

化学反応はどのような仕組みで起こるのか？化学的安定性の条件はなにか。化学反応で、電子はどのような役割を担うのか？その謎にせまってみよう。

1. 軌道間相互作用の基本パターン

化学的反応性は何に支配されているのか。その謎は、電子の役割に注目することで明らかにすることができる。前回までに学んだ軌道間相互作用の原理に基づいて調べていくことにしよう。

軌道間相互作用で結合性軌道や反結合性軌道ができるが、実際に結合ができるかどうかは、電子配置に依存している。このことを系統的に調べるために、1 : 1 軌道間相互作用で生じる結合性軌道と反結合性軌道に電子を配置してみると、その結果は、表 1 のように 6 通りのパターン(1)~(6)に分類される。

表 1 1 : 1 軌道間相互作用の基本パターンと結合次数

パターン	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
電子配置						
結合次数	0	1/2	1	1	1/2	0

1 : 1 軌道間相互作用によって、電子配置の左右に示す軌道準位から、結合性軌道の準位 (中央下) と反結合性軌道の準位 (中央上) ができる。1 つの軌道準位に許される電子配置は、Pauli の原理によって、空軌道、不對電子、電子対の 3 通りであり、それらを組み合わせると、(1)空軌道と空軌道、(2)空軌道と不對電子、(3)不對電子と不對電子、(4)空軌道と電子対、(5)不對電子と電子対、(6)電子対と電子対の 6 通りとなる。中央には、それぞれの電子数に応じ、最もエネルギーの低い電子配置を示してある。ここで、結合性軌道の電子 1 個による結合性は、反結合性軌道の電子 1 個で打ち消されることと、結合性軌道の電子対が単結合に相当することを考慮すると、それぞれのパターンの結合次数は次式で表すことができる。

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

(1)の空軌道どうしの相互作用では、電子数が 0 なので、結合次数は 0 になり、結合はできない。(2)の空軌道と不對電子の組み合わせは、水素イオン H^+ と水素原子 H から水素分子イオン H_2^+ を生じる場合に相当し、結合次数 1/2 の 1 電子結合を与える。(3)の不對電子どうしの組み合わせは、水素原子どうしから水素分子を生じる場合に相当し、結合次数 1 の電子対結合を与える。(4)は空軌道と電子対の組み合わせであり、 H^+ と H (H 原子は電子親和力が正であり、 H は実在する) から H_2 が生じる場合に相当し、この場合も結合次数は 1 になる。(5)は不對電子と電子対の組み合わせであり、ヘリウムイオン He^+ とヘリウム原子 He からヘリウム分子イオン He_2^+ (実在し、 H_2^+ に匹敵する強さの結合をもつ) を生じる場合に相当し、結合次数は $(2-1)/2=1/2$ になる。(6)は電子対と電子対で He 原子どうしの場合に相当し、結合次数が $(2-2)/2=0$ になるので、結合はできない。

以上を、軌道間相互作用に基づく反応性の規則としてまとめると、つぎのようになる。

- 規則 1 : 空軌道どうし、電子対どうしは反応しない。(表 1 のパターン(1)と(6))
- 規則 2 : 不對電子は、相手が何であっても反応し得る。(表 1 のパターン(2), (3), (5))
- 規則 3 : 空軌道と電子対は反応し得る。(表 1 のパターン(4))

不對電子をもつ原子や分子はラジカル (遊離基) とよばれ、非常に反応性が高く、他の物質と出会うと即座に反応して別のものになるため、化学的に不安定である。これに対し、不對電子を持たないものは、それ以上反応せず、化学的に安定なものが多い。ただし、不對電子をもたないものでも、上の規則 3 により、空軌道をもつ H^+ 、金属イオン、 BF_3 などに、非共有電子対をもつ NH_3 、 H_2O 、 Cl^- 、 CN^- などが配位して、さまざま化合物や錯体を与える。このとき、空軌道は相手から電子を受け取り、電子対は相手

に電子を与える。安定な分子どうしの反応は、空軌道と電子対の相互作用によることが多いので、上記の規則 3 (表 1 のパターン(4)) による反応の起こりやすさについて、さらに詳しく調べてみよう。

