基礎無機化学　第10回

分子構造と結合(1)

オクテット則，共鳴，形式電荷と酸化数

講義の後半では，化学結合＝原子の結びつきを扱う

最初は「ルイスの理論」と関連する話題を，続いて「分子軌道法」を取り扱う．

この「分子軌道法」は正確ではあるが計算が難しく，人間には理解しにくい結果を示すことも多い．

そこで，あまり精密さが必要ない場合にはもっと簡略化した考え方が利用されている．後半講義の最後には，そのような考え方に関係する昇位と混成について説明する．

それぞれの関係は，ざっくり言うと次のようになる．

ルイスの理論：非常に荒い近似

経験則．単純でわかりやすい．

量子論（の結果）の「極端な単純化」に近い．

例外も多く，実物とのズレも大きい．

現象論的

昇位と混成を取り入れた結合描像

量子化学を少しを取り入れている．

原子軌道の考え方を強く残し，基本的には

結合は2原子間に局在として考える．

分子軌道法(MO法)：完全に量子論に基づく．

そこそこ複雑．かなり正確だが，計算が大変で

時間もかかる．まず最初に分子全体に広がった

「分子軌道」を作り，そこに電子が入る，と考える．

量子化学

本日のポイント

化学結合：電子対を共有し，原子同士がつながる

オクテット則：原子の周りには電子が8個（が多い）

ルイス構造（化学結合を単純に理解できる）

※ただし荒い近似なので，例外も多い

共鳴：ルイス構造の欠点の補正（ただし不完全）

複数の構造が「混ざっている」と考える．

→　これにより中間的な構造を表現

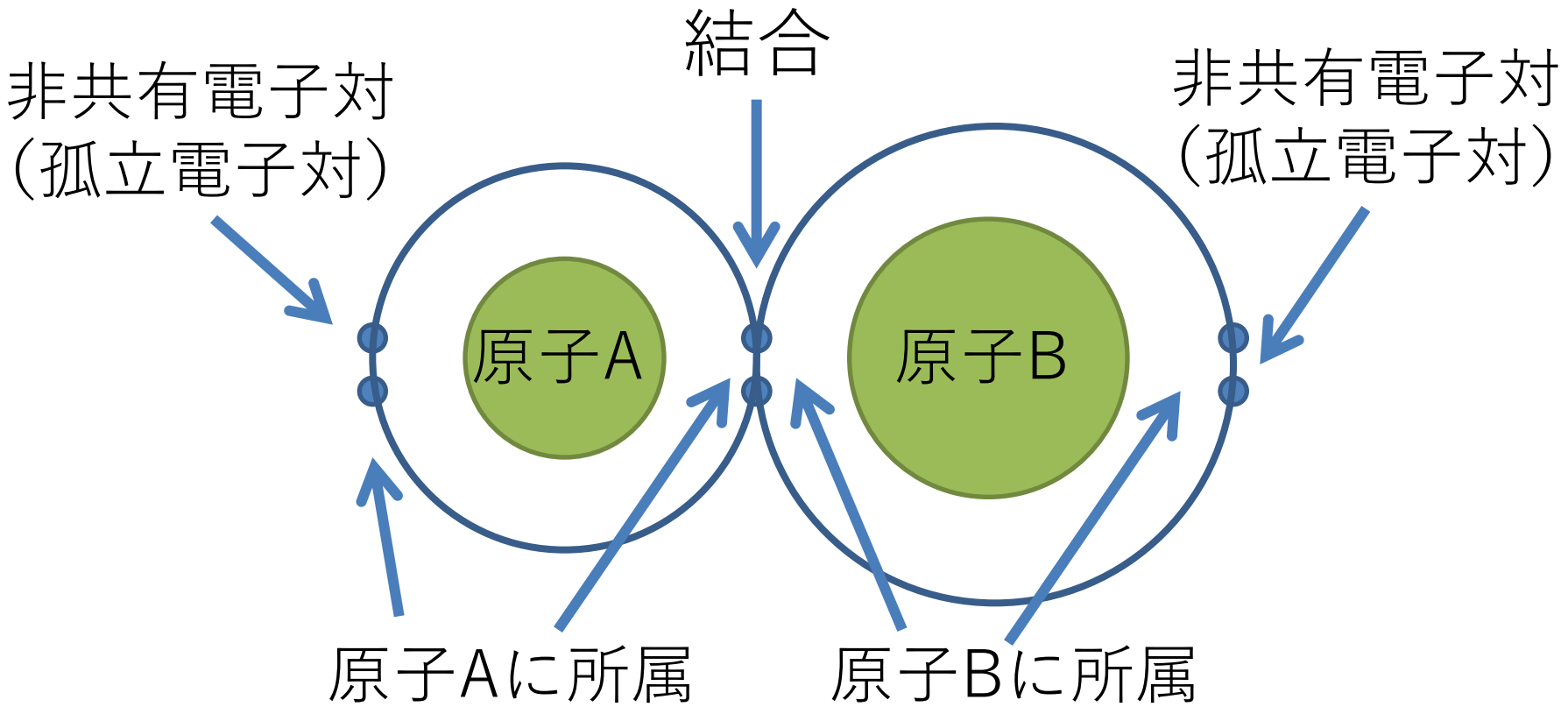
酸化数・形式電荷：分子中の電子分布の「近似」

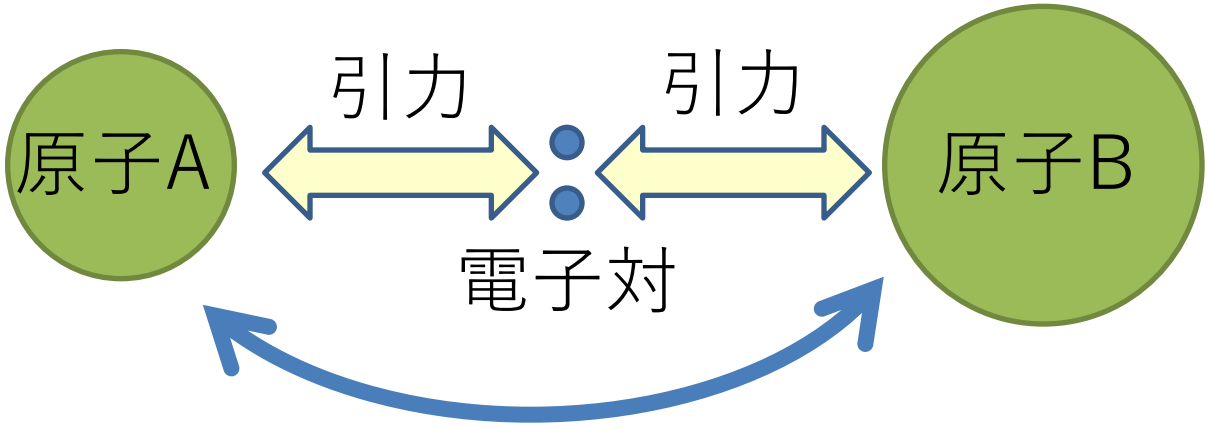
分子内の結合の分極が理解しやすい

ルイス構造とオクテット則

原子がいくつか繋がる（＝結合する）と，分子になる
……では，結合とはなんなのだろうか？

ルイスの解釈：「電子対を2つの原子で共有するのが結合」
※なぜ電子が2個ペアになるのかは量子論の完成まで不明

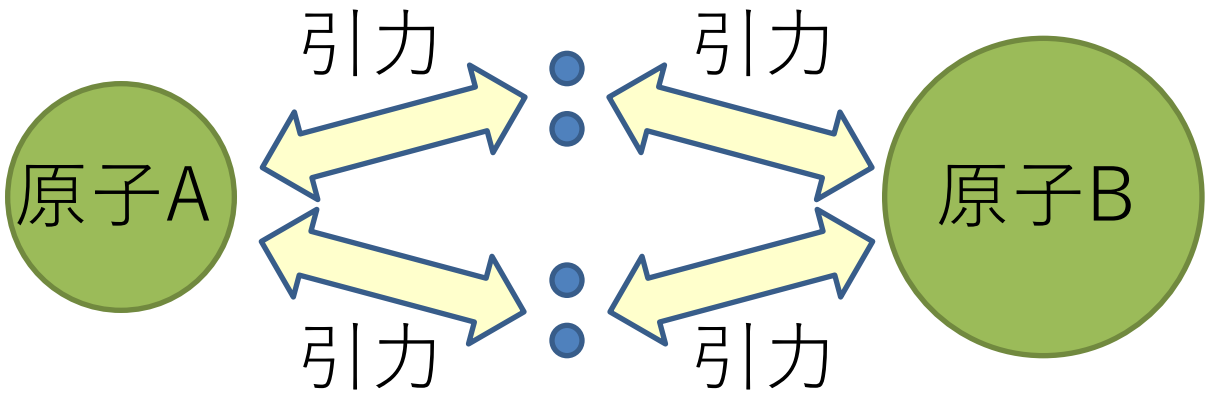




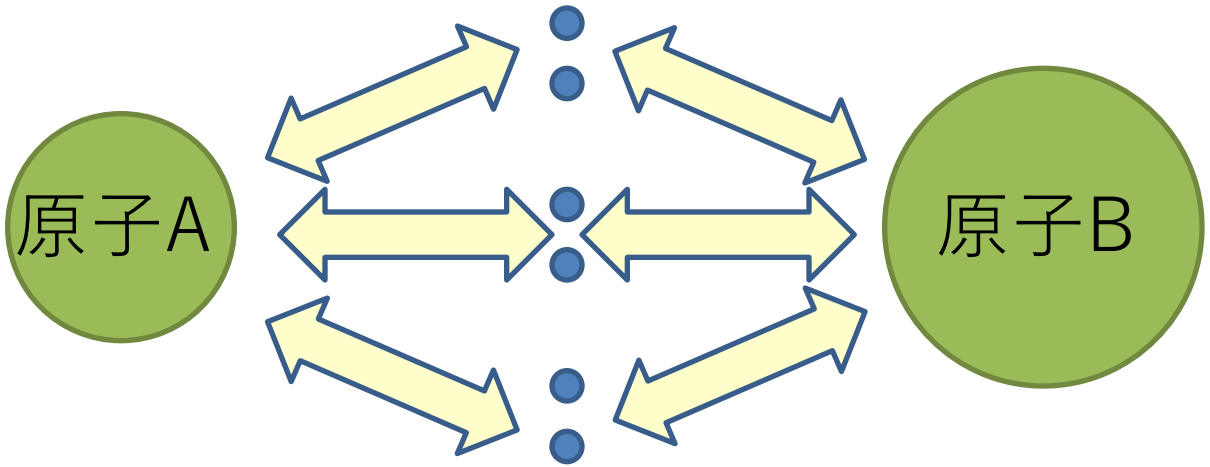
トータルでの引力
＝ 結合

原子AとBが電子を一つずつ提供する.
↓
出来た電子対を，二つの原子が引っ張り合う.
↓
結果として原子の間に引力が働く.

二重結合・三重結合の解釈



電子対2個を共有 → 二重結合（引力はかなり強い）



電子対3個を共有 → 三重結合（引力はとても強い）

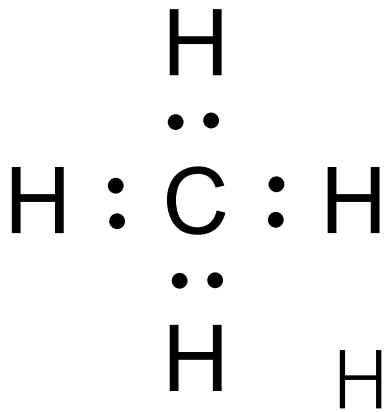
ルイス構造

