

無機化学1

第11回：第15族元素とその化合物

本日のポイント:

- 窒素, リンは生体中で重要な役割を果たしている.
- 窒素は N_2 として安定. $N\equiv N$ 三重結合は非常に強い.
→ N_2 を分解して他の分子にするのは結構大変.
- Nには非共有電子対が存在
→ N-Nの単結合は弱い
- P以降は結合が伸び, 非共有電子対間の反発が弱くなる
→ P-Pなどの結合はN-Nに比べ安定に.
- アンモニアは水に似た性質を示す

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																						

表のみかた (例)

原子記号: H
原子番号: 1
元素名: 水素
原子量: 1.008

■ 金属元素
■ 非金属元素
■ 室温で気体
■ 室温で液体
■ 室温で固体

周期表のだいぶ右側なので、電子を引きつける性質が結構強くなっている。
 (右に行く＝原子核の価数が増える。一方、遮蔽効果はそれより弱い程度にしか増えず、両者の差分がクーロン引力の増加になる)

第15族元素：特徴がなかなか難しい。

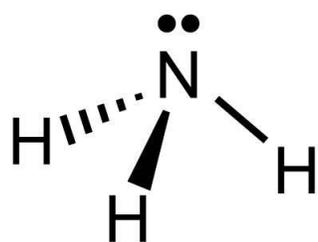
- ・周期表を縦に見たときの変化がわりと不規則でわかりにくい。
- ・非常に多彩な酸化数を取り、これがまた複雑さに輪をかける（酸化数： $+5 \sim -3$ ）。
- ・その一方で、化学的な性質や生物化学的に非常に重要な元素（N, P）を含む。このため、避けては通れない。

第15族元素に共通する特徴 & 第15族内での傾向

- ・価電子は5つ

-3から+5価までの酸化状態をとることができる

3つ電子を受け取り8電子に



3本の結合を作り, 1つの非共有電子対をもつことが多い

→ 三角錐構造をとりやすい

非共有電子対で金属へ配位できる化合物が多い

- ・SiやGeにドーピングすると半導体素子が作れる.

SiやGeより電子が1つ多い

→ この余剰の電子が放出され, Siなどで伝導を担う

- ・下の元素ほど金属的(周期表の一般的性質)

ただし, As, Sb, Biの差は小さい(全て半金属)

窒素：生物の基本元素の一つ (CHON, CHONPS)

窒素は、生物にとって必要不可欠な元素。

- ・アミノ酸($R-NH_2$)やその重合物であるタンパク質($R-CO-NH-R'$)の構成要素
- ・DNA, RNAなどの核酸「塩基」にも含まれる
- ・シグナル分子としてのNO(活性酸素の一種) etc.

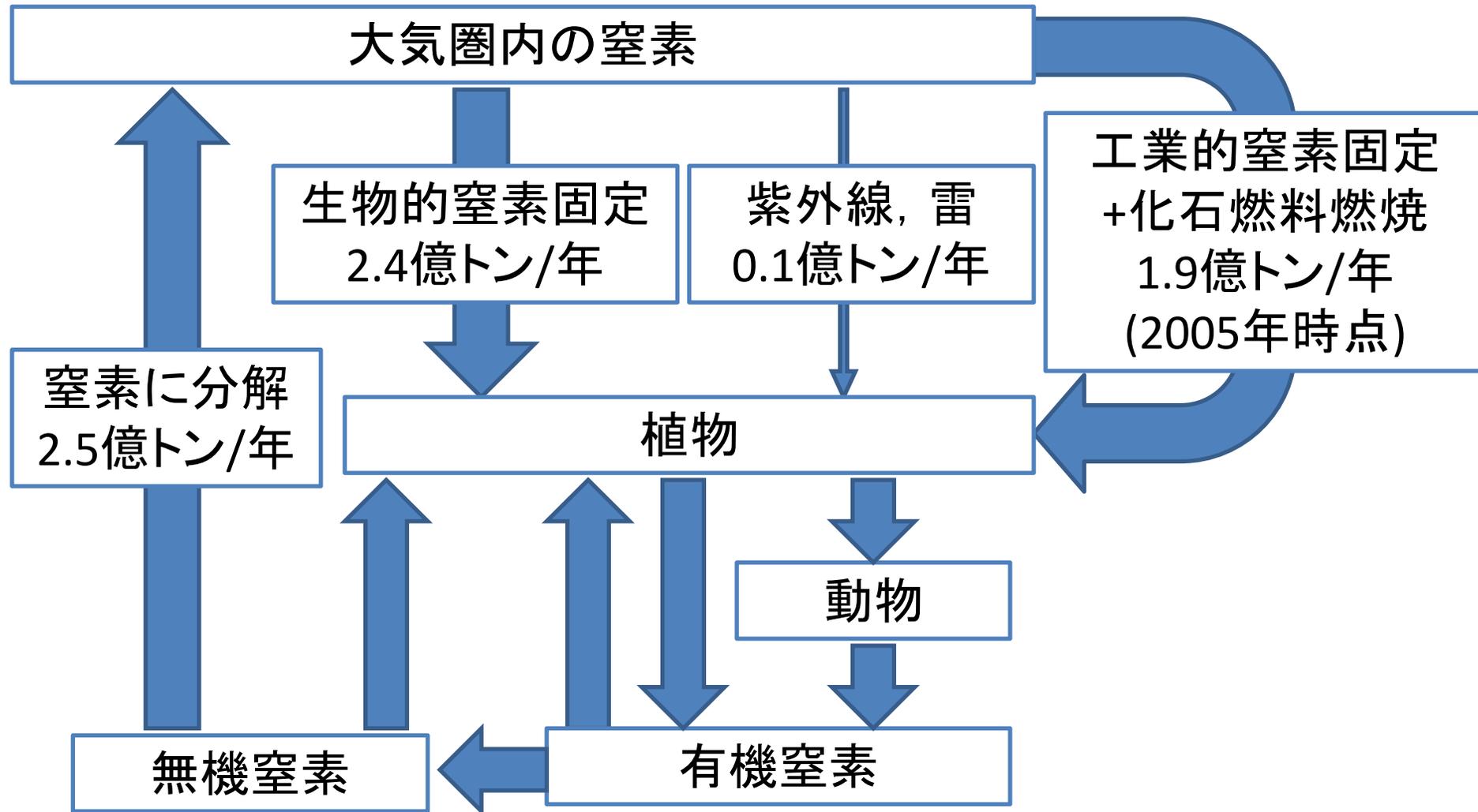
大気中には多量に存在(大気の約80%)。

しかし、窒素分子は非常に安定(3重結合、最も安定な分子の一つ)であり、他の分子への変換が困難 → なかなか生物が利用出来ない。

ごく一部の細菌は、窒素を分解してアンモニアへと変換することが出来る(根粒菌など)。

この少ない窒素を循環させながら、生態系が存続している。

自然界での窒素循環



Science, 320, 889-892 (2008) 他
※推計されている量は研究により幅がある

現在の人類は、自然が固定している窒素と
ほぼ同量の窒素を工業的に固定



自然界を循環する窒素の量が約2倍に増加
(土壌・水系への過剰蓄積, 各種弊害も発生)

我々の体内の窒素原子は
50%以上がハーバー・ボッシュ法に由来
(肥料に使われるため, 穀物・食肉中の比率は高い)

肥料としての窒素

窒素(とリン)は, 生物が多量に使う必須元素にもかかわらず, 自然界での存在量が少ない(= これらが律速).

そのため, 窒素やリンを肥料として加えると, 農作物の収穫量が大きく増大.

近世以前: 堆肥等による窒素・リンの補充

近世: リン鉱石, 硝石(KNO_3)などを原料にした肥料の開発

硝石: 排泄物, 動植物の死骸等の分解 $\rightarrow \text{NH}_3$

それがアンモニア酸化細菌により NO_2^- に, さらに亜硝酸酸化細菌により NO_3^- になる.

天然には海鳥の糞の堆積物(グアノ)や, インドや南米の乾燥地における鉱物として産出(チリ硝石).

(ただし近世では, これらは主に火薬の原料に使用)

19世紀, 急速な工業化と人口増加 → 食糧不足に
グアノや硝石を肥料に転用

→ 農業生産の大幅な向上(2倍以上に) → 人口増加

当時の硝酸, リン酸系鉱物の最大の生産国: ペルー

遠洋の島が海鳥の休憩地 → 糞が堆積(グアノ)

大規模な採掘により枯渇 → 他の産地の探索

チリで, 硝石の大規模鉱床の発見(チリ硝石, NaNO_3)

「硝石戦争」(ペルー&ボリビア vs チリ. チリの勝利に終わる)

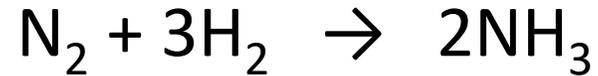
資源獲得競争. さらに, チリ硝石もいつかは枯渇する

→ 工業的に窒素を固定出来ないか?

