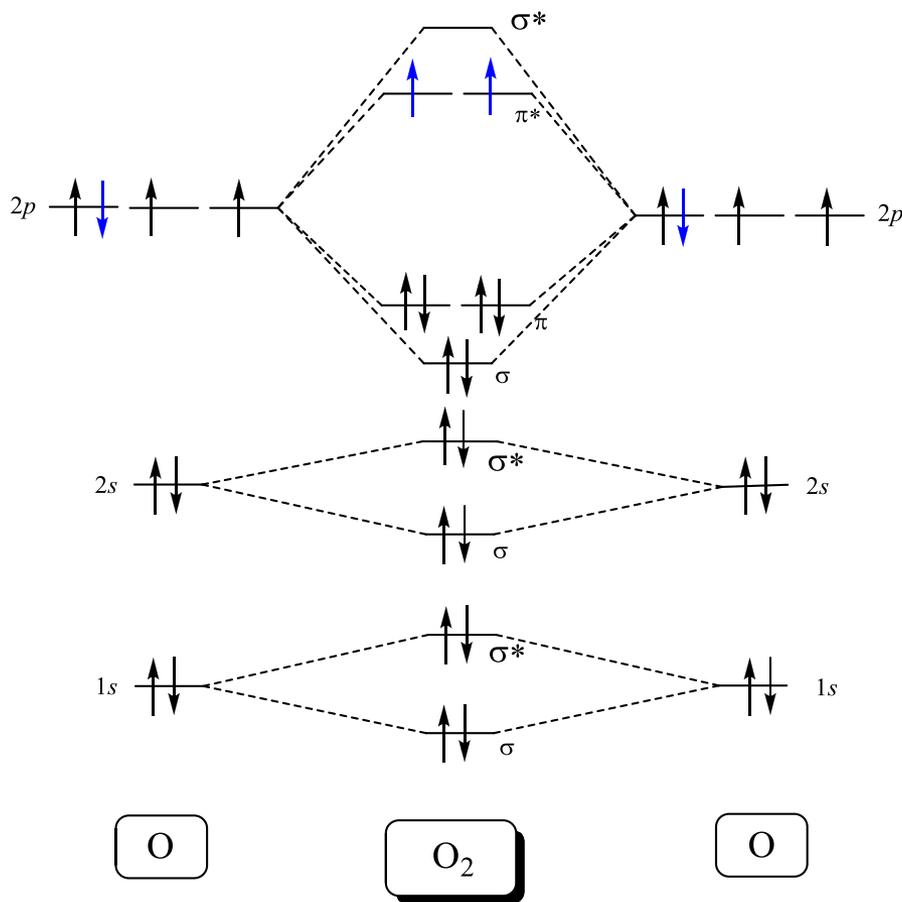


# 物理化学III (5週目)

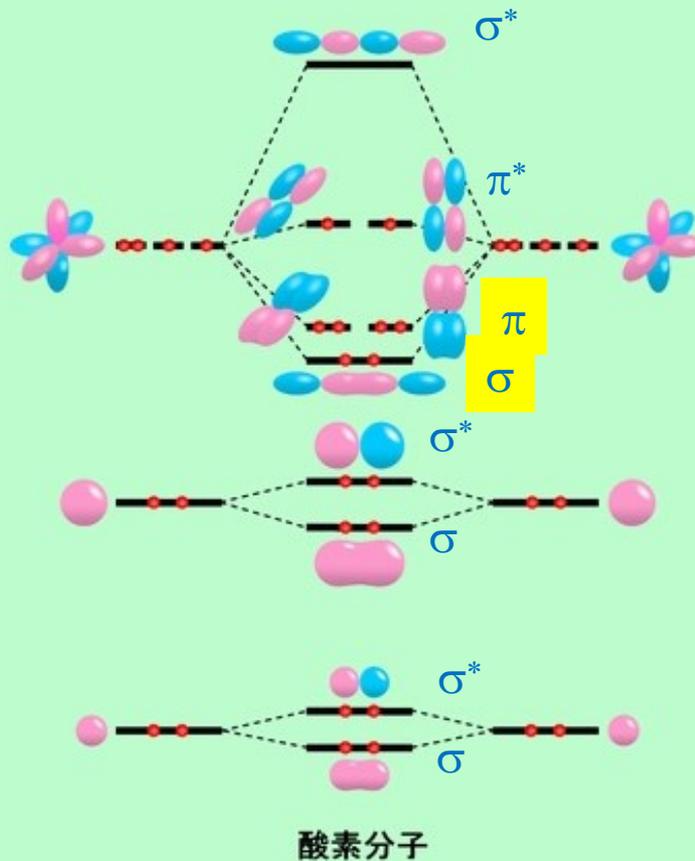
先週の続き

## 分子軌道と軌道の形・O<sub>2</sub>

軌道の形(模式図)



