

ノート 1.2 電気陰性度はどう決められたか

電気陰性度は、分子内で共有結合している原子が電子を引き付ける能力を表すパラメーターであり、結合エネルギーから直感的な仮定に基づいて Pauling がはじめて定義した (1932 年)^{1,2)}。同時期に、Mulliken は理論家の立場からイオン化エネルギーと電子親和力から電気陰性度を定義した (1934 年)³⁾。この二つの定義をもとに 50 年以上にわたって数値の改良がなされてきた。

Pauling は、異種原子の結合 A-B が極性をもたない“正常な共有結合”であれば、その結合エネルギー $D(A-B)$ 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 (算術平均あるいは幾何平均) で表すことができると仮定した。しかし、実際の極性結合は一般にこの平均値よりも大きい (イオン結合の寄与による共鳴安定化によると考えた) ことから、その差を Δ (または Δ') とし、元素の電気陰性度のパラメーター χ を定義した^{1,2)}。

$$\Delta = D(A-B) - [D(A-A) + D(B-B)]/2$$

または

$$\Delta' = D(A-B) - [D(A-A) \cdot D(B-B)]^{1/2}$$

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.18 \Delta^{1/2} \quad \text{または} \quad |\chi_A - \chi_B| = 0.208 \Delta'^{1/2}$$

正常結合エネルギーを定義するには幾何平均を用いる方が一般的であると考えたが、実際的には算術平均の方が反応熱から計算できるので、個々の結合エネルギーが不明の場合にも算出しやすく、多くの場合に使われている。さらに C~F の電気陰性度が 2.5~4.0 になるように、比例定数をかけて Pauling の電気陰性度が提案され、今でもその数値がよく引用される。

1961 年には Allred⁴⁾ が新しい結合エネルギーのデータに基づいて Pauling 電気陰性度の改定値を発表している。この値の方が信頼性が高いと思われる。

Sanderson⁵⁾ は結合距離に注目し、A-B の“純粋な共有結合エネルギー E_c ” は同一原子の結合エネルギーの幾何平均を共有結合半径の和 R_c と実際の結合距離 R_o の比で補正したもの $E_c(A-B) = [D(A-A) \cdot D(B-B)]^{1/2} (R_c/R_o)$ とし、一方“純粋なイオン結合エネルギー E_i ” は結合距離 R_o から単純に Coulomb 引力として計算した。実際の結合エネルギーは、原子上の部分電荷を用いて二つの結合エネルギー E_c と E_i の加重平均として表した。この部分電荷は原子の電気陰性度の違いから生じており、原子が結合を作るとその電気陰性度は (原子に部分電荷を生じて) 等しくなるという考え (principle of electronegativity equalization) に基づいて電気陰性度と部分電荷を関係づけた。以上の関係に基づいて、電気陰性度と結合距離および結合エネルギーがすべて矛盾しないように電気陰性度を決定した。

Mulliken の電気陰性度の定義は、ある意味でもっと直接的である。イオン化エネルギー

ギー I_A が大きいほど原子は電子を出しにくく、電子親和力 E_A が大きいほど電子を受け入れやすい。原子が電子を引き付ける能力を表す電気陰性度は両者の和を使って次式で定義することを提案した³⁾。

$$\chi_A = (I_A + E_A)/2$$

この数値に係数をかけて、Paulingの電気陰性度のスケールに合うようにした数値を表1に示した。Mullikenの定義によれば、原子の軌道ごとに電気陰性度を定義することができる(表2)。

また、AllredとRochow⁶⁾は、電気陰性度が原子表面の電場の強さで決まると考えて、価電子に対する有効核電荷 Z_{eff} と原子の共有結合半径 r を用いて次式で定義した。

$$\chi_A = 0.359(Z_{\text{eff}}/r^2) + 0.744$$

Allen⁷⁾は、さらに単純に、電気陰性度は原子の価電子の平均エネルギーで決まるとして、軌道エネルギーを価電子数で加重平均して電気陰性度パラメーターを計算した。

これらの電気陰性度パラメーターを表1に比較しているが、おおまかにはよい相関があるが、個々には一致しないところもある。しかし、電気陰性度はもともと定性的な概念であり、パラメーターの数値も半定量的なガイドラインに過ぎないと考えられるので、多くの教科書ではPaulingのオリジナルの数値あるいはAllredの改定値がPaulingの電気陰性度として引用されている。

引用文献

- 1) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570 (1932).
- 2) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bonds (1939); 小泉正夫訳 "ポーリング化学結合論 (改訂版)", 共立出版 (1962).
- 3) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **2**, 782 (1934); **3**, 537 (1935).
- 4) A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
- 5) R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2259 (1983); *J. Chem. Educ.*, **65**, 112, 227 (1988).
- 6) A. L. Allred, E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).
- 7) L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003 (1989).