(各国の化学者が研究)

ハーバー・ボッシュ法の開発:「空気からパンを作る」 (または,「水と石炭と空気からパンを作る」とも)

ドイツのフリッツ・ハーバーが高温・高圧化での窒素の NH_3 への変換に成功



※500-1000°C近い高温が必要で, そのままでは工業化不可能

カール・ボッシュによる各種改良

- ・高温・高圧下でも稼働出来る反応プラントの設計
- ・連続反応方式によるプラント稼働率の向上
- ・腐食を防ぐ壁面構造
- ・反応温度・圧力を下げられる高性能触媒の開発

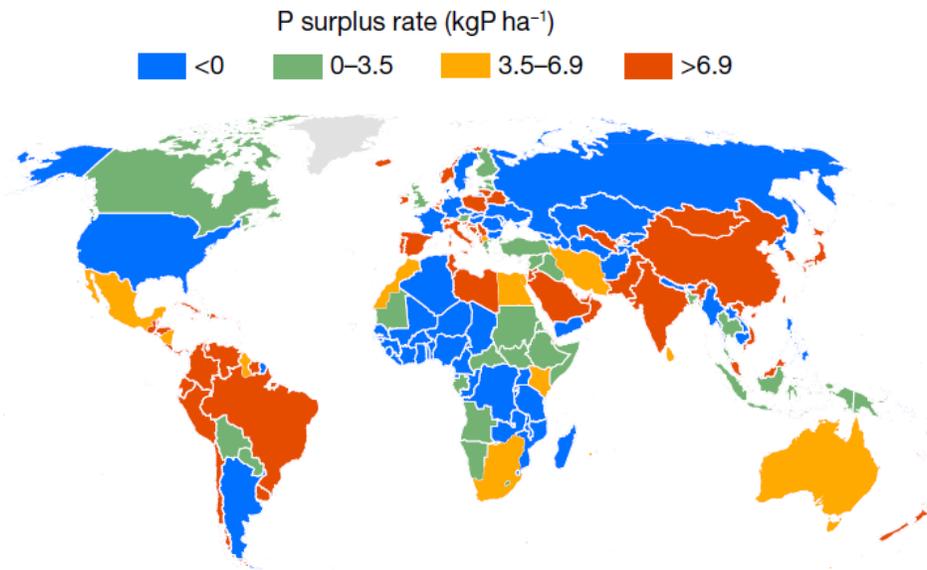
世界初のアンモニアの工業的大規模生産

リンも窒素同様生物に重要な元素

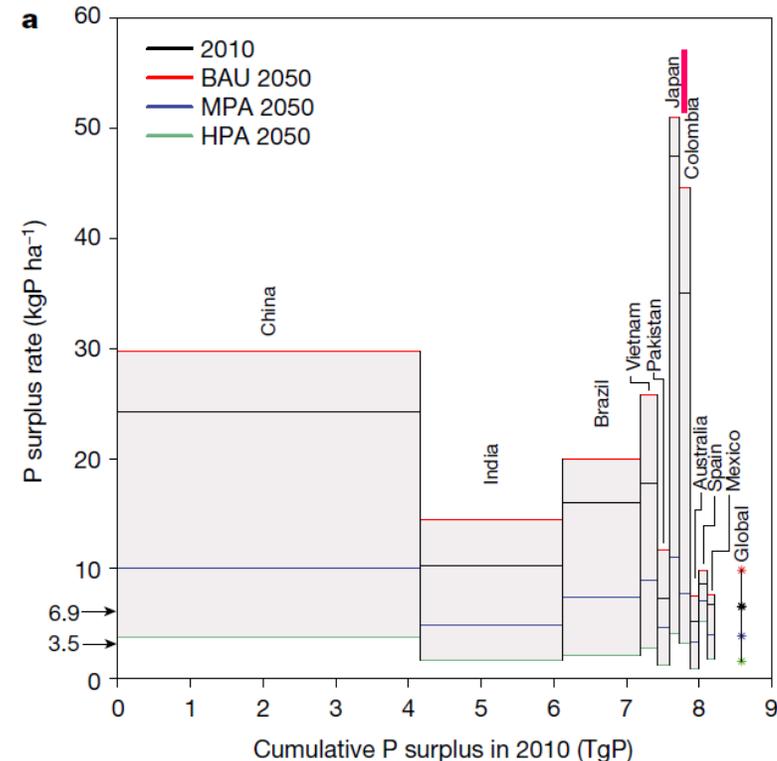
- ・金属イオンと、溶解度の低い塩を作り固定化しやすい
- ・そのため、窒素同様、肥料の主要要素の一つ
(生物に重要な元素だが、環境中の量が少ない)
- ・かつてはグアノ(海鳥の糞の堆積した岩石)から抽出
(現在でも一部はグアノ由来)
- ・現在の主流は、リン鉱石(アパタイト類)から抽出
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (リン鉱石の中心), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (骨, 歯など)
cf. Fを含む歯磨き粉での歯の再石灰化
リン鉱石:かつては海洋のプランクトン?(未解明)
- ・低コストでの採掘が難しくなりつつあり、枯渇の危機
(枯渇すると、現代の農業が破綻する)
アメリカなどは戦略物資として輸出制限を開始

リンは農地での過剰使用も問題

- ・収穫量を上げるために大量にリン肥料をつぎ込む
 - 本来の必要量以上に過剰使用（特にアジア，南米）
 - 日本の過剰使用も顕著（肥料を無駄に使う文化）
 - リン資源の枯渇，環境汚染などの問題



過剰量 = 使用量 - 収穫物中のリン



図は T. Zou et al., *Nature*, **611**, 81-87 (2022) より

ヒ素

- ・古くから毒物として知られる。インド・バングラデシュなど世界の複数の場所に高ヒ素地域が存在し、健康被害を生じている。
- ・GaAs半導体に使用。Si半導体へのドーピングなども。
- ・木材の防虫・殺菌等にも使用される(使用削減中)
- ・液晶用ガラスに添加(こちらも削減中)

アンチモン

- ・こちらも(ヒ素ほどではないが)毒性あり。
- ・各種合金材料(鉛バッテリー電極)、触媒などに使用
- ・ Sb_2O_3 が難燃剤として樹脂や合成繊維等に使用される

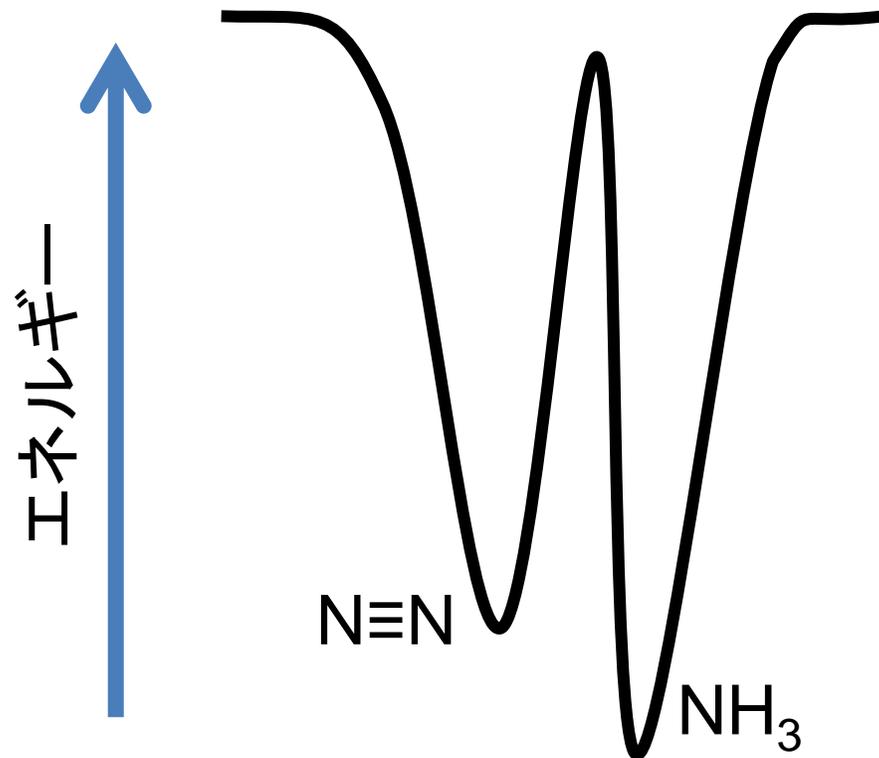
ビスマス

- ・ほぼ毒性は無い(弱い毒性があるという説もあり)
- ・融点の低い合金なので、毒性の強い鉛の代わりに低融点合金(ハンダ等)、スプリンクラーの弁(熱で溶ける)などに使用されている。
- ・触媒や各種合金への添加物としての利用もある。
- ・変わったところでは、オキシ塩化ビスマスとしてさまざまな化粧品に添加されている(鱗片状の微結晶によりパール的に輝いて見える)。

