

無機化学1

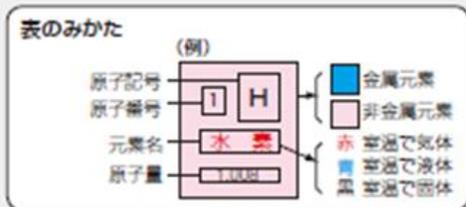
第8回：第13族元素とその化合物

本日のポイント:

- ・dブロックの存在の影響
(第4周期以降)
- ・電子を引きつける力が強くなり、
イオン性が減り共有結合性が強くなる
- ・ボランの「多中心結合」
- ・広い意味での「酸」とその触媒効果
(ルイス酸)

第13族元素

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 オスミウム 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																



さらに共有結合性が高まり、Bはついに非金属元素に

各元素の製法と特徴

ホウ素: ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を加熱脱水後, 活性な金属で還元して単離. ホウ砂は金属塩を良く溶かすので, 焼き物の釉薬の溶剤に使われる. 耐熱ガラスに添加 (パイレックス等). 共有結合による多彩な化学.

アルミ: ボーキサイト (アルミナ: Al_2O_3) を熔融塩電解して単体を得る. 本来それなりに酸化されやすい元素だが, 表面に酸化膜の不動態を作りそれ以上酸化されなくなるため, 実用上は酸化が問題にならない. 軽量合金の材料として多用される. 酸化物であるアルミナ (Al_2O_3) はルビーやサファイヤの同類で, 硬度と耐熱温度が高い. このため軸受けやるつぼ, 半導体成膜基板 (サファイア基板) などに使用される. また, 丈夫で紫外～赤外までよく光を透過することから光学材料に使われる.

ガリウム：溶融塩電解で単離可能。各種合金の原料として添加される。
低融点合金ガリンスタン(GaInSn)なども有名。
GaAs(いわゆるガリヒ素)は半導体として利用される。
近年はGaNが青色LEDやパワー半導体によく使用される。

インジウム：主に亜鉛の副産物として産出。2000年頃中国に抜かれるまで日本が世界トップの産出国だった(現在は閉山)。
ITO電極(Indium-Tin-Oxide)として、透明でありながら電気をよく流す素材として利用される(液晶ディスプレイの電極など。希少元素であり代替材料開発が行われている)。
非常に軟らかく、Heを使う低温実験のシール剤にも使用(圧力をかけると潰れて密閉し、超流動Heの漏れを防ぐ)。

タリウム：毒性が強い。かつては殺鼠剤として利用されていたが、誤飲による事故やその強い毒性が問題に。合金・触媒等で微量の添加剤として使用。

第13族元素の特徴

- ・第1族, 2族に比べ核電荷が大きいので, 引力により原子は小さく
- ・最外殻電子に対する有効核電荷も当然大きい
- ・特に, イオン化すると価数も大きく電子に対する引力大

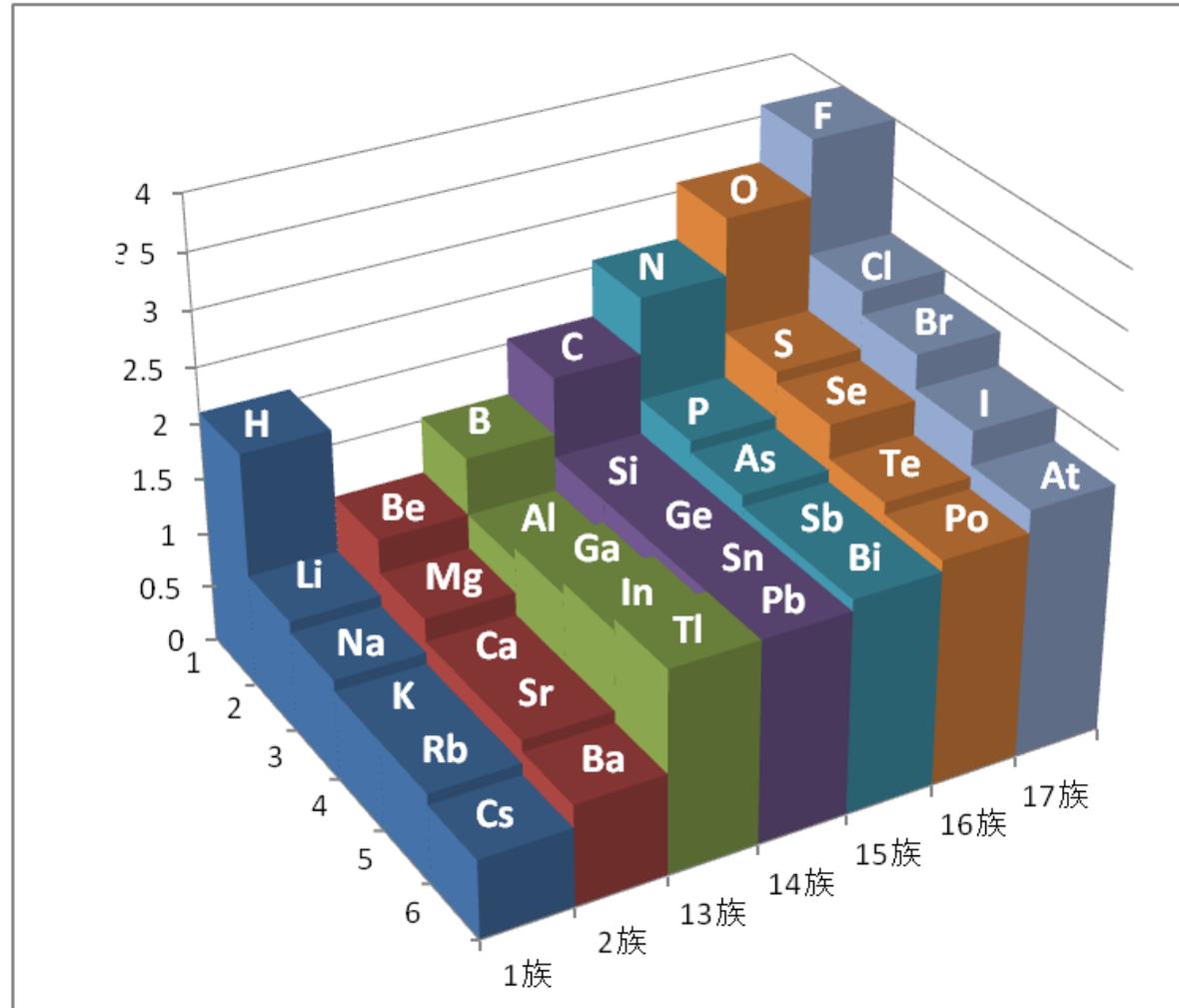
大きな有効核電荷

- 電子がとれにくい(イオン化しにくい)
- そのため共有結合性が強くなる

その一方, 水中では H_2O の配位や水和によってイオンがかなり安定化されるため, イオン化が可能.

- ・周期表を下に向かう際の変化が複雑
イオン半径, イオン化エネルギー etc.

例えば電気陰性度

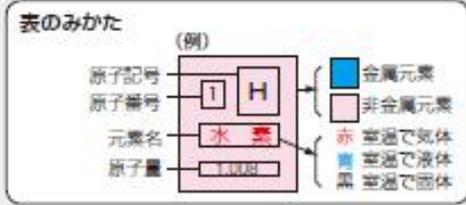


第13族では，下に行くほど顕著に大きい

なぜ第13族で傾向が大きく異なるのか？

→ ひとつには、d, fブロックの存在が影響している

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 98	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 オスマニウム 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 (209)	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																						
		* ランタノイド	⁵⁷ La ランタン 138.9	⁵⁸ Ce セリウム 140.1	⁵⁹ Pr プラセオジム 140.9	⁶⁰ Nd ネオジム 144.2	⁶¹ Pm プロメチウム (145)	⁶² Sm サマリウム 150.4	⁶³ Eu ユウロピウム 152	⁶⁴ Gd ガドリウム 157.3	⁶⁵ Tb テルビウム 158.9	⁶⁶ Dy ジスプロシウム 162.5	⁶⁷ Ho ホルミウム 164.9	⁶⁸ Er エルビウム 167.3	⁶⁹ Tm テマリウム 168.9	⁷⁰ Yb イットリビウム 173	⁷¹ Lu ルテチウム 175								
		** アクチノイド	⁸⁹ Ac アクチニウム (227)	⁹⁰ Th トリウム 232	⁹¹ Pa protactinium 231	⁹² U ウラン 238	⁹³ Np ネプツニウム (237)	⁹⁴ Pu プルトニウム (242)	⁹⁵ Am アメリシウム (243)	⁹⁶ Cm キュリウム (247)	⁹⁷ Bk バークリウム (247)	⁹⁸ Cf カリフォルニウム (251)	⁹⁹ Es エールビウム (252)	¹⁰⁰ Fm フェルミウム (257)	¹⁰¹ Md メンデルシウム (258)	¹⁰² No ノーベリウム (259)	¹⁰³ Lr ローレンシウム (260)								
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期						



