

## 第2章「電子構造と共有結合(2)」

### 1. 原子軌道

前回、原子中の電子について、以下のことを学んだ。

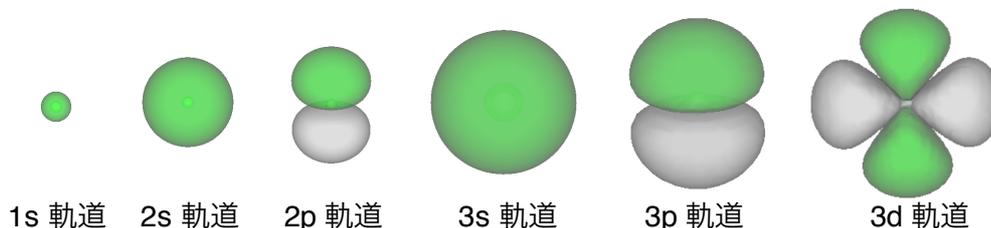
- (1) 原子中の電子の挙動は量子力学に従うこと。
- (2) 原子中の電子は「原子軌道」に入っており、原子軌道は原子核からの距離によって「殻」に分かれていること。
- (3) K殻は1s軌道、L殻は2s軌道・2p軌道、M殻は3s軌道と3p軌道・3d軌道を持つこと(注1、注2)。

今回は、これらの点についてもう少し詳しく見ていこう。

注1：これらの名前は、原子の発光スペクトルの特徴から名付けられた。s, p, dはそれぞれ sharp (鋭い), principal (主要な、強い), diffuse (広がった) の頭文字である。

注2：なぜ原子軌道が「殻」に分けられるのか、そしてそれぞれの殻に属する原子軌道の数や形がなぜ決まっているのか、疑問に思う人もいるかもしれない。これは、電子が原子核の周りに「定在波」として存在するという条件から導かれる結論である。詳しくは、量子化学で電子の運動方程式(シュレーディンガー方程式)を学ぶときに議論する。

1s から 3d までの原子軌道の形を以下に示す。



この図は、原子核の周りで、電子の存在する確率が「ある一定値よりも高い」範囲を示したものである。また、色のついていない部分とついていない部分は、電子の波の振動方向(位相)が異なることを示している。

これらの図の意味するところを正確に理解するためには、量子化学で学ぶ「波動関数」の概念を理解する必要がある。しかしながら、我々はまだ量子化学を学んでいないので、現段階では「このような形で電子が雲のように広がっている」というイメージで原子軌道をとらえておくことにしよう。

それぞれの原子軌道について、そこに電子が入った時の「エネルギー」の値が決まっている。普通はこれを略して「原子軌道のエネルギー」と呼ぶ。電子のエネルギーとは、電子が持つ運動エネルギーと位置エネルギーを足したものである。一般に、電子が引力を受けるとエネルギーは下がり、斥力(反発力)を受けると上がる。原子軌道が原子核

に近くなるほど、そこに入っている電子は原子核からの強い引力を受ける。従って、原子軌道のエネルギーは、その軌道が原子核に近いほど低くなる。1s 軌道から 3d 軌道までの原子軌道のエネルギーの順序は、下のようになっている。

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d$$

電子は、エネルギーが低いほど「安定である」と呼ばれる(注3)。エネルギーの高い電子は、そのエネルギーを他の電子に渡して、より安定な状態に移ろうとする。原子や分子のエネルギーも、その大部分は電子のエネルギーである。従って、原子や分子が化学反応を起こそうとする原動力は、それらを構成している電子がより安定な状態(つまり「エネルギーの低い状態」)に変化しようとすることである。つまり、電子のエネルギーをよく理解すれば、化学反応を合理的に解釈することができる。これが、量子力学を基盤とした現代の化学の基本的な考え方である。

注3:「安定である」を「安定する」と言っただけではいけない。電子のエネルギーは必ず外的な要因(原子核の位置や他の電子との反発)で決まるので、自律的に「安定する」ことはない。必ず「安定である」または「安定化する」と言うようにする。原子や分子の安定性についても同様である。

## 2. 炭素原子の電子配置

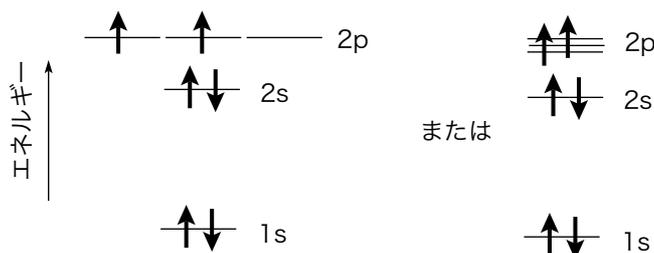
原子中の電子が、どの原子軌道に何個入っているかを表したものを「電子配置」**electronic configuration** と呼ぶ。有機化学の主役である炭素原子の電子配置について、考えてみよう。炭素原子の原子番号は6だから、電子は6個ある。この6個の電子がどの軌道に入っているかを考える。

