

共鳴構造

オゾン、 O_3 は地球とそこに生息する動物を太陽からの強い紫外線から守ります。その化合物は特有の刺激性のある臭いを持った不安定で、青色、反磁性の気体です。分子のモデルがここに描かれています。次の節で分かるように、二つの原子の間の結合電子対は結合長や強度を決める上で重要です。オゾンは等しい $O-O$ 結合長を持っており、これは中心の O 原子の各辺に同数の結合対があることを示します。しかし、ルイス構造を描く指針に従うと、違った結論に達します。その分子のルイス構造を書くにあたって次の二通りの方法が可能です。

これらの構造は、各構造が中心の酸素の片側に二重結合を反対側に一重結合を持つことでは同じです。しかしどちらかがオゾンの実際の構造とすると、一方の結合($C=C$)は他方の結合($C-C$)よりも短くなります。オゾンの実際の構造はそうではありません。そこで Linus Pauling は、その問題を調和させるために**共鳴理論** (theory of resonance) を提案しました。オゾンについて、上に示した個々の構造を**寄与構造** (contributing structure) と名付けました。それらは共有結合について同じパターンと等しいエネルギーを持ちます。ポーリングの理論はいくつかの構造を組み合わせると**共鳴混成体** (resonance hybrid) にします。すなわち同じように寄与する構造の組み合わせで出来る構造です。

実際の結合が、これらの構造の混成であることを示すために、両頭の矢印 \leftrightarrow を使って寄与するルイス構造をつなげるのが一般的です。寄与するルイス構造を、しばしば**共鳴構造** (resonance structure) と言います。一方の構造は他方から孤立対を移動して結合を作り、そして結合電子対を移動して孤立対になるようにすることで形成されます。

しかし、用語として”共鳴”は言葉の不運な選択です；それは実際には起こらない電子対の移動を意味します。むしろ、構造を書くこの方法は、分子やイオンの実際の電子構造を記述し、なおかつ電子対結合を持ったルイス構造を維持しようとする試みです。

ここで共鳴概念を用いて、炭酸イオン CO_3^{2-} のような酸素を含むアニオンの結合を書いてみましょう。このアニオンは 24 個(12 対)の原子価電子を持っており、最初は次のように分布されているかもしれません。

炭素は 4 個の電子対を共有していませんから、1 個の二重結合が含まれます。三種の等価な表現は次の通りです、

そしてこれらの三種のルイス構造が共鳴混成体構造を構成します。この表現は実験結果と良い一致を示します。3 つ全ての炭素-酸素結合距離は 129pm で、 $C-O$ 一重結合(143 pm)と $C=O$ 二重結合(122 pm)距離の中間の値です。

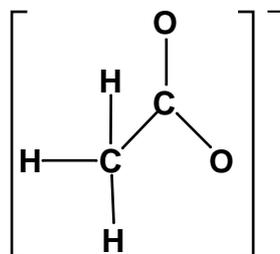
例題 9.2 共鳴構造を描く

アセテート(酢酸)イオンの共鳴構造を描きなさい。

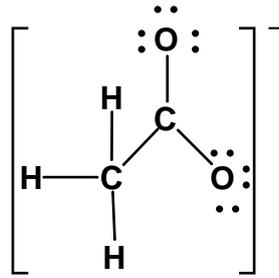
解：アセテート(酢酸)イオンは全体で 24 個の原子価電子あるいは 12 電子対を持ちます：

$$2 \times 4(C) + 3 \times 1(H) + 2 \times 6(O) + 1 (\text{負電荷}) = 24$$

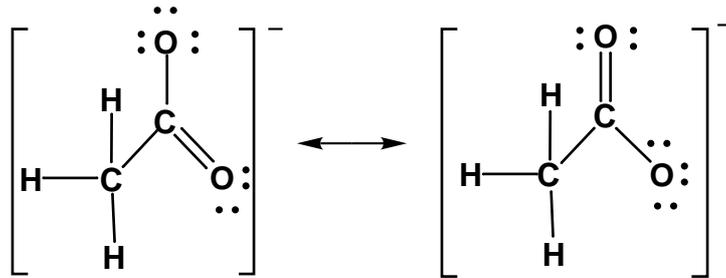
イオンは炭素-炭素結合を持ち、1 個の炭素は 2 個の O 原子に結合、他の炭素原子は 3 個の H 原子に結合しています。



