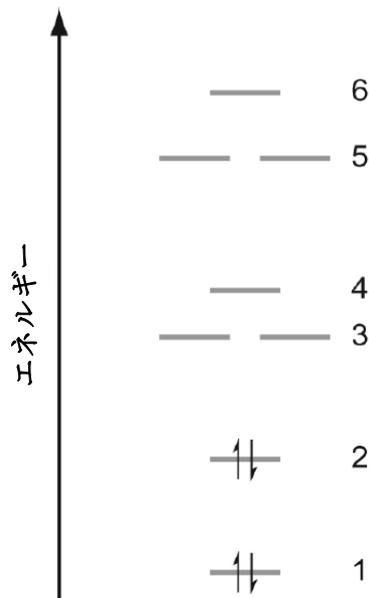


2章 分子軌道と構造

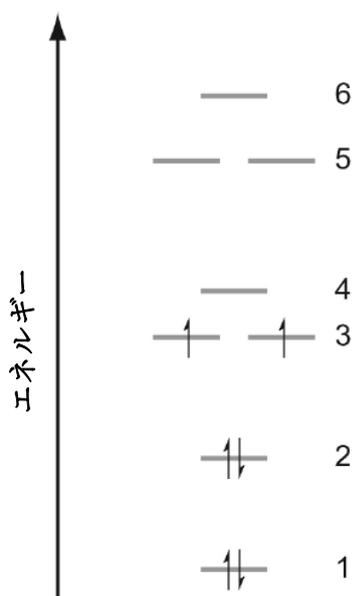
練習 2.1

- i. 構成原理から最も低いエネルギー準位の軌道から満たされることが、パウリの排他原理から各軌道は逆スピンの2電子を含むことがわかる。したがって、電子が4個のときは、図中の下から2個のエネルギー準位の軌道に入る。すべての電子が対をなすので、化学種は反磁性と考えられる。

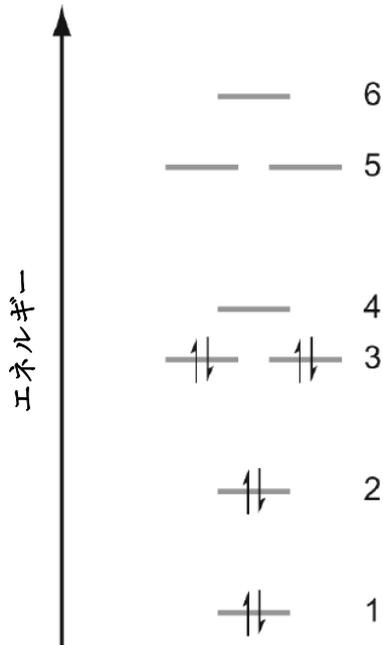


▶ 常磁性の化学種は不対電子をもつ。一方反磁性の化学種ではすべての電子は電子対を形成する。

- ii. 構成原理から最初の4電子は下の2個のエネルギー準位の軌道に入る。次にエネルギー準位の低い軌道（下から3番目）には2個の縮重軌道がある。最大多重度のフントの規則から、電子は全スピン量子数が最大になるように軌道に入るから、この2個の縮重軌道のそれぞれに1個ずつ電子が入り、またこれらの電子は平行スピンをもつことがわかる。不対電子があるので、この化学種は常磁性であると考えられる。

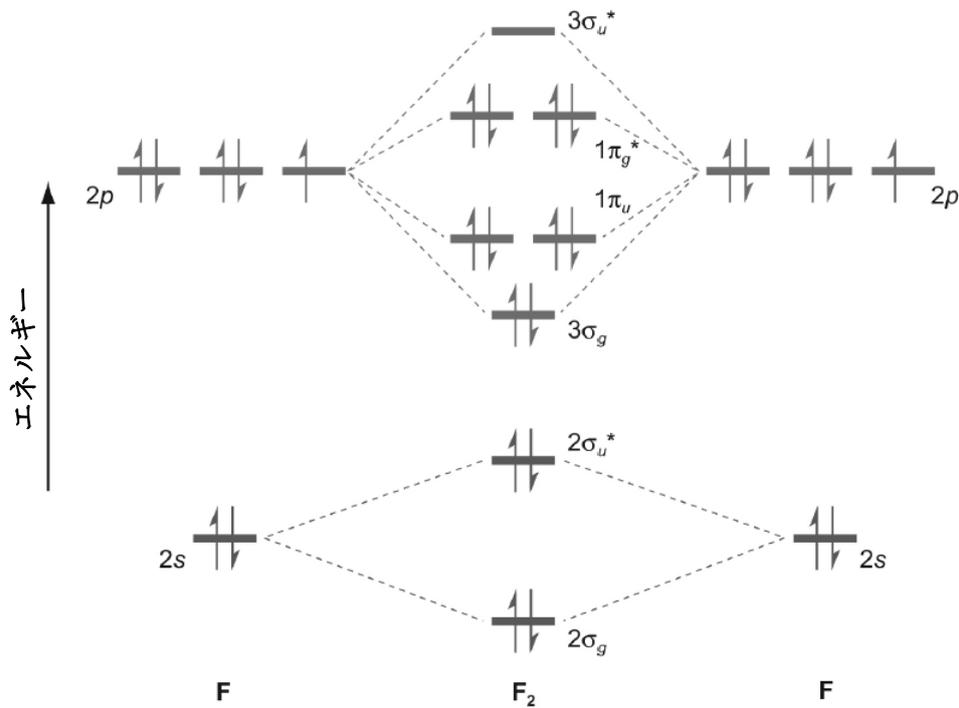


- iii. 8 電子なら、図の 1, 2, 3 の軌道にそれぞれ一对の電子が入り、完全に満たされていることになる。すべての電子が対をなしているので、これは反磁性と考えられる。



練習 2.2

- (a) 分子軌道エネルギー準位図にみられるように、 F_2 分子に不対電子はないので、反磁性と考えられる。



- (b) 分子軌道エネルギー準位図から結合性軌道 ($2\sigma_g, 3\sigma_g, 1\pi_u$) には 4 対の電子があり, 反結合性軌道 ($2\sigma_u^*, 1\pi_g^*$) には 3 対の電子がある. したがって, 結合次数は次のようになる.

$$\text{結合次数} = \sum \text{結合性電子対数} - \sum \text{反結合性電子対数} = 4 - 3 = 1$$

これは F_2 分子が F-F 単結合をもつという予測と一致する.

