



Title	有機化学反応理論の発展と「軌道」の概念を高校化学へ導入する試み
Author(s)	松井, 伸一
Citation	教授学の探究, 10, 35-46
Issue Date	1992-03-17
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/13574">https://hdl.handle.net/2115/13574</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_p35-46.pdf



# 有機化学反応理論の発展と「軌道」の概念を 高校化学へ導入する試み

松 井 伸 一

(北海道大学大学院教育学研究科修士課程1年)

化学変化(化学反応)は原子・分子間の結合の生成と消滅を伴う現象である。この結合の生成すなわち化学結合は電子的過程であるので、このとき電子がどのような行動するのかということの解明することは化学の重要な課題の1つであった。この立場による化学変化の分類に酸化還元理論や酸塩基理論があるが、かつて有機化合物における反応はこれらの理論をもとに有機電子論として体系化された。この静電的の引力に基礎を置く有機電子論は、のちに量子化学によってその根拠を与えられながら発展してきたが、ナフタレンなどの芳香族化合物における化学反応性の説明には困難があった。この問題に対する解答はフロンティア軌道理論によって与えられ、この理論が他の有機化学反応に対しても有効であることが明らかになっている。そこで今回、高校化学の有機化学分野に分子軌道理論、特にフロンティア軌道理論に基づく軌道概念の導入を検討した。

## 1. 化学変化と電子

化学変化がどのような現象であるかの理論は、はるか古代ギリシアにまでさかのぼることができる。Aristotelés(アリストテレス)は、この時代の元素についての理論を集大成するかたちで4元素説を唱えたが、ここでは物質の根源物を火、空気、水および土であるとし、これらが4つの性質、冷・温・湿・乾と結び付いて互いに変化するとした。この元素観は、その後約2000年の間、広く一般に信じられた。

化学変化を初めて科学的に正しく理解したのはA. L. Lavoisier(ラボアジエ)であった。彼は化学変化における質量変化を定量的に研究するなかで質量保存の法則を発見し、そしてこれを燃焼にも適用することで燃焼を化学的に解明した。これらはその後の化学変化研究の展開の基礎を与えるものであった。すなわち、J. L. Proust(プルースト)は化合物において結合する元素の質量間に一定の規則(定比例の法則)があることを見だし、J. Dalton(ドルトン)は原子説の立場からは当然の帰結である倍数比例の法則を示して原子量の概念を導入するに至った。J. L. Gay-Lussac(ゲーリュサック)は、気体どうしの反応における体積比が簡単な整数になることを示して原子説を裏付けたが、このことは一方で原子がさらに分割されねばならずDaltonの原子説の不完全さを明らかにした。この問題はA. Avogadro(アボガドロ)による分子概念によってうまく説明されたが、これが認められるまでにはまだ半世紀近くかかった。

Lavoisierによる燃焼の解明は、やがて基本的な化学反応のひとつである酸化還元理論へと発展した。はじめ彼は酸素と化合することを酸化、その逆を還元と定義したが、その後、化合物から水素を取り去ること、水素と化合することもそれぞれ酸化、還元とされるようになった。19世紀になって電池が発明されると電気分解による定量的な研究がなされ、さらに電子が発見されるなどして、今日では酸化還元は電子が授受される過程であると定義されている。

もう1つの基本的な化学反応理論は酸塩基理論である。酸については、古くからその性質が知られていたが、Lavoisierはこの酸についても研究しており“酸”の根源物を酸素原子であるとしてそれを「酸素」と命名した。しかし、酸素原子を含まない酸(当時の海酸; HClなど)が発見され、これについての新たな理論が求められた。やがて、S. A. Arrhenius(アレニウス)の電離説が提出され、これを受けてJ. N. Brønsted(ブレンステッド), T. M. Lowry(ローリ)が酸・塩基をプロトンの授受であると定義した。同じ頃G. N. Lewis(ルイス)は、より一般化させて酸、塩基をそれぞれ電子受容体、電子供与体という定義をしており、これが酸塩基についての現在受け入れられている理論である。

## 2. 有機化学反応の体系化～有機電子論

19世紀のはじめ、N. Bohr(ボーア)の原子模型を基礎にしてオクテット則を中心にした原子価理論が提出された。原子価の意味が電子配置との関係で説明されると、それを化学反応にまで拡張する動きが出てきた。この原子価理論の上に、酸化還元、酸塩基、極性などの概念を用いて有機化学反応を体系化したものが有機電子論である。この理論は、1930年代、イギリスにおいて、R. Robinson(ロビンソン)によって提唱され、C. K. Ingold(インゴールド)によって1つのかたちにまとめられた。

