

[第1部 基礎および構造論]

2.有機化合物を構成する原子と結合

2.1. 有機化合物を構成する主要な原子

周期表 Periodic Table

族 周期	1	2	13	14	15	16	17
	Positive ← 電気陰性度 Electronegativity → Negative						↑ 電気陰性度 ↓
1	H						
2	Li		B	C	N	O	F
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	K	Ca					Br
5							I
価電子数			3	4	5	6	7
酸化数 (最大)	+1	+2	+3	-4 (+4)	-3 (+5)	-2 (+6)	-1 (+7)
イオンの電荷	+1	+2	+3	(+4)	-3	-2	-1
各原子と結合した 炭素原子の極性	(不安定) (unstable)	陰イオン anionic (carbanion)	陰性 negative	両極性 bipolar	陽性 positive		

両極性: 周囲の電子状態によって、陰性にも陽性にもなり得る

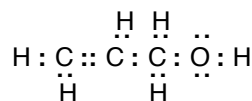
2.2. 分子構造の表示方法

1) 電子式 Lewis (Electron Dot) Structure

価電子の共有状態がわかる

描くのに手間がかかる、複雑な構造は表示困難

非量子化学的表現



点: 電子一個

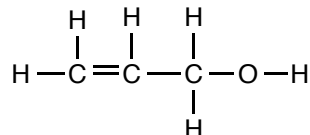
2) 構造式 Complete (Line-Bond) Structure

原子間のつながりがよくわかる

構造異性体の区別に最適

スペースが必要

立体的な「形」はわからない



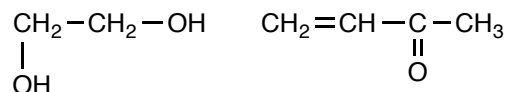
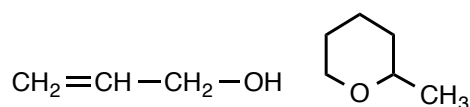
棒: 電子対に対応

3) 簡略化された構造式 Concise Structure

2)と4)の中間的な表現

4)と併用して環状分子も表現可能

やや複雑な分子も表現容易

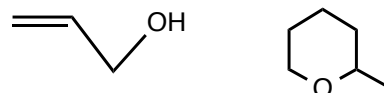


4) 線結合表示 Bond-Line Notation

簡便

環をもつ分子、複雑な分子に適する

表記の原則を知らないと理解できない



頂点: 炭素原子

[線結合表示の原則]

(1) 炭素原子は頂点で表し、必ず角度をつける。

(2) ヘテロ原子(炭素、水素以外の原子)は元素記号を示す。

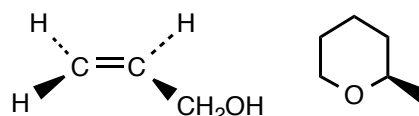
(3) 省略した炭素原子に結合した水素原子は省略する。

5) くさびと点線法 Dash and Wedge

立体的な「形」の簡便な表示

線結合表示と併用可能

描くのに手間がかかる(必要に応じて使う)



6) 示性式 Condensed structural formula

構造を一行で表示する。印刷向き

表記の原則を理解して描かないと誤解を招く

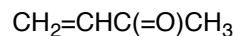
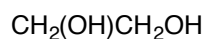
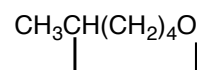
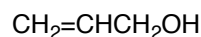
複雑な分子、環をもつ分子には不向き

