

# 第1回 導入編 / 共有結合

## なぜケイ素型生命体<sup>1</sup>は見つからないのか

<sup>1</sup> ケイ素 Si は、炭素 C と同族の元素でありその化学的性質は近いとされる。しかし、地球型生命体では、ケイ素はケイ酸塩が珪藻や放散虫を覆う殻として利用されている他、ヒトを含む動物では骨の微量成分となっているが詳細は不明で、有機化合物の中核をなす炭素とは大きく異なる。今回は、炭素とケイ素の違いについて、共有結合に立脚して説明する。

### 原子と星の誕生

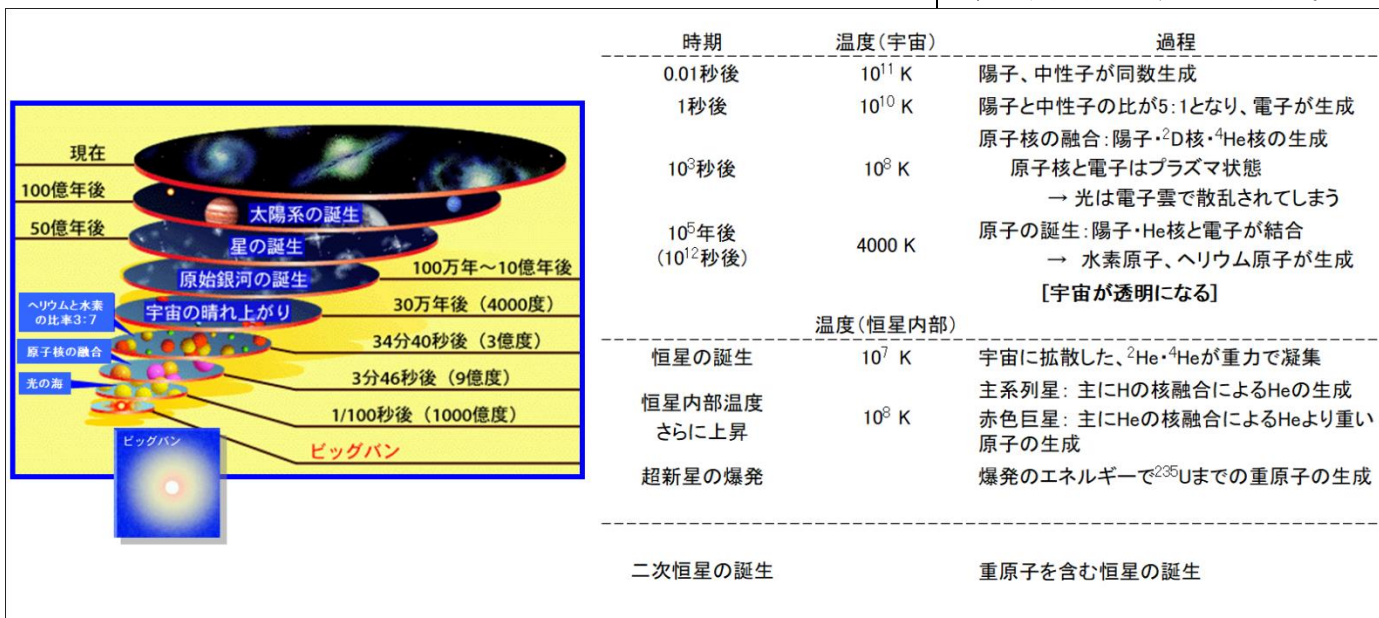
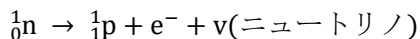
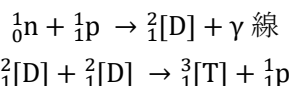


図 1-1 宇宙の年表<sup>2</sup>

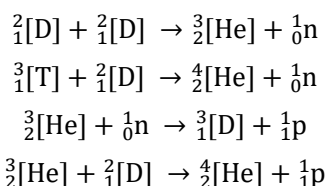
生命体の誕生を考えるにあたり、原子と星の誕生をまずは説明しよう。図 1-1 に、約 150 億年前に起こったビッグバンから現在にいたるまでの年表と温度を示した。宇宙は、超高温・超高密度の火の玉宇宙から膨張を開始し、150 億年かけて 3 K まで冷えたと解釈されている。0.01 秒後には  $10^{11}$  K という超高温（現在の太陽の表面温度は  $6 \times 10^3$  K 弱）であり、陽子 (p) と中性子 (n) がほぼ同数だけ超高密度に存在したとされる。その 1 秒後には、 $10^{10}$  K に冷却される中でも、中性子から電子とニュートリノが生成する反応が起こり<sup>3</sup>、陽子と中性子の数の比は 5 : 1 ほどになったと考えられている。



一方で、中性子と陽子が反応して、重水素原子核 ${}^2_1[\text{D}]$ や三重水素原子核 ${}^3_1[\text{T}]$ が生じ始め ([ ]は電子を捕捉していない原子核を表す)、



さらに、ヘリウム原子核 ${}^3_2[\text{He}]$ ,  ${}^4_2[\text{He}]$ が誕生するようになった（ビッグバンから  $10^3$  秒までの間とされ、温度は  $10^8$  K まで冷えた）。



原子が誕生できるようになるには、宇宙の温度が  $4 \times 10^3$  K ほどに冷える必要があり<sup>4</sup>、それには 10 万年がかかったとされている。これによってよう

<sup>2</sup> 出典：

田中、佐野、『原子・分子の現代化学』学術図書出版社、1990、p.1-16.

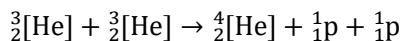
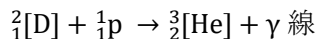
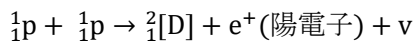
<sup>3</sup> ニュートリノ：

レプトンに分類され、電荷をもたないが質量はもっている（著しく小さく、ニュートリノ振動の観測によって質量がゼロでないことが示された）素粒子。岐阜県神岡に設置された核子観測装置カムイオカンデによってニュートリノ観測に成功した小柴昌俊は、ノーベル物理学賞を 2002 年に受賞した。後継のスーパーカムイオカンデによって、宇宙線と大気との衝突で生じるニュートリノ振動を観測することに成功した研究グループの梶田隆章も、ノーベル物理学賞を 2015 年に受賞した。

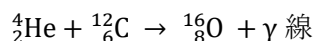
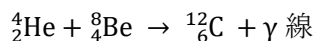
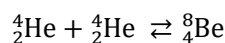
<sup>4</sup> 水素原子のイオン化エネルギーは 13.6 eV である。1 eV =  $1.16 \times 10^4$  K なので、 $4 \times 10^3$  K であれば、陽子に電子が結合して水素原子は安定に存在できる。

やく、 $p$  や  ${}^4_2\text{He}$  が電子と結合して  ${}^1_1\text{H}$  原子やヘリウム原子 ( ${}^3_2\text{He}$  と  ${}^4_2\text{He}$ ) が誕生した (Gamow<sup>ガモフ</sup>の宇宙・原子の生成起源説とよぶ)。

こうして誕生した原子は、電荷反発がなくなったので、質量によって重力で凝集するようになった。これが星の誕生となる。星が徐々に質量を増すほど、重力が増し、原子の運動エネルギーも増大する結果、星における温度が上昇するようになる。10<sup>7</sup> K にまで星の内部の温度が上昇すると、再び原子は原子核と電子に分離 (プラズマ状態) して高密度状態になっているため、核融合反応が引き起こされた<sup>5</sup>。

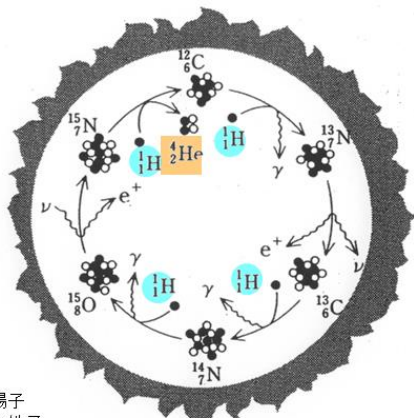


これらが電子と結合することで、 ${}^4_2\text{He}$  原子が増量していった。星内部の温度が 10<sup>8</sup> K にまで達すると、原子どうしの反応によって、 ${}^8_4\text{Be}$  原子、 ${}^{12}_6\text{C}$  原子、 ${}^{16}_8\text{O}$  原子も生成するようになった。



ここで生じた  ${}^{12}_6\text{C}$  原子などが触媒となって連鎖反応が起きて、 ${}^1_1\text{H}$  原子から  ${}^4_2\text{He}$  原子がさらに加速的に生成されるようになった (図 1-2)。これを CN サイクルとよぶ。

### 星の内部



●陽子  
○中性子

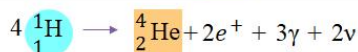
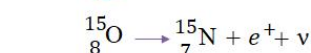
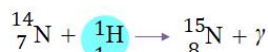
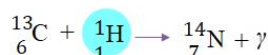
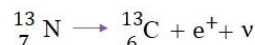


図 1-2 CN サイクル

このような星は恒星であり、恒星内で  ${}^4_2\text{He}$  原子が増えることで、 ${}^4_2\text{He}$  原子を出発材料とする核融合反応が主に起こるようになり、恒星そのものは赤色巨星へと成長する。核子 1 個あたりの結合エネルギーは図 1-3 の通りであり、結合エネルギーの大きな原子核ほど安定で、その原子の恒星内での存在比は高くなる。特に、 ${}^4_2\text{He}$  原子、 ${}^{12}_6\text{C}$  原子、 ${}^{16}_8\text{O}$  原子は、第 2 周期の他の原子よりも存在比が高い。最も核子 1 個あたりの結合エネルギーが高いのは  ${}^{56}_{26}\text{Fe}$  原子である。赤色巨星ほど大きくない星では、 ${}^{56}_{26}\text{Fe}$  原子が生成する前に、 ${}^1_1\text{H}$  原子や  ${}^4_2\text{He}$  原子が宇宙空間に発散し、核融合反応は停止する。 ${}^{56}_{26}\text{Fe}$  原子より重い原子は超新星爆発や超重力天体 (ブラックホールや中性子星) の合体によって生成すると考えられており、これらの重力波観測の研究<sup>6</sup>は、同時に、重元素の起源を明らかできるものと期待されている。

<sup>5</sup> 陽電子 :