有機電子論の基本的な考え方は、化学反応を電子の授受であるとし、試薬と反応分子の静電力を反応性の基礎とすることである。そこで、試薬を求核性のものと求電子性のものとに分け、前者は電子密度の小さい反応中心を、後者は電子密度の大きい反応中心を攻撃して反応が起こるとした。表1にIngold分類した求核試薬、求電子試薬のいくつかを示したが、還元剤・酸化剤もこれにはいっているのが分かる。

表1 求核試薬と求電子試薬<sup>1)</sup>

求核試薬	求電子試薬
Sn <sup>2+</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
CN <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>
NH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
OH <sup>-</sup>	HBr

各反応試薬は、反応中心の電子密度の大小に影響されるが、Ingoldはこの電子密度の差を分子内での電子移動(電子分布)によるとした。すなわち、この電子移動は電子の偏りである“分極”と電子の移動しやすさである“分極能”とによって説明されると考えた。電子移動機構はσ電子についての一般誘起機構とπ電子についての互変異性機構に区別され、さらにそれぞれについて分極および分極能による効果に分けられる(表2)。

表2 電子移動機構の分類<sup>2)</sup>

電子移動機構	電気的分類	
	分極 誘起効果	分極能 インダクトメリー効果
一般誘起機構 (→) (I)	メソメリー効果 (M)	エレクトロメリー効果
互変異性機構 (↔) (T)		

誘起効果は、G. N. Lewis によって導入された概念で、原子の電気陰性度の差に基づいて分子を分極させる作用である。これは価標に矢印をつけて表わされる (図1)。

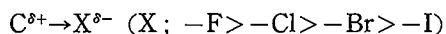
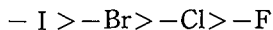


図1 誘起効果

しかし、イオンや極性分子の存在する電場においては、分極の程度が次のように電気陰性度の大きさの系列とは順序が逆になる場合がある。そこで、このような外部の因子による影響を補正して考えるためにインダクトメリー (inductomery) 効果 (動的誘起効果) が導入された。



一方、 $\pi$  電子についてはエレクトロメリー (electromery) 効果とメソメリー (mesomery) 効果がある。エレクトロメリー効果は Lowry によって導入されたもので、隣接する原子の非共有電子対がもとの電子対の1つを追い出すようにオクテットにはいる、というような電子対の交換を起こすことによる活性化された状態の機構である。この機構は永久的なものではなく、分極しうる能力を示すもので、その電子対の移動がカーブを描く矢印によって表される (図2)。さらに、C. K. Ingold らはエレクトロメリー効果と同じタイプの電子移動が永久的分極をも生じさせると考え、それをメソメリー効果として導入した (図3)。これらは、ともに古典的には共鳴によって説明される効果である。

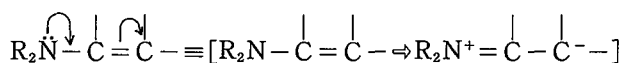


図2 エレクトロメリー効果

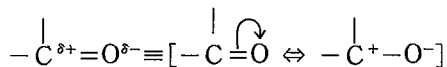
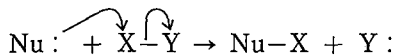


図3 メソメリー効果

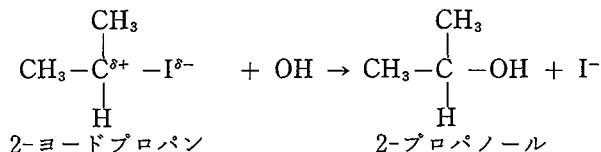
はじめにも述べたように有機電子論においては、反応を求核的なものと求電子的なものに分けて考えている。そこで、この2つのタイプの具体的な化学反応のいくつかを分子内の電子移動機構による効果とあわせて示す。

#### 1) 求核反応

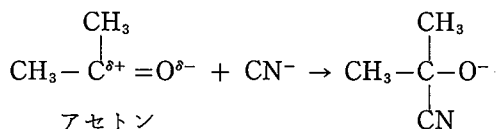
求核試薬は電子密度の小さい反応中心に電子対を供与する形で反応する。



たとえば、2-ヨードプロパンにおいては、ヨウ素と結合している炭素の電子密度が誘起効果によって小さくなり、わずかに正電荷を帯びている ( $C^{\delta+}$ )。その炭素は求核置換 ( $S_N1$ ) においては、 $C^{\delta+}$  炭素を OH が攻撃して2-プロパノールが生成する。

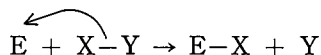


一方、アセトンではメソメリー効果によって酸素と二重結合している炭素原子の電子密度が小さくなっている。その炭素  $C^{\delta+}$  をシアノ基  $CN$  のような求核試薬が攻撃すると求核付加が起こる。



