と講義の流れ

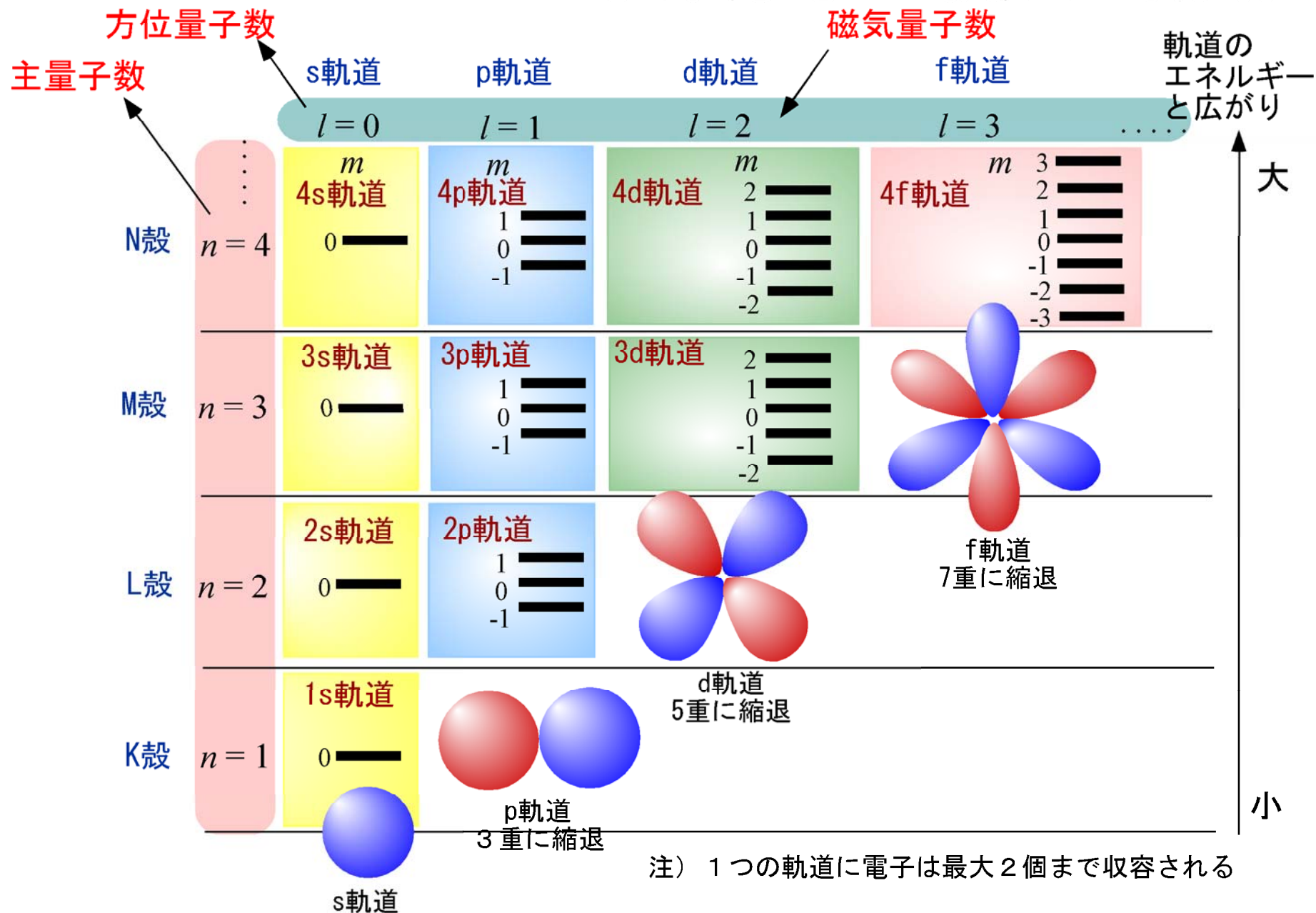




# § 1 原子軌道 (Atomic Orbital)

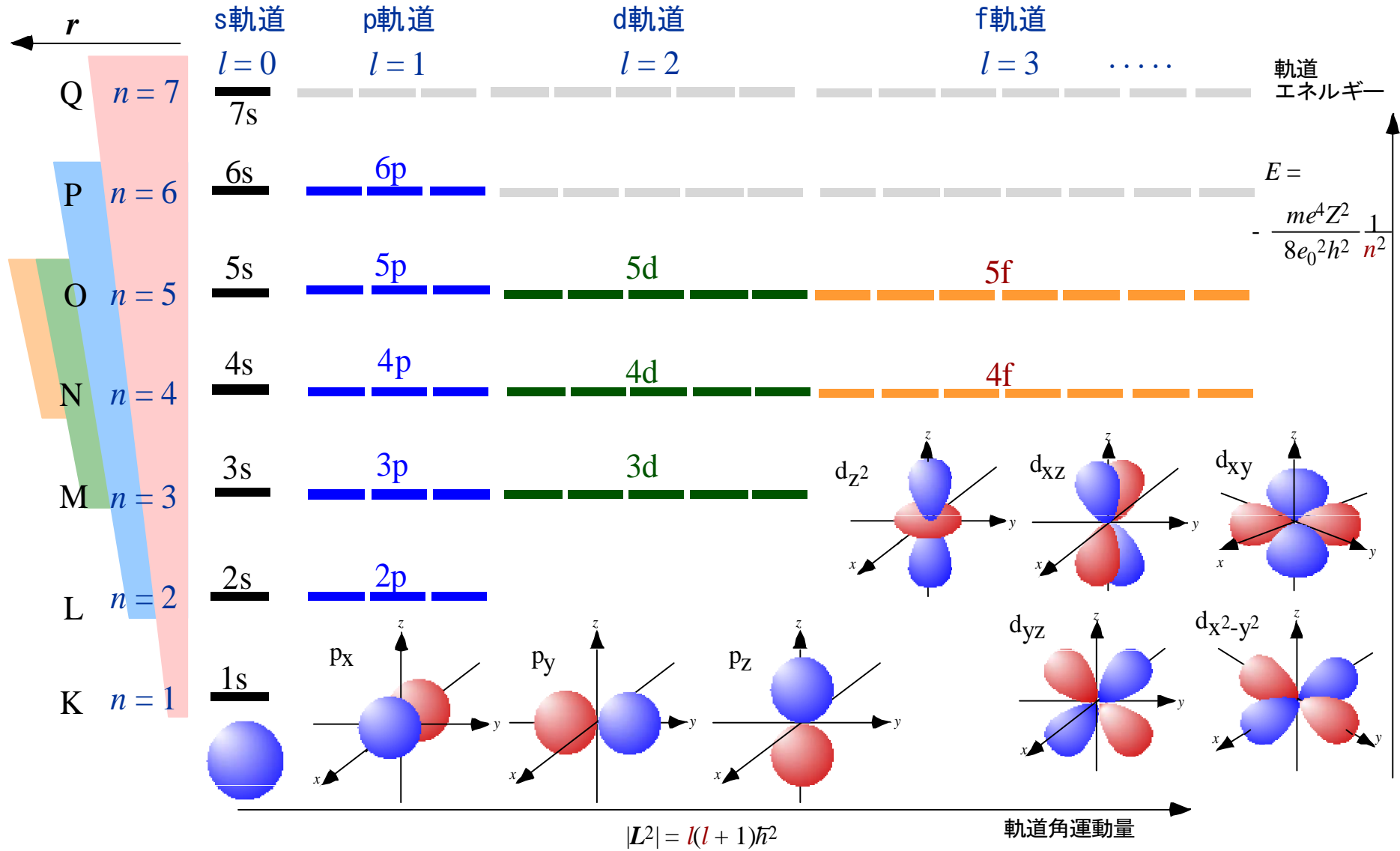


# 水素原子の軌道の概略





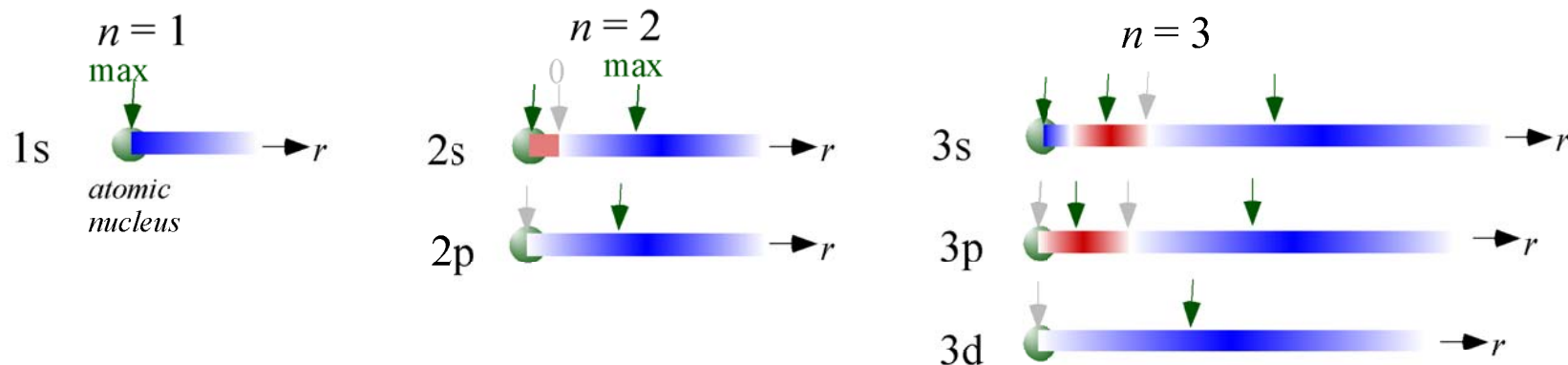
# 水素原子の軌道



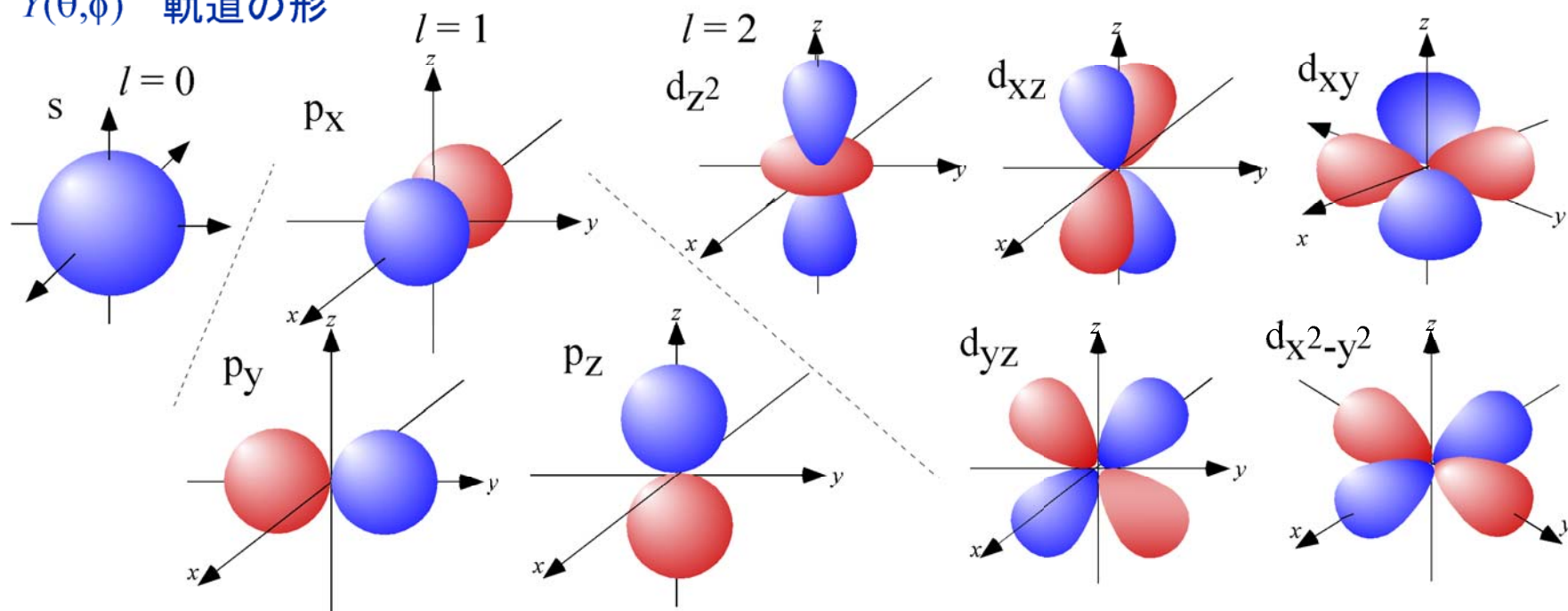


# 軌道全体の形は 動径部分と角部分の掛け算で決まる

$R(r)$  or  $R^2(r)$  動径方向の広がり



$Y(\theta, \phi)$  軌道の形

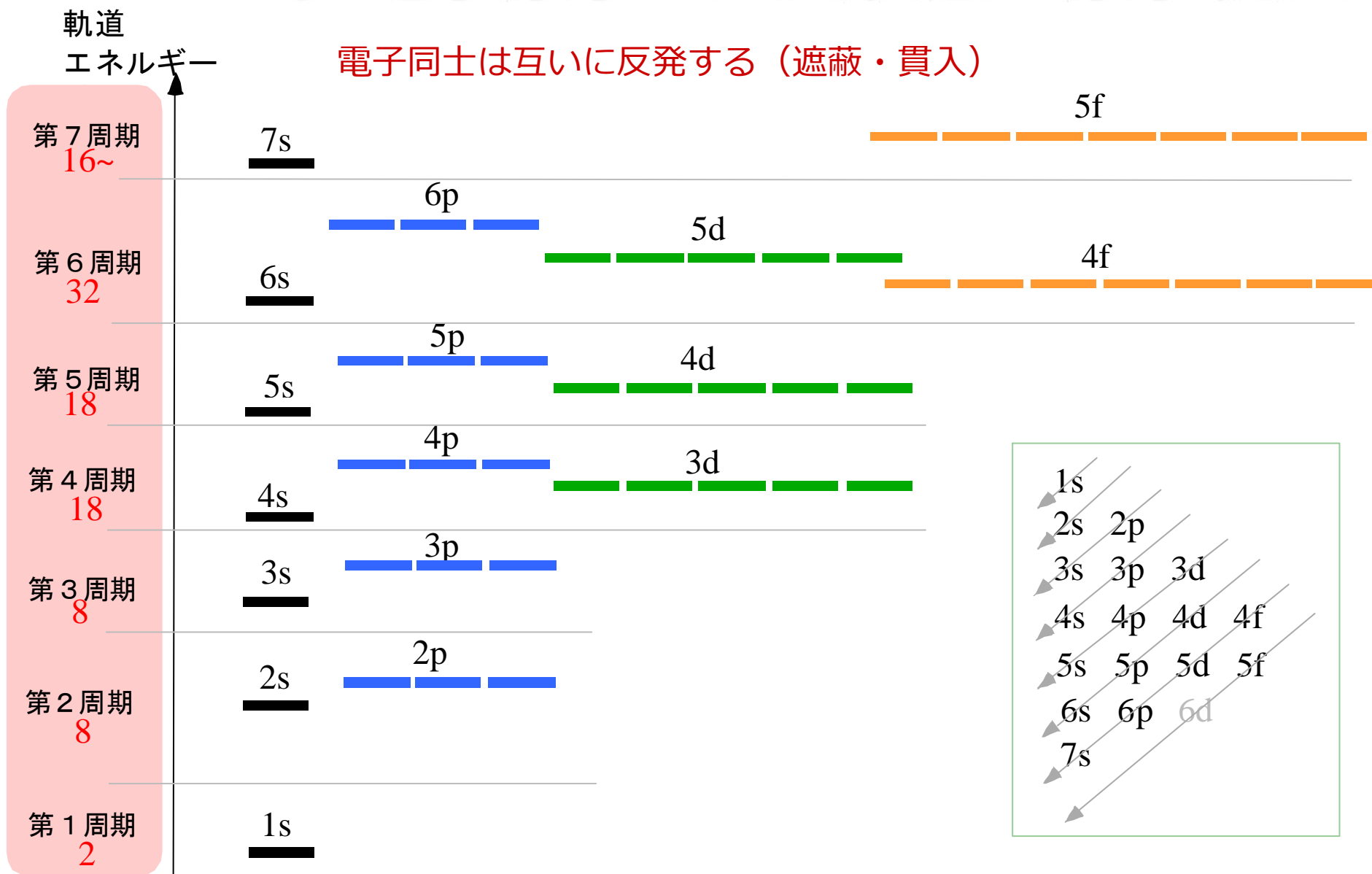






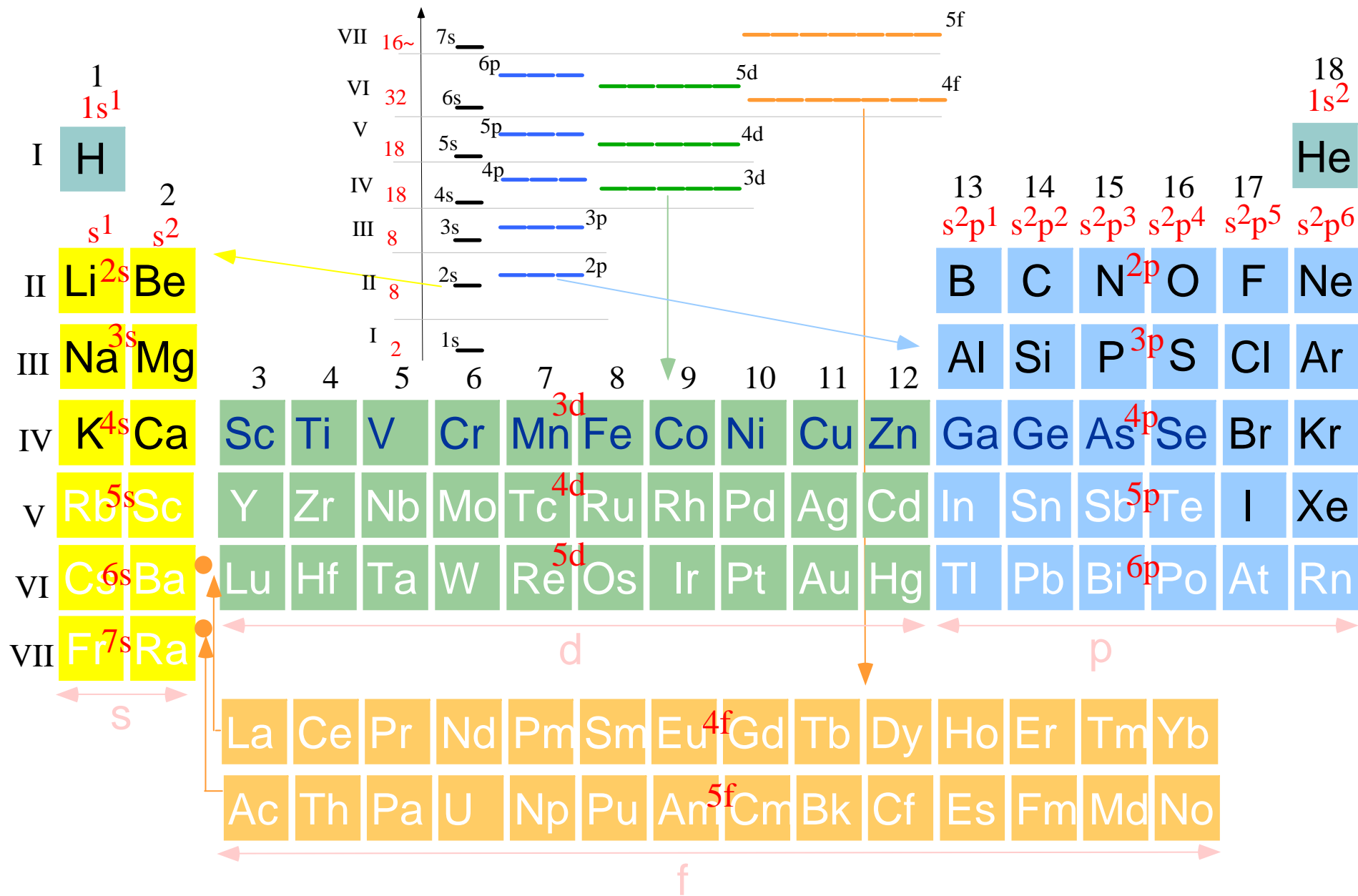