電子の反物質。負の電荷をもつ電子とは逆の正の電荷をもつが、それ以外のあらゆる性質 (質量など) は、電子と同じである。陽電子は電子と衝突すると対消滅し、 $\gamma$  線を放出する。一方で、原子核などの標的に入射する  $\gamma$  線のエネルギーが 1.02 MeV 以上、すなわち電子と陽電子の質量の和に相当するエネルギーを超えると、電子と陽電子が対生成する。陽電子の寿命は電子に比べはるかに短く、対称性の破れの一つと考えられている (対称性の破れに関する理論の功績により南部陽一郎、益川敏英、小林誠は 2008 年にノーベル物理学賞を受賞した)。陽電子は原子核と同じ正電荷をもつので、原子核周辺に近づくことができず、物質中で原子核のないところに取り込まれやすい。陽電子顕微鏡は、電子顕微鏡では観測できない空孔や欠陥観察に適している。

藤浪真紀, 顕微鏡, 43, 292-295 (2008)

<sup>6</sup> 重力波 :

重力場のひずみの時間変動が光速で伝搬する現象。アインシュタインの一般相対性理論より予言されていたが、2015 年にレーザー干渉型の重力波望遠鏡 LIGO によって直接観測された。Weiss と Barish と Thorne はその功績により 2017 年にノーベル物理学賞を受賞した。電磁波やニュートリノに加えて重力波の観測による新しい天文学が注目されている。

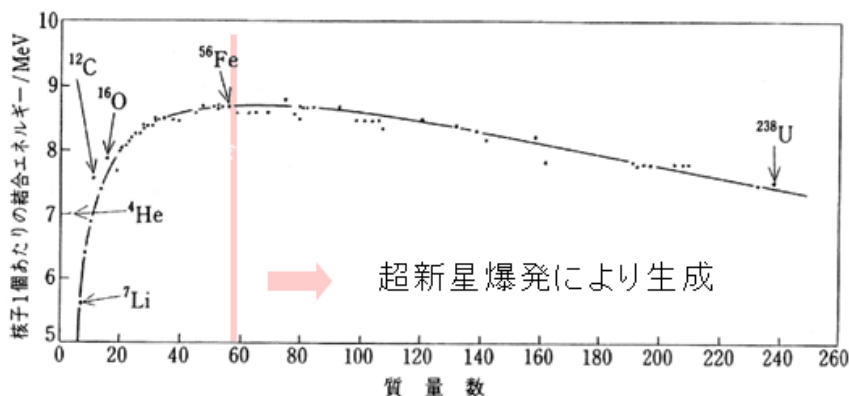


図 1-3 核子 1 個当たりの結合エネルギー

## 地球の原始生命体の分子はどのようにつくられたのか

恒星である太陽の周囲には、太陽が形成した当初、塵が重力で凝集して形成される、直径数 km の微惑星とよばれる星が、塵やガスといっしょに円盤を形成して公転していたと考えられている。微惑星どうしの衝突・合体が繰り返されて、原始惑星が誕生し、さらに原始惑星どうしも衝突・合体して、1 億年程度で現在の太陽系にみられる数個の惑星が成長してきた。中でも地球の化学組成は、原子数比で鉄 Fe が最も多く、次いで、酸素 O、ケイ素 Si、マグネシウム Mg、ニッケル Ni、硫黄 S、カルシウム Ca、アルミニウム Al、ナトリウム Na、クロム Cr となっており<sup>7</sup>、炭素 C は微量元素といえる。地球の地殻に限定しても、重量比で酸素 O が最も多く、次いでケイ素 Si、アルミニウム Al、鉄 Fe、カルシウム Ca、ナトリウム Na、カリウム K と続く。その一方、生物（ヒト）の化学組成は重量比で、酸素 O が最も多く 60% 以上を占める。続いて炭素 C、水素 H、窒素 N、カルシウム Ca、リン P、硫黄 S、カリウム K、ナトリウム Na、塩素 Cl、マグネシウム Mg、ケイ素 Si、鉄 Fe となり、地球の地殻では極微量でしか存在しない元素がむしろ多く含まれている<sup>8</sup>。興味深いのは、隕石などのデータから得られた宇宙（太陽系）での元素の原子数比である<sup>9</sup>。最も多いのが水素 H であり、次いでヘリウム He、酸素 O、炭素 C、ネオン Ne、窒素 N、ケイ素 Si、硫黄 S となり、H と He を除けば、O の次に C が Si よりも著しく多い。やや短絡的な議論になるが、このデータは、生命の起源は宇宙から地球へ運ばれてきたという仮説（パンスペルミア仮説とよぶ）の考え方を支持する。

実際、今までに電波望遠鏡（波長は mm~cm 程度であり、いわゆるマイクロ波<sup>10</sup>を計測する望遠鏡）で見つかっている星間物質のうち炭素原子を含むものは、中性分子では C<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H, C<sub>4</sub>H, CCCN, CCCH<sub>2</sub>, 環状 C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> など、イオンでは CH<sup>+</sup>, HCO<sup>+</sup>, HCNH<sup>+</sup> などであり、星間空間には 200 種類を超える分子やイオンが観測されている。星間空間で密度の高いといわれる分子雲<sup>11</sup>であっても、超高真空（最も多い H<sub>2</sub> 分子でさえ数密度は約 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup>）、超低温（10K ほど<sup>12</sup>）という極限的な環境で、どのように化学反応は進行するのか、という課題を解こうとする星間化学の発展が近年注目されている。

このような分子雲で化学反応が進むために考え出されたモデルの一つが、活性化エネルギー<sup>13</sup>をほぼ無視できる化学反応モデル「イオン-分子反応」であり、これにより多種の炭素化合物やイオンが生成してくると考えられている（図 1-4）。

<sup>7</sup> 出典：

西村雅吉, 『環境化学』, 裳華房, 1988.

<sup>8</sup> 出典：

鈴木孝仁監修, 生物図録, 数研出版. 2017.

<sup>9</sup> 出典：

島, 化学教育, 32, 477 (1984).

<sup>10</sup> マイクロ波：

波長 1 mm ~ 1 m (振動数 0.3 GHz ~ 300 GHz) 領域の電磁波。この領域の光子のエネルギーにより、分子は回転運動を遷移させる (豊田, 物性化学講義ノート 2023, 第 4 回 P.20)。電波望遠鏡による星間物質の探索はこのスペクトルに基づく。星間物質は、星間空間の分子雲内の H<sub>2</sub> 分子の並進運動エネルギーにより回転エネルギーを得ている (つまり熱励起) と考えられている。

<sup>11</sup> 分子雲：

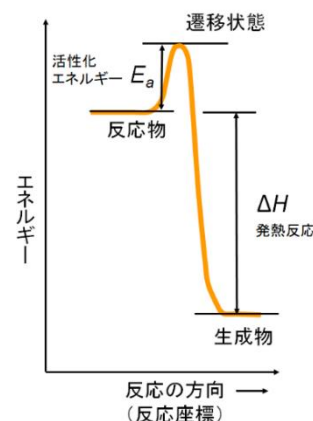
H<sub>2</sub> 分子を筆頭に多くの星間分子が存在する空間。分子雲がさらに重力収縮することで、新たに恒星や惑星系が誕生する。

羽馬哲也, 広域科学専攻年報 *Frontière* 2020, p.10-11 (2020).

<sup>12</sup> 分子雲には熱源となる恒星が存在せず、星間塵 (0.1 μm ほどの鉱物微粒子) が分子雲の周囲の星からの光を吸収して遮るため。

<sup>13</sup> 活性化エネルギー：

物質が化学結合を組み換える際、不安定な状態 (遷移状態) を経由する。反応物 (基底状態) から遷移状態までのエネルギー差が正反応の活性化エネルギーである (豊田, 物性化学ノート 2024, 第 2 回 P.1)。逆反応の活性化エネルギーは、生成物 (基底状態) から遷移状態までのエネルギー差 (下図の  $E_a - \Delta H$ ) に相当する。



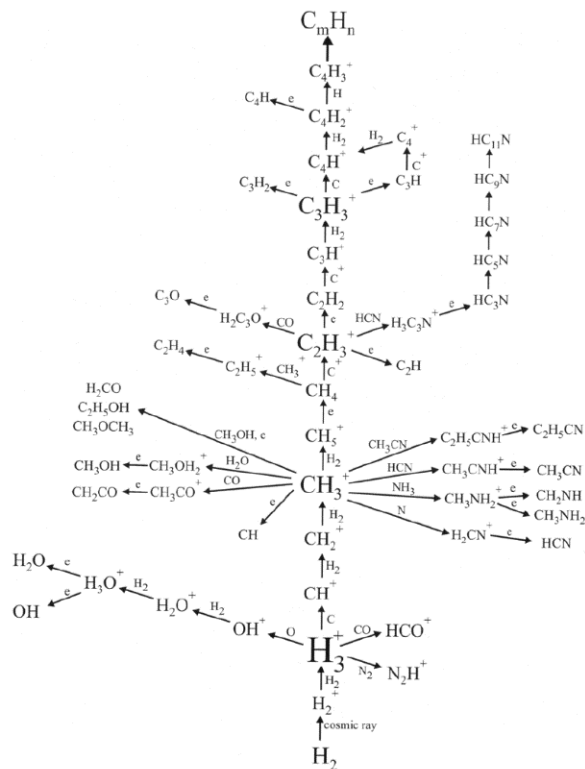


図 1-4 マックカールによるイオン-分子反応ネットワークのチャート<sup>13</sup>。

このモデルでは、陽イオンが（宇宙線などで電子が励起されて分子から離脱して）生成すると、イオンの電荷と中性分子との間にはたらくイオン-双極子相互作用<sup>14</sup>の引力で活性化エネルギーが大きく下がる（図 1-5）。結果として、極低温環境であっても、イオンと分子が衝突さえすれば効率よく反応が進む。

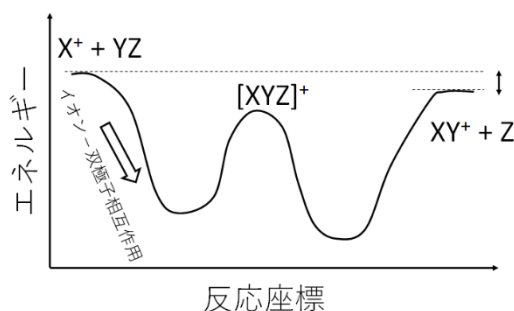


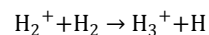
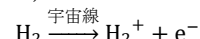
図 1-5 星間空間でのイオン-分子反応のイメージ図

