

無機化学1

第10回：第14族元素とその化合物 2 (Si, Ge, Sn, Pbとその化合物)

本日のポイント:

- ・周期表を下に行くと以下の特徴がある

最外殻が核から遠くなるため共有結合は弱くなる

π 軌道の重なりが減り二重, 三重結合はほぼ不可能

価電子への有効核電荷が減り金属性が強くなる

電気陰性度が下がりF, O, N等との結合が強くと分極

→ 結合を強くする効果

- ・Si-Si結合は弱い, Si-O-Si結合は強い

→ シリコーンの化学(工業的に重要)

Si:おそらく、最も純度の高い結晶が作られている元素

・半導体グレードSi:純度99.999999999% (11N)

特殊用途には14Nや15Nもある.

※Siはギリギリで半導体(結晶構造によっては金属にもなる).

少しの不純物を加えると、伝導電子や正孔が出来て電流を流す.

逆に言えば、絶縁したい部分をきちんと絶縁するにはものすごい

純度のSiを作る必要がある(それを原料に半導体素子を作る).

元素としては非常に豊富

そこらにある石・土は、たいていSiO₂かAl₂O₃かTiO₂が主成分.

ただし、超高純度Siを得ようと思うと原料の選択

が重要(除きにくい不純物が少ないものが必要)

半導体用Siウェハース生産は寡占状態

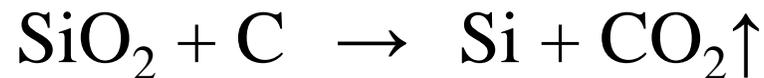
信越化学30.1%, SUMCO(旧三菱住友系)23.2%, GlobalWafers(台)17.0%

Siltronic(独)12.6% SK Siltron(韓)12.3%等(2021年のマーケットシェア)

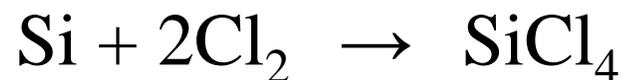
※<https://hasimoto-soken.com/archives/15738>より

Siの製法

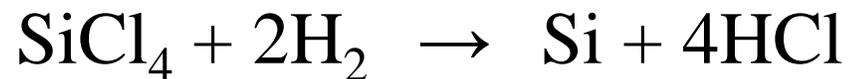
SiO₂を炭素とともに加熱し、還元.



低沸点化合物にし、蒸留. 気化しにくい不純物を除く.

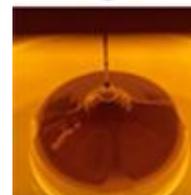
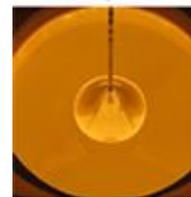


水素還元して高純度シリコンを得る

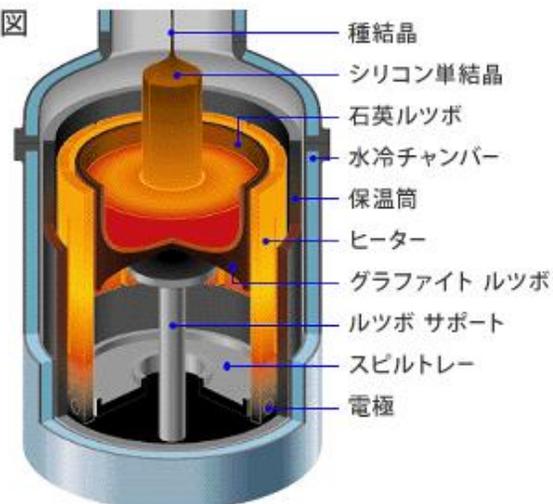


高純度Siを溶融, Si単結晶を種結晶とし引き上げ. 溶融再結晶のようなもの. ゆっくり引き上げる事で不純物は溶液に残り, 純粋なSiだけが結晶化しながら引き上げられていく.

チヨクラスキー法による単結晶シリコンの製造(ほかに、フローティングゾーンという方法もある)



CZ炉 構造図



左: SUMCOによる説明図 https://www.sumcosi.com/products/process/step_01.html

右: 読売新聞オンラインの記事より(写真の提供はGlobal Wafers)

https://yab.yomiuri.co.jp/adv/wol/opinion/science_180903.html

Ge:半導体に利用. 世界で最初のトランジスタはゲルマニウム製.

Siよりスイッチングが速い. ただし温度特性等が悪く, 現在では半導体素子の主流はSi.

Sn: 比較的腐食に強い. 鉄へのスズメッキ(ブリキ)など.

軟らかい金属. 簡単に曲げられ加工が楽. 低温(-30から-40 °Cあたり)で結晶系が変わり, 脆い灰色スズに変化する(cf. スズペスト).

Pb: 非常に軟らかい金属. 密度が高いため, 放射線遮蔽に用いられる.

(ガンマ線の遮蔽は電子数が多いほど効果が高く, 電子数は大まかには質量に比例する. つまり, 重い物質であればそれだけ薄く出来る).

毒性があるため, 最近では用途が縮小中.

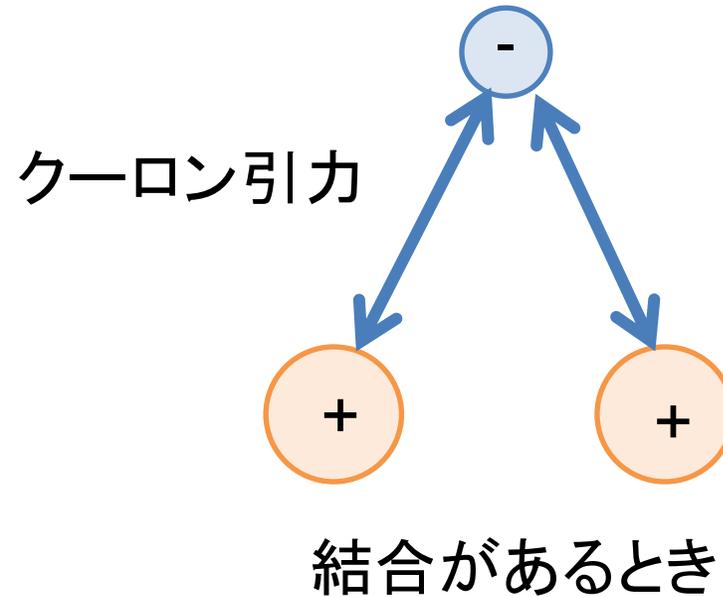
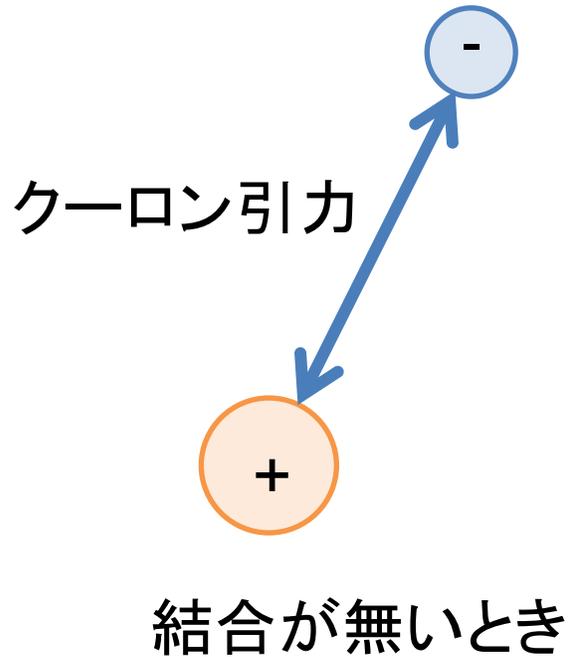
Si(およびGe, Sn, Pb)の特徴: 炭素とどこが違うのか?

