

# 1. ルイス構造式

## 学習内容と目標

- ルイス構造式の書き方
- 中心原子と周辺原子
- 形式電荷の求め方
- ルイス構造式とケクレ構造式の相互の書き換え
- 省略された非共有電子対が表記できるようになること

### 2.1 はじめに

ルイス構造式はアメリカ物理化学者のルイス(G. N. Lewis, 1916年)によって考案された表記法である。化学結合の性質や分子の形あるいは反応機構の記述をするために、きわめて有用な表記法である。また、共鳴構造を書くための基本となるので、理解を確実にしておかなければならない。点電子構造式や点電子表記法ともいわれる。

下図のように、元素記号周囲の点(・)が価電子1個に相当する。価電子を表す点については、①上から始めて時計回りに1つずつ書いていく、②元素記号の四方に1個ずつ点がかかれたら、その次は元の点の横に並べて書く。窒素原子の上の1対の電子がこれに相当する。

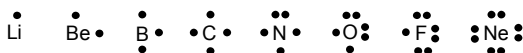


図1. 第2周期元素の価電子

共有結合は1対の電子を共有することで、原子間にできる結合である。化学結合に関与する電子は価電子(最外殻エネルギー準位の電子)のみであり、内殻電子は関与しない。ルイス構造式では価電子を点(・)で、また電子対を二つの点(:)で表記する。以下にいくつかの例を示した(図2)。

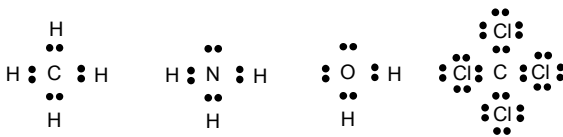


図2. ルイス構造式の例

アンモニアを例にとると(図3)、アンモニアには3対の共有電子対と1対の非共有電子対がある。また、アンモニアの中心原子は窒素、周辺原子は水素である。

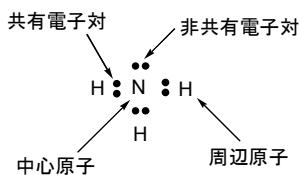


図3. アンモニアのルイス構造式

### 2.2 ルイス構造式の書き方

#### ① 価電子の総数を求める

- ・化合物を構成している原子の価電子の総数を求める
- ・以後の操作により、総数を求めた価電子のすべてを化合物中に分配してルイス構造式を完成させる。

#### ・価電子数の求め方

$$\text{族番号} = \text{価電子数}$$

$$\text{陰イオン} : \text{価電子数に負電荷数を加える}$$

$$\text{陽イオン} : \text{価電子数から正電荷数を引く}$$

#### ・例:

$$\text{CH}_3\text{NH}_2 \text{ の総価電子数}$$

$$= 5 \times 1 (\text{H}) + 4 (\text{C}) + 5 (\text{N}) = 14 e^-$$

$$\text{POCl}_3 \text{ の総価電子数}$$

$$= 5 (\text{P}) + 6 (\text{O}) + 3 \times 7 (\text{Cl}) = 32 e^-$$

$$\text{NO}_3^- \text{ の総価電子数}$$

$$= 5 (\text{N}) + 3 \times 6 (\text{O}) + 1 = 24 e^-$$

#### ② 原子を配置する

- ・中心原子は電気陰性度最小の原子(例外あり)
- ・中心原子は化学式で最初に書かれる原子(例外あり)  
例:  $\text{ClO}_2$  の中心原子は Cl,  $\text{SF}_6$  の中心原子は S  
例外:  $\text{Cl}_2\text{O}$  の O
- ・中心原子を誤ると正しい構造式は書けない
- ・中心原子のまわりに、周辺原子の原子価が満たされるように配置する

- ・中心原子の原子価を満たすように周辺原子を配置する。

- ・第1周期と第2周期において:

$$\text{a. 第4族元素まで} : \text{最大原子価} = \text{族番号}$$

$$\text{b. それ以降の元素} : \text{最大原子価} = 8 - (\text{族番号})$$

- ・第4族元素までは電子を供与してオクテットを完成させようとするが、それ以降は電子を受容してオクテットを完成させる性質があるため

- ・例外を認識するには経験(勉強)が必要
- ・中心原子の電子数が少ない例については後述
- ・水素の結合数は1であり周辺原子にしかならないので、最後に配置する

#### ・例:

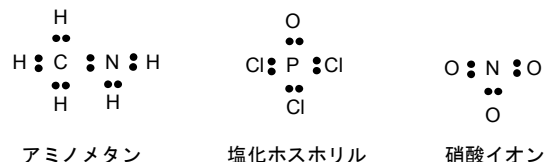


アミノメタンなどの有機化合物では、中心原子の決定は困難だが、基本的には電気陰性度の小さい炭素原子を中心原子とする。

#### ③ 原子間に電子対を配置する

- ・互いに結合している原子間に電子対を挿入する

#### ・例:



#### ④ 周辺原子のオクテットを完成させる

- ・電気陰性度の大きい順に、周辺原子のオクテットを完成させる
- ・水素は電子を 2 個しか持てないので、非共有電子対はない
- ・例：



アミノメタン塩化ホスホリルはこの段階でオクテット完成

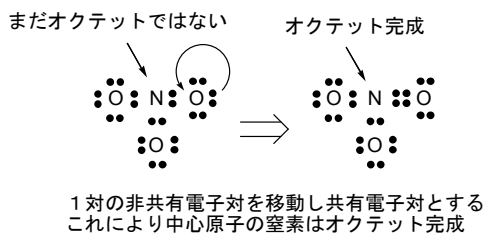
#### ⑤ 電子が余ったら中心原子に電子対を配置する

アミノメタン、塩化ホスホリル、硝酸イオンの例では、いずれも価電子をすべて使い尽くしているの、この段階での操作はない

#### ⑥ 中心原子の電子が不足ならば多重結合を導入する

- ・中心原子が C, N, または O であり、オクテットを完成していない場合、周辺原子から非共有電子対を動かして中心原子に二重結合を導入する
- ・まだオクテットが完成していなければ、同じ周辺原子からさらに非共有電子対を動かして三重結合を導入するか、または別の周辺原子から非共有電子対を動かして 2 個目の二重結合を導入する

・例：



#### ⑦ 形式電荷を求める

- ・すべての原子について、次式により形式電荷を求める
- ・形式電荷 = (中性・非結合状態での価電子数) -  $1/2 \times$  (共有結合電子数) - (非共有電子数)

・例：

アミノメタンの形式電荷

$$\begin{aligned} \text{C} : & 4 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 8) - (\text{非共有電子数 } 0) = 0 \\ \text{N} : & 5 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 6) - (\text{非共有電子数 } 2) = 0 \end{aligned}$$

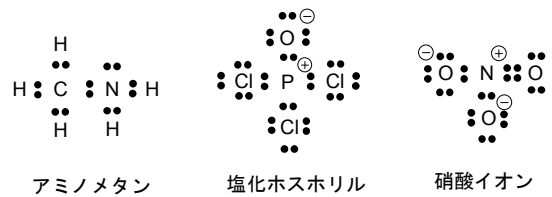
POCl<sub>3</sub> の形式電荷

$$\begin{aligned} \text{O} : & 6 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 2) - (\text{非共有電子数 } 6) = -1 \\ \text{P} : & 5 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 8) - (\text{非共有電子数 } 0) = +1 \\ \text{Cl} : & 7 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 2) - (\text{非共有電子数 } 6) = 0 \end{aligned}$$

