

2 分子の形成

2.1 化学結合

複数の原子核から引力を受けている電子の波動関数を、**分子軌道**と呼ぶ。この分子軌道に適切な数の電子が配置されることで、化学結合が生じる。

分子軌道を求めるには、分子のシュレディンガー方程式を解けばよい。しかし、このシュレディンガー方程式は複数の原子核の影響を考慮するので厳密に解くのはほぼ不可能である。そこで、分子を構成する原子の波動関数（原子軌道）の線形結合によって、分子軌道を近似してみよう（この近似を **LCAO 近似**^[1] という）。例として、水素分子について考える。水素分子の分子軌道を Ψ 、二つの水素原子の原子軌道をそれぞれ φ_A 、 φ_B とすると、LCAO 近似により、

$$\Psi = C_1\varphi_A + C_2\varphi_B \quad (1)$$

と書ける（ここで C_1 、 C_2 は定数）。シュレディンガー方程式と(1)式を連立させて得られる Ψ は2つあり、それぞれ Ψ_+ 、 Ψ_- とすると、

$$\Psi_+ = \sqrt{\frac{1}{2+2S}}(\varphi_A + \varphi_B), \quad \Psi_- = \sqrt{\frac{1}{2-2S}}(\varphi_A - \varphi_B) \quad (2)$$

となる^[2]（この結果は暗記の必要なし）。これらの分子軌道を図示するとそれぞれ図1のようになる。図より、 Ψ_+ は節がないため原子核（正の電荷）間に電子が存在することができるので安定な軌道である。しかし Ψ_- は節があり、原子核間に電子が存在できず、原子核間の反発を引き起こす。



図1 分子軌道 Ψ_+ （左）と分子軌道 Ψ_- （右）

このことから、 Ψ_+ を**結合性軌道**、 Ψ_- を**反結合性軌道**という。今は水素分子の場合を考えたので、1s 軌道のみを考えたが、他のどのような軌道同士の線形結合に対しても、結合性軌道と反結合性軌道を定義できる^[3]。

さて上記の理由により、結合性軌道に入っている電子の数が多いほど、また反結合性軌道に入っている電子の数が少ないほど強固な結合を形成していると考えられるので、以下の式により**結合次数**を定義する。

$$\text{結合次数} = \frac{(\text{結合性軌道の電子数}) - (\text{反結合性軌道の電子数})}{2} \quad (3)$$

結合次数の値 n は、「 n 重結合」という言葉の n に対応している。

次にp軌道の重なりから生じる分子軌道について考える。2つの原子のp軌道のうちそれぞれの p_x 軌道が次ページの図3のような向きで直線的に重なったとする。このとき残りの p_y 軌道同士、 p_z 軌道同士は、 p_x 軌道とは異なる重なり方をしている（しかもその重なり具合は p_x 軌道よりも小さい）。

[1] LCAO は linear combination of atomic orbital（原子軌道の線形結合）の頭文字をとったもの。LCAO 近似は線形変分理論と呼ばれる。シュレディンガー方程式の近似解を求める理論を用いている。

（以下参考）線形変分理論とは、適当に関数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ をもってきて、その線形結合

$$C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n$$

の中で、 C_1, C_2, \dots, C_n を動かしてシュレディンガー方程式の最適な近似解を求める理論であり、コンピュータによる計算が行いやすい。よりよい近似解を得るためには、最初用意する関数 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 自体もシュレディンガー方程式の近似解となっていることが望ましい。よって、LCAO 近似においては、分子軌道 Ψ を求めるために、原子軌道 φ_A, φ_B の線形結合を考えている。なお、 n 個の関数からは n 個の線形独立な最適近似解が得られる。

[2] 式(2)において、 S は φ_A, φ_B から計算される定数で、重なり積分と呼ばれる。重なり積分とは、原子軌道 φ_A と φ_B の空間的な重なり具合を表していて、重なり具合が大きいほど Ψ_+ は安定化し、 Ψ_- は不安定化する。

また、 φ_A と φ_B が同位相、 φ_A と $-\varphi_B$ が逆位相であるととらえれば、同位相の軌道の重ね合わせにより安定な結合性軌道が生じ、逆位相の軌道の重ね合わせにより不安定な反結合性軌道が生じるとみなすことができる。