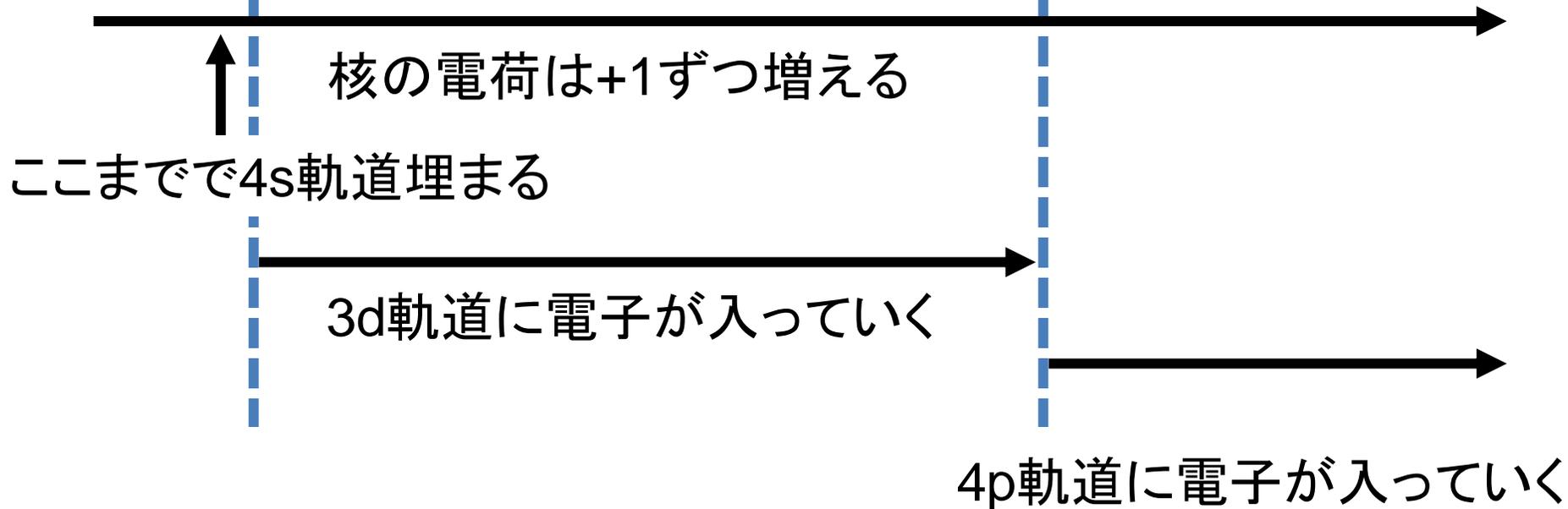
d

f

d軌道について, 第4周期を例に

軌道のエネルギーは, 低い方から $4s \leq 3d < 4p$

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族
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



増えた核電荷を, 各軌道の電子が完全に遮蔽出来れば問題ない.
しかし.....

遮蔽には限界がある

例えば, 4p軌道の電子に対する遮蔽効果としては,

1s, 2s, 2p軌道の電子1個 = 核電荷1つ分弱める
(主量子数が2つ以上小さい軌道の電子)

3s, 3p, 3d軌道の電子1個 = 核電荷0.85分弱める
(主量子数が1つ小さい軌道の電子)

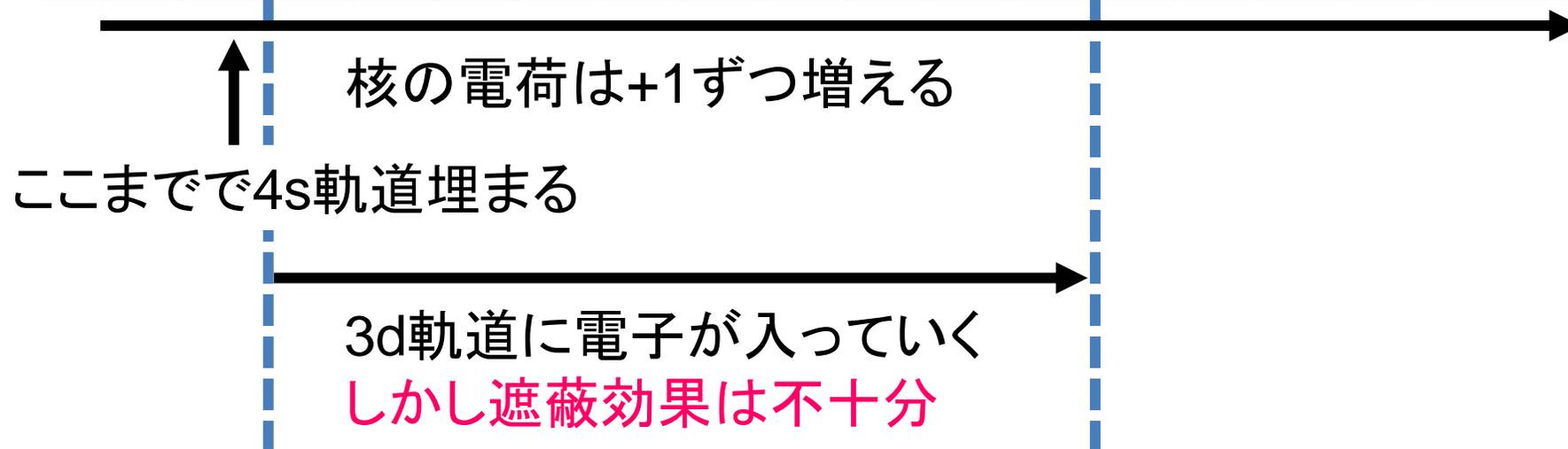
4s軌道の電子 = 核電荷0.35分弱める
(同じ主量子数の軌道の電子)

といった効果がある.

(ある電子から見て, 原子核の近くにいる他の電子は
原子核の電荷を打ち消す効果が高い, という当たり
前の事実)

これを踏まえてもう一度先ほどの図を見る

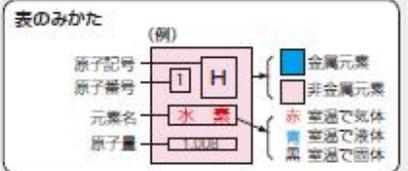
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4