N, P, As, Sb, Biの単体の性質

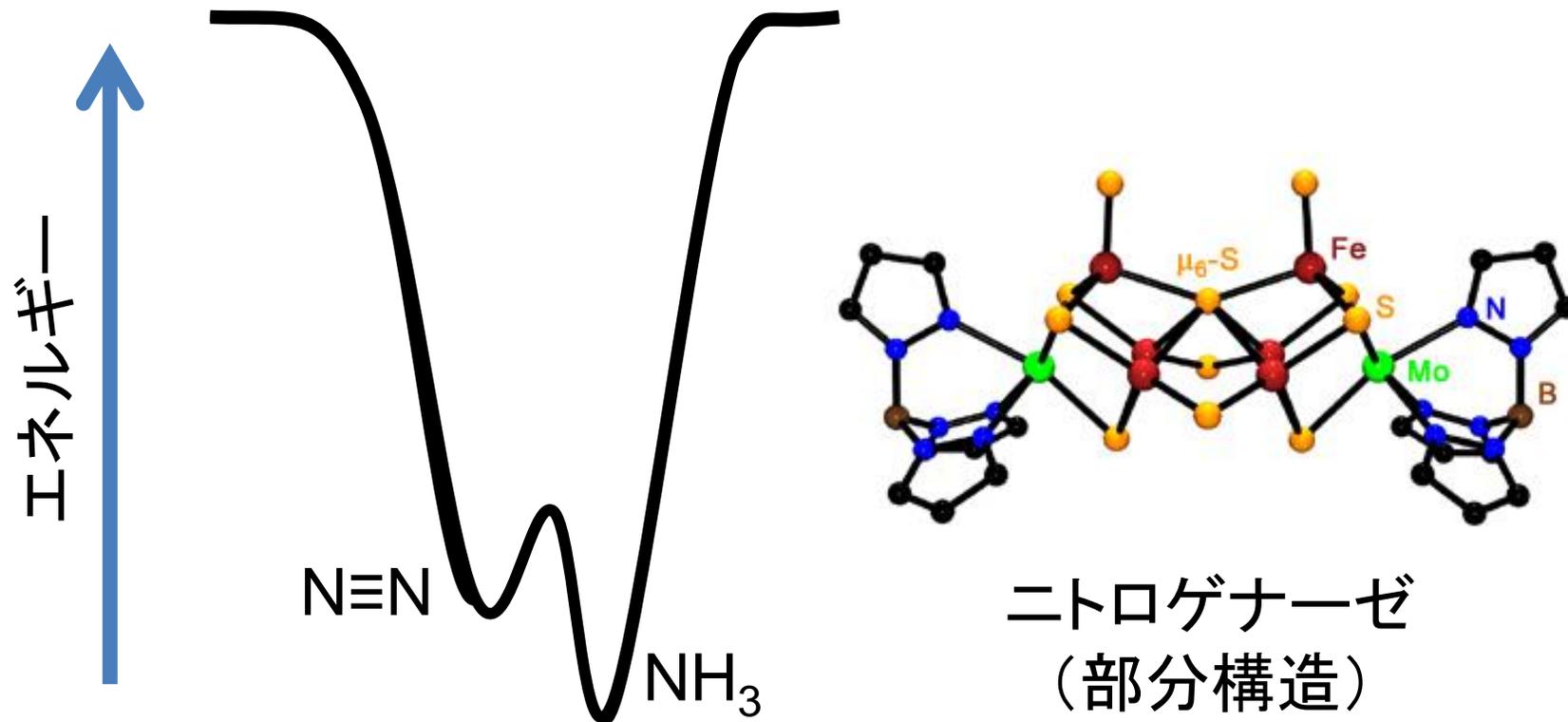
窒素単体の構造: 2原子分子 ($\text{N}\equiv\text{N}$)

- 3重結合が非常に安定
- アンモニアなどの方がエネルギー的には安定だが、変換の途中で $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合を切るのが難しい。
根粒菌は酵素 (= 触媒) で途中のエネルギーを下げる。



窒素単体の構造: 2原子分子 ($\text{N}\equiv\text{N}$)

- ・3重結合が非常に安定
- ・アンモニアなどの方がエネルギー的には安定だが、変換の途中で $\text{N}\equiv\text{N}$ 結合を切るのが難しい。
根粒菌は酵素(=触媒)で途中のエネルギーを下げる。

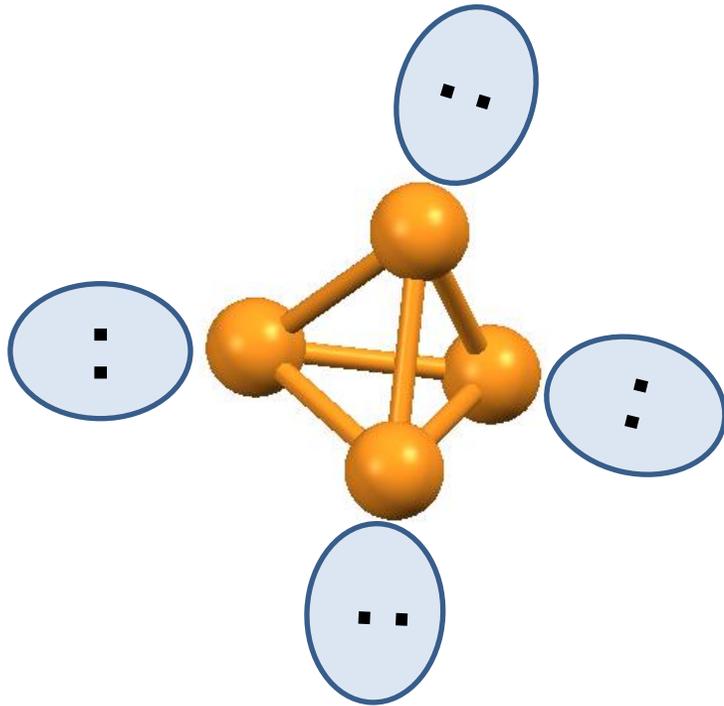


P, As, Sb, Biの単体: 2原子分子にはほとんどならない

周期表の下の方の元素は原子が大きく, π 結合が弱い

→ 複数原子と複数の単結合を作った方が遙かに安定

リン: 4原子で正四面体状の分子 (P_4) となる (白リン)



全ての原子が

- ・結合3本
- ・非共有電子対1つ

の閉殻構造をとれる。

しかし, 結合角が 60° と歪み大

(自由な sp^3 は 109°)

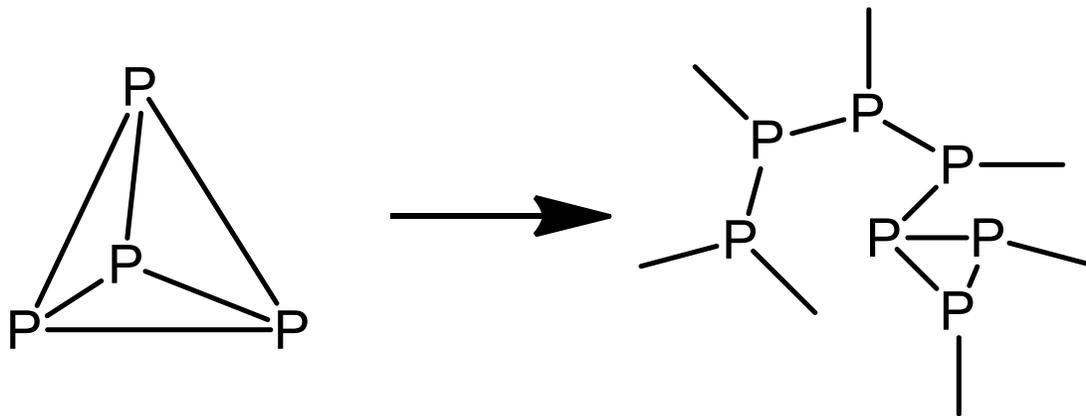
→ やや不安定で, 反応性高い
(かなり有毒)

初期のマッチに使われ, 事故多発

白リンは分子性の物質で, 分子間の相互作用が弱い.
→ 融点が高い(44 °C). 気体でもP₄構造を維持

800 °C以上あたりで分解をはじめ, P₂分子(N₂に似ている)を生じる.

