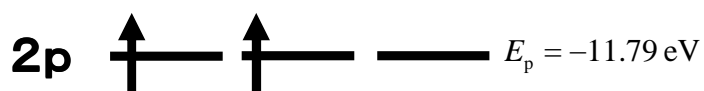


基底状態



励起状態



昇位する

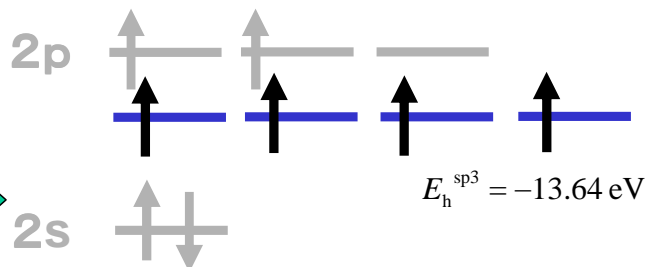
この状態は基底状態より 7.41 eV
($=715 \text{ kJ/mol}$) 不安定

混成前後で軌道エネルギーの総和に
変化はない。

$$E_s + nE_p = (n+1)E_h$$

混成後の軌道エネルギー

$$E_h = \frac{E_s + nE_p}{n+1}$$

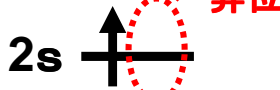


さらにメタンなどでC-H結合が形成され
