

2. 原子、イオン、分子の人相

原子の人相は丸顔

地球上の全ての物質は約 90 種の元素で構成されていますが、それらの元素は電子と中性子と陽子の 3 種の微粒子が組み合わされて出来ています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kg で負電荷を帯びていますが、その電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さく、陽子と中性子は硬く結び付いて原子核を構成しています。Bohr はこのような重くて小さな原子核と軽くて大きな電子の存在する領域を持つ原子の構造が太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系に類似する点が多くあることに着目して原子の構造を説明しました。そこで、比較のためにそれらの半径や質量や形状を表 2-1 に掲げておきます。太陽系では太陽の半径に対して約 6400 倍の半径の空間に、太陽の質量に比べて 0.1~0.00002% 程度の質量を持つ 8 個の惑星が同一平面の軌道上を周回していますが、酸素原子では原子核の半径に対して約 16000 倍の半径の球状の空間に 0.028% の質量を持つ軽い電子が 8 個分布しています。太陽系と同じように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。これに対して、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模型を考えました。

Coulomb によると距離 r_{ij} 離れて電荷 Q_i と Q_j を持つ i と j の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー E_{ij} は真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき式 2-1 で示すことができますから、これらの粒子は電荷が大きく距離が近いほど強く引き合ってエネルギー的に安定化します。Bohr の原子模型で周回している電子がこの関係式で表されるエネルギーを持っているとすれば、原子核に近い軌道の電子ほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非

表 2-1 太陽系とネオン原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	7.0×10^8	1.0×10^{-14}
	外側部 (m)	4.5×10^{12}	1.6×10^{-10}
	中心部と外側部の比	6400	16000
質量	中心部 (kg)	2.0×10^{30}	3.3×10^{-26}
	外側部 (kg)	2.7×10^{27}	9.1×10^{-30}
	中心部と外側部の比	0.0014	0.00028
外側部の軌道の形状		円盤状	球状
中心部と外側部の間の力		万有引力	静電引力

常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができませんでした。その後、Schrödinger や Einstein よって確立された量子力学により、原子核の周囲に存在する電子の挙動が式 2-2 に示す半径 r_n の軌道に式 2-3 に示すエネルギー E_n を持って原子核に捉われていると合理的に説明されました。ただし、 h は Planck の定数、 m は電子の質量、 e は電子の電荷を意味する定数です。また、 z と n はそれぞれ原子核に含まれる陽子の数と電子が動き回っている軌道の主量子数ですが、これらの変数は正の整数ですから、軌道半径 r もエネルギー E_n も不連続に段階的に変化します。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{式 2-1}$$

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{z} \quad \text{式 2-2}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \quad \text{式 2-3}$$

この量子力学による原子模型によれば、電子が動き回っている軌道の半径とエネルギーは式 2-2 と式 2-3 で表されますから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い半径の小さな内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。個々で原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数は主量子数の 2 乗となり、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 となります。駄菓子屋で売っている変玉のように層状に重なった原子の各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。しかし、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。

主量子数が 1 と 2 の場合にはそれぞれの軌道が電子で充足されてから主量子数が 1 増加して次の軌道に電子は順次詰まってゆきますが、主量子数が 3 以上では、軌道が電子で完全には充足されないままに主量子数が 1 増加して外側の軌道に電子は詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道が隙間の空くように残ってしまいます。主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく一連の元素を遷移金属元素と呼び、元素の性質が互いに類似します。このことから、最外殻電子の数は 1~8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。このような元素の性質と陽子の数との間に見られる規則性を Менделеев (メンデレーフ) は周期表にまとめました。しかし、遷移金属元素の性質にも個性がありますから、これらの元素は一

表 2-2 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

括してしまうことが不適當と思われました。そのために、現在では化学の研究に表 2-2 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

このように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。原子の形と大きさは最外殻電子が運動する軌道の形ですから、その主量子数と陽子の数で規定される半径を持つ球と考えられます。主量子数 1 の軌道上に最外殻電子を持つ水素やヘリウムは最も小さな球であり、陽子数が多く主量子数 7 の軌道上に最外殻電子を持つウラニウム原子はトリウム原子などととも最も大きな球の形をしています。つまり、原子の人相は全て丸顔ですが、原子の種類により顔の大きさが若干異なります。

イオンの人相も丸顔

原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。電子は負電荷を持つ微粒子ですから、原子から電子が失われれば全体として正電荷を帯びた陽イオンになりますし、原子に電子が取り込まれれば全体として負電荷を帯びた陰イオンになります。原子が集合した分子においてもそれぞれの原子には陽子と同じ数の電子が存在していますから、分子全体では電荷を持っていませんが、分子から電子が失われた時には分子は部分的あるいは全体的に正電荷を帯びますので、このようなものも陽イオンと呼びます。逆に分子に電子が取り込まれる時には分子が負電荷を帯びますので陰イオンと呼んでいます。