2. HOMO-LUMO の原理と反応性

空軌道と電子対の間の反応性は、分子軌道の形とエネルギー準位の特徴に支配される。空軌道と電子対の軌道間相互作用が強くなるためには、「重なるの原理」と「エネルギー差の原理」が重要である。重なるの原理を満たすためには、空軌道と電子対がたがいに接近し、両者の軌道が効果的に重ならないと望まれない。また、エネルギー差の原理から、空軌道と電子対のエネルギーの差は、なるべく小さいことが望まれる。このため、相手から電子を受け取る空軌道はできるだけ低く、相手に電子を与える電子対の軌道はできるだけ高いことが要求される。結局、空軌道と電子対の間の反応は、一番低い空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) と一番高い電子対 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) の間で最も起こりやすいことになる。反応物としては、LUMO が低い (電子受容性が強い) ものほど、あるいは、HOMO が高い (電子供与性が強い) ものほど、反応しやすい。HOMO や LUMO は化学的反応性を支配するので、フロンティア軌道とよばれる。(注: 1951 年、福井謙一らはフロンティア軌道理論を用いて芳香族分子の反応性の説明に成功し、福井は 1981 年にノーベル化学賞を受賞した。) 先に述べた重なるの原理を満たすことの要請から、HOMO や LUMO の空間的な広がり方が重要であり、HOMO-LUMO 相互作用で反応が進むためには、一方の HOMO と他方の LUMO が効果的に重なる立体的位置関係で反応物どうしが接近する必要がある。また、HOMO-LUMO 間に生じた重なりで HOMO から LUMO に電子が提供されて結合性電子密度が生じるため、反応物どうしのどの位置に新しい結合ができるかは、HOMO と LUMO の重なり方に支配される。このように、空軌道と電子対の間の反応が、HOMO と LUMO に支配されることを、HOMO-LUMO の原理という。

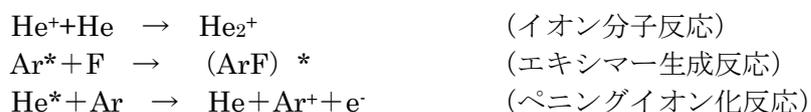
3. 化学的安定性と貴ガスの反応性

化学的に安定とは、他の物質と出会っても反応しないことである。化学的安定性の条件をまとめておこう。

<化学的安定性の条件>

- ・ 不対電子をもたない
- ・ HOMO が低く電子を供与しない
- ・ LUMO が高く電子を受容しない

He, Ne, Ar などの貴ガス (希ガスともいう) 原子は、通常、上記の化学的安定性の 3 条件をすべて満たすため、極めて反応性が低く、ほとんど反応しない。ところが、3 条件のどれか 1 つでも崩れると貴ガスといえども反応する。貴ガスのイオンや励起原子 (He*, Ne*, Ar* など: *印は励起されていることを示す) では、3 条件がすべて崩れるため、つぎのように反応する。



また、貴ガス原子のイオン化エネルギーは、He(24.6 eV), Ne(21.6 eV), Ar(15.8 eV) では非常に大きいので HOMO が低過ぎて相手に電子を供与できないが、Kr では 14.0 eV、Xe では 12.1 eV にまで下がってくるので相手に電子を与えやすくなる。このため、Xe はとくに電子を受け取りやすい F 原子や O 原子と反応し、XeF₂, XeF₄, XeO₃, XeO₄ などを与える。(注: 1962 年に貴ガスの化合物がはじめて合成されるまでは、貴ガスはまったく反応しないと考えられ不活性ガスともよばれていた。)

4. 結合の組み換え

化学反応は、一つの結合の形成や解離だけでなく、複数の結合の形成や解離が連動して結合の組み換えが進行することもある。ここでは、分子どうしの反応で結合の組み換えがスムーズに起こる典型例として、エチレン H₂C=CH₂ とブタジエン H₂C=CH-CH=CH₂ が反応してシクロヘキセン C₆H₁₀ ができる反応 (環状付加反応) をとりあげる。

エチレンとブタジエンの軌道間相互作用が問題になるが、まずは、それぞれの分子軌道の形とエネルギー

一準位を知る必要がある。エチレンの分子軌道は、2組のメチレン CH_2 の分子軌道から組み立てることができる（参考書：大野公一、量子化学、岩波書店、1996年）。前回学んだ AH_2 型分子の 4σ どうしが相互作用してできる結合性軌道に電子対が配置されると σ 結合ができ、 AH_2 の 1π ($\text{A}2p_x$ 軌道) どうしを平行に並べて相互作用させることで π 結合ができる。その結果、2組の CH_2 が CC 二重結合で結ばれて全体が平面状のエチレン分子が組み立てられる。こうしてできるエチレンの分子軌道の HOMO と LUMO を図1に示す。エチレンの HOMO は結合性の π 軌道、LUMO は反結合性の π 軌道 (π^*) である。