- **Si-Si, Si-Hといった結合は, C-CやC-Hより弱い**
(周期表の下の方ほど共有結合は弱い傾向)
その一方でSi-FやSi-O結合は分極の効果が加わり強いので,
Si-SiやSi-Hは水やフッ素で容易に分解しSi-OやSi-Fを作る.
- **π 結合が非常に弱く不安定**
原子が大きいため π 軌道の重なりが小さく, π 結合の安定性が低い
→ 多重結合をほとんど作らない
∴ 酸化物(SiO_2)はポリマー状
O=C=Oと違い, Si-O-Si-O...となる(ガラス)
(O=Si=Oのような二重結合は不安定であるため)
- **sp混成, sp^2 混成を起こしにくい**
 sp^3 は可能だが, spなどは難しい
軌道のエネルギー差や, π 結合の弱さが原因

- ・電気陰性度が低いので, $\delta+$ になりやすい
cf. Si-ClなどはC-Clに比べ分極が強い
- ・高配位数(5配位, 6配位)を炭素より取りやすい
その理由はSiがd軌道をもつから, ではない
原子が大きい事, 電子軌道が広がっており分極しやすいこと
(= 隣接原子との相互作用が作りやすいこと), が理由

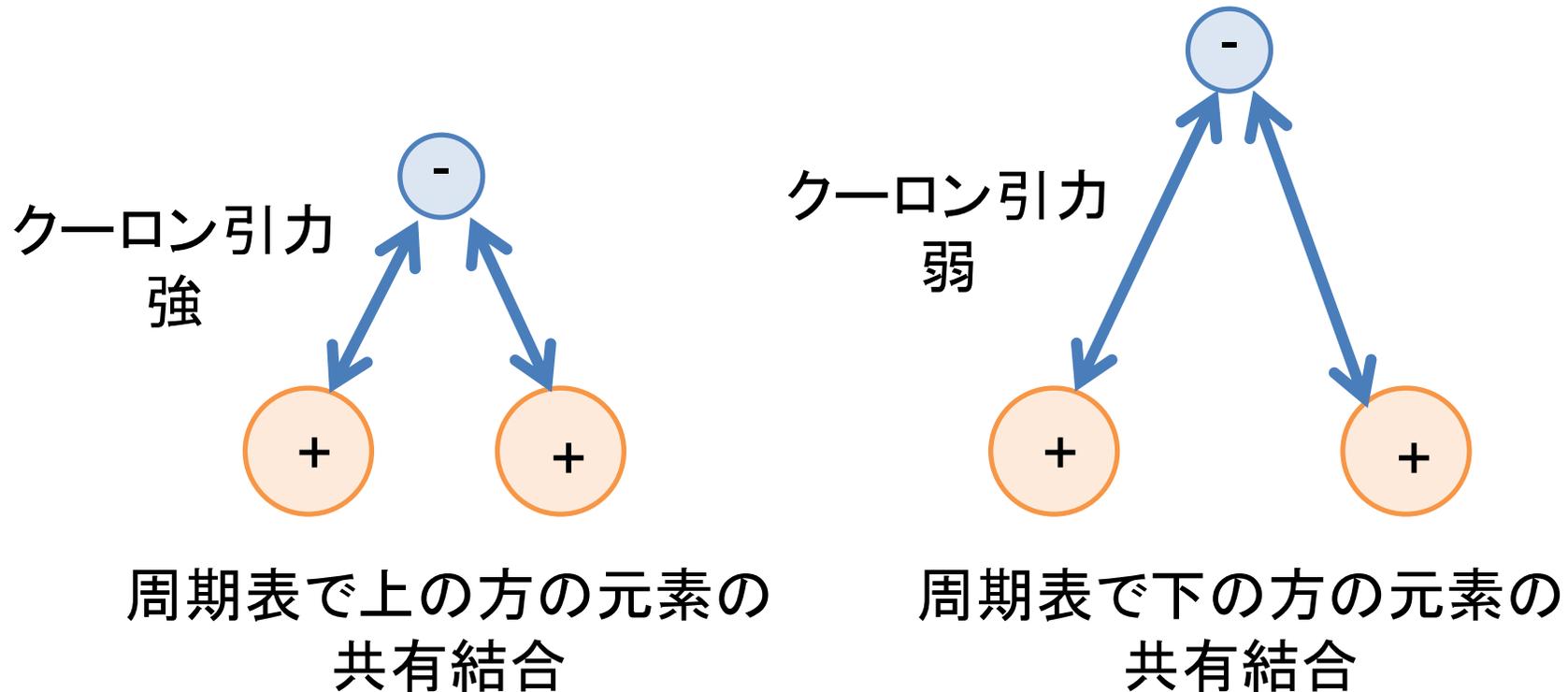
1. 炭素に比べ共有結合が弱い(F, O, Nとの結合を除く)

単純化すると、共有結合の安定化の大部分は、電子が2つの原子核の両方からクーロン引力を受ける事に由来する、と言える(※不正確だが).



