

力の立場から見た化学現象 (2)

—静電力理論とその分子構造への応用—

中辻 博*

第2回 (本号)

1. はじめに
2. エネルギー的な観点にたつ分子構造の一般理論
 - 2-1 Walsh の軌道相関図法
 - 2-2 値電子対反発理論 (VSEPR 理論)
 - 2-3 二次ヤーン・テラー理論 (SOJT 理論)
3. 静電力理論の分子構造への応用
 - 3-1 静電力理論の考え方と半経験的な一般則
 - 3-2 AH_n型分子の構造
 - 3-3 XAY 型分子の構造
 - 3-4 アルカリ土類金属のジハロゲン化物の構造
 - 3-5 軌道追従、先行現象と内部回転の力
 - 3-6 一重結合のまわりの内部回転
 - 3-7 H_nABH 型分子の構造
4. おわりに

第1回 (前号)

1. はじめに
2. 静電定理
3. Berlin の研究
4. 静電力理論
 - 4-1 静電力理論の基本的な概念
 - 4-2 AD, EC, GC force の相対的重要性
 - 4-3 AD force, EC force に対する影響
 - 4-3-1 AD force に対する中心原子効果
 - 4-3-2 AD force に対する中心対称効果
 - 4-3-3 AD force に対する置換基の誘起効果
 - 4-3-4 EC force に対する置換基の誘起効果
 - 4-3-5 AD force, EC force に対する軌道重なりの効果
 - 4-4 電子状態の変化
5. おわりに

1. はじめに

前号では、化学現象を、今まで伝統的になされてきたエネルギー的な観点からではなく、系を構成する各原子核に働く力という観点からとらえる理論を紹介し、その立場にたって筆者が最近提出してきた静電力理論¹⁾を中心で解説してきた。

静電力理論の概念的な基礎は、次式で表わされる、 Hellmann と Feynman による静電定理²⁾である。

$$\mathbf{F}_A = Z_A \left(\int \rho(\mathbf{r}_1) \mathbf{r}_{A1} / r_{A1}^3 d\mathbf{r}_1 - \sum_{B \neq A} Z_B \mathbf{R}_{AB} / R_{AB}^3 \right) \quad (1)$$

ここに、 \mathbf{F}_A は考へている分子中の原子核 A に働く力、 Z_A は核 A の荷電、 $\rho(\mathbf{r}_1)$ は座標 \mathbf{r}_1 における電子雲の密度、 \mathbf{r}_{A1} 、 \mathbf{R}_{AB} は核 A から電子 1 への、および、核 A から核 B への位置ベクトルである。式(1)

の物理的な意味は非常に明瞭で、何かある適当な量子力学的方法によって^{3), 4)}、いったん電子雲 $\rho(\mathbf{r}_1)$ が得られれば、この負の荷電をもつ電子雲と、正の荷電をもつ A 以外の原子核の座標から古典的に計算される場 (field) の力を原子核 A はうけるということである。平衡構造にある分子では、各原子核は、このような静電的な力の場が消える位置におちついている。あるいは、分子中の電子雲を、前回のアンモニアの例のように、孤立電子対をなす部分、結合に関与している部分、各原子の近傍にあって原子核の正荷電を包みかくす役割をしている部分、というように分けて考えると、それらに対応する力として、順に、atomic dipole (AD) force, exchange (E C) force, gross charge (GC) force という概念が得られるが、平衡構造では、これらの力がつり合って結果的にゼロになっていると考えてもよい。このように、式(1)を基礎とする静電力理論では、電子分布に関する知

*NAKATSUJI Hiroshi 京都大学助手 (工学部) 工博

識が非常に重要になる。

ところで、分子中の電子雲のありさまについての近似的な知識は、少なくとも現代の化学者ならば、程度の差こそあれ、かなりの程度もっており、こうした知識が分子構造、化学反応など、化学における重要な問題に直接的に生かされるという点に、静電力理論の有用性のもう一つの基礎があるようと思われる。

つぎに、エネルギー的な観点から、同じ物事を考えるでしょう。エネルギーを表わすハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu} A_{\nu} - \sum_{\nu} \sum_{A} Z_A / r_{A\nu} + \sum_{\mu > \nu} 1/r_{\mu\nu} + \sum_{A>B} Z_A Z_B / R_{AB} \quad (2)$$

で与えられ、第1項から順に、電子の運動エネルギー、分子を構成するすべての原子核と電子との引力を表わすエネルギー、電子間の反発エネルギー、原子核間の反発エネルギーの四つの部分から成り立っている。したがって、分子構造、化学反応などをエネルギー的な観点から論じる場合には、これら四つの部分の変化を同時に考えることが必要になり、先の式(1)の場合に比べてずいぶん複雑になる。もちろんこの場合にも、適当な近似を導入することによって、なんらかの簡単化は可能であるが、このエネルギー的な取り扱いでは、多くの場合、概念そのものがその近似に依存する点に問題がある。

以上のことと前置きにしたうえで、本号では対象として考える問題を主として分子構造に限り、まず、今までになされてきたエネルギー的な観点に立つ理論を簡単に紹介する。次に、静電力理論の分子構造への応用について解説する。

2. エネルギー的な観点にたつ分子構造的一般理論

分子の分子構造は、分子軌道法の立場にたって十分に厳密な非経験的計算を行なえば、かなりの正確さで求められることが、最近の計算機の進歩によってわかっている^{9)*}。にもかかわらず、この種の計算は、計算機の性能、計算時間、プログラムなどの制約から、誰にでも行なえるという性格のものではなく、現在でも、比較的小な分子で、しかも重い原子を含まない分子に限られている。また、この方法は、多様な分子構造を全体的に理解し予測するという立場からは、必ずしも有効な方法とはいがたい¹¹⁾。

* 現在得られている波動関数の大部分は、エネルギー的には分子構造の予測が可能な程度に正しいが、力の立場からみると必ずしもそうではない（文献3, 6参照）。

他方、もう少し単純なモデルから、多様な分子の構造を一般的に理解しようとする試みは、今まで多くの研究者によってなされてきた。ここでは、そのうち代表的な例として、Walshによる軌道相関図を用いる理論⁹、おもに Gillespie, Nyholm によってまとめられた価電子対反発理論（VSEPR理論¹⁰）、Bader¹¹、Bartell¹²、Pearson¹³、Salem¹⁴による、二次ヤーン・テラー理論（SOJT理論）について、その考え方を中心に紹介する。このうち、Walshによる理論と二次ヤーン・テラー理論は分子軌道法¹⁵の考え方に基づいており、価電子対反発理論は原子価結合法¹⁶、あるいは局在化軌道法¹⁷の考え方に基づいていている。

2-1 Walsh の軌道相関図法

1953年の一連の論文⁹⁾の中で、Walshは、種々の型の分子に対して、その分子軌道のエネルギーが結合の原子価角の変化とともにいかに変化するかを、各分子軌道に関する定性的な考察からあらかじめ求めておき（軌道相関図），これを用いて種々の分子の構造を一般的に予測する理論を発表した。たとえば、AH₃型の分子にたいする軌道相関図を図1に示した。この図の根拠となる定性的な考察は、いろいろの成書^{18, 19)}にも書かれているのでここでは省略するが、この図から、4個の価電子を

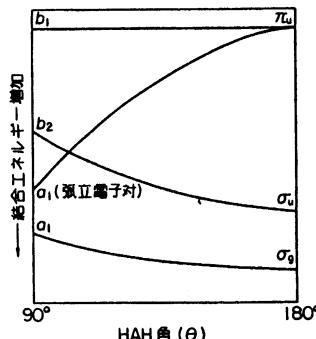


図1 AH₃分子の軌道エネルギーと原子価角の相関図

表1 Walsh 則による分子の基底状態の形と価電子数
〔()内の数字は価電子数〕

分子	分子の形（価電子数）
AH ₃	直線型(4); 歪曲型(5~8)
AB ₃ , ABC	直線型(16以下), 歪曲型(17~20), ほぼ直線型(22)
HAB	直線型(10以下), 歪曲型(10~14), ほぼ直線型(16)
HAAH	直線型(10), 歪曲平面型(12), 歪曲非平面型(14)
AH ₄	平面型(6以下), 三角錐型(7~8)