ルイスによる発見：
なんでか知らないが，分子中では原子の価電子（最外殻電子）の数は8個になっている（水素は2）．
ただし，<u>結合の電子対は両方の原子でそれぞれカウントできる</u>.

具体例：メタン（CH_4）

水素の価電子：1
炭素の価電子：4

結合は，両方の原子から
電子1つずつ提供＆共有

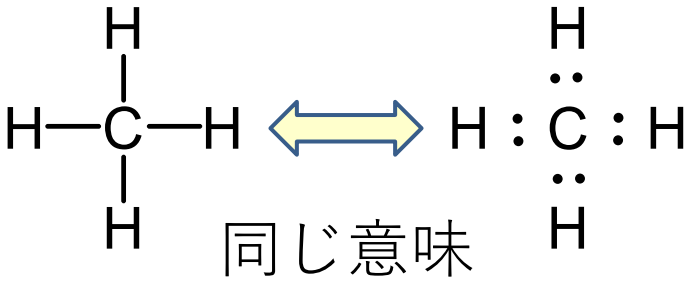


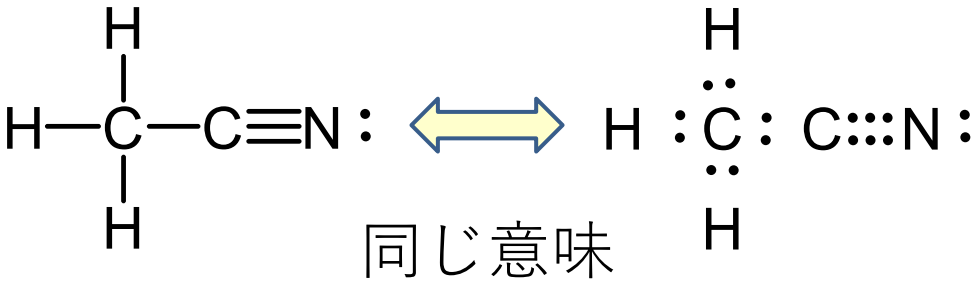
Hの周囲：2個
Cの周囲：8個

ここでちょっと注釈

本来の「ルイス構造（式）」では のように結合を電子2個の点（：）で表します．

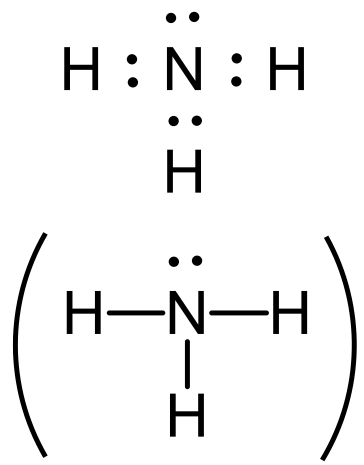
しかしこの書き方だと構造が複雑な分子（特に有機化合物など）で非常に煩雑になるため，この講義では結合は「-」（単結合），「=」（二重結合），「≡」（三重結合）などで表し，これも「ルイス構造」と呼ぶことにします．



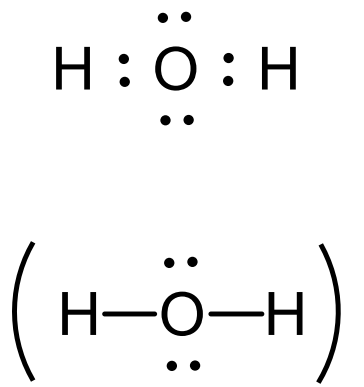


その他の例（上下どちらの形式で書いてもOK）

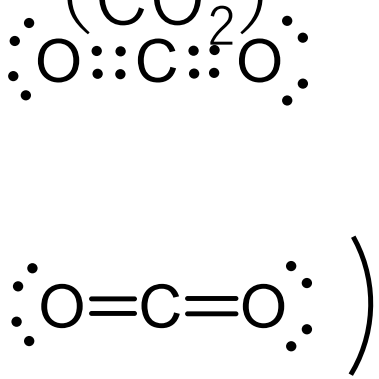
アンモニア（NH_3）



水（H_2O）



二酸化炭素（CO_2）



水素の周り：2
窒素の周り：8

水素の周り：2
酸素の周り：8

酸素の周り：8
炭素の周り：8

原子ごとに，「元から持っている電子の数」が決まっているので，8電子にする必要性から結合を何本作れるのかが決まる．

つまりこういうこと

ホウ素原子：$_5$B，価電子（最外殻電子）＝3（5個足りない）
→　結合3本作る＆電子対を1つもらうと，周囲の電子が8個になってちょうど良い.

炭素原子：$_6$C，価電子＝4（4個足りない）
→　結合を4本作ると周りの電子が8個.

窒素原子：$_7$N，価電子＝5（3個足りない）
→　結合を3本作ると8個になる.

酸素原子：$_8$O，価電子＝6（2個足りない）
→　結合2本作ると8個になる.

塩素原子：$_9$Cl，価電子＝7（1個足りない）
→　結合1本作ると8個になる.

なお，イオンだと電子数が変わるので，作れる結合本数が変わる

例：炭素原子：$_{6}C$，価電子＝4（4個足りない）
→　結合を4本作ると周りの電子が8個.

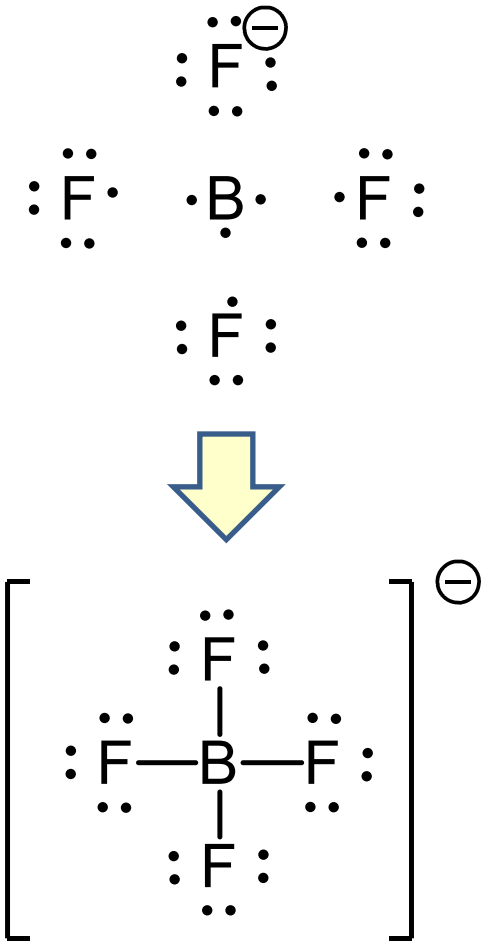
炭素の－1価：C^{-} → 価電子数＝5（1個増えた）
→　Nと電子数が同じなので，結合もNと同じだけ作れる
（結合3本 + 非共有電子対1）

酸素原子：$_{8}O$，価電子＝6（2個足りない）
→　結合2本作ると8個になる.