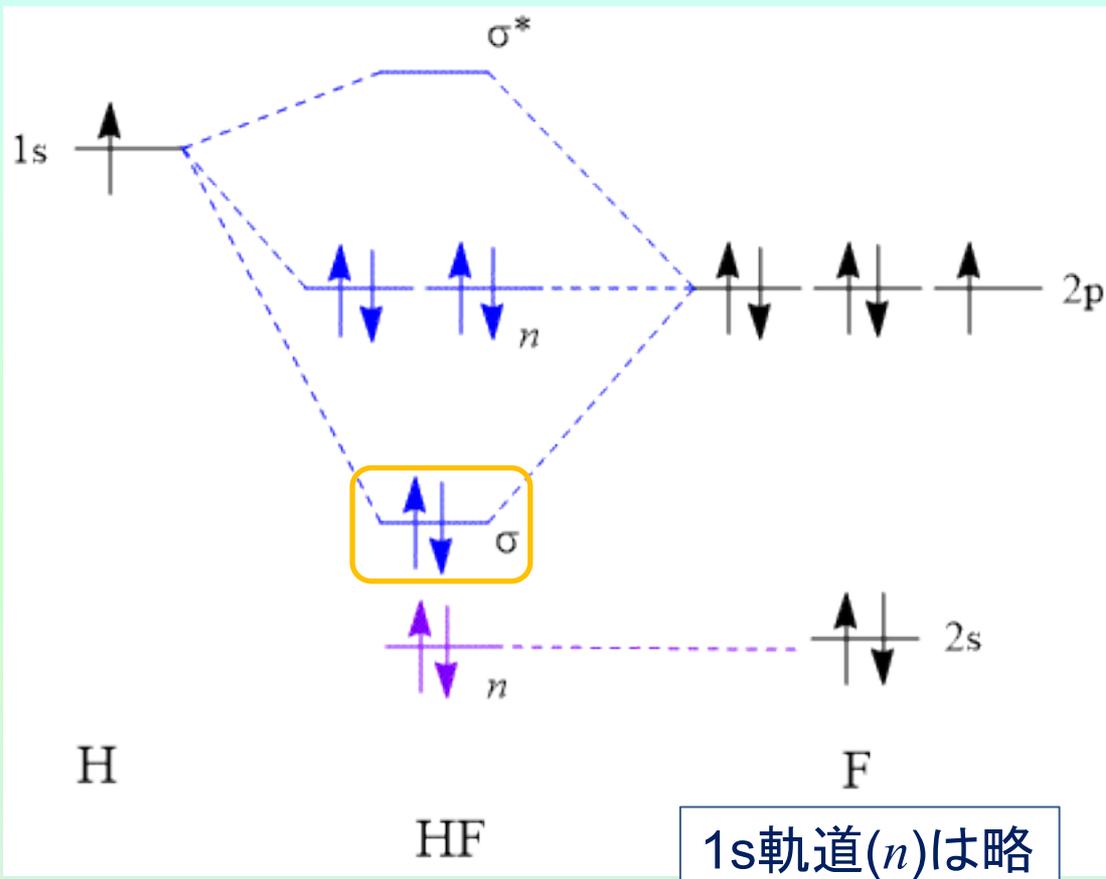
分子軌道エネルギー準位図



酸素分子

O<sub>2</sub>

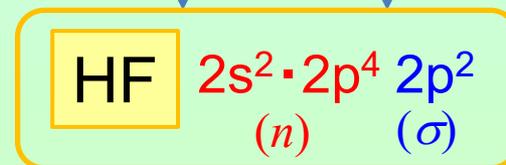
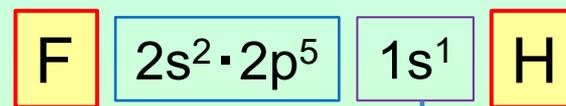
# 異核二原子分子 (HF) の例



電気双極子モーメントをもつ



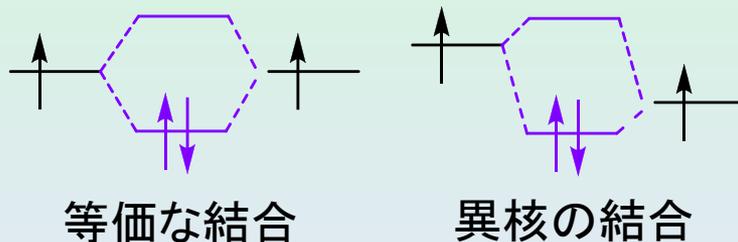
イオン結合性



F-電子対は非結合性軌道としてエネルギー準位に変化なし

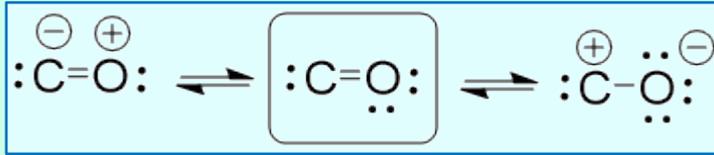
H-1s電子はF-2p側に強く引きつけられる(大幅に安定化)

