

## 第九章 結合と分子構造：基本的な概念

(化学パズル)

何が電荷によって影響されるか、実験でその効果を見せることができます。ナイロン、ゴム、プラスチックの櫛、ファーストフード・レストランのプラスチックのナイフ、ホーク、スプーン；水道の蛇口と流し；そして一切れの毛皮と布が要ります。細い水の流れが出来るように蛇口を調節します(直径約 1–2mm)。櫛を水平に持ち蛇口の端の 2、3 センチ低い処に持ってきます。櫛の端を水の流れに近づけます。何か起こりますか？そこで櫛を毛皮か布で擦るか、髪をとして櫛に静電荷を起こします。すぐに櫛を水道の流れに近づけます。さあ何が見えるでしょう？なぜ水は電荷に影響されるのでしょうか？

Roald Hoffmann、ホフマン (1937 - )、ポーランド生まれのアメリカの化学者は 1981 年に化学結合、原子を結合して分子を形成する力に関する研究に対してノーベル化学賞を受賞しました。ホフマンは言っています “ 化学は分子とその変換の科学です。ある種の元素についてだけでなく、それらから生まれる色々な分子の科学です。 ” この章では二つの主題、**分子構造(molecular structure)**と**分子結合(molecular bonding)**を取り扱います。構造とは原子が分子や多原子イオンの中で配置される様式を意味し、結合とは分子中で近くに有る原子を一緒につなぎ止めておく力を表すものです。構造と結合とが化学では密接に絡み合っていることが理解できるでしょう。

この章の化学パズルの答えは水の構造を知り、それが水にどのように特別な性質を与えているかを知るとははっきりするでしょう。より大きな分子の構造の理解が、その化学的性質に対して有益な情報を提供します。Francis Crick, クリックと James D. Watson, ワトソンは、満足すべき DNA の構造のモデルにたどり着き、今世紀での偉大な発見の一つを成し遂げたのです(5 頁)。これと同様な発見が、現代の化学者や生物学者の関心を分子と構造が機能にどう影響するのかについての研究に向けさせたのです。

### 9.1 原子価電子

原子の原子価電子は最初に 3.3 章で紹介し、8.4 と 8.7 章で更に詳しく述べました。分子や多原子イオン中の原子の原子価電子は結合に関係しているため、まず原子価電子と周期表の関係を調べてみましょう。

原子中の電子を二つのグループに分けることが出来ます、**原子価電子(valence electron)**、他の原子との結合に関係するもの、**芯電子(core electron)**、結合に関係しないものの二種類です。典型元素では原子価電子は最外殻にある s と p 電子です。芯電子は内部殻からの電子を含み、周期表で前にある貴ガスの電子配置と同じ配置を持っています。さらに芯電子は後の周期の 3A から 7A 族での原子では、満たされた d 軌道の電子も含まれます。遷移金属では原子価電子は ns と(n-1)d 軌道の電子であり、芯電子はその下にある貴ガスの配置を持った電子です。いくつかの典型的な元素の原子価電子を表に示します。

Tab. 9.1 原子に対するルイス・ドット記号

これらの二三の例では、各典型元素の原子価電子の数が族数に等しいことが示されています(6.7 章参照)。ある決まった族では、どの元素も同数の原子価電子を持っていることがその族の元素の化学的な性質の類似性を説明します。

原子価電子の概念は今世紀の始め、G.N. Lewis, ルイスが最初に提唱しました。彼は各貴ガス原子は、完全に満たされた最外殻を持ち、それが貴ガスが反応性を欠くための安定な電子配置であると仮定しました。全ての貴ガスが(He を除いて)8 個の原子価電子を持つことから、この経験則は**八偶則(octet rule)**として知られています。ルイスは元素の記号を使って、芯電子を一緒にした原子核を表しました。原子価電子はドット、点 “ · ” で表して、記号の回りに一度に一個、それらが利用し尽くされるか、あるいは 4 辺全てが占められるまで、電子を置きます；残りの電子は既にそこにある電子と対になるよう置かれます。化学者はこの描画を**ルイスドット記号(Lewis dot symbol)**とかルイス記号と今では呼び、Tab. 9.1 に第二、第三周期の元素のルイス記号の例が示されています。

ルイス記号は  $ns^2np^6$  オクテット、貴ガスの電子配置を特に安定な配置として強調します。実際は、典型元素の結合挙動は原子価電子を得たり、失ったり、共有したりした結果、最も近い貴ガスと同じ配置を取るものと考えられます(8.7 章)。八偶則はしかし、一つの指針にしか過ぎず、例外があります。それでも、最も常識的な反応を予測する方途を与えてくれます。

