

「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	配位子数	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)

- ◆ 軌道の重なり 結合を作る原子の持つ原子軌道の重なりが大きいと共有結合は強い。軌道の重なりかたによって  $\sigma$  結合,  $\pi$  結合に分類できる。
- ◆  $\sigma$  結合 結合している原子の一方を固定し, 他の一方を結合軸のまわりに回転しても軌道の重なり方に变化を生じない結合 (図 4.3)
- ◆  $\pi$  結合 上記の操作によって軌道の重なり方に变化を生じる結合 (図 4.4)

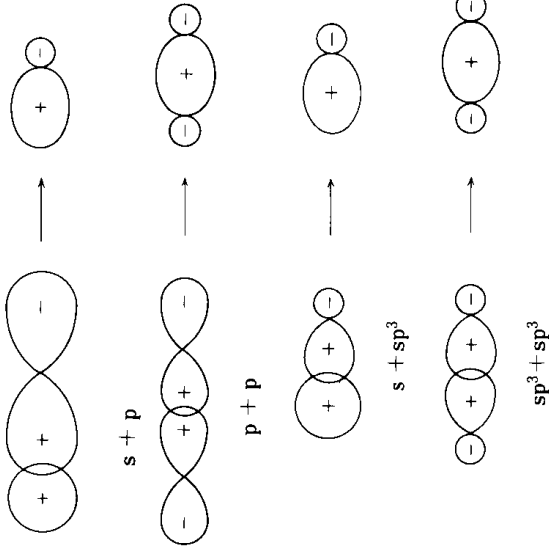
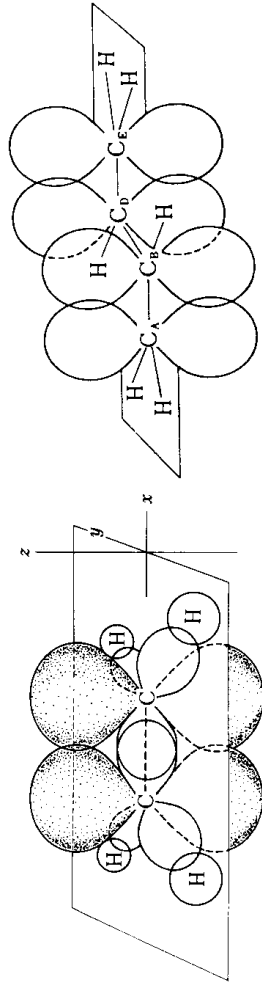
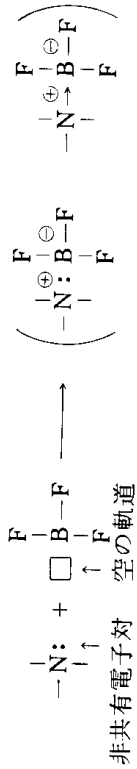


図 4.3 いろいろな  $\sigma$  結合 (p と p との重なりでも  $\sigma$  結合ができることに注意).



- ◆ 共役 二重結合が単結合を一つ隔てて存在する場合, 二重結合は共役しているといふ。共役系では  $\pi$  結合を作る電子は軌道の重なりを通して端から端まで移動できる。ベンゼンは環になって共役が無限につながっている形をしている。

- ◆ 共有結合 2 個の対になった電子を二つの原子が共有することによって生じる結合。通常の共有結合 結合にあずかる原子が 1 個ずつの電子を供出して作られる。
- ◆ 配位結合 結合にあずかる二つの原子の一方が対になった電子を供出してできる結合。電子は “共有される” で電子を出した側は  $\oplus$  に, 受取った側は  $\ominus$  に帯電する。結合に矢印をつけて電子の授受の方向を示す。



- ◆ 原子軌道 有機分子の形成に使われる主な原子軌道

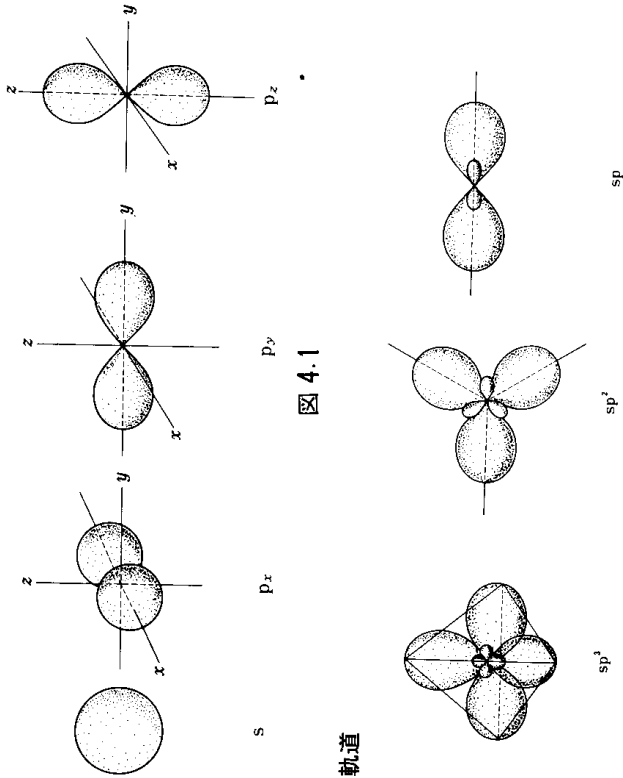


図 4.1

混成軌道

- ◆  $sp^3$  s の性格を 1/4, p の性格を 3/4 もつ (くわしくは  $p_x, p_y, p_z$  の性格を 1/4 ずつ), 正四面体構造。
- ◆  $sp^2$  s の性格を 1/3, p の性格を 2/3 もつ。三つの軌道の方向は 1 平面上, お互いに  $120^\circ$ 。
- ◆  $sp$  s と p の性格を 1/2 ずつもつ。二つの軌道は 1 直線上, 反対方向を向いている。

図 4.2