硝酸イオンの形式電荷

$$\begin{aligned} \text{N} : & 5 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 8) - (\text{非共有電子数 } 0) = +1 \\ \text{二重結合の O} : & 6 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 4) - (\text{非共有電子数 } 4) = 0 \\ \text{単結合の O} : & 6 - 1/2 \times (\text{共有結合電子数 } 2) - (\text{非共有電子数 } 6) = -1 \end{aligned}$$

求めた形式電荷を構造式中に示した。



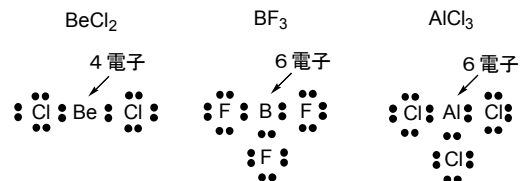
- ・形式電荷を持つ原子が明らかになるように電荷を書くこと
- ・形式電荷が 0 の原子には何も書かなくてよい
- ・下記について検討し、形式電荷が正しいかを確認する。

- 1) 形式電荷の合計が化合物全体の電荷に一致しているか
- 2) 電気陰性度の大きい原子上に正電荷が 2 個以上存在していないか (1 個は可能)
- 3) 金属原子上に負電荷が存在していないか

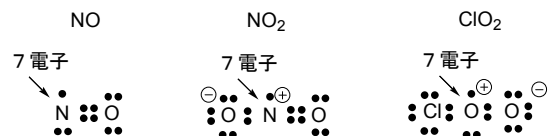
もし誤っていたら、再度形式電荷を求めること。特に、中性分子に形式電荷が多数存在している場合、水素の配置を誤っている可能性が高い。

#### 注意すべきこと

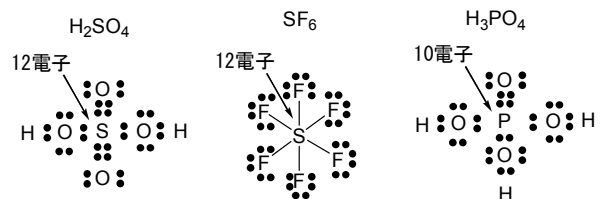
・Be, B, Al はオクテット則に従わない。Be は 4 電子, B と Al は 6 電子で安定化する。オクテット則からみると異常だが、軌道の相互作用により、オクテットでなくても正しい構造式である。



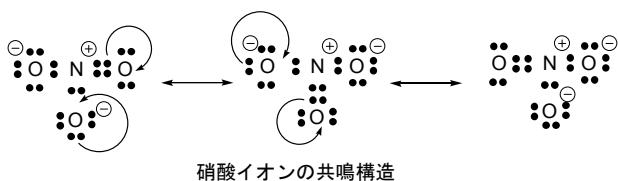
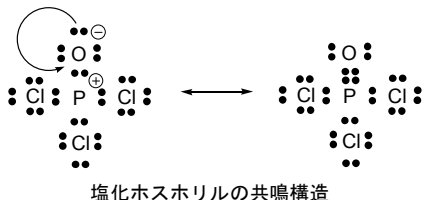
・NO, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> など中心原子が 7 電子状態を取る化合物がある。NO の価電子総数は 11, NO<sub>2</sub> は 17, ClO<sub>2</sub> は 19 個といずれも奇数である。価電子総数が奇数の場合、化合物を構成する原子のうち、電気陰性度の小さい原子が奇数電子状態となる。すなわち不対電子を持つラジカルとなる。



・第 3 周期以降の原子 (原子番号 11 より大きい原子) は、オクテット以外の電子配置をとる可能性がある。生命科学分野で一般的な元素であるイオウやリンがこれに相当する。



・原子配置が同じでも、異なる電子配置のルイス構造式を複数書ける場合がある。この現象を共鳴とよび、実際の構造は個々の構造を平均したものである。個々の構造を極限構造とよぶ。実際の分子は、共鳴構造のどれか一つの構造をとっているのではなく、すべての共鳴構造の平均に類似した構造をとっている。ただし、軌道相互作用が考慮できる場合には、この限りではない。共鳴構造については、次節で詳しく扱う。  
例：



・原子配置の異なる構造式が複数得られることがある。これが異性体である。異性体は C, N および O を含む化合物によく見られる。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O には 2 つ、HCNO には 4 つの異性体が存在する。

・例外なくオクテット則を満たす元素は C, N, O, F のみである。

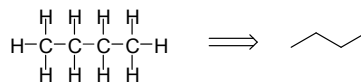
### 2.3 構造式の省略法

低分子量の有機化合物を表記する場合には問題にならないが、分子量が大きくなると原子と結合線を表示するのは煩雑である。そこで次のような手順に基づいて、構造式を省略して表記する。

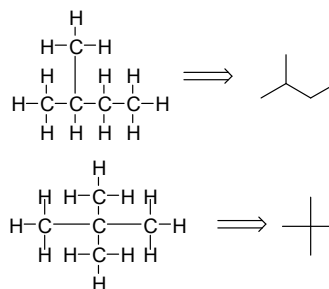
- ① 炭素および水素原子を表す C と H を省略する
- ② C-H 結合の結合線を省略し C-C の結合線のみとする
- ③ 炭素原子が存在する位置で 120° または 90° の角度をつけて折れ線を書く
- ④ メチル基は CH<sub>3</sub>-あるいは Me-と明記する場合もある
- ⑤ アルデヒド基のように官能基中の C-H 結合は省略しないのが一般的

以下に省略した構造式の例を示した。省略した構造式では、折れ線の開始点、終点、各頂点、および交点に炭素原子が存在し、各炭素原子は原子価 4 を満たすように水素を補足する。また、誤解が生じない場合には、非共有電子対も表記しない。省略した構造式から、ルイス構造式が導けるようになる必要がある。

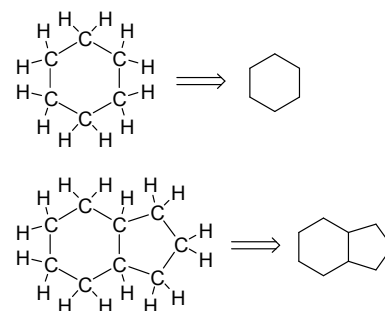
(a) 直鎖アルカン



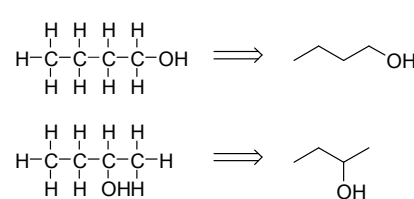
(b) 分岐アルカン



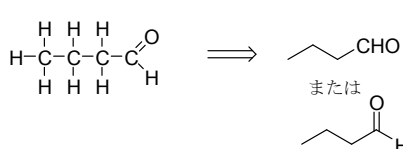
(c) 環状アルカン



(d) アルコール



(e) アルデヒド



厳密には、ケクレ構造式では結合線を使用し、ルイス構造式では電子対で共有結合を表す。しかし、簡便のために両者を組み合わせた表記がよく行われている。すなわち、共有結合は結合線で表すが、非共有電子対を電子対で表記する方法である。このような表記法にも慣れておく必要がある。

