

第 5 回 光学特性 2¹

分子軌道法と光電子分光法を中心に

目次

共有結合結晶や多原子分子の構造の古典的な考え方	1
共有結合結晶や多原子分子の構造に対する Pauling ^{ポーリング} の考え方	4
共有結合結晶や多原子分子の構造の量子論的描像による考え方	8
光電子分光法	13
多原子分子の異性体	16
〔発展〕分子や結晶の構造バリエーションの整理①：群論	23
〔発展〕分子や結晶の構造バリエーションの整理②：グラフ理論	26
〔発展〕超原子価化合物	28
Appendix	30
演習問題	39

今回のチェックリスト

- 共有結合結晶²や分子における原子の配列構造は、互いに反発する全ての原子核が電子のおかげで安定化されたものとして理解される。分子軌道の組み立ては、古典的な考え方やポーリングの考え方では説明できない分子やイオン（例えば H_3^+ や XeF_2 ）^{3,4} の構造の説明を可能にする。
- 光電子分光法は、X 線や紫外線を分子に照射し、分子から放出された電子の運動エネルギーを測定することで、分子のイオン化エネルギー、つまり分子軌道のエネルギー準位を求めることができる手法である。
- 結晶の多型の間での相転移や分子の異性体間における異性化反応が自発的に進行するかどうかは、ギブス自由エネルギー変化量によって評価される。
- 分子の異性体には、分子式は同じで原子間の結合状態が異なる構造異性体のほかに、原子間の結合状態が同じでも原子の空間配置だけが異なる立体異性体もあり、その特徴は、鏡像異性体（鏡面でうつした関係の立体構造）、回転異性体（単結合の回りで回転させた関係の立体構造）、幾何異性体（二重結合や環構造をもつ分子の立体構造）に分類される。

共有結合結晶や多原子分子の構造の古典的な考え方

同じ原子の結晶でも、その結晶内の原子の配置が変わることがあり、(結晶)多型とよぶ。例えば、金属結合結晶である Fe 結晶は、常温では体心立方構造 (α 型またはフェライトとよぶ) であるが、912°C を超えると相転移して、立方最密充填構造 (γ 型またはオーステナイトとよぶ) になることが知られている。高温でも固体で安定に存在するには、原子の配列をより安定化するために全体のエネルギーを下げるべく、最近接原子数が増大するものといえる。一方で、 α 型を常温に保ちつつ高圧にすると、約 1.25

¹今回は物性化学の中心的な単元である、共有結合結晶や多原子分子の構造を理解するための電子のふるまいを学ぶ。先に分光学的観測の結果があつて、それをどう説明するかに主眼がおかれている。

(i) ルイス構造と VSEPR

(ii) 混成軌道 (ポーリングのモデル)

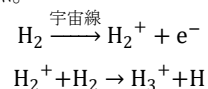
(iii) 分子軌道とウォルシュダイアグラム

また、分子構造の整理法について、数学の助けを借りた 2 つの方法を紹介する。

² 共有結合結晶は、特定の原子間に局在した電子により原子が規則的に配列した固体である。

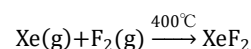
³ H_3^+ :

1989 年、木星からの発光線の観測により発見。 H_3^+ の生成過程のモデルは、第 4 回 P.26 を参照。



⁴ XeF_2 :

1962 年バレットらが Xe と O_2 のイオン化エネルギーの類似性から Xe の反応性を検討し、はじめて合成した。



$\times 10^5 \text{ atm}$ で六方最密充填構造 (ϵ 型とよぶ) に相転移する。このような 2 つの状態の間での相転移では転移熱を伴う。転移温度での等温および等圧条件のもとで、この相転移が可逆変化である場合に、ギブス自由エネルギー変化量で以下の議論が可能となる。

系内の相 I, II にある 1 mol あたりの原子 (または分子) のギブス自由エネルギーをそれぞれ G_I , G_{II} とする。相 I と相 II とで相平衡⁵ が成り立っている時、 $dG_I = dG_{II}$ である⁶。ここで、熱力学第一法則と第二法則により、

$$dG = -SdT + VdP \quad (5.1)$$

が成り立つため⁷, 相 I, II のエントロピーおよびモル体積 (1 モルあたりの物質の体積) をそれぞれ S_I , S_{II} , \bar{V}_I , \bar{V}_{II} とおくと、

$$dG_I = -S_I dT + \bar{V}_I dP \quad (5.2)$$

$$dG_{II} = -S_{II} dT + \bar{V}_{II} dP \quad (5.3)$$

である。よって、 $dG_I = dG_{II}$ から

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{II} - S_I}{\bar{V}_{II} - \bar{V}_I} \quad (5.4)$$

となる。転移熱 ΔH が温度によって変化しない場合、相 I から相 II への相転移における系のエントロピー変化量は

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \frac{\Delta H}{T} \quad (5.5)$$

であるので、式(5.5)を式(5.4)に代入すれば

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_{II} - \bar{V}_I)} \quad (5.6)$$

が得られる (クライペロン-クラウジウスの式とよぶ)。T-P 相図における平衡曲線は、転移熱とモル体積変化に依存することがわかる。つまり、原子 (または分子) の結合組み換えに要するエネルギー変化量と空間充填率⁸ の変化量がポイントとなる。

共有結合結晶の多くは、外殻となる ns 軌道と np 軌道 ($n = 2 \sim 6$) の電子が原子の結合に関与する。結晶構造がよくわかっている天然の共有結合結晶の中で原子番号がもっとも小さいのが炭素(C)の結晶である⁹。炭素の状態図を図 5-1 に示す。

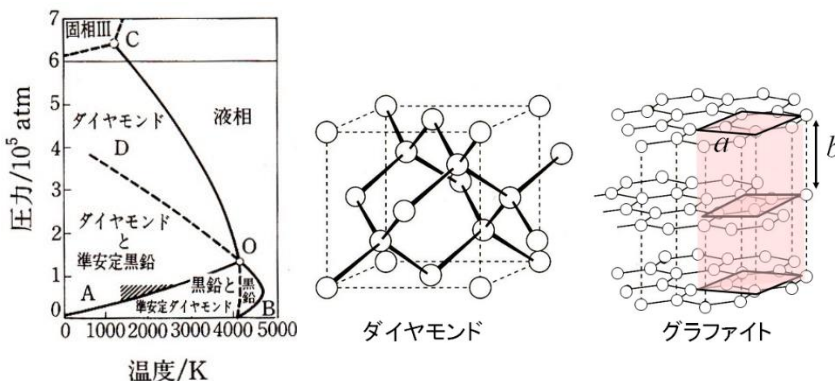
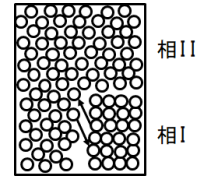


図 5-1 炭素の状態図およびダイヤモンドとグラファイトの結晶構造 (グラファイトの単位胞は淡赤色の部位)。

ダイヤモンドは、1 つの炭素原子の周囲に 4 個の炭素原子が正四面体頂点方向で最近接しており、グラファイトは 1 個の炭素原子の周囲に 3 個の炭素原子が正三角形頂点方向で最近接している。一方で、ダイヤモンドとグラファイト (黒鉛) の空間充填率¹⁰ はそれぞれ 0.34 と約 0.5 である。標

⁵ 相平衡:

成分が同一で、異なる相が系内に存在するときの平衡状態 (相内で示強性変数が空間的に均一であり、時間的に一定である状態)。



⁶ 本来は、系内での温度 T も圧力 P も同一なので、相 I と相 II の化学ポテンシャル μ_I と μ_{II} が等しい、を前提とする。 $\mu_I = \mu_{II}$ である状態から、温度 T を $T+dT$ に変化させたとき P が $P+dP$ に変化するとしたときも再度相平衡になれば、

$$\mu_I(T+dT, P+dP) = \mu_{II}(T+dT, P+dP)$$

となるので、

$$\mu_I(T+dT, P+dP) \equiv \mu_I(T, P) + d\mu_I$$

$$\mu_{II}(T+dT, P+dP) \equiv \mu_{II}(T, P) + d\mu_{II}$$

とすることで、 $d\mu_I = d\mu_{II}$ となる。ゆえに $dG_I = dG_{II}$ を考えることができる。

⁷ 式(5.1)の導出 (第 1 回を参照)。熱力学第一法則と第二法則から、可逆的な変化では

$$\Delta U = -P\Delta V + T\Delta S$$

有限の変化量を無限小で扱うと

$$dU = -PdV + TdS \quad \dots \textcircled{1}$$

よって

$$dG = dH - d(TS)$$

$$= dU + d(PV) - d(TS)$$

$$= dU + VdP + PdV - (SdT + TdS)$$

$$= -SdT + VdP \quad (\because \textcircled{1})$$

⁸ 空間充填率:

(単位胞中の原子数) \times (1 原子当たりの体積) / (単位胞自身の体積) と定義。同一原子からなる最密充填構造の結晶の空間充填率は 0.7405。

⁹ 実験的にはホウ素(B)の共有結合結晶も合成されており、2000 年代から、多くの多型が見つかってきた。これらはフラストレーション系物質という新しい物理学に貢献している。

¹⁰ グラファイトの空間充填率は、単位胞の底面の一片の長さ a と層間の距離 b を用いれば (単位胞の中の原子数は 4 個、炭素原子の共有結合半径は $(\sqrt{3}/6)a$ 、単位胞の体積は $(\sqrt{3}/2)a^2b$) $\frac{2\pi a}{9b}$ である。 $a = 0.246 \text{ nm}$, $b = 0.335 \text{ nm}$ のとき、空間充填率は 0.512 と求まる。

準状態ではグラファイトの方がダイヤモンドより安定である¹¹。しかし、1955年にBundyらにより、およそ2000°C、 1.0×10^5 atm (図4-1の状態図の斜線領域)で、触媒存在下でグラファイトから人工的にダイヤモンドを合成した結果が報告された。活性化エネルギーが大きいので、ダイヤモンドが生成すると、グラファイトへ戻るまでの時間は著しく長い¹²。

このような原子配列や形状を共有結合の観点で整理できる最も古典的な考え方が、ルイス構造と Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) 則である。以下の手順に沿って考える。

手順1: 価電子¹³の総数を、原子ごとに求める。

手順2: 結合する原子の間を、電子を対にして直線で結ぶ。

手順3: 残りの電子を分配する。安定な化合物として、水素原子は2個の価電子をもち(デュエット則とよぶ)、第2周期の原子は8個の価電子をもつようにする(オクテット則とよぶ)。

手順4: ある原子の周りの立体構造は、電子対の間の反発を最小にするように決まる(VSEPR則)。反発の大きさの順序は、(非共有電子対どうし) > (非共有電子対と結合電子対) > (結合電子対どうし)とする。ただし、電子対どうしでなす角が120°より大きくなる場合には、反発を無視できる。

炭素原子の価電子数は4であるので、以上の手順により、ダイヤモンドとグラファイトの化学結合を図4-2のようにそれぞれ描くことができる。

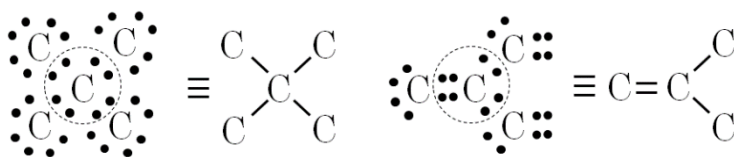


図5-2 ダイヤモンドとグラファイトにおける原子間の結合¹⁴

ダイヤモンドではすべての炭素原子が単結合で結合することになり正四面体頂点方向($\angle \text{CCC} = 109^\circ$)に配置される。グラファイトでは、1つの炭素原子は周囲3個の炭素原子のうち2個とは単結合を、残り1個とは2重結合をつくり、正三角形の重心に位置する($\angle \text{CCC} = 120^\circ$)。そして、層それぞれで炭素原子の六角形の網目構造ができており、層間では炭素原子どうしを結ぶ共有結合はない。よって、グラファイトは、炭素原子1個ずつみたときの結合エネルギー(エンタルピー項にあたる)として単結合よりも安定な2重結合を含むこと、炭素原子の配置のばらつきでみたときに層間に共有結合がないために層に鉛直方向に炭素原子はばらつきやすいこと(標準エントロピーが大きい)、という二つの寄与で、グラファイトの方がダイヤモンドより安定といえる。さらに、ダイヤモンドは3次元のネットワーク状に張りめぐらされた単結合により強固な共有結合結晶である一方で、グラファイトは一層ごとに分離(劈開とよぶ¹⁵)されうるといふ、あまり強固でない共有結合結晶であることも理解される。

この古典的な共有結合のとらえ方は、常温・大気圧下で安定な様々な分子の形状の理解にも役に立つ。例えば、水(H_2O)分子は、直線型ではなく屈曲型の構造(二等辺三角形型)である。これは、2つの非共有電子対と2つのO-H結合について、電子対の間の反発を最小にするような形状と理解できる。また二酸化炭素(CO_2)分子は直線型である。2つのC=O結合が電子対反発を最小にするよう180°方向に向いていると理解できる。

¹¹ $\text{C}(\text{graphite}) \rightarrow \text{C}(\text{diamond})$ の標準モル生成エンタルピーは 1.9 kJ mol^{-1} 、 $\text{C}(\text{graphite})$ 、 $\text{C}(\text{diamond})$ の標準エントロピーはそれぞれ、 $5.69, 2.44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。標準状態でのグラファイトからダイヤモンドへの変化のギブス自由エネルギー変化量は、

$$1.9 \times 10^3 - (273.15 + 25) \times (2.44 - 5.69) = 2.87 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

つまり、25°C, 1atmでは自発的にこの変化は進まず、逆方向の $\text{C}(\text{diamond}) \rightarrow \text{C}(\text{graphite})$ が自発的に進む。

¹² 状態図上では相転移を引き起こすことができても、高温高圧を保てる実験時間内に大量のダイヤモンドを得るには活性化エネルギーを下げ、状態変化の速度を高める必要があるため、バイディらは触媒を用いた。この研究グループは、より一層高圧にすることで、炭素原子が六方最密充填構造の結晶になることも明らかにした。

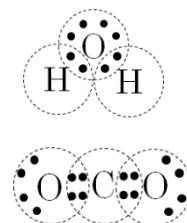
渡辺啓「化学熱力学」(サイエンス社) p.79

¹³ 価電子:

原子内における最外殻の軌道を占める電子。

¹⁴ 破線の円内でオクテット則が満たされている。

¹⁵ 劈開された一層ずつに分離された炭素原子のシートをグラフェンとよぶ。



しかし、気相の BeH_2 が直線型の分子であること¹⁶や、 BH_3 が平面正三角形の構造の分子であること¹⁷は、オクテット則が満たされていないために、それらの構造に説明を与えることができない。

共有結合結晶や多原子分子の構造に対する Pauling の考え方

ポーリングは、古典的な共有結合のとらえ方では説明のできない共有結合結晶の原子配列や分子の形状にも説明を与えるために、電子の波としてのふるまいを取り入れた新しい共有結合の考え方を提唱した。例えば、炭素原子の価電子は、 $2s$ 軌道に 2 個、 $2p$ 軌道に 2 個が占めている。炭素原子どうしを近づけると、炭素原子間を結ぶ直線上の $2p$ 軌道の片側の腹は強め合って、原子核どうしを引きあわせておくことに寄与するが、そうでない側の腹は寄与しない。そこでポーリングは、物質はよりエネルギーが低い（安定な）状態になるのであれば、「原子どうしが接近するに伴って、原子核どうしをより一層安定化させる電子の定常波を再度原子軌道から補正し、その後分子軌道を組み立てる」ことを提案した¹⁸。その分子軌道に対して、構成原理、パウリの排他律、フントの規則で電子を配置した場合に、共有結合結晶や分子全体での全電子のエネルギーが安定化するならば、それが安定な共有結合を与えるとみなす。

ダイヤモンドでは、1 個の炭素原子の周囲に 4 個の炭素原子が配列している。これは、各炭素原子内で 4 個の電子が、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道を重ね合わせた新しい軌道（混成軌道とよぶ）の状態では運動していることに相当すると考える。混成軌道のエネルギー準位は、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー準位の間にあるため、 $2s$ 軌道の電子は不安定化することになるが、 $2p$ 軌道の電子は安定化することになる（図 5-3）。そして、この混成軌道が正四面体頂点方向に大きな腹をもつ（その逆方向には小さな腹になる）ことが、ダイヤモンドの全原子を安定に結合させることになる。

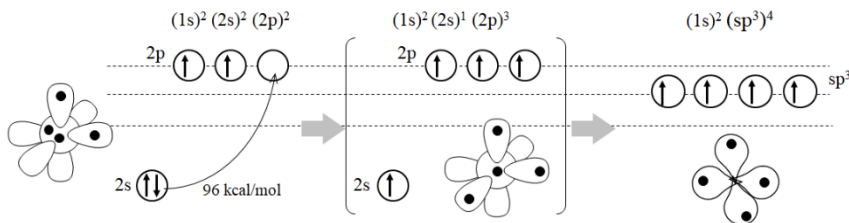
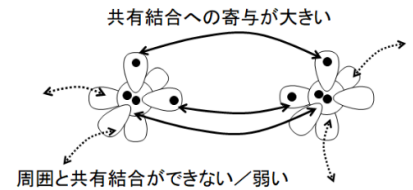


図 5-3 混成軌道のエネルギー準位

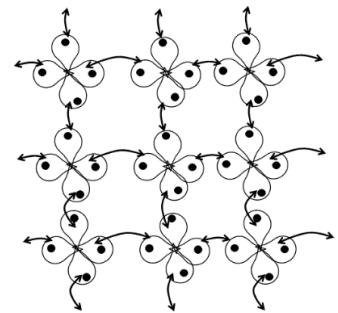
この混成軌道の定常波が、動径方向に大きな腹と小さな腹をつくる理由は、図 5-4 のように、定常波として s 軌道と p 軌道の波動関数を重ね合わせると理解できる。 $2s$ 軌道は球対称であるが、 $2p$ 軌道は節を原点（原子核）にもつため、重ね合わせると、同位相の場合も逆位相の場合も、大きな腹と小さな腹ができる。また、 $2s$ 軌道の寄与の分、原子核での電子の存在確率がゼロでなくなり（節の位置が原点からずれる）、 $2p$ 軌道より遮蔽を受けにくいため、 $2p$ 軌道のエネルギー準位より混成軌道のそれは低くなる。

¹⁶ BeH_2 （水素化ベリリウム）結晶では、 Be 原子がダイヤモンド構造となり、 Be 原子の間に H 原子が位置するという原子配列（氷の結晶構造と同じ）になることが報告されている。

¹⁷ BH_3 （ボロン）常温常圧では不安定で、二量化して B_2H_6 （ジボラン）になって安定に存在する。このとき、各 B 原子の周りの 4 個の H 原子は四面体頂点方向に位置する。



¹⁸ そもそも ns 軌道と np 軌道は直交しているため、同一原子内の軌道では本来、重なり合わない。しかし、周囲にある原子の軌道とは強め合ったり弱め合ったりする定常波を新たにつくる。ポーリングは、周囲にも原子核が存在する時のみ、個々の原子内で ns 軌道と np 軌道を重ね合わせて考えてもよい（2 個以上の原子核から電子は引力を受けているから）と着想した。



全原子が共有結合して安定化

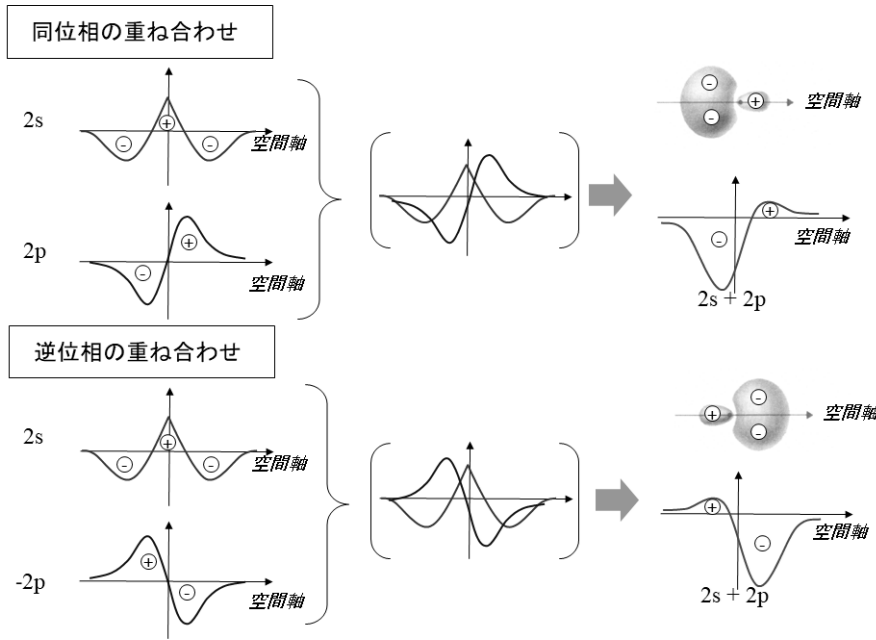


図 5-4 混成軌道の波動関数の形

混成軌道の腹のできる方位が正四面体頂点方向である理由は、s 軌道と重ね合わせる p 軌道の個数に基づいて線形結合をつかった波動関数で理解できる。3 個の 2p 軌道を 2s 軌道に重ね合わせる場合¹⁹、規格化条件と直交条件を満たす混成軌道は次の 4 つとなり、sp³ 混成軌道とよぶ。

$$\frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\psi_{2p_x} + \frac{1}{2}\psi_{2p_y} + \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \equiv \psi_{1,sp^3} \quad (5.7)$$

$$\frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{1}{2}\psi_{2p_x} - \frac{1}{2}\psi_{2p_y} - \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \equiv \psi_{2,sp^3} \quad (5.8)$$

$$\frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2}\psi_{2p_x} + \frac{1}{2}\psi_{2p_y} - \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \equiv \psi_{3,sp^3} \quad (5.9)$$

$$\frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2}\psi_{2p_x} - \frac{1}{2}\psi_{2p_y} + \frac{1}{2}\psi_{2p_z} \equiv \psi_{4,sp^3} \quad (5.10)$$

