

無機化学2

第6回：第1族元素とその化合物(2)

本日のポイント:

- ・ハロゲン化物, 酸化物など多彩な塩
- ・酸化物, 過酸化物, 超酸化物が存在.
どれになりやすいかは何で決まる?
- ・有機反応でも活躍
- ・配位結合(超分子化学, クラウンエーテル)
- ・電池でも活躍

第1族元素の化合物

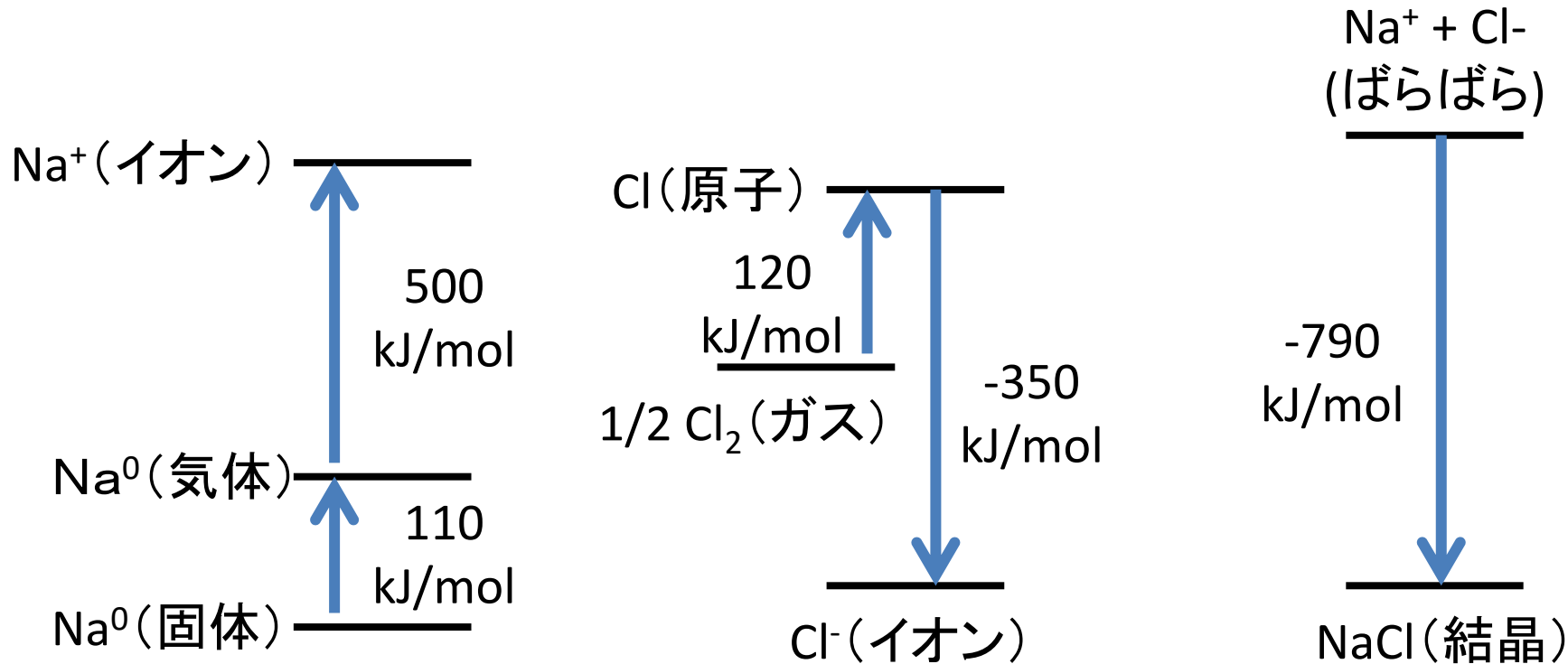
1. ハロゲン化物

ハロゲン化物 (NaCl, LiF等)

- ・アルカリ金属: 最外殻のs軌道から電子を出しやすい
 - ・ハロゲン: 最外殻のp軌道に電子を引き込みやすい
 - アルカリ金属とハロゲンは激しく反応し塩を作る
- 例: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Na}^+\text{Cl}^-$

NaとCl₂が反応してNaClが出来るときには,

- ・Na⁺とCl⁻との間のクーロン引力が最大の安定化要因
- ・次にCl原子の電子親和力 (Cl⁻になる安定化)



NaとCl₂からNaClが出来るときのエネルギー(kJ/mol)

$$110 + 500 + 120 - 350 - 790 = -410 \text{ (kJ/mol)}$$

エネルギー変化がマイナス = そのぶん安定化

こうしてできた「塩」、水に溶けやすいのはどれ？
(例えば M^+ と Cl^- の塩)

M^+ と Cl^- の間のクーロン力が強い → 溶けにくい
(結晶構造が安定化されるから)

M^+ と Cl^- が水に溶けると安定(水和が強い) → 溶け易い
(溶けると水和でエネルギーが下がる)

二つの効果のどちらが強いかで、溶けやすさが決まる。

次回(第2族元素の回)にもう少し詳しく説明しますが,

- 大きなカチオンと大きなアニオンの塩

水和が極端に弱く, 格子のエネルギーが勝つ
→ 溶けにくい

- 大きなカチオンと小さなアニオンの塩 および
小さなカチオンと大きなアニオンの塩

水和のエネルギーのほうがやや強い
→ 溶けやすい(ものが多い)

- 小さなカチオンと小さなアニオンの塩

基本的には格子が強い. 水和もそこそこ強い.
→ 基本的には溶けにくい.
ただし, たまに溶けるものもある.

簡単にまとめると,

カチオンとアニオンのサイズ差が大きい

→ 比較的溶けやすい. 多分水に溶ける.

カチオンもアニオンも同じぐらいのサイズ

→ 溶けにくいことが多い.

例: サイズの異なるアニオン ($F^- < OH^- < Cl^- < Br^- < I^-$) との塩

小さなカチオン (Li^+) は, 大きなアニオンの塩が溶け易い

溶解度 $LiF \ll LiOH < LiCl < LiBr < LiI$

大きなカチオン (Cs^+) は, 小さなアニオンの塩が溶けやすい

溶解度 $CsF \sim CsOH > CsCl > CsBr > CsI$

→ カチオンサイズの違いで, 傾向が逆に

第1族元素の化合物

2. 酸化物, 水酸化物, 硫化物

酸素との化合物:

酸化物(O^{2-}), 過酸化物(O_2^{2-}), 超酸化物(O_2^-)

*オゾン化物($M^+O_3^-$)もある(非常に不安定)

アルカリ金属を酸素存在下(ただし乾燥)で燃焼させる



なぜ周期表の下の方の元素ほど
超酸化物になりやすいのか?