### 章末問題

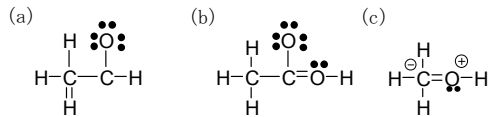
1.1 次の化学種のルイス構造式を書きなさい。必要となる形式電荷や非共有電子対が書かれていない場合には誤りとする。(a) H<sub>2</sub>O (b) OH<sup>-</sup> (c) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (d) NH<sub>3</sub> (e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (f) NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (g) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub><sup>-</sup> (h) OCl<sup>-</sup> (i) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (j) HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (k) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (l) CO<sub>2</sub> (m) CO (n) O<sub>3</sub> (o) H<sub>2</sub>CCCH<sub>2</sub> (p) CH<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (q) S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (r) NOCl (s) SCl<sub>2</sub>

1.2 雷酸 HONC には次のような全部で 4 つの異性体が存在する。HOCN(シアン酸), HNCO(イソシアン酸), HCNO,

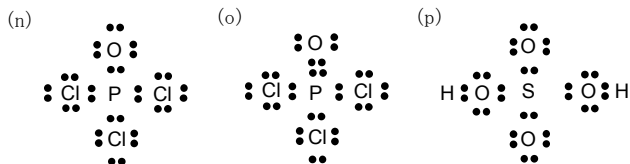
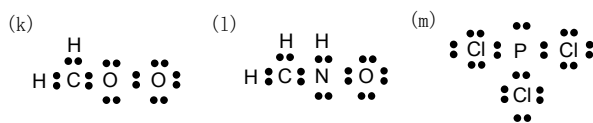
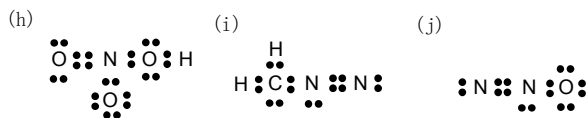
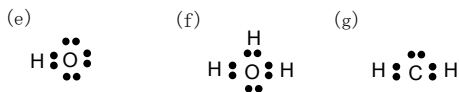
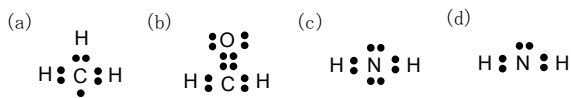
および HONC。これらをルイス構造式で書きなさい。ただし、形式電荷も明記すること。

1.3  $C_2H_6O$  のすべての異性体をルイス構造式で書きなさい。ただし、この化合物の異性体数は2個である。

1.4 (a) アセトアルデヒド, (b) 酢酸, および (c) メタノールの誤った構造式を示した。電子配置を訂正し, 正しいルイス構造式を書きなさい。

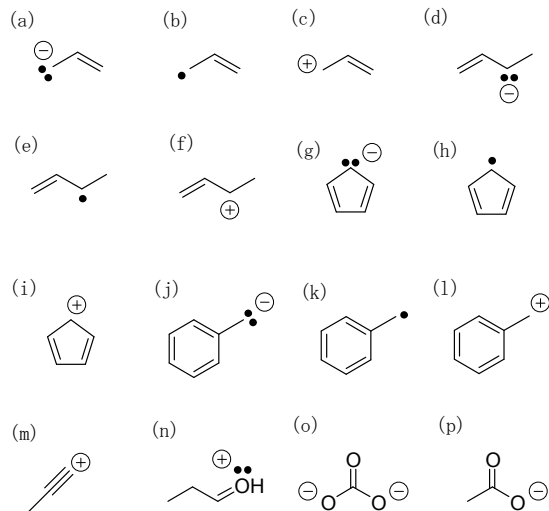
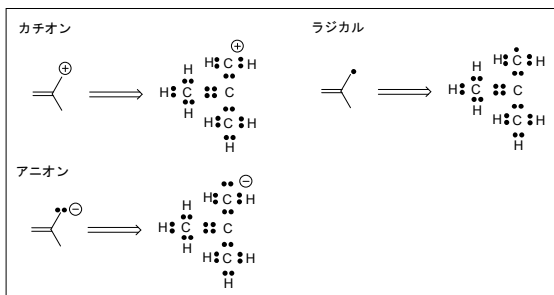


1.5 次の化学種に必要な形式電荷を書き加えて, ルイス構造式を完成させなさい。電荷が不要な場合には, 「電荷なし」と書くこと。

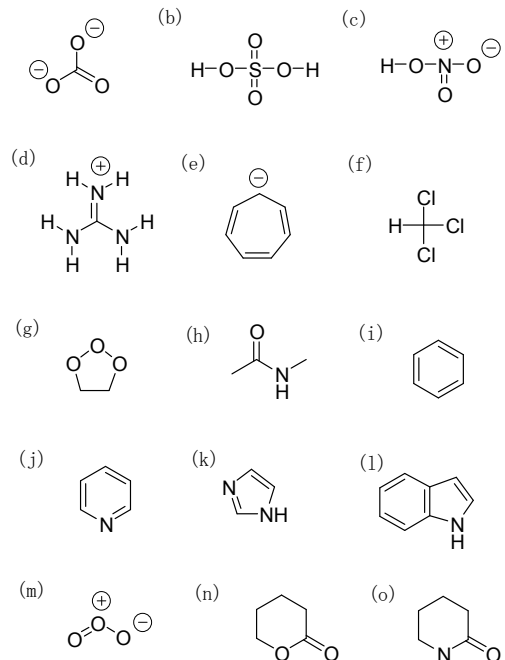


1.6 例にならって省略した構造式からルイス構造式に変換しなさい。

例:



1.7 非共有電子対を書き加えなさい。不要な場合には, 「非共有電子対なし」と書きなさい。



## 2. 共鳴構造

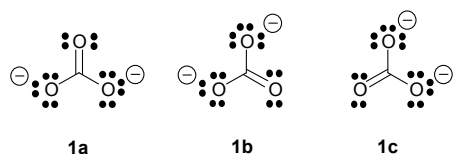
### 学習内容と目標

- 共鳴構造の概念
- 共鳴構造の書き方
- 寄与の大きい共鳴構造の見つけ方

### 3.1 共鳴構造の概念

共鳴構造とは仮想的な構造であり実在はしない。しかし、ルイス構造式やケクレ構造式では書き表せないような化学性質を明らかにしたり、反応性を予測したりするときにはきわめて有用である。共鳴構造とよばれるルイス構造式を2個あるいはそれ以上書き、これらの構造を両頭矢印でつなぐ。実際の化学種はこれらのすべての構造を平均化した性質であると考えられる。

