

無機化学2

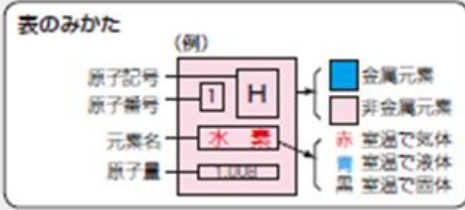
第9回：第14族元素とその化合物 1 (炭素とその化合物)

本日のポイント:

- 炭素の多彩な同素体
- 共有結合でどんどん繋がる構造
- sp , sp^2 , sp^3 混成による様々な構造が可能

第14族：重要な元素が多い

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003	1	
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012												5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16	9 F フッ素 19	10 Ne ネオン 20.18	2
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31												13 Al アルミニウム 26.98	14 Si ケイ素 28.09	15 P リン 30.97	16 S 硫黄 32.07	17 Cl 塩素 35.45	18 Ar アルゴン 39.95	3
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4	
5	37 Rb ルビジウム 85.47	38 Sr ストロンチウム 87.62	39 Y イットリウム 88.91	40 Zr ジルコニウム 91.22	41 Nb ニオブ 92.91	42 Mo モリブデン 95.94	43 Tc テクネチウム (99)	44 Ru ルテチウム 101.1	45 Rh ロジウム 102.9	46 Pd パラジウム 106.4	47 Ag 銀 107.9	48 Cd カドミウム 112.4	49 In インジウム 114.8	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.8	52 Te テルル 127.6	53 I ヨウ素 126.9	54 Xe キセノン 131.3	5	
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	* 57-71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム 178.5	73 Ta タンタル 180.9	74 W タングステン 183.8	75 Re レニウム 186.2	76 Os オスマウム 190.2	77 Ir イリジウム 192.2	78 Pt 白金 195.1	79 Au 金 197	80 Hg 水銀 200.6	81 Tl タリウム 204.4	82 Pb 鉛 207.2	83 Bi ビスマス 209	84 Po ポロニウム (210)	85 At アスタチン (210)	86 Rn ラドン (222)	6	
7	87 Fr フランシウム (223)	88 Ra ラジウム (226)	* 89-103 アクチノイド																	7



C: 多彩な有機化合物の基本骨格

Si: 半導体素子のベース. ガラス, 光学材料

Ge: 半導体素子のベース

Sn: 古くから利用される金属. 耐蝕メッキ. ハンダ.

Pb: 古くから利用される金属. 柔軟性. 鉛蓄電池.

第14族元素の中でも、炭素は優れた特徴を持つ

- ・ 多彩な結合様式 (sp , sp^2 , sp^3 が自由自在)
そして安定な多重結合 (1, 2, 3重結合)
 - 様々な形状の分子が存在
(Si以下の元素では実は難しい)
- ・ 多彩な同素体
 - ダイヤモンド, グラファイト, グラフェン,
フラーレン, カーボンナノチューブ etc.
(結合の多様性に由来)

炭素はなぜ様々な結合が可能なのか？

- s軌道とp軌道の混成のしやすさ
& 原子の大きさ

がポイント(次回説明)

炭素の同位体：通常目にするのは ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C

^{12}C ：いわゆる「普通の炭素」

アボガドロ数 N_A を定義する基本(だった).

「 ^{12}C を N_A 個集めたら12g」

^{12}C の重さは一定なので, ここから N_A が決まる

※今は, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ と定義が変更

核スピンの無く(原子核が非磁性)NMRで見えない

^{13}C ：炭素の安定同位体. 自然存在比で1%程度.

核スピンのがあるので, NMRで見える(^{13}C -NMR).

※NMRで見やすいよう, ^{13}C の比率が高い原料から合成することもある(エンリッチ).

^{14}C : ほとほとの寿命の放射性元素(半減期5700年)

大気上空で窒素に中性子線があたって生じる

現在, 半減期で減る分と生成量がほぼ釣り合う

→ 大気と炭素交換をしていれば, 比率が一定

外界と炭素交換をしない状態(岩石, 死骸, 材木等)だと核崩壊で減っていく一方なので, サンプル中の ^{14}C の量を測定すればいつまで炭素交換が行われていたか, がわかる(^{14}C 年代測定法)

ただし, 火山の大規模噴火などで「古い」炭素(^{14}C が少なくなっている炭素)が多量に供給されると, ^{14}C の量が少なくなるので誤差を生じる(要補正).

現代では化石燃料から ^{14}C が少ない炭素が大量に供給されているので, 濃度がやや下がってきている.

炭素の単体

1. ダイヤモンド

「ダイヤモンドは永遠の輝き」

某ダイヤモンドシンジケートの作ったキャッチコピー

- ・もちろん永遠に保つはずはない。
- ・むしろダイヤモンドは不安定な準安定状態
常温・常圧下では黒鉛(グラファイト)が最安定
→ ダイヤモンドは徐々に黒鉛に転移する
(ただし室温では無視出来るほど遅い)
- ・炭素なので燃える(燃えにくい)
少なくとも、加熱で表面がすぐ曇る
(資産としての保存性は実は低い)
- ・機械的には相当硬い(微小結晶しか得られていないごく一部の物質を除けば、一番硬い)
→ 工業的に非常に重要(切削器具, 研磨材)

天然には、キンバーライトという鉍石中に存在
過去に幾度かあった世界的な大規模火山活動期に
生成. 強烈な噴火で, 深部(高温・高圧)から瞬時的
に地表まで運ばれ急冷(時速数十～数百km).
(ゆっくり上がってくると, 途中で黒鉛に変化)

工業用ダイヤモンドは, 高温高圧法(黒鉛に金属触媒を加え, 高温高圧下でダイヤモンドに変換)や爆縮法(爆破の熱と圧力で一気に変換)などで大量に作られている.

電子材料や研究用途でのダイヤモンド薄膜はCVD法(メタンなどの炭化水素ガスを金属表面でゆっくりと熱分解)で作成される.