ここで、主量子数の大きな軌道（周期表で下の方の元素の外殻電子がいる軌道）は、原子核から遠いところに存在している。

つまり、原子核とのクーロン引力が弱く、結合での安定化が小さい。このためSiに限らず、周期表の下の方の元素ほど共有結合は弱い。

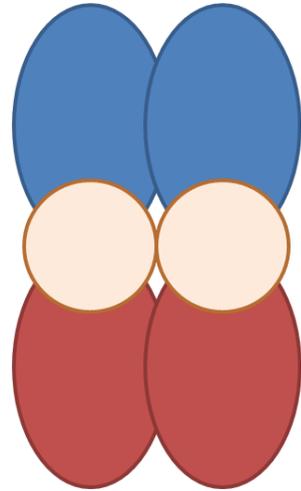


ただし、F, O, Nなどとの結合は分極の効果で強い（後述）

2. π 結合が弱く不安定

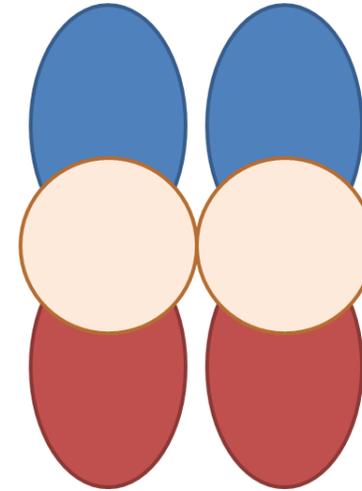
周期表を下に行くほど，原子は大きく，結合距離は長くなる．
遠い原子間では， π 結合が急速に難しくなる．

炭素の場合



π 軌道の重なり: 大
 π 結合の安定化が大きい

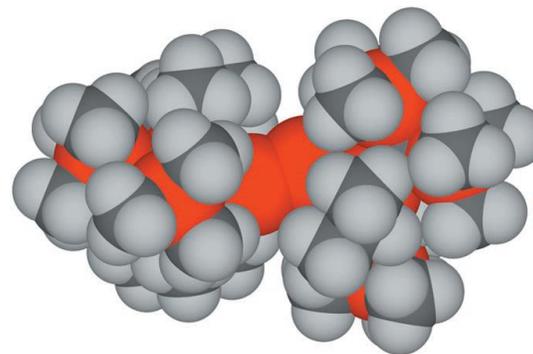
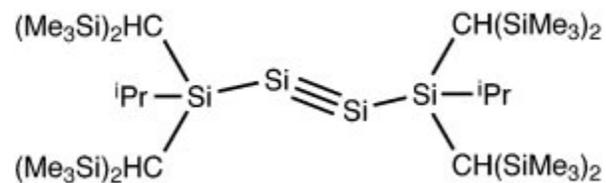
より大きな元素の場合



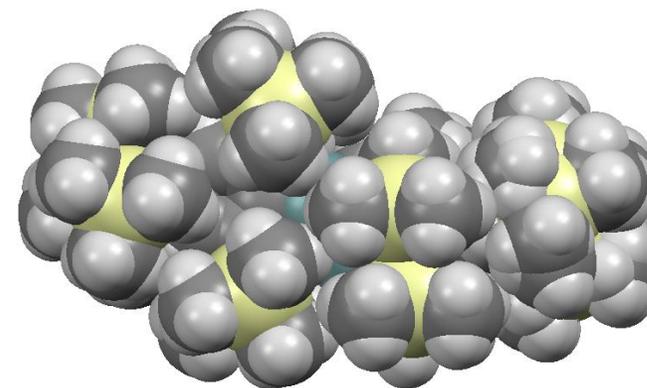
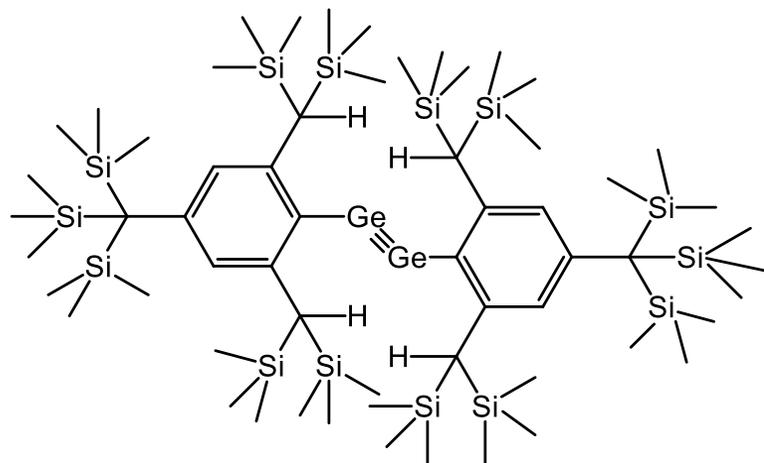
π 軌道の重なり: 小
 π 結合を作っても弱い

炭素より下の原子では，多重結合の安定化が小さい
→ 単結合以外は作りにくい

一応、重い原子の多重結合も、やってやれない事はない



A. Sekiguchi et al., *Science*, **305**, 1755-1757 (2004).



Y. Sugiyama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1023-1031 (2006).

しかし前述の通り, Si以下の元素では多重結合があまり安定ではなく, これらの分子も多重結合部位をバルキーな置換基で覆い隠す(=外部の分子の影響を受けにくくする)事でようやく存在出来ている.

これは炭素の二重結合や三重結合が安定で多くの化合物を与えているのとは対照的.

炭素からなる有機化合物の多彩さは, このような

- ・多重結合が自由自在に作れる
- ・混成軌道も思いのまま

という特徴に支えられている.

∴ Si, Ge, Sn, Pbでは, 化合物の幅は狭くなる

3. s軌道とp軌道が混成しにくい

- 原因は非常に複雑で説明が困難.
(s軌道とp軌道の空間分布のズレが大きくなる, sとpの軌道のエネルギーのズレ, 相対論的効果などいろいろなものが混ざった結果のため, 説明しにくい)
- とにかく, 周期表の下の元素ほどs軌道とp軌道の混成が起こりにくくなる, と言われている.