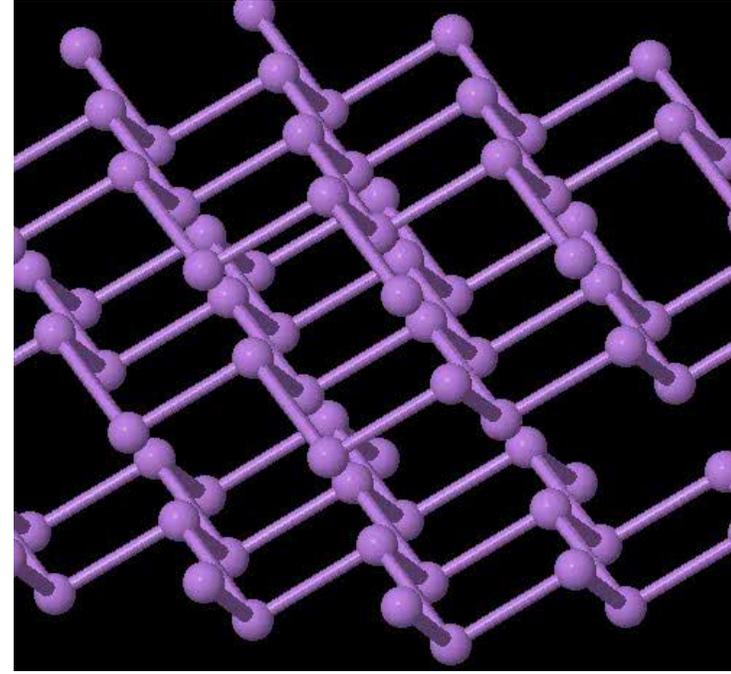
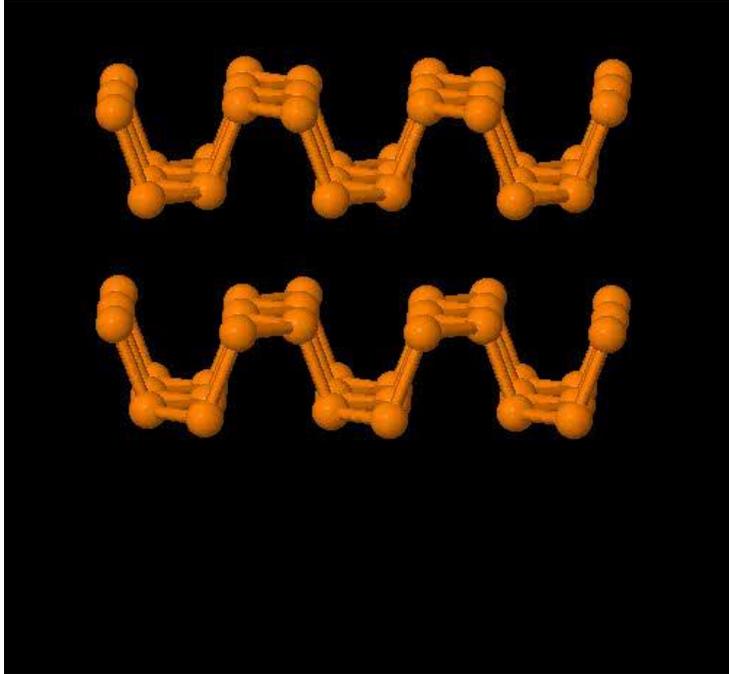
赤リン: 白リンを加熱. 結合が崩れ, 架橋構造が生じる
(不定形のポリマー状固体)



高融点(590 °C), 安定. 摩擦で燃えるのでマッチの側薬に使用

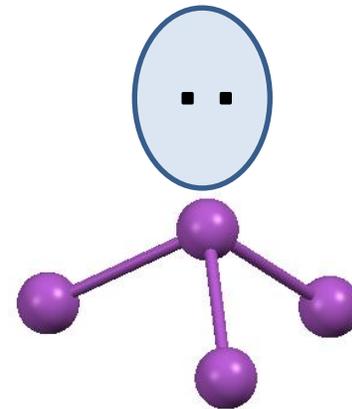
シート状の黒リンも存在(左)

ヒ素, ビスマスもシート状構造をとる(右, リンとはやや違う構造)



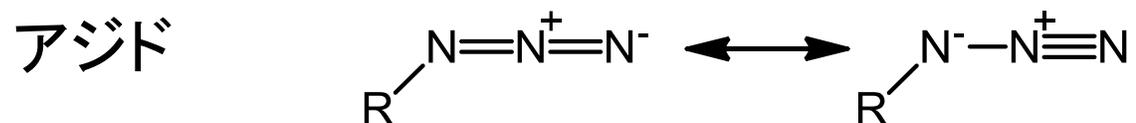
基本構造は, どちらも sp^3 結合
(結合3本, 非共有電子対1つ)

なお, ヒ素はリンと同じく4原子
分子にもなる(四面体, As_4)



アジ化物・アジド (N_3^- , R-N_3)

- ・窒素3原子からなるイオン & 置換基.
- ・アジ化物イオン N_3^- は, CO_2 と等電子化合物
→ 同じように直線構造



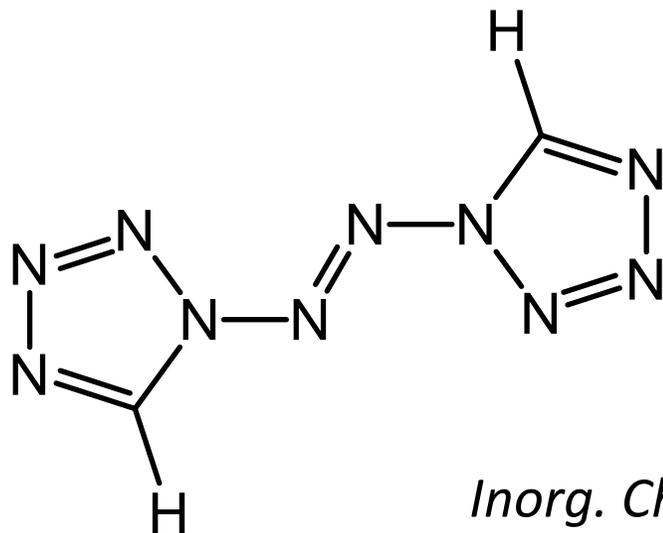
これらは, 末端の窒素状の非共有電子対を使って, 金属イオンへと配位できる(錯体の形成).

窒素分子 (N_2) が非常に安定であるため, これらアジ化物やアジドは熱や衝撃で容易に分解, N_2 を発生する.

衝撃で連鎖的に分解し, 爆発するものも多い

→ 2000年頃まではエアバッグに使用

さらにはこんな分子まで合成した人も.....

