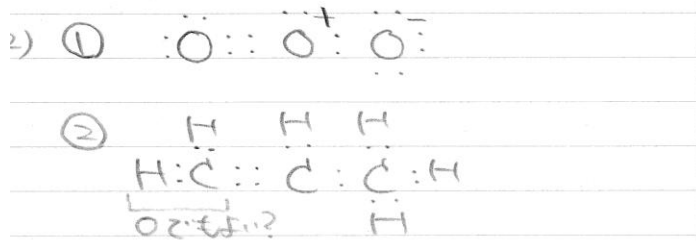
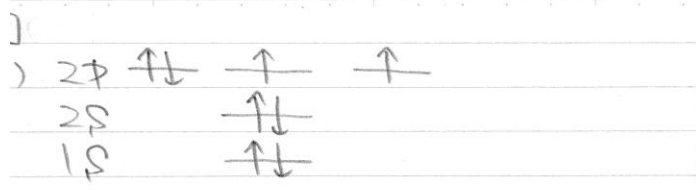
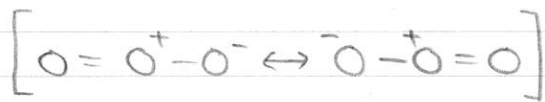


物性化学 H.21



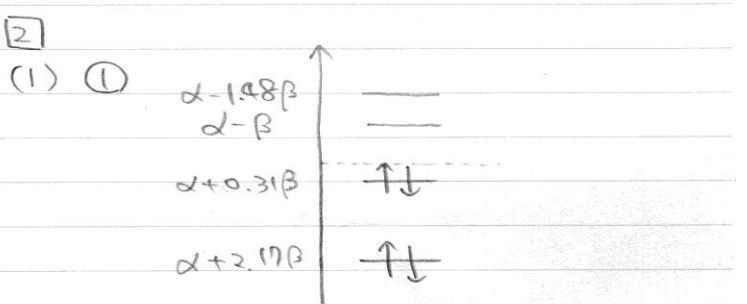
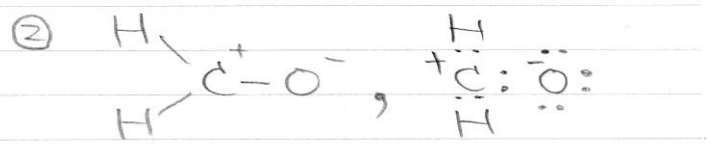
③ 中心の酸素は、二重結合と単結合を1本ずつ、これ非共有電子対を1つ有するから、VSEPRによれば、3個の電子対を有するといことになる。つまり、中心酸素は、非共有電子対も含めて三角平面形をなす。ゆえに、 $O_3$ は屈曲形となる。

④ 共鳴とは、ある分子の真の構造を複数の仮想的な構造の重ね合わせつまり、極限構造の分子軌道の線形結合により、表現できるものである。



1) ① 炭素原子の電子配置  $[He](2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$  に対して、昇位による仮想的な電子配置  $[He](2s)^1(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^1$  をつくる。このうち3つの軌道の線形結合をとり、三角平面形を方向性を持つ等価な3つの  $sp^2$  混成軌道を作ることになる。~~.....~~  
 ② 酸素原子についても  $(2s)^2$  と  $(2p_x)^1$  の線形結合をとり、直線形を方向性を持つ等価な2つの  $sp$  混成軌道を作ることになる。 $sp$  混成軌道のうち1つ(もう1つは結合をなさない)が、炭素原子の  $sp^2$  混成軌道

よちの  
 の ~~.....~~ 1つと重なっての結合を形成する。炭素原子と酸素原子の間に2本の  $sp^2$  の電子は、互いに軌道が重なり  $\pi$  結合を形成する。 $2p_z$  の軌道は  $sp^2$  混成軌道とならず三角平面構造に垂直な軸を保持している。



②  $E_b = 2\{(\alpha + 0.31\beta) + (\alpha + 2.19\beta)\} = 4\alpha + 4.96\beta$   
 $2E_c = 2 \times 2(\alpha + \beta) = 4\alpha + 4\beta$   
 つまり、 $E_b < 2E_c$  となる。その差は  $0.96\beta$ 。これは、 $\pi$  結合による安定化効果、つまり、2原子が単結合した分子ではなく、炭素1,4間および炭素2,3間の二重結合が形成されることで  $\pi$  電子が非局在化し、安定化しているためである。

