

第7章 混成軌道

CH_4 (メタン), C_2H_4 (エチレン), C_2H_2 (アセチレン) の結合を考える。

実際の分子の中では, C原子の **2p軌道** とともに **2s軌道** も結合に関与する。

つまり, 原子軌道が**再配列**する。⇒ 再配列することを“**混成軌道を形成する**”という。

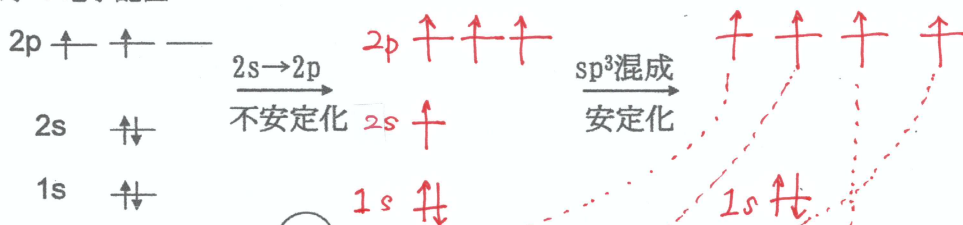
このとき, **混成軌道の最大**にするように, また, **軌道間の反発を最小**にするように, 軌道を再配列, 変形させる。

7. 1 3種類の混成

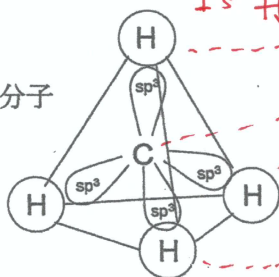
(i) sp^3 混成 (エスピースリー混成) : CH_4 分子の場合 (プリントp. 27 参照)

4個の sp^3 混成軌道 (σ 結合) をつくる: $s:p = 1:3$ の混成比

C原子の電子配置



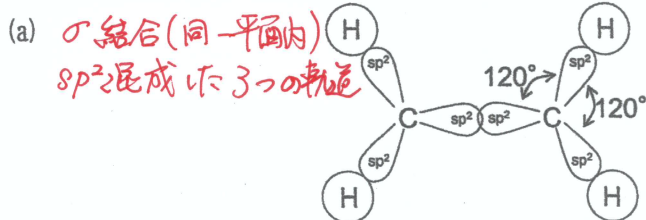
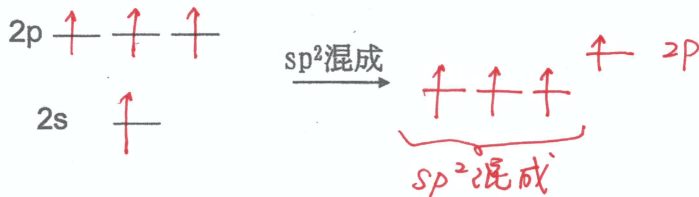
CH_4 分子



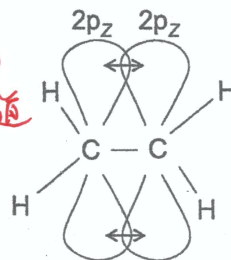
正四面体 (正三角錐) の
重心に C原子, 各頂点に H原子

(ii) sp^2 混成: C_2H_4 分子の場合, BF_3 分子の B 原子 (プリントp. 28 参照)

3個の sp^2 混成軌道 (σ 結合) をつくる: $s:p = 1:2$ の混成比

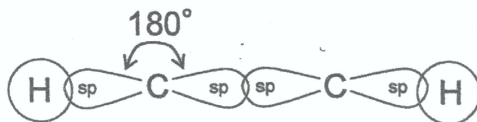


(b) π 結合 (1重)
残り1つのp軌道

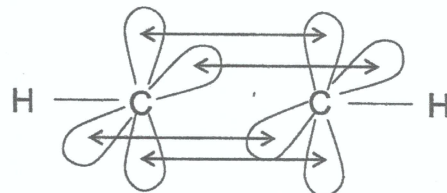


(iii) sp混成: C_2H_2 の場合, $BeCl_2$ の Be 原子 (プリントp. 29 参照)