エネルギー差から、どれが安定になるのかを考えてみる.

燃焼した場合の変化

アルカリ金属:

$M \rightarrow M^+$ でのエネルギー変化

酸素:

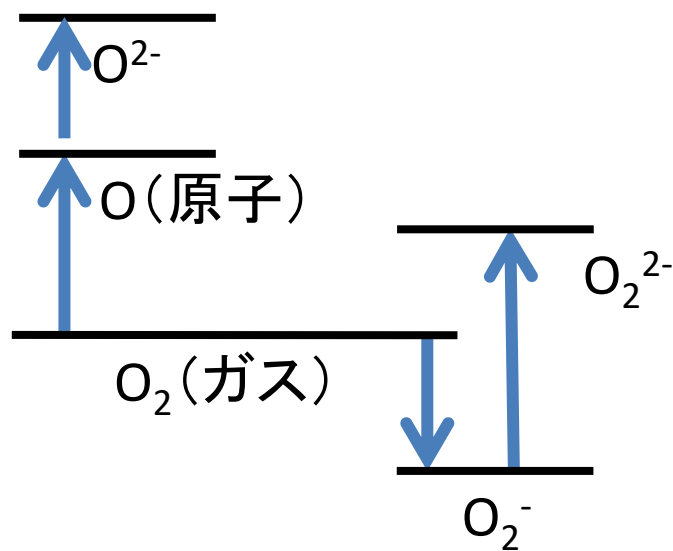
$O_2 \rightarrow O_2^-$ or O_2^{2-} or O^{2-} でのエネルギー変化

結晶化でのエネルギー変化:

$M^+ + \text{アニオン} \rightarrow \text{結晶}$ でのエネルギー変化

金属の種類を固定すれば, M^+ の生成エネルギーは一定.

アニオン(酸素系のイオン)だけで考えてみる

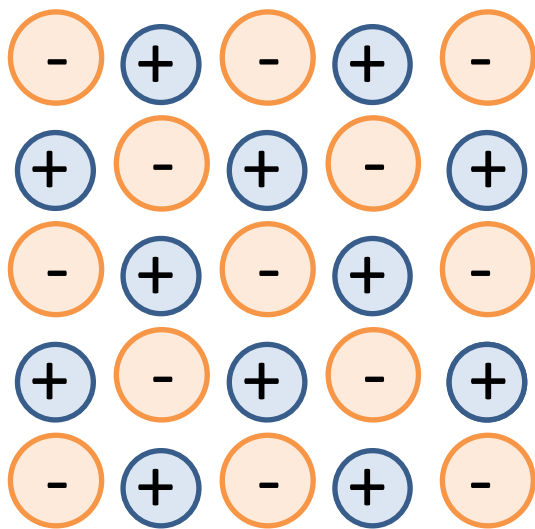


エネルギー的には, O_2^- が一番安定

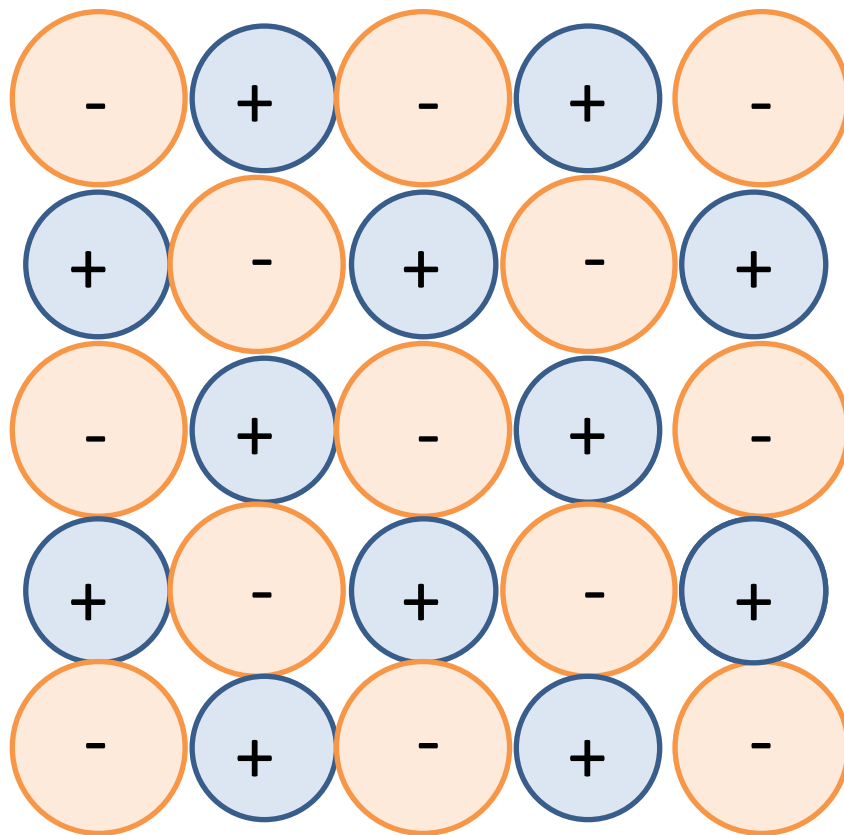
安定性: O_2^- (超酸化物) > O_2^{2-} (過酸化物) > O^{2-} (酸化物)

(ただし, アニオンだけ考えた場合)

結晶を作る場合の安定化を考えてみる



クーロン力:大



クーロン力:小

大きなイオンほど、クーロン力が弱く安定化が少ない
安定性: O_2^- (超酸化物) $<$ O_2^{2-} (過酸化物) $<$ O^{2-} (酸化物)

アニオンの安定性が重要なとき



結晶中でのクーロン力が重要なとき



傾向が逆. どういうときに, どちらが優先されるのか?

ここで金属イオンの大きさが効いてくる!