示性式の表記の原則

(1) 骨格原子の右側に付属する原子、基を書く。

(2) 付属する「基」は()で囲んで表現する。

(3) 多重結合は省略しない。



2.3. 分子模型

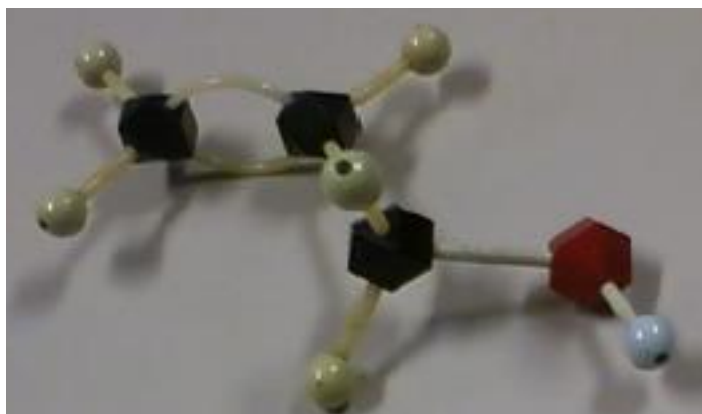
1) 球と棒：HGS 模型

特徴：原子（核？）を小さな球で表し、共有結合（電子対）を棒で表す

用途：原子間の結合の様子、立体配置（立体異性体）、立体配座の表現



モル-タロウ



丸善HGS模型

2) 球の組み合わせ：CPK 模型、 Skalatomer (Scale Atoms) 模型

特徴：半径がvan der Waals半径に対応する球を組み合わせる

用途：電子雲、空間的な広がり、立体障害、分子の三次元的な形の表現



Skalatomer 模型



Harvard CPK 模型

3) 骨格：Dreiding 模型

特徴：結合部位が可動式の棒の組み合わせ

用途：結合の回転、分子の動力学的理解

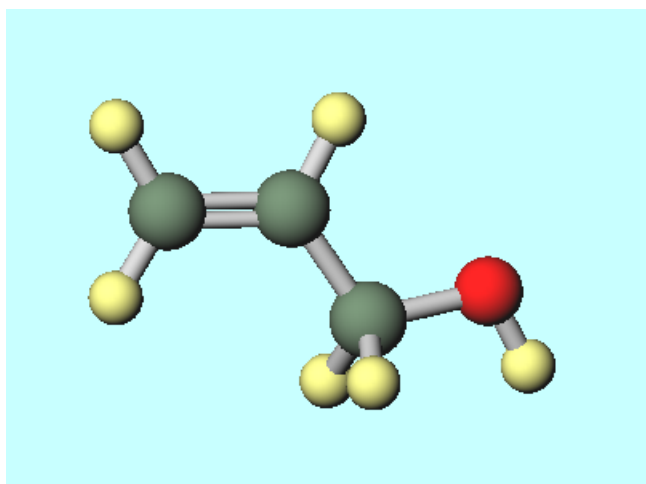


Büchi Dreiding 模型

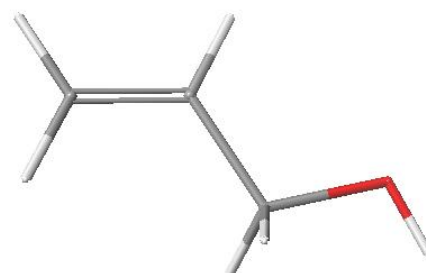
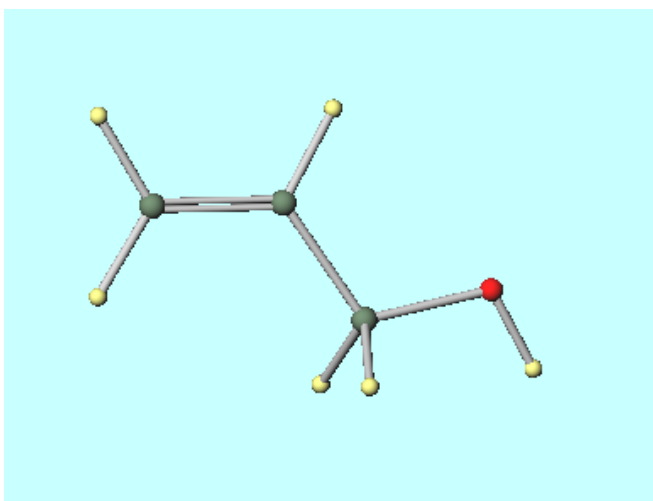
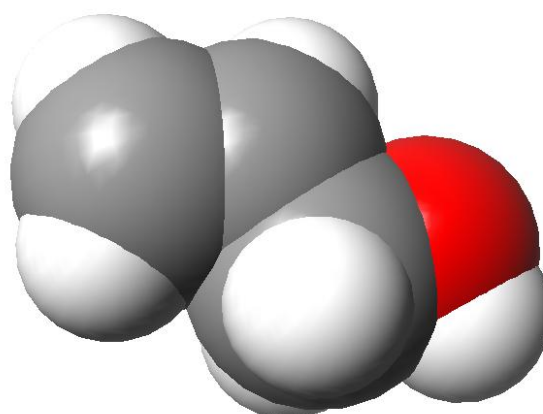