もつ基底状態の分子では、下の二つの軌道に電子がはいり、直線型が安定と予想されるのに対し、5個以上の価電子をもつ分子では、 a_1 (孤立電子対)軌道のカーブが非常に急であるため、歪曲型のほうが安定になると考えられる。このことは、分子の価電子数と分子形との間に、ある関係があることを予想させるが、実際 Walsh は、もっと広範な分子に対して上と同様の相関図を描き、表 1 に示すような Walsh 則と呼ばれる結果を導いた⁸⁾。これらの予測は、実験とよく一致する¹⁰⁾。また、図 1 から、 a_1 (孤立電子対)軌道から b_1 軌道へ電子が遷移すると原子価角は広がると考えられるが、このことは実験でも確かめられている。このように Walsh の相関図法は、励起状態の分子の構造を予測するうえでも有用である。最近この理論の改善や予測の定量化も試みられている¹¹⁾。Walsh の方法はこのように非常に有用であるが、その半面、理論的には不満足な点もある。すなわち、この方法では、分子の全エネルギーが何かある適当な軌道エネルギーの単純な和によって表現され、電子間の反発、核間の反発などが、その中に「有効に」含まれているとの仮定がなされているが、実際にはそのような分子軌道を理論的に正しく定義することはできない^{12), 13)}。なお、あとで説明するように、表 1 に示した価電子数と分子の形との関係は、静電力理論によっても得られる。

2-2 価電子対反発理論 (VSEPR 理論)

次に紹介する理論は Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR) 理論である。この理論の考え方は古く 1940 年に Sidgwick と Powell¹⁰⁾ によって提出され、その後、多くの研究者によってしだいに発展させられ、Gillespie と Nyholm¹¹⁾ によって、分子構造的一般理論として展開されたものである。

この理論では、原子のまわりの各価電子対は、原子のまわりにある方向性をもって並んだ局在化軌道にはいっているとし、その方向はこれら各価電子対間の反発によって決定されるとする。たとえば、4 個の等価な価電子対をもつ分子では、これらの価電子対は、相互の反発によって、互いにテトラヘドロラルな角度をなす局在化軌道につまっていると考えてよい(たとえば CH₄)。次に、これらの電子対を結合電子対と孤立電子対に分けると、まず次の規則が得られる。1) 孤立電子対は、隣接する電子対を、結合電子対よりも強くしりぞける。その理由は、下図のように、結合電子対軌道は、原子核 X によって



電子雲が引っぱられるため、孤立電子対軌道よりも、いわば“細い”ためである。さらに、この結合電子対軌道は、X の電気陰性度が増すほど A の近傍で細いと考えられるので、次の第 2 の規則が得られる。2) 結合電子対が及ぼす反発は、配位子 X の電気陰性度が大きいほど小さい。第 3 の規則は、結合の多重度に関係するもので、3) 結合電子対の及ぼす反発は、三重結合 > 二重結合 > 一重結合 の順である。この順序については、上と同様の考察から容易に想像されよう。Gillespie はこのほかにも三つの規則を並べているが、以上の説明によって、価電子対反発理論の基本的な考え方は、理解されたことと思う。なお、この理論では、配位子 X 間の相互作用は完全に無視されている。

以上の考え方を AX₃ 型の分子に適用すると、図 2 のように、孤立電子対をもたない分子では結合電子対間の反発によって直線型に、1~2 個の孤立電子対をもつ分子では歪曲型になり、しかも XAX 角は規則 1) により 120° よりも小さいと予想される。次に孤立電子対を三つもつ分子では右下のようになり、再び直線型になる(たとえば、ICl₃⁻, I₃⁻, XeF₆²⁻ など)。これらの予測は、あとにも述べるように、実験結果とよく一致している。

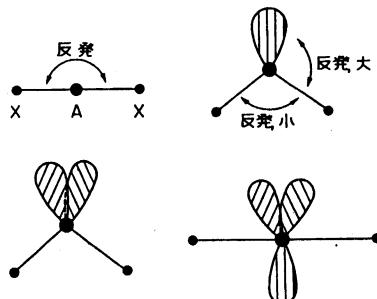


図 2 価電子対反発理論による AX₃ 型分子の分子構造

このように、価電子対反発理論は、非常に直観的で理解しやすいという長所を備えている反面、その理論的基礎が非常に弱いこと、直接結合していないリガンド間の相互作用を完全に無視していること、理論のそのままの形では基底状態にある分子にしか適用できること、分子の内部回転の問題は扱えないこと、などの欠点も同時に有している。

興味あることに、規則 1) と 3) をあわせると、電子対の及ぼす反発の大小関係として、

$$\text{孤立電子対} > \text{結合電子対} (\text{三重結合} > \text{二重結合} > \text{一重結合}) \quad (3)$$

が得られるが、この順序は、前号の式 (22) において、

AD force は孤立電子対に対して重要であること、 EC force はふつう結合に沿う力としてあらわれること、を考慮すると、GC force を除いて、前号の式(22)の順序と非常に似通っていることがわかる。前号の式(22)は核 A に働く力の大小関係であり、上の式(3)は核 A をとりまく電子対間の反発の大小関係であるが、これらを分子構造の問題に適用すると、たとえば、図2でためしてみられてもわかるように、同じ結果が得られる。また、同じように、規則3)は前号4-3節の AD force, EC force に対する誘起効果に含まれる。その他の規則についても同様である。

2-3 二次ヤーン・テラー理論 (SOJT 理論)

次に、Second-Order Jahn-Teller (SOJT) 理論* を紹介する。いま、分子の基準対称座標 (normal symmetry coordinate, 図3参照) に小さな変位 (Q) が起ると、分子の全エネルギーは、二次の摂動論から次のように変化することがわかる¹¹⁾。

$$E = E_0 + Q \langle \psi_0 | \partial H / \partial Q | \psi_0 \rangle + \frac{Q^2}{2} \langle \psi_0 | \partial^2 H / \partial Q^2 | \psi_0 \rangle + Q^2 \sum | \langle \psi_0 | \partial H / \partial Q | \psi_i \rangle |^2 / (E_0 - E_i) \quad (4)$$

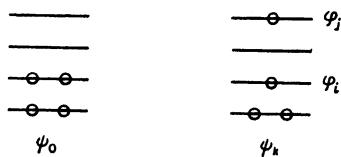
ここに、 ψ_0, ψ_i は $Q=0$ における分子の電子波動関数、 E_0, E_i はこれに対応する全エネルギー、 H は式(2)で与えられるハミルトニアンであり、その対称性は常に全対称である。分子の形を問題にしている今の場合には、分子の形を変える変位のみを考えればよいので、 Q の対称性は全対称ではない¹²⁾。ゆえに、 $\partial H / \partial Q$ は Q と同じ対称性で、全対称ではない。他方、 $\partial^2 H / \partial Q^2$ は常に全対称な既約表現を含む。電子状態に縮退のない普通の分子では、 $\psi_0^* \psi_i$ は全対称であることを考慮すると、まず、式(4)の第2項はゼロになることがわかる¹³⁾。第3項は常にゼロでない値をもつが、その符号は常に正(不安定化)である。この項は安定な分子に対しては分子振動の力の定数を与える。最後の項は分子の変形による電子状態の組みかえの効果をあらわしており、常に負(安定化)である。したがって、この最後の項は $Q=0$ のときの分子形の安定性の尺度とも考えられる。Salem¹⁴⁾は、この意味でこの項の係数を“relaxability”と呼んだ。