2個の sp混成軌道 (σ結合) をつくる: $s:p = 1:1$ の混成比



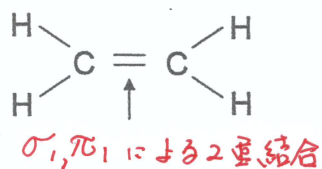
(a) σ結合(一直線上)
sp混成した軌道



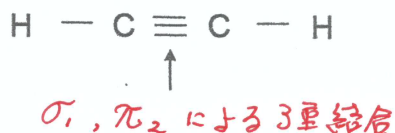
(b) π結合(2重)
残りの2つの軌道

⇒ sp^2 混成, sp 混成で, σ結合とπ結合 による 多重結合 が形成される。

エチレンでは,



アセチレンでは,

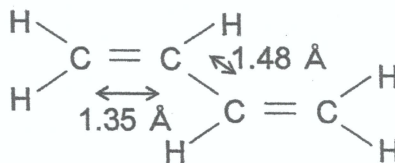
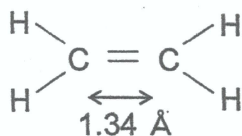


そして, その結合距離は,

$$r \text{ (1重結合)} > r \text{ (2重結合)} > r \text{ (3重結合)}$$

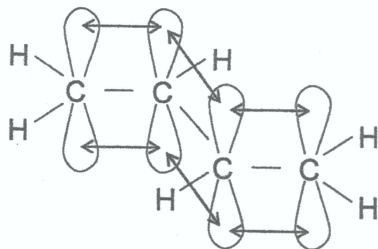
7. 2 共役π電子系 (プリントp. 31 参照)

エチレンと バタジエン (C_4H_6) の $C=C$, $C-C$ 結合距離を見ると,



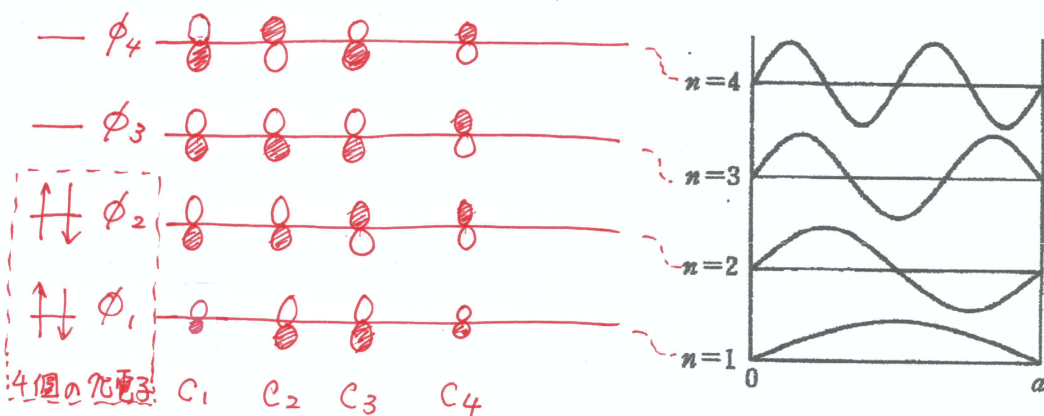
となり, バタジエン分子の中央の $C-C$ 結合距離は通常の $C-C$ 1重結合の 1.54 Å よりも 短い。→ 共役π電子系の形成。

これは、以下のように、**中央の C-C 結合にも、部分的なπ結合性がある**ためである。



波動関数： 一次元の箱の中の粒子との対応

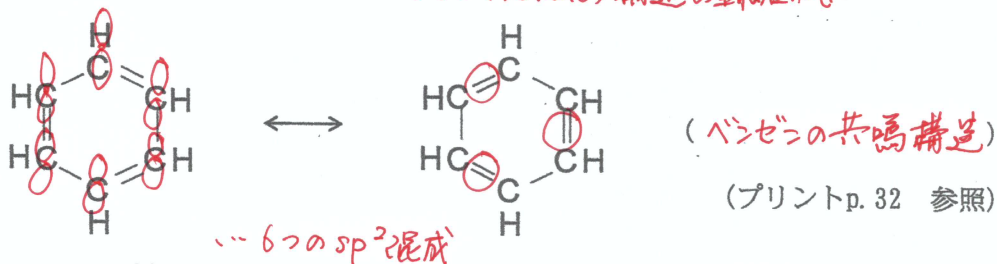
- ・ ブタジエン分子には **4 個のπ電子** ($2p_z$ 軌道)
- ・ **C_1-C_4 の一次元炭素内を自由に** 行き来する