これら波動関数を直交座標系で描いたものが図 5-5(a)である。2 つの sp³ 混成軌道のなす角は 109.4°である。2 個の 2p 軌道を 2s 軌道に重ね合わせる場合は²⁰、同様にして、混成軌道は次の 3 つとなり、sp² 混成軌道とよび、図 5-5(b)のように描かれる。2 つ sp² 混成軌道のなす角は 120°である。

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x} \equiv \psi_{1,sp^2} \quad (5.11)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \equiv \psi_{2,sp^2} \quad (5.12)$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \equiv \psi_{3,sp^2} \quad (5.13)$$

1 個の 2p 軌道を 2s 軌道に重ね合わせる場合は²¹、同様にして、混成軌道は次の 2 つとなり、sp 混成軌道とよび、図 5-5(c)のように描かれる。これらの sp 混成軌道は逆平行の向きとなる。

¹⁹ 混成軌道 ψ_{i,sp^3} が $\psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$ の

線形結合であるとして、

$$\psi_{i,sp^3} = c_{i1}\psi_{2s} + c_{i2}\psi_{2p_x} + c_{i3}\psi_{2p_y} + c_{i4}\psi_{2p_z}$$

とおく ($c_{i1} \sim c_{i4}$ は定数)。規格化条件から

($\int d\tau$ は全空間で積分を意味する)

$$\int |\psi_{i,sp^3}|^2 d\tau = c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2 + c_{i4}^2 = 1$$

である。直交条件は、 $i \neq j$ として

$$\int \psi_{j,sp^3}^* \cdot \psi_{i,sp^3} d\tau$$

$$= c_{i1}c_{j1} + c_{i2}c_{j2} + c_{i3}c_{j3} + c_{i4}c_{j4}$$

$$= 0$$

となる。また、3 つの p 軌道の寄与は等しい ($|c_{i2}| = |c_{i3}| = |c_{i4}|$) を考慮して連立方程式を解くと、一例として左に挙げた 4 組が定まる (直交座標系で描きやすい組)。

他の組の詳細は Appendix 5. A を参照。

²⁰ 混成軌道 ψ_{i,sp^2} が $\psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ の線形

結合であるとして、

$$\psi_{i,sp^2} = c_{i1}\psi_{2s} + c_{i2}\psi_{2p_x} + c_{i3}\psi_{2p_y}$$

とおく ($c_{i1} \sim c_{i3}$ は定数)。上と同様にして連立方程式を解くと、一例として左に挙げた 3 組が定まる (直交座標系で描きやすい組)。

²¹ 混成軌道 $\psi_{i,sp}$ が ψ_{2s}, ψ_{2p_x} の線形結合で

あるとして、

$$\psi_{i,sp} = c_{i1}\psi_{2s} + c_{i2}\psi_{2p_x}$$

とおく (c_{i1}, c_{i2} は定数)。前頁と同様にして連立方程式を解くと、一例として左に挙げた 2 組が定まる (直交座標系で描きやすい組)。

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_x} \equiv \Psi_{1,sp} \quad (5.14)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_x} \equiv \Psi_{2,sp} \quad (5.15)$$

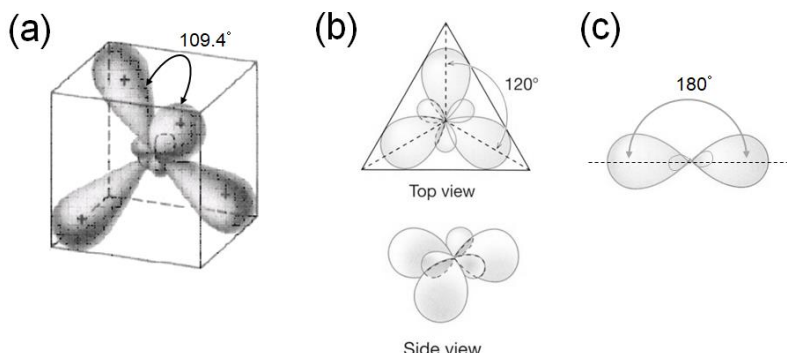
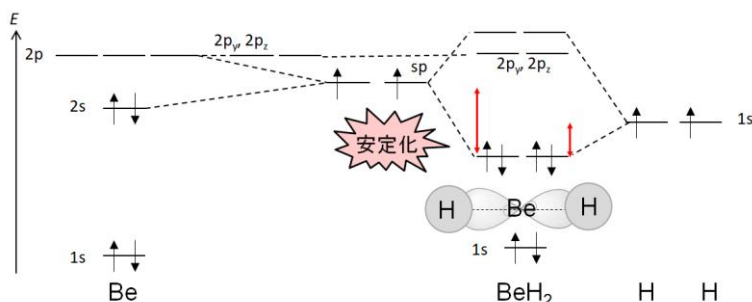
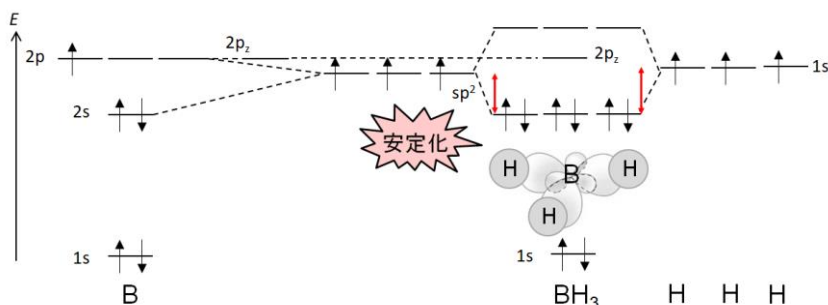


図 5-5 混成軌道の形

 ((a) sp^3 混成軌道, (b) sp^2 混成軌道, (c) sp 混成軌道)

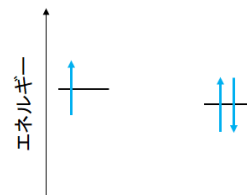
以上のポーリングの考え方により、古典的な考え方では説明できなかった BeH_2 分子の直線構造 (図 5-6) も BH_3 分子の正三角形構造 (図 5-7) も説明を与えることができる²²。


 図 5-6 BeH_2 の分子軌道

 図 5-7 BH_3 の分子軌道

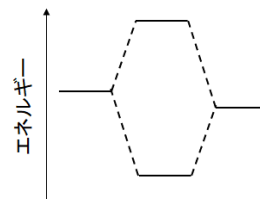
いずれの分子軌道でも、Be や B の $1s$ 軌道の電子は、そのエネルギーが H の $1s$ 軌道の電子に比べて著しく小さく安定であるので、共有結合には寄与しないで残る。また、 BeH_2 の Be の $2p_y, 2p_z$ 軌道や BH_3 の B の $2p_z$ 軌道も、H の $1s$ 軌道とは結合をつくらずに原子軌道としてそのまま残る。その理由は、図 5-8 のように、これら $2p_y, 2p_z$ 軌道と H の $1s$ 軌道は定常波として重ね合うことがない直交条件にあたるためである (第 4 回 P.16)。

²² 分子軌道の電子配置の作図の手順。

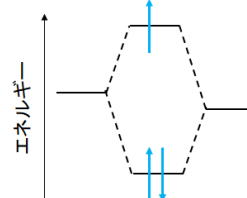
①原子軌道のエネルギー準位と電子配置を書く。



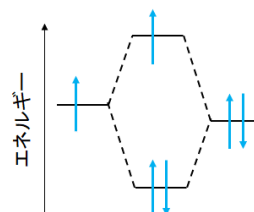
② (電子のことは考えずに) 分子軌道のエネルギー準位を書く。



③分子軌道にあらためて電子を配置する (構成原理・パウリの排他律・フントの規則)。



④結合をつくらせる前後で、全電子のエネルギーの合計の増減を見定める。全電子のエネルギーが小さくなる (安定化) ならば共有結合の形成。



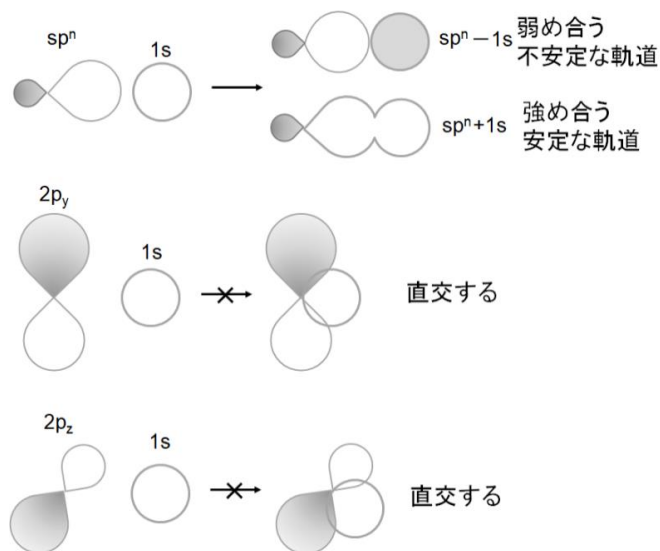
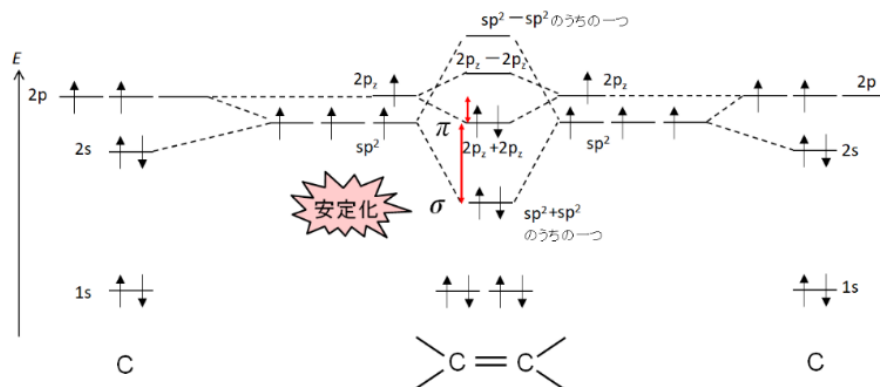


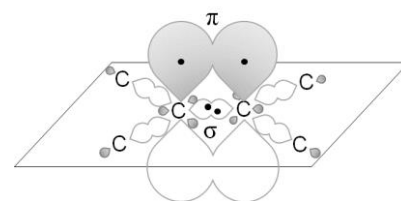
図 5-8 直交する原子軌道の組み合わせの概念図

さらに、混成軌道の考え方の利点は、周囲にどの原子が何個配置されるかによって、共有結合を担う電子の波動関数（定常波）を特徴づけられることである。例えば、ダイヤモンドでは、どの C 原子も周囲に 4 個の C 原子があるため、原子ごとに sp^3 混成軌道をつくりそれらが重ね合うことで、電子は正四面体頂点方向に 4 つの等価な単結合となる（図 5-5(a)）。一方、グラファイトの 2 重結合に関与する 4 個の電子は等価ではなく、原子配列の面内に sp^2 混成軌道の重ね合わせで腹ができる定常波（ σ 軌道とよび、それを占める電子を σ 電子とよぶ）と面上下に $2p_z$ 軌道の重ね合わせで腹ができる定常波（ π 軌道とよび、それを占める電子を π 電子とよぶ）があり、4 個の電子は 2 個ずつのペアでそれぞれの軌道を占めている（図 5-9）²³。そして、面上下に形成されている定常波は、(古典的な考え方では共有結合を形成しないと導かれていた) 層間を、軌道の重なり合う領域で安定化させる効果があることがわかる²⁴。

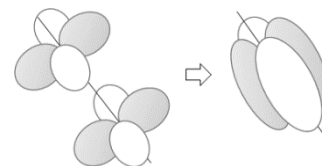

 図 5-9 炭素-炭素原子間における σ 軌道と π 軌道

ポーリングの考え方は、この他にも多数の有機分子の形状や反応性に合理的な説明を与えることができ、化学者全般に受け入れられている。ところが、20 世紀後半から発見・合成された化合物の構造については、明確な説明を与えることが難しいこともわかってきた。例えば、 H_3^+ は正三角形構造であることが分光計測で見出されたが、H の 1s 軌道の電子を 2p 軌道まで不安定化させて混成させても（最近接する原子は 2 個なので） sp 混成軌道は直線構造型のみを与えるので、正三角形構造を説明できない。ま

²³ 原子間の結合軸で 180° 回転させて波動関数が対称である場合は σ とよぶ。反対称である場合は π とよぶ。



180° 回転で対称で、 90° 回転で反対称である結合は δ とよぶ（原子の d 軌道どうしが重ね合わさることで生じる）。



²⁴ グラファイトが比較的高い導電性を示すのはこの π 電子に起因する（第 12 回で後述）。

た、実験的に合成された貴ガス化合物 XeF_2 は直線構造であるが、 $5p$ 軌道は全て電子で占められているので $5s$ 軌道や $4f$ 軌道で混成を考えるとできない。これらの形状は無論、上記の古典的な考え方で説明できない。

共有結合結晶や多原子分子の構造の量子論的描像による考え方

共有結合に関する古典的な考え方もポーリングの考え方も、比較的単純な規則で多数の化合物の構造について説明を与えることができたが、それらの考え方を適用できない化合物の実験例が報告されるとその都度、議論が激しく交わされた。そこで共有結合に関する3つ目の考え方として、適用可能な範囲が最も広いと受け入れられている量子論的描像によるもの(分子軌道法とウォルシュダイアグラム)を説明する。これは、「共有結合結晶内や分子内の各原子のもつ電子の軌道どうしで重なり領域をより増大させるように共有結合を形成すれば、全原子が安定に結合する(エネルギーが極小化する)」という考え方である²⁵。

木星の観測データから見出された H_3^+ は正三角形構造であることがわかっていて。この説明には、図 5-10 のように、 H_2 分子の分子軌道に H の原子軌道を重ね合わせて、電子 2 個を配置すればよい。 $\text{H}-\text{H}$ の中点へ向けて、その間に H を割り込ませて分子軌道を組み立てることがポイントである。 $\text{H}-\text{H}$ の分子軌道の波動関数の対称性をあまり崩さずに²⁶、新たな分子軌道の波動関数を単純化して考えることが可能だからである。

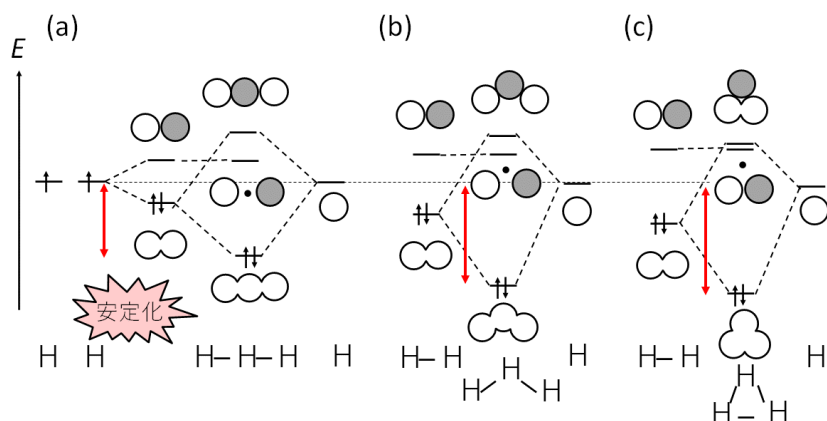
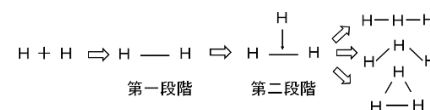


図 5-10 H_3^+ の分子軌道の組み立て²⁷。(a)直線構造、(b)二等辺三角形構造、(c)正三角形構造。1 価の陽イオンなので電子数は 2 個である。

最低エネルギー準位は、 $\text{H}-\text{H}$ の分子軌道と同位相で H 原子の軌道が中点で重ね合う軌道である。一方、直交して残る $\text{H}-\text{H}$ の分子軌道²⁸と、中点で H 原子の軌道が逆位相で重ね合う軌道は、不安定な軌道であり、前者の方が節が少ないだけ相対的に低いエネルギー準位をもつ ($\angle\text{HHH}$ が小さくなると、両端 H 原子間の距離が短くなり共鳴積分が大きくなるため、直交して残る $\text{H}-\text{H}$ の分子軌道のエネルギー準位は上がる(不安定になる))。電子を 2 個入れて組み立てた分子軌道のエネルギー準位において、 H 原子の $1s$ 軌道のエネルギー準位との差をみてみよう。直線構造から $\angle\text{HHH}$ を小さくしてゆくと、最低のエネルギー準位がより低くなって安定化する。これは $\angle\text{HHH} = 60^\circ$ に近づくと両末端の H 原子核の距離が縮まることで、あらたに腹のある定常波があらわれるためである。よって、電子を配置した時、全電子エネルギーは正三角形構造のときに最も小さくなることがわかる。これが H_3^+ は正三角形構造である理由である。

²⁵ 第 3 回で、金属結合結晶は、構成原子の最近接原子数が大きいほど、フェルミ準位と最低エネルギー準位の差が大きくなりその間の準位も電子が占めることになって一層安定化することを述べた。

²⁶ 例えば、規格化条件や直交条件を計算する全空間での積分において、波動関数の対称性(偶関数か奇関数か等)を利用すると、単純化される。



²⁷ \circ と \bullet は線形結合の際の原子軌道にかかる係数(+か-かの位相と大きさ)を示している。よって、「 $\circ\bullet\circ$ 」を「 $\bullet\circ\bullet$ 」と書いても OK。「 $\circ\circ$ と \bullet を重ね合わせて $\circ\circ\bullet$ ができる」という表記は間違い。「 \cdot 」は原子核のみの位置を示し、そこでは電子の存在確率がゼロである。

²⁸ $\text{H}-\text{H}$ の節のある分子軌道と H の $1s$ 軌道とは直交する。よって、 H_3^+ の分子軌道でも残る。このとき、原子核は存在しても、そこでは電子の存在確率がゼロ(節)になる H 原子が生じた軌道となる。



これは、 H の $1s$ 軌道が yz 平面で対称で偶関数だが、 $\text{H}-\text{H}$ の節のある分子軌道は奇関数なので、その積は奇関数となり、全空間で積分したらゼロになるためである。

XeF_2 は実験的に合成できた貴ガスに由来する化合物である。 XeF_2 が直線構造であることの意味も、図 5-11 のように、 F_2 分子の分子軌道に Xe の原子軌道を重ね合わせてみればよい。この場合も、 $\text{F}-\text{F}$ の中点へ向けて、その間に Xe を割り込ませて分子軌道を組み立てる²⁹。

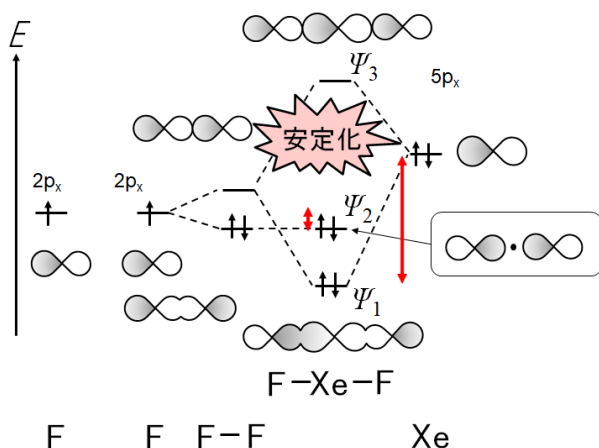


図 5-11 XeF_2 の分子軌道の組み立て。 F の $2p_x$ 軌道と Xe の $5p_x$ 軌道のみを表している³⁰。枠内の「 \cdot 」は Xe の原子核を示している。

まず $\text{F}-\text{F}$ の分子軌道を考える。 F の結合軸方向を x 軸とすると、 $2p_x$ 軌道と $2p_x$ 軌道どうして強め合う分子軌道と弱め合う分子軌道（節が1つ）ができる。この分子軌道それぞれに Xe の $5p_x$ 軌道を $\text{F}-\text{F}$ の中点に割り込ませると、 Xe の $5p_x$ 軌道も強め合う分子軌道（図 5-11 の Ψ_1 ）と、 Xe の $5p_x$ 軌道があらたに2つの節をつくる分子軌道（図 5-11 の Ψ_3 ）ができる。一方で、 Xe の $5p_x$ 軌道が直交する軌道もあり、それは XeF_2 の分子軌道に残る（図 5-11 の Ψ_2 ）。これらの分子軌道を占める電子の数は合計で4個なので、電子を配置すると、 Ψ_1 と Ψ_2 が電子で占められ、全電子のエネルギーの総和として安定化することになる。仮に、 XeF_2 が二等辺三角形型になる場合、 Ψ_1 と Ψ_2 ともに両末端の F の $2p_x$ 軌道があらたな節を生じて不安定になる効果と、また、 Ψ_1 における F の $2p_x$ 軌道と Xe の $5p_x$ 軌道との重なり領域が縮む結果 Ψ_1 が不安定になる効果がはたらい、全電子のエネルギーは、二等辺三角形構造よりも直線構造の方が安定である。これが、 XeF_2 が直線構造である理由である。 $\angle \text{FXeF}$ に依存した Ψ_1 のエネルギー準位の変化は図 5-12 のようにかける。このように、分子軌道を組み立てた後（分子軌道法）に、結合角に依存して各エネルギー準位が変化する傾向を調べ、その分子の最も安定な構造を導くための図をウォルシュダイアグラム（またはウォルシュの相関図）とよぶ。

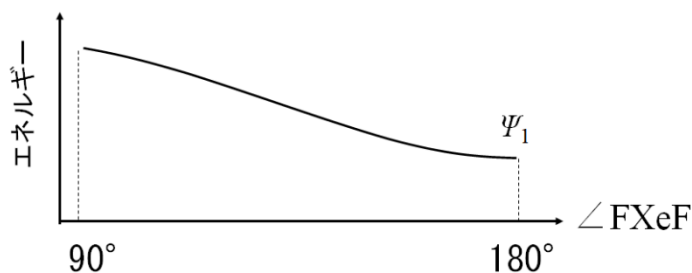
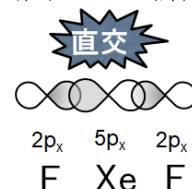
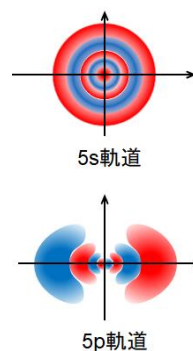


