

原子価と構造式

哲猫

2007年11月23日

1 化学親和力

古くから、化学反応が起こる場合、反応する物質どうしには、特別な力が働くと考えられてきた。そして、この力は化学親和力などと呼ばれた。18世紀に至っても化学者はこの化学親和力なるものを依然として信奉していたのである。

しかし、19世紀になると、この化学親和力の本性を探るべく、これを定量的に見積もろうとする試みもなされるようになった。たとえばトムセン (1852) やベルトロ¹(1867) は化学反応に伴う発熱量を化学親和力の尺度と考えた。しかし、自発的に吸熱反応がおこる場合もあることからわかるように、これは誤りで、正しい解答はその後熱力学によって初めて与えられることになるのであった。

2 原子価への道のり

それまで、有機化合物は生命の助けなしに合成できないと信じられてきた(これを「生氣説」という)。しかし、1828年、Friedrich Wöhler が、シアン酸アンモニウム NH_4OCN を加熱することで尿素 NH_2CONH_2 (尿素は現在は無機化合物扱いであるが、当時は有機化合物と見なされていた) に変わることを発見し、天然有機化合物も人工的に合成できることが示された。これにより、有機化学の研究が大きく進歩することになった。

こうして、多くの有機化合物が合成されることになるが、これらの多様な有機化合物をどのように分類整理するのが大きな問題となったのである。そこで、有機化合物を、基 (group) と呼ばれる原子の集まりに分断し、これらの基が結びついて様々な有機化合物ができるという考えが広まっていった(この、基という考え方は現在でも使われている)。即ち、これは今日でもそうであるが、例えば、エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は、エチル基 C_2H_5- とヒドロキシ基 $\text{OH}-$ が結びついてできていると考えたのである。無機化合物を原子やイオンの集まりと考えたように、有機化合物は基の集まりと考えたのである。

3 電気化学的二元論

19世紀半ばになると、本格的な化学結合論が受け入れられるようになる。これが、Jöns Jakob Berzelius² や Humphry Davy³ によって19世紀初めに提案された、電気的に陽性な原子と陰性な原子が結合して分子をつくるという、電気化学的二元論である。

Berzelius は、各種元素の原子は、それぞれ異なる割合で正負のいずれかに帯電しており、これが結合生成の原動力になると考えたのである。また、Davy は、塩化ナトリウムの熔融塩の電解で、ナトリウムやカリウムを得たが、これは塩が正電荷を持つ部分と負電荷を持つ部分からできているから、電気分解できると考えたのである。これ自体は誤りではないが、Davy は、このことを全ての物質に拡張して考えたのである。

しかし、この理論は程なく廃れることになる。

4 原子価説

1858年、Friedrich August Kekulé と Archibald Scott Couper がそれぞれ独立に、原子価(ある元素の原子が他の原子と単結合をいくつ作れるかを表す数を、それぞれの原子または元素の原子価という。原子価はいわば結合の手の数である)の概念を提唱した。原子どうしはこの原子価を全て使って結合する

としたのである。また、炭素は原子価が4であり(4本の結合の手を持つということ)、且つ炭素原子はたがいに結合して鎖となり、これが有機化合物の骨格をつくる、という有機化学構造論を打ち立てたのである(しかし、Couper は、この論文原稿を先生が放置した為、Kekulé に先取権を奪われることになり、失意の内に故郷に帰り、病に罹り化学の研究を断念することになったという)。これにより、有機化合物の中でそれぞれの原子どうしがどのように結合しているかが、ぼんやりとはあるが明らかになったのである。

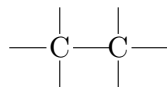
原子価説をまとめると次のようになる。

- (1) 炭素の原子価は4である。即ち、炭素原子は4個の水素原子と結合できる。また、炭素原子は、水素原子の代わりにその数だけ基と結びつくことができる。
- (2) 主な原子の原子価は次のようになる。

H(1)						
Li(1)		B(3)	C(4)	N(1,2,3,4,5)	O(1,2)	F(1)
Na(1)	Mg(2)	Al(3)	Si(2,4)	P(3,5)	S(2,6)	Cl(1,3,5,7)