このモデルの他にも数多くの化学反応モデルが提案されており、理論、実験室内計測、巨大望遠鏡や探査機によるフィールド計測の3つの方法論によって星間化学は現在急速に発展している。

## 地球上での化学進化の仮説

一方で、生命誕生に必要な化合物は原始地球環境で生じたとする化学進化の仮説は、<sup>ヴョーラー</sup>Wöhlerの尿素生成の実験に端を発し、<sup>ユレイ</sup>Ureyと<sup>ミラー</sup>Millerによるアミノ酸生成の実験など、実験的な検証が精力的に進められてきた化学の歴史に支えられている。

<sup>13</sup> H<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンは1989年、木星からの発光線の観測により発見された。H<sub>3</sub><sup>+</sup>の生成過程のモデルは、



であり、直線型ではなく正三角形構造をなすイオンである（豊田、*物性化学ノート2024*、第5回P.7）。

図の出自：

Larsson et al, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 066901 (2012)

<sup>14</sup> イオン-双極子相互作用：

イオンの電荷の周囲に生じた電場によって、分極した極性分子（永久双極子）だけでなく非極性分子も電荷の偏りが生じて（誘起双極子）、イオンと分子の間に引力が生じる分子間相互作用。第10回で後述する。

現代の有機化学の発端となったウェーラーによるシアン酸アンモニウム（無機物）からの尿素（有機物）の合成（図 1-6）には、以下のような反応機構が考えられている<sup>15</sup>。

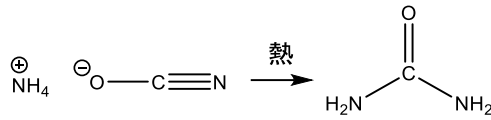


図 1-6 ウェーラーによるシアン酸アンモニウムから尿素の合成

まず、シアン酸から互変異性体<sup>16</sup>であるイソシアン酸が生成する（図 1-7）。



図 1-7 シアン酸の互変異性化

次に、図 1-8 のようにアンモニアの N 原子の非共有電子対が C 原子と結合をつくる際に、C=O 結合の π 電子が O 原子へ移動し、O 原子上で電子が過剰になり、N 原子上の電子が不足する。そこで、N-H 結合が切断されて σ 電子が N 原子に移動し、C=N 結合の π 電子が解離した H 原子と結合をつくり、さらに O 原子上の過剰な電子が C-O<sup>-</sup>結合へ戻ることで C=O 結合が生じる。この結果、アンモニアはイソシアン酸へ付加して、尿素が生成することになる。

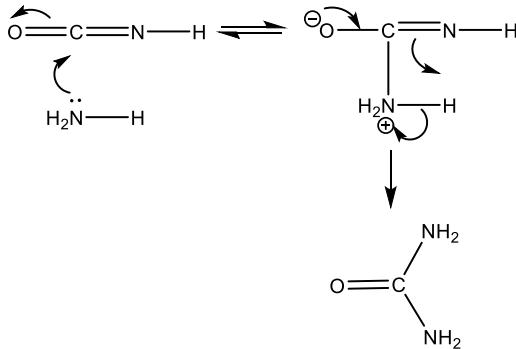


図 1-8 イソシアン酸へのアンモニアの付加による尿素の生成<sup>17</sup>

ユーリー・ミラーの実験は、メタン CH<sub>4</sub>、アンモニア NH<sub>3</sub>、水素 H<sub>2</sub>、水 H<sub>2</sub>O を混合気体とし、それを閉じ込めた装置内で放電して、生成した水溶性の化合物を水に溶解させるものであり、この装置内で種々のアミノ酸が生じたことを彼らは報告した。このような実験はその後も継続され、図 1-9 のように、アミノ酸だけでなく、アデニンやグアニンなどの核酸塩基<sup>18</sup>、脂肪酸、糖といった生体の材料となる分子が得られている。

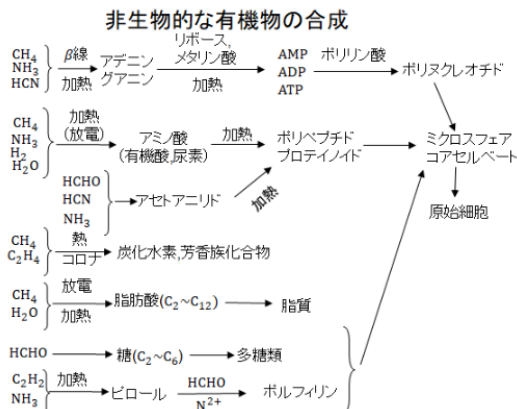


図 1-9 小分子の混合気体の反応から得られる生体分子と化学進化仮説<sup>19</sup>

<sup>15</sup> 出典：

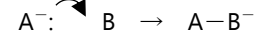
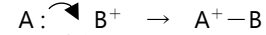
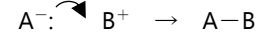
J. Shorter, *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 1 (1978).

<sup>16</sup> 互変異性体：

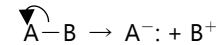
O 原子や N 原子に結合する H 原子と C=C の二重結合の配置が入れ変わった関係にある構造異性体。「⇌」は可逆反応であることを示す。

<sup>17</sup> 反応機構において電子対の移動を巻き矢印「↷」で表記する。原子の移動ではないので注意する。

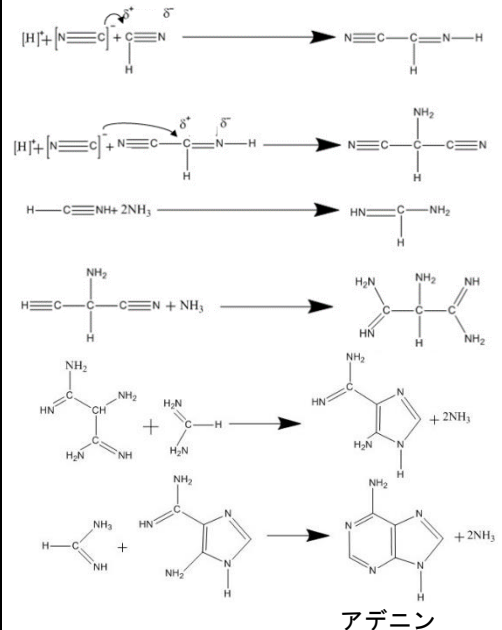
結合形成の場合は、原子の間に矢先を書くこと。電荷の過不足の変化に注意する。



結合切断の場合は、電子対が移動する先の原子まで矢先をのばすこと。



<sup>18</sup> 例えばシアン化水素 HCN からアデニンが生成する反応の推定反応機構は以下の通り。



石川, 山岸, 河野, 渡辺, 大島, 『化学進化・細胞進化』, 岩波書店, 2004. (第 5 章)

<sup>19</sup> (プロテノイド) ミクروسフィア：

アミノ酸混合物の水溶液を密閉容器で約 170℃ に加熱した際に形成される数 μm の微粒子。

コアセルバート：

高分子が水中で絡み合って凝集して形成する細胞様の微小構造体。

生命科学資料集編集委員会 『生命科学資料集』, 東京大学出版会, p.1, 1997.

そこで例えば、DNA や RNA は、糖と核酸塩基がまず縮合し、その後リン酸が脱水縮合してできた、とする化学進化仮説が近年まで受け入れられてきた。最近、<sup>サザーランド</sup>Sutherland の研究グループは、原始地球環境を模倣した反応器内で、有機合成の観点で合目的に、しかも高収率で、核酸やアミノ酸や脂質を合成できる反応過程を次々と発表し、生命起源における化学進化の構成的アプローチとして注目されている。このグループは、活性化された RNA は原始地球環境で、リボースとリン酸との縮合ではなく、アルビノオキサゾリンとリン酸との縮合で生成する、という反応経路をあらたな化学進化モデルの一つとして提唱し (図 1-10)、生命起源論に大きな影響を与えた。

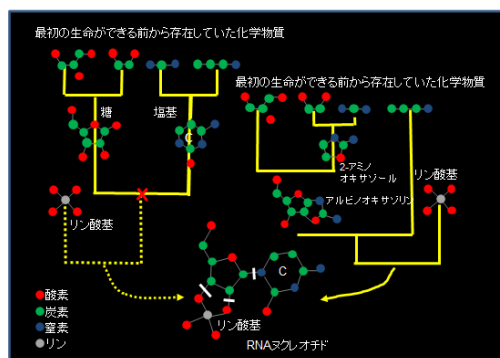
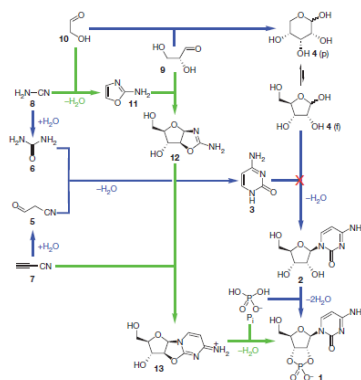


図 1-10 サザーランドらの化学進化モデルの反応経路<sup>20</sup>。



20 図の出典：

M.W.Powner, B.Gerland, J.D.Sutherland, *Nature* **459**, 239-242 (2009).