核電荷が1増えるごとに、遮蔽効果は0.85増える
差分だけ、外殻の電子の感じる核電荷が増える
= 電子はそれだけ強く束縛される

*4s軌道や4p軌道は、3d軌道のさらに内側にも存在確率を持つ
(⇒ 貫入)のために遮蔽が効きにくい、というのも理由の一つ。

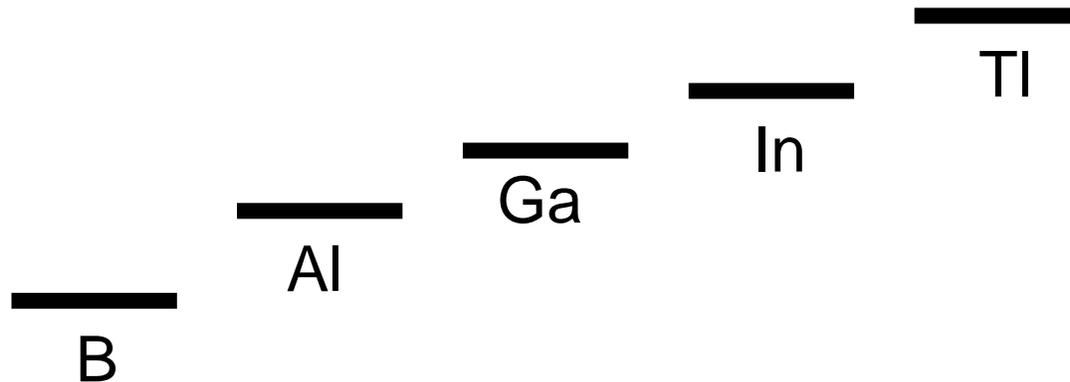
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	
1	¹ H 水素 1.008																		² He ヘリウム 4.003	1
2	³ Li リチウム 6.941	⁴ Be ベリリウム 9.012												⁵ B ホウ素 10.81	⁶ C 炭素 12.01	⁷ N 窒素 14.01	⁸ O 酸素 16	⁹ F フッ素 19	¹⁰ Ne ネオン 20.18	2
3	¹¹ Na ナトリウム 22.99	¹² Mg マグネシウム 24.31												¹³ Al アルミニウム 26.98	¹⁴ 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 114.6	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 オスマニウム 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 (209)	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																	
		* ランタノイド		⁵⁷ La ランタン 138.9	⁵⁸ Ce セリウム 140.1	⁵⁹ Pr プロセチウム 140.9	⁶⁰ Nd ネオジム 144.2	⁶¹ Pm プロメチウム (145)	⁶² Sm サマリウム 150.4	⁶³ Eu ユウロピウム 152	⁶⁴ Gd ガドリニウム 157.3	⁶⁵ Tb テルビウム 158.9	⁶⁶ Dy ジスマンディウム 162.5	⁶⁷ Ho ホルミウム 164.9	⁶⁸ Er エルビウム 167.3	⁶⁹ Tm テルミウム 168.9	⁷⁰ Yb イットリビウム 173	⁷¹ Lu ルテチウム 175		
		** アクチノイド		⁸⁹ Ac アクチニウム	⁹⁰ Th トリウム	⁹¹ Pa プロトアクチニウム	⁹² U ウラン	⁹³ Np ネプツニウム	⁹⁴ Pu プルトニウム	⁹⁵ Am アメリシウム	⁹⁶ Cm キュリウム	⁹⁷ Bk バークリウム	⁹⁸ Cf カリフォルニウム	⁹⁹ Es エールビウム	¹⁰⁰ Fm フェルミウム	¹⁰¹ Md メンデルレービウム	¹⁰² No ノーベリウム	¹⁰³ Lr ローレンスチウム		
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	



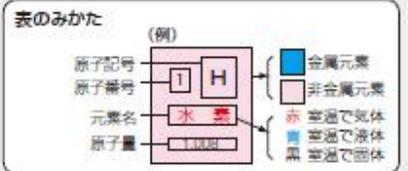
イオン化しやすさ

1. 基本傾向

(下の方がイオン化しやすい)



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 オスマニウム 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 (209)	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					
		*	⁵⁷ La ランタン 138.9	⁵⁸ Ce セリウム 140.1	⁵⁹ Pr プロセチウム 140.9	⁶⁰ Nd ネオジム 144.2	⁶¹ Pm プロメチウム (145)	⁶² Sm サマリウム 150.4	⁶³ Eu ユウロピウム 152	⁶⁴ Gd ガドリニウム 157.3	⁶⁵ Tb テルビウム 158.9	⁶⁶ Dy ジスプロシウム 162.5	⁶⁷ Ho ホルミウム 164.9	⁶⁸ Er エルビウム 167.3	⁶⁹ Tm テルミウム 168.9	⁷⁰ Yb イットリビウム 173	⁷¹ Lu ルテチウム 175								
		**	⁸⁹ Ac アクチニウム	⁹⁰ Th トリウム	⁹¹ Pa プロトアクチニウム	⁹² U ウラン	⁹³ Np ネプツニウム	⁹⁴ Pu プルトニウム	⁹⁵ Am アメリシウム	⁹⁶ Cm キュリウム	⁹⁷ Bk バークリウム	⁹⁸ Cf カリフォルニウム	⁹⁹ Es エールビウム	¹⁰⁰ Fm フェルミウム	¹⁰¹ Md メンデルシウム	¹⁰² No ノーベリウム	¹⁰³ Lr ローレンシウム								
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期						



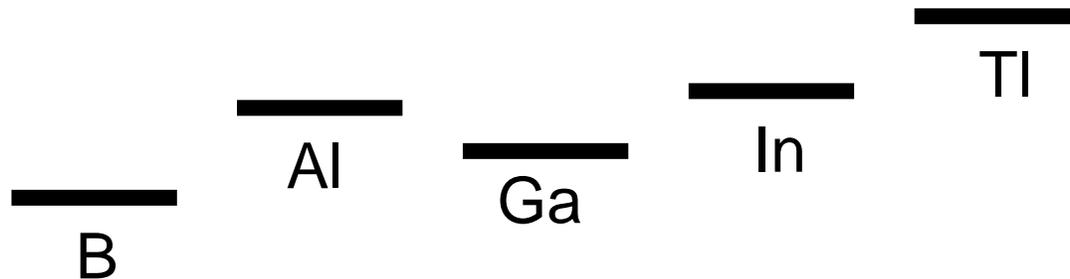
イオン化しやすさ

1. 基本傾向

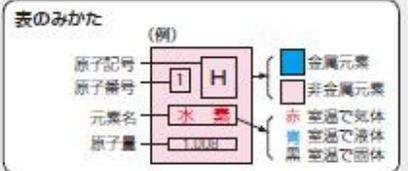
(下の方がイオン化しやすい)

2. dブロックの効果

(遮蔽が不十分で束縛増える)



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 ルルチウム 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	* ランタノイド 57-71	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 オスマニウム 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 (209)	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)	** アクチノイド 89-103																	
		*	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プロセチウム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユウロピウム 152	64 Gd ガドリニウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm テルミウム 168.9	70 Yb イットリウム 173	71 Lu ルテチウム 175			
		**	89 Ac アクチニウム 227	90 Th トリウム 232	91 Pa プロアクチニウム 231	92 U ウラン 238	93 Np ネプチウム 237	94 Pu プルトニウム 244	95 Am アメリシウム 243	96 Cm キュリウム 247	97 Bk バークリウム 247	98 Cf カリフォルニウム 251	99 Es フェルミウム 252	100 Fm フェルミウム 257	101 Md メンデルシウム 258	102 No ノーベリウム 289	103 Lr ローレンシウム 260			
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	



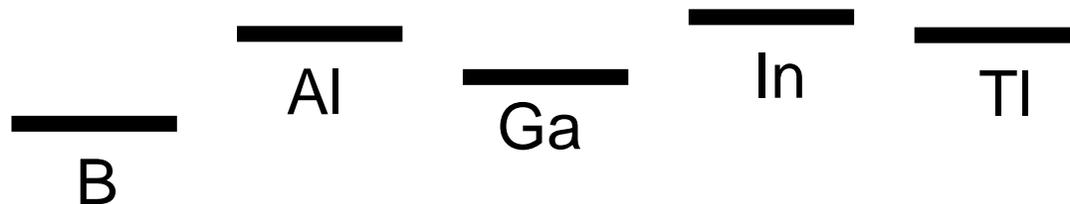
イオン化しやすさ

1. 基本傾向

(下の方がイオン化しやすい)

2. dブロックの効果

(遮蔽が不十分で束縛増える)



3. fブロックの効果

(遮蔽が不十分で束縛増える)

*f電子は上の電子への遮蔽がやや弱い

また、pブロック元素の特徴として
「重原子における不活性電子対効果」
が見られる

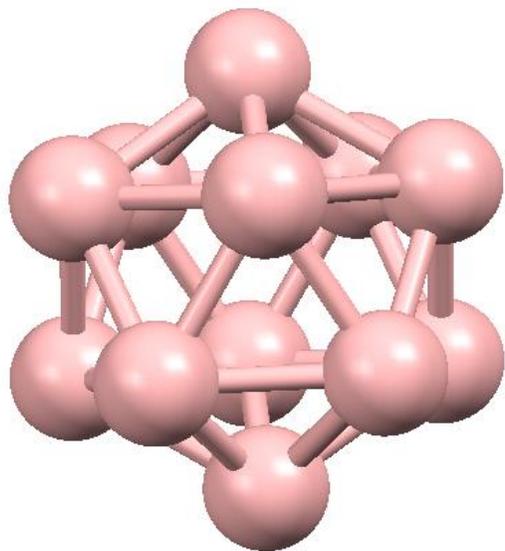
これは、まるで最外殻のs電子が非常に安定化した(不活性化した)かのように、イオン化や結合に関与しにくくなる現象を指す。

