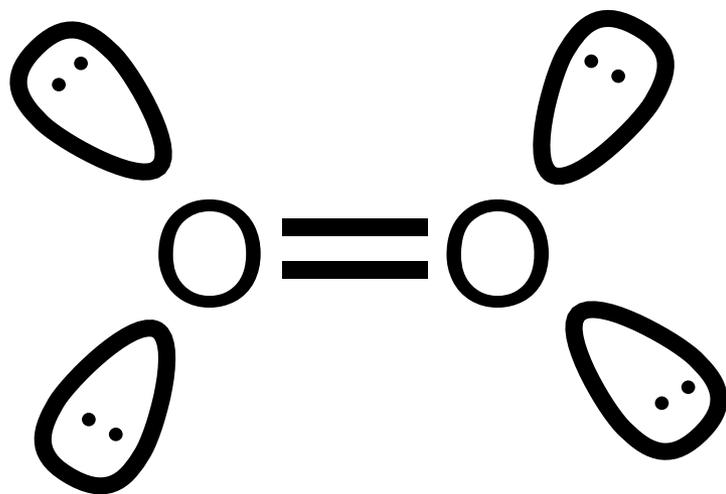


分子軌道法



反応性高い
常磁性

(不対電子が存在)



常磁性(不対電子が存在)

原子価 結合法

- 電子が一つずつ入った原子軌道が互いに重なり合うことで結合が形成される、という考え方

分子軌 道法

- 分子全体に広がった“分子軌道”に電子が配置される、という考え方

原子軌道間の相互作用



分子軌道

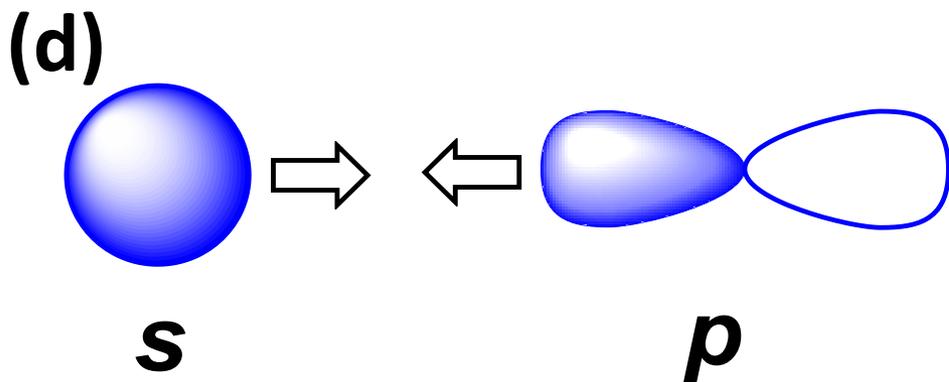
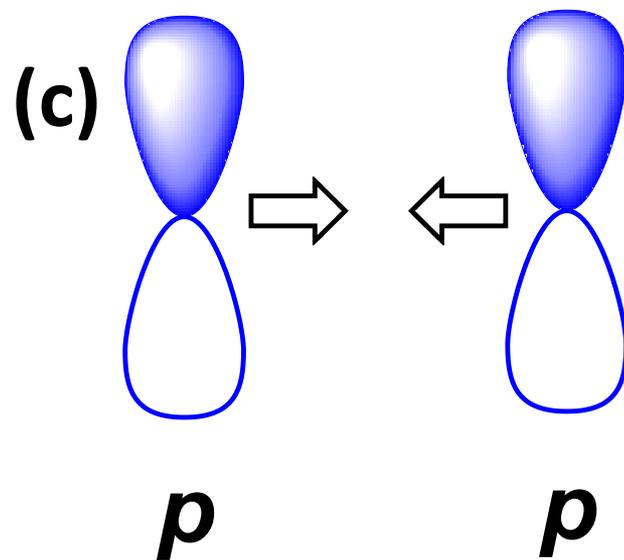
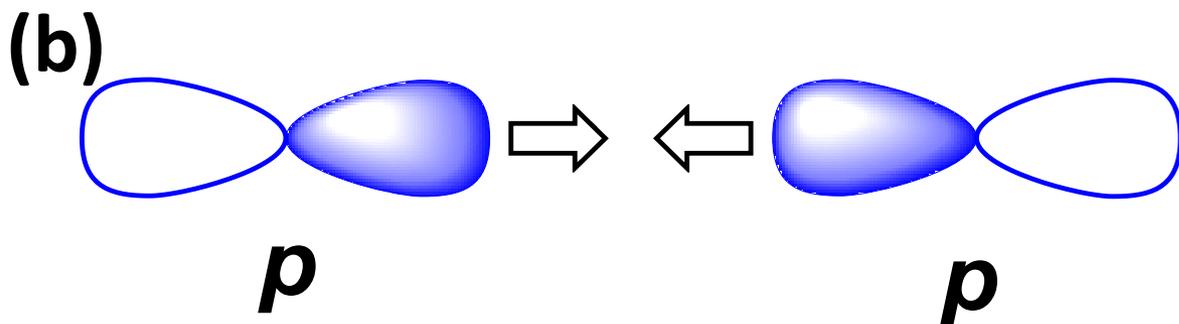
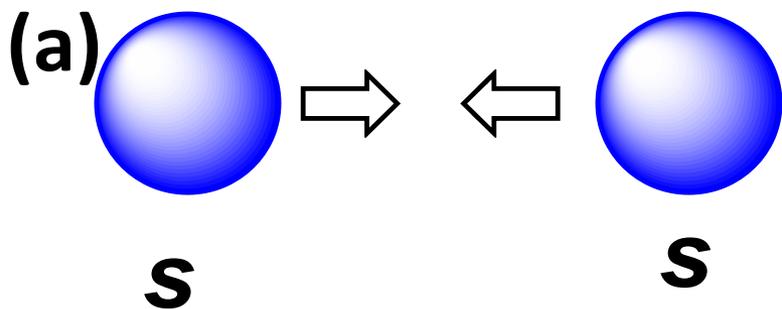
1) 結合性軌道

同位相で重なる → エネルギーが
低くて安定

2) 反結合性軌道

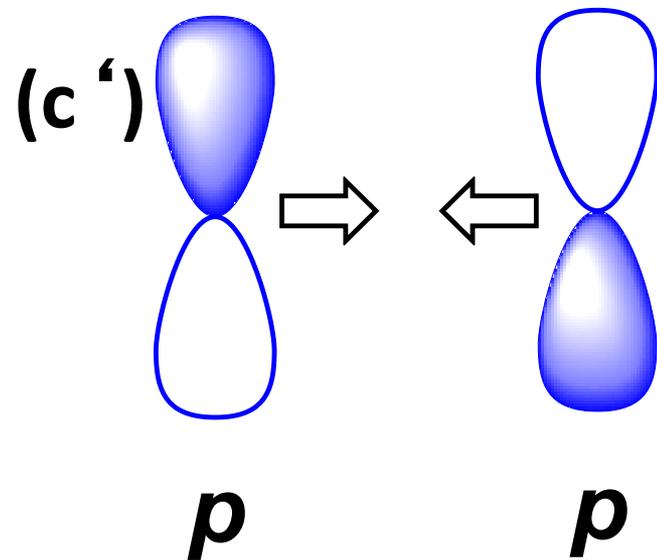
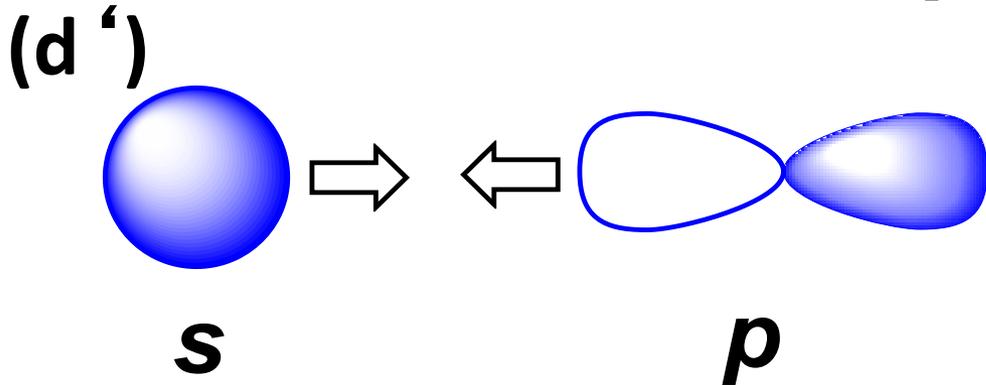
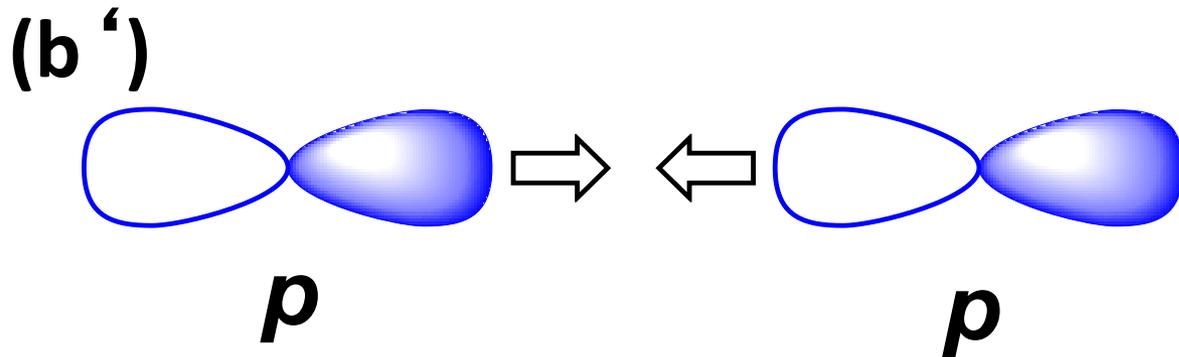
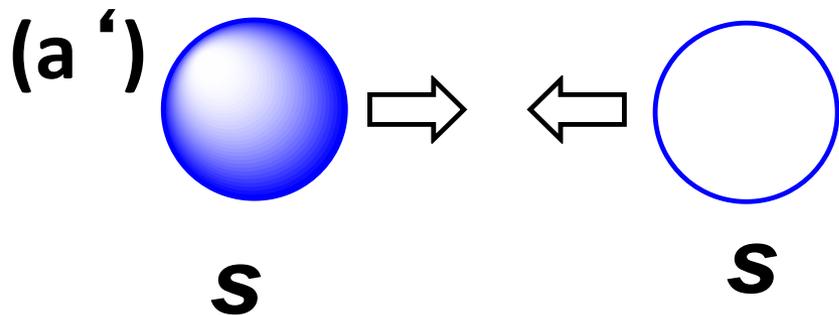
逆位相で重なる → エネルギーが
高くて不安定

