

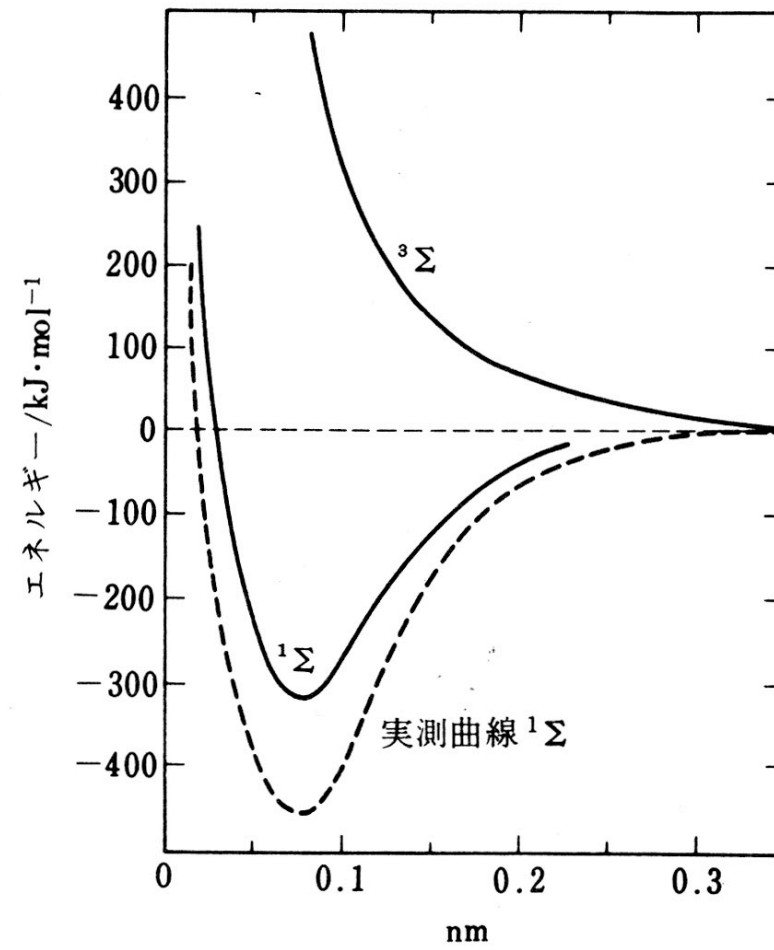
原子価殻電子対反発則（VSEPR則）

VSEPR則

- (1)原子価殻の全ての電子対（共有電子対または結合電子対、孤立電子）は立体化学的に活性である。
- (2)原子対間の反発の大きさの順序は、孤立電子対／孤立電子対＞孤立電子対／結合電子対＞結合電子対／結合電子対である。
- (3)多重結合を持つ分子の場合には、反発の大きさの順序は、三重結合／単結合＞二重結合／単結合＞単結合／単結合である。
- (4)分子 AB_n の結合電子対間の反発は、Bの電気陰性度が增大するに従って減少する。

考察の手順

- (1)中心原子の原子価電子数に、中心原子と結合する原子の結合電子数を加えて2で割り、電子対の数 n を求める。
- (2)次いで、 $(n - \text{結合原子の数}) = I$ を求める。
- (3) n の値が分子の形を決める。その際、電子対間の反発の強さを考慮する。



水素分子

分子の化学結合に関連した事実 I

簡単な2原子分子の結合解離エネルギー(D) [kJ/mol]

分子	D	分子	D	分子	D	分子	D
Li ₂	104.6	F ₂	154.8	LiH	242.7	HF	564.8
Na ₂	71.1	Cl ₂	246.8	NaH	196.6	HCl	431.0
K ₂	50.2	Br ₂	192.9	KH	179.9	HBr	365.7
Rb ₂	46.0	I ₂	151.0	RbH	163.2	HI	298.7

平均結合エネルギーε (kJ/mol)

C-H	413.0	C-C	345.6
C-F	460.2	C=C	610.0
C-Cl	334.7	C≡C	835.1
C-Br	288.7	C-O	355.6
C-I	230.1	C=O	744.8
C-N	334.7	H-O	462.8

2原子分子の結合距離 (pm)

F ₂	142	HF	92	H ₂	74
Cl ₂	199	HCl	127	N ₂	109
Br ₂	228	HBr	141	O ₂	121
I ₂	267	HI	161		

