

## 9.4 結合の性質

### 結合次数

**結合次数**(order of a bond)とは分子中の二つの原子が共有する結合電子対の数です。種々の分子の性質は、この概念を用いて理解されます。それには原子間距離(結合長)、お互いから電子を引き離すのに必要なエネルギー(結合エネルギー)が含まれます。この教科書では 1 と 3 の間の結合次数とその間の半端な結合次数に出会うでしょう。

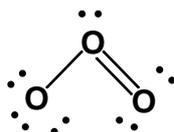
一対の原子の間に一重共有結合だけがある場合、結合次数は 1 です。例は次の分子にある結合です：

二つの原子間で二つの対が共有されると結合次数は 2 です。例に  $\text{CO}_2$  の  $\text{C}=\text{O}$  結合とエチレン  $\text{C}_2\text{H}_4$  の  $\text{C}=\text{C}$  結合があります。

二つの原子が 3 本の結合で繋がれると結合次数は 3 です。例としてアセチレンの炭素-炭素結合と、一酸化炭素  $\text{CO}$  の炭素-酸素結合、そしてシアニドイオン  $\text{CN}^-$  の炭素-窒素結合があります。

端数の結合次数は共鳴構造を持つ分子やイオンに起こり得ます。例えば、 $\text{O}_3$  での各酸素-酸素結合の結合次数はどうなるでしょうか？ $\text{O}_3$  の各共鳴構造は、二つの酸素-酸素結合に数えられる全体で 3 個の共有結合対に関して、一つの  $\text{O}-\text{O}$  一重結合と一つの  $\text{O}=\text{O}$  二重結合がそれぞれあります。原子の結合対の結合次数を次のように定義すると

そうすると、次数はオゾンに関しては  $3/2$  となります。



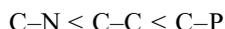
### 結合長

**結合長**(bond length)、二つ結合原子の核間距離は主に原子の大きさによって決められます(8.6 章)。元素に関しては、結合の次数が距離の最終的な値を決めます。

Tab. 9.4 は、一般的な化学結合の結合長をまとめてあります。これらは平均値であると認識することが大切です。分子の隣に位置する相手によって、ある特定の結合距離は影響を受けます。例えば、メタン、 $\text{CH}_4$  の  $\text{C}-\text{H}$  結合は 99.3 pm、ところがアセチレン、 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  では 95.9 pm しかありません。変化の幅は Tab. 9.4 に示された平均値から 10%位は可能性があります。

Tab. 9.4 いくつかの近似的な単結合長および多重結合長

原子のサイズは、周期表の元素の位置によって比較的滑らかに変わります(Fig. 8.10)。同じ次数の結合を比較すると、結合長は大きな原子では大きくなります。このように、炭素やその他の元素を含む結合は系列に沿って増加します。



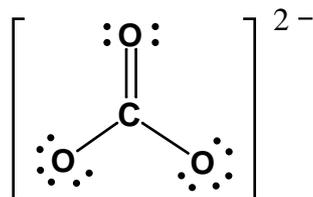
同様に  $\text{C}=\text{O}$  結合は  $\text{C}=\text{S}$  結合より短く、 $\text{C}\equiv\text{N}$  結合は  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合よりも短くなります。これらの傾向は余白に示された相対的なサイズから予測が可能です、いくつかの結合長が Tab. 9.4 に示されています。

同じ二つの原子間の結合を比較すると、結合次数の効果は明白です。例えば、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{O}$  の系列では結合次数が増えると、結合は短くなります。

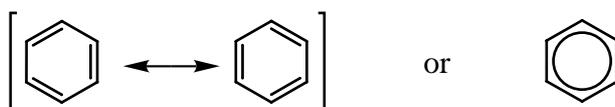
結合	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}\equiv\text{O}$
結合次数	1	2	3
結合長(pm)	143	122	113

