

「無機化学」 W. L. ジョリー著、東京化学同人

価電子殻の電子の反発<sup>1)</sup>

ある一つの原子のまわりに、いくつかの結合が空間的にどのように配列するかは、後述する全体配位数によって定まる。この全体配位数とは、配位子の数と、価電子の孤立電子対の数の和として定義される数である。H<sub>2</sub>O 分子の中の酸素原子の全体配位数は、2 個の配位子 (H) と 2 個の孤立電子対があるので、4 となる。三フッ化ホウ素 BF<sub>3</sub> 中のホウ素原子は、3 個の配位子のほか、孤立電子対はないので、全体配位数は 3 となる。この場合の配位子、孤立電子対は、みな、問題の原子を中心とする正多面体の頂点の方向を向いている (この正多面体は、頂点の数が全体配位数と同じものである)。このような配置をとると、結合性電子殻中の電子対がそれぞれに他の電子対と最も遠く離れることとなり、エネルギー的にも最低、つまり安定な配置となる。配位子と孤立電子対の配置が一通りに定まらないことがあるが、このような場合には、つぎの経験則によって、より安定な配置が定まる。この経験則は二つあり、

- 1) 電子間反発はつぎの順に減少する。すなわち、孤立電子対-孤立電子対の反発 > 孤立電子対-結合性電子対の反発 > 結合性電子対同士の反発
- 2) 頂点-中心原子-頂点のなす角が 115° 以上となる場合、このような電子間の反発は無視できる。

いろいろな種類の分子の立体配置、構造については表 2・19 にまとめてある。

表 2・19 原子価電子の反発からの予測

全配位数	孤立電子対と配位子の配列	配位数	孤立電子対の数	分子の形	実例
2	直線	2	0	直線状	BeCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub> , ZnI <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
3	正三角形	3	0	正三角形	BCl <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		2	1	V 型	O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SnCl <sub>2</sub>
4	正四面体	4	0	正四面体	CH <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
		3	1	三角錐	NF <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , (TiOR) <sub>4</sub> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		2	2	V 型	H <sub>2</sub> O, SCl <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
5	三方両錐	5	0	三方両錐	PCl <sub>5</sub> , PF <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		4	1	不整四角形	SF <sub>4</sub> , R <sub>2</sub> TeCl <sub>2</sub>
		3	2	T 型	ClF <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ICl <sub>2</sub>
		2	3	直線状	ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>2</sub>
6	八面体	6	0	八面体	SF <sub>6</sub> , PCl <sub>6</sub> <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>
		5	1	四角錐	BrF <sub>5</sub> , XeOF <sub>4</sub>
		4	2	正方形	ICl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>4</sub>

1) この概念は、はじめ R. J. Gillespie と R. S. Nyholm の 2 人によって導かれたものである (Quart. Rev., 11, 339 (1957))。その後さらに発展し、次第にポピュラーになったのも Gillespie のためである (J. Chem. Educ., 47, 18 (1970))。

注) 電子対を無視して、結合電子対だけを考える。エチレン (平面)、アセチレン (直線)