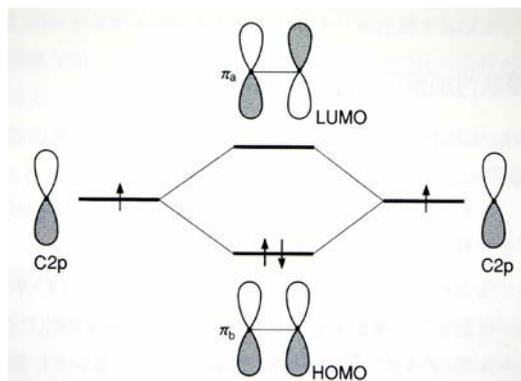


図1 エチレンの HOMO/LUMO の形成

ブタジエンの HOMO と LUMO は、図2に示すように、2組のエチレン型の π 軌道ユニット間の軌道間相互作用で組み立てることができる。1組目の π 軌道ユニットは通常の $\text{C}=\text{C}$ 結合距離の $\text{C}2-\text{C}3$ とし、その π 軌道の形とエネルギーを左に示す。2組目の π 軌道ユニットは通常の結合距離の2倍以上離れた $\text{C}1-\text{C}4$ とし、図の右に示す。図の中央の上部に示したように、 $\text{C}1$ と $\text{C}2$ の間および $\text{C}3$ と $\text{C}4$ の間に、それぞれ π 型の重なりを導入する。このようにして、4個の C 原子を含む軌道を組み立てると、図の中央に示すように、ブタジエンの π 軌道の形とエネルギー準位が得られる（参考書：大野公一、量子化学、裳華房、2012年）。こうして組み立てられたブタジエンの HOMO と LUMO は、どちらも炭素鎖の両端で軌道のみくらみが大きくなっており、重なり原理により、炭素鎖の両端で反応しやすくなっている。

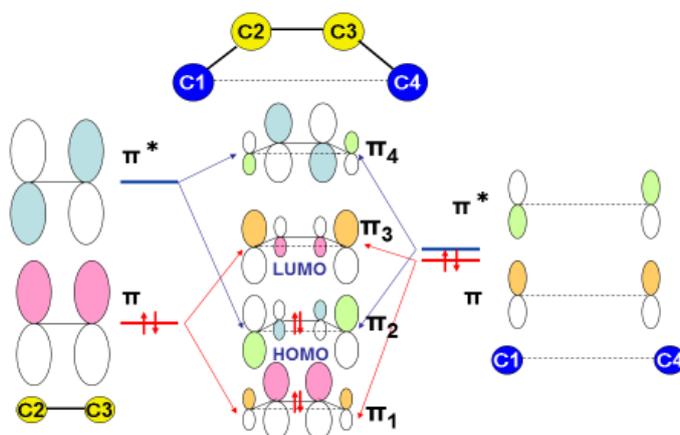
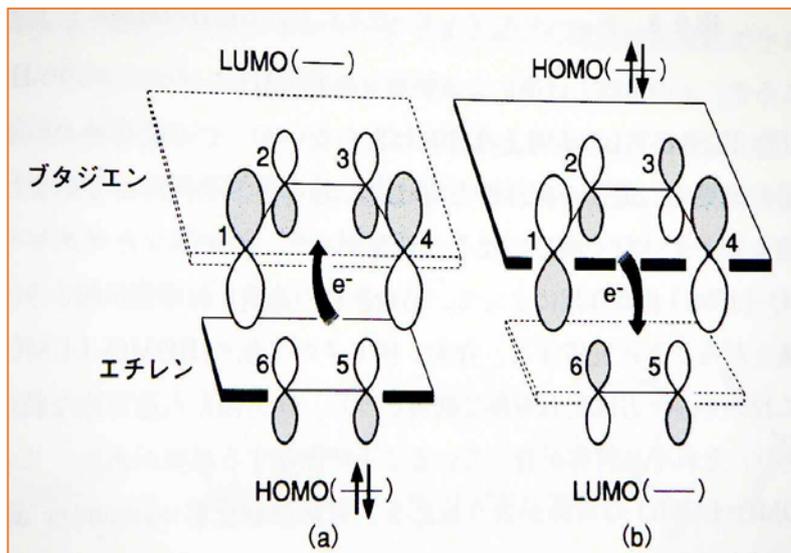


