

一酸化炭素の化学

哲猫

2006年10月23日

一酸化炭素は炭素ないしは炭素化合物の不完全燃焼で生成する物質である。炭素の原子価が4で酸素の原子価は2であるから、一酸化炭素を構造式で書くのは、多少の無理がある。そもそも構造式というのは、化学結合の理論的基礎が十分でなかった19世紀に提案されたものなので、この構造式で以て全ての分子の姿を記述すること自体に無理があるのである。しかし、構造式は分子の性質や反応を記述する上でかなりの利便性を発揮するので、今日に於いて尚利用されているのである。ところで、構造式の理論的背景は20世紀になってルイスによって説明されることになったのである。ルイスは、分子内の結合を、電子の共有という考え方で説明した訳である。即ち、非金属原子どうしが結合して分子を形成するのは、互いに電子対を共有することで、それぞれの原子の電子配置が希ガス原子の安定な電子配置と同じになる為であるとしたのである。従って、ルイスによって、構造式の価標(即ち一線)は、結合する原子間で共有電子対1組を共有することを意味する、ということが明らかにされたのである。

従って、一酸化炭素を構造式で記述する場合は、先ず電子式から出発して考えるのが良い。C原子の価電子は4でO原子の価電子は6であるから、この2つが希ガス原子と同じ電子配置を取るには、Fig.1に示したように、O原子の価電子が1つC原子に移り、C原子とO原子が三重結合で結合すれば良いことになる。



Fig. 1: CO と N₂ の電子式

こなれば、CO分子内でCとOの最外殻電子は共に8(即ち価電子=0)になり、希ガスと同じ電子配置となる。即ち、一酸化炭素分子は窒素分子と同じ三重結合で結びついている分子ということになる。従って、COの構造式は、 $\text{C}\equiv\text{O}^+$ と記述できることになる。

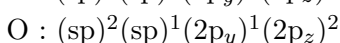
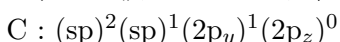
ところで、電気陰性度は $\text{O} > \text{C}$ であるから、電気陰性度差によりCO分子内では、 $\delta^+\text{C}\delta^-\text{O}$ の分極が起こる筈であり、この分極の効果により $\text{C}\equiv\text{O}^+$ という電荷の偏りがかなり相殺されることになり(勿論、分極による効果だけで相殺される訳ではないが)、実際にCOの双極子モーメントの大きさも $0.374 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ と小さくなっている(完全に $\text{C}\equiv\text{O}^+$ であれば、双極子モーメントの大きさは、結合距離が 0.113 nm であるから、 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 0.113 \times 10^{-9} \text{ m} = 18.1 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ となる筈である)。とにかく、CO分子が三重結合でできている安定な分子と考えることができることは、CO分子がO₂と共存しても常温では反応しないことで裏付けられる。

ところで話はここで飛躍するが、現実のCO分子は



の共鳴構造で示される構造式で表すことができるとされている。そして、(1)の最初の構造式(三重結合)の寄与分が50%、第2の構造式(二重結合)の寄与分が40%とされている。尚、二重結合や単結合で示される構造式を電子式に直すと、これをルイスの共有結合理論で説明することは不可能となる。

更に進んで、混成軌道理論でCOの結合を考えてみることにする。CもOもsp混成状態にあるとすれば、その価電子の電子配置は、



となり、CとOはsp-sp及び、 $2p_y-2p_y$ どちらの重なり、及びOの $2p_z$ からのCの $2p_z$ の空の軌道に対する一方的な電子対の供与による軌道の重なり、この3つの軌道の重なりによる三重結合とすることが可能となる。