炭素ではs軌道とp軌道を好きなように混ぜられるため、 sp 、 sp^2 、 sp^3 の各種混成軌道が作れる。

一方、Siなどではp軌道にs軌道を多量に混ぜるのが難しくなることから、「p軌道に少しだけs軌道を混ぜる」 sp^3 混成は何とか出来ても、s軌道とp軌道を1対1で混ぜる sp 混成は難しい。

さらに、 π 結合が弱いので sp や sp^2 混成を作る利点も無い。

このためSi以下の原子では、 sp^3 混成(もしくは、混成しないそのままのs軌道やp軌道)以外にはなりにくい。

4. 電気陰性度が低いので、炭素よりやや δ_+ になりやすい

周期表で下の方の原子：

最外殻軌道が核から遠くなるので、核からの引力が弱い

→ 電子を引きつける力が弱い(= 電気陰性度が小さい)

cf. C:2.55, Si:1.90, Ge:2.01, Sn:1.96, Pb:2.33

(Ge, Pdで一段増えているのは、第13族で話したようにdブロック、fブロック元素が間に挟まる分だけ核の有効電荷が増えているから)

このため、炭素以上に結合が分極しやすく、結合の分極が大きくなりがち。

例：C-O結合より、Si-O結合の方が分極が大きい

(Si-Oの方が、Siはプラスに、Oはマイナスに近い)

結合が分極すると何が起きるのか？

通常、イオン結合と共有結合は似たような強さとなっている。

- ・力としては、イオン結合（分極した原子間のクーロン力）の方が強い。
しかし、イオン半径は意外に大きいので、あまり近づけない。
（＝引力も弱くなる）
- ・共有結合を作ると、原子間隔が非常に近くなるので、引力が強くなる。
このため、本来イオン間の引力より弱い共有結合の引力を補って、
結合を強くしている。

結合が分極するとどうなるのか？

結合距離（＝原子間の距離）は共有結合と同等のまま（＝通常のイオン結合より短い）、イオン結合と同様の強いクーロン引力が働く。

→ 結合が非常に強くなる。

「原子が大きくなって結合が弱くなる効果」

よりも

「イオン結合性が加わって結合が強くなる効果」

が大きくなる場合が出てくる(分極が強い場合)

例えば

C-C: 346 kJ/mol Si-Si: 222 kJ/mol

と同種原子なら炭素の方が結合が強いのに対し、

C-F: 485 kJ/mol Si-F: 565 kJ/mol

C-O: 358 kJ/mol Si-O: 452 kJ/mol

C-N: 305 kJ/mol Si-N: 355 kJ/mol

のように、分極が強い場合はSiの方が結合が強くなる。

5. 高配位数を取りやすい

良くある間違った説明

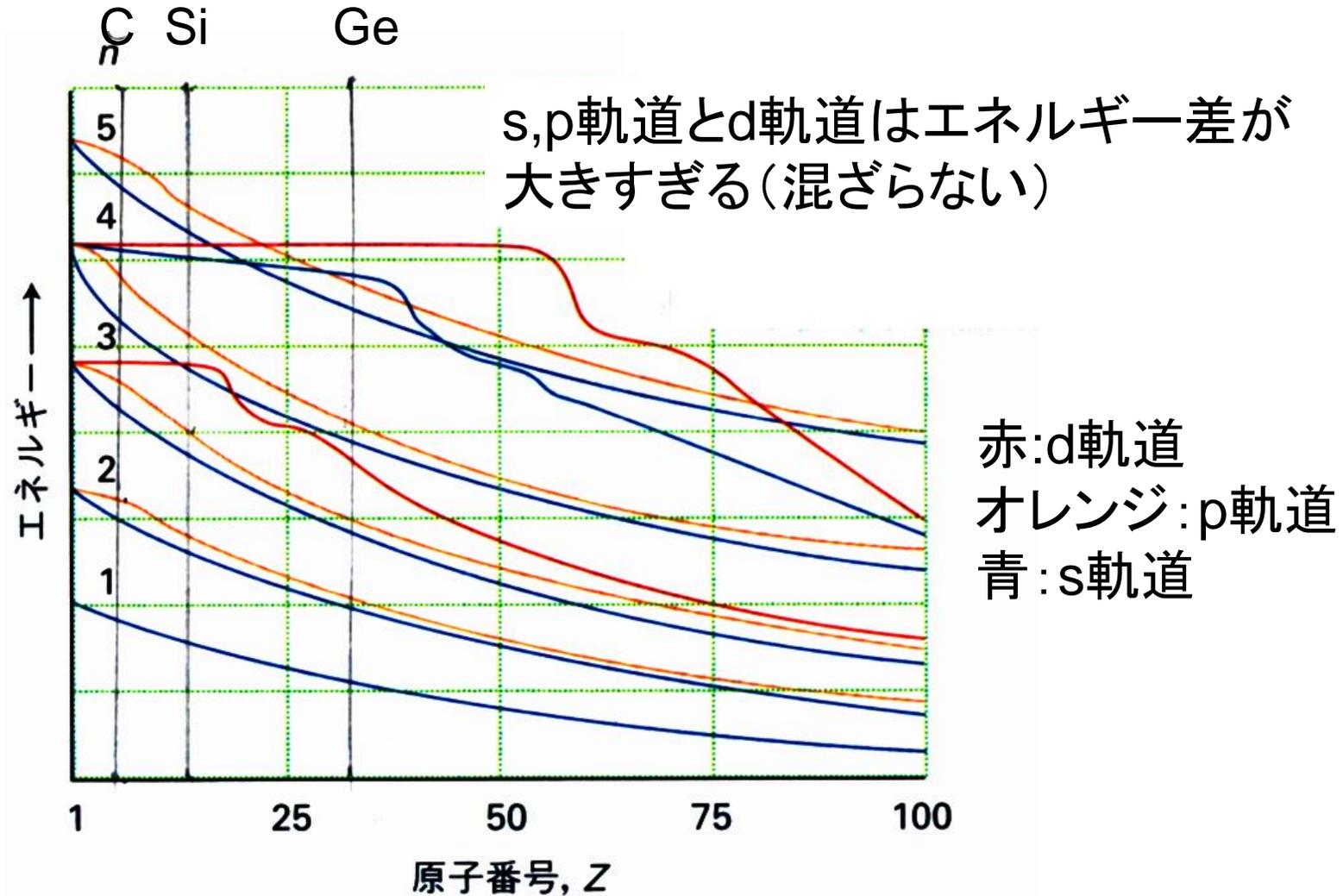
「第3周期以下の元素は、d軌道も結合に使えるから5配位以上が可能」

間違っている点1

実際には、d軌道はほとんど混成に利用出来ない

実はかなり昔から指摘されていた。2-30年以上前に、既に間違いである事が判明している。(量子化学計算の結果、dの寄与はほぼゼロ)しかし今でもこの説明がされる事がある。

原子ごとの各軌道のエネルギー



間違っている点2

実際には、第2周期の元素も5配位以上が可能

※5配位, 6配位の炭素を含む分子などが合成されている.

これらの分子においては、8電子則は破れている事も多い(例えば NF_5 ではNは価電子が10個).