別冊日経サイエンス, 生命の起源, p.8 (2009)

21 地殻だけでなく水圏にもケイ酸塩は存在・溶解しており、その濃度は、水道水やミネラルウォーター、井戸水で数~数十  $\text{mg L}^{-1}$  である。つまり、動植物もヒトもケイ酸塩を摂取していないのではなく、むしろ毎日摂取している。なお、「ケイ素水」や「シリカ水」を標榜する商品の情報を鵜呑みにしないように注意しよう。

[https://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20221207\\_2.pdf](https://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20221207_2.pdf)

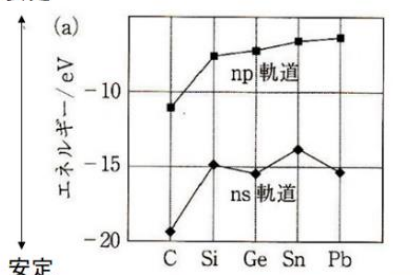
(最終閲覧日 2023 年 2 月 16 日)

## 炭素 C とケイ素 Si の違い

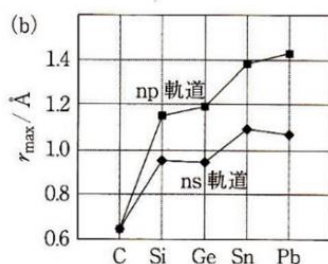
このように、(地球では微量ではあるが) 炭素 C は宇宙空間で大量に存在して多様な化合物を与え、地球型生命体を構成する最重要元素となっている。一方で、周期表では炭素と同じ 14 族であるケイ素 Si は、炭素と化学的性質が似ていて地球上で大量に存在するにもかかわらず、地球型生命体ではほとんど活用されていない<sup>21</sup>。これはどういう理由によるものだろうか。

第一に、周期表でみると、C は第 2 周期にあり、Si は第 3 周期にある。したがって、原子軌道のエネルギー準位<sup>22</sup>と軌道半径<sup>23</sup>を比較すると、図 1-11 の通りとなる。最外殻にある電子(価電子とよぶ)は、Si 原子の方が C 原子よりも原子核から遠くに存在しやすく、エネルギー準位も高い。つまり、Si 原子では C 原子よりも価電子が原子核から離れやすい。これは、Si-Si 結合の結合解離エネルギー<sup>24</sup>は  $80 \text{ kcal mol}^{-1}$  で、C-C 結合のそれ ( $90 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) よりも小さいことから理解される。

不安定



eV	C	Si	Ge	Sn	Pb
np	-11.7	-7.5	-7.3	-6.7	-6.5
ns	-19.4	-14.8	-15.5	-13.9	-15.4



Å	C	Si	Ge	Sn	Pb
np	0.64	1.15	1.19	1.38	1.43
ns	0.64	0.95	0.95	1.09	1.07

図 1-11 14 族元素の原子軌道のエネルギーと軌道半径<sup>25</sup>

22 原子軌道のエネルギー準位：

電子が原子核からのクーロン引力によって原子核周囲を運動している状態のエネルギー。分散した値をとる。

23 軌道半径：

軌道の原子核から距離  $r$  だけ離れた球面上の電子の存在確率が最大となる  $r$  である。

24 結合解離エネルギー：

ある化学結合がホモリシス開裂(互いの原子に同数の電子をのこすように化学結合を切断すること)によって解離する場合のエンタルピー変化量。

25 図の出典：

吉良, 玉尾, 『現代ケイ素化学』, 化学同人, 2013. (第 1 章)

第二に、C原子とSi原子の電気陰性度<sup>26</sup>を比較すると、Cは2.5、Siは1.8である。なお、H原子の電気陰性度は2.1である。すると、C-H結合では、電子密度はC原子側に寄りやすいが、Si-H結合では、電子密度がSi原子ではなくH原子側に寄りやすい。すると、このH原子は反応性が高くなる。実際、メタンCH<sub>4</sub>とシランSiH<sub>4</sub>の融点と沸点を比較すると、メタンはそれぞれ-182℃、-161℃で、シランはそれぞれ-185℃、-112℃と大差はないが、シランは常温で空気にもふれるだけ自然発火する反応性の高いガスである（メタンの自然発火点は537℃）。また、常温で酸化物（O原子の電気陰性度は3.5）を比較すると、C原子はCOやCO<sub>2</sub>など常温で気体の化合物を与える一方、Si原子は常温で、ケイ酸塩、石英やガラス、シリコーン樹脂（図1-12）といった固体や熔融体を与えるが、ガス状のSiO<sub>2</sub>は常温で安定に単離されない。これは、Si原子がO原子と2重結合をつくりにくいからである。

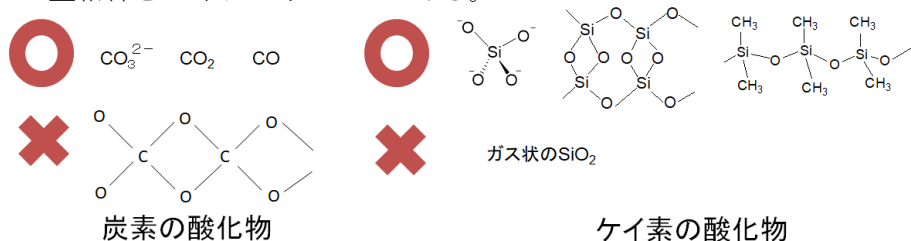
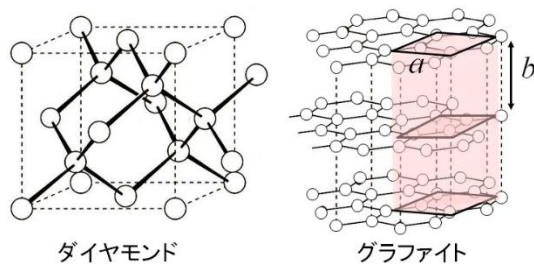


図 1-12 常温での炭素の酸化物とケイ素の酸化物

第三に、C原子はC-C結合、C=C結合、C≡C結合によって、C原子どうし等核の分子や結晶をつくりやすく、そのバリエーションも豊富である。有機分子は言うに及ばず、固体の結晶をみても、ダイヤモンドとグラファイトという炭素同素体が常温で安定である（図1-13）<sup>27</sup>。一方で、ケイ素の結晶はシリコン（ダイヤモンド構造と同じ構造である）のみが常温で安定である<sup>28</sup>。これもSi-Si結合が常温でかろうじて安定で、Si=Si結合やSi≡Si結合は極めて不安定だからである<sup>29</sup>。


 図 1-13 ダイヤモンドとグラファイトの構造。グラファイトの単位胞（底面が一辺  $a$  のひし形で高さ  $b$  の四角柱）は淡赤色の部位で示されている。

### 共有結合の量子論的な描像

Si原子の価電子はC原子のそれと比べて原子核から離れやすいにも関わらず、特定の原子間で電子を共有する化学結合（共有結合とよぶ）が不安定であるのはなぜだろうか。これは、共有結合の古典的な描像よりも量子論的な描像で理解される。

電子は素粒子の一つ（ $-1.602 \times 10^{-19}$  Cの電荷と $9.109 \times 10^{-28}$  gの質量をもつ）<sup>30</sup>であり、古典論では粒子として扱われてきた。しかし、電子線の進路にスリットをおくと、光と同様に干渉縞がスクリーンにあらわれると

<sup>26</sup> 電気陰性度：

異なる原子間の共有結合A-Bが極性をもたないとすれば、その結合エネルギーは同一原子の共有結合A-AとB-Bの結合エネルギーの平均値で表すことができるかと仮定できる。しかし、実際には、この平均値よりも大きいため、ポーリングは、A-Bには共有結合にイオン結合の寄与があるとみなして、その差を $\Delta$ （または $\Delta'$ ）とし、電気陰性度を以下のように定義した。

$$\Delta = D(A-B) - \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.18\Delta$$

または

$$\Delta' = D(A-B) - \sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208\Delta'$$

L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3570 (1932).

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bonds" (1939).

<sup>27</sup> 炭素同素体の固体としては無定形炭素も知られているが、厳密には、C原子の3次元網目構造の鎖の末端にはH原子が結合しているため、C原子のみの固体としては分類しにくい。

<sup>28</sup> 無定形炭素と同様に、アモルファスシリコン（太陽電池パネルによく用いられている）もケイ素同素体に含めることがある。しかし、アモルファスシリコンもSi原子の3次元網目構造の一部にH原子が含まれている。最近、ケイ素同素体として、アモルファスシリコンとは異なる3次元網目状ケイ素も合成されている（Strobel, et al. *Nat. Mater.* **2015**, 14, 169.）。この研究グループは、高温高压下でナトリウムとケイ素を反応させ、Si原子のかごの中にNa原子が閉じ込められた形のNaSi<sub>6</sub>という組成の化合物を得て、さらに高温で熱するとNa原子が抜けて、Si原子の3次元網目構造がのこる。

<sup>29</sup> Si=Si結合やSi≡Si結合は、後述するSi原子の3s軌道と3p軌道の特徴から、平面構造や直線構造にならず、トランス屈曲構造をとることが知られている。

吉良, 玉尾, 『現代ケイ素化学』, 化学同人, 2013. (第2章)

いう実験結果<sup>31</sup>を契機に、電子は（観測される状況に依って）粒子としてふるまったり、波としてふるまったりすると理解されるようになった。すると、原子核の周りで電子が運動している状態についても、進行波ではなく定常波として考えればよいというde Broglieの仮説<sup>32</sup>が受け入れられた。これは、もし進行波として原子核の周囲にさまざまな振幅や位相の電子が存在しても、エネルギーが同じならば波どうしが打ち消し合うことで、定常波のみが原子核周囲に残るということである（図 1-14）。

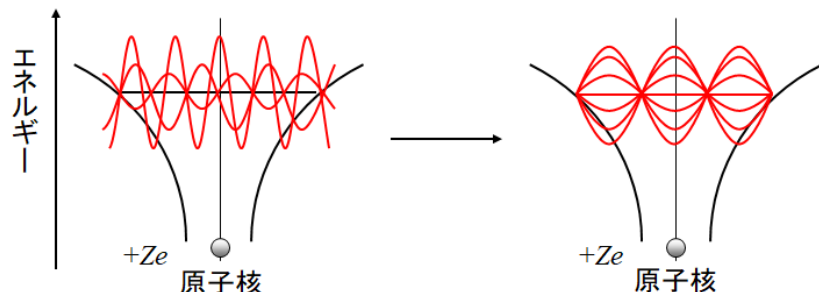


図 1-14 原子核周囲の電子の波が干渉しあう結果、定常波のみが残る模式図（Zは原子番号）。

一般に、定常波には以下の性質がある<sup>33</sup>。

- ・波長の半整数倍の空間でのみ振動状態が許容される。
- ・時空間的に振動しない領域（節とよぶ）と振幅が最大の領域（腹とよぶ）が存在する。

3次元の定常波として、原子の中の電子を考えよう。最も簡単な例として、陽子1個の周りに電子1個が運動している状態を挙げる（いわゆる水素原子）。3次元空間の動径方向と方位方向について<sup>34</sup>、定常波として電子がふるまう状態（波動関数とよぶ）の一例を図 1-15 に示す。動径方向では、節と腹が原点（原子核）から無限遠方向へと順次足されてゆく。方位方向での節は、原点を通る平面であり、節で区分された空間に腹ができる。