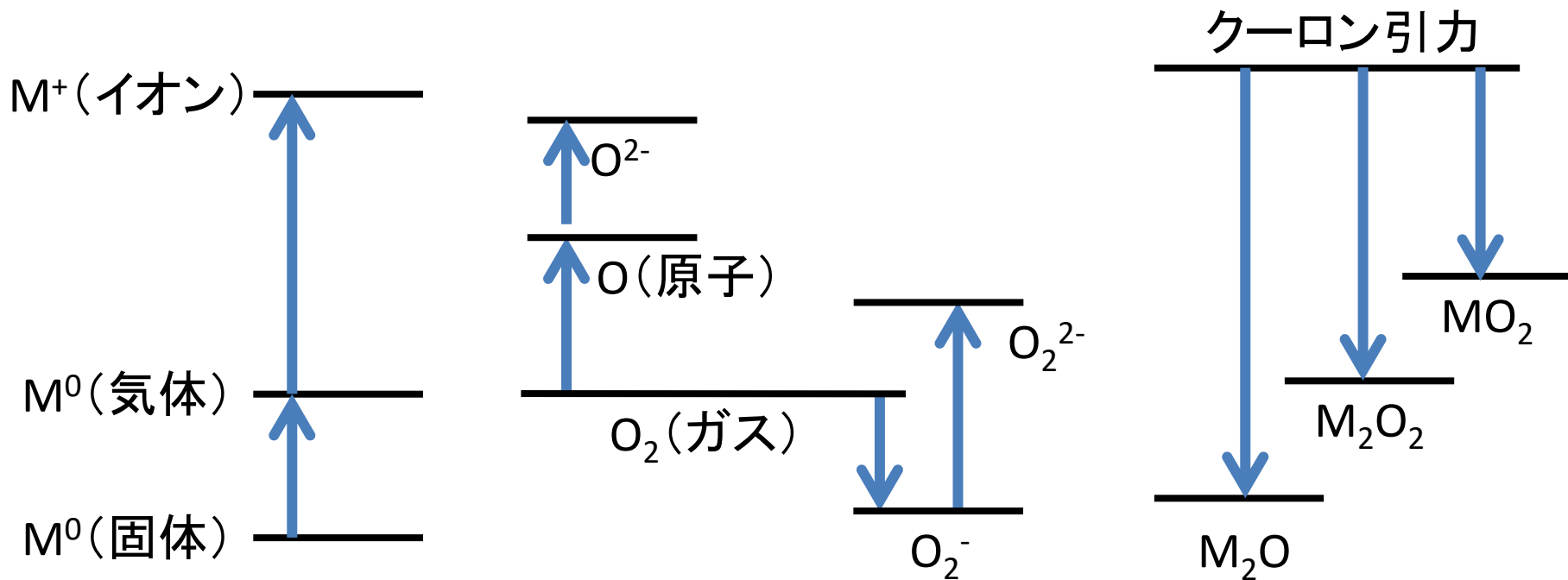
M^+ が大きい = 結晶中でのイオン間が遠い

→ クーロン力はあまり効かない.

アニオンの安定性が重要 ($M^+ \text{O}_2^-$ 優先)

M^+ が小さい = 結晶中でのイオンが近い

→ クーロン力がよく効く ($M^+ \text{O}^{2-}$ 優先)



M^+ のエネルギー: $M^+_2O^{2-}$ でも $M^+_2O_2^{2-}$ でも $M^+O_2^-$ でも同じ

アニオンの安定性: (不安定) $O^{2-} < O_2^{2-} < O_2^-$ (安定)

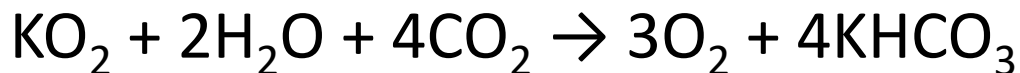
結晶の安定化: (安定) $M^+_2O^{2-} > M^+_2O_2^{2-} > M^+O_2^-$ (不安定)

小さなイオン(Li) → クーロン引力が強い → M_2O (酸化物)

中ぐらいのイオン(Na) → ほどほどに効く → M_2O_2 (過酸化物)

大きなイオン → 格子エネルギー差小 → MO_2 (超酸化物)

酸化物の用途としては、 KO_2 が非常用の二酸化炭素吸着剤として使用される事がある(非常用酸素マスクや、ロシア系の宇宙船内および潜水艦内など).



(呼気中の水と二酸化炭素を吸着し、酸素を出す)



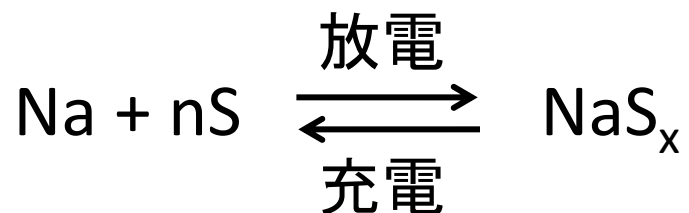
アルカリ金属酸化物は、通常環境では
水と反応して水酸化物へと容易に分解する



LiOH以外の水酸化物は水への溶解度が非常に高い。
(LiOHはLi⁺が非常に小さく格子エネルギーが強いため、
結晶構造を崩すのにエネルギーが必要で溶けにくい)
水に溶け強い塩基性 (NaOHなどは代表的な塩基)

硫化ナトリウム: NaS電池

資源の豊富なナトリウムと硫黄を用いた電池



- 資源が豊富で安い
- 大容量の電池が作りやすい
- 劣化が少ない
- 充放電が遅い
- 燃えると危険(金属ナトリウムが存在)
- 高温でないとう動作しない(通常2-300 °C)ので、始動時に外部電源が必要. 小型化出来ない.



日本ガイシ

第1族元素の化合物

3. オキソ酸塩

アルカリ金属類はイオン性が強い(+1価が安定)ので、ほとんどどんな陰イオンとも組み合わせさせて塩が作れる。

よく利用される塩

炭酸塩： NaHCO_3 (重曹. ベーキングパウダーの主成分)

Li_2CO_3 (躁鬱病の薬. ただし作用機構は不明)

※一部の酵素を抑制するから, という説あり

硫酸塩： Na_2SO_4 (乾燥剤)

硝酸塩： KNO_3 , NaNO_3 (火薬原料や肥料に使われた)

リン酸塩： NaH_2PO_4 (ベーキングパウダー, pH調整剤等の食品添加物)

第1族元素の化合物

4. 水素化物

先日話したように,
水素とアルカリ金属はイオン性の塩を作る.

