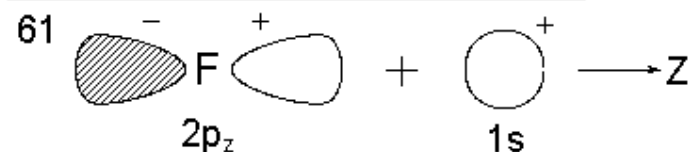


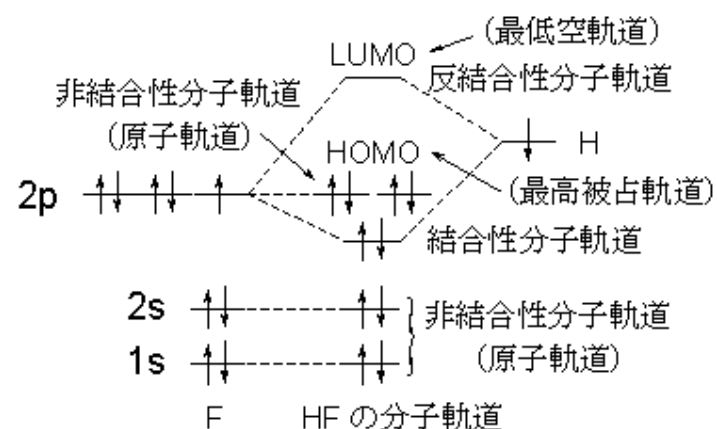
第8章 混成軌道

8.1 簡単な共有結合

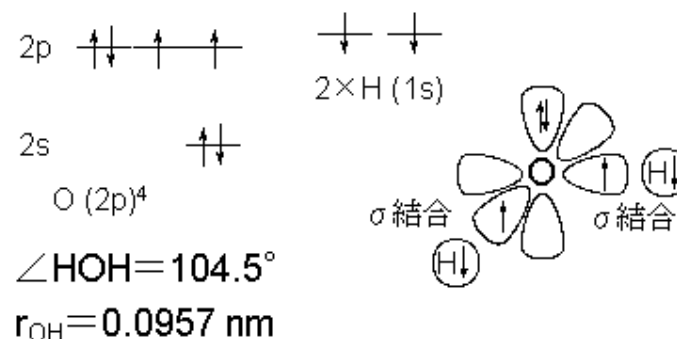
・ HF	F : (1s) ² (2s) ² (2p) ⁵
	H : (1s) ¹



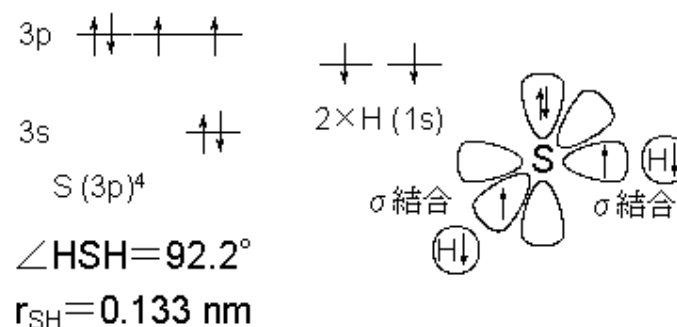
水素の 1s と強く相互作用する F の原子軌道は $2p_z$



・ H₂O

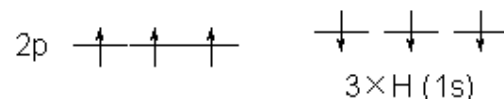


・ H₂S



大	...	H 原子同士の反発	...	小
大	...	結合角	...	小
H ₂ O				H ₂ S

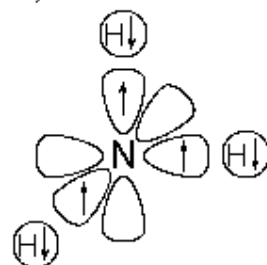
• NH₃



N (2p)³

∠HNH=106.7°

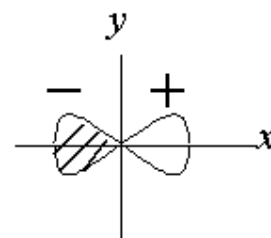
r_{NH}=0.101 nm



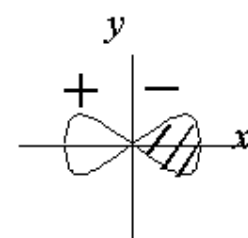
原子の電子配置 ⇔ 価数

			原子価
H	(1s) ¹		1 価
B	(1s) ² (2s) ² (2p) ¹	$\uparrow \quad \quad \quad$	1,3 価
C	(1s) ² (2s) ² (2p) ²	$\uparrow \quad \uparrow \quad \quad$	2,4 価
N	(1s) ² (2s) ² (2p) ³	$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	3 価
O	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁴	$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$	2 価
F	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁵	$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow$	1 価
		2p	