- (c) F_2^+ となるように 1 電子を引くとき, 最高被占有分子軌道(HOMO) である反結合性軌道 ($1\pi_g^*$) から電子を取り除くことになる. このとき結合の強さは増大する. このイオンの結合次数は次のようになる.

$$\text{結合次数} = \sum \text{結合性電子対数} - \sum \text{反結合性電子対数} = 4 - 2.5 = 1.5$$

- (d) F_2^- となるように 1 電子を加えるとき, 最低非占有分子軌道(LUMO) である反結合性軌道 ($3\sigma_u^*$) に電子が加えられ, このとき結合は弱まる. このイオンの結合次数は次のようになる.

$$\text{結合次数} = \sum \text{結合性電子対数} - \sum \text{反結合性電子対数} = 4 - 3.5 = 0.5$$

練習 2.3

周期表の下にいくにつれて, 価電子はより高いエネルギー (n の値が大きい) の軌道を占めるようになるので, 隣の軌道とのエネルギー差は小さくなる. これはある元素では, 2p 原子軌道と 2s 原子軌道間のエネルギー差は, 3p 原子軌道と 3s 原子軌道間のエネルギー差よりも大きいことを意味する.

第二周期の等核二原子分子 ($Li_2 \sim F_2$) では, 2s 軌道と 2p 軌道がエネルギー的に離れており効率的な混合が起こらない O_2 と F_2 以外で, σ - π クロスオーバーがみられる.

3s 軌道と 3p_z 軌道はエネルギー的に近いので, 2s 軌道-2p 軌道間よりも効率的に混合が起こりやすい. したがって周期表の下にいくほど, σ - π クロスオーバーがみられやすいと考えられる. たとえば, σ - π クロスオーバーは Cl_2 の分子軌道エネルギー準位図でみられる.

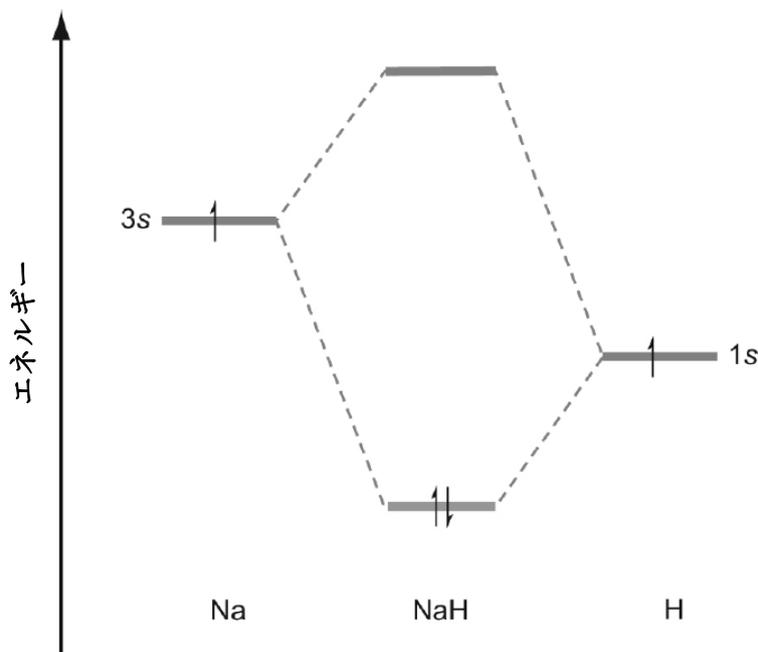
練習 2.4

N_2 では 2s 軌道と 2p 軌道はエネルギー的に十分近く, 混合が起こる. その結果, σ 結合性軌道由来の 2p_z 軌道の相対的不安的化が起き, π 結合性軌道由来の 2p 軌道よりも高いエネルギーをもつことになる. F_2 では, 2s 軌道と 2p 軌道はエネルギーが十分に近くなく, 効率的な混合が起こらないため, この現象はみられない. 周期表の下にいくほど, 隣接軌道がエネルギー的に近くなる. そのため, フッ素の 2s 軌道と 2p 軌道よりも, 塩素の 3s 軌道と 3p 軌道のほうがエネルギー差は小さいと考えられる. したがって, F_2 より Cl_2 のほうがより効果的に混合が起こり, σ - π クロスオーバーが起こると考えられる.

▶ Cl_2 の分子軌道エネルギー準位図でも σ - π クロスオーバーを起こしていることがわかる.

練習 2.5

(a) 水酸化ナトリウムの分子軌道エネルギー準位図は次のようになる。



水素の1s軌道とリチウムの2s軌道の重なりよりも、水素の1s軌道とナトリウムの3s軌道の重なりの方が弱いので、水酸化ナトリウムの結合は水酸化リチウムの結合よりも弱いと考えられる。これは、水酸化リチウムより水酸化ナトリウムのほうが、エネルギーの差と原子軌道の重なりが大きくなったからである。

(b) i. 正しい。二つ以上の原子間の正味の結合相互作用は、反結合性軌道よりも多くの電子が結合性軌道にあるときにのみ起こる。結合次数は次のように定義される。

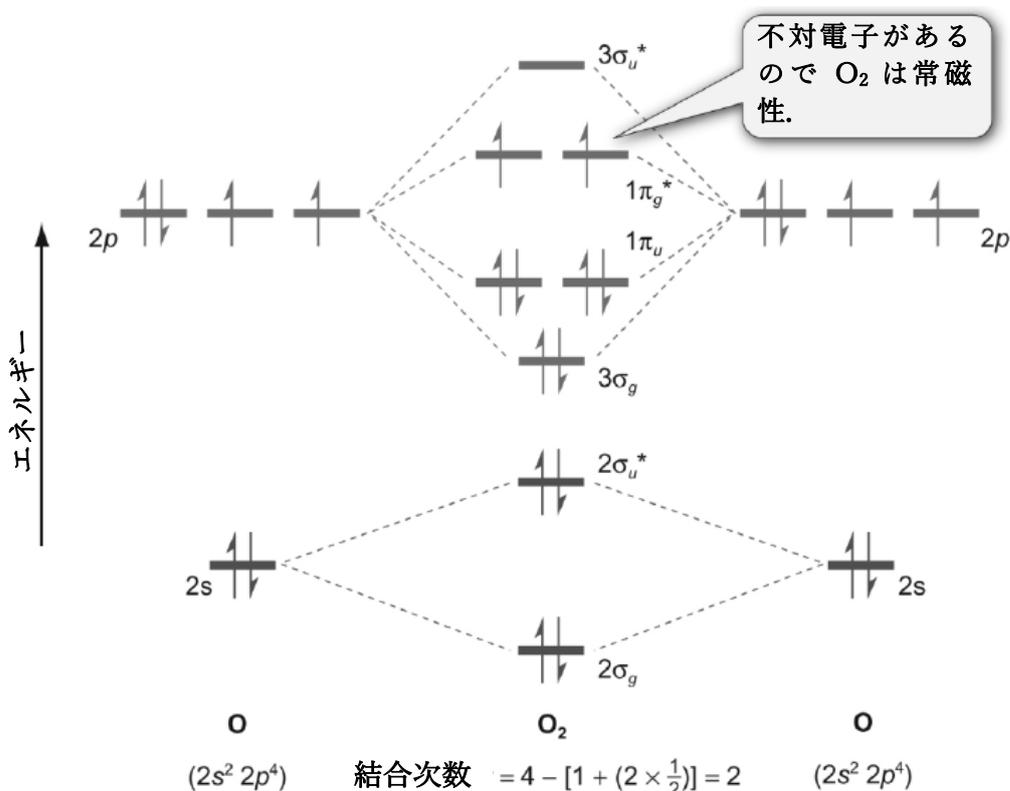
$$\text{結合次数} = \sum \text{結合性電子対数} - \sum \text{反結合性電子対数}$$