相互作用する組み合わせ(同位相)



結合性軌道

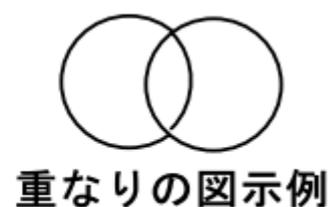
相互作用する組み合わせ(逆位相)



反結合性軌道

2018年 無機化学 期末試験 1

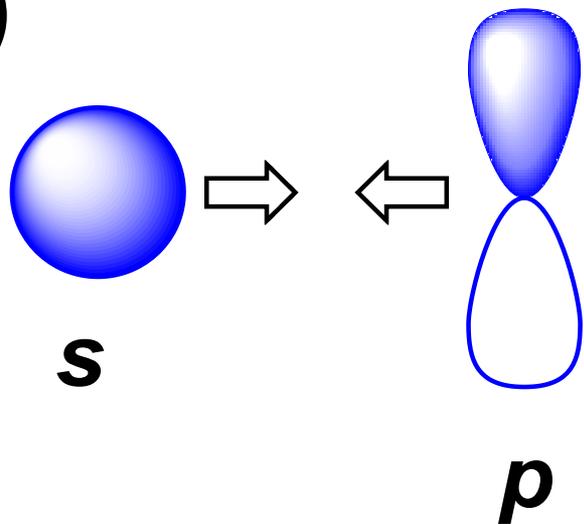
問5. p 軌道, d 軌道を用いて, 反結合性軌道となるような軌道の重なる例を, 右の例1にならぬ, 3種以上図示せよ. ただし, d 軌道は必ず1回以上使用すること. また, 軌道の位相は, 例1に従い, + (プラス) 位相の軌道を白抜きの枠線のみ, - (マイナス) 位相の軌道を黒の塗りつぶしで示せ. (+, - の符号は不必要) なお, 解答欄中の横線は結合軸である.



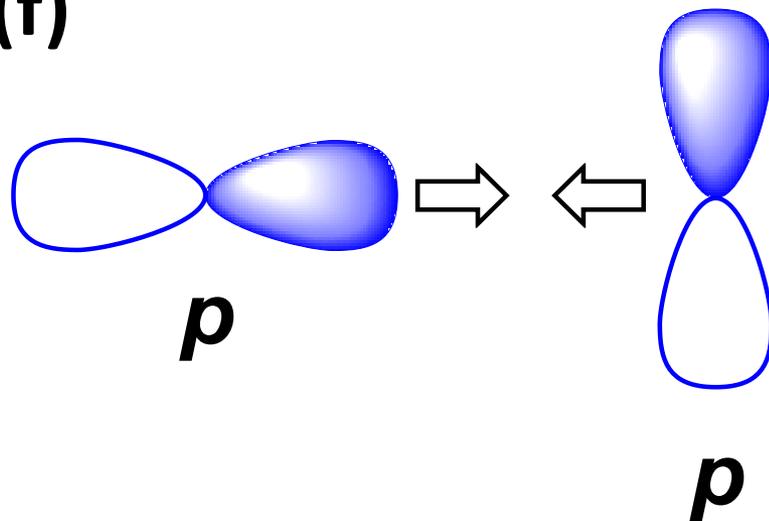
例1

相互作用しない組み合わせ

(e)



(f)



(+) と (+)
(-) と (-)