$\text{C}-\text{O}$  一重結合に第二の結合を加えて  $\text{C}=\text{O}$  にすると結合が 21 pm 短くなります。もう一つ加えると  $\text{C}=\text{O}$  から  $\text{C}\equiv\text{O}$  へ 9 pm の結合の減少になります。一般に、原子間の二重結合は、同じ組み合わせの原子間では一重結合より短くなります、そして同じ原子間の三重結合は更に短くなります。結合している原子間の電子密度が増加すると、原子はより強く結合し、核はより近づいてきます。

炭酸イオン、 $\text{CO}_3^{2-}$ は三つの等価な共鳴構造を持っており、その C-O 結合次数は  $4/3$  です(4 つの電子対が中心の炭素原子を 3 個の酸素原子と繋いでいます)。従って、これが結合距離(129 pm)を C-O 一重結合(143 pm)と C=O 二重結合(122 pm)の大体の中間にします。



ベンゼン、 $\text{C}_6\text{H}_6$  は化学で重要な役割を果たしています。化合物が重要な溶媒であるだけでなく、その H 原子は他の原子や原子の集団と置き換わって何千もの違った化合物を生成します。ベンゼンは平面で同じ長さの炭素-炭素結合を持ち、対称です。各炭素-炭素結合は 139 pm の長さで、C-C 一重結合(154 pm)と C=C 二重結合(134 pm)の長さの中間です。化学者はこれを図の左側の共鳴構造、あるいは右側の形で表します。右側の構造の中心にある円は、3 個の二重結合を形成する 6 個の電子が環の 6 個の炭素原子に非局在化(拡がる)していることを示します。



#### 練習問題 9.7 結合距離と結合次数

1. 次の結合の結合次数を示し、結合距離が減少する順に並べなさい: C=N, C≡N, および C-N。
2.  $\text{NO}_2^-$  の共鳴構造を描きなさい。このイオンの NO 結合の結合次数は? Tab. 9.4 を使って N-O と N=O の結合距離を求めなさい。これと  $\text{NO}_2^-$  の NO 結合距離と比較しなさい(124 pm)。差があれば、それを説明しなさい。

#### 結合エネルギー

**結合解離エネルギー (bond dissociation energy)**、 $D$  は標準状態、気相での反応物と生成物に関わる分子の結合切断のエンタルピー変化です。結合次数がそれぞれ 1, 2, 3 のエタン( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ )、エチレン( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ )、アセチレン( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ )の炭素-炭素結合を切断することを想像してみます。エタンの C-C 結合がこの系列で最長で、アセチレン C≡C 結合が最も短いことと同じ理由で、結合の切断にもエタンに関して最少、アセチレンでは最大のエネルギーが必要です。

$D$  は外界から分子へ移動するエネルギーを表しますから、 $D$  は正の値を持ち、分子の結合切断(開裂)の過程は常に吸熱的です。

ここで議論した分子の炭素-炭素結合切断に供給されるエネルギーは、同じ結合が形成するとき放出されるエネルギーと同じでなければなりません。気相で原子やラジカルからの結合形成は常に発熱的です。これは、例えば、2 つの  $\text{CH}_3$  ラジカルから  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  が生成する  $\Delta H$  が  $-347 \text{ kJ/mol}$  であるということです。

