

目 次

第 1 章 化学結合論の発展の過程

1-1 化学結合表現のあゆみ	1
1-2 量子論の展開	4

第 2 章 原子のしくみと量子論の基礎

2-1 原子の構造	6
2-1-1 X線と放射線	6
2-1-2 電子・陽子・中性子	7
2-1-3 同位体と原子量	11
2-1-4 放射性元素と原子の崩壊	12
2-2 水素原子のスペクトル	15
2-2-1 量子論と光電効果	15
2-2-2 水素原子のスペクトル	17
2-2-3 Bohr の水素原子模型	19
2-2-4 光の粒子性と粒子の波動性	22
2-2-5 不確定性原理	24
問 題	26

第 3 章 原子における電子の状態

3-1 水素原子の電子状態	28
3-1-1 Schrödinger の波動方程式	28

3-1-2	箱の中の自由な粒子	34
3-1-3	極座標と波動関数	38
3-1-4	動径関数 $R(r)$ と主量子数	40
3-1-5	角関数 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ と方位および磁気量子数	42
3-1-6	軌道関数の形と電子分布	46
3-1-7	スピン量子数	52
3-2	原子の電子配置と周期表	53
3-2-1	多電子原子の波動方程式とエネルギー準位	53
3-2-2	Pauli の排他原理	56
3-2-3	構成原理と周期表	58
3-3	イオン化と電気陰性度	61
3-3-1	イオン化エネルギー	61
3-3-2	電子親和力	64
3-3-3	電気陰性度	65
3-4	原子およびイオンの大きさ	66
3-4-1	原子半径	66
3-4-2	イオン半径	67
問 題		68

第4章 二原子分子と化学結合

4-1	分子軌道とエネルギー	70
4-1-1	等核二原子分子の分子軌道	70
4-1-2	水素分子イオン H_2^+	71
4-1-3	水素分子 H_2	77
4-1-4	ヘリウム分子イオン He_2^+ およびヘリウム分子 He_2	78
4-1-5	等核二原子分子の結合	79
4-1-6	異核二原子分子の結合	84
4-2	原子価結合法	87
4-2-1	水素分子イオン H_2^+ と水素分子 H_2	87
4-2-2	分子軌道法との比較	91

4-2-3 異核二原子分子	92
4-2-4 共 鳴	92
4-3 化学結合とエネルギー	96
4-3-1 イオン結合のエネルギー	96
4-3-2 共有結合のエネルギー	101
4-3-3 電気陰性度と結合の極性	103
問 題	106

第5章 多原子分子の結合と構造

5-1 電子対反発と結合の方向性	107
5-2 軌道の重なりと結合	111
5-3 混成軌道	113
5-3-1 sp 混成軌道	113
5-3-2 sp^2 混成軌道	116
5-3-3 sp^3 混成軌道	118
5-3-4 そのほかの混成軌道	119
5-4 多原子分子における分子軌道法	121
5-5 σ 結合と π 結合	123
5-5-1 多重結合	123
5-5-2 電子の非局在化	128
5-5-3 電子欠損分子	135
問 題	136

第6章 金属錯体と配位結合

6-1 配位結合と錯体の生成	138
6-2 遷移金属錯体の結合と構造	142
6-2-1 d 軌道の形と重なり	142
6-2-2 正八面体構造錯体の原子価結合法による解釈	144
6-2-3 結晶場理論と配位子場理論	146
6-2-4 分子軌道法による取り扱い	148

6-3	錯体の電子スペクトルと磁性	150
6-3-1	電子吸収スペクトル	150
6-3-2	錯体のスピンと磁性	154
6-4	錯体のいろいろな構造	157
6-4-1	正四面体構造の錯体	157
6-4-2	平面正方形構造の錯体	159
6-4-3	5配位錯体の構造	161
問 題		162

第7章 分子の集積と結合

7-1	分子性固体および液体の結合	163
7-1-1	van der Waals 結合	163
7-1-2	極性分子の結合	166
7-1-3	水素結合	167
7-2	共有結合性結晶	171
7-3	イオン結晶の構造と結合	174
7-3-1	イオン結晶の構造	174
7-3-2	格子エネルギー	178
7-4	金属結合	181
7-4-1	金属結晶の構造	181
7-4-2	金属結合の電子状態	183
問 題		185
問題解答		187
付 録		195
参考文献		213
索 引		214

第 1 章 化学結合論の発展の過程

原子と原子が結合して分子ができる。この化学結合は、電子によって記述される。すなわち、原子の性質は原子核のまわりにある電子の分布によっている。分子についても全く同じことがいえるのである。分子の構造や性状とともに化学結合を理解するためには、電子をいかに記述するかということに帰着する。今世紀初め頃から急速に進んだ化学結合の表現から、結合論のあゆみの大略をみておこう。