[3] 一般に、軌道に節が少なければ少ないほど、原子核間に電子が存在する確率が増すことから結合性が増し、節が多ければ多いほどその逆の理由により結合性が減る。

この場合の p_x 軌道のように、結合軸の向きに形成された結合を σ 結合、またこの場合の p_y 軌道および p_z 軌道のように、結合軸と垂直な方向の軌道による結合を π 結合という^[4]。また、 σ 結合中の電子を σ 電子、 π 結合中の電子を π 電子という。

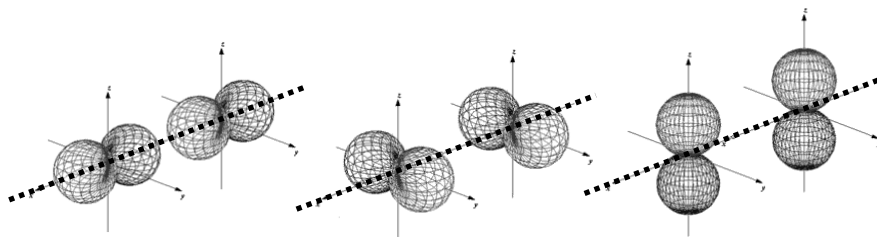


図2 分子軌道（右から順に、 p_x 軌道同士、 p_y 軌道同士、 p_z 軌道同士）

また、酸素原子の各原子軌道および酸素分子の分子軌道をエネルギー図で表してみると、下図3のようになる（ただし、 $1s$ 軌道同士および $2s$ 軌道同士の分子軌道が電子で埋まるのは明らかなので、この2つは省略する）。

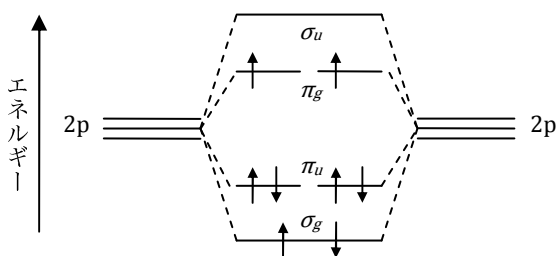


図3 酸素分子の分子軌道

電子はエネルギーの低い（つまり安定な）軌道から順に入っていくので、3つの結合性軌道はすべて埋まる。残った2つの電子についてはいくつかの入り方が考えられるが、フントの規則により上図が正しい。よって結合次数は2となる^[5]。これは高校で学んだ、酸素分子の「二重結合」に一致する。

酸素分子では図3のように、片方のスピンの電子がもう片方のスピンの電子より2個多くなっていて、互いを相殺しきれていない。電子は1.2で述べたように磁石のような性質を持つため、酸素分子は**常磁性**を示すことが分かる。同様の理由で、ホウ素分子 B_2 も常磁性を示す（→例題3）。

また、上図では π_g という軌道まで電子が入っており、 σ_u という軌道には電子が入っていない。電子が入っている軌道の中でもっともエネルギーの高い軌道を**HOMO**といい、逆に電子が入っていない軌道の中でもっともエネルギーの低い軌道を**LUMO**という。

最後に、異核2原子分子について考える。2つの原子が異なる場合には、もとの原子軌道のエネルギーも異なるため、分子軌道のエネルギー図は図4のようにゆがんでしまう。

[4] 正確には、結合軸に関して回転対称である結合を σ 結合、結合軸に関して180度回転すると波動関数の符号が逆転する結合を π 結合という。

※ 軌道同士を重ねて描くと見にくくなるので、重ねずに距離を置いて描いてある。結合の向きを点線で示した。

※ 図3についての説明。図中の実線は1本が1つの軌道に相当する。図3はエネルギー図なので、上の方にある軌道（実線）のほうがエネルギーが高い。左右の3本ずつの実線は酸素原子の3つの p 軌道である（本来は横に並べて描くべきだが、スペースの都合上縦に並べて書いてある。これら3本にエネルギーの違いはない）。中央の6本の軌道は、左右6本の軌道から作られた分子軌道である。下の3本はもとの原子軌道よりもエネルギーが小さく（＝電子が入りやすく）、結合性軌道である。同様に、上の3本は反結合性軌道である。