### 1) 求電子反応

求電子反応は、求電子試薬が電子密度の大きい（電子供与性の）反応中心と反応するものである。



プロペンは誘起効果とエレクトロメリー効果が組み合わさることによって、端の不飽和炭素が負の電荷を帯びやすくなる。そこで、その炭素原子にプロトン  $H^+$  が付加し、次に中間体において正電荷を帯びた炭素  $C^+$  に  $Br^-$  が付加する。このような反応を求電子付加という（図4）。

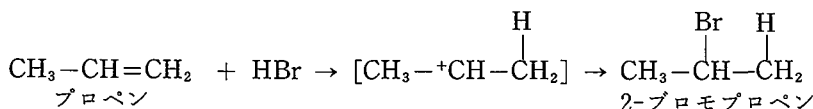


図4 臭化水素のプロペンへの付加反応

また、G. W. Wheland (ホエランド) や L. Pauling (ポーリング) は置換ベンゼンにおける芳香族置換の配向性を、反応過程に生成すると仮定した活性体の共鳴構造によって論じた。たとえば、トルエンのニトロ化における *o*-および *p*-配向は、次のように説明される。

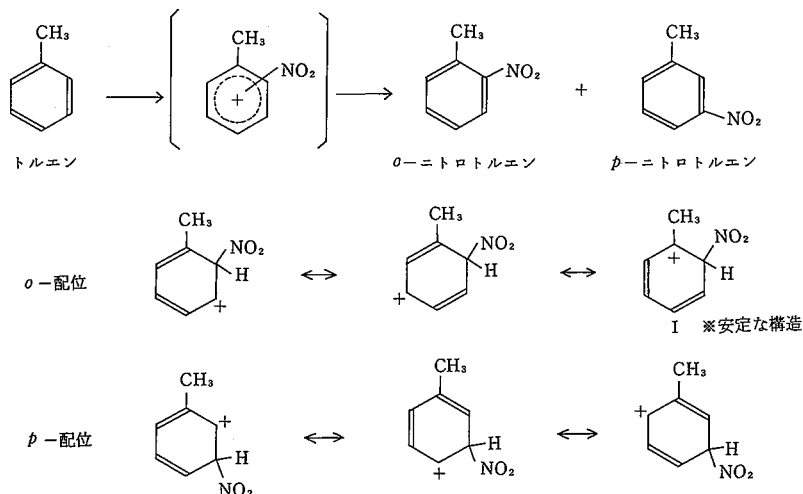


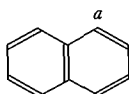
図5 トルエンのニトロ化反応機構

上記の共鳴構造のうち、構造 I は電子放出性のメチル基  $CH_3^-$  によって C 原子上の正電荷が弱められるので *o*-配位の中間体の安定化に大きく寄与する。また、*p*-配位の場合も他の共鳴構造より安定な、基本的に構造 I と同様の構造が考えられるが、*m*-配位の場合はこのように特別の

構造が考えられない。一般により安定な中間体はより速やかに生成するので、結局トルエンのニトロ化反応は *o*- および *p*- 配向であると説明される。

このように有機電子論は、電子密度の大小を反応性および配向性考える上での基本としているわけだが、やがて電子密度は量子化学の発展により定量的に計算されるようになり、この理論は物理的な基礎が与えられるようになった。

このように万能であるかに見えた有機電子論も、ナフタレンの置換反応の配向性の説明には苦慮した。ナフタレンは、すべての炭素が同じ  $\pi$  電子密度をもつにもかかわらず、求電子置換、求核置換がともに  $\alpha$  位で優先的に起こることが知られていたからである。この事実は、電子密度の小さい部位を求核試薬が、電子密度の大きい部位を求電子試薬が攻撃するという有機電子論の立場には明らかに矛盾した。



ナフタレン

また、1928 年以来 Diels-Alder 反応と呼ばれる一連の反応の報告がなされたが、これらには次のような有機電子論では説明のつかない問題があった。それは、Diels-Alder 反応が求核付加や求電子置換とは異なり、イオンのな過程を含まない 1 段階で起こる反応であるということ、そしてさらに、これらの反応が立体選択的に進行するという点である。

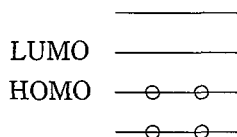
ナフタレンの置換反応の問題については、1942 年 Wheland によっても共鳴に類似した方法による解釈が試みられたが、福井謙一は 1952 年に今日のフロンティア軌道理論の先駆ともいえるべき方法でこの問題を論じた。その後福井の考え方の優位性が少しずつ明らかになってきたが、このことが決定的になったのは、1964 年に Diels-Alder 反応において軌道の対称性の重要性が指摘され、つづく 1965 年に Woodward-Hoffmann 則という立体選択性の法則が提出されてからであった。