1-1 化学結合表現のあゆみ

原子と原子の結合は本質的には電気に基づくものであるという考えは 19 世紀の初め頃からあった。Berzelius の提案した二元論 (1812 年) によると、いかなる原子も二つの反対符号の電気を持っていて、その正負の引力で結合を考えようとした。しかし、この考え方は、水素分子、塩素分子あるいは金属性ナトリウムのようなもの、また、多くの有機化合物に適用することになるとうまくゆかず、長い間顧みられなかった。ところが 19 世紀の終わり頃になると、化学結合力が本質的には電気力であるという考えがもり返してきた。

1897 年に J. J. Thomson が電子を発見して、化学結合の電子論を発展させようと試みた。電子による結合論は多くの人々によって引き継がれた。1900～1902 年、G. N. Lewis や W. Kossel は化学結合について原子の外殻電子による表現を考えた。後に I. Langmuir がこの表現を洗練し、拡張している。

Lewis と Kossel は、八つの外核電子を基準にとる静的なモデルを開発した。

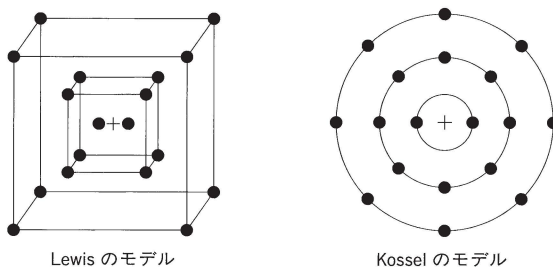
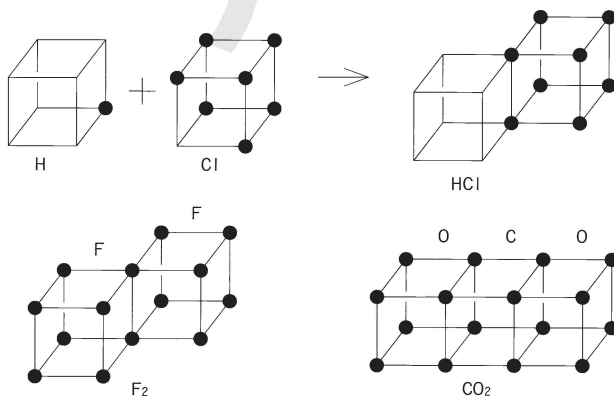


図 1-1 アルゴン原子における二つのモデル (1916年)

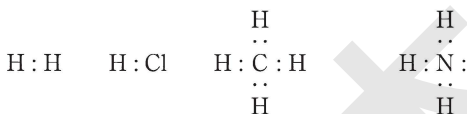
彼らは、電子を立方体の隅に置くか、環のまわりに配置して示した(図1-1)。外殻電子を立方体の隅に置くやり方では、希ガスにおいてすべての隅が電子によって占められ、ハロゲン原子のときは一つの隅が空き、酸素や硫黄原子では二つ空き、ナトリウムやカリウムは立方体の隅に一つの電子を持つ。化学結合は、この立方体の空いている隅を満たすような電子の移動、または電子を共有する結果であると考えられた。このようにして、金属と非金属の間に生じる結合をうまく説明し、イオン結合におけるイオン源も明らかになった。例えば、HClでは二つの電子を共有することによってH原子は希ガスのヘリウムと同じ数の電子を支配し、一方、Cl原子は希ガスのアルゴンと同じ数の電子を支配する。



F_2 , H_2O , CO_2 などについても立方体の稜や面の共有を考えるとうまく結合を表すことができた。しかし、これは電子に対する静的な表現であり、また、 N_2 などの結合はうまく表現できなかった。

外殻電子の八隅子が安定な構造として重要であること、および電子対が原子間の結合の基礎として重要であることが指摘されたのである。電子移動によって塩が形成されるということは、以後も変更されることなくイオン結合として用いられた。これは、非金属原子の結合に現れる電子対あるいは共有結合と区別された。Langmuir は初めて共有結合という用語を使っている。

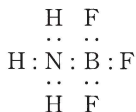
Lewis の外殻電子による化学結合の表示法は、Langmuir によってさらに発展させられた。Lewis-Langmuir の表示としては次のようになる。