原子核に捉われている各電子はそれぞれ主量子数 n と陽子数 z を変数とする式 2-3 で定義されるエネルギー E_n を持っていますから、このエネルギー E_n を電子に与えれば原子核からのしがらみを断ち切って電子は無限の彼方に飛び去ってゆきます。主量子数 n の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数 n の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。そのために主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっています。当然、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、1 価の陽イオンとして正電荷を帯びてきます。さらに、大きなエネルギーを与えますと、この 1 価の陽イオンも電子を放出して 2 価の陽イオンになります。原子や陽イオンから電子を引き離すために要するこのエネルギー E_n はイオン化エネルギーといい、種々の元素のイオン化エネルギーを表 2-3 に掲げておきますが、この値が小さいほど原子やイオンは電子を放出し易いことを意味します。表 2-3 に示すようにアルカリ金属元素の Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たず、同じ主量子数の元素としては Z の値

表 2-3 主な金属元素のイオン化エネルギー E_n (kcal/mol)

原子番号	元素	最外殻電子		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$
		主量子数	電子数			
1	H	1	1	319		
3	Li	2	1	127	1769	2863
4	Be	2	2	219	426	3597
11	Na	3	1	121	1106	1661
12	Mg	3	2	180	352	1873
13	Al	3	3	141	440	665
19	K	4	1	102	744	1092
20	Ca	4	2	144	278	1197
21	Sc	4	2	154	301	579
22	Ti	4	2	160	319	648
23	V	4	2	158	345	695
24	Cr	4	1	159	390	728
25	Mn	4	2	175	369	752
26	Fe	4	2	185	388	744
27	Co	4	2	185	406	793
28	Ni	4	2	179	426	844
29	Cu	4	1	181	475	891
30	Zn	4	2	221	420	940
31	Ga	4	3	141	444	718
37	Rb	5	1	98	643	1104
38	Sr	5	2	134	258	1010

が最も小さいために小さなイオン化エネルギーを示しますから、1 価の陽イオンになり易いことが分かります。しかし、アルカリ金属元素の 1 価陽イオンはその主量子数の軌道の電子を既に持っていませんから、2 個目の電子を放出して 2 価陽イオンになるためには、主量子数の小さな内殻軌道から電子を放出しなければならず、大きなエネルギー E_n を要します。同様に、Mg や Ca や Sr などのアルカリ土類金属元素と Al や Ga などの土類金属元素は外殻電子を容易に放出して、それぞれ 2 価陽イオンと 3 価陽イオンになりますが、さらに多くの電子を放出するためには内殻電子の放出による大きなイオン化エネルギー E_n を要します。

原子から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときはイオン化エネルギーを要し

ますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化エネルギーに相当するエネルギーを放出します。同じように原子が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式2-3に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出します。種々の元素の電子親和力を表2-4に掲げて起きますが、この値が大きいほど放出するエネルギーが大きいので陰イオンになりやすい性質を持っています。式2-3から明らかなように、主量子数が小さな原子ほど放出するエネルギーが大きくなりますから、より陰イオンになりやすい傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が少ないので放出するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表 2-4 元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	0.0	P	17.7
He	0.0	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-57.6	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	0.0	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-55.4	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

最外殻電子を7個持つFやClやBrやIなどのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数 z が大きいために大きなエネルギーを放出しますから、陰イオンになりやすい性質を示します。8個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。このように同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素ではイオン化エネルギーも電子親和力も小さいので、陽イオンになりやすい性質を示します。また、陽子

数が大きく最外殻電子の数が多原子ではイオン化エネルギーも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化エネルギーが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。

まとめると、原子のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、**Менделѣев** (メンデレーフ) が見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表 2-2 の周期表が合理的に説明できます。元素から電子が引き離されて陽イオンになるときは最外殻電子は失われますが、内殻の軌道には電子が充足していますから、ナトリウムイオン(Na^+)やカルシウムイオン(Ca^{2+})のような陽イオンの人相は原子と同じように丸顔と考えられます。逆に、最外殻の軌道に電子が取り込まれても軌道の形は変わりませんから、塩素イオン(Cl^-)や臭素イオン(Br^-)のように原子が電子を取り込んで生じる陰イオンの人相も丸顔に相違ありません。

結合により安定化する原子

原子はその主量子数の 2 乗に相当する数の軌道を持っていますから、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 個の軌道を持っています。原子の各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定しますが、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 1 個、それ以外では 4 個の軌道を充足しますと主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。球状をした 2 つの原子が接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。原子の最外殻電子を含む軌道が互いに相互作用をしますと、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の 2 つを生じます。

すでに 2 個の電子で充足されている軌道同士が相互作用しますと、不安定な軌道と安定な軌道の両軌道に電子が充足しますから、全体としてエネルギーの安定化が起こらず 2 つの原子は互いに結び付くこともなく結合を形成しません。2 つの原子がそれぞれ 1 個しか

電子の入っていない軌道を持つときには、相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですから、この軌道には電子が充足しません。原子間に同時に生ずるエネルギー的に安定な軌道に両原子に