ると、CH結合1個につき 400 kJ/mol 程度
安定化する。

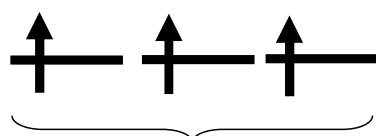
1

炭素原子以外の混成軌道

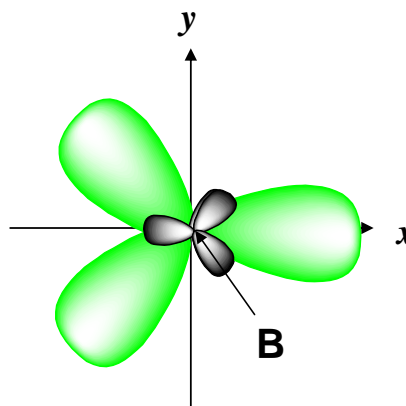
ホウ素 B



昇位



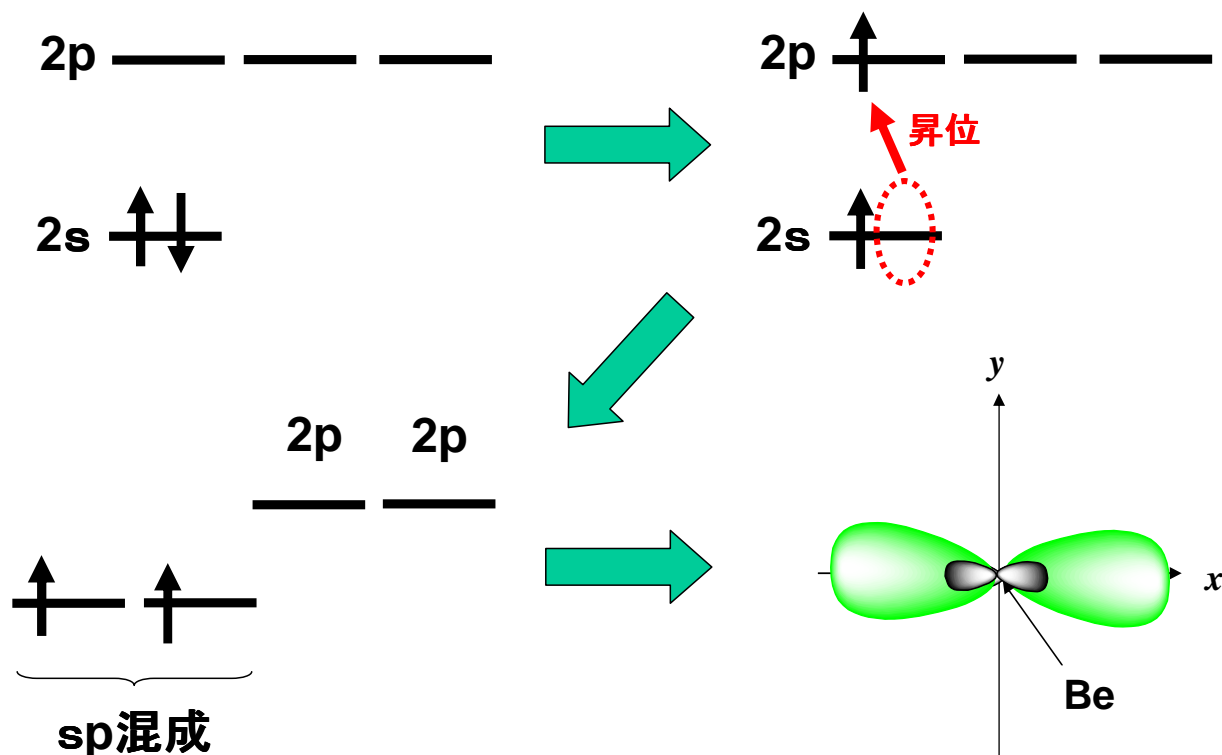
sp^2 混成



BF_3 の構造は正三角形

2

ベリリウム Be

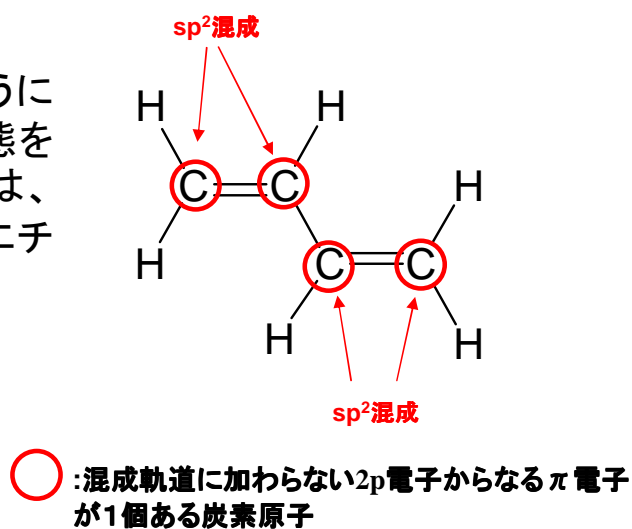
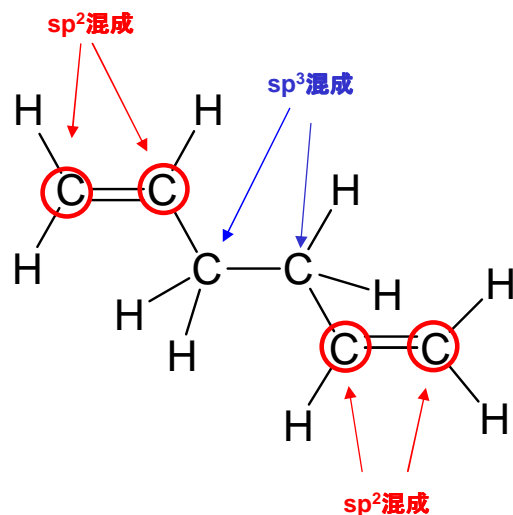