電子配置を決めるための一般的な規則が三つある。それらの規則について、以下に説明する。

第一の規則は、「電子はなるべくエネルギーの低い軌道に入る」というものである。これを「構成原理」**aufbau principle** と呼ぶ。最もエネルギーの低い原子軌道は1s 軌道である。しかし、以下に述べる第二の規則のため、6個の電子がすべて1s 軌道に入ることはできない。

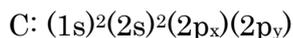
第二の規則は、「1つの軌道には電子は2個までしか入ることができない」というものである。これは、素粒子としての電子の基本的な性質から導かれるもので、「パウリの排他律」**Pauli's exclusion principle** と呼ぶ。パウリの排他律は、電子の「スピン」**spin** という性質と密接に関連している。スピンは電子が持つ量子力学的性質の一つであり、「上向き」「下向き」の2つの状態のどちらかをとることができる(注4)。パウリの排他律をもう少し正確に述べると、「2個以上の電子が同じ量子力学的状態を持つことはできない」となる。軌道が同じであっても、スピンの異なれば「異なる量子力学的状態」





一つの軌道に入っているスピン逆向きの2つの電子のことを「電子対」electron pair と呼ぶ。電子対を作っていない電子のことを「不対電子」unpaired electron と呼ぶ。また、2個電子が入っている軌道を「被占軌道」occupied orbital、1個電子が入っている軌道を「半占軌道」half-occupied orbital、電子が入っていない軌道を「空軌道」unoccupied orbital, vacant orbital と呼ぶ。

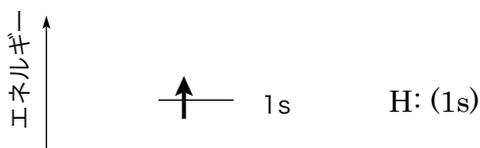
どの軌道にいくつ電子を入っているかを簡潔に表記するため、下のよう書くこともある。



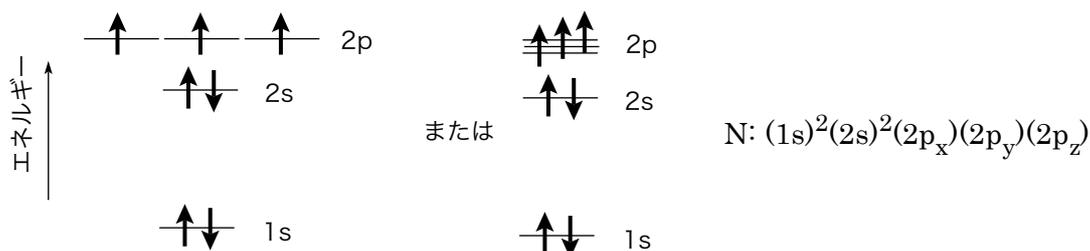
「 $(1s)^2$ 」は、「1s 軌道に電子が2個入っている」ことを示している。「2」を上付きで書くことに注意すること。また、のちに述べるが、3つの2p 軌道は「 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 」と添字 x, y, z をつけて区別する。そこで、「2つの2p 軌道に1個ずつ」というのを「 $2p_x$  軌道に1個、 $2p_y$  軌道に1個」と書いた。孤立した原子を考えている場合には x, y, z はすべて等価なので、x, y, z のうちのどの2つを選んで書いても構わない。

### 3. 水素・窒素・塩素原子の電子配置

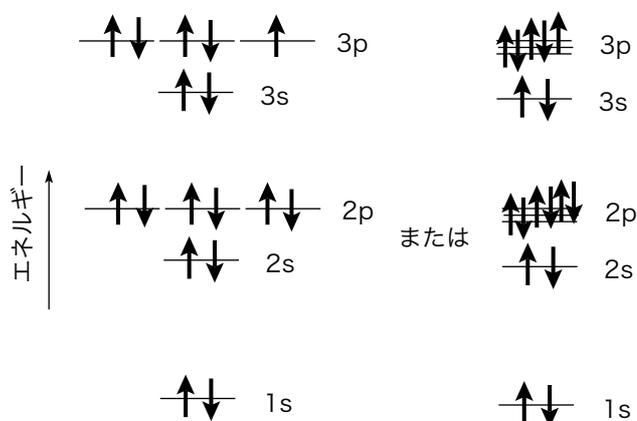
有機化学でよく登場する元素について、電子配置を書いてみよう。まず、水素原子については、自明だろう。電子が1個しかないので、最も低い1s 軌道に1個だけ入る。