分子軌道での一般的な表記



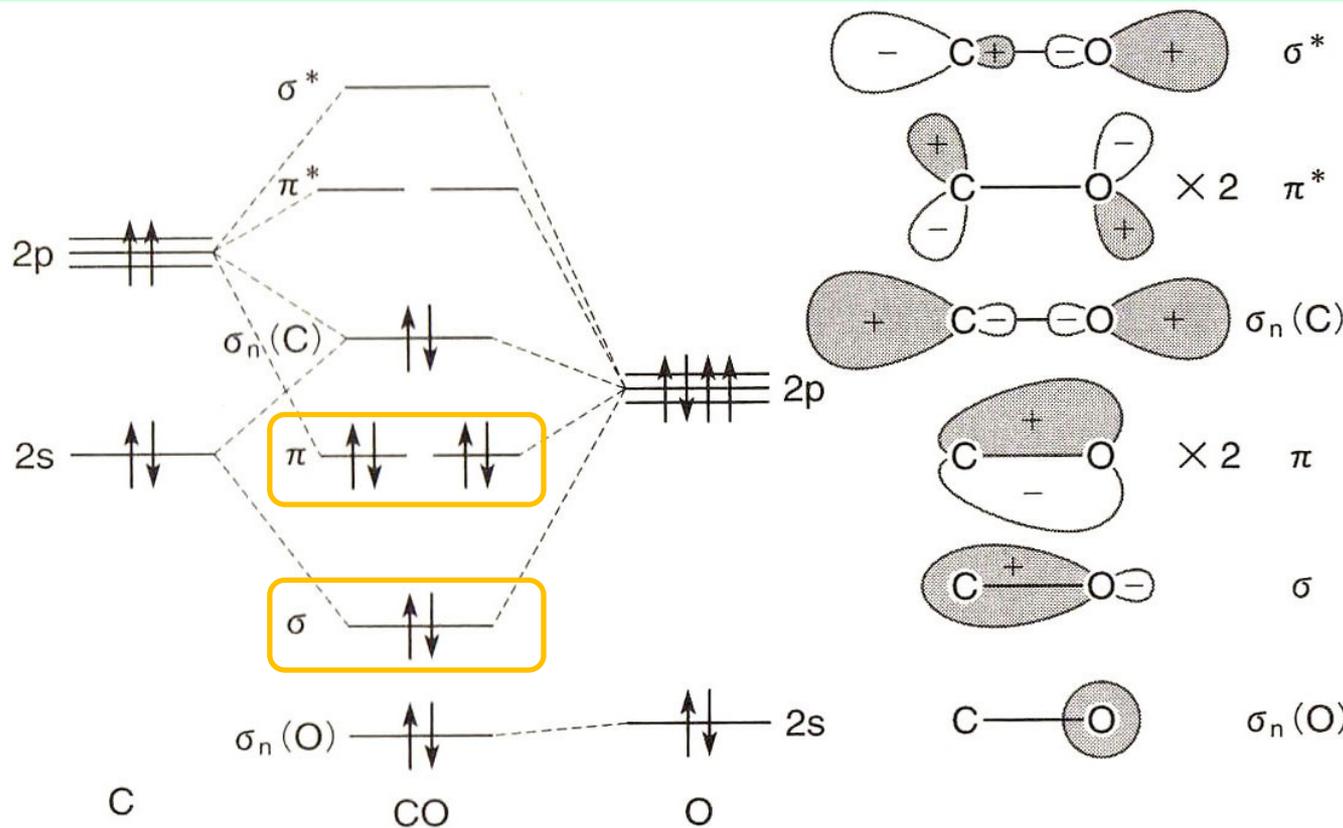
電気陰性度が大きいほどエネルギー準位が小さい

# 一酸化炭素 (CO) の例



電気双極子モーメントをもつ  
ただし、0.112 D(デバイ)と小さい

**C-O間は  
3重結合性**



2つの非結合性軌道(実際はC-2s・O-2sの寄与あり)に加え、結合性軌道に3つの電子対(反結合性軌道に電子なし)

COの分子軌道図は多種の表記方法があり画一的ではないので、この図もあくまで一例。

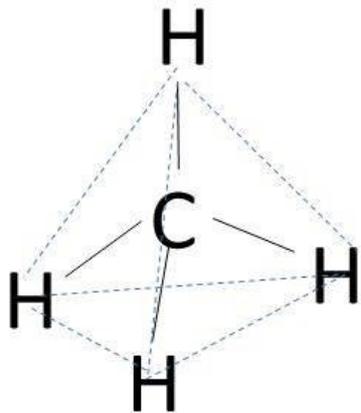
1s軌道の  $\sigma, \sigma^*$  は(C, O)両原子とも略