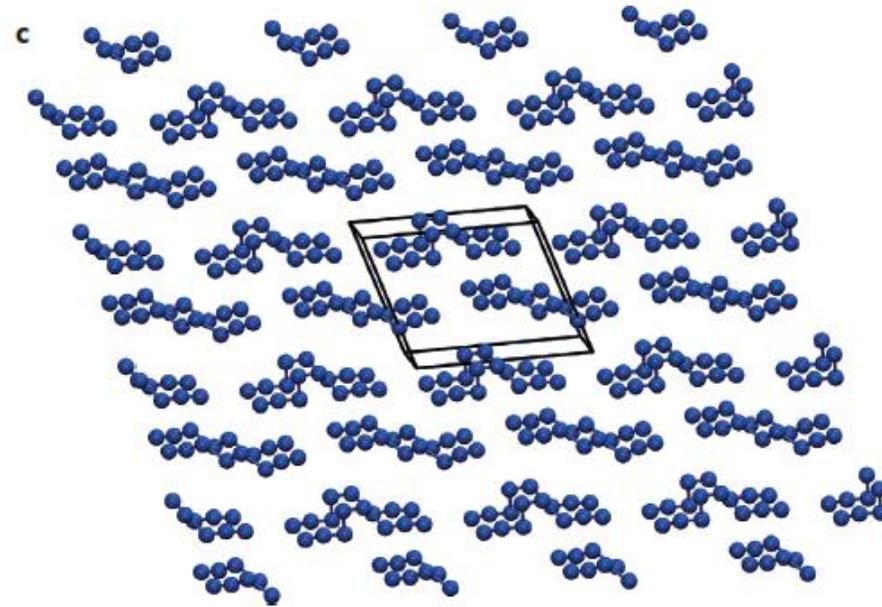
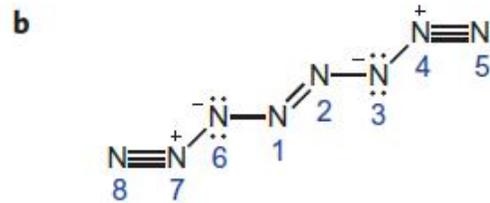
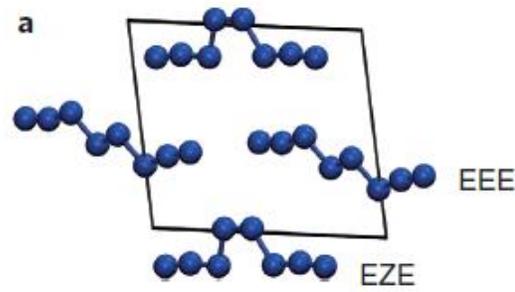


Inorg. Chem., **50**, 2732-2734 (2011).

どこからどう見ても不安定.

実際, 電気, 熱, 摩擦, 叩く, 等々, どんな刺激を与えても爆発するらしい. それどころかRaman測定用のチューブに粉末を入れる際の摩擦で爆発, エバポで乾燥させたあとエバポの回転速度を下げたらその衝撃で爆発, どの程度の摩擦や衝撃で爆発するのか調べようとしたら測定下限以下で爆発, というレベルで爆発しやすいらしい.

さらに、実際に合成されたわけではないが、理論計算では純粋に窒素原子のみからできている爆薬、などというものもあり得ると報告されている。

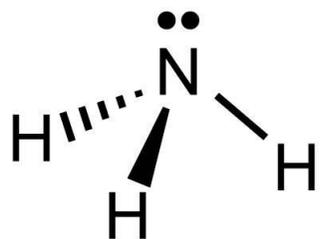


Nature Chemistry, **6**, 52-56 (2014)

窒素に超高压をかけると生成する(と予想される) N_8 分子。
計算上は、一度生成すると常圧に戻しても準安定状態としてこの「固体の窒素」を取り出せる可能性があるらしい。
(ただし間違いなくかなり強烈な爆発性)

第15族元素の水素化物

窒素の水素化物: アンモニア (NH_3)



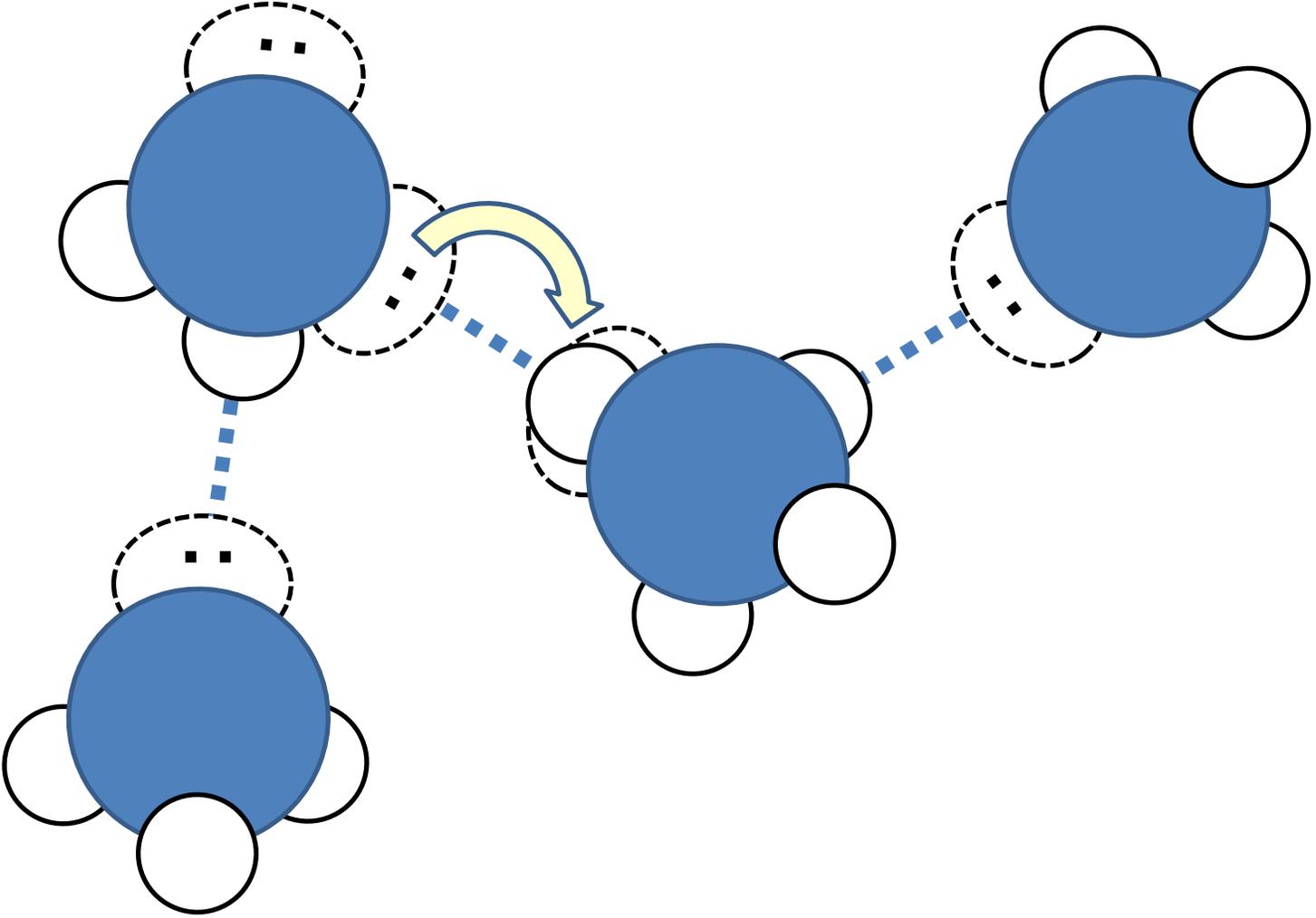
- ・三角錐型
- ・3本のN-H結合と, 非共有電子対
- ・Nの電気陰性度が大きいので, N-Hは強く分極
→ $\text{N}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}\cdots:\text{N}$ という水素結合を作る