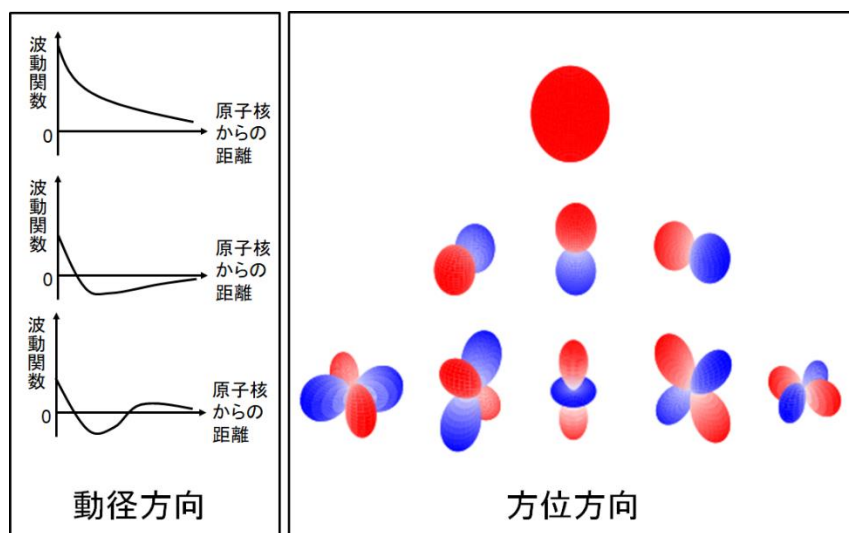


図 1-15 原子における電子の波動関数の一例を動径方向と方位方向で分離して示したグラフ（方位方向の色は符号の違いを示す）<sup>35</sup>

実際、電子の運動状態を扱う方程式（シュレーディンガー方程式とよぶ）を解くと、陽子の周囲での電子のふるまいは、負の飛び飛びのエネルギー（離散したエネルギーとよぶ）をもつ定常波であることがわかる<sup>36</sup>。この定常

<sup>30</sup> 素粒子は17種類見つかっており、標準模型で整理されている。電子はフェルミオンで、強い相互作用をしない素粒子。光子はゲージ粒子のうちで質量をもたない素粒子。

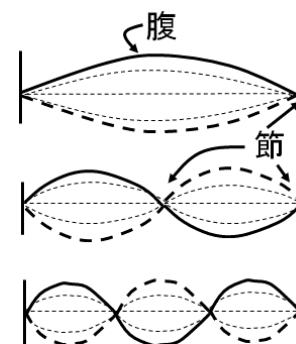
<sup>31</sup> 電子線の2重スリット実験の様子（動画）はYouTubeで視聴できる。

[https://www.youtube.com/watch?v=PxNMW4kHr\\_k&index=1&list=RDPxNMW4kHr\\_k](https://www.youtube.com/watch?v=PxNMW4kHr_k&index=1&list=RDPxNMW4kHr_k)

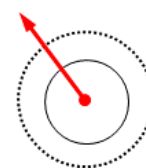


<sup>32</sup> ド・ブロイの仮説を覆す実験や理論の報告はこれまでに無いとされている。

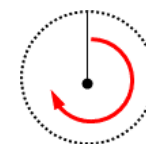
<sup>33</sup> 例えば、1次元の定常波の形は以下の通りである。高エネルギーの定常波ほど節が多くなる。



<sup>34</sup> 動径方向：



方位方向：



<sup>35</sup> 方位方向のグラフは、境界が有限のようにみえるが、実際には無限遠まで伸びていることに留意しよう（電子の存在確率60%程度の範囲が明示されている）。以降の各軌道の模式図も同様。

<sup>36</sup> シュレーディンガー方程式の中で、水素原子モデルは、解析解が求まる数少ない例の一つ。方程式とその解き方は、豊田『物性化学ノート 2024』（第3回）を参照。



波の節の数が増えるほど、電子のエネルギーは大きくなる。ただし、同じエネルギーで、同じ数の節をもつ水素原子の電子の波動関数は複数ある（“エネルギー準位が縮重（または縮退）<sup>37</sup>している”という）。そして、陽子から電子が無限遠に離れると、陽子の引力に由来するエネルギーはゼロ（真空準位とよぶ）になる<sup>38</sup>。図 1-16 は、例として、エネルギーが 1 番目に小さいものから 3 番目に小さいものまでを表している。

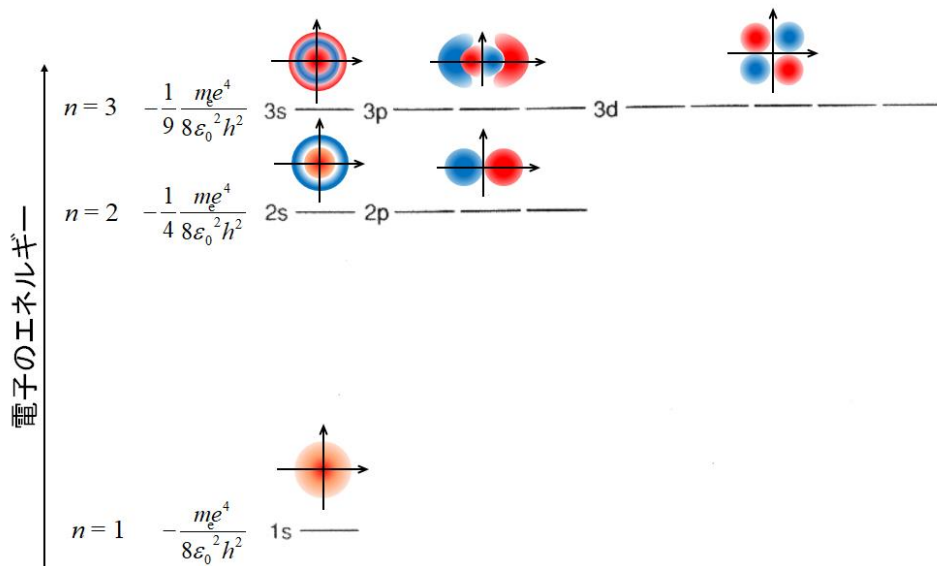


図 1-16 水素原子における電子のエネルギーと波動関数の例。  
 (色の違いは方位方向の関数の符号を表す。 $m_e$ は電子の質量,  $\epsilon_0$ は真空の誘電率,  $e$ は電気素量,  $h$ はプランク定数である。)

水素原子だけでなく、原子番号が増えた（陽子数が増えた）原子でも、原子核から引力が強まるだけで、電子のエネルギーは負のとびとびの値となり（水素原子の電子のエネルギーよりも小さいことに注意）、軌道となる波動関数は定常波であり、その節の数が増えるほど、軌道のエネルギーは大きくなる。エネルギーの低い準位の軌道から電子が占める（構成原理とよぶ）ことになるが、電子の数は 2 個以上になることから、負電荷をもつ電子間での静電反発と電子スピンに基づく 2 つのルール（Pauli の排他律と Hund の規則とよぶ）<sup>37</sup>によって、それぞれの軌道を占める電子の配置が決定される。

Mendelejev が発表した周期律は、通常の実験環境における原子やイオンの性質が、上記のルールでふるまう電子の状態を理解されることをまるで予見していたようにもみえる。

- ・周期には、電子がとりうる軌道（“電子は軌道を占める”という）の量子数  $n$ （節の数に 1 を足した数に相当する）が同じである原子が配列されている。
- ・化学的性質の近い族とは、特に、エネルギーの高い（不安定な）軌道（最外殻の軌道とよぶ）における電子の配置が同じ原子である。
- ・極めて化学変化しにくい元素として知られる貴ガスは、s 軌道と p 軌道の電子がそれぞれ 2 個、6 個という電子配置（He のみ 1s 軌道に電子 2 個が占める）である（閉殻とよぶ）。

図 1-17 には、H 原子から Si 原子までの電子配置図を示した。

<sup>37</sup> 岩波理化学辞典第 5 版によれば、「一般に線形関係の存在による自由度の減少、あるいはいくつかの自由度に対応する量が同等の関係になること」を縮退とも縮重ともいう。一方で、縮退のみが指す現象として、「ボース統計あるいはフェルミ統計に従う粒子の集団は、粒子の質量が小さく、単位体積当たりの粒子数が大きく、温度が低い場合は古典統計法に従う場合と著しく異なる現象を生じる。例えば、比熱は古典的な場合に比べて小さくなり、絶対零度では 0 になる。これは力学系の自由度の一部が退化しているようであるので、この粒子集団は縮退しているという。」とある。

<sup>38</sup> 原子の中の電子のエネルギーは負の値をとる。 $E_n$  のエネルギーをもつ電子は、 $|E_n|$  のエネルギーを吸収すると、 $E = 0$  となり（真空準位とよぶ）、原子核からの引力に打ち勝って自由に運動できるようになり、結果、陽子数に対して電子数が不足した陽イオンが残る。この  $|E_n|$  をイオン化エネルギーとよぶ。

<sup>37</sup> パウリの排他律：

同じ軌道で運動できる電子は 2 個までであり、それらは互いに異なる電子特有の定常波となる。これは、電子がフェルミオンという素粒子であるためである。古典論では、電子は、電荷をもつ粒子として自転しており、原子核の周りでの運動と同じ方向の自転と逆方向のそれという 2 つの状態（ $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピン）に相当するとみなす。量子論では、この電子特有の定常波は、量子数  $s$  が  $1/2$  ( $\alpha$  スピン) と  $-1/2$  ( $\beta$  スピン) の 2 つのみと定義される（それぞれ  $\uparrow$  と  $\downarrow$  と表す）。電子は、4 つの量子数  $n, l, m, s$  で指定される状態には 1 個しか存在できない

フントの規則：

例えば C 原子において、電子を構成原理とパウリの排他律で軌道を占めるとすると、5 個目の電子は 2p 軌道となる。6 個目の電子の状態は、5 個目の電子と同じ 2p 軌道で異なるスピンとなるか、同じエネルギーで異なる 2p 軌道となり同じスピンとなるか、同じエネルギーで異なる 2p 軌道となりスピンも異なるか、という 3 通りとなる。この中で最も安定なのは、同じエネルギーで異なる 2p 軌道において、5 個目の電子と同じスピンとなる状態（“スピンの向きが平行である”という）であることが知られている。

豊田『物性化学ノート 2024』(第 3 回, 第 11 回)