# CH<sub>4</sub> (軸対称性でない分子)

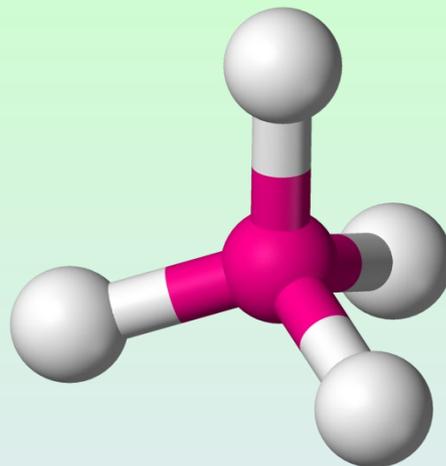
化学の重要な大原則です。

安定な分子構造には、**電子の共有や授受による安定**とともに、**三次元的な対称による安定**も重要な要素となる。

メタンの分子構造



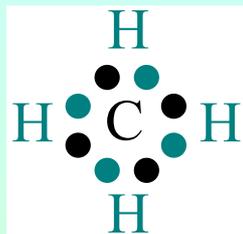
正四面体構造



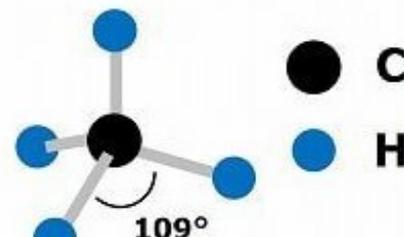
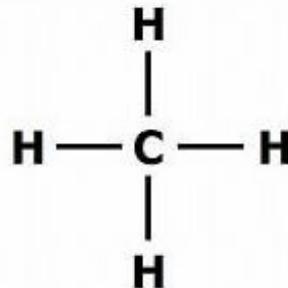
化学的に極めて安定  
正四面体型構造  
**C-Hは**  
**等価な4本の共有結合**

Cの価電子は2p軌道の2電子  
4原子のHは1s軌道の各1電子

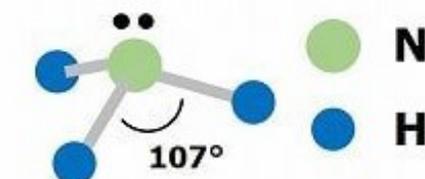
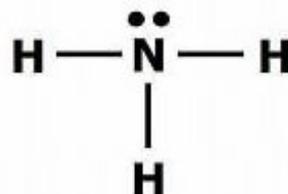
# 分子の構造・電子対の反発



