

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 とともに も結合に関与する。

つまり, 原子軌道が する。⇒ 再配列することを “ ” という。

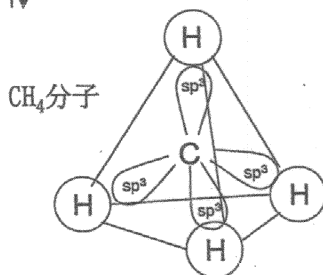
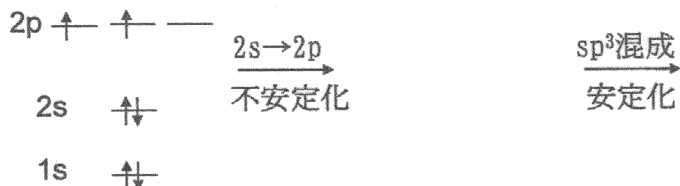
このとき, にするように, また, にするように,

軌道を再配列, 変形させる。

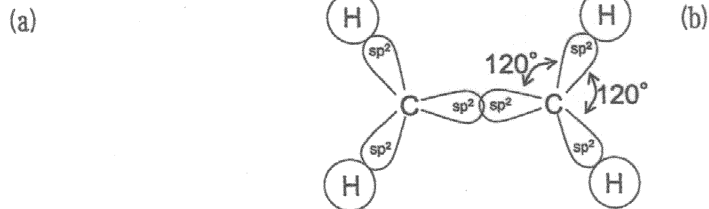
7. 1 3種類の混成

(i) sp^3 混成 (エスピースリー混成) : の場合 (プリントp. 27 参照)
4個の () をつくる: $s:p =$ の混成比

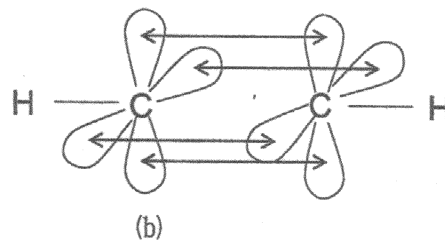
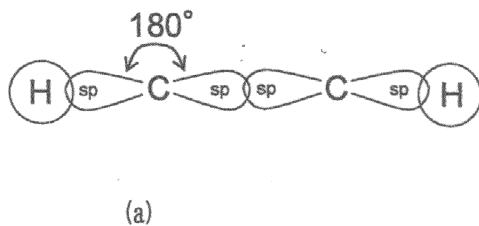
C原子の電子配置



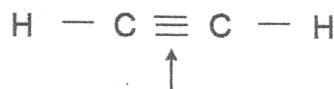
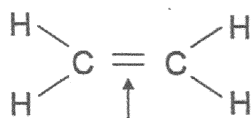
(ii) sp^2 混成: の場合, 分子の 原子 (プリントp. 28 参照)
3個の () をつくる: $s:p =$ の混成比



(iii) sp混成： の場合、 の 原子（プリントp. 29 参照）
 2個の () をつくる： $s:p =$ の混成比



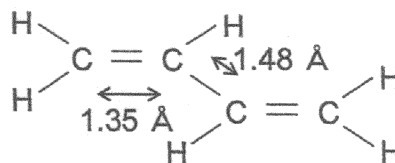
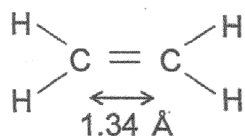
⇒ sp^2 混成, sp 混成で, による が形成される。
 エチレンでは, アセチレンでは,



そして, その 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 () の $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ 結合距離を見ると,