ダイヤモンドはなぜ硬いか？

・結合が全て共有結合

共有結合は方向が決まった結合であり，原子の位置のズレでエネルギーが大きく上昇する。
(=原子位置が変化しにくい)
また，そもそも共有結合は強い。

・結合が3次元的に全方向に伸びている

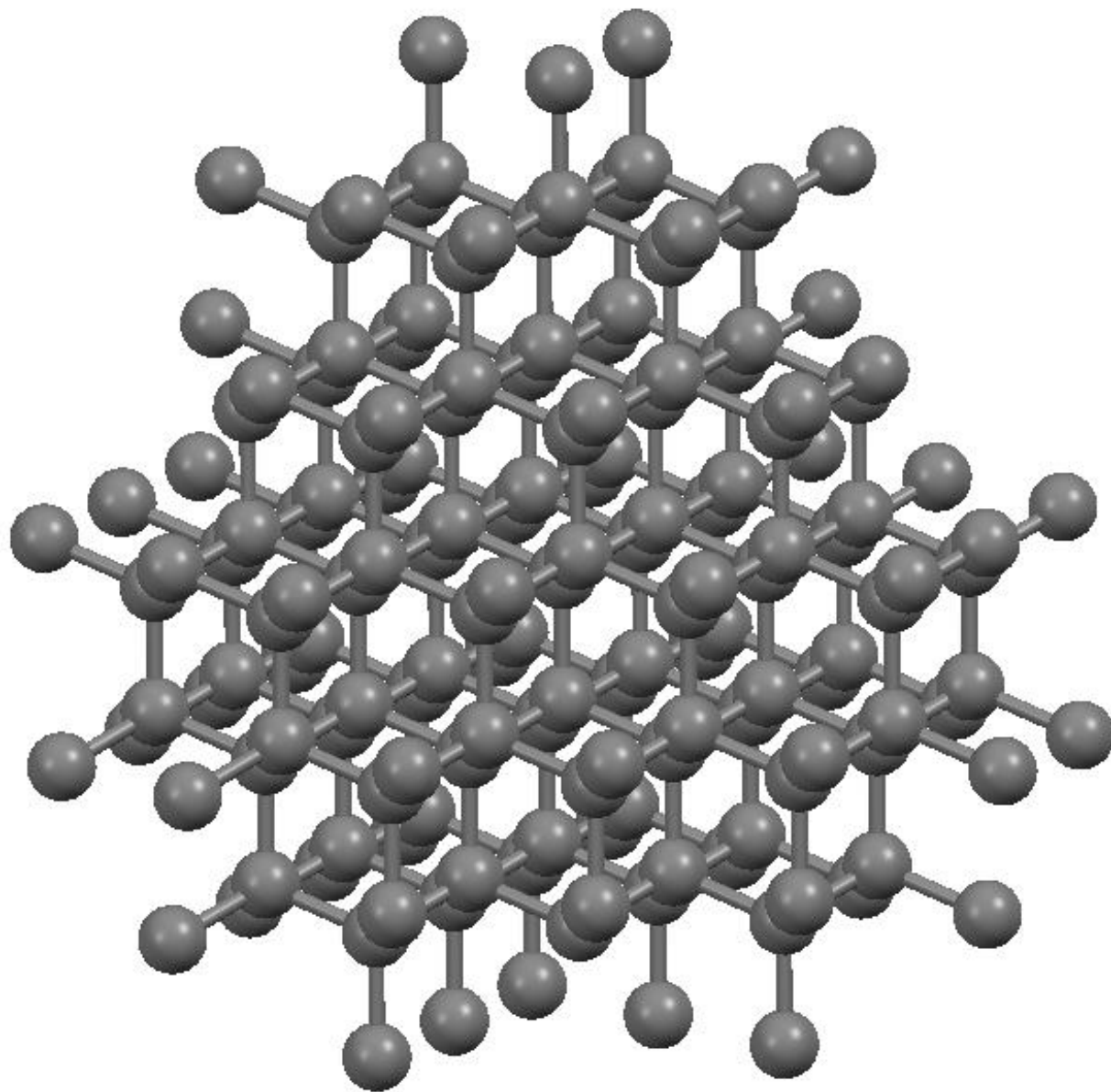
黒鉛のような結合が弱く剥がれやすい方向などが無く，全方向に共有結合で結びついている。
このためどの方向にも硬い。

とても硬いので，熱を良く伝える(熱伝導性が高い)

絶縁体では，熱は格子振動(音)によって伝わる。

硬いほど音速は速い(=熱が速く伝わる)

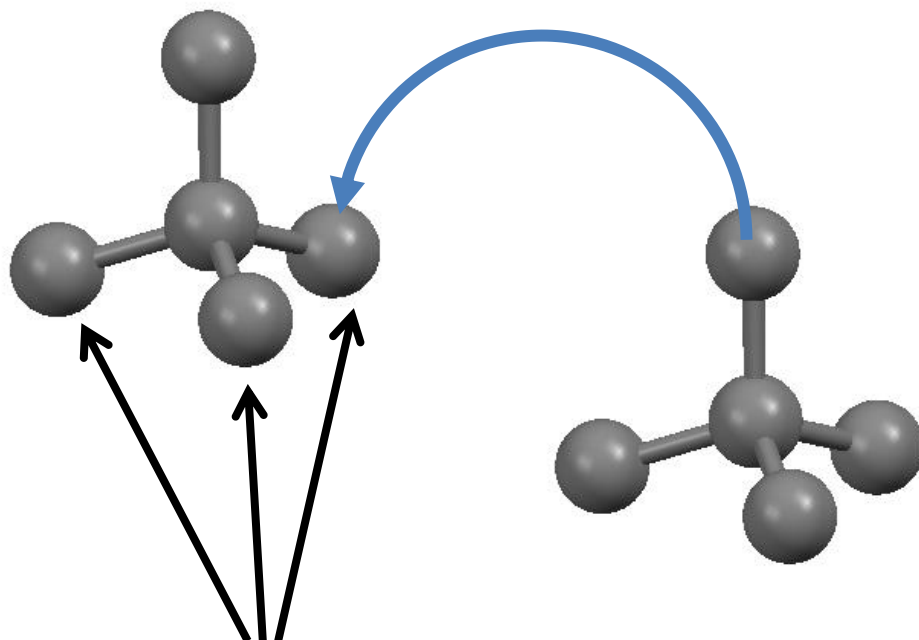
ダイヤモンドの構造



ダイヤモンドの類似物:

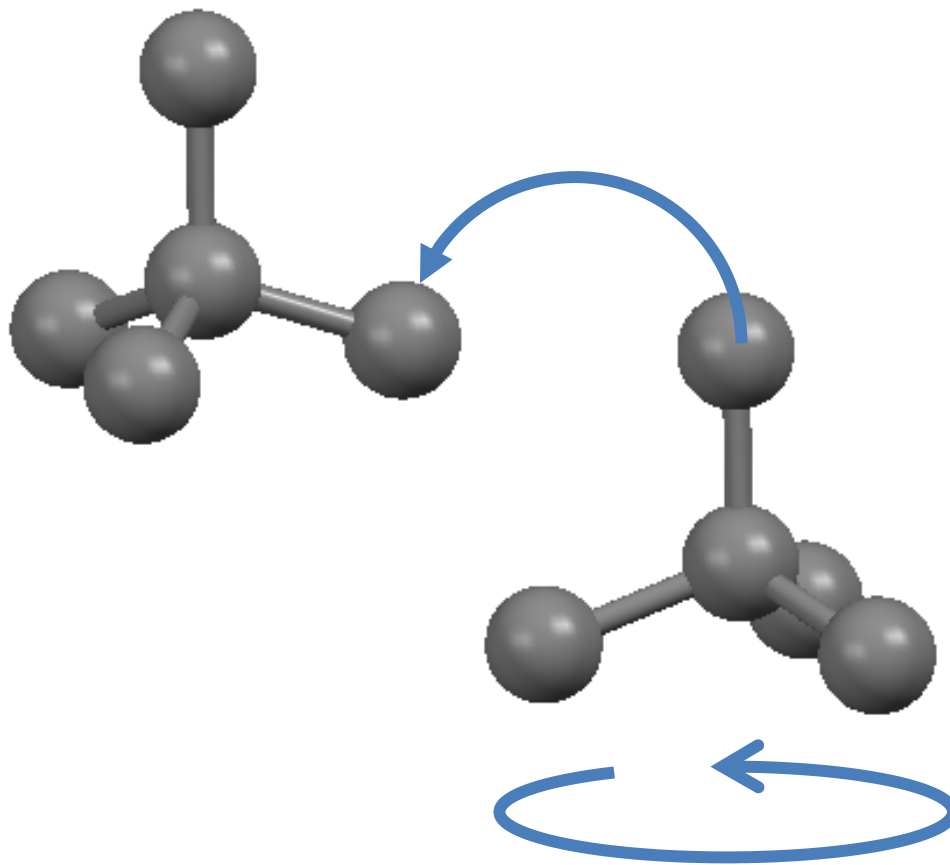
ロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)