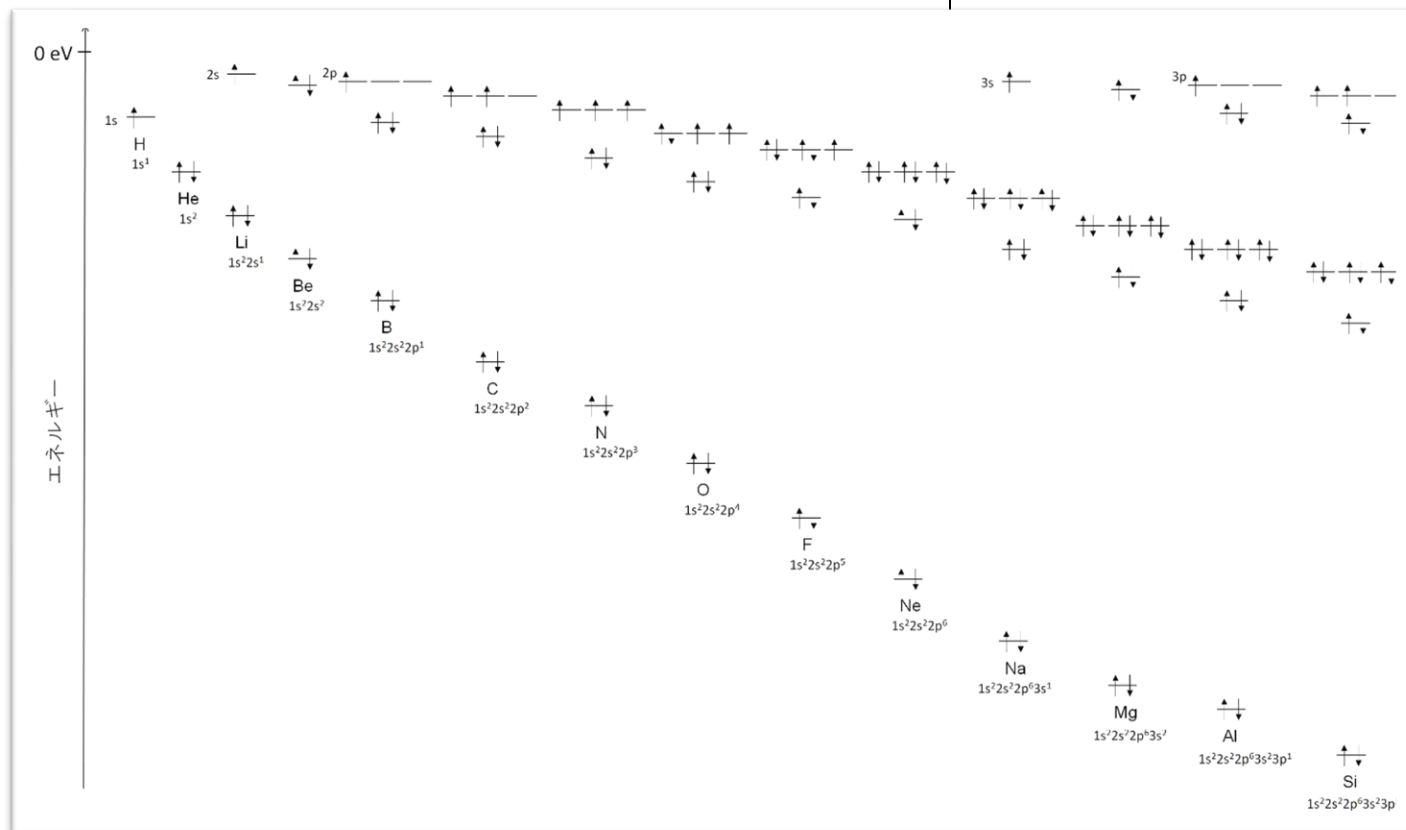
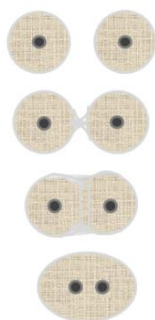
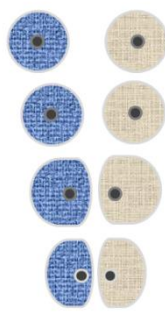


図 1-17 H 原子から Si 原子までの電子配置図 38

分子とは原子が結合したものであり、負の電荷をもつ電子の定常波のおかげで、2 個以上の正電荷をもつ原子核が空間的にとどまっている状態である（電子が無ければ静電反発により原子核は互いに遠のいてしまう）。陽子 2 個に電子 2 個の  $\text{H}_2$  分子でさえ、シュレーディンガー方程式を厳密に解くことができないため、近似的に扱う。

手順 1: 分子を構成する原子核をまず並べる。これら 2 個の原子核からクーロン力を受けて定常波として安定に運動し続ける電子は、各原子での定常波を重ね合わせた結果であるとみなす。すると、各々の定常波が原子核の間で強め合った新しい定常波、もしくは、原子核の間で弱め合うことで節をもつ新しい定常波のいずれかのみが残ることになる。これは、各原子の定常波が同位相で重ね合った結果、もしくは、逆位相で重ね合った結果に相当するとみなせる（図 1-18）。

**同位相の定常波どうし**

**逆位相の定常波どうし**


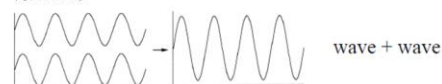
中央部でゼロ(不連続)となる

図 1-18 定常波どうしの重ね合わせの模式図

38 軌道のエネルギーは相対的な位置で表してある。いずれも負であることに注意。原子番号が大きいほど、原子核での陽子の数が増えるため、電子へのクーロン引力が増大する結果、各軌道のエネルギー準位は下がる。s 軌道よりも p 軌道の方が不安定であるのは、p 軌道は原子核の位置で節をつくり、内殻電子からの遮蔽を受けて、s 軌道は原子核の位置で腹をつくるので遮蔽を受けにくいためである。

豊田『物性化学ノート 2024』(第 3 回)

同じタイミング



タイミングがずれている



- 波長と振幅の等しい二つの波を重ね合わせる。
- 同位相と逆位相の重ね合わせがある。

手順2: 原子核の間で強め合った定常波は、原子核を引き留めることになるため、そのエネルギー準位は低い(安定)。一方、原子核の間で節をつくる定常波は、原子核を強くは引き留められないため、エネルギー準位は高い(不安定)。この新しい定常波の波動関数(分子軌道とよぶ)に、分子を構成するすべての電子を配置する。配置の方法は、原子の電子配置と同じく、構成原理、パウリの排他律、フントの規則を適用する(図1-19)。

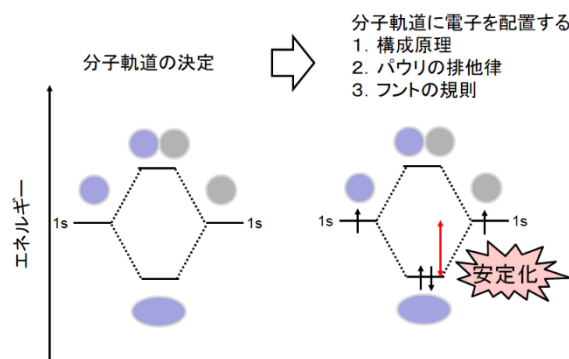


図1-19  $H_2$ 分子の分子軌道と電子配置

手順3: 分子軌道に電子を配置した場合の全電子のエネルギーの和と、原子軌道ごとに電子を配置した場合の全電子のエネルギーの和を比べて、前者の方が小さい(電子は安定である)ならば、分子は安定な共有結合を形成できるとみなせる。

この手順により、 $H_2$ 分子が天然で安定に存在できるのみならず、電子を1個しかもたない $H_2^+$ イオンも安定に存在できることがわかる(図1-20)。

$He_2$ 分子は安定に存在できない。

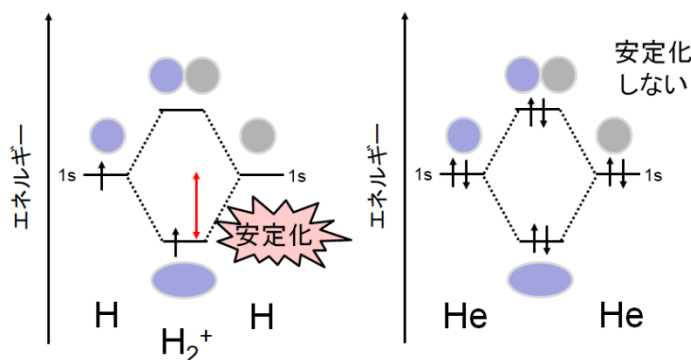
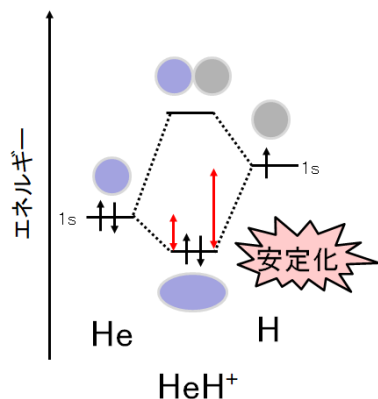


図1-20  $H_2^+$ イオンと $He_2$ の分子軌道と電子配置  
( $He_2$ は安定に存在できない)

一方で、宇宙で最初に生成した化合物と考えられている水素化ヘリウムイオン( $HeH^+$ )は実験的に生成されていたが、2019年に初めて天然(宇宙空間)でみつかった。このイオンの安定性も、図1-21のように組み立てられた分子軌道と電子配置で理解できる。


 図 1-21 HeH<sup>+</sup>の分子軌道と電子配置

以上の手順により、C 原子間の結合ならびに Si 原子間の結合、C 原子と Si 原子との結合について分子軌道を組み立てたものが図 1-22 である。閉殻となっている 1s, 2s, 2p, 3s 軌道は、He<sub>2</sub> 分子軌道と同じく、電子配置すると共有結合の安定化には寄与しないので省略してある。したがって、C 原子の 2p 軌道と Si 原子の 3p 軌道だけを取り上げる。原子核を結ぶ方向を x 軸とすると、分子軌道としては p<sub>x</sub> 軌道どうしが重ね合う軌道 (σ 軌道とよぶ) と p<sub>y</sub> 軌道どうしと p<sub>z</sub> 軌道どうしが重ね合う軌道 (π 軌道とよぶ) ができ、互いに強め合うことでエネルギー準位が下がるもの (結合性軌道とよぶ) と、弱め合うことで (節ができる) エネルギー準位が上がるもの (反結合性軌道とよび、\*を付ける) がある<sup>39</sup>。電子の数は合計で 4 個なので、電子を配置することで、エネルギー準位の低い分子軌道から電子が占める結果、共有結合としてはいずれも安定化する。つまり化合物として存在できることがわかる。しかし、Si 原子の 3p 軌道からなる σ 軌道のエネルギー準位は C 原子の 2p 軌道のそれよりも高く、π 軌道のエネルギー準位はさらに高くなっている。