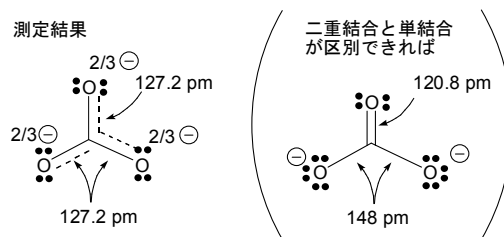
**電子配置の異なるルイス構造式** 炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  について考えてみよう。 $\text{CO}_3^{2-}$  には  $\text{C}-\text{O}$  二重結合1つと  $\text{C}-\text{O}$  単結合2つがあり、単結合の酸素原子は形式電荷-1を持っている。単結合と二重結合の位置により、3種類の構造式を書くことができる（構造式 **1a**, **1b**, **1c**）。



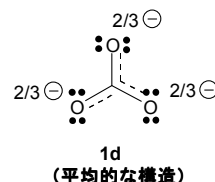
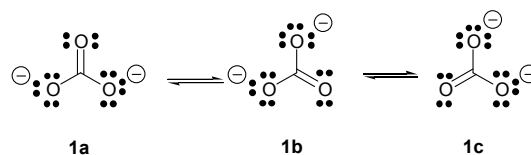
原子配置は同じだが、二重結合の位置が異なるため、別の構造である。**1a** では、炭素原子の上の酸素原子との間に二重結合が存在するが、**1b** では右の酸素原子との間に、また **1c** では左の酸素原子との間に二重結合が存在する。「二重結合の位置が異なる」のは電子配置が異なるためである。

このように複数のルイス構造式が書ける場合、個々のルイス構造式を**共鳴構造**あるいは**極限構造**とよぶ。

**$\text{CO}_3^{2-}$ の正しい構造** この3つの共鳴構造のうち、どれが正しいのだろうか？**1a** が正しいとすれば、3本の  $\text{C}-\text{O}$  結合（単結合と二重結合の両方を含めて3本）のうち、1本は短く、他の2本は長い結合となるはずである（ $\text{C}-\text{O}$  単結合の長さは148 pm,  $\text{C}-\text{O}$  二重結合の長さは120.8 pmである）。**1b** や **1c** が正しい場合も同様である。ところが  $\text{CO}_3^{2-}$  の  $\text{C}-\text{O}$  結合の長さを測定すると、3本の長さはすべて等しく、単結合と二重結合の長さの間の値（127.2 pm）を示した。この結果より、ルイス構造式 **1a**~**1c** のどれも正しくなく、単結合と二重結合の中間的な性質の3本の結合が中心原子の炭素原子から周辺原子の酸素原子へ伸びている構造が提唱された。

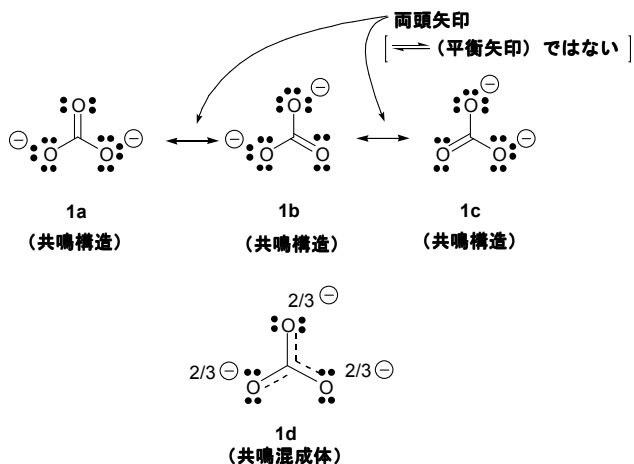


便宜的に、 $\text{CO}_3^{2-}$  のルイス構造式 **1a**~**1c** はきわめて速い平衡関係にあるとする。「きわめて速い平衡関係」とは、化学平衡反応に比べて速い平衡反応であり、各成分は分離できないという意味である。我々が見ることができるのは、各成分の平均的な構造 (**1d**) である。「きわめて速い平衡関係」のため、**1a** の写真を撮ろうとしても **1b** や **1c** も同時に存在するため、ぼやけた写真になる。**1a**~**1c** の平均的な構造が「ぼやけた写真」である。**1a**~**1c** は電子配置が異なるだけであり、安定性は等しく存在割合は同じである。**1a**~**1c** がそれぞれ  $1/3$  ずつ見えるため、結合も単結合と二重結合の間の長さに見えるはずである。-電荷もきわめて速く移動するため、すべての酸素原子上に存在するよう見える。しかし、2個の-電荷が3個の酸素原子上を移動するので、平均  $2/3$  の-電荷が各酸素原子上に存在する。



**共鳴構造と共鳴混成体** どんな実験を行っても **1a**~**1c** は区別できないため、 $\text{CO}_3^{2-}$  の性質を表す構造として **1a**~**1c** は不十分である。実際は、**1a**~**1c** は「きわめて速い平衡関係」ではなく、**1d** が表す平均的な構造式が  $\text{CO}_3^{2-}$  の性質を表している。

しかし、**1a**~**1c** を組み合わせて **1d** を導いているので、**1a**~**1c** が正しく書けなければ **1d** は得られない。 $\text{CO}_3^{2-}$  の真の構造は、**1a**~**1c** を平均化した「雑種」の **1d** であり **1d** を**共鳴混成体**とよぶ。また **1a**~**1c** を**共鳴構造**とよぶ。各共鳴構造を関連づけるために両頭矢印 ( $\longleftrightarrow$ ) を使用する。平衡関係を表す矢印 ( $\rightleftharpoons$ ) ではないことに注意すること。



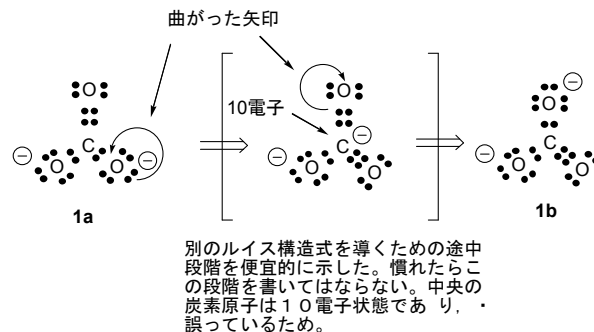
1d は 1a~1c の「雑種」であることが理解できているだろうか。1d は 1a~1c 共通の性質を持つが、構造 1a~1c の間を行き来してはいない。ラバはウマとロバの雑種であるので、両親に共通の長いしっぽやたてがみといった特徴を持つが、ラバはウマになったりロバになったりはしない。ある瞬間はウマだが、別の瞬間はロバになるようなラバがいれば、動物園で人気者になるか、化け物として恐れられるかのどちらかだろう。

### 3.1 共鳴構造の書き方

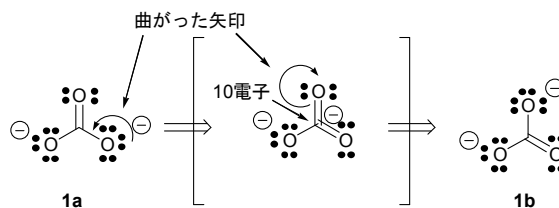
共鳴は有機化合物の重要な特徴であり、構造や反応性、さらには物理的性質にも影響する。共鳴を理解するためには、共鳴構造と共鳴混成体が正しく書けなくてはならない。共鳴構造とは分子（またはイオン）を複数のルイス構造式で表示したものである。したがって、可能なルイス構造式をすべて書くことが、共鳴構造を書くことになる。しかし、すべてのルイス構造式を書くことは、面倒であり間違いも起こりやすい。