### 3. 現代の有機化学反応理論～フロンティア軌道理論

福井謙一は前節のナフタレンの置換反応の問題に対し、後にフロンティア軌道理論へと発展する次のような考え方で取り組んだ。それは、「原子と原子から分子ができる場合に主な役割を演ずるのが原子価電子であるという考え方に注目して、芳香族炭化水素の  $\pi$  電子のうち、エネルギーの最も高い軌道を占有している電子だけの分布を求めてみる<sup>9)</sup>」というものであった。ナフタレンにおいて、この特別な軌道の電子密度を計算すると、その値の大きい部位は求電子試薬が攻撃する部位に一致した。つづいて、求核試薬が不飽和化合物へ付加する場合には、最低エネルギー準位の空の軌道の分布が前述した特別な軌道と同じ役割を持つことがわかってきた。これらのことをナフタレンの置換反応に適用して考えてみると、ナフタレンでは最高エネルギー準位の占有された軌道の分布も、最低エネルギー準位の空の軌道の分布も、同じく  $\alpha$  位で大きくなっている。よって、求電子試薬も求核試薬も、ともに  $\alpha$  位を優先的に攻撃すると説明することができた。

これらの方法は、やがて飽和化合物に対しても適用され、 $S_N2$  反応や  $E2$  反応にも有効であることが明らかになった。また、ラジカルに対しては上記の 2 つの軌道がともに反応の配向性を決定することもすでに明らかになっていた。

こうして求核試薬，求電子試薬が攻撃する軌道はそれぞれ最高被占軌道 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)，最低空軌道 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) と呼ばれ，これらはフロンティア軌道と総称されるようになった。



こうして発展してきた福井理論は，1964年には次の段階へと進んだ。その最初は，Diels-Alder 反応において実際に付加環化反応が起こる場合には，HOMO と LUMO の位相が合致しなければならないということを見つけてからであった。この軌道の対称性という概念は，現在では HOMO-LUMO 相互作用としてフロンティア軌道理論の基本原則となっていることの萌芽である。1965年には，Woodward-Hoffmann 則として確立されている軌道の対称性の保存に基づく選択則が提出されたが，これはフロンティア軌道理論によっても導くことができた。

この理論を支える基本的な概念は，“軌道相互作用”とそれによる“電子の非局在化”である。

### 1) 軌道相互作用の基本原則

原子 A, B の 2 つの軌道  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  をそれぞれ HOMO, LUMO とし，これらが相互作用すると図 6 のように 2 つの新しい軌道  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  が生成する。 $\phi_1$  はもとの 2 つの軌道  $\phi_A$  と  $\phi_B$  の位相が合っている場合で，もとの 2 つの軌道のエネルギー準位より低く，また  $\phi_2$  は 2 つの軌道が逆位相の場合でエネルギー準位はもとの 2 つのものよりも高い。

エネルギー的に安定な軌道  $\phi_1$  は結合性軌道と呼ばれる。 $\phi_A$ ,  $\phi_B$  に局在していたそれぞれの電子は新しい軌道のうち，より安定なこの結合性軌道  $\phi_1$  にはいて電子が非局在化することで結合が形成される。一方，軌道  $\phi_2$  は反結合性軌道といい，2 つの原子間から電子を追い出す働きをする。

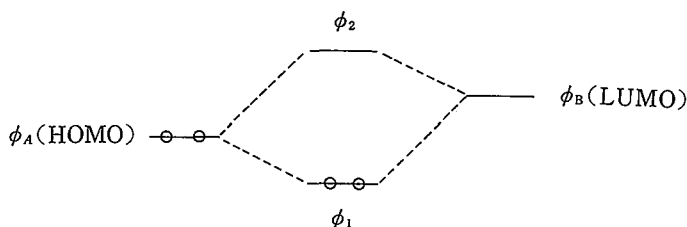


図 6 HOMO と LUMO による軌道相互作用

一般に，結合性軌道の安定化の度合いは，軌道の重なりが大きいほど，また相互作用する軌道のエネルギー準位の差が小さいほど，大きい。また，エネルギー準位の高い  $\phi_2$  は，もとの軌道のうちエネルギー準位の高い  $\phi_B$  を，エネルギー準位の低い  $\phi_1$  は  $\phi_A$  を主成分にもつ。したがって，これらの新しい軌道の形状は主成分の原子軌道の特徴を多くもつ。

### 2) フロンティア軌道理論

フロンティア軌道理論とは，化学反応が HOMO と LUMO が相互作用することで形成される，より安定な新しい軌道によって支配されるというものである。そして，この相互作用の大きさ

は前節で述べたように位相の合致した2つの軌道のエネルギー準位差および軌道の重なりによって決定される。そこで、このような基本原理で有機化学反応がどのように説明されるのかを具体的な例で次にみていく。