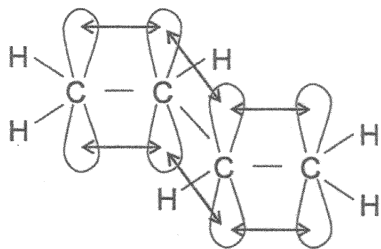
となり,
 よりも 。 →

通常の $\text{C}-\text{C}$ 1重結合の 1.54 \AA

の形成。

これは、以下のように、

ためである。

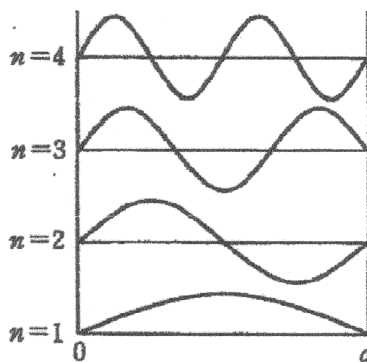


波動関数： 一次元の箱の中の粒子との対応

・ ブタジエン分子には

($2p_z$ 軌道)

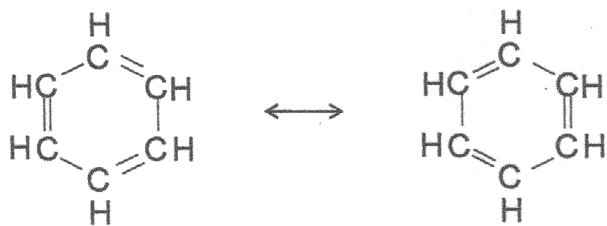
行き来する



(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

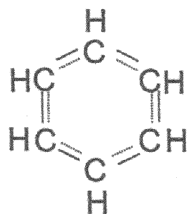
また、ベンゼン (C_6H_6) でも、下のような



()

(プリントp. 32 参照)

により、



〔ベンゼン分子の
動き回り、

は、6個の炭素原子上を
している。〕

となり、

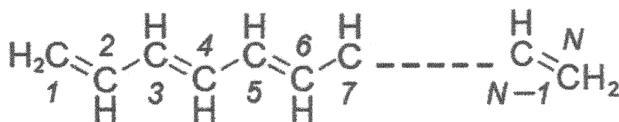
、その距離は

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 :

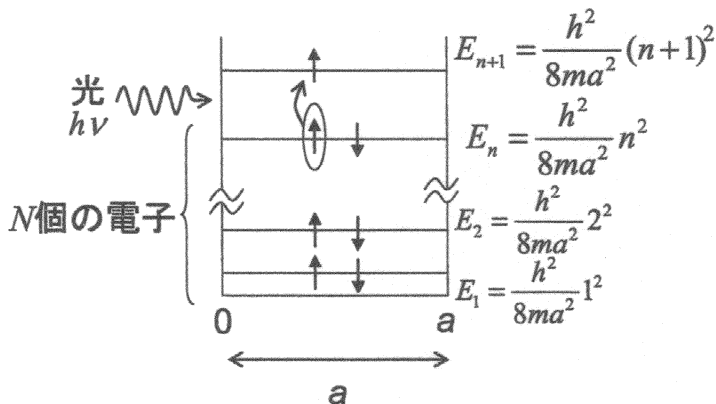
として, を求めてみる。

(3. 34) 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、

$$E =$$

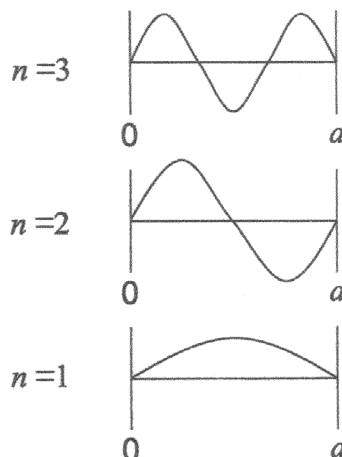
右図で定在波であるためには、

ド・ブロー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：

p軌道に電子が入るにつれて、

(i) s-p mixingのない場合；

2p軌道同士のみで分子軌道を形成。

→

の順序の逆転

なる。

ときは、2s軌道同士、
の場合。逆転なし。

(ii) s-p mixingがある場合；

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。→

場合には、

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。

化学Aのまとめ

1, 粒子性と波動性

2, 水素原子のBohrモデル

3, シュレディンガーの波動方程式

4, 水素原子の波動関数

以下、メモ _____

5, 多電子原子と周期律

6, 2原子分子の化学結合

7, 混成軌道

以下、メモ _____