

9.5 分子の形

ここで化学の最も重要な局面の一つ、分子やイオンの三次元構造の理解に移ります。この理解の重要性は化合物の物理的、化学的性質がその構造に結びついていることから誇張しすぎることはありません。これが本書で種々の構造模型を扱う本当の理由です。

共有分子や多原子イオンの形を予測する簡単で信頼性のある方法は、Ronald J. Gillespie (1924–) と Ronald S. Nyholm (1917–1971) によって工夫された**原子価殻電子対反発**(valence shell electron-pair repulsion)(VSEPR)モデルです。VSEPR モデルは、結合あるいは非結合電子対の中の反発が、ある原子とそれを囲む原子との結合間の角度を支配するという考え方に基づいています。中心原子とその芯電子は原子記号で表されます。この原子の芯は原子価電子対、ルイス構造のドットの対の数に相当する対の数によって囲まれています。電子対の幾何学的配置は、それらの反発に基づいて予測され、分子あるいは多原子イオンの幾何構造は孤立対と結合対の数に依存します。

電子対の間の反発によって、形がどのように変わるのでしょうか？風船が各電子対を表すと想像して下さい。各風船の体積は他の風船が同じ空間を占めないようにする反発力を表しています。2,3,4,5 または 6 個の風船がある中点で繋がっている場合(中心の点は中心原子の核と芯電子を表す)、風船は Fig. 9.9 に示される形になります。これらの幾何学配置は風船間の相互作用を最小にします(電子対反発)。

Fig. 9.9 VSEPR 理論で予想される 2~6 個の電子対を持つ系の電子対幾何構造の風船模型。(同じ大きさ、形の 2~6 個の風船を一緒につなぐと、自然に図に示したような形になります。)

結合対のみを持つ中心原子

VSEPR の最も簡単な応用は中心原子の周りの全ての電子対が共有一重結合の分子に対してです。Fig. 9.10 は一重結合のみを含む AX_2 – AX_6 型の分子について VSEPR モデルによって予測される幾何構造が示されています、ここで A は中心原子です。

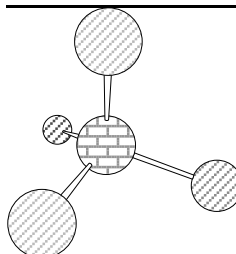
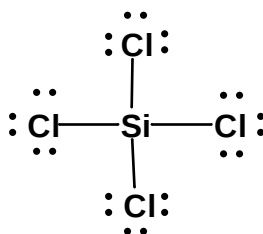
Fig. 9.10 一重共有結合のみを含む AX_2 – AX_6 型の分子について VSEPR モデルによって予測される幾何構造

2 つの結合対に対する**直線**(linear)幾何構造及び 3 つの結合対に対する**三方晶**(trigonal)平面幾何構造はオクテットの電子を持たない中心原子を含みます(9.3 章)。**四面体**(tetrahedral)分子の中心原子は 4 結合電子対の持ってオクテット則に従います。**三方両錐**(trigonal bipyramidal)及び**八面体**(octahedral)分子の中心原子は、それぞれ 5 個及び 6 個の結合電子対を持ちます。中心原子が第 3 周期あるいはそれ以上の場合に考えられます。Fig. 9.10 に示されている幾何構造は分子やイオンで最も一般的なものです。従ってそれらを十分習熟することが大切です。予測された結合角は構造研究から得られた実験値と一致します。

例題 9.7 分子の形を予測する

4 塩化ケイ素、 $SiCl_4$ の形を予測しなさい

解：どんな分子やイオンでも、その形を予測する第一段階はルイス構造を描くことです。



ルイス構造は、なんら特別な方法で描く必要はありません。4 個の共有単 $Si-Cl$ 結合で囲まれている事実を表すだけです。しかし最後のところが必要とする重要な情報です。4 個の結合対が Si に対し 4 個の共有単結合を形成することから、正四面体構造が $Cl-Si-Cl$ 結合角、 109.6° の $SiCl_4$ 分子に予測されます。この予測は $SiCl_4$ の構造結果と一致します。

練習問題 9.12 分子の形を予測する

ジクロロメタン分子 CH_2Cl_2 の形は？ $Cl-C-Cl$ の結合角を予測しなさい。

結合対と孤立対を持つ中心原子

中心原子上の孤立対の存在が、分子や多原子イオンの構造にどのように影響するでしょうか？この状況を表す最も簡単な方法は風船モデルに帰することです。電子対が結合対である必要がないことに注目して下さい。分子の幾何構造は中心原子周りの全数の電子対に VSEPR モデルを適用することにより予測できます。しかしこの方法で予測できる形は、分子幾何構造というよりはむしろ電子対幾何構造です。それで結合対と孤立対がどの位置を占めるか決めなければなりません。中心原子の周りの電子対幾何構造は、電子の全ての結合対と孤立対の空間位置を含めます。ところが分子やイオンの分子幾何構造はその原子の空間での配置を含むだけです。原子だけが X 線結晶解析法のような構造手法によってその位置が特定されるので、この区別は必要です(13.4 章)、そして孤立対が占める位置は分子の形では明らかに出来ません。分子の形を予測する VSEPR モデルの成功は、この方法で孤立対の効果を正確に評価できる点です。言い換えると、分子やイオンの記述に電子の孤立対が含まれていなくとも、それらが中心原子の周りのある空間位置を占めています。