いま分子軌道法を用いることにして、状態 ψ_0, ψ_i が右上の電子配置のように書けるとする。

*Bartell¹⁵⁾ はこの理論を pseudo Jahn-Teller (擬ヤーン・テラー) 理論と呼んでいる。

¹²⁾ 対称性のよい分子では、全対称な変位は、分子の形は変えず、全体として、たとえば結合距離を伸ばしたりちぢめたりする。

¹³⁾ 縮退した分子については、第2項は分子の変形に対して非常に重要で、ふつう、Jahn-Teller 効果と呼ばれている²²⁾。



すると、式(4)の最後の項 (relaxability) が大きくなる条件は次のように書け、分子構造に対する対称則 (symmetry rule) が得られる*。

- 1) 分子軌道 φ_i と φ_j の直積 (ψ_0 と ψ_i の直積) が Q と同じ対称性をもつこと¹¹⁾。
- 2) φ_i と φ_j がエネルギー的に近いこと (目安として ~4 eV 以内)¹¹⁾。
- 3) 遷移密度, $\varphi_i \varphi_j$ が変位 Q に関する原子核の近傍で大きいこと¹⁵⁾。

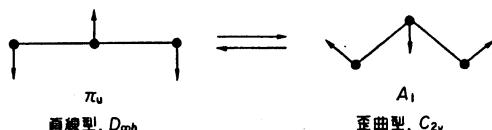


図3 直線型と歪曲型の相互変換に必要な変位とその対称性

次に、これらの対称則を用いて、AH₃型分子の安定な形を考える。変位としては、図3に示したものを考えればよい。まず、直線型の安定性を調べる。直線型での分子軌道の順序は

$$(\sigma_g)(\sigma_u)(\pi_u)(2\sigma_g)(2\sigma_u)$$

であり、四つの価電子を含む分子 (BeH₃, BH₃⁺) では、最低の励起は $\sigma_u \rightarrow \pi_u$ で、その直積の既約表現は π_u となり、図3の π_u とは異なる。ゆえにこの場合、直線型は安定である。5~8個の価電子を含む分子 (BH₃, CH₃, NH₃, OH₃) では、最低励起は $\pi_u \rightarrow 2\sigma_g$ で、直積の既約表現は図3と一致して π_u である(規則1)。しかも、この励起エネルギーはあまり大きないので(規則2), 分子は自発的に歪曲すると考えられる。10個の価電子を含む分子 (NeH₃) では、同様の考察から、直線型が安定である。次に、歪曲型の安定性については、対称性がおちるため、変位の対称性は全対称 A_1 となり、この方法では検討できない。しかしながら、直線型の安定性について得られた上の結論は、表1の Walsh 則の結果と一致し、実験とも一致する。Walsh則との対応は他の分子についても成立する。

以上が、二次ヤーン・テラー理論の概観であるが、この方法は、対称性の良い分子には便利な方法であるが、

* 化学反応に対する対称則^{23~25)}との比較については、文献 23b を見よ。

対称性が少し悪くなると適用しにくいこと、実際の適用の段階では原子核の反発などを考慮していないこと、一重結合の回りの内部回転の問題には適用できないこと^{11b}、などの欠点がある。また、励起状態に適用する場合には^{11c}、この方法は必ずしも便利な方法とはいがたい。

3. 静電力理論の分子構造への応用

前節では、エネルギー的な観点に立つ分子構造的一般理論を紹介してきた。これらの理論は、その適用範囲に広い狭いもあるが、共通した問題に対しては、当然ながら互いに似通った結果を与える、それは一般的にいって正しい。したがって、これらの方法は、自然現象をそれぞれの（近似的な）観点から正しくとらえているといえよう。この節で述べることは、このような分子構造の問題を力の観点からとらえたら、どのような理論が展開されるかということである。その基礎になる考え方は、前号でまとめた静電力理論¹であり、ここで対象とする分子は、 AX_n , X_mABY_n なる形で書かれる、基底状態および励起状態にある分子群である。まず、前号の復習もかねて、簡単な分子を例に、静電力理論の考え方を解説し、これから、ふつうの分子の形を予測するうえで有用な、半経験的な一般則を導くことから始める。なお、本節では、紙数の関係で広範な応用例を記することはできない。興味ある読者は原論文¹¹を参照されたい。

3-1 静電力理論の考え方と半経験的な一般則

まず最初に典型的な例として、 CH_3^- , CH_3 , CH_3^+ の分子形について論じる。図4に、重要な力を矢印で示した。 CH_3^- を平面状においていたときには、中心炭素原子上の p_z -AO 中の電子雲は、対称性によって、炭素原子には何の力も与えない。しかしながら、図4に示したように、 CH_3^- をわずかに三角錐型にすると、炭素原子上に急速に混成軌道が生じ、この電子分布による AD force は、炭素を上向きに引きあげる作用をする。C-H 結合

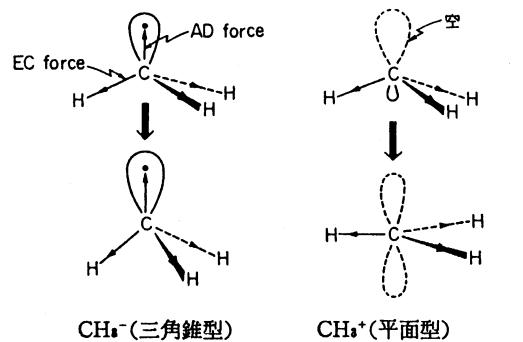


図4 メチルアニオントカチオンの形を決める重要な力

に沿う三つの EC force は、これに反して、分子を平面にもどす復元力として作用している。GC force は、前号の式(22)で見たように小さいけれども、この場合には、水素上の負の gross charge が他のプロトンを引っぱり、分子を三角錐型にする力として作用する。前号の式(22)に示したように、AD force は EC force よりも大きいから、分子は全体としてさらに曲がり（同時に AD force も成長する）、最終的に、三つの EC force のベクトル和が AD force とつり合うまで変形する。したがって、 CH_3^- は三角錐型の構造をとっていると考えられるが、実験^{20a}および非経験的な計算^{20b,c}によっても、そのような結果が得られている。AD force と EC force の比は、同じ周期の原子についてはほぼ一定と考えてよいから（前号4-2節）、 CH_3^- に等電子的な NH_3 も三角錐型と結論される。他方、 CH_3^+ では、図4に示したように、炭素上の混成軌道には電子はつまっておらず空であり、これを曲げても、復元力としての EC force のみが作用する。H···H 間の GC force もこの場合には復元力として作用する。したがって、 CH_3^+ は、三つの等価な EC force がつり合う平面の D_{3h} の構造をとると考えられる。非経験的な計算もこれを支持している²¹。同様に、 BH_3 , BeH_3^- も平面 D_{3h} 型と推定される²²。 CH_4 は CH_3^- と CH_3^+ の中間にあたり、もっと詳細に検討する必要があるが、実験的にも^{15,20}理論的にも²⁰、平面 D_{3h} の構造をとると考えられる。同様に、 NH_4^+ ²⁰, BH_4^- ²¹も平面 D_{3h} 型である。さらに、上の議論から、 CH_3^+ の面外振動の力の定数は、 CH_3 のそれより大きいと考えられる^{15,20b,22}。これらの CH_3^+ , CH_3 , CH_3^- の間の関係は、前号の式(28-e)の下に書いた予測とも密接に関係している。このように、R⁺の構造が R⁺と R⁻の中間にある例は、ほかにもあらわしができる^{1a}。

上でも見たように、 CH_3 では AD force と EC force の大きさが同程度であり、したがってその平面構造も、中心原子効果（前号4-3-1節）や置換基による誘起効果（前号4-3-3, 4-3-4節）によって影響をうけやすいと考えられる。まず中心原子効果の例として、 CH_3 , SiH_3 , GeH_3 , SnH_3 の分子構造がある²³。ESRの実験から、これらの分子の HAH 角は次のように報告されている^{23c}。
 CH_3 (120°), SiH_3 (113.5°), GeH_3 (115°), SnH_3 (117°)
 中心の原子が重くなると、中心原子効果により、図4の AD force は大きくなるので、 SiH_3 以下の分子で、分子が三角錐型になることが理解される。しかしながら、 SiH_3 , GeH_3 , SnH_3 の間では、 SiH_3 が最も大きく曲がっており、これは、中心原子効果の予測とは逆である。他方、置換基による誘起効果の例として、次の CH_3 ,

CH_3F , CH_2F_2 , CF_3 の例がある^{34,35}.

