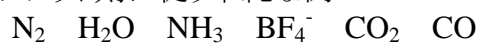


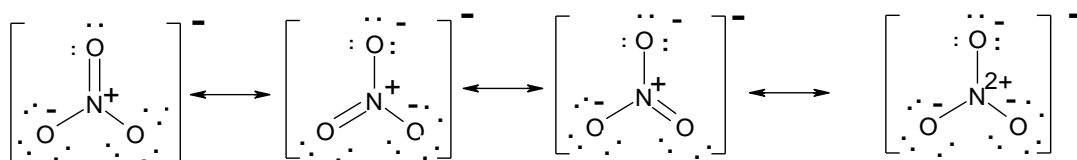
## 4 ルイス構造式と VSEPR 理論

### 1) ルイス構造式と共鳴

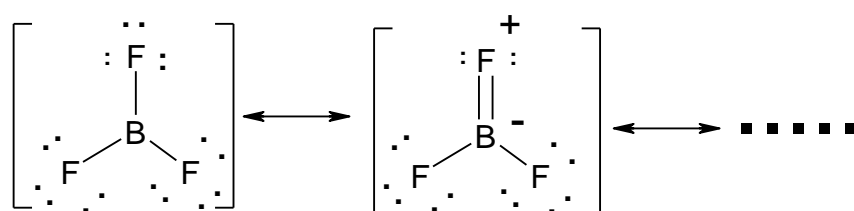
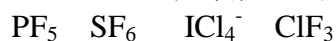
オクテット則に従う単純な例



共鳴を伴う例



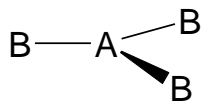
完全にオクテット則から外れる例



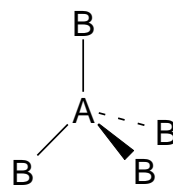
### 2) VSEPR 理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion)



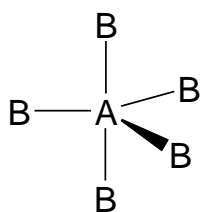
2 直線



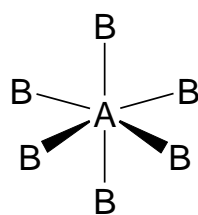
3 平面三角形



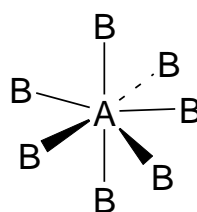
4 正四面体



5 三方両錐



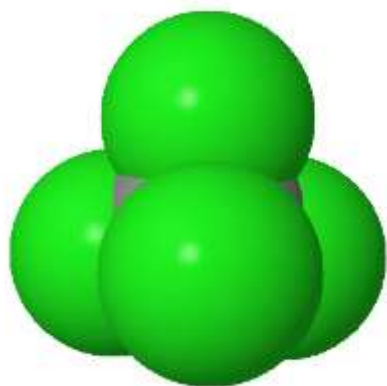
6 正八面体



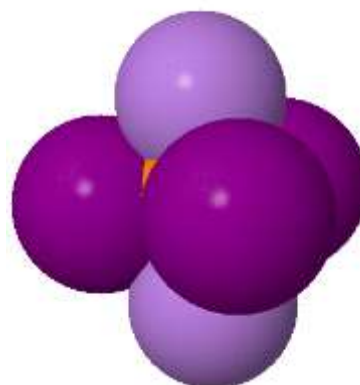
7 五方両錐

#### VSEPR 理論適用手順

1. 電子式を書く
2. 中心原子の周りの電子対数を数える(非共有電子対も含む)
3. 左の中から基本構造を決める
4. 非共有電子対は、より大きな場所を占めることから非共有電子対と結合原子の場所を決める(5,6,7配位の場合)