お互いを相殺してしまう

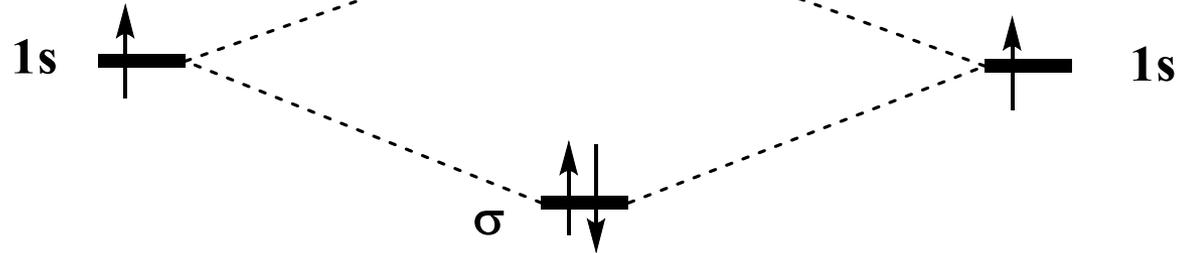
分子軌道法

= 1s軌道どうしの相互作用 =

逆位相



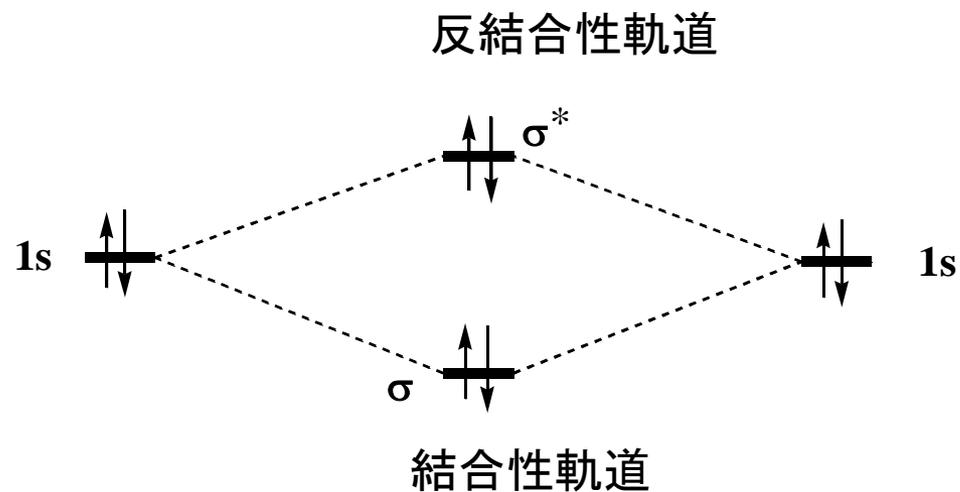
H—H



同位相

分子軌道法

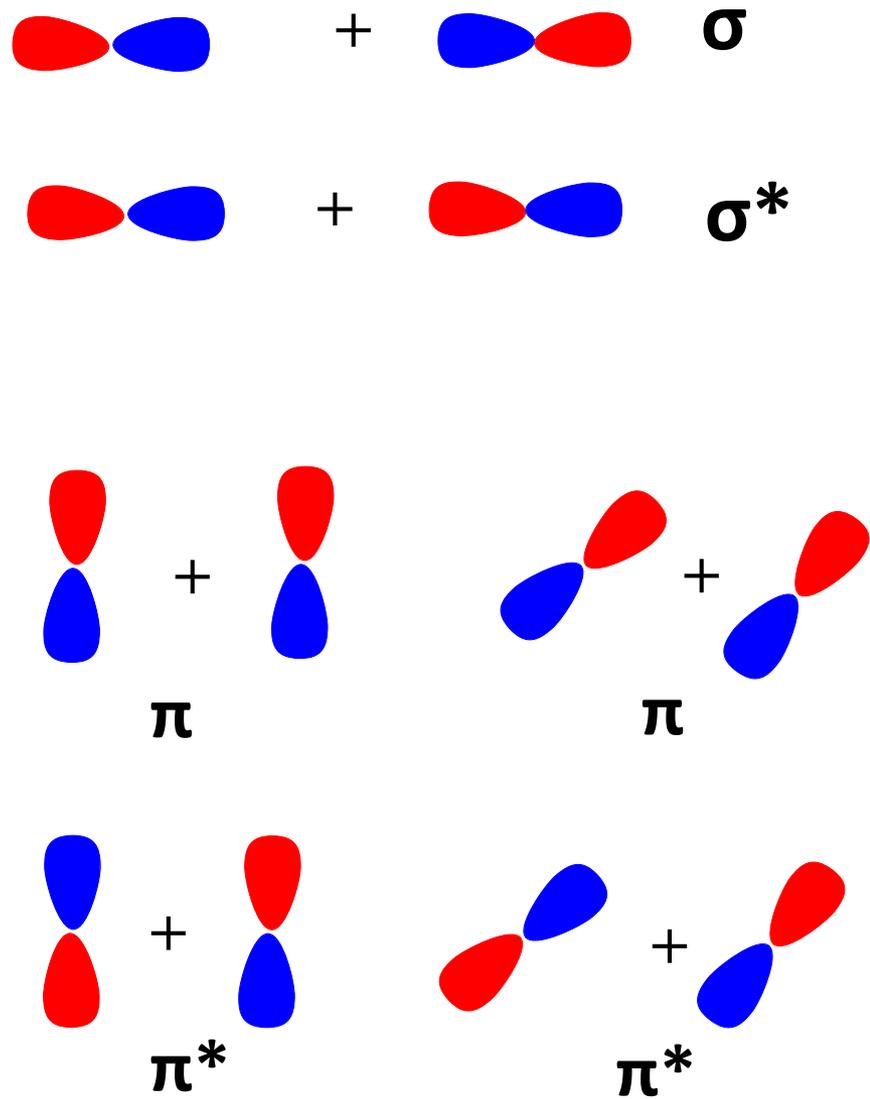
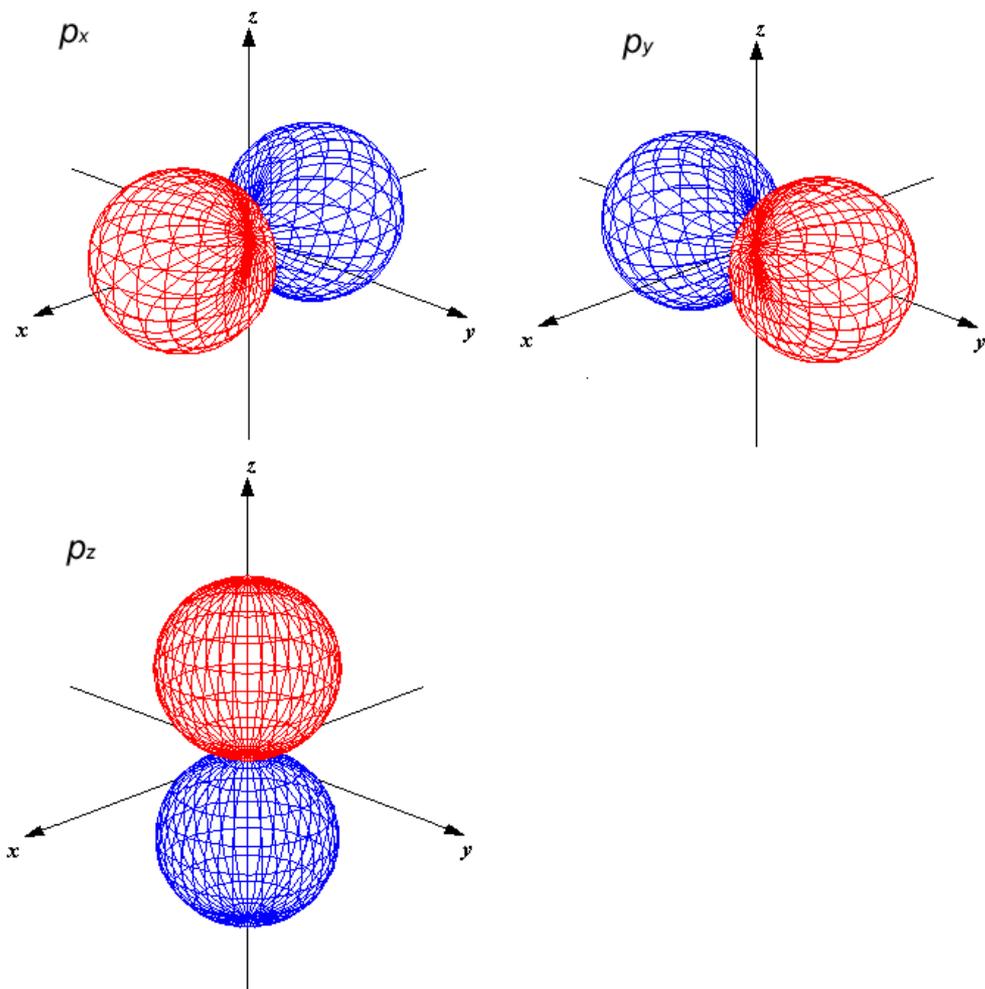
=He₂が存在しない理由=



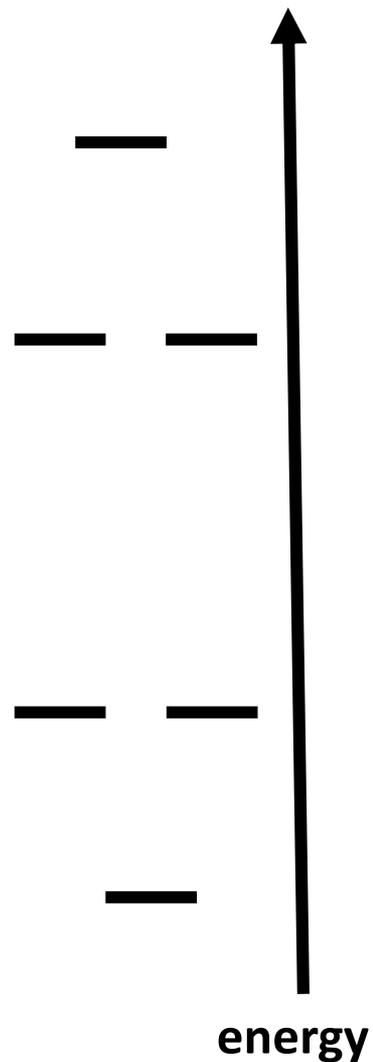
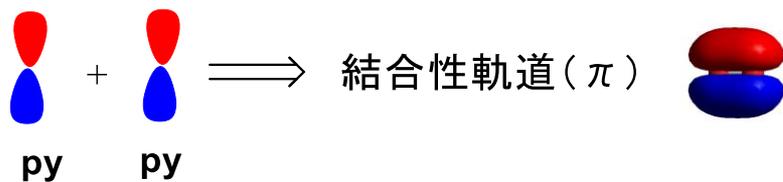
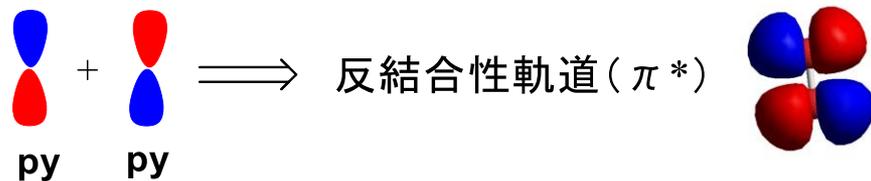
安定化と不安定化の両方が相殺する