# 多電子原子の基底状態の原子軌道

電子同士は互いに反発する (遮蔽・貫入)



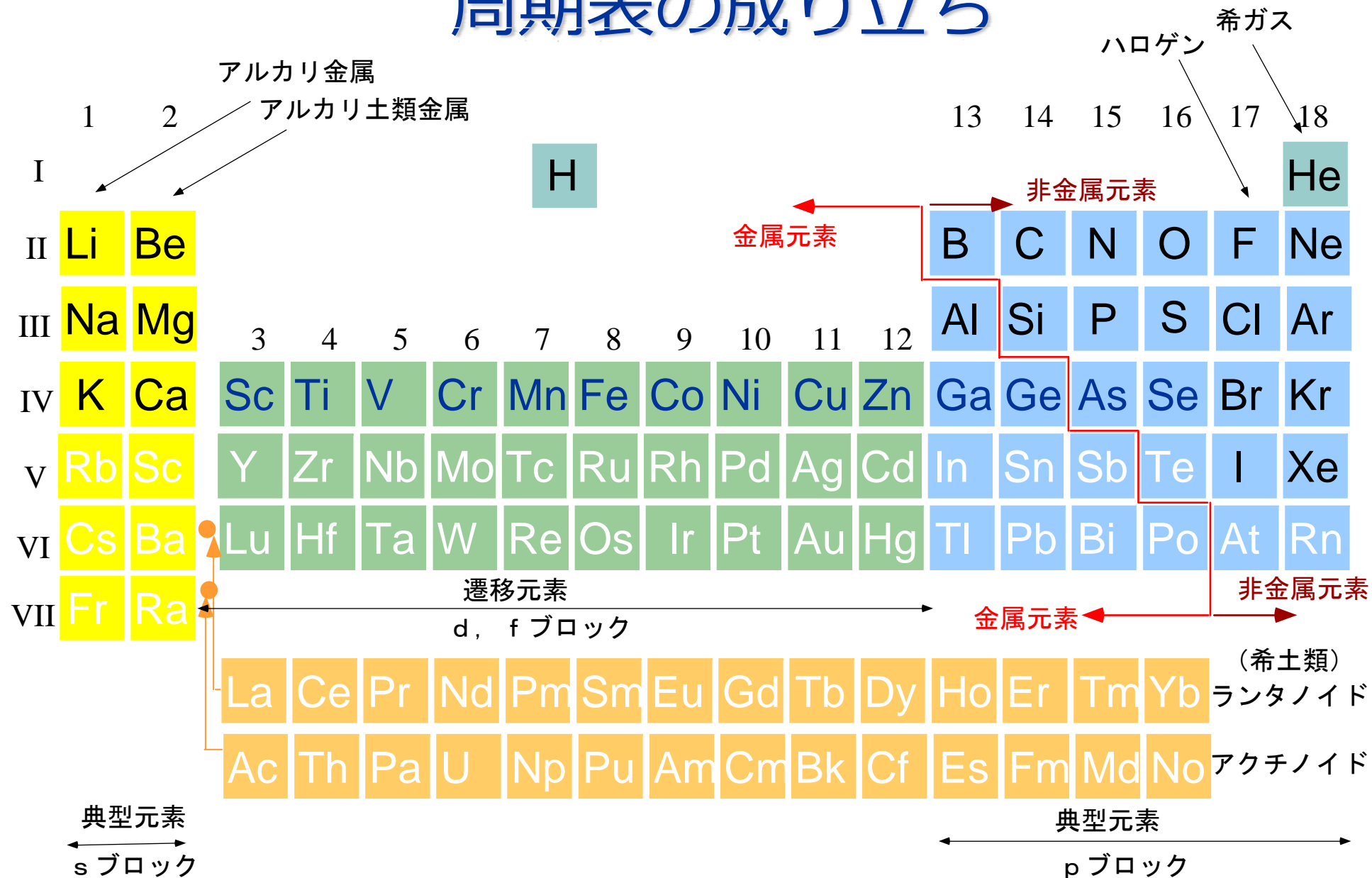


# 周期表の成り立ち



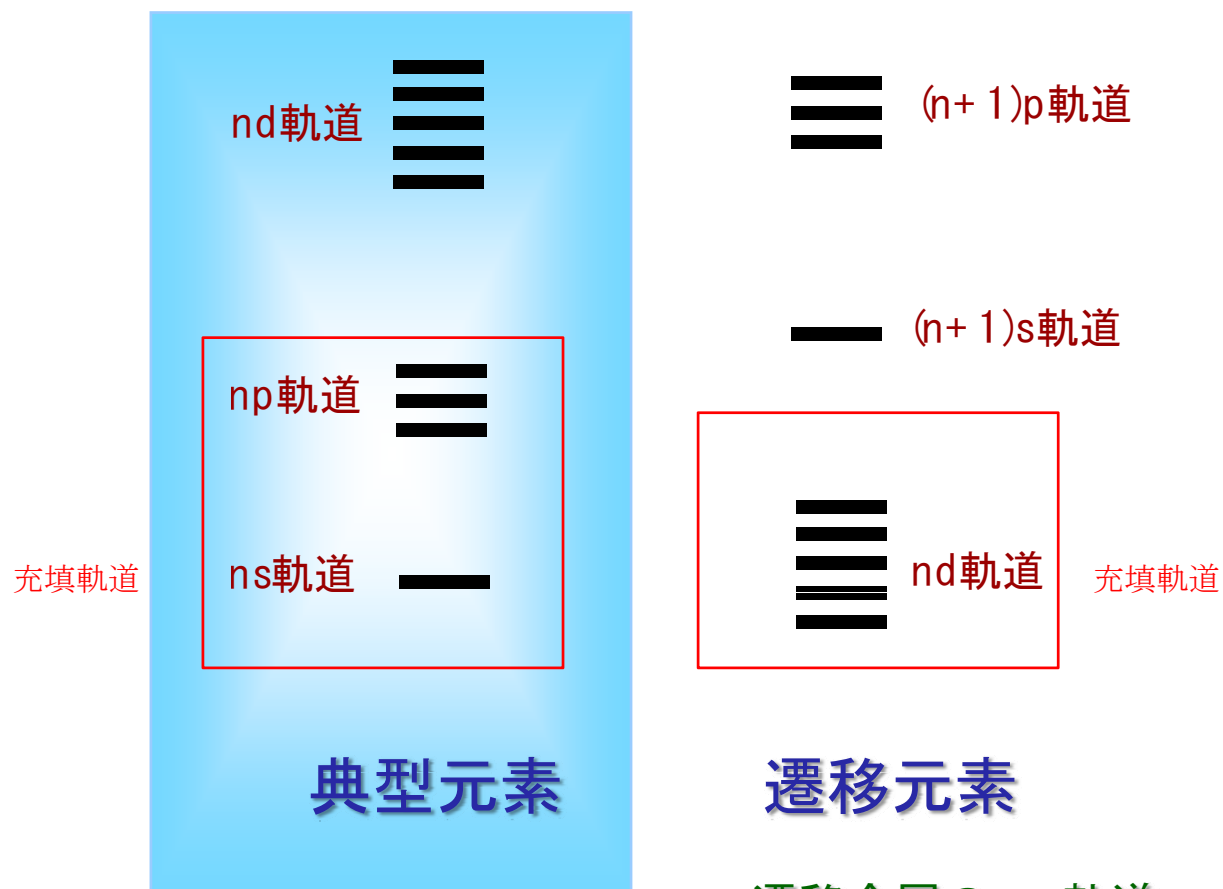


# 周期表の成り立ち





# 化合物中の原子の最外殻軌道



$n = 1, 2$  の場合は  $s, p$  軌道のみを考えればよい!

遷移金属の  $s, p$  軌道は原子芯 (内殻) と考える

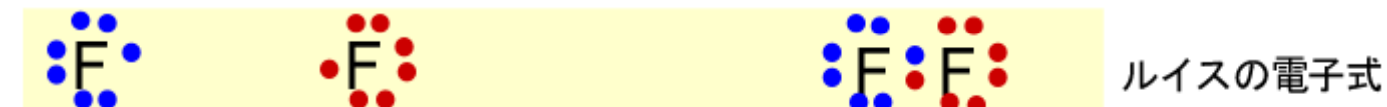
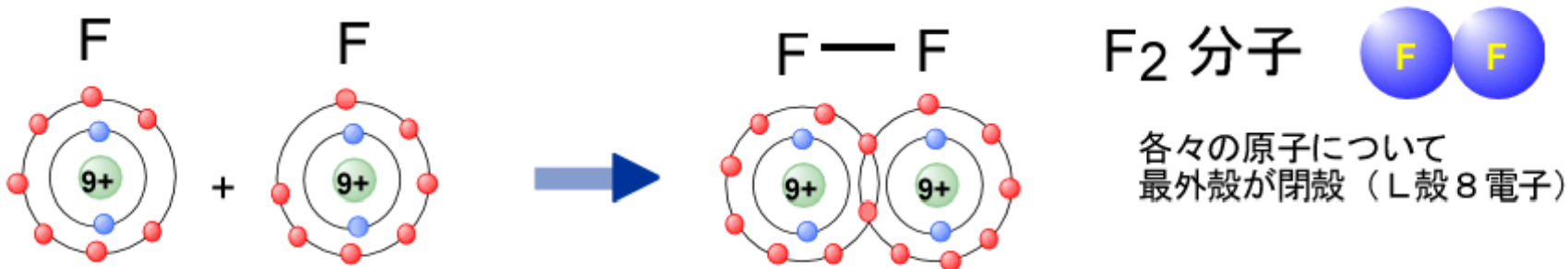
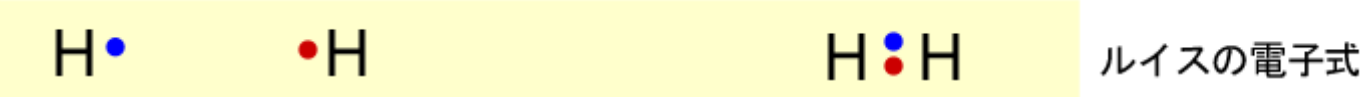
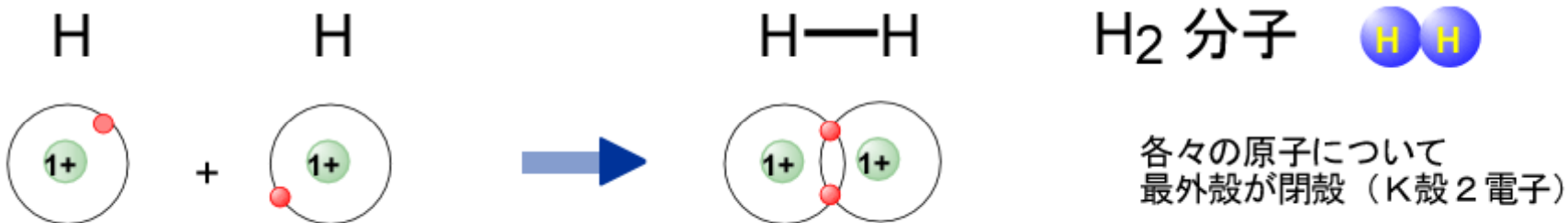