•p軌道の線型結合



$$P_x = N_p x e^{-\sigma}$$



$$-P_x = N_p (-x) e^{-\sigma}$$

例

$$\phi' = \frac{\sqrt{3}}{2} p_x + \frac{1}{2} p_y$$

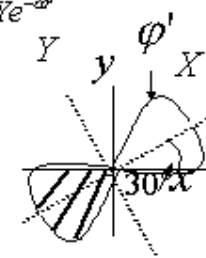
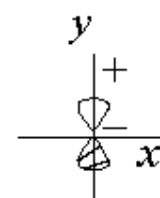
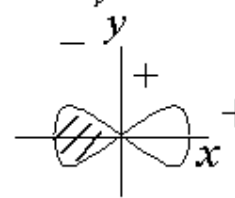
$$\phi' = -\frac{1}{2} p_x + \frac{\sqrt{3}}{2} p_y$$

$$= N_p \left(\frac{\sqrt{3}}{2} x + \frac{1}{2} y \right) e^{-\sigma}$$

$$= N_p \left(-\frac{1}{2} x + \frac{\sqrt{3}}{2} y \right) e^{-\sigma}$$

$$= N_p X e^{-\sigma}$$

$$= N_p Y e^{-\sigma}$$



$c_x p_x + c_y p_y$ は $c_x \mathbf{e}_x + c_y \mathbf{e}_y$ の
方向が正であるp軌道。

8.2 混成軌道

CH₄, C₂H₄, C₂H₂の結合

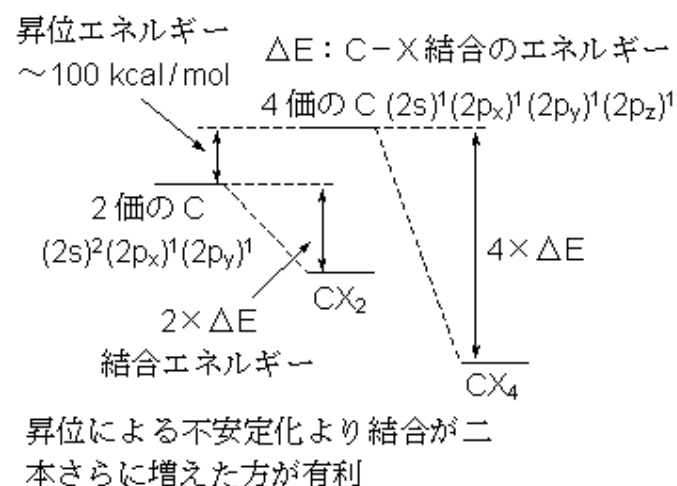
- 実際の分子中では、2s 軌道も結合に関与する。

原子軌道の再配列



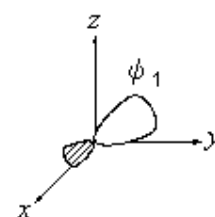
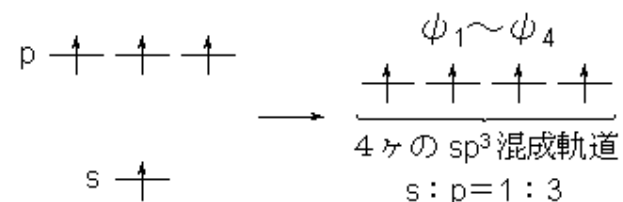
混成軌道

- 結合性を最大にする様に、また軌道間の反発を最小にする様に軌道を再配列・変形させる。

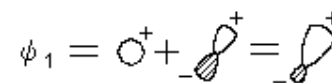


- 3 種類の混成

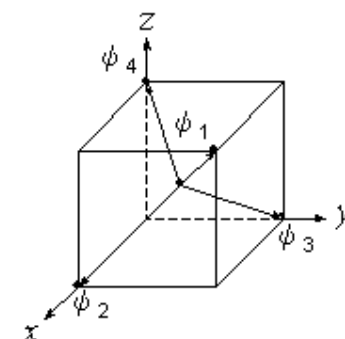
(I) sp³ (飽和炭素)