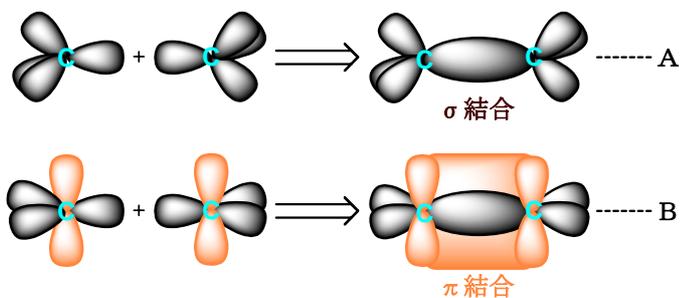


図2-1 C-C単結合とC=C2重結合

属する 1 個ずつの電子が移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な状態になり原子は共有結合と呼ばれる結合を形成します。また、2 個の電子で充足した軌道と電子の入っていない軌道が相互作用するときにも、2 個の電子を安定な軌道に移動させて配位結合と呼ばれる結合をします。このような結合により生物などを構成するほとんど全ての物質で原子が結び付く働きをしています。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の軌道のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつの軌道が相互作用する 2 重結合、3 個ずつが相互作用する 3 重結合の 3 種類があります。単結合では図 2-1(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を

表 2-5 共有結合の結合距離(R、nm)と結合エネルギー(R、kcal/mol)

結合	化合物	R	E	結合	化合物	R	E
C-H	CH ₃ -H	0.109	104	C-O	CH ₃ -OH	0.143	91
C-H	C ₂ H ₅ -H	0.111	98	C-O	C ₆ H ₅ -OH	0.136	112
C-H	C ₆ H ₅ -H	0.108	112	C-O	CH ₃ O-CH ₃	0.143	80
C-H	HOCH ₂ -H	0.110	92	C=O	CH ₃ CH=O	0.122	81
C-H	CH ₃ CO-H	0.109	86		(π 結合)		
C-H	C ₆ H ₅ CO-H		74	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	0.123	80
N-H	NH ₂ -H	0.101	94		(π 結合)		
N-H	CH ₃ NH-H	0.101	92	C=O	OC=O		128
N-H	C ₆ H ₅ NH-H		80	C-N	CH ₃ -NH ₂	0.147	79
O-H	HO-H	0.096	119	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	0.143	100
O-H	CH ₃ O-H	0.096	102	C-F	CH ₃ -F		108
O-H	CH ₃ COO-H		112	C-Cl	CH ₃ -Cl	0.178	84
C-C	CH ₃ -CH ₃	0.154	88	C-Cl	CCl ₃ -Cl	0.177	73
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	0.146	112	C-Br	CH ₃ -Br	0.193	70
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	0.153	100	C-I	CH ₃ -I	0.214	56
C-C	C ₆ H ₆	0.139	138	N-N	H ₂ N-NH ₂		59
	(π 結合)		55	N=N	HN=NH		100
C=C	CH ₂ =CH ₂	0.134	83		(π 結合)		41
	(π 結合)		74	N \equiv N	N ₂	0.110	113
C \equiv C	CH \equiv CH	0.120	72		(π 結合)		
	(π 結合)		54	O-O	HO-OH	0.148	50
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	0.135	100	O=O	O ₂	0.121	119
	(π 結合)		66		(π 結合)		

形成します。2重結合では1個ずつの軌道が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの1個ずつの軌道は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の軌道は図2-1(B)の褐色に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3重結合は3個ずつの軌道のうち、1個ずつの軌道の結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの2個ずつの軌道で作られる2本の π 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の原子間の結合の平均的な距離Rと結合エネルギーEを表2-5にまとめました。2重結合に関与している π 結合が関与しなくなって単結合に変化するときには、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。この2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が平均的に83 kcal/molですから、炭素=炭素2重結合のうち π 結合の結合エネルギーは約63 kcal/molと見積もることができ、 σ 結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

テトラポットのようなメタンの顔

最外殻電子の軌道は主量子数2以上では4個ですから、原子は1~4個の原子と共有結合することが出来ますが、炭素原子やけい素原子などの原子では互いに3次的に等間隔になるような方向の4個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような3次的に等間隔な4方向は正三角形で4面をなす正四面体の重心からの正四面体の各頂点の方向ですから、中心原子を正四面体の重心に置くときに各頂点に他の4個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は 109.5° となります。例えば、炭素原子を中心に4個の水素原子が結合したメタンは正四面体構造ですから、海岸の防波堤で波止めに使われているテトラポットのような顔をしています。

しかしこのように3次的に広がりを持つ立体的な分子の顔を平面の上に表現することは極めて困難で、種々の表現法が工夫されました。現在、化学物質を考える多くの人が用いている表現法は、平面上の結合を実線で示し、平面から手前に近付いてくる結合を楔形の実線とし、平面から後方に遠退く結合を楔形の点線で表現するようにしています。この楔形を用いる表現法に従えば、テトラポット型のメタン分子の顔は図2-2に示すように書くことができます。

一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来するvan der Waals力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷の偏りによる静電引力などの相互作用が起こ

