

無機化学 (ジョリー著、東京化学同人)

混 成

混成という概念は厳密には原子価結合理論の一部となるものであるが、その議論をここまでのぼしてきたのは読者の便益を図ってのことである。読者は原子軌道の線形結合という扱いにも慣れ、ある特定の分子に対しての混成理論とMO理論の適用を直接比較することができるようになったであろう。

メタン分子が正四面体構造をとり、4本のC—H結合が等価であることは実験的事実である。このC—H結合が水素原子の1s軌道と炭素原子の2sおよび2p軌道が関与している単結合であるとするならば、各C—H結合には炭素の2s軌道および3個の2p軌道のそれぞれ1/4ずつが関与していることになる。メタンにおける結合様式を局在化2電子結合で描写するならば、炭素の2s軌道1個と2p軌道3個とが“混り合って”、各水素原子の方向へ向かっている4種の等価な混成軌道を形成していると考えることができよう。そうなれば、各C—H結合は炭素原子の sp^3 混成軌道の一つと水素原子の1s軌道との重なり合いの結果であるとするすることができる。炭素原子の価原子軌道を s, p_x, p_y, p_z と簡単に書けば、4種の混成軌道はつぎの線形結合で表わされる。

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

似たような混成軌道の組み合わせは、ほかにもいろいろな原子軌道の線形結合でつくることができる。表3・3にはそれらの簡単な例を示してある。その中で、 dsp^3 を除けば、

表 3・3 一般的な混成とその幾何学

sp	直線
sp^2	正三角形 (120°結合角)
sp^3, sd^3	正四面体 (109.5°結合角)
d^2sp^3	正八面体
dsp^2	正方平面
dsp^3	三方両錐または正方錐

生じた各混成軌道を等価なものにすることができる。しかし、三方両錐と正方錐の場合は、すべての混成軌道を幾何学的に等価にすることはできない。

混成の概念は、結合性を表現するのに便利であるという目的で利用する、本質的には数学的な操作であることを強調しておかなければならない。基底状態が混成軌道で表現できる分子の励起状態について誤った結論を下さないよう、特に注意を払う必要がある。たとえばメタン分子の場合、 sp^3 混成軌道を利用して4種の等価な結合性軌道のみを考えたとしても、結合性電子には2種類の異なるイオン化ポテンシャルがあるという事実は浮き出てこない。図3・11に見るとおり、2本のスペクトル線からなる光電子スペクトルによって、イオン化過程に2種類あるのは明白な事実である。

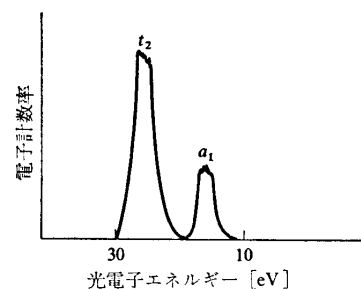


図 3・11 メタンの紫外光電子スペクトル。光子エネルギー 41 eV、横軸は放出電子の運動エネルギーに対応している

『混成』というのは、本当は無い。計算化学でも、2s, $2p_x, 2p_y, 2p_z$ の係数を求めるだけで十分で、混成した sp^3, sp^2, sp を原子軌道として用いることはない。これらに適当な係数を与えるだけで、四面体角、平面三角、直線などの結合の方向性をちゃんと示すことができる。

直線分子の軌道対称性

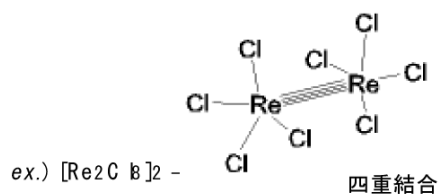
side view	head view	$C_{\infty v}$ 対称種	$D_{\infty h}$ 対称種	慣用名 *=反結合性
[σ軌道]				
		σ	σ_g	s-s σ
		σ	σ_u	s-s σ^*
		σ		s-p σ
		σ	σ_g	p-p σ
		σ	σ_u	p-p σ^*
		σ	σ_g	d-d σ
[π軌道]				
		π	π_u	p-p π
		π	π_g	p-p π^*
		π		p-d π
		π	π_u	d-d π
[δ軌道]				
		δ	δ_g	d-d δ
		δ	δ_u	d-d δ^*

反転 i で符号
 σ_u ungerade (独) 変わる (奇関数)
 =odd (英)
 σ_g gerade (独) 変わらない (偶関数)
 =even (英)

	σ 軌道	π 軌道	δ 軌道
分子軸を含む節面数	0	1	2
λ (l の分子軸への射影)	0	1	2
エネルギー	低	\leftrightarrow	高

cf. 原子軌道の s, p, d, ... ($l = 0, 1, 2, \dots$)
 (*注) σ, δ 軌道では結合性軌道が gerade
 $\leftrightarrow \pi$ 軌道では反結合性軌道が gerade

<高次結合>



4つの結合性分子軌道：
 $(d-d)_\sigma, 2 \times (d-d)_\pi, (d-d)_\delta$
 電子配置： $\sigma_g^2 \pi_u^4 \delta_g^2$

[問題] Mo_2 分子は六重結合を持つとされている。
 関係する軌道を図示し、電子配置を示せ。

基底電子配置

Re ($Z = 75$) : $[\text{Xe} (Z = 54)] 4f^{14} 5d^5 6s^2$

Mo ($Z = 42$) : $[\text{Kr} (Z = 36)] 4d^5 5s^1$