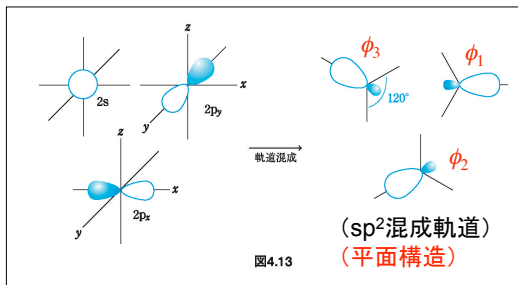
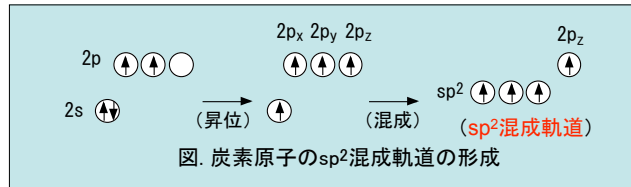


第4章 原子から分子へ

4.4 共有結合2:パイ(π)結合

(a) sp²混成軌道とπ結合 ⇒ 二重結合

・炭素原子Cのsp²混成軌道 [エテン(エチレン) H₂C=CH₂ の生成]



(3つの等価なsp²混成軌道) <参考>

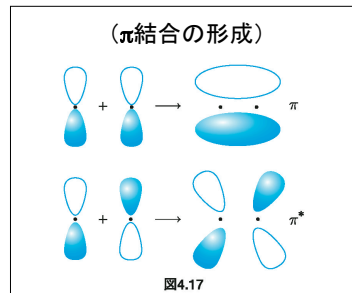
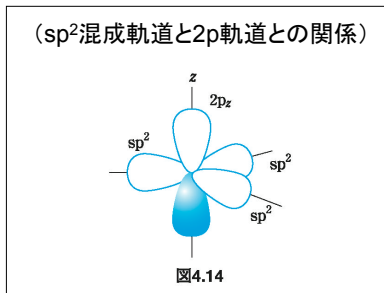
$$\phi_1(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_x}$$

$$\phi_2(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$$

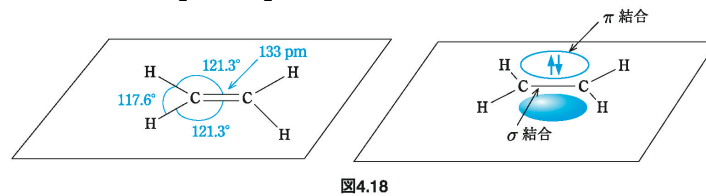
$$\phi_3(sp^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$$

・(炭素原子間の)π結合の形成

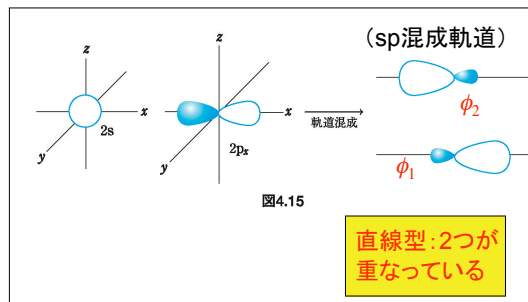
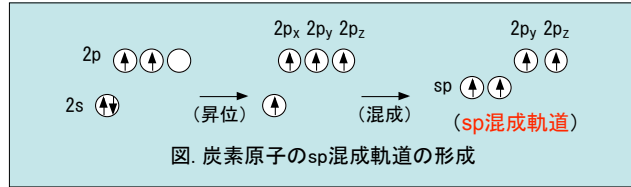
[π結合:2つの2p軌道が平行に配列されたときにつくられる(結合軸上でない)]



・エテン(エチレン) H₂C=CH₂ の生成 (二重結合)



(b) sp混成軌道とπ結合 ⇒ 三重結合
 ・炭素原子Cのsp混成軌道 [エチン(アセチレン) HC≡CH の生成]



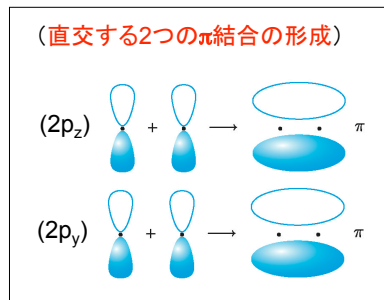
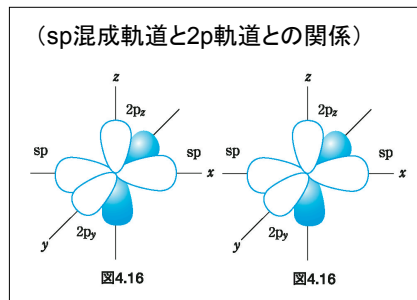
(2つの等価なsp混成軌道)