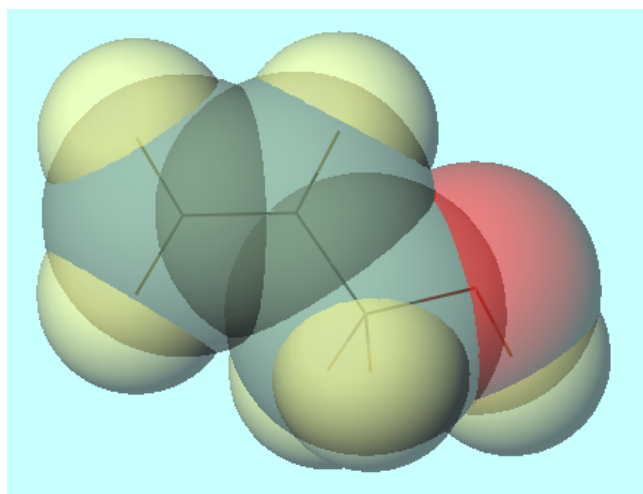
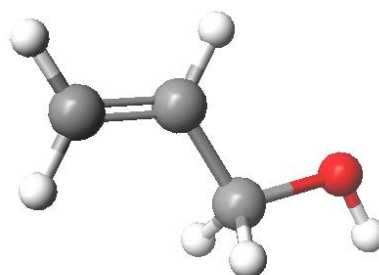
4) コンピュータを用いる分子モデリング

用途: 各種の模型の表示、結合の回転、分子の回転、結合角の変化の表示、
原子座標の計算や座標系の変換、分子化学計算のインターフェース

(a) Winmostar



(b) Scigress



2.4. 形式電荷 formal Charge(高校化学と化学ABの復習)

分子や多原子イオンで、共有結合(配位結合を含む)している原子間で共有電子対を平等に分け合ったときに、各原子がもつことになる電荷。

(形式電荷) = (中性原子がもつべき価電子数) - (上の場合に実際にもつ電子数)

特徴

(1) 配位結合がなければ、どの原子の形式電荷も0の場合が多い。

配位結合があれば、形式電荷が0でない原子が存在する。

(2) すべての原子の形式電荷の総和は、中性分子では0になり、イオンの場合はイオンの電荷と等しくなる(無機化学では特に重要)。

求め方

(1) 中性原子がもつべき価電子数を知る

例) CH_4 : Cは4, Hは1

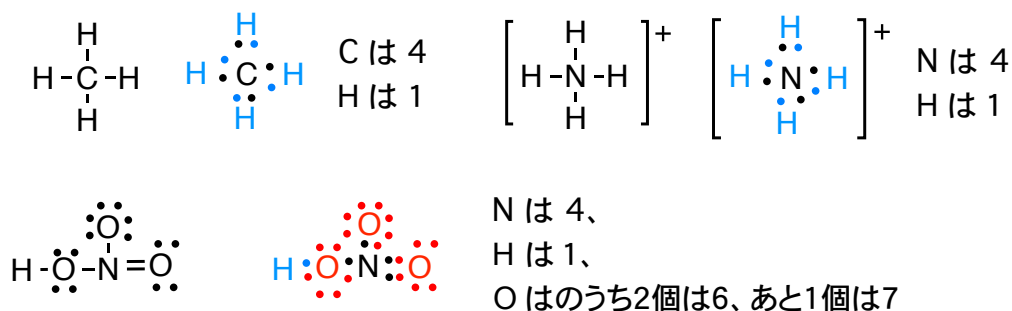
NH_4^+ : Nは5, Hは1

HNO_3 : Nは5, Hは1, Oは6

(2) 各原子が実際にもつ価電子数を知る(構造式か電子式が必要)