例えば第13族は s^2p^1 の電子配置なので+3価になりやすいはずが、InやTlなどは+1価のイオンが安定となる。

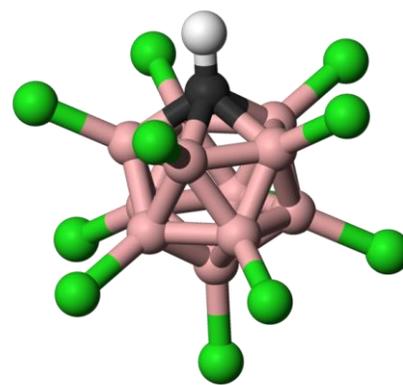
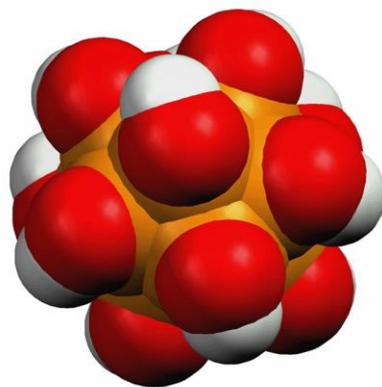
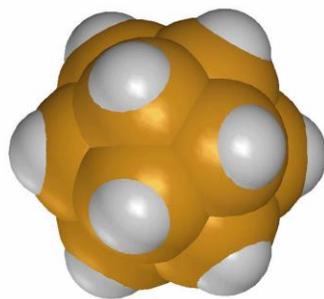
この不活性電子対効果の原因に関しては、相対論的量子論に由来する効果による内殻電子の収縮、結合エンタルピーの減少など様々な効果が混じった結果であり、「これが原因」と単純には述べられない。

ホウ素の化学

ホウ素:様々なクラスター構造をとる. 代表的には B_{12} .

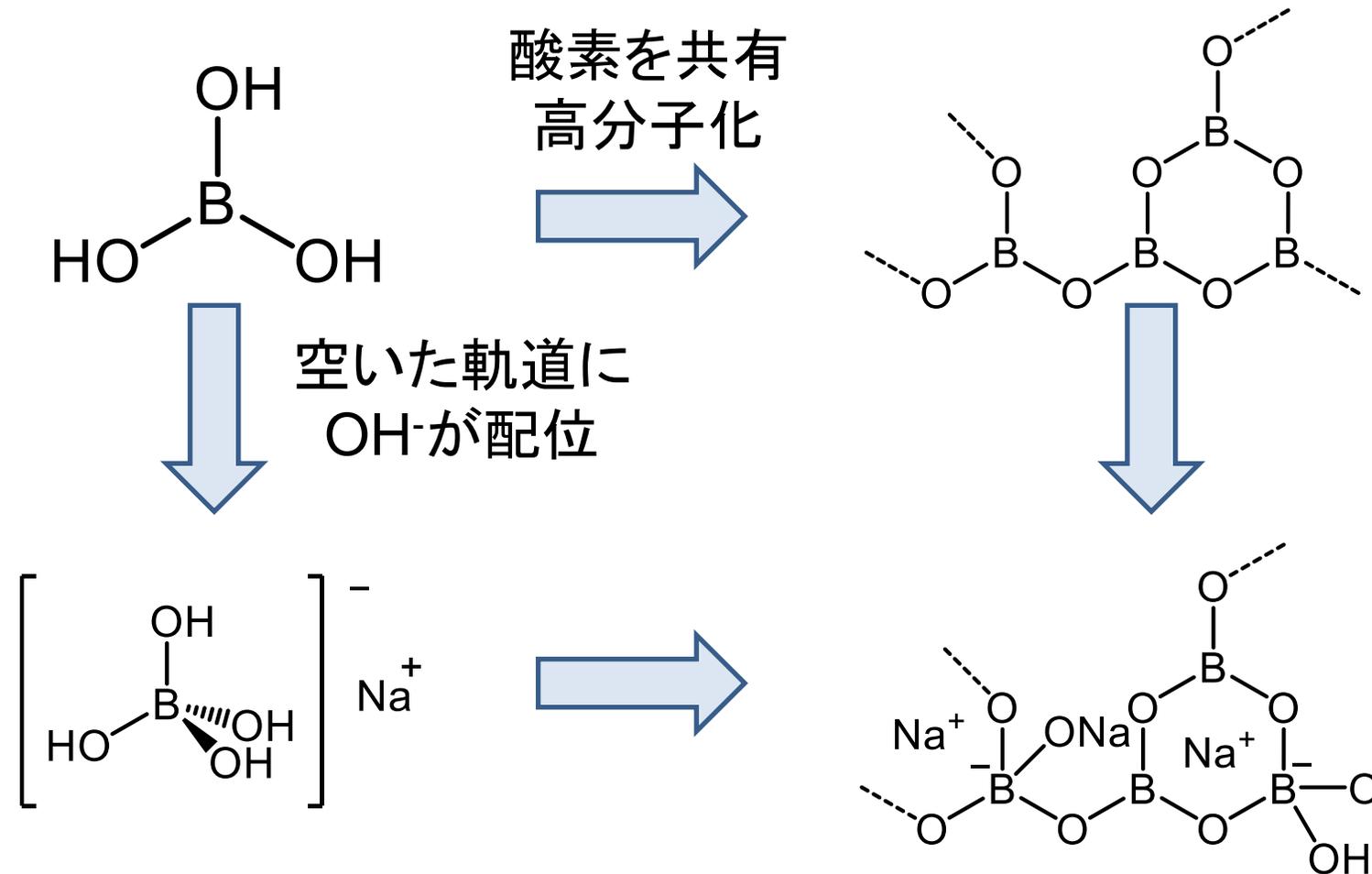


こういったクラスターが連結した結晶構造.
外側に水素原子等が結合した独立分子や,
そのホウ素の一部を炭素に置き換えた構造
のカルボランなど多彩な分子が存在.



ホウ素の化合物1:ホウ酸系物質

ホウ素の電子配置: $(2s)^2(2p)^1$, 結合3本と空いた $2p_z$ 軌道

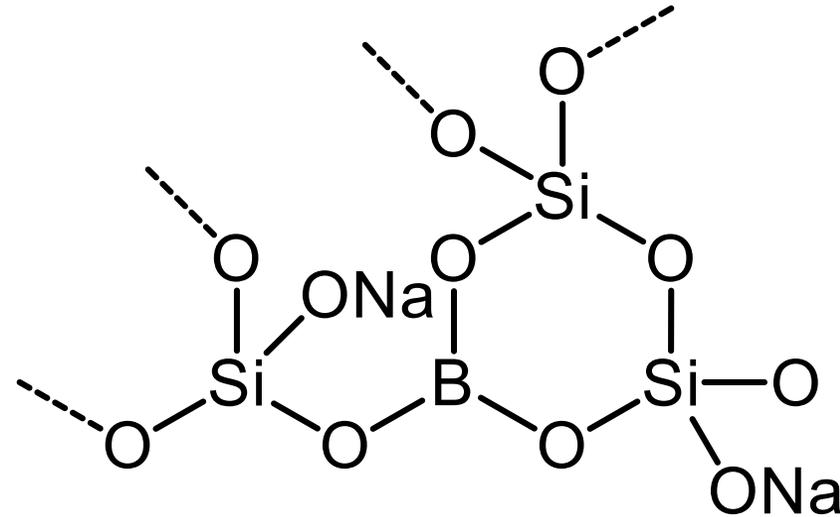


ホウケイ酸ガラス: ガラスにホウ酸を混ぜる

耐熱性が向上(急激な温度変化に強い)

※熱膨張率が小さく, 急熱でも体積変化が小さい

比較的高温まで硬度を保つ(加熱使用出来る)