$\text{CH}_3(0^\circ)$, $\text{CH}_2\text{F}(<5^\circ)$, $\text{CHF}_2(\sim 12.5^\circ)$, $\text{CF}_3(\sim 17.8^\circ)$ かっこの中の値は、平面からのずれの角度を表わしている。この変化は、前号の4-3-4節でも詳しく解説したように、おもにフッ素原子の π -電子を押し出す効果によって、炭素原子上の p_z -AO 上の電子密度が増加し、そのため、AD force が大きくなることによっている。

このように、ふつうの分子の分子形は、下図のようにその分子を平面型または直線型にしたときの、中心原子



A の p_z -AO 上の電子密度（これを以下、 $D(p_zA)$ と呼ぶ）と密接に関係がある。上述の CH_3^+ , CH_2 , CH_3^- およびフルオロメチルラジカルの例を参考にすると、 AXYZ 型の分子に対して図5のような半経験的な規則が得られる。図5には、 AXY 型の分子に対しても同様の規

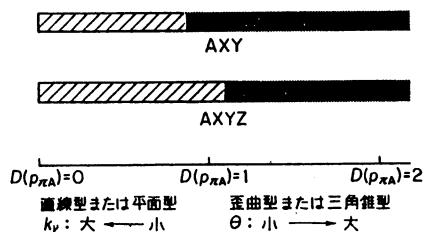
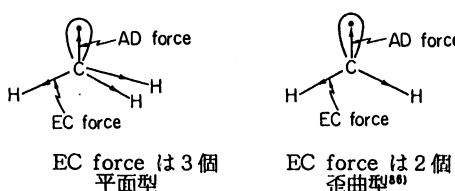


図5 AXY および AXYZ 型分子の形に関する半経験則 (A は中心原子、X, Y, Z は置換基を意味する)
 $D(p_zA)$: 分子を直線型または平面型にしたときの p_z -AO 上の電子密度。 k_r : 面外振動の力の定数。θ: 直線または平面からのずれの角度

則を示しておいた。AXY 型の分子と AXYZ 型の分子の最大の相違は、EC force の数の違いにある。すなわち、AXYZ 型では、EC force の数は三つあるが、AXY 型では二つしかない。そのため、たとえば、 CH_3 と三重項状態にある CH_3^- を比較すると、両方とも $D(p_zA)$ の値は 1 であるにもかかわらず、前者は平面型、後者は歪曲型である³⁶。このことは、下の図において、EC force は、平面型または直線型への復元力として作



用していることを考えれば、容易に理解されよう。

図5において、直線または平面型の領域と、歪曲または三角錐型の領域とを区切る線は、上の CH_3 と CH_3^- (${}^4\Sigma^-$) の例からひいたが、この値は、中心原子効果や EC force に対する多重結合の効果によって多少の影響をうける。また、振動の力の定数についても、図5に示した関係が予想される。図5はふつうの分子の分子形の予測に対して、一般にきわめて有効である。

上の説明からも明らかなように、図5は AD force を与える s-p 混成のうち、 p_z -AO の寄与に重点をおいて考へられてきた。逆にいふと、図5の有用性は、原子 A の s_A -AO の性質（たとえば電子密度、エネルギーレベルなど）があまり変化しない分子群に限られるといえる。このことがふつうの分子で成立しているのは、 s_A -AO は p_z -AO に比べてかなり深いレベルにあるからである。しかしながら、電子が、通常の分子においては空である $s_A-\sigma$ 型の反結合性の軌道にはいると、 s_A -AO の性質は大きく変化し、図5は適用できなくなる。その理由は、この場合には、 s_A -AO は完全に満たされ、同時にこのような分子では、 p_z -AO も完全に満たされているから、前号4-3-2節に述べた中心対称効果によって原子 A 上に有効な AD force が生じないためである。したがって、 ICl_3^- , I_3^- , Br_3^- ³⁷, XeF_3 ³⁸ などの分子では、 $D(p_zA) > 2$ であるにもかかわらず、その分子形は直線型である。

3-2 AH_3 型分子の構造

次にエネルギー的な理論の説明の中で用いた AH_3 型

表2 AH_3 型分子の構造

分子の形	$n(\pi)$	Rydberg	$\text{AH}_3^{*a)}$
直線型	0	0 or 1	BeH_3^+ , $\text{BeH}_3^{*b)}$, $\text{BH}_3^{*b)}$, ${}^* \text{BH}_3$, ${}^* \text{AlH}_3$
歪曲型	1	0	$\text{BH}_3(131^\circ)$, $\text{AlH}_3(119^\circ)$
歪曲型	1	1	$\text{CH}_3({}^4\Sigma^-, 136^\circ)^{c)}$
歪曲型	1	2	${}^* \text{NH}_3(144^\circ)$, ${}^* \text{PH}_3(123.1^\circ)$
歪曲型	2	0	$\text{CH}_3({}^1\text{A}_1, 102.4^\circ)$, $\text{BH}_3^{-}[102^\circ]^{d)}$, $\text{NH}_3^+[120^\circ]^{b)}$, $\text{SiH}_3^{(--)}$
歪曲型	2	1	$0 or 1$ $\text{NH}_3(103.4^\circ)$, $\text{PH}_3(91.5^\circ)$, ${}^* \text{OH}_3(106.9^\circ)$
歪曲型	2	2	$\text{OH}_3(105.2^\circ)$, $\text{SH}_3(92.2^\circ)$, $\text{SeH}_3(91^\circ)$, $\text{TeH}_3(90.25^\circ)$, $\text{NH}_3^-(104^\circ)$

a) () および [] 中の値は、それぞれ、実験および非経験的計算によって得られた HAH 角の値を示す（実験値については、文献 15 および 37 参照）。分子の前につけた * および # の印は、それぞれ、 $n \rightarrow n^*$ および Rydberg 励起状態をさす。

b) 文献 27. c) 文献 36. d) L. M. Sachs, M. Geller, J. J. Kaufman, *J. Chem. Phys.*, 52, 974 (1970).

の分子の構造を、静電力理論の立場から説明しよう。表2に AH_3 型分子の構造をまとめた。 $n(\pi)$, π 軌道は下図に示した軌道であり、それぞれ、図1の a_1 (孤立電子



対) 軌道, b_1 軌道に対応する。上の図のように π -平面上での歪曲を考えるときには、図5から、 $D(p_{\pi A})$ を考えればよく、その値は表2に示した $n(\pi)$ 軌道の占有数に一致する。 π 軌道は対称性から A には何の力も及ぼさない。Rydberg 軌道は、たとえば炭素では $3s$, $3p$, $4s$ -AO など、価電子 AO より高いエネルギーのAOに近似でき、これらは原子 A について対称であるから、やはり原子 A にはほとんど力を及ぼさない。