練習問題 9.1 原子価電子

Ca, As, Br の原子価電子の数を示しなさい。Br をルイス・ドット記号で描きなさい。

## 9.2 化学結合形成

化学者は、化学結合の形成を記述するために、いくつかの理論的なモデルを用います。一つは反対電荷間の引力と同符号電荷間の反発を考慮するものです(3.4 章参照)。二つの水素原子が近づいて、水素分子を形成するような時に何が起こるか見てみましょう。これらの原子が非常に離れて存在する場合、それらの間に何も相互作用は存在しません。しかし、もし二つの原子が互いに十分近づいて、それらの電子雲がお互いに浸透するか重なるとします、すると原子の電子は相手の原子の核に引っ張られます(Fig. 9.1)。

Fig. 9.1 二つの H 原子間での共有結合の形成。一对の電子(各原子から一つ)が分子間の領域に移動し、二つの H 原子核に引っ張られます。二個(あるいは時に四、六個)の電子二つの核による協同的な引力が共有結合の形成につながります。

Fig. 9.2 孤立した H 原子から H-H 結合形成に至る過程でのエネルギー変化。1s 軌道の最も有効な重なりは核間距離 74 pm で起こります。重なりが少なくなると(距離が 74 pm 以上)、結合は弱くなります。重なりが多くなると(距離が 74 pm 以下)、二つの核間で大きな反発が起こり、結合は弱くなります。

系のポテンシャルエネルギーは減少し、二つの原子の間に正味の引力が生まれます(Fig. 9.2)。計算と実験より 0.074nm(74 pm)の処にポテンシャルエネルギーの最小があり、H<sub>2</sub> 分子は最も安定です。これが H<sub>2</sub> 分子の平衡結合距離です。しかしもっと小さな原子-原子距離では、二つの原子の核間、および二つの原子の電子間で反発が増し、ポテンシャルエネルギー曲線は急に立ち上がります。H<sub>2</sub> 分子は原子間の距離が非常に小さくなると、不安定になります。

これまで記述してきたことは二つの H 原子の間の**共有結合**(covalent bond)の形成です：一对の原子の間で電子が共有されること。しかし、もし結合に関与する電子が一つの原子に強く偏って、他方からは離れていると、**イオン結合**(ionic bond)が形成されます。極端な場合、一個もしくはそれ以上の原子価電子が一つの原子(還元剤)からもう一つの原子(酸化剤)に移されて、そしてカチオンとアニオンが形成されます。

イオン結合は、一般に周期表の右端の非金属と相互作用する周期表の左側の金属を含みます。これは 8 章で示した原子の性質に従います。周期表の貴ガスに近い原子はイオンを形成します。すなわち、8 族の直ぐ後の元素(アルカリ金属やアルカリ土類金属)は低いイオン化エネルギーを持ち、最も近い貴ガスの配置を持ったカチオンを形成します。反対に、8 族の直ぐ前の元素は、高いイオン化エネルギーと高い電子親和力を持ちます。それらは再び、最も近い貴ガスの配置のアニオンを形成します(8.6 章)。

全てのイオン性化合物は固体です。それらの構造は**結晶格子**と呼ばれる正と負のイオンの三次元的な配列から出来ています (Fig. 9.3)。例えば、NaCl の格子では、一つのナトリウムカチオン、Na<sup>+</sup>はいくつかの塩素アニオン、Cl<sup>-</sup>によって引きつけられています、それら塩素アニオンは順番にいくつかのカチオンに引きつけられ、それが続きます。このことは引力(格子エネルギーによって測定されるように、8.7 章)が格子中に行き渡り、それが大抵のイオン性化合物がずっと室温より高い温度で融解することに繋がります。

Fig. 9.3 塩化ナトリウム結晶格子。13 章でより詳細に記述するように、多くの他のイオン性固体と同様な、NaCl の結晶格子は Na<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>の広がった、規則正しい配列を持っており、各イオンは反対電荷の 6 個のイオンに囲まれています。

結合に含まれる電子が、原子間である程度均等に分布し、電子が二つの核によって共有されていると、その結合は**共有結合**(covalent bond)と呼ばれます。

共有結合は一般に非金属、周期表の右上端にある元素間で生まれます。共有結合を持つ化合物は、H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> のように非常に小さな分子から DNA やポリエチレンのような巨大な分子にまでわたり、それらは炭素、水素、窒素、酸素のような非金属元素から出来ています。共有結合性分子は幅広い性質を持っています；いくつかは気体であり、液体です、そして多くは固体です。

この章は共有結合について記述します。イオン結合のいくつかの性質は既に 8.7 章で議論し、より詳細は 13 章で扱います。化学結合について読み進めるとき、次のことを気に留めておいて下さい、すなわちイオン

結合(電子の完全な移動)と共有結合(二つの原子の間で一個もしくはそれ以上の電子対が等しく共有されている)は原子間の結合の極端な場合を示しているということです。大抵の化合物では結合はこれら二つの極端な場合の中間に位置しています。