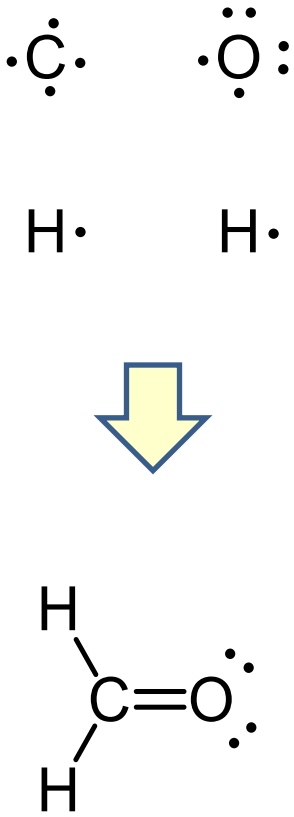
酸素の－1価：O^{-}，価電子＝7（1個増えてFと同じ）
→　Fと同じなので，結合もFと同じだけ作れる.
（結合1本 + 非共有電子対3つ）

8電子則を満たすようにした具体例

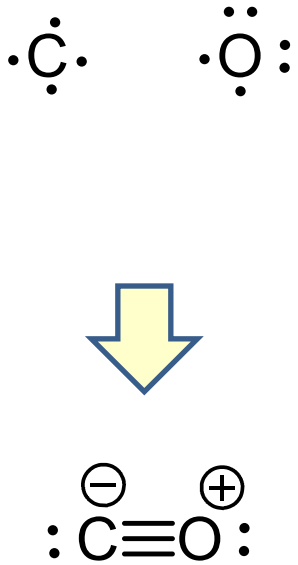
BF_4^-



ホルムアルデヒド
(HCHO)



一酸化炭素
(CO)

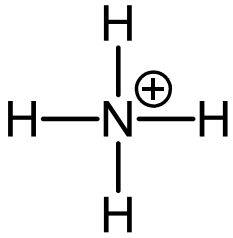


※炭素や酸素が結合3本
(こういう例外もある)

イオンにして，結合の本数を変えることも出来る

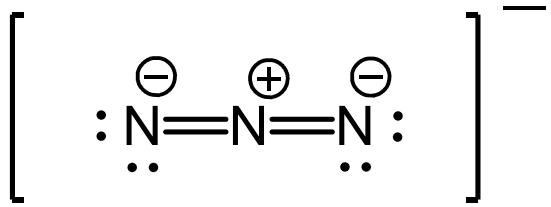
例：窒素（価電子5つ）は通常結合3本+非共有電子対1つ

N^+（価電子4つ，Cと同じ）なら，結合を4本作れる．



アンモニウムイオン

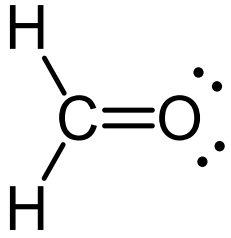
N^-（価電子6つ，Oと同じ）なら，結合2本と非共有電子対2つになる．

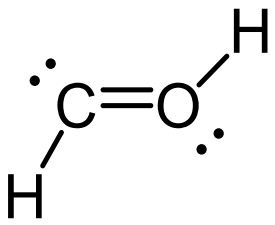


アジ化物イオン

補足：

ただし，8電子則だけからは分子の構造は決められないことが多い．
（候補はある程度絞れるが，1つに決められるとは限らない）
例えばホルムアルデヒドのC，H×2，Oからは，





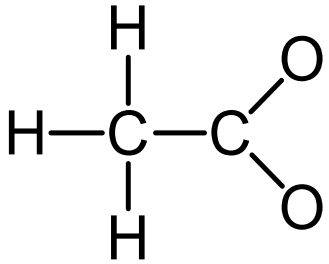
という異なる構造を書くことが出来る．どちらも8電子則は満たすが，
実際の分子の構造は左の構造である．

構造がわかっている分子　→　ルイス構造

という方向は出来るが，ルイス構造を作る事で分子の形を予測する
のは出来ない事もある．

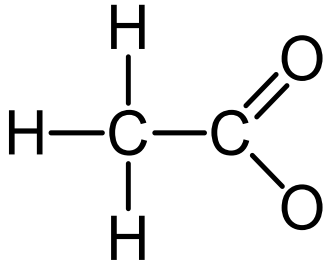
ルイス構造の書き方（酢酸イオンCH_3COO^-を例に）
※実際には，色々なやり方があります．