ここで VSEPR モデルを使って中心原子に孤立対を持っている、 NH_3 分子の分子構造と結合角を予測してみましょう。まずルイス構造を描き、中心の N 原子周りの電子対の総数を数えます。3 つの結合対と 1 つの孤立対が全体で 4 つの電子対に対して割り当てられますので、電子対構造は四面体であると予測します。中心原子として N を持つ正四面体と線で表した 3 つの結合対を描きなさい。孤立対は正四面体の空間位置を示すために次のように描かれます。

分子構造は三方錐体として記述されます、なぜなら窒素原子がピラミッド(錐体)の頂点にあるからです、そして 3 個の水素はその三方底辺を形成します。(これは孤立対をかぶせて、分子構造に見立てることによって分かります。)

H-N-H 結合角として予想される値はいくらでしょうか？電子対幾何構造が四面体であるので、H-N-H 結合角として 109.5° と予測されます。しかし NH_3 で、実験的に決定された結合角は 107.5° です。この値の違いはモデルの弱点を示すのでしょうか、それとも孤立対と結合対の空間的な必要条件に差があるということでしょうか？実際は、後者がこのケースです。結合対が二つの核にある陽子の強い引力によって原子間の結合領域の中に引き込まれます、従って比較的稠密になります；言い換えると、それを痩せていると見なします。しかし孤立対については、一つの核のみが電子対を引きつけます、そしてこの核電荷が二つの負の電子間の自然な反発を越えるほど効果的ではありません；結果として孤立対は太っています。それらの増えた体積が孤立対に広く行き渡り、そして結合対を互いに近づくように縮めます。ここで反発の相対強度は

$$\text{孤立対-孤立対} > \text{孤立対-結合対} > \text{結合対-結合対}$$

風船に似たものを用いると、孤立対はより大きな空間を占める膨れた風船で痩せた方を一緒に近づくように押し込みます。

Gillegie と Nyholm は孤立対と結合対の空間的な必要条件の違いの重要性が判っていました、そしてこれを VSEPR モデルの一部として含めました。例えば、VSEPR を使って、分子 CH_4 , NH_3 , H_2O の系列で結合角の変化の予測しました。Fig. 9.11 で分かるように、結合角は中心原子の孤立電子対の数が増えると、 CH_4 , NH_3 , H_2O の順に減少します。Fig. 9.12 は中心原子周りに 3 ~ 4 個の電子対を持った分子及びイオンの電子対と分子構造の追加の例が示してあります。いくつかの実験的に決定された結合角が例に与えられています。

Fig. 9.11 メタン、アンモニア、水の幾何構造。すべて中心原子の周りに 4 個の電子対を持ち、従って正四面体電子対構造をとります。(a) メタンは 4 個の結合対を持ち、よって正四面体分子構造をとる。(b) アンモニアは 3 個の結合対と 1 個の孤立対を持ち、三方錐分子型になります。(c) 水は 2 個の結合対と 2 個の孤立対を持ち、屈曲した、あるいは角張った分子型です。この系列での結合角の減少は孤立対のより大きな空間占有によって、近くの結合対が押し込まれ留めたと説明されます。

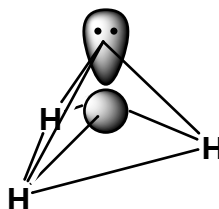
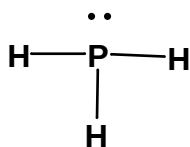
Fig. 9.12 中心原子の周りに 3 ~ 4 個の電子対を持つ分子の電子対配置と分子型のいくつかの例。

例題 9.8 分子の形を見つける

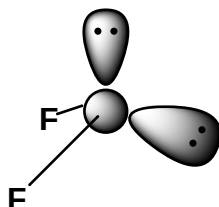
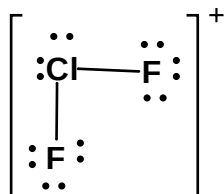
PH_3 および ClF_2^+ の分子の形は？

解：

1. ホスヒン、 PH_3 のルイス構造は中央の P 原子が 4 個の電子対によって囲まれます、よって電子対の配置は正四面体です。4 対の内の 3 個は末端原子との結合に利用されるので、中央の P 原子と 3 個の H 原子は NH_3 のような三方錐分子形を形成します。