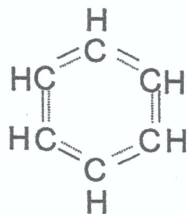
(a) ブタジエン分子のπ電子の場合

(b) 1次元の箱の粒子の場合

また、ベンゼン (C_6H_6) でも、下のような **ケクレ (kekule) 構造の重ね合わせ**。



により、



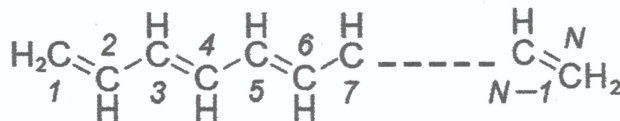
($2p_z$ 軌道にある電子)
ベンゼン分子の **π電子** は、6 個の炭素原子上を
動き回り、6つの $2p_z$ 軌道が合体 している。
… “π電子の非局在化”

となり、**全ての C-C 結合が共役二重結合**、その距離は **すべての C-C 結合で等しい** 値となる。

7. 3 ポリエンの共役π電子系と光吸収 (プリントp. 33 参照)

()

N 個の炭素原子からなるポリエン



π電子は単結合を通じて

つまり、電子は

している。

そのほかの場所へは出られない。

→ 1次元の箱の中の粒子 ()

箱の長さ a →
電子数:

として、

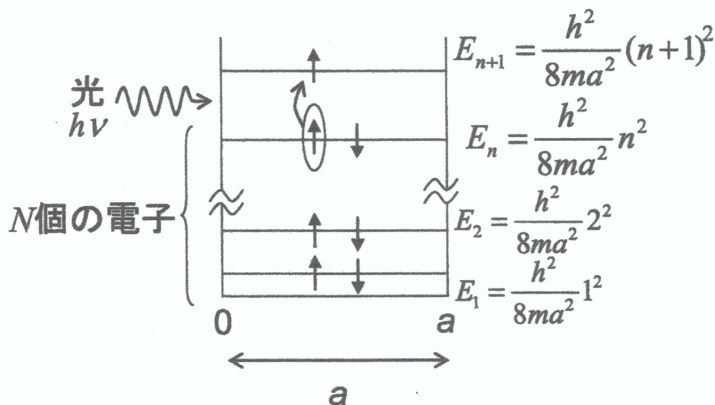
を求めている。

(3. 3 4) 式より、電子準位のエネルギー E_n は

$$\dots (7. 1)$$

であり、電子は

、下のようにつまっている。



$\frac{N}{2} \rightarrow \frac{N}{2} + 1$ へ電子を

を、このポリエンは

する。

$\lambda =$

$$\dots (7. 2)$$

$a = 2nR_{cc}$ であるから、

=

$N(n)$ が大きくなると、

なる。

→ ポリエンの

する。

【補足1】 $E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$ の前期量子論を使った簡単な導き方

全系のエネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であり

$$E =$$

$0 \leq x \leq a$ において $U = 0$ だから、全系のエネルギーは運動エネルギーだけであり、

$$E =$$

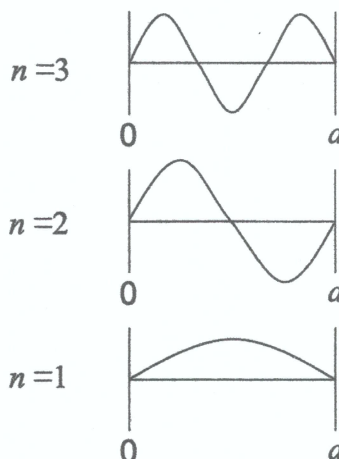
右図で定在波であるためには、

ド・ブロイの物質波の条件から、 $p = \frac{h}{\lambda}$

したがって、 $p =$

これを E に代入すると量子数 n によって区別されるので

$$E_n =$$



【補足2】 s-p mixing の効果：

の順序の逆転

p軌道に電子が入るにつれて、

なる。

(i) s-p mixingのない場合；

2p軌道同士のみで分子軌道を形成。

→

ときは、2s軌道同士、

の場合。逆転なし。

(ii) s-p mixingがある場合；

場合には、

2s軌道同士、2p軌道同士に加えて、自分の2s軌道と相手の2p軌道（分子軸をz軸とすると、 $2p_z$ 軌道）との重なり、および、自分の $2p_z$ 軌道と相手の2s軌道との重なりが加わる。

→

の場合。逆転あり。→

http://www.chem.keio.ac.jp/info/class/detail_145.html

化学科のHP：<http://www.chem.keio.ac.jp>から、メニューの「トピックス」をクリックし、右側リストの一番下にある「授業関連」をクリックし、さらに「2012」をクリックすると、「化学A（理工学部1年必修科目）の問題・解答（解説及び講評）を掲載しました。」が出ますので、このページに飛びます。）
2012年 - 2010年の問題と解答・解説が掲載されています。

また、最下部に1996年から2009年までの過去問と解答があります。