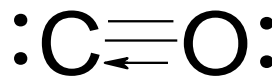
正四面体(左)と三方両錐(右)の電子対の分布



## 補足説明

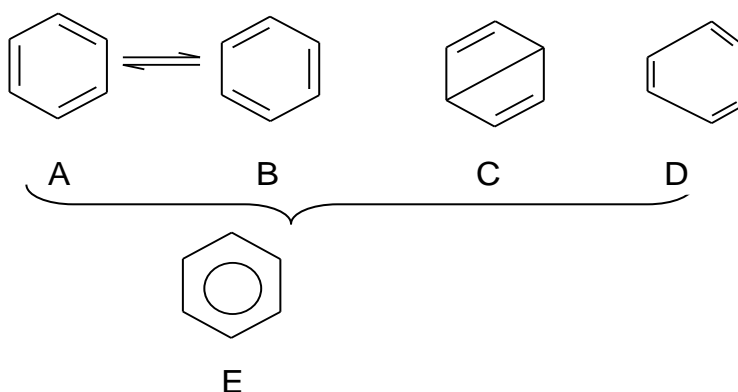
1) ルイス構造式とはいわゆる電子式のこと、価電子(最外殻の電子)がどのように原子のまわりに配置しているかを示したものである。単純な化合物では、各原子のまわりに八個の価電子が配置することが多く、このような化合物は概して安定であるため、このことをオクテット則ということは皆さんご存じであろう。

CO<sub>2</sub>は二重結合、窒素 N<sub>2</sub>と一酸化炭素 CO は三重結合を含めるとうまく書くことができる。但し CO は三重結合の内一本は配位結合であると考えないと元々の原子の持つ価電子とは数があわなくなってしまう。炭素は四個の価電子を持ち、酸素は六個の価電子をもっている。右のように書けば合計 10 個の価電子があり、かつ両方の原子がオクテット則を満たすように書くことができる。

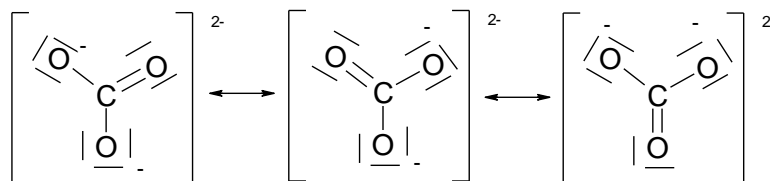


さて、例えばオゾンの構造は、片側が二重結合でもう片方は単結合のようにルイス構造式は書かれる。しかし実際には両側の結合の長さが等しいことが知られている。このような場合共鳴の考え方が用いられる。

補足 ベンゼンの構造を図の A や B のように書くのは知っているであろう。C のように二重結合が相対する炭素間にかかるということも全くないわけではない。A や B の構造であるとするれば、二重結合は単結合より一般には短いので、実際のベンゼンは A や B のように正六角形ではなく、D のようにいびつな形であることになってしまう。実際には正六角形であることが知られており、A、B や C などの構造がすべて混ざった平均的な構造がベンゼンの構造であると考えるのが、共鳴の考え方である。



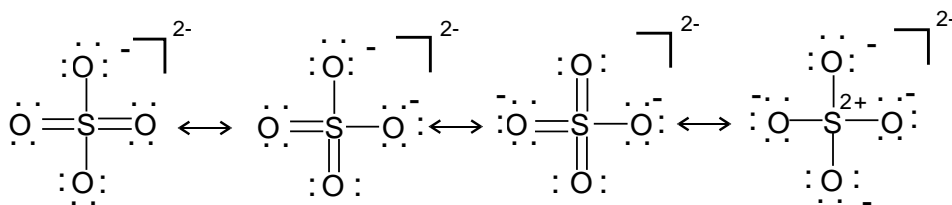
炭酸イオンの構造は正三角形であり、構造は右のように 3 つの構造式で表される。この図では非共有電子対の 2 個の電子は 1 本の棒で表している。C と O の結合は 1 本が二重結合で残りが単結合となっている。二重結合は単結合より短いため、このように 1 つが二重結合の