[5] 式(3)より結合次数は

$$\frac{6-2}{2}=2$$

である（ s 軌道の電子も考慮に入れば、

$$\frac{10-6}{2}=2$$

である）。

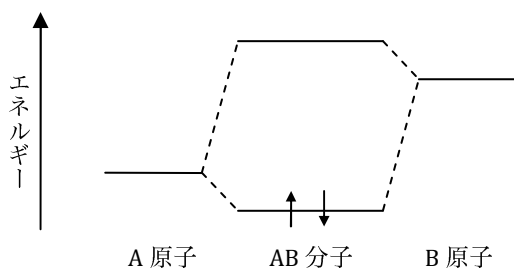


図4 異核2原子分子の分子軌道

これは、結合性軌道の波動関数はA原子の原子軌道の係数が大きく(つまりA原子の原子軌道の影響が大きく)、反結合性軌道の波動関数はB原子の原子軌道の係数が大きいことを表す。図のように電子が配置されたときには、電子は全体としてA原子のほうに偏る。これを分子の**分極**という。分子の分極の度合を表す数値として**双極子モーメント**^[6]がある。双極子モーメントはベクトル量なので、3つ以上の核からなる分子の場合には、それぞれの結合における双極子モーメントを足し合わせることで、分子全体の双極子モーメントを求めることができる。

高校化学では、イオン結合や共有結合はまったく別のものとして扱ったが、これらの結合は結局、双極子モーメントが大きいかどうか(分極の度合いの大きさ)によって区別されると考えることもできる(図5)。

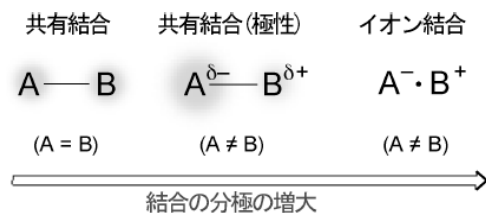
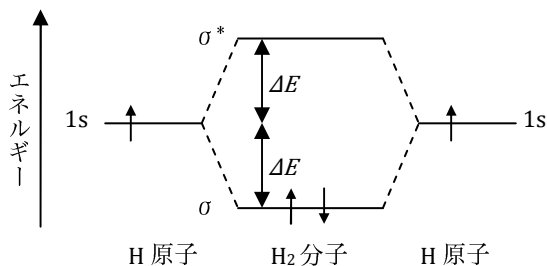


図5 共有結合とイオン結合

—— 例題2 ——

H_2 分子は2個の水素原子が共有結合したものである。はじめ孤立していた2個の水素原子が接近して1s軌道どうしが重なると、新たな2つの軌道(分子軌道)ができる。そのうち1つは1s軌道のエネルギーよりだけ低く σ 軌道と呼ばれ、もう1つは1s軌道のエネルギーよりだけ高く σ^* 軌道と呼ばれる。電子は σ 軌道にも σ^* 軌道にもそれぞれ2個ずつ入ることができる。

2個のH原子の1s軌道に1個ずつ入っていた電子2個が σ 軌道に移れば、2個のH原子に属する電子のエネルギーの和は、孤立した2個の原子の場合より、分子を作った場合の方がだけ低い値になる。これが、水素原子が原子の状態に止まらないで分子をつくる理由である(次図参照)。



[6] 双極子モーメント μ は、

$$|\mu| = eql$$

で求められる。向きは正に帯電している原子から負に帯電している電子に向かう向き。ここで、 e は電気素量(定数)、 q は部分電荷、すなわちそれぞれの原子がどの程度帯電しているか、そして l は結合距離である。

問1 水素原子Hと水素イオン H^+ から水素分子イオン H_2^+ ができる場合について、上と同じような図を書いてみよ。これと上の図を比較して、 $H-H$ 結合が $H-H^+$ 結合より強い理由を簡単に説明せよ。

問2 ヘリウム分子 He_2 について、上と同様な図を書いてみよ。

問3 ヘリウム分子 He_2 の解離エネルギーがほとんど0である理由を説明せよ。

[1998年全国高校化学グランプリ1次選考 2B]