したがって結合が形成される時、結合次数は常にゼロよりも大きくなる。

- ii. 正しい。図 2.9 のように、より高いエネルギーをもつ原子軌道は、反結合性分子軌道により寄与する（ここでの寄与とは、分子軌道に多く含まれる原子軌道、すなわち線形結合の係数が大きいということを表す）。一方、より低いエネルギーをもつ原子軌道は、結合性分子軌道により寄与する。電気陰性度の高い元素は、高い有効核電荷をもつ。つまり、電気陰性度の高い元素では価電子が強く保持されており、電気陽性元素よりも低いエネルギーをもっている。したがって、電気陰性元素はより結合性軌道に寄与し、電気陽性元素はより反結合性軌道に寄与する。
- iii. 誤り。軌道間のエネルギー差が大きくなるほど、軌道の重なりは弱くなる。
- iv. 誤り。ii の逆なので間違い。
- v. 正しい。異核二原子分子において、相互作用する原子軌道間のエネルギー差によって生じる分子軌道の非対称性が決まる。そのため電気陰性元素は結合性軌道をつくりやすく、電気陽性元素は反結合性軌道をつくりやすい。

練習 2.6

(a) O_2 の分子軌道エネルギー準位図は次のとおり。



NO の分子軌道の配列は例題 2.6A の CO とよく似ているが、窒素が炭素よりも電気陰性なので、原子軌道と分子軌道の相対エネルギーが異なる。ここで σ - π クロスオーバーが起こるかどうかが考えると、 O_2 は σ - π クロスオーバーを示さないが N_2 は示す。したがって NO のどこかで σ - π クロスオーバーが起こる可能性がある。

NO は異核二原子分子なので、等核二原子分子である N_2 や O_2 よりも原子軌道の重なりは小さいと考えられる。そのため NO における 2s 軌道と 2p 軌道の混合は N_2 よりも効果的でなく、分子軌道エネルギー準位図では σ - π クロスオーバーはみられないと考えられる。

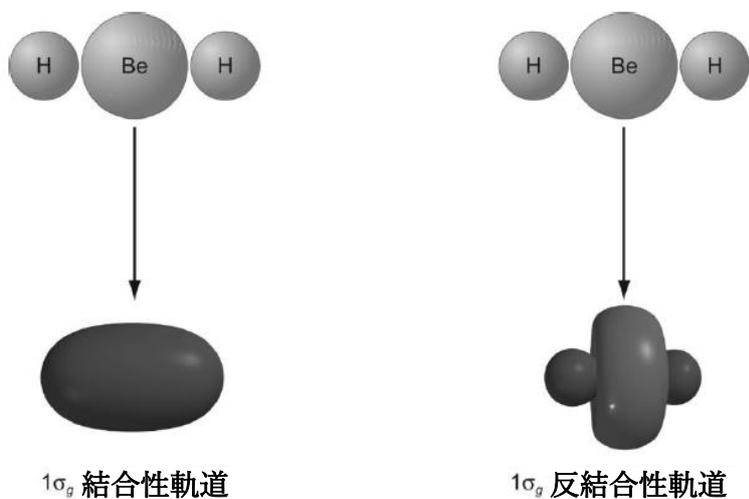
(b) 結合次数は次のようになる。

$$\text{結合次数} = \sum \text{結合性電子対数} - \sum \text{反結合性電子対数} = 4 - 1.5 = 2.5$$

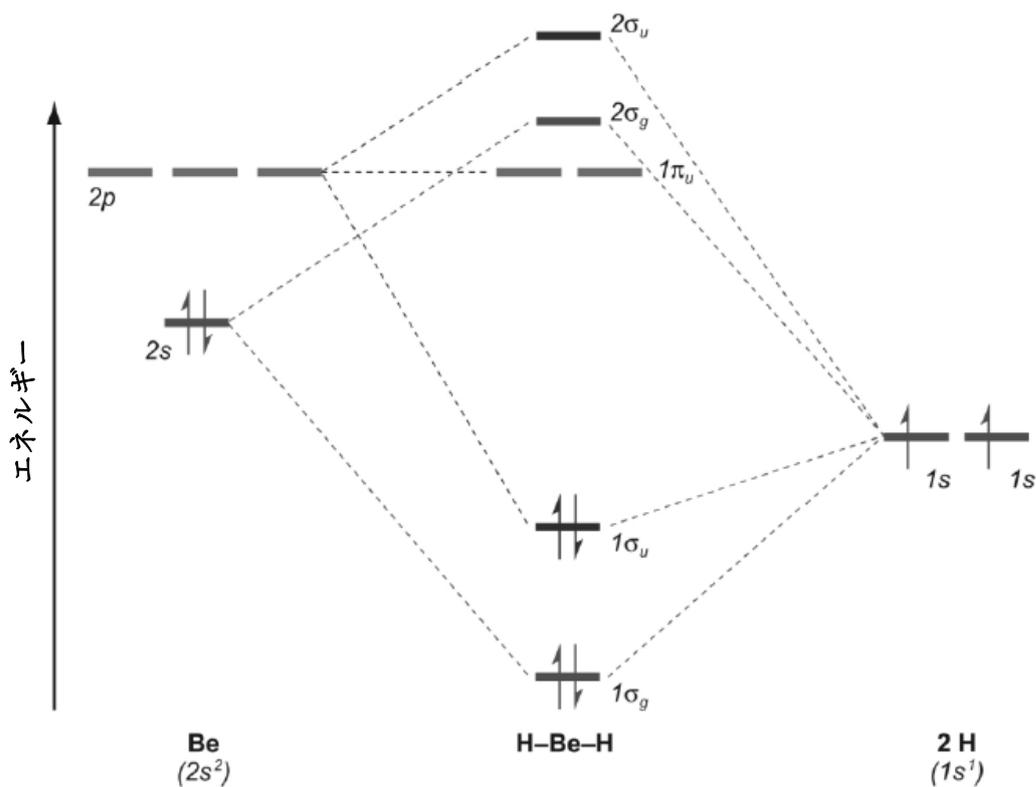
- i. 電子を 1 個取り除き NO^+ を生じるとき、反結合性軌道から 1 電子を取り除くことになる。したがって結合次数は 3 になり、NO より結合は短くなる。
- ii. 1 電子を加えて NO^- を生じるとき、反結合性軌道に電子を加えるので、結合次数は 2 になる。したがって NO よりも結合は長くなる。