メタン CH<sub>4</sub>



アンモニア NH<sub>3</sub>



水 H<sub>2</sub>O



## 分子内の電子対同士の反発

非共有電子対  
↓  
非共有電子対

>

非共有電子対  
↓  
共有電子対

>

共有電子対  
↓  
共有電子対

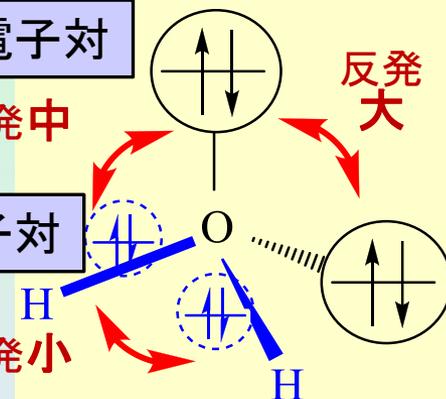
非共有電子対

反発中

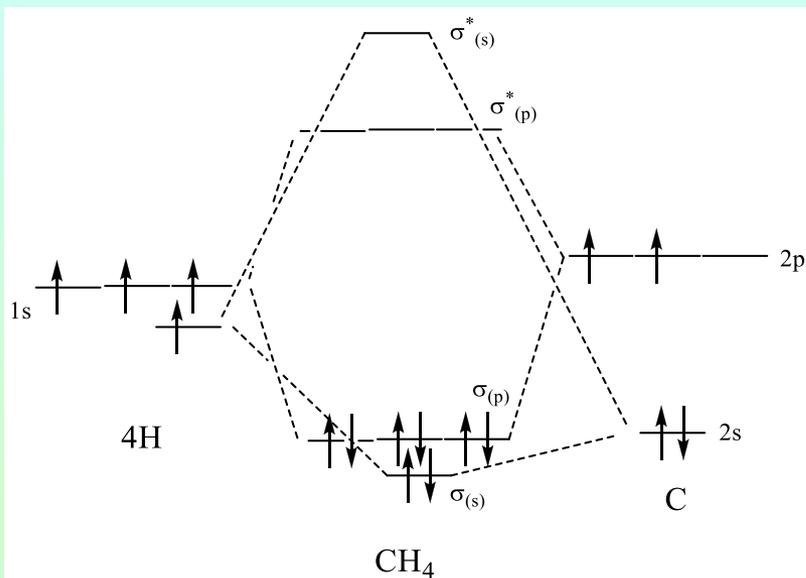
共有電子対

反発小

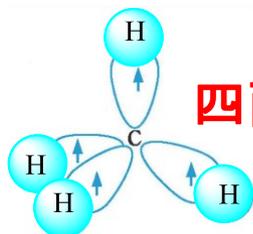
反発大



# 混成軌道・CH<sub>4</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

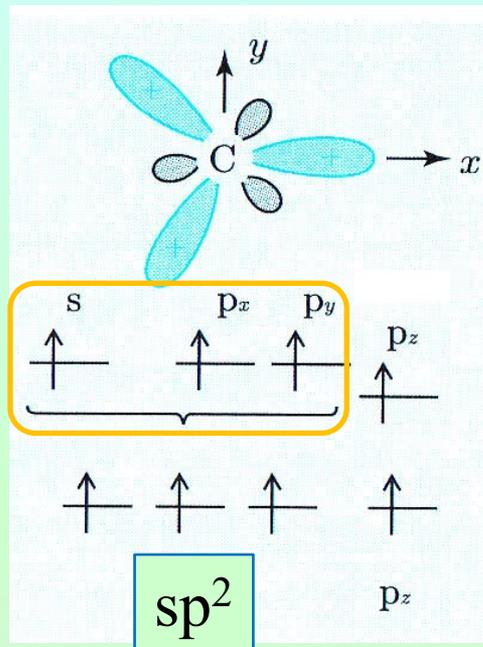


$sp^3$



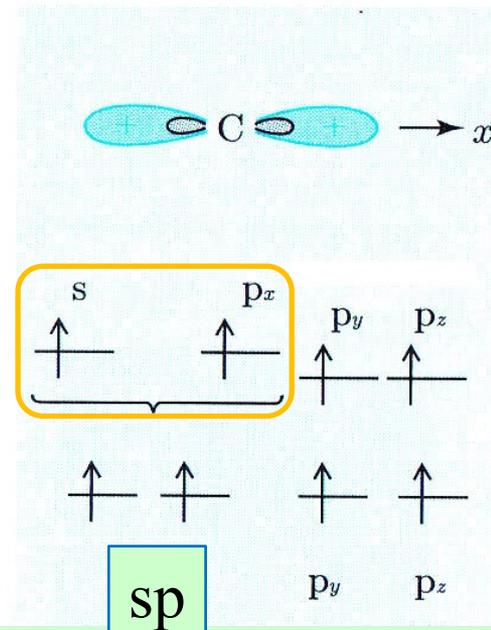
四面体配位

メタンは $sp^3$ 混成軌道による  
 $\sigma$  軌道(4軌道・8電子占有)  
 $\sigma^*$  軌道(4軌道・空軌道)