1. 原子を並べ，単結合で結ぶ



※分子の骨格は
わかっているとする

2. 炭素は4本，酸素は2本，水素は1本の結合にする
（どうしても無理なら，イオンにする必要があるかも）



1本足りない
（隣の炭素にはこれ
以上結合できない）

※分子の端から考えていくと良い

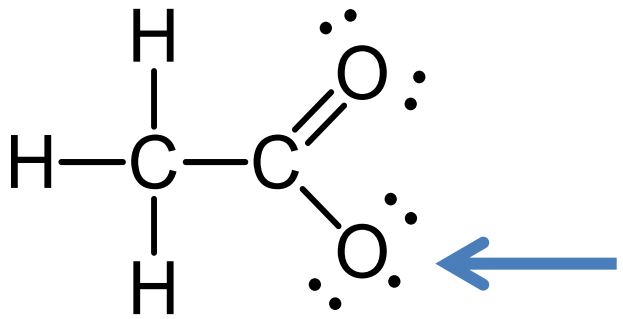
3. 各原子が持っている残りの価電子を割り当てる

水素：価電子1個（結合1本で消費）

炭素：価電子4個（結合4本で消費）

酸素：価電子6個（結合2本で残り4個）

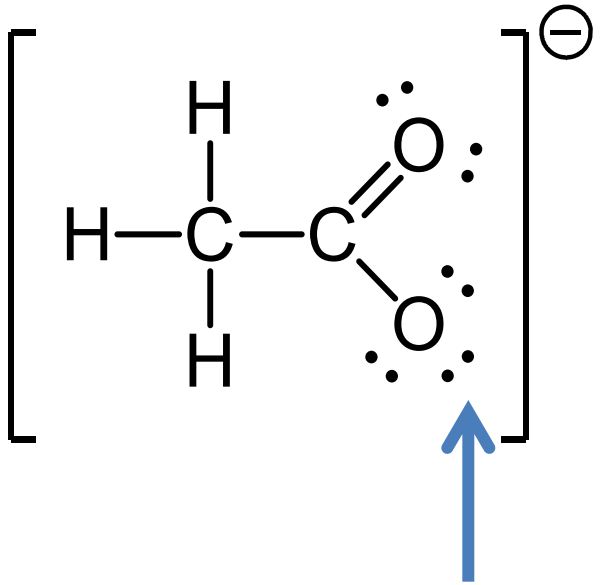
（結合1本なら残り5個）



1電子足りない

4. 分子の持っている電荷の分，電子を足し引きする

酢酸イオン：CH_3COO^- ← 電子1個多い



追加分の電子を1個足す

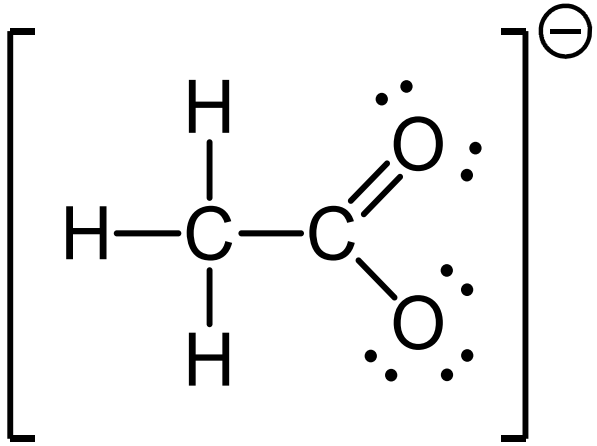
全部の原子が8電子（水素は2電子）なのを確認！

最後に価電子の数も確認すると完璧（面倒だけど）

酢酸イオンの持っている価電子の数

C:4×2=8,　H:1×3=3,　O:6×2=12
分子全体で-1価のイオン → 価電子+1個　計24個

自分が書いたルイス構造の価電子の数



結合×7（2×7＝14）
非共有電子対×5（2×5＝10）
計24個

ちゃんと一致している　→　OK

もうちょっと楽な価電子数の数え方としては,

・原子が中性のときと結合本数が違うものを数える

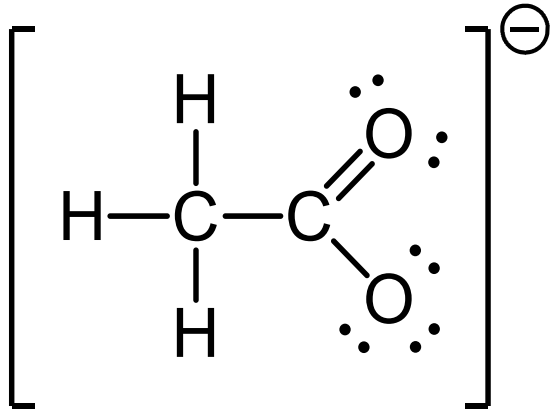
例：酸素なのに結合1本+非共有電子対3

→ 普通より電子が1個多い（価数－1）

窒素なのに結合4本

→ 普通より電子が1個少ない（価数+1）

・それらを足していったものが，分子全体の電荷と一致すればOK



普通とは違う結合本数を数える

・電子が1個多い酸素×1

→ 分子全体の電荷－1と整合

注意点：

・8電子に足りない構造も実はあっても良い.
特に，電気陰性度の低い原子
（＝そんなに電子を必要としない原子）

逆に，電気陰性度の高い原子は，ほぼ
確実に8電子を持つ（酸素，ハロゲン）

・8電子を超える電子を持つ事もある
第3周期以降の元素．硫黄，リンなど.

※そもそも8電子則やルイス構造自体が量子論の荒い近似
なので，それでは説明できない分子もある.

ルイス構造は,

・結合の強さを予想（単結合・多重結合）

・分子内の電荷分布を予想（形式電荷，酸化数）

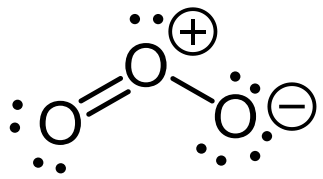
といった目的に役に立つ.

有機化学・無機化学のどちらにおいてもよく使うので
ルイス構造は必ず書けるようになっておくこと

共鳴

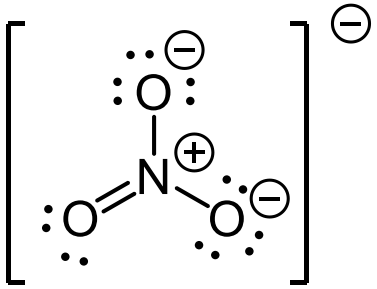
ルイス構造では，どうにも現実に合わない例が出てくる

オゾン(O_3)



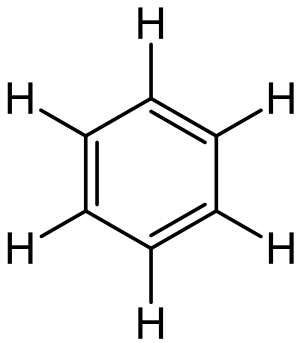
この図が正しければ，左のO=O結合は二重結合なので右のO-Oより強く短い．
しかし実際には，左右の結合は等しい．

硝酸イオン(NO_3^-)



3つのN-O結合は，
実際には等しい．

ベンゼン(C_6H_6)



6つのC-C結合は，
実際には等しい．

これらの結合を正しく表すため，「共鳴」という概念が生み出された．

なお，このような問題は

「本当の電子状態を表現するには量子論が必要」

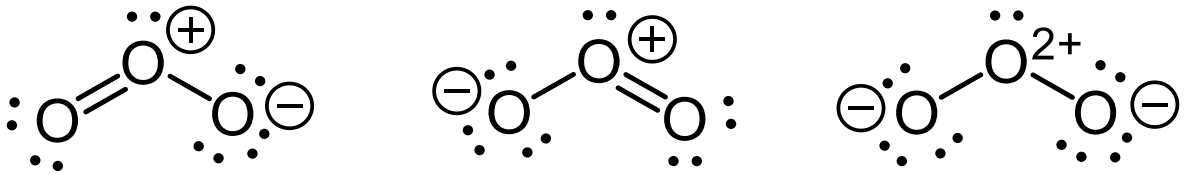
であるところを，

「単純でわかりやすいルイスの理論を使う」

という無理な事をやったために生じているものである．
「共鳴」は，その不完全なルイスの理論を，量子論に近づけるための後付けの補正だと言える．

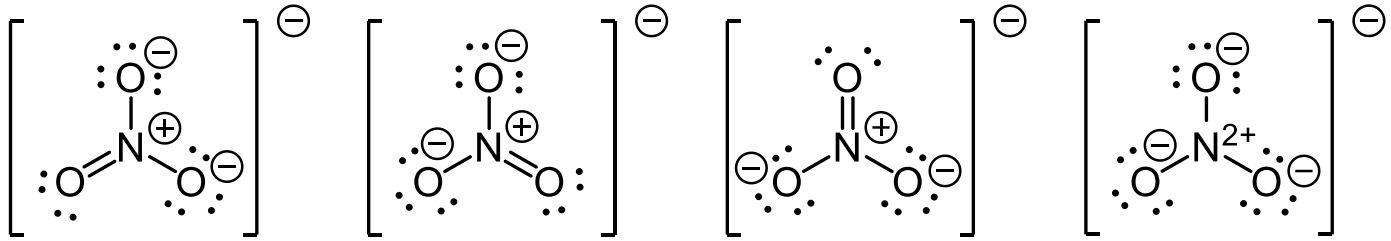
「等価な結合が不等価に見えた」前述の分子では,
実はいろいろなルイス構造を書く事が出来る.

オゾン(O_3)



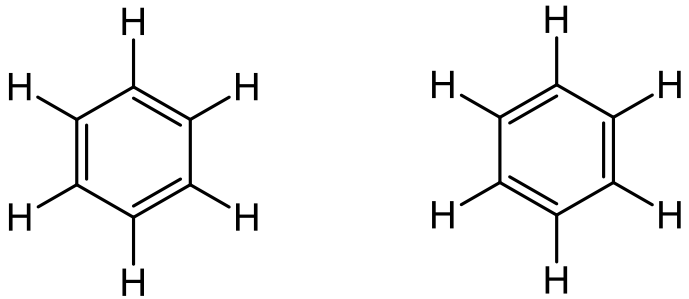
（中央のOが8電子以下）

硝酸イオン
(NO_3^-)



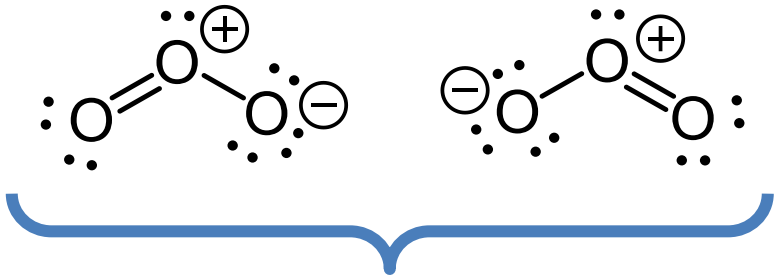
（ Nが8電子以下）

ベンゼン
(C_6H_6)

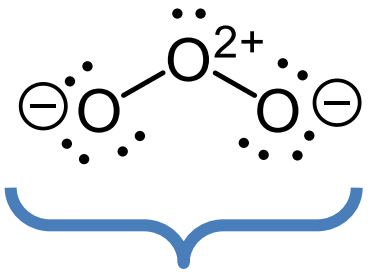


「共鳴」の考え方では，「実際の分子の結合」は，これら複数の構造が「混ざったもの」（これらの構造の中間が本当の構造）だと考える．
（複数の構造が次々に入れ替わっているわけでは無い）

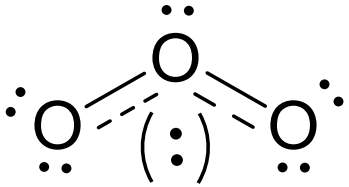
オゾン(O_3)



主に寄与する構造



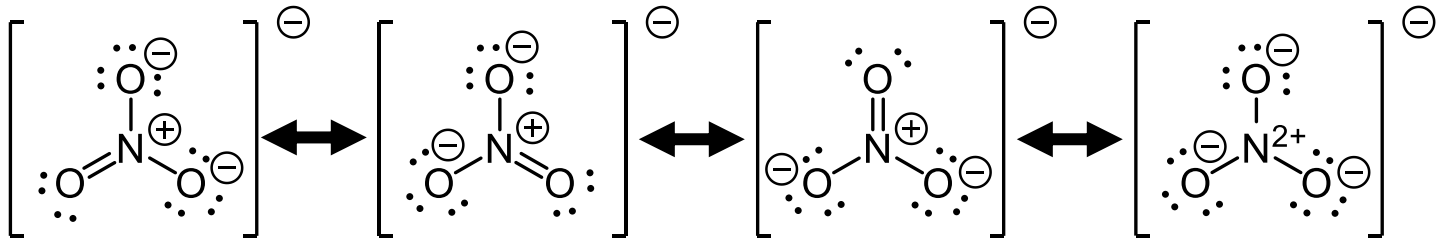
あまり寄与しない
（理由は後で）



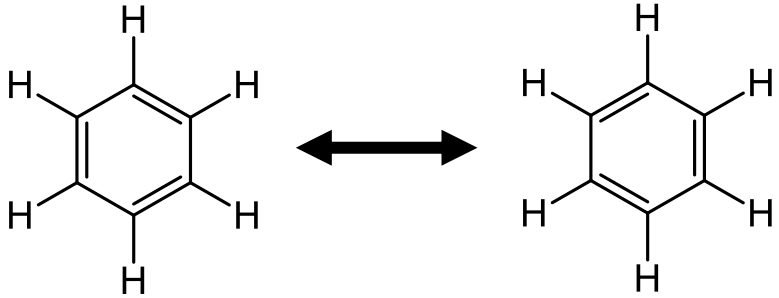
実際の構造
（模式図）

「共鳴」は両矢印（↔）で表す.
※「⇄」だと違う意味（可逆反応，平衡の意味）になるので注意.