練習 2.7

(a) 軌道は同位相で重なって結合性分子軌道を生じ、逆位相で重なって反結合性分子軌道を生じる。



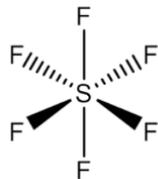
(b) $2p_x$ 軌道と $2p_y$ 軌道は対称性が合わないので水素の $1s$ 軌道とは重ならず、非結合性分子軌道を形成することに注意しよう。つまり二つの最低エネルギー軌道だけが満たされている。



(c) 電子は結合性軌道から取り除かれるので、結合次数は減少する。したがってイオン化によって結合距離は長くなる。

練習 2.8

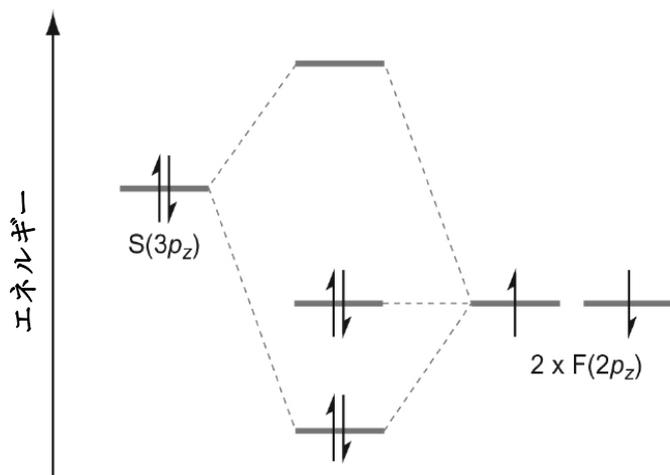
(a) VSEPR 則から (2.11 参照) この分子は八面体型と予想される。



(b) 結合性, 非結合性, 反結合性分子軌道を下の図に示す. 非結合性軌道はフッ素原子の 2p 軌道と同じエネルギーをもち, 硫黄原子はこの軌道を形成しない.



(c) 硫黄原子は 2 電子を, フッ素原子はそれぞれ 1 電子を σ 結合に寄与する. したがって, SF_6 は 4 電子を収容する. これらは MO 図の結合性軌道と非結合性軌道を占める.



2 : 水素は 2 個の水素原子のあいだに 1 個の σ 結合をもつ. 各々の原子は 1 電子を結合に寄与し, したがってこれは電子不足ではなく, 2 中心 2 電子 ($2c2e$) 結合である.

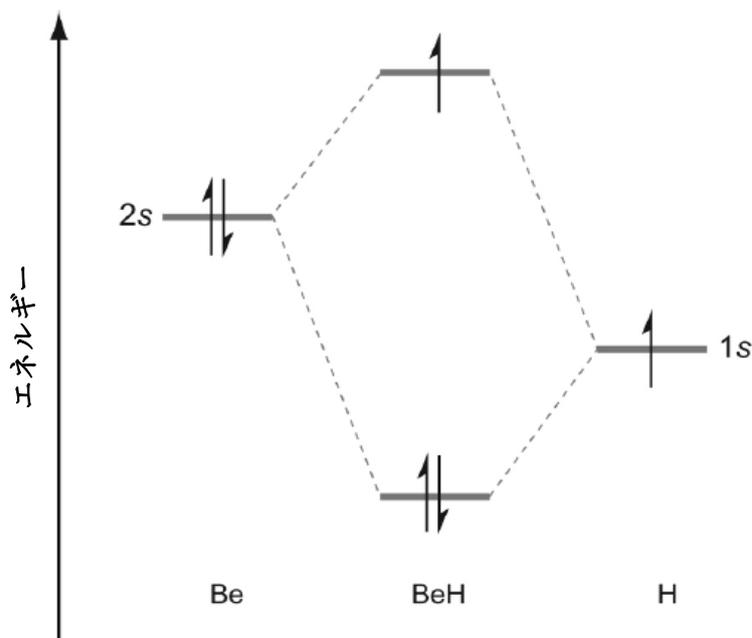
3 : $[\text{H}_2]^+$ は水素のイオン化された分子である. ここでは 1 個の電子があり, したがって $2c2e$ 結合には不十分な電子しかない. つまりこれは電子不足である.

4 : 2 個の電子が $[\text{O}_2]^+$ を生じるように O_2 から取り除かれるときには、電子は反結合性軌道から取り除かれる (図 2.7 参照)。これは 4 対の電子のすべてを結合性軌道に残している。このイオンは結合次数 3 で、電子不足ではないことを意味する。

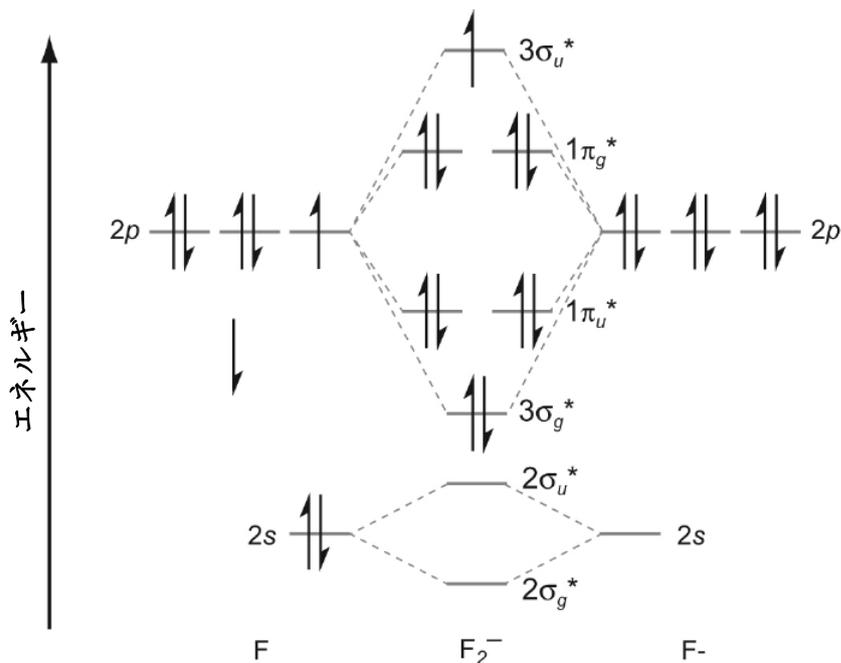
5 : Li_2 の結合は H_2 のものと同じである。各原子からの 1 電子で、1 個の σ 結合が原子間に形成される。これは標準の $2c2e$ 結合であり、したがって分子は電子不足ではない。