BeF₂の構造は直線

3

8. 4 共役π電子系

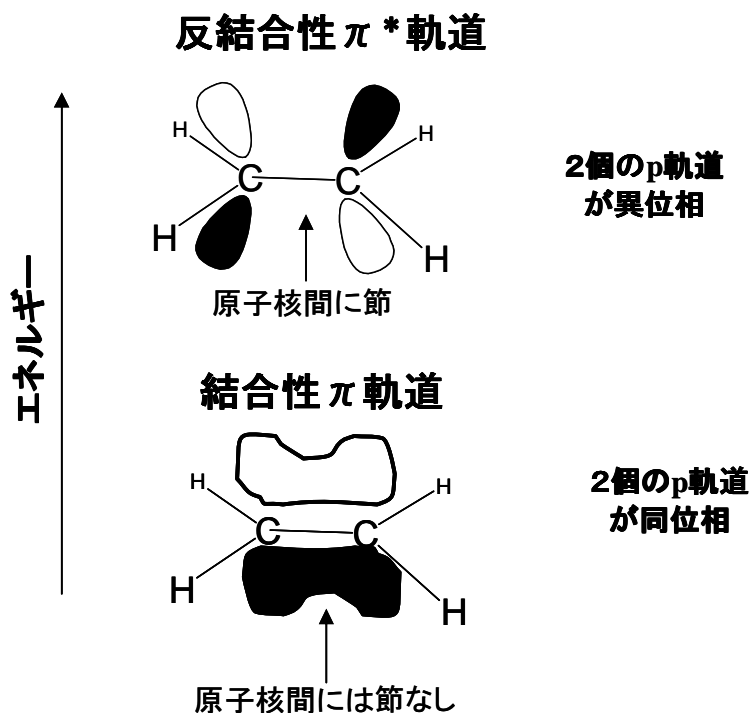
共役二重結合とは、右のブタジエンのように二重結合が一つおきにつながった状態をさす。ブタジエンの中央のC-C単結合は、通常の単結合より短く、二重結合は、エチレンのC=C距離に比べて長い。



左の分子は、共役二重結合を持っていない。

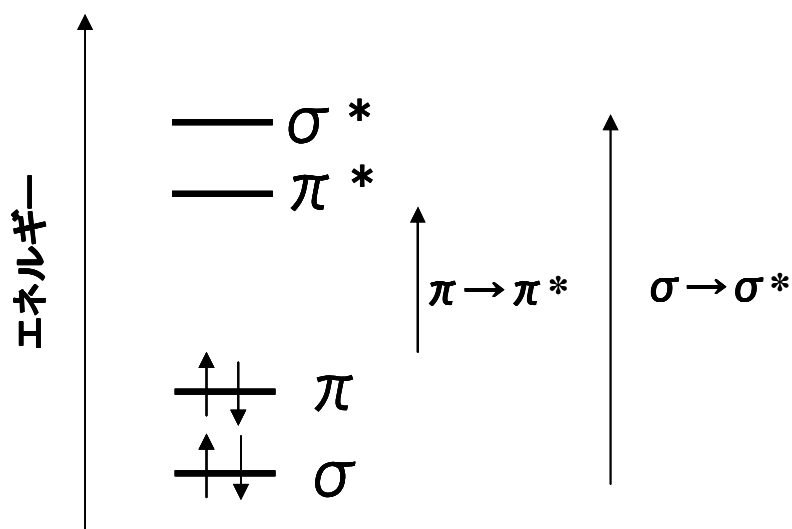
4

エチレンやアセチレンの π 結合においても、低エネルギーの結合性 π 軌道と高エネルギーの反結合性 π^* 軌道ができる。

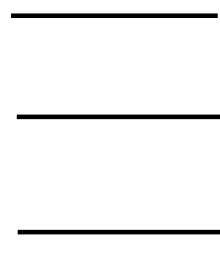


5

σ 軌道から σ^* 軌道へ電子を励起させるよりも、 π 軌道から π^* 軌道に励起させるのに要するエネルギーは小さい。

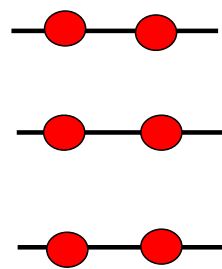


6



最低空軌道(LUMO)