$$BO = (2 - 2) / 2 = 0$$

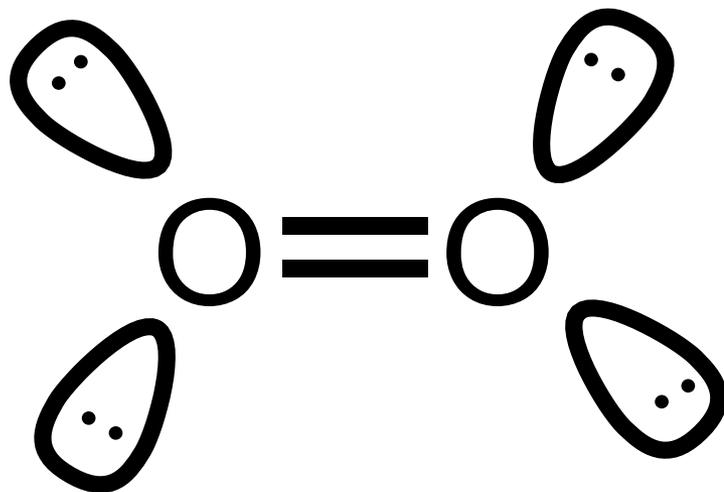
P軌道同士の相互作用

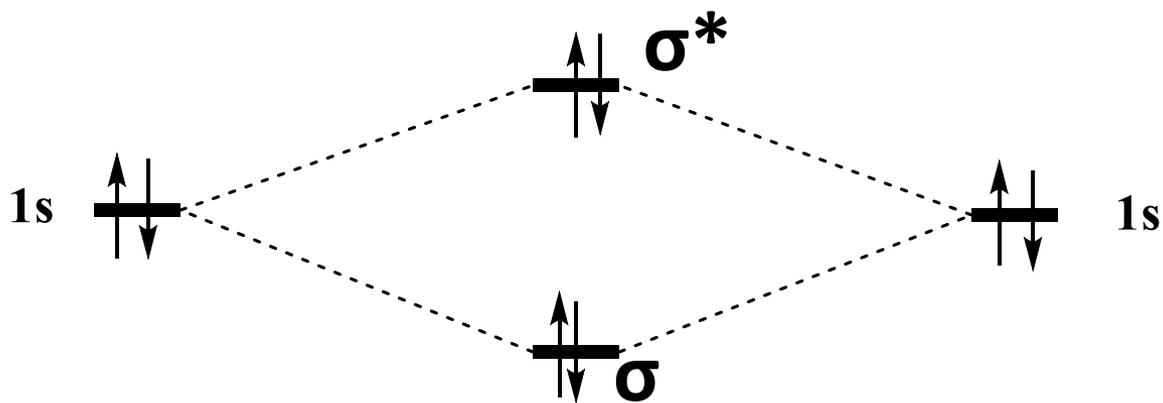
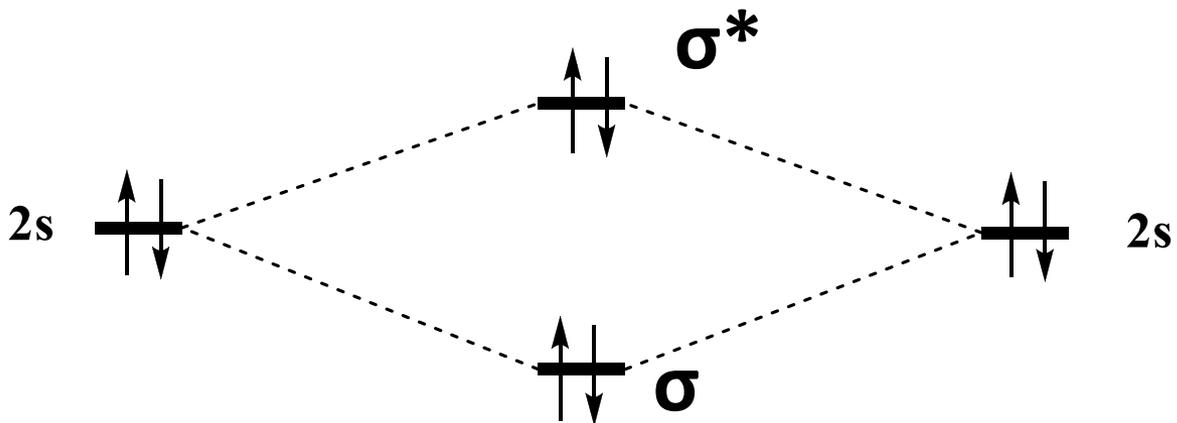


