

## 2210 : 混成原子軌道 (sp 混成軌道)

(L 殻以上の原子軌道は多くの場合混成原子軌道を構成して化学結合します。代表的な混成原子軌道は  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  混成軌道とよばれるものです)

キーポイント：昇位；混成軌道； $\sigma$  結合； $\pi$  結合；一重結合；二重結合；三重結合；結合の多重性が増すと結合距離はより短くなる

水素原子やハロゲン原子の共有結合では不対電子の入る原子価原子軌道が直接結合に関与すると考えられますが、B, C, N, O 原子では、原子価軌道が混合した**混成原子軌道 (hybrid atomic orbital : 混成軌道 (hybrid orbital))** ということが多い) が共有結合に関与することが知られています。混成軌道を形成している場合は、すべての原子価軌道が同等に結合に関与します。

混成軌道となるためには2つの電子で占められている  $2s$  軌道から1個の電子が  $2p$  軌道への昇位が起こります。そのため、それらの原子軌道のエネルギー差が少ないことが混成軌道生成の必要条件です。この差が比較的大きな酸素原子では、(ほとんどの場合は混成軌道で結合しますが、)  $O_2$  分子の結合はもとの原子軌道で結合します (この問題の詳細は 2250 で説明します)。

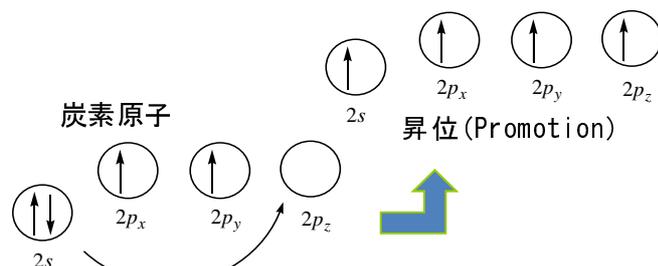


図 1. 炭素原子の昇位. 炭素原子では、 $2s$  軌道と  $2p$  軌道のエネルギー準位差が少ないため、結合時には昇位が起こり、さらに、 $2s$  軌道といくつかの  $2p$  軌道が混合して混成原子軌道が生成する。

代表的な混成軌道は、 **$sp$  混成軌道 ( $sp$  hybrid orbital)**,  **$sp^2$  混成軌道 ( $sp^2$  hybrid orbital)**,  **$sp^3$  混成軌道 ( $sp^3$  hybrid orbital)** があり、それぞれ1個の  $s$  軌道とそれぞれ1個、2個、3個の  $p$  軌道が混合した軌道です。それら以外の混成軌道もありますが、あまり覚える必要はありません。

[ $sp$  混成軌道]

炭素原子の原子価軌道は、 $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  の4つです。そのうち  $2s$  と3つの  $p$  軌道の内の一つ (下の例では  $p_x$  軌道) とが同等の割合で混合してできたのが  $sp$  混成軌道です。

係数の、0.707 は  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  のことで、この係数の2乗 (=0.5) が  $sp$  混成軌道に対する原子軌

道の寄与の割合です。炭素原子には 4 個の原子軌道があるので、 $sp$  混成軌道をとると、2 個の  $p$  軌道（この場合、 $p_y$  と  $p_z$ ）がもとの原子軌道の形で残ります。

図 2 に示すように、 $sp$  混成軌道は互いに  $180^\circ$  の角を持つ 2 つの結合の手を持ちます。 $sp$  混成軌道と他の原子との結合では結合軸（結合の方向をいう）の廻りに回転しても結合の性質は変わりません。このような軸対称な結合を  **$\sigma$  結合 (sigma-bond)** とよびます。