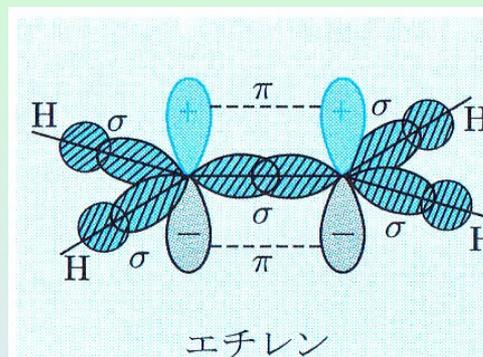
$sp^2$

平面三配位

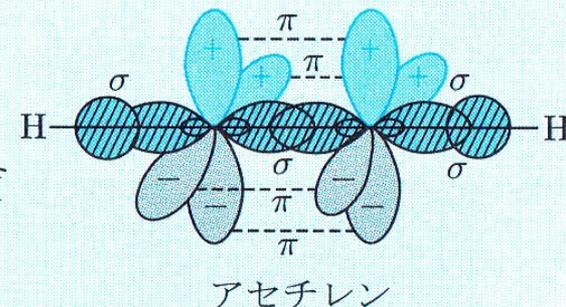


$sp$

直線二配位



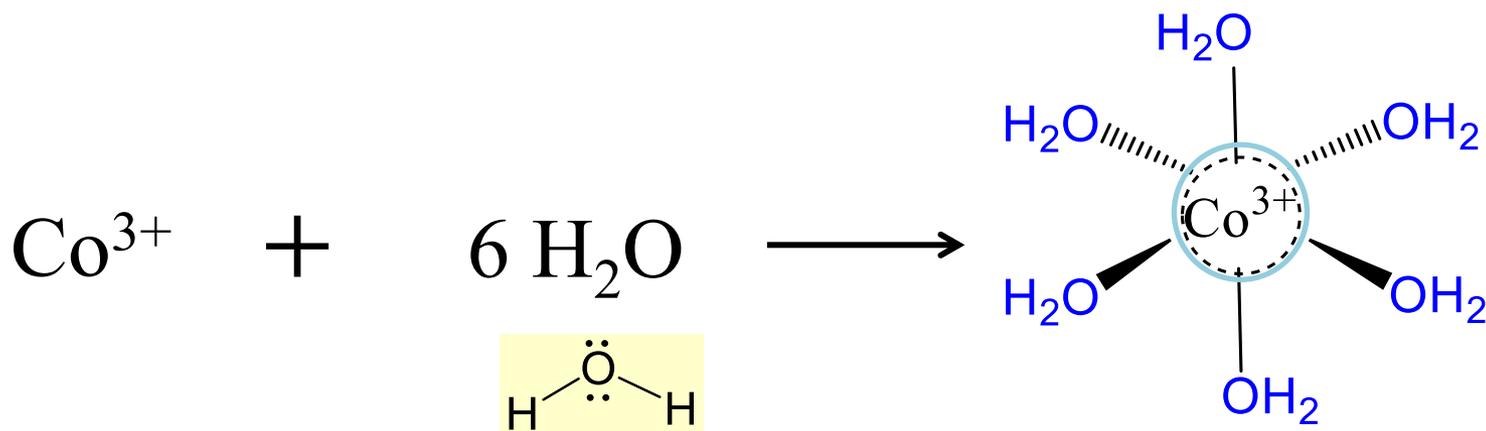
エチレン



アセチレン

# 配位結合

## 金属イオンの水和(アクア錯体の形成)の例



### 配位結合

結合に関わる**電子対**が  
一方の原子のみから**提供される**化学結合

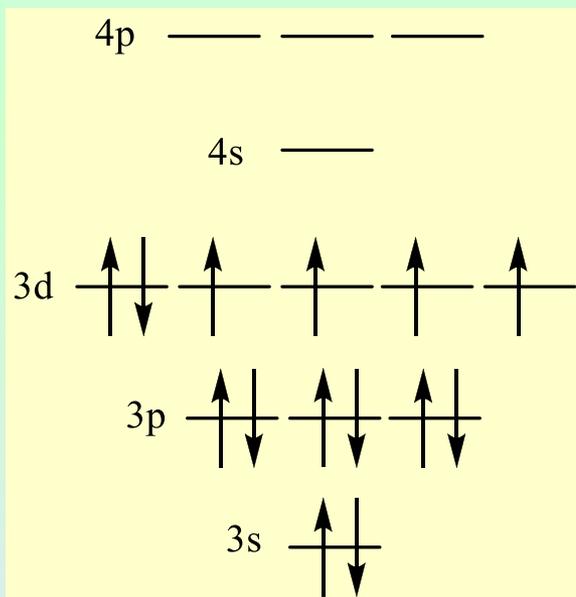
配位子の中の原子(NやOなど)がもつ非共有電子対を、相手側に与える結合が多い。  
ただし結合力は共有結合やイオン結合と比べて一般に弱い。

例

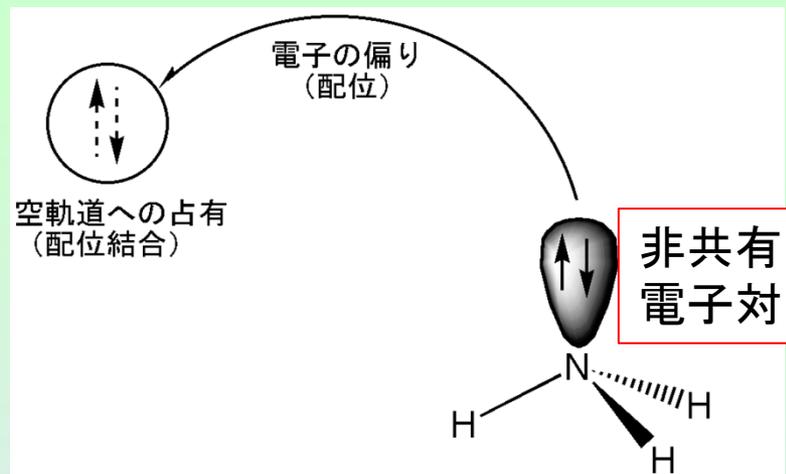
中心金属(陽イオン)の最外殻の空軌道を,  
配位子の非共有電子対が「間借り」して配位結合となる.