表2には、基底状態および種々の励起状態の分子が含まれているが、これらすべてを通じて、 $D(p_{\pi A})=0$ のときは直線型、 $D(p_{\pi A})=1$ では歪曲型で HAH 角は $119 \sim 144^\circ$ (平均 131°)、 $D(p_{\pi A})=2$ ではさらに歪曲して HAH 角は $90 \sim 107^\circ$ (平均 98°) となっており、図5の予測に完全に一致している。特に最後の場合、AD force は EC force より重要であることから〔前号式(22)〕、すべて 120° より小さくなっている。 π 軌道、Rydberg 軌道が、原子 A にほとんど力を及ぼしていないことは、 $NH_3(103.4^\circ)$ と $NH_3^-(104^\circ)$, $OH_3(105.2^\circ)$ と $*OH_3(106.9^\circ)$ に見られる。中心原子効果の例は、 $BH_3(131^\circ) > AlH_3(119^\circ)$, $*NH_3(144^\circ) > *PH_3(123.1^\circ)$, $NH_3(103.4^\circ) > PH_3(91.5^\circ)$ および $OH_3(105.2^\circ) > SH_3(92.2^\circ) > SeH_3(91^\circ) > TeH_3(90.25^\circ)$ に見られる。前号で述べた理由で、第2周期と第3周期の間で大きな変化が見られる。

基底状態の分子については、 $n(\pi)$ 軌道の占有数 [$D(p_{\pi A})$] と分子の価電子数との間にはもちろん関係があり、これから、価電子数が 4 のとき直線型、5~8 のときは歪曲型という、表1の Walsh 則と同じ結果が得られる。

3-3 XAY 型分子の構造

次に、XAY 型分子の構造をやはり静電力理論の立場から考察する。ここでも、 π 平面上での歪曲を考えることにする。XAY 型分子では、前節と違って、X, Y は水素原子以外の原子であるが、分子の歪曲によって生じる分子の電子分布の変化は、やはり、原子 A の近傍で大きいと考えられる。なぜなら、歪曲によって生じる原子 X, Y の近傍での変化は、近似的に、non-bonded 相互作用のオーダーであると考えられるからである。し

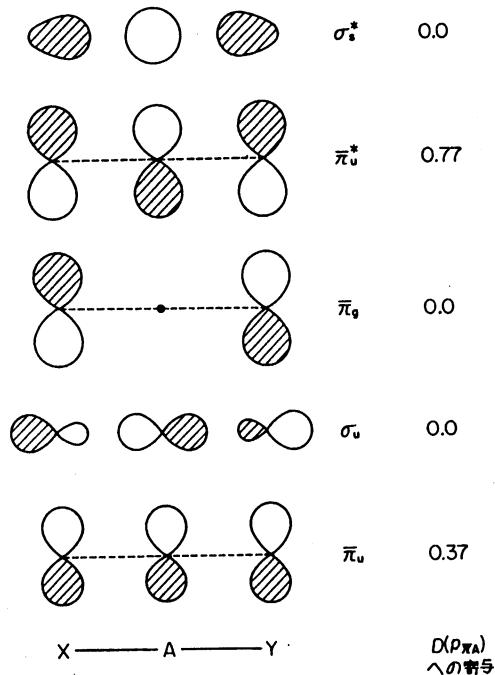


図6 XAY 型分子における分子軌道と、それらの $D(p_{\pi A})$ への寄与(アリラジカルから計算した)⁵⁰⁾

たがって、この場合にも第1次近似として、Aの近傍の電子分布、特に $D(p_{\pi A})$ を考えればよい。基底状態と励起状態の分子の構造を同時に扱うためには、直線型のときの各分子軌道からの $D(p_{\pi A})$ への寄与をあらかじめ調べておいたほうが便利であり、図6に、下から上へ安定な軌道から不安定な軌道の順に、その概略を示した⁵⁰⁾。 π_u , π_g , π_u^* MO は X, A, Y 原子の p_{π} -AO から作られる結合性(bonding), 非結合性(non-bonding)および反結合性(antibonding)軌道である。 $D(p_{\pi A})$ への寄与が、結合性軌道に比べて反結合性軌道のはうがずっと大きいこと、非結合性軌道の寄与がゼロであることは前号4-3-5節で述べた overlap effect の結果である。 π_u , π_g , π_u^* 軌道は対称性から $D(p_{\pi A})$ には寄与しないが、EC force に対する overlap effect を通じて分子構造に関与する。 σ_u 軌道も $D(p_{\pi A})$ には関係がない。 σ_u^* MO は s_A-s_X , s_A-s_Y 間の反結合性軌道で、3-1節、前号の4-3-2節に述べたように、中心対称効果と関係の深い軌道である。

図5と図6から、1) π_u^* 軌道が空の間は(基底状態では16価電子以下)、 $D(p_{\pi A})$ の値は 1 より十分小さく(たかだか $2 \times 0.37 = 0.74$)、分子構造は直線型と考えられる。2) 電子数の増加(基底状態では17電子)、電子励起など

表3 XAY型分子の構造

分子の形と電子配置 ^{a)}	XAY ^{b)}
直線型 $(\pi_u)^2(\sigma_u)^0$	OLi ^{c)}
直線型 $(\pi_u)^4(\sigma_u)^m(\pi_g)^n$ $m \leq 2$ $n \leq 4$	$C_2(2,0)$, $C_3^*(1,1)$; $CCSi(2,0)$, $CCSi^*(1,1)$; $CCN(2,1)$, $CCN^*(1,2)$; $CNC(2,1)$, $CNC^*(1,2)$; $NCN(2,2)$, $NCN^*(1,3)$; $BO_2(2,3)$, $BO_2^*(1,4)$; $NCO(2,3)$, $NCO^*(1,4)$; $CO_2^+(2,3)$, $CO_2^{++}(1,4)$; $OCS^+(2,3)$, $OCS^{++}(1,4)$; $CS_2^+(2,3)$, $CS_2^{++}(1,4)$; $N_2(2,3)$, $N_2^*(1,4)$; $NNO(2,3)$, $NNO^*(1,4)$; CO_2 , CS_2 , NCO^- , NCS^- , N_2^- , OCS , NNO , NO_2^+
直線型(基底状態) $(\pi_g)^4(\pi_u^*)^0$	$CO_2^*(122^\circ)$, $CS_2^*(135.8^\circ)$, $NCO^*(-)$, $NCS^*(-)$, $N_2^*(-)$
歪曲型(励起状態) $(\pi_g)^0(\pi_u^*)^1$	$NO_2(4,1,134.1^\circ)$, $NO_2^*(3,2,121^\circ)$; $CF_3(4,2,-)$, $CF_3^*(3,3,-)$; $SIF_3(4,2,101^\circ)$, $SIF_3^*(3,3,-)$; $NO_2^*(4,2,115.4^\circ)$, $NO_2^{**}(3,3,-)$; $ONF(4,2,110^\circ)$, $ONF^*(3,3,-)$; $SO_2(4,2,119.5^\circ)$, $SO_2^*(3,3,126.1^\circ)$; $SSO(4,2,118^\circ)$, $SSO^*(3,3,-)$; $ONCl(4,2,116^\circ)$, $ONBr(4,2,117^\circ)$, $O_2(4,2,116.8^\circ)$, $NF_3(4,3,104.2^\circ)$, $ClO_2(4,3,117.6^\circ)$, $OF_2(4,4,103.8^\circ)$, $OCl_2(4,4,110.8^\circ)$, $SCl_2(4,4,101^\circ)$, $TeBr_3(4,4,~98^\circ)$, $ClO_2^*(4,4,110.5^\circ)$
歪曲型 $3 \leq m \leq 4$ $1 \leq n \leq 4$	$IBrCl^-$, Br^- , ICl^- , $ClIBr^{-1}$, I^- , XeF_2^*
直線型 $(\pi_u^*)^4(\sigma_g)^2$	

a) 分子軌道は図6に示した。ここでは、 π , π^* 軌道をまとめて π と書いた。
b) かっこ中の値は m , n およびXAY角の実測値である(実測値はおもに文献15, 37から引用した)。

c) 理論値; R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3682(1966)。

d) NO_2 のRydberg励起状態 $(\pi_g)^4(\pi_u^*)^0(3p_\sigma)^1$ の構造は直線型である。

e) R. C. L. Mooney, *Phys. Rev.*, **47**, 807(1935); Z. Krist. (A), **98**, 324(1938); **100**, 519(1939)。

f) R. M. Bozorth, L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1561(1925)。

g) 文献38。

により、 π_u^* 軌道にも1個電子がはいると、 $D(p_{\pi A})$ の値は1を越し($0.74+0.77=1.5$)、歪曲型になると予想される。3) π^* 軌道に2個の電子がつまると(基底状態では18~20電子)、 $D(p_{\pi A})$ の値はさらに増加し($0.74+2\times0.77=2.3$)、分子はさらに歪曲すると考えられる。4) 電子数の増加(22電子)により、 σ_u^* 軌道も充満すると、3-1節で説明したように、図5の適用範囲をこえ、前号4-3-2節で述べた中心対称効果により、 $D(p_{\pi A})=2.3$ であるにもかかわらず、分子は再び直線型になると予想される。