④  $H^+$  の攻撃により求電子反応が起こる。その  $70\% \pi$  軌道は HOMO であるから、B の HOMO の電子密度が最大の炭素原子にあり、 $H^+$  が攻撃する。HOMO の電子密度は HOMO の原子軌道係数の2乗の2倍で与えられることを用い、炭素1~4それぞれの電子密度は順に  $(HOMO)$   $0.135, 0.274, 0.274, 1.34$  となるから、 $H^+$  は C4 に攻撃すると予想される。

$2 \times (0.25 \times 0.82 + 0.61 \times 0.28)$   
 $= 0.76$

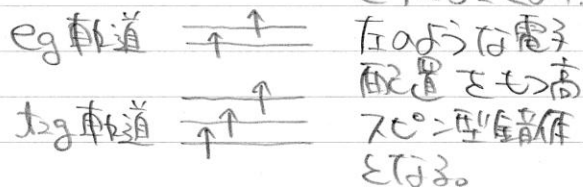
となり、 $2 \times$  の結合次数  $\alpha$  のほうから  
 なる。結合次数は結合の強さを指  
 標なので、 $C_1 - C_4$  の結合はより強  
 いと予想される。

結晶場分裂エネルギー

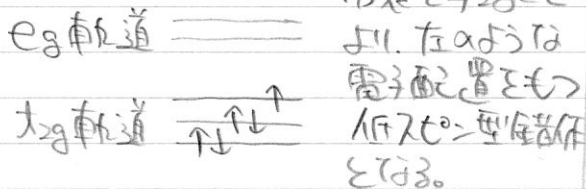
$$\Delta = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

であるから、 $\lambda$  が小さいほうが大きな  
 結晶場分裂と与える配位子と有する。  
 ゆえに、 $\Gamma$  のほうが大きな結晶場分裂  
 と与える。

$[MnX_6]^{4-}$  は  $X^-$  が弱い結晶場分裂  
 と与えることより、



一方  $[MnY_6]^{4-}$  は、 $Y^-$  が強い結晶場  
 分裂と与えること



両者と比較して、 $d$  の電子の数は、  
 $\alpha$  は  $[MnY_6]^{4-}$  のほうが、その数は  
 1個である。

破線 B で示しているのは斥散力と  
 対峙する。これは、電子の運動力による電子  
 分布の瞬間的非対称性により、微小な  
 双極子が誘起されることに生じる。

② 平衡距離  $r_0$  は  $Ar$  のファンデルワールス  
 半径の和であるから、

$$r_0 = \frac{3.76}{2} = 1.88 \text{ \AA}$$

(2) ① 水素結合が働かぬ。  
 電気陰性度の高い原子  $X, Y$  があ  
 $-X-H \cdots Y-$   
 のような構造が作られるとき、点  
 線で示したように、水素結合が生じる。  
 水素結合は静電相互作用 (双極子-  
 双極子相互作用) と分散力と軌道間  
 の相互作用がまじりあったものであり、  
 比較的強く、これにより非対称な  
 構造をつくる特徴をもつ。また、軌  
 道間の相互作用も含まれるゆえに共有  
 結合性も有し、結合は直線構造で  
 あることが有利という特徴をもつ。

②  $d$  の性質を構成する  $\alpha$  の軌道構造は  
 2番目と3番目の  $d$  の軌道に結合部  
 の軌道に  $d$  の軌道と  $p$  の軌道のあいだで水素  
 結合が形成されている。これにより、  
 二次構造である  $\alpha$  の軌道構造の  
 最も安定な構造が形成されている。  
 水素結合は、 $d$  の軌道の直線構造と  
 決定しているといえる。

(1) ③  $Ne$  のほうが  $Ar$  よりも電子の数が  
 少ないため、微小な双極子は  $Ne$  の  
 ほうが小さく、それゆえに  $Ne$  原子間の  
 誘起双極子-誘起双極子相互  
 作用も  $Ne$  のほうが小さい。ゆえに、  
 波線 B のほうが上に昇る。結果、  
 $r_0$  もとも小さくなる。

この双極子が誘起する  $Ar$  の双極子を誘起