

電子対反発と結合の方向性

共有結合性の多原子分子において、その構造、すなわち化学結合の方向性を考えるとき、もっとも簡単な方法は共有結合をなしている結合電子対どうしの反発によるものである。その原理は、ある原子からの結合は結合電子対およびその原子の孤立電子対の間の反発をもっとも小さくするような方向をとる、というものである。

実際の分子についてみてゆくにあたって、球面上に n 個の電子対があるとき、それがもっとも取りやすい配置はどうかを考えてみよう。 n が 2 から 6 について相互の反発の結果予想される安定な配置は図 5-1 に示すものであろう。

球の中心に原子を置き、その原子から出る n 個の等価な結合の電子対を考えるならば、 AX_n ($n = 2 \sim 6$) 分子の形は次のようにまとめられる。

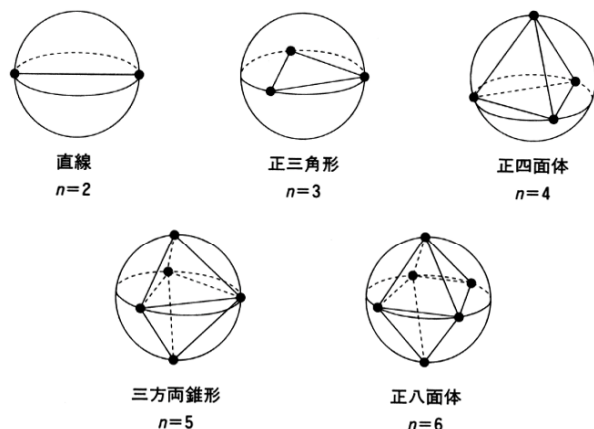
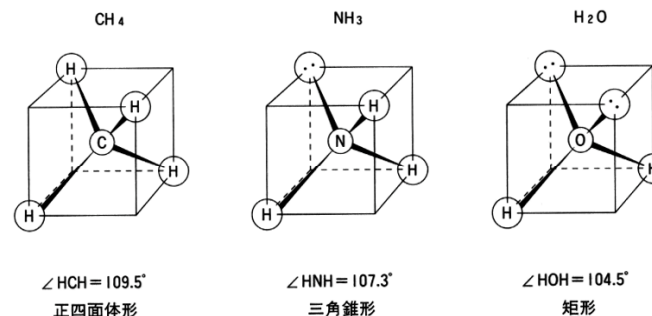


図 5-1 球面上で互いの距離が最大になるように配置された n 個の電子対

| 分子 | 予想される分子構造 | 分子の例 |
|--------|------------------------------|----------|
| AX_2 | 直線 (linear) | $BeCl_2$ |
| AX_3 | 正三角形 (trigonal planar) | BF_3 |
| AX_4 | 正四面体 (tetrahedral) | CH_4 |
| AX_5 | 三方両錐形 (trigonal bipyramidal) | PF_5 |
| AX_6 | 正八面体 (octahedral) | SF_6 |

結合している原子のうちその一つを孤立電子対で置き換えて分子構造を考えることもできる。孤立電子対は結合電子対よりも広い空間を占めるので、その影響が分子中の他の結合角に及んでくる。電子対どうしの反発は、次の順に増加すると仮定すれば、いろいろな分子の構造をうまく説明することができる。

結合電子対どうしの反発 < 結合電子対と孤立電子対の反発
< 孤立電子対どうしの反発



一連の水素化物 CH_4 , NH_3 , H_2O を例にとって考えてみよう。これらの化合物の結合角は、それぞれ 109.5° , 107.3° , 104.5° であることがわかっている。 CH_4 の $\angle HCH$ 結合角は正四面体角にきわめて近い。この原子配置によって 4 個の結合電子対は互いに最大限離れている。同じ正四面体構造は、アンモニウムイオン NH_4^+ でも見られる。形式的には、窒素原子から電子がひとつ取り去られた N^+ (中性の C 原子と同じ電子配置である；同数の電子配置をもつものを等電子的 (isoelectronic) という) に 4 個の H 原子が結合している。したがって、4 個の結合電子対がある CH_4 と全く同じ状況になる。アンモニア NH_3 分子は NH_4^+ から H^+ を一つ取り去ったものに相当する。N 核には、3 個の H 原子との結合に関わる 3 個の結合電子対と孤立電子対が一つ残る。これらの 4 個の電子対は互いに反発して N 核のまわりに正四面体に近い構造をとる。このとき、N 核に残った孤立電子対は、二原子間に分布する結合電子対よりも N 核近くの広い領域を占める。この孤立電子対との反発によって、N-H 結合電子対はすこし押し狭められて $\angle HNH$ 結合角は正四面体角より小さくなる。実験的には孤立電子対の位置は決まるわけではなく、原子核の位置だけがわかるので、アンモニア分子は三角錐形であるということになる。

H_2O 分子にもこの電子対反発の考え方を適用して説明することができる。 NH_3 と H_3O^+ は等電子的であるので、その構造も本質的に同じであろう。 H_3O^+ から H^+ を一つ取り去ると H_2O 分子ができる。 H_2O には 2 個の結合電子対と 2 個の孤立電子対がある。孤立電子対の O 核近くで占める領域が大きく、O-H 結合電子対との反発が増して上述のように $\angle HOH$ 結合角はさらに小さくなる。

中心原子に異なる原子が結合している分子の場合には、孤立電子対がないときでも理想形構造から歪んだものとなる。 CH_3Cl では、 $\angle HCH$ は 110.5° 、 $\angle HCCl$ は 108.5° であり、理想的な正四面体構造のときの 109.5° からはずれている。C-Cl 結合では、結合電子対は電気陰性度の大きな Cl 原子の方に片寄っていて、C-H 結合電子対間の反発に比べて C-H 結合電子対と C-Cl 結合電子対間の反発がやや小さい。