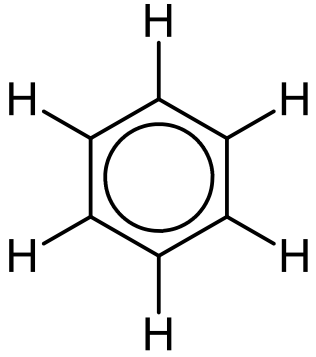
硝酸イオン
(NO_3^-)



ベンゼン
(C_6H_6)



≡



詳細は説明しないが，量子力学においては，複数の状態が混ざった方が系のエネルギーが低く，安定になる（ことが多い）．

分子のルイス構造が複数書ける場合，この効果により分子のエネルギーが下がって安定化する．
（例えばベンゼンは，単に二重結合が3つある場合よりもかなり安定）

さらに量子論では「エネルギーの近い状態ほど混ざりやすい」という特徴があるので，「エネルギーが低いルイス構造が沢山書ける」場合に効果が一番大きく，安定化に効く．

※どんな構造がエネルギーが低いかは，このあと多少説明

形式電荷と酸化数

ここまで，分子中の原子の「電荷」は考えてこなかった．しかし実際には，分子中での原子は中性とは限らない．

例えば水分子などでOとHが結合していれば，結合電子対は電気陰性度の大きなOへと強く引っ張られる．つまり水素はδ+に，酸素はδ-になる．

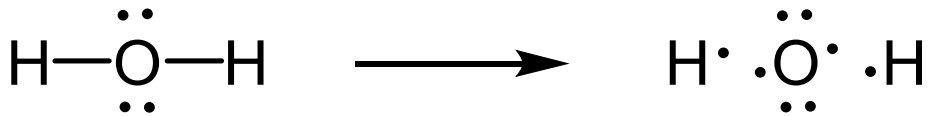
イオン（例えばNO_3^-やNH_4^+）の場合，余剰の電荷はどこかに存在していないといけない．

分子中の原子の電荷がどうなっているか？を簡単に（ただし大雑把に）見積もる手段は二つある．

それが「形式電荷」と「酸化数」である．

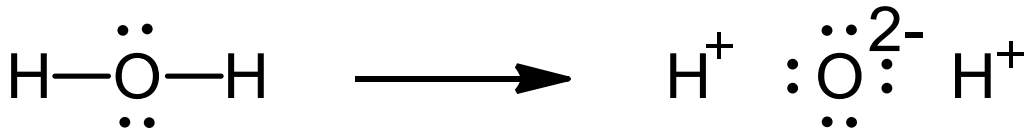
形式電荷：共有結合性（原子が等しく電子を提供）を強調.

「結合の電子対は，二つの原子で平等に分配」



酸化数：イオン性（片側の原子が電子を所有）を強調.

「電気陰性度の差が大きいと，電気陰性度が大きい方が電子総取り」



※なお，現実の状態は両者の間である.

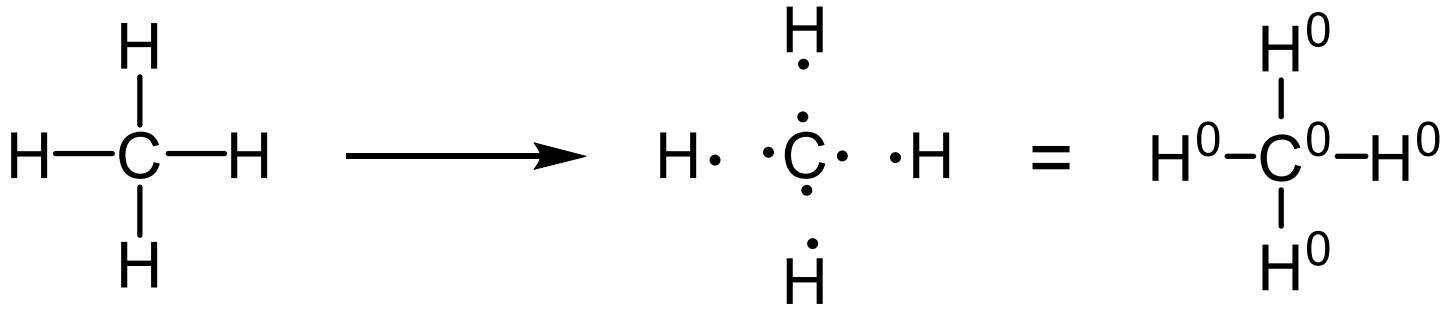
（形式電荷や酸化数は両極端な表現）

まずは，形式電荷から

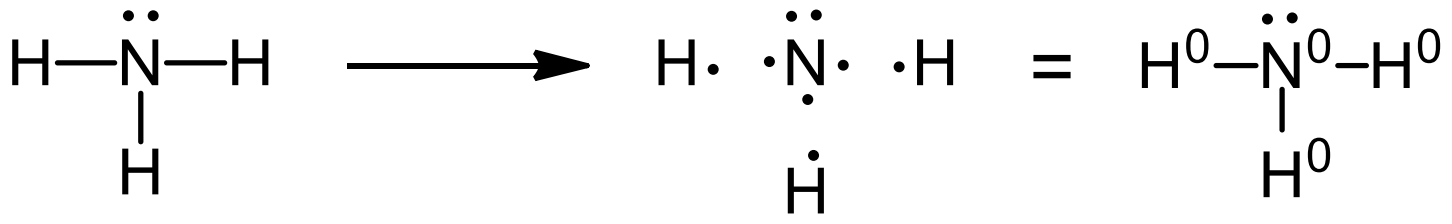
では，実際に「形式電荷」を計算してみよう．手順は，

①ルイス構造を書く
②非共有電子対は，その原子にそのまま所属
③結合の電子対は，両方の原子に等しく分割
④元々の原子が持っていた電子と比較して，
　　電子が増えている分だけ－，減った分だけ+.