2. イオン ClF_2^+ は 20 個の原子価電子を持ちます。 ClF_2^+ の中心の Cl 原子は 4 個の電子対に囲まれ、よって電子対構造は正四面体です。4 対の内 2 個が結合形成に用いられます。



練習問題 9.13 VSEPR と分子の形

BF_3 および BF_4^- の電子対構造と分子形を示しなさい。 BF_3 に F^- イオンを付加して BF_4^- にすると分子構造にどんな効果が見られますか？

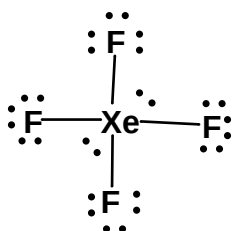
中心原子が 5～6 個の電子対を持ち、その中に孤立対も含まれる場合、状況はもっと複雑になります。まず Fig. 9.13 の 5 個の電子対を持ったものを考えてみましょう。三角形平面の 3 つの角度は全て 120° です。この平面上の対と上方又は下方の対との角度は 90° です；このように三方両錐構造では等価でない二組の位置があります。三角形平面の位置が中心原子周りの仮想球の赤道にある場合、それらをエカトリアル位置と呼びます。北極と南極をアキシアル位置と呼びます。ただ 2 つのアキシアル位置が各エカトリアル位置の近くの側面に立ち、3 つのエカトリアル位置がアキシアル位置の近くの側面に立ちます。これは結合対より太いと考えられる孤立対がアキシアルよりはエカトリアル位置を優先的に占めることを意味します。例えば ClF_3 分子を考えてみましょう、この分子は 3 つの結合対と二つの孤立対を持っています。 ClF_3 の 2 つの孤立対はエカトリアル；二つの結合対はアキシアル、3 番目はエカトリアル平面に入ります、従って分子構造は T 字型です (Fig. 9.13)。

Fig. 9.13 中心原子の周りに 5～6 個の電子対を持つ分子及びイオンの電子対配置と分子型。

正八面体の全ての角度は 90° です。三方両錐とは異なり、正八面体はアキシアルとエカトリアルの区別がありません (Fig. 9.10)。それ故、 BrF_5 のように分子が 1 つの孤立対を持つと、それがどの頂点を占めようと差は全くありません。普通、孤立対は分子構造を視覚的に分かり易くするため、天辺か底辺に描きます、この場合、分子構造は四角錐です (Fig. 9.13)。

VSEPR モデルの威力を示す一つの例は XeF_4 の形の正確な予測です。ある時期、貴ガスは安定な八隅則の原子価電子を持っているので化合物を形成しないと考えられていました。 XeF_4 の存在は (Fig. 9.14) は理論化学者への挑戦でした。その理由は既存の結合理論では説明できなかったからです。VSEPR モデルは正しい構造を予測できるでしょうか？その分子は 36 個の原子価電子 (Xe から 8 個、4 つの F 原子から 28 個) を持っています。8 個の電子は Xe 周りの 4 つの結合対として数え、全部で 24 個の電子を 4 つの F 原子の孤立対に割り当てます。それで 4 個の電子が Xe 原子上の 2 つの孤立対に残されます。

Fig. 9.14 四フッ化キセノン、 XeF_4 の結晶



Xe は第五周期にありますから、八個以上の電子を収容できます。Xe 上の全部で 6 個の電子対は正八面体の電

子対構造を予測させます。何処に孤立対を置きましょうか？孤立対に最大限の空間的な余裕を与えるには八面体のお互い反対の角に置くのが最善です。結果は XeF_4 分子として正方形の分子構造です(Fig. 9.13 ではこれを見るために XeF_4 図に孤立対をかけてあります)、そして形は実験的に得られた構造と一致します。VSEPR モデルは他のキセノン化合物の構造予測にも役に立ちます。例えば、 XeF_2 は 3 つの孤立対が三方両錐のエカトリアル位置を占め、2 つの結合対はアキシャルにあることから、直線状の分子構造を持つと予測されています(Fig. 9.13)。

例題 9.9 分子の形の予測

ICl_4^- イオンの形は？

解： ICl_4^- イオンは 36 個の原子価電子を持ちます。(各原子が 7A 族に属し、全部で 35 個の電子と負電荷の 1 個が加わります。)これは XeF_4 と等電子的で、ルイス構造は似ています。 XeF_4 の場合のように、二つの孤立対は出来るだけ空間を要求します。そこで分子面の上下に位置するのがベストです。 ICl_4^- イオンは従って、正方形を取ります。