ダイヤモンドは, 4面体を同じ向きで繋いでいく



各頂点に, 同じ向きの4面体を繋ぐ

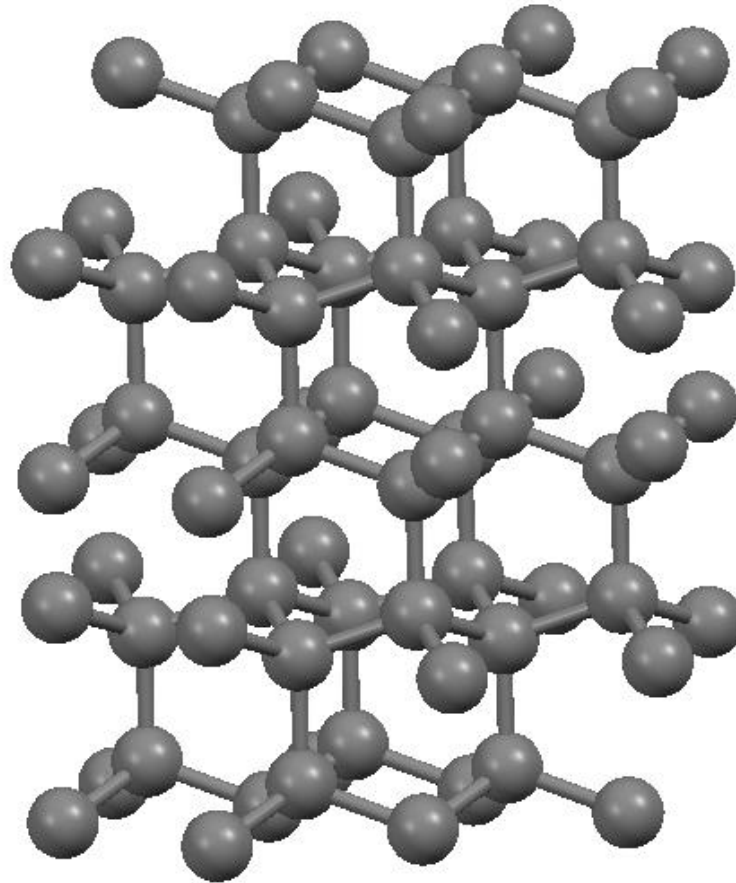
ロンズデーライトは，四面体を180° ひっくり返して繋ぐ



軸周りに，180° 反転

ロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)

ダイヤモンド同様, 共有結合の3次元構造



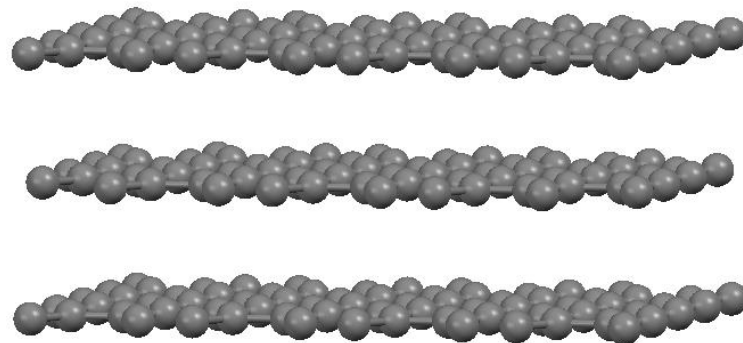
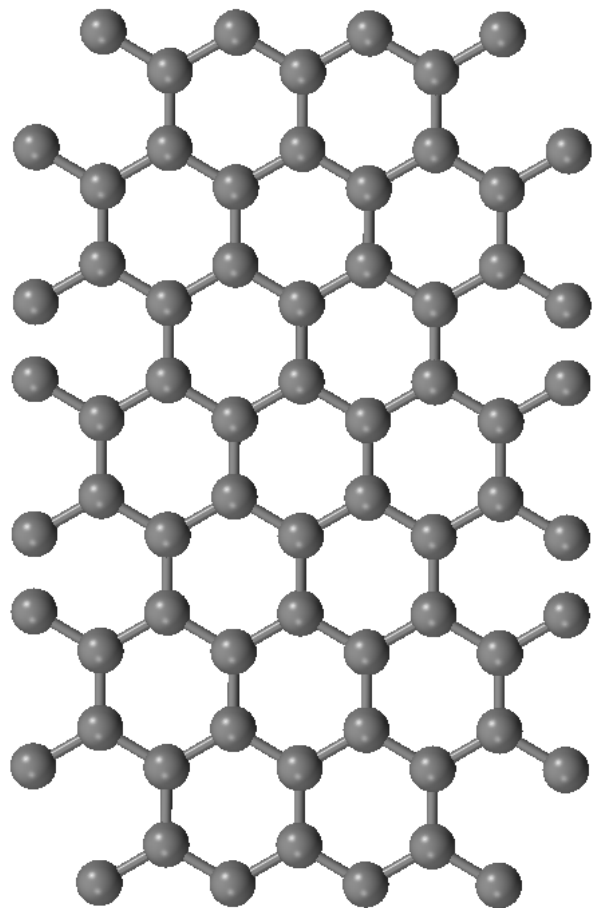
通常のダイヤモンド以上に硬い

(ただし微結晶しか発見されておらず, 利用出来ない)

炭素の単体

2. グラファイト(黒鉛)

全て sp^2 混成軌道. 面内は1.33重結合相当.

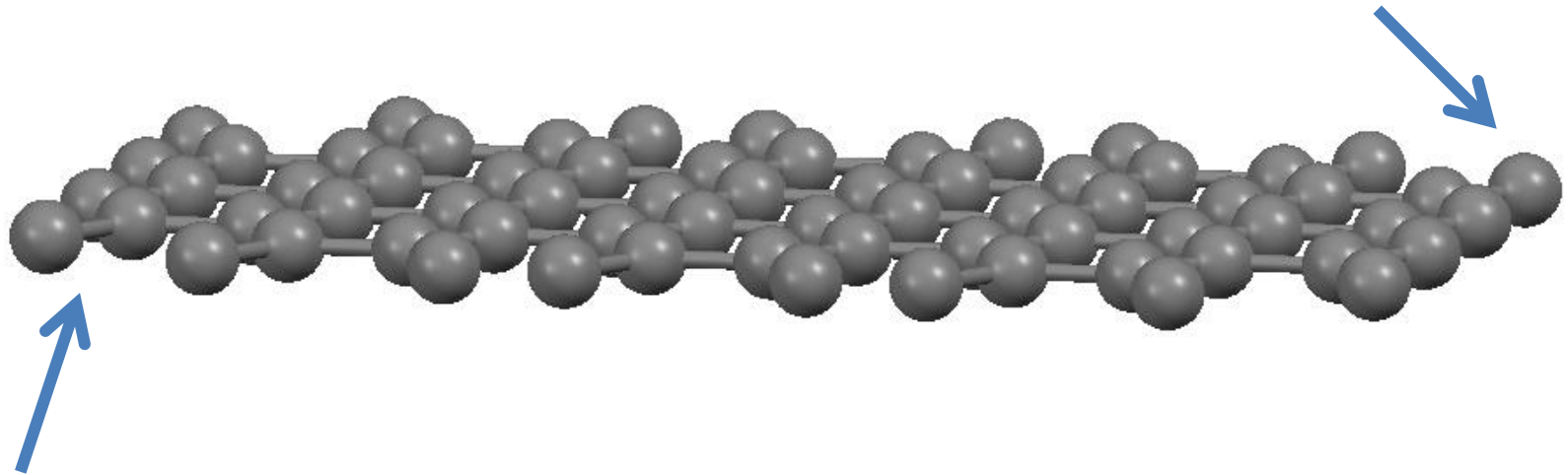


面間は, π 軌道がゆるく重なる
(面間の結合は弱い)
→ 剥がれやすい

実は面内の強度で言えば, ダイヤモンドよりも強い
(ダイヤモンド: 単結合, グラファイト: 1.33重結合)

グラファイトは、無限に繋がった π 軌道により電気を流す
cf. 鉛筆の芯(主成分はグラファイト. 導電性)

