

典型元素化合物の構造推定法

(1) 形式的な原子価結合構造を描く。

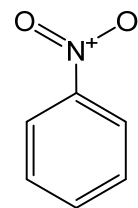
① 「手の数」にしたがって結合構造を描く。B : 3 C : 4 N : 3 O : 2 F : 1

② 「本来の手の数」よりも結合が多い原子は+、少ない原子は-。

③ 分子全体の電荷を足したものが分子の電荷。上のニトロベンゼンの場合は電荷ゼロ。

④ 共鳴構造によって、ひとつの原子に結合した=O、-O⁻などは等価。

⑤ 3p 以上の原子では原子価電子を全部結合に使うこともできる。ハイパーバレント(超原子価)の場合の「手の数」は P : 5 S : 4,6 Cl : 3,5,7 Xe : 8



(2) 全原子価電子(B : 3 C : 4 N,P : 5 O,S : 6 F,Cl : 7 Xe : 8)をひとつずつ結合に割り当てる。二重結合なら 2 電子を割り当てる。残りは非共有電子対(Lone pair)。

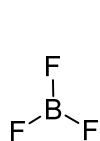
(このことから、不対電子を作らないよう、上記「手の数」が決まる。)



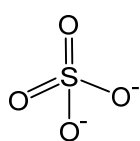
(3) VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)で構造を推定。

① 結合と非共有電子対を区別せずに空間的に均等配置。一重結合と二重結合も区別しない。

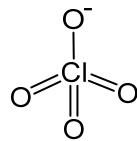
2→直線、3→平面三角形、4→正四面体、5→三方両錐 (or 四方錐)、6→正八面体



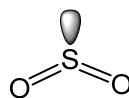
平面三角形



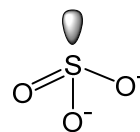
正四面体



正四面体



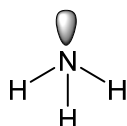
屈曲



正四面体→三方錐

(非共有電子対なし) (共鳴により等価)

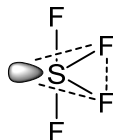
② 結合間の反発は、非共有電子対 > 三重結合 > 二重結合 > 一重結合 (原子に付いている電子数が多い順に大きい。) したがって非共有電子対はなるべく離して配置する。



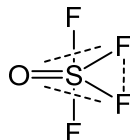
正四面体→三方錐

$\angle \text{H}-\text{N}-\text{H} = 107.8^\circ < 109.5^\circ$

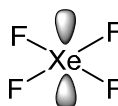
③ 三方両錐ではアキシアル(90°の隣が 3)よりもエクアトリアル(90°の隣が 2)の方が空いている。



三方両錐



三方両錐



正八面体→平面四角形

非共有電子対も含めた「目に見えない構造」をいったん考えることによって、屈曲したり非平面になったりすることが予測できる。