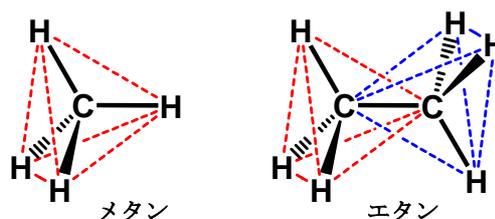


図2-2 炭素化合物の正四面体構造

ります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用によるエネルギーは原子間距離を r 、原子による固有の定数を a と b とするとき、Lenard と Jones によって式 2-4 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 2-4}$$

エタンは図 2-2 に示すように中心原子同士が結合した化合物で C_2H_6 の分子式を持ち、隣り合う 2 個の炭素原子に水素原子がそれぞれ 3 個ずつ結合しています。このエタンを炭素-炭素結合に平行な方向から見ると、手前の炭素に結合する 3 個の水素原子は互いに 120° の角度を持って見えますし、後方の炭素に結合した 3 個の水素原子も同じように 120° の角度を持って見えます。Newman は図 2-3 に示すように手前の炭素を小さな黒色の点で、後方の炭素を大きな丸で、結合を実線で示すような約

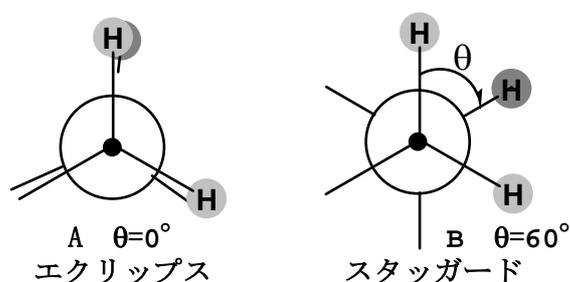


図2-3 エタンのNewman投影図

束で投影図を描きました。炭素-炭素結合に沿って回転するときには、手前の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面が後方の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面に対してつくる二面角 (θ) が変化しますが、この Newman の投影法では二面角が明瞭

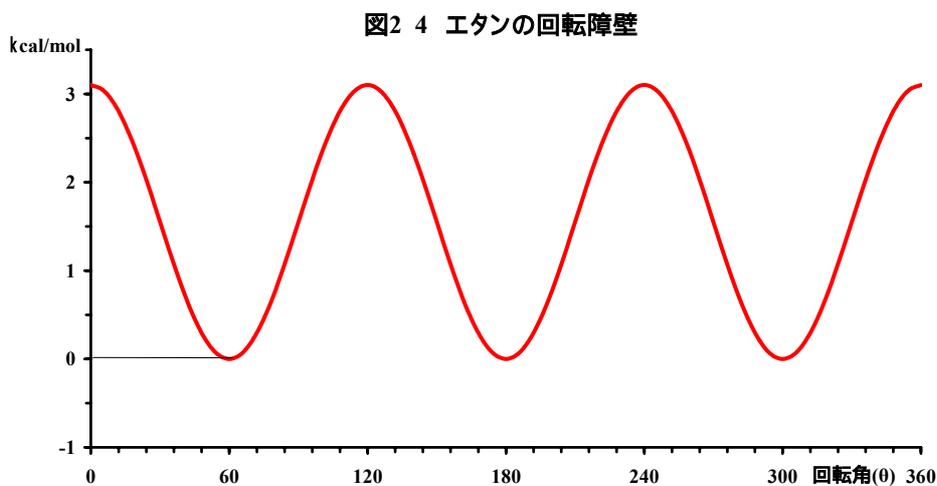


図2 4 エタンの回転障壁

に描き出せます。図 2-3 (A) のように 2 つの面が重なる $\theta = 0^\circ$ の場合をエクリップスと呼び、隣り合う 2 個の炭素原子に結合する水素原子の間の距離は最小になります。図 2-3 (B) のように $\theta = 60^\circ$ のときをスタッガードと呼び、2 つの水素原子の間の距離は最も大きくなりますが、さらに、 $\theta = 120^\circ$ ではエクリップスの状態に戻ります。このように炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の結合している水素原子の相互の距離が変わりますから、原子間の相互作用も異なってきます。図 2-4 には回転角 θ を変化させたときの van der Waals 力などの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これにより最もスタッガード型で最も安定になり、エクリップス型ときには水素原子同士が近付き過ぎるために約 3kcal/mol 不安定になります。