この辺の π 軌道に電子を注入

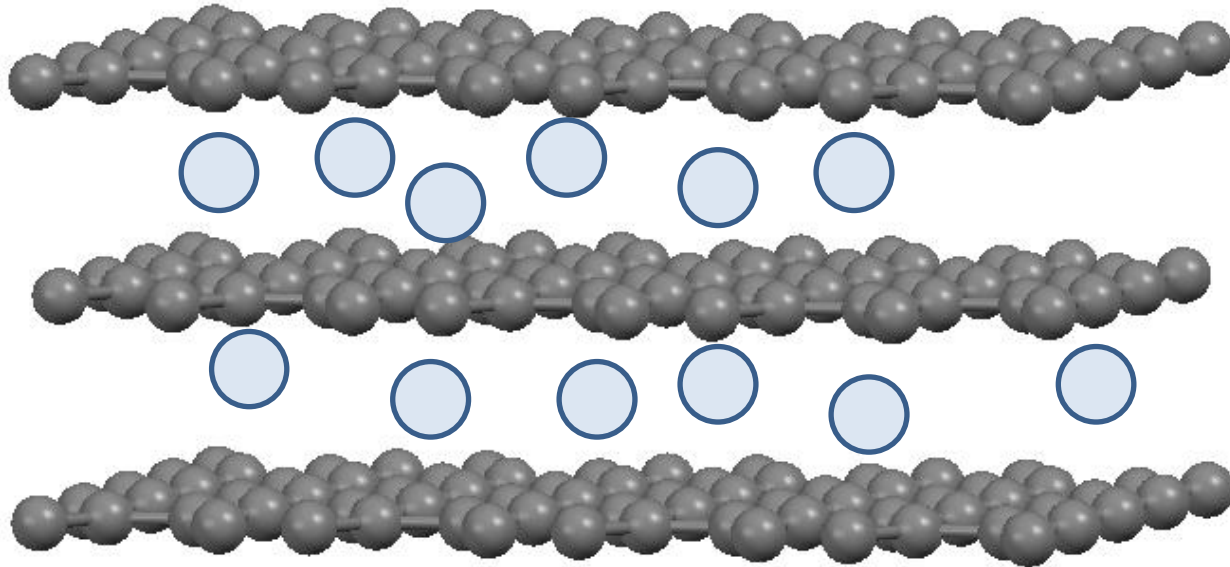


同じ π 軌道(分子軌道)がここまで広がっているので、
こっちからでも電子を取り出せる(=電流が流れる)

(面内の)強い結合, そして伝導電子により, グラファイト
は(面内方向には)非常に良く熱を伝える.
(ダイヤモンドほどではないが, 安いので利用価値あり)

※実際には、電気伝導をちゃんと扱うためにはバンド理論
というものをを用いる必要がありますが、物性物理の内容
になってしまったためここでは割愛します。
興味のある人は個別に聞きに来て下さい。
(ただし、ちゃんと説明するとそこそこ面倒くさい)

グラファイトの層間はゆるいので、分子・原子が入る
(GIC: Graphite Intercalation Compound, 黒鉛層間化合物)



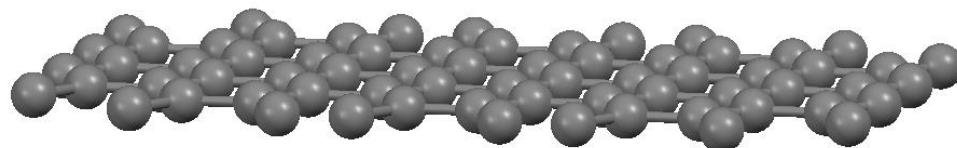
- ・電気化学的にLi⁺を導入(リチウムイオン電池)
- ・アルカリ金属の蒸気で処理($K \rightarrow K^+ + e^-$)
黒鉛に与えられた電子は伝導電子に. 導電性が向上.
- ・他にも様々な原子や分子も入る.

炭素の単体

3. グラフェン

グラフェン: 単層のグラファイト.

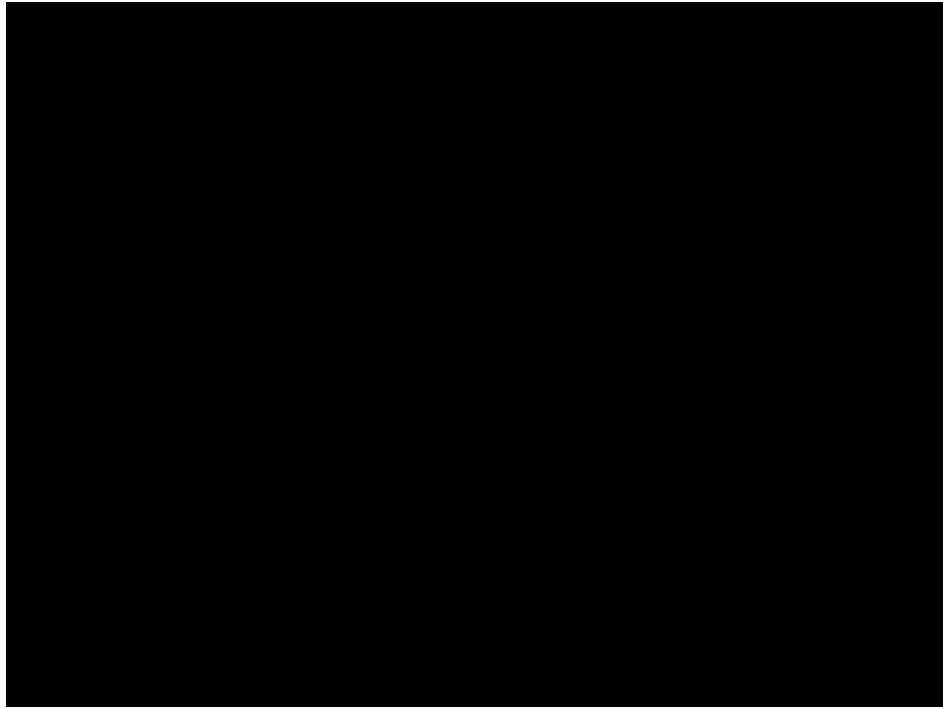
(最近では、数層のものもグラフェンと呼んだりする)



- ・原子1層分の厚みしかない, 究極の薄膜
- ・それでいてガスなどをほとんど透過しない
- ・この薄さでも十分実用的な電気伝導性
 - 欠陥などの影響も受けにくい → 物理実験にも有用
 - 透明電極としての利用等
- ・最近ではメートルサイズのものも作成可能

グラフェンの製法

A. Geim, K. Novoselo et al., *Science* **306**, 666-669 (2004)



<http://www.youtube.com/watch?v=rphiCdR68TE>

グラファイトは剥がれやすい → 剥がす → 薄くなる
→ 繰り返す → グラフェン → ノーベル賞(2010)

剥がす(厚みを半分にする)というのは確かに強力.

スタートが1 mmでも,

10回剥がせば厚みは $1/2^{10} \sim 1 \mu\text{m}$

20回剥がせば厚みは $1/2^{20} \sim 1 \text{ nm} \sim 4$ 層

二十数回も剥がせば, 単層のグラフェンになる

この研究以降, グラフェンを使った研究や,

グラフェンを作る研究が活発に行われるようになる.

