

## テキスト鑑定「化学的反応性」

化学的反応性は、化学の最重要テーマである。化学元素の個性の由来は何か、原子や分子の反応性は何に支配されているのか。その根源を明らかにすることが望まれる。ところが、多くのテキストにおいて、化学的反応性の本質について、現代的・量子論的な記述が不十分であるか、まったく欠落している場合すらある。

### 1. 貴ガス（希ガス）の反応性

He, Ne, Arなどの貴ガスの反応性が乏しい理由をきちんと説明しているテキストは、驚くほど少ない。

「貴ガスの電子配置は閉殻だから」と書いている本が非常に多いが、正しい説明ではない。閉殻の本来的定義は、電子殻に最大数の電子が収容されている電子配置をいう。Ar以降の貴ガスの電子配置は、閉殻になっていない。閉殻を「主量子数  $n$  と方位量子数  $l$  が同じ電子軌道全体（副殻という）に最大数の電子が収容されている電子配置」とする定義もあり、その定義では貴ガスの電子配置はすべて閉殻になるが、そうだとしても、単に電子配置の特徴を「閉殻」と描写しているだけであり、そのような電子配置の反応性が乏しくなる理由は不明のままである。

似たような説明として、He 以外について、「電子配置がオクテットだから」と書かれているケースも多いが、これも、電子配置の特徴を描写しているに過ぎない。

「貴ガスの電子配置は安定だから」と書いてある本も少なくない。とくに、高校のテキストにそのような表記が多い。反応性が乏しいことを、「安定」という言葉で置き換えているだけで、なぜ安定であるかの説明はなされていない。

つまり、ほとんどのテキストで、貴ガスの反応性が乏しい理由について、科学的説明はなされておらず、単に、「閉殻」「オクテット」「安定」という、「呪文もどきの言葉」が導入されているに過ぎない。

Check Point 1: 貴ガスの反応性が乏しい理由の科学的説明がなされているか？

### 2. 電子配置と反応性

電子配置と反応性の間にどのような関係があるのかを明らかにする必要がある。そのために、A と B が出会って結合するかどうかを、A と B の電子配置に基づいて考えてみよう。A や B の電子配置には、一般に、多数の電子軌道があり、電子の収容のされかたもいろいろあるが、ここでは、次のように単純化して考えることにする。一度に多数の電子軌道を考慮すると複雑になるので、A と B それぞれ1つの電子軌道だけとし、それらの軌道間の相互作用を考える。各軌道に配置される電子の数は、パウリの原理により、0（空軌道）、1（不対電子）、2（電子対）のいずれかになるから、それらの組合せは、0-0、0-1、1-1、0-2、1-2、2-2の6通りに分類される。

A と B の軌道どうしが接近して相互作用すると、結合性軌道と反結合性軌道ができるが、相互作用の結果得られる電子配置は、A と B の全電子を結合性軌道から順にパウリの原理に従って配置したものになる。その結果を図1に示す。

図1

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

パターンの(1)から(6)まで、6通りの電子配置について、AとBが離れていて相互作用していないときのエネルギー準位を左右に分けて示し、中央にAとBが接近して相互作用した結果生じる結合性軌道(下)と反結合性軌道(上)の準位を示した。空軌道には電子の存在を示す矢印がないが、不對電子には↑が、電子対には↑↓が、それぞれ配置されている。相互作用した結果の各電子配置の下に、次式で求められる結合次数を示した。

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

(1)と(6)では、結合次数が0なので、AとBが近づいても結合はできない。(2)と(5)では、結合次数1/2の結合ができる。(3)と(4)では、結合次数が1であり、電子対結合(共有結合)ができる。

この結果から、空軌道どうし(1)や電子対どうし(6)は反応しないが、不對電子があると(2、3、5)、相手が何であっても(空軌道(2)、不對電子(3)、電子対(5))反応して結合をつくることがわかる。一方、不對電子がなくても、空軌道と電子対の組合せ(4)は、反応して結合を生じる可能性があることがわかる。

ここで、(4)での結合形成については、空軌道と電子対のエネルギー準位の高低差に注意する必要がある。一般に、軌道間の相互作用は、一方と他方の軌道のエネルギー準位の格差が小さいほど大きく、格差が大きくなりすぎると相互作用は無視できるほど小さくなる(これを「**エネルギー格差の原理**」という)。図1のパターンでは、相互作用する軌道のエネルギー準位の高低差を省略してあるが、(4)のパターンでは、高低差を考慮することが重要である。通常の状態は基底状態にあるので、空軌道の準位は高く、電子対の準位は低く、空軌道と電子対のエネルギーにはかなりの格差がある。この差が大きいと反応しにくく、小さいほど反応しやすい。したがって、(4)で結合が生じるためには、空軌道と電子対のエネルギー差は、大きすぎないことが必要であり、差が小さいほど反応しやすいことになる。このことから、次の原理が導かれる。