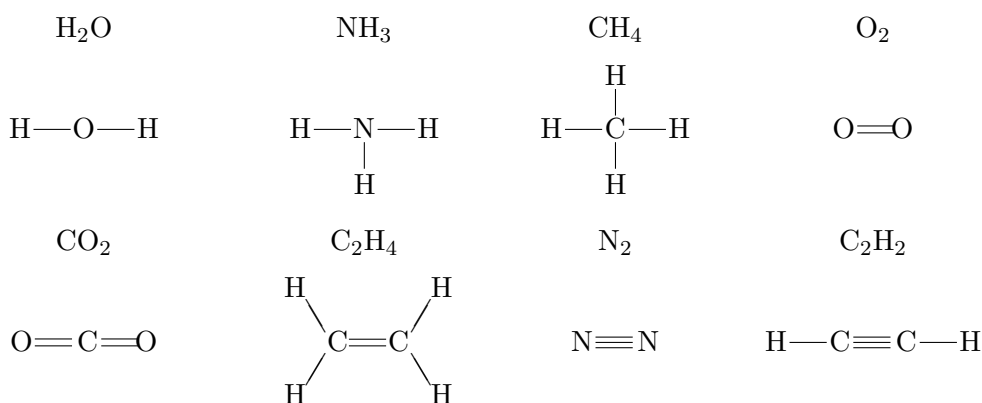
表 4.1: 主な原子の原子価

- (3) 炭素原子どうしは相互に結合することができ、炭素原子が2つ結合したものは6価になる。

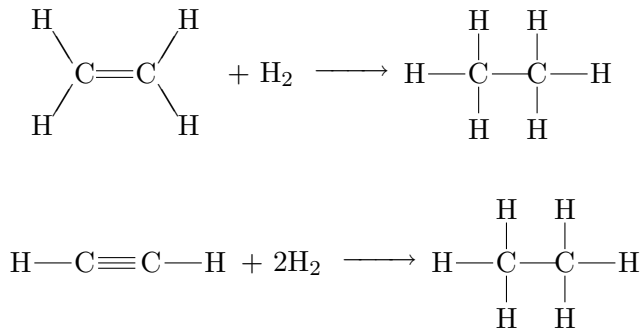


尚、Kekulé は、原子価はその原子に関して固有の値を持つと主張した(当時知られていた PCl_5 に関して、Kekulé は、それが熱分解して PCl_3 と Cl_2 になるという事実から、この化合物は $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ の分子化合物であるとした)が、1877年に Thorpe が熱的に安定な PF_5 を合成した為、原子価の異なるリングがあることが明らかになり、Kekulé の主張は退けられることになった。

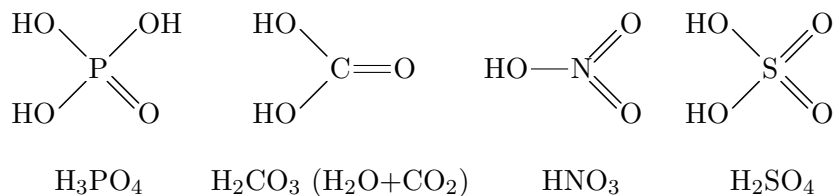
この原子価説により、どの原子とどの原子がどう結びつくかに関する知見が得られるようになった。初めは、原子価というものは、分子をつくる原子の種類と数とを決定する目安のようなものであったが、原子価はいわば結合の数で、原子どうしが結合するに際しては、それぞれが持っている結合の手を結んで結合するのであり、この結合の手の数(価標)が原子価であると考えられるようになったのである。そして、価標1つにつき棒線1本で原子と原子をつないで示したものが構造式である。単純な分子を構造式で示すと次のようになる。