練習問題 9.14 分子の形の予測

ICl_2^- のルイス構造を描き、イオンの構造を決めなさい。

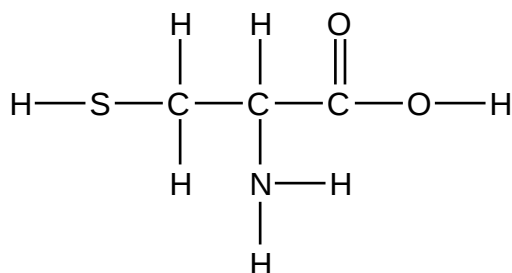
多重結合と分子構造

二重結合や三重結合は一重結合よりも短くて強いけれども(9.4 章)、全体としての分子の形の予測には影響しません。多重結合に含まれる電子対は全て同じ二つの核の間で共有され、従って同じ領域を占めます。それらはその領域に留まらなければならないので、二重結合の 2 つの電子対(あるいは三重結合の 3 つの電子対)は 2 や 3 個の風船というよりはむしろ 1 個の風船のようです。多重結合の全ての電子対は一つの結合として数え、一重結合と同じように分子構造に寄与します。例えば、 CO_2 の C 原子は孤立電子対を持たず、二つの二重結合に関与しています。各二重結合は構造予測の目的からは 1 個と数えます、よって CO_2 の構造は直線状です。

共鳴構造が可能な場合、構造はルイス共鳴構造あるいは共鳴混成構造から予測されます。例えば CO_3^{2-} イオンの構造は三角平面であると予測されます、なぜなら炭素原子が三組の結合を持ち、孤立対を持たないからです。

NO_2^- イオンは角のある、曲がった構造と記述されます、なぜなら中心の N 原子上に孤立対と、他の二つの位置に 2 つの結合を持っているからです。三角平面の電子対構造が予想され、そしてイオンの構造は角があり、曲がっています。

これまで説明してきた方法を使うともっと複雑な分子の構造も知ることが出来ます。例えば天然のアミノ酸システインを考えてみましょう。



システイン、 $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$

この分子の全体の構造については、まず見えない孤立対電子を加え、各原子の結合角を考えることにより漠然とした考えが得られます。最初に、化学式 $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ の分子は 42 個の原子価電子、すなわち 21 の結合および孤立対電子を持たねばなりません。位置のはっきりした結合はこれらの対の内の 14 個が数えられます、それで各原子が 4 対を共有するように、残りの 7 対が孤立対電子として分布しています。

ここで結合角を導く必要があります。4 対の電子が S, N, C_1 と C_2 原子にあり、それぞれの回りの電子対の幾何構造は四面体です。このように $\text{H}-\text{S}-\text{C}$ および $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 角はおおよそ 109° と予測されます。 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ のグループの O 原子も 4 対に囲まれ、よって同様に おおよそ 109° です。最後に $\text{O}-\text{C}_3-\text{O}$ のなす角は 120° です、 C_3 回りの電子対構造は平面で三角形だからです。完全な構造は Fig. 9.15 のコンピュータが求めたモデルで与えられます。

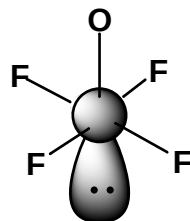
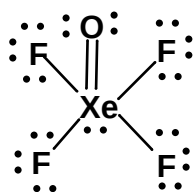
Fig. 9.15 システインの構造。イオン型の分子を示します、 H^+ イオンは $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 基から NH_2 基の孤立対に転位しています。N 原子周りの構造は正四面体です、なぜなら 4 個の結合で囲まれているからです。

例題 9.10 分子やイオンの形を見つける

NO_3^- 及び OXeF_4 の形は？

解：

1. NO_3^- イオンは CO_3^{2-} イオンと同じ原子価電子数です；すなわち硝酸塩と炭酸塩は等電子的です。よって、炭酸イオンと同様に、硝酸イオンの電子対構造と分子の形は平面三角形です。(図参照)
2. OXeF_4 分子は 42 個の原子価電子を持ちます： $8(\text{Xe}) + 6(\text{O}) + 4 \times 7(\text{F})$ 。ルイス構造を描く指針から、中心の Xe 原子に全部で 6 電子対、その内の 1 個が孤立対です。Xe=O 結合が形成されることに注意して下さい；そうでないと Xe と O の形式電荷がそれぞれ 1+ と 1- になります。Xe 原子周りの 6 電子対は電子対構造が正八面体であることを示します。構造対の 5 個が結合対であるので、分子の形は正方錐です。O と F 原子は原理的に位置し、O あるいは F は孤立対の反対側です。実際の分子の形は図に示した通りです。



練習問題 9.15 分子の形を決める

(a) リン酸イオン、 PO_4^{3-} ；(b) 亜硫酸イオン、 SO_3^{2-} ；(c) IF_5 についてルイス構造と VSEPR モデルを用いて電子対と分子構造を決めなさい。

問題を解く鍵と考え方

9.3 分子構造を決める