表3に、基底状態、励起状態にある多数のXAY型分子の分子構造をまとめたが、それらはすべて、上1)~4)の予測に一致している。XAY角は1)では 180° 、2)では $122\sim136^\circ$ (平均 131°)、3)では $100\sim126^\circ$ (平均 112°)、4)では 180° である。また、上に述べた、基底状態の価電子数と分子構造との関係は、表1のWalsh則の結果と同じである。このように表1の結果は、静電力理論によっても得ることができる。

3-4 アルカリ土類金属のジハロゲン化物の構造

以上、3-2, 3-3節で述べた分子の形は、2節で紹介したエネルギー的な理論によっても、(基底状態の分子について)同様の結果を得ることができる。しかしながら、標題の化合物は、すべて価電子数16の分子で、表1のWalsh則によれば直線型と予想されるにもかかわら

ず、実際には、表4に示したように、中心金属が重くハロゲンが軽い組み合わせでは、歪曲型である¹⁰⁾。この傾向は、従来の理論では、説明が困難¹¹⁾または複雑¹¹⁾であるが、静電力理論では、次のように容易である。

表4 アルカリ土類金属のジハロゲン化物の構造^{a), b)}

中心金属	ハロゲン			
	F (4.0)	Cl (3.0)	Br (2.8)	I (2.5)
Be (1.5)	1	1	1	1
Mg(1.2)	1	1	1	1
Ca (1.0)	b	1	1	1
Sr (1.0)	b	b	1	1
Ba (0.9)	b	b	b	b

a) I, 直線型(linear); b, 歪曲型(bent)。文献40。

b) かっこ中の値はPaulingによる電気陰性度を示す(文献42)。

表4のかっこ中の値は、Paulingによる電気陰性度の値である¹²⁾。いま、ハロゲンをIからFにかえると、その誘起効果は、より σ -attractive, π -donatingになり、前号の表1より、金属に働くAD forceは増加する。さらに、前号の図3からわかるように、中心原子効果によるAD forceの増加は、MgからCaの間で大きい。中心金属に働くEC forceは、誘起効果により、IからF, BeからBaへの変化とともに減少する。ハロゲン核ともう一つのハロゲン上の負のgross charge

の間の GC 力による引力は、これと同じ順序で増加する。まとめると、すべての力が、I から F, Be から Ba の変化とともに、分子を曲げる方向に作用するので、表 4 の傾向が理解できる。また、 CaF_2 ではじめて歪曲型が現われることも、Mg から Ca に移るとき、中心原子効果が大きく作用することから理解できる。

3-5 軌道追従、軌道先行と内部回転の力

今までの節では、おもに AX_n 型の分子について説明してきたが、以下の節では、 X_mABY_n 型の分子をとりあげる。この型の分子では、あらたに、A-B 結合の回りの内部回転の問題が生じる。 X_mAB , ABY_n フラグメントの構造は、今までの考え方をそのまま適用することによって理解できる。

この内部回転の問題を静電力理論の立場から考察すると、標題の軌道追従、軌道先行という現象が、回転障壁の主要な原因になっていることがわかる。ここに軌道追従、軌道先行とは、一般に、原子核位置の変化を伴う現象において、その変化により誘起される電子雲の変化が、原子核位置の変化についてゆけない現象、および、それに先行する現象をさし*、前者は変化を阻止する方向の力を与え、後者はそれを推進する方向の力を与える。この現象は、今までの例の中ではふれなかったが、実は、非常に一般的な現象であって、その一般性は、式(1)から直接証明することもできる⁴⁰⁾。

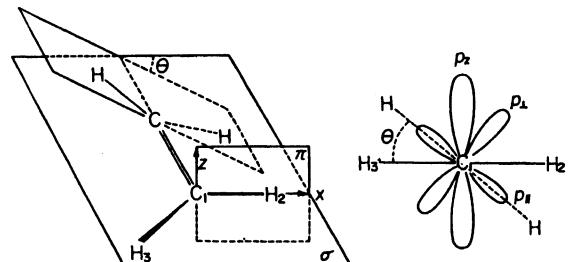


図 7 角度 θ だけねじれたエチレンとそのニューマン投影図（手前の CH_2 の p_z 軌道を p_{\perp} 軌道と p_{\parallel} 軌道に分解した）

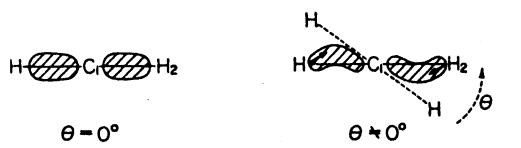
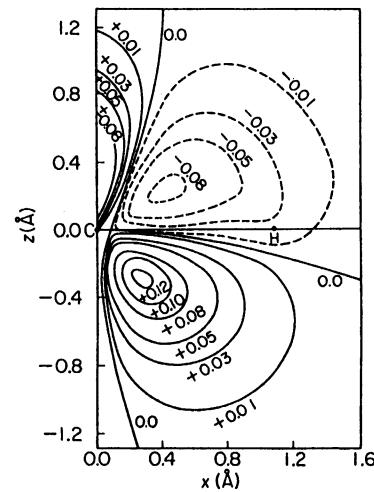


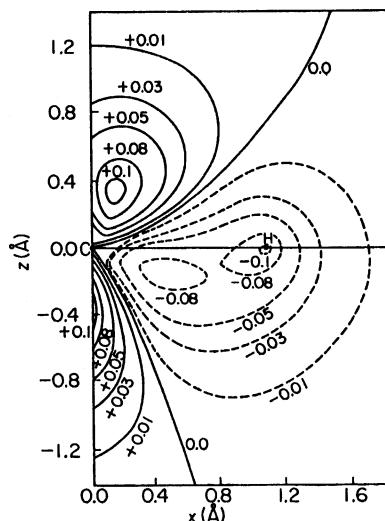
図 8 回転によるエチレンの C-H 結合の電子雲の軌道追従

* これらの電子雲の変化は、Born-Oppenheimer 近似のもとで議論できる。

まず、エチレンを例にとって説明しよう。いま、図 7 のように、角度 θ だけねじれた状態を想定し、この回転によって、C-H 結合の電子雲がどのように変形するかを考えよう。いま、図 7 の右に示したように、手前の CH_2 の p_z 軌道を p_{\perp} 軌道と p_{\parallel} 軌道に分解して考えると、 p_{\perp} 軌道中の電子雲は、向こうの CH_2 の p_{\perp} -AO との結合性の overlap effect (前号 4-3-5 節) により、C-C 結合領域に流出するのに対し、 p_{\parallel} -AO 中の電子雲は、向こうが C-H 結合であるためほとんど変化しない。その結果 C-H 結合の電子雲は図 8 の右側のように変化する。



基底状態; $(\pi)^*(\pi^*)^0$



$\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態; $(\pi)^1(\pi^*)^1$

図 9 エチレンの基底状態および $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態における $\text{C}_1\text{-H}_2$ 結合の近傍の電子雲の回転 ($\theta=45^\circ$) による変化 (図 7 の π -平面上について記した)

