

9.6 分子極性

9.4 章で“極性”という用語を、一方の原子が部分的に正電荷を他方が部分的に負電荷を帯びた結合を表すのに用いました。しかし、大抵の分子は少なくともある種の分極した結合を持っていますので、分子は極性を持ちます。分極した分子では電子密度は分子の一方に向かってたまり、その側で僅か負電荷、 δ^- を帯び、反対側では等量の僅かの正電荷、 δ^+ を帯びます(Fig. 9.16)。

Fig. 9.16 分極した分子では原子価電子密度は少し分子の片方に寄ります。電荷移動の方向、すなわち分子分極の方向を示すために、矢印の頭を分子の負の端に向け、分子の正の端に正符号をつけた矢印(+ $\rightarrow$ -)を用います。

分子が分極しているかどうかを決める因子を記す前に、分子の分極性の実験的な測定に目を向けてみましょう。極性分子は、電場に沿って分子を並べようとする作用を電場から受けます(Fig. 9.17)。電場が一对の相對する電極板で作られた時、各原子の正の端は負の極板に引きつけられ、負の端は正の極板に引きつけられます。分子が電場に沿って並ぶ程度は分子の**双極子モーメント(dipole moment)**、 μ に依存します、これは部分電荷の大きさ(δ^+ と δ^-)と、それを分ける距離の積で定義されます。双極子モーメントの SI 単位はクーロン・メートルです、しかし伝統的にはデバイ(D)という誘導単位で与えられてきました(ここで $1\text{ D} = 3.34 \times 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$)。双極子モーメントは実験的に決定されます。その代表的な値を Tab. 9.6 に示しました。

Fig. 9.17 分子が電場下、極板の間に位置すると、分子は電場の力で配向します。分子の負の端は正の極板に引っ張られ、逆も同じです。この性質が電極間の静電容量(電荷を保持する能力)に影響し、実験的に双極子の大きさを測る手段を与えてくれます。

Tab. 9.6 いくつかの双極子能率

一つの極性分子の負の端ともう一つの分子の正の端との間の引力は(双極子-双極子作用と呼び、13.2 章で議論します)水の性質や他の極性物質の性質に非常に重要な効果を与えます。例えば、分子の極性は液体が凝固したり、沸騰する温度、液体がある種の気体や固体を溶解するかどうか、他の液体と混ざるか、ガラスや他の固体に粘着するか、他の物質とどのように反応するかなどを決める上で重要です。

簡単な分子が極性である場合を予測するには、分子が極性結合を持つかどうか、結合がお互いどのような位置関係あるかを考えなければなりません。この手助けには、Fig. 9.18 の極性 C-T 結合を持った CT_n 型の分子を考えて下さい。次のような場合、 CT_n 分子は極性ではないでしょう

- ・全ての T 原子(又はグループ)が Fig. 9.18 に示されるように幾何構造的に中心原子 C の周りで対照的に配置されている。
- ・末端の T 原子(又はグループ)が同じある。
- ・末端の T 原子(又はグループ)が同じ部分電荷を持っている。

一方、末端原子の T の一つが異なり、よって異なる部分電荷(δ)を持つと、分子は極性です。分子が対照的な配置でない場合も極性です。

Fig. 9.18 CT_n 型の分子、C は中心原子、T は末端原子。すべての末端原子 T が同じであると、これらの幾何構造の分子は極性ではありません。

まず二酸化炭素、 CO_2 のような直鎖状の三原子分子を考えて見ましょう。ここで、各 C-O 結合は極性で、結合双極子の負端は酸素です。末端原子は C 原子から同じ距離にあり、共に δ^- 電荷を持っています、そして中央の C 原子の対して対称的な配置にあります(Fig. 9.18 の CT_2 を参照)。従って、 CO_2 はたとえ各結合が分極していても、分子双極子を持ちません。

平面三角形分子 CT_3 の 3 つの T 原子は中心原子に対して対称的に配置されています、T 原子は正三角形の角にあるからです；それらの間の角度は全て同じ(120°)です。平面三角形分子 BF_3 では、B-F 結合は非常に極性です、なぜなら F は B よりもずっと電気陰性だからです(B の $\chi = 2.0$ そして F の $\chi = 4.0$; Fig. 9.7 参照)。しかし分子は非極性です、なぜなら 3 つの末端原子は同じ δ^- 電荷を持ち、ホウ素原子から同じ距離にあり、中央のホウ素原子に対して対称の配置にあるからです(Fig. 9.18 の CT_3 を参照)。

平面三角形分子ホスゲン、 Cl_2CO は極性です($\mu = 1.17\text{ D}$)。ここで角度は全てほぼ 120° で、C 原子に対して

O と Cl 原子は対称的に配置されています。しかし、分子中の 3 つの原子の電気陰性度は異なります、 $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{C})$ 。それで、分子の中心から離れた位置への電子密度の偏りが生まれ、主に O 原子に向かって起こります。

単純な正四面体分子の四塩化炭素、 CCl_4 は非極性です、全ての Cl 原子が同じ δ^- 電荷を持ち、対称的に中央の炭素原子のまわりに分布されているからです (Fig. 9.18 の CT_4 を参照)。しかし、 CHCl_3 (クロロホルム) のように Cl 原子の 1 つ、またはそれ以上を H に変えると極性分子になります。 CHCl_3 では H 原子の電気陰性度は Cl 原子よりも小さく、炭素-水素の距離も炭素-塩素距離と違います。