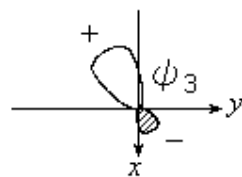
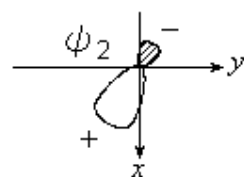
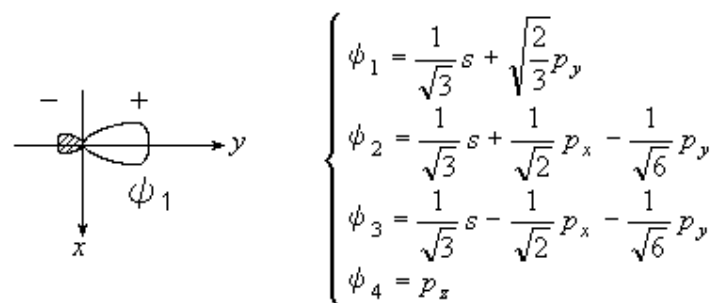
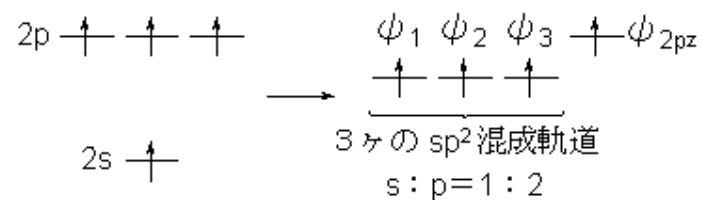
$$\begin{cases}
 \phi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\
 \phi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\
 \phi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\
 \phi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)
 \end{cases}$$



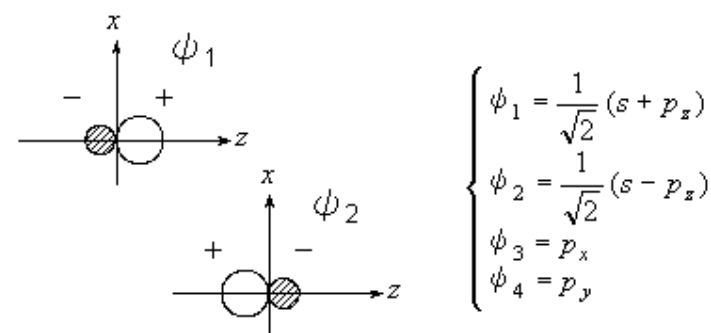
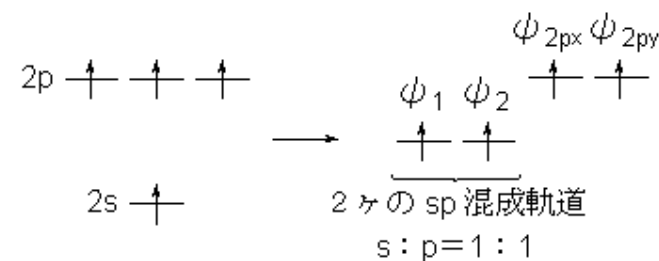
sとpの混成
sの正の成分によって
pの正側は強く
pの負側は弱くなる。



(II) sp^2 混成 ($>=$)

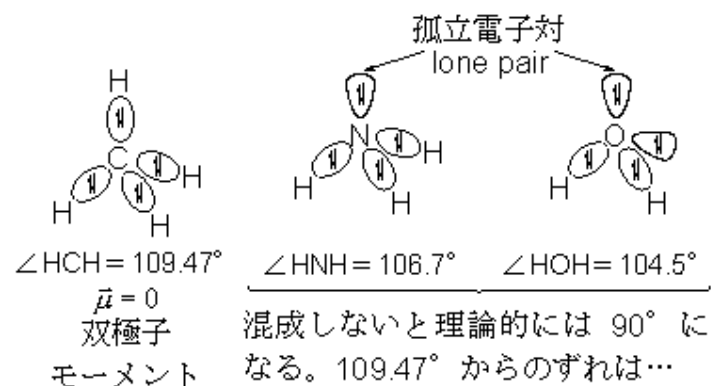


(III) sp 混成 (\equiv)