二重結合、三重結合は、それぞれ 4 個および 6 個の電子が共有されるので、エチレン、アセチレンあるいは窒素は次のように表される。



このように結合を電子によって定式化することは、多くの化合物についてうまく当てはまったが、不適切なものもあった。N. V. Sidgwick は、原子間で共有される電子対が同じ原子から一方的に供給される例を示し、配位結合と名付けた。例えば、アンモニアと三フッ化ホウ素の反応では H_3NBF_3 が形成され、その外殻電子の状態は



となる。この配位結合の概念は、1890 年に A. Werner によって発展させられた金属錯化合物を取り扱うときには特に有効であった。通常の原子価の理論でこの結合を説明することはできなかったが、電子対結合によってこれらの化合物の結合をさらに明解にすることができたのである。 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ イオンでは、

6 個のアンモニア分子のそれぞれが、分子内での結合には関与していない孤立した電子対をコバルト(III)イオンに提供し、コバルトイオンは 12 個の外殻電子を得るわけである。

1-2 量子論の展開

量子力学は 1920 年代の中頃に発展し、化学結合と分子構造の問題に適用された。一方、分光学の発展によって原子あるいは分子中の電子分布について多くの情報が得られるようになった。本書で取り扱う共有結合の理論とその展開は、実にこの量子力学あるいは量子論によっている。量子論は 20 世紀初頭に古典物理学の法則が輻射には適用できないことがわかったことに始まるのである。1900 年に M. Planck は輻射に対する量子論を出した。それに基づいて A. Einstein は光量子の概念を導入して光電効果を解明した(1905 年)、N. Bohr は、1913 年に水素原子に関して初めて満足すべき動力学的モデルを導入した。すなわち、電子が古典的な運動法則に従った軌道中を運動し、電子の取りうる軌道の数を制限するいくつかの量子条件を導入して電子には不連続なエネルギーのみが許されることを示した。彼は、量子論を用いて水素原子スペクトルを見事に説明したのである。これ以後、原子や分子中の電子をうまく記述することに対して努力が払われ、化学結合と分子構造論に関して次々と大きな成功を収めていった。

1924 年、de Broglie は光を波として捉えたときの波長 λ と粒子として捉えたときの運動量 mv の間に $mv\lambda = h$ なる関係を見出した。これは、後に電子線回折によって実験的に確証づけられた。1926~28 年頃 W. Heisenberg, E. Schrödinger および P. A. M. Dirac らにより、量子論はさらに原子内の電子の問題に展開された。次に分子中の電子の問題に向けられ、まず W. Heitler と F. London により水素分子の結合エネルギーの近似計算がなされた。彼らの行った原子価結合法とならんで R. S. Mulliken らの分子軌道法が盛んになり、多くの分子の結合と構造の問題に応用された。

一方では、M. von Laue らによって発見された結晶による X 線の回折現象を用いて、物質の結晶状態での構造を明らかにする道が開け(1912 年)、また、多くの分光学が発展して、分子の構造はますます精度よく解明され、それととも

に分子の結合エネルギーもよくわかるようになった。計算機も高度に発達して、現在では量子論によってどのような分子についても電荷分布、電子のエネルギー、結合間隔、原子価角あるいは解離エネルギーを計算で求めることができるようになっている。

以下の章においては、量子論の基礎から始めて、それが原子の中の電子の問題、分子の結合と構造の問題にいかに関用されていったかを見てゆく。現在では、無機化合物・有機化合物さらに有機金属化合物における構造と結合はますます多彩になってきているが、本書ではそれらに対応できる結合論の基礎づくりを目指している。

見本

第 2 章 原子のしくみと量子論の基礎

2-1 原子の構造

2-1-1 X 線と放射線

19 世紀終末から 20 世紀初頭は、自然科学において次々と大発見がなされたときである。1895 年に X 線が発見され、その翌年には放射線が、また、1897 年には電子が発見された。原子や電子の世界を記述する量子論が 1900 年に出ており、1906 年には光子が見出され、原子核が 1911 年に発見された。

ドイツの W. C. Röntgen は、放電管を黒い紙で覆って暗室で放電を行ったとき、シアン化白金酸バリウムを塗った板が明るく輝くのを認めた。この蛍光物質は光や陰極線が当たると発光するのであるが、黒い紙で放電管を覆っているので光線によって蛍光を発しているのではない。彼は、この真空のガラス管中で陰極線でたたかれた部分から出てくる新しい放射線を X 線と名付けた (1895 年)。この新しい放射線がふつうの光が通らない物質をも貫通すること、いろいろな物質に蛍光を出させることができ、磁場によって曲がらないことを示した。この発見が発表されて数週間のうちにもう医療検査用として使われている。X 線は波長の非常に短い波であるが、これが明らかになるのは 1912 年に結晶による X 線の回折現象が見出されたときである。