—— 例題3 ——

第2周期の原子からなる等核2原子分子の性質は、図のようなエネルギーダイアグラムで説明できる。図で両端は孤立した原子の原子軌道エネルギー、中央が結合を形成した分子の分子軌道エネルギーである。これを参考に常磁性を持つホウ素分子(B_2)を考える。

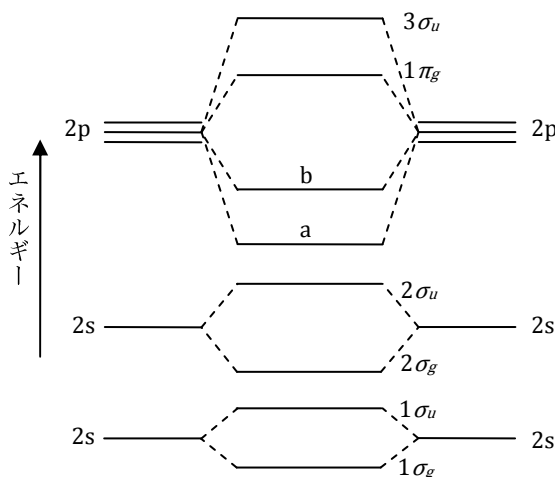


図 等核2原子分子の分子軌道エネルギー

[7] 本問は基礎現代科学の範囲を超えているが、設問の都合上掲載した。添字の g と u は、分子の中心に関する反転について、波動関数が変わらないものを g、その符号が逆転するものを u と書く。

- (1) B_2 分子の場合に、図1の a, b の分子軌道の名称を他にならって記せ^[7]。
- (2) 図1のエネルギーダイアグラムに B_2 分子の電子配置をスピンの向きが分かるように記せ。
- (3) B_2 分子が常磁性を示すことは、この電子配置のどのような特徴から導かれるか、簡単に記せ。
- (4) B_2 分子の結合次数を求めよ。

[平成21年度年度東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻修士課程
入学試験問題 関連基礎科学系 基礎科目 6] 1. (2) ~ (5)]

2.2 分子の形

・VSEPR モデル

電子式(ルイス構造式)を用いると、その分子のおおよその形が予想できる。電子式による分子の形の予測を VSEPR (valence shell electron pair repulsion) モデル^[8]といい、「分子は、その分子内の電子対同士の反発が最小となる構造をとる」というものである。

[8] 講義では登場していないが、重要なモデルであるのでここで紹介した。

たとえば二酸化炭素 CO_2 の電子式は図 6 のように表わされるので、C 原子の周りの電子対の反発が最小になるためには、この分子は直線形をとらなければならない。ゆえに CO_2 分子は直線形であると予測できる。同様の方法によって、たとえば三フッ化ホウ素 BF_3 は正三角形、メタン CH_4 は正四面体形であると予測できる^[9]。

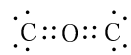


図 6 CO_2

・混成軌道

VSEPR モデルはかなり多くの分子の形を予測できるが、あくまでモデルであるから、これを説明できる明確な根拠が必要である。炭素原子に関しては、1932 年にポーリング Pauling が**混成軌道**という概念を発表した。

炭素の最外殻電子 4 つのうち、2 つは s 軌道、残り 2 つは p 軌道に入っている。したがって炭素原子の価数は本来 2 のはずである。ところが実際の炭素原子は 4 本の等価な結合を作るので、これら 4 つの電子が s 軌道や p 軌道と違う、全く新しい軌道に入っていると考えられる。

s 軌道と p 軌道の波動関数を適当に組み合わせる（線形結合する）と、図 7 のような 4 つの軌道が得られる。これらの軌道はそれぞれの方向に大きく広がっているので、他の原子の軌道と大きく重なり合うことができ、きわめて安定な結合を作ることができる。この 4 つの軌道を **sp^3 混成軌道**という。メタン CH_4 中の C 原子はまさにこの軌道をとっている。