実際には H_2O , NH_3 等でも sp^3 混成に近い。

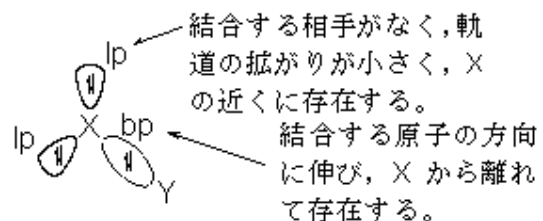
sp^3 : $\angle\text{HCH} = 109.47^\circ$



lp (lone pair) 間の反発が一番強く,
bp (bond pair) 間の反発が一番弱い。



反発の強さ : $\text{lp-lp} > \text{lp-bp} > \text{bp-bp}$



前回の復習

・混成軌道

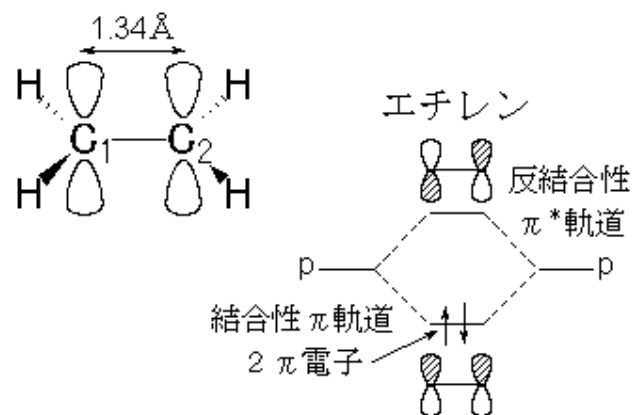
$\text{CH}_4 \cdots \text{sp}^3$

$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \cdots \text{sp}^2$

$\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{sp}$

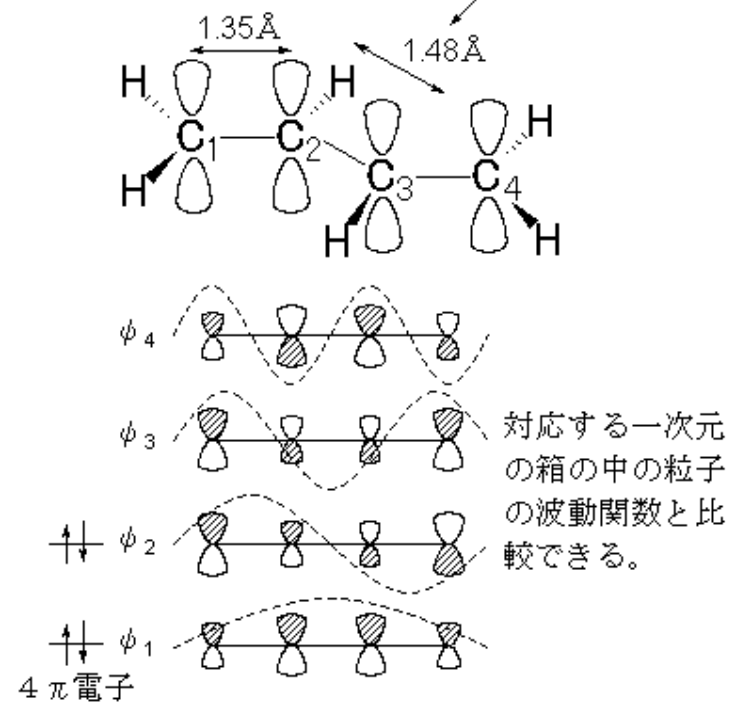
sp^n 混成軌道 \cdots s 軌道と n 個の p 軌道が混ざって等価な (n+1) 個の混成軌道を作る。
この混成軌道が他の水素や炭素原子と共有結合をつくる。

8.3 共役 π 電子系 62



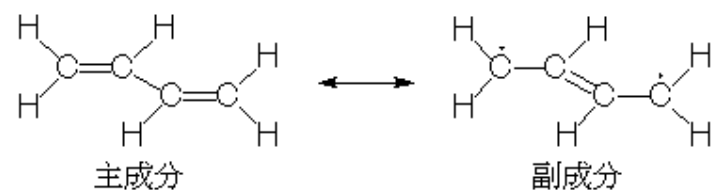
σ 電子は強く結合しているため無視

通常の C-C 結合距離
< 1.54 Å



・ 電子の入る ϕ_1 , ϕ_2 とともに C_1-C_2 , C_3-C_4 間は結合性である。 C_2-C_3 間は
(ϕ_1 における結合性) > (ϕ_2 における反結合性)
⇒ 部分的な π 結合性