<参考>

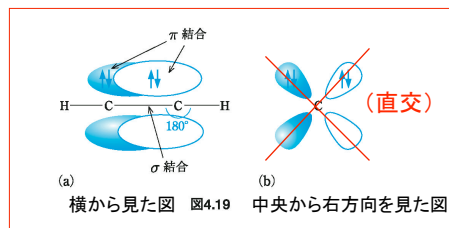
$$\phi_1(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x})$$

$$\phi_2(sp) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x})$$

・(炭素原子間の)π結合の形成

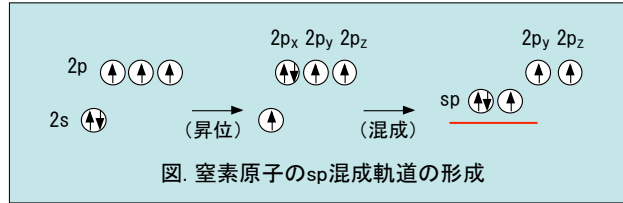


・エチン(アセチレン) HC≡CH の生成 (三重結合)

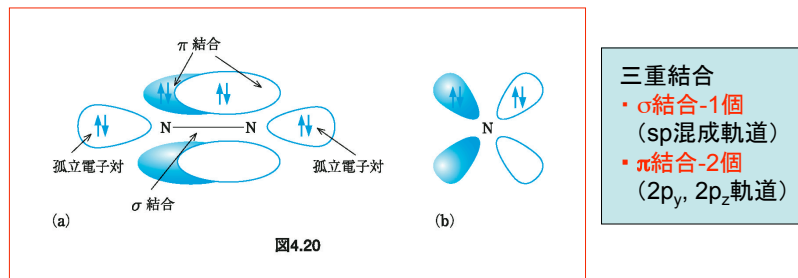


- ・C-C間結合距離の比較
- 単結合 : 154 pm
- 二重結合 : 133 pm
- 三重結合 : 121 pm
- ・回転: 二重・三重結合では自由回転ができない

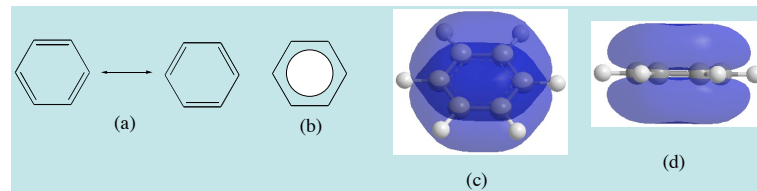
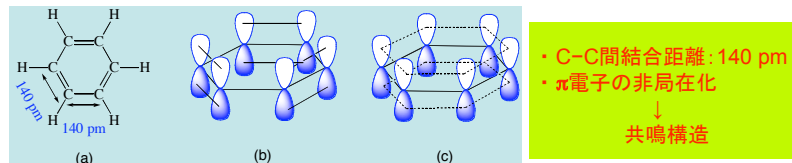
・窒素原子Nのsp混成軌道 [窒素分子 (:N≡N:) の生成]



・窒素分子 (:N≡N:) の生成 (三重結合と孤立電子対)



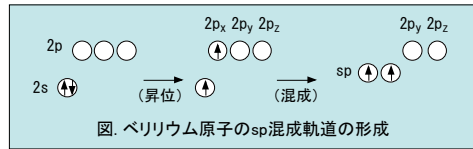
4.5 ベンゼンの構造と共鳴 (炭素原子Cはsp²混成軌道)



●Be, B, C原子の混成軌道と、塩素原子Cl(3s² 3p⁵)とのσ結合の例

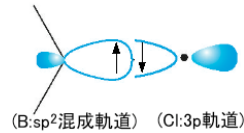
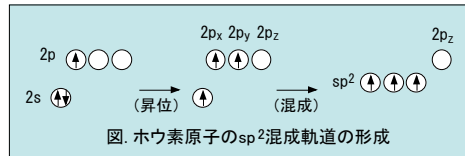
(a) BeCl₂(二塩化ベリリウム): 直線型分子