図2 ブタジエンの分子軌道の形成

ブタジエンには、トランス型とシス型の構造異性体があるが、エチレンとの相互作用を効果的に行うには、シス型の方が有利であり、図3のように分子面をたがいに平行に置いて、エチレンとブタンジエンの HOMO と LUMO を組み合わせて並べる。(a)と(b)のように HOMO (電子対) と LUMO (空軌道) の組み合わせは2通り可能であり、 $\text{C}1-\text{C}6$ および $\text{C}4-\text{C}5$ の重なりが同符号になるようにする。電子対から空軌道へと電子が与えられると (図中の巻き矢印)、各 $\text{C}-\text{C}$ 原子間の電子密度が変化し、それぞれの結合性が変化する。



エチレンの HOMO からブタジエンの LUMO に電子が供与される(a)では、 $\text{C}5-\text{C}6$ の結合的であった位置の電子密度が減るので $\text{C}5-\text{C}6$ の結合性は減少 (-) し、 $\text{C}1-\text{C}6$ および $\text{C}4-\text{C}5$ は π 型の重なりが同符号で結合的な場所に電子密度が増えるので結合性は増加

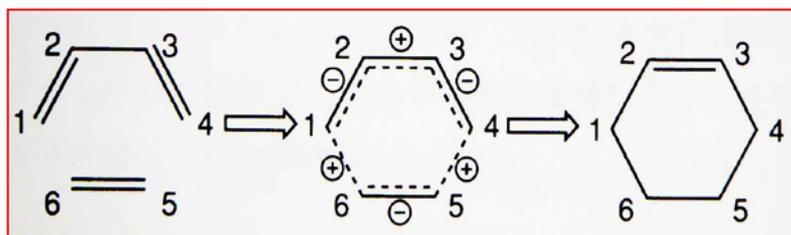


図3 HOMO/LUMO 相互作用による結合の組換え

(+)する。同時に、ブタジエンの LUMO 部分に電子が流入するため、反結合的な重なりをしている C1-C2 および C3-C4 では結合性が (-)、結合的な C2-C3 では結合性が (+)になる。その結果は、図 3(c) に示すように、結合がなかった C1-C6 と C4-C5 の結合性が増して単結合に、二重結合であった C5-C6、C1-C2、C3-C4 は結合性が減って単結合に、単結合であった C2-C3 は結合性が増して二重結合にそれぞれ変化し、2重結合を一つもつ炭素6員環(シクロヘキセン環)が形成される。逆向きにブタジエンの HOMO からエチレンの LUMO に電子が供与される(b)の場合も、結合性の増減の効果は、(a)の場合とまったく同じになり、2組の HOMO-LUMO 相互作用が、ぴったり歩調を合わせて矛盾なく(協奏的に)進行する。このようにうまく行くのは、HOMO と LUMO の対称性が、(a)ではどちらも左右対称、(b)では、どちらも左右逆対称になっていて、HOMO と LUMO が対称をそろえて相互作用できるからであり、このような反応は対称許容反応とよばれる。

一方、エチレンどうし(またはブタジエンどうし)で同様な反応の仕組みを考えようとする、HOMO と LUMO の重なりを効果的に起こそうとしても、HOMO と LUMO の対称性が合わないため、うまく行かず、反応は進行しない(光を照射するか高熱を与えるかしない限り進行しない)。このような反応を対称禁制反応とよぶ。

なお、ここで学んだことを応用すると、アセチレン C_2H_2 3分子から一挙にベンゼン C_6H_6 を生じる反応の仕組みを解き明かすことができる。

5. 終わりに

今回は、軌道間相互作用の原理に基づいて、化学的反応性・安定性が電子のどのような働きに支配されているかを学んだ。また、不対電子を持たない分子どうしが、どのような仕組みで反応するのか、HOMO-LUMO の原理を学ぶとともに、環状付加反応を例にとって、結合の組み換えが、軌道間相互作用における電子の働きによって、合理的に進行することを学んだ。軌道間相互作用の原理を応用すると、高度な理論計算を行わなくても、実際の反応がどのように進行するか、その仕組みを理解するとともに未知の反応の予測や設計にも役立てることができる。

最近では、コンピュータや理論化学の進歩によって、化学結合・分子構造・化学反応について、精密な解析や予測ができるようになってきた。その反面、なぜそのような結果になるかの理解が十分になされないケースも増えてきた。本講座の3回のシリーズで、化学結合・分子構造・化学反応における電子の役割に焦点を当てて、化学の世界の新展開につながる考え方やアプローチについて解説した。読者のこれからの活動に役立てていただくことを願っている。