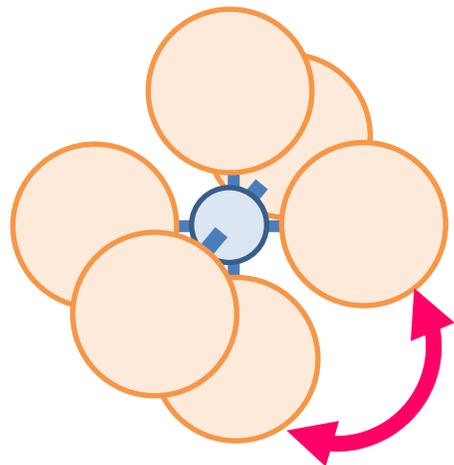
しかし8電子則は元々、「分子軌道」という正しい描像の近似でしか無い.

これらの超原子価分子も、複数原子上に広がった分子軌道に電子が入っている、という見方をすれば何の矛盾も無い.

なぜ第2周期の元素では, 5配位以上がほとんど無いのか?

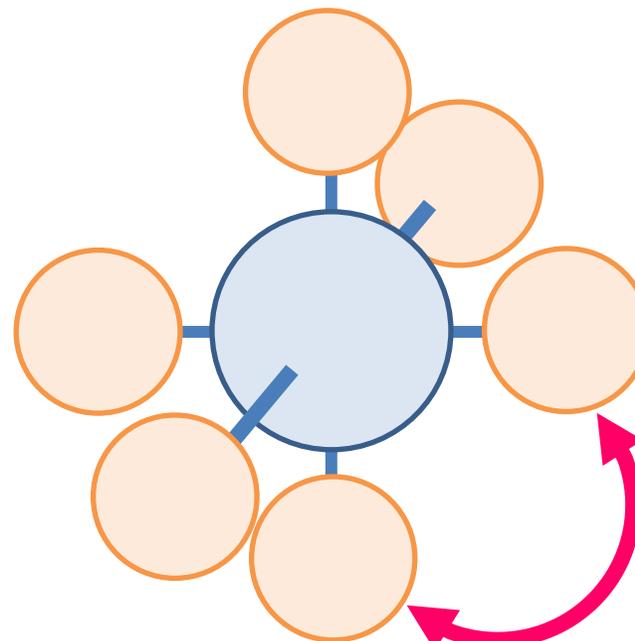
→ 実際には, 原子サイズの問題
(第2族元素の回にも説明)

中心原子が小さい



立体反発: 大
(不安定)

中心原子が大きい



立体反発: 小
(安定)

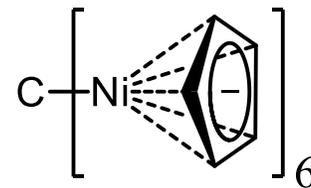
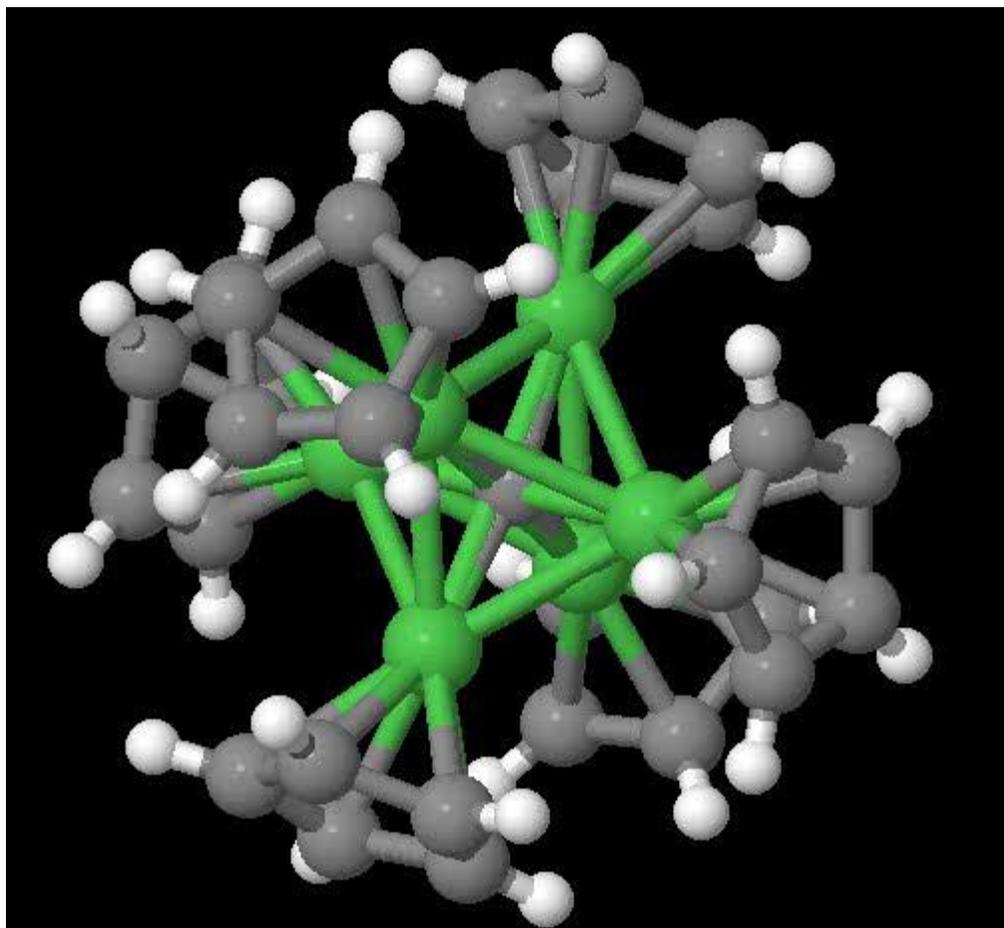
そのため、小さな原子を外側に付けると、
第2周期の元素でも5配位以上が実現出来ると考えられる。

CLi_6 : 8面体状. 6本の結合で価電子10個をもつ。
気相実験にて観測済み。

NF_5 : 三方両錘. 窒素は価電子10個. 理論的には存在。
しかし今のところ実測には成功していない。

この他にも、有機合成的に無理矢理に中心原子の近くに
他の原子をもってくる事で5配位以上を実現した分子が
存在する。

具体例: $[(\text{NiCp})_6(\mu_6\text{-C})]$ 分子



シクロペンタジエニルアニオン
(π 電子で遷移金属に配位)

W. Buchowicz et al., *Inorg. Chem.*, **51**, 8292-8297 (2012)
[dx.doi.org/10.1021/ic3008409](https://doi.org/10.1021/ic3008409)

Si(およびGe, Sn, Pb)の化合物

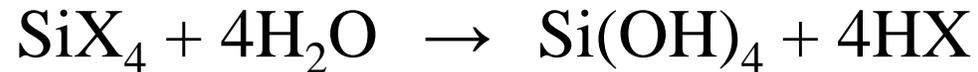
1. ハロゲン化物

基本はMX₄

炭素に比べ原子の大きいSi, Ge, Sn, Pbは, 4配位状態でも隙間があり水分子などの接近が可能.