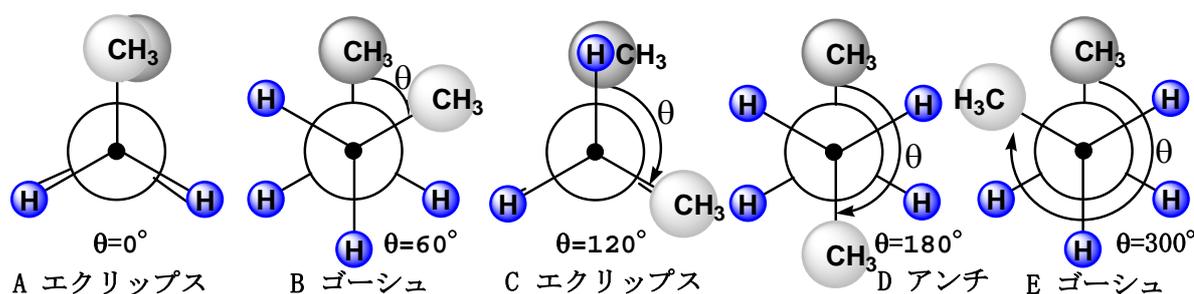


図2-5 ブタンのNewman投影図

エタンのそれぞれの炭素原子に結合する水素原子が 1 個ずつメチル基 (CH₃) と呼ばれる原子団で置き換えられたブタン分子は C₄H₁₀ の分子式を持っています。図 2-5 に示すように当然メチル基が最も近づく $\theta = 0^\circ$ のエクリップスの状態から、スタッガードの中でもゴーシュと呼ばれる $\theta = 60^\circ$ の状態まで次第にメチル基同士も水素原子同士も遠ざかります。さらに、 θ が大きくなりますとメチル基と水素原子が近付いてゆき、 $\theta = 120^\circ$ の時に

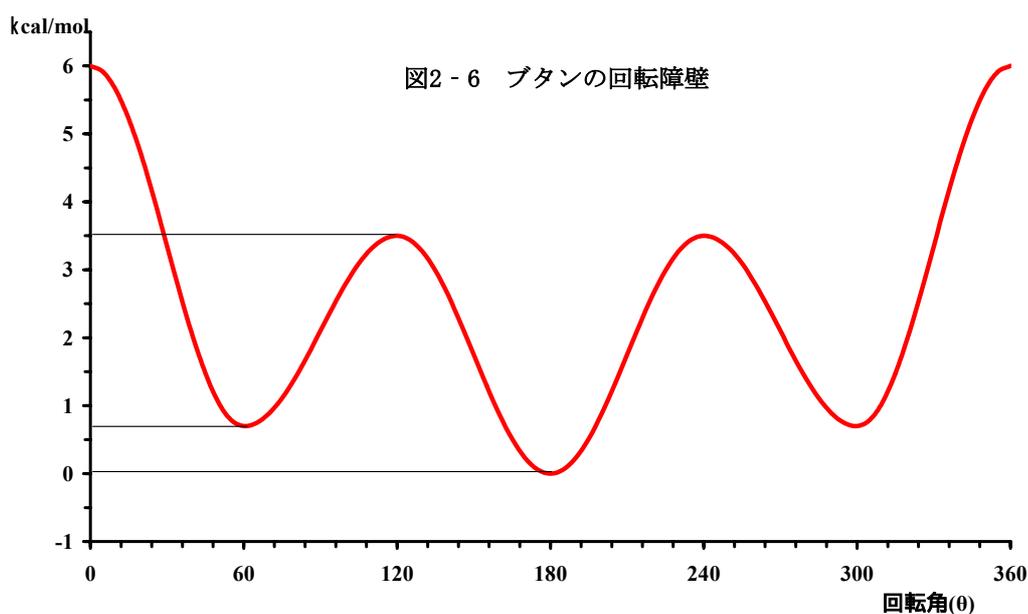


図2-6 ブタンの回転障壁

メチル基と水素原子が最も近付きます。 $\theta = 180^\circ$ のときはスタガードの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。

このように炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、結合している原子や原子団の相互の距離が変わりますが、水素原子とメチル基では大きさが異なりますから原子間の相互作用も複雑に異なってきます。図 2-6 にはブタンの回転角 θ を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりまずとアンチ型で最も安定でエクリップス型ときにはメチル基同士が近付き過ぎるために約 6kcal/mol 不安定になります。メチル基が大きいために水素原子と多少相互作用をしますから、ゴーシュ型の際は比較的安定な状態ですがアンチ型るときよりは若干不安定になります。さらに、ブタンの中心炭素上に結合した 1 個の水素原子が他の原子団で置き換えられますと、炭素-炭素結合に沿って回転させるときの互いの原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化します。

原子を平面上に固定する 2 重結合

2 重結合は σ 結合と π 結合の 2 種類の結合で結ばれており、それぞれ結合エネルギーに相当するエネルギー的な安定化が起こります。2 重結合に関与している 4 個の電子のうちから 2 個の電子が関与しなくなって、 σ 結合だけに変化するときには、 σ 結合と π 結合からなる 2 重結合の結合エネルギーから σ 結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。このことから 2 重結合と σ 結合(単結合)の結合エネルギーの差はおおよそ π 結合の結合エネルギーと考えることが出来ます。炭素=炭素 2 重結合の平均的な結合エネルギーが 146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が平均的に 83kcal/mol ですから、炭素=炭素 2 重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