**電子移動による共鳴構造の導出** 一連のルイス構造式には、原子配置に変化はなく、電子配置のみ異なっている。したがって、共鳴構造を書くために、ある共鳴構造式の電子を移動させて別の共鳴構造式を導くことができれば効率的である。共鳴構造を導くために隣接した原子間で動かすことができる電子は、非共有電子対とπ電子のみである。（不対電子も移動可能だが、これについては別のところで述べる。）共鳴構造を書くため、電子を供与する原子と電子を受容する原子が隣接しているとする。それぞれを**共鳴供与原子**と**共鳴受容原子**とよぶ。共鳴受容原子には空の電子軌道があり、電子対を受容することができる。また、+の形式電荷を持つ原子のうち、まだ電子を受容する能力を持つ原子も共鳴受容原子となる。下に  $\text{CO}_3^{2-}$  の共鳴構造 1a から 1b への誘導を示した。

ルイス構造式による表記

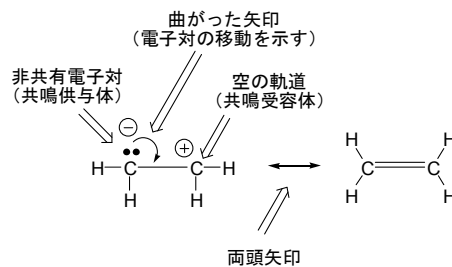


省略したルイス構造式による表記



**曲がった矢印** 「曲がった矢印」は、別の共鳴構造を導くための電子対の移動を表している。下図での曲った矢印は、左側の炭素上の非共有電子対が二つの炭素原子の間に移動して、π結合になることを示している。このような曲がった矢印の使い方を「電子の押し出し」という。

曲った矢印は反応機構を表すためにも用いられるが、用途により多少意味が異なる。反応機構を表す場合には、電子が移動して別の化合物を生じることを意味するが、共鳴構造式を導出する場合には、別の共鳴構造式への化学的変化が起こるという意味はない。繰り返しになるが、個々の共鳴構造は実在しないためである。

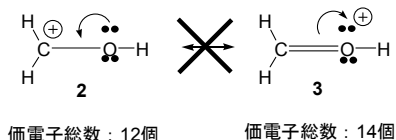


電子が移動すると、形式電荷も変化する。電子対を受容した原子の形式電荷は1だけマイナスになり、非共有電子対を共有電子とした原子の形式電荷は1だけプラスになる。

### 3.1 共鳴構造の書くための規則

#### 規則1：すべての共鳴構造の価電子総数は同じ

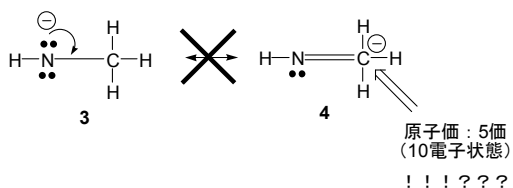
共鳴を通じて電子の生成・消滅・獲得・供与は起こらないので、価電子数は変化しない。



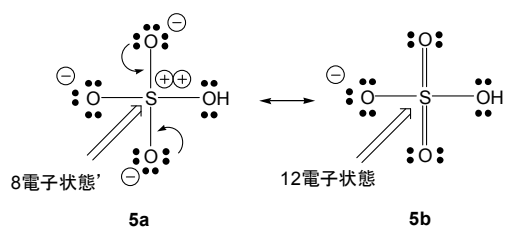
この例では、**2**の価電子総数は12（共有電子8個、非共有電子4個）だが、**3**には14個の価電子（共有電子10個、非共有電子4個）があり、**規則1**に違反しているため、これらは共鳴構造ではない。（構造**3**は**規則2**にも違反している。）

### 規則2：オクテット則に従う

水素の原子価は2以上にはならない。また、第2周期元素（Li~F）は8以上の原子価は取らない。犯しやすい誤りとして、5価炭素がある。もし、炭素が5価になれば価電子数は10個となる。しかし、炭素には電子10個を收容するだけの電子軌道がないので、5価にはならない。ケイ素、リン、塩素、臭素、ヨウ素など、有機化学で扱う元素の中には価電子数10個の元素も見られるが、いずれも第3周期以降の元素である。イオウでは原子価8から原子価12への拡張がよく行われる。これらの原子は共鳴構造の重要性を増すためオクテットが拡張されることがある。



共鳴構造**3**は正しいが、**4**の炭素には価電子10個があるので、こちらは誤りである。

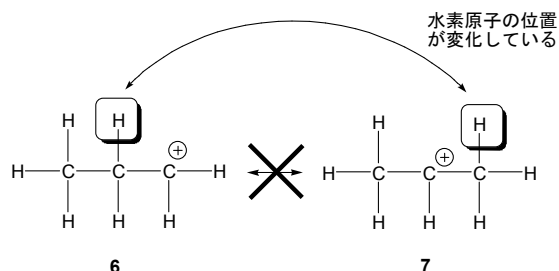


**5a**と**5b**は重硫酸塩イオン（硫酸の共役塩基  $\text{HSO}_4^-$ ）の共鳴構造である。**5b**のイオウ原子の原子価は12であり、オクテットが拡張されている。イオウは第3周期の元素であるため、オクテット則の拡張は許されている。**5b**は**5a**よりも重要な共鳴構造である。その理由は、**5b**は**5a**に比べて、共有結合数が多く、形式電荷0の原子の数が多いためである。

### 規則3：原子核の位置は不変

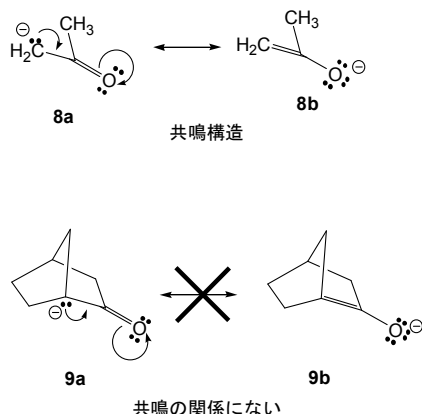
共鳴構造を書くためには電子を動かすことだけが許されている。共鳴構造は価電子の位置（電子配置）が異なるだけ

であり、原子核の位置（原子配置）に変化はない。下図の**6**と**7**はどちらも正しいが、共鳴構造の関係にはない。印をした水素原子の位置が変化しているためである。



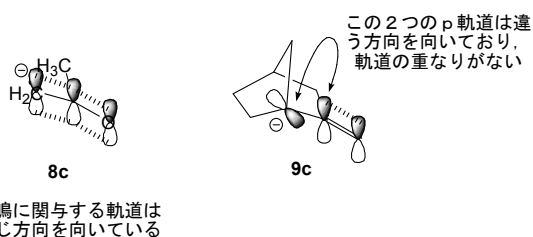
### 規則4：共鳴に参与する軌道は、平面上にあり同じ方向を向いている

共鳴には幾何学的な要因も重要である。次の**8a**と**9a**の二種類のエノラートアニオンについてみると、それぞれ**8a**と**8b**、および**9a**と**9b**が共鳴構造の関係にあるように見える。しかし、共鳴構造の関係にあるのは**8a**と**8b**だけであり、**9a**と**9b**は共鳴関係にはない。