表5 回転角(θ)=45°のとき、H₂に働く回転力F_s(H₂)とその成分への分解

回転力とその成分 ^{a)}	電子配置	(π) ² (π^*) ⁰	(π) ¹ (π^*) ¹	(π) ⁰ (π^*) ⁰	(π) ² (π^*) ²
EC(C ₁ -H ₂) force ^{b)}	-0.028	0.014	0.020	0.006	
EC(other) force ^{b)}	0.001	0.001	0.003	0.009	
EGC force ^{c)}	0.001	0.003	0.007	-0.001	
total	-0.026	0.018	0.030	-0.002	

- a) 拡張ヒュッケル法の近似では、水素に働くAD forceはゼロになる。
- b) EC(C₁-H₂) forceは、C₁-H₂結合の電子雲によるEC forceを、EC(other) forceは、H₂とその他の直接結合していない原子との間の電子雲によるEC forceの和である。
- c) EGC forceは前号の式(21)で定義される。

すなわち、C₁-H₂結合の電子雲は、図8において点線の矢印で示した原子核の回転運動についてゆけず、軌道追従の現象が起こっていることがわかる。このひずんだ電子雲は水素原子核に実線の矢印の方向のEC forceを与える、これが、分子を平面型に引きもどす、主たる復元力となる。上記のことを確かめるために、図9の上側に、回転によるC₁-H₂結合の近傍の電子密度の変化を、拡張ヒュッケル法で計算して示したが、確かに軌道追従が認められる。下側は、エチレンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態に対する図であるが、先とは逆に、軌道先行の現象が起こっており、水素はさらに回転する方向の力をうけることがわかる。そのため、分子はさらに回転し、実験的に知られているように⁴⁴⁾、 $\theta=90^\circ$ で安定になる。表5は、これらの波動関数から計算した回転の力と、その分解であるが、前の三つの配置については、C₁-H₂結合の電子の軌道追従、軌道先行によるEC forceが、回転力の大部分を与えていることがわかる。一般に回転の場合には、図7の p_{\perp} -AOと向こうの回転子との結合性のoverlap effectが、 p_{π} -AOのそれより大きいとき、軌道追従の現象が起こり、逆のときには、軌道先行の現象が起こる。表5の(π)²(π^*)⁰配置は、NH₃NH₂のような一重結合の回りの回転に対応し、この場合には、次節で述べるように、上記以外の因子についても考察する必要がある。

3-6 一重結合のまわりの内部回転

一重結合の回りの内部回転障壁の問題は、2節の最初に述べたような非経験的な方法によって広範に調べられているが⁴⁵⁾、ここではこれを静電力理論の立場から考察する。いま簡単のため、H_mABH_n型の分子に話を限ると、次の三つの因子が重要と考えられる。

a) 軌道追従と軌道先行

b) Aに結合しているプロトン H₁と B-H₂結合との相互作用

c) Aに結合しているプロトン H₁と B上の孤立電子対との相互作用

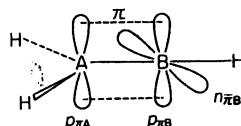
このうち、b), c) の相互作用を下図に示した。



因子a)は前節に述べた現象によるもので、部分二重結合性をもつA-B結合に重要と考えられる。たとえば、HO-NO, CH₂=CH-CH=CH₂(ブタジエン)のO-N, CH-CH結合回りの回転については、因子a)から平面構造で安定と考えられる。上図の因子b), c)について、実線の電子雲はH₁にたいして引力を、点線の電子雲は引力または斥力を与え、因子b)ではさらにH₁, H₂間の核間反発もある。詳細は省略するが、実験結果⁴⁶⁾および積分値を検討すると^{1c)}、一般に、因子b)は斥力に、因子c)は引力に作用すると考えられる。因子b)の代表例はエタンで、staggered型が安定である。因子b), c)の双方がきいていると考えられる例として、H₂O₂とH₂S₂を考えると、これらの分子では、OまたはS上の π 型の孤立電子対による引力が最も大きく^{*}、シス構造からの回転角が、90°よりわずかに大きな111.5°、90.6°という値をとっていることが理解される。このような考え方によって、多数の分子の一重結合の回りの内部回転による構造と障壁の高さを、定性的に論じることができるが、紙数の関係でここでは省略する^{1c)}。

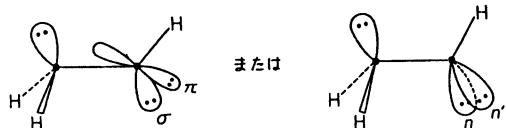
3-7 H_mABH_n型分子の構造

以上の考察の応用例として、H_mABH_n型分子の構造を考えると、問題は、H_mAB, ABHフラグメントの形およびそれらの相対的な回転の問題になる。まずH_mABフラグメントの形について考えると、前号4-3-5節表2のoverlap effectにより、 π^*-MO が空の間は平面型、これに電子がはいりだすと、 $D(p_{\pi A}) > 1$ となり、三角錐型になると考えられる。ABHフラグメントについて、 π と π 平面上の二つの歪曲が考えられるが、 π 平面上についてはH_mABのときとまったく同じ、 π 平面上については、 $n_{\pi B}$ 軌道が空のときのみの直線型、これ



* Hとの距離は、 σ 型より π 型の孤立電子対のほうが近い。

に電子がはいりだすと歪曲型になると予想される。次に、A-B 軸回りの回転の自由度については、3-5節の議論から、 π^* 軌道に電子が完全につまつてない間は*、平面からの回転に際し、C-H 結合電子は軌道追従の現象を起こし、平面型**が安定と考えられる。 π^* 軌道にも完全に電子がつまると、3-6節の一重結合の回りの回転の問題になる。この分子での孤立電子対軌道は、下図のい



ずれの書き方でも等価であるが（局在化軌道法¹⁴⁾）、特に右側の図を参考にすると、前節の因子 b) と c) から、この分子では、図のような trans-staggered 型が最も安定と考えられる。表 6 に、実験結果をまとめたが、以上の予測は、すべての分子について一致している。

表 6 H₂ABH 型分子の構造

分子形 ^{a)}	電子配位 価電子数	π	$n_{\pi B}$	π^*	H ₂ ABH
平面 C _{2v}	10	2	0	0	H ₂ CCH ^{+b)}
平面 C _v	11	2	1	0	H ₂ CCH ^{c)}
平面 C _s	12	2	2	0	H ₂ CNH ^{d)}
非平面	13	2	2	1	H ₂ COH ^{e)}
非平面	14	2	2	2	H ₂ NOH ^{f)}

a)



- b) D. R. Kelsey, R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 228 (1970).
- c) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
- d) D. E. Milligan, *ibid.*, **35**, 1491 (1961).
- e) G. A. Olah, D. H. O'Brien, M. Calin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3582 (1967).
- f) A. J. Dobbs, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, *Chem. Commun.*, **1968**, 1353.
- g) trans-staggered 型, 文献37.