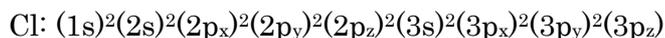
窒素原子は電子を7個持っている。炭素原子よりも1個多いので、炭素原子の電子配置に電子を1個付け加えればよい。フントの規則によって、空いている3つめの2p 軌道に電子が1個入り、スピンは他の2p 軌道の電子と同じ向きになる。



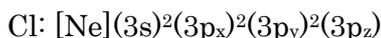
塩素原子は第3周期の元素で、電子を17個持っている。第3周期の元素については、3s軌道、3p軌道を考えなくてはならない。エネルギーの低い方から電子を埋めていくと、下のような電子配置が得られる。



電子配置の表記は下ようになる。



これはあまりにも煩雑なので、貴ガスの電子配置を使って、下のように書くこともある。[Ne]というのは、「貴ガスのNe(ネオン)と同じ電子配置」という意味である。



この表記を使うときは、表したい電子配置に含まれる最も大きな貴ガス原子の電子配置を用いる(貴ガス原子の配置を書くときは一つ小さな貴ガス原子を使う)。[Ne]の後に書かれた電子は、最外殻電子(価電子)を表すことになる。最外殻電子は、その原子の電子の中でも高いエネルギーを持つものである。従って、化学反応に関与する可能性が高い。

#### 4. 共有結合

共有結合とは、2つの原子が価電子を1つずつ出しあって、2つの原子が「共有」することによってできる結合のことである。先に述べた「原子軌道」の考え方をを使うと、共有結合はどのように解釈できるのだろうか。もう少し具体的に言うと、「共有」され

ている電子は、どのような状態にあるのだろうか。

量子力学によれば、2つの原子軌道が近づくと、それらの「重ね合わせ」によって、2つの新しい軌道が生成する。例えば、2つの水素原子が近づくと、水素原子の1s軌道同士の「重ね合わせ」によって、下の図に示すような新しい軌道が生成する(注5)。これらの新しい軌道は、水素分子中での電子の空間分布と位相を表すものである。

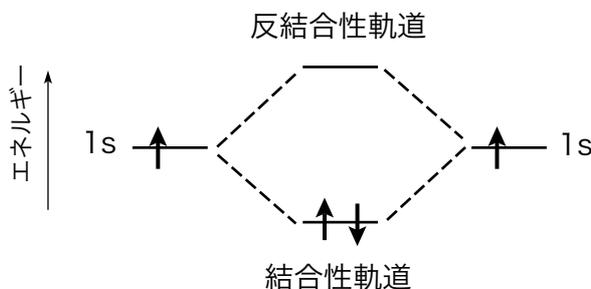


注5：原子軌道の「重ね合わせ」は、物理の波動分野で学ぶ「波の重ね合わせ」とよく似ている。2つの軌道が生成するのは、元の1s軌道の「位相」が「一致している場合」と「正反対の場合」に対応する。ただし、類推が効くのはここまでである。さらに先に進んで、例えば「位相が90度だけずれている場合はどうなるのか？ また別の軌道になるのか？」などと考え始めると、訳がわからなくなる。量子力学の概念を説明するのに、いろいろな類推(例え話)が使われることが多いが、行き過ぎた類推は注意深く避けなくてはならない。

このように、二つの原子の原子軌道の「重ね合わせ」でできる新しい軌道のことを分子軌道 molecular orbital と呼ぶ(注6)。二つの分子軌道のうち、一方は元の1s軌道よりエネルギーが低く、もう一方はエネルギーが高い。エネルギーが低い方を結合性軌道 bonding orbital、高い方を反結合性軌道 anti-bonding orbital と呼ぶ。元の2つの1s軌道に1個ずつ入っていた電子は、対を作ってエネルギーの低い結合性軌道に入ることになる。

注6：実は、三つ以上の原子の原子軌道の重ね合わせで分子軌道ができることもある。このような軌道に入る電子は「非局在化している」と呼ばれる。電子の非局在化は第1章でも少し触れた通り、有機化学における重要なトピックである。後に詳しく学ぶ。

二つの原子軌道が重なり合って新しい分子軌道ができる様子を、電子配置のエネルギー図で下のようを書く。点線は、元の軌道と新しい軌道が対応していることを示す。



2個の電子がエネルギーの低い軌道に入ることによって、全体のエネルギーは低下す

る。つまり、安定化する。原子がばらばらに存在している時よりも安定化するということは、二つの原子の間に結合ができたということである。これが、量子力学による共有結合の解釈である。