ような構造式では、正三角形であることを説明できない。実際の構造はこれらの平均的な構造と考えられ、このように、二重結合の位置をずらした構造式がいくつかあり、それらの平均的な構造が正しい構造と考える考え方を共鳴という。この 3 つの構造を素早く行き来しているのではなく、これらが混ざった平均的な構造となっていると考える方がよい。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も同様で、通常は S-O 結合は単結合二本と二重結合二本のように書かれ、こうすると S のまわりに価電子が 12 個あることになってオクテット則は満たさない。従来は下の式の左側三つに示したような(実際にはもっと多数の図が書ける)共鳴の考え方で説明がなされてきた。しかし、一番右の式のように(無理矢理だが)S-O が 4 つとも単結合のような図を書くことも可能であり、オクテット則を満たすとも考えられる。硫酸イオンの構造はこの最後の構造式に書かれたように全部単結合と考えるのが実際にもよいという研究結果も最近得られている。

参考 M.S. Schmökel et al., [Inorg. Chem., 51, 8607-8616 \(2012\)](#).



BF<sub>3</sub>は通常 3 つの単結合からなる分子でオクテット則を満たしていないと考えられるが、共鳴の考え方をいれればオクテット則を満たしているような図も書くことができる。よって B-F 結合には多少は二重結合性があると考えられる。

しかし、 $\text{PF}_5$ とか $\text{SF}_6$ はどうがんばっても結合が五本以上あるのでオクテット則を満たすような図を書くのは不可能である。このような化合物は超原子価を持つ化合物という。 $\text{PF}_5$ は三方両錐型構造、 $\text{SF}_6$ は八面体型構造である。<sup>1</sup>

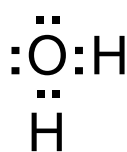
## 2) VSEPR理論

日本語にすると原子価殻電子対反発理論。原子価核とは最外殻のことと思えばよい。

典型元素の化合物の構造を予測するのに便利、かつ簡単な手法である。非共有電子対を含めて価電子の電子対間の反発が最小になるように構造が決まるという考え方のこと。これによってバタフライ型の $\text{SF}_4$ や、T字型の $\text{ICl}_3$ 、正方形の $\text{XeF}_4$ などの変わった構造の分子を含めてほとんどの典型元素化合物の構造が予測できる。

まず電子式(ルイス構造式)を書き、電子対が何対あるかを数える。この時非共有電子対も含めて数えるのがミソである。例えば上の $\text{BF}_3$ の例では電子式を書くときB原子のまわりにF原子と共有結合するための電子対が3対のみあることになる。(非共有電子対はない。) それら3つの電子対が最も互いの反発を避ける配置が平面状の正三角形配置なので、 $\text{BF}_3$ は平面正三角形構造となっている。

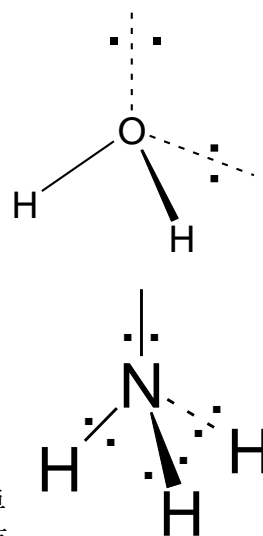
次に水分子の構造を、この理論を適用して考えてみよう。電子式を書くところからはじめる。(左図)



左のように電子式を書くと、電子対が4対あることがわかる。プリントにある通り、4対ならばそれらが最も反発が少なくなるような配置は正四面体である。よって4つの電子対は非共有電子対も含めて正四面体上に配置する。この構造を仮に基本構造と呼ぶことにしよう。これには4つで1