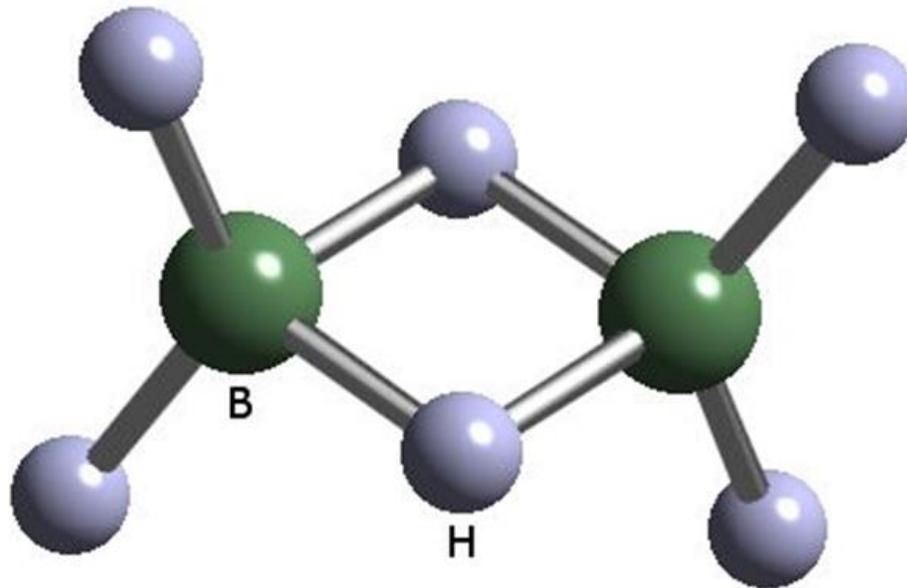
コーニング社のパイレックスガラスや, ハリオ(柴田)のハリオガラスなど, 化学用ガラス器具にも多用.

ホウ素の化合物2: ボラン系化合物

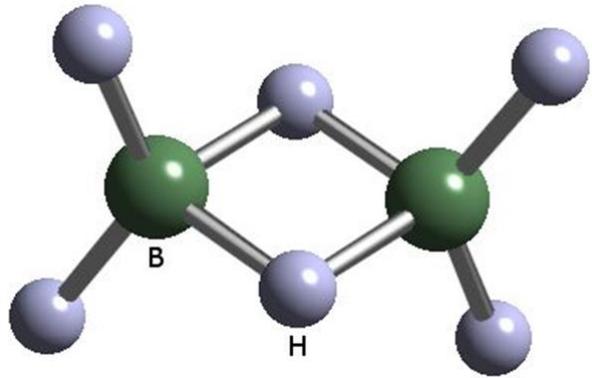
結合の電子論的に非常に面白い化合物

ボラン(BH_3)

一見, Bの3つの価電子で3つの水素に結合した
素直な化合物に見える. しかし実際の構造は.....

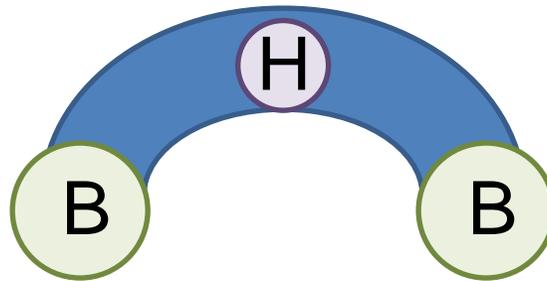


B_2H_6 , ジボラン
(BH_3 は不安定で,
二量化)



2本の結合を持つ水素原子が存在
1s軌道しか使えない水素が
どうやって2本の結合を？

3中心2電子結合(3c2e)



3つの原子を結ぶ橋掛け状の1つの結合に、
電子2つが入っていると考える。

旧来の結合の考え方(2つの原子が1本ずつ手を伸ばして結合を作る)から見ると妙な結合だが, 量子化学の考え方(分子軌道の考え方)からすれば自然な結合.

量子論の基本:

「 n 本の電子軌道は, 足したり引いたりして
新たな n 本の軌道に組み直す事が出来る」

例1: sp^3 混成軌道

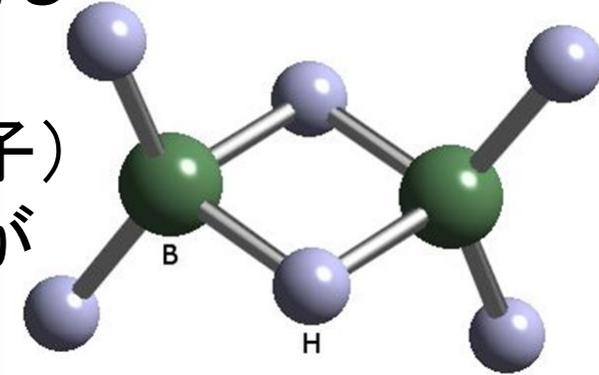
s軌道1つと, p軌道3つの計4つから,
 sp^3 混成軌道を4本作れる.

例2: sp 混成軌道

s軌道1つと, p軌道1つの計2つから,
 sp 混成軌道2つが作れる.

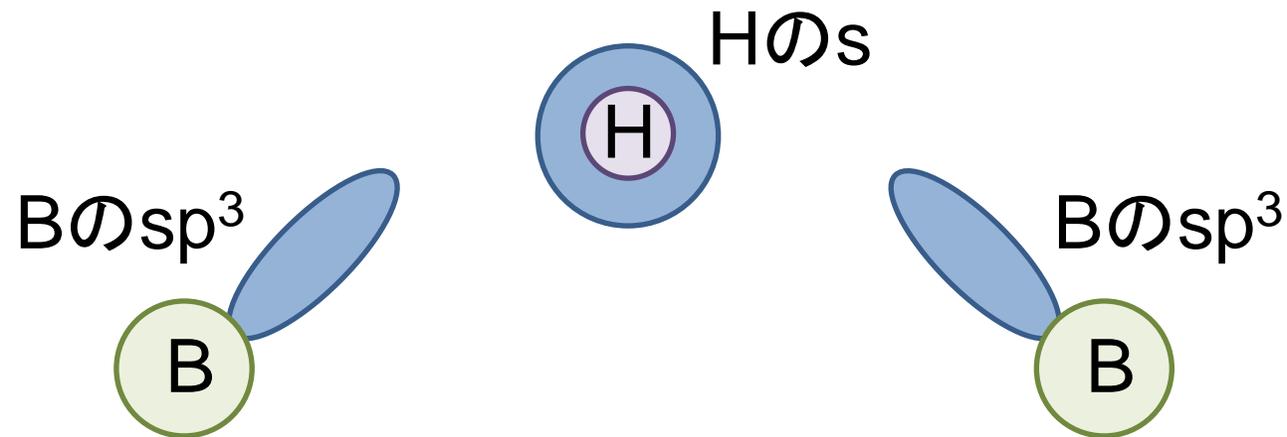
3中心2電子軌道を，量子化学的に考える

使える軌道：水素の1s軌道が2つ（2原子）と，ホウ素の sp^3 混成軌道が4つ（2原子）の計6本.

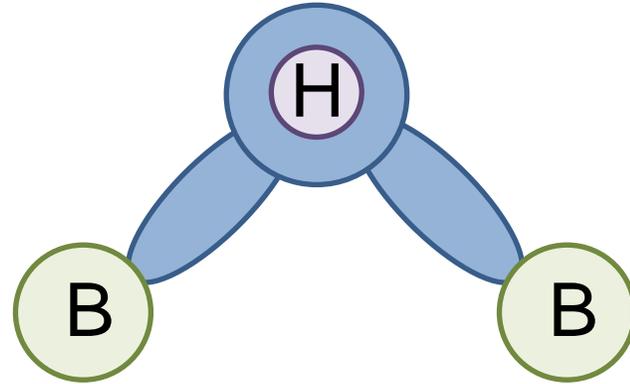


2つあるB-H-Bは等価だろうから，この半分の1つの水素1sと，2つのホウ素 sp^3 を使う.

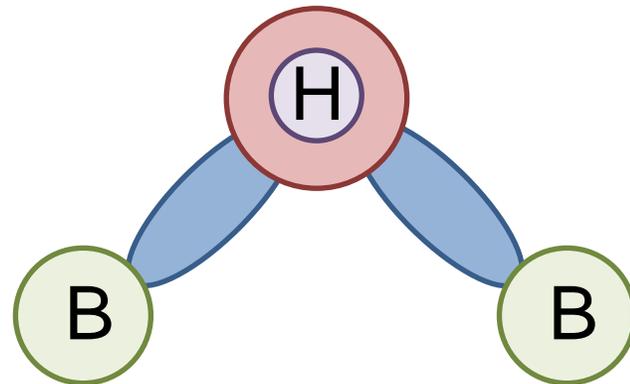
*使う軌道が3つなので，出来上がる軌道も3つ



一番安定なのは、全部の軌道の位相を揃えた時だろう
(節面が最も少ない場合).