LiH: (以下と比べれば) 比較的安定で扱いやすい.

NaH: 還元用の試薬として利用可能.

KH, RbH, CsH: 反応性が非常に高い.

第1族元素の化合物

5. 有機化合物

有機酸との塩

脂肪酸塩 ($R-COO^-M^+$)

弱塩基性. 古典的な石鹼.

アルキルベンゼンスルホン酸塩 ($R-C_6H_4-SO_3^-M^+$)

合成洗剤類. 中性.

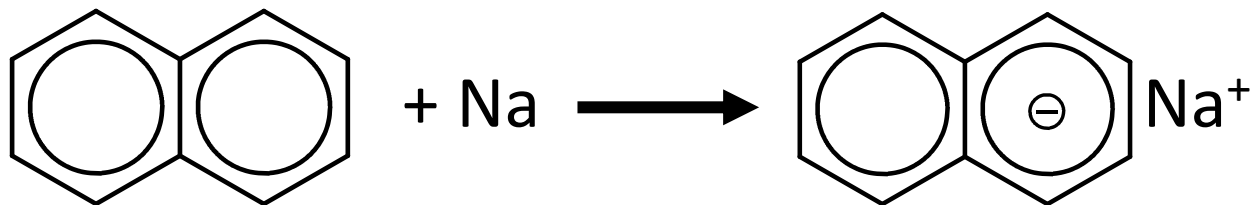
アルコールとの塩



有機溶媒に溶ける強塩基として利用出来る.

有機物とアルカリ金属(単体)から出来る塩

アルカリ金属: 強い還元性(電子を押し付ける)



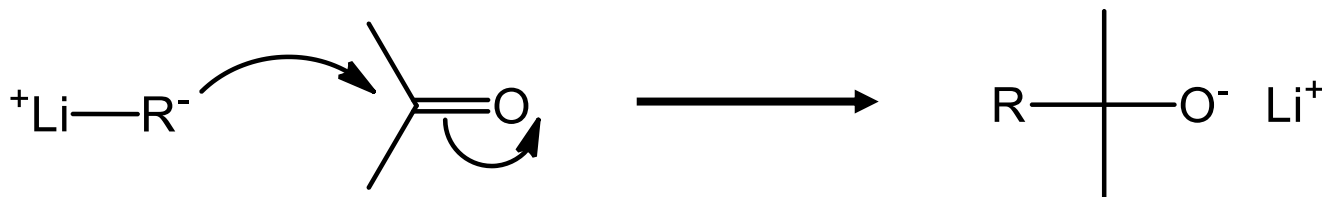
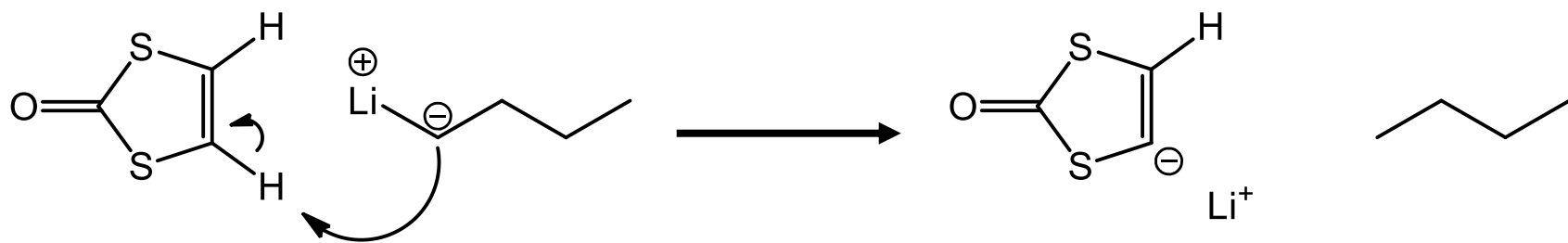
アニオンになった化合物を, さらに次の反応に用いる

有機金属化合物(特にリチウム): 有機反応で頻繁に利用



(他にも, ブチルリチウムなどがよく使われる)

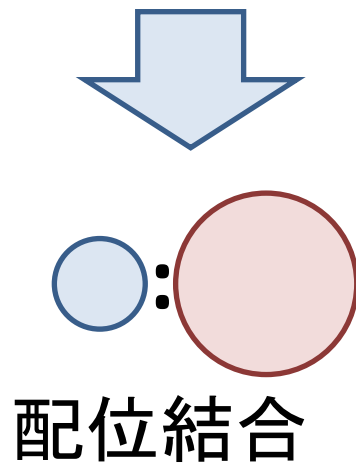
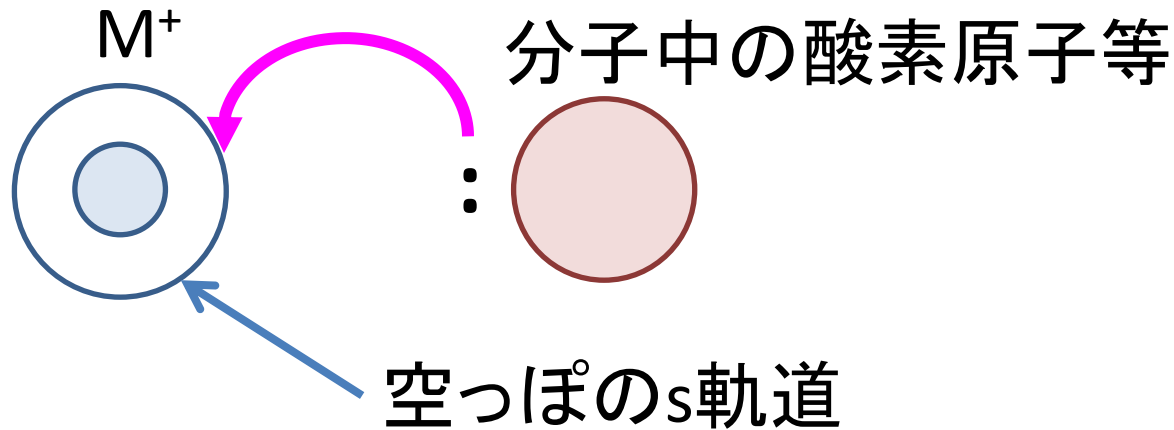
生じたアルキルリチウムは, 有機溶媒中で使える強塩基として, また求核試薬($\delta+$ になっている炭素に, アルキルリチウム試薬が付加する)として利用される.