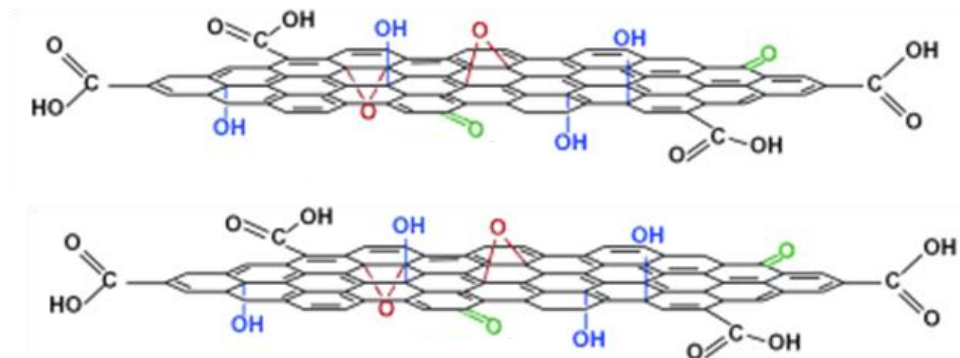


より優れた量産手法の開発

化学的剥離法

グラファイトを硝酸中で煮る

→ 層間に NO_3^- が侵入し、あちこちを酸化

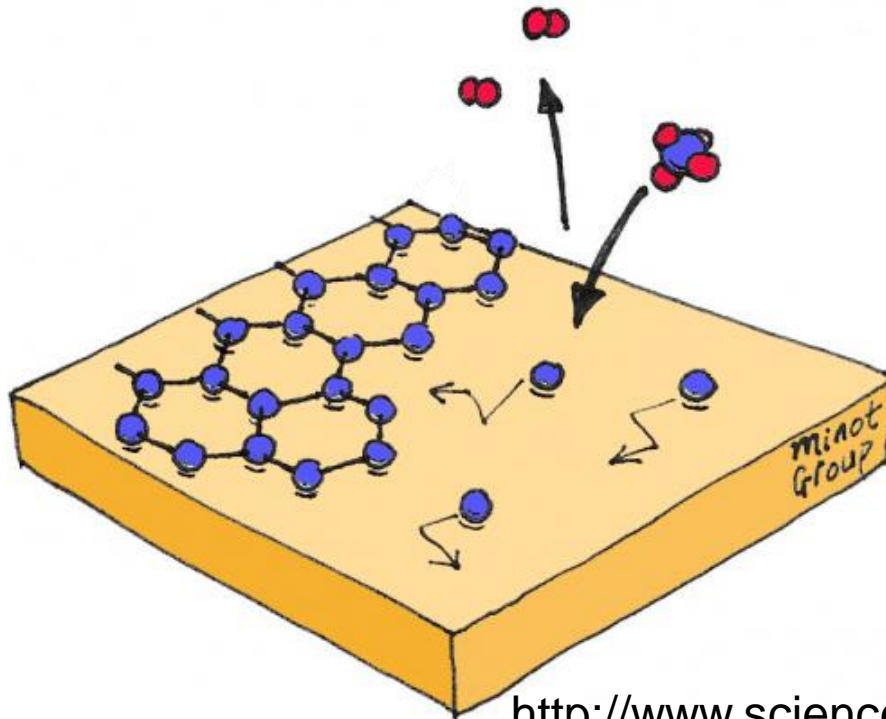


各層がばらけて水に溶け出すので、取り出して水素等で還元

→ グラフェンの生成

CVD法 (Chemical Vapor Deposition)

- ・金属表面で炭化水素を分解
金属が触媒となり, グラファイトシートが生成
- ・金属としてCuを使うと, 単層グラファイトが生成
(Cuは炭素を溶かさないので, 単層のグラフェンが出来るとそれ以上その部分では成長しない)

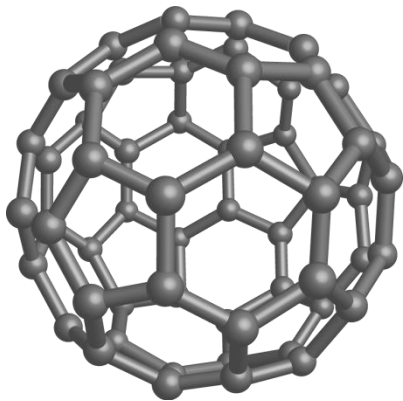


炭素の単体

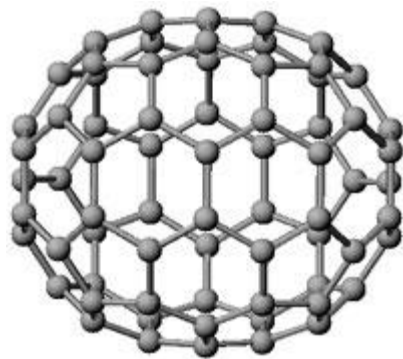
4. フラーレン&ナノチューブ

フラーレン: 最小クラスの「カプセル」

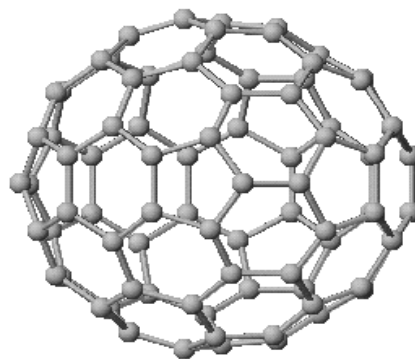
- ・最初に見つけたのは C_{60}
(非常に安定で, しかも作りやすい)
- ・炭素原子は sp^2 混成. 小さく丸めたグラフェン
- ・様々なサイズが存在
- ・内部は空洞(何かを入れる事も可能)



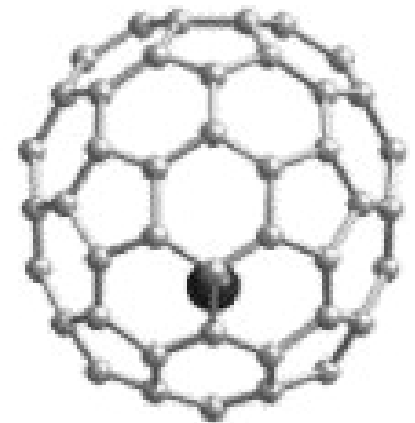
C60



C70



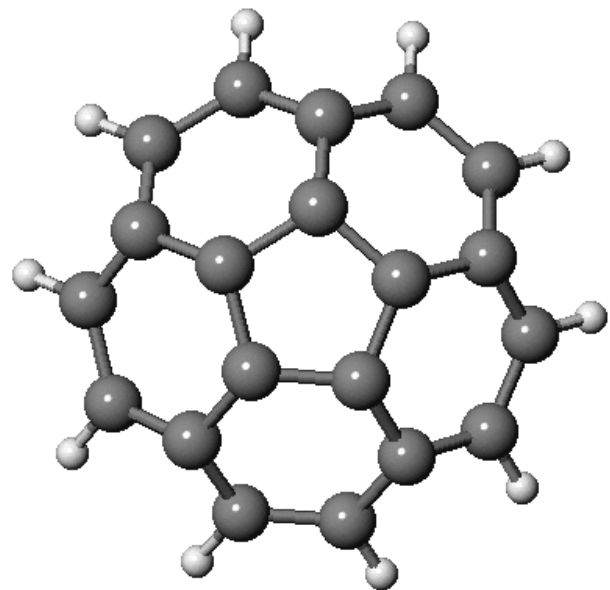
C84



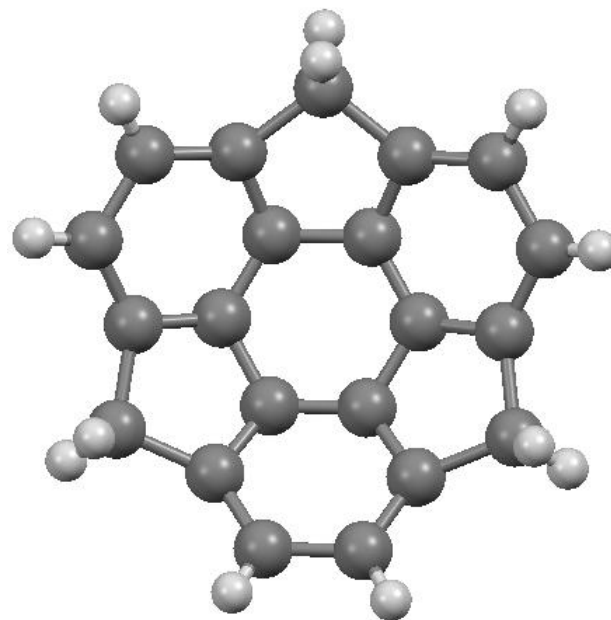
Gd@C82

これら以外にも膨大な異性体や内包フラーレン等が存在する

1から有機合成で作ろうという人もいるが、なかなか困難。
「曲がった π 電子系」を作るのが難しいため。
(π 電子系は平面になろうとする傾向が強い)