4. おわりに

以上、本号では、分子構造を主題として、前号にまと

* 表 6 の vinyl radical については、もう少し詳しい議論を要するが、それによても平面型と考えられる^{1c)}。

** 表 6 の H₂COH については、cis-staggered 型から 90° の回転角の意味である。

めた静電力理論の応用を中心に解説してきた。紙数の関係で広範な応用には触れることができなかったが、興味ある読者は原報¹¹を参照されたい。また、2節にまとめたエネルギー的な理論との比較も十分でないが、これについても、読者におまかせすることもできよう。

静電力理論の一つの重要な特徴は、基本的な概念をほとんど変更することなく、そのまま、化学反応にも応用することができるという点にあるが、これについても紙数の関係で、ほとんど触れることができなかった。また別の機会に譲りたいと思う。また、前号と本号では、おもに定性的な理解に重点をおいたが、もちろん、力を実際に算出することによって、定量的な議論をすることもできる¹⁰⁾。

最後に、本稿を書くにあたって、いろいろ助言いただいた、名古屋大学の加藤博史教授に厚くお礼を申し上げる。

文 献

- 1) (a) H. Nakatsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, in press.
- (b) *ibid.*, **95**, to be published. (c) to be published. 2) H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie," Deuticke, Leipzig (1937); R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939).
- 3) A. C. Hurley in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology," P.-O. Löwdin, B. Pullman, ed., p. 161, Academic Press, New York, N. Y. (1964); *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 170, 179 (1954).
- 4) G. G. Hall, *Phil. Mag.*, **6**, 249 (1961).
- 5) たとえば, L. C. Allen, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **20**, 315 (1969).
- 6) L. Salem, E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 3421 (1962); L. Salem, M. Alexander, *ibid.*, **38**, 2994 (1963); R. Yaris, *ibid.*, **39**, 863 (1963); A. D. McLean, M. Yoshimine, *ibid.*, **47**, 3256 (1967).
- 7) L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.*, **40**, 295 (1963).
- 8) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2260, 2266, 2288, 2296, 2301, 2306, 2321.
- 9) 次の文献によくまとめられている。R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **40**, 295 (1963).
- 10) R. F. W. Bader, *Mol. Phys.*, **3**, 137 (1960); *Can. J. Chem.*, **40**, 1164 (1962).
- 11) (a) R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 1252, 4947 (1969). (b) *J. Chem. Phys.*, **52**, 2167 (1970); **53**, 2986 (1970); (c) *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 31 (1971).
- 12) L. Salem, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 99 (1969).
- 13) たとえば、米沢、永田、加藤、今村、諸熊、「改訂量子化学入門」, 化学同人(1969); 福井、「近代工業化学2、量子化学」, 朝倉書店(1968).
- 14) たとえば, C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
- 15) G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Structure of Polyatomic Molecules," D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N. J. (1965).
- 16) たとえば、文献13、「改訂量子化学入門(上)」, p. 140; J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, "Valence Theory," John Wiley & Sons, New York (1965); 神田慶也訳、「マレル・量子化学」p. 197, 広川書店(1967).
- 17) (a) B. M. Gimarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 266 (1970); **93**, 593, 815 (1971). (b) Y. Takahata, G. W. Schnuelle, R. G. Parr, *ibid.*, **93**, 784 (1971);

- H. B. Thompson, *ibid.*, **93**, 4609 (1971). 18) たとえば, W. A. Bingel, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology," P.-O. Löwdin, B. Pullman, ed., p. 191, Academic Press, New York, N. Y. (1964); S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **45**, 734 (1966) およびその続報. 特に, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *ibid.*, **45**, 3682 (1966); L. C. Allen, J. D. Russell, *ibid.*, **46**, 1029 (1967). 19) C. A. Coulson, B. M. Deb, *Intern. J. Quantum Chem.*, **5**, 411 (1971). 20) N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, **A176**, 153 (1940). 21) R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. (London)*, **11**, 339 (1957). 文献 9 も見よ。 22) H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A161**, 220 (1937). 岡武史, 「化学の領域増刊72, 分光化学」森野ら編, p. 36. 23) (a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry," Academic Press (1969); 伊藤, 遠藤訳, 「軌道対称性の保存」, 広川書店 (1971). (b) K. Fukui, "Theory of Orientation and Stereoselection," Springer Verlag, Heidelberg (1970). 24) (a) R. G. Pearson, *Theoret. chim. Acta (Berl.)*, **16**, 107 (1970). (b) *Accounts Chem. Res.*, **4**, 152 (1971). 25) K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, **74**, 4161 (1970). 26) (a) C. Bugg, R. Desiderato, R. L. Sass, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3157 (1964). (b) R. E. Kari, I. G. Csizmadia, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1443 (1969). (c) G. V. Bübau, G. Diercksen, H. Preuss, *Intern. J. Quantum Chem.*, **1**, 645 (1967). 27) S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **45**, 734 (1966). 28) (a) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *ibid.*, **39**, 2147 (1963). (b) R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **71**, 74 (1967). 29) (a) K. Morokuma, L. Pedersen, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4801 (1968). (b) T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2437 (1969). 30) T. Cole, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1169 (1961). 31) M. C. R. Symons, H. W. Wardale, *Chem. Commun.*, 1967, 758; M. C. R. Symons, *Nature*, **222**, 1123 (1969). 32) W. L. S. Andrews, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2527 (1966); D. E. Milligan, M. E. Jacox, *ibid.*, **47**, 5146 (1967). 33) (a) R. L. Morehouse, J. J. Christiansen, W. Gordy, *ibid.*, **45**, 1751 (1966). (b) G. S. Jackel, J. J. Christiansen, W. Gordy, *ibid.*, **47**, 4274 (1967). (c) G. S. Jackel, W. Gordy, *Phys. Rev.*, **176**, 443 (1968). (d) P. J. Krusic, J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3938 (1969). 34) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2704 (1965). 35) D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, J. A. Pople, *ibid.*, **48**, 4802 (1968). 36) G. Herzberg, J. W. C. Johns, *ibid.*, **54**, 2276 (1971). 37) L. E. Sutton, ed., *Chem. Soc. Spec. Publ.*, No. 11 (1958); No. 18 (1965). 38) S. Reichman, F. Schreiner, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2355 (1969); P. Tsao, C. C. Cobb, H. H. Classen, *ibid.*, **54**, 5247 (1971). 39) たとえば, A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists," John Wiley & Sons (1961); 都野雄甫訳, 「分子軌道法—有機化学への応用」, 広川書店 (1968). 40) L. Wharton, R. A. Berg, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2023 (1963); A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, L. Wharton, *ibid.*, **39**, 2299 (1963); A. Büchler, J. L. Stauffer, W. Klemperer, *ibid.*, **40**, 3471 (1964); *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4544 (1964). 41) Walsh の相関図を用いた説明は, 原子状態では空の, 金属のd-軌道の助けをかりて行なわれている [E. F. Hayes, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3740 (1966)]. 42) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. (1960); 小泉正夫訳, 「化学結合論」, 共立出版 (1962). 43) H. Nakatsui, to be published. 44) R. G. Wilkinson, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1895 (1955); R. McDiarmid, E. Charney, *ibid.*, **47**, 1517 (1967). 45) J. P. Lowe, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **6**, 1 (1968). 46) 中辻, 桑田, 吉田, 分子構造総合討論会要旨集, 仙台 (1972); to be published.

黒い色のはなし

ギリシャ語で「黒」をあらわす言葉は *melas* でこの語から色素メラニン(英語, ドイツ語: *Melanin*)が生まれたといわれる。縮合系の樹脂でよく知られるメラミン樹脂の「メラミン」はどうか知らないが, もし同じ語源のものとすれば, このほうはずい分歴史の新しい言葉と言える。ほかに英語の *melancholic*(ゆううつな)や *melanin*(黒さくろ石)などの語が用いられている。ついでだが, ドイツ語の *schwarz*(黒い)は, 古くインド・ゲルマン語系の言葉で, 原意は「汚ない色」をあらわし, 英語の *swart*, *swarthy* と由来を一している。現代英語の *black*(黒い)も語源はゲルマン系であるが, なぜかドイツでは一般用語としては定着していない。

アルブミン

単純タンパク質の一種で卵白アルブミンなどの名が知られているが, このアルブミン(英語, ドイツ語: *Albumin*)は, ギリシャ語の「白」を意味する *albus* から由来したものらしい。そういうえば写真のアルバム(英語, ドイツ語: *Album*)も同じ由来の言葉である。なおギリシャ語でもう一つ「白い, あかるい」をあらわすのに *leukos* というのがあり, このほうは化学ではロイコ体(英語: *leuco compound*, ドイツ語: *Leukokörper*)などの用語で用いられている。ひょっとしたらドイツ語の *leuchten*, *Licht* や英語の *light* も同じく共通の語源のものかもしれない。

(竹本 喜一)