Lowest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital



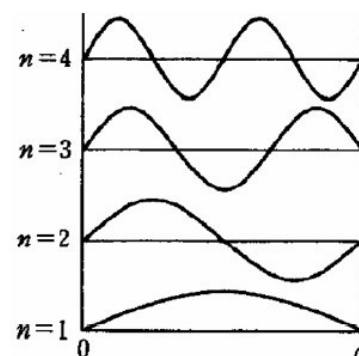
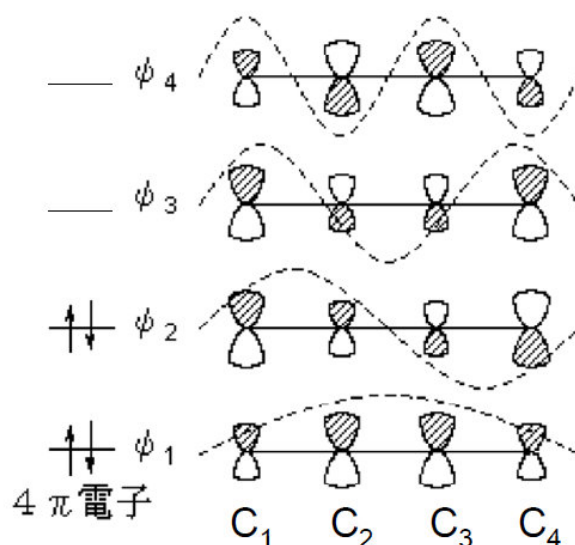
最高被占軌道(HOMO)

Highest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital

7

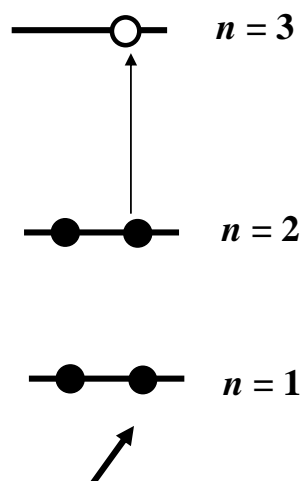
8. 5 共役分子の光吸収

ブタジエンなど共役2重結合もつ分子の **π 電子** に対しては、“一次元の箱の粒子”として近似できる。共役系の π 電子は原子核から比較的離れたところに存在するので、核電荷の影響を受けにくく、分子中を動きやすい。



8

ブタジエン:



$$E = \frac{h^2 n^2}{8m_e a^2}$$

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e a^2} (3^2 - 2^2)$$

π 電子だけを考えるので、4個の π 電子をエネルギーの低い軌道から2個ずつ入れていく。 $n=1$ の軌道の電子に比べ、 $n=2$ の軌道の電子はエネルギー的に不安定なので、エネルギーを吸収してよりエネルギーの高い軌道に遷移する。ここで $n=2$ の軌道をHOMO、 $n=3$ の軌道をLUMOと見たてて、共役分子の色を予測できる。

9

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e a^2} (3^2 - 2^2)$$

ブタジエンでは、 $a = 0.578 \text{ nm}$

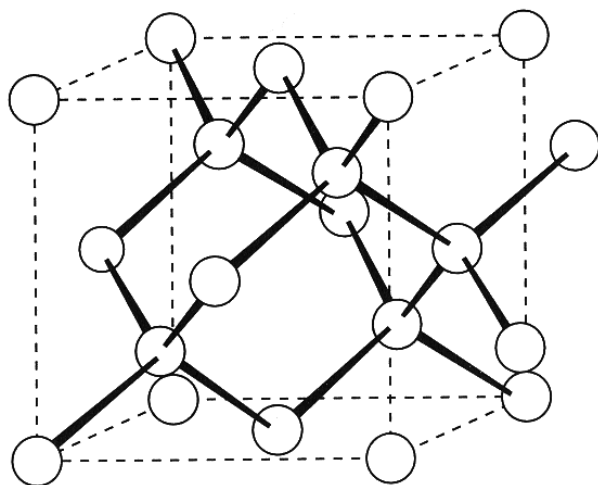
$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{5h^2}{8m_e a^2} = \frac{5 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) (0.578 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 9.02 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 2.20 \times 10^{-7} \text{ m} = 220 \text{ nm}$$