## コバルトイオン( $\text{Co}^{3+}$ )の例

電子配置:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

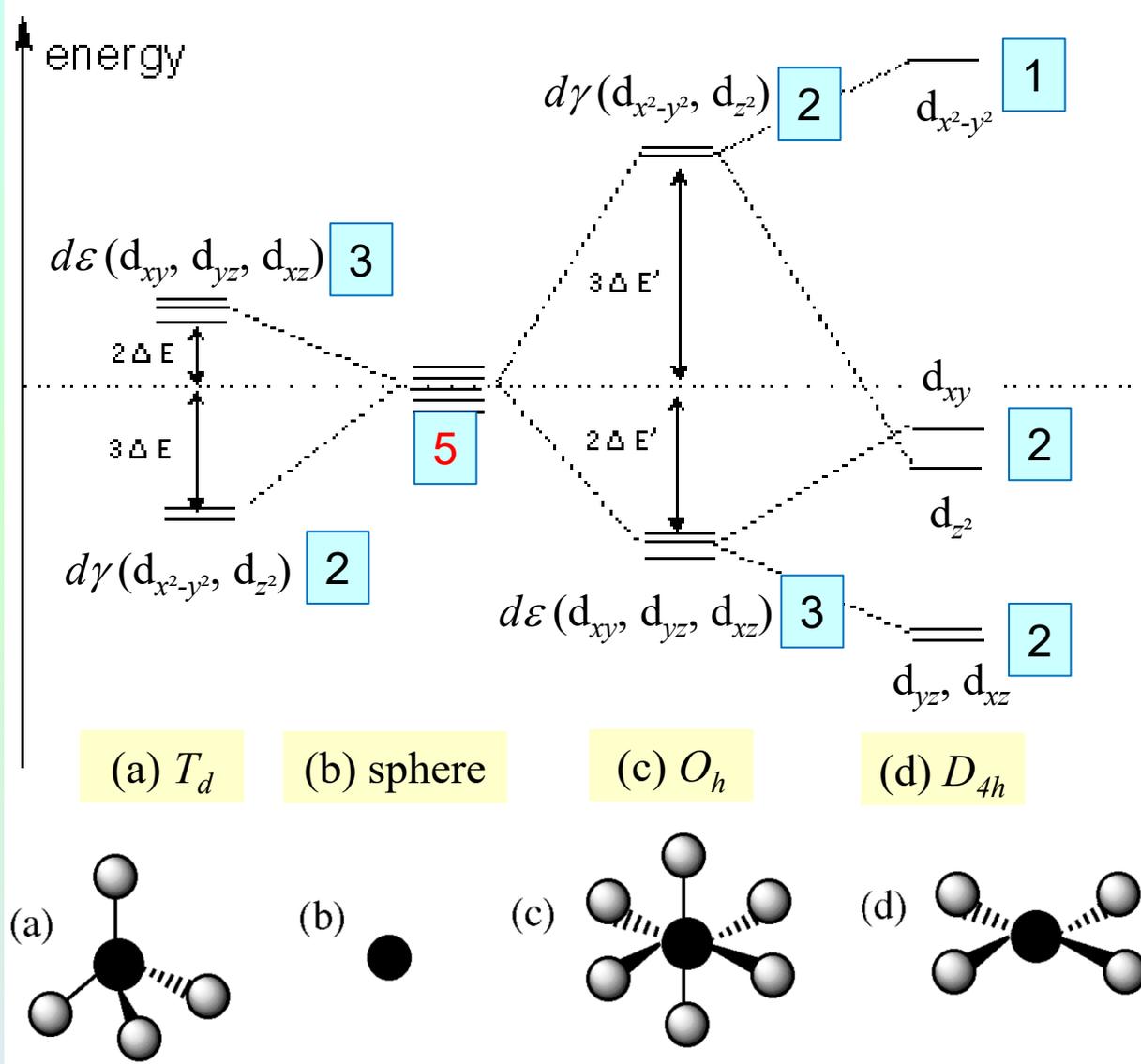


( $\text{Co}^{3+}$ の電子配置 [3s以降])

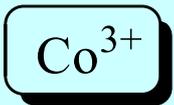
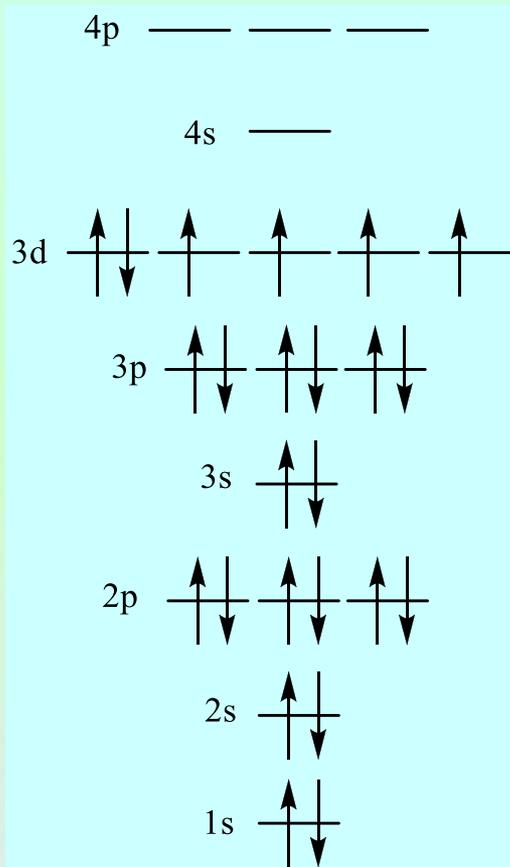


$\text{NH}_3$ 配位子の場合。  
 $\text{H}_2\text{O}$ でも[O:]で同様に配位。

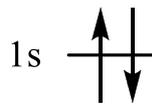
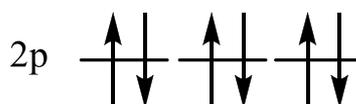
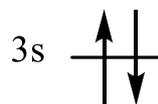
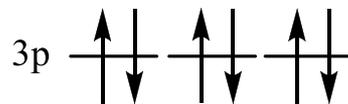
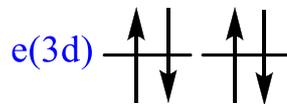
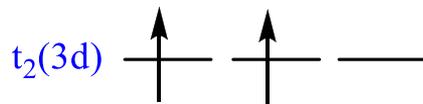
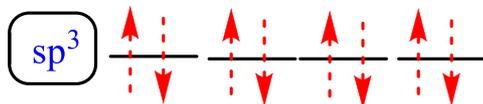
# d軌道の分裂 (エネルギー差の形成)