非共有電子対は独占しているので、1対につき2個。

共有結合に使われている電子対は分け合うので1対につき1個。



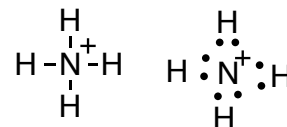
(3) 形式電荷を計算する (1)-(2)

CH_4 C: $4-4=0$

H: $1-1=0$

NH_4^+ N: $5-4=1$

H: $1-1=0$



HNO_3 N: $5-4=1$,

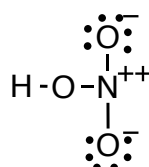
H: $1-1=0$,

O: 2個は $6-6=0$

O: 1個は $6-7=-1$



(注意) 構造をどう考えるかによって変わる→実際の状態を表しているとは限らない



と描くこともできる
(オクテット則を満たさない)

2.5.0 原子軌道Atomic Orbitals

主題:原子核の周りの電子のふるまい:エネルギー・空間での分布は?

(0) 世紀末の科学者を悩ませた原子の周りの電子の謎

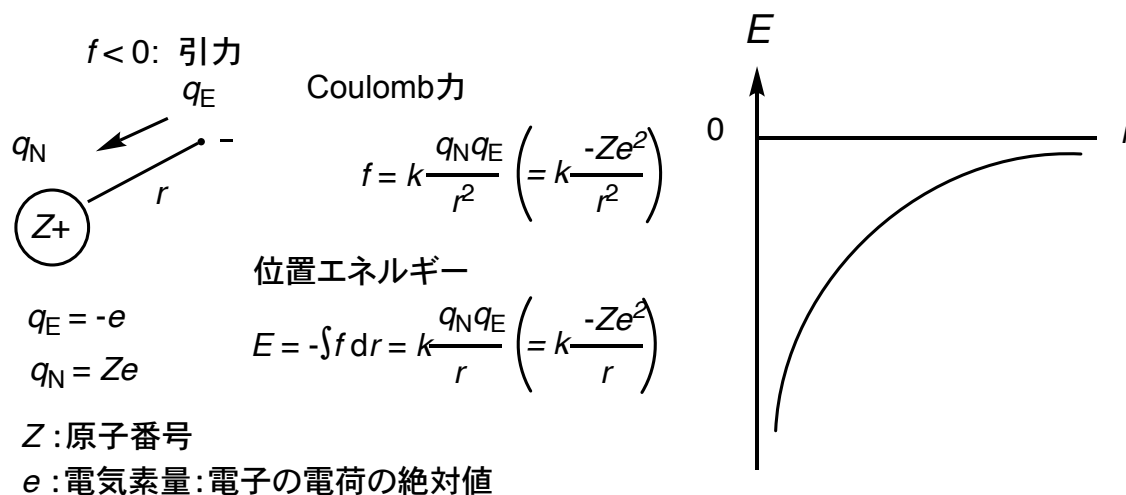
(物理学者):Coulomb力 (クーロン力) が働くのに電子が原子核と衝突しないのはなぜか?

(化学者):周期表の周期はなぜ2、8、8、18、18、32、...?(規則性の根拠は?)



電子は量子力学的な存在

(0.1) Coulomb の法則による力と(位置)エネルギー (potential): 古典力学からの類推



原子番号が大きいほど引力大。位置エネルギーは大きな負の値になる。

(0.2) 水素原子核のまわりの電子の軌道(原子軌道Atomic Orbitals)