ここで、酸素分子や二酸化炭素分子、及びエチレン分子では、原子間でそれぞれ原子価を2つ使って結合している(価標2)。これを二重結合という。同様に、窒素分子内の窒素原子同士の結合は三重結合という。二重結合や三重結合では、結合の一方が切れて他の原子と新しい結合をすることが可能となるため、エチレンやアセチレンに水素を反応(付加反応)させると、エタンができることになる。このように化学反応(特に有機化学反応)についても、原子価を使って、ある程度その仕組みを説明することが可能である。



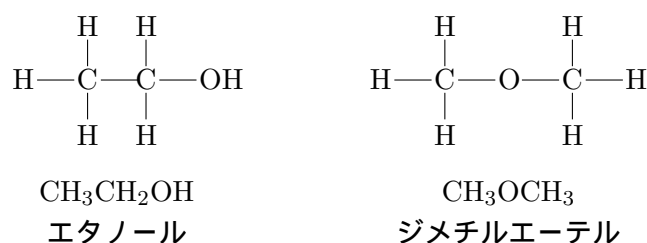
原子価説は、有機化合物については、その分子構造をうまく説明できる場合が多いが、無機化合物についてもある程度は、分子構造を説明できる。この原子価説に基づいてオキソ酸の構造を記すと次のようになる。



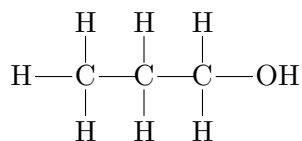
問 1 次の分子を構造式で記せ。

- (1) H_2O_2
- (2) HCN (シアン化水素、通称青酸)
- (3) H_3BO_3 (ホウ酸)
- (4) N_2O_5
- (5) P_4O_{10}

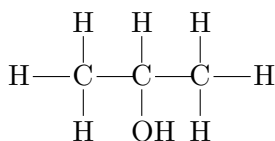
原子価説により、同じ分子式で記され異なった性質を持つ物質(異性体)があることが、解決された。例えば、分子式が $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ で表される化合物には、エタノールとジメチルエーテルの2つがあるが、この場合、原子価を満たす各原子のつながり方が次の二通り可能であるからである。



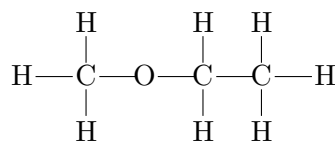
同様に炭素数が3つのアルコール(プロパノール: C_3H_7OH)には、2種類の(構造)異性体が存在すること、プロパノールの(構造)異性体としてエチルメチルエーテルが存在することも、それは原子のつながり方が違う(つまり構造式が違う)ことで説明できる。



$CH_3CH_2CH_2OH$
1-プロパノール



$CH_3CH(OH)CH_3$
2-プロパノール



$CH_3OC_2H_5$
エチルメチルエーテル

異性体 (isomer)

分子式は同じであるが構造の異なる関係にある化合物どうしを互いに異性体という。有機化合物では構造式が異なる構造異性体と、構造式は同じだが原子の立体配置(や立体配座)が異なる立体異性体がある。

問2 原子価から考えると、次の分子式で示される分子にはどのような構造が可能となるか。可能な分子を全てあげて、それらを構造式で記せ。

- (1) C_4H_{10}
- (2) C_5H_{12}
- (3) $C_4H_{10}O$
- (4) $C_2H_4O_2$ (直鎖状の分子について記せ)

原子価説を提案した Kekulé の業績の一つに、ファラデーによって1825年に発見され当時久しく謎の物質(ベンゼンはその分子式が C_6H_6 で示され、不飽和度が大きい、即ち二重結合や三重結合を多く含むが、不飽和度の大きな他の物質と異なり反応性が著しく低い)とされていたベンゼン(C_6H_6)の分子構造を原子価説に基づき巧みに説明したことがあげられる。即ち、Kekuléは、ベンゼンの構造式として、それぞれ1個の水素をもった6個の炭素原子が環状構造を形成している式を提出したのである(1865年)。伝聞によると、Kekuléはベンゼン分子がどんな原子配列をしているのか幾日も考え倦ねていたが、ある日うたた寝をしたときに夢の中で1匹の蛇が尻尾をくわえて環状にぐるぐる回るのを見て、この構造を思いついたのだとされている。別の伝聞によると蛇ではなく6匹の猿であるというもあり、この構造式の発見の由来については諸説ある。この式では、炭素の原子価(4価)を満足させるために炭素6員環の中に3個の2重結合が交互に存在するとしたのである。この構造式は、いわゆるベンゼンのケクレ構造式(Kekulé's structural formula)と呼ばれ、現在でもベンゼンの構造式として広く用いられている。

