

N, O 原子の混成軌道と非結合電子対

(非共有電子対は、共役がなければ、混成軌道を占める。その理由も理解しましょう)

キーポイント：非共有電子対は混成軌道を占める；結合角のずれ；結合距離と電気陰性度

窒素原子のすべておよび酸素原子のほとんどの共有結合は、炭素原子の共有結合と同じように混成軌道を経て形成されますが、非結合電子対が N の場合は 1 個、O の場合は 2 個現れます。非共有電子対は原則として混成軌道を占めます。

[単純な例]

単純な例として、アンモニア分子と水分子について説明しましょう。それらの分子と参照のためメタン分子の構造を図 1 に示します。

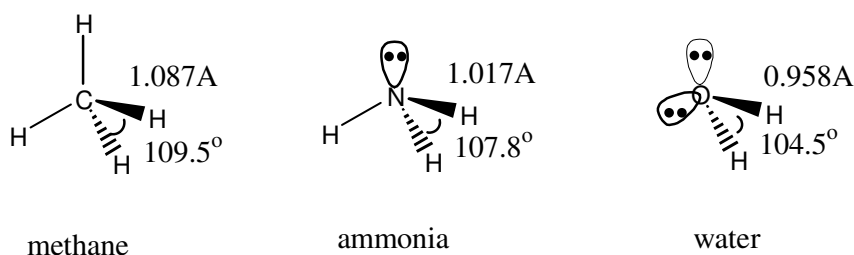


図 1. メタン, アンモニア, 水分子の構造 (Wikipedia から引用).

結合距離を比べると、原子番号が多くなるにつれすこずつ短くなります。これは、原子核の陽子の数が多くなる（換言すれば、電気陰性度が大きくなる）ので、結合電子対は原子核の方向へ引き寄せられ、それに引きずられて H も移動するためです。

全部の分子の結合角は、 109.5° に近いので結合は sp^3 混成軌道を経て結合していると思われませんが、原子番号の順に狭くなります。この理由は次のように理解されています。つまり、非共有電子対の 2 個の電子は互いに反発のため互いに離れようとします。そのため軌道が膨らみます。膨らんだ非共有電子対を避けるため H 原子がそこから遠ざかり、結果として結合角が狭まるというものです。特に水分子では非共有電子対が 2 個あり、それらの反発が加わるため結合角がさらに狭まります¹⁾。

[二重結合を持つ場合]

二重結合を持つ場合の例を図 2 に示します。二重結合を含む場合、 π 結合のため p 軌道が 1 つ用いられます。したがって残りの s 軌道と 2 個の p 軌道から混成をつくることになり、 sp^2 混成軌道ということになります。非共有電子対は混成軌道を占めますので、methanimine および formaldehyde では非共有電子対はすべて sp^2 混成軌道に入ります。これらの分子のすべての原子は同一平面上にあります。

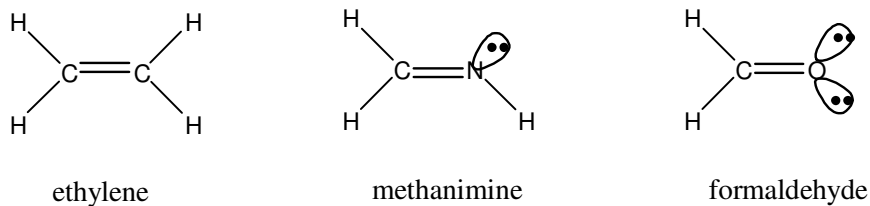


図2. 二重結合を含むN, Oの混成.

[三重結合を持つ場合]

三重結合をもつNとして、部分構造として $\text{C}\equiv\text{N}$ をもつ化合物があります。Oについても、(分子ではありませんが) 化学反応の中間に $\text{C}\equiv\text{O}^+$ というイオンを生成することがあります。それらの構造を図3に示します。

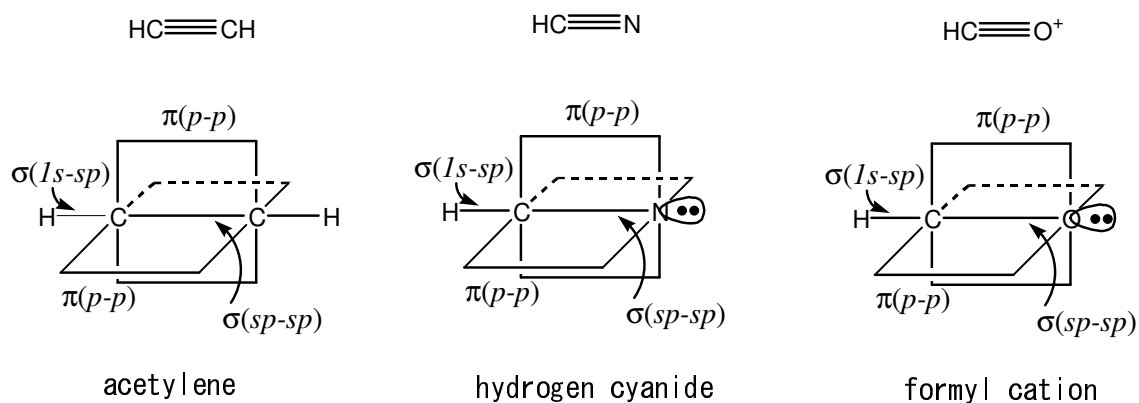


図3. 三重結合を持つN, Oの場合.

一つの原子に π 結合が2つありますので、2個の p 軌道はそれに用いられます。したがって、残りの s 軌道と1個の p 軌道で sp 混成軌道が形成されます。非共有電子は sp 混成軌道を占め、すべての原子は直線状に並びます。

1) この説明は通説で確定しているものではありません。量子化学的に検討される必要があります。