6 対の電子は原子対間の単結合形成に用いられ、残りの 6 対の電子は O 原子周りの孤立対として置かれます。



左の C 原子は 4 対の電子を共有しています。他方の C 原子にも 4 対の電子を共有させるために、2 つの共鳴構造が描かれます。



練習問題 9.5 共鳴構造を描く

硝酸イオン、 NO_3^- の共鳴構造を描きなさい。

問題解決の鍵と考え方

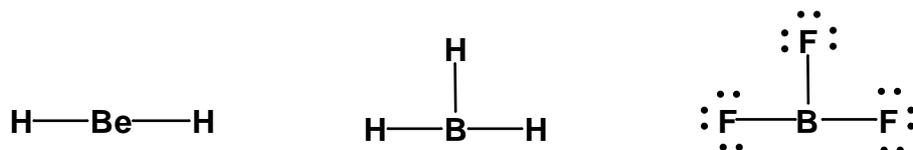
9.1 共鳴構造を描く

オクテット則に対する例外

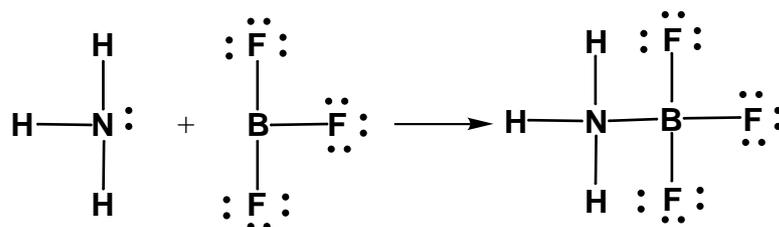
炭素、窒素、酸素、およびフッ素原子は、それらが分子やイオンの一部であると、一般に 4 つの電子対を共有しています。しかしながらホウ素は 3 つの電子対を共有する化合物を形成するものとして特に注目されます、そしてネオンを越えた典型元素は 4 対以上を共有します。

8 個以下の原子価電子の原子を含む化合物

中心原子の回りに 4 個よりも少ない電子対を持つ化合物があります。もちろん、水素はその原子価殻に最大 2 個の電子しか収容できません、従って他の原子と 2 個の電子を共有します。 BeH_2 では Be の回りにただ 2 個の電子対だけです、そして BH_3 や BF_3 では 3 個の電子対だけです。



この状況はホウ素化学では一般的なことです、それが多くのホウ素化合物を非常に反応性の高いものにします。ホウ素原子は 4 番目の電子対を収容できます、しかしその電子対が他の原子によって供給される時だけです。従って、 BF_3 のような分子は、非結合性電子対を持つ他の分子と容易に相互作用します。アンモニアはそのような分子です、 NH_3 と BF_3 は急速に反応して $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ を生成します。一つの結合が B と N 原子の間で形成され、そこでの結合電子対は N 原子に源を發します。



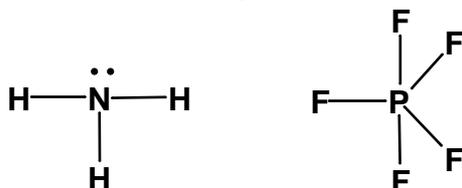
結合性電子対が結合した一方の原子に起源がある共有結合を**配位共有結合**(coordinate covalent bond)と呼びます。

8 個以上の原子価電子の原子を含む化合物

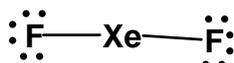
第三あるいはそれ以上の周期の元素が分子またはイオンの中心原子であると、4 個よりも多い電子対で囲まれるかもしれませんが(Tab. 9.3)。

Tab. 9.3 中心原子が 8 個以上の電子を持つルイス構造の例

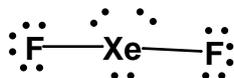
そのような元素は、利用できる d 軌道を持っていますので、原子価電子対を 5, 6, あるいは 7 個でさえ収容することができます。例えば、窒素は NH_3 , NH_4^+ , NF_3 などを形成するのみです、ところがリン、他の 5A 族元素は 5 あるいは 6 個の原子価電子対でも収容が可能です。



著者が大学生の頃、貴ガスは化合物を形成せず、それらが何故、形成しないのか色々な理論で説明されました。それから 1960 年代の始めに、いくつかの貴ガスの化合物が発見されました。初期の発見で興味を唆るものの一つが XeF_2 です、それはキセノンガスとフッ素ガスが入ったフラスコを太陽光の下に曝し、数週間後、 XeF_2 の結晶として、単離して得られます。Xe が中心原子で、その分子が全体で 22 個の原子価電子を持つことを知って、その電子ドット構造を構成出来ます： $8(\text{Xe に対して}) + 14(2\text{F に対して}) = 22$ 電子、または 11 電子対。まず 2 つの Xe-F 共有結合を作り、そして 2 つのフッ素原子の各々に 3 個の電子対を割り当てます。



ここまで 8 個の電子対を使いました、元の 11 個の対の内、3 個が残っています。残り 3 個の対はキセノンに置かれます、これは 4 電子対以上の電子対を収容できる原子です。従って、中心の Xe 原子周りに全部で 5 個の電子対(2 個が結合対そして 3 個が孤立対)を持つ安定な分子です。