→ 炭素に比べ加水分解を受けやすい

特にSiは酸素原子との結合が強いため, 容易に

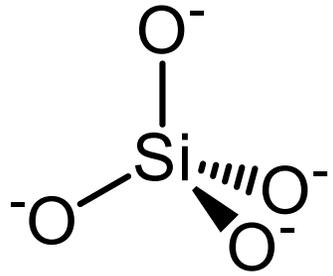


などの分解を起こす.

Sn, Pbでは不活性電子対効果により, +4価では無く+2価も取りやすい(SnCl₂, PbCl₂等). 特にPbCl₄は不安定で, 自発的にPbCl₂とCl₂に分解する(Pb⁴⁺は酸化力が強い).

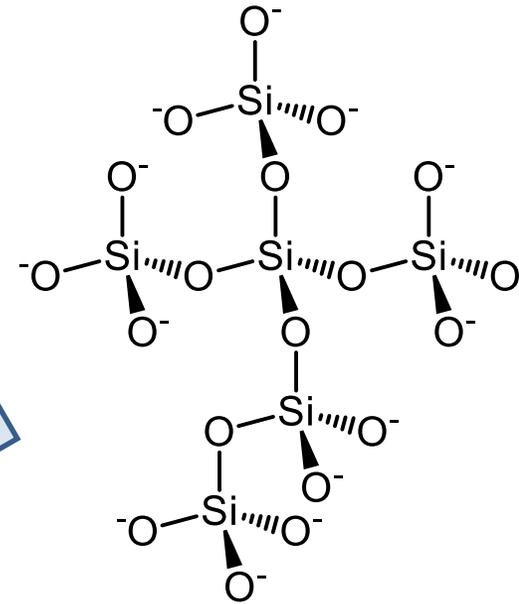
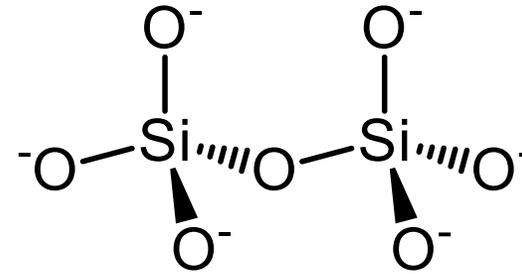
2. 酸化物

ケイ酸

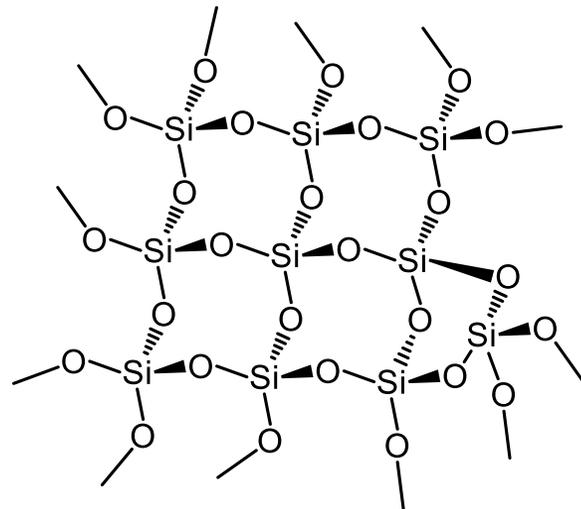


基本ユニット
(四面体)

頂点で連結

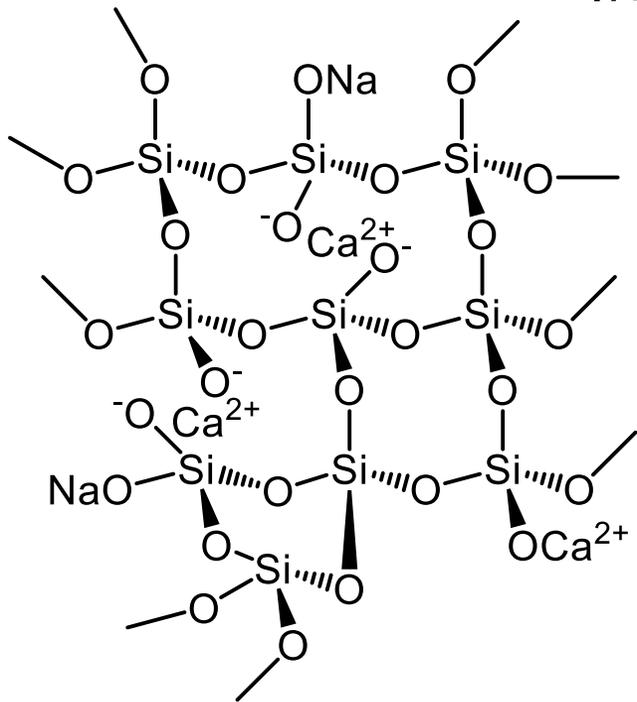


ポリケイ酸



SiO₂(シリカ, 石英, 水晶) ※実際には三次元的に結合

ガラス：非晶質. Na^+ や Ca^{2+} で Si-O-Si 結合を一部破壊



構造がゆるみ, 融点(軟化点)が下がる

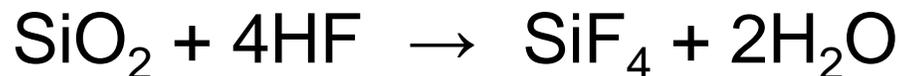
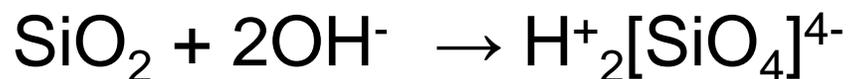
(石英: 1700°C , ガラス: 数百 $^\circ\text{C}$)

→ 加工が容易

Si-O 結合が強く, 化学的に強い

→ 化学実験用器具

ただし, 強塩基やフッ酸に溶ける



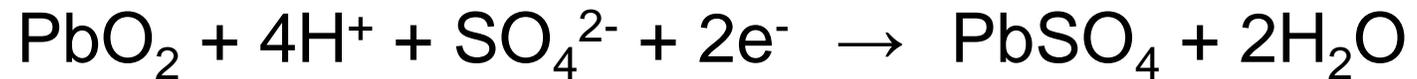
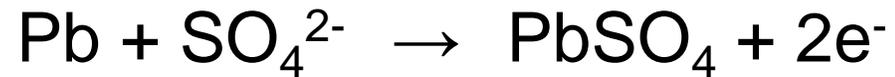
ケイ酸類は, シリカの殻をもつ珪藻類や, イネ科植物の構造材になるなど, 生物もよく利用している.