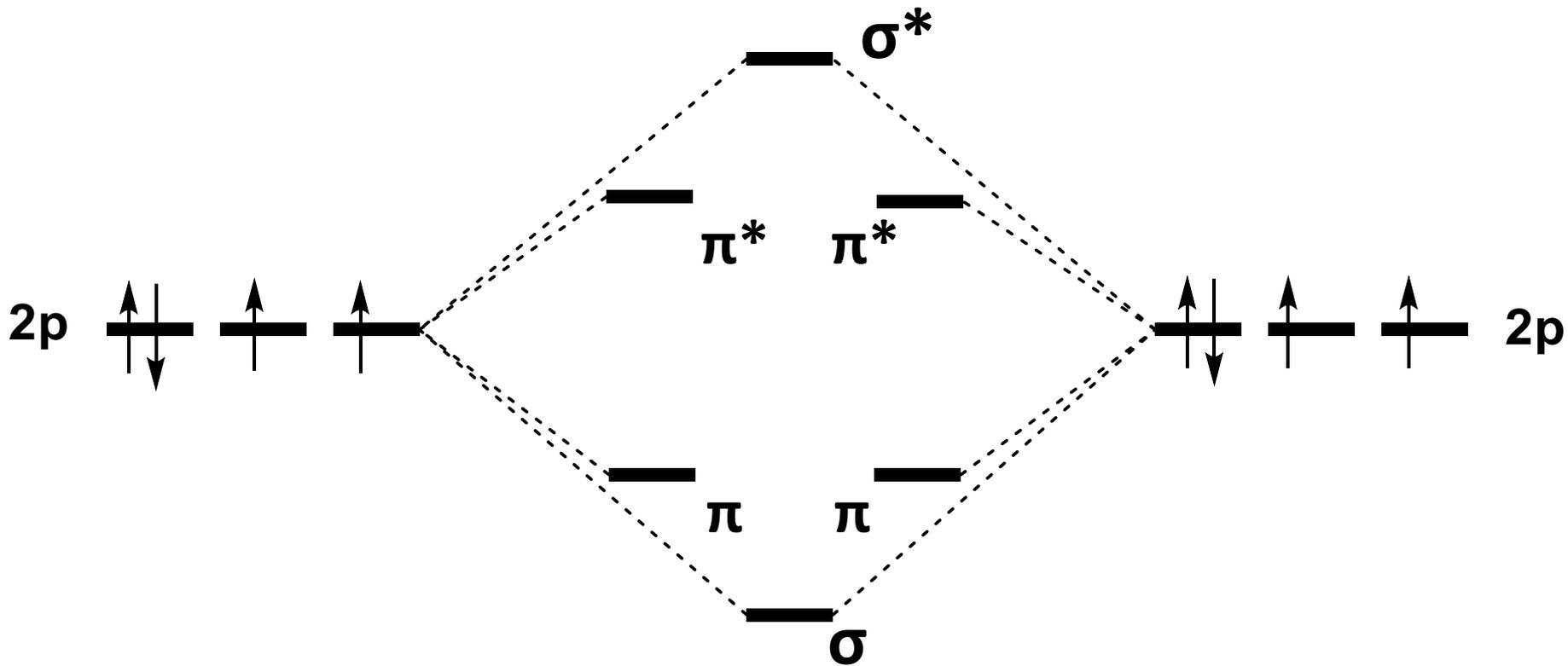
P軌道同士の相互作用から生成される分子軌道



等核二原子分子





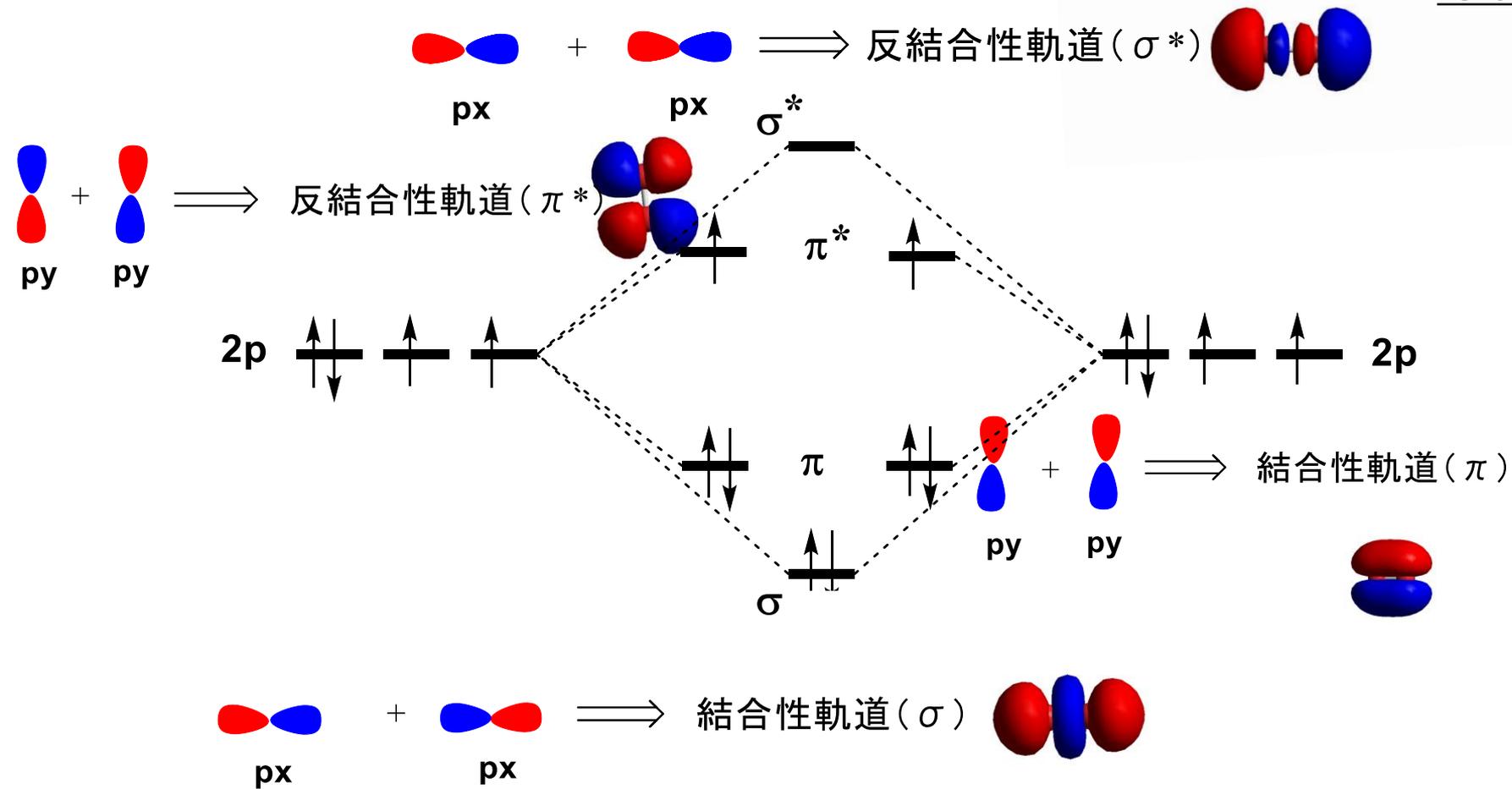


=2p軌道どうしの相互作用=



プリントp.36, 37

Text p.66

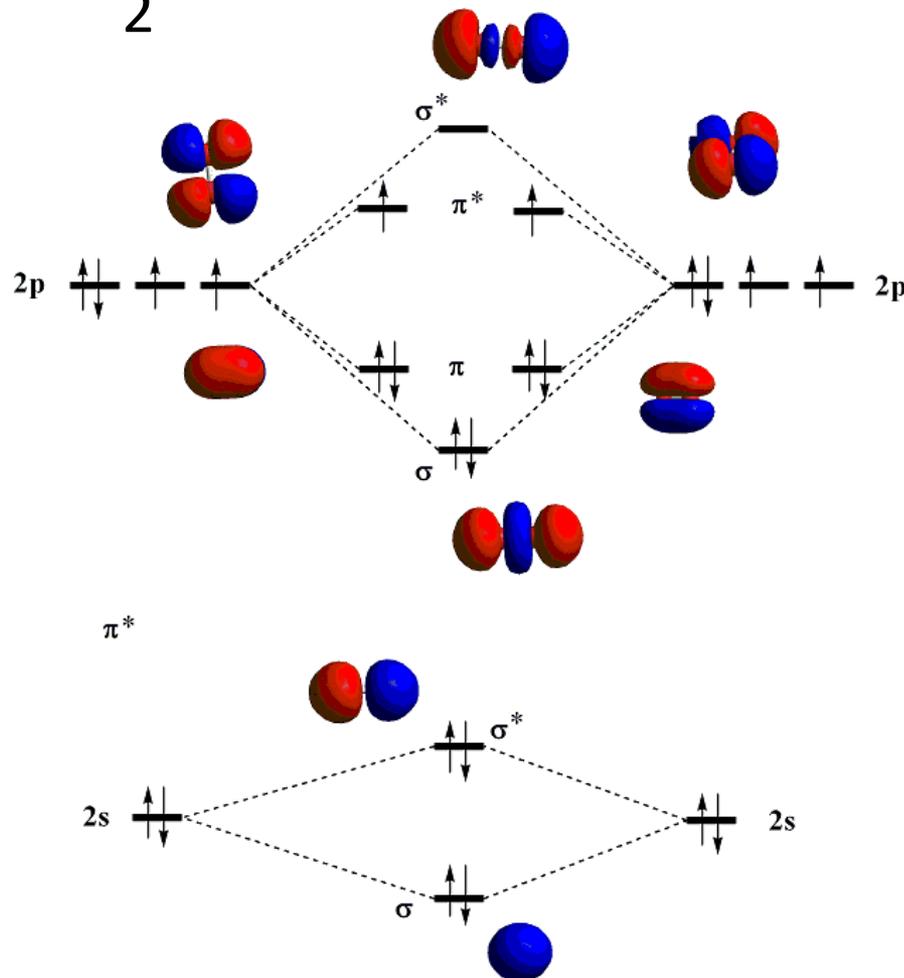


結合次数 (BO)

BO: bond order

Text p.65, プリントp.36

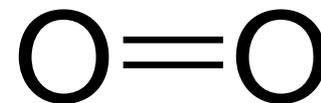
$$BO = \frac{1}{2} (\text{結合性軌道中の電子数} - \text{反結合性軌道中の電子数})$$