CHCl_3 の原子の電気陰性度が $\text{Cl}(3.0) > \text{C}(2.5) > \text{H}(2.1)$ ですから、Cl 原子が分子の負側に位置します。これは分子双極子の正の端が H 原子に、負の端が Cl 原子に向くことを意味します (Fig. 9.19)。つまり完全に対称的な正四面体分子 - CT_4 の T 原子が全て同じ - は非極性です (Tab. 9.6)。

Fig. 9.19 コンピューター計算によるクロロホルム、 CHCl_3 。原子は部分電荷によって色づけされています。赤は正電荷を持った原子、黄は負電荷を持った原子を表します。原子の大きさは部分電荷の相対的な大きさを示します。予想通りに、正電荷の大部分は H 原子にあり、負電荷は Cl 原子上にあります。計算値は $\text{H} = +0.16$, $\text{C} = -0.036$, $\text{Cl} = -0.041$ 。

正四面体分子の原子の 1 つが NH_3 のように孤立対で置き換わっても、電子対の幾何構造はなお正四面体ですが、しかし分子構造は三方ピラミッド型です。ここで N-H 結合は極性で、それは H の電気陰性度が N よりも小さいからです。分子も同様に極性です、なぜなら N-H 結合が対称的に配置されていないからです。一般に三方ピラミッド型分子は極性で、それは電子の孤立対が分子の反対側の C-T 結合に位置するからです (Tab. 9.6)。

水は正四面体電子対構造を持ち、屈曲した、三原子分子です。O は $\text{H}(2.1)$ よりも大きな電気陰性度 (3.5) を持つので、O-H 結合は極性で、H 原子に δ^+ 電荷が存在します。H 原子は中心の O 原子から同じ距離にありますが、対称的には配置されていません。これは電子対が H 原子から O 原子に向かって引っ張られることを意味します。電子密度は分子の O 側にたまり、分子を電気的に“偏った”ものにします、従って極性です ($\mu = 1.85 \text{ D}$)。一般に屈曲した三原子分子は極性で、それは孤立対が末端原子が分子の一方に、孤立対がその反対側になる配置を取るからです (Tab. 9.6)。

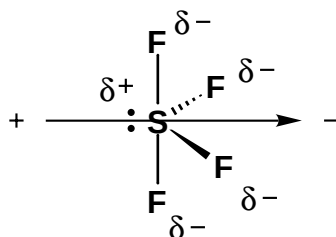
例題 9.11 分子の極性

三フッ化窒素 (NF_3)、ジクロロメタン (CH_2Cl_2)、四フッ化硫黄 (SF_4) は極性ですか、非極性ですか？ 極性ならば、分子の負極と正極の側を示しなさい。

解： NF_3 は NH_3 と同じ錐体 (ピラミッド) 構造を取ります。F が N よりも電気陰性で、各結合は分極します、より負な端は F 原子です。 NF_3 は全体として極性分子です。

CH_2Cl_2 では電気陰性度は $\text{Cl}(3.0) > \text{C}(2.5) > \text{H}(2.1)$ の順序です。H-C と C-Cl の結合は分極しています、全体としての電子の動きは H 原子から Cl 原子に向かってです。C 原子周りの電子対構造は正四面体ですが、分極した結合が対称な配置にはなれません。よって分子は 2 個の Cl 原子に向かって負端を、2 個の H 原子に向かって正端を持って分極します。

四フッ化硫黄 (SF_4) は三方両錐の電子対構造を取ります (Fig. 9.13)。孤立対は位置の一つを占めるので、S-F 結合は対称に配置されません。その上、S-F 結合は非常に極性で、F に負端を持つ結合双極子です。 ($\chi(\text{S}) = 2.5$, $\chi(\text{F}) = 4.0$; Fig. 9.7 参照) よって、 SF_4 は極性分子です。アキシアルの S-F 双極子は互いに相殺します；共に反対を向いています。しかし、エカトリアルの S-F 結合双極子は共に分子の片方を向いています。よって正味の双極子は 0.632 D です。



練習問題 9.16 分子の極性

次の分子について、分子が極性かどうか、どの側が正で、どの側が負か決めなさい： 1. BFC_2 , 2. NH_2Cl , 3. SCl_2 。

章のハイライト

この章の学習が終わると、次の事項が可能になります：

- ・ある特定の元素の**原子価電子(valence electron)**の数を決める(9.1 章)。
- ・共有(covalent)およびイオン結合(ionic bonding)の違いを定義する(9.2 章)。
- ・八隅則(オクテット則)(octet rule)を用いて、共有結合化合物の**ルイス電子ドット構造(Lewis electron dot structure)**を描く(9.3 章)。
- ・2A や 3A 族が必ずしもオクテット則に従わず、第 3 周期以上の元素もまた、従わないことを認識する(9.3 章)。
- ・分子やイオンに対して 1 個以上のルイス構造が書ける場合、これらを**共鳴構造(resonance structure)**と呼ぶことを理解する。実際の構造は複合した**共鳴混成体(resonance hybrid)**として組み立てられる(9.3 章)。
- ・結合次数(bond order)、結合長(bond length)、結合解離エネルギー(bond dissociation energy)を定義し、その傾向を予測する(9.4 章)。
- ・計算に結合解離エネルギー、D を用いる(9.4 章)。
- ・電気陰性度(electronegativity), 分子中の原子が電子を引きつける能力–の概念を用いて、分子の分極結合を理解する(9.4 章)。
- ・酸化数と**形式電荷(formal charge)**の違いを理解し、形式電荷を用いて、正しい共鳴構造を決める(9.4 章)。
- ・原子価殻電子対反発(valence shell electron pair repulsion) (VSEPR)理論による分子やイオンの形や幾何構造を予測する(9.5 章)。
- ・分子が分極しているどうか予測する(9.6 章)。