尚、ベンゼンの構造式としては、多くの研究者が間違った構造式を提唱した。これらの内、Clausの構造式で示されたもの以外のものは、後に実際に合成されたが、それらはベンゼンと異なり非常に不安定な物質であった。

ベンゼンの構造式として、Kekuléの構造式が受け入れられたのは、ベンゼンの置換体(ベンゼンのH原子が他の原子または原子団で置き換わった化合物)に関する異性体の数がKekuléの構造式によりうまく説明できた為である。例えば、ベンゼンの二置換体であるジプロモベンゼン($C_6H_4Br_2$)には、3種類の異性体(構造式)が存在するが、Kekuléの構造式を使うと、この3つは次の式で示すことができるのである。

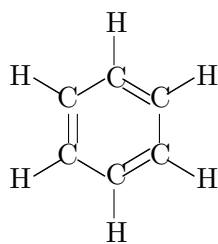


Fig. 4.1: ケクレの構造式

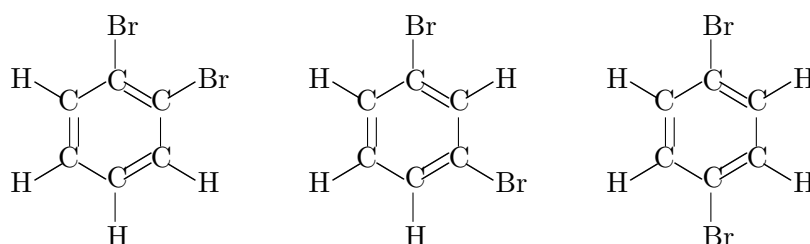


Fig. 4.2: ジブロモベンゼンの異性体

ところで、ベンゼン環のすぐとなりの炭素原子どうしに Br がついたもの (o-ジブロモベンゼン、1,2-ジブロモベンゼン) は、Kekulé の構造式では Fig.4.3 に示したように二通り (二重結合をしている炭素原子どうしに Br がついたものと単結合をしている炭素原子どうしに Br がついたもの) が可能になる筈である。そこで、Kekulé はベンゼンの構造として、Fig.4.4 に示したように、二重結合と単結合が高速で入れ替わっているとしたのである (実際には、ベンゼン分子中の炭素-炭素原子間結合は、単結合と二重結合が高速で入れ替わっているということではなく、単結合でも二重結合でもない結合、敢えて言えば単結合と二重結合の中間的な結合となっている。一般に、1つの結合が単結合や二重結合などの決まった結合で表すことができなく、いくつかの結合の組み合わせで表さざるを得ない場合、この結合の構造を共鳴構造と呼ぶことにしている。例えば、ベンゼン分子の場合は、単結合と二重結合が丁度逆転した2つ Kekulé の構造式間を共鳴しているという)。

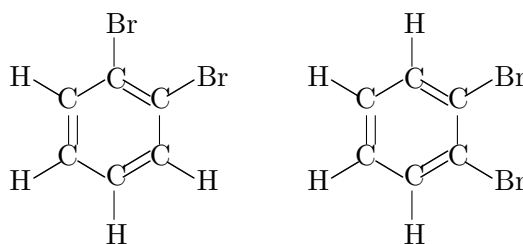


Fig. 4.3: o-ジブロモベンゼン

従って、Fig.4.3 に示した、o-ジブロモベンゼンは両者とも同一物質ということになるのである。実際に、ベンゼンのどの C-C 結合距離も全て等しく 0.1397nm であることが分かっている (因みに C-C 単結合は 0.154nm で、二重結合は 0.134nm である)。