# § 2 ルイス構造 (Lewis式)



# 共有結合 (2原子分子)

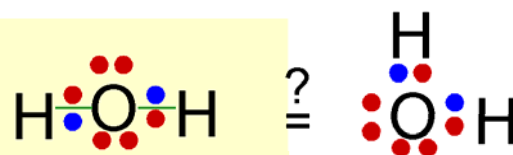
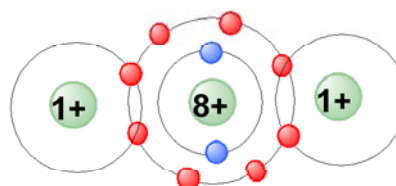
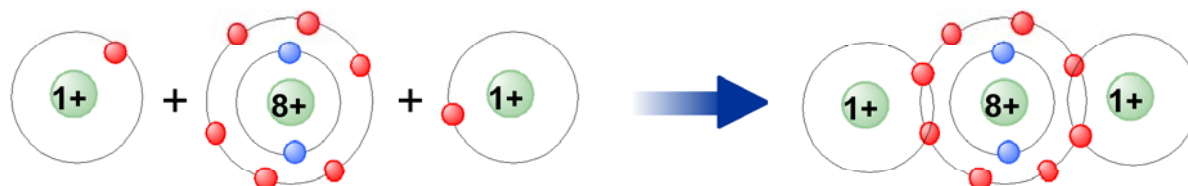
2つの原子が2個の電子を共有することにより結合する



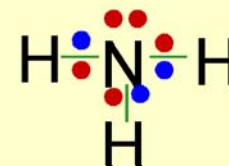
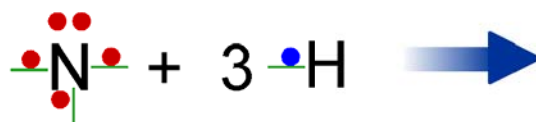


# 多原子分子

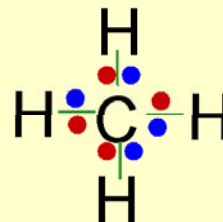
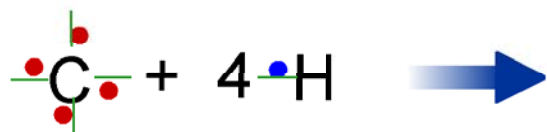
## 水分子 $H_2O$



## アンモニア分子 $NH_3$



## メタン分子 $CH_4$



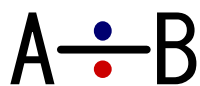
ルイスの電子式から  
分子の構造は  
わからない!



# ルイス式の考え方(1)

全ての最外殻電子は対(電子対)を作ろうとする

結合電子対 (bonding pair electron)



一重結合  
single bond



二重結合  
double bond



三重結合  
triple bond

注) 不対電子が存在する場合もあるので注意する

孤立電子対 (lone Pair Electron)



非共有電子対(unshared electron pair)  
非結合電子対(nonbonding electron pair)





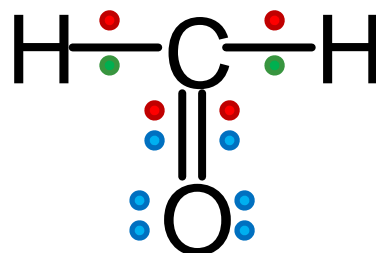
# ルイス式の考え方(2)

## オクテット則 (Octet Rule 八隅子則)

各原子がその最外殻電子が計8個になるように隣合う他の原子と結合電子対を共有する

$n \geq 2$       最外殻電子= 8      (安定電子構造)       $(ns)^2(np)^6$

$n = 1$       最外殻電子= 2      (安定電子構造)       $(1s)^2$





# ルイス式を描く

## 1) 分子の総価電子数 (V) を計算する

イオンの場合は電荷に応じて増 (陰イオン)  
減 (陽イオン) する

## 2) 共有結合の数 (Ncb) を計算する

n原子分子なら  $N_{cb} = (8n - V) / 2$

水素をm個含むn原子分子なら

$N_{cb} = (8n + 2m - V) / 2$

## 3) 各元素を結合でつなぐ

電気陰性度の低い元素が中心にくる  
3員環は作らない

## 4) 共有結合に電子対を振り分け オクテット則を完成する

電子の総和がVで、各原子の最外殻が  
8電子 (4電子対) になるようにする

注) 多原子イオンの電荷は、特定の原子ではなくイオン全体に

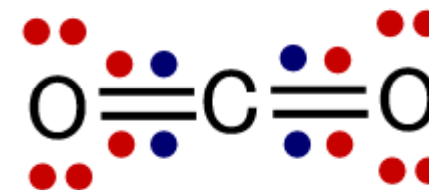
例)  $\text{CO}_2$

Cの価電子数 = 4 ( $2s^2 2p^2$ )

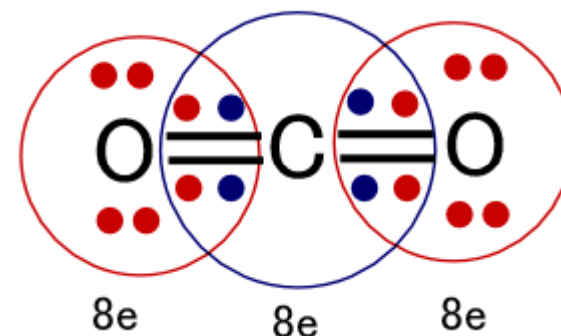
Oの価電子数 = 6 ( $2s^2 2p^4$ )

総価電子数 =  $4 + 2 \times 6 = 16$

$$N_{bc} = (8 \times 3 - 16) / 2 = 4$$



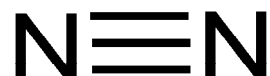
ルイス式



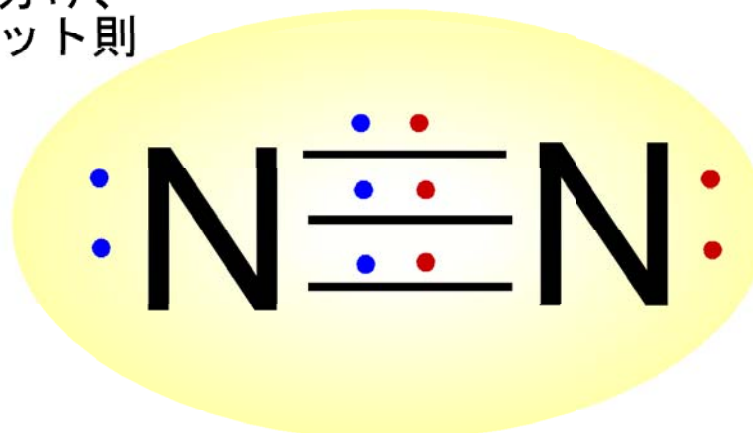


# N<sub>2</sub>分子のルイス式

- 1) 原子の最外殻電子数・配置      N:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>3</sup>
- 2) 分子の総価電子数 (V)          V = 5x2 = 10
- 3) 分子内の総共有結合数 (Ncb)      Ncb = (8x2-10)/2 = 3
- 4) 結合を書く



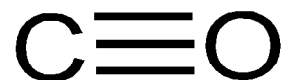
- 5) 共有結合に電子対を振り分け、各原子の最外殻がオクテット則を満たすように電子対を加え、価電子の総数がV個になるようにする



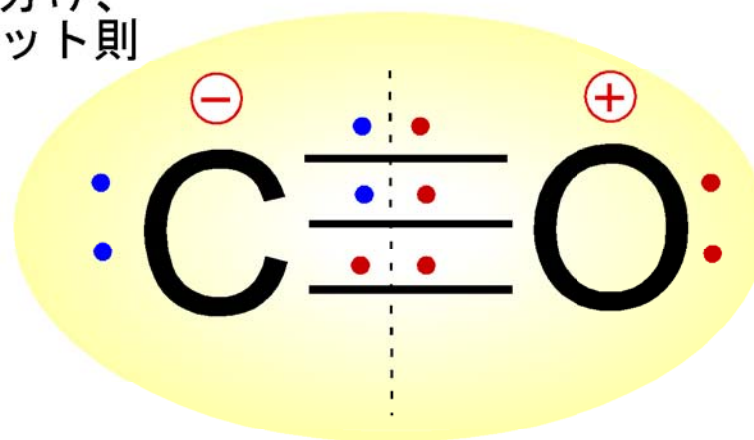


# CO分子のルイス式

- 1) 原子の最外殻電子数・配置      C:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>2</sup>      O:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>
- 2) 分子の総価電子数 (V)      V = 4+6 = 10
- 3) 分子内の総共有結合数 (Ncb)      Ncb = (8x2-10)/2 = 3
- 4) 結合を書く



- 5) 共有結合に電子対を振り分け、各原子の最外殻がオクテット則を満たすように電子対を加え、価電子の総数がV個になるようにする



- 6) 形式電荷を計算する  $f$   
(formal charge number)

$$f = V - [lpe + (1/2)bpe]$$

$$f_{\text{C}} = 4 - (2+3) \\ = -1$$

$$f_{\text{O}} = 6 - (2+3) \\ = +1$$

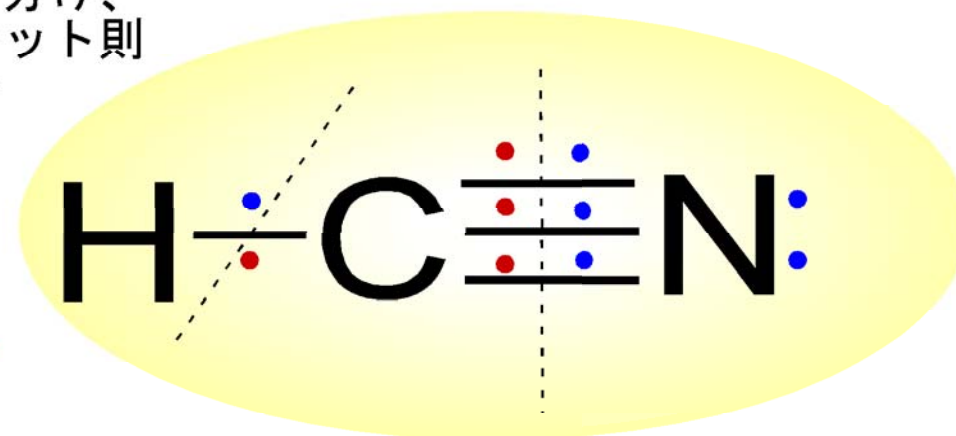


# HCN分子のルイス式

- 1) 原子の最外殻電子数・配置      C:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>2</sup>    N:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>3</sup>    H:(1s)<sup>1</sup>
- 2) 分子の総価電子数 (V)            V = 1+4+5 = 10
- 3) 分子内の総共有結合数 (Ncb)      Ncb = (8x2+2-10)/2 = 4
- 4) 結合を書く



- 5) 共有結合に電子対を振り分け、各原子の最外殻がオクテット則を満たすように電子対を加え、価電子の総数がV個になるようにする



- 6) 形式電荷を計算する f (formal charge number)

$$f = V - [lpe + (1/2)bpe] \quad f_{\text{H}} = 0 \quad f_{\text{C}} = 0 \quad f_{\text{N}} = 0$$



# BF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンのルイス式

1) 原子の最外殻電子数・配置



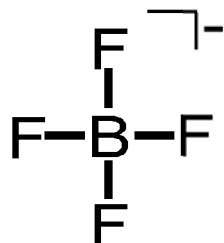
2) 分子の総価電子数 (V)

$$V = 3 + 7 \times 4 + 1 = 32$$

3) 分子内の総共有結合数 (Ncb)

$$Ncb = (8 \times 5 - 32) / 2 = 4$$

4) 結合を書く

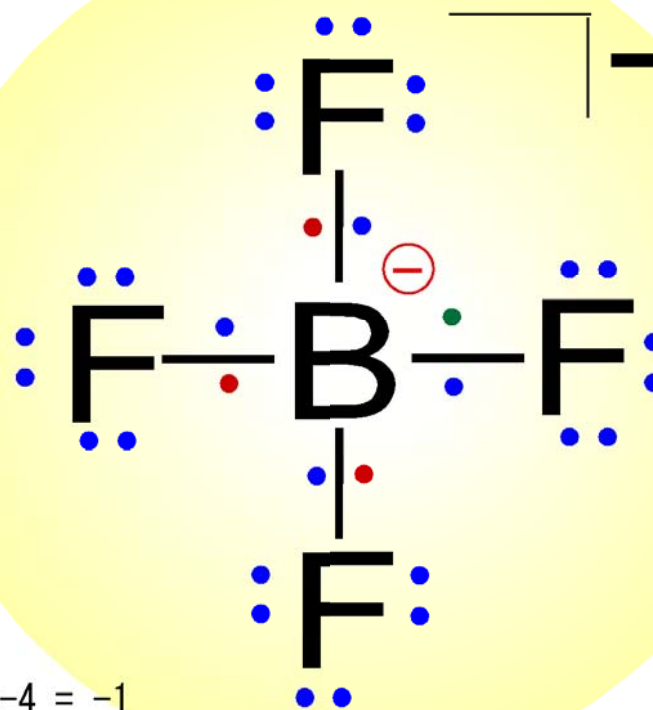


5) 共有結合に電子対を振り分け、各原子の最外殻がオクテット則を満たすように電子対を加え、価電子の総数がV個になるようにする

6) 形式電荷を計算する f  
(formal charge number)

$$f = V_a - [lpe + (1/2)bpe]$$

$$f_B = 3 - 4 = -1$$





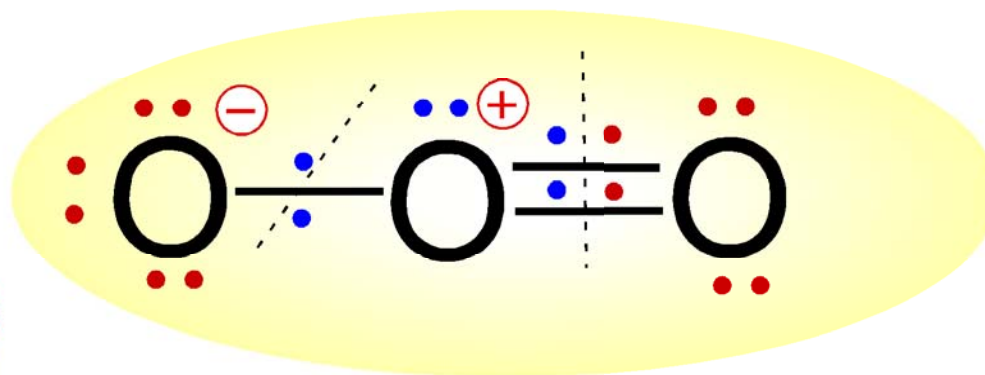
## O<sub>3</sub>分子のルイス式

- 1) 原子の最外殻電子数・配置      O:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>
- 2) 分子の総価電子数 (V)      V = 6x3 = 18
- 3) 分子内の総共有結合数 (Ncb)      Ncb = (8x3-18)/2 = 3