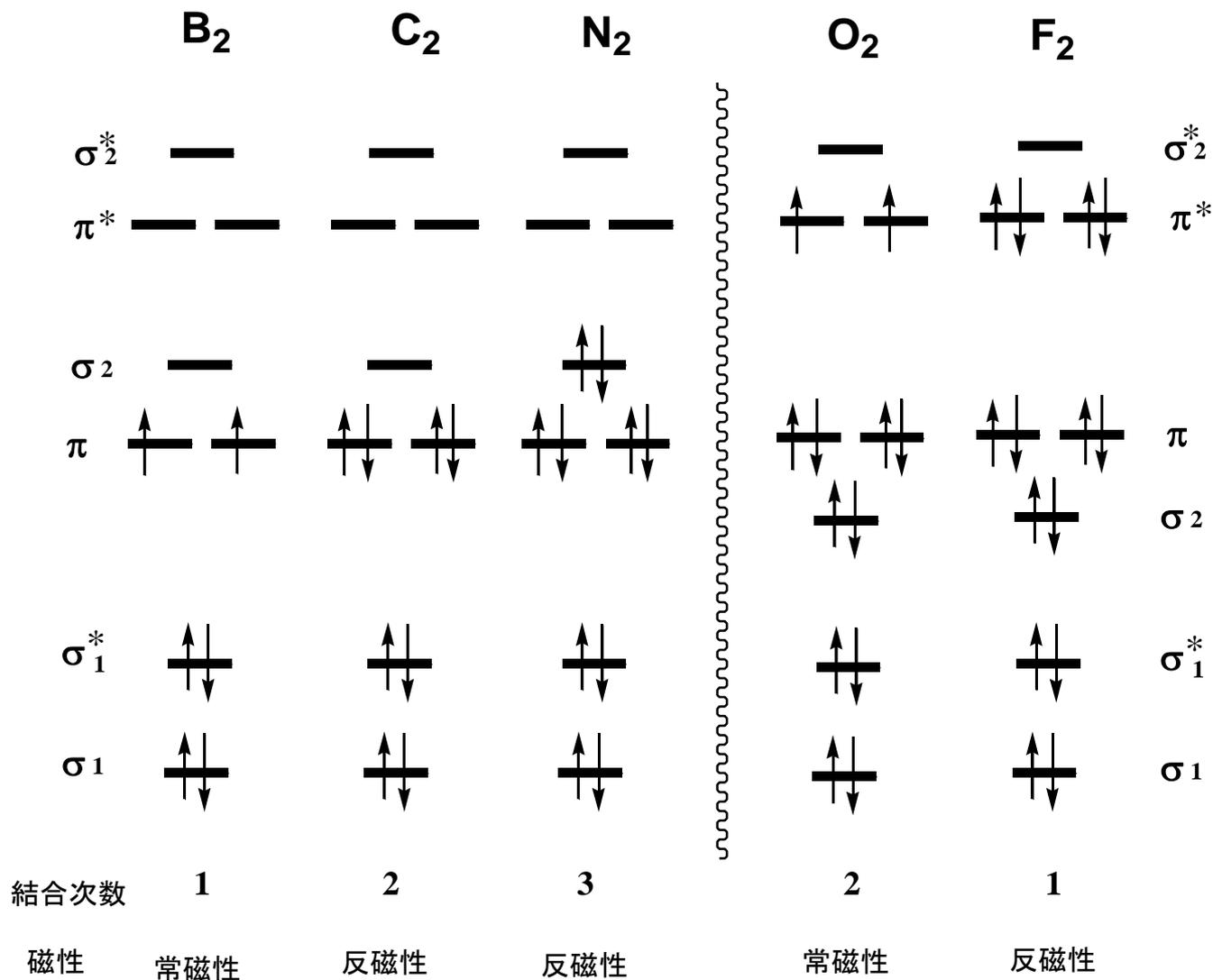
Triplet oxygenのbond order

$$BO = \frac{1}{2} (6 - 2)$$

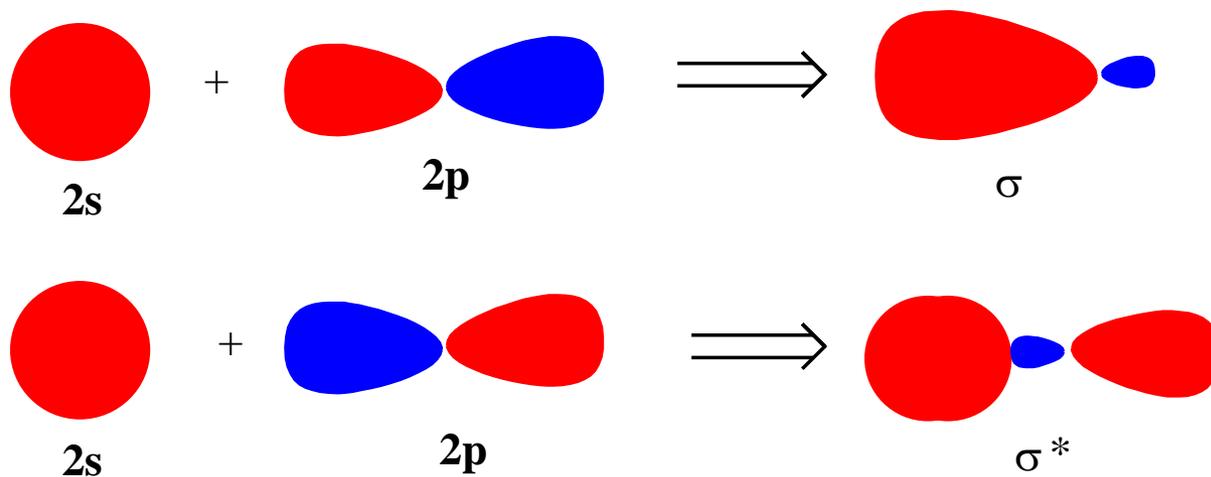
$$= 2$$



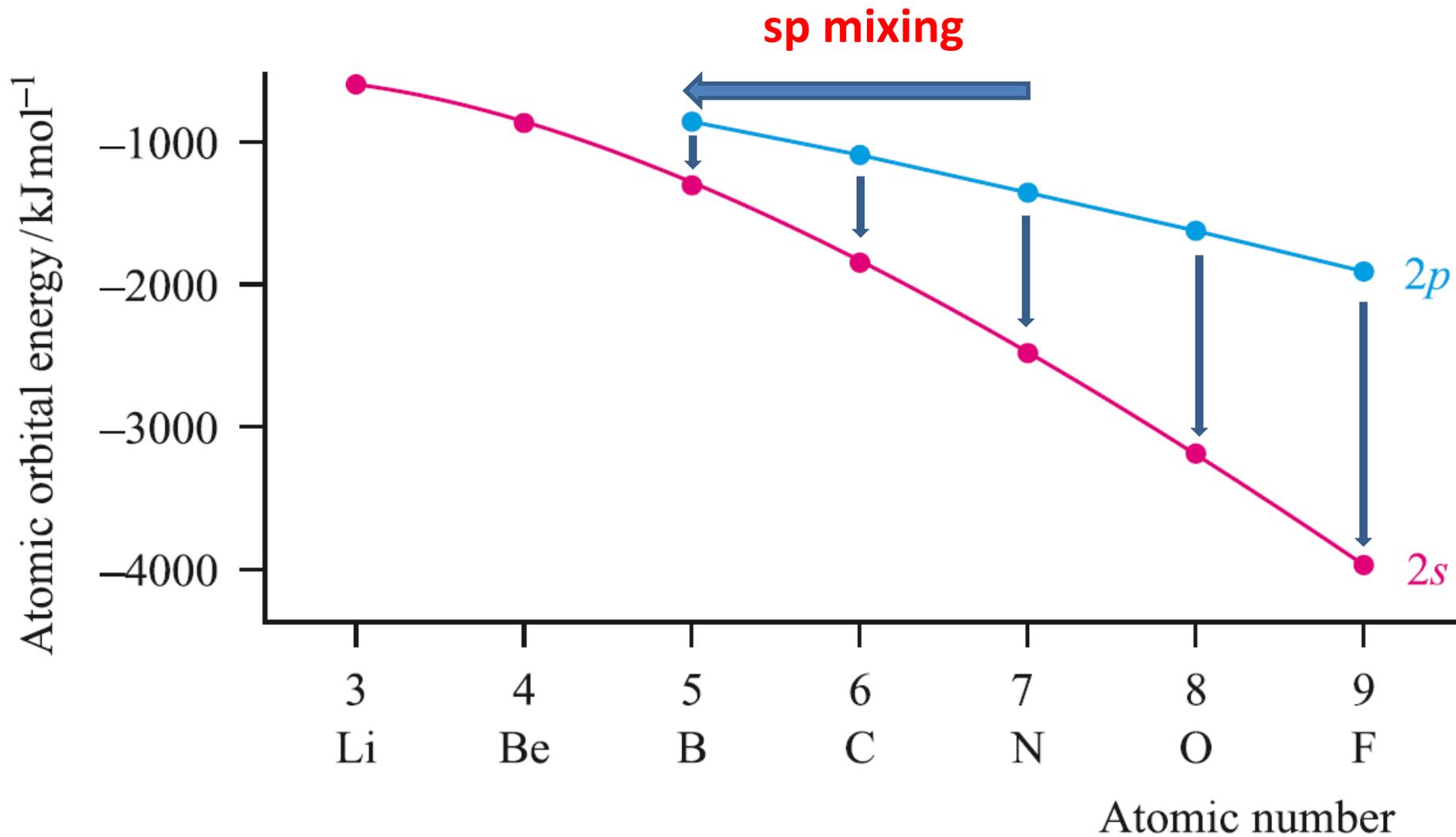
第2周期元素の等核二原子分子の軌道占有状態と結合の性質