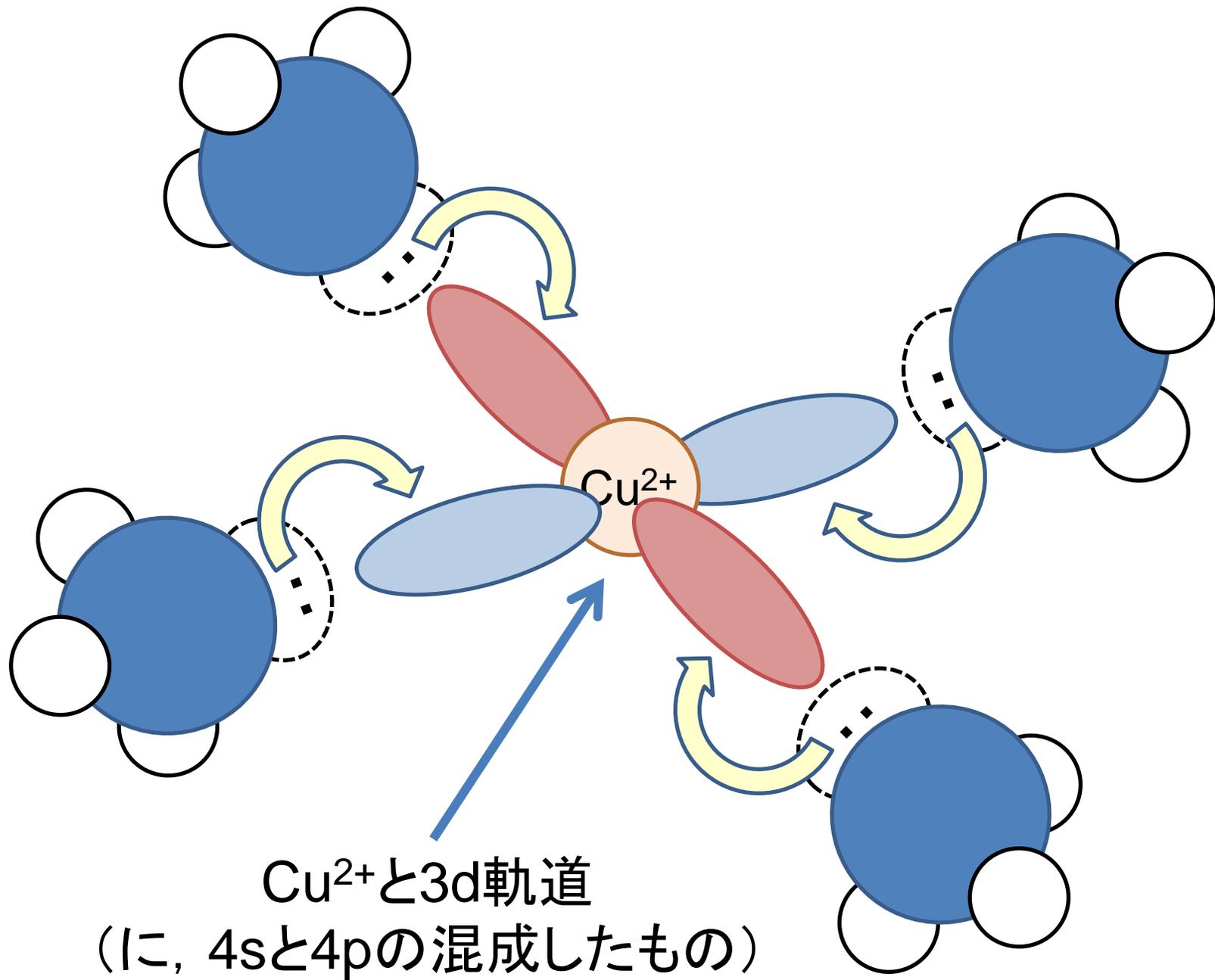
この,

大きな分極 & 水素結合 & 非共有電子対

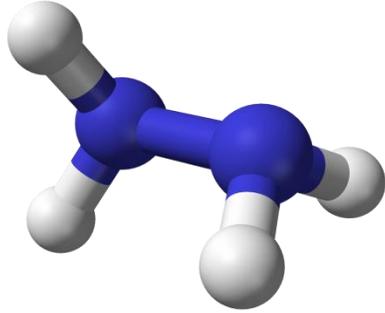
という特徴により, 水によく似た性質を示す.

- ・沸点が $-33\text{ }^\circ\text{C}$ と高い (例えばメタンは $-161\text{ }^\circ\text{C}$)
- ・自己解離する ($\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$)
(ただし, 解離の割合は水に比べかなり低い)
- ・金属に配位する ($\text{M}\cdots:\text{NH}_3$)

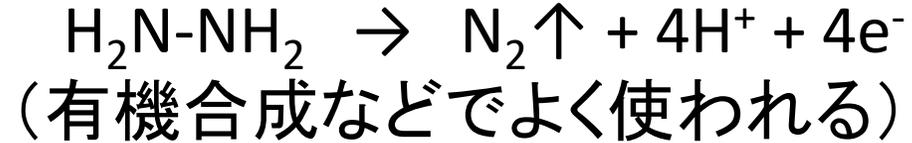




ヒドラジン: $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, NH_3 の水素1つを NH_2 で置換した構造



塩基性条件下で強い還元力

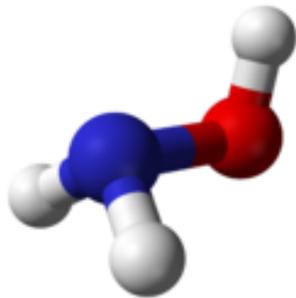


N-N結合はC-C結合などに比べると非常に弱い.

(二つのN上の非共有電子対が強く反発するため)

N-OやO-O, F-F結合などでも同じように弱く, 反応性が高い.

ヒドロキシルアミン: $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$, 水素1つをOHで置換した構造

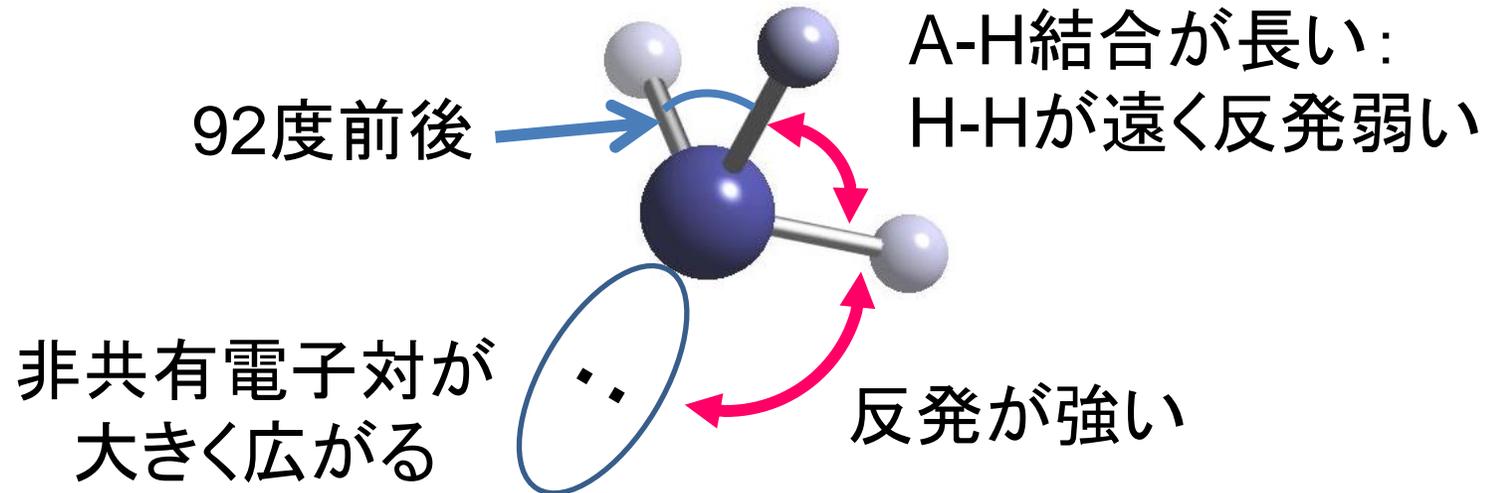


弱い還元剤. そのままでは不安定なので
HClなどとの塩として安定化

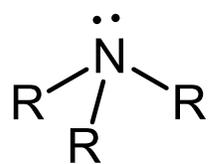
C=Oと反応してオキシムとなる



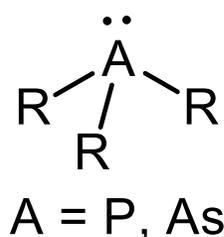
- P, As, Sbの水素化物: 存在はするが, それほど安定では無い
- ・これら元素の電気陰性度が小さいため分極は少ない
→ 水素結合は作らない
 - ・結合角(H-A-H)が90度に近い
理由に関してはいろいろ議論があるが, 最近では中心原子が大きく, H-H距離が遠くなり反発が弱いこと, その一方で非共有電子対は大きく広がって反発が大きい(他の水素が避ける)事が原因では無いか?とされている.



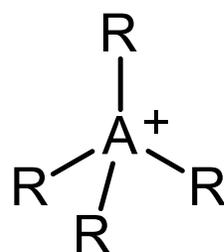
アルキル化物



トリアルキルアミン. 有機溶媒に溶ける.
有機溶媒中での塩基としてよく利用.
臭い(腐った魚系のおい)



アルキルリン, ヒ素化合物
 AH_3 が不安定なのに対し, こちらは安定
金属への配位能力が高く, 錯体に頻繁に使用
臭い(体に凄く悪そうなおい)



(n-Bu) $_4$ N $^+$, Ph $_4$ P $^+$ 等
有機溶媒との親和性が高い(アルキル鎖)
塩の格子エネルギーが小さい(サイズが大きい)
→ 塩の有機溶媒への溶解度が非常に高い
Br $^-$, Cl $^-$, その他アニオンを有機溶媒中で使用する
際に多用される.