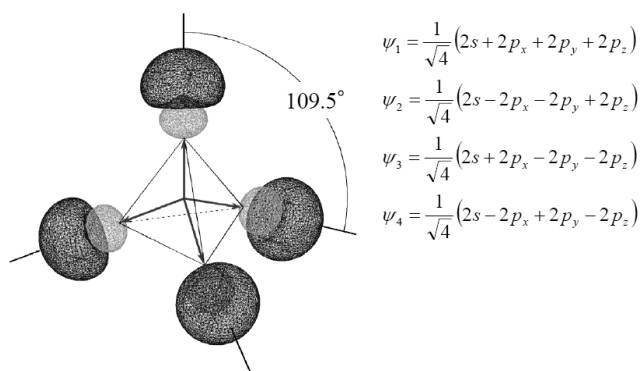


図 7 sp^3 混成軌道

次にエチレン C_2H_4 について考える。エチレン分子中の C 原子は最外殻の s 軌道と 2 つの p 軌道で **sp^2 混成軌道**を作っている。VSEPR モデルによれば、エチレン中の C 原子のまわりの原子は同一平面上にあるから、エチレン中の 6 原子はすべて同一平面上にある。では、C 原子の最外殻の余った 1 つの p 軌道は何に使われているのだろうか。

この余った p 軌道は、混成軌道に使われていないので、本来の方向すなわち、6 原子がのっている平面に垂直な方向に出ている。2 つの C 原子の余った p 軌道は、余りもの同士で平面に垂直な方向で結合しているのである（図 8）。再掲になるが、混成軌道による結合を **σ 結合**（またその結合中の電子を **σ 電子**）、p 軌道による結合を **π 結合**（またその結合中の電子を **π 電子**）とよぶ。余りものである π 電子による π 結合は図のように重なり具合が小さく、 σ 結合よりも安定性が小さい。したがっ

[9] これをアンモニア NH_3 や水 H_2O のような、非共有電子対をもつ適用するにはどうすればよいのか。これらの分子の場合は、「非共有電子対は共有電子対よりも大きな空間を占める」と仮定することで、それぞれ三角錐形、折れ線形と推測できる。

て、エチレンの二重結合中の2つの結合は似て非なる結合である。エチレンの二重結合に様々なものが付加するのは、 σ 結合よりも不安定である π 結合への攻撃による。

また同様にアセチレン C_2H_2 については、C原子の最外殻のs軌道と1つのp軌道により **sp 混成軌道**が作られ、残ったp軌道によって2つの π 結合が作られる。これらの π 結合は互いに垂直である(図9)。

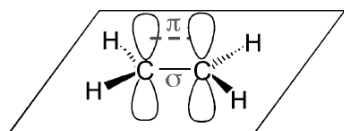


図8 エチレンの π 結合

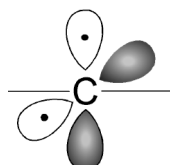


図9 sp 混成軌道

単結合の場合にはその単結合の両端の原子団は結合軸に関して回転可能であるが、二重結合や三重結合の場合には π 電子の存在のために回転できない。

以上のように作られた混成軌道のエネルギーはs軌道のエネルギーよりは高く、p軌道のエネルギーよりは低いが、結果的に混成軌道のエネルギーは十分低いため、安定な結合が形成される。

さて、混成軌道を形成している炭素原子を含む化合物には、構造異性体が存在するものがある。たとえば、 sp^3 混成軌道を形成している炭素原子を含む化合物には**鏡像異性体(光学異性体)**^[10]が存在することがある。鏡像異性体は**旋光性(光学活性)**をもっていて、旋光の回転の向きは鏡像異性体同士で異なる。また鏡像異性体同士は性質が大きく異なることが多く、たとえばL-グルタミン酸はうま味成分として知られているが、D-グルタミン酸は苦い味がする。