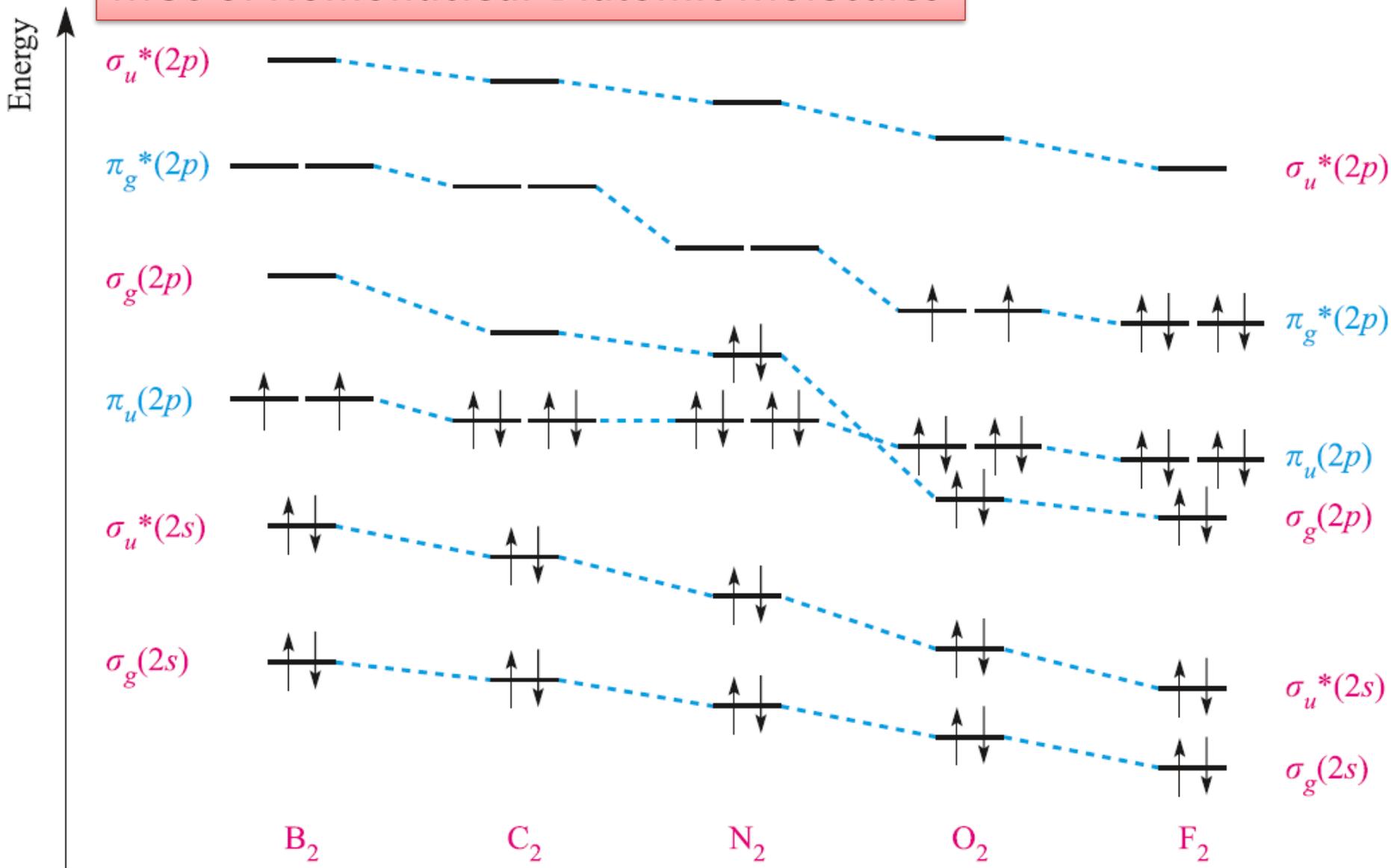
=2sと2pの相互作用=



B_2 , C_2 , N_2 では $2s$ と $2p$ 軌道のエネルギー差が小さいので、 $2s$ と $2p$ 同士の相互作用を考慮する必要がでてくる



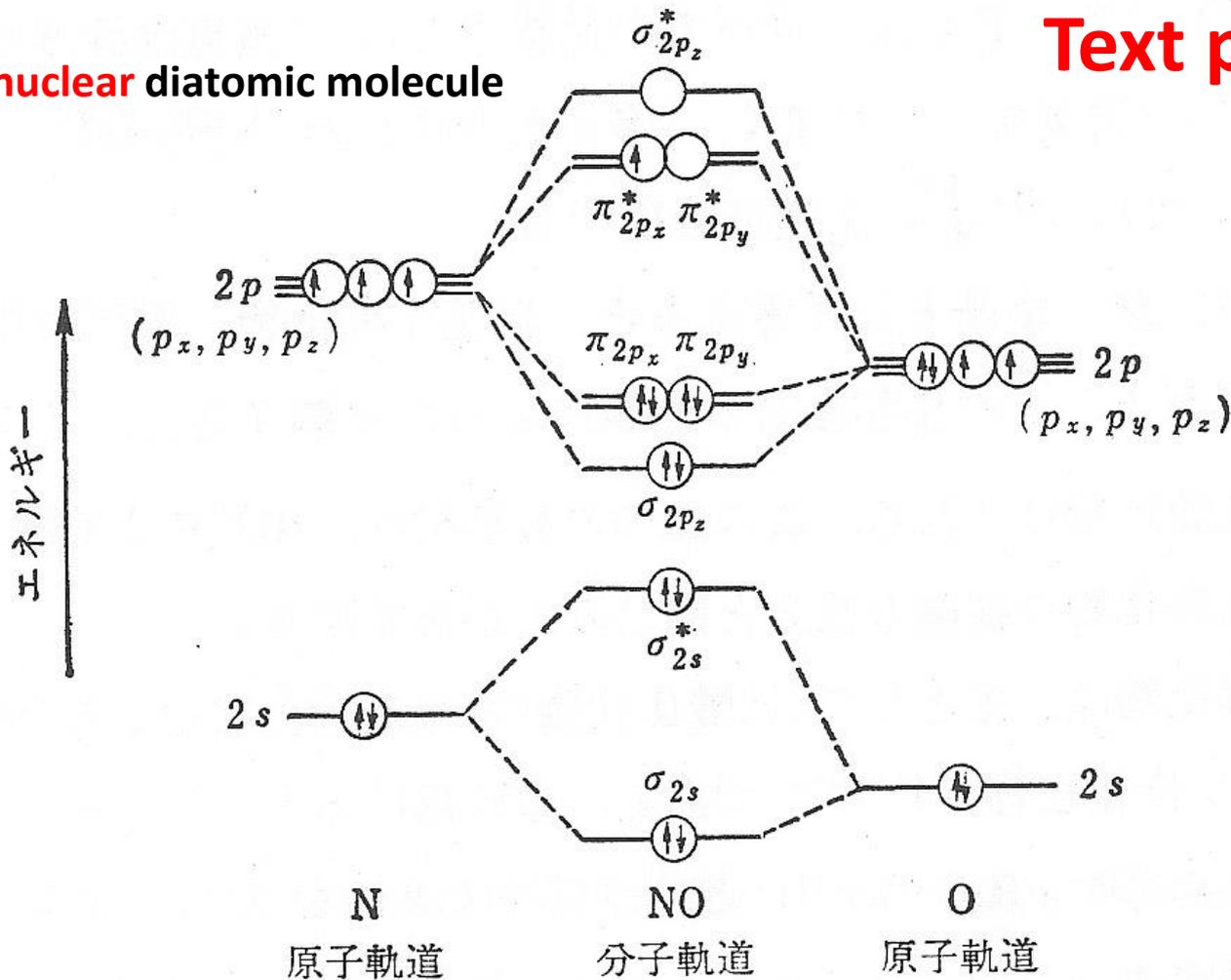
MOs of Homonuclear Diatomic Molecules



MO Diagram for NO (nitrogen monoxide)