#### a) Diels-Alder 反応

この反応は、共役した4つの  $\pi$  電子系であるジエン(ブタジエン, シクロペンタジエンなど)と2つの  $\pi$  電子系であるジエノフィル(エチレン, 無水マレイン酸など)との付加環化反応である。反応が実際に起こるのは、ジエンとジエノフィルのフロンティア軌道が対称であるときである。

ブタジエンとエチレンとでは、それらの HOMO, LUMO の位相が合っているが、エチレンどうしでは図7のように位相が合わないので普通の条件では反応しない。

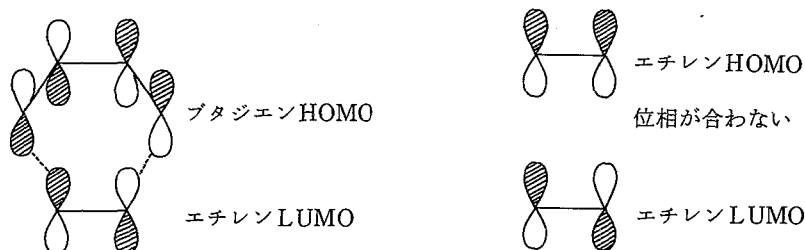


図7 フロンティア軌道の対称性

#### b) $S_N2$ と E2

クロロエタン  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  との反応では、2つの異なる生成物が生じる。これらは全く別の反応機構によるもので、エタノール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  は  $S_N2$  (2分子求核置換反応) によって、またエチレン  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  は E2 (2分子脱離反応) によって生成する。OH は求核試薬すなわち電子供与体なのでフロンティア軌道は HOMO である。したがって、クロロエタン  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  のフロンティア軌道は LUMO となる。図8にクロロエタンの LUMO の広がりおよび  $S_N2$ , E2 の起こる部位を示した。これで分かるように C-Cl ばかりでなく隣の C-H でも電子密度が高くなっている。

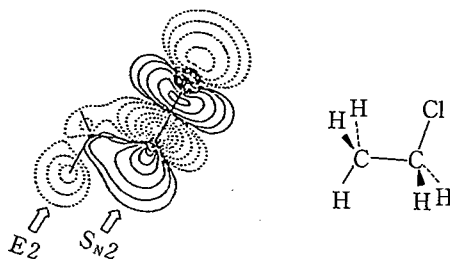


図8 クロロエタンの LUMO<sup>4)</sup>

#### c) ラジカル反応

ラジカルのフロンティア軌道は半占軌道 SOMO (Singly Occupied Molecular Orbital) であるので、ラジカルは反応分子の HOMO と LUMO の両方と相互作用することができる(図9)。よって、反応分子の HOMO と LUMO の、それぞれの電子密度の和  $f^+$  ををこの反応の反応性指数として用いることができる。表3から  $f^+$  値の大きい部位が高い反応性をもつことが分かる。

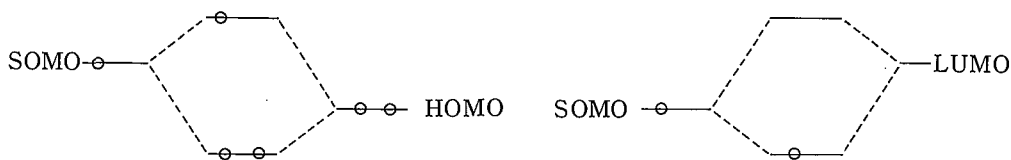


図9 SOMOとHOMO, LUMOの相互作用

表3 ラジカル反応におけるフロンティア電子密度<sup>5)</sup>

化合物	水素の位置	$f^{\beta}$	相対反応速度
$  \begin{array}{c}  \text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4 \\  \diagup \\  \text{C}_1 \\  \text{2-メチルブタン}  \end{array}  $	2	0.075	22
	3	0.048	14
	1	0.029	5.6
	4	0.028	5.3
$  \begin{array}{c}  \text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4 - \text{C}_5 \\  \diagup \\  \text{C}_1 \\  \text{2-メチルペンタン}  \end{array}  $	2	0.064	23.6
	3	0.048	5.1
	4	0.030	2.6
	1	0.023	2.4
	5	0.016	1.0

以上のように、フロンティア軌道理論は $S_N2$ や $E2$ など従来、有機電子論によって説明されてきた化学反応はもちろんのこと、かつてそれによってはうまくいかなかった前節のナフタレンの置換反応、Diels-Alder反応、ラジカル反応をも含めて統一的に説明することができた。また、ここでは省略したが、Hammett則<sup>6)</sup>やHSAB理論<sup>7)</sup>もフロンティア軌道理論によって説明することができた。