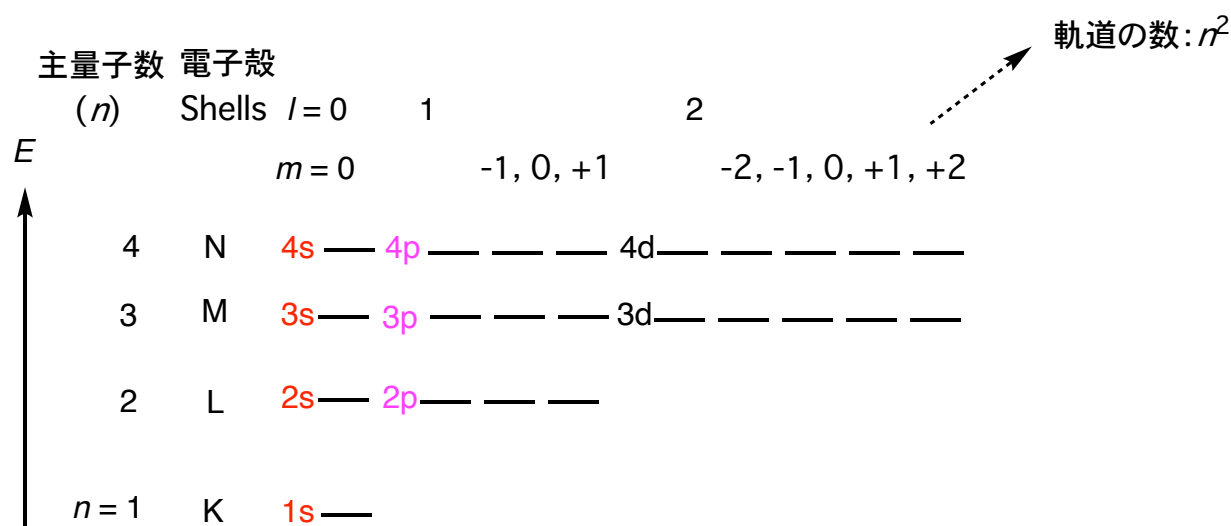
1) 軌道エネルギー: 量子化されている(quantized) → エネルギー準位 Energy Levels

整数(量子数)を含む式を用いて不連続な値を表す

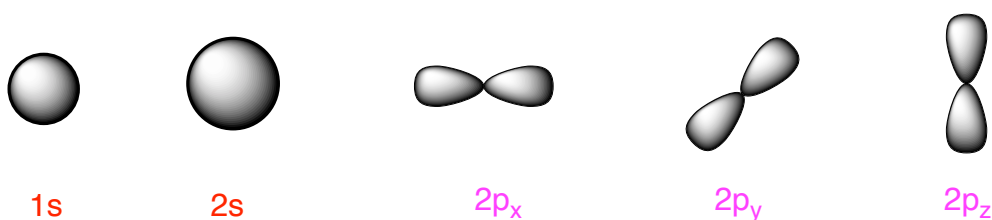
2) 波動関数: 電子の空間分布(存在確率)を示す → 電子雲

3つの量子数(n, l, m)を用いた式で表される。

量子数	n : 主量子数	l : 方位量子数	m : 磁気量子数
	1, 2, , ,	0, , , $n-1$	$-l, 0, , +l$
表す対象	エネルギー	分布の異方性	分布の方向
	1	0(異方性なし, 1s)	0
	2	0(2s)	0
	2	1(一方向, 2p)	-1, 0, +1
	3	0(3s)	0
	3	1(3p)	-1, 0, +1
	3	2(二方向, 3d)	-2, -1, 0, +1, +2
	:	:	:
	:	:	:



2) 軌道の形と広がり Shape and Dimension of Orbitals 電子分布の不確定性 → 電子雲



(0.3)水素以外の原子核のまわりの原子軌道:古典力学からの類推

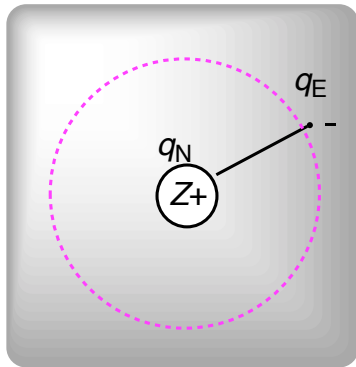
(1)原子番号大→核電荷が増える



エネルギー準位が下がる

電気陰性度と関係:陽性 B H $\approx$ C N O F 陰性

(2)他の電子の影響:しゃへい(遮蔽)