図 5-12 XeF_2 のウォルシュダイアグラムの一部

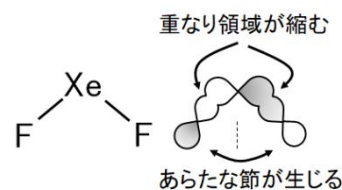
²⁹ 原子軌道のエネルギー（計算値）は $\text{F}(2p); -19.9 \text{ eV}$, $\text{Xe}(5p); -12.4 \text{ eV}$ でエネルギー準位が近いので、定常波は重ね合う。しかし、 $\text{F}-\text{F}$ の中点に節のある分子軌道 ($2p_x-2p_x$) は、 Xe の $5p_x$ 軌道とは直交するため、 XeF_2 の分子軌道でも残る。この軌道にも2つの電子が占めることになるため、 Xe 原子核は存在しても、このエネルギー準位では Xe 原子核上は電子の存在確率がゼロ（節）となる。



なお、 $5s$ 軌道および $5p$ 軌道の本来の概形は下図の通り。



³⁰ F と Xe の他の原子軌道は全て閉殻なので、分子軌道を組み立てても (He_2 の分子軌道 (第 3 回) を参照)、全電子のエネルギーの安定化には寄与しない。



これまで取り上げてきた三原子分子の分子軌道の組み立てでは、中央に割り込ませる原子の軌道が両端の原子がつくる分子軌道と直交する場合であった。しかし、分子によっては直交しない対称性の場合もあり、その場合にはエネルギー準位が近いものの中で2対1の軌道の相互作用を考えることになる。例えば、OHラジカル³¹（各原子軌道のエネルギー（計算値）は、O(1s); -562 eV, O(2s); -33.9 eV, O(2p); -17.2 eV, H(1s); -13.6 eV）の分子軌道を説明しよう。

OHラジカルの分子軌道を組み立てると、図5-13の通りとなる。第4回 p.16 で説明した HF 分子の分子軌道とは異なり、O の 2s 軌道が H の 1s 軌道に近いエネルギー準位をもっている（O の 2p_y 軌道、2p_z 軌道が非結合性軌道として分子軌道に残ることは、HF 分子の分子軌道と同じである）。この場合、xz 平面で対称でいずれも偶関数である O の 2s 軌道、2p_x 軌道、H の 1s 軌道の原子軌道は重ね合うことになる³²。安定化する分子軌道を得るためにエネルギー準位がもっとも近い軌道に着目すると（同一原子での原子軌道どうしはそもそも直交する（第4回 p.16 欄外））、H の 1s 軌道と O の 2p_x 軌道であるので、これらが同位相で重ねあう軌道 (Ψ_1) と逆位相で重ねあう軌道 (Ψ_2) を最初に考える（図5-13①）。次に Ψ_1 や Ψ_2 と O の 2s 軌道との重ね合わせを考えると、 Ψ_2 のエネルギー準位と O の 2s 軌道のそれとの差は著しく大きいため、 Ψ_2 と O の 2s 軌道の重なりはごくわずかである。一方、 Ψ_1 と O の 2s 軌道の重なりは、O の 2s 軌道が Ψ_1 （特に H の 1s 軌道の寄与）との重なり方で2つの分子軌道（2 σ 軌道と 3 σ 軌道）を与えることになる（図5-13②）。4 σ 軌道は Ψ_2 と O の 2s 軌道の重なりであり、 Ψ_2 のエネルギー準位が O の 2s 軌道のそれよりも高いことから、不安定化される結果生じる軌道である（図5-13③）。つまり、 Ψ_2 の主要因である H の 1s 軌道とは逆位相で O の 2s 軌道がわずかに重なり合った結果が 4 σ 軌道である（一方、O の 2s 軌道は、エネルギー準位の近い Ψ_1 によって安定化され、 Ψ_2 からの寄与は無視できるほどとなる）。

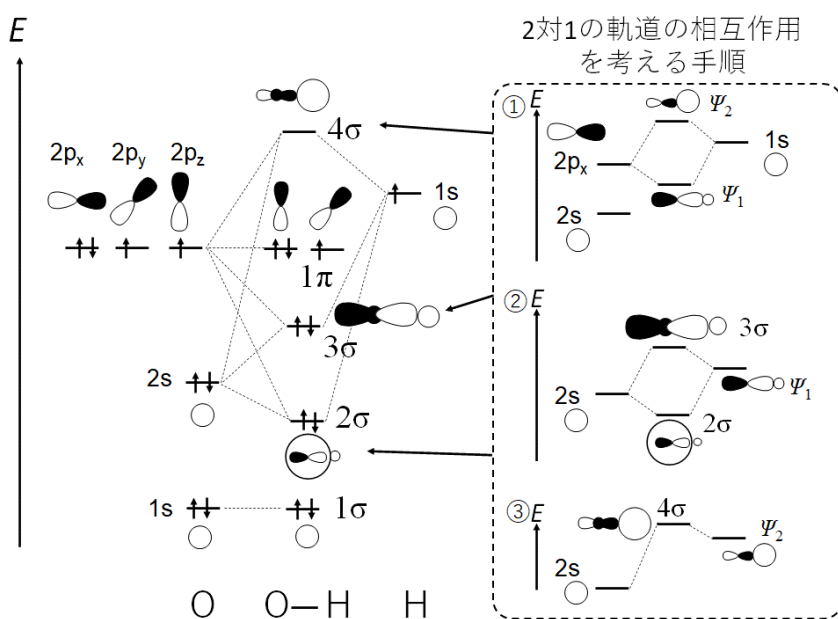
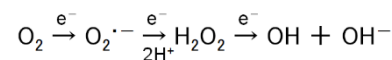


図5-13 OHラジカルの分子軌道の組み立て³³。

HF 分子と同様に、OHラジカルの分極はO側が負であり、H側が正であることが 3 σ 軌道の波動関数の概形でわかる。なお、OH⁻イオンの電子配置は、OHラジカルの 1 π 軌道に電子が1個追加されたものになる。1 π 軌

³¹ OHラジカル（ヒドロキシルラジカルとよぶ）は、火炎中（第4回 p.2）だけでなく生体内の活性酸素の一つでもある。呼吸によって取り込まれた O₂ 分子が、ATP 産生のために4電子還元されて H₂O 分子に変換される際、還元反応が進行しきれないことが知られている。



³² 2対1の軌道の重ね合わせは、結局は、1対1の軌道の重ね合わせで考えられる。これは、相対的にエネルギー準位が離れていて寄与の弱い原子軌道の効果を摂動論で考えればよいことで説明される（Appendix 5.B）。

³³ OHラジカルの分子軌道の組み立てで述べた2対1の軌道の相互作用は、HF分子（第4回 p.16）でも、Fの2s軌道のわずかな寄与を実は考慮すべきであると指摘している教科書もある。

友田修司『はじめての分子軌道法』講談社サイエンスティフィック、p.85（2008）

道は O の原子軌道がそのまま残った軌道であり、 1π 軌道の電子は分子としてのエネルギーの安定化には寄与しない。ゆえに、 OH^- イオンと OH ラジカルとは、結合長も結合の強さもほとんど変わらない。どちらの結合次数も 1 である³⁴。しかし、 OH^- と比べて OH ラジカルは酸化力が極めて強い化学種である。それは、 1π 軌道に不対電子をもっており、他の化合物から電子を引き抜きやすいためである。また、OH ラジカルは、第 4 回図 4-2 のように、火炎中で生成すると熱励起で発光することが知られている³⁵。この特徴は、ガソリンなどの炭化水素燃料の燃焼状態（着火状態や、火炎の形・温度、生成物など）³⁶ をモニタリングできる点で注目されている。

三原子分子である水 (H_2O) 分子の分子軌道はどうだろうか。繰り返しになるが、水分子は二等辺三角形構造であることはわかっている。分子軌道法とウォルシュダイアグラムを用いて、この構造が安定となる理由を以下に説明しよう。あらためて、手順は以下の通りである。

手順1: 分子の対称性を崩さないように原子レベルに分解する（各電子の波動関数は対称であり、波動関数の相互作用を単純化できる）。

手順2: 分解後の原子や原子団を相互作用させて、もとの分子の分子軌道を組み立てる。 N 個の原子軌道の線形結合からは、 N 個の分子軌道しかできない³⁷。原子軌道のエネルギー準位が近いほど、また、原子軌道の重なり領域が大きいほど、強め合う定常波の分子軌道はより安定化し、節ができる定常波の分子軌道はより不安定化する。

手順3: 分子軌道に、構成原理・パウリの排他律・フントの規則で電子を占有させ、全電子のエネルギーが低くなるかどうかを確認する。

手順4: 結合角を変えて、各分子軌道のエネルギー準位を再度組み立て、電子を配置し、全電子のエネルギーが最も低くなる結合角を見出す。

まず、 H_2O 分子が直線構造であることを仮定して、分子軌道を組み立てる（図 5-14）³⁸。 $\text{H}-\text{H}$ の軌道は、H の $1s$ 軌道から生じる共鳴積分の効果で安定な軌道（第 4 回 p.10）を与えるが、そのエネルギー準位（およそ -15.5 eV）は O の $2p$ 軌道 (-17.2 eV) のそれを下回らない。O の $2s$ 軌道は、この安定な軌道とのみ対称性がそろい直交しないことから、位相がそろって節のない分子軌道と、逆位相で重ね合っ節 2 つを生じる分子軌道を与える。O の $2p_x$ 軌道は、逆位相で重ね合った $\text{H}-\text{H}$ の軌道と対称性がそろい直交しないことから、同位相で重ね合い節の数が 1 つの分子軌道と、逆位相で重ね合い節の数が 3 つの分子軌道を生じる。全部で 10 個の電子が構成原理・パウリの排他律・フントの規則にしたがって分子軌道を占めると、O 原子の $2p_y$, $2p_z$ 軌道由来の軌道が閉殻になることがわかる。

³⁴ 結合次数の定義式には、非結合性軌道を占める電子の数は含まれていない。

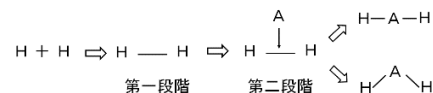
³⁵ OH ラジカルの紫外線領域の発光は、熱励起により 1π 軌道の電子 1 個が 4σ 軌道に移った後に、 1π 軌道へ遷移する過程でエネルギーが放出されたものである。

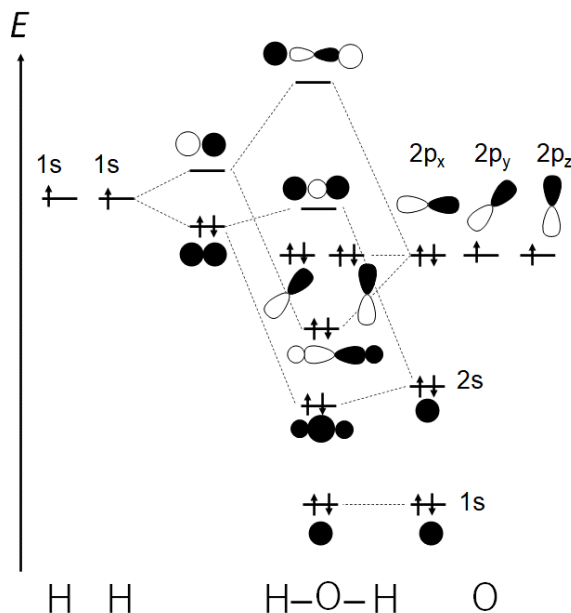
Beenakker et al, *Chem. Phys.*, **6**, 445 (1974).

³⁶ 燃焼は非平衡状態（熱も物質も常に散逸している）であるため、その反応機構の主たる研究は速度論の立場である。水素火炎の燃焼反応 ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) でさえ、15 程度の素反応が必要であると考えられている。

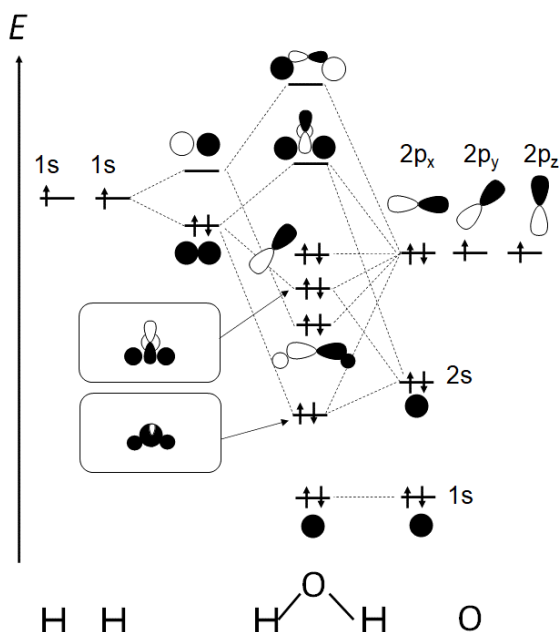
³⁷ N 個の原子軌道の線形結合からは、 N 個の分子軌道しかできない理由は、第 4 回の Appendix 4. B を参照。

³⁸ ここでの説明は、 H_2O 分子に限らず、 ns 軌道と np 軌道 ($n = 2 \sim 6$) が最外殻となる原子 A において AH_2 分子の構造に理由を与えることができる。




 図 5-14 H_2O 分子が直線構造と仮定したときの分子軌道の組み立て³⁹

次に、 H_2O 分子が二等辺三角形構造（屈曲構造ともよぶ）であることを仮定して、分子軌道を組み立てる（図 5-15）。二等辺三角形構造では、H 原子どうしが近づきあうので、H-H の強め合う軌道のエネルギー準位がやや下がり、 xz 平面で対称で偶関数である H-H の軌道、O の 2s 軌道、 $2p_z$ 軌道という 3 つの定常波として重なり合う⁴⁰。まず、エネルギー準位がもっとも近い H-H の軌道と $2p_z$ 軌道とで重ね合わせると、同位相のもの (Ψ_1) と逆位相のもの (Ψ_2) が生じる。次に、 Ψ_1 軌道と O の 2s 軌道とがエネルギー的に近いので、 Ψ_1 軌道の主要因である $2p_z$ 軌道の位相と同じくして 2s 軌道が重なる軌道と逆位相で重なる位相ができる（図 5-15 の枠内の分子軌道）。 Ψ_2 軌道の方は、O の 2s 軌道のわずかな重ね合わせで不安定化し、このとき O の 2s 軌道は Ψ_2 軌道の主要因である H-H 軌道と逆位相で重なり合っている。


 図 5-15 H_2O 分子が二等辺三角形構造と仮定したときの分子軌道の組み立て⁴¹

³⁹ 合計で 7 個の分子軌道を考える。O 原子軌道のうち、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 軌道は H-H の軌道と直交するので、 H_2O の分子軌道に残る。



また、O 原子軌道の 1s 軌道は著しく安定（エネルギー準位が低い）であるため、他の分子軌道と相互作用せず、 H_2O の分子軌道に残る。

⁴⁰ 直線構造の場合、O の $2p_z$ 軌道は、H-H の軌道と直交する。

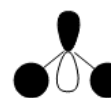


しかし、分子が折れ曲がった構造の場合、O の $2p_z$ 軌道は直交でなくなり、H-H の軌道とあらたな分子軌道をつくる。

強め合う定常波 (Ψ_1):



節があらたにできる定常波 (Ψ_2):



⁴¹ 図 5-14 と同じく 7 個の分子軌道を考える。O 原子軌道のうち、 $2p_y$ 軌道のみが H-H の軌道と直交するので、 H_2O の分子軌道に残る。O 原子軌道の 1s 軌道は著しく安定であるため、他の分子軌道と相互作用せず、 H_2O の分子軌道に残る。

残りの軌道とエネルギー準位の高低関係は直線構造のときと同様で、節の数が目安になっている。10個の電子がこれらの分子軌道を占めると、O原子の2p_y軌道由来の非結合性軌道が閉殻になることがわかる。最後に、横軸に∠HOHを、縦軸に各分子軌道のエネルギーをとったウォルシュダイアグラムの概形を図5-16に示す。

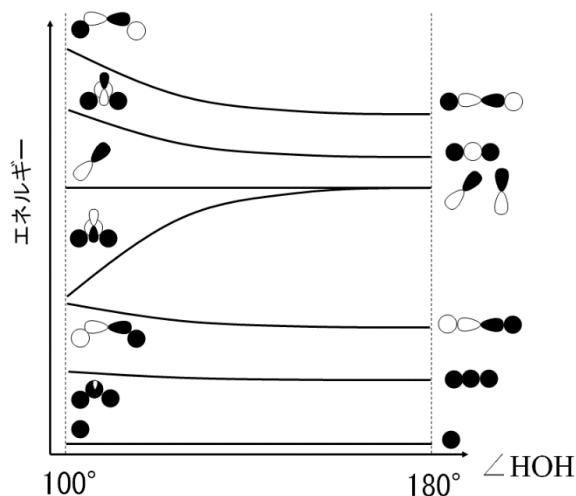


図5-16 H₂O分子のウォルシュダイアグラムの概形^{42,43}

図5-16において、電子が占めている分子軌道のエネルギー準位に注目して全電子のエネルギーを見積もると、∠HOH~100°で二等辺三角形構造の方が安定である⁴⁴。これは、H-Hの軌道、Oの2s軌道、2p_z軌道の3つが重なり合っただけでできた分子軌道の安定化の寄与が著しく大きいためである。さらに、この図が意味する重要なポイントは、H₂O分子がもつ非共有電子対は2組あるが、二等辺三角形構造ではこの2組は等価でなく、異なるエネルギー準位になる点である。これまで紹介してきた共有結合の古典的な考え方でも、ポーリングの考え方でも、非共有電子対の2組は互いに性質が異なるということは説明できない。これを実験で検証する方法を次に説明する。

光電子分光法

1887年にHertzによって見出され、1905年にEinstein^{アインシュタイン}によって現象解明された光電効果を利用する実験法を光電子分光法とよぶ。一定の振動数 ν をもつ電磁波(X線や紫外線)を分子Mに照射すると分子から電子が放出される。放出される電子の運動エネルギーを E_k とすると、エネルギー保存によって、

$$h\nu - E_k = E(M_i^+) - E(M) \quad (5.16)$$

が成り立つ(図5-17)。ここで、 $E(M)$ は分子のエネルギー、 $E(M_i^+)$ は*i*番目のエネルギー準位から電子が放出されたイオンのエネルギーを表す。この式の右辺は分子のイオン化エネルギー $E_{i(i)}$ と定義できることから、放出電子の運動エネルギーを測定することで⁴⁵、分子のイオン化エネルギー(これは分子軌道のエネルギー準位に相当)を直接的に求めることができる。

⁴² ウォルシュダイアグラムを正確に表すには、各エネルギーをシミュレーションで算出することになる。図5-16は概形である。Winmosterというシミュレーションのソフトウェアは学生であれば無償版を利用できる。

<https://winmostar.com/jp/>

(最終閲覧日 2023年2月16日)

また、群論によっても、エネルギー準位の高低を導くことができる。

佐藤『群論と結晶場』

<http://mukiken.eng.niigata-u.ac.jp>

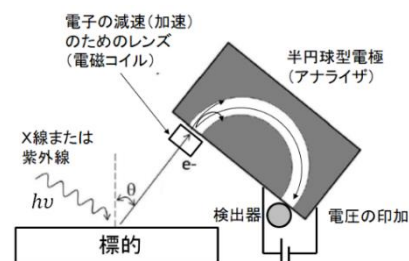
/satokougi/daigakuin/gunron.pdf

(最終閲覧日 2023年2月16日)

⁴³ 分子の構造が折れ曲がることで、エネルギー準位が上がるのは、主に、重なり領域が縮む効果、及び、両末端の軌道が近づくことであらたに節ができる効果による。

⁴⁴ 折れ曲がった構造の安定化は、非共有電子対の反発(VSEPR則)でも、非対称な腹をもつ軌道(混成軌道)を重ね合わせることででもない、というポイントに注目しよう。

⁴⁵ 放出電子の運動エネルギーは、下図のように、半球型電極で電圧を印加しておく、通過できる分のエネルギーをもった電子だけが通り抜けて検出器に届くという仕組みで計測できる。



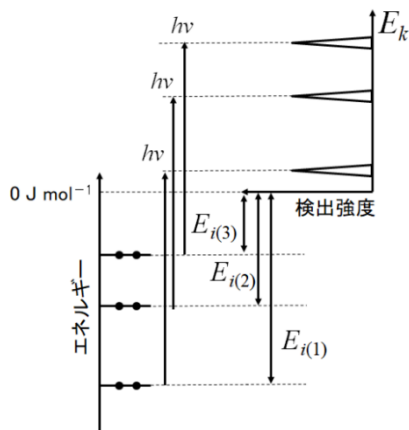


図 5-17 光電子分光法の原理

H_2O 分子の光電子スペクトルは図 5-18 の通りで、O 原子の 2 組の非共有電子対は等価ではなく、エネルギー準位が異なるものだった。この実験結果は、分子軌道法とウォルシュダイアグラムが、共有結合において、古典的な考え方やポーリングの考え方よりも精緻な考え方であることを示している。

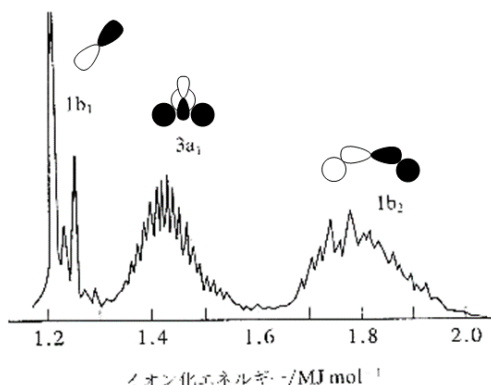
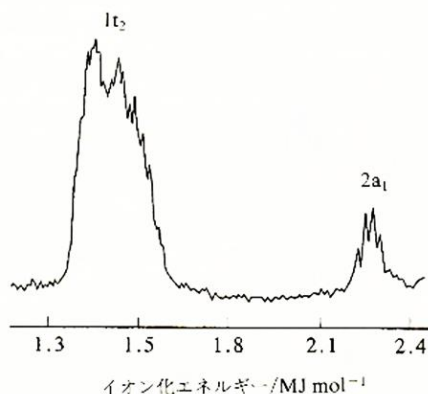

 図 5-18 水分子の光電子スペクトルの一部^{46,47}

図 5-19 は、メタン (CH_4) 分子の光電子スペクトルのうち、最小のエネルギーの領域を表したものである⁴⁸。この領域で 2 つのピークが観測されている。これは、メタン分子の分子軌道のうち、価電子にあたるものが 1 種類ではなく、2 種類あることを意味する。メタン分子の共有結合について、古典的な考え方、ポーリングの考え方いずれを適用しても、C-H の共有結合は 1 種類なはずである。そこで、分子軌道法を用いて、この実験結果を説明する。


 図 5-19 CH_4 分子の光電子スペクトルの一部⁴⁹

⁴⁶ 各分子軌道の記号付けは、以下のルールに基づく。

- ① z 軸での 180° 回転操作で対称な波動関数は a, 反対称な波動関数は b。
- ② yz 平面で対称で偶関数の波動関数は右下添え字で 1, 奇関数の場合は 2。
- ③ それぞれの対称性の記号ごとに分けて、エネルギーが低いものから若い番号をアルファベットの左に付する。

⁴⁷ 光電子スペクトルのピークが幅広で微細構造があらわれるのは、原子核が振動しているためである (第 4 回を参照)。

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン物理化学(上)」東京化学同人, p.421.