X 線が発見されてまもなくフランスの H. A. Becquerel は、ウラン化合物において放射線を発見した (1896 年)。さらに M. Curie 夫人はウラン以外の物質でも放射線があることを見出し、夫の J. Curie とともに放射性の新元素であるポロニウムおよびラジウムを得たのである (1898 年)。Becquerel は 1899 年に

ラジウムからの放射線が磁場で曲げられることを明らかにし、同年にはニュージーランド人の E. Rutherford は、このウラン放射線が少なくとも二つの型のものから成り立っていることを示し、 α 線および β 線と名付けた。その後まもなくして第三の放射線である γ 線も見出された。後の研究によって、 α 線は高速の正電荷をもったヘリウム原子核の流れであることがわかった。これは電場や磁場によって曲げられる。また、 β 線は高速の電子であり、電場や磁場によって曲げられるが、その方向は α 線のときとは反対である。 γ 線は非常に波長の短い電磁波で、非常に高圧下で X 線管から出てくる X 線と同一であることがわかった。これは α 線や β 線とちがって電場や磁場によって曲げられない(図 2-1)。

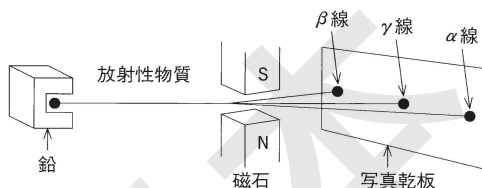


図 2-1 磁場によって α 線と β 線が曲げられる様子

X 線と放射線は、これから述べる原子の構造を明らかにしてゆくとき実験上で大きく貢献することになる。

2-1-2 電子・陽子・中性子

原子の中心には**原子核**(atomic nucleus)があり、その周囲には**電子**(electron)が存在する。原子核は**陽子**(proton)と**中性子**(neutron)からなる(図 2-2)。

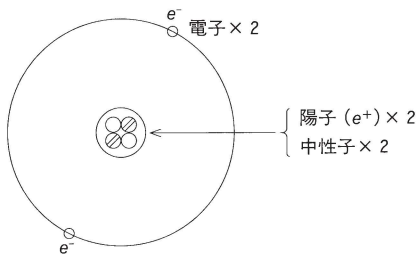


図 2-2 ヘリウム原子の構造

第 3 章 原子における電子の状態

この章では、電子の挙動を記述するのに重要である Schrödinger の方程式を説明し、まず箱の中で自由に運動する粒子の系に適用して方程式の解を求めてみる。次に 1 個の電子を持つ水素原子の系に対して適用し、この電子の軌道関数とそのエネルギーを求める過程で、電子の状態を規定する「量子数」が導入されるところをみる。さらに、多電子原子における電子配置をしらべ、周期表に基づいて原子のイオン化と電子吸引力などの原子の性状を述べる。

3-1 水素原子の電子状態

3-1-1 Schrödinger の波動方程式

前章で、粒子の波動性が明らかになった。Schrödinger は、粒子である電子のふるまいを波動方程式を用いて表現したのであるが、まず波動の表現について見ておこう。

波動は、弦の振動などにおいては目で見ることができる。音波や電磁波は目では見ることができないが、波動はある現象であって、波動によってエネルギーが一つの点から他の点へ伝えられる。

水平に張った糸を上下にゆらせるとき、図 3-1 に示すように時間とともに波の山や谷の位置が進行して、ゆれは糸に沿って伝わってゆく。この進行波は、糸上の位置を x として、そのゆれの大きさを $\phi(x)$ とするとき、次の方程式によって表現される。

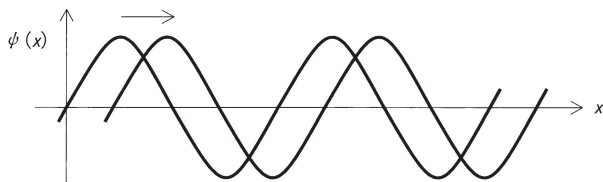


図 3-1 糸のゆれの伝播

$$\frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial t^2} \quad (3-1)$$

この方程式の解は、次の形の関数である。

$$\psi(x, t) = A \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) \quad (3-2)$$

ここで、波長を λ 、振動数を ν で表しており、 $v (= \lambda\nu)$ は波の進行速度である。定数 A はゆれの最大値(振幅)を示す。sin の代わりに cos としても表される波動は同じで、ただ位相がずれるだけである。この関数 $\psi(x, t)$ が方程式 (3-1) の解であることは、代入してすぐ確かめることができるであろう。