内側の電子が原子核の正電荷を部分的に打ち消す
電子に影響する電荷 $< q_N$



しゃへい:軌道の形により異なる
受ける影響の大きさ: $s < p < d$



主量子数が同じでも、軌道(s, p, d)のエネルギー準位が異なる
 $s < p < d$

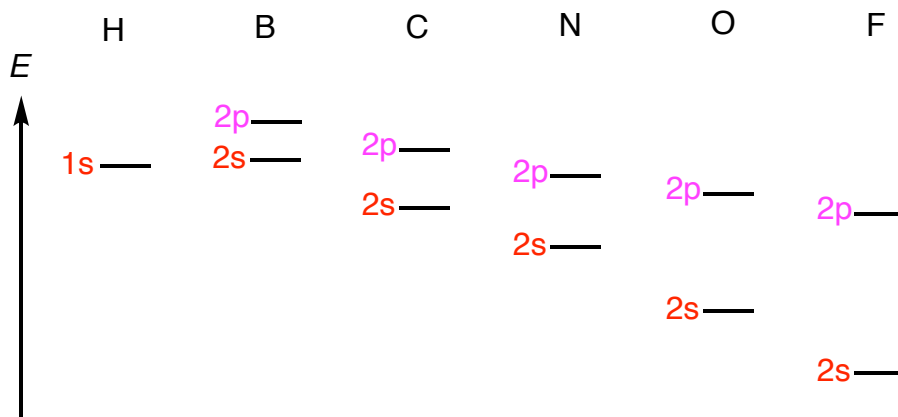


図:原子の種類と原子軌道のエネルギー準位

2.1.1 典型元素

表2.1に第5周期までの典型元素の外殻AOのエネルギー準位を示す。これらの準位はかなり大きく、通常のSI単位のエネルギー単位では不便なので、慣習的にeV (electron volt: 電子ボルト) 単位で表す。1 eVは電子1個が電位差1ボルトの場で持つエネルギーであり、 $96.485 \text{ kJ mol}^{-1}$ (23.06 kcal

表2.1 典型元素の外殻原子軌道のエネルギー準位 (eV)