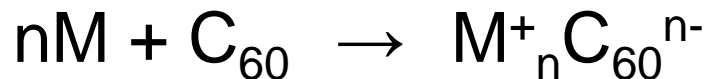
corannulene



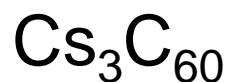
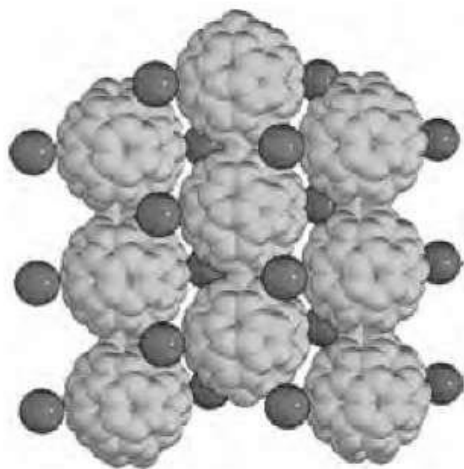
sumanene

ここまでは出来ているが.....

フラーレンにアルカリ金属の蒸気を作用させると、結晶中にこれらが入り電荷移動を起こす.



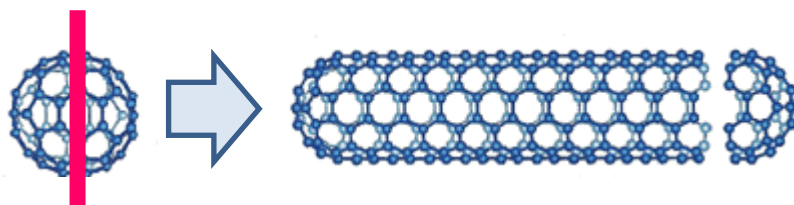
こうして電子をドーピングされたフラーレンは、
金属伝導や超伝導を示す.



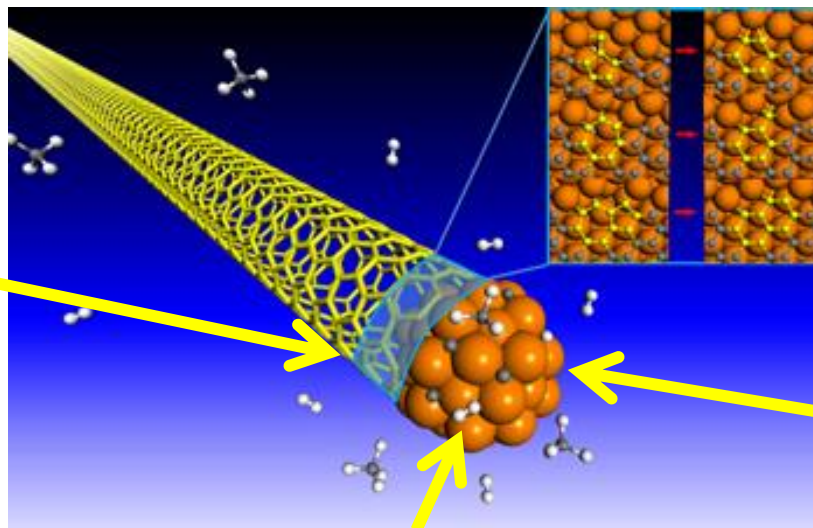
38 K (-235 °C) で超伝導に. これは有機物の超伝導転位温度の最高記録.

(フラーレンを有機物とする点にはやや疑問もあるが.....)

カーボンナノチューブ: 細長いフラーレン, とも言える
・フラーレン切断, 丸めたグラフェンを繋いだ形
(両端の「キャップ」が無い円筒形のものもある)



・生成メカニズムはまだ議論がある. 主流の説は下図



② 溶けきれない炭素
がナノチューブとして
析出

触媒金属ナノ粒子

① 炭素・炭化水素が触媒金属に溶け込む

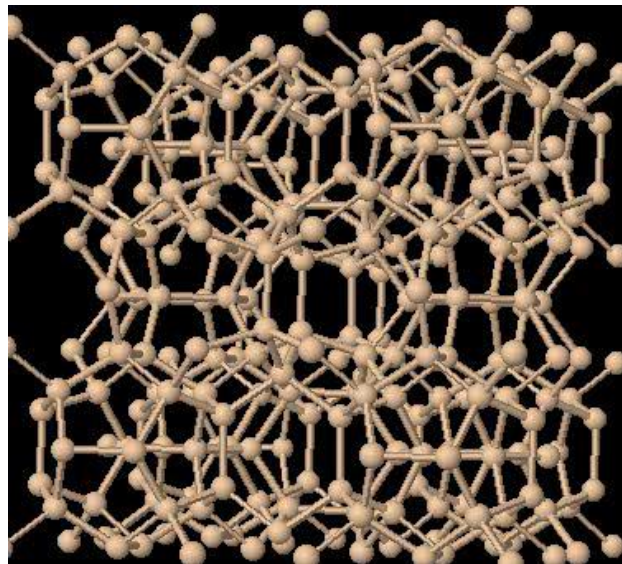
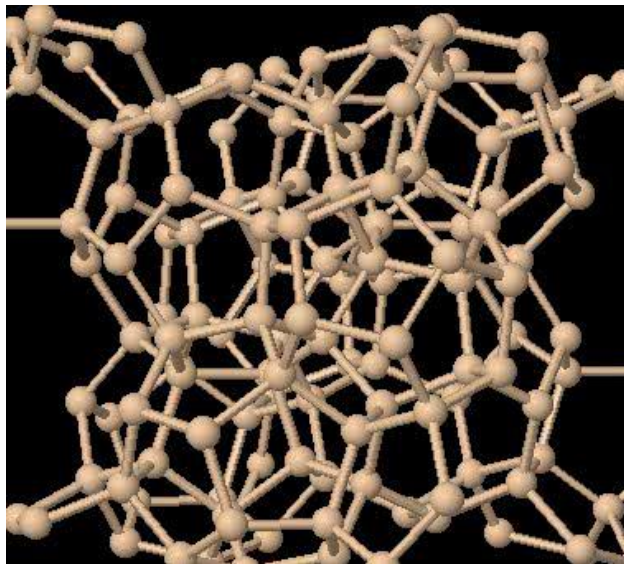
カーボンナノチューブはグラフェンが丸まったものと見なせる
そのため

- 極細の高導電性ワイヤ
- (1軸方向への) 高熱伝導性材料
- 高強度繊維

などへの利用が期待されている。

ナノチューブ表面は化学修飾が可能(二重結合への付加)
これを利用し、抗体で修飾し癌細胞に集まるナノチューブ、
なども作成出来る。集まったところでマイクロ波を当てると、
導電性のナノチューブが吸収・発熱して癌細胞が死ぬ
(Hyperthermia: 温熱療法)といった利用もある。