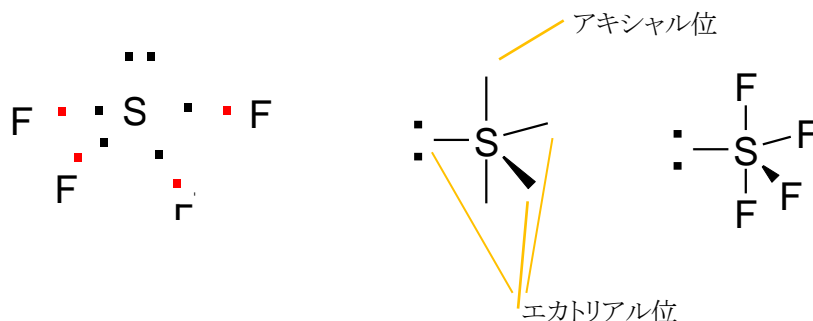
組の $\text{sp}^3$ 混成軌道を用いればよい。4つの軌道のうち2つに非共有電子対が入り、2つに共有電子対が入ると考えれば、右図のように結合角は $109^\circ$ となるはずである。非共有電子対を含めると、酸素原子まわりの構造は正四面体であり、 $\text{H}_2\text{O}$ 分子としては屈曲型構造になることがわかる。このように非共有電子対をもっている場合は、非共有電子対を含めた状態での構造を考え、最終的には非共有電子対を除いた正味の分子構造を決定することになり、2つの異なる「構造」を示す言葉が必要なので注意せよ。

アンモニアの場合も同様に考えられ、非共有電子対を含めた窒素原子まわりの構造は水分子と同様正四面体であり、 $\text{NH}_3$ としての分子構造は三角錐型となる。



5電子対以上の場合には必ずしも簡単ではない。上述のように $\text{PF}_5$ や $\text{SF}_6$ のような場合は単にそれぞれ5電子対、6電子対がPまたはS原子の周りにおいて分子構造はそれぞれ三方両錐型、八面体型になると思えばよい。価電子に非共有電子対が含まれるときは、どこに非共有電子対を置くべきかということについて注意が必要である。基本的には「非共有電子対は共有電子対よりも他の電子対との反発が大きくなる」、言い換えれば「非共有電子対は最も広い場所を好む」ことから考える。三方両錐型構造の場合は、エカトリアル位に非共有電子対を置くのが原則である。

例題  $\text{SF}_4$  電子式を書く(左図) Sは価電子6個これをSのまわりにおき、フッ素の価電子7つのうちそれぞれ1個がSと共有結合を作ると見なし、Sの価電子の内の4個とペアにする。Sの価電子の残りの2個は非共有電子対となる。全部で5電子対なので基本構造は三方両錐型となる。さて、どこに非共有電子対が入るかが問題だが、上に書いたようにエカトリアル位に入るので、フッ素原子は残りの2カ所のエカトリアル位とアキシャル位に入ることになる。よって $\text{SF}_4$ はバタフライ型分子(フッ素がチョウチョの頭と尾と羽の位置)ようになる。



<sup>1</sup> オクテット則の考え方をうけると、sとp軌道だけでは最大4本の結合しか作ることができない。 $\text{SF}_6$ 等の化合物の場合中心原子は第3周期なのでd軌道の電子も結合に使えと考えることができ、それによって5本以上の結合を説明できるとされてきた。最近はそのではなく、分子軌道法の考え方をういてd軌道の寄与を考えずに5本以上の結合を説明する方がよいとされている。おおざっぱに言えば6本の結合はそれぞれ重結合となっていると考えるのである。

問題

- 1)  $\text{N}_2$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{NH}_3$   $\text{BF}_4^-$   $\text{CO}_2$   $\text{CO}$  についてルイス構造式を書け。
- 2)  $\text{NO}_2^-$ 、オゾンなどについて共鳴構造を考えよ。
- 3)  $\text{ICl}_4^-$   $\text{ClF}_3$   $\text{XeF}_2$   $\text{XeF}_4$  の構造はどうなるか。VSEPR 理論で考えよ。