練習 2.9

- (a) 水素は 2 個の水素原子のあいだに 1 個の σ 結合をもつ。結合にはそれぞれの原子が 1 電子ずつ寄与しているので、2 中心 2 電子 ($2c2e$) 結合で電子欠損ではない。
- (b) $[\text{H}_2]^+$ は水素がイオン化された分子である。ここで電子は 1 個なので、 $2c2e$ 結合を形成するには電子が足りない。したがって電子欠損といえる。
- (c) O_2 から 2 電子を取り除いて $[\text{O}_2]^{2+}$ を生じるとき、電子は反結合性軌道から取り除かれる (図 2.7 参照)。すると 4 対の電子が結合性軌道に、1 対が反結合性軌道に残る。したがってこのイオンの結合次数は 3 で、電子欠損ではない。
- (d) Li_2 の結合は各原子から 1 電子が与えられて 1 個の σ 結合が形成されるという点で H_2 に似ている。これは標準の $2c2e$ 結合なので、分子は電子欠損ではない。
- (e) 図 2.10 に LiH の分子軌道エネルギー準位図を示した。ここから、各原子が 1 電子を寄与して、1 個の σ 結合が形成されていることがわかる。したがってこれは標準的な $2c2e$ 結合であり、電子欠損ではない。
- (f) この分子の MO 図は次のようになる。2 個の結合性電子と 1 個の反結合性電子があり、結合次数は 0.5 である (すなわち、結合性電子 1 つだけにより形成される結合と等価)。したがって電子欠損といえる。

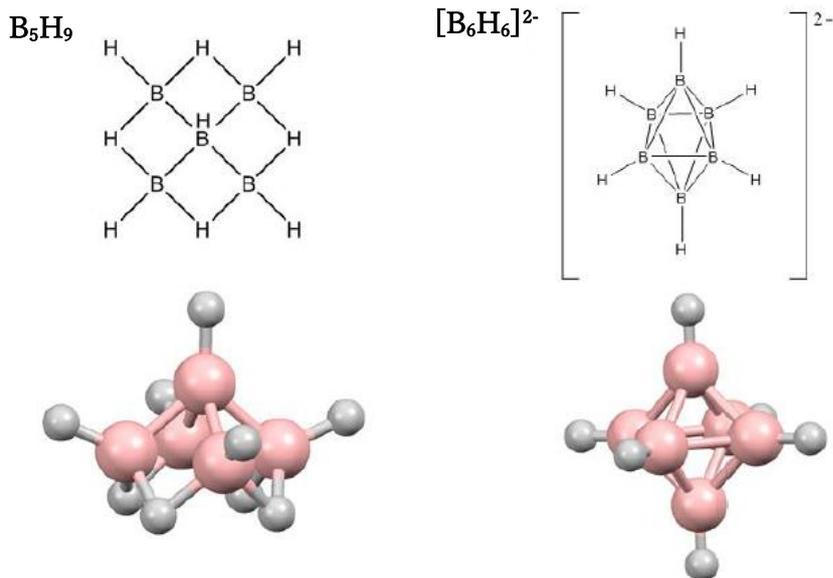


- (g) 図 2.10 の分子軌道エネルギー準位図から 1 電子を取り除き, $[\text{LiH}]^+$ を生じるとき, 電子は結合性軌道から取り除かれ, 結合性電子 1 個が残る. したがって電子欠損といえる.
- (h) F_2 に 1 電子が付加するとき, その電子は反結合性軌道に入り, 分子軌道エネルギー準位図は下のようになる. 結合次数は 0.5 になり, これは 1 電子の結合と等価である. したがって, このイオンは電子欠損結合を含む.



練習 2.10

(a)

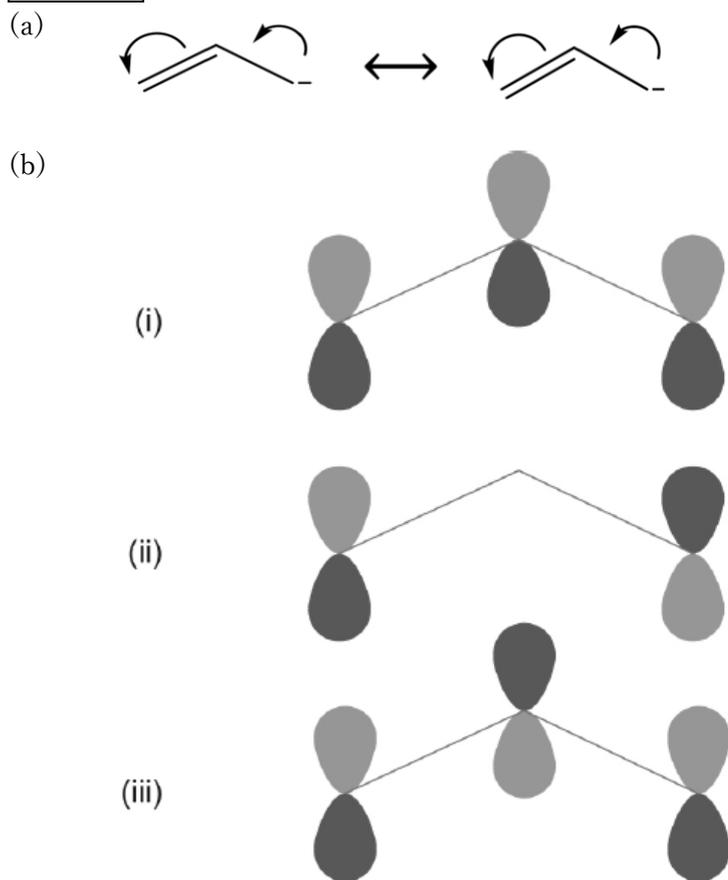


- (b) B_5H_9 は合計 24 個の価電子をもつ (ホウ素原子から $5 \times 3 = 15$ 個と水素原子から $9 \times 1 = 9$ 個). B_5H_9 には 4 個の B-B 結合と, 5 個の B-H 末端結合および 4 個の B-H-B 架橋があり, 共有結合は合計 17 本

である。つまり標準 2 中心 2 電子 ($2c2e$) 結合を形成するには 34 電子が必要なので、分子は電子欠損といえる。実際に、 $B-H-B$ 架橋と B_5 骨格は電子欠損結合である。

$[B_6H_6]^{2-}$ は 26 個の価電子をもつ (ホウ素原子から $6 \times 3 = 18$ 個と水素原子から $6 \times 1 = 6$ 個、電荷分の 2 個)。 $[B_6H_6]^{2-}$ は 6 個の $B-H$ 末端結合をもつ B_6 八面体型構造をとり、ここで $B-H$ 末端結合に 2 電子ずつ配置すると、 B_6 八面体には 14 電子あることになる。すなわち分子は電子欠損になる (B_6 八面体型構造には 12 本の $B-B$ 結合がある)。