⁴⁸ 最も小さいイオン化エネルギーは、最も高いエネルギー準位の分子軌道に由来する。

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン物理化学(上)」東京化学同人, p.422.

⁴⁹ t_2 という分子軌道の記号は、四面体構造に特有のものである (点群として P.24 で後述する)。

正四面体構造の CH_4 分子については、4 個の H 原子をまずは対称的に配置して（第一段階）、次に、その重心に C 原子を配置する（第二段階）という方策で分子軌道を組み立てる⁵⁰。

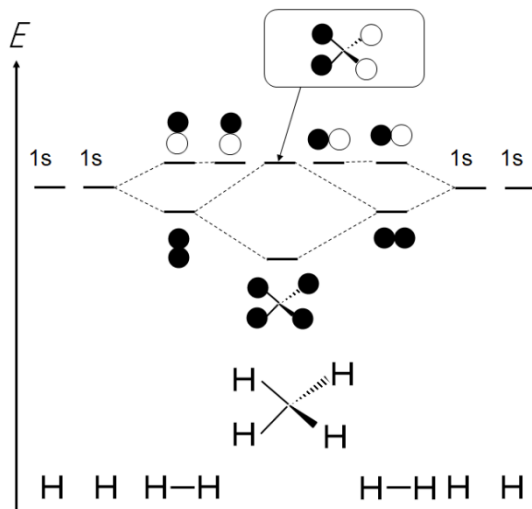


図 5-20 4 個の H 原子でできる（仮想的な）分子軌道の組み立て⁵¹

第一段階（図 5-20）では、ねじれの位置に、 $\text{H}-\text{H}$ の分子軌道を配置する⁵²。両者の定常波との重ね合わせの結果、重心位置で強め合う定常波と、弱め合っ節ができる定常波（図 5-20 枠内）が生じる。その他に、 $\text{H}-\text{H}$ で節のある分子軌道が、もう一方の $\text{H}-\text{H}$ の強め合う分子軌道とも、節のある分子軌道とも直交するために、そのまま残る。

第二段階では、上記の H 原子が正四面体構造にあるときに、その重心位置に C 原子の原子軌道を配置する。9 つの軌道の線形結合を用いるため、 CH_4 原子の分子軌道は 9 つである。定常波として重ね合わせた結果、節が多くなる分子軌道は、それだけエネルギー準位が高くなる。電子は合計で 10 個であるので、構成原理、パウリの排他律、フントの規則に従って電子を分子軌道に配置すると、全電子のエネルギーは安定化することがわかる（図 5-21）。

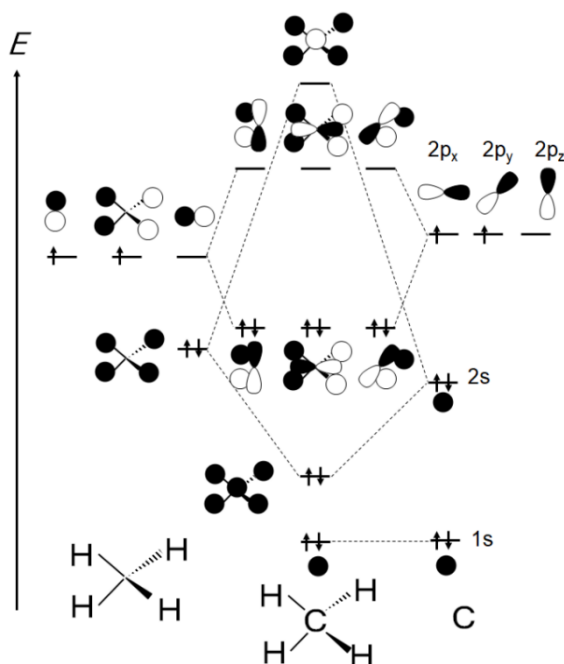
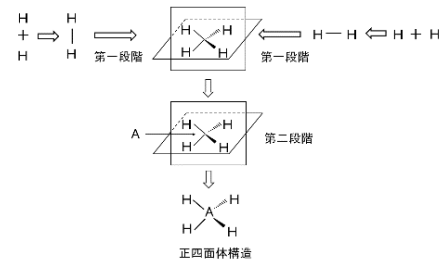


図 5-21 正四面体構造における CH_4 分子の分子軌道の組み立て

⁵⁰ ここでの説明は、 CH_4 分子に限らず、 ns 軌道と np 軌道 ($n=2\sim 6$) が最外殻となる原子 A において AH_4 分子の構造に理由を与えることができる。



⁵¹ 4 つの H の原子軌道の線形結合を考えると、分子軌道は 4 つある。エネルギー準位が高く 1 つの節がある軌道は、互いにまったく同じエネルギー準位ではないが、節が 1 つという意味ではほぼ同じである。

⁵² この第一段階ではまだ電子を配置していないことに注意。

正方形構造の CH_4 分子⁵³ の分子軌道も組み立てて、電子が占めている分子軌道について、正四面体構造のものと並べたものが図 5-22 である。

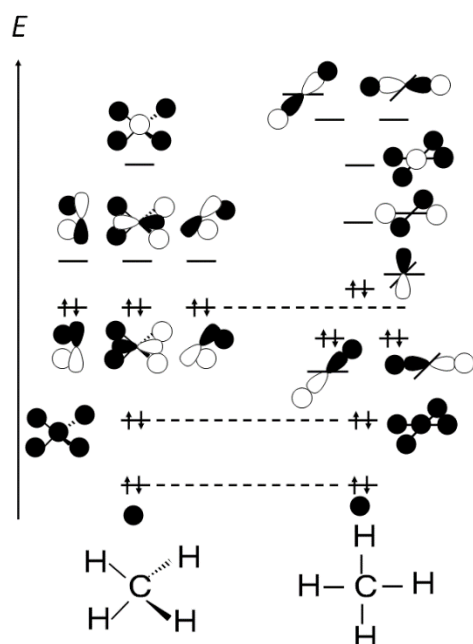


図 5-22 CH_4 分子の正四面体構造と正方形構造の分子軌道の比較⁵⁴

正方形構造である場合⁵⁵、C の $2p_z$ 軌道は、正方形の面 (xy 平面) 上の H のつくる分子軌道と直交するため、そのまま分子軌道として残る。このエネルギー準位は、(原子軌道をそのまま反映しており) 電子が占める正四面体構造の分子軌道のそれよりも高い。その結果、 CH_4 分子について、正方形構造よりも正四面体構造の方が全電子のエネルギーは低くなる。これが、 CH_4 分子が正四面体構造であることの説明、さらには、電子が占めている高いエネルギー準位の分子軌道は 1 種類ではなく 2 種類あることの説明にあたる。なお、 CH_4 分子から 2 個の電子が放出して生成する CH_4^{2+} イオンは、正四面体構造ではなく正方形構造であるという実験結果も報告されている。これは、電子の総数が 8 個になったため、正方形構造での全電子のエネルギーが正四面体構造のそれよりも小さく安定であると説明できる。

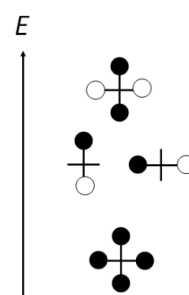
分子の異性体

分子や共有結合結晶の各原子において電子が満たすべき法則でその空間配置が決まる結果として、分子や共有結合結晶の形および内部構造が定まると言える。同じ原子が同じ個数だけ結合した分子でも、環境や化学反応に依存して、結晶多型のように、原子が異なる空間配置となる。これを異性体とよぶ。例えば分子式が $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ と表される分子では⁵⁶、紙面上では、図 5-23 のように 6 個の異性体が挙げられる (分子式は同じで原子間の結合状態が異なる分子を構造異性体とよぶ)。第 2 回で説明したように、これらのうち、アセトニトリル (CH_3CN) とメチルイソシアニド (CH_3NC) が常温にて安定に存在できることが実験的に明らかになっている一方で、残りの 4 個は、現在でも分光学的に調べられている最中である⁵⁷。

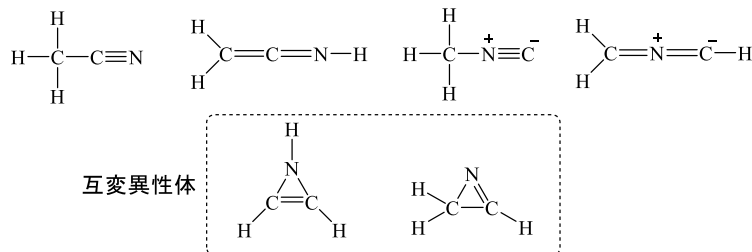
⁵³ メタン分子の対称性は、正四面体型と平面正方形型が高いことから、単独で存在するときに限って、この両者のみで安定性を比較している。しかし、金属イオンと相互作用しているメタン ($\text{M}^+\cdots\text{CH}_4$) は、四角錐構造になりうることをシミュレーションで示されている (Yoshizawa, *J. Organometallic Chem.*, **635**, 100 (2001))。それによると、単独で存在する時に平面正方形型よりも四角錐型の方がやや安定な構造 (4H がつくる軌道への C の $2p_z$ 軌道の重ね合わせ) であると計算されるが、それでも、正四面体型の方がより安定 (特にほぼ 3 つの軌道が縮重している $1t_2$ の安定化の効果が著しい) であることが結論づけられている。

⁵⁴ 分子軌道のエネルギー準位を正確に表すには、各エネルギーをシミュレーションで算出することになる。図 5-22 は相対的なエネルギーの高低のみを示したものである (C の $2p_z$ 軌道に由来する軌道が結合性の分子軌道よりも不安定なのは、他の分子軌道は H 原子まで軌道が広がっていて安定化できているためである)。Winmoster というソフトウェアの無償版は学生であれば無償で利用できる。
<https://winmostar.com/jp/>
 (最終閲覧日 2023 年 2 月 16 日)

⁵⁵ 正方形構造で 4 つの H 原子がつくる分子軌道は、以下の 4 つである。



⁵⁶ 有機化合物は主に C, H, O, N, S, P, X 各原子 (X はハロゲン) で構成されており、原子数の比 (組成式) でおおよその結合や構造を考えることが可能である。例えば、組成式 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_i\text{N}_k\text{X}_p$ (n, m, i, k, p は自然数) については、 $\frac{2n+2-m-p+k}{2}$ の値 (不飽和度) とよぶ。酸素や硫黄はカウントされないことに注意) が 1 の場合、その分子は二重結合か環構造を 1 個もつ。不飽和度が 2 の場合は、二重結合 2 個か、環構造 2 個か、三重結合 1 個か、二重結合 1 個と環構造 1 個か、いずれかをもつ。

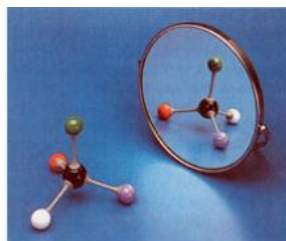
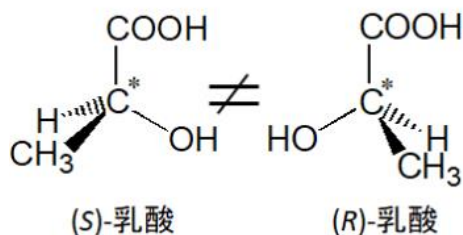

 図 5-23 C_2H_3N として考えられる構造異性体。

中でも、O 原子や N 原子に結合する H 原子と C=C の二重結合の配置が入れ変わった関係にある構造異性体を互変異性体とよぶ。ほかにも、分子式が C_2H_4O で表される 3 つの構造異性体⁵⁸のうち、ビニルアルコール ($CH_2=CH(OH)$) とアセトアルデヒド (CH_3CHO) が互変異性体である (前者をエノール型、後者をケト型、両者をあわせてケト-エノール互変異性体ともよぶ)。これらの間の異性化反応は可逆反応である。たいていの場合、ケト型がエノール型よりも安定であり (例外の一つにフェノールがある)⁵⁹, 標準ギブス自由エネルギー変化量の観点で、化学平衡に達しているとケト型のエノール型に対する物質比は 1 より大きくなる傾向がある (第 1 回を参照)。

分子式が同じで、さらに原子間の結合状態が同じであっても、異性体となることがあり、その立体構造の特徴に応じて、鏡像異性体、回転異性体、幾何異性体と分類される (これらをまとめて立体異性体とよぶ)。

・鏡像異性体 (エナンチオマーともよばれる)

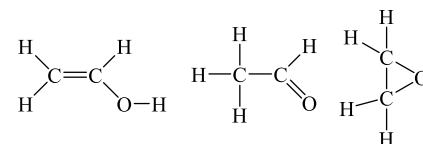
原子の結合状態が鏡に映した立体構造の関係になっている異性体を鏡像異性体とよぶ。代表例が、4 つの単結合のみをもち、単結合ごとに異なる原子もしくは原子団が結合している炭素原子を 1 個以上含む化合物の異性体である (この炭素原子を不斉炭素原子とよび、* を付すことがある)。乳酸には、図 5-24 のように 1 個の不斉炭素原子があり、それゆえに鏡像異性体が存在する。


 図 5-24 乳酸の鏡像異性体^{60,61}

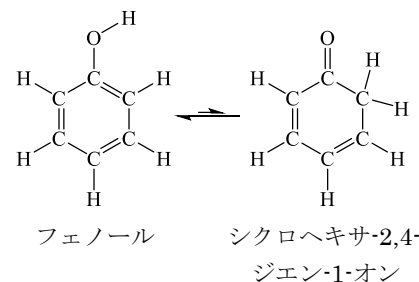
鏡像異性体の多くは、(エンタルピーとしての) 安定性や単純な化学反応での反応性に差はなく、沸点や融点も溶解性もほぼ同一であることが知られている。しかし、生体活性・生体利用は著しく異なる。例えば (S)-乳酸は乳酸菌の生産物であるのみならず、筋肉の解糖系で多く生産されるが、その一方で、(R)-乳酸は一部の乳酸菌の生成物としてのみ得られる。食品添加物として使用が認められているのは (S)-乳酸である。

⁵⁷ 小分子の熱力学的パラメータの数値がまとまっているデータベースは <https://webbook.nist.gov/chemistry/> にある。

⁵⁸ 分子式が C_2H_4O (不飽和度は 1) である構造異性体の構造式は次の 3 通り。



⁵⁹ 主に、C=C 結合の結合解離エネルギー (611 kJ mol^{-1}) よりも C=O 結合のそれ (736 kJ mol^{-1}) の方が大きいことに依る。フェノールは例外で、フェノールのベンゼン環がフェノール分子を著しく安定化する。(第 6 回で後述)。



⁶⁰ 紙面より手前側にのびる単結合を



紙面より奥側にのびる単結合を



でそれぞれ表す。

⁶¹ 鏡像異性体の絶対立体配置は以下のよう決定する。

① Cahn-Ingold-Prelog の順位則に則って優先順位をつける。

優先則 1 : 不斉炭素原子に隣接する原子が 4 個とも異なる場合、順位は原子番号によって決まり、より原子番号の大きな原子が優先される。もし 2 個の原子が同一元素の同位体である場合には、質量数が大きい同位体が優先される。

優先則 2 : 優先則 1 で決まらない場合、つまり、不斉炭素原子に隣接する原子が同じ場合、これら第一隣接原子にそれぞれ隣接する第二の原子を比較する。 ↓

不斉炭素原子が2個以上ある場合、鏡像異性体となるものも、鏡像異性体とならないもあるので注意が必要である。例えば、図 5-25 に示した酒石酸のうち、1組のみが鏡像異性体であり、それ以外は鏡像異性体ではない（不斉炭素原子をもつが鏡像異性体でない化合物はメソ体と呼ばれ、対称面がある。メソ体も含め、鏡像異性体でないものをジアステレオマーとよぶ）。天然に存在するのは(2*R*,3*R*)-酒石酸であり、^{パスツール}Pasteurによって結晶の光学分割が報告された酒石酸は、工業的製造の過程で生じた(2*R*,3*R*)-酒石酸と(2*S*,3*S*)-酒石酸の混合物であった。

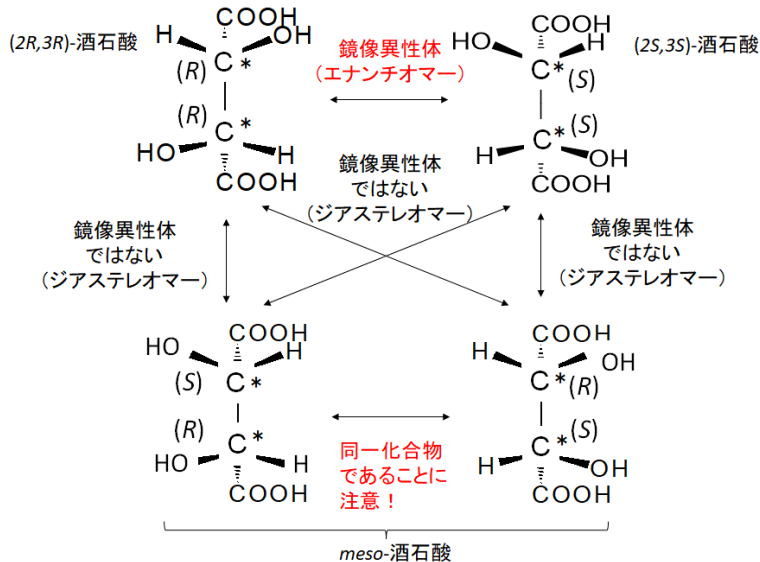
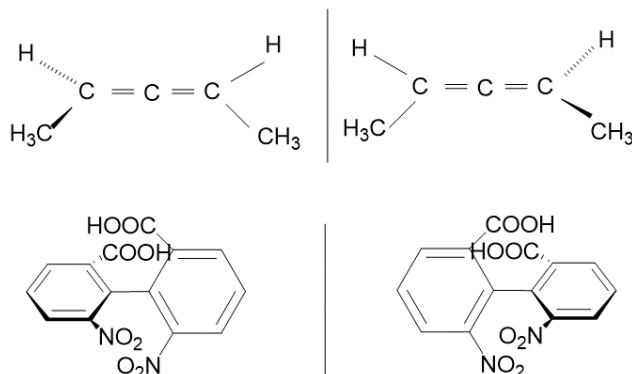


図 5-25 酒石酸の鏡像異性体

一方で、不斉炭素原子をもたない化合物でも鏡像異性体は存在する（図 5-26）。アレンには不斉炭素原子が存在しないが、2つのC=C結合が同一炭素原子で隣接しており互いに垂直関係にあるため、アレン分子の結合軸の方向から眺めると、その軸の周りで原子または原子団が異なる場合に、鏡像異性体となる。また、ビフェニル誘導体にも不斉炭素原子は含まれないが、ベンゼン環どうしを結合する単結合の周りの回転が置換基で著しく抑制され、その結果、鏡像異性体（アトロプ異性体とよぶ）が存在するものがある。


 図 5-26 2,3-ジメチルアレン（上段）、2,3-ジニトロ-1,1'-ビフェニル誘導体の鏡像異性体⁶²

また、[6]ヘリセンは6個のベンゼン環が連結した構造（縮環とよぶ）の化合物であり、不斉炭素原子をもたないが、そのベンゼン環の巻き方向により鏡像異性体が存在する（図 5-27）。

↑
優位則3：二重結合や三重結合をもつ場合は、隣接原子を二重もしくは三重に考慮する。

②下図のように、順位が一番低い原子もしくは原子団を紙面の裏側に向くように配向させ、残り3つの原子もしくは置換基をながめる。

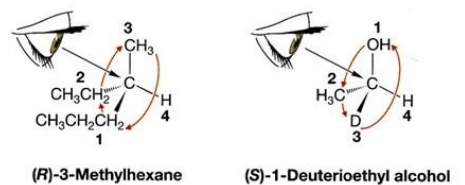
③ここで順位が1番目→2番目→3番目と目を回したときに、

右回り→*R* (rectus:ラテン語)

左回り→*S* (sinister:ラテン語)

として、丸括弧をつけてハイフンで化合物名につなげる。

d-, *l*- という接頭語は、旋光度測定時の dextro-rotatory (右旋性)、levo-rotatory (左旋性) からそれぞれ名付けられるが、慣例で用いられるのみである。