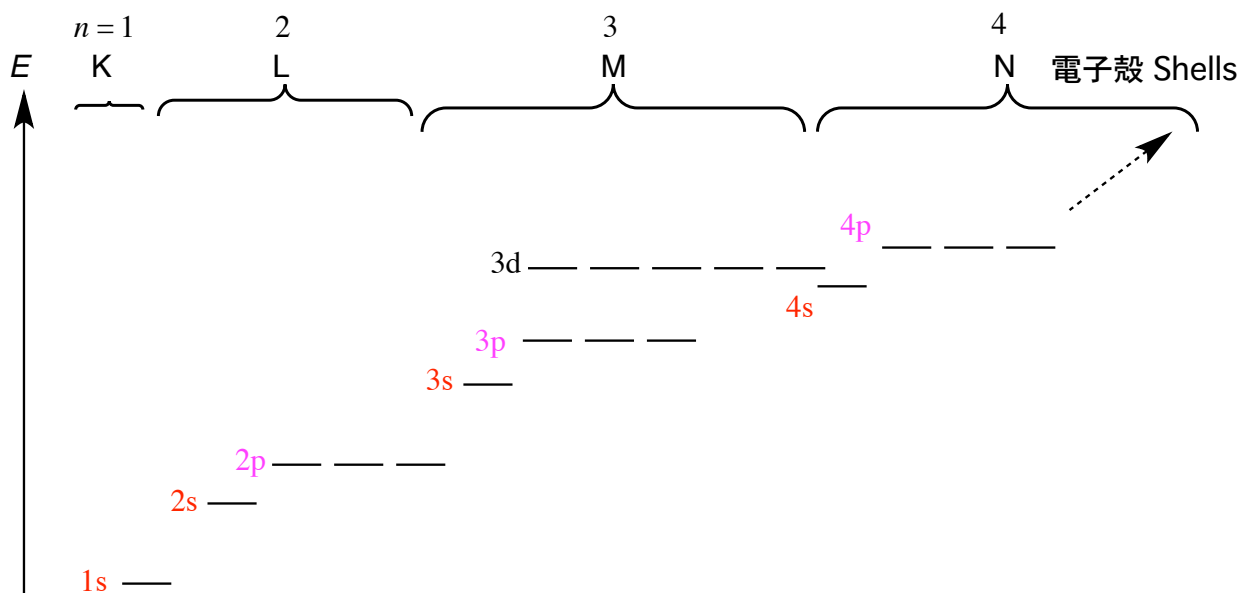
族 n		1	2	13	14	15	16	17	18
1		1H $1s^1$							2He $1s^2$
	1s	— -13.61							— -24.98
2		3Li $2s^1$	4Be $2s^2$	5B $2s^2 2p^1$	6C $2s^2 2p^2$	7N $2s^2 2p^3$	8O $2s^2 2p^4$	9F $2s^2 2p^5$	10Ne $2s^2 2p^6$
	2p	—	—	-8.43	-11.79	-15.45	-17.20	-19.87	-23.14
	2s	-5.34	-8.41	-13.46	-19.20	-25.72	-33.86	-42.79	-52.53
	Δ_{ps}	—	—	5.03	7.41	10.27	16.66	22.92	29.39
3		11Na $3s^1$	12Mg $3s^2$	13Al $3s^2 3p^1$	14Si $3s^2 3p^2$	15P $3s^2 3p^3$	16S $3s^2 3p^4$	17Cl $3s^2 3p^5$	18Ar $3s^2 3p^6$
	3p	—	—	-5.71	-8.08	-10.66	-11.90	-13.78	-16.08
	3s	-4.95	-6.88	-10.71	-14.69	-18.95	-23.92	-29.20	-34.76
	Δ_{ps}	—	—	5.00	6.61	8.29	12.02	15.42	18.68
4		19K $4s^1$	20Ca $4s^2$	31Ga $4s^2 4p^1$	32Ge $4s^2 4p^2$	33As $4s^2 4p^3$	34Se $4s^2 4p^4$	35Br $4s^2 4p^5$	36Kr $4s^2 4p^6$
	4p	—	—	-5.67	-7.82	-10.05	-10.97	-12.44	-14.26
	4s	-4.01	-5.32	-11.55	-15.06	-18.66	-22.79	-27.01	-31.37
	Δ_{ps}	—	—	5.88	7.24	8.61	11.82	14.57	17.11
5		37Rb $5s^1$	38Sr $5s^2$	49In $5s^2 5p^1$	50Sn $5s^2 5p^2$	51Sb $5s^2 5p^3$	52Te $5s^2 5p^4$	53I $5s^2 5p^5$	54Xe $5s^2 5p^6$
	5p	—	—	-5.36	-7.21	-9.11	-9.79	-10.97	-12.40
	5s	-3.75	-4.85	-10.14	-12.96	-15.83	-19.06	-22.34	-25.70
	Δ_{ps}	—	—	4.78	5.75	6.72	9.27	11.37	13.30

ハートレー-フォック計算値 (単位: eV). 『入門分子軌道法』藤永茂, 講談社 (1990), p.71, 表6.2のデータを基に作成. 上段= n_p 軌道; 下段= n_s 軌道 (n =主量子数). Δ_{ps} =各元素のp軌道とs軌道のエネルギー差 (eV). 濃い網掛けは生体に0.1%以上含まれる元素. 薄い網掛けはそれ以下の生体元素.