4) 結合を書く      ○—○=○

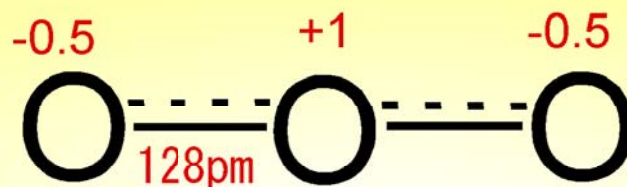
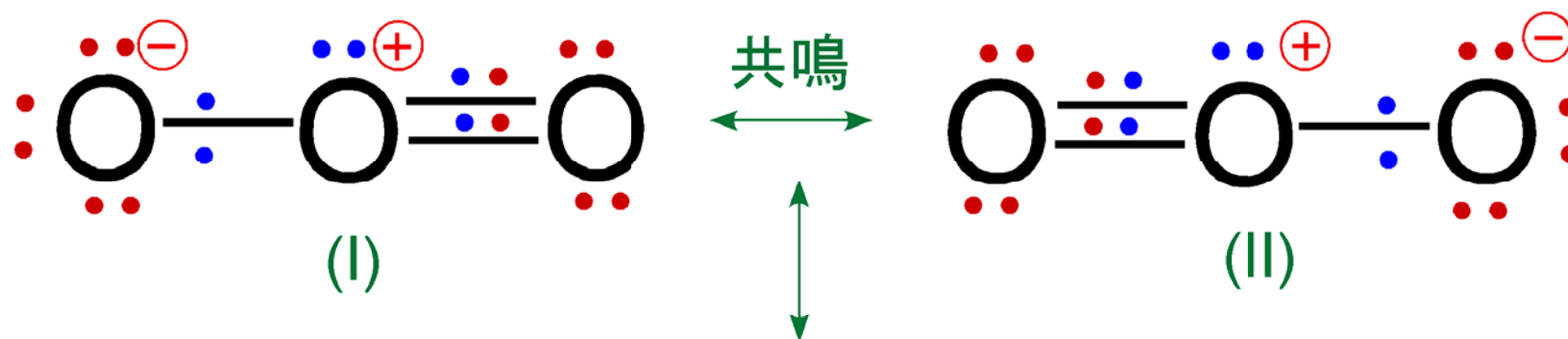
5) 共有結合に電子対を振り分け、各原子の最外殻がオクテット則を満たすように電子対を加え、価電子の総数がV個になるようにする

6) 形式電荷を計算する f  
(formal charge number)  
 $f = V_a - [lpe + (1/2)bpe]$





# 共鳴構造 (Resonance Structure)



cf O-O = 148 pm, O=O 121 pm

実際の構造は共鳴しているルイス構造を加重平均した構造となっている  
(平衡とは異なるので注意する！)

非局在化 (delocalized) した構造  $\longleftrightarrow$  エネルギー安定構造



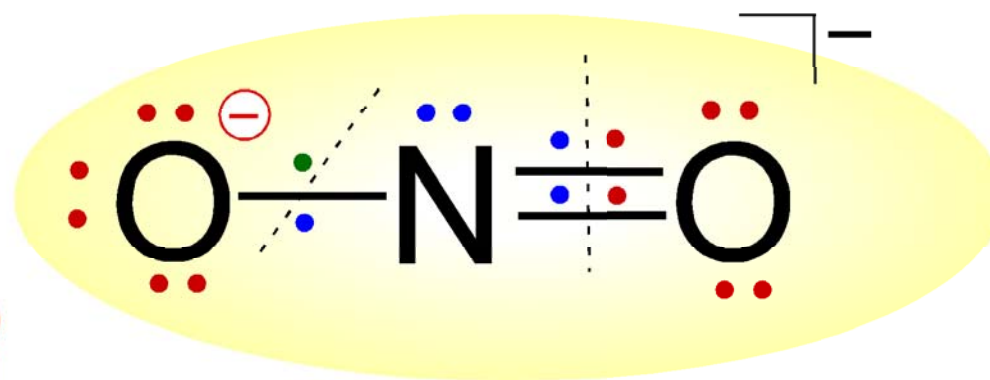


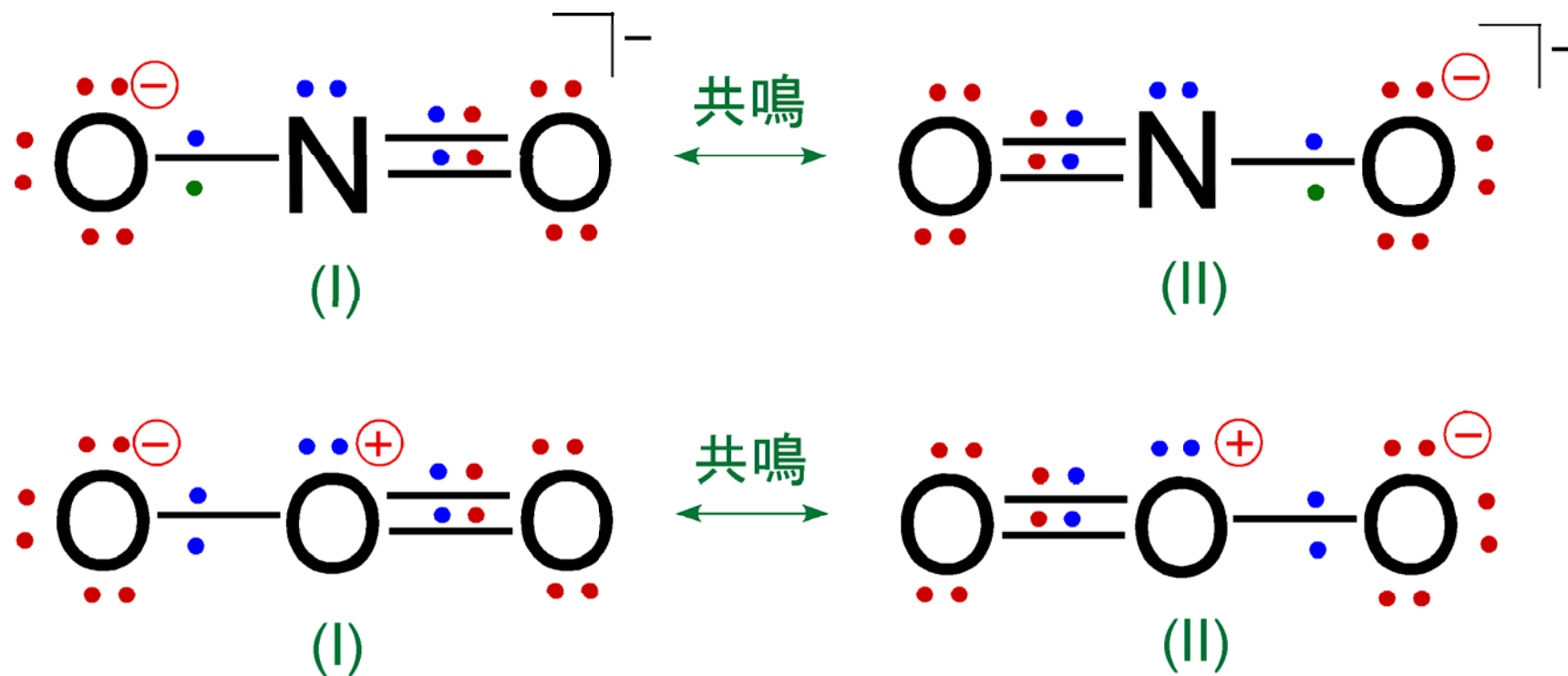
## NO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンのルイス式

- 1) 原子の最外殻電子数・配置      N:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>3</sup>    O:(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>4</sup>
- 2) 分子の総価電子数 (V)            V = 5 + 6x2 + 1 = 18
- 3) 分子内の総共有結合数 (Ncb)      Ncb = (8x3-18)/2 = 3
- 4) 結合を書く      O—N=O<sup>-</sup>

5) 共有結合に電子対を振り分け、各原子の最外殻がオクテット則を満たすように電子対を加え、価電子の総数がV個になるようにする

- 6) 形式電荷を計算する f  
(formal charge number)  
 $f = V_a - [lpe + (1/2)bpe]$



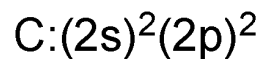
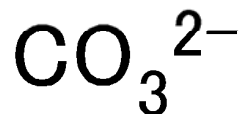


$\text{NO}_2^-$ と $\text{O}_3$ は等電子構造である

注意) ルイス式からは立体構造  
(分子やイオンの形) は  
わからない!!

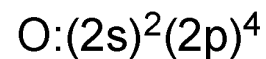
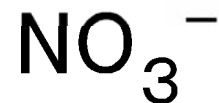


# CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンのルイス式



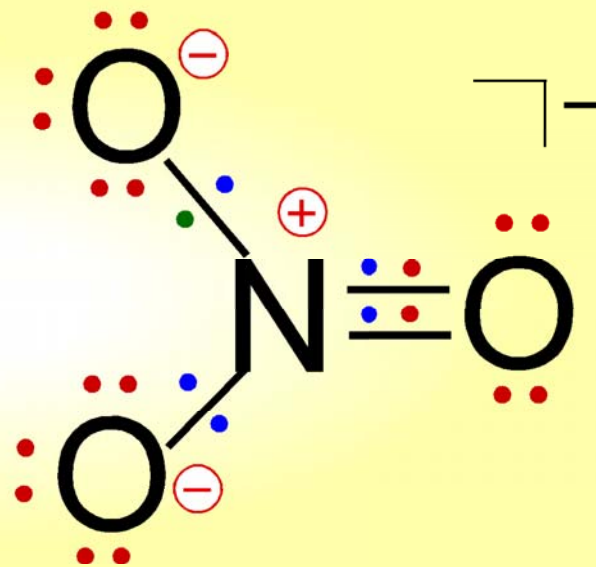
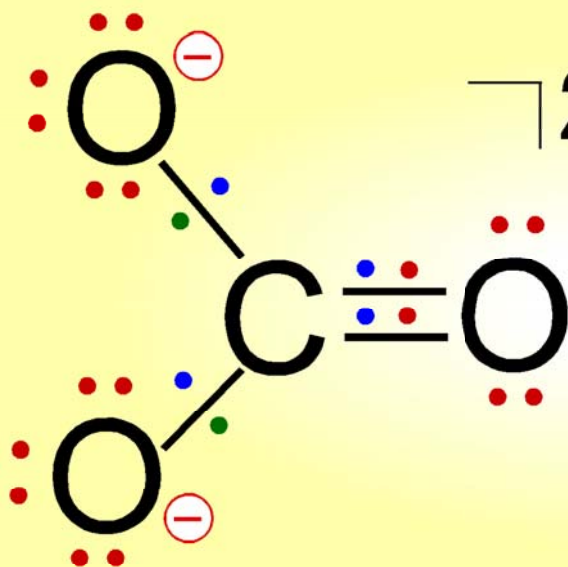
$$V = 4 + 6 \times 3 + 2 = 24$$

$$\text{Ncb} = (8 \times 4 - 24) / 2 = 4$$



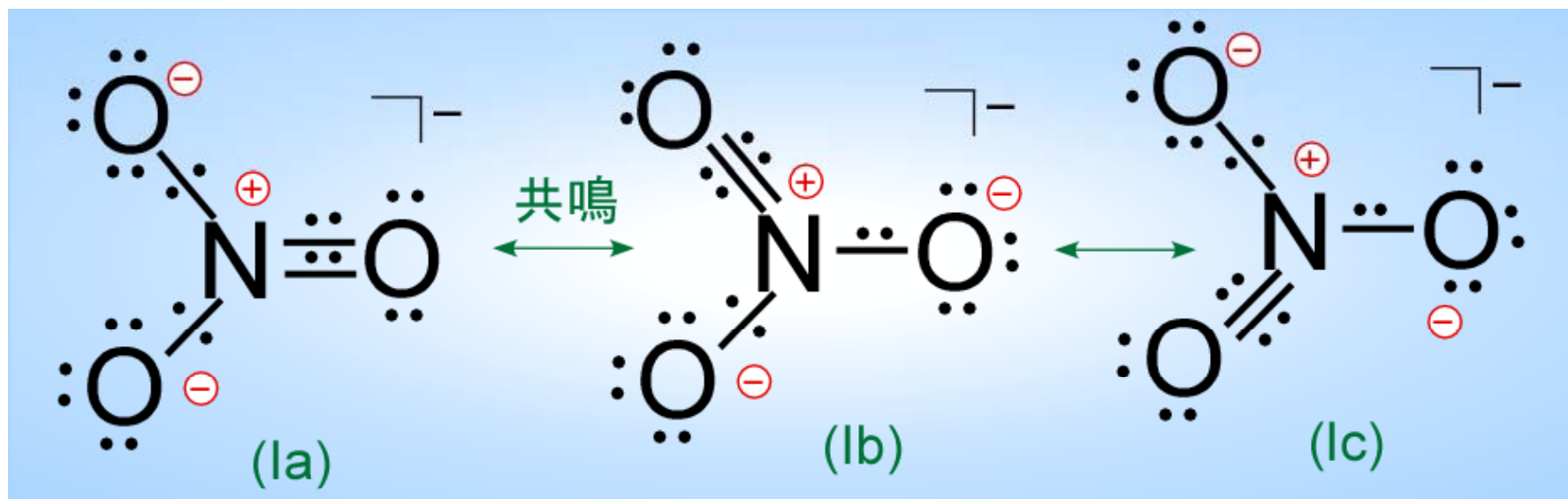
$$V = 5 + 6 \times 3 + 1 = 24$$

$$\text{Ncb} = (8 \times 4 - 24) / 2 = 4$$

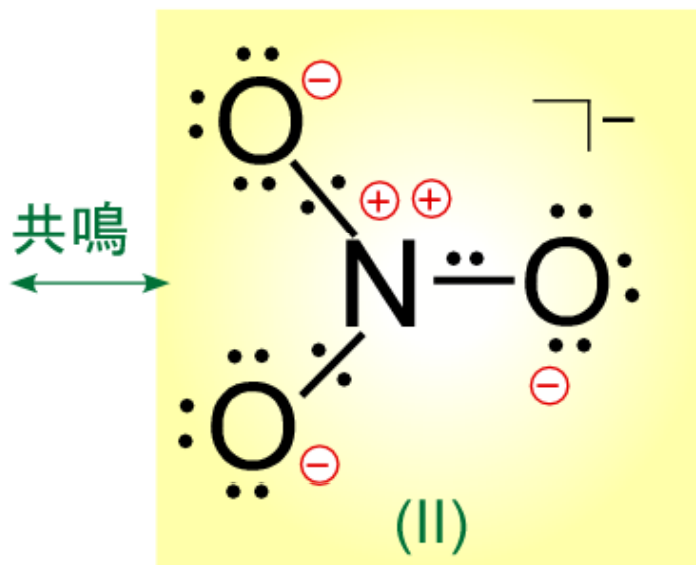




# 共鳴構造



Ia, Ib, Icは等価な寄与の大きい共鳴構造



オクテット則を満たさない共鳴構造  
(IIの寄与は小さい)