いくつかの実験で求められた結合エネルギーを Tab. 9.5 にまとめました。次の重要な点に注目して下さい。

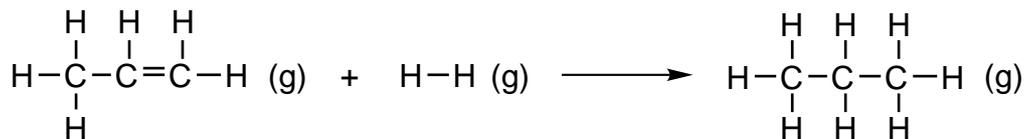
#### Tab. 9.5 いくつかの平均の単結合および多重結合エネルギー

- リストにあるエネルギーは全て正符号です。結合モル当たりの切断に必要なエネルギーです。結合生成の場合、モル当たりのエネルギーの大きさは同じで、符号が負になります。
- エネルギーは平均結合エネルギーです。例えば、C-H 結合は  $414 \text{ kJ/mol}$  の平均エネルギーを持っています。この値は結合長が分子によって変わるように、分子によって  $30 - 40 \text{ kJ/mol}$  変わります。
- 結合エネルギーは、気体状態の原子や分子部分について定義されます。反応物が固体や液体の場合、結合エネルギーを用いる前に、それを気体に変化させるに要するエネルギーを含めねばなりません。例えば、液体の臭素を気体の臭素原子に変えるに必要なエネルギーを知るためには、まず液体臭素から臭素気体への変換のためのエネルギーを見つけ、それを 1 モルの臭素-臭素結合の切断に要するエネルギーに加えます。
- 最後に結合エネルギーが結合次数の増加と共に増大することを確認して下さい。

分子間の反応では、反応物の結合が切断され、生成物に新しい結合が形成されます。新しい結合が形成される時に、放出されるエネルギーが元の結合の切断に要するエネルギーよりも大きいと、反応全体として発

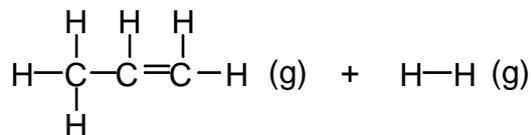
熱反応です。もしそれが逆ならば、全体として反応は吸熱的です。実際どうなるか見てみましょう。

天然オイルは水素化と呼ばれる反応、水素の付加によって脂肪に変えられます。この種の反応の簡単な例は、炭化水素プロペンのプロパンへの変換です。



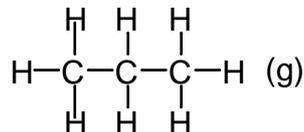
もしプロペンやプロパンの生成エンタルピーが分かっているならば、6章で示した方法を用いて、反応のエンタルピー変化を知ることが出来ます。けれども、それらの値が無いと仮定しましょう。そのような場合、結合エネルギーを使って反応のエンタルピー変化の評価が出来ます。第一段階は反応物と生成物を調べてどの結合が切れ、どの結合が形成されるか見ることです。問題の反応では1つのC-C結合、6つのC-H結合は変化しません。このように影響される結合だけに注目します。

切れる結合：1モルのC=C結合と1モルのH-H結合



必要なエネルギー = C=C結合に対して 611 kJ + H-H結合に対して 436 kJ = 1047 kJ

形成される結合：1モルのC-C結合と2モルのC-H結合



発生するエネルギー = C-C結合に対して 347 kJ + 2モル(C-H結合に対して 414 kJ / mol) = 1175 kJ

結合エネルギーを用いて反応のエンタルピー変化を求める場合、切断される全ての結合のエネルギーの総和から形成される結合エネルギーの総和を差し引きます。

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \Sigma D(\text{切れた結合}) - \Sigma D(\text{形成された結合})$$

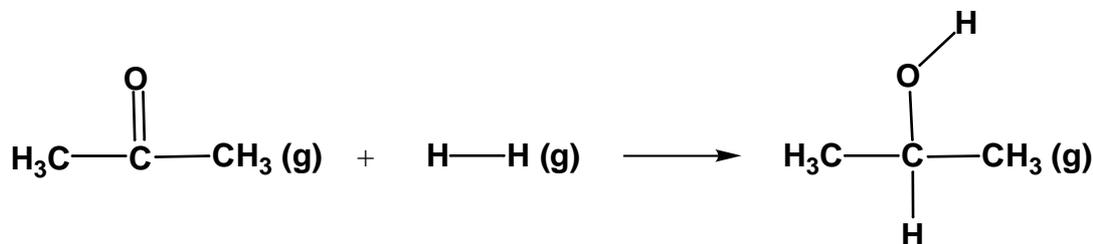
この式は切断される各結合のエネルギーにその形の結合の数を掛け、それらの総和を求めることを示しています。それから、形成される各結合のエネルギーを結合数倍して、その総和を求めます。結合形成は発熱的ですから、“ $\Sigma D(\text{形成された結合})$ ”量が“ $\Sigma D(\text{切れた結合})$ ”量から差し引かれます。従って、水素化反応に対して