#### 4. 「軌道」概念の高校化学への導入とその意義

高校化学においては、有機化学分野の化学反応の説明はその過程については触れられずに、単にある官能基がどの官能基に変換されるかが示されるに過ぎない。たとえば、同じアルコールの酸化でもエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$ （第1アルコール）ではアセトアルデヒド $\text{CH}_3\text{-CHO}$ が生じるし、2-プロパノール $\text{CH}_3\text{CH}(\text{-OH})\text{CH}_3$ （第2アルコール）ならばアセトン $(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$ が生成する、といったようにである。そして、その一方で化学反応というと、質量の保存が成り立つという意味で化学反応式の係数を決定させたり、Hessの法則を使って反応熱を求めさせたりすることが主要な課題となっているのではないだろうか。

確かに化学反応式やHessの法則は、自然界の法則の中でも最も基本的なものの1つである熱力学第1法則に基づく重要な内容である。しかしこれだけでは化学反応において起こっていることの全体像を理解することはできない。

したがって、この不十分さを解決するには次の2つのことが必要である。まず第1に化学反応において起こっている実体を明らかにする必要があるだろう。すなわち、化学反応の過程では原子配列の変化といっしょに電子がどのような挙動を示すのかを説明しなければならないということである。基本的な化学反応として酸塩基反応があるが、これについてLewisの酸塩基

理論は化学反応における一般的な電子の挙動の1つを示すことができる。しかし、高校化学での酸塩基理論は、古典的内容である Brønsted の定義による  $H^+$  を放出する物質を酸、 $H^+$  を受容する物質を塩基とするものなので電子の動きを説明することができない。一方、もう1つの基本的な化学反応である酸化還元反応については、高校化学での取り扱いにおいては、この反応が“電子の授受”であると正しく定義されている。このように、化学反応が一方では現象的に、また一方では実体的に論じられるというアンバランスな状況では、生徒は多種多様な化学反応がそれぞれ何の関係もなく起こっているのだと理解してしまうだろう。そうすると、生徒は個々の化学反応や現象の中に埋没してしまい、それらの共通点や差異を考えることができないので、ますます実証主義的な態度へと傾いてしまうのではないだろうか。個々の事象を分析的に探究することは近代科学以来の手法だが、他方でその結果から現実を再構成することができなければ、真に自然を理解したということにはならないだろう。

さらに第2は、このことが最も本質的であるのだが、なぜ化学反応が起こるのかという問題を明らかにすることである<sup>8)</sup>。一体何によって、どのような必然性がある原子（当時は元素）どうしがくっついたり切り離されたりするのは、物質の根源物同様、古代ギリシアから探究されてきた根本的な問題である。それに対する答えは、後に熱力学の展開の中で明らかにされたが、高校化学においてはこの問題について一切触れられていない。そのために、化学反応においては、やはり原子配列の変化という側面ばかりが強調されてしまい、化学反応というものが、まるで分子模型で分子を作るように自由に原子どうしの結合や解離を行わせることができるという誤解を招くことになるだろう。

この2つの課題を解決するためには、前節まで述べてきたように必然的に軌道概念およびそのエネルギー準位とを導入して、化学反応の実体と分子のエネルギーの安定化を説明しなければならないと考える。しかし、化学反応における電子のふるまいを正しく扱おうとしてフロンティア軌道理論を導入しようとしても、これをそのまま高校化学へ持ち込むことは実際問題不可能であろう。なぜなら、原子軌道やそれらの混成軌道の複雑さもさることながら、電子の波動性からくる軌道の位相問題が生じるからである。つまり、位相の合わない軌道が重なり合っても電子密度が打ち消されてしまうという問題である。これは、電子の粒子的なイメージからは理解しがたいことだろう。

ところで現在、高等学校における化学では、その基礎の1つを Bohr の原子モデルにおいている。その理由は、これによってイオン結合や共有結合あるいは周期律表などがうまく説明されるからでもある。もっとも、これらのことを説明できるように帰納的に考え出されたモデルなので、そのことは当然であるが、このモデルには共有結合における原子の空間的な配向を示すことができないことや原子番号の大きい原子の電子配置の記述が困難であるなどの欠点がある。しかし、これらの欠点にもかかわらず、Bohr モデルは原子軌道に比べて構造が極めて簡単であるという点で優位にある。

しかし、モデルが簡単であるということは、逆にいえばそれによって表すことのできる情報が限られてしまうことでもある。したがって、原子についてのどのような情報がさらに必要なのかということは問題を解決するための指針となる。そこで、このことを考慮し Bohr モデルとの整合性をなるべく損なわず、しかもより電子配置の実体を反映させるようにして前述の問題を解決すべき手段を検討した。