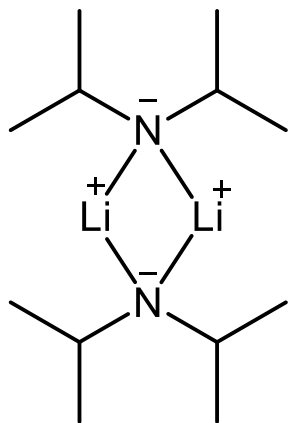
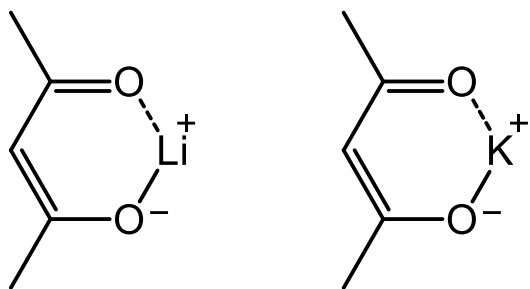
第1族元素の化合物

6. 錯体, 超分子

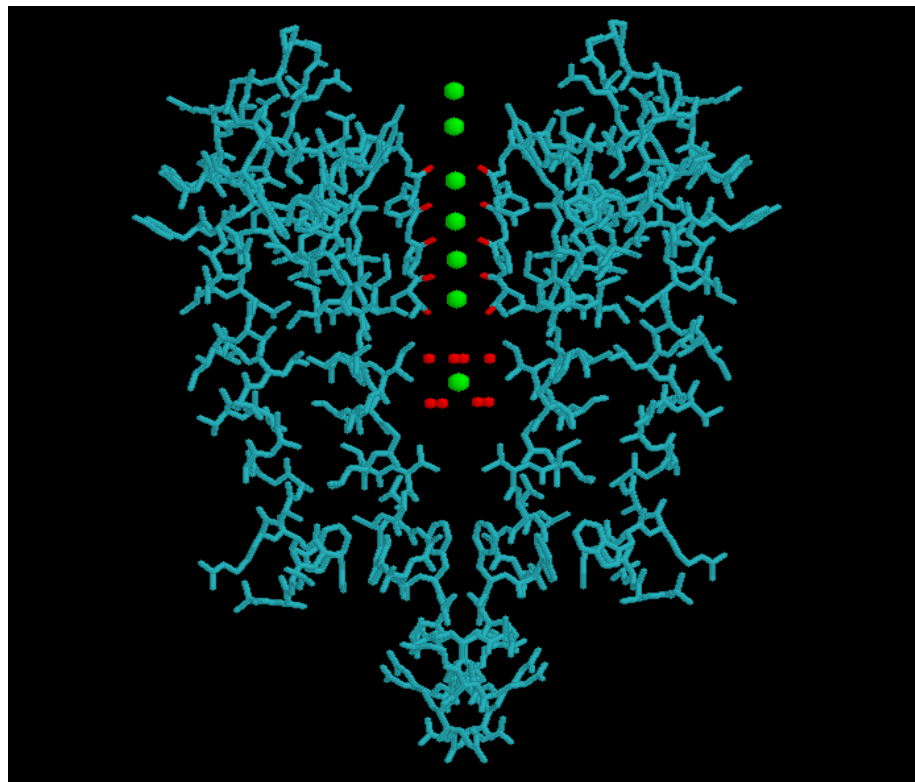
アルカリ金属イオンは、電子対に配位結合する



そのため、アルカリ金属イオンは酸素原子や窒素原子と結びつきやすい。(水中では水の酸素原子と結合)



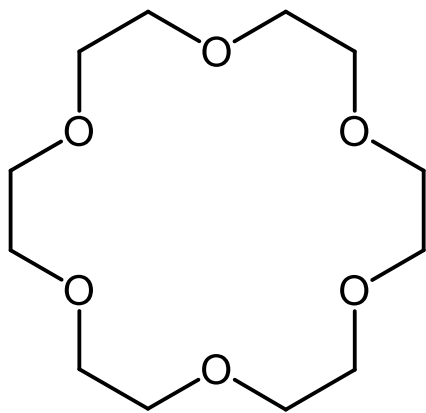
(Lithium diisopropylamide)₂
 有機溶媒中での水素引き抜きによく使われる強力な塩基



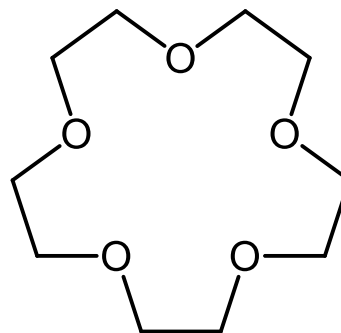
<http://www.pdbj.org/mom/index.php?p=038>

カリウムイオンチャンネル
 (生体中でのK⁺の移動)
 赤で示した酸素原子にくっつきながらK⁺が移動

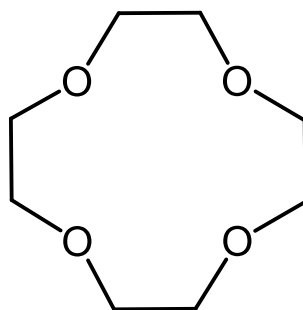
酸素の配位をうまく使った分子：クラウンエーテル



18-クラウン-6
(18員環, 酸素6個)