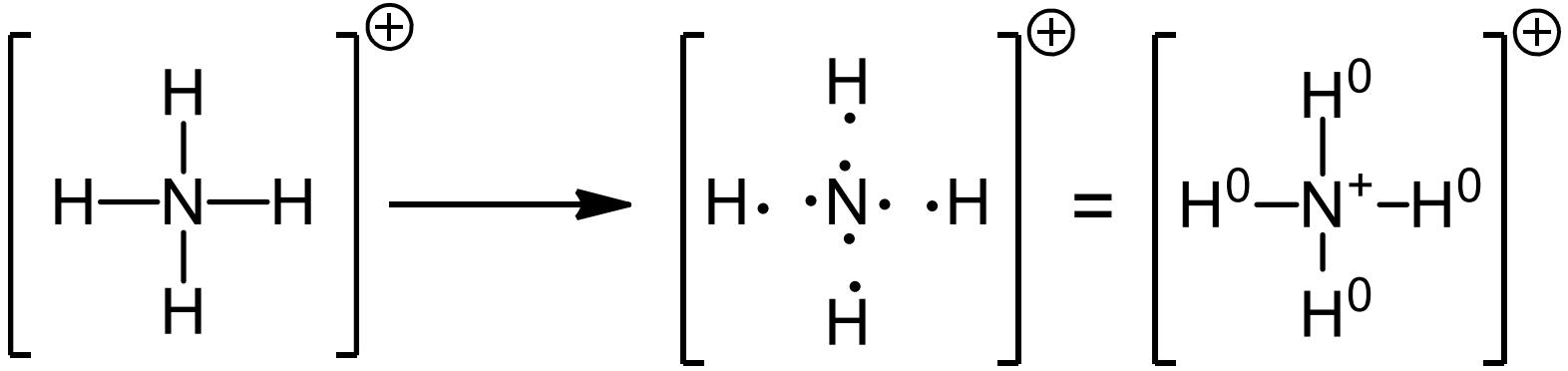
例1. メタン（CH_4，中性原子の価電子の数：C = 4，H = 1）



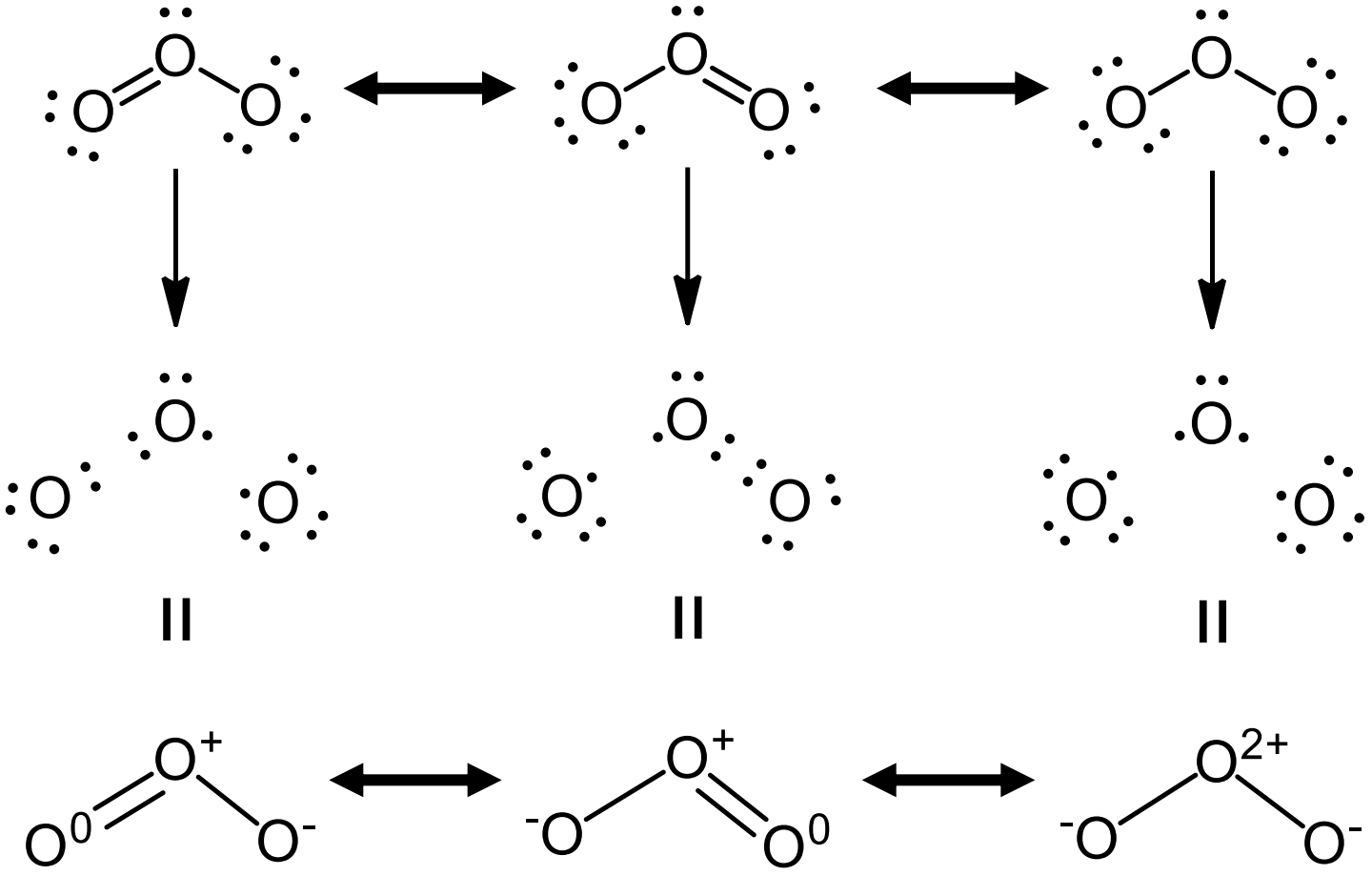
例2. アンモニア(NH_3，価電子の数：N=5，H=1)



例3. アンモニウムイオン(NH_4^+，価電子の数：N=5，H=1)

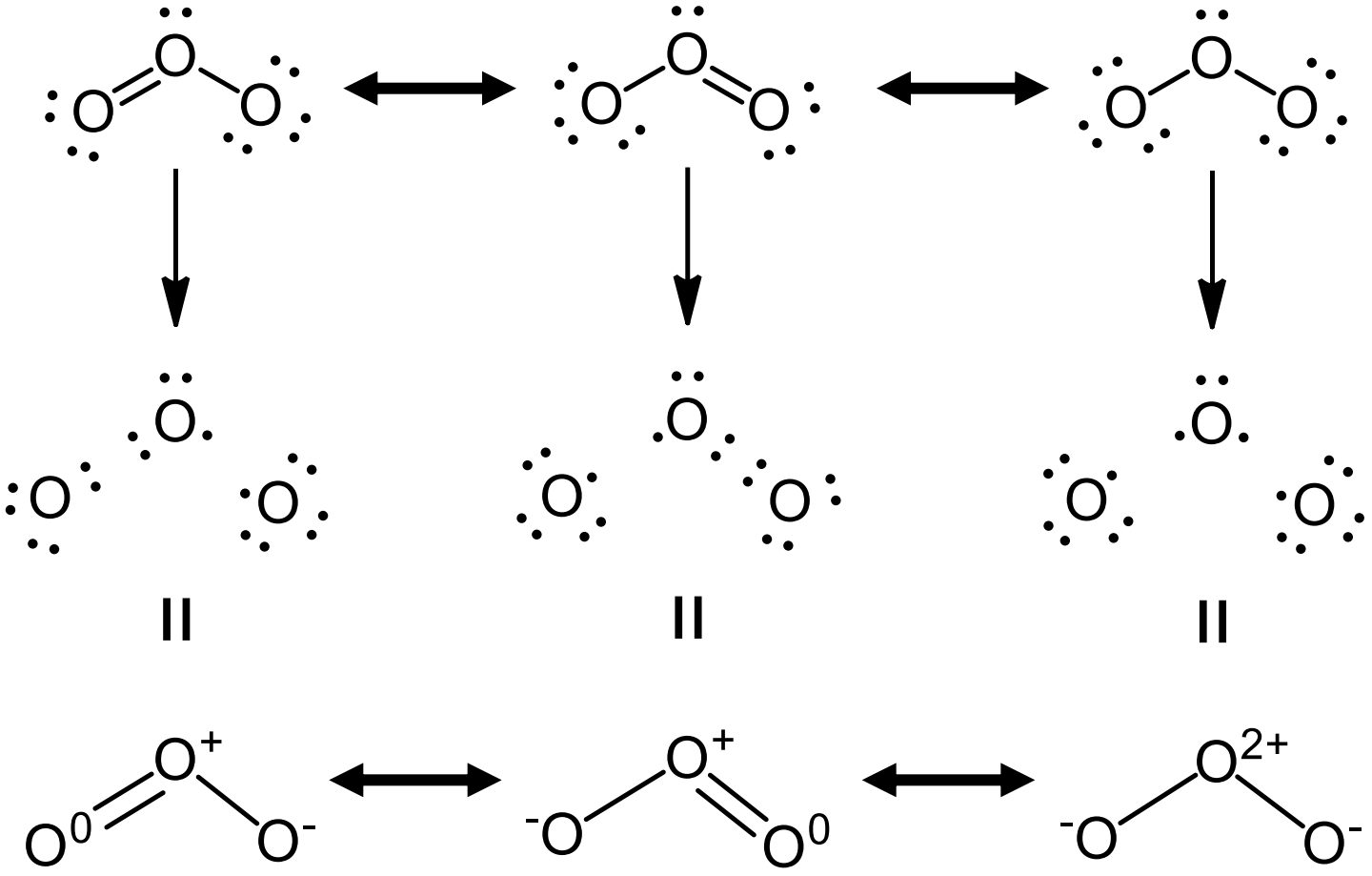


例4. オゾン(O_3，価電子の数：O=6)



電気陰性度の大きい酸素原子が，+2価になるのは難しい
→　右の構造の寄与は小さい（と予想できる）

例4. オゾン(O_3，価電子の数：O=6)