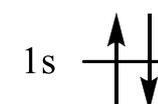
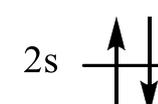
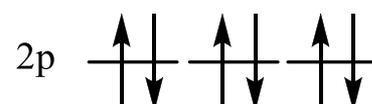
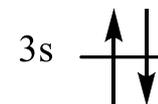
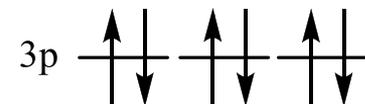
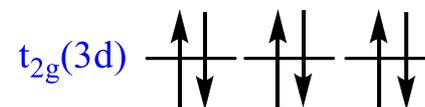
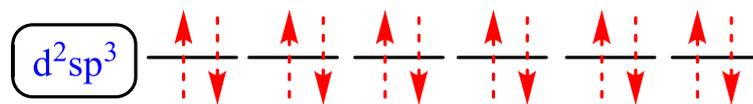
# 配位結合の電子配置(4配位・6配位)



4配位 = 4電子対

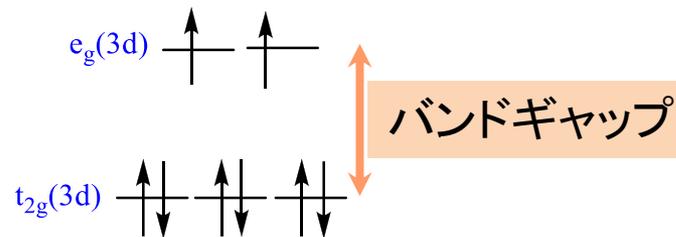
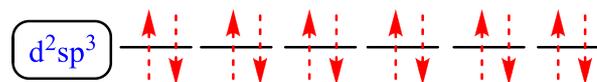
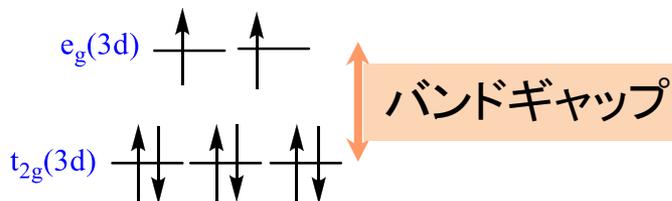
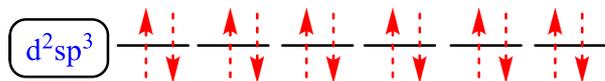
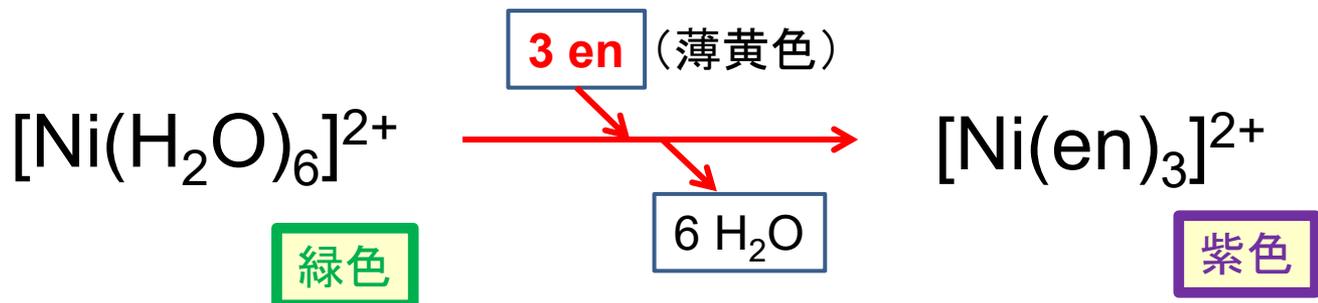
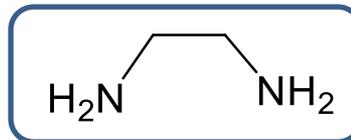
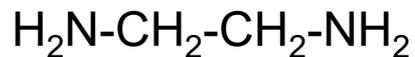


6配位 = 6電子対



# エチレンジアミン (en) 錯体

## エチレンジアミン (en)



## 分光化学系列(序列)

(大であるほど配位結合時のd軌道エネルギー差が大)

### 陰イオン

$\text{CO} > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

### 陽イオン

$\text{Pt}^{4+} > \text{Pd}^{4+} > \text{Rh}^{2+} > \text{Mn}^{4+} > \text{Co}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$

次週から、話は「分光法」へ。  
(各論になります)

- 「紫外可視分光法」

これまでも使ったことがあるでしょう、比色分析や濃度分析には必須の分光法です。

- 「蛍光・りん光分光法」

とくにバイオ分野に必須。物質からの発光を測定します。