練習 2.11

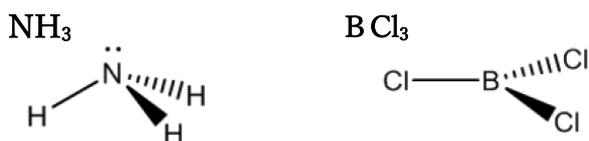


(c) イオンの σ 結合だけを考慮すると、各々の炭素原子は 3 個の σ 結合を形成することがわかる。2 個の末端炭素原子は 2 個の $C-H$ σ 結合および 1 個の $C-C$ σ 結合を形成する。一方、中心炭素原子は 2 個の $C-C$ σ 結合と 1 個の $C-H$ σ 結合を形成する。したがって炭素原子には π 結合に使える電子が 1 個ずつある。

陰イオンは負電荷をもつので、電子を 1 個追加しなければならない。したがって π 結合系には合計 4 電子が存在する。(b) で $2p_x$ 軌道の重なりが、どのように結合性、結合性、および反結合性相互作用をするかがわかったので、アリルアニオンでは最低エネルギーの結合性軌道に 2 電子、それよりも高いエネルギーの非結合性分子軌道に 2 電子があると予測できる。1 電子を除去すると、非結合性電子から 1 個取り除かれるので、結合長には影響しないと考えられる。

練習 2.12

(a)



- (b) 図から NH₃ の三角錐型構造は、1 個の sp³ 混成軌道に孤立電子対が入った sp³ 混成であると考えられる。BCl₃ は三角平面型分子なので、分子面に垂直な空の 2p 原子軌道をもつ sp² 混成と考えられる。

練習 2.13

(a) ケイ素は 14 族なので原子価は 4.

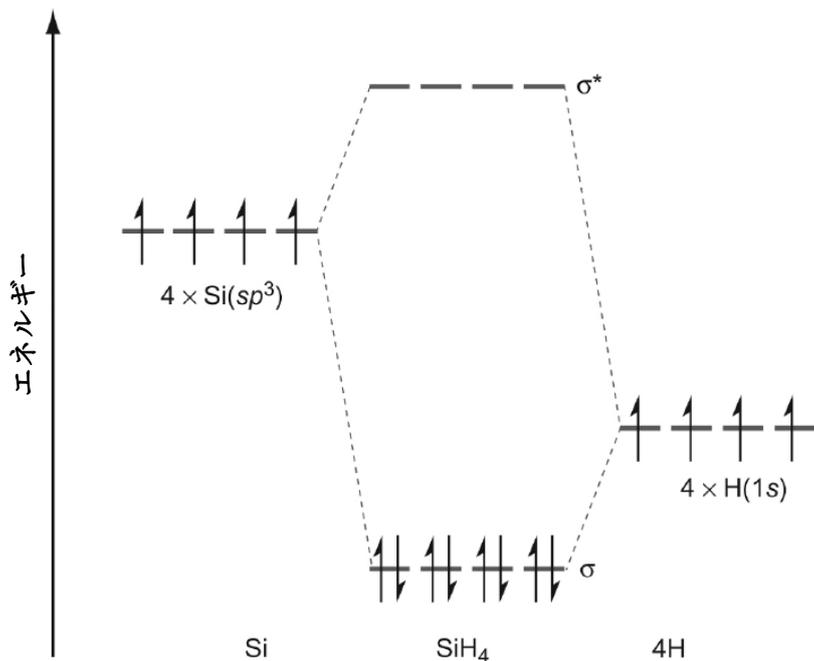
- i. 立体構造（四面体型配置）から塩素原子はケイ素原子と 1 個の σ 結合を形成すると考えられる。sp³ 混成は 4 個の σ 結合を形成する。
- ii. 酸素はケイ素とのあいだに 1 個の σ 結合と 1 個の π 結合を形成する。一方、2 個の塩素原子はそれぞれ σ 結合を形成する。この場合は sp² 混成と考えると説明でき、sp² 混成軌道が 3 個の σ 結合を形成し、残った p 軌道が π 結合に使われる。
- iii. 酸素原子はケイ素とそれぞれ 1 個の σ 結合と 1 個の π 結合を形成する。この場合、sp 混成と考えると説明でき、2 個の sp 混成が 2 個の σ 結合を形成し、残った 2 個の p 軌道が π 結合になる。
- iv. この分子は架橋している塩素原子というよりも Si-Si 単結合を特徴としたヘキサクロロエタンと類似した分子である。この分子の 2 個のケイ素原子は、四面体型で、4 個の σ 結合を形成する。したがって、sp³ 混成が起こると考えられる。

(b) リンは 15 族なので原子価は 3.

- i. それぞれの塩素原子は σ 結合を形成する。したがって sp³ 混成していると考えられ、リンの 1 個の孤立電子対が 1 個の混成軌道を占めていると考えられる。
- ii. 酸素原子は σ 結合と π 結合を形成し、塩素原子は σ 結合を形成する。したがって、sp² 混成が考えられ、リンの孤立電子対が 1 個の混成軌道を占める。
- iii. この陽イオンは 1 価なので、リンから 1 電子を取り除いて、原子価は 4 である。塩素は 1 個の σ 結合を形成し、この陽イオンは 4 個の σ 結合をもつので、sp³ 混成と考えられる。
- iv. 窒素およびリンの原子価はともに 3 である。sp 混成により σ 結合および 2 個の π 結合が形成され、窒素とリン原子の孤立電子対が sp 混成軌道を占める。

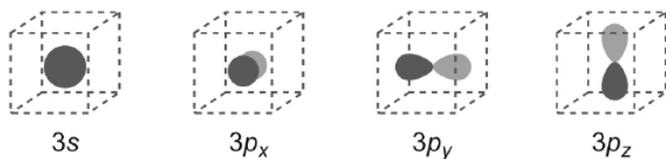
練習 2.14

- (a) i. 混成法では、水素 1s 軌道が 4 個のケイ素 sp^3 混成軌道と混成して、4 個の縮重結合性 σ 分子軌道と 4 個の σ^* 反結合分子軌道を形成する。したがって分子軌道エネルギー準位図は次のようになる。

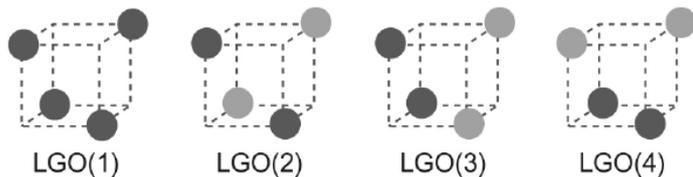


- ii. 配位子群アプローチでも 4 個の結合性 σ 軌道が得られるが、ケイ素の 3s 軌道から形成される 1 個の σ 軌道は、ケイ素の 3p 軌道から形成される σ 軌道よりも低いエネルギーとなる。つまり LGO アプローチでは、次の図のように、ケイ素の 3s 軌道と 3p 軌道を重ねることができる。