どの構造でも，両端の酸素は負，中心の酸素は正

→　分子の両端で電子が多くなる（と予想できる）

このように，形式電荷は

「ルイス構造のうち，どの構造が重要なのか？」
（＝寄与が大きいのか）

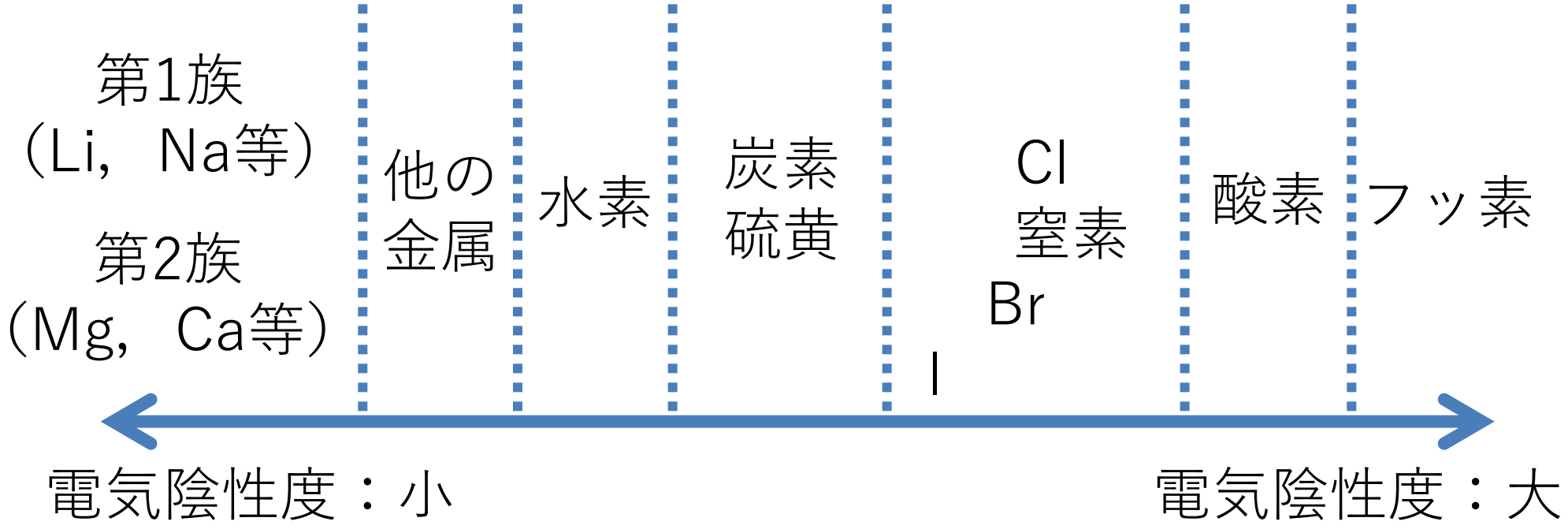
を考えるときに非常に役に立つ.

電気陰性度の高い原子（＝負になりたい原子）なのに高い正の電荷を持っているとか，一つの原子上に多数の電荷が集中している構造は無理があるので，共鳴への寄与は少ない.

また，結合により生じる電荷分布（どこがプラスに近いのか）を考える際にも重要.

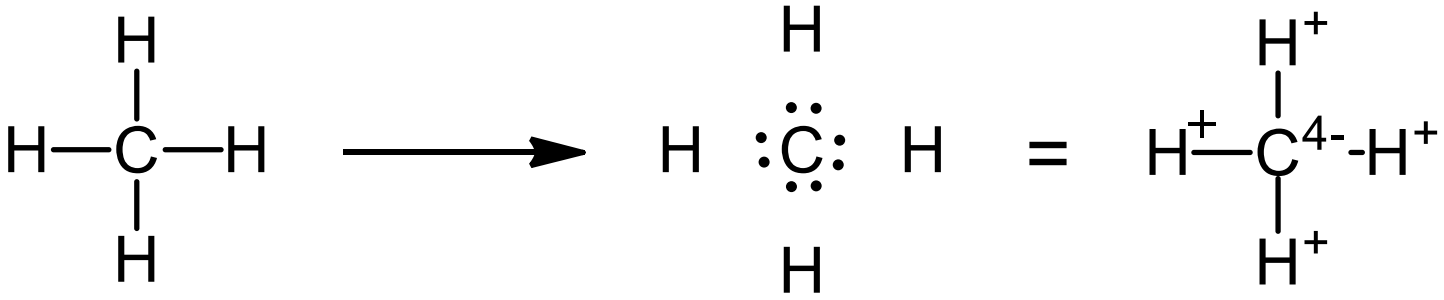
今度は，「酸化数」の考え方を見ていこう

「酸化数」の計算法を見ていこう．
細かいところまで言うと規則は多いのだが，主要な元素だけ考えて簡単に説明すると，以下のようになる．



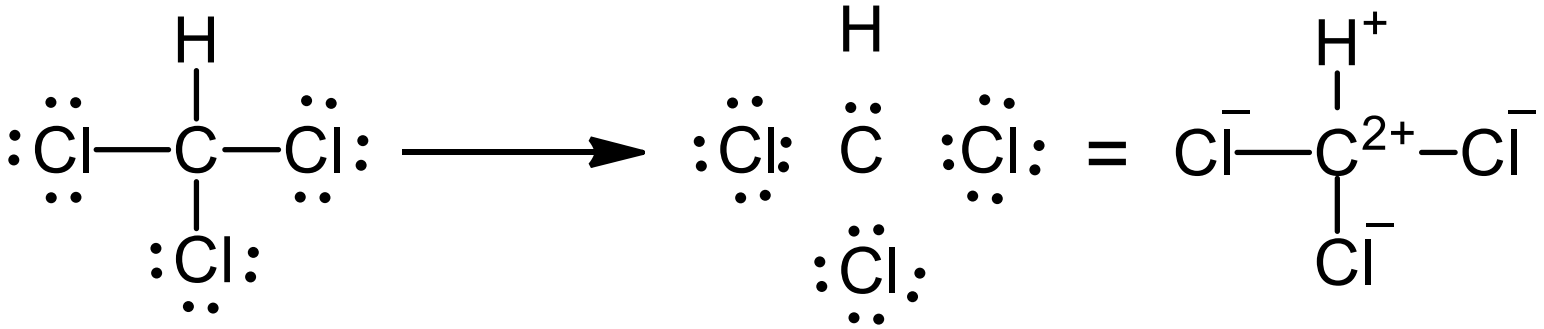
上の表で，電気陰性度の異なる元素が結合を作ると，
電気陰性度の大きい元素が電子を全部持って行く（と考える）．
「電子の増減」＝「酸化数」（電子が減ると「+」）

例1. メタン（CH_4，電気陰性度C ＞ H）



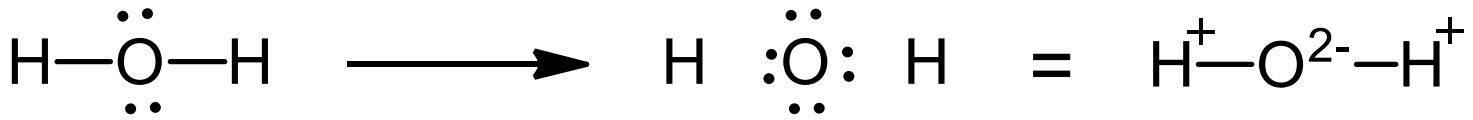
炭素の酸化数：-4，水素の酸化数：+1

例2. クロロホルム（$CHCl_3$，電気陰性度Cl > C > H）



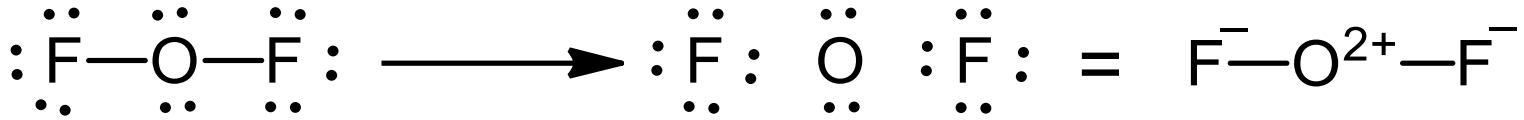
炭素の酸化数：+2，水素の酸化数：+1，塩素の酸化数：-1

例3. 水（H_2O，電気陰性度O ＞ H）



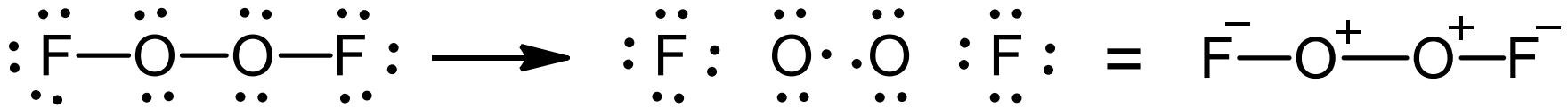
酸素の酸化数：-2，水素の酸化数：+1

例4. 二フッ化酸素（OF_2，電気陰性度F ＞ O）



酸素の酸化数：+2，フッ素素の酸化数：-1

例5. 二フッ化二酸素（O_2F_2，電気陰性度F ＞ O）



酸素の酸化数：+1，フッ素素の酸化数：-1

この「構造を書いて電子対を分配する」と方法だと，共鳴構造のどれを使うかで結果が変わる事がある．
また，いちいち構造を書いて考えるのは大変なので，単純な無機物では以下の規則で酸化数を求める事もある．

1. 全原子の酸化数の和 ＝ 分子の電荷
2. 単一原子だけから出来ていれば，酸化数＝0
3. 第1族（+1），第2族（+2）は完全にイオン化
4. 金属以外と結合している水素は+1.
   （金属と結合していると-1）
5. フッ素は-1（最も電気陰性度が高く，電子を引っ張る）
6. 酸素は通常-2（フッ素以外と結合しているとき）．
   R-O-O-Rの時は-1.
7. ハロゲンは-1．ただし酸素や，自分より電気陰性度の大きいハロゲンと結合しているときは別.