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = 1047 \text{ kJ} - 1175 \text{ kJ} = -128 \text{ kJ}$$

正味の反応は発熱的です。(プロペンとプロパンの生成のエンタルピーを用いると、 $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -123.8 \text{ kJ}$ です、これは結合エネルギーの計算が多くの場合、許容出来る結果を与えることを示しています。)

#### 例題 9.4 結合エネルギーを使って

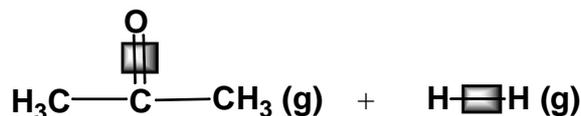
アセトン、一般的な工業用溶剤は水素添加によりイソプロパノール、消毒用アルコールに変換出来ます。



結合エネルギーを用いて反応のエンタルピー変化を予測しなさい。

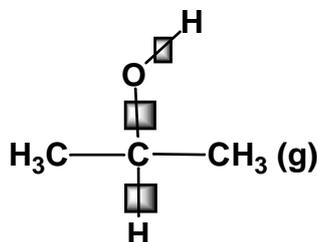
解：まず反応物と生成物を見て、切断される結合と形成される結合を調べます。この反応では2個のC-C結合と6個のC-H結合が変わりません。そこで、反応物で切断された結合と生成物に形成された結合にだけ注目します。

切断された結合：1モルのC=O結合と1モルのH-H結合



必要とされるエネルギー = 745 kJ (C=O) + 436 kJ (H-H) = 1181 kJ / mol

形成された結合： 1 モルの C-H 結合、1 モルの C-O 結合および 1 モルの O-H 結合



発生するエネルギー = 414 kJ (C-H) + 351 kJ (C-O) + 464 kJ (O-H) = 1229 kJ / mol

$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \sum D(\text{切断された結合}) - \sum D(\text{形成された結合}) = 1181 \text{ kJ} - 1229 \text{ kJ} = -48 \text{ kJ}$

正味の反応は発熱的と予想されます。

練習問題 9.8 結合エネルギーを使って

Tab. 9.5 の結合エネルギーを使って、気体のメタン、 $\text{CH}_4$  の燃焼熱を求めなさい。すなわち、メタンと  $\text{O}_2$  から水蒸気と炭酸ガスを生成する反応の  $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$  を計算しなさい。

### 結合分極と電気陰性度

全ての原子が原子価電子を等しい力で捕まえているわけではありませんし、又電子を同じ容易さで受け入れるわけでもありません(8.6 章)。すなわち、元素はそれぞれ異なるイオン化エネルギーと電子親和力を持っています。この振る舞いは分子にも持ち越されます。一般的なこととして、二つの異なる種類の原子が結合を形成すると一方は他方より共有対を強く引きつけます。同一の二つの原子が結合を形成すると、結合対は等しく共有されると考えます。

結合対が二つの原子間で等しく共有されない場合、結合電子はそれらの中間の点より一方の原子に偏ります。その変位が進むと、その対が偏った原子は負の電荷を取り始めます、それは単に、その原子を取り巻く負電荷の電子の数が核の正電荷を越え始めるからです。同時に結合の反対側の原子は電子の密度が減り、正電荷を帯び始めます。このように結合が正の端と負の端を持ちます；すなわち電極を持っており、**分極結合 (polar bond)** と呼びます。もし結合対の変位が正に完全ならば、結合はイオンの、ルイスの書き方では原子記号の横に+と-の符号を付けます。しかしその変位が完全ではないとき、結合は**分極(極性)共有結合 (polar covalent bond)** であると言います。この極性は原子記号に  $\delta+$  や  $\delta-$  を添えて示します、ここで  $\delta$  (ギリシャ文字デルタ) は部分電荷を意味します。分極結合を持つ一般的な分子の 3 例を図に示します。もし結合電子対の正味の変位がなければ、対は等しく共有され、結合は**非極性共有 (nonpolar covalent)** です。