Geの酸化物: SiO_2 に似ているらしい. 用途はあまり無い.

Snの酸化物: SnO (不活性電子対効果)と SnO_2 が存在
 SnO_2 はITOなどの透明電極にも使用

Pbの酸化物: PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 などが存在.

PbO_2 は鉛蓄電池の電極(安価だが重い).



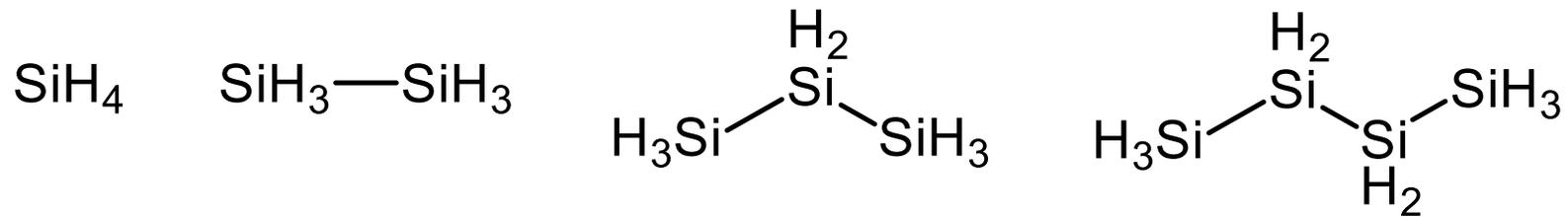
※鉛蓄電池の容量はLi-ion電池よりかなり少ない.

(体積当たりだと1/6など)

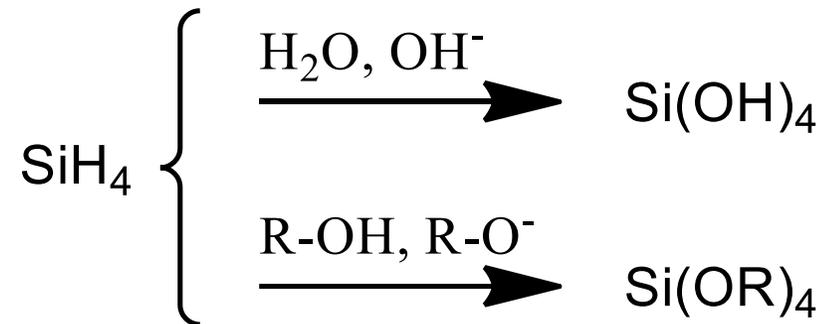
しかし, リサイクルが容易 & 資源が豊富で安い.

3. 水素化物(水素化ケイ素, シラン)

シラン類：炭化水素のケイ素版



- ・Si-Si結合：弱くて切れやすい（周期表の下の方は結合が弱い）
→ Si₄あたりが通常合成出来る限界
- ・Si-H結合も弱い
酸や塩基の存在下で容易に加水分解（Si-O結合は強い）。



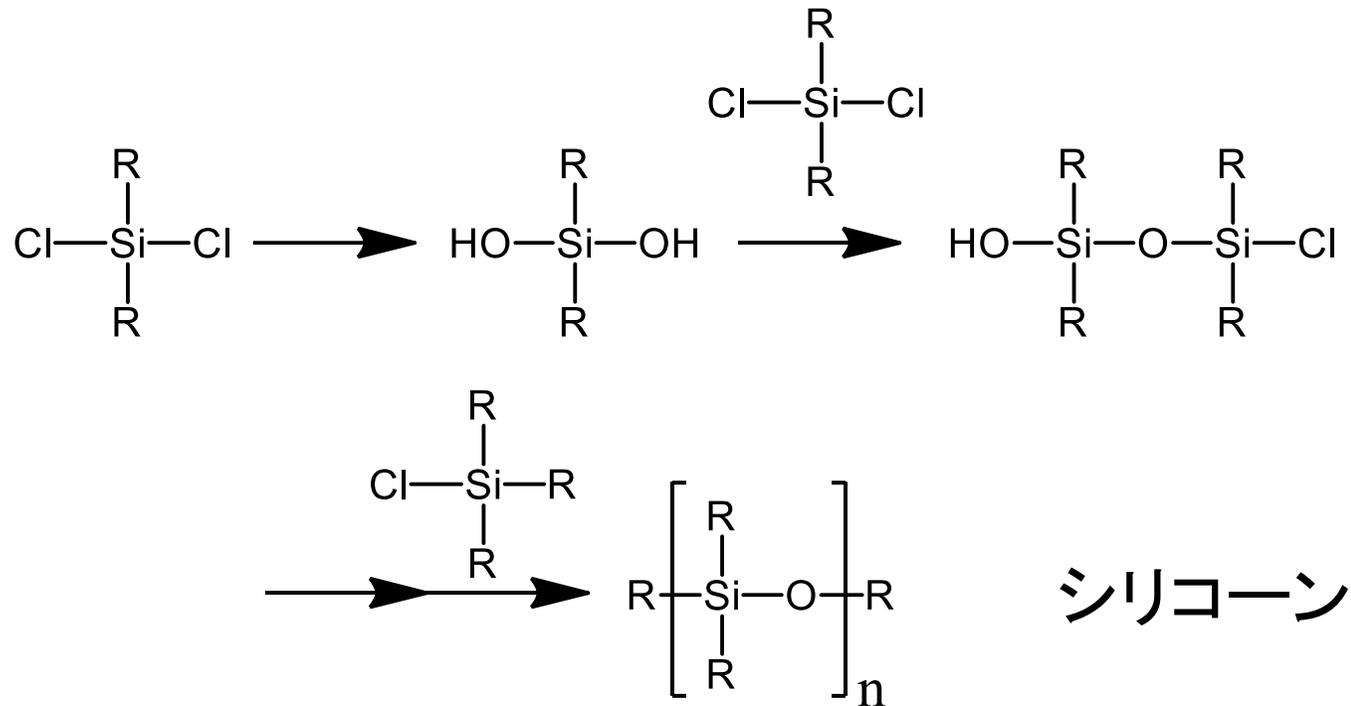
なお、電気陰性度はC>H>Siであるため、
結合はC^{δ-}-H^{δ+}に対しSi^{δ+}-H^{δ-}となる。