**8a**と**8b**のp軌道は、**8c**に示したように、同一平面上で同一方向を向いているため、軌道同士が無理なく重なり合うことができる。しかし、**9c**に示したように、**9a**と**9b**は取っ手のついたランチバスケットのような形をしており、p軌道は違う方向を向いているため、軌道の重なりがほとんどない。このように幾何学的な要因により、p軌道が重ならない場合には軌道間の相互作用はなく、共鳴もない。

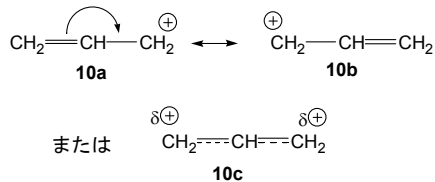
共鳴構造の有無は化合物の安定性に影響する。**8a**と**8b**は共鳴関係にあるため安定であるが、**9a**と**9b**は共鳴関係になく不安定であることが実験的に証明されている。



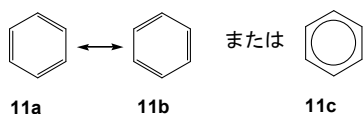
### 規則 5 : 実際の分子は各共鳴構造よりも安定である

例えば実際のアリルカチオン (10c) は共鳴構造 10a や 10b よりも安定である。またベンゼン (11c) は 11a と 11b という二つの等価な構造の混成体であり、11c は 11a や 11b よりも安定である。

アリルカチオンの共鳴構造と共鳴混成体



ベンゼンの共鳴構造と共鳴混成体



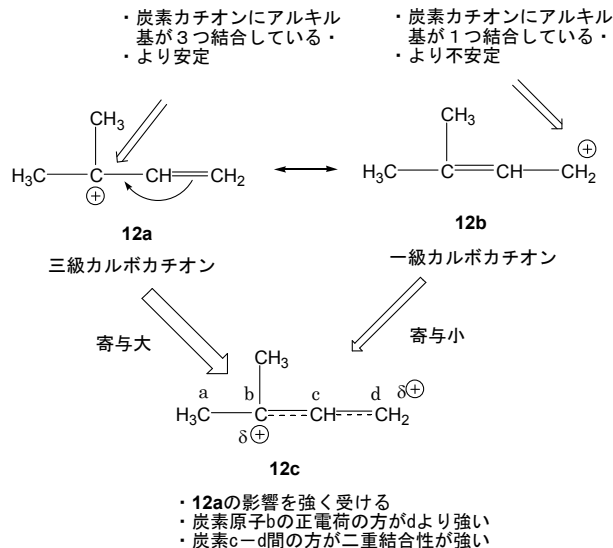
### 規則 6 : 等価な共鳴構造は同等の寄与をする

上記のアリルカチオンの共鳴混成体 (10c) に対して、10a と 10b は同等の寄与をしている。このような関係を **等価** であるという。同様に、ベンゼンの等価な共鳴構造 (11a, 11b) も等価であり共鳴混成体 11c に対して同等の **寄与** をしている。

等価な共鳴構造により大きな共鳴安定化が得られる。これにより、アリルカチオンやベンゼンの異常な安定性が説明されている。

### 規則 7 : 安定な共鳴構造ほど共鳴混成体への寄与は大きい

共鳴構造が非等価だと共鳴混成体への寄与は異なる。安定な共鳴構造ほど共鳴混成体への寄与は大きい。次のカチオン 12c は共鳴構造 12a と 12b の混成体である。12a は三級カルボカチオンであり、12b は一級カルボカチオンであるので、12aの方が安定である。したがって 12a は 12b よりも寄与が大きく、共鳴混成体 12c は 12a の影響を強く受ける。



また 12a の寄与が大きいということは、共鳴混成体 12c の部分正電荷 ( $\delta^+$ ) は、炭素原子 b の方が炭素原子 d よりも大きいことを示している。また炭素原子 c-d 間の二重結合性は炭素原子 b-c 間の二重結合性よりも高いことを示している。

## 3.1 共鳴構造の順位づけ

有機化合物のほとんどは共鳴構造を持っており、共鳴構造により有機化合物の反応性が予想され、これにより反応機構が説明される。しかし、共鳴混成体では電子対の位置が明確には表記されないため、反応機構の記述が困難になるという矛盾が生じる。

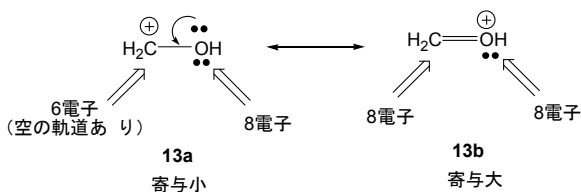
そこで、共鳴混成体を使う代わりに、共鳴構造の一つを選び出し、これを反応機構の記述に使用する。したがって、どの共鳴構造を使用するが大切になる。通常、共鳴混成体に対して最大の寄与をする共鳴構造を使用する。多くの反応では、寄与最大の共鳴構造が、あたかも実際の反応物であるかのように反応が進行する。したがって、**共鳴構造の寄与の大きさ** (共鳴構造の安定性ともいわれる) を決定するための規則が必要となる。

この規則は、共鳴構造が実在すると仮定し、熱力学的に安定な構造が共鳴混成体に重要な貢献をしているという考えに基づいている。熱力学安定性を決定する要因は、共有結合と電荷である。共有結合が多いほど安定であり、電荷の数が少ないほど安定となる。隣接する原子間の結合が増加すると安定化し、電荷がより多くの原子上に分散して存在するほど安定化する。

### 順位則 1 : オクテットを満たす原子が多いこと

この順位則は他の順位則に優先する。

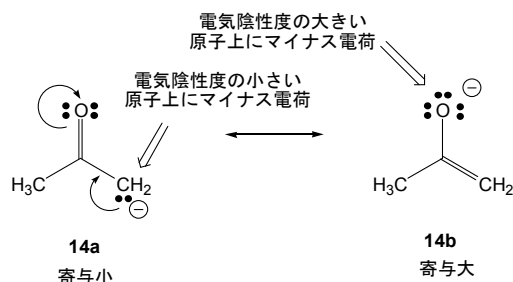




13a の炭素原子には空の軌道が存在するが、13b はオクテットを満たしている。したがって、**順位則 1** に基づき 13b の寄与が大きい。13b には電気陰性度の大きい酸素原子上に正電荷が存在するが、**順位則 1** は**順位則 2** に優先するため、順位に変動はない。

### 順位則 2 : 形式電荷と電気陰性度に無理がないこと

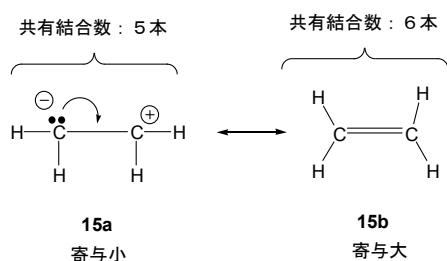
電気陰性度の大きい原子上に+形式電荷が存在したり、逆に電気陰性度の小さい原子上に-形式電荷が存在すると、その共鳴構造は不安定である。