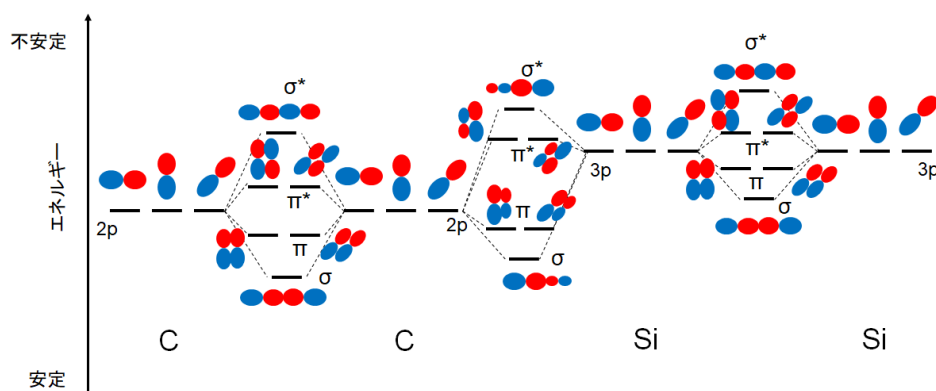


図 1-22 C-C 結合, C=C 結合, C-Si 結合, C=Si 結合, Si-Si 結合, Si=Si 結合を考えるために組み立てた分子軌道 (閉殻となっている 1s, 2s, 2p, 3s 軌道は省略)。

この分子軌道のエネルギー準位の高さは、共有結合の反応性を示している。Si-Si 結合の σ 軌道の安定性は C=C 結合の π 軌道と同程度である。また、Si-Si 結合 (結合長は 0.23 nm) は C-C 結合 (0.15 nm) よりも長いことも実験結果より知られている (3p 軌道は 2p 軌道よりも広い空間に及ぶため)。以上のことから、Si-Si 結合の価電子は反応性が高いことがわかる。実際、臭素 Br<sub>2</sub> との反応を比較すると、C-C 結合は反応せず、

<sup>39</sup> C 原子でできる等核二原子分子 C<sub>2</sub> では、2p<sub>x</sub> 軌道からなる σ 軌道のエネルギー準位が π 軌道のエネルギー準位よりも高くなる (豊田『物性化学ノート 2024』(第 4 回))。ここでは、等核二原子分子ではなく、他の原子も結合しているとして、σ 軌道のエネルギー準位は π 軌道のエネルギー準位よりも低くなっている。

C=C 結合は  $\pi$  電子で付加反応し、Si-Si 結合は解離して Si-Br 結合が生じる (図 1-23)。過酸 R-C(=O)OOH との反応でも、同様に反応性に違いがみられる。以上から、Si 原子が同核となって形成される化合物は、その共有結合の反応性が高いために、化合物としての多様性が生じにくい。

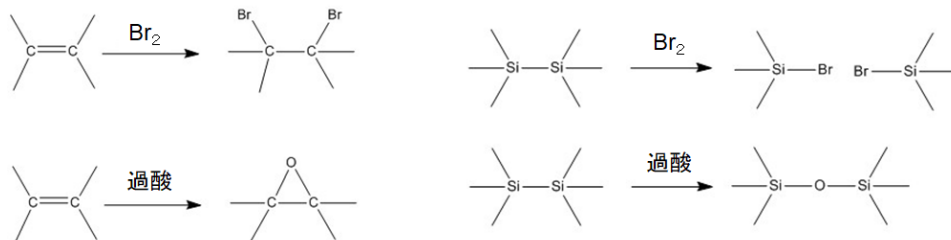


図 1-23 C 原子と Si 原子に由来する化学結合それぞれの反応例。

### 混成軌道を嫌う Si 原子

Pauling<sup>ボーリング</sup>が分子形状を考えるために提唱した混成軌道についても、C 原子と Si 原子とは違いがある。混成軌道とは、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、量子論的な描像を取り入れた共有結合の考え方である。例えば、C 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。C 原子どうしを近づけると、C 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<sup>40</sup>。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 C 原子の周囲に 4 個の C 原子が配列している。これは、各 C 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 1-24)。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。

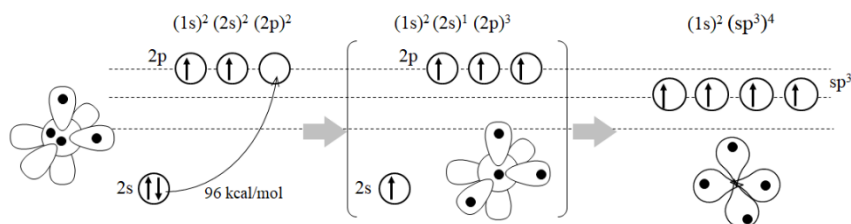
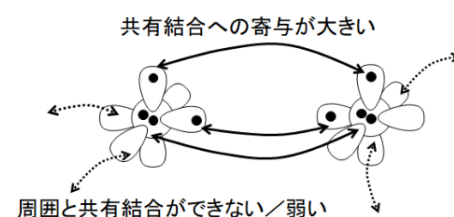
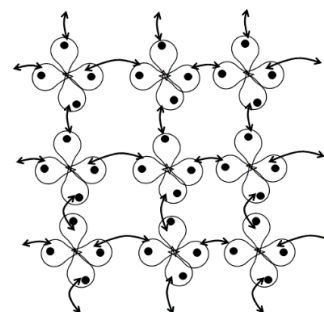


図 1-24 混成軌道のエネルギー準位

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 1-25 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



<sup>40</sup> そもそも ns 軌道と np 軌道は直交しているもので、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。なお、非共有電子対については、原子核が存在しない空間の軌道として混成軌道を考える必要はないが、近似的に混成軌道を構成するとみなして、分子の全体の形状を考えると観測結果と合致する。



全原子が共有結合して安定化

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。

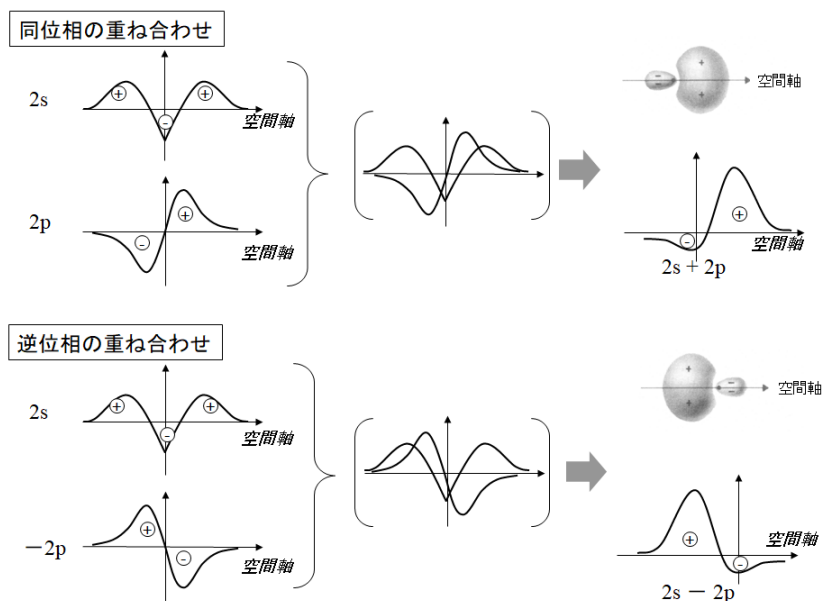


図 1-25 混成軌道の波動関数の形

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一次結合をつくった波動関数で理解される。3 個の  $2p$  軌道を  $2s$  軌道に重ね合わせる場合、規格化条件と直交条件を満たす 4 つ混成軌道 ( $sp^3$  混成軌道とよぶ) の波動関数を直交座標系で描いたものが図 1-26 (a) である。2 つの  $sp^3$  混成軌道のなす角は  $109.4^\circ$  である。2 個の  $2p$  軌道を  $2s$  軌道に重ね合わせる場合は、同様にして、混成軌道は 3 つとなり、 $sp^2$  混成軌道とよび、図 1-26 (b) のように描かれる。2 つ  $sp^2$  混成軌道のなす角は  $120^\circ$  である。また、1 個の  $2p$  軌道を  $2s$  軌道に重ね合わせる場合は、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 1-26 (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。

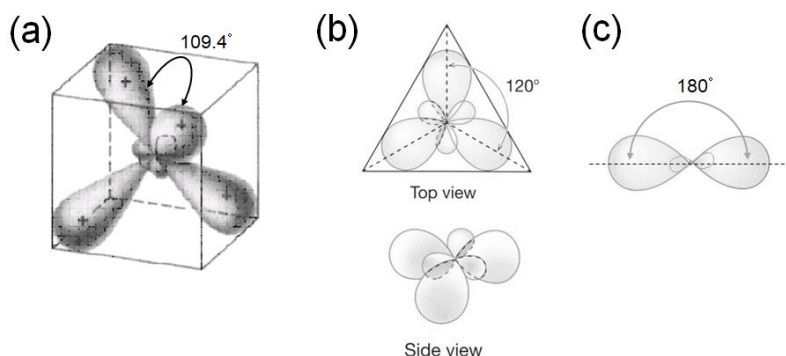


図 1-26 混成軌道の形

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

混成軌道により、共有結合でできた結晶の構造や分子の形状・反応性に合理的な説明が与えられてきたことから、混成軌道は化学者全般に受け入れられている。しかし、この考え方を Si 原子に当てはめると (図 1-27), 3s 軌道の空間の広がり比べ 3p 軌道のそれが大きいため、混成軌道を形成しても空間的なひろがりにはほぼ変わらない。ゆえに、Si 原子の混成軌道と他の原子の原子軌道とで分子軌道をつくっても、軌道の重ね合いによる分子軌道のエネルギー安定化の効果は小さい。つまり、Si 原子を含む分子の形状や結晶の構造では混成軌道で説明を与えることはない。

