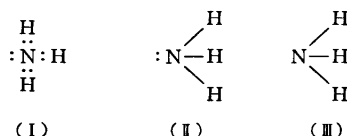


Lewisのオクテット理論

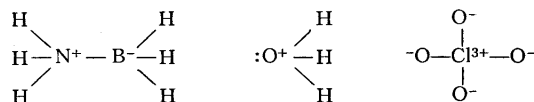
典型元素の化合物における結合を論じる場合、Lewisのオクテット理論*を用いると大変に好都合である。この理論は、s軌道とp軌道の両方で8個の電子を含む価電子殻(s^2p^6)の安定性を基礎としている。したがって、ある化合物について考えると、この中のどの原子も、結合相手の他の原子と価電子を共有配分して、それぞれに8個の価電子をもつようになる。もちろん水素原子のみは例外で、この場合、完全な価電子殻は電子2個だけを含む。

分子についてLewisのオクテット構造を図示するには、いくつかの方法がある。アンモニアの場合にはつぎのような表現が考えられる。



第一の表記法では、すべての価電子を点で示してあるが、いくぶん繁雑の嫌いがあり、1年生(初歩)の化学の講義以外ではあまり用いられない。実際の化学者のよく使用するのは第二、第三の表記法である。このうちどちらを選ぶかは、非結合性電子対の存在を強調する必要の有無による。

オクテット構造を記す場合、各結合性電子が原子間に等しく配分されるとしたときに各原子上に現われる電荷を表記するのがならわしである。この電荷のことを形式電荷という。実際に各原子上に現われる電荷と、この形式電荷が矛盾するようではまずい。たとえば NH_3 の場合、形式電荷はどの原子についてもゼロである。だが、形式電荷をもつ原子を含む分子は決して少なくはないし、当然のことながら、イオンの場合には必ず形式電荷をもつ原子が存在する。このような実例の二、三について構造を示す。



Lewisのオクテット構造において各原子上の形式電荷の割当てには、化学者たるものみな練達している必要がある。このような割当てを簡単に行なう方法はいくつかあるが、その一つに原子の“全結合次数”から求める方法がある。この全結合次数とは、ある原子に対するすべての結合についての結合次数の和である。だから、ある原子についての形式電荷がゼロとなるように考えると、すぐに原子に固有の全結合次数がわかる。すなわち、ハロゲンの場合は1となり、酸素族元素は2、窒素族は3というようになる。この固有全結合次数よりも実際の全結合次数が1だけ大きい場合、形式電荷は+1となる。同様に2だけ大きくなると、形式電荷は+2となる。逆に実際の全結合次数が小となる場合も同様で、1だけ少ない場合は形式電荷が-1となる。以下同様である。この規則をまとめたのが表2・1である*。

表 2・1 完全オクテット原子の形式電荷

全結合次数	周期表上の族					
	13	14	15	16	17	18
0	-3	-2	-1	0
1	...	-3	-2	-1	0	+1
2	...	-2	-1	0	+1	+2
3	-2	-1	0	+1	+2	+3
4	-1	0	+1	+2	+3	+4

このようにして形式電荷が容易に割当てられるようになったら、Lewisのオクテット構造はすぐにも書くことができる。例として、塩化ニトロシルの場合、下のような構造が書いてあるとしよう。



この構造が誤りであることはすぐわかる。というのは、このままでは酸素と窒素の両原子とも-1の形式電荷をもつことになり、全体として-2価のイオンになってしまうからである。そこで $\text{N}=\text{O}$ 二重結合を導入してみると、

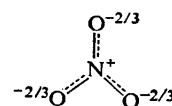
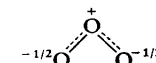


のようになって、中性分子として満足すべき構造となる。

多重結合を含む化学種の場合に2種以上の構造が書ける場合がある。その場合には、多重結合は分子内で1箇所には止まっていない。このような状態はよく共鳴¹⁾とか、非局在 π 結合と呼ばれている(π 結合についてのもっと詳しい説明は3章にある)。たとえばオゾンの場合には、つぎの二通りに書くことができる。



だが、このどちらの構造をとってみても、オゾンの結合状態が完全に表わされているとはいえない。というのは、オゾン中の両端の2個の酸素原子は、等価であることがわかっているからである。そこで、実際の構造としては、この二つの“共鳴構造”の間にあるものを考えねばならない。したがって、実際のオゾン分子のLewis構造としては、つぎのように書けばよいであろう。これは“共鳴混成体”と呼ばれるものである。



この構造では、各結合の次数は $3/2$ となり、両端の酸素原子の形式電荷は $-1/2$ となつて、二つの共鳴構造における値の平均値に対応することになる。同様にして硝酸イオンについてはつぎのような共鳴混成構造が考えられ、結合次数は3本とも $4/3$ となる。