Text p.69

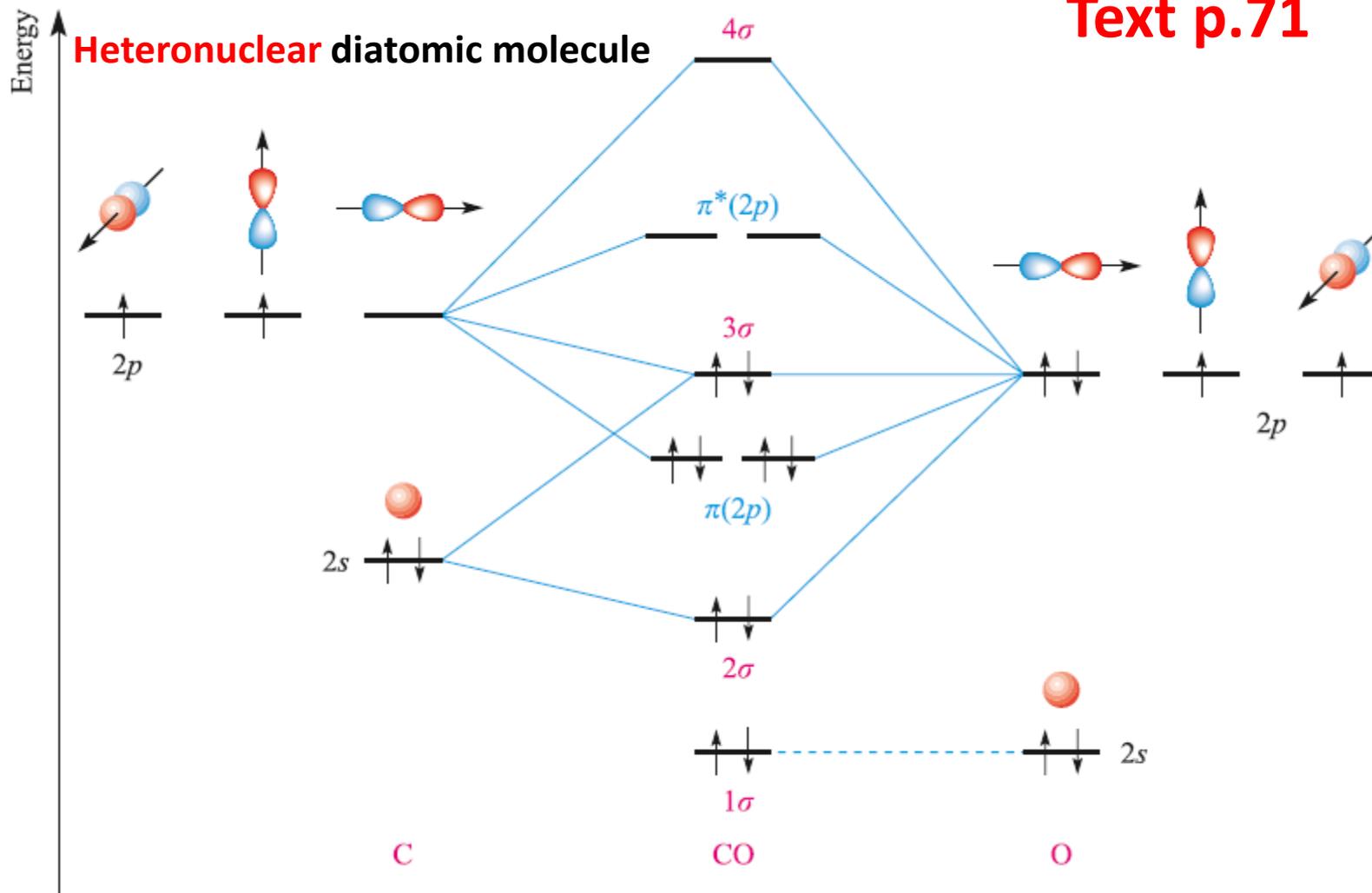
Heteronuclear diatomic molecule



NO 分子の分子軌道エネルギー準位図

MO Diagram for CO (carbon monoxide)

Text p.71



2019 無機化学 第二回レポート課題

炭素Cと窒素Nが結合したCN分子について、図1に、分子軌道法に基づくCN分子の分子軌道エネルギー準位図を示した。

CN分子あるいはシアン化物イオンにおいては、一方の原子の2s軌道と、他方の原子の2p軌道の重なりが無視できないとする。

また、1s軌道同士の重なりは図示していない。また、CおよびNの2p軌道は三重に縮重している。

以下の設問に答えよ。

- (1) 窒素Nの原子軌道のエネルギー準位が、炭素Cのエネルギー準位よりも低い理由を説明せよ。(1点)
- (2) 反結合性の π 分子軌道は(1)~(6)のどれか。番号で答えよ。(1点)
- (3) CN分子は、1価の陰イオン(シアン化物イオン CN^-)になりやすく、シアン化物イオンは多くの金属と錯体を形成する。CN分子が1価の陰イオン(シアン化物イオン CN^-)になりやすい理由を分子軌道エネルギー準位図に基づいて説明せよ。(3点)

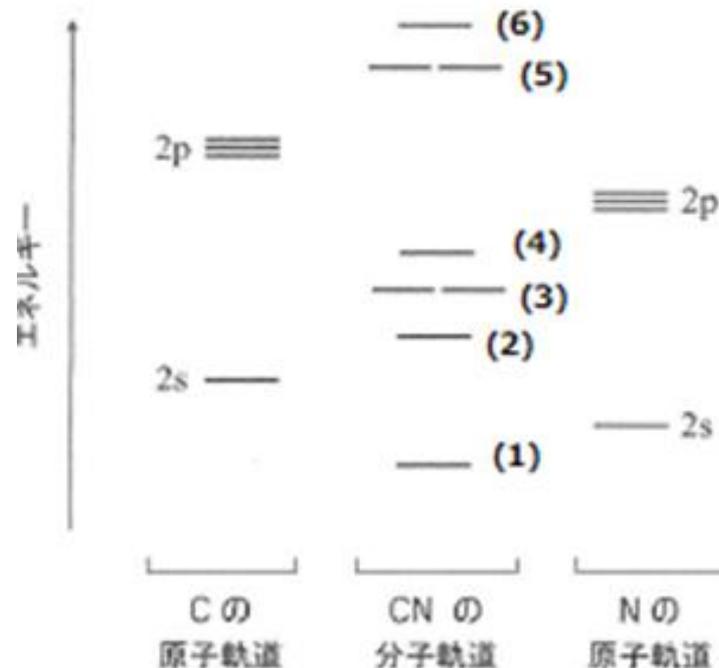
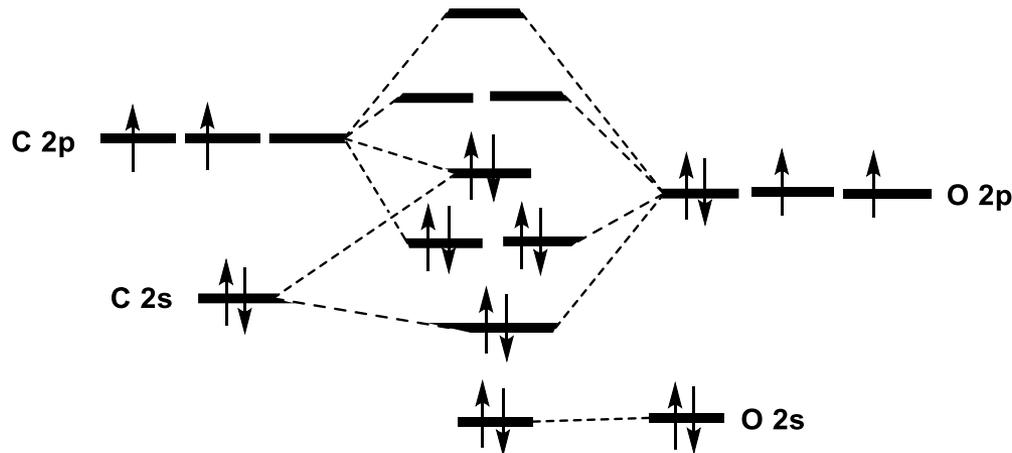


図1

(参考) 2018年 レポート課題

異核二原子分子の分子軌道は一般的に等核二原子分子に比べて複雑であるが，原子番号が近い原子どうしからなる分子では，等核の場合と同じようにして分子軌道を構成することができる．テキストp.70から71には，一酸化炭素の分子軌道エネルギー準位図について解説されている．

これらの説明およびテキストp.71の図3.55（下図）を基本として，以下の問いに答えよ．（実際には，この図とは違うダイヤグラムも書けるが，テキストで言及しているように，高度に簡素化した形で考える）

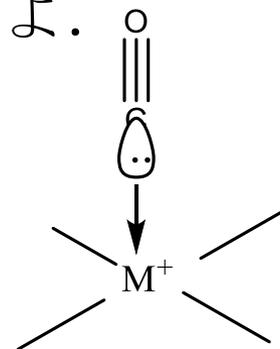


問 1 図3.55より導かれる一酸化炭素の結合次数はいくらか
計算式とともに示せ.

問 2 電子配置から，一酸化炭素に電子を一つ加えた CO^- の
安定性を論ぜよ．また， CO^- の結合次数を計算式とともに
示せ．

問 3 基底状態の一酸化炭素は磁性を持つか，持たないか，
理由とともに答えよ.

問 4 一酸化炭素が配位子として機能するとき，ドナー原子
は酸素原子ではなく炭素原子である．また，結合様式は右図
の通り，直線型配位である．これらの理由を説明せよ.



(参考)

分子軌道で反応を考えるとき，HOMO（最高被占軌道）とLUMO（最低空軌道）はキーワードである．電子が入っている分子軌道の中で，最もエネルギーが高い軌道がHOMO，電子の入っていない軌道で最もエネルギーの低い軌道をLUMOという．分子軌道の中で，特に，HOMOとLUMOが反応には重要である．HOMOの電子が最も反応性が高く，これが反応に使われ，逆に電子を受け取る場合にはLUMOに受け取ることになる．（テキストp.93）