## 【重要】

一般にエネルギーが低く共鳴寄与の大きい構造は

- 1) 形式電荷（分離）が小さい
- 2) 電気陰性度の大きな原子が負電荷を帯びる構造
- 3) 等価構造の多い構造  
(上記の逆は寄与が小さい)

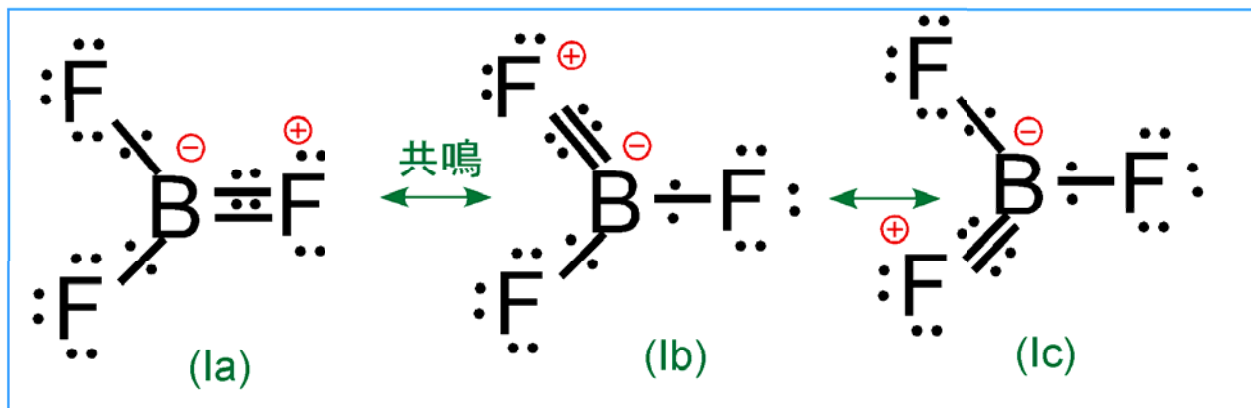


# BF<sub>3</sub>のルイス式

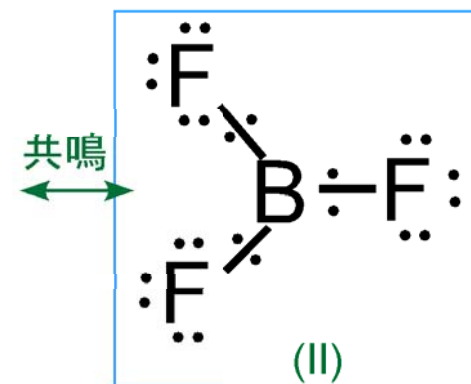
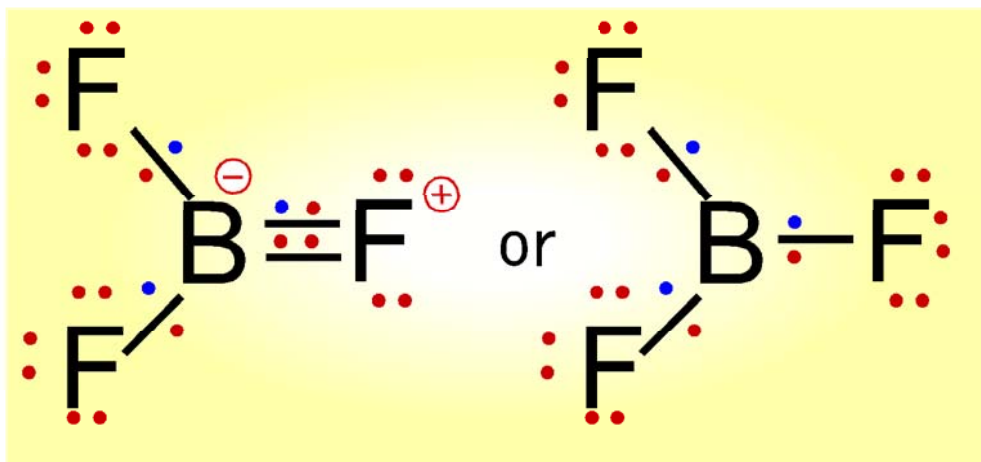
$$B:(2s)^2(2p)^1 \quad F:(2s)^2(2p)^5$$

$$V = 3 + 7 \times 3 = 24$$

$$N_{cb} = (8 \times 4 - 24) / 2 = 4$$



オクテット則を満たすがFが正電荷を帯びる共鳴構造



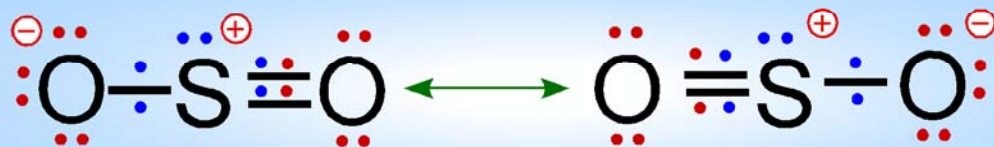
オクテット則を満たさない共鳴構造



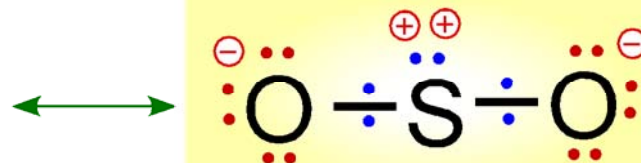
## $n \geq 3$ の中心元素がある分子やイオンの場合



$$V = 6 + 6 \times 2 = 18 \quad N_{cb} = (8 \times 3 - 18) / 2 = 3$$



中心原子の価電子数=8  
オクテット則を満足する  
共鳴構造 (まず考えるべき!)



中心原子の価電子数<8  
オクテット則を満足しない  
共鳴構造



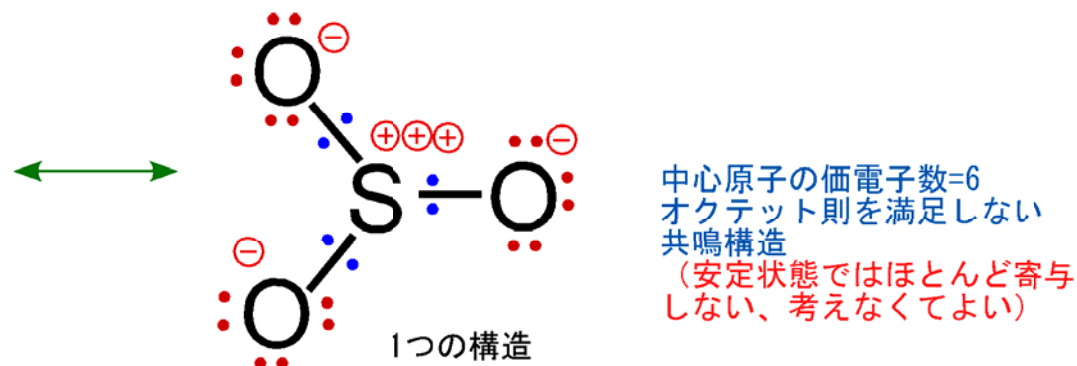
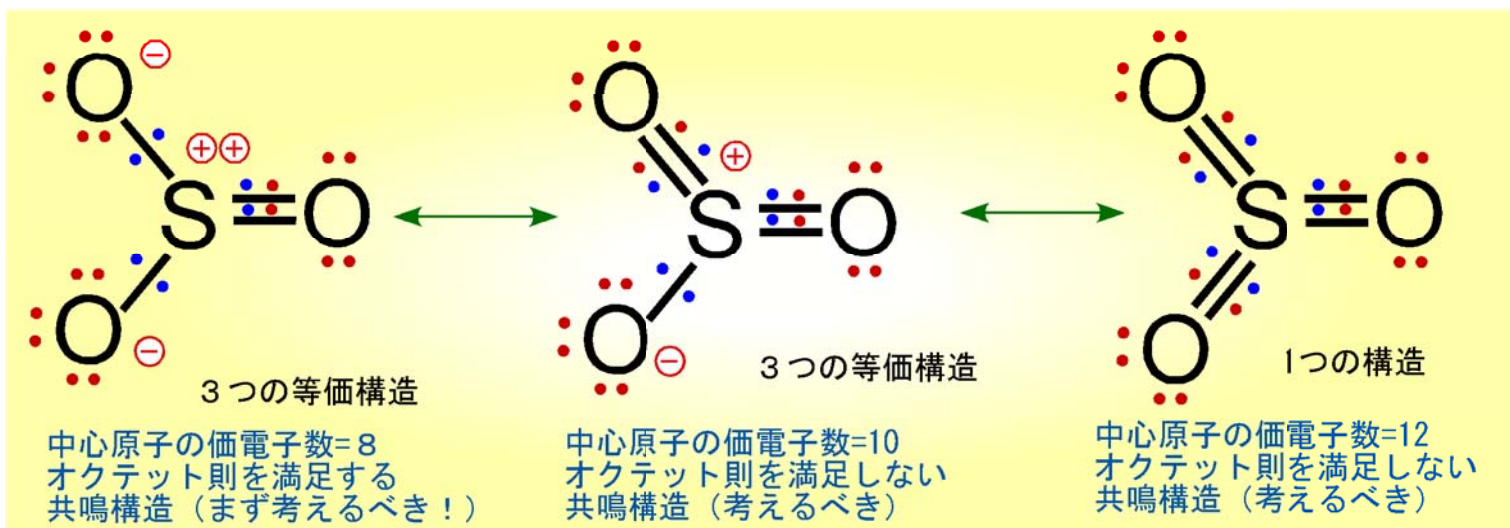
中心原子の価電子数>8  
オクテット則を満足しない  
共鳴構造 (考慮すべき!)



# $n \geq 3$ の中心元素がある分子やイオンの場合



$V = 6 + 6 \times 3 = 24$        $N_{cb} = (8 \times 4 - 24) / 2 = 4$



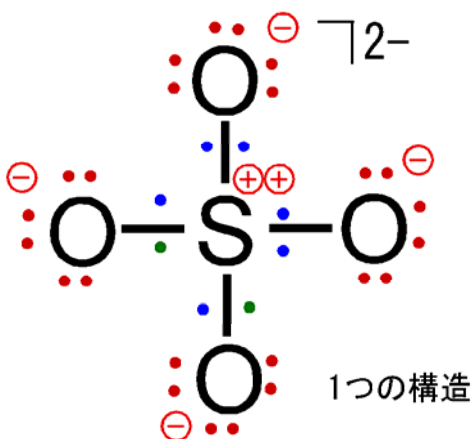


# $n \geq 3$ の中心元素がある分子やイオンの場合

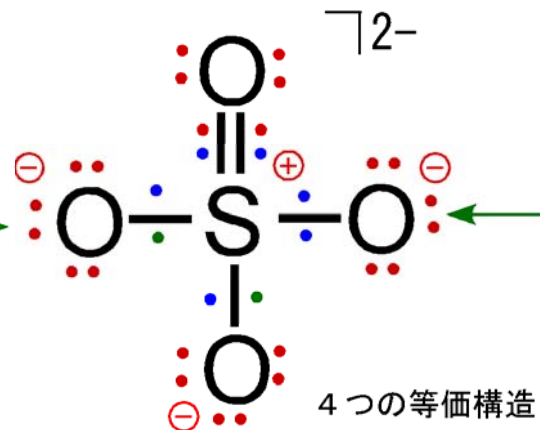


S:  $(3s)^2(3p)^4$     O:  $(2s)^2(2p)^4$

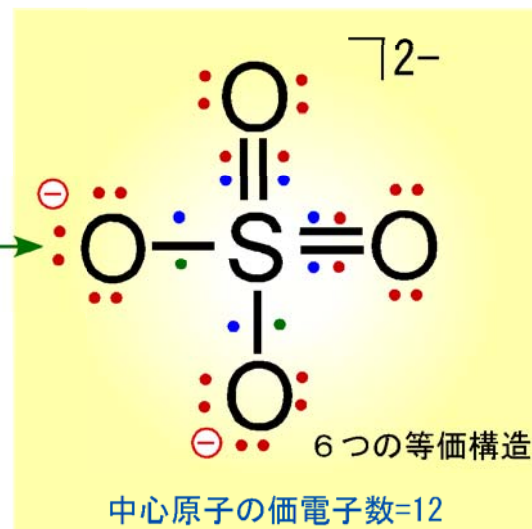
$V = 6 + 6 \times 4 + 2 = 32$      $N_{cb} = (8 \times 5 - 32) / 2 = 4$



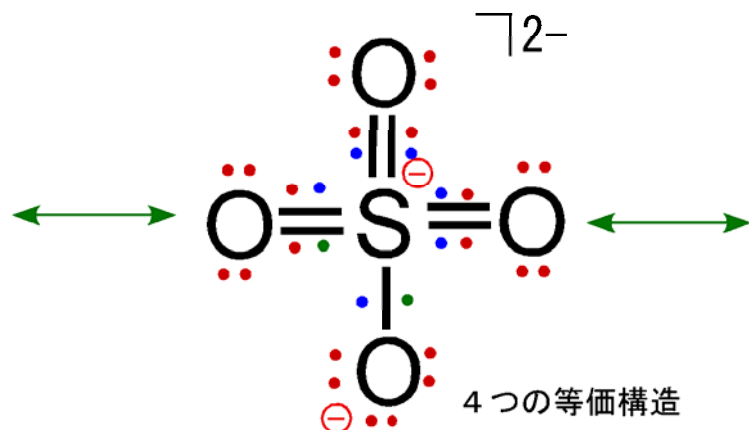
中心原子の価電子数=8



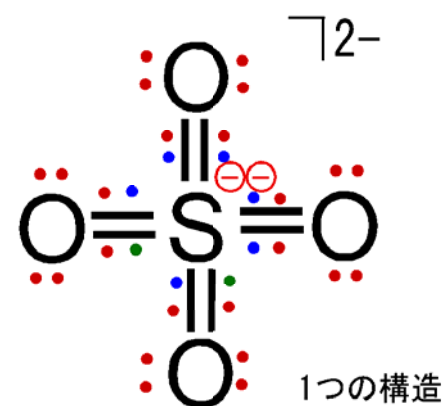
中心原子の価電子数=10



中心原子の価電子数=12



中心原子の価電子数=14

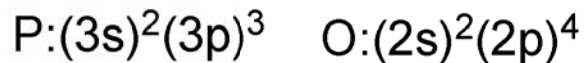
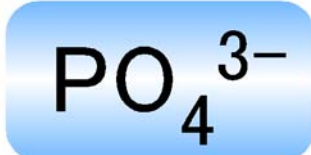