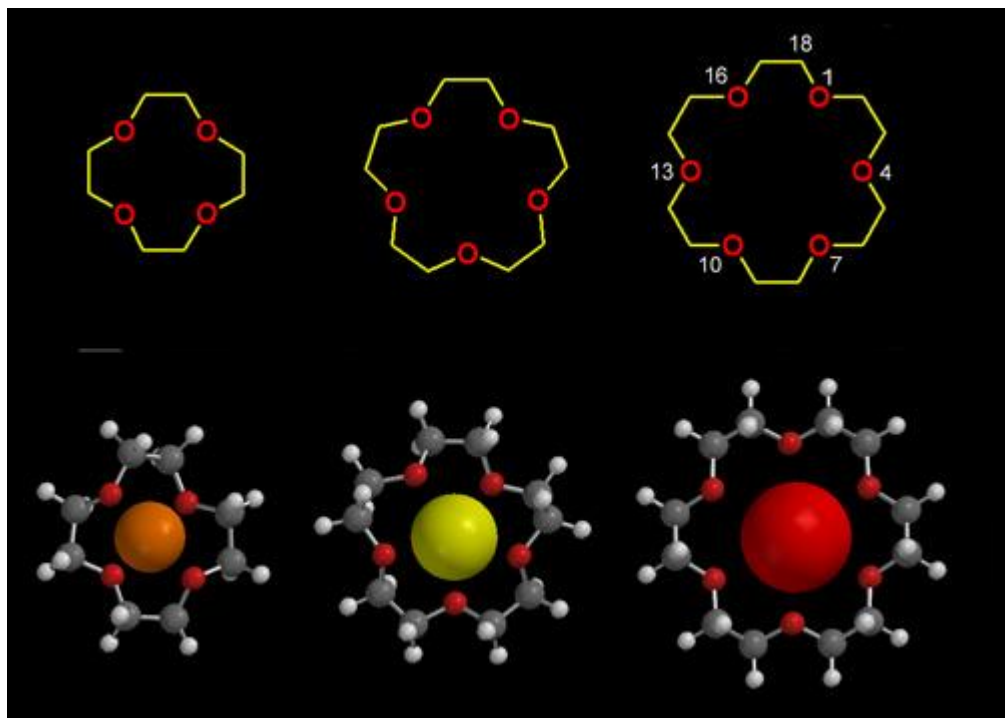


15-クラウン-5
(15員環, 酸素5個)



12-クラウン-4
(12員環, 酸素4個)

サイズの合うアルカリ金属イオンにぴったり配位,
そのサイズのイオンを優先的に取り込む



http://www.chem.sci.toho-u.ac.jp/column/crown_ethers/index.html

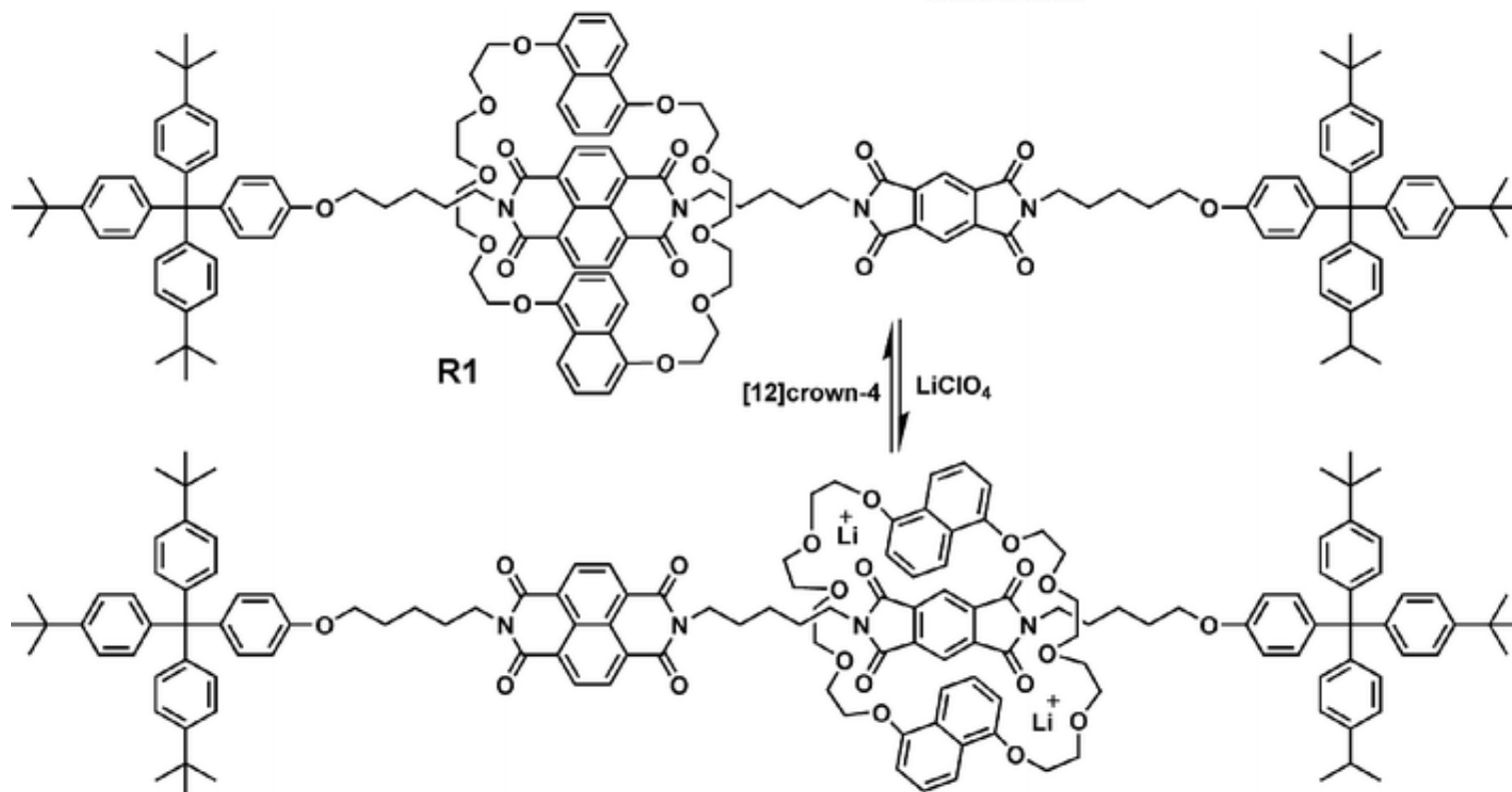
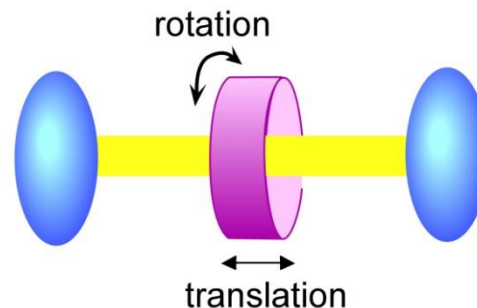
左から, $[\text{Li}(12\text{-crown-4})]^+$, $[\text{Na}(15\text{-crown-5})]^+$,
 $[\text{K}(18\text{-crown-6})]^+$