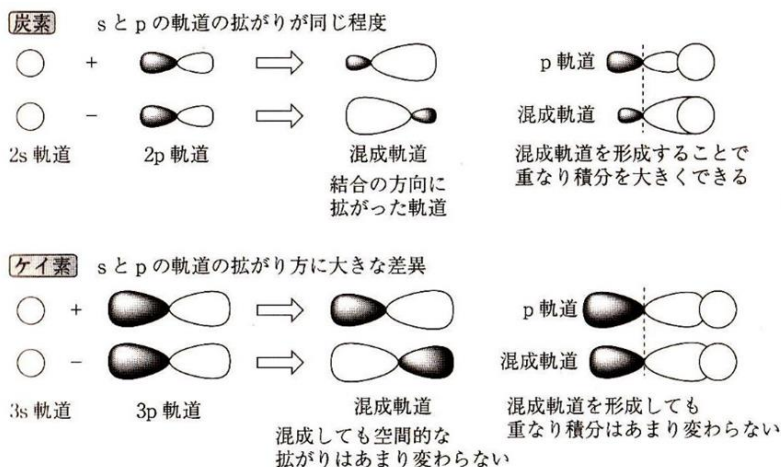
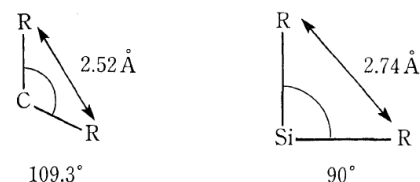


図 1-27 “Si 原子は混成軌道を嫌う” ことを説明する模式図

このことは、Si 原子の周りの結合角がおよそ  $90^\circ$  で、C 原子のそれとは大きく異なること ( $sp^3$  混成軌道で  $109^\circ$ ,  $sp^2$  混成軌道で  $120^\circ$ ,  $sp$  混成軌道で  $180^\circ$ ) を説明する。それゆえに、Si 原子の周囲の立体障害は抑えられて、分子衝突によってあらたな反応中間体<sup>41</sup>を与えるように Si 原子は結合をつくり置換反応する。C 原子への求核攻撃<sup>42</sup>は、C 原子に結合している原子・原子団の立体的な障害によって、遷移状態<sup>43</sup>には活性化障壁が存在する。一方で、Si 原子への求核攻撃は、活性化障壁はほぼ無視でき、反応中間体さえ安定となることが多い (図 1-28)。図 1-23 で説明した化学反応の違いも、遷移状態・反応中間体の違いに基づく反応速度<sup>44</sup>の差が要因の一つとなっている。



<sup>41</sup> 反応中間体 :

出発物質が生成物に変換される前に、一時的にとりうる不安定な化学種。ただし、光学計測によって存在が実証され、単離されることもある。

<sup>42</sup> 求核攻撃 :

C 原子に向けて、ある化合物やイオンが非共有電子対をもってあらたに単結合を形成する化学反応の素過程。

<sup>43</sup> 遷移状態 :

出発物質が生成物に変換される前に、一時的にとりうる不安定な化学種。ただし、存在の実証は難しく、単離されることはない。

<sup>44</sup> C=C 結合への付加反応における遷移状態・反応中間体は、置換反応の遷移状態よりも安定で、そのために反応速度が高くなる (豊田『物性化学ノート 2024』第 7 回 P.10)。Si-Si 結合の置換反応も求核剤が会合した反応中間体が安定なので、反応速度が高くなる。

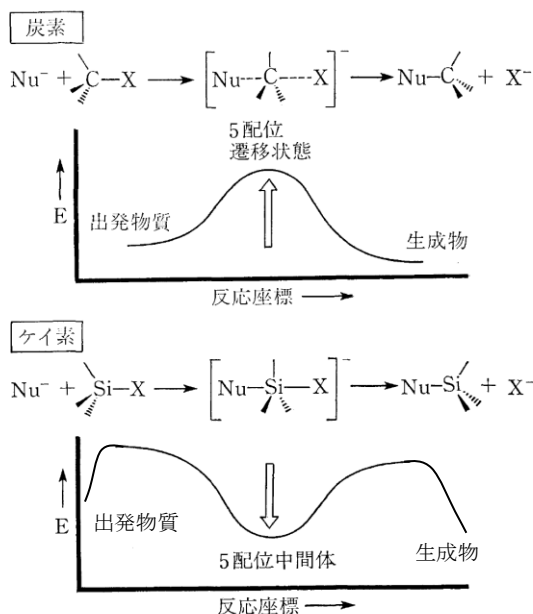


図 1-28 求核攻撃における置換反応の反応経路の違い

## 〔発展〕有機ケイ素化合物と”宇宙生化学”の可能性

これまで説明してきたように、C 原子に比べ Si 原子は、共有結合ならびに置換反応の反応経路の点で、地球の常温では化合物のバリエーションを与えにくい。つまり、化学進化に強い制約がかかることになる。したがって、Si は C と同族にあって化学的性質が近い元素で、地球に大量に存在するにも関わらず、地球上で生命体が誕生しておよそ 39 億年の歴史の中で、ケイ素化合物は生命体の中核をなすような材料にならなかったと推定される（ケイ酸塩は現在の珪藻や放散虫の殻として活用されている）。

しかし、化学反応はそもそも分子の衝突に端を発して化学結合を組み替えることであるから、Si 原子を含む不安定な共有結合を、分子衝突を避けるように配置できれば不安定分子を安定に存在させることができる。つまり、図 1-28 で説明したような、Si 原子への求核攻撃が遮断されやすい立体障害の大きな原子団を導入すればよい。例えば、<sup>ウエスト</sup>West の研究グループは、1,3,5-トリメチルフェニル基を Si 原子に結合させておくことで、Si=Si 結合をもつ有機ケイ素化合物を合成し、安定に単離することに成功した（図 1-29 (a)）。時任の研究グループは、ナフタレン環の  $\pi$  共役系に C=Si 結合を組み入れた化合物を、同様の嵩高い置換基を結合させておくことで単離するに至っている（図 1-29(b)）。

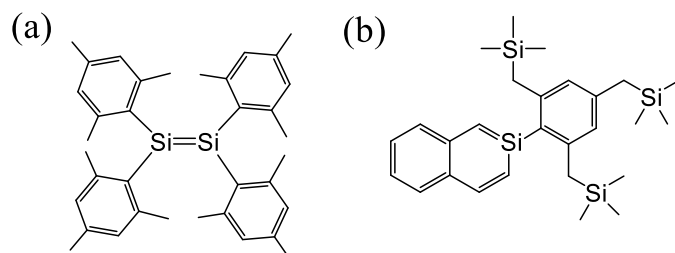


図 1-29 Si=Si 結合(a)や C=Si 結合(b)をもつ有機ケイ素化合物の例<sup>45</sup>。

一方で、Si-O-Si 結合（シロキサン結合とよぶ）の結合エネルギーは  $105 \text{ kcal mol}^{-1}$  で、C-C 結合のそれ（ $88 \text{ kcal mol}^{-1}$ ）よりも著しく大きいことから、シロキサン結合は C-C 結合より安定な共有結合である。それゆえに、シリコン高分子は耐熱性に優れ、生体内でもほとんど分解されず、食器や調理器具、食品添加剤や体内包埋材などに利用されている。これまではその安定性の面だけが注目されてきたが、最近では、機能化シリコンとして反応活性な炭素系置換基を導入した高分子が開発されてきている。本多の研究グループは、紫外光照射で結合を切断する光応答性部位を分岐型シリコン高分子の末端に導入して、照射の ON/OFF で繰り返し固体状態から液体状態へ変化する高分子溶融体を報告している（図 1-30）。最近、太陽系で含有量の多い酸素とケイ素で構成されるシリコン高分子が情報伝達分子となる可能性までも議論されるようになり<sup>46</sup>、異星型生命体の”宇宙生化学”といった研究が今後興るようになるだろう。

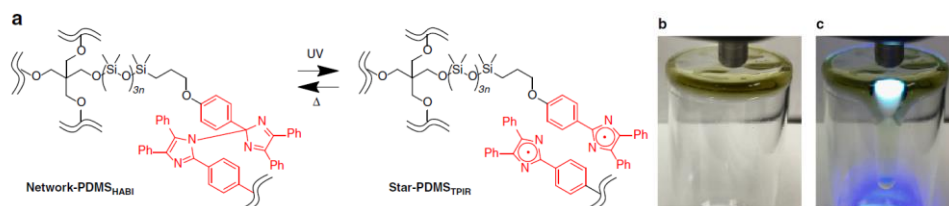


図 1-30 本多の研究グループによる機能化ポリシロキサンの例<sup>47</sup>

<sup>45</sup> Si=Si 結合や C=Si 結合は、Si 原子が混成軌道を嫌うため、平面構造にならず、歪んだトランス構造となる。

玉尾皓平, 化学と生物, 33, 591 (1995)

N. Tokitoh, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6951-6952 (1997).

<sup>46</sup> 出典:

<https://www.scientificamerican.com/article/the-search-for-extraterrestrial-life-as-we-dont-know-it/>

(最終閲覧日 2023 年 4 月 6 日)

<sup>47</sup> 出典:

S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* 8, 502 (2017)



**演習問題**

周期表の一部は以下の通りである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

**[1-1]**

次の分子はそれぞれ、直線型構造と屈曲型構造のいずれであるか答えよ。

- (i)  $\text{H}_2\text{S}$
- (ii)  $\text{BeH}_2$
- (iii)  $\text{O}_3$
- (iv)  $\text{N}_3^-$

[1-1]の略解：

- (i) 屈曲型構造
- (ii) 直線型構造
- (iii) 屈曲型構造
- (iv) 直線型構造

**[1-2]**

次の分子またはイオンはそれぞれ、三角錐型構造と平面三角形構造のいずれであるか答えよ。

- (i)  $\text{NH}_3$
- (ii)  $\text{H}_2\text{CO}$
- (iii)  $\text{CH}_3^+$
- (iv)  $\text{AlCl}_3$

[1-2]の略解：

- (i) 三角錐型構造
- (ii) 平面三角形構造
- (iii) 平面三角形構造
- (iv) 平面三角形構造

**[1-3]**

ジリチウム ( $\text{Li}_2$ ) は実験的に安定な分子として見出されている。この分子の分子軌道と電子配置を示し、この分子が安定に存在できることを説明せよ。

[1-3]の略解：