1930 年代ライナス・ポーリングは、結合のエネルギーを分析して、原子電気陰性度の尺度を開発しました (Fig. 9.6 と 9.7)。ある分子中の原子の**電気陰性度 (electronegativity) ( $\chi$ )** は原子がそれ自身に電子を引きつける能力の尺度と考えられています。原子の電気陰性度は (a) 結合が分極しているかどうか、(b) 結合のどの原子が負で、どれが正か、(c) 一つの結合が他よりも分極しているかどうか等を決めるのに役に立ちます。

Fig. 9.6 元素の電気陰性度の原子番号に対するプロット

Fig. 9.7 周期表配置での電気陰性度

Fig. 9.6 と 9.7 を検討すると、次のような特徴や周期的傾向が注目されます。

- 最大の電気陰性度(4.0)の元素は表の右上隅のフッ素です。最小値の元素は左下隅のフランシウムです。一般に、電気陰性度は周期表の左から右へ大きくなり、そして族を下降すると小さくなります。これらの傾向は明らかにイオン化エネルギーと電子親和力の傾向に関係しています。
- 周期を横断して電気陰性度が最も大きな変化を示すのは第二周期(Li.....F)においてです。(原子から原子へ、値が 0.5 ずつ増えるのに注目して下さい。)
- 金属は一般的に 1 より少し小さな値からおよそ 2 の範囲の電気陰性度を持ちます。亜金属(メタロイド)はおよそ 2、そして非金属は 2 より大きな値を取ります。

・貴ガスに関しては値がありません、なぜならキセノンとクリプトンだけが化合物を生成しますから。

電気陰性度の周期的傾向は、最大の電気陰性の原子が表の右上角に、一方最少の電気陰性のものが左下角にあることを示しています。周期表のこれら二つの反対の領域の原子が化合物を形成すると、この大きな電気陰性度の差のため、その対の電気陰性度の大きい方の原子は強く結合電子を引きつけ、結合は分極します。もし電気陰性度差が大きいと、結合は殆どあるいは、完全にイオン性です。例えば、CsFは非常に分極する(殆どイオン性)組み合わせで、それは各元素が周期表の反対の角にあるからです。 $\chi$ 値の差、 $\Delta\chi$ は $3.2 [= 4.0(\text{F}) - 0.8(\text{Cs})]$ です。電気陰性度に基づいて、Csは正、Fは負、そして結合は非常にイオンのです。

### 例題 9.5 結合分極の評価

次の結合対について、どちらが分極しているか(極性が大きい)、そして正と負極を示しなさい。

1. Li-F と Li-I
2. C-S と P-P
3. C=O と C=S

解：

1. Li と F は周期表の反対側に位置します(フッ素は右上端、 $\chi(\text{Li}) = 1.0$ ,  $\chi(\text{F}) = 4.0$ )。同様に Li と I は表の反対側にありますが、I は右下端で( $\chi(\text{I}) = 2.5$ )、F よりも電気陰性度は小さくなります。従って、Li の正電荷、ハロゲン化物の負電荷に伴い、結合は強く分極する(極性を持つ)と予想されますが、Li-F 結合が Li-I よりもより分極しています。事実、LiF は CsF と同じくらいイオン性です
2. P-P 結合は同種の 2 原子間結合なので、非極性(あるいは純粋な共有結合性)です。C は第 2 周期にあり、S は第 3 周期ですが、表の右端近くにあります。結果として、C と S は同じ電気陰性度(2.5)を持ち、その結合も非極性であると予想されます。
3. O は周期表 S の真上にあります、それで O は S よりもより電気陰性です。従って、C=O は問い(2)で非極性と予測された C=S よりも分極しています。C-O 結合については、O が分極した C-O 結合でより負電荷を持つ原子です。この場合、 $\Delta\chi$ は 1.0、中位の極性の結合です。

### 練習問題 9.9 結合分極

次の結合の各対について、どちらが分極しているか決めなさい。各分極した結合の正極と負極を示しなさい。まず周期表の原子の相対的な位置から予想し； $\Delta\chi$ を計算して確かめなさい。

1. H-F と H-I
2. B-C と B-F
3. C-Si と C-S