このような、配位結合や水素結合といった弱い結合（共有結合ではない結合）で複数の分子や原子が結びついたものを、「超分子」と呼ぶ。（タンパク質などにも多い）クラウンエーテルは、超分子化学の最初の一步。

特に、クラウンエーテルのように大きい分子が小さい原子や分子を取り込むものは「ホスト-ゲスト系」と呼ばれる。

例：サイズと形のあう特定の分子のみ取り込み溶媒に溶けやすくする分子（分離に便利）、特定のイオンが存在するとロックがかかり動かなくなる分子（分子機械）、特定の分子が来たときだけくっついて磁性や伝導性が変わる分子（センサー）、などが開発されている。

ロタキサンと分子シャトル



Chem. Soc. Rev., **35**, 361-374 (2006)

Li⁺を加えたり取り除いたりすると、リングが左右に移動

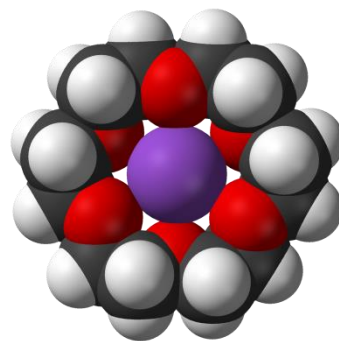
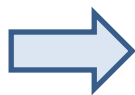
クラウンエーテルの利用:

無機塩を有機溶媒に溶かす, 相間移動触媒

KMnO_4 : 非常に強力な酸化剤. 有機溶媒に溶けない.
これで有機溶媒にしか溶けない有機物を酸化したい.



K^+ : 有機溶媒に溶けにくい
 MnO_4^- : 有機溶媒に溶けにくい



+ MnO_4^-

$[\text{K}(18\text{-crown-6})]^+$: 有機溶媒にそこそこ溶ける

Purple Benzene: $[K(18\text{-crown-6})]MnO_4$ / benzene



<http://www.youtube.com/watch?v=JsowvWBvz74>

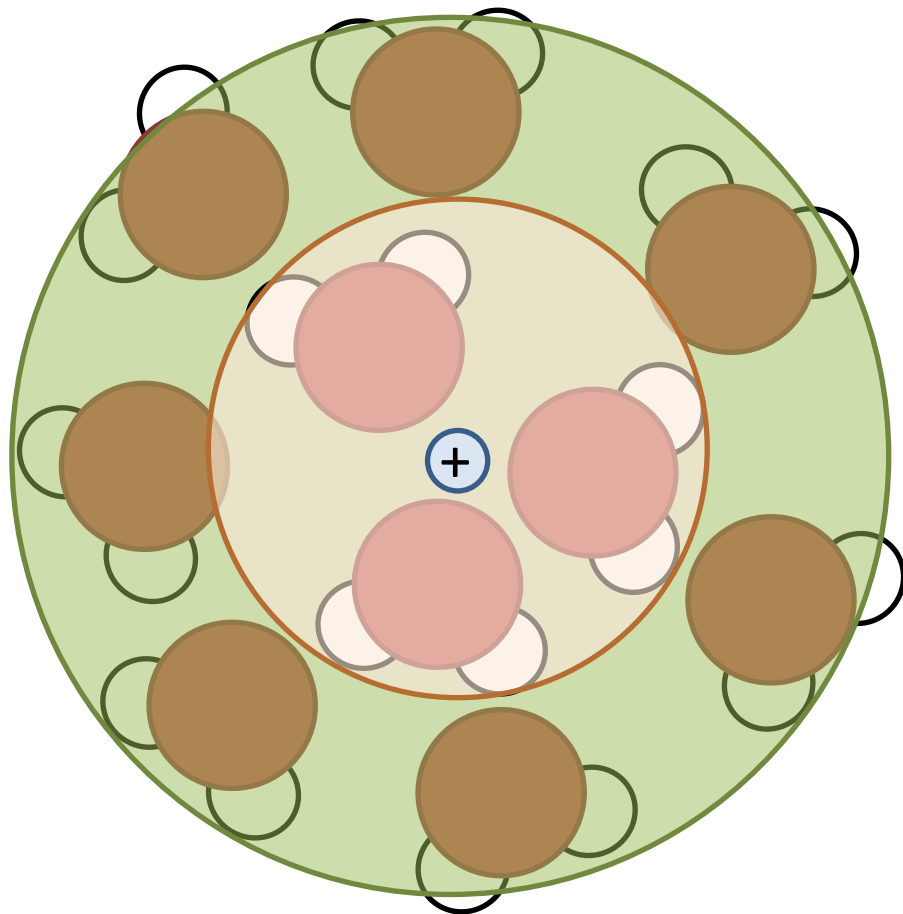
有機溶媒中で、 MnO_4^- の強い酸化力を利用出来る

第1族元素の利用：電池

リチウムの最大の用途:リチウムイオン電池

元々は金属リチウム電池からスタート

- ・Liはイオン化しやすい(金属Liのエネルギーは高い)
- ・イオンが小さく, 溶媒和の安定化が大きい



クーロン力で, 2層目の
溶媒までくっつく(強く安
定化)