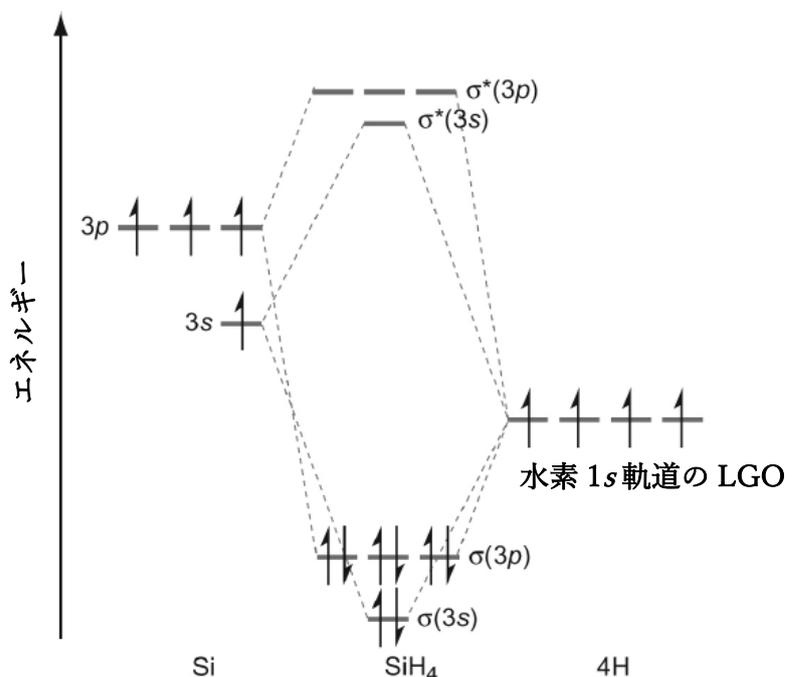
ケイ素—原子価軌道



水素—1s 軌道



したがって分子軌道エネルギー準位図は次のようになる。



- (b) この MO 図を構成するとき、LGO アプローチのほうが分子軌道エネルギー準位をより正確に予測できる。ケイ素の原子軌道が sp^3 混成すると考えると、水素の $1s$ 軌道との重なりで形成されるすべての分子軌道が同じエネルギーをもつことになる。しかし、LGO アプローチで考えると、ケイ素の $3s$ 軌道との重なりで形成される軌道は、ケイ素の $3p_x, y, z$ 軌道の重なりで形成される軌道より低いエネルギーをもつことがわかる。

結合電子をイオン化するために必要なエネルギーを決定する紫外光電子分光法 (UPS) による実験から、メタンの 1 個の結合性電子対はほかの 3 対より低いエネルギーをもつことがわかっている。

練習 2.15

例題 2.11A および 2.11B のように、16 族イオンや分子の中心原子の周りの電子を数えて、AXE 法を使ってかたちを決める。

- (a) 水素は原子価 1 をもち、したがって、1 電子を供与する。AXE 則より、下表を完成することができる。

H ₂ Te	電子数
Te の価電子	6
H からの電子	1 × 2
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	8

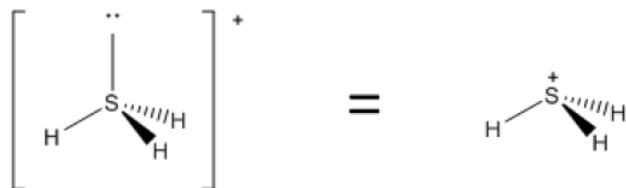
中心 Te 原子のまわりには合計 8 電子、つまり 4 電子対がある。したがって、分子の基本形は四面体型である。結合された原子は 2 個だけなので、2 個の孤立電子対があるはずである。したがって AX₂E₂ 電子配置と考えられ、分子は折れ線型といえる。



- (b) この例は、荷電イオンであるといえる。AXE 法では、陽電荷をもつイオンのときは、電荷分の電子を引けばよい。

[H ₃ S] ⁺	電子数
S の価電子	6
H からの電子	1×3
+ 1 価	-1
0 次の結合	0
全電子数	8

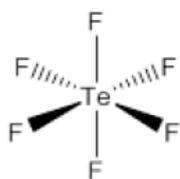
硫黄原子の周りには 4 電子対があるので、基本形は四面体型である。結合された置換基が 3 個あるので、孤立電子対が 1 個あることがわかる。したがって、分子はアンモニアと同様に AX₃E₁ 配置をとり、三角錐型である。



- (c) フッ素の例である。フッ素は原子価が 1 なので、1 電子を与える。

TeF ₆	電子数
Te の価電子	6
F からの電子	1×6
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	12

合計 6 対の電子があるので、分子の基本形は八面体型である。結合した原子が 6 個あるので、孤立電子対はない。したがってこの分子は AX₆E₀ 配置をとり、八面体型構造をとる。

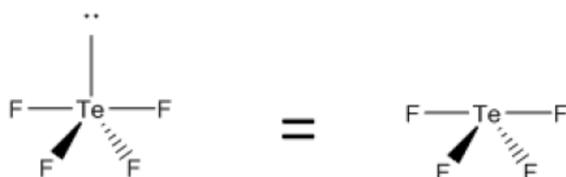


(d) これもテルルとフッ素の中性な分子である.

TeF ₆	電子数
Te の価電子	6
F からの電子	1×4
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	10

合計 10 個の電子があるので, 5 個の電子対が中心テルル原子の周りに存在する. したがって, 基本形は三角両錐型になる.

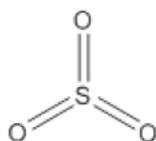
4 個の原子が結合しているので, 孤立電子対が 1 個存在する. したがって分子は AX₄E₁ 配置をとり, シーソー型となる.



(e) 中心原子に酸素原子が結合した分子の問題である. 酸素の原子価は 2 なので, 二重結合を形成しやすい. この分子は中性なので, 二重結合を形成していると仮定すると, それぞれの酸素原子は 2 電子ずつ寄与していると考えられる.

SO ₃	電子数
S の価電子	6
O からの電子	2×3
0 価	0
3 個の 2 次の S=O 結合	-2×3
全電子数	6

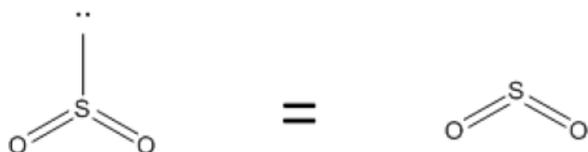
合計 6 電子, つまり電子対が 3 個あり, 3 個の原子が結合している所以, 孤立電子対はない. したがって, 分子は AX₃E₀ 配置をとり, 平面三角型となる.