第15族元素のハロゲン化物

一番基本は三ハロゲン化物

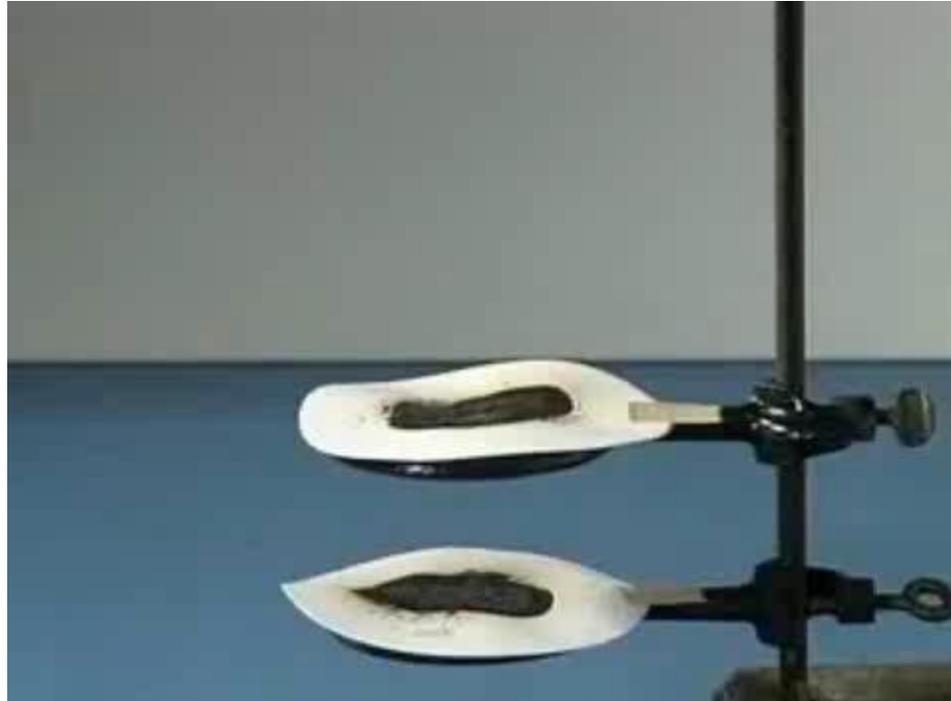
結合3本, 非共有電子対1つ (NH_3 などと同じ)

窒素のハロゲン化物 (NCl_3 , NBr_3 , NI_3) は,

フッ化物 (NF_3) を除き不安定 (下の方ほど不安定)

- そもそも N_2 が非常に安定
- 一方, 周期表の下の元素は共有結合が弱い
(例えば N-I 結合は弱く, 切って N_2 に分解した方が安定)
- また, N は電気陰性度がかなり高く (塩素と同程度),
F 以外のハロゲンは中性 ~ やや正に帯電し不安定
(本来, ハロゲンは電子を持ってきて負になりたい)
- 結果, NI_3 などは鳥の羽が触れた程度の衝撃でも爆発

非常に不安定な物質, $\text{Ni}_3 \cdot \text{NH}_3$ に羽根で触れる
(Ni_3 単体の分離に成功した人は居ない)



<http://www.youtube.com/watch?v=2KIAf936E90>

窒素以外の三ハロゲン化物は比較的安定
ある程度の反応性を持ち，合成原料に使用



P, As, Sb, Biは原子が大きいので，5配位化合物も可能
PF₅, PCl₅, SbCl₅等．原子が小さく電気陰性度も大きい
FやClでの5配位物は可能だが，BrやIでは難しい．
(PBr₅があるが，実際にはPBr₄⁺ + Br⁻的構造)
5配位物の構造は，三方両錘．

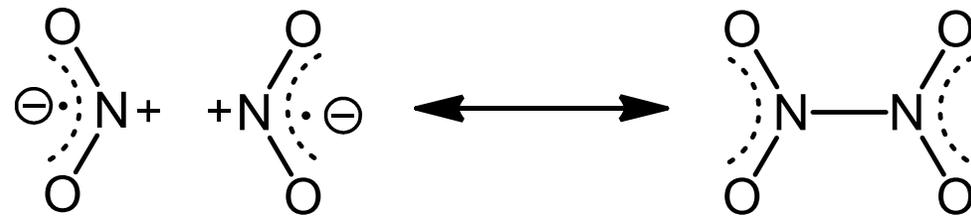
AsやBiでは，不活性電子対効果により+3価が安定(+5価
が不安定)になる．そのためAsやBiの5配位物は少ない．
(AsF₅などは存在)

第15族元素の酸化物 (窒素, リンの酸化物)

窒素の酸化物：種類が多く、しかも自然界に各種存在

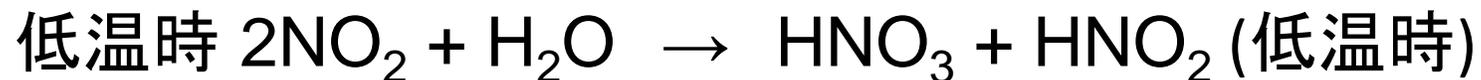
NO_3^- ：硝酸イオン。高い酸化数(+5) = 相手を酸化しやすい
→ 強い酸化剤。ただし反応自体は遅い。
(通常, 強酸・加熱条件で加速して使用)
肥料として大量に使用される。

$\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ：二酸化窒素(排ガス等) \leftrightarrow 四酸化二窒素



二酸化窒素は茶褐色のラジカル(= 反応性が高い)

水と反応して硝酸や亜硝酸になる(大気汚染)



そのほかにも, N_2O , N_2O_3 , N_2O_5 , $N_2O_2^{2-}$, NO_2^- , NO^+ , NO_2^+ など多くの分子・イオンが知られている. 中でも最近研究が進み, 重要性が明らかとなってきたのが一酸化窒素分子 ($NO\cdot$)

$N\equiv O\cdot$ 電子的には, 窒素分子に電子を1つ追加したものと等しい. 三重結合の N_2 に対し, 反結合性軌道に電子が1つ入ったため, 結合は2.5重結合程度の強さ. 不対電子をもつラジカルで, 広義の活性酸素の一種

当初は, 細胞内での酸化条件で副次的に出来てしまう毒性分子だと考えられていた(様々な分子と反応し, 化学修飾してしまう).

1980年代, 細胞が積極的にNOを生産していることが明らかに.



研究が進むと, NOは生体内で様々な機能の制御を担っている事が明らかとなってきた(まだ全容は判明していない).

NO: 分子が小さく, 細胞膜などを簡単に透過

分子が小さいので, 拡散が速い

反応性が高いので, 迅速に消費され消える

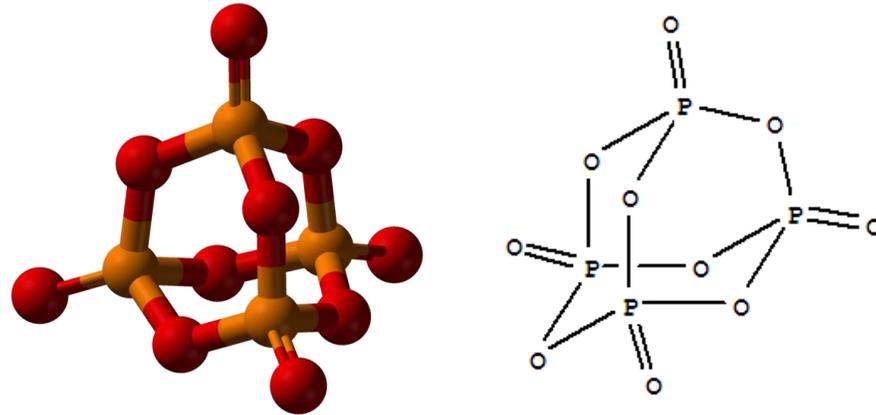
∴素早くシグナルを伝達し, 不要になればすぐ消える

→ 細胞内外でのシグナル伝達に適している

筋弛緩作用, 血管の拡張(ニトロ系分子が心臓病に効く理由),
細胞間での神経伝達物質(拡散性を利用), 様々な生体防御
反応の誘発, 反応性を活かした外敵への直接攻撃 etc.
(様々な新しい生理作用が現在でも見つかり続けている)

リンの酸化物

五酸化二リン(実際には P_4O_{10})