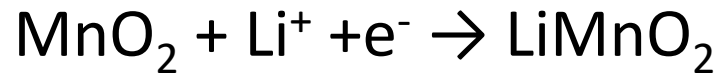
金属Li状態のエネルギーが高い
&
Li⁺状態のエネルギーが非常に低い



落差が大きい＝電池にしたときの電圧が高い
→ 大きなエネルギーが溜められる



金属リチウム電池



しかし金属Li電池には問題があった

- ・危険性が高い

金属Liを使っているので、水が侵入すると燃える
そのため大容量化は非常に危険

→ もっと安定なLi⁺イオンなどで電池を作れないか？

- ・充電出来ない

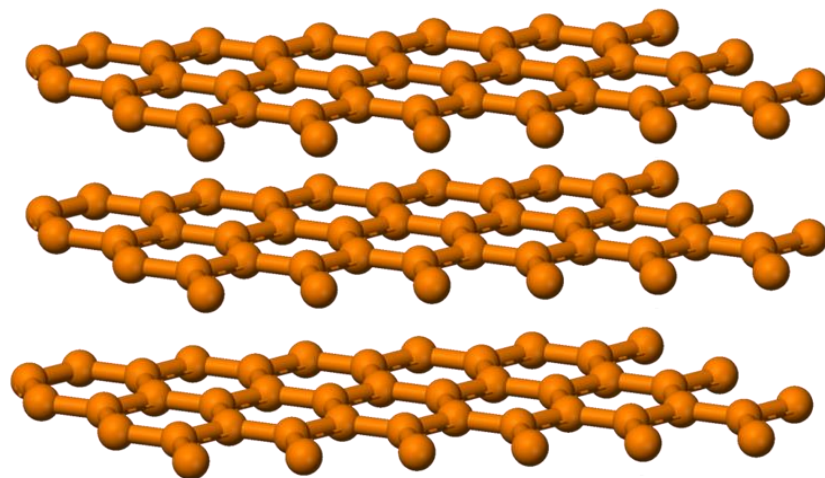
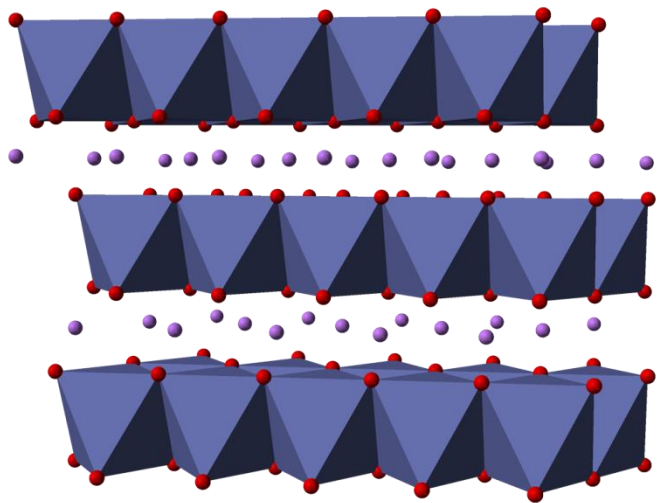
充電すると、樹状結晶(デンドライト)が析出しやすい

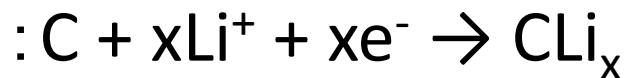
→ セパレータ(正・負極間の絶縁膜)を破る危険性
電池としてはともかく、バッテリーとして利用出来ない

そこで開発されたのがLiイオン電池（旭化成，1985年）
→ 2019年ノーベル化学賞（吉野，グッドイナフ，ウィッティンガム）

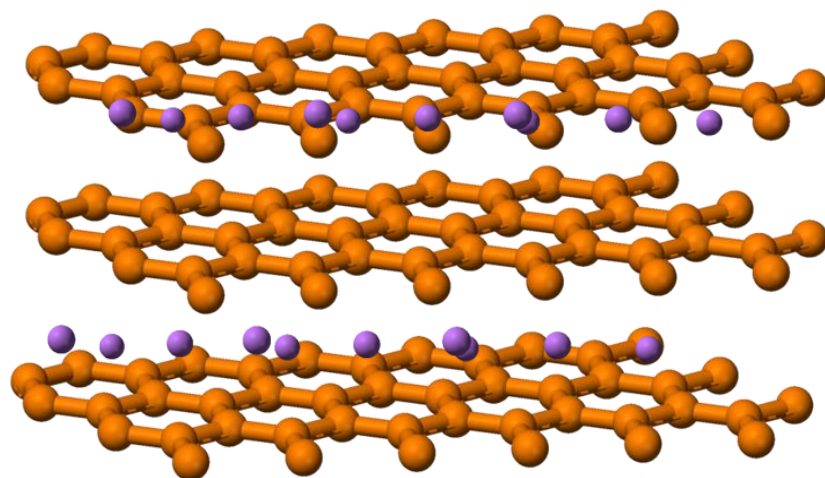
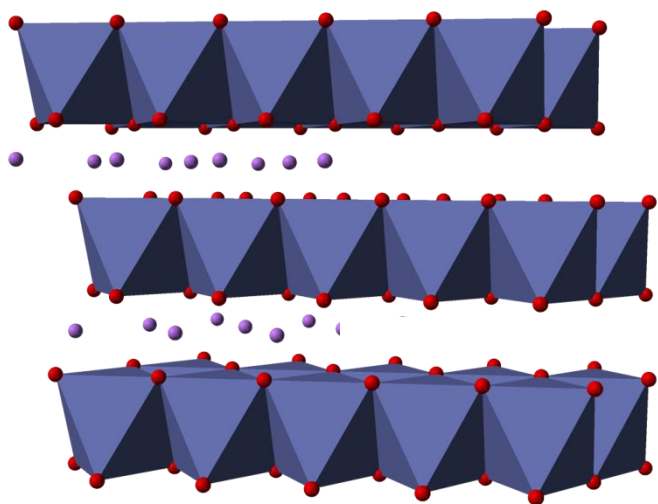
旭化成は電極材料の販売に専念，電池自体はSONYが
量産し一般向けに発売（1991）

構造：コバルト酸リチウムが正極，グラファイトが負極





放電時は逆反応



コバルト酸リチウムの層間からリチウムイオンが抜け、
グラファイトの層間にリチウムイオンが入る
(充電時)

リチウムイオン電池の弱点:

- ・容量が限界(既に電極の理論容量に到達)
- ・燃えやすい(金属リチウム電池よりはマシ)
- ・充放電が遅い
- ・コバルトが高く, 埋蔵量も少ない

様々な解決策が模索されている.

合金系負極(容量の増大)

グラファイト: $C \Leftrightarrow C_6Li$ (372 mAh/g)

ケイ素: $Si \Leftrightarrow Li_{4.4}Si$ (4212 mAh/g)

Ni, Mn, Fe系正極(安く, 資源を豊富に)

オリビン型リン酸鉄正極(高速充放電, 難燃)

$LiFePO_4 \Leftrightarrow Li^+ + FePO_4^-$

ナノ粒子化(表面積を増やし充放電速度上昇)

本日のポイント:

- ・ハロゲン化物, 酸化物など多彩な塩
- ・酸化物, 過酸化物, 超酸化物が存在.
どれになりやすいかは何で決まる?
- ・有機反応でも活躍
- ・配位結合(超分子化学, クラウンエーテル)
- ・電池でも活躍