

無機化学1

第12回：第16族元素とその化合物

本日のポイント:

- ・酸素分子の電子配置(重要)
酸素分子には不対電子があり磁性を示す
- ・オゾンは紫外線を吸収する
- ・Nと同じく非共有電子対が有り, O-Oは弱い
- ・酸素は電子を強く引きつけ, 相手を酸化
- ・Sなどは同時に多数の結合を作れる.
例えばSF₆の結合の仕方は重要.

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

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

- ・電気陰性度が大きい(特に酸素). 負イオンになりやすい.
- ・価電子は6で, 2つの結合を作って8電子になりやすい.
- ・酸素・硫黄の2元素は生物にとって非常に重要な元素.

第16族元素の特徴:

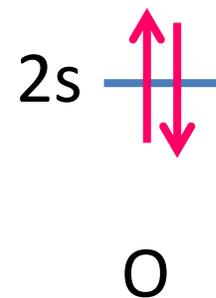
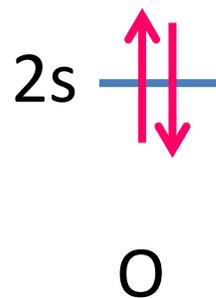
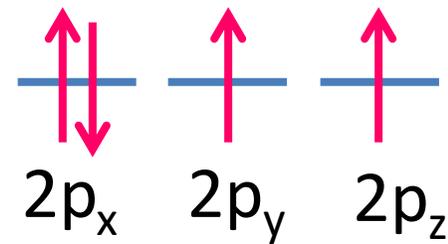
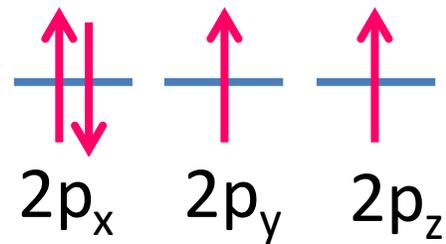
- ・価電子は s^2p^4 の6電子.
 - -2価になるか, 2本の結合を作って8電子化
(2本の結合と2つの非共有電子対)
- ・周期表の右側なので, 電子を引きつける力が強い
 - 金属性は低い. 結合は分極しやすい.
- ・遷移金属イオンとの化合物を作りやすい
各種酸化物(Fe_2O_3), 硫化物(MoS_2 , ZnS)など
- ・他の族と同様, 一番上の酸素だけかなり性質が違う

酸素

酸素： O_2 として多量に存在（ただしこれは異常な状態）

酸素分子 O_2 の分子軌道と電子配置を考える。

酸素「原子」の最外殻軌道は、 $2s$ & 3つの $2p$ 軌道。
ここに電子が6つ入っている。



量子力学の原理に基づくと

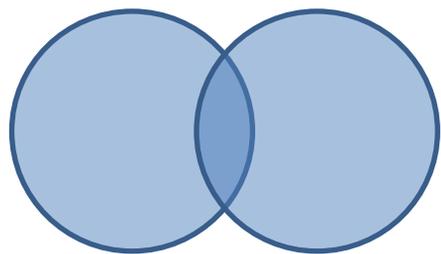
- ・エネルギーが近いと良く混じって結合が作れる.
- ・軌道の重なりが大きくなないと結合は作れない.
(極端な話, とても離れた原子は結合しない)

どの軌道同士が結合出来るのか？

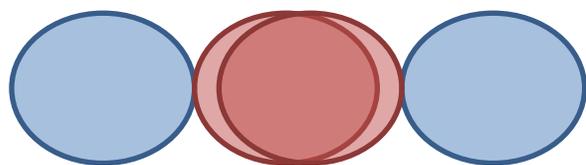
エネルギー的に見ると.....

2sと2s, 2pと2pが結合(同じエネルギー)

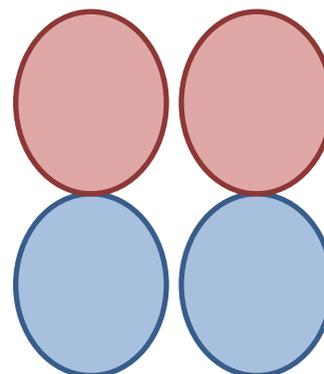
さらに重なる的に見ると.....



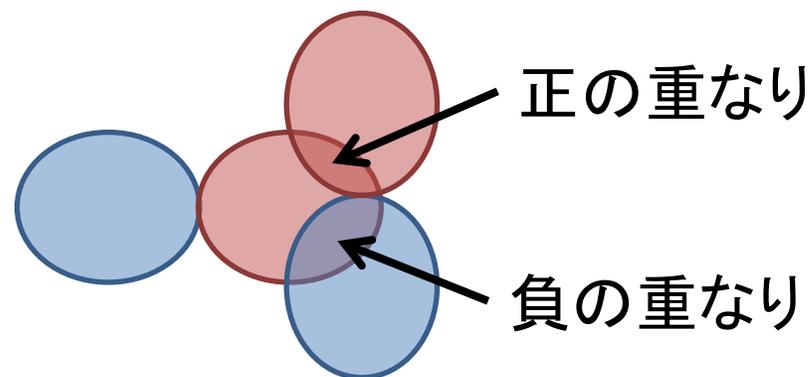
2sと2s



2p_zと2p_z
重なり大きい
→相互作用強い



2p_xと2p_xおよび2p_yと2p_y
重なり小さい
→相互作用弱い



2p_zと2p_xなど
正負の重なりが相殺して、結局重なりゼロ
→相互作用ゼロ

∴重なり的に見ると.....