14a と 14b はすべての原子がオクテットを完成しているので、**順位則 1** だけでは重要な共鳴構造を決定することができないので、**順位則 2** を適用する。マイナスの形式電荷は、14a では炭素原子上、14b では酸素原子上にある。電気陰性度の大きい酸素原子上にマイナス電荷が存在する構造 14b の方が安定であり、重要な共鳴構造である。

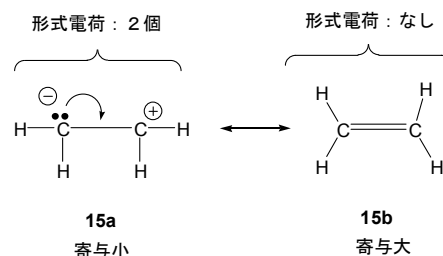
### 順位則 3 : 共有結合数が多いこと

共有結合を数多く持つ共鳴構造の方が安定である。これは原子が共有結合するとエネルギーが下がるという現象に基づいている。共有結合数は 15a の 5 本、15b の 6 本から、13b の方が重要である。

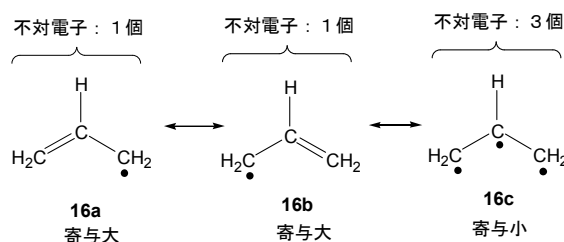


### 順位則 4 : 最形式電荷数が少ないこと

正負の電荷を分離するためにはエネルギーが必要であり、電荷の分離は安定性を減少させる。したがって、正負の電荷が分離している構造は、電荷の分離を含まないものより大きなエネルギーを持っている（より不安定である）。15a には形式電荷を持つ原子 2 個が存在するが、15b には形式電荷はないので、15b の方が重要な共鳴構造である。

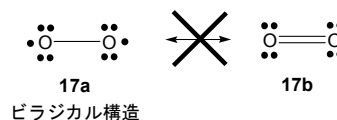


### 順位則 5 : 不対電子数が少ないこと



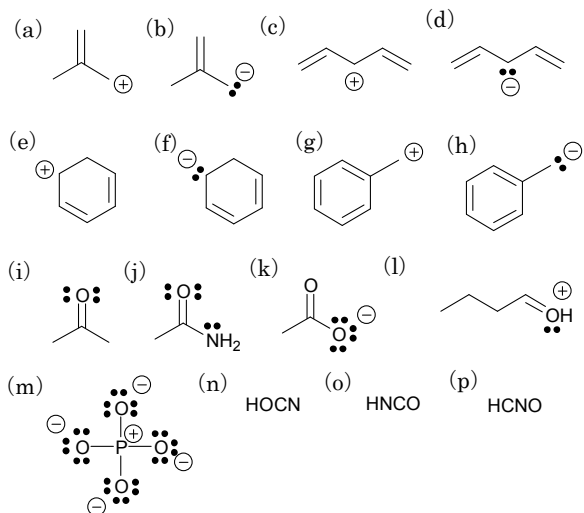
16a と 16b の不対電子数は 1 だが、16c には 3 つの不対電子があるため、16a と 16b の寄与が大きい。不対電子を持つ構造が避けられるのであれば、不対電子を持つ共鳴構造を考慮する必要はない。

酸素分子は代表的な例外である。酸素の基底状態である三重項酸素では、分子内に不対電子 2 個を持つビラジカル (biradical) 構造であり、O-O 結合は単結合であることが、電子スピン共鳴分析や分子軌道法により明らかにされた。酸素分子には 2 個の不対電子と単結合 1 本が存在することが明らかにされている (17a)。

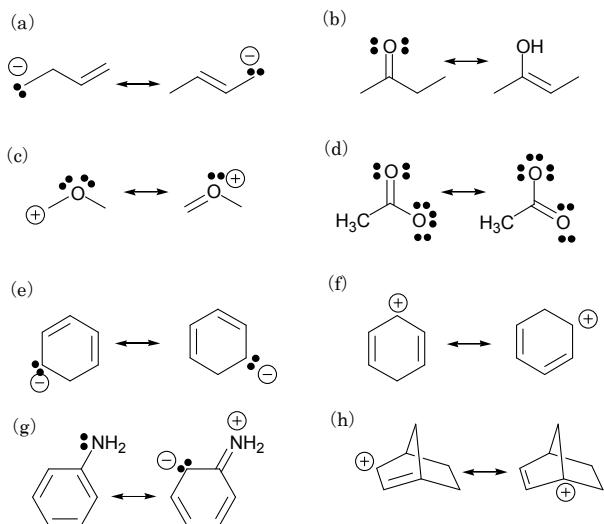


## 章末問題

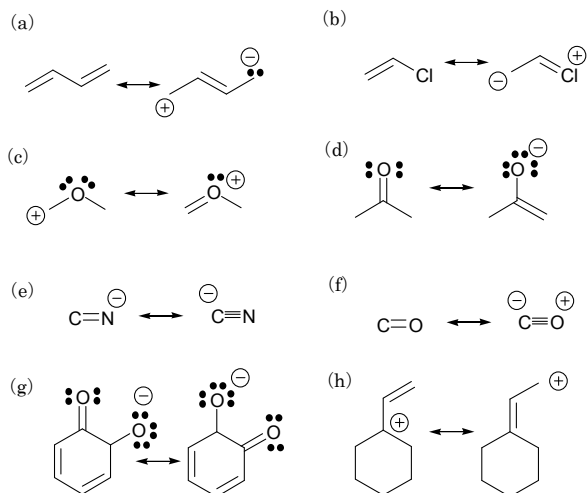
1.1 次の共鳴構造を書きなさい。ただし、電子対の移動を表す曲った矢印、形式電荷も明記すること。



1.2 次の組み合わせのうち、共鳴構造の関係にないものはどれか。理由も説明すること。



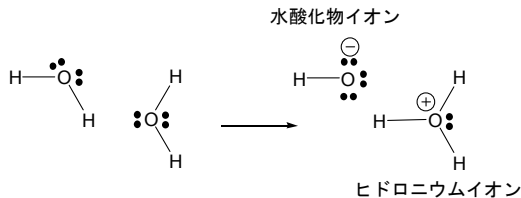
1.3 次の組み合わせのうち、寄与の大きい共鳴構造はどれか。理由も説明すること。等価な場合には「等価である」と答えなさい。



### 3. 曲がった矢印の書き方

#### 3.1 反応機構の記述

化学反応が起こると結合に変化が生じる。結合の変化は電子の移動により記述できる。水のイオン化反応（すなわち水分子2個が衝突して水酸化物イオンとヒドロニウムイオンが生成する反応）について考えてみよう。



この反応は次のように記述できる。

- ① ある水分子の酸素原子が別の水分子の水素原子と衝突する
- ② 酸素原子の非共有電子対はO—H結合の共有電子対になり、これによりヒドロニウムイオンが生成する
- ③ 水素は1個の原子としか結合できないので、古いO—H結合は開裂する
- ④ 古いO—H結合の共有電子対は、水酸化物イオンの酸素原子上の非共有電子対になる。