#### 1) 軌道の空間的配向

Bohr モデルの欠点の1つは、原子番号の大きい原子に対しては適用が難しいということであったが、有機化合物に限って言えば、その構成元素はC, H, O, Nなどの原子番号の小さい原子である。ところで、Bohr モデルにおける価電子の電子配置は、HではK殻に、そしてC, O, NではL殻に示される。K殻, L殻の最大電子数がそれぞれ2と8であるので、原子軌道をBohrモデルとの比較で考えると1s軌道はK殻に、2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>軌道の全体はL殻に対応させることができる(図10)。

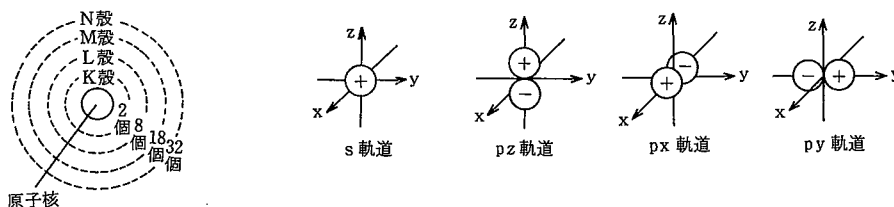


図10 Bohrモデルと原子軌道

そうすると、原子番号が比較的小さい原子について言えば、Bohrモデルは元の内容とは別に、原子軌道をモデル化したものであると解釈することも可能である。そこで図11のように、Bohrモデルを拡張するようなかたちで原子価電子の空間的な配向を「軌道」概念で表す。本来、軌道は電子の確率密度分布を表す概念だが、ここでの「軌道」の定義は電子が存在しうる空間のことで、その「軌道」には2つまで電子が入ることができるとする。

ところで、C原子の電子配置は基底状態において $1s^2 2s^2 2p^2$ であり、2s軌道と2p軌道は混成していない。軌道が、実際に図11のような空間的な配向になっているのは、メタン $CH_4$ のような分子を形成して $sp^3$ 混成軌道をつくっているときである。しかし、原子軌道が問題になるのは原子が結合をして分子を形成する場合であるので、このように近似させて考えても差し支えないだろう。



図11 C, N, O, Hの「軌道」モデル

たとえば、共有結合は原子価電子の入っている軌道が互いに重なりあって新しい1つの軌道が生成し、2つの電子がその「軌道」で互いに共有されることによって生じると説明される(図12)。また、構造式で用いる価標は共有結合している「軌道」の重なりを表しているとする。

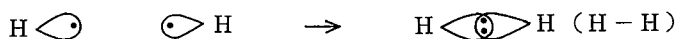


図12 「軌道」モデルによる共有結合の形成

## 2) 分子の安定化

2つの「軌道」の相互作用によって、エネルギー的に安定な「軌道」が生じる様子を図13のように示す。この新しい「軌道」に電子が入るときエネルギーが熱として放出され、その分だけ分子が安定になるので結合が形成されるとする。高校化学の有機分野で扱う化学反応の多くが発熱反応である。よって、1つ1つの分子のこの安定化が系全体をも安定させるので反応が

起こると説明できるであろう。もちろん、反応速度論の立場から実際に反応が進むかどうかは、その反応の活性化エネルギーを越えなければならないとする。

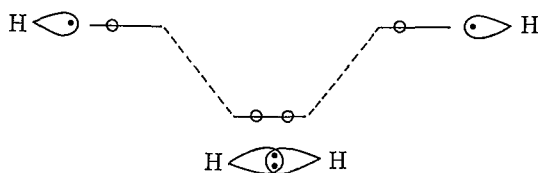


図13 結合形式による分子の安定化

ただし、熱としてエネルギーを放出することが系全体を安定化させる唯一の手段ではないということは強調しなければならない。また、軌道の相互作用の結果分裂して生成するもう1つの軌道、反結合性軌道についてはここでは触れていないが、とりあえずその軌道が直接問題になることはないので支障ないだろう。

さて、最後にこのような「軌道」のモデルを導入する意義を考えてみたい。たとえば、分子軌道理論を理解している者にとっては、ある反応が有機電子論によって説明されていたとしても、暗に軌道との関係においてそれを理解するだろう。つまり、このとき有機電子論における電子対の移動はHOMOの作用として理解されるということである。このことを換言すれば、有機電子論が、フロンティア軌道理論のモデル化したものであるかのように解釈されていることになる。

Bohrモデルについても同様なことが言える。原子軌道を理解したうえでBohrモデルを再考してみると、前述の「軌道」モデルを展開したようにK殻やL殻の別の解釈が可能になってくる。これらはすべて、より普遍的な原理を理解しているからこそ可能なのである。

しかし、今これを導入しようとしている、その対象者は初学者である生徒に対してである。したがって、本来Bohrモデルは文字どおり“モデル”なのだが、仮にそのことが言及されたとしても、実際生徒にはそれ以上の意味をもって、すなわち、かなり実体に近いものとして理解されがちである。なぜならば、生徒は我々とは違い、モデル化したその実体をまだ理解していないからである。

