

## 2290 : 一酸化炭素 (CO) の結合

(CO の結合は三重結合で, C に非結合電子対がある！)

キーポイント : CO の結合は三重結合である ; CO の C 側にも非共有電子対がある

CO という分子に関して, “C は 2 価ではないか?” という意味で化学の初学者には不思議に見えるかもしれません. また, CO 分子の双極子能率は 0.112D であり, 他の CO (カルボニル基) を含む化合物 ( $\text{H}_2\text{CO}$ :2.4D,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :2.9D) に比べて以上に小さいです. これは原子の電気陰性度の大きな差 (C の電気陰性度は 2.5, O のそれは 3.5) 考えると, O の非共有電子が C へ流れていることを示唆しています. さらに結合距離は約 1.13Å で,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O}$  の約 1.23 Å とくらべて短くなっています<sup>1)</sup>.

これらの事実は, 分子が主として  $\text{C}\equiv\text{O}$  の構造をもつことに起因します. CO の構造をさらに理解するため, C と O が  $sp^2$  混成ととった  $\text{C}=\text{O}$  と  $\text{C}\equiv\text{O}$  について調べてみましょう.

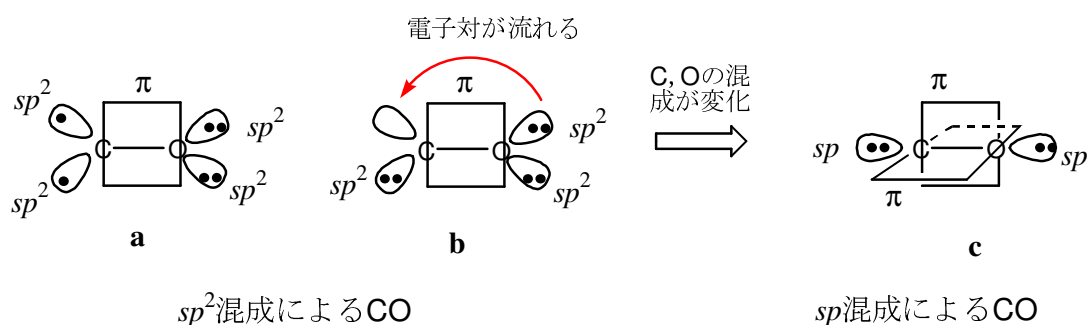


図 1.  $sp^2$  混成および  $sp$  混成による CO 分子の構造

CO の結合が二重結合とすると, C, O とも  $sp^2$  混成軌道をとります. そのとき, 図 1 に示す **a** と **b** の構造の可能性があり, 一般的原則としては全スピン量子数が最大となる, **a** の構造の方が安定です (1320 を参照. **a** の全スピン量子数は 1, **b** のそれは 0 です). ところが, **b** の構造では, 空の  $sp^2$  軌道があり, その軌道と同一面に O の  $sp^2$  にはいつている非共有電子対がありますので, その電子対の電子が空の軌道に流れて  $\pi$  結合が形成します (配位結合).  $\pi$  結合が形成されると同時に C と O は  $sp$  混成に変化し **c** の構造となります (このような変化は瞬間的と考えてください<sup>2)</sup>). その結果, 非共有電子対は O に一つ, C に一つに分かれるのです. O から C へ電子が流れるので,  $\text{C}^\delta-\text{O}^\delta$  のように分極しますが, O 原子の大きな電気陰性度のため, もう一つの  $\pi$  電子と  $\sigma$  電子が大きく O 側に偏るため相殺されてかつわずかに O 側に電子が多くなります. その結果, 双極子が 0.112D という小さな値となるのです.

CO は金属元素と錯体を作ります. たとえば  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , ヘム鉄と CO 錯体などがありますが, これらは CO の C 側の非共有電子対が金属の空の原子軌道への配位結合と考えられています.

- 1) 一般に, 結合の多重性を増すほど結合距離は短くなることから **CO** の三重結合を理解できます.
- 2) 2つの  $p$  軌道による  $\pi$  結合が,  $sp^2-p$  結合よりより強固(安定)な結合となります.