形式的には

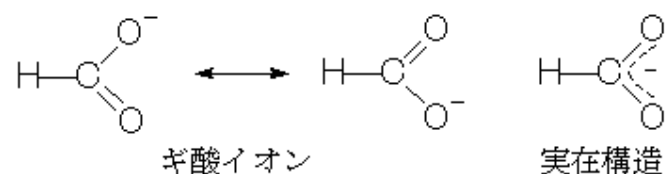


の様な古典的な構造（極限構造）の混成体が
実在構造であると考えられる。



共鳴理論

・寄与の大きな極限構造は安定なもの（結合
の本数が多いもの）である。

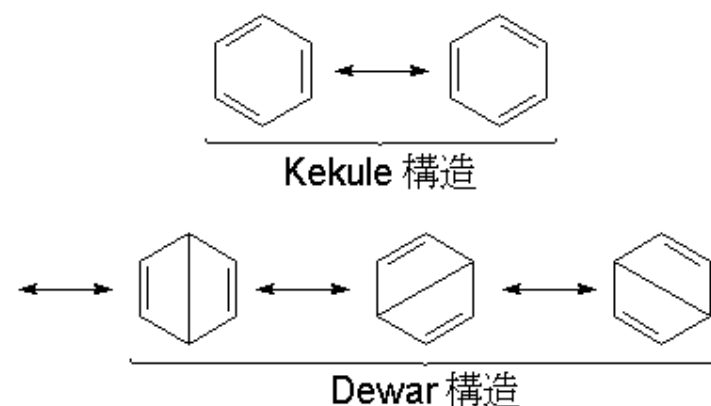


実在構造は極限構造よりさらに安定である。



電子の非局在化

・ベンゼンの共鳴構造



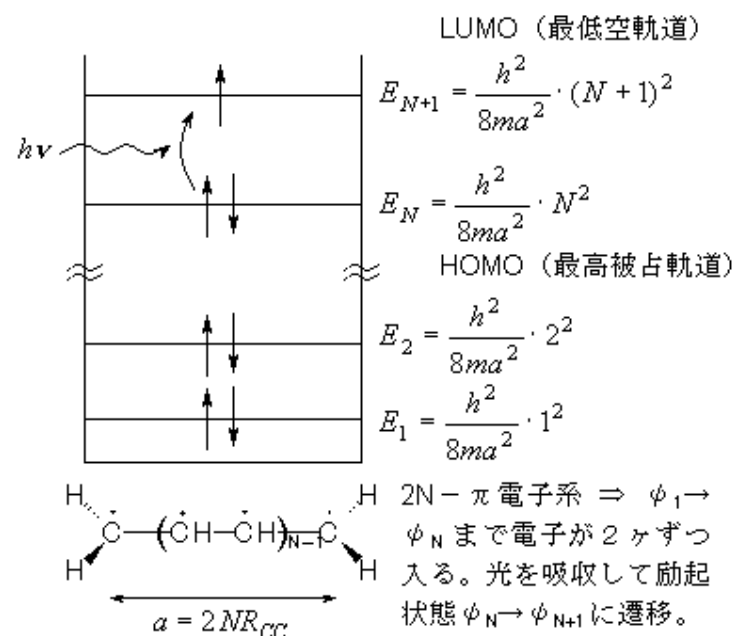
ベンゼンの6 π 電子は6 々の炭素上を動きま
わり非局在化し、より安定化している。

共役二重結合



π 電子は単結合を通じて、隣りの π 結合へと
非局在化し、安定化している。

・ポリエンの共役鎖の長さと光の極大波長
(自由電子モデル)



$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{h^2}{8ma^2} \{ (N+1)^2 - N^2 \}$$

$$\lambda = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{a^2}{2N+1} = \frac{8mc}{h} \cdot \frac{4N^2 R_{CC}^2}{2N+1}$$

$$= \frac{32mcR_{CC}^2}{h} \cdot \frac{N^2}{2N+1} \approx 258 \frac{N^2}{2N+1} \text{ (nm)}$$