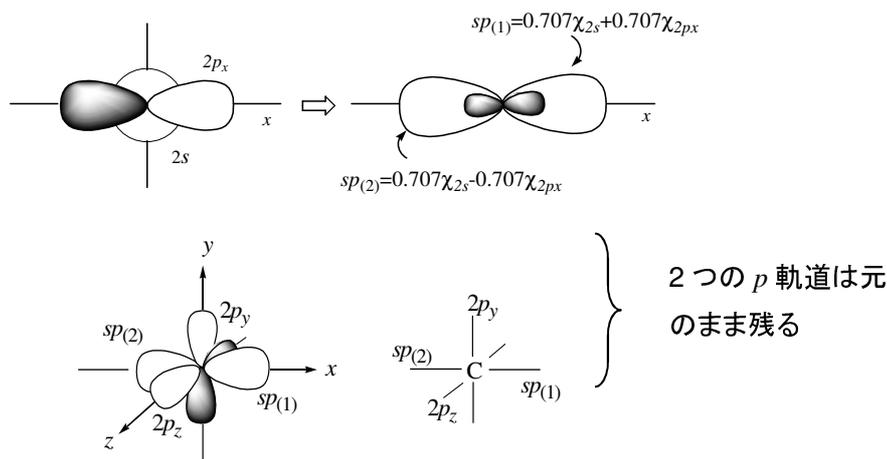


図 2.  $sp$  混成軌道。白い部分を正、灰色の部分を負の位相とする。 $s$  軌道と  $p$  軌道の和と差はそれぞれ  $sp(1)$  と  $sp(2)$  となる。軌道のローブの大きい方が結合方向となる。

$sp$  混成軌道の炭素を含む代表的な化合物はアセチレン (acetylene:  $C_2H_2$ ) です。この化合物を例に結合の形態を説明しましょう。 $C-H$  の結合は炭素の  $sp$  混成軌道と水素の  $1s$  軌道との結合、 $C-C$  の結合は  $sp$  と  $sp$  の結合です。それぞれの炭素原子には 2 つの  $p$  軌道が残ります。それらは互いに平行の形の結合を形成します。この形の結合を  **$\pi$  結合 ( $\pi$  bond)** とよびます。 $\sigma$  結合も  $\pi$  結合も 1 本につき “-” で表し，“=” は**二重結合 (double bond)**，“≡” は**三重結合 (triple bond)** とよびます。なお，“-” は**一重結合 (single bond)** といいます。

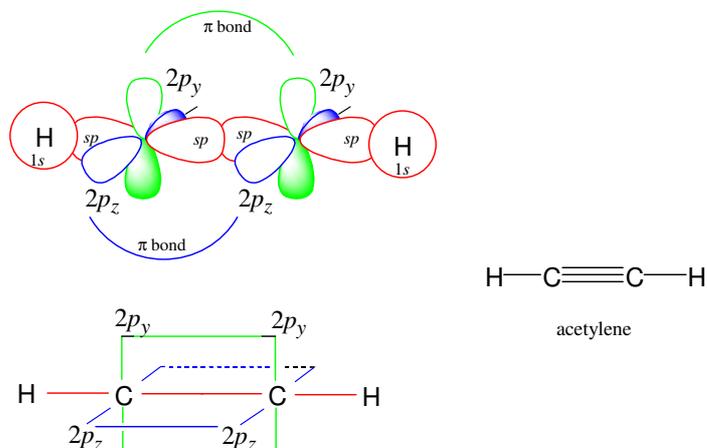


図 3. アセチレンの結合の形態。

三重結合 “≡” の一の一本は  $\sigma$  結合, 残りの 2 本は  $\pi$  結合です.

共有結合は 2 つの原子軌道間にある結合電子対を介して結合しますので, 原子間が離れすぎると結合できません. しかし近すぎると原子核の正の電荷同士の反発力が大きくなるので結合の多重性によりある決まった**結合距離 (bond length)** を有します. C-C は約 1.54Å, C=C は約 1.35 Å, C≡C は約 1.15 Å (1 Å は  $10^{-10}$ m) の結合距離となります. それらは, 化合物によって多少の変動があります.