実は14族の同素体はまだまだ沢山ある



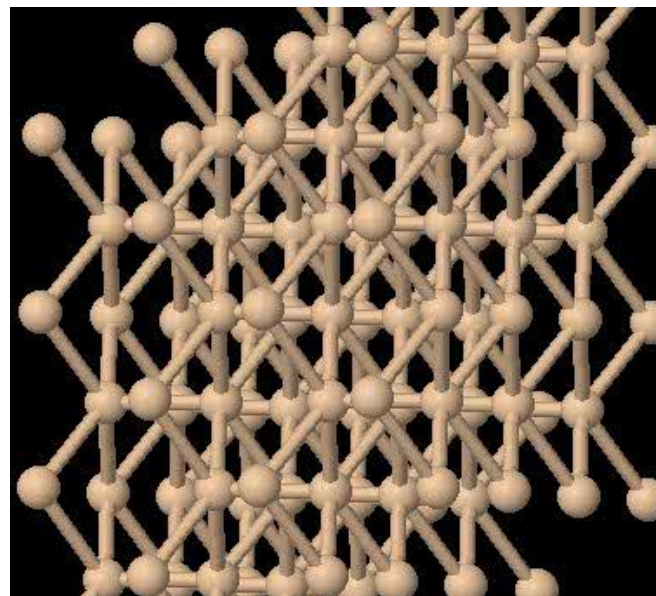
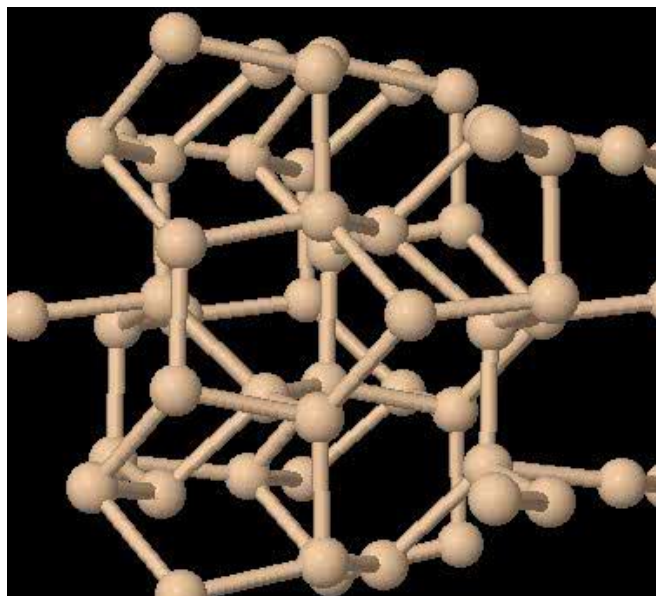
(左) Si₃₄

(右) Si₄₆

両者とも籠状化合物
(籠内に原子を取り
込んだものも多い)

(左) ST12

(右) BCT5



これらの構造は, C, Si, Ge, Sn, Pbなど多くの元素で見られる(どの構造をとれるかは元素の種類によるが, C, Si, Geはほとんどの構造が可能).

現在も次々に新しい構造が見つかり、
同素体の数は増え続けている。

炭素の化合物

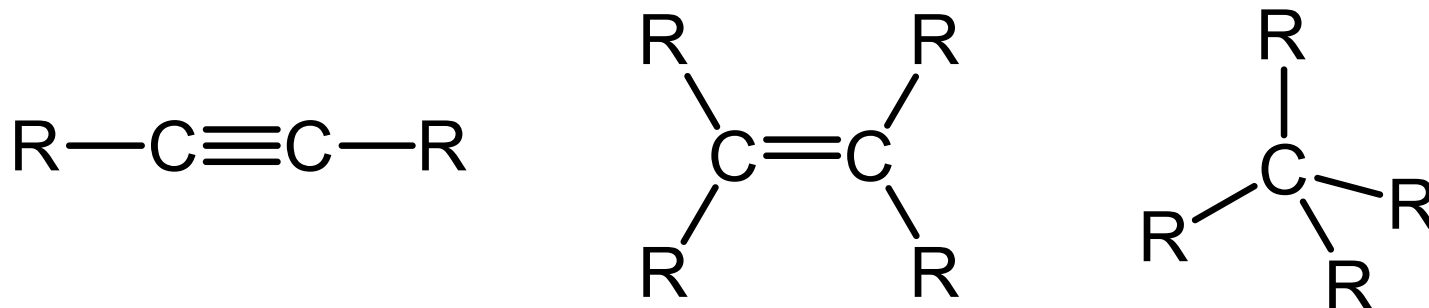
炭素: 価電子は4つ ($2s^2 2p^2$).

結合を4本作って安定化しやすい.

s軌道とp軌道のエネルギーが近い → 混成しやすい

sp混成, sp^2 混成, sp^3 混成全てが安定

→ 多彩な安定構造 (第2周期元素の特徴)



炭素は電気陰性度が水素と同程度, 窒素, 酸素, ハロゲンにも近い. このためこれらの元素と安定な共有結合を作り, 様々な有機物を生み出す.

酸素との親和性も高く、CO₂が非常に安定

→ CやCOは他の元素から酸素を奪いやすい

cf. 鉄の還元, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

(実際には酸素を吹き込みながら行い, CO
による還元なども同時に起こる複雑な反応)

COは, 遷移金属と強く配位結合を形成する

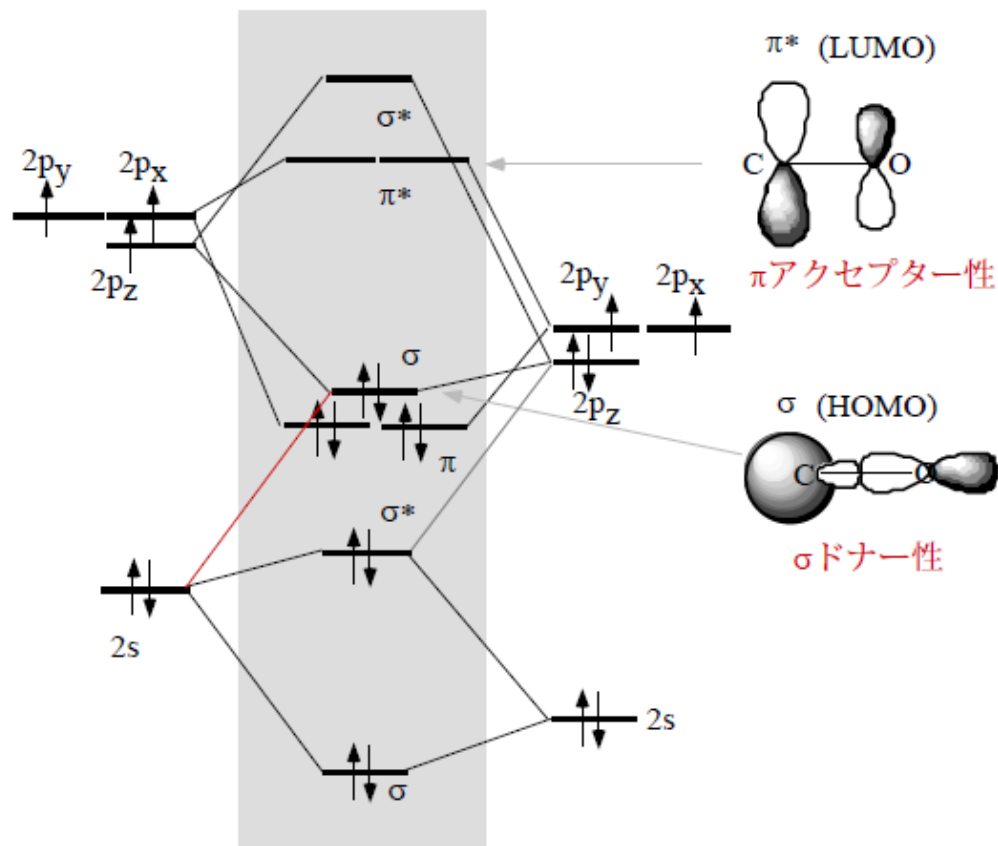
一酸化炭素が有毒である大きな理由

(ヘモグロビン中の鉄と強く結合, 酸素を運べなくなる)

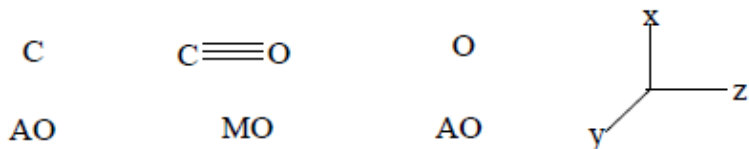
※軟体動物等は銅を使うヘモシアニンをもち, COとの結合が弱いため一酸化炭素に比較的強い.