π 結合が結合軸上ではなく直交軸上に存在している π 電子の相互作用によるものですから、結合を構成している 2 個の原子が結合軸に沿って回転する

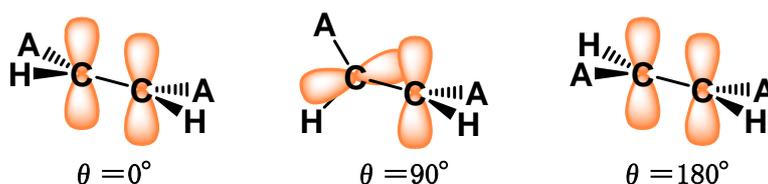
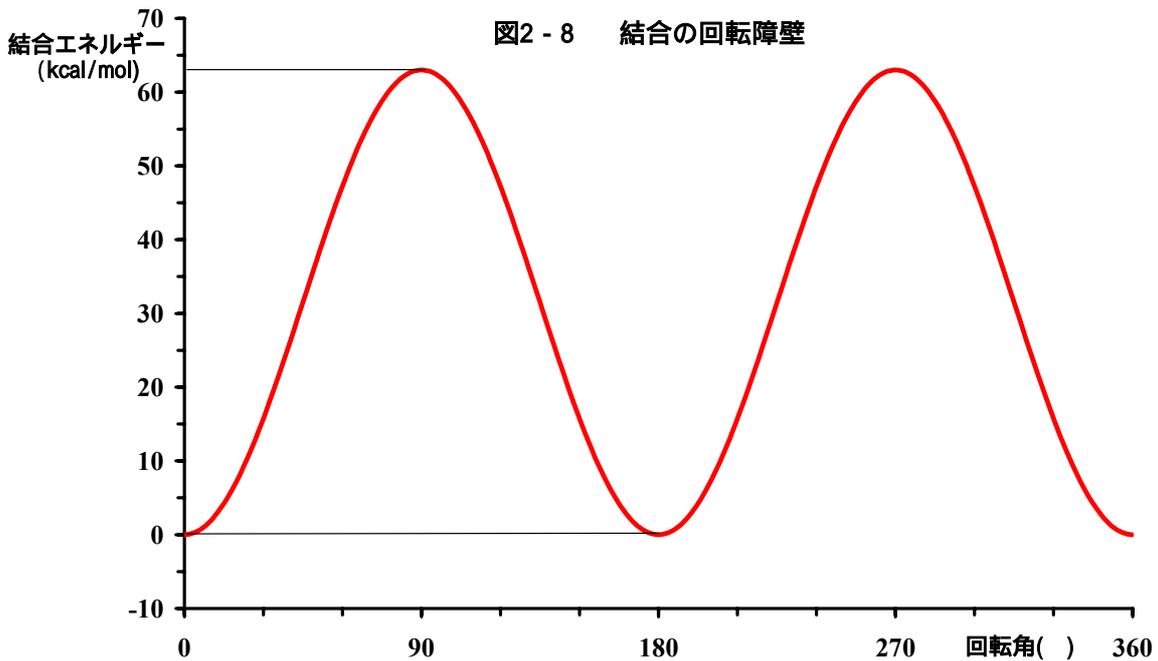


図2-7 回転角と π 電子の重なり

る時には、それぞれの π 電子の軸方向は変化します。図 2-7 に示すようにそれぞれの π 電子の軸方向が一致する回転角 θ が 0° の時にはそれぞれの π 電子は最も近付きますから、最も大きく相互作用します。また、軸方向が逆方向の θ が 180° の時にも π 電子は近付き相互作用は大きくなります。軸方向が直行して θ が 90° の時には全く相互作用しませんから、 π 結合による安定化は起こりません。 π 結合エネルギーを約 63 kcal/mol と見積もることと π 結合の強さが回転角 θ により変化することは縦軸を π 結合エネルギーとする図 2-



8 のグラフで表すことができます。このグラフからも読み取れるように、 π 結合で安定化されている回転角が 0° の状態から、 θ が 90° の状態を経て逆方向の θ が 180° の状態まで回転させる異性化反応には、約 63 kcal/mol のエネルギー障壁を越えなければなりません。室温 25°C では約 25 kcal/mol 程度の熱エネルギーしか供給できませんから、回転に対するこのエネルギー障壁は非常に高いもので、この回転異性化にはかなり高温での加熱を要します。言い換えれば、室温付近の条件では回転角が 0° の状態と回転角が 180° の状態との間の異性化が起こらず、同じ物質でも互いに分離可能な回転異性体として安定に存在することができます。このとき、大きな原子や原子団が互いに 2 重結合の同じ側に結合している回転異性体を cis 型（または Z 型）と、遠くの側に結合した回転異性体を trans 型（または E 型）と定義し

ています。例えば、図 2-9 に示す cis-スチルベンと trans-スチルベンは炭素＝炭素 2 重結合に 2 個のベンゼン環がそれぞれ結合した構造をしています。互いに分離可能