4. 有機ケイ素化合物

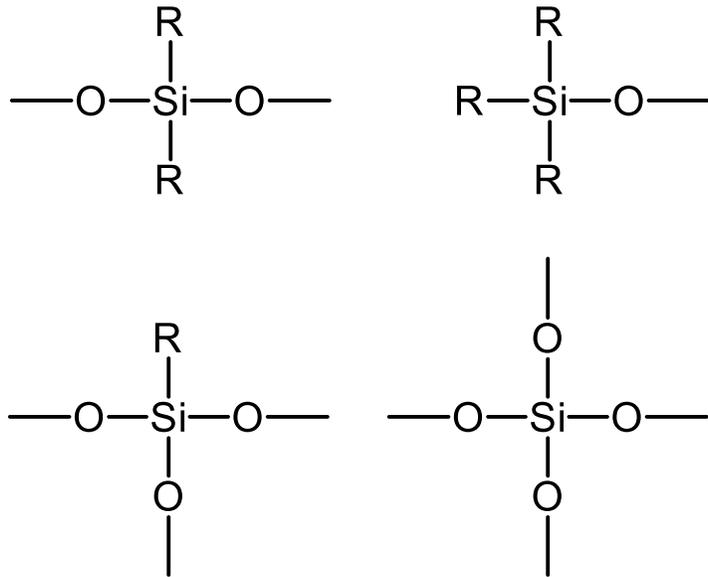
有機ケイ素化合物: Si-C結合をもつ物質



加水分解による重合



- R_2SiCl_2 は直鎖状にどんどん繋がっていく
- R_3SiCl と繋がると重合が止まる
- $RSiCl_3$ や $SiCl_4$ は枝分かれ構造を作る



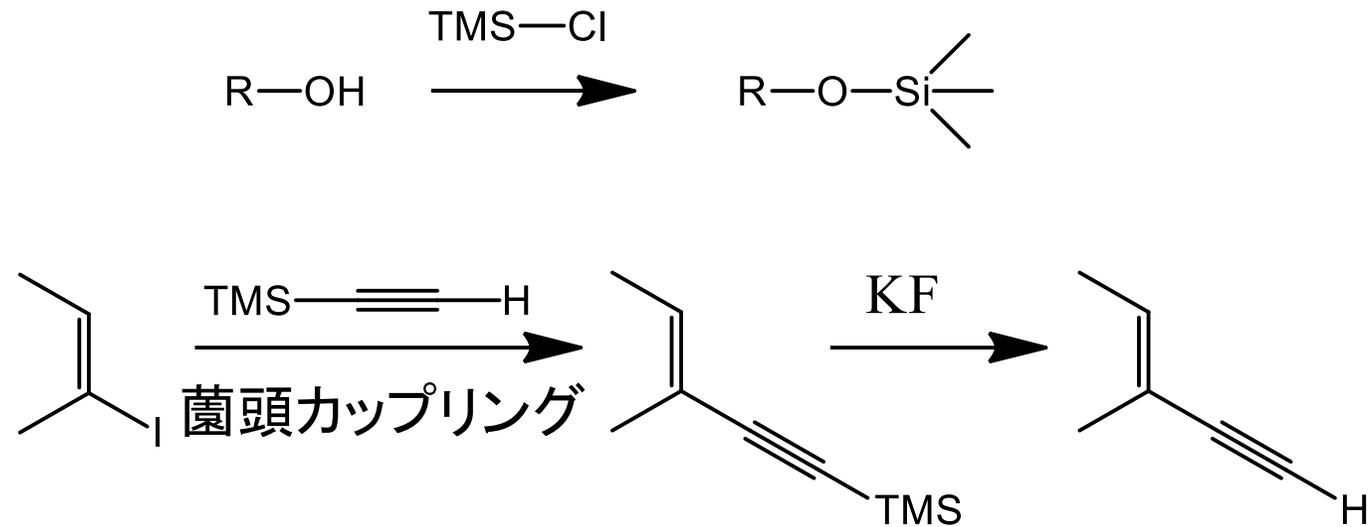
R_2SiCl_2 , R_3SiCl , $RSiCl_3$ の混合比,
側鎖Rの変化により, 物性を自在に
コントロール.

シリコーンオイル, シリコーン樹脂,
シリコーンゴム 等

(オイルバスのオイル, 化学用の
ゴム栓, 撥水スプレー等)

熱や化学的にそこそこ強く, 粘性の温度変化も少ないので
熱媒体やパッキン・充填剤, コーティング剤など, 日常的・
工業的にさまざまな場所で使用される非常に重要な物質.

有機化学では, トリメチルシリル基を保護基として使用



OHなどの塩基やF⁻で簡単に外せる保護基
(マイルドな条件で外せるので便利)

有機ケイ素化合物は非常に多彩で特性も様々。
にもかかわらず、現在までのところ有機ケイ素化合物は
生体内からは全く見つかっていない。

生物はとんでもない元素を組み込んだ有機物を使う種が
いるので、有機ケイ素を使うものが居てもおかしくは無い
のだが.....

(見つけたらかなり大発見だと思います)

※無機のケイ酸などの形で利用する種は多数存在

5. Ge, Sn, Pbの有機金属化合物

有機ゲルマニウム化合物

R_4Ge という化合物を作れるが、そもそもGeの量が少ないためあまり利用はされていない。

(熱分解して高純度のGeを作る際には利用)

有機スズ化合物

R_3SnH : 毒性のある物質。過去には船舶への貝やフジツボ付着を防止するために塗料に混ぜた。

(これらが付着すると抵抗が増え、燃費が悪い)

その後水産資源への毒性が問題になり、使用禁止。

R_2SnX_2 や $RSnX_3$ といった2置換, 1置換体は触媒として利用される。ただし近年, 規制はこれらへも広がりつつあり, 徐々に代替材料への置き換えが進んでいる。

有機鉛化合物

Et₄Pbがかつて自動車用ガソリンに添加される。
(燃焼しにくい特性を活かしたノッキング防止剤)
しかし排ガス中の鉛の毒性が問題視され、禁止に。
(日本では1980年代までで使用は終了)

本日のポイント:

- ・周期表を下に行くと以下の特徴がある

最外殻が核から遠くなるため共有結合は弱くなる

π 軌道の重なりが減り二重, 三重結合はほぼ不可能

価電子への有効核電荷が減り金属性が強くなる

電気陰性度が下がりF, O, N等との結合が強くと分極

→ 結合を強くする効果

- ・Si-Si結合は弱い, Si-O-Si結合は強い

→ シリコーンの化学(工業的に重要)