中心原子の価電子数=16

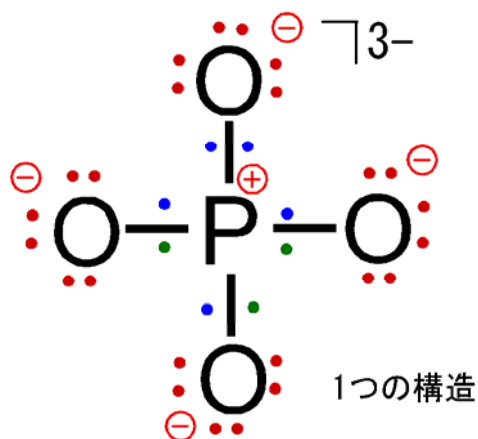




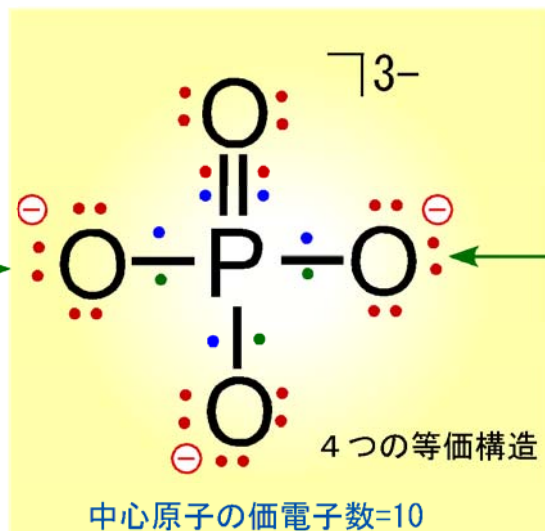
# $n \geq 3$ の中心元素がある分子やイオンの場合



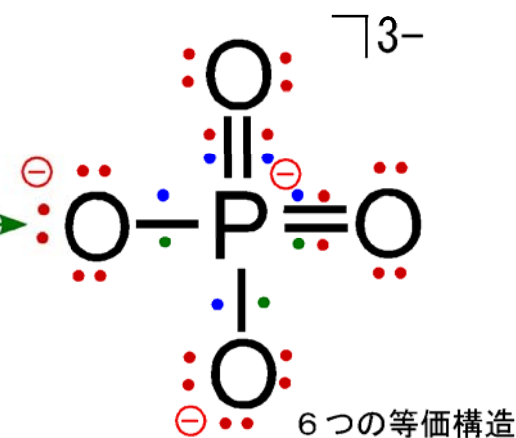
$V = 5 + 6 \times 4 + 3 = 32$      $N_{cb} = (8 \times 5 - 32) / 2 = 4$



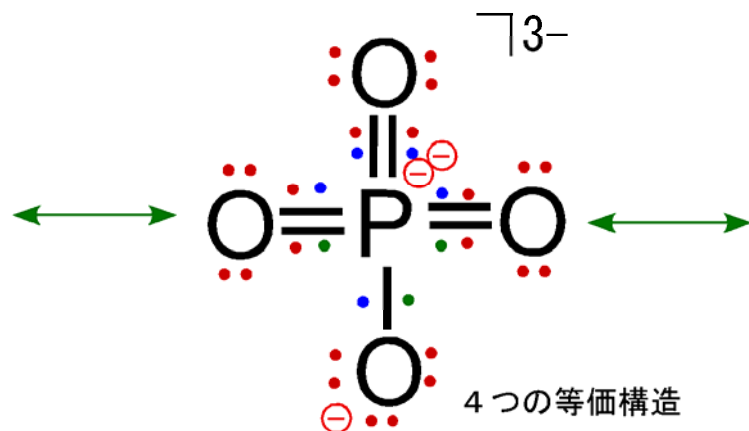
中心原子の価電子数=8



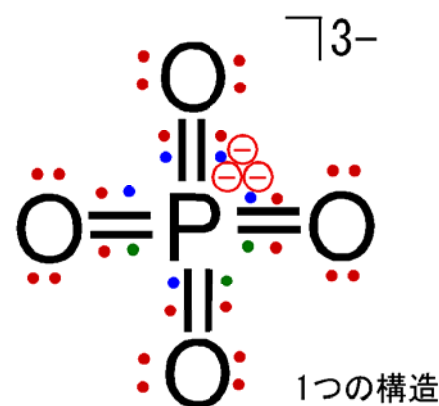
中心原子の価電子数=10



中心原子の価電子数=12



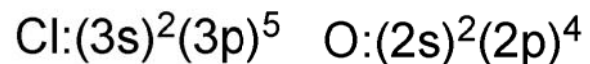
中心原子の価電子数=14



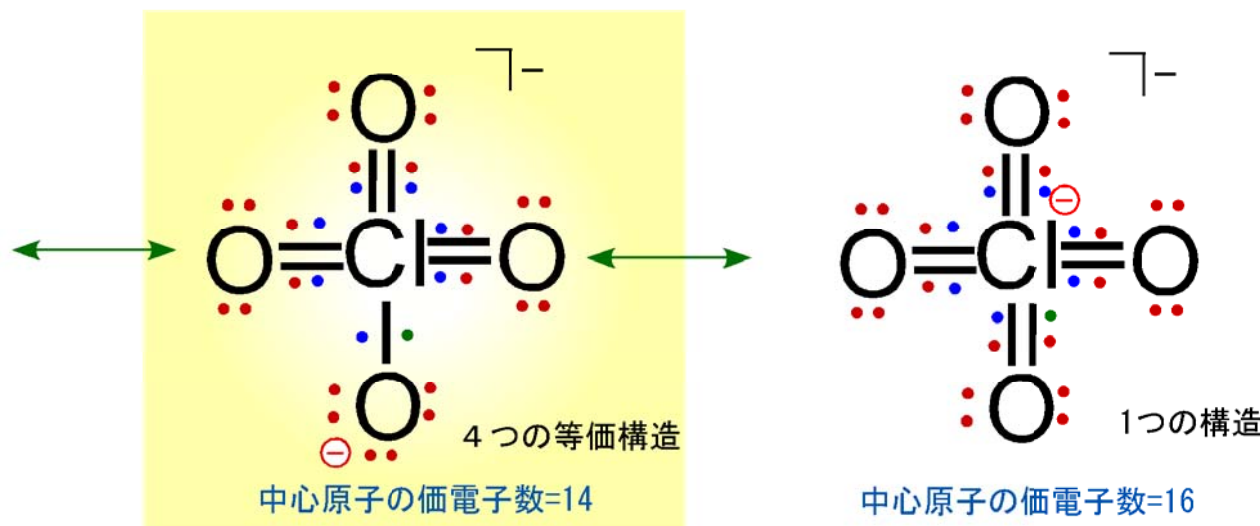
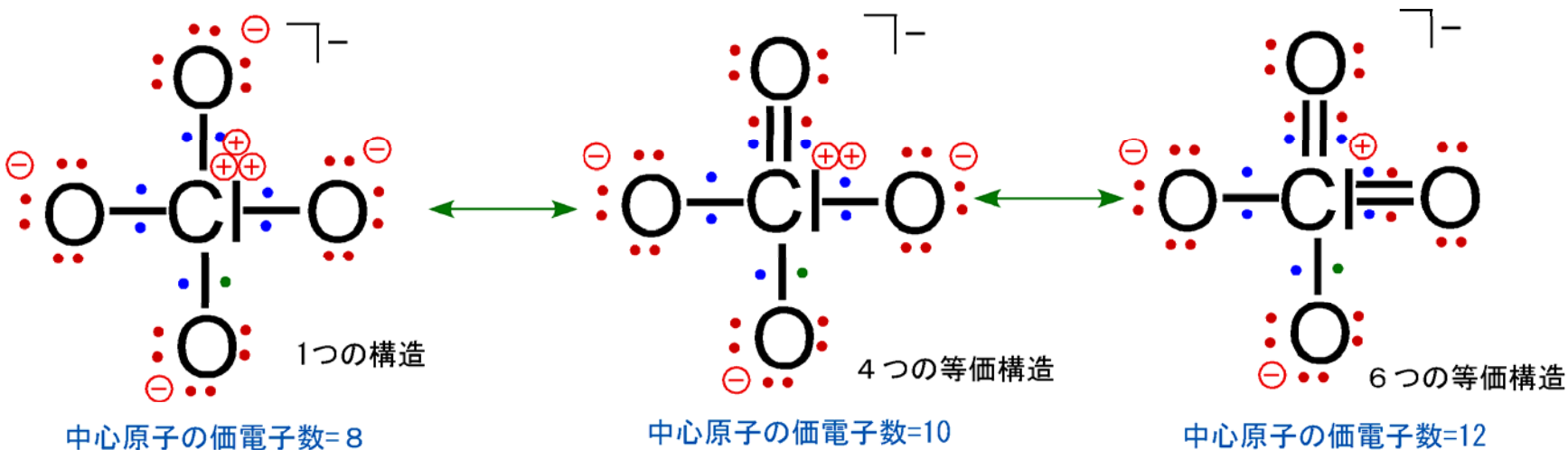
中心原子の価電子数=16



# $n \geq 3$ の中心元素がある分子やイオンの場合



$$V = 7 + 6 \times 4 + 1 = 32 \quad N_{cb} = (8 \times 5 - 32) / 2 = 4$$

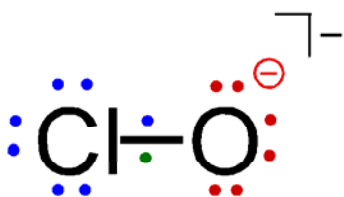




# 酸化数について

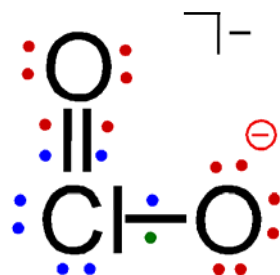
*Oxidation Number*

## 塩素のオキソアニオン



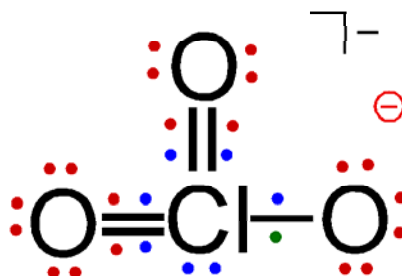
次亜塩素酸イオン  
hypochlorite ion

Clの酸化数 **+I**  
Oの酸化数 **-II**



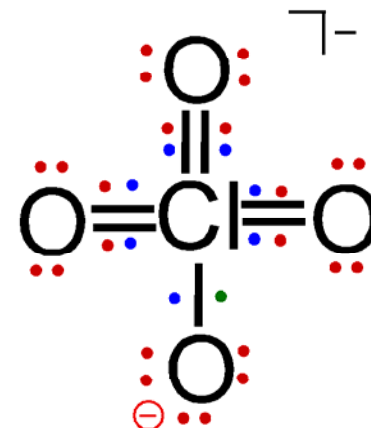
亜塩素酸イオン  
hypchlorite ion

**+III**  
**-II**



塩素酸イオン  
chlorate ion

**+V**  
**-II**



過塩素酸イオン  
perchlorate ion

**+VII**  
**-II**

形式的に酸化数を見積もるには：

電気陰性度の大きな原子が結合電子を取り込むと考えて

(原子基底状態の価電子数) - (その原子の最外殻電子数)

が酸化数となる



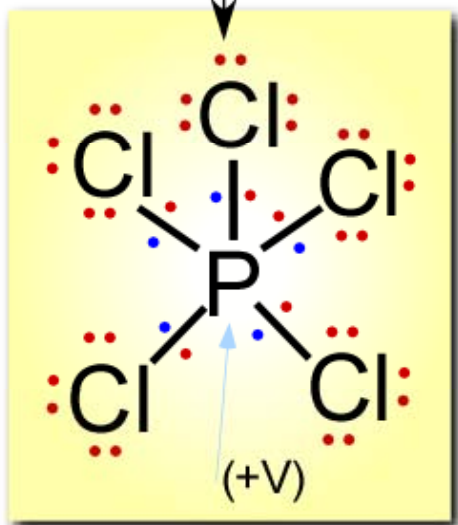
# 超原子価化合物



$$V = 5 + 7 \times 5 = 40$$

$$\text{Ncb} = (8 \times 6 - 40) / 2 = 4$$

Ncb=4ではオクテット則を満足して  
5本の結合を作ることはできない!



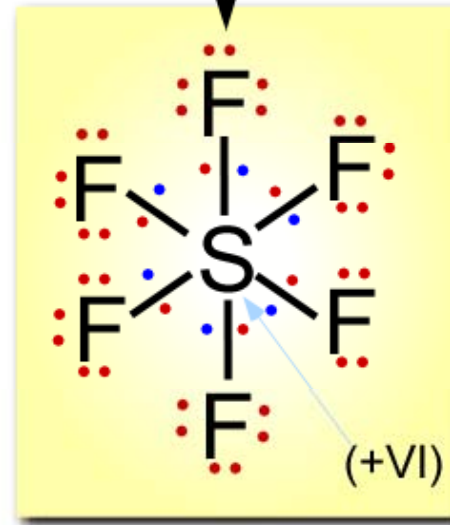
*Hypervalent Compound*



$$V = 6 + 7 \times 6 = 48$$

$$\text{Ncb} = (8 \times 7 - 48) / 2 = 4$$

Ncb=4ではオクテット則を満足して  
6本の結合を作ることはできない!



オクテット則を満足し  
たルイス構造はない

中心原子の価電子数 > 8  
オクテット則を満足しない  
ルイス構造のみ存在する

**超原子価化合物**  
**Hypervalent Compound**



# §2 原子価殻 電子対反発則 (VSEPR則)



# 原子価殻電子対反発(VSEPR)モデル

## 原子価殻電子対反発モデル(VSEPR則)

Valence-Shell Electron-Pair Repulsion Model

電子対は互いに反発しあい、空間的にできるだけ遠い位置を占める

電子対には結合電子対(BP)と非共有(孤立)電子対(LP)がある

反発の大きさは LP-LP > LP-BP > BP-BPの順

電子対の数	2	3	4	5	6
構造					
形	直線形	三角形	四面体形	三方両錐形	八面体形

オクテット則  
を満たす場合

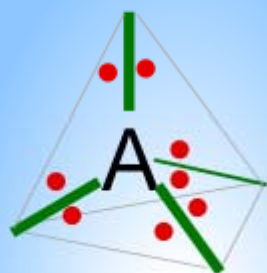
電子対を高電子密度領域とするとVSEPRの考え方は分子軌道法と関連する (*J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7329)