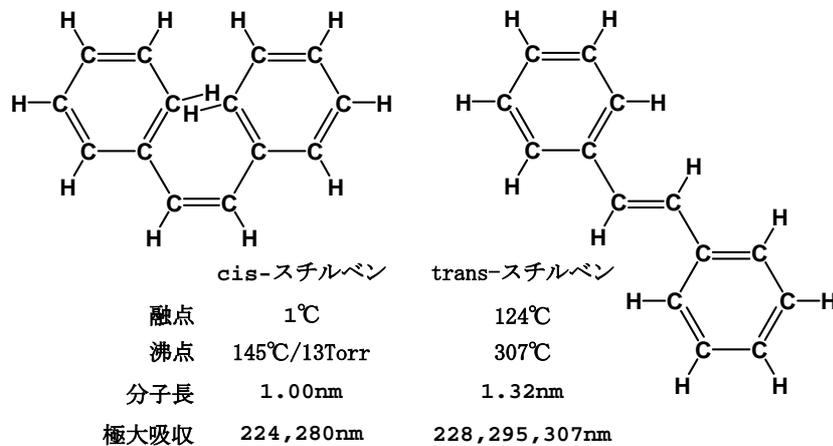


図2-9 cis/trans-スチルベンの比較

表 2-6 共役化合物の分子構造の特徴と共鳴エネルギー

	炭素炭素結合距離		構造	共鳴エネルギー
	単結合	2重結合		
エタン	0.154 nm		正 4 面体構造	0 kcal/mol
エチレン		0.134 nm	平面 120°	0 kcal/mol
1,3-ブタジエン	0.146 nm	0.135 nm	平面 E 型構造	5 kcal/mol
ベンゼン	0.139 nm	0.139 nm	平面正 6 角形構造	36 kcal/mol

でそれぞれの融点や沸点ばかりでなく分子の大きさや極大吸収波長の値なども異なる幾何異性体の関係にある 2 種の独立した物質です。

2 つ以上の 2 重結合が単結合と交互に結合することを共役と呼んでいます。表 2-6 には標準的な単結合化合物のエタンや 2 重結合化合物のエチレンと比較して、共役した構造を持つ 1,3-ブタジエンの結合距離と最も安定な分子の構造を掲げておきます。この表から明らかなように、1,3-ブタジエンの 2 つの 2 重結合はエチレンの結合距離に比較して長く、2 つの 2 重結合を結び付けている単結合はエタンよりも短くなっています。一般に 2 つの原子間の結合エネルギーが大きくなるほど結合距離が短くなりますから、ブタジエンの 2 重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に 2 重結合の π 結合性はエチレンに比較して約 8kcal/mol 小さくなると見積もられます。また、2 つの 2 重結合を単結合が結び付けていながら、1,3-ブタジエンを構成している 10 個の原子は 2 重結合のようにすべて同一平面上に位置する構造をしています。

1,3-ブタジエンは図 2-10 に示すように 4 個の炭素原子が σ 結合で結ばれ、それらの炭素原子には直交軸上にそれぞれ 1 個ずつの π 電子が存在しています。これらの炭素原子は σ 結合で結ばれて近接していますから、直交軸上の π 電子の側面が重なり合い 3 つの σ 結合の上に互いに相互作用する 2 つの π 結合が形作られます。ここで、4 個の炭素原子の間に π 結合が拡がり相互作用することにより、1,3-ブタジエンの場合には総結合エネルギーが 5kcal/mol ほど大きくなります。このように 2 つの隣り合った炭素=炭素 2 重結合の π 結合が相互作用することを共鳴といい、その共鳴により π 結合が拡がって均一化するとともに増加した結合エネルギーを共鳴エネルギーと呼んでいます。

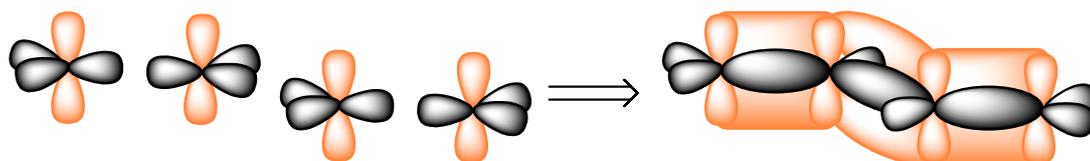


図2-10 4個の π 電子が相互作用するブタジエン

正六角形のタイルのようなベンゼン環

分子式が C_6H_6 のベンゼンは 19 世紀に性質が明らかになった極めて安定な物質ですが、炭素原子の原子価が 4 価であることを考えると多くの二重結合や三重結合を分子の中を含んでいることとなります。Kekulé は 3 本の二重結合と単結合が交互に六角形に結ばれ共役した構造を考えました。前節で調べたように 3 つの σ 結合の上に互いに相互作用する 2 つの π 結合が形作られている共役 2 重結合では共鳴安定化が起こります。表 2-6 に掲げたブタジエンの共鳴エネルギーはわずかに 5 kcal/mol に過ぎませんが、6 本の σ 結合の六角形の構造上に 3 本の π 結合が共役したベンゼンではその共鳴エネルギーが 36 kcal/mol と見積もられ、ベンゼンの分子の顔が図 2-11 のように平面正六角形をしていることも明らかになりました。このことからベンゼン環は正六角形の 6 本の σ 結合上に 3 本の π 結合は拡がり、直交軸上の π 電子は自由に移動でき、大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。