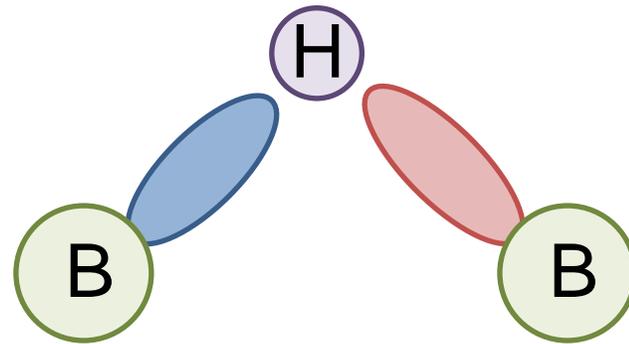


一番不安定なのは、全部の軌道の位相が反転しているときだろう(節面が最も多い場合).



3個の軌道からは3個の軌道を作れる. つまり, あと一つ軌道が存在する.

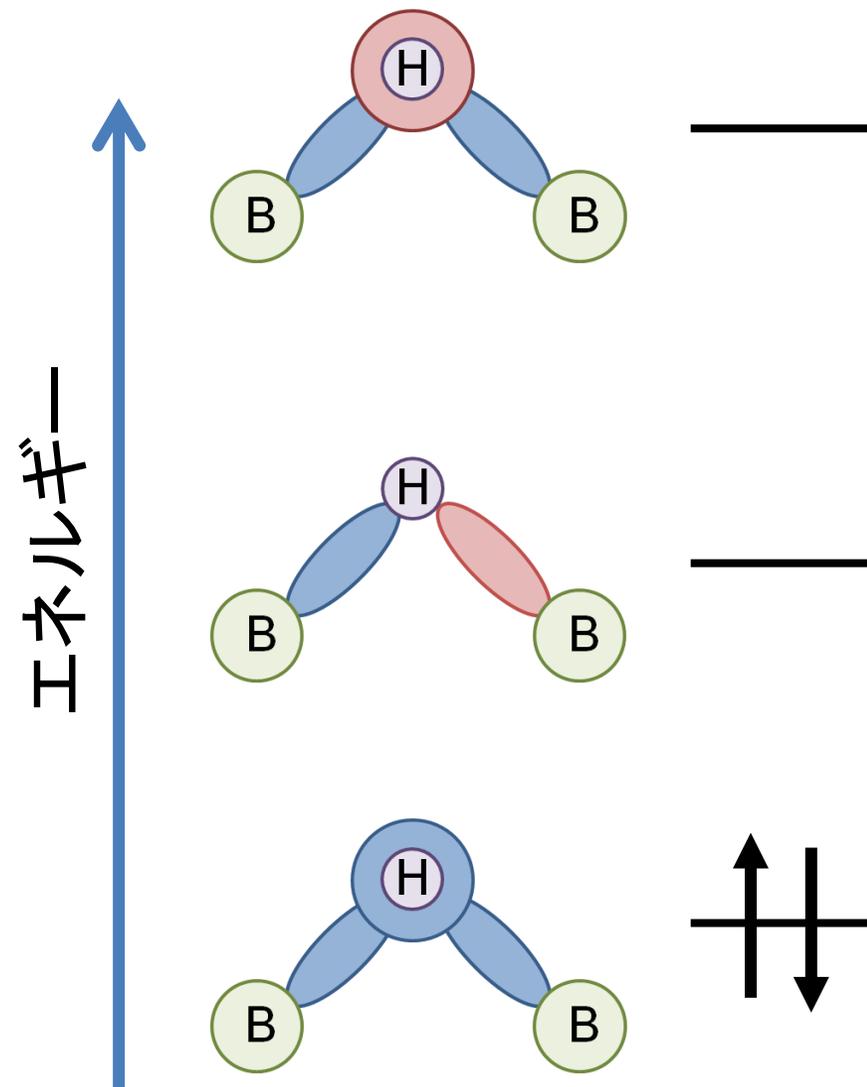
残りの一つは, ちゃんと量子化学計算をすると求まって



非結合性軌道
(水素の1sは使わない)
元の軌道とほとんど
変わらないエネルギー

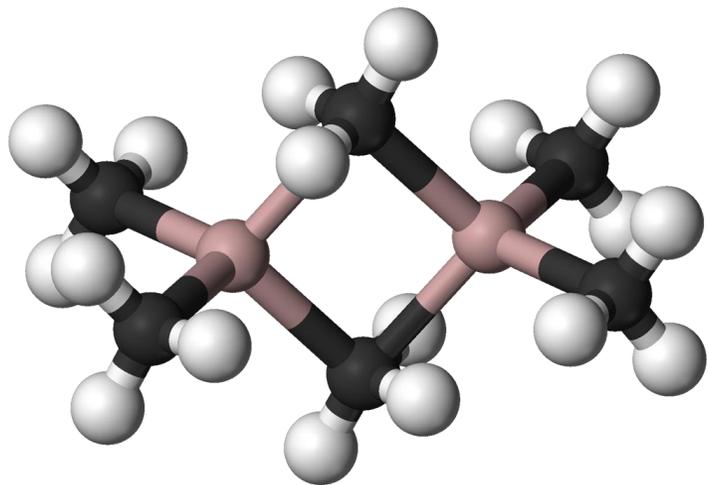
これらの軌道に, エネルギーの低い順から電子が2つ入る.
(水素の電子が1つ, ホウ素の電子が $2 \div 2$ で1つ.

ホウ素は両側にB-H-Bがあるので, 片方の電子は半分)



B-H-Bで、結合1本分のエネルギー
 (=そんなに安定ではない)