# VSEPRモデルで分子構造を考える

【例えば】

電子対の数 = 4

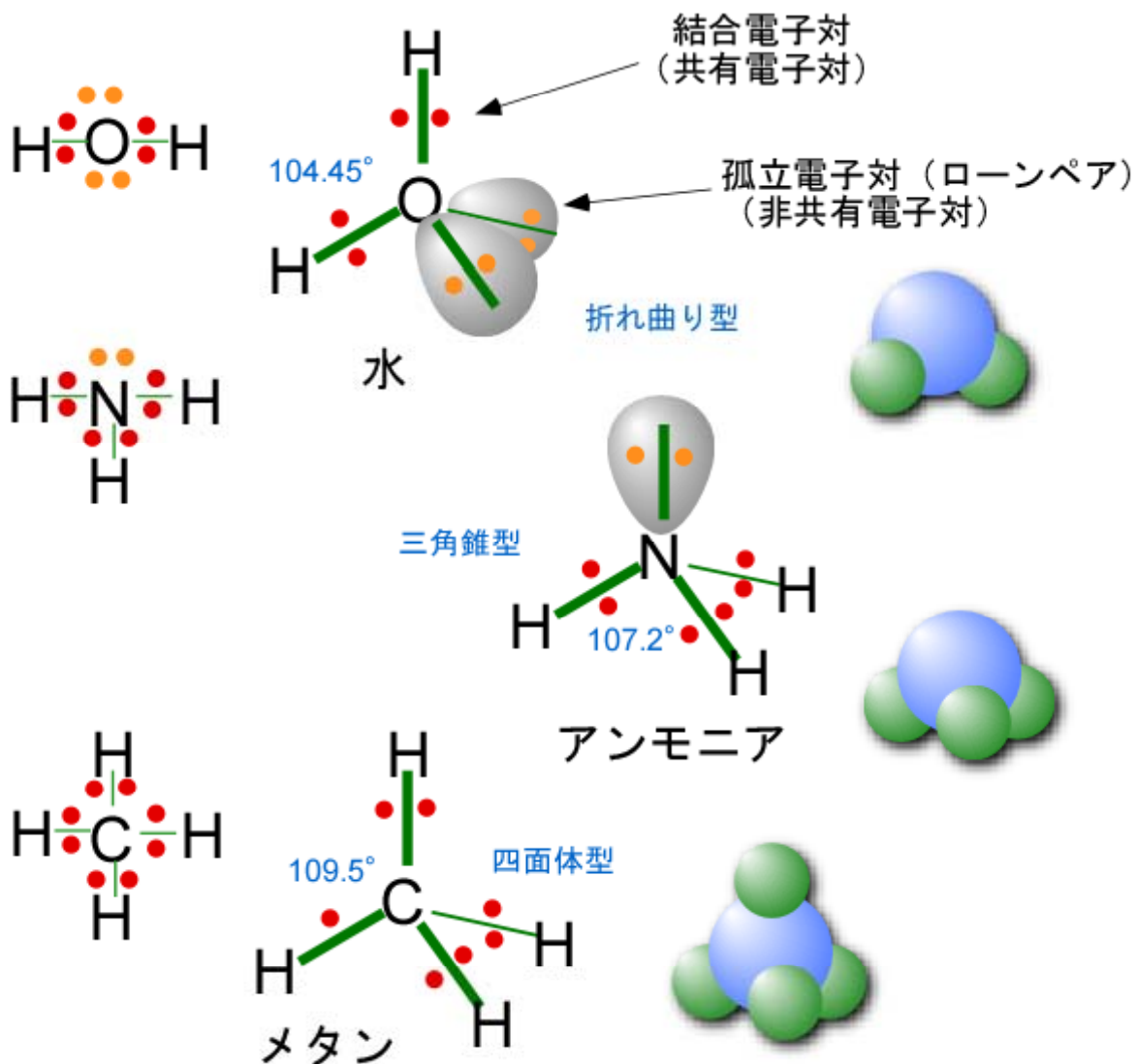


四面体形

電子対は互いに反発しあい、空間的にできるだけ遠い位置を占める

電子対には結合電子対 (BP) と非共有 (孤立) 電子対 (LP) がある

反発の大きさは LP-LP > LP-BP > BP-BP の順





# 原子価殻電子対反発則

## 一般原理

- 1) 中心原子の最外殻にある電子対が互いに反発をさけるためなるべく離れて空間に配向する
- 2) 電子対間の反発の大きさの順は  
 $lp-lp > lp-bp > bp-bp$  (lp = lone pair, bp = bonding pair)
- 3) lp-lp, lp-bpの角度はできるだけ $90^\circ$  以上になる
- 4) 多重結合も一つのまとまった電子対として扱う(スーパー電子対)
- 5) 不対電子を反発の小さな仮の電子対として扱う

### 定性的に分子の形を予想する

- 1) 中心原子の最外殻にある電子対(N)の数を求める(できればルイス式を描く)  
 $N = VE/2,$   
 $VE = (\text{中心原子の最外殻電子数}) + (\text{結合からの供与電子数})$
- 2) Nに応じた幾何構造(立体構造)を考える
- 3) より立体障害の少ない位置にlpを配置し、残る位置に結合原子を配置する
- 4) lp-lp, lp-bp  $> 90^\circ$  を考慮して幾何構造の定性的歪みを考察する





## VSEPR則に基づく分子の形(価電子対の数と幾何構造)(1)

価電子対(E)の数(N)	Eの幾何構造	基本パターン(分子の構造)
2	直線 linear $\angle E-A-E(^{\circ})$ $E-A-E$ 180	$L-A-L$ 直線 $CO_2$ $L-A-\ddot{\cdot}$ 直線 $CO$
3	平面三角形 trigonal planar $E-A-E$ 120	$L-A-L$ 平面三角形 $BF_3, NO_3^-$ $L-A-L$ 折れ曲がり angular $NO_2^-$ $L-A-L$ 直線 $NO^-$
4	正四面体 tetrahedral $E-A-E$ 109	$L-A-L$ 正四面体 $CH_4, BF_4^-$ $L-A-L$ 三角錐 trigonal pyramidal $NH_3, PCl_3$ $L-A-L$ 折れ曲がり $H_2O, H_2S$

A = 中心原子  
L = 結合原子  
: = ローンペア



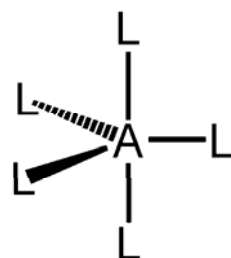
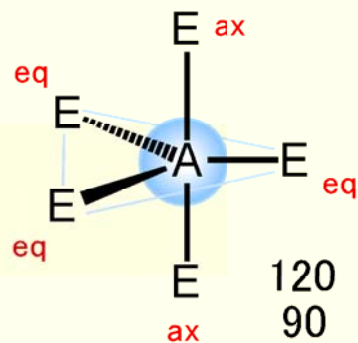
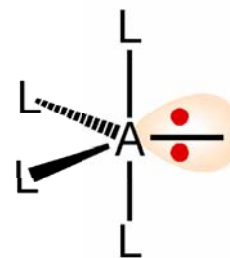
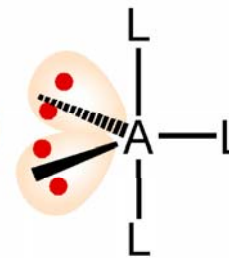
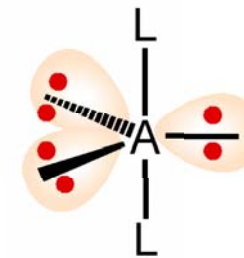
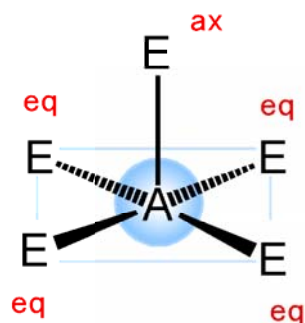
## VSEPR則に基づく分子の形(価電子対の数と幾何構造)(2)

価電子対(E)の数(N)

Eの幾何構造

基本パターン(分子の構造)

5

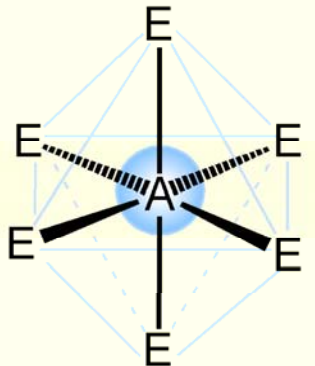
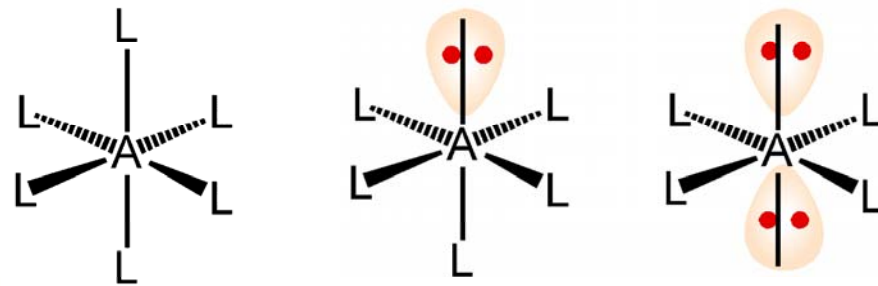
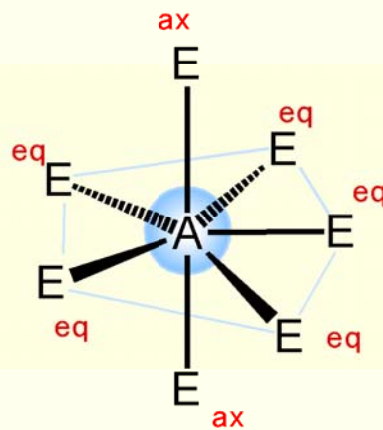
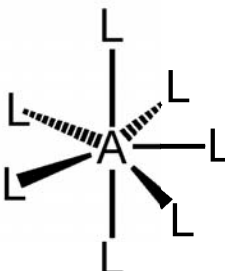
三角両錐  
trigonal  
bipyramidal $\angle E-A-E(^{\circ})$ 三角両錐  
 $\text{PCl}_5$ バタフライ型  
 $\text{SF}_4, \text{TeCl}_4$ T字型  
 $\text{ClF}_3, \text{BrF}_3$ 直線  
 $\text{XeF}_2, \text{ICl}_2^-$ (5) 四角錐)例外  
square  
pyramidal

90

 $\text{SbPh}_5, \text{InCl}_5^{2-}$

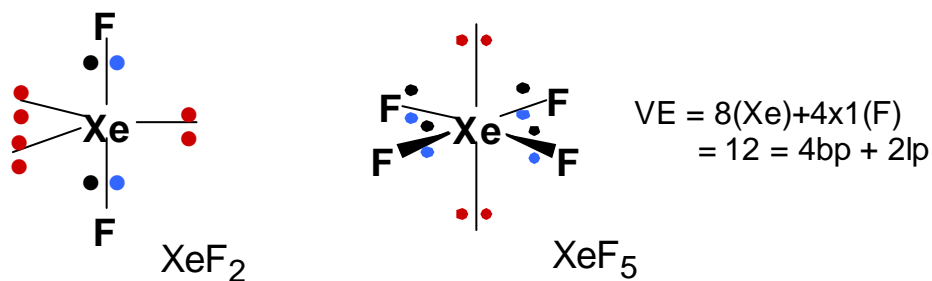
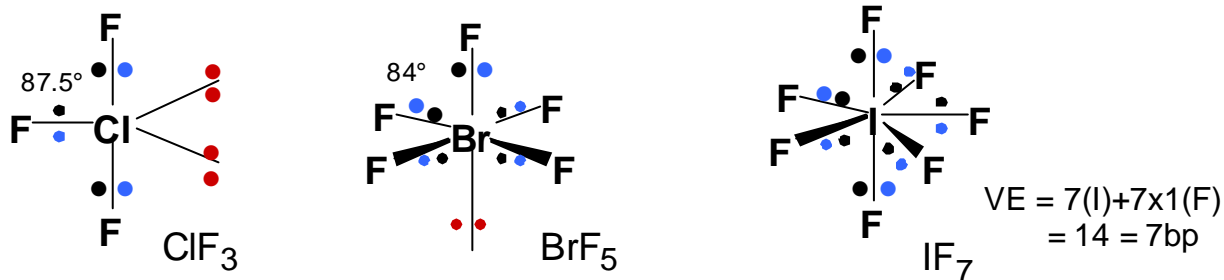
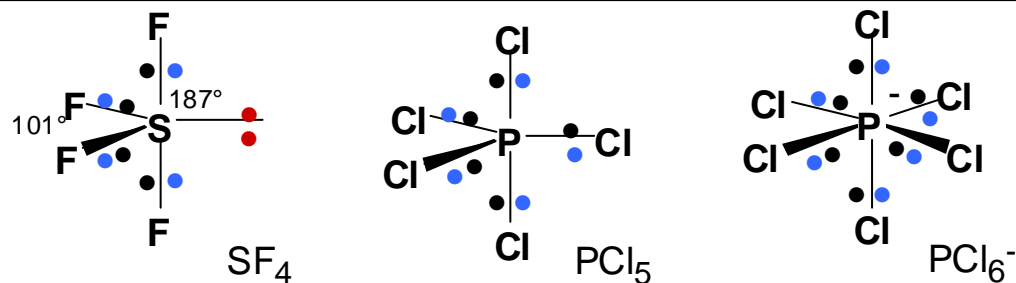
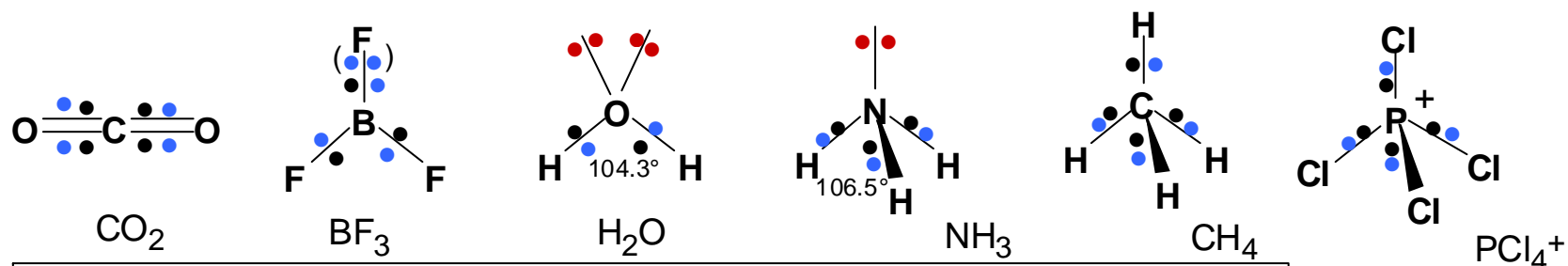


## VSEPR則に基づく分子の形(価電子対の数と幾何構造)(3)

価電子対(E)の数(N)	Eの幾何構造	基本パターン(分子の構造)
6	正八面体 octahedral $\angle E-A-E(^{\circ})$  90	 正八面体 $SF_6, PF_6^-$ 四角錐 $BrF_5$ 正方形 square planar $XeF_4$
7	五角両錐 pentagonal bipyramidal  90, 72	 五角両錐 $IF_7, IF_6^-$



## 原子価殻電子対反発則



$$\text{VE} = 5(\text{P}) + 4 \times 1(\text{Cl}) - 1 = 8 = 4\text{bp}$$

中心原子の価電子が8を  
 越えオクテット則を満た  
 さない化合物  
 超原子価化合物  
 (Hypervalent  
 Compound)

VSEPR則によると分子の構造をうまく説明できる。理想構造からの歪みに対しても考察することができるが、結合の性質についてはわからない。

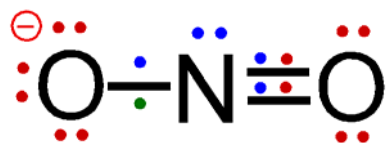


## VSEPRで分子の形を考える(例1)



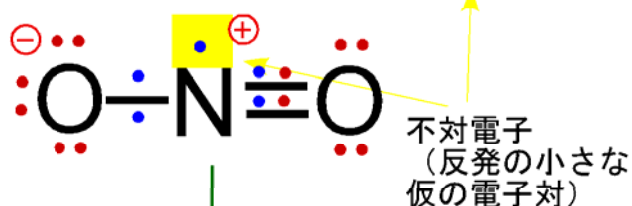
$$V = 5 + 6 \times 2 + 1 = 18$$

$$\text{Ncb} = (8 \times 3 - 18) / 2 = 3$$



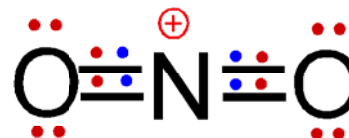
$$V = 5 + 6 \times 2 = 17$$

$$\text{Ncb} = (8 \times 3 - 17) / 2 = 3.5$$

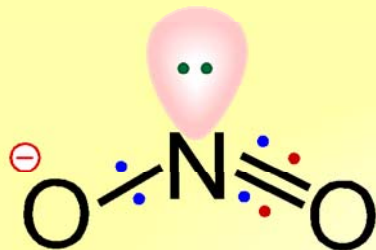


$$V = 5 + 6 \times 2 - 1 = 16$$

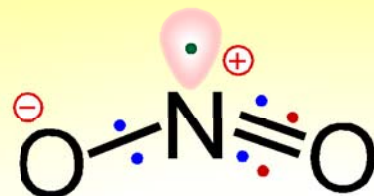
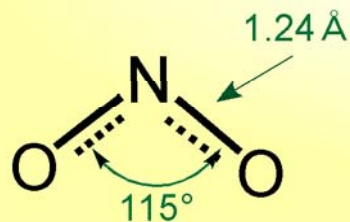
$$\text{Ncb} = (8 \times 3 - 16) / 2 = 4$$