**[HOMO-LUMOの原理]** 不對電子をもたないものどうしの反応は、一方のHOMO(最高被占有軌道)と他方のLUMO(最低空軌道)の間の相互作用に支配される。

(4)のパターンでは、電子対から空軌道へと電子(電子対)が移動する。このとき、相手に電子を提供する物質を電子供与体といい、相手から電子を受け取る物質を電子受容体という。エネルギー格差の原理から、HOMOが高いほど相手に電子を与えやすい電子供与体となり、LUMOが低いほど相手から電子を受け取りやすい電子受容体となる。(福井謙一は、HOMOやLUMOの特別な反応性に着目してフロンティア軌道論を提唱した。)

以上の議論から、化学的反応性について、

(化学的反応性の条件1) 不對電子をもつもの(ラジカルという)は、反応しやすい。

(化学的反応性の条件2) HOMOが高いもの(電子供与体)は、反応しやすい。

(化学的反応性の条件3) LUMOが低いもの(電子受容体)は、反応しやすい。

という3つの条件のどれか1つを満たせば、反応しやすいと結論することができる。

逆に、次の3つの条件をすべて満たすと、化学的に安定で反応しないことになる。

(化学的安定性の条件1) 不對電子をもたない。

(化学的安定性の条件2) HOMOが十分に低く電子を供与しない。

(化学的安定性の条件3) LUMOが十分に高く電子を受容しない。

Check Point 2: 化学的反応性が、不對電子の有無やHOMO/LUMOの高低に支配されることが説明されているか? また、化学的安定性が、何に支配されるかの説明がなされているか?

以上の議論を踏まえると、貴ガスの反応性が乏しい理由は、次のようにまとめることができる。

- (1) 不対電子をもたない。
- (2) 電子を供与しにくい。
- (3) 電子を受容しない。

ここで、(2)は、貴ガスのイオン化エネルギーがかなり大きいことを反映しており、(3)は、貴ガスの電子親和力が負であるため電子を受け取って陰イオンになることはないことを反映している。よって、貴ガスは、図1に示した不対電子をもつパターン(2)(3)(5)で反応することはなく、しかも、電子の供与や受容を伴うパターン(4)で反応することもないので、反応性をもたないと結論することができる。

ただし、貴ガス原子のうち、He から Ar まではイオン化エネルギーが大きいので上の(2)の条件が満たされているが、Kr のイオン化エネルギーは O 原子程度に小さくなり、その次の Xe では H 原子よりもイオン化エネルギーが小さくなるため、相手に電子を供与する反応を示すようになる。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、 $\text{XeF}_n$  ( $n=2, 4, 6$ ) や  $\text{XeO}_n$  ( $n=3, 4$ ) などが合成されている。

**Check Point 3: 貴ガスの反応性が乏しい理由が、軌道間の相互作用と貴ガスの電子構造の特徴に基づいて説明されているか? また、貴ガスの種類による反応性の違いが説明されているか?**

化学の学習項目として、化学的反応性はきわめて重要であるが、現代的・量子論的理解を促す記述が多くのテキストにおいて不十分であったり、ほとんど書かれていなかったりすることは、たいへん残念なことである。化学的反応性を理解する基礎事項は、日本初のノーベル化学賞受賞者、福井謙一博士が提唱した「フロンティア軌道論」と密接に関係している。次の参考書に記されていることを、化学を教える先生方には、是非読んでいただき、講義・授業に反映させていただきたい。

「化学反応と電子の軌道」福井謙一、丸善 (1976)

貴ガスのイオン化エネルギーや電子親和力の特徴については、高校のテキストにその概要が記されており、大学の多くのテキストにも説明がなされているので、本稿では説明を省略した。また、化学的反応性についても、紙数の関係で簡略に記さざるを得なかった。関連事項も含め、より詳しくは、以下の参考資料を適宜参照していただければ幸いである。

(参考資料)

「量子物理化学」大野公一、東京大学出版会 (1989)

「化学入門コース6: 量子化学」大野公一、岩波書店 (1996)

「物理化学入門シリーズ: 量子化学」大野公一、裳華房 (2012)

「現代化学 No.549 基礎科学講座: 化学反応の仕組みにせまる」大野公一、東京化学同人 (2016)