(f) (e)と同様に二重結合があると考えると、次のようになる。

SO ₂	電子数
S の価電子	6
O からの電子	2×2
0 価	0
3 個の 2 次の S=O 結合	-2×2
全電子数	6

SO₃のように、中心硫黄原子の周りに 3 電子対があるので、この分子も基本形は三角平面型である。しかし、この場合原子は 2 個なので、孤立電子対が 1 個ある。したがって AX₂E₁ 配置となり、折れ線型構造をとるとわかる。



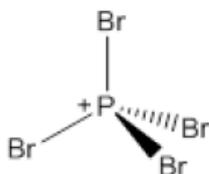
練習 2.16

例題 2.11A および 2.11 B と同様に、これらのイオンと分子の中心原子のまわりの電子を数えて、AXE 法で分子のかたちを決める。

(a) これは 1 価の陽イオンなので、1 電子を取り除く。臭素は 17 族にあるので原子価は 1 で、それぞれ 1 電子を寄与する。

[PBr ₄] ⁺	電子数
P の価電子	6
Br からの電子	1×4
+1 価	-1
0 次の結合	0
全電子数	8

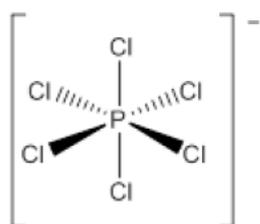
合計 8 電子であるから、リン原子のまわりには電子対が 4 個ある。4 個の原子が結合しているので、孤立電子対はなく (AX₄E₀)、この分子は四面体型である。臭素はリンより電気陰性度が高いため、陽電荷はおもにリン原子にあるとわかる。



- (b) 陰イオンの例である。したがって電子を追加する必要がある。塩素は 17 族なので、1 電子を寄与する。

$[\text{PCl}_6]^-$	電子数
P の価電子	5
Cl からの電子	1×6
-1 価	1
0 次の結合	0
全電子数	12

合計 12 電子なのでリン原子の周りに 6 個の電子対が分布している。6 個の原子と結合しているので孤立電子対はない。これは AX_6E_0 配置となり、八面体型となる。



- (c) この分子の中心炭素原子は、2 個の 16 族原子（酸素と硫黄）と結合している。これらはともに原子価が 2 である。したがって、中心的な炭素原子に二重結合を形成していると考えられる。

OCS	電子数
C の価電子	4
O からの電子	1×2
S からの電子	1×2
0 価	0
1 個の 2 次の C=O 結合	-2×1
1 個の 2 次の C=S 結合	-2×1
全電子数	4

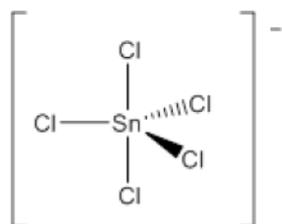
中心炭素原子のまわりに 4 電子，すなわち 2 個の電子対があり，置換基が 2 個あるので，この分子は AX_2E_0 配置となり， CO_2 と類似の直線型の構造をとる。



(d) イオンなので、負電荷を考慮する。

$[\text{SnCl}_5]^-$	電子数
Sn の価電子	4
Cl からの電子	1×5
-1 価	1
0 次の結合	0
全電子数	10

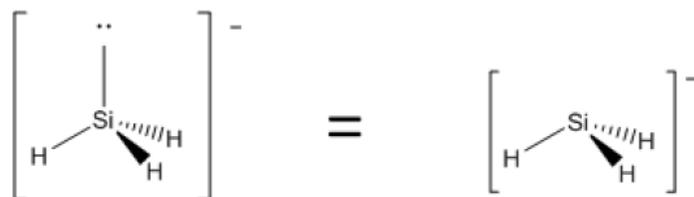
合計 10 電子なので、中心スズ原子のまわりに 5 電子対がある。したがって、分子の基本形は三角両錐型で、置換基が 5 個と孤立電子対が 1 個あるので AX_5E_0 電子配置となり、三角両錐型となる。



(e) これも陰イオンであるので、負電荷を考慮する。水素の原子価は 1 なので、各水素原子は 1 電子を寄与する。

$[\text{SiH}_3]^-$	電子数
Si の価電子	4
H からの電子	1×3
-1 価	1
0 次の結合	0
全電子数	8

中心ケイ素原子の周りに 4 電子対があるので、この分子の基本形は四面体型となる。3 個の原子が結合しているので、孤立電子対が 1 個ある。したがって AX_3E_1 配置をとり、アンモニアと同様の三角錐型構造になる。



- (f) これは-4 価の陰イオンである。この問題を解くには二つのアプローチが考えられるが、AXE 方法でも (VSEPR 法でも) 同じ予測ができる。一つ目の方法はこのイオンの負電荷の位置を無視して、中性の化学種と同様に硫黄原子が二重結合を形成するとみなす方法である。

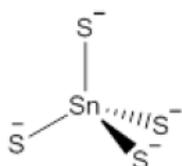
[SnS ₄] ⁴⁻	電子数
Sn の価電子	4
S からの電子	2×3
-4 価	4
4 個の 2 次の Sn=S 結合	-2×4
全電子数	8

中心スズ原子の周りには 4 電子対あることがわかる。ここで注意したいのは、スズよりも硫黄のほうが電気陰性度は高いので負電荷は硫黄原子にあると考えられることである。つまり、硫黄原子は二重結合を形成せず、中心スズ原子には負電荷がない。したがって VSEPR 則における電子数は下記のようになる。

[SnS ₄] ⁴⁻	電子数
Sn の価電子	4
S からの電子	1×3
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	4

つまり中心スズ原子には 4 電子があるとわかる。

いずれの場合でも、中心スズ原子のまわりに分布した 4 電子対はすべての結合対である (すなわち孤立電子対はない)。したがって、イオンは AX₄E₀ 配置をとり、四面体型である。



- (g) この問題では 2 個のケイ素原子間の結合について、直接結合しているのか、あるいは酸素または塩素原子の架橋によって結合しているのかを考えなければならない。この化合物は中性なので、酸素原子の原子価は 2 である。もしこの分子で 2 個のケイ素が直接あるいは塩素により架橋されて結合しているのであれば、Si=O 二重結合が存在するはずである。Si=O 二重結合をもつ化合物はオリゴマー化するので不安定であるため、ケイ素原子は酸素原子の架橋によって結合していると考えられる。

中心ケイ素原子が 2 個の架橋酸素原子と 2 個の末端非架橋塩素原子をもつとき、AXE 法を適用すると次のようになる。

$\text{Si}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ 中の SiOCl_2	電子数
Si の価電子	4
O からの電子	1×2
Cl からの電子	1×2
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	8

電子数は 8 であるので、中心ケイ素原子の周りには 4 電子対があるといえる。結合している原子が 4 個あるので孤立電子対はもたない。したがって AX_4E_0 配置をとり四面体型であるといえる。