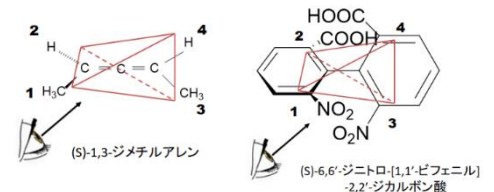
空間把握には動画の視聴も勧めたい。

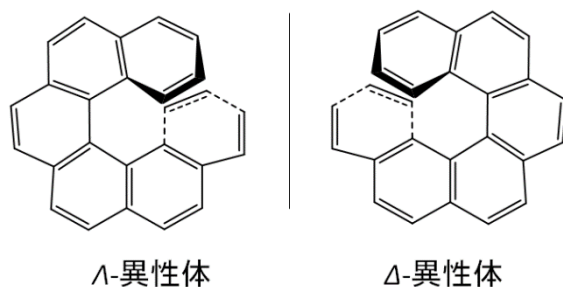
https://www.youtube.com/watch?v=W1RTf_uvuzw

W1RTf_uvuzw



62 アレンやビフェニル誘導体の鏡像異性体の絶対立体配置も、まずは、以下のように四面体方向に各原子や原子団が結合しているときとみなす。次に、分子軸の端のどちらを優先するかを決める（任意でよい）。優先すると決めた端に結合している2つの原子または原子団は、Cahn-Ingold-Prelogの順位則に関係なく反対側の端に結合した2つの原子または原子団よりも優位とする。その後、それぞれの端で2つの原子または原子団の間で順位則にならって優先順位を決める。最後に上記の手順②③によって *RS* を決定する。




 図 5-27 [6]ヘリセンの鏡像異性体⁶³

このような鏡像異性体の存在もしくはその混合物⁶⁴における物質比の偏り（鏡像体過剰率 (enantiomeric excess, e.e. と略す) が広く普及されている) は、比旋光度測定⁶⁵、円偏光二色性⁶⁶の測定や、キラルクロマトグラフィー⁶⁷による計測で求められる。

・回転異性体（コンフォーマーもしくは配座異性体ともよばれる）

原子間の単結合は自由に回転できると考えがちだが、アトロプ異性体ほどでなくとも、単結合をつくる原子に結合する原子または原子団によって、回転が抑制される結果、(エンタルピーとして) 安定性が異なる立体構造があらわれる。これを回転異性体とよぶ。例えば、エタン C_2H_6 は、C-C 結合を中心に 6 個の C-H 結合が配置される、H-C-C-H が同一平面であるエタン（二面角が 0° ）は C-H 結合どうしの反発があるためにやや不安定であり、二面角が 60° のエタンはそれよりも安定である（図 5-28）。

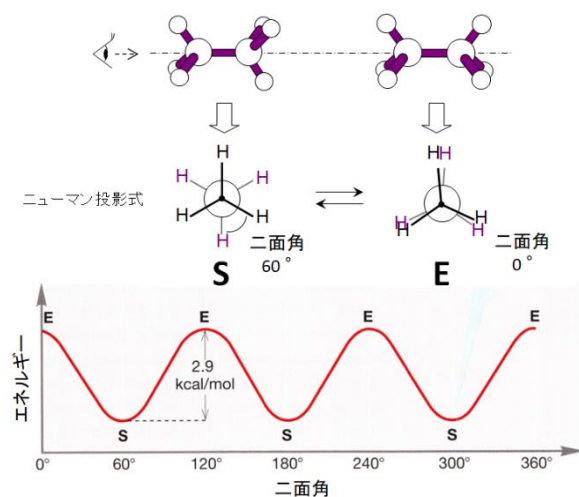


図 5-28 エタンのエネルギーの二面角依存性（ニューマン投影式は、分子内の一つの結合に着目し、その結合軸方向から見た立体構造を射影して描くことで、結合両端についての置換基の相対的位置関係を示す方法）。

これらのエネルギーの差は $2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられており⁶⁸、常温（ 25°C ）の分子の運動エネルギー（数 $RT = \text{数 } N_A k_B T = \text{数 kcal mol}^{-1}$ ）⁶⁹ と同程度であるため、常温ではこれら二面角の異なるエタンを分離精製できず、回転異性体として単離はほとんどできない。したがって、1930 年代までは C-C 結合のまわりの回転は自由回転だと考えられていた。

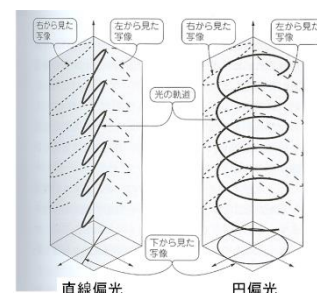
しかし 1940 年代に、水島の研究グループは、1,2-ジクロロエタンの分光的研究により、液体の 1,2-ジクロロエタンのスペクトルには、固体のそ

⁶³ 螺旋型のねじのように取り囲んでいると考え、そのねじが右ねじにそっているタイプ（右に回すと奥に進行する）を Λ -異性体（ P -異性体ともよぶ）、右ねじと逆にそっている（右に回すと手前に進行する）タイプを Δ -異性体（ M -異性体ともよぶ）という。[6]ヘリセンの合成は Appendix 5. C を参照。

⁶⁴ 鏡像異性体が 1:1 の物質比（鏡像対比）で混合した混合物を特に、ラセミ体とよぶ（それ以外の比の混合物には特に名称はない）。 $e.e. = (\text{鏡像異性体のモル分率の差}) \div (\text{鏡像異性体のモル分率の和}) \times 100$ と定義される。よって、ラセミ体の e.e. は 0% である。9:1 の物質比での鏡像異性体の混合物では 80% e.e. となる。

⁶⁵ 比旋光度：

第 3 回 Appendix 3. A にて、進行する光は進行方向に対して垂直に振動していると説明した。（ E_x, H_y ）波と（ E_y, H_x ）波の位相がそろると、振動は進行方向を含む一平面内にのみ起こる。この面を偏光面、この光線を直線偏光とよぶ。



Interface, 2011 年

直線偏光の偏光面を物質に照射して直線偏光が透過してくる際、進行方向から見て右または左に偏光面が回転させられることがあり、鏡像異性体では回転方向だけが異なり、比旋光度とよぶ。比旋光度測定は Appendix 5. D を参照のこと。なお、フィッシャーは合成化学の手法で、一方の鏡像異性体からもう一方を合成して、比旋光度が確かに変化することを実証した (Appendix 5. E)。

中川正澄、『構造有機化学』（裳華房），pp.14 (1979)。

⁶⁶ 円偏光二色性：

2 つの円偏光（ (E_x, H_y) 波と (E_y, H_x) 波の位相差が $\pi/2$ または $-\pi/2$ ）を入射したときに吸光度が異なる現象。詳細は Appendix 5. F を参照。

⁶⁷ キラルクロマトグラフィー：

エナンチオマーを結合した固定相を用いたカラムクロマトグラフィー。鏡像異性体の混合物を通じると、分子間相互作用の違いで、分離することができる。

れにはないピークがあらわれることを報告して (図 5-29), 回転異性体, 特にゴーシュ型 (二面角が 60° の回転異性体) の発見と解明に貢献した。これにより, 他の有機化合物でも, 単結合を軸にした回転が制限された結果生じる回転異性体が一般的に存在することが理解されるようになった。

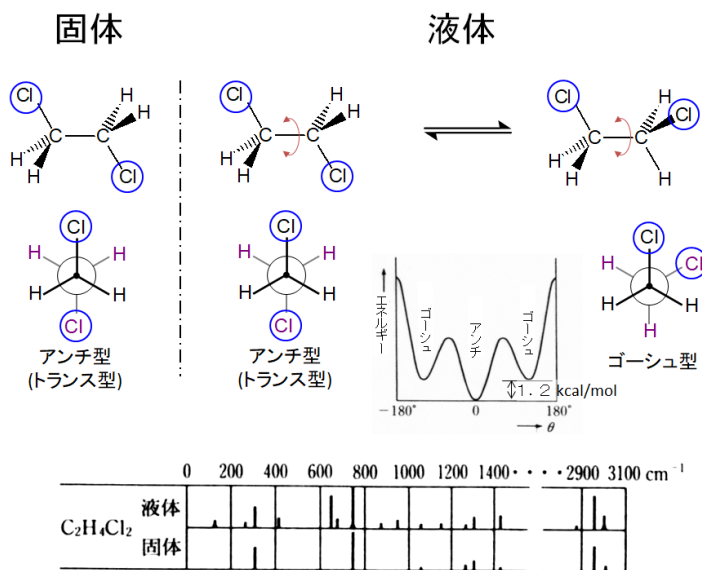


図 5-29 1,2-ジクロロエタンの回転異性体と赤外吸収スペクトル ⁷⁰

次に, 環状化合物の回転異性体の例として, シクロブタン C_4H_8 を説明しよう。図 5-30 の通り, シクロブタンは平面四角形構造 (TS) をとると不安定で, 1 個の C 原子のみが残りの C 原子 3 個がつくる平面からはずれている構造 (a または b) の方が安定である。これらのエネルギー差は $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられており, 常温では, シクロブタンは, 並進運動以外に折り返し変形の運動をしていることがわかる (しかし, a, b, TS いずれも単離することはほぼできない)。

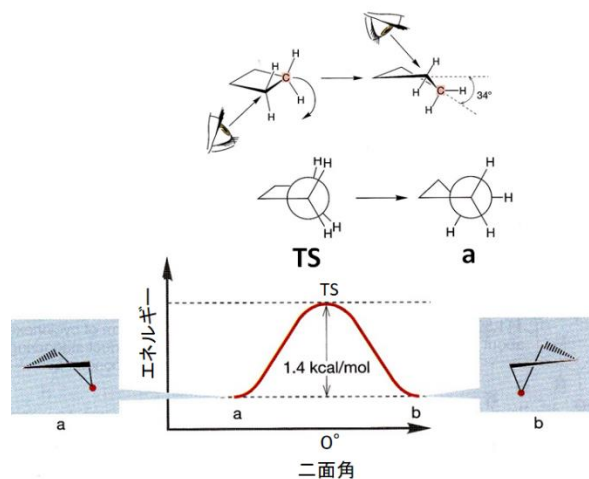


図 5-30 シクロブタンの回転異性体

一方で, シクロヘキサンは, ねじれ型 (ねじれ舟型ともよぶ) という配座が安定な回転異性体であり (図 5-31), 半いす型と舟型 ⁷¹ が不安定な回転異性体である。最も不安定な半いす型と安定ないす型とのエネルギー差は $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられており, 実際に回転異性体として単離することが可能である。

⁶⁸ $1 \text{ kcal} = 4.189 \text{ kJ}$

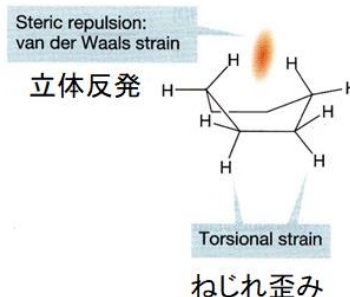
⁶⁹ 常温での 1 mol あたりの分子の運動エネルギーとは, 内部エネルギーを指しており, 並進, 回転, 振動など運動の自由度 1 ごとに $(1/2)RT$ が均等に割り振られると考えてよい (R :気体定数, T :温度)。

⁷⁰ 最初の報告は赤外吸収スペクトルによるものであるが, 他の分光法 (ラマン散乱スペクトル) などでも測定結果が報告されている。

出典:

Mizushima et al., *J. Chem. Phys.*, **17**, 591-594 (1949).

⁷¹ 舟型がねじれ型より不安定であるのは, H 原子どうしの反発 (立体反発とよぶ) と C-C-C の結合角のねじれひずみによる寄与が大きいためと考えられている。



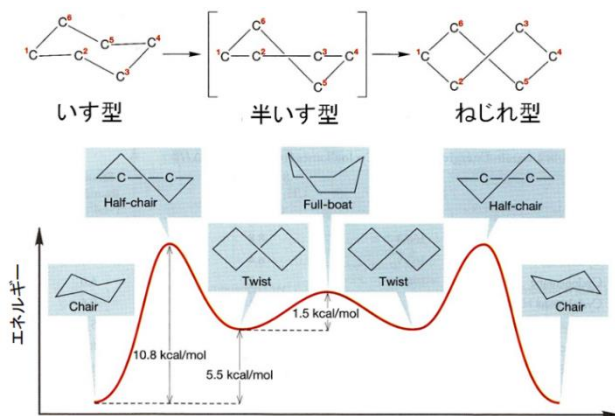
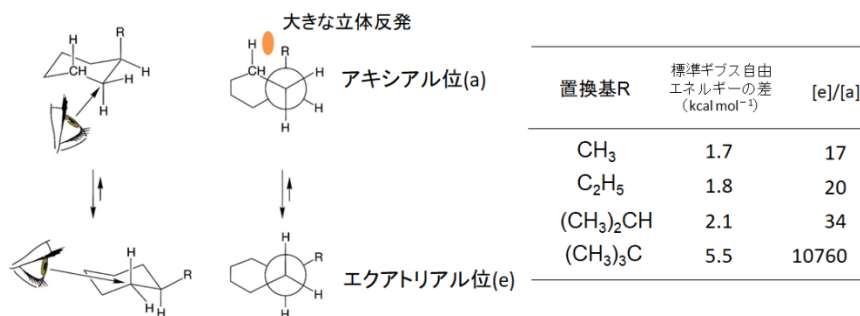


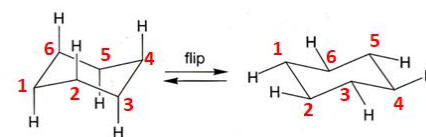
図 5-31 シクロヘキサンの回転異性体

シクロヘキサンでは、番号 1 の C 原子と番号 4 のその配座 (右図) が異なる 2 種類のいす型が等量で存在している。そして $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 以上のエネルギーをもつ分子は、一方のいす型からもう一方のいす型へ変化できる⁷²。さらにシクロヘキサン誘導体⁷³では、回転異性体である 2 種類のいす型のうち一方が安定で、もう一方は不安定となることで、それらの存在量の比が 1:1 ではなくなる。特に、シクロヘキサンの 6 員環に結合した置換基が 6 員環の上下方向の配座 (アキシアル位とよぶ) となる回転異性体は、6 員環とほぼ同一平面にあり外側へ向く配座 (エクアトリアル位とよぶ) となるよりも不安定であることが知られている (図 5-32)。これは、当該の置換基が周囲の H 原子と立体反発しやすいのがアキシアル位の方だからである (1,3-ジアキシアル相互作用とよぶ)。このような置換基や H 原子が、アキシアル位とエクアトリアル位を入れ替えるように回転して、環状化合物の回転異性体どうしの異性化反応を環反転とよぶ。


 図 5-32 シクロヘキサン誘導体の環反転。回転異性体における標準ギブス自由エネルギーの差と存在量比⁷⁴

・幾何異性体

原子間の二重結合に着目すると、単結合よりも二重結合は結合軸まわりに回転しにくい。実際、図 5-33 のように、二重結合を結合軸まわりに 180° 回転させる異性化反応には約 60 kcal mol^{-1} あるいはそれ以上の活性化エネルギーを伴うと見積もられている (詳細は第 7 回で後述する)。



⁷² 空間把握には動画の視聴も勧めたい。

<https://www.youtube.com/watch?v=bPLREpfZ63I>

bPLREpfZ63I



⁷³ 誘導体:

当該の有機化合物の一部を官能基等で置換したり付加したりした化合物のこと。R は置換基 (主に炭化水素基) を示す。

⁷⁴ 標準ギブス自由エネルギーの差 ΔG° が与えられれば、 $a \rightleftharpoons e$ の環反転の化学平衡において (気相であれば理想気体、溶液であれば理想溶液を前提にして)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{[e]}{[a]} \right)$$

として、存在量比を求めることができる (第 1 回)。なお、化学平衡の矢印「 \rightleftharpoons 」で片側の矢印のみ長いのは、その方向の反応の生成物がより安定で、平衡時に物質量が著しく多くなることを示す。

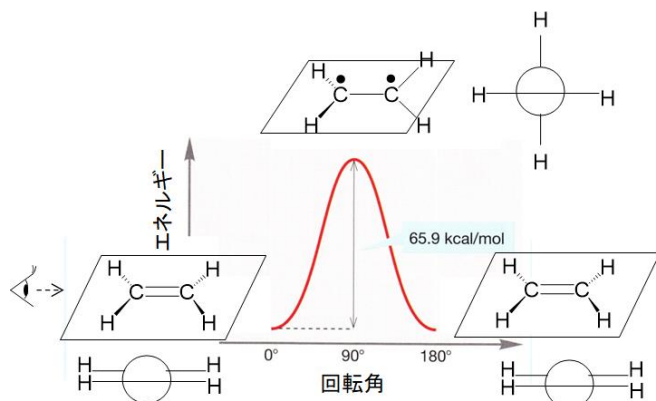


図 5-33 エチレン C_2H_4 の $C=C$ 結合の結合軸まわりの回転に必要な活性化エネルギーの模式図 (回転角が 90° の時は、二重結合から単結合に変化し、共有結合でない電子はそれぞれの C 原子に不対電子として存在すると考えられている)。

二重結合は、これまで説明してきたように、単結合や三重結合よりも平面性が高い結合である。回転異性体の場合と同様にして、二重結合の周りの官能基が立体反発することで、一方の幾何異性体がもう一方のそれより不安定になることが多い。図 5-34 は 2-ブテン ($CH_3-CH=CH-CH_3$) の 2 つの立体異性体を示したものである。

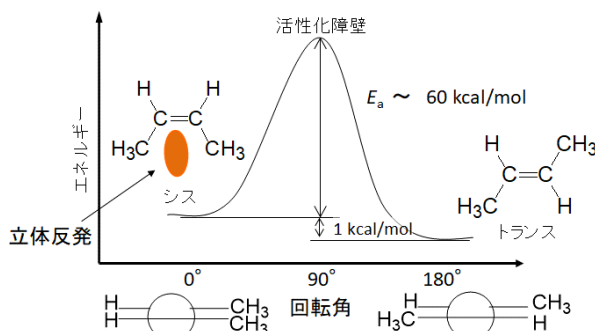


図 5-34 2-ブテンのシストランス異性体

置換基が二重結合の同じ側で配座している方をシス(*cis*)体、二重結合をはさんで反対側に配座している方をトランス(*trans*)体とよび (このような立体異性体をシストランス異性体ともよぶ)⁷⁵、シス体がやや不安定である。平面性の高い化合物について結合軸周りに回転させて得られる立体異性体を幾何異性体とよび、これは二重結合に限らず、環状化合物にもみられる (図 5-35)。

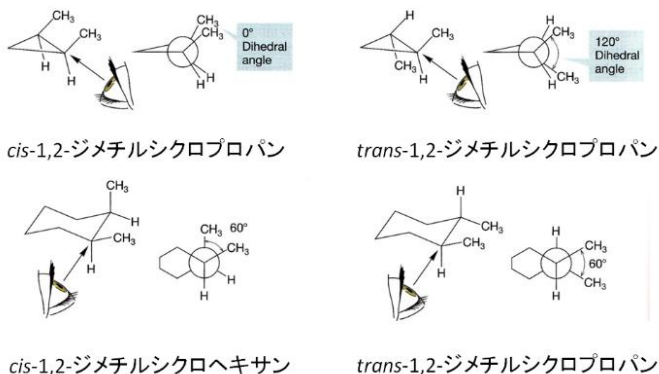


図 5-35 環状化合物の幾何異性体⁷⁶

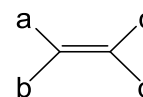
⁷⁵ 二重結合の原子に隣接する原子もしくは原子団 (非共有電子対のみであってもよい) による幾何異性体には以下のように名前を付ける。

①Cahn-Ingold-Prelog の順位則に則って優先順位をつける。

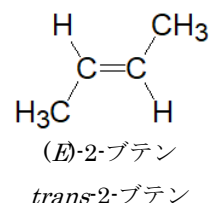
優位則 1 : 二重結合の原子に隣接する原子が 4 個とも異なる場合、順位の優先は原子番号によって決まり、より原子番号の大きな原子が優先される。もし 2 個の原子が同一元素の同位体である場合には、質量数が大きい同位体が優先される。
優位則 2 : 順位則 1 で決まらない場合、つまり、二重結合の原子に隣接する原子が同じ場合、これら第一隣接原子にそれぞれ隣接する第二の原子を比較する。

優位則 3 : 二重結合の原子が他に二重結合や三重結合をもつ場合は、隣接原子を二重もしくは三重に考慮する。

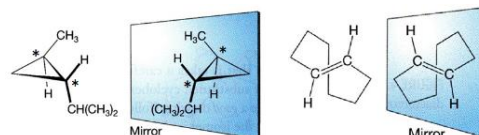
②下図において、 a, b を比べて a が上位、 c, d を比べて c が上位とする場合、上位の a と c が二重結合の同じ側にあるものを *Z*、反対側にあるものを *E* として丸括弧をつけてハイフンで化合物名につなげる (a と c 、 b と d がそれぞれ同じ原子または原子団である場合、上位の a と c が二重結合の同じ側にあるものを *cis*、反対側にあるものを *trans* としてハイフンで化合物名につなげる)。



③分子の中に二重結合が複数個ある場合、*Z* または *E* の前に二重結合の位置番号を書き、全体を丸括弧に入れてハイフンで化合物名につなげる。



⁷⁶ 1,2-ジメチルシクロプロパンでも、1,2-ジメチルシクロヘキサンでも、メチル基が結合している 2 個の炭素原子は不斉炭素原子であることに注意。また、環状化合物には、*trans*-シクロオクテン (右下図) のように、不斉炭素原子をもっていないとも鏡像異性体が存在するものもある。



〔発展〕分子や結晶の構造バリエーションの整理①：群論

以上のように、同じ原子の種類や数で構成されていても、分子や結晶には多種類の構造が存在する。これらを整理し、分子や結晶などの構造と物質の性質をむすびつけて自然現象の普遍的な法則を理解するのが化学だといっても過言ではない。ここでは、その整理法のうち、分子や結晶の対称性に注目する方法を紹介する。