このように反応における結合や電子配置の変化を、単純な段階に分けて記述することを**反応機構**という。反応機構は有機化学の中心的な研究分野であり、その習得は重要である。上記の反応の反応機構は簡単だが、文章で記述すると複雑になってしまう。したがって、もっと複雑な反応機構を文章で記述するのは困難である。そこで、反応機構の記述を容易にするため、**曲がった矢印**が用いられる。曲がった矢印により、電子対の移動による結合の生成や切断が記述できる。また、共鳴混成体を求めるためには、ある共鳴構造から別の共鳴構造を導出する必要があるが、この場合にも曲がった矢印が使用される。

#### 3.2 曲がった矢印の意味

- ① **矢印の向き**：電子が移動する向き
- ② **矢印のもと（矢筈）**：電子移動の開始点
- ③ **矢印の先（やじり）**：電子移動の目的地
- ④ **両鉤矢印**：電子対（:）の移動  
**片鉤矢印**：電子1個（·）の移動

その他にも次のような意味がある。

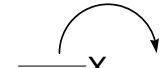
- ・電子移動の開始点は電子の豊富な部位である。非共有電子対、 $\sigma$ 共有結合、 $\pi$ 共有結合が相当する。矢印が正電荷から負電荷に向くことはない。
- ・矢印が指す原子には電子対を収容できる空の軌道がある。

#### 3.3 曲がった矢印の使い方

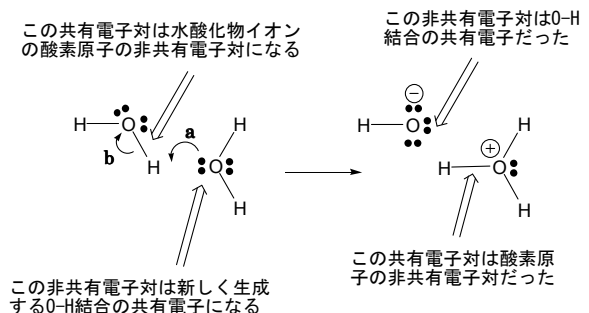
①共有結合の生成を表す矢印：矢印の先が2個の原子の間を指していれば、共有結合が新しく生成することを示している。



②結合の開裂を表す矢印：矢印が2個の原子の間から始まっていると、その共有結合は開裂し、共有電子対は矢印の先端が指す原子の非共有電子対になる。



以上の規則に基づくと、水のイオン化反応は次のように記述できる。

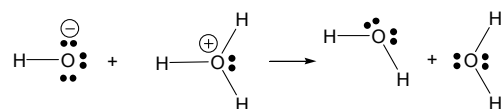


右の矢印（矢印 a）は酸素の非共有電子対から始まり、矢印先端は酸素原子と水素原子の間を指している。これは、酸素の非共有電子対が共有電子対となり、もう一方の水分子の水素原子との間にO—H結合が生成することを意味している。水素は2以上の原子価をとれないので、この水素原子が最初から持っていたO—H結合は開裂しなくてはならない。左の矢印（矢印 b）は、O—H結合の共有電子対が開裂し、水酸化物イオンの酸素の新しい非共有電子対になることを意味している。

#### 3.4 形式電荷に注意

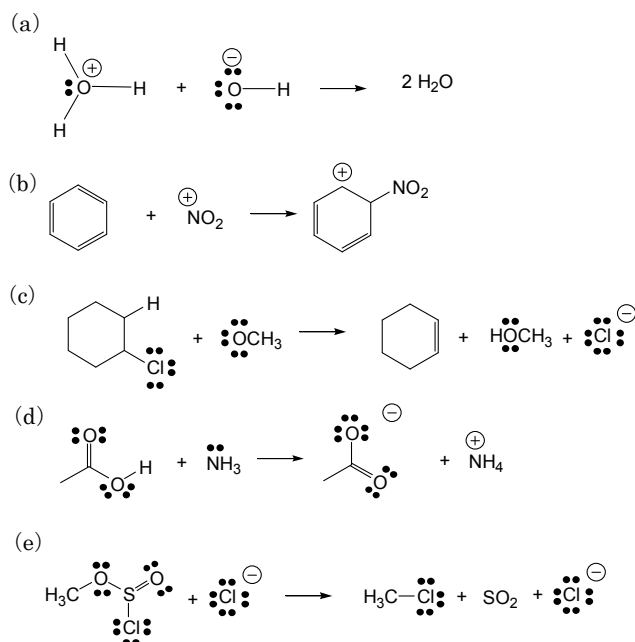
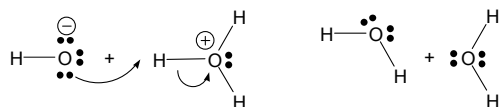
電子が移動すると形式電荷も変化すること注意しなければならない。ある原子の共有電子が非共有電子になれば、その原子の形式電荷は-1だけ変化する。逆に、非共有電子対が共有電子対になれば、形式電荷は+1だけ変化する。間違いを少なくするためには、形式電荷を確認する習慣をつけなくてはならない。

**例題1.** 曲がった矢印により、水酸化物イオンとヒドロニウムイオンが反応して2分子の水が生成する反応の反応機構を示しなさい。

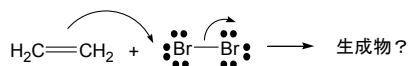


（答）水酸化物イオンの酸素は、その非共有電子対をヒドロニウムイオンの水素との間で共有することで、新しいO—H

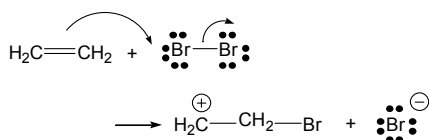
結合を形成する。したがって、水酸化イオン酸素の非共有電子対を出発点とし、ヒドロニウムイオン水素を終点とする曲がった矢印を書けばよい。次に、この水素原子は一つしか共有結合を持っていないので、最初にあった酸素原子との共有結合が開裂する。このときの電子の移動を表すためには、ヒドロニウムイオンの水素と酸素間の結合から始まりヒドロニウムイオン酸素に向かう矢印を書けばよい。水酸化イオン酸素の形式電荷は-1 だったが、非共有電子対が共有電子対になったので+1 だけ変化する。したがって生成物である左側の水分子には形式電荷は生じない。一方、ヒドロニウムイオン酸素の形式電荷は+1 だったが、共有電子対が非共有電子対となったため-1 だけ変化するため、生成物である右側の水にも形式電荷はない。



**例題 2.** 次の反応機構による生成物を書きなさい。



(答) 二重結合の中央から始まり、Br 原子に向かう矢印は、 $\pi$  結合電子が移動して、C-Br 結合が生成することを意味している。二重結合の左の炭素は共有電子対を失っているの、形式電荷は+1 になる。右の矢印は、Br-Br の共有結合から始まり、右側の臭素原子に向かっているの、Br-Br 結合が開裂し右の臭素原子が4つの非共有電子対を持ち、-1 の形式電荷が生じることを表している。したがって、つぎのような生成物を予想することができる。



### 章末問題

1.1 次の反応の反応機構を曲がった矢印により表しなさい。

1.2 次の反応機構による生成物を書きなさい。