例えばこんな感じに計算できる.

硝酸イオンNO_3^-：

酸化数の和＝-1（全体の価数と等しい）

酸素の酸化数＝-2（通常の酸素原子）

∴窒素の酸化数＝+5

二酸化硫黄SO_2：

酸化数の和＝0（全体の価数と等しい）

酸素の酸化数＝-2（通常の酸素）

∴硫黄の酸化数＝+4

二クロム酸カリウム$K_2Cr_2O_7$：

酸化数の和＝0（全体の価数と等しい）

酸素の酸化数＝-2（通常の酸素）

カリウムの酸化数＝+1（第1族）

∴クロムの酸化数＝+6

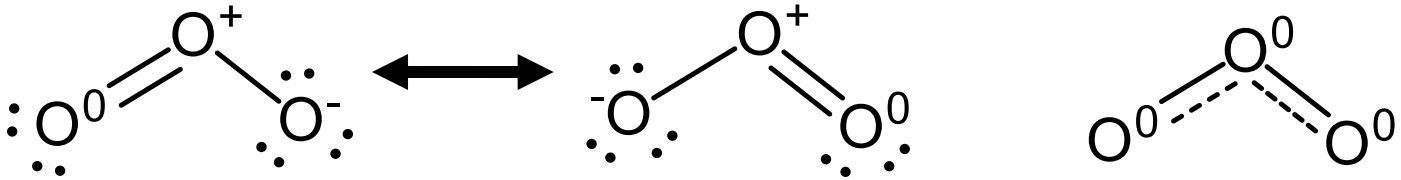
酸化数は，電荷の偏りを過剰に見積もってしまう．
（結合を全てイオン的として扱ってしまうため）
しかし分子内の分極を考える際には，形式電荷とともに有用な考え方である．

形式電荷や酸化数がプラスになっている原子やマイナスになっている原子は，実際の分子中においても分極している事が多い（δ+やδ-）．

こういった分極した原子は，有機反応などで反応しやすい部分となる（どこが反応しやすいか推測できる）．

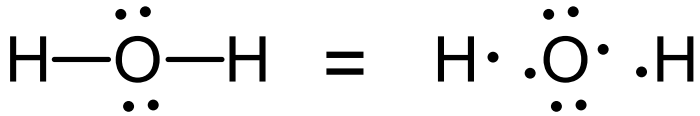
なお，分子の電荷の偏りを考えるときには，形式電荷と酸化数の両方を考えておいた方が良い.

例1. オゾン



「形式電荷」で考えると，端が負（左）．「酸化数」だと，同じ原子なので,全ての原子の酸化数はゼロ（右）．
（ただし，ルイス構造を元に電子を分ければ分極が出せる）

例2. 水



$^{+1}H—O^{-2}-H^{+1}$

「形式電荷」だと分極無し（左）．「酸化数」だと酸素が負（右）

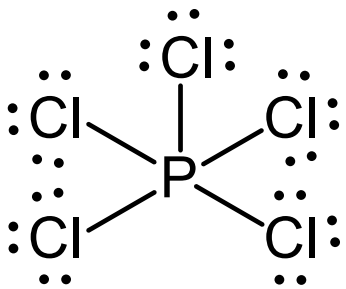
※実際には，どちらの分子も分極している

おまけ

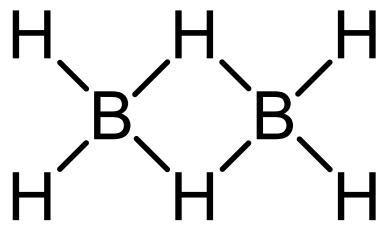
ルイス構造の限界と，超原子価
（難しければ，ここは流しても良い）

最初に述べたように，8電子則やルイス構造は「近似」である．
そのため，破綻する場面も多い．
（わかりやすいかわりに，現実とズレる部分が出る）

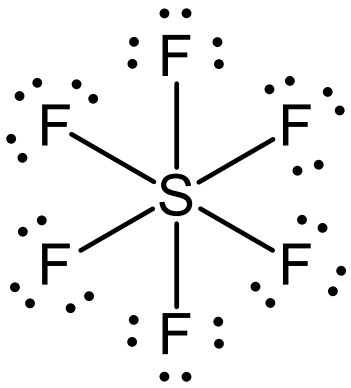
破綻するいくつかの例



PCl_5
Pの周りに電子が10個



B_2H_6
Hが2本の結合
結合8本で電子が12個



SF_6
Sの周りに電子が12個

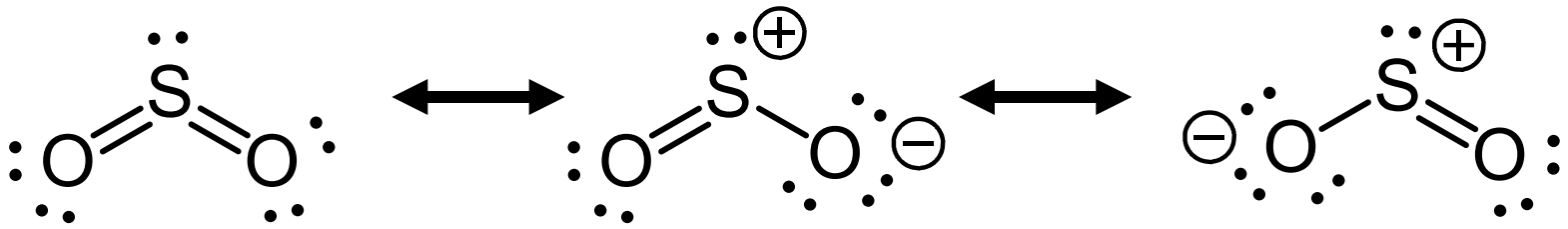
PCl_5やSF_6のように，原子の周りに8電子を超えるようなルイス構造しか書けない分子を，「超原子価化合物」と呼ぶ．
（この時のPやSを，「超原子価状態にある」とも言う）

このような奇妙に見える状態は，量子論を使えば問題無く説明できる．
奇妙に見えるのは，「ルイスの理論」という簡略化された理屈（不完全な理屈）を使って無理に説明しようとしたためである．

このあたりのルイス構造の限界を考慮し，第3周期以降の元素（主にリンや硫黄，ヨウ素など）では，ルイス構造を書く時に「8電子を超える構造もOK」とすることが多い．

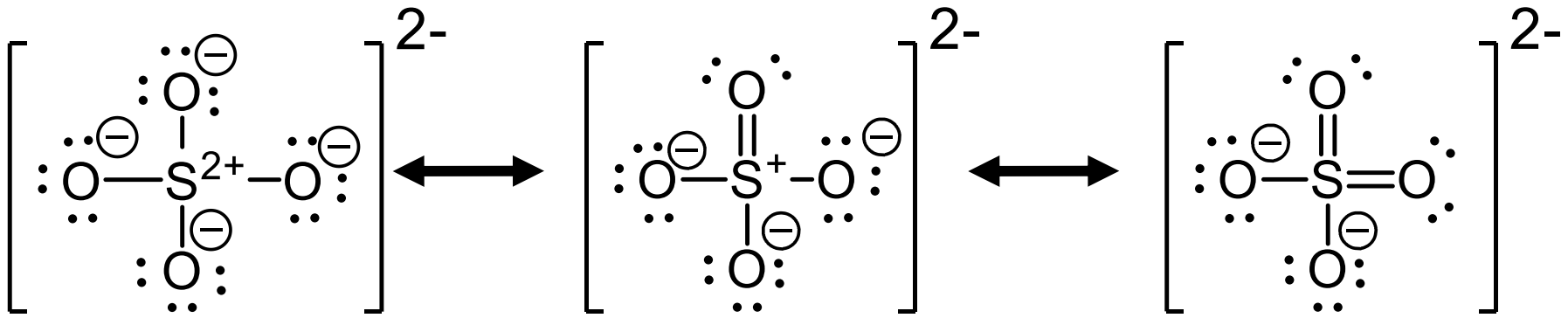
8電子を超えるルイス構造を持つ物質（ただし「8電子則を満たすルイス構造」も書けるので，超原子価とは言わない）

二酸化硫黄



8電子を超える　　8電子　　8電子

硫酸イオン



8電子　　8電子を超える　　8電子を超える

本日のポイント

化学結合：電子対を共有し，原子同士がつながる

オクテット則：原子の周りには電子が8個（が多い）

ルイス構造（化学結合を単純に理解できる）

※ただし荒い近似なので，例外も多い

共鳴：ルイス構造の欠点の補正（ただし不完全）

複数の構造が「混ざっている」と考える．

→　これにより中間的な構造を表現

酸化数・形式電荷：分子中の電子分布の「近似」

分子内の結合の分極が理解しやすい