次に、二つの固定点間に張った糸の振動を考えてみよう。糸の左から右への進行波においては、位置 x でのゆれの大きさは

$$\psi_1(x, t) = A \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) \quad (3-3)$$

で与えられ、その波が右の固定点に達すると、そこで反射されて右から左への波に変わる。その波のゆれの大きさは

$$\psi_2(x, t) = A \sin 2\pi(x/\lambda + \nu t) \quad (3-4)$$

で表される。右向きと左向きの二つの波 ψ_1 と ψ_2 はたがいに干渉し、そのときのゆれの大きさは次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \psi_1(x, t) + \psi_2(x, t) \\ &= A \sin 2\pi(x/\lambda - \nu t) + A \sin 2\pi(x/\lambda + \nu t) \\ &= 2A \sin 2\pi x/\lambda \cdot \cos 2\pi \nu t \end{aligned} \quad (3-5)$$

(3-5) 式において、 $\sin(2\pi x/\lambda)$ が 0 になるとき、 t に関係なく $\psi(x, t) = 0$ である。これが生じるのは、次の条件が満足されるときである。

$$\frac{2\pi x}{\lambda} = n\pi \quad (n \text{ は整数}) \quad (3-6)$$

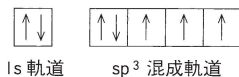
この波を**定常波**(stationary wave)という。この式からわかるように、 x が特定

第 6 章 金属錯体と配位結合

金属や金属イオンは、種々の原子イオンあるいは分子と結合して錯体といわれる化合物を形成する。その構造は多様であり、結合は配位結合といわれる。とくに遷移金属の錯体においては、d 軌道にある電子が重要な役割を果たす。これまで、s 軌道と p 軌道あるいはそれらの混成軌道を考えたが、d 軌道についてはほとんどふれなかった。ここでは、d 軌道および d 軌道が関わる混成軌道に基づいて、遷移金属錯体の示す構造と結合、さらにその錯体独特の性質について述べる。

6-1 配位結合と錯体の生成

アンモニアとプロトンが結合してアンモニウムイオンになる場合を考えてみよう。アンモニア分子においては、窒素原子は三つの水素原子がつくる面から少し上方にある。すでに 5-3-3 で述べたように、結合に関わる窒素原子の軌道に sp^3 混成軌道を考えることによって、この構造が説明される。窒素原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^3$ であるが、結合形成のために sp^3 混成軌道をとって昇位したときの電子配置は



となる。 sp^3 混成軌道の四つのうち、三つの軌道には 1 個ずつ電子があり、それぞれ水素原子と共有結合をつくっており、残りの一つの軌道には 2 個の電子が

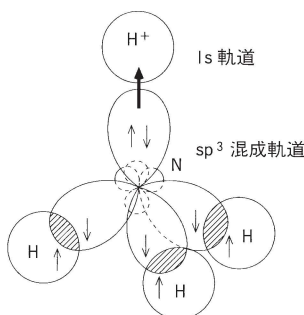
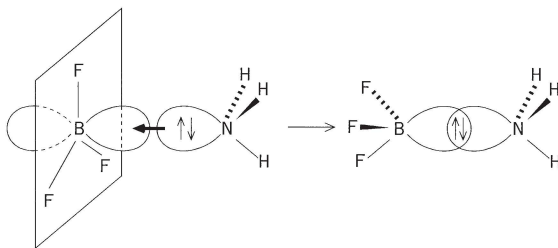


図6-1 アンモニア分子とプロトンとの結合

入って孤立電子対となっている。この軌道は、水素原子と結合をつくることはできないが、電子を持たないプロトンが近づくと、この電子対はすべて供与されて結合が生成する(図6-1)。生成した NH_4^+ イオンにおいては、どの $\text{N}-\text{H}$ 結合も同等であり、理想的な sp^3 混成軌道を用いた結合でできた CH_4 分子と同じ四面体構造をとる。

このように、結合に必要な電子対が、結合に関わる原子のうち一方の原子からのみ供給される結合を**配位結合**(coordination bond)という。あるいは、供与体-受容体結合(donor-accepter bond)ともいわれる。上の例では、電子の供与体はアンモニアの窒素原子であり、受容体はプロトンである。

配位結合の例としてもう一つあげよう。すでに5-3-2において述べたように、三フッ化ホウ素 BF_3 は平面分子である。ホウ素原子の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^1$ であるが、結合形成のため昇位して $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ となり、 sp^2 混成軌道を用いて3個のフッ素原子と結合している。この分子では、図6-2に示すよ

図6-2 配位結合による $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ 錯体の生成