ブタジエンは、220nmの電磁波(紫外線)を吸収する。可視光線の領域で光が吸収されると分子は着色する。

10

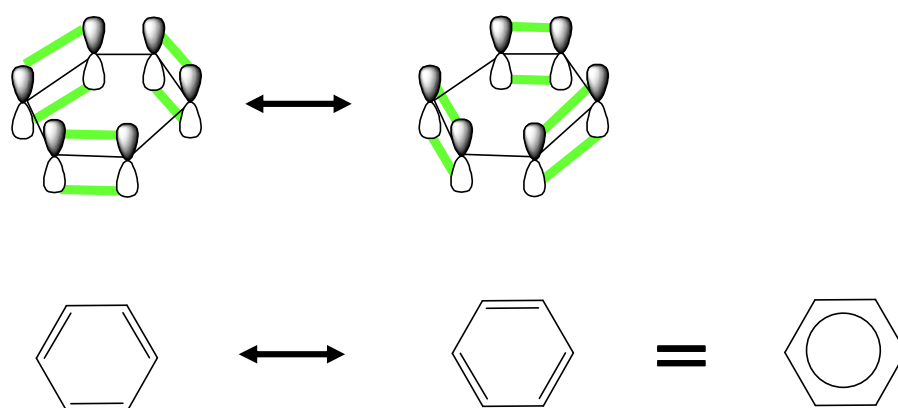
ダイヤモンド



- ・炭素原子は sp^3 混成状態
- ・炭素原子間は σ 結合
- ・電気伝導性なし

11

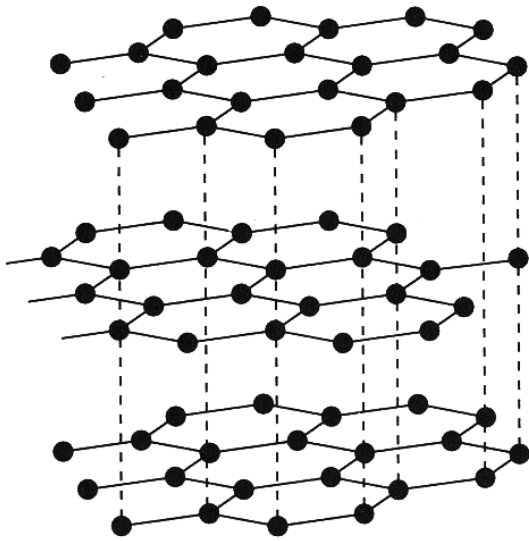
ベンゼン



- ・ベンゼンでは、二通りの結合状態をとれるが、これらは全く対等な共鳴構造である。
- ・ベンゼンの6個の π 電子は、炭素原子上を非局在化して安定化している。
- ・炭素間の結合距離は、すべて等しくなる。

12

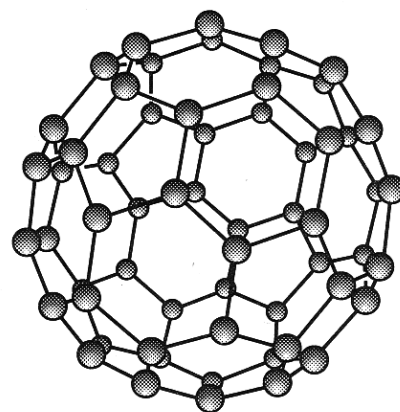
グラファイト



- ・炭素原子は sp^2 混成状態
- ・ π 電子が2次元層内を自由に動く
- ・高い電気伝導性

13

フラーレン



- ・20個の正六角形と12個の正五角形
- ・ π 電子が分子全体に広がっている。

14