さまざまなO-H結合の長さ (pm)

分子	結合距離
H ₂ O	96
H ₂ O ₂	97
CH ₃ OH	96
HCOOH	96
OH	97

分子の化学結合に関連した事実 II

結合次数と結合距離

結合次数	分子	結合距離(実測) (pm)	Paulingの式による	分子	結合距離(実測) (pm)	Paulingの式による
1	C-C	154	154	N-N	145	145
2	C=C	134	134	N=N	125	124
3	C≡C	120	120	N≡N	110	111

H・C・Hの結合角

分子	H・C・H (度)
CH ₄	109.5
CH ₃ Cl	110.5
CH ₂ Cl ₂	112.0
CH ₃ Br	111.2

$$\varphi = a\varphi_{1s} + b\varphi_{2px} + c\varphi_{2py} + d\varphi_{2pz}$$

$$\varphi_{111} = \frac{1}{2}(\varphi_{1s} + \varphi_{2px} + \varphi_{2py} + \varphi_{2pz})$$

$$\varphi_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{1s} + \varphi_{2px} - \varphi_{2py} - \varphi_{2pz})$$

$$\varphi_{1\bar{1}1} = \frac{1}{2}(\varphi_{1s} - \varphi_{2px} + \varphi_{2py} - \varphi_{2pz})$$

$$\varphi_{11\bar{1}} = \frac{1}{2}(\varphi_{1s} - \varphi_{2px} - \varphi_{2py} + \varphi_{2pz})$$

形	電子対の数	非共有電子対の数	分子の形	例
(a)	2	0	直線形	HgCl ₂
(b)	3	0	三方平面形(三角形)	BCl ₃
(c)	3	1	V形	SnCl ₂ (気体)
(d)	4	0	正四面体形	CH ₄
(e)	4	1	三方錐形 ⁹⁾	NH ₃
(f)	4	2	V形	H ₂ O
(g)	5	0	三方両錐形	PCl ₅ (気体)
(h)	5	1	ひずんだ四面体形	TeCl ₄
(i)	5	2	T形	ClF ₃
(j)	5	3	直線形	ICl ₂ ⁻
(k)	6	0	正八面体形	SF ₆
(l)	6	1	正方錐形	IF ₅
(m)	6	2	正方平面形(正方形)	ICl ₄ ⁻
(n)	7	0	五方両錐形	IF ₇