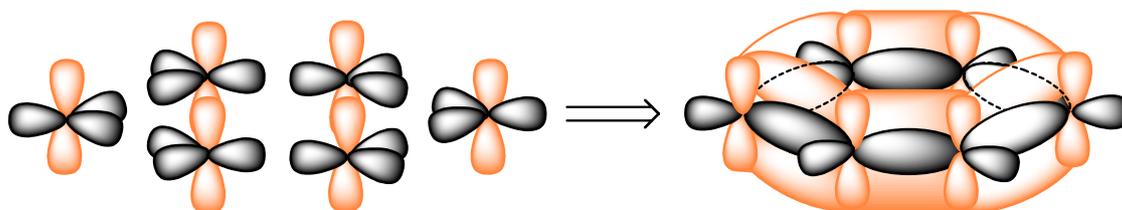


図2-11 平面正六角形のベンゼン環

正六角形のタイルがは亀甲模様に平面的に無限に並べることができるように、平面正六角形のベンゼン環も平面を保ちながら密着して連続的に並びますから、芳香族化合物と呼ばれるベンゼン環が多く繋がった分子は共役して大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。分子式が $C_{10}H_8$ のナフタレンは図 2-12 に示すように 2 つのベンゼン環が密着して連続し、直交軸上の 10 個の π 電子も環上に拡がり自由に移動できる構造をしていますから大きな共鳴安定化エネルギーを持つ安定な化合物です。3 つのベンゼン環が密着して連続したアントラセンとフェナンスレンも大きな共鳴安定化エネルギーを持つ安定な物質です。このようにベンゼン環を含む物質はいずれも正六角形のタイルが並んだような平らな顔をしています。さらに平面正六角形のベンゼン環が亀甲模様に無限に繋がった黒鉛は直交軸上の π 電子も構成するすべての炭素原子上に拡がって共鳴してい

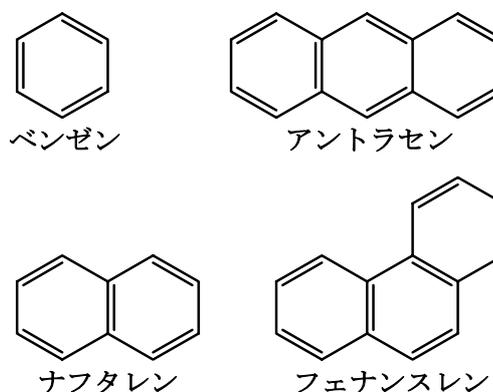


図2-12 六角タイルが並ぶ芳香族化合物

ますから、化学的に極めて安定な性質を示します。しかも平板上を黒鉛の端から端まで電子が容易に移動できますから電導性を示します。

ブドウ糖が長く鎖状に繋がったセルロースを酸素のない条件で高温に加熱しますと、揮発性の水などが熱分解により取り除かれて骨格の炭素原子だけが残り木炭になり、黒鉛の構造が出来上がります。同じようにアクリルアミドやアクリロニトリルを重合したポリアクリルアミドやポリアクリロニトリルは代表的なプラスチックとして大量に製造されていますが、これらのプラスチックを繊維状に変形した後に酸素のない条件で高温に加熱しますと、図 2-13 に示すように水やアンモニアなどの揮発性成分が取り除かれて炭化します。繊維状のポリアクリルアミドやポリアクリロニトリルは炭素原子が共有結合により長く繋がっていますから、木炭と同じようにこの炭素の骨格が黒鉛のようにベンゼン環が長く繋がった物質に炭化します。しかも繊維の形状を保ったままで炭化しますから、炭素繊維と呼ばれるベンゼン環の繋がった繊維が作られます。炭素繊維は軽くて大きな引っ張り強さを持っていますが、脆くて壊れ易いために柔軟性の高いプラスチックで固められてテニスラケットやゴルフクラブなどに利用されています。この炭素繊維はベンゼン環が黒鉛のように長く繋がった構造をしていますから、有機電導体としての性質の利用も期待されています。

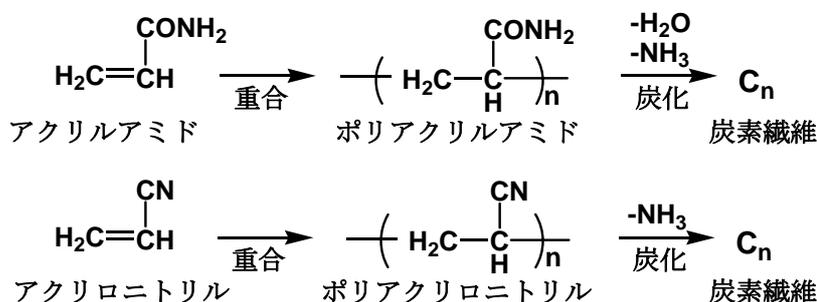


図2-13 炭素繊維生成反応

原子やイオンはみな丸顔ですが、原子が相互作用するときにはエネルギー的な安定化を伴って原子は結合します。その結合様式の違いによりテトラポットのように棘々の顔になったり平板なタイルのような顔になります。特に芳香族化合物の中心となるベンゼン環は正六角形のタイルのような顔をしています。さらに、共有結合などの強い結合で結ばれていない原子同士の間にも、van der Waals 力などの弱い相互作用が働きますから、分子はそれぞれ複雑な人相を持っています。