また、 sp^2 混成軌道を形成している炭素原子を含む化合物には**幾何異性体**が存在することがある。たとえば、下図10に挙げたようなものがそれに該当する。

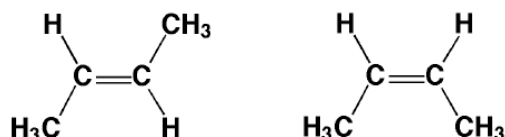


図10 左: trans-2-ブテン 右: cis-2-ブテン

2.3 分子の中の電子

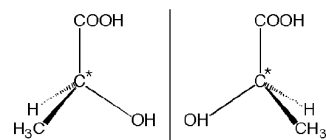
分子の中で結合に関与している電子、特に π 電子の振る舞いについて考える。

σ 結合中の電子(σ 電子)や、孤立した π 結合中の電子(π 電子)は、それぞれの結合内しか動くことができない。これを電子の**局在化**という(図11)。これに対し、2重結合と単結合が交互につながった結合(**共役2重結合**)内の π 結合は、その共役2重結合内を自由に動くことができる。これを電子の**非局在化**という(図12)。

したがって、図11に示す1,3-ブタジエンを構造式で表すときは、2番目の炭素と3番目の炭素の間の結合は単結合で表すが、実際には π 電子が2番目と3番目の炭素の間にも存在しているため、この結合は回転できない。

※ 混成軌道という概念は炭素については非常によく当てはまるが、たとえば酸素や窒素を含む化合物(H_2O や NH_3)では、必ずしも混成軌道の概念を用いなくてもその分子の形の説明は可能である(→レポート問題1)。

[10] 鏡像異性体とは、 sp^3 混成軌道を形成している炭素原子に結合している4つの原子または原子団のうち、任意の2つを選んで入れ替えると、もとの分子と重ね合わせることができなくなる分子である。



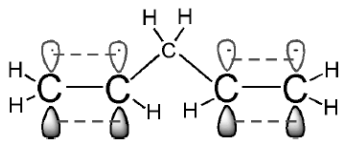


図 11 1,4-ペンタジエン

(電子の局在化)

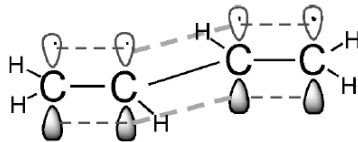


図 12 1,3-ブタジエン

(電子の非局在化)

・ベンゼン中の電子

これをもとに、ベンゼンの安定性について考えよう。ケクレはベンゼンの構造について、図 12 のような**共鳴構造**^[4]を

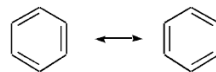


図 12 共鳴

とっていると提唱した。実際には、ベンゼン分子中の6つの π 電子は非局在化しており、6つの炭素原子の p 軌道の線形結合によって得られる分子軌道中を自由に動く。ベンゼンの結合性軌道および反結合性軌道は図 13 および図 14 のようになっていて、3つの結合性軌道にはそれぞれ2つずつの π 電子が配置されている。一方、3つの反結合性軌道には π 電子は配置されていない。

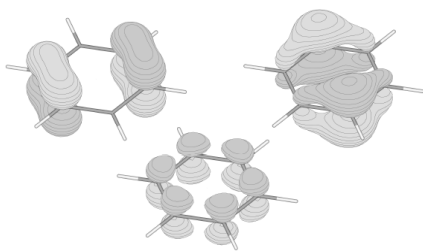


図 13 結合性軌道

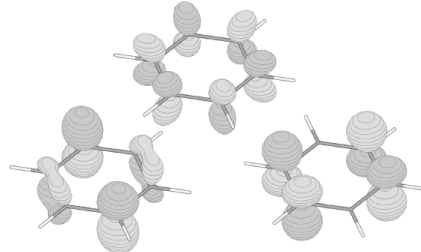


図 14 反結合性軌道

・ポリアセチレンの伝導性

ポリアセチレンはポリエチレンから水素イオンがとれて共役2重結合を形成しているものである。このときに電子対を作り損ねた不対電子が存在する(図 15)と、電子の非局在化によりこのポリアセチレンは伝導性を示す。

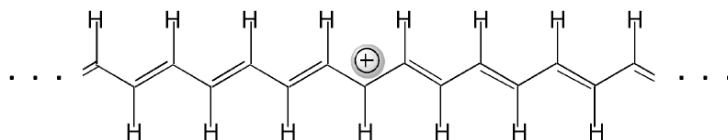


図 15 ポリアセチレンの伝導性

2000年に白川教授は、この原理によってノーベル化学賞を受賞した(いわゆる「電気を通すプラスチック」である)。