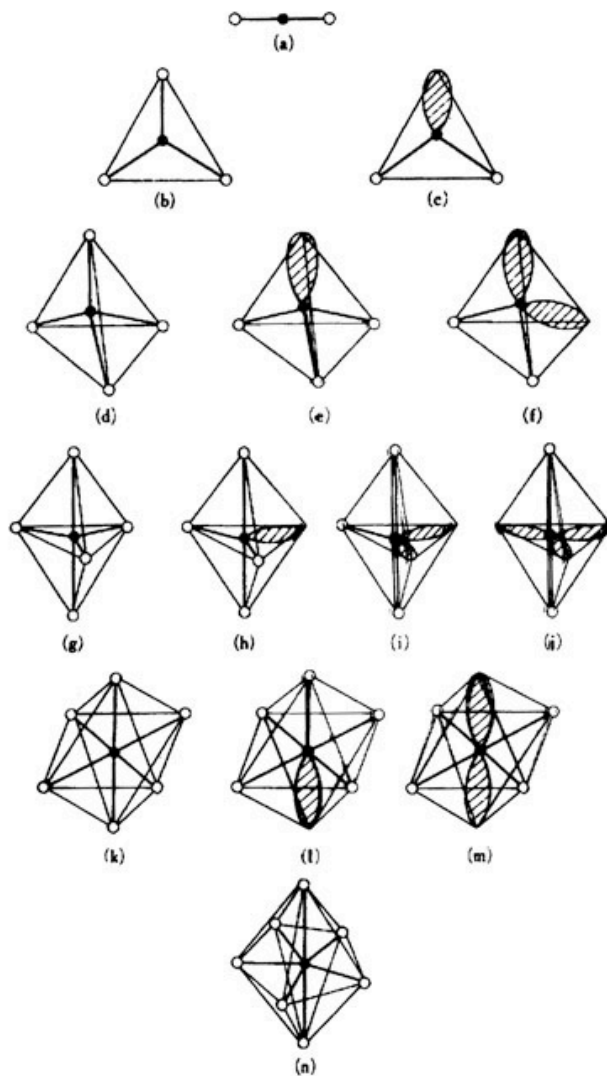
分子と、電子対の数・非共有電子対の数

混成結合軌道

分子形	軌道型	原子価角	結合の強さ (s 結合を 1とする)	波動函数	例
正四面体	sp ³	109°28'	2,000	$\frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$ $\frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$ $\frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$ $\frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$	CH ₄ CHCl ₃ SiHCl ₃ 等
直交形	p ³	90°	1.732	p_x p_y p_z	SH ₂ 等 (不共有電子対のある場合 sp ³ 型は p ³ 型に近づく)
正三角形	sp ²	120°	1.991	$\frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x$ $\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$ $\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$	B(CH ₃) ₃ , Benzene の σ 結合, 等 (sp ³ にて 1 軌道が空の場合)
直線形	sp	180°	1.932	$\frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$	HgCl ₂ 等 (sp ³ にて 2 軌道が空の場合)
正八面体	d ² sp ³	90°	2.923	$\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_z$ $\frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_z$ $\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{12}}d_z + \frac{1}{2}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$ $\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{12}}d_z + \frac{1}{2}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$ $\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{12}}d_z - \frac{1}{2}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$ $\frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{12}}d_z - \frac{1}{2}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺ [PdCl ₆] ²⁻ [PtCl ₆] ²⁻ 等
正方形	dsp ²	90°	2.694	$\frac{1}{2}s + \frac{1}{2}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$ $\frac{1}{2}s + \frac{1}{2}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$ $\frac{1}{2}s - \frac{1}{2}d_{xy} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$ $\frac{1}{2}s - \frac{1}{2}d_{xy} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$	[Ni(CN) ₄] ²⁻ AuCl ₄ ⁻ CuCl ₂ ·2H ₂ O 等
両三角錐	dsp ³	90° 及び 120°	—	両極方向の 2 軌道と赤道方向の 3 軌道は同等でない。	PCl ₅ (気相)*, PCl ₂ F ₃ 等

* 固相では PCl₅ = PCl₄⁺ + PCl₆⁻ となる。ただし、PCl₄⁺ は正四面体型 (sp³) であり、PCl₆⁻ は八面体型 (d²sp³) である。

分子の形と混成軌道



簡単な分子の形 (Gillespie, R. J., Nyholm, R. S., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 11, 339 (1957) より)

混成軌道の方向性

配位数	混成	使用される軌道	立体化学 ¹⁾
2	sp または dp	s, p _z ; d _{z²} p _z	直線形 ²⁾
3	sp ²	s, p _x , p _y	三方平面形 ³⁾ (三角形)
4	dsp ² sp ³ または sd ³	d _{x²-y²} , s, p _x , p _y s, p _x , p _y , p _z ; s, d _{xy} , d _{yz} , d _{zx}	正方平面形 ⁴⁾ (正方形) 正四面体形 ⁵⁾
5	dsp ³	d _{z²} , s, p _x , p _y , p _z	三方両錐形 ⁶⁾
6	d ² sp ³	d _{x²-y²} , d _{z²} , s, p _x , p _y , p _z	正八面体形 ⁷⁾

形	電子対の数	非共有電子対の数	分子の形	例
(a)	2	0	直線形	HgCl ₂
(b)	3	0	三方平面形 (三角形)	BCl ₃
(c)	3	1	V 形	SnCl ₂ (気体)
(d)	4	0	正四面体形	CH ₄
(e)	4	1	三方錐形 ⁸⁾	NH ₃
(f)	4	2	V 形	H ₂ O
(g)	5	0	三方両錐形	PCl ₅ (気体)
(h)	5	1	ひずんだ四面体形 ⁹⁾	TeCl ₄
(i)	5	2	T 形	ClF ₃
(j)	5	3	直線形	ICl ₂ ⁻
(k)	6	0	正八面体形	SF ₆
(l)	6	1	正方錐形 ¹⁰⁾	IF ₅
(m)	6	2	正方平面形 (正方形)	ICl ₄ ⁻
(n)	7	0	五方両錐形 ¹¹⁾	IF ₇

結晶構造の系統樹