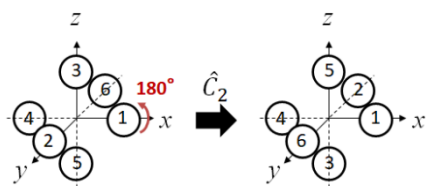
分子や結晶の対称性は、群論という数学の助けをかりて記述できる。特に、分子の対称性は、図 5-36 に挙げた 5 つの対称要素と対称操作の組で表される（すべての分子には“変化なし”という恒等要素 E があり、その操作を恒等操作 \hat{E} とよぶ）^{77,78}。

対称要素	対称操作
E 恒等要素	\hat{E} 変化なし
C_n n 回対称軸	\hat{C}_n 軸のまわりの $\frac{360^\circ}{n}$ だけの回転
σ 対称面	$\hat{\sigma}$ 面での反射
i 対称中心	\hat{i} 中心での反転
S_n n 回の回映対称軸	\hat{S}_n 軸のまわりに $\frac{360^\circ}{n}$ だけ回して、その後、軸に垂直な面で反射

 図 5-36 5 種の対称要素と対称操作（区別するためにハット表記⁷⁹）

・ n 回対称軸の対称要素と対称操作

ある軸の周りに $360^\circ/n$ だけ回転させて同等になる場合を C_n (n 回軸) とよび、その操作を \hat{C}_n と表す（図 5-37）。この軸は分子から外れて存在せず、分子を貫く。回転の方向（反時計回り）は決めてあり、操作を順次行う場合は積の形で表す。例えば、 \hat{C}_3 と $\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$ は、 120° 回転と 240° 回転で分子が同等となることを表す（また、 $\hat{C}_3^3 = \hat{E}$ 、 $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3$ 、 $\hat{C}_6^4 = \hat{C}_3^2$ である）。分子が複数本の対称軸をもっているとき、 n が最大の軸を主軸とよぶ。対称性の異なる軸が複数ある場合には C_n のようによび分ける。


 図 5-37 n 回対称軸の対称要素と対称操作の具体例 (C_2)。

・ 対称面の対称要素と対称操作

ある分子を貫く面で鏡に映したときに同等になる場合を σ とよび、その操作を $\hat{\sigma}$ と表す（図 5-38）。対称面が主軸に平行であるときに σ_v とよび、主軸に垂直であるときには σ_h とよぶ。また、対称面が主軸に垂直な 2 本の 2 回軸のなす角を 2 等分するときは σ_d とよぶ。

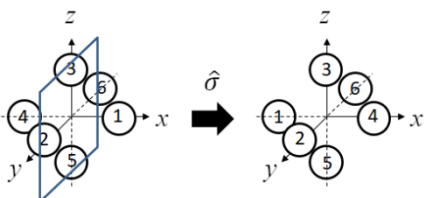


図 5-38 対称面の対称要素と対称操作の具体例。

⁷⁷ 結晶に対する対称要素と対称操作は 10 種類ある。詳しくは X 線結晶解析のテキストを参照。

⁷⁸ ほとんどの有機分子は恒等要素のみをもつ（つまり、対称性が低い）。また、対称性の高い分子でも、分子内回転や原子の振動運動によって原子の配座が異なり、対称性が変わることにも注意しよう。そうであっても、若干でも対称性の高い分子の数多の構造が、たった数種類の規則（表現）で記述可能ということがポイントである。さらに、対称要素・対称操作が群を構成するという性質が、実はシュレーディンガー方程式の固有関数の問題に直結するため、単に分子構造の整理法にとどまらない重要な考え方として位置づけられる。

⁷⁹ ハット表記を利用しているのは、対称操作が演算子として位置づけられるためである。

・対称中心の対称要素と対称操作

ある分子の中のすべての点を考え、それを分子の中心に動かして、その点をもとの位置と逆の方向の同じ距離だけ動かしたときに同等になる場合を i とよび、その操作を \hat{i} と表す (図 5-39)。つまり、 $\hat{\sigma}\hat{C}_2 = \hat{C}_2\hat{\sigma} = \hat{i}$ である。

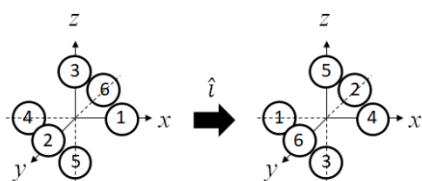
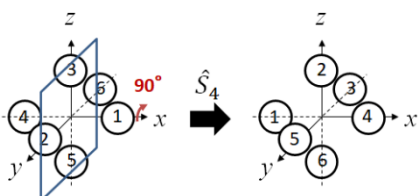


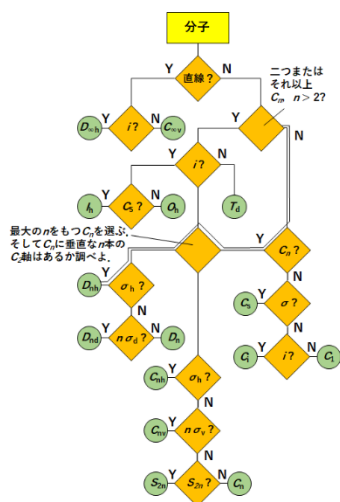
図 5-39 対称中心の対称要素と対称操作の具体例。

 ・ n 回の回映軸の対称要素と対称操作

ある軸の周りに $360/n$ だけ回転させた後に、その回転軸に垂直な平面に対して鏡映させたときに同等になる場合を S_n とよび、その操作を \hat{S}_n と表す (図 5-40)。例えば、 $\hat{S}_2 \equiv \hat{\sigma}\hat{C}_2 = \hat{i}$ 、 $\hat{S}_1 \equiv \hat{\sigma}$ である⁸⁰。


 図 5-40 n 回の回映軸の対称要素と対称操作の具体例 (S_4)。

ある分子に対する一組の対称操作は点群という群をつくるため、いずれの分子も系統的に整理され分類されることが知られている。各点群のよび方は図 5-41 の通りであり、この流れ図に従って点群を判定すればよい。



$n =$	2	3	4	5	6	∞
C_n						
D_n						
C_{nv}						
C_{nh}						
D_{nh}						
D_{nd}						
S_{2n}						

 図 5-41 点群の各々の形のまとめと判定の流れ図⁸¹

恒等要素以外の対称要素を具体的な分子に見出してみよう。例えば水分子には、2つの対称面があり、その交線が C_2 軸となっている。水分子ではこの C_2 軸が主軸である。よって、水分子の対称要素は、恒等要素も含めて、 $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$ ($E, C_2, 2\sigma_v$ と表す) となる (図 5-42)。図 5-41 の流れ図にしたがって点群は C_{2v} となる。また、エチレン分子の対称要素は、 $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), \sigma_v(xy), \sigma_v(yz), \sigma_v(zx), i$ ($E, 3C_2, 3\sigma_v, i$ と表す) となり (図

⁸⁰ 結局のところ、5つの対称要素と対称操作は、 n 回対称軸と n 回の回映軸のみで表すことが可能である。しかし、5つを取って挙げているのは、これら全てによって対称要素が群をなしていることが証明されるためである。群とは、一つの演算ができる集合で、結合法則、単位元、逆元が存在するものである。証明は次の文献を参照すること。

コットン『群論の化学への応用』丸善、1980。

⁸¹ 流れ図の証明は省略する。図の出典は次の通り。

中野, 上田, 奥村, 北河, 『アトキンス物理化学 (上) 第10版』東京化学同人, 477-478, 2017。

点群名称	対称要素の組
C_1	E
C_i	E, i
C_s	E, σ
C_n	E, C_n
C_{nv}	$E, C_n, n\sigma_v$
C_{nh}	E, C_n, σ_h
D_n	E, C_n, nC'_2
D_{nh}	E, C_n, nC'_2, σ_h
D_{nd}	$E, C_n, nC'_2, n\sigma_d$
S_n	E, S_n およびそれ以外の点群に分類されていない
T	$E, 3C_4, 3C_2$
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 3S_4, 6\sigma_d$
T_h	$E, 3C_2, 4C_3, i, 4S_6, 3\sigma_h$
O	$E, 3C_4, 4C_3, 6C_2$
O_h	$E, 3S_4, 3C_4, 6C_2, 4S_6, 4C_3, i, 4S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$
I	$E, 6C_5, 10C_3, 15C_2$
I_h	$E, 6S_{10}, 6C_5, 10C_3, 10S_6, 15C_2, i, 15\sigma$

5-43), 図 5-41 の流れ図に従って, 点群は D_{2h} となる。

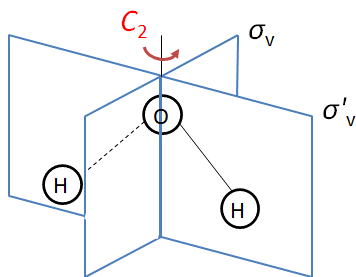


図 5-42 水分子の対称要素

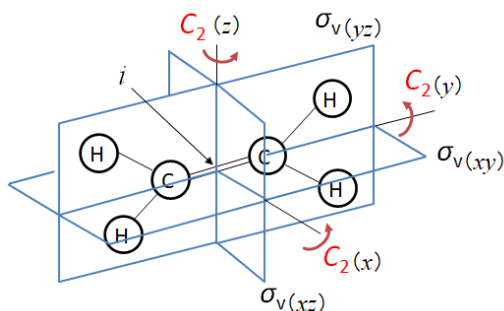


図 5-43 エチレン分子の対称要素

アレン分子は, 図 5-44 のように, $E, C_{2(x)}, C_{2(y)}, C_{2(z)}, \sigma_d, \sigma'_d, S_4$ ($E, 3C_2, 2\sigma_d, S_4$ と表す) の対称要素をもつ (S_4 軸は C_2 軸にもなっている) ⁸². 図 5-41 の流れ図を用いれば, 点群は D_{2d} とわかる。

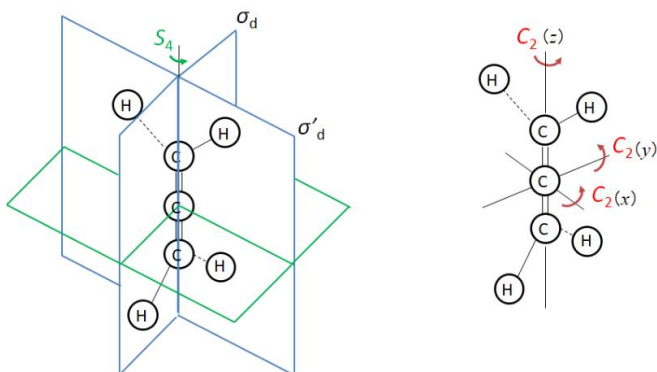


図 5-44 アレン分子の対称要素

ベンゼン分子は図 5-45 に示した通りであり, ベンゼン環平面に垂直な S_6 軸が 1 つあり, それは C_6 軸でもある。さらに 1 つの σ_h がある。環平面内で炭素原子を貫く 3 つの C_2 軸と, 炭素原子間の中点を貫く 3 つの C_2 軸もある (ならびに, 3 つの σ_d と 3 つの σ_v と i も存在する)。よって, 点群は D_{6h} である。

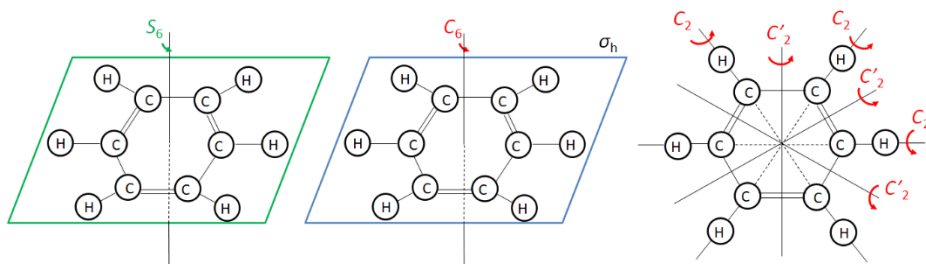


図 5-45 ベンゼン分子の対称要素の一部

⁸² アレン分子の対称操作の動画は次の通り。

<https://www.youtube.com/watch?v=f1uDLQ16re8>



また、直線型である二酸化炭素分子は、対称中心 i をもっている。よって、二酸化炭素分子の点群は $D_{\infty h}$ となる。正四面体構造であるメタン分子は、4つの C_3 軸と、3つの C_2 軸をもっている（その他に、3つの S_6 軸と6つの σ_d もある）。しかし、対称中心 i をもっていない。したがって、メタン分子の点群は T_d である。

このように分子を点群で整理すると、分子の性質について理解を深めることが可能である。

・極性分子⁸³

C_1 , C_n , C_m , C_s の点群の分子は極性分子となることがある ($n \geq 2$)。それ以外の点群の分子では、分子の一端をもう一方に移動させる対称操作があり、局所の電荷の偏りが打ち消しあって分子の永久双極子モーメントは必ずゼロとなり、極性分子ではない。なお、このときの C_n , C_m の永久双極子モーメントは、対称軸に沿っている。

・鏡像異性体

回映対称軸をもつ分子には鏡像異性体は存在しない。具体的には、 S_n を含む点群 D_{nh} (S_n を含むもの), D_{nd} および立方群 (T , T_d , T_h ならびに O , O_h) である。例えば、不斉炭素原子をもつ CHBrClF は、図 5-41 の通り点群は (メタンなどの点群 T_d ではなく) C_1 であり、鏡像異性体が存在する。

【発展】分子や結晶の構造バリエーションの整理②：グラフ理論

点群による分子の構造の表現は、若干でも対称性がある分子には興味深いものであるが、ほとんどの有機分子 (生体分子など) は対称性が低い (点群としては C_1) ため、それらの構造の類似性や物質としての性質を整理するには適さない。実際、この世の中 (宇宙全体) には、人工物も含めて 10^{60} 種類の化学物質が存在すると指摘されている (ケミカルスペースとよぶ)⁸⁴。そこで、もう一つの整理法として、グラフ理論⁸⁵ という数学の助けをかりて分子の構造式に即した方法を説明する。

3次元の原子の配置を、2次元で表記したものが構造式であり、いわゆる化合物命名法 (国際純正・応用化学連合 IUPAC が定めた命名法) は1次元の情報に縮約したものであるが、コンピューターで処理しづらいほど煩雑なルールとなっている。そこで、2次元の構造式を、グラフ理論の考え方にならって1次元の情報に変換できる汎用的なアルゴリズムが開発された。これを Simplified Molecular Input Line Entry System (SMILES) 記法とよぶ。

手順 1: 原子を元素記号で表す。2文字の元素で見間違いやすいもの (例えば In と IN) は [In] といったように [] で囲む。水素原子は省略する。

手順 2: 構造式上で隣り合う原子を隣に書く。

手順 3: 単結合は省略するが、二重結合は [=], 三重結合は [#] で表す。芳香族性を示す原子は小文字で表す (c など)。

手順 4: 塩など共有結合がない箇所は 「.」 でつなぐ ([Na+].[OH-] など)

手順 5: 分岐は () で表す。

手順 6: 環構造は切断して鎖状構造とし、切断箇所を数字で示す (C1 など)。

手順 7: 同位体は質量数と [] を付して表す ([13C] など)。

⁸³ 極性分子 :

異なる電気陰性度をもつ原子の結合で生じる電荷分布の偏りなどによって、全体として永久双極子モーメント (分子内で正電荷 $\delta+$ と負電荷 $\delta-$ が空間的に分離した状態) をもつ分子。

⁸⁴ データベースにある様々な既知の化合物 (現在数億 (10^8) 種類が登録されており、新規登録数は年を追うごとに増大している) の情報を構造に着眼して整理し、類似性を統計的に議論し、さらに未知の化合物の性状や反応性を類推する視点が近年重要視されている (ケモインフォマティクスあるいはマテリアルズ・インフォマティクスとよぶ)。

C. M. Dobson, *Nature* 432, 824 (2004).

データベースの詳細は Appendix 5. G を参照。

なお、DNA やタンパク質などの配列情報のデータベース (米国生物工学情報センターNCBI 所有) でも、登録されている生体物質は数億 (10^8) 種類となっている。

⁸⁵ グラフ理論 :

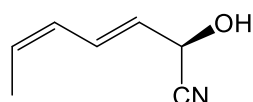
グラフはノード (頂点) とエッジ (辺) からなり、それぞれを原子と原子間の結合とみなす。グラフ理論の基本的定義は Appendix 5. H を参照。

Gasteiger, Engel, (船津 監訳) 『ケモインフォマティクス』丸善, 2005.

手順 8: 鏡像異性体の絶対配置は「@」「@@」で表す。手順 1~7 で原子を並べ、左から読んで、不斉炭素原子とその前の原子の結合にそって不斉炭素原子をみたときに他の 3 つの H 原子もしくは官能基が右回りのときは「@@」、左回りのときは「@」とする。左から読んで記述順のみに依存していて Cahn-Ingold-Prelog の順位則とは関係がないことに注意する。

手順 9: 二重結合に由来する幾何異性体については、二重結合周りの原子が同一方向にあるときは「/C=C\」, 反対方向にあるときは「/C=C/」もしくは「\C=C\」と指定する⁸⁶。

例えば, (2*R*, 3*E*, 5*E*)-2-ヒドロキシ-3,5-ヘプタジエンニトリルの SMILES 記法は, C/C=C\C=C\C[C@@H](O)C#N となる (図 5-46)。



SMILES : C/C=C\C=C\C[C@@H](O)C#N

図 5-46 SMILES 記法の実例 (H 原子は原則省略されるが、右図のように鏡像異性体の絶対配置が必要な場合は記載する)。

しかし、このアルゴリズムでは、原子の始点の指定がないために、環構造の切断のやり方によっては、同一の化合物でも複数の SMILES 記法が存在することになり、データベース管理上、不都合である。現在、もっとも広く用いられる原子の番号付けアルゴリズムを Morgan アルゴリズムとよぶ⁸⁷。例として、フェニルアラニン C6H5CH2CH(NH2)COOH を図 5-47 に示した。これにより、L-フェニルアラニンの SMILES 記法は N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O となる。モーガンアルゴリズムの手順は次の通りである。

手順 1: 水素原子や結合次数を無視した上で、各原子について、最近接する原子の数 (Extended Connectivity; EC 値とよぶ) を付す。

手順 2: EC 値が何種類あるかを数える (クラス数 *c* とよぶ)。

手順 3: さらに各原子について、最近接する原子の EC 値の総和を付す。

手順 4: この EC 値の総和の値が何種類あるか (クラス数) を数える。

手順 5: 手順 3 と 4 を、クラス数が同じになるか減少するまで繰り返す。

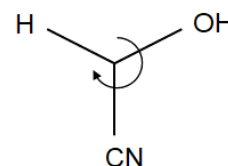
手順 6: 最も高いクラス数となった段階をもとに、最も大きな EC 値の原子に番号 1 を付す。

手順 7: すべての隣接原子に、EC 値が小さくなる順に番号 2, 3, 4, … を付す。2 つ以上の原子が同じ EC 値をもつ場合には、原子番号の小さい順⁸⁸、結合次数の小さい順 (単結合が二重結合よりも先) に従って番号付けを行う。

手順 8: 番号付けされていない原子のうち、最も高い EC 値の原子に、次の番号を付す。その原子に隣接する原子のうち、まだ番号付けされていないものに対して、手順 7 と同様にして番号付けを行う。

手順 9: 手順 8 を繰り返して、全ての原子に番号を付ける。

⁸⁶ 「\」は「\」と表示されることもある。



⁸⁷ モーガンアルゴリズムは全ての分子に有効ではないことに注意する。例えばベンゼンでは、全ての炭素原子で同じ EC 値となる (正則グラフとよぶ) ため、この方法で番号付けはできない。

⁸⁸ Cahn-Ingold-Prelog の順位則 (P.15 欄外) とは直接は関係のない順位測なので注意しよう。

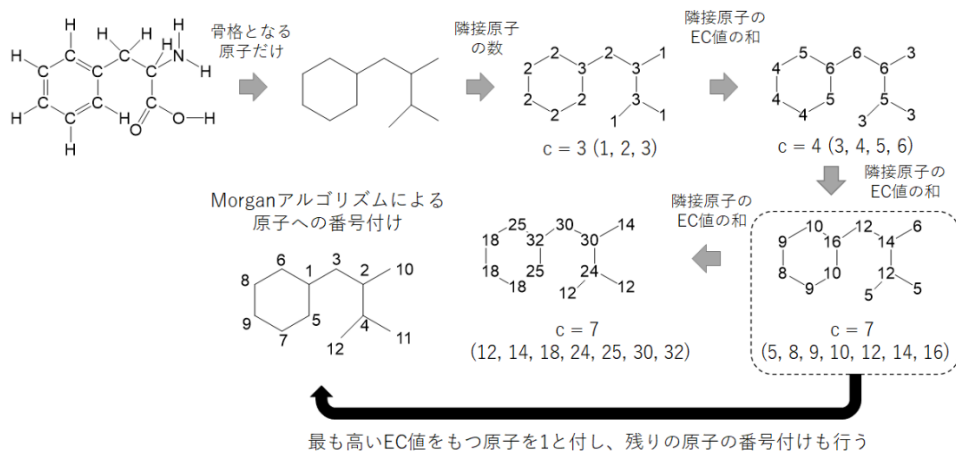


図 5-47 モーガンアルゴリズムによるフェニルアラニンの原子への番号付け

SMILES 記法 (改良された SMILES 記法をカノニカル SMILES 記法とよぶことがある) によって、構造の類似性から物性推定や未知化合物の自動生成などが可能になった⁸⁹。一方で、SMILES 記法は商用で開発されたため、これを利用した新しい研究開発は障壁が高い。現在、非営利的に開発・頒布された新記法が計算機化学分野のフロンティアとなっている。

【発展】超原子価化合物

これまで説明してきた分子形状での共有結合の考え方は、超原子価化合物⁹⁰における共有結合についても適用される。超原子価化合物の中でも有機化合物で従来から議論されてきたのは、アゾ化合物の一つであるジアゾメタン (CH_2N_2) である。この化合物は不安定であり、窒素 (N_2) とカルベン ($:\text{CH}_2$)⁹¹へと容易に (爆発的に) 分解することが知られているが、実験室で合成可能である。ルイス構造でジアゾメタンの安定性を説明する際には、中心 N 原子がオクテット則を満たせないことから、共鳴法 (第 6 回で後述) という表記法が利用されてきた (図 5-48(a))。最近の研究では、量子論に基づく理論モデルによって、中心の N 原子は C 原子とは二重結合、末端 N 原子とは三重結合を形成している超原子価状態であることがわかっており、図 5-48(b)が提唱されている。

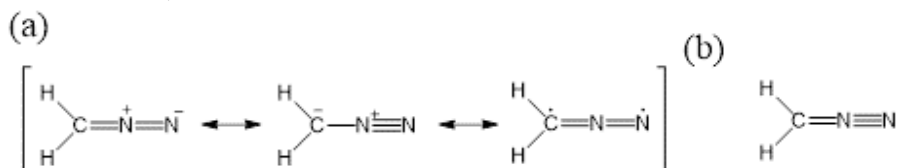


図 5-48 ジアゾメタンについての(a)従来の共有結合の描像 (共鳴法) と (b)提案された新しい描像 (中心 N 原子の超原子価状態)⁹²。

さらに、Schmidbauer⁹³の研究グループにより、炭素原子も、周囲の原子により単結合を 6 個もつ超原子価化合物を与えることが合成実験で示された (図 5-49(a))。これは、Au 原子のもつ弱い引力的相互作用 (オーロフィリティーとよぶ) で正八面体構造が形成される中のすき間に、C 原子 1 個が入って結合している。この結合の理由は次のように考えられている。Au 原子の 6s 軌道と 6p 軌道が、C 原子と P 原子に隣接しているために直線型の共有結合⁹⁴をつくることで、八面体構造の内向きに定常波があらわれ (外向きは P 原子と強め合う定常波を形成)、C 原子の 2s 軌道が球対称

⁸⁹ 出典:

畑中美穂, *人工知能*, **34**, 351-357 (2019).