アルミも類似の結合を生じる

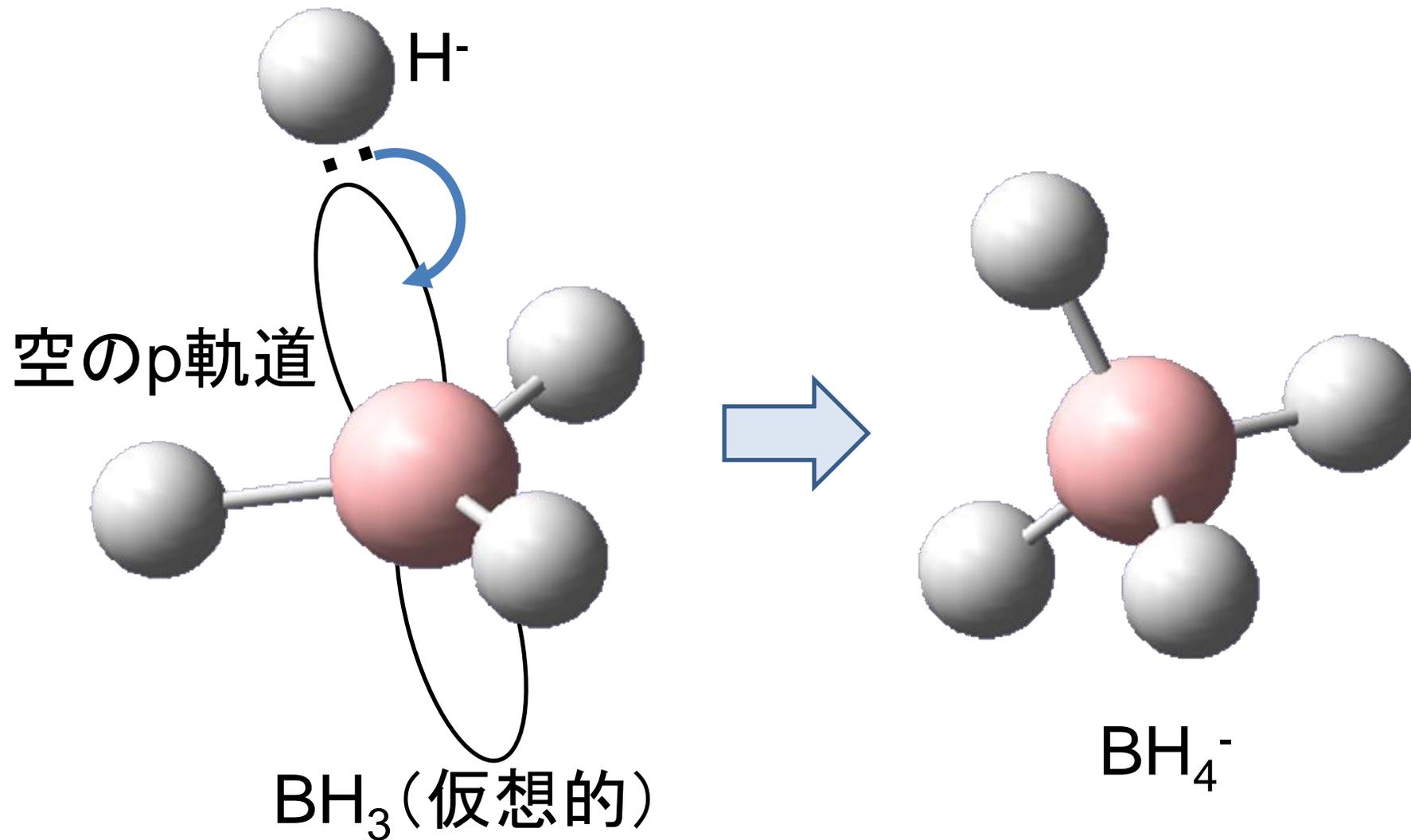


Al_2Me_6
Alの sp^3 軌道と、炭素の sp^3 軌道
から3c2e結合を作る。

トリエチルアルミニウム (Al_2Et_6) はチーグラール・ナツタ触媒の重要な成分の一つ。

(C=C結合を重合させてポリマーを作る触媒。ポリエチレンの合成などに使われる)

水素化物としては、ボラン以外に四水素化塩も重要
形式的には、 MH_3 の空いた軌道に H^- が配位

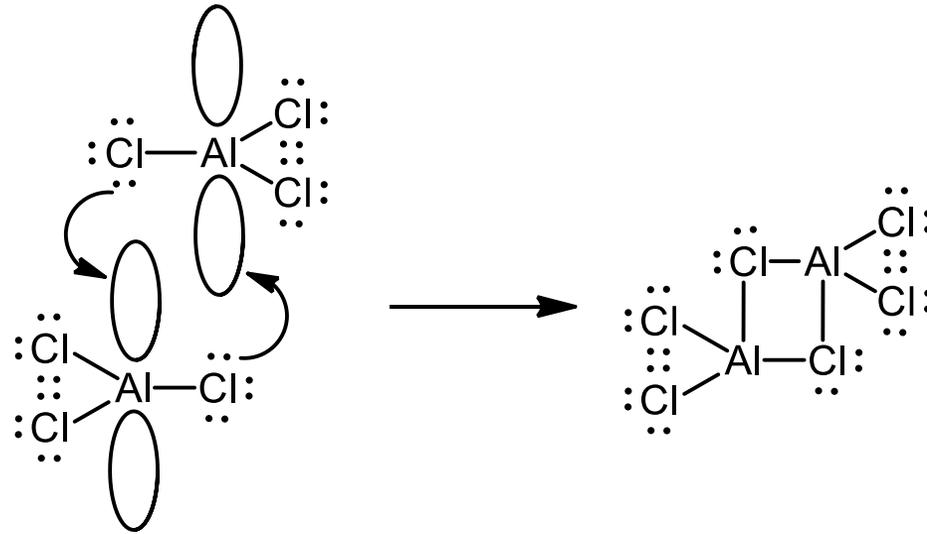


水素化ホウ素ナトリウム ($\text{Na}^+[\text{BH}_4]^-$, ボロハイ)
非常に穏やかに H^- を発生する(水中でも利用可)
還元剤としても良く使用される
有機合成, 無機合成で多用

水素化アルミニウムリチウム ($\text{Li}^+[\text{AlH}_4]^-$, LAH)
かなり強力な還元剤
 $[\text{BH}_4]^-$ 以上に不安定で H^- を出しやすい
有機合成でよく利用される

第13族の化合物:空の軌道を持つ

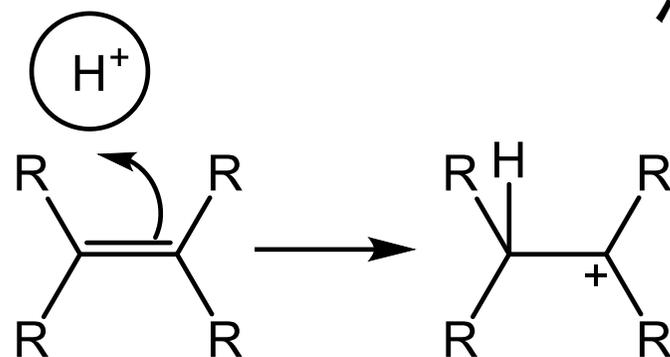
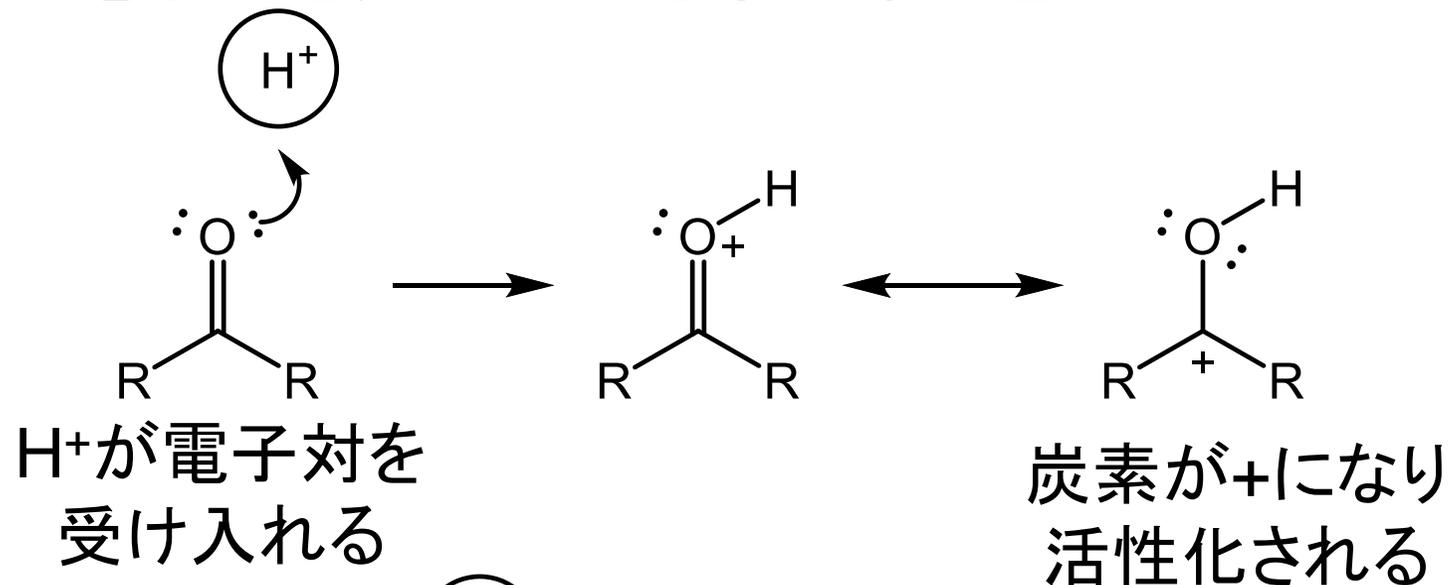
第13族元素のハロゲン化物: MX_3 が多い
空いた軌道を持つため, 二量体化しやすい