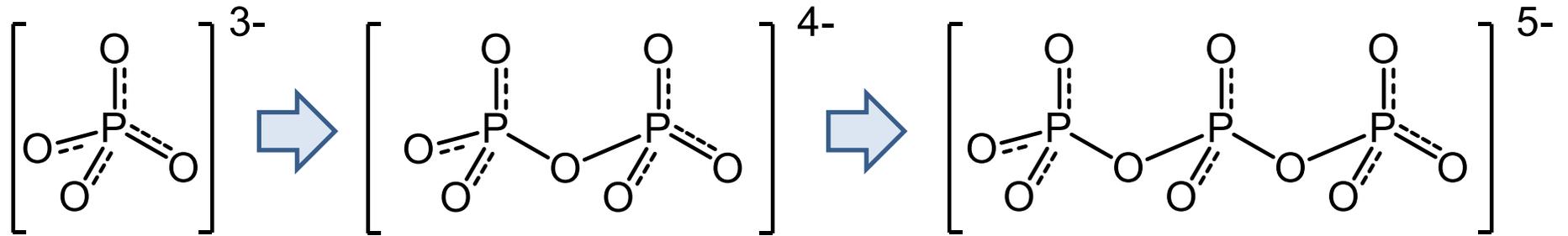
加水分解してリン酸に



このため、強い脱水作用がある
(溶媒の脱水などにも用いられる)

リン酸イオン(PO_4^{3-}): 生体中で多用される重要な分子
歯や骨($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), DNA, リン脂質(細胞膜)

縮合し, 鎖状に繋がりやすい

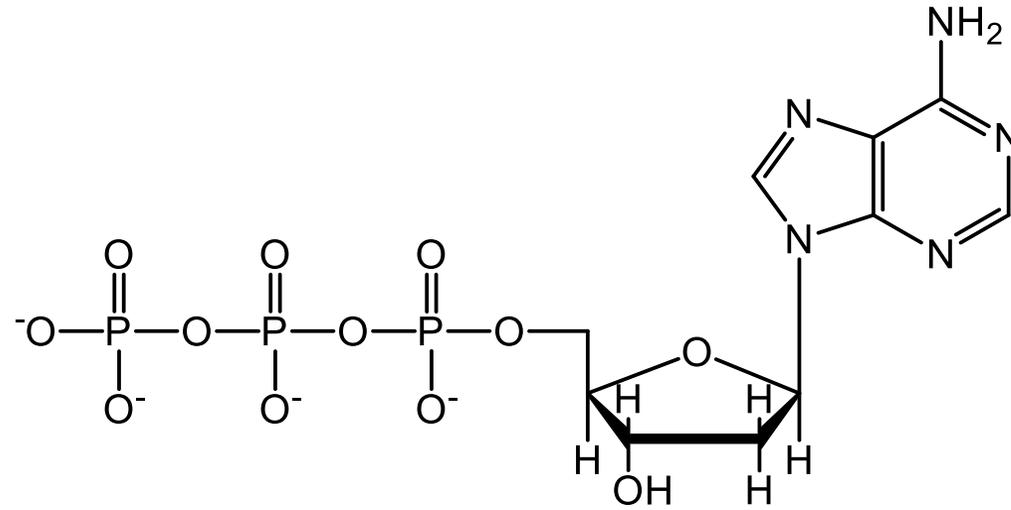


どんどん繋がり, 非常に長い鎖状やリング状にもなる

* PO_4^{3-} のP-O結合や, SO_4^{2-} のS-O結合は単結合と二重結合の共鳴だとよく言われるが, 理論計算に基づき実は単結合だと遙か昔から言われている.
(例えば T. Stefan and R. Janoschek, *J. Mol. Modeling*, **6**, 282-288 (2000))
さらに, SO_4^{2-} などでも電子分布を実験的に求め, 確かに単結合であることが2012年に明らかとなっている.

M.S. Schmökel et al., *Inorg. Chem.*, **51**, 8607-8616 (2012)

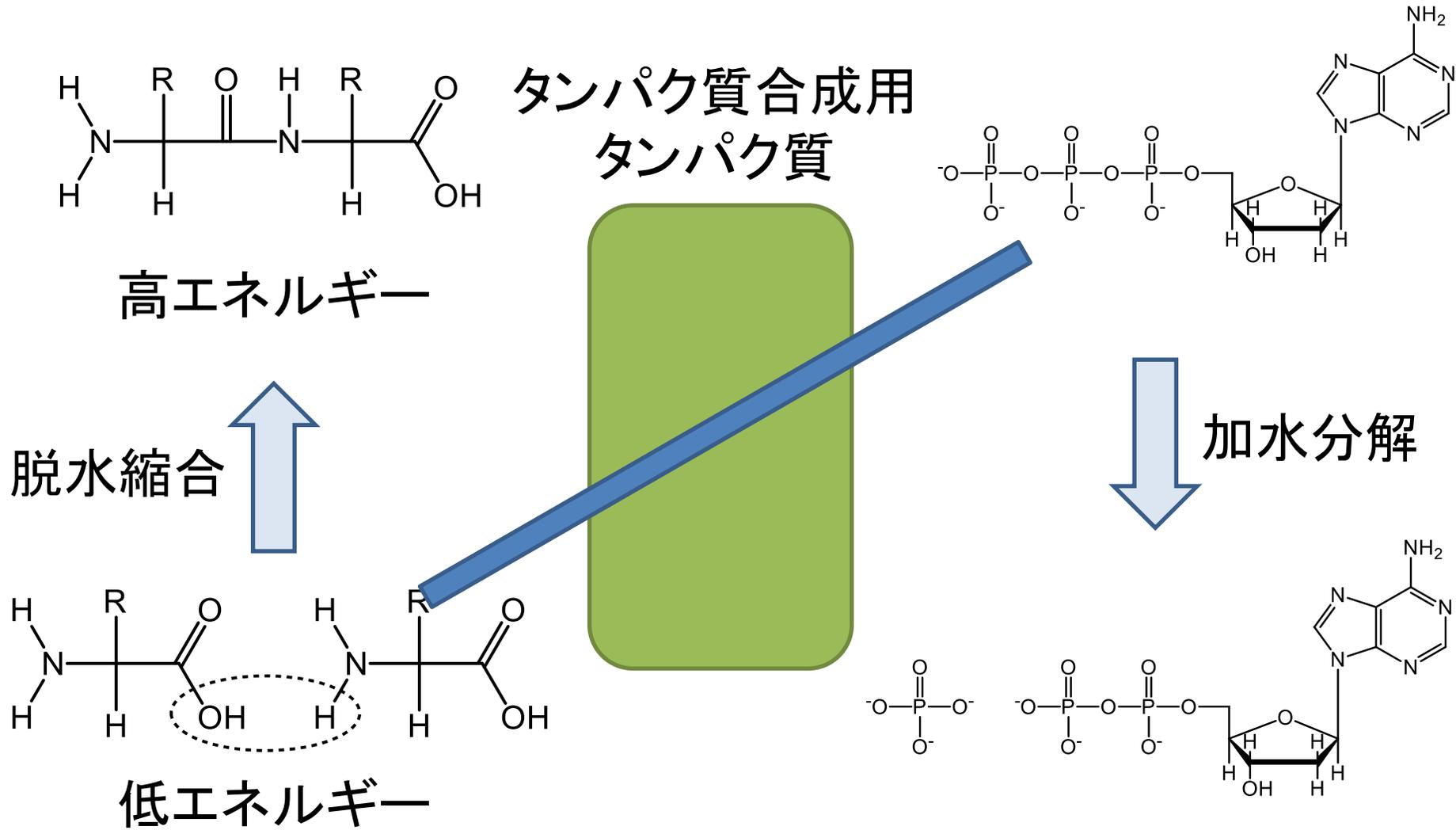
アデノシン三リン酸(ATP): 生体内のエネルギー保存・輸送



リン酸部分が加水分解したりすると分子が安定化
→ そのエネルギーで他の反応を駆動

「エネルギー通貨」

例えば、アミノ酸からのタンパク質の合成



摂取したエネルギーをATPの形で蓄積しておき

- ・合成や運動にエネルギーが必要なタンパクがATPを捕獲
- ・ATPは加水分解(等)をしてより安定になりたがる
- ・それを駆動力にし, ATPを分解する代わりに何かを実行
という手法でエネルギー収支を合わせ, 動作する.

ホスファゼン

本日のポイント:

- 窒素, リンは生体中で重要な役割を果たしている.
- 窒素は N_2 として安定. $N \equiv N$ 三重結合は非常に強い.
→ N_2 を分解して他の分子にするのは結構大変.
- Nには非共有電子対が存在
→ N-Nの単結合は弱い
- P以降は結合が伸び, 非共有電子対間の反発が弱くなる
→ P-Pなどの結合はN-Nに比べ安定に.
- アンモニアは水に似た性質を示す