COの電子状態: 実はCOの電子状態は, 意外に面倒

CO分子の分子軌道と原子軌道との関係

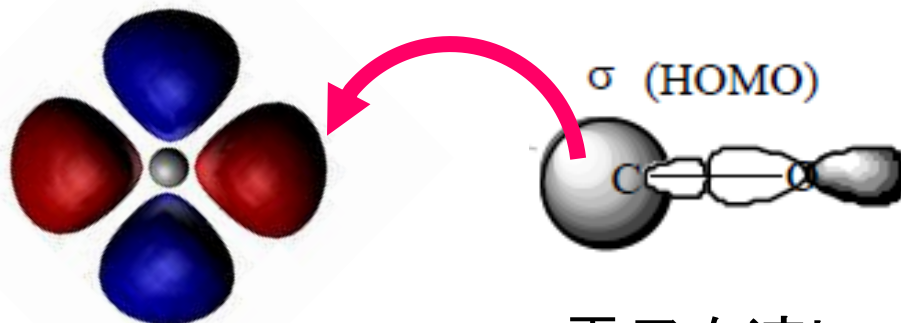


- ・Oの方が核電荷が大きく, 軌道のエネルギーは低い
- ・HOMOは, 炭素の寄与が大きい(sとpの混成)
- ・LUMOも, 炭素の寄与が大きい(pi*)



BO = 3

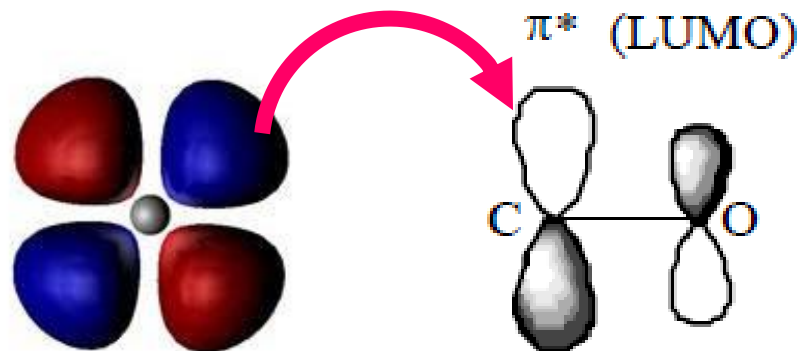
炭素の寄与が大きいHOMO



遷移金属イオンの
空のd軌道

σ (HOMO)
電子を渡して
配位結合を作る
(σ 供与)

炭素の寄与が大きいLUMO



遷移金属イオンの
電子の入ったd軌道

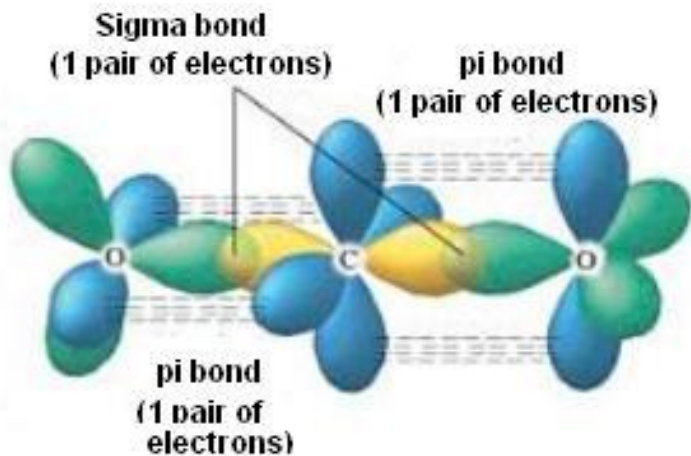
π^* (LUMO)
電子を受け取って
配位結合を作る
(π 逆供与)

この二つの効果により, COは遷移金属と強く結合する
→ 様々な錯体の形成
ヘモグロビンとの結合による毒性 etc.

COと等電子配置のCN⁻(シアン化物イオン)も,
類似の強い配位結合で錯体を作る.
→ 体内での鉄イオンへの配位による毒性

他の酸化物

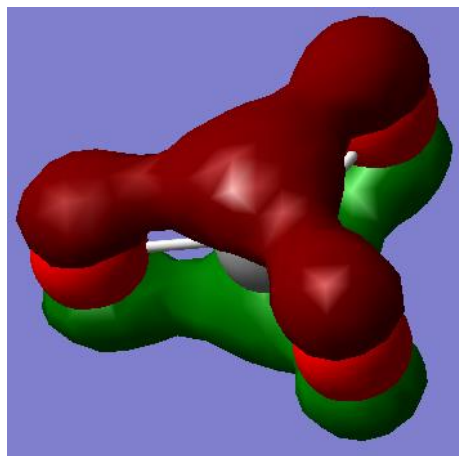
CO₂: 非常に安定. 直線状分子.



Cはsp混成+2つのp軌道
Oはsp²混成+1つのp軌道

S.S. Zumdahl, *Chemistry* (Houghton Mifflin, 2007)

CO₃²⁻: Cのp_z軌道は, 3つの酸素のp_z軌道と結合



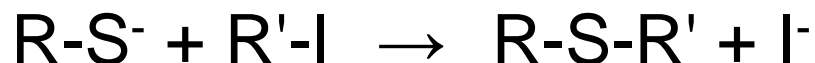
Cはsp²混成+1つのp軌道
Oもsp²混成+1つのp軌道
C-O結合は1+1/3で
1.3重結合程度

ハロゲン化物

- ・有機溶媒として有用

ジクロロメタン, クロロホルム, クロロベンゼン etc.
(ただし毒性があるので, 最近は使用削減の方向)
昔は CCl_4 がドライクリーニングに使用される
(油汚れをよく落とし, 非水系で乾燥しやすいから)
→ 現在は $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ や直鎖アルカンを使用

- ・脱離能に優れたヨウ素をつけると, 置換反応に有用



- ・ハロゲン化アルキル(ハロアルカン)類は,

Naと激しく反応することがあるため, 危険.



※ラジカルは重合していく

【ハロゲン化物の乾燥にNaは不適切】

クロロホルムにNaを加える



<http://www.youtube.com/watch?v=du3ksrfnCcg>

※ハロゲン化アルキルと金属Naは、常に激しく反応するというわけではなく、緩やかな反応の場合もある。しかし、反応が暴走し始めると一気に連鎖爆発する可能性もあるので、原則としては両者の接触は避けるべき。

本日のポイント:

- 炭素の多彩な同素体
- 共有結合でどんどん繋がる構造
- sp , sp^2 , sp^3 混成による様々な構造が可能