表 1. 電気陰性度

元素	Pauling ^{a)}	Allred ^{b)}	Sanderson ^{c)}	A-R ^{d)}	Allen ^{e)}	Mulliken ^{e)}
H	2.2	2.20	2.59	2.20	2.30	3.06
Li	1.0	0.98	0.67	0.97	0.91	1.28
Be	1.5	1.57	1.81	1.47	1.58	1.99
B	2.0	2.04	2.28	2.01	2.05	1.83
C	2.5	2.55	2.75	2.50	2.54	2.67
N	3.0	3.04	3.19	3.07	3.07	3.08
O	3.5	3.44	3.65	3.50	3.61	3.22
F	4.0	3.98	4.00	4.10	4.19	4.44
Na	0.9	0.93	0.56	1.01	0.87	1.21
Mg	1.2	1.31	1.32	1.23	1.29	1.93
Al	1.5	1.61	1.71	1.47	1.61	1.37
Si	1.8	1.90	2.14	1.74	1.92	2.03
P	2.1	2.19	2.52	2.06	2.25	2.39
S	2.5	2.58	2.96	2.44	2.59	2.65
Cl	3.0	3.16	3.48	2.83	2.87	3.54
K	0.8	0.82	0.45	0.91	0.73	1.03
Ca	1.0	1.00	0.95	1.04	1.03	1.30
Cu	1.9	1.90	2.03	1.75	1.8	
Zn	1.6	1.65	2.22	1.66	1.6	
Ga	1.6	1.81	2.42	1.82	1.76	1.34
Ge	1.8	2.01	2.62	2.02	1.99	1.95
As	2.0	2.18	2.82	2.20	2.21	2.26
Se	2.4	2.55	3.01	2.48	2.42	2.51
Br	2.8	2.96	3.22	2.74	2.69	3.24
Rb	0.8	0.82	0.31	0.89	0.71	0.99
Sr	1.0	0.95	0.72	0.99	0.96	1.21
Ag	1.9	1.93	1.83	1.42	2.0	
Cd	1.7	1.69	1.98	1.46	1.5	
In	1.7	1.78	2.14	1.49	1.66	1.30
Sn	1.7	1.96	2.30	1.72	1.82	1.83
Sb	1.8	2.05	2.46	1.82	1.98	2.06
Te	2.1		2.62	2.01	2.16	2.34
I	2.4	2.66	2.78	2.21	2.36	2.88
Cs	0.7	0.79	0.22	0.86	0.66	
Ba	0.9	0.89	0.65	0.97	0.88	
Hg	1.9	2.00	2.20		1.76	
Tl	1.8	2.04	2.25			
Pb	1.8	2.33	2.29			
Bi	1.9	2.02	2.34			

(表 1 の脚注)

- a) 文献 2. b) 文献 4. c) 文献 5. d) Allred と Rochow の電気陰性度: 文献 6.
e) 文献 7.

表 2. Mulliken の電気陰性度

原子 (軌道)	電気陰性度	原子 (軌道)	電気陰性度
H (s)	2.21	Na (s)	0.74
Li (s)	0.84	Mg (sp)	1.17
Be (sp)	1.40	Al (sp ²)	1.64
B (sp ³)	1.81	Si (sp ³)	2.25
(sp ²)	1.93	P (p)	1.84
C (p)	1.75	(sp ³)	2.79
(sp ³)	2.48	S (p)	2.28
(sp ²)	2.75	(sp ³)	3.21
(sp)	3.29	Cl (p)	2.95
N (p)	2.28	K (s)	0.77
(sp ³)	3.68	Ca (sp)	0.99
(sp ²)	4.13	Ga (sp ²)	1.82
(sp)	5.07	Ge (sp ³)	2.50
O (p)	3.04	As (p)	1.59
(sp ³)	4.93	Se (p)	2.18
(sp ²)	5.54	(sp ³)	3.07
F (p)	3.90	Br (p)	2.62
		I (p)	2.52

J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry," Harper & Row, New York (1983)