オクテット(8電子)を達成するために,
空いた軌道に電子対を受け入れる能力が高い
→ 隣接原子との配位結合

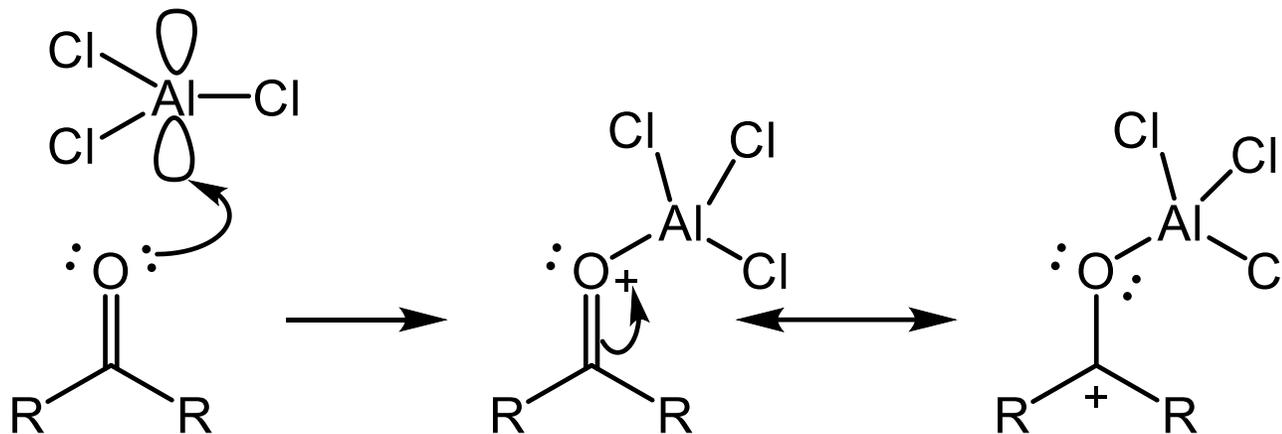
H⁺(プロトン)と同じような性質を持つ

H⁺: 電子対を受け入れる事で相手を活性化



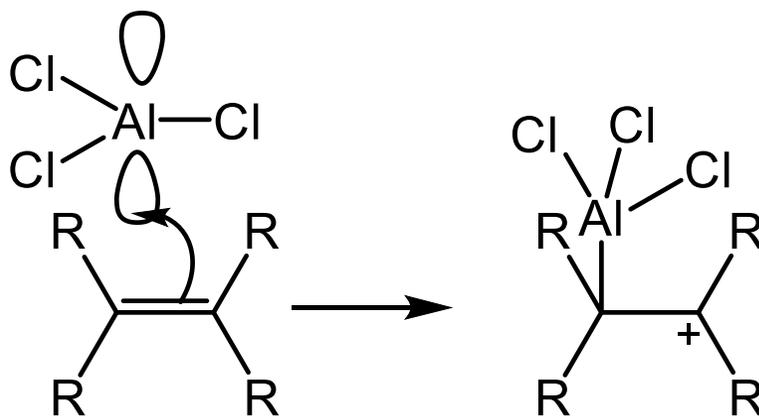
いわゆる「酸触媒」

AlCl_3 などの空の軌道も、全く同じように働く



AlCl_3 が電子対を受け入れる

炭素が+になり
活性化される



H⁺と同じように働く → これらも「酸」と呼べるのでは？

電子対を受け入れるもの = 酸(ルイス酸)

(プロトンにこだわらず, より一般化された酸の定義)

「ルイス酸」という考え方の利点
酸触媒と同じ効果を

- ・有機溶媒中でも様々な分子で起こせる
- ・H⁺の存在で壊れてしまう分子にも適用
- ・置換基のコントロールで反応性を制御
- ・置換基を変えて光学活性な触媒なども作れる

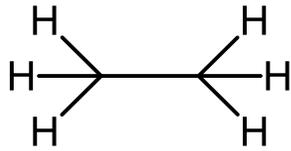
酸触媒反応において, ただのH⁺では出来ない複雑な反応制御を実現出来る.

ホウ素の化合物:BN系化合物

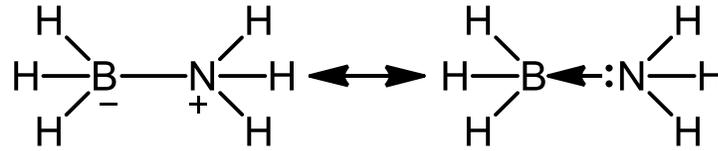
B:炭素より電子が一つ少ない

N:炭素より電子が一つ多い

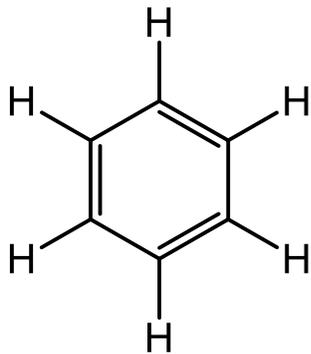
∴C-CをB-Nで置き換えると、電子数的には同じ化合物が出来上がる。似た構造の化合物が多く作成出来る。



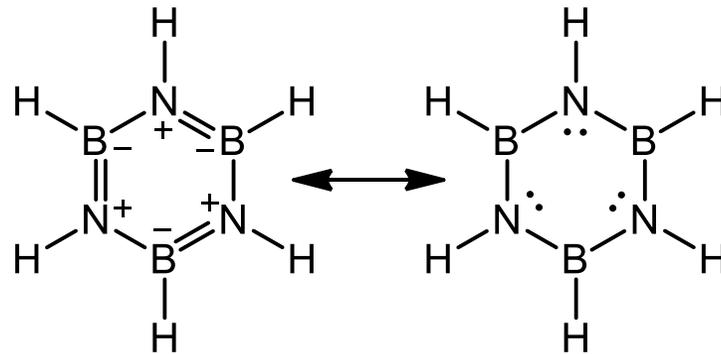
エタン



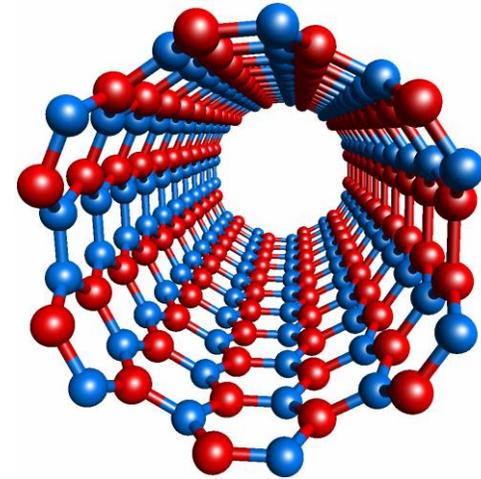
アンモニアボラン



ベンゼン



ボラジン



BNナノチューブ

BN系の化合物は，対応する炭素系の分子と構造はよく似ているが，化学的性質はかなり違う．

C-C結合：電子は均一に分布．

B-N結合：電子がN上に多く分布（元々Nの上にあった電子対を，Bが少し分けてもらっている形）．
このためC-C結合に比べ反応性が高い．

グラファイト：堅く熱を良く通し金属

h-BN：堅く熱を良く通すが，絶縁体

カーボンナノチューブ：結構電気を流す半導体から金属

BNナノチューブ：絶縁体

近年重要性が増している化合物: GaN

- ・Inをドーピングすることで青色での発光を実現
 - 青色発光ダイオード
 - 白色LEDなど(青色光を蛍光体で変換)
- ・硬いため, 熱伝導性が高い → 放熱性が良い
- ・バンドギャップが大きく, 絶縁破壊電界強度が高い
 - 絶縁層を薄くしても, 電流が漏れない
 - 電極間隔を狭くしてもOK(小型化・高速化)
- ・電子の易動度も高い(高速動作等が可能)
- ∴ 高速性 & 高効率を活かして, 高周波デバイスやパワー半導体(大電力のOn/Offを行う素子)に.
(ACアダプタの小型化, モーター制御の省エネ, 太陽光発電の効率化等)

小型のUSB電源 GaNの高効率と放熱性により小型化



<https://jp.aukey.com/products/30w-usb-c-wall-charger-pa-y19> より

安川電機製パワーコンディショナー

	GaN	SiC	Si
コスト	○ Si基板時	× 基板が高い	◎
導通ロス	○	○	×
高温動作	○	○	×
高速動作	◎	○	×
耐圧	低中 1200V	高 数万V	低-高 6.5kV

各種パワーデバイスの特徴



第8回ものづくり日本大賞特別賞(製品・技術開発部門)受賞

https://www.monodzukuri.meti.go.jp/backnumber/06/03_02_09.html

今後, EVを含め多くの分野での利用が期待されている

本日のポイント:

- ・dブロックの存在の影響
(第4周期以降)
- ・電子を引きつける力が強くなり、
イオン性が減り共有結合性が強くなる
- ・ボランの「多中心結合」
- ・広い意味での「酸」とその触媒効果
(ルイス酸)