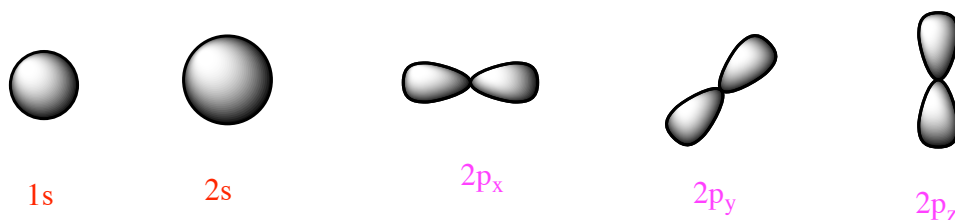
2.5. 原子の構造 Atomic Structure--原子軌道 Atomic Orbitals (AO)

量子化された電子のエネルギー: 真空中の1個の電子では $E = 0$ (原点)

1) 原子軌道 Atomic Orbitals

量子数 Quantum Number (n)軌道の数: n^2

2) 軌道の形と広がり Shape and Dimension of Orbitals

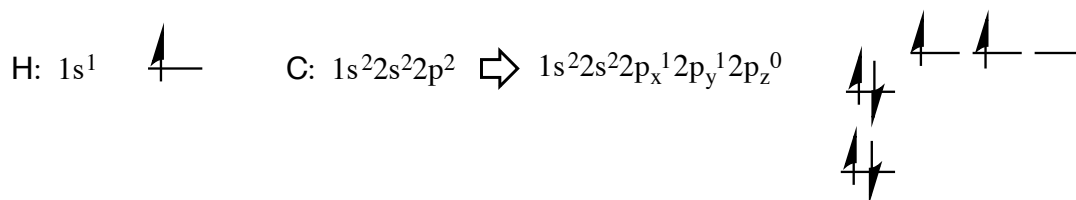


3) 電子配置の規則 Rules for Electronic Configuration

1. エネルギーの低い軌道から順に入る
2. 一つの軌道には二個までしか入らない: Pauliの原理
3. エネルギーの同じ軌道が複数ある時(たとえば $2p$)には、できるだけ多くの軌道に入ろうとする: Hundの規則

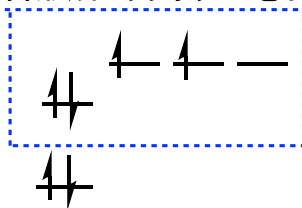
4) 電子配置の表現法 Representation of Electronic Configuration

(例)

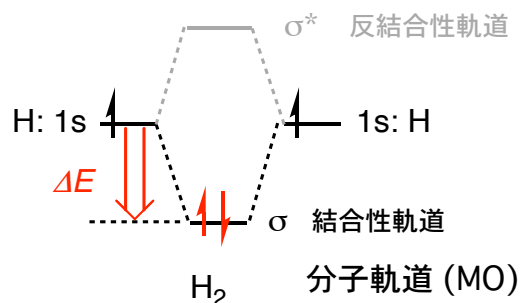
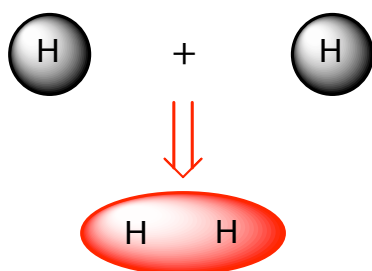


2.6. 共有結合 Covalent Bond と分子軌道 Molecular Orbitals

1) 価電子 Valence Electrons: 共有結合形成に参与する電子

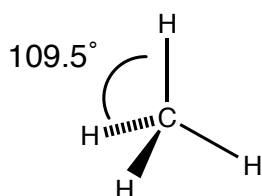
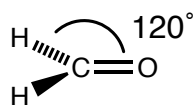
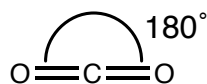
(例) H: $1s^1$ C: $2s^2 2p^2$ 2) 共有結合(σ 結合)

例) 水素分子



電子の非局在化 $\Rightarrow$ エネルギー準位の低下: ΔE $\Rightarrow$ 安定化: $2 \Delta E$
 delocalize stabilize

2.7. 炭素を含む分子の形 Molecular Shape

例) CH_4 メタン methane**Tetrahedral** 正四面体構造 CH_2O メタナル(ホルムアルデヒド) methanal**Trigonal** 正三角形構造 CO_2 二酸化炭素 carbon dioxide**Linear** 直線構造

特徴: Cは4価
 状況によって結合角が変わる

安定化する=安定になる
~~安定する~~

 $2p^2$ だけで結合を作るのでは説明できない!