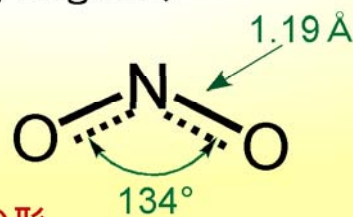
VSEPRより予想される形



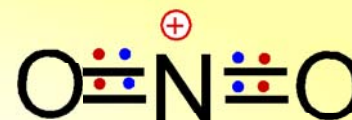
$$\text{bp} = 2, \text{lp} = 1$$

$$(\text{N} = 3, \text{angular})$$


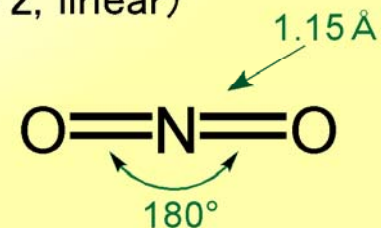
$$\text{bp} = 2, \text{lp} = 0.5$$

$$(\text{N} = 2.5, \text{angular})$$


実際の形



$$\text{bp} = 2$$

$$(\text{N} = 2, \text{linear})$$




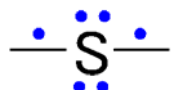
## VSEPRで分子の形を考える(例2)



オクテット則を満たす場合

$$V = 6 + 7 \times 4 = 34$$

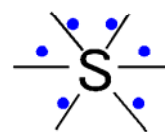
$$N_{cb} = (8 \times 5 - 34) / 2 = 3$$



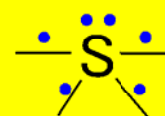
$$N = 4$$
  

$$(bp = 2, lp = 2)$$

超原子価化合物



$$N = 6$$
  

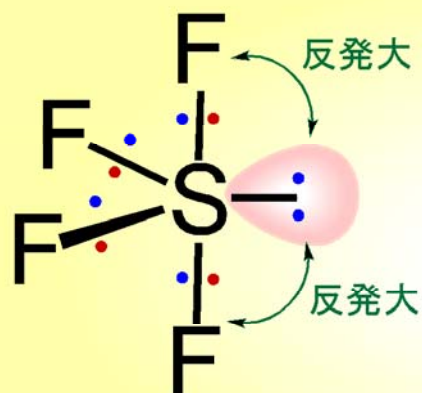
$$(bp = 6)$$


$$N = 5$$
  

$$(bp = 4, lp = 1)$$

ルイス式

VSEPRより予想される形

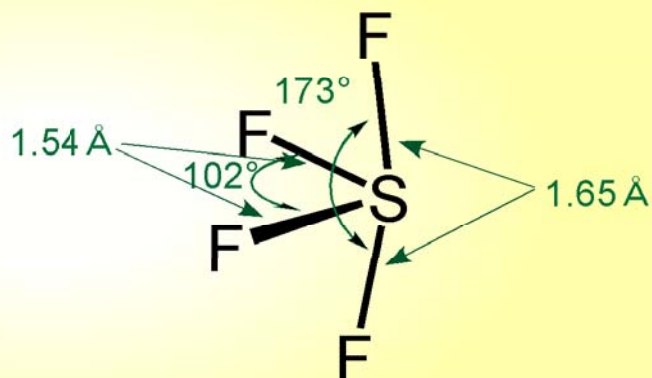


$$bp = 4, lp = 1$$
  

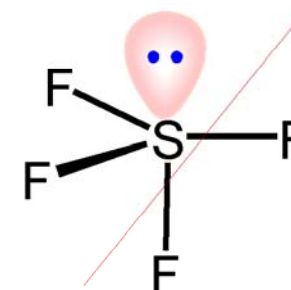
$$(N = 5, \text{三角両錐型})$$
  

$$(L = 4, \text{バタフライ型})$$

実際の形



よくある間違い



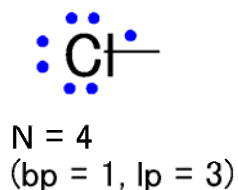


# VSEPRで分子の形を考える(例3)

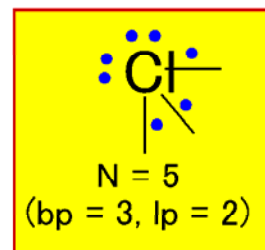
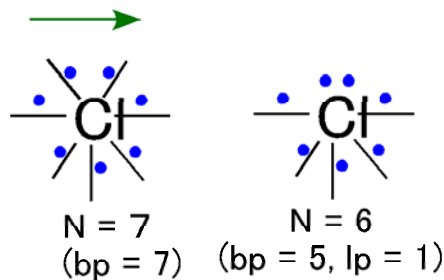


オクテット則を満たす場合

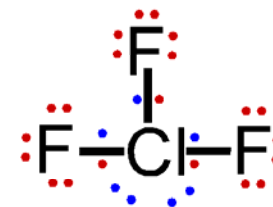
$$V = 7 + 7 \times 3 = 28$$
$$N_{cb} = (8 \times 4 - 28) / 2 = 2$$



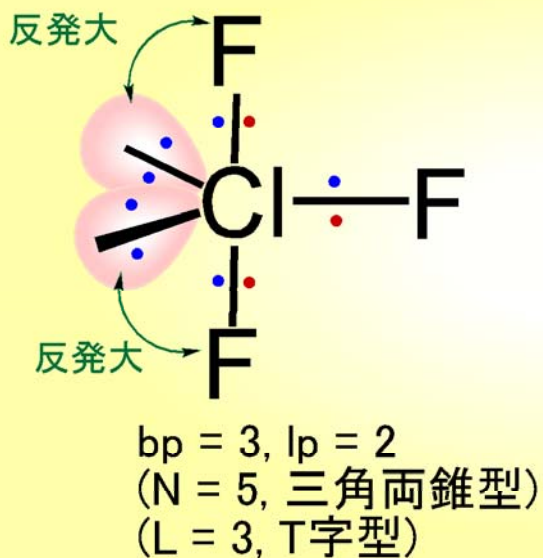
超原子価化合物



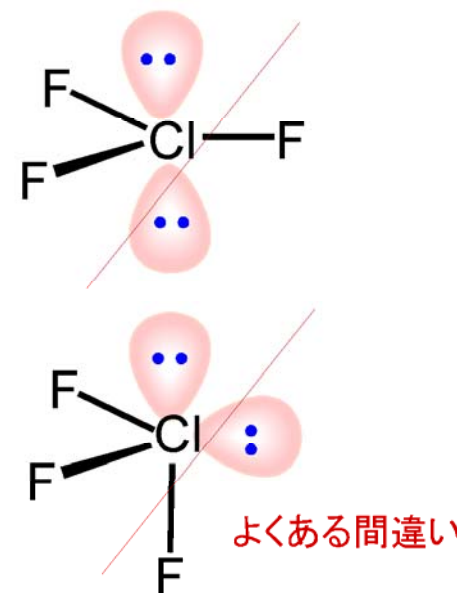
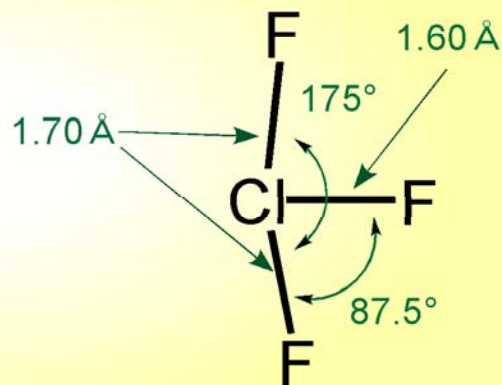
ルイス式



VSEPRより予想される形

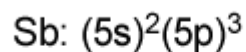


実際の形

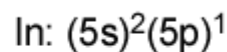
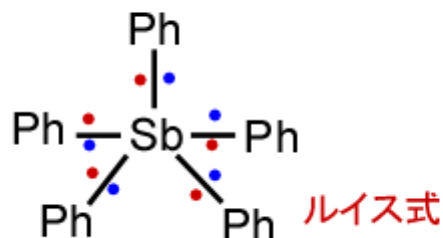




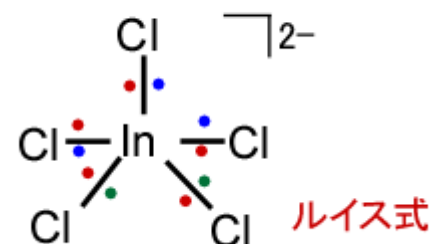
## VSEPR則の例外



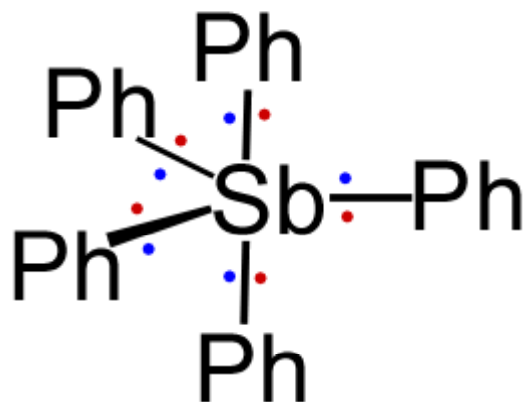
超原子価化合物



超原子価化合物



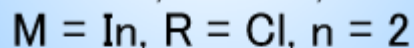
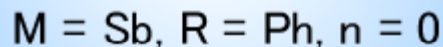
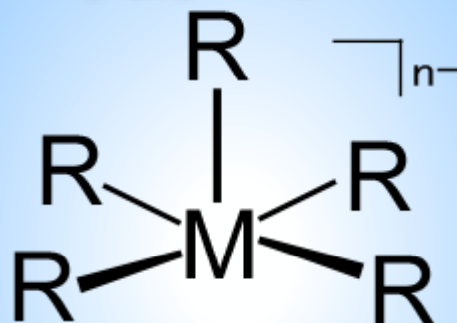
VSEPRより予想される形



$$\text{bp} = 5$$

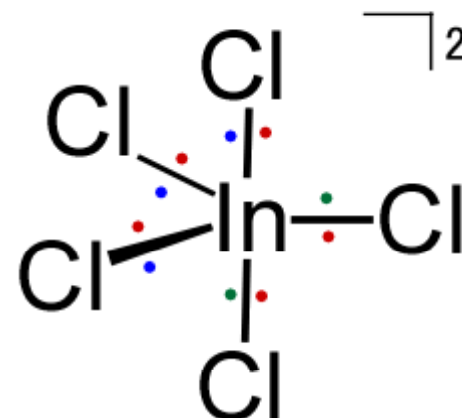
$$(N = L = 5, \text{三角両錐型})$$

実際の形



四角錐型

VSEPRより予想される形



$$\text{bp} = 5$$

$$(N = L = 5, \text{三角両錐型})$$

中心金属が重元素の(原子半径が大きい)場合三角両錐型と四角錐型の安定性はわずかな差となり、化合物によっては四角錐構造をとる場合がある。



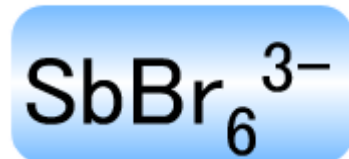
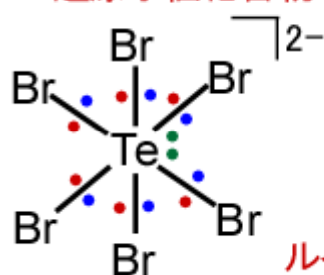


# VSEPR則の例外



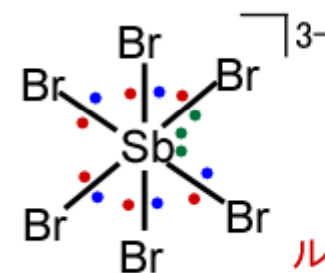
Te: (5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>4</sup>

超原子価化合物

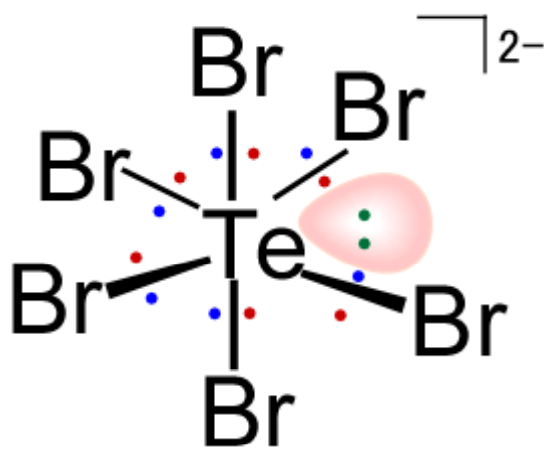


Sb: (5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>3</sup>

超原子価化合物

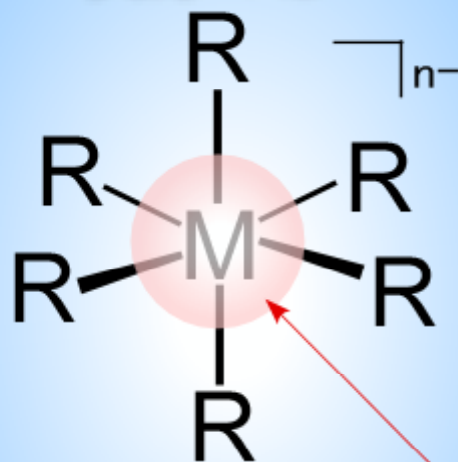


VSEPRより予想される形



bp = 6, lp = 1  
(N = 7, 五角両錐型)

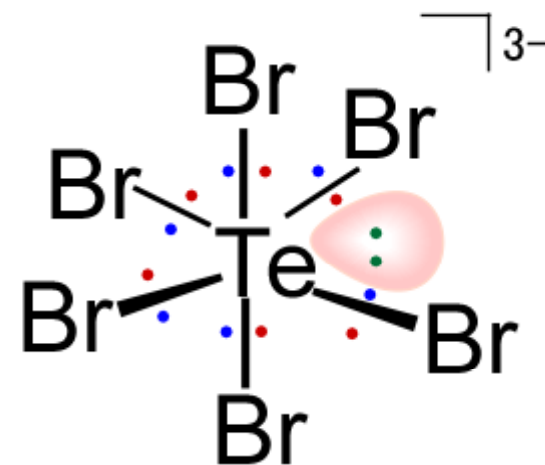
実際の形



M = Te, R = Br, n = 2  
M = Sb, R = Br, n = 3

正八面体型

VSEPRより予想される形



bp = 6, lp = 1  
(N = 7, 五角両錐型)

中心原子がpブロック重元素の(原子半径が大きい)場合、孤立電子対が立体化学的に不活性(stereochemically inactive pair)になる場合がある。