⁹⁰ 超原子価化合物:

形式的に原子価殻に 8 個以上の電子を持つ典型元素を含む化合物のこと。PCl₅ や SF₆ や I₃⁻ など無機化合物ではよくみられる。

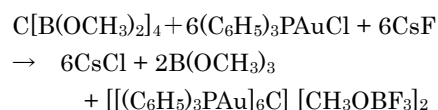
⁹¹ カルベン:

価電子を 6 個しかもたず、電荷ももたない炭素原子を含む化学種。

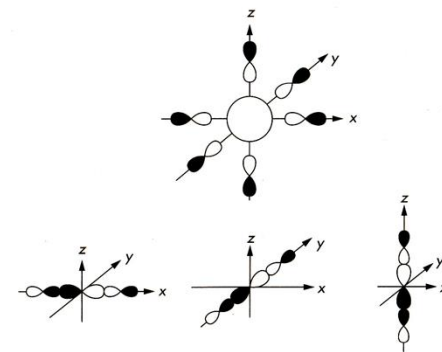
⁹² 出典:

Gerratt, et al. *Chem. Soc. Rev.* **26**, 87-100 (1997).

⁹³ 合成の化学反応式は次の通り。



Scherbaum et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 1544 (1988).



⁹⁴ 原著論文では、Au 原子の sp 混成軌道、としてある。

で重ね合い、また $2p$ 軌道 ($2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道) も八面体頂点方向にそれぞれのびる配置をして重ね合うことで、いずれも強め合う定常波が $Au-C$ の結合としてあらたに形成され、全電子がその分子軌道を占めて分子全体が安定化する。このような新奇の超原子価化合物は、あらたな電子状態の探索する新規化合物や反応試薬としての有用性の観点からも、研究が盛んに行われている。

一方で生物でも、単結合を 6 個もつ炭素原子を含む酵素が見つっている。窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性部位には、鉄-硫黄クラスター内に C 原子が 1 個含まれており、6 個の Fe 原子がその C 原子と共有結合していることが近年明らかになった (図 5-49(b))⁹⁵。このニトロゲナーゼは微生物がもつ酵素の一つで、大気中や地中に存在する N_2 分子をアンモニア分子 (NH_3) や硝酸イオン (NO_3^-) に変換できるため、地球の窒素循環の一つとなっており、植物ひいては生態系の栄養素生産の重要なプロセスとして注目されている。この酵素の触媒としての機構解明の研究、および、模倣した新しい触媒開発の研究が現在活気を帯びている。

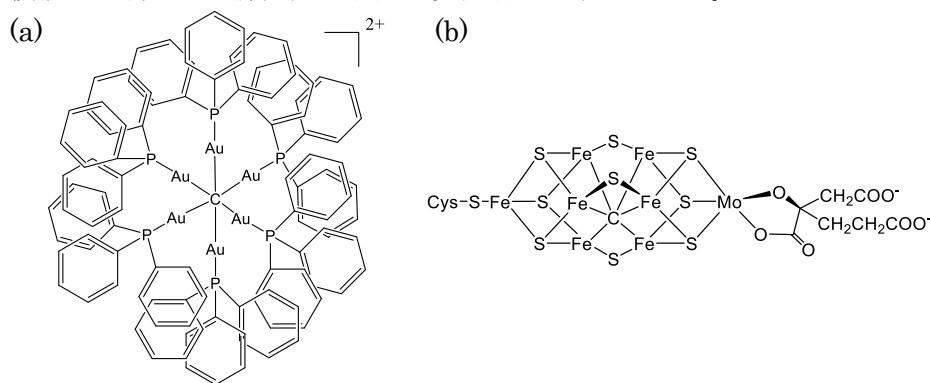


図 5-49 (a)シュミッドハウラーの研究グループによる炭素原子の超原子価化合物の例。(b) 窒素固定酵素ニトロゲナーゼの活性部位。

⁹⁵ Cys はニトロゲナーゼの一部であるシステイン (アミノ酸残基が $-SH$) を意味している。この Fe 原子に N_2 分子とヒドリド (H^-) が結合して活性化される。
出典：

Hoffman, et al. *Chem. Rev.* 2014, 114, 4041-4062.

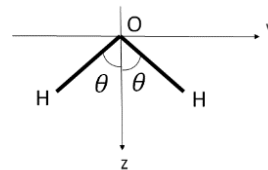
Appendix 5.A 混成軌道となる波動関数の他の例

水分子 H_2O の混成軌道

水分子は、O 原子が 2 個の H 原子と結合し、屈曲型構造であることから、混成軌道 Ψ_i を

$$\Psi_i = c_{i1}\Psi_{2s} + c_{i2}\Psi_{2p_y} + c_{i3}\Psi_{2p_z}$$

とおく (2s 軌道と 2p 軌道 1 個との sp 混成軌道は、 180° 度方向の 2 個の波動関数しか導出できない)。これを、右図のような水分子の座標系 (θ は $0 < \theta < \pi/2$) を用いて、



$$\Psi_1 = N \left\{ \gamma \Psi_{2s} + (\sin\theta) \Psi_{2p_y} + (\cos\theta) \Psi_{2p_z} \right\}$$

$$\Psi_2 = N \left\{ \gamma \Psi_{2s} - (\sin\theta) \Psi_{2p_y} + (\cos\theta) \Psi_{2p_z} \right\}$$

として、規格化条件と直交条件を用いて定数 N, γ を求める。すると、

$$\gamma = \sqrt{\cos 2\theta}, \quad N = \frac{1}{1 + \sqrt{\cos 2\theta}}$$

と求まる。また、

$$\Psi_3 = c_{31}\Psi_{2s} + c_{32}\Psi_{2p_y} + c_{33}\Psi_{2p_z}$$

として、規格化条件と直交条件をもちいると、定数 c_{31}, c_{32}, c_{33} も

$$c_{31} = \sqrt{\frac{\cos 2\theta + 1}{2\cos 2\theta + 1}}, \quad c_{32} = 0, \quad c_{33} = -\sqrt{\frac{\cos 2\theta}{2\cos 2\theta + 1}}$$

と求まる。これら混成軌道 Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 と、混成されていない $2p_x$ 軌道とあわせた 4 つの軌道で、水分子の構造を理解することになる。

しかし、これだと非共有電子対の軌道である Ψ_3 軌道と $2p_x$ 軌道とのなす角が 90° となり、たとえば氷の構造 (酸素原子の配置がダイヤモンド骨格構造となっていて、水素結合を介して非共有電子対どうしのなす角も 100° 近い) を説明することはできない。そこで、あらためて Ψ_3 軌道と $2p_x$ 軌道からも次のように混成軌道 $\Psi^{\#}_1, \Psi^{\#}_2$ ができることとする。

$$\Psi^{\#}_i = c^{\#}_{i1}\Psi_3 + c^{\#}_{i2}\Psi_{2p_x}$$

$$= c^{\#}_{i1} \sqrt{\frac{\cos 2\theta + 1}{2\cos 2\theta + 1}} \Psi_{2s} + c^{\#}_{i2} \Psi_{2p_x} - c^{\#}_{i1} \sqrt{\frac{\cos 2\theta}{2\cos 2\theta + 1}} \Psi_{2p_z}$$

規格化条件⁹⁶と直交条件を用いて定数 $c^{\#}_{i1}, c^{\#}_{i2}$ も求めると

$$c^{\#}_{11} = c^{\#}_{21} = \sqrt{\frac{2\cos 2\theta + 1}{(1 + \sqrt{\cos 2\theta})(\cos 2\theta + 1)}}$$

$$c^{\#}_{12} = \sqrt{\frac{\sqrt{\cos 2\theta}(1 - \sqrt{\cos 2\theta} + \cos 2\theta)}{(1 + \sqrt{\cos 2\theta})(\cos 2\theta + 1)}}$$

$$c^{\#}_{22} = -\sqrt{\frac{\sqrt{\cos 2\theta}(1 - \sqrt{\cos 2\theta} + \cos 2\theta)}{(1 + \sqrt{\cos 2\theta})(\cos 2\theta + 1)}}$$

となる。

⁹⁶ 特に、 Ψ_{2s} が $\Psi_1, \Psi_2, \Psi^{\#}_1, \Psi^{\#}_2$ のいずれにも寄与しているので、

$$c_{11}^2 + c_{21}^2 + c^{\#}_{11}{}^2 + c^{\#}_{21}{}^2 = 1$$

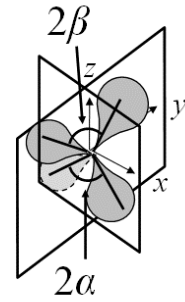
に注目するとよい。

CH₂F₂の混成軌道

例えば CH₂F₂ など，炭素原子の周囲の4個の原子が同じでないときには，混成軌道がはさむ角度が 109.4°からずれる分を見込むため，混成軌道の波動関数を考える際に工夫が必要となる。sp³ 混成軌道の波動関数 Ψ_1 と Ψ_2 が xz 平面にあって，そのはさむ角度を 2α ，波動関数 Ψ_3 と Ψ_4 が yz 平面にあって，そのはさむ角度を 2β とおくと，

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\alpha \Psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\beta \Psi_{2p_z} &\equiv \Psi_1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\alpha \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\beta \Psi_{2p_z} &\equiv \Psi_2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\beta \Psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2p_y} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\alpha \Psi_{2p_z} &\equiv \Psi_3 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\beta \Psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{2p_y} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cot\alpha \Psi_{2p_z} &\equiv \Psi_4 \end{aligned}$$

という組の解が得られる。



Appendix 5.B 2対1での軌道の相互作用による分子軌道の考え方 (摂動論の立場) ⁹⁷

1対1での原子軌道 ψ_i ($i = A, B$) の相互作用で分子軌道 Ψ を考える際は，第4回 (P.12) で説明した通り，電子が全原子核にわたって存在 (運動) しているため，分子軌道の波動関数 Ψ は，各原子 i の軌道の波動関数 ψ_i のある割合 (定数 C_i を乗じる) をつなげたもの (線形結合) に等しい，と近似し，ボルン-オッペンハイマー近似したシュレーディンガー方程式 (m_e は電子質量， e は電気素量， Z_A, Z_B は原子 A, B の原子番号， r_A, r_B は原子核 A, B それぞれから電子までの距離， R は原子核間距離)

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} \Psi = E \Psi$$

に代入し定数 C_i と波動関数 Ψ とエネルギー E を導出できる。つまり，

$$\begin{aligned} \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right\} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) \\ = E (C_A \psi_A + C_B \psi_B) \end{aligned}$$

としてから，

$$\hat{H} = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \right) \nabla^2 - \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2 Z_B}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

とにおいて

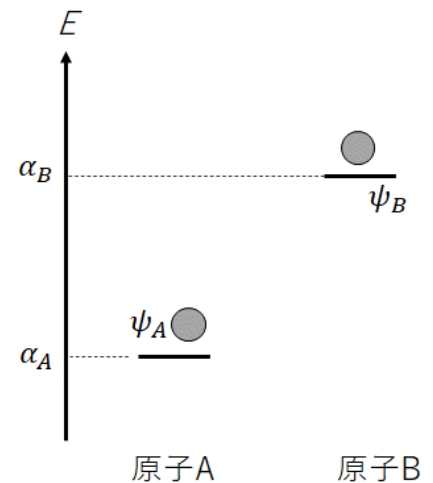
$$\hat{H}(C_A \psi_A + C_B \psi_B) = E(C_A \psi_A + C_B \psi_B)$$

を考え，変分法 (C_i の値を変数として動かす，エネルギー E の最小値を求める) にもとづき， Ψ^* を左から乗じて全空間で積分した後に C_i で偏微分した後，

$$\begin{aligned} S' &= \int \psi_B^* \psi_A d\tau = \int \psi_A^* \psi_B d\tau \\ \alpha_A &= \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A d\tau, \quad \alpha_B = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_B d\tau \end{aligned}$$

97 出典

友田修司『はじめての分子軌道法』講談社サイエンティフィック，p.59-65 (2008)



$$\beta' = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B d\tau = \int \psi_B^* \hat{H} \psi_A d\tau$$

とおくことで連立方程式

$$C_A(\alpha_A - E) + C_B(\beta' - S'E) = 0$$

$$C_A(\beta' - S'E) + C_B(\alpha_B - E) = 0$$

を得ることができる。 $\alpha_A < \alpha_B (< 0)$ とした際に、近似(第4回 P.14)を利用してこれを解くことで(ただし S' を0とせずに残してある),

$$\Psi_1 = C_A \left(\psi_A - \frac{\beta' - \alpha_A S'}{\alpha_B - \alpha_A} \psi_B \right), \quad E_1 = \alpha_A - \frac{(\beta' - \alpha_A S')^2}{(\alpha_B - \alpha_A)(1 - S'^2)}$$

$$\Psi_2 = C_B \left(\frac{\beta' - \alpha_B S'}{\alpha_B - \alpha_A} \psi_A + \psi_B \right), \quad E_2 = \alpha_B + \frac{(\beta' - \alpha_B S')^2}{(\alpha_B - \alpha_A)(1 - S'^2)}$$

が求まる(第4回の図4-8の通り、共鳴積分 $\beta' < 0$ にも注意する)。この結果は、

- ・エネルギー準位の低い方の原子の波動関数は、高い方のそれが同位相で重なり合うことで、やや安定化され、波動関数も高い方の原子側にややシフトする。
- ・エネルギー準位の高い方の原子の波動関数は、低い方のそれが逆位相で重なり合うことで、やや不安定化され、波動関数も、低い方の原子側へややシフトして節ができる。

を示しており、分子軌道 Ψ は、波動関数もエネルギーも原子軌道のそれらの和の形であらわされることから(第4回 Appendix 4. G)、ハミルトニアンの摂動を受けた結果として形成されると解釈できる。

同様の考え方を2対1の軌道の相互作用に適用して、分子軌道 Ψ を考えよう。原子Aの2つの異なる原子軌道 ψ_{Ai}, ψ_{Aj} と原子Bの原子軌道 ψ_B について、これらのある割合(定数 C_i を乗じる)をつなげたもの(線形結合)が分子軌道 Ψ に等しいとする。

$$\Psi = C_{Ai} \psi_{Ai} + C_{Aj} \psi_{Aj} + C_{Bk} \psi_{Bk} \quad (i \neq j)$$

すると上記と同様にして、

$$\hat{H}(C_{Ai} \psi_{Ai} + C_{Aj} \psi_{Aj} + C_{Bk} \psi_{Bk}) = E(C_{Ai} \psi_{Ai} + C_{Aj} \psi_{Aj} + C_{Bk} \psi_{Bk})$$

に対して変分法を適用すれば連立方程式

$$C_{Ai}(\alpha_{Ai} - E) + C_{Aj}(\beta_{ij} - ES_{ij}) + C_{Bk}(\beta_{ik} - ES_{ik}) = 0$$

$$C_{Ai}(\beta_{ji} - ES_{ji}) + C_{Aj}(\alpha_{Aj} - E) + C_{Bk}(\beta_{jk} - ES_{jk}) = 0$$

$$C_{Ai}(\beta_{ki} - ES_{ki}) + C_{Aj}(\beta_{kj} - ES_{kj}) + C_{Bk}(\alpha_{Bk} - E) = 0$$

が成り立つ。ただし、

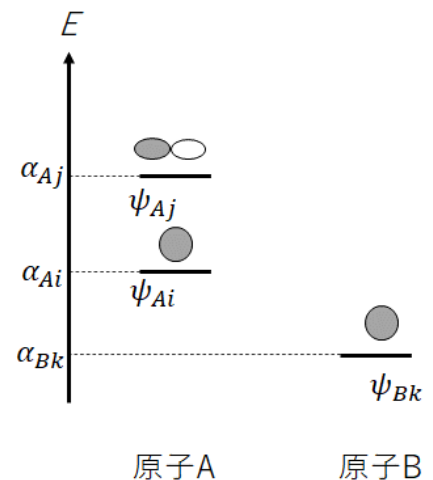
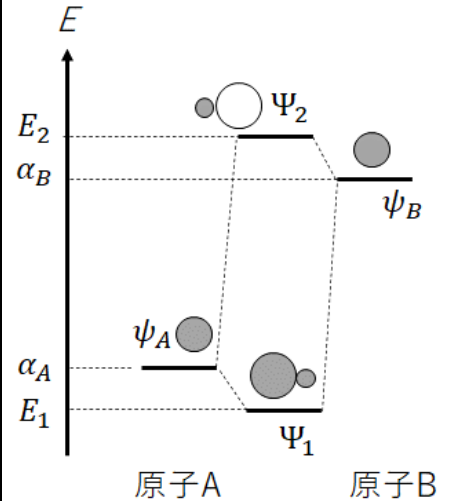
$$S_{ij} = \int \psi_{Aj}^* \psi_{Ai} d\tau, \quad S_{ik} = \int \psi_{Bk}^* \psi_{Ai} d\tau, \quad S_{ji} = \int \psi_{Ai}^* \psi_{Aj} d\tau,$$

$$S_{jk} = \int \psi_{Bk}^* \psi_{Aj} d\tau, \quad S_{ki} = \int \psi_{Ai}^* \psi_{Bk} d\tau, \quad S_{kj} = \int \psi_{Aj}^* \psi_{Bk} d\tau,$$

$$\alpha_{Ai} = \int \psi_{Ai}^* \hat{H} \psi_{Ai} d\tau, \quad \alpha_{Aj} = \int \psi_{Aj}^* \hat{H} \psi_{Aj} d\tau, \quad \alpha_{Bk} = \int \psi_{Bk}^* \hat{H} \psi_{Bk} d\tau,$$

$$\beta_{ij} = \int \psi_{Aj}^* \hat{H} \psi_{Ai} d\tau, \quad \beta_{ik} = \int \psi_{Bk}^* \hat{H} \psi_{Ai} d\tau, \quad \beta_{ji} = \int \psi_{Ai}^* \hat{H} \psi_{Aj} d\tau,$$

$$\beta_{jk} = \int \psi_{Bk}^* \hat{H} \psi_{Aj} d\tau, \quad \beta_{ki} = \int \psi_{Ai}^* \hat{H} \psi_{Bk} d\tau, \quad \beta_{kj} = \int \psi_{Aj}^* \hat{H} \psi_{Bk} d\tau$$



とおいた⁹⁸。しかし、規格化条件と直交条件をつかってこの連立方程式を直接解くと大変煩雑である。そこで、 $C_{ji} = C_{Aj}/C_{Ai}$, $C_{ki} = C_{Bk}/C_{Ai}$ として、

$$\Psi = C_{Ai}(\psi_{Ai} + C_{ji}\psi_{Aj} + C_{ki}\psi_{Bk})$$

を考え、摂動論の立場から、分子軌道 Ψ は ψ_{Ai} が原子間での摂動 (ψ_{Bk} が寄与するハミルトニアン) と原子内でのごくわずかな摂動 (ψ_{Aj} が寄与するハミルトニアン) を受けているとみなそう (C_{Ai} は規格化定数)。今、 $\alpha_{Bk} < \alpha_{Ai} < \alpha_{Aj}$ とした際に、分子軌道を組み立ては以下の手順となる。

①エネルギー準位が近く原子間での摂動による相互作用を考える。 ψ_{Ai} と ψ_{Bk} でつくる分子軌道は、 ψ_{Bk} が安定化された ψ' (ψ_{Bk} に ψ_{Ai} が同位相で重ね合った軌道) と ψ_{Ai} が不安定化された ψ'' (ψ_{Ai} に ψ_{Bk} が逆位相で重ね合った軌道) となる。

② ψ_{Aj} とエネルギー準位が近い ψ'' との相互作用を考える。 ψ_{Aj} と ψ'' でつくる分子軌道は、 ψ'' が安定化された Ψ_2 (ψ'' に ψ_{Aj} が同位相で重ね合った軌道) と ψ_{Aj} が不安定化された Ψ_3 (ψ_{Aj} に ψ'' が逆位相で重ね合った軌道) となる。