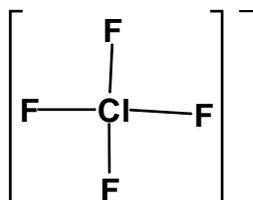


例題 9.3 中心原子周りに 8 個以上の電子を持つ分子のルイス構造

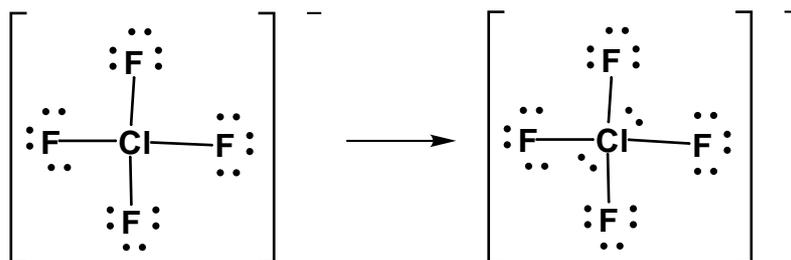
$[\text{ClF}_4]^-$ イオンのルイス構造を描きなさい。

解：Fig. 9.5 の従って、次のように進めます。

1. Cl 原子が中心原子です。
2. このイオンは 36 個の原子価電子を持っています： $7(\text{Cl}) + 4 \times 7(\text{F}) + 1$ (イオン電荷) あるいは 18 電子対
3. 4 つの一重共有 Cl-F 結合を持つイオンを描きます。



4. 末端原子に孤立対を置きます。4 個の F 原子に孤立対を置くと、2 個の電子対が残ります、そして Cl 原子は 4 対以上収容できますので、2 個の孤立対を中央の Cl 原子に置きます。

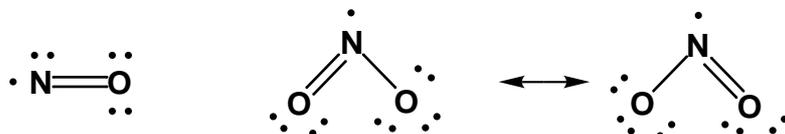


練習問題 9.6 中心原子周りに 8 個以上の電子を持つ分子のルイス構造

[ClF₂]⁺のルイス構造を描きなさい。Cl原子周りに何個の孤立対と結合対がありますか？

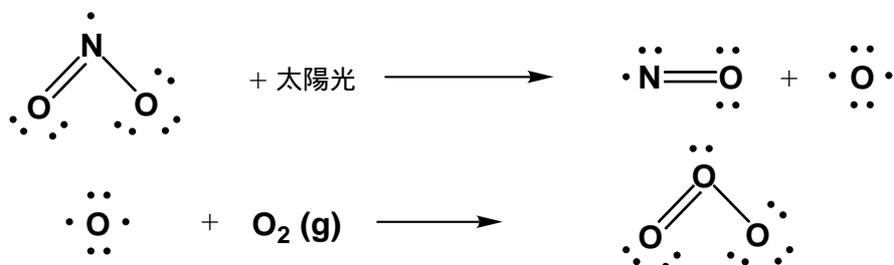
奇数の電子を持つ分子

これまで取り上げた全ての分子は対になった原子価電子のみを持っていました。しかし二三の安定な分子は奇数個の原子価電子を持っています。例えば、NOは11個の原子価電子、NO₂は17個の原子価電子を持っています。これらの分子のもっともらしい電子ドット構造は次の通りです：



共にN原子に奇数の電子が位置します。

NOやNO₂分子は、しばしば不対電子のために**フリーラジカル(free radical)**と呼ばれます。不対電子を持つ原子もフリーラジカルです。これらの不対電子は反応性にどのように影響を与えるのでしょうか？単純なフリーラジカル、H[•]とCl[•]は非常に反応性が高く、容易に反応してH₂、Cl₂、HClのような分子を与えます。従って、フリーラジカル分子は対の電子を持つ分子よりもはるかに反応性が高いことが期待され、大抵そうです。フリーラジカルは他のフリーラジカルと反応して電子が対になった分子を形成するか、他の分子と反応して新しいフリーラジカルを形成します。この種類の反応は空気汚染物質形成の中心となるものです。例えば、少量のNOやNO₂が車の排気ガスから放出されると、NO₂は太陽光の下で分解しNOとOになります。



遊離のO原子は空気中のO₂と反応してオゾンO₃を与えます、このオゾンは呼吸系に影響する空気汚染物質です。

フリーラジカルはそれら自身で反応して二量体を形成する傾向も持っています。例えば、NO₂ガスを冷やすと、二量化して無色のN₂O₄になります。

予想されるように、NOとNO₂は奇数の電子が他の電子と対になっていないので、常磁性です。実験的な証拠がO₂分子も二つの不対電子と二重結合を持った常磁性分子であることを示します(8.1章)。O₂の予想されるルイス構造は一つの二重結合を示しますが、しかし全ての電子は対になっています。しかし実験事実合うO₂の一般的なルイス構造を書くことが出来ません。

問題解決の鍵と考え方

9.2 ルイス電子ドット構造を描く