水素分子では、新しくできた二つの分子軌道は、2個の水素原子を結ぶ直線に対して「軸対称」である。「軸対称」とは、二つの水素原子を結ぶ直線のまわりに分子軌道を回転させても、その形が変化しないことを意味している。結合原子を結ぶ直線に対して軸対称である結合のことを $\sigma$ （シグマ）結合 **sigma bond** と呼ぶ。通常の単結合は、すべて $\sigma$ 結合であると考えてよい。あとで二重結合・三重結合を論じるときに、「 $\sigma$ 結合でない結合」について学ぶことになる。

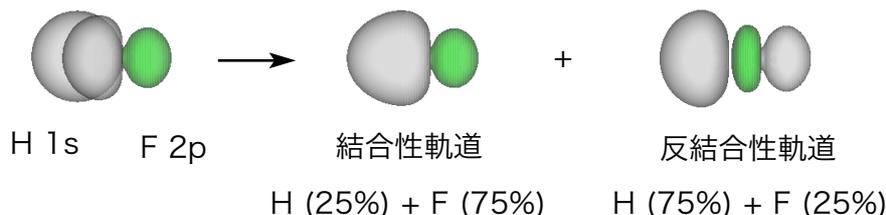
有機化学で重要なのは炭素原子の共有結合だが、これを理解するにはもう少し複雑な考え方が必要となる。この点については、次回に学ぶことにする。

## 5. 電気陰性度・分極した共有結合

異なる原子同士の共有結合では、共有された電子対が二つの原子の間に均等に分布せず、一方の原子の方に偏ることがある。このとき、電子対を引きつける度合いの尺度を「電気陰性度」**electronegativity** と呼ぶ（注7）。電気陰性度は、一般に周期が小さいほど高く（水素を除く）、同じ周期の中では周期表の右に位置する元素ほど高い。

注7：電気陰性度は、明確な物理的意味を持つ量ではなく、共有結合の性質を定性的・簡便に予測するための「目安」に過ぎない。結合の性質を議論する時に、何でもかんでも電気陰性度を使って説明しようとしてはならない。また、電気陰性度にはいくつかの異なる定義があり、それぞれ異なる値を持つ。どの定義を用いても、値の傾向は似通っている。

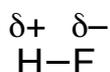
電気陰性度の異なる原子が共有結合を作るときも、水素分子の時と同様に、原子軌道の重ね合わせによって新しい軌道が生成する。同じ原子同士の結合と異なるのは、原子軌道の重ね合わせが不均等になることである。例として、HF分子の共有結合について見てみよう。Hは1s軌道、Fは2p軌道を使って結合を作る（注8）。2つの軌道を重ね合わせるとき、結合性軌道ではFの原子軌道の成分が多くなり、反結合性軌道では逆にHの原子軌道の成分が多くなる。



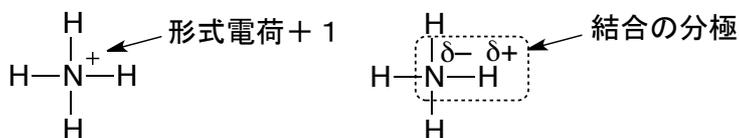
注8：厳密には、2p 軌道に対して 2s 軌道の成分が少し混入した「混成軌道」を使う。上の図で、F の軌道が左右対称でなく、左側のほうが少し膨らんでいるのはそのためである。混成軌道の考え方については、次章で学ぶ。

共有される電子は結合性軌道に入る。結合性軌道が「F の原子軌道 75%と H の原子軌道 25%」からできているため、結果として電子は「F の原子軌道がある位置」つまり F 原子の近くに高い確率で存在することになる。このため、HF の結合電子は F 原子の方に偏っているのである。

このように、共有結合の電子対が一方の原子に偏っているとき、その結合は分極している polarized という。分極した共有結合を示すときは、下のように「 $\delta+$ 」「 $\delta-$ 」の記号を原子の近くを書く。「 $\delta$ 」(デルタ) はギリシア文字で、「小さな量」を表す。



なお、分子中の原子が形式電荷を持っている場合があるが、形式電荷は、結合の分極とは必ずしも一致しない。たとえば、アンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  の形式電荷は N 上にあるが、結合の分極は H が正、N が負になる。つまり、+1 の形式電荷があるからといって、その原子が正に分極しているとは限らない。形式電荷は、あくまでも電子数を数えるための「形式的なもの」である。



## 6. 今回のキーワード

- ・ 原子軌道
- ・ 原子の電子配置
- ・ 構成原理、パウリの排他律、フントの規則
- ・ 電子のスピン
- ・ 電子配置のエネルギー図
- ・ 電子対、不対電子
- ・ 被占軌道、半占軌道、空軌道
- ・ 共有結合
- ・ 分子軌道
- ・ 結合性軌道、反結合性軌道
- ・  $\sigma$  結合
- ・ 電気陰性度

- ・ 分極した共有結合

【教科書の問題 (第1章)】

4, 6, 10, 51