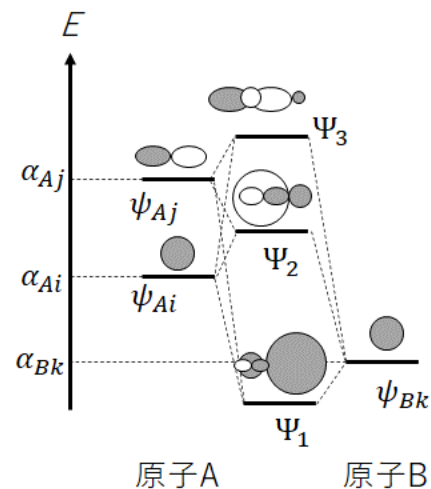
③エネルギー準位が遠い ψ' と ψ_{Aj} では、 ψ' に ψ_{Aj} が同位相で重ね合った Ψ_1 が分子軌道となる。

⁹⁸ ψ_{Ai}, ψ_{Aj} はともに同一原子 A の原子軌道なので直交している。よって、重なり積分

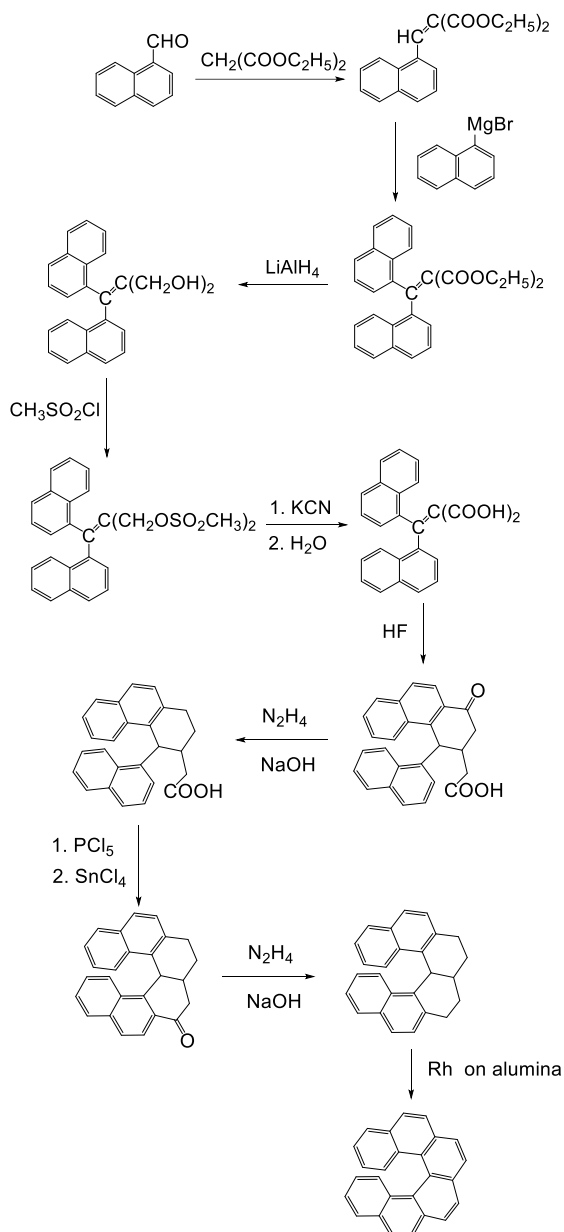
$$S_{ij} = S_{ji} = 0$$

共鳴積分

$$\beta_{ij} = \beta_{ji} = 0$$



Appendix 5. C [6] ヘリセンの合成経路⁹⁹



⁹⁹ 出典:

Newman, Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4765-4770 (1956).

Appendix 5.D 比旋光度測定

比旋光度は、エナンチオマーおよびその溶液が偏光面を回転する角度である。この値は、試料厚みと溶液濃度に比例し、温度や測定波長（旋光分散とよぶ）にも依存する。旋光の性質は、偏光の進行方向に向き合って、偏光面を右に回転するものを右旋性（+で表す）、左に回転するものを左旋性（-で表す）とし（図 5-50）、比旋光度は次のように定義される。

$$[\alpha]_x^t \equiv \frac{100\alpha}{lc}$$

ここで、 t は測定時の温度、 x は用いたスペクトルの特定の単色光の波長または名称（Na 原子の発光スペクトルの D 線を用いた場合は D と記載）、 α は偏光面を回転した角度、 l は試料厚み（単位は mm）、 c は試料溶液の濃度（通常は g/mL）もしくは試料密度（比重を用いることもある）である。

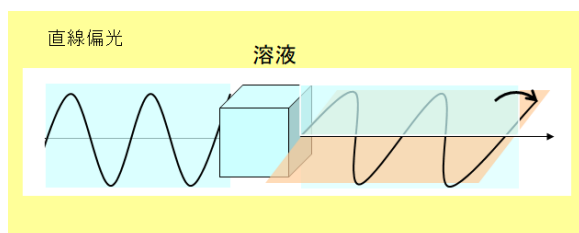
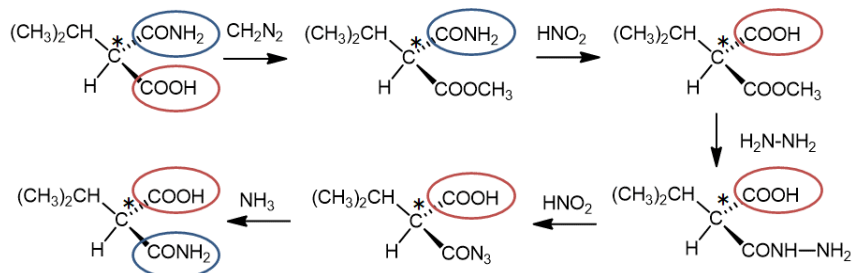


図 5-50 比旋光度測定の様式図

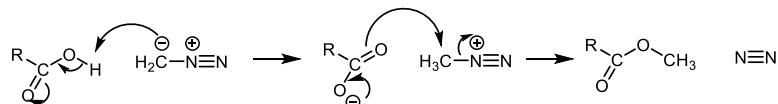
Appendix 5.E 一方の鏡像異性体から出発してもう一方を合成する経路の例

Fischer^{フィッシャー}は、以下のような合成経路によって、(S)-イソプロピルマロン酸モノアミドをもう一方の鏡像異性体である(R)体へ化学変換できることを示した。

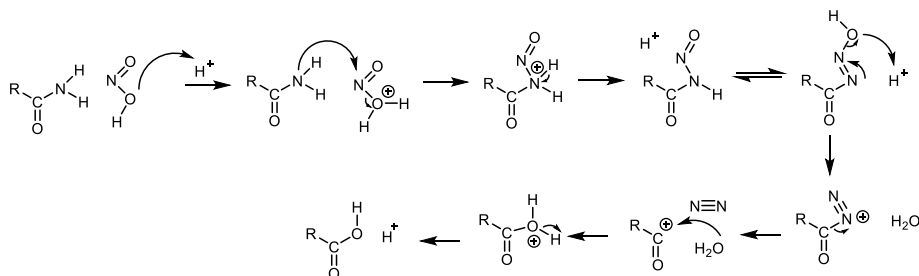


それぞれの反応機構は次のとおりである。

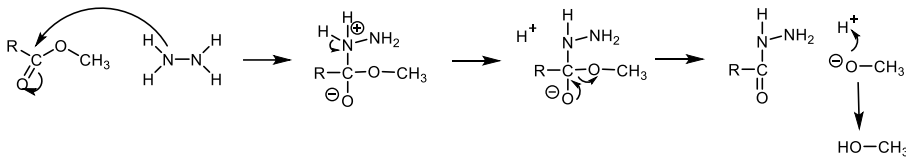
ジアゾメタンによるカルボン酸のメチル化：



亜硝酸とアミドとの反応：



ヒドラジンとエステルの反応：



Appendix 5.F 円偏光二色性測定

エナンチオマーに限らず、らせん型の構造体（DNA の二重らせん，タンパク質の α -ヘリックス，グルコースからできたアミロース等）は、左円偏光を照射した時のモル吸光係数 (ϵ_L) と右円偏光を照射した時のそれ (ϵ_R) では値が異なることが知られている。光吸収の度合いの高い波長の時ほど、この差は大きくなる（コットン効果とよぶ）。このとき、試料のモル円偏光二色性 $\Delta\epsilon$ を

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon_L - \epsilon_R$$

と定義する。厚さが l で、濃度 c の試料の場合、左右の円偏光の吸光度を A_L, A_R とすると、

$$A_L - A_R = (\epsilon_L - \epsilon_R)cl$$

$$\therefore \Delta\epsilon = \frac{A_L - A_R}{cl}$$

ここで、分子楕円率 θ [rad] を次のように定義する。これは、試料に直線偏光を照射した時に、透過した光が楕円偏光となることに由来している。

$$\tan\theta \equiv \frac{b}{a}$$

ここで a, b はそれぞれ楕円偏光の短軸と長軸である。今、楕円率が小さく $b \ll a$ であるとする。透過光の左右の円偏光の電界の大きさをそれぞれ E_L, E_R を用いて、

$$\theta \sim \frac{b}{a} = \frac{E_L - E_R}{E_L + E_R}$$

と表すことができる。ランベルト・ベールの法則（第4回 p.5）より、入射前の左右の円偏光の強度が等しく I_0 で、透過光の強度がそれぞれ I_L, I_R であるとする

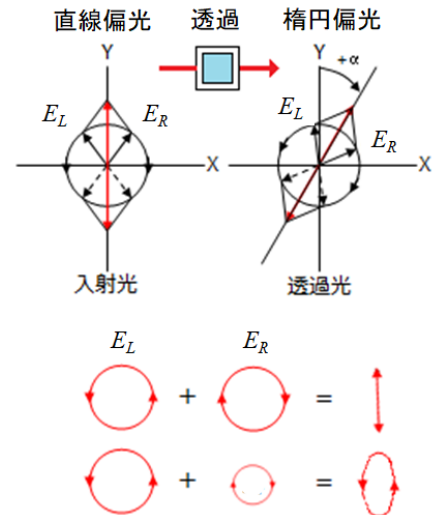
$$I_L = I_0 10^{-\epsilon_L cl}, \quad I_R = I_0 10^{-\epsilon_R cl}$$

であるので、透過光の左右の円偏光における電界の大きさは

$$E_L \propto 10^{-\frac{1}{2}\epsilon_L cl}, \quad E_R \propto 10^{-\frac{1}{2}\epsilon_R cl}$$

となるため¹⁰⁰,

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{10^{-\frac{1}{2}\epsilon_L cl} - 10^{-\frac{1}{2}\epsilon_R cl}}{10^{-\frac{1}{2}\epsilon_L cl} + 10^{-\frac{1}{2}\epsilon_R cl}} = \frac{1}{1 + 10^{-\frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_R)cl}} - \frac{1}{1 + 10^{\frac{1}{2}(\epsilon_L - \epsilon_R)cl}} \\ &= \frac{10^{\frac{1}{2}\Delta\epsilon cl} - 10^{-\frac{1}{2}\Delta\epsilon cl}}{2 + 10^{\frac{1}{2}\Delta\epsilon cl} + 10^{-\frac{1}{2}\Delta\epsilon cl}} \end{aligned}$$



100

$$10^{\frac{1}{2}\Delta\epsilon cl} \sim 1 + \left(\ln\left(10^{\frac{1}{2}cl}\right)\right)\Delta\epsilon$$

は、 $\Delta\epsilon \ll 1$ としてテイラー展開して近似したものである。

$$\begin{aligned} & \sim \frac{\left\{1 + \left(\ln\left(10^{\frac{1}{2}cl}\right)\right)\Delta\varepsilon\right\} - \left\{1 + \left(\ln\left(10^{-\frac{1}{2}cl}\right)\right)\Delta\varepsilon\right\}}{2 + \left\{1 + \left(\ln\left(10^{\frac{1}{2}cl}\right)\right)\Delta\varepsilon\right\} + \left\{1 + \left(\ln\left(10^{-\frac{1}{2}cl}\right)\right)\Delta\varepsilon\right\}} \\ & = \frac{1}{2} \left(\ln\left(10^{-\frac{1}{2}cl}\right)\right)\Delta\varepsilon \\ & = \frac{cl}{4 \log_{10} e} \Delta\varepsilon \end{aligned}$$

と求まる。実験上、 l の単位を 10^{-1}m 、 c の単位を 10 mol L^{-1} とすると、

θ の単位を $^\circ$ として ($[\theta] = \frac{\theta}{cl}$ と表す)、 $\Delta\varepsilon$ の単位が $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ なので

$$[\theta] = 100 \times \frac{180}{4\pi \log_{10} e} \Delta\varepsilon = 3298\Delta\varepsilon$$

Appendix 5. G 化学物質データベース

データベースとは、ユーザーがソフトウェア（アプリ）を通じてアクセス（クエリーとよぶ）してファイルやファイル群を検索できる情報システムである。インターネット上で無料の化学物質データベースでは、国内外で以下のものが主要となっている¹⁰¹。

・ ChemSpider

(<http://www.chemspider.com/>)

英国の王立化学会のデータベース。分子式・化合物名称検索（「Simple」をクリック）と構造式描画検索（「Structure」をクリック）ができる。対象化合物の物性（測定値）を報告している原著論文のリンクもはってある。

・ NIST Chemistry WebBook

(<https://webbook.nist.gov/chemistry/>)

米国の国立標準技術研究所のデータベース。分子式・化合物名検索ができる（構造式描画検索はない）。対象化合物の物性だけでなく、スペクトルデータもみることができる。原著論文へのリンクもある。

・ 日化辞 web

(<https://jglobal.jst.go.jp/info/nikkaji>)

日本の科学技術振興機構のデータベース。分子式・化合物名称（和名を含む）検索も構造式描画検索もできる。原著論文だけでなく、特許や研究プロジェクトも検索可能である。

・ 有機化合物のスペクトルデータベース

(https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)

日本の産業技術総合研究所のデータベース。分子式・化合物名称検索で、スペクトルデータをみることができる。原著論文からの引用ではなく、産業技術総合研究所が測定したスペクトルデータであることに注意する。

有料の化合物データベースでは、次のものが主要となっている。

・ 化学書資料館（学内からの web アクセスによる利用では無料）

(<https://www.chem-reference.com/index.html>)

日本化学会のデータベース（管理は丸善株式会社が行っている）。「化学便

¹⁰¹ google, excite, bing, wikipedia などのインターネット検索は便利である一方で、責任の所在が明確になっている審査・校閲を経していない情報が多く、化学物質データベースとしての利用はのぞましくない。

覧」「実験化学講座」「標準化学用語辞典」の全文検索が可能。化学全般の正しい用語（日本語・英語）も確認できる。また、対象化合物の物性だけでなく、合成法などの記述も調べることができる。

• SciFinder¹⁰¹

(<https://scifinder-n.cas.org>)

米国化学会の Chemical Abstracts Service (CAS とよぶ) という機関がもつ歴史的に世界最大のデータベース。試薬の構造式描画や名称・分子式から、有機化学反応そのものを直接検索でき、その原著論文へのリンクもある。有機化学者の研究活動には必須となっている。

• Reaxys

(<https://www.reaxys.com>)

世界大手出版社 Elsevier 社の化学物質データベース。試薬の構造式描画や名称・分子式から、有機化学反応そのものを直接検索でき、その原著論文へのリンクもある。対象とする化合物の物性（測定値）も同時に検索できることで SciFinder¹⁰¹ との差別化をはかっている。こちらも有機化学者の研究活動には必須となっている。

構造式描画検索は、本文で述べたように、グラフ理論によって構造式どうしの類似性を推定できるためのクエリーには必須であるが、科学者間でのコミュニケーションにも重要で、描画ソフトウェアだけでも（原著論文や成書を執筆するときに）高い需要がある。

• Marvin Sketch

無料で配布されているソフトウェア¹⁰²。

• Chemoffice（構造式描画ソフトウェア Chemdraw を含むパッケージ）
有料ソフトウェア。化学系学術論文の多くが Chemdraw での描画を推奨。

¹⁰² インストール方法は以下を参照。

https://patcore.com/product/marvin_sketch/

（最終閲覧日 2022 年 3 月 11 日）

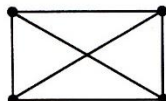
Appendix 5.H グラフ理論の基本的な定義と性質¹⁰³

グラフ理論用語	
ノード(頂点)が同じエッジ(辺)によって接続されるとき、「隣接」(adjacent)である。	
グラフのノードがマーク(例えば、数値)されるなら、グラフは、「ラベル付き」と称する。例では、ノード1はノード2に隣接しているが、ノード3には隣接していない。	
ノードの「次数」(または原子価)は、そのノードで終わる明確なエッジの数によって決定される(例えば、ノード1と3は次数1をもち、ノード2は次数2をもつ)。	
エッジは、二つの隣り合ったノードに「接続」(incident)している(例えば、aは1と2に接続している)。	
すべてのノード間に少なくとも一つのエッジがあるなら、グラフは「連結」(connected)している。連結グラフでは、どのノードからでも、他のすべてのノードに到達できる。	
逆に、非連結グラフ(disconnected graph)(ゼロ・グラフ)は、エッジのない孤立したノードを含む(化学では、これらは混合物または部分構造の集合である)。	
「有向グラフ」(digraph, directed graph)は、二つのノードの間で、方向性のあるエッジをもつ(例えば、重み付けした方向)。	
構造ダイアグラムは、「無向グラフ」(undirected graph) である。	

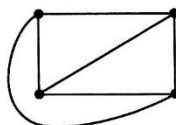
¹⁰³ 出典

Gasteiger, Engel, (船津 監訳) 『ケモインフォマティクス』丸善, p.31-32, 2005.

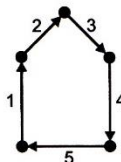
すべてのノードが他のすべてのノードに連結している(隣接している)ならば、グラフは「完全」(complete)である。



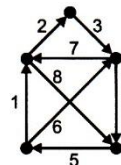
エッジが交差せずに、ノードでのみ交差し、平面上に描かれるなら、グラフは「平面」(planar)である(描画方法によらない)。例えば、キューバンは平面グラフとして描画することができる。



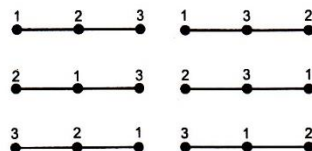
「Euler路」: 全ノードの次数が偶数であるならば、連結グラフは一つのパス(開始したノードのところで終わる)で通過できる(Königsberg 橋の問題, 2.4.1 項コラム小旅行参照)。



「Euler回路」(サンタクロースの家): もしすべてのノードの次数が2の倍数で、奇数の次数をもつノードが二つ(始点と終点)であるなら、グラフは一パスで描画(一筆書き)できる。描画は奇数次数のノードの一つから始めなければならない。

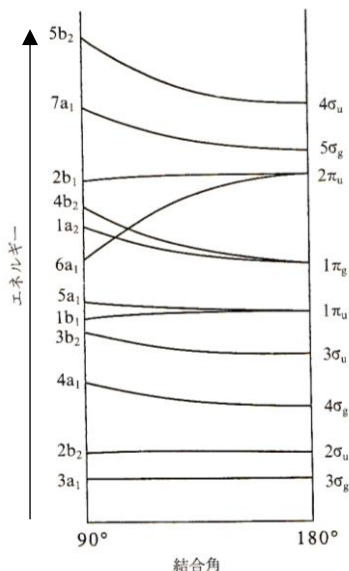


「同形」: ラベル付きグラフが n 個の定義されたノードをもつなら、 $n!$ 個のラベル付きグラフにより表示することができる。 $n = 3$ をもつ例では六つのグラフが同形である。(2.5.2.2 項, 図 2-41 参照)



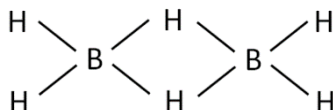
演習問題
[5-1]

各原子軌道のエネルギー（計算値）を、C(1s); -308 eV, C(2s); -19.2 eV, C(2p); -11.8 eV, N(1s); -425 eV, N(2s); -25.7 eV, N(2p); -15.4 eV, O(1s); -562 eV, O(2s); -33.9 eV, O(2p); -17.2 eV, F(1s); -718 eV, F(2s); -42.8 eV, F(2p); -19.9 eV とする。XY₂型の三原子分子における価電子のウォルシュダイアグラムを下図に示す。これに基づいて、NO₂⁺、CO₂⁺、CF₂はそれぞれ直線構造か屈曲構造かを答えよ。

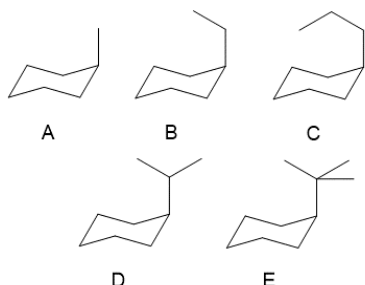

 図 XY₂型分子における∠XYXでの価電子のウォルシュダイアグラム

[5-2]

平面三角形構造のボランBH₃は、二量化してジボランB₂H₆を形成して安定化する。ジボランは平面構造か稜共有四面体連結構造かを答えよ。


[5-3]

下の表は、25°Cにおけるアルキルシクロヘキサンのアキシアルーエクアトリアルのギブス自由エネルギー差を示している。この表により、*cis*および *trans*-1-イソプロピル-2-メチルシクロヘキサンにおける回転異性体間のギブス自由エネルギー差をそれぞれ求めよ。必要であれば、エクアトリアル位にある置換基（水素原子でない原子団）どうしが隣接した際、立体反発により 2.50 kJ mol⁻¹だけ分子が不安定化することをを用いよ。



化合物	-ΔG (kJ mol ⁻¹)
メチルシクロヘキサン(A)	7.28
エチルシクロヘキサン(B)	7.49
プロピルシクロヘキサン(C)	9.25
イソプロピルシクロヘキサン(D)	10.92
t-ブチルシクロヘキサン(E)	23.01

[5-1]の略解：

 NO₂⁺ 直線構造

 CO₂⁺ 直線構造

 CF₂ 屈曲構造

[5-2]の略解：

稜共有四面体連結構造。

[5-3]の略解：

cis 体 3.64 kJ mol⁻¹
trans 体 15.7 kJ mol⁻¹