[Be:sp混成軌道, Cl:3s² 3p⁵, Clの3p_zの対電子とσ結合]



(b) BCl₃(三塩化ホウ素): 平面型分子

[B:sp²混成軌道, Cl:3s² 3p⁵, Clの3p_zの対電子とσ結合]



(c) CCl₄(四塩化炭素): 正四面体型分子

[C:sp³混成軌道, Cl:3s² 3p⁵, Clの3p_zの対電子とσ結合]

4.6 配位結合

・電子対結合に必要な電子が、一方の原子だけから供出される結合方式



(ルイスの定義による酸塩基反応。HOMO-LUMO相互作用)

・オクテット則(s²p⁶): 最外殻を8個の電子で取り囲まれたとき、安定な構造になりやすい。

・中心原子やイオンの混成軌道と関係する。配位結合でできた化合物(錯体)は特殊な形をとるものが多い。

・中心原子やイオンに配位する配位子(ligand)が電子を供出する場合が多い。[例外はプロトン(H⁺)など]

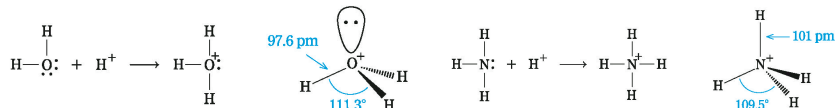
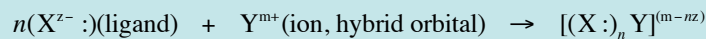
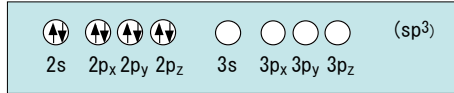


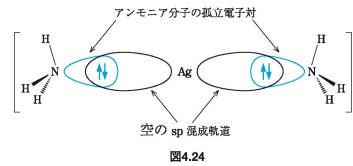
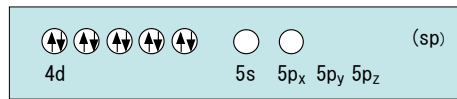
図 4.23

●配位化合物(錯体)の中で、**金属錯体(錯イオン)**の例

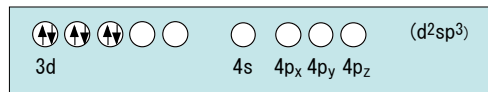
(a) アルミニウム(III)イオンの錯体: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 配位子($:\text{OH}^-$) <参考>
 $[\text{Al}^{3+} (2s^2 2p^6: sp^3 \text{混成軌道}), \text{正四面体型}]$



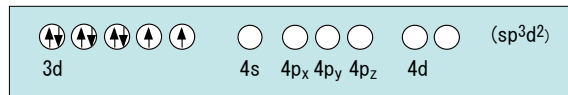
(b) 銀(I)イオンの錯体: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 配位子($:\text{NH}_3$)
 $[\text{Ag}^+ (4d^{10}: sp \text{混成軌道}), \text{直線型}]$



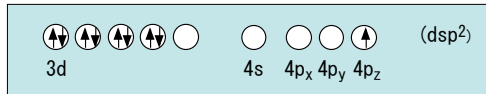
(c) 鉄(II)イオンの錯体: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, 配位子($:\text{C}::\text{N}^-$) <参考>
 $[\text{Fe}^{2+} (3d^6: d^2sp^3 \text{混成軌道}), \text{正八面体型}]$



(d) ニッケル(II)イオンの錯体: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 配位子($:\text{NH}_3$) <参考>
 $[\text{Ni}^{2+} (3d^8: sp^3d^2 \text{混成軌道}), \text{正八面体型}], \text{不対電子2個}$



(e) 銅(II)イオンの錯体: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 配位子($:\text{NH}_3$) <参考>
 $[\text{Cu}^{2+} (3d^9 4p^1: dsp^2 \text{混成軌道}), \text{平面正方形型}], \text{不対電子1個}$



(f) **キレート錯体**:ビスエチレンジアミン銅(II) [銅(II)イオンは(e)と同じ] <参考>
 ・配位子:エチレンジアミン ($:\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2:\text{NH}_2$, 孤立電子対2個)
 ・キレート配位子=多座配位子(配位結合できる孤立電子対を2個以上もつ)

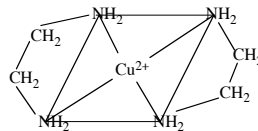


図. ビスエチレンジアミン銅(II)

- ・平面正方形型
- ・非常に安定
- ・キレート滴定