この共鳴という考え方は、例えば、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の構造を説明するときにも利用できる。硫酸を多量の水に溶かすと、完全に電離して硫酸イオンができる。このとき、4つの S と O の結合は全く同一条件の結合であるから、Fig.4.5 に示された右端の構造式のように、二重結合と単結合が固定された状態にあるということはない。そこで、硫酸イオンの構造は Fig.4.5 に示された共鳴構造を取っていると考えるのである。

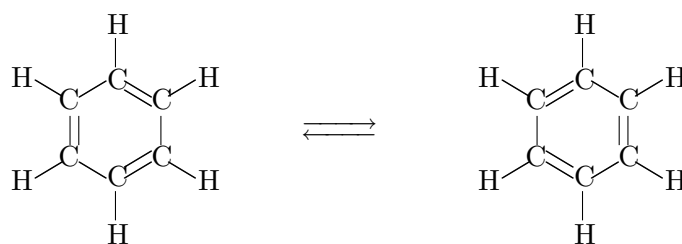


Fig. 4.4: ベンゼンの共鳴構造

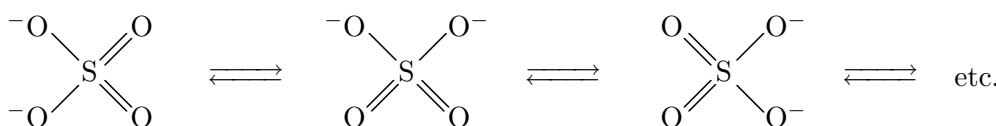


Fig. 4.5: 硫酸イオンの共鳴構造

問 3 次の分子またはイオンを構造式で記せ。

- (1) O_3
- (2) NO_3^-
- (3) PO_4^{3-}
- (4) $S_2O_3^{2-}$ チオ硫酸イオン

こうして、同じ分子式を持つものでも異なった結合をする場合は違う物質になるということが分かり、分子の性質はその化学構造 (即ち、原子どうしの結合の仕方) によるということが受け入れられるようになるのである。つまり、今日の構造式という考えが広まるのである。ただ、この原子価説は、例えば一酸化炭素のような単純な分子の結合をうまく説明できないし、分子の形については何ら知見を与えず、そもそもどうして原子どうしは結合するかという根本的な問題に何も答えることができなかったのである。

Notes

¹ Berthelot Pierre Eugène Marcelin (1827.10.25-1907.3.18)

フランスの化学者。コレージュ・ド・フランスでバラール (Balard, A.J.) の助手をつとめたあと、薬学校の教授になり、1860年からはコレージュ・ド・フランスの教授を兼務した。1877年大学を辞して政界に入り、教育総監、文相 (1886-87)、外相 (1895-96) などを歴任した。様々な有機化合物の合成反応を研究し、さらに反応速度についても研究した。1864年から熱化学の研究に力を注ぎ、トムセンとともにこの方面の開拓者となった。また土壌中の微生物による窒素固定についての研究、気体の爆発についての業績もある。

² Jöns Jakob Berzelius (1779.8.20-1848.8.7)

スウェーデンの化学者。ウプサラ大学で医学を修め、1804年ストックホルムで医師として開業し、余暇に化学の研究をしたという。彼は、Daltonの原子説の支持者で、Daltonの原子量の値をより正確なものとした。有機化学の分野では基の説などの構造理論の成立に貢献した。また、タンタル (1803)、トリウム (1828)、セレン (1818) などの新元素を発見し、チタンなどを初めて単一の金属として単離することに成功した。また、1836年には、触媒の概念を初めて提唱している。元素記号にアルファベットを用いる方法、すなわち現行の化学記号を導入した (1813) のも彼である。尚、彼の教科書“化学講義”(Lärobok i Kemien, 1808) は高く評価され、各国の言語に翻訳された。

³ Humphry Davy (1778.12.17-1829.5.29)

イギリスの化学者。化学を独学し、1807年から電気分解によるカリウム、ナトリウムおよびリチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウムなどの金属の単離した他、酸は必ず酸素を含むとしたラポアジェの説を正したことで有名である。