このように考えてみると、限定された現象を説明するために考えられたBohrモデルを、たとえばそれが化学の発展に大きく寄与したからとはいえ、そのまま高校化学へ導入することは疑問である。本来、あるモデルを考える場合には、その対象としている本質的なものを基に演繹的にモデル化するのが一般的なアプローチの仕方であろう。なぜなら先の例のように、より普遍的なものが他を包括するからである。よって、原子のモデル化は量子化学によって得られた成果を基盤になさねばならない。実際、ここで展開した「軌道」のモデルは、配向性は混成軌道に、分子の安定性は軌道相互作用に基づくなど分子軌道理論、フロンティア軌道理論を基礎に定義されている。したがって「軌道」の概念を導入したこのモデルは、Bohrモデルに比べて、より実体に近い原子の姿を表しているといえるだろう。

さらに、このモデルを導入することの意義はそれにとどまらない。現在の高校化学は、分子間に働く相互作用として静電的なものだけを取り上げているので、従来は分子間の相互作用として重要な水素結合や芳香族化合物の独特の化学的性質などを簡単には説明できなかった。しかし、「軌道」の概念が導入されれば高校化学のレベルでもこれらのことを比較的簡単に説明

できる可能性がある。これについては現在検討中である。

以上のように、「軌道」概念とエネルギー準位の変化、この2つを高校化学に導入することは、従来の有機化学反応の領域でなれてきたような官能基(-OH基, -CHO基, -COOH基など)の変換ばかりが強調された現象的な内容を化学反応の本質に基づく内容へと高めることができるであろう。

#### (引用文献および注)

- 1) C. K. Ingold, 竹林松二訳, “有機反応に関する電子説の諸原理”, 「化学の原典 12 有機電子説」 日本化学会編, 東京大学出版会 (1976), p. 99.
- 2) C. K. Ingold, 竹林松二訳, 前掲書, p. 126-p 137 の表を基にして筆者がまとめた。
- 3) 福井謙一, 藤本 博訳, ノーベル賞受賞講演“化学反応におけるフロンティア軌道の役割”, 化学総説 NO. 38 「福井謙一とフロンティア軌道理論」 日本化学会編, 学会出版センター (1983), p. 2.
- 4) 参考文献 g), p. 112.
- 5) 加藤博史, “ $\sigma$ 電子系の取り扱い”, 化学総説 NO. 38., p. 174.
- 6) Hammett 則; はじめ L. P. Hammett によって発見されたもので置換ベンゼンの反応性におよぼす置換基の効果が反応によらず一定であることを表す関係式。
- 7) HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 理論; R. G. Pearson が提唱した概念で硬い酸 (電気陰性度小など) は硬い塩基 (電気陰性度大など) と, 軟らかい酸 (電気陰性度大など) は軟らかい塩基 (電気陰性度小など) と結合しやすいという理論。
- 8) この問題は筆者の中心的な研究テーマの1つであり, 他の論文において詳しく論ずる予定である。ここでは系の“安定化”という概念で説明するにとどめたが, その実体的な意味は一般的にほとんど議論されずに用いられている。よって, この言葉の正確な定義が必要である。

#### 参考文献

- a) 長倉三郎, 細矢治夫, 米沢貞次郎編, 「反応の電子理論」 岩波講座 現代化学 3, 岩波書店 (1981).
- b) 大木道則, 田中元治, 田丸憲二編, 「化学反応とその機構 上」 岩波講座 現代化学 8, 岩波書店 (1981).
- c) 大木道則, 田中元治編, 「酸塩基と酸化還元」 岩波講座 現代化学 9, 岩波書店 (1981).
- d) H. L. Finston, A. C. Rychman, 藤永太郎 監訳 橋谷 博, 藤永 薫訳, 「酸-塩基の理論」 化学同人 (1985).
- e) 井本 稔, 「有機電子論解説~有機化学の基礎」 第4版, 東京化学同人 (1990).
- f) I. Fleming, 福井健一 監訳 竹内敬人, 友田修司訳, 「フロンティア軌道法入門~有機化学への応用」 講談社 (1982).
- g) 藤本 博, 山辺信一, 稲垣都士, 「有機反応と軌道概念」 化学同人 (1988).
- h) R. T. Morrison, R. N. Boyd, 中西香爾 黒野昌庸 中平靖弘訳, 「有機化学(下)」 第3版, 東京化学同人 (1982).
- i) S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, “Organic Chemistry” fourth edition, McGRAW-HILL, New York (1981).
- j) 高村泰雄編著, 「物理教授法の研究」 北海道大学図書刊行会 (1988).
- k) 妹尾 学, 「不可逆過程の熱力学序論」 第2版 東京化学同人 (1983).