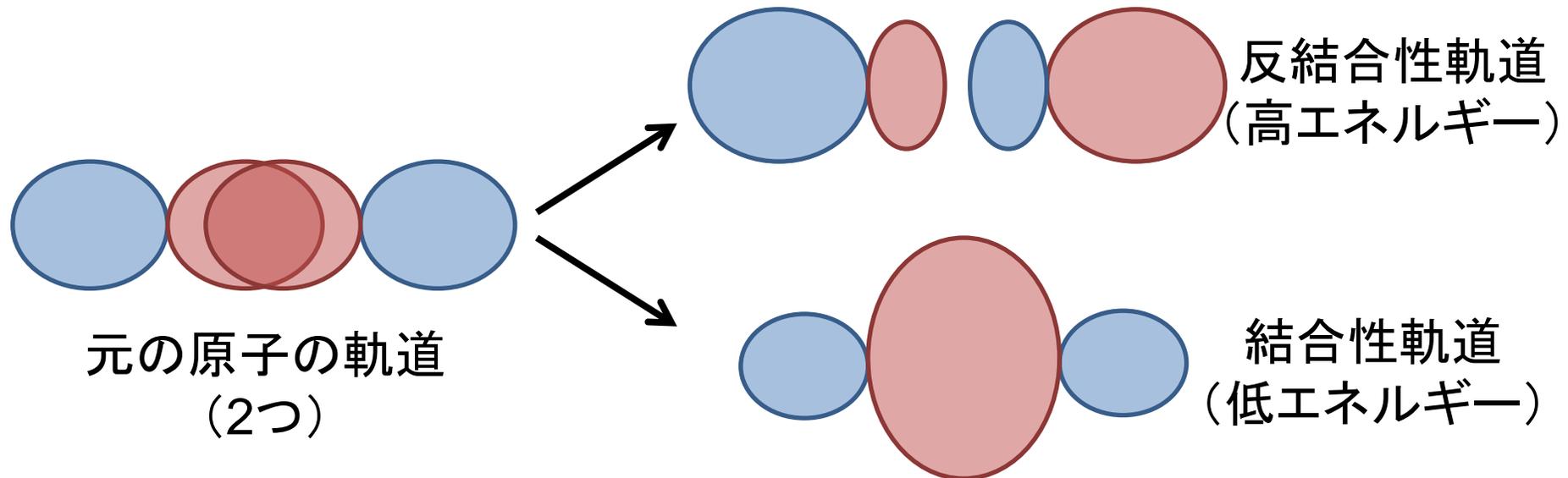
$2s$ と $2s$ → 強く相互作用

$2p_z$ と $2p_z$ → 強く相互作用

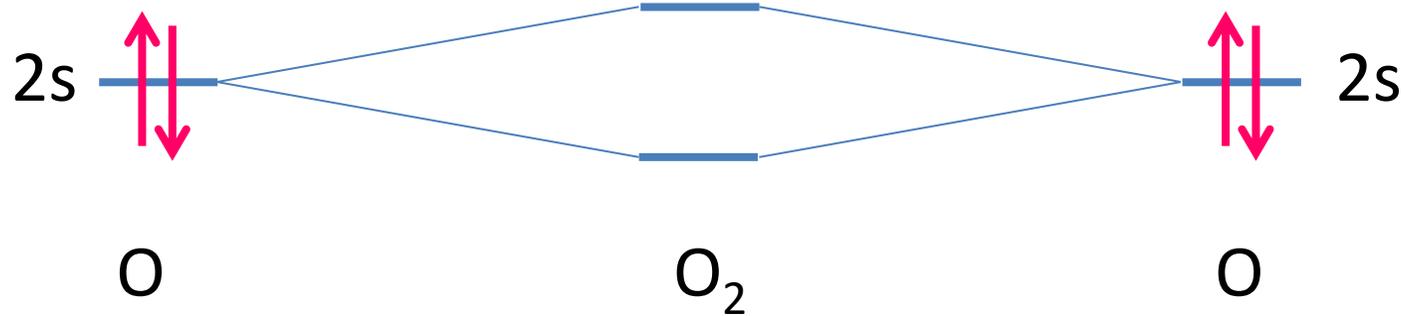
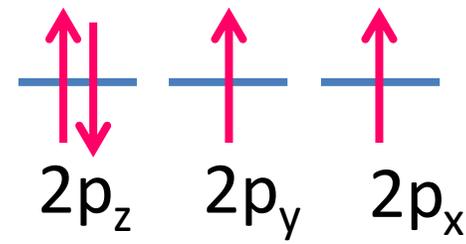
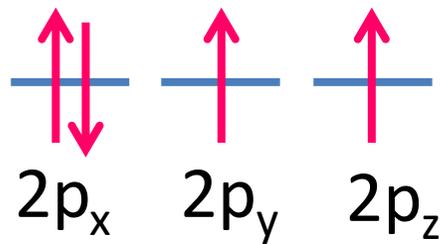
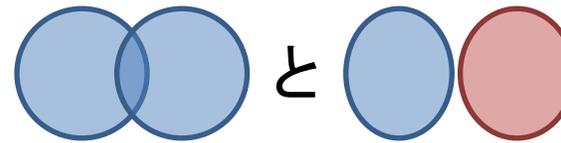
$2p_x$ と $2p_x$, $2p_y$ と $2p_y$ → 弱く相互作用

$2p_x$ と $2p_y$, $2p_y$ と $2p_z$, $2p_x$ と $2p_z$ → 相互作用無し

二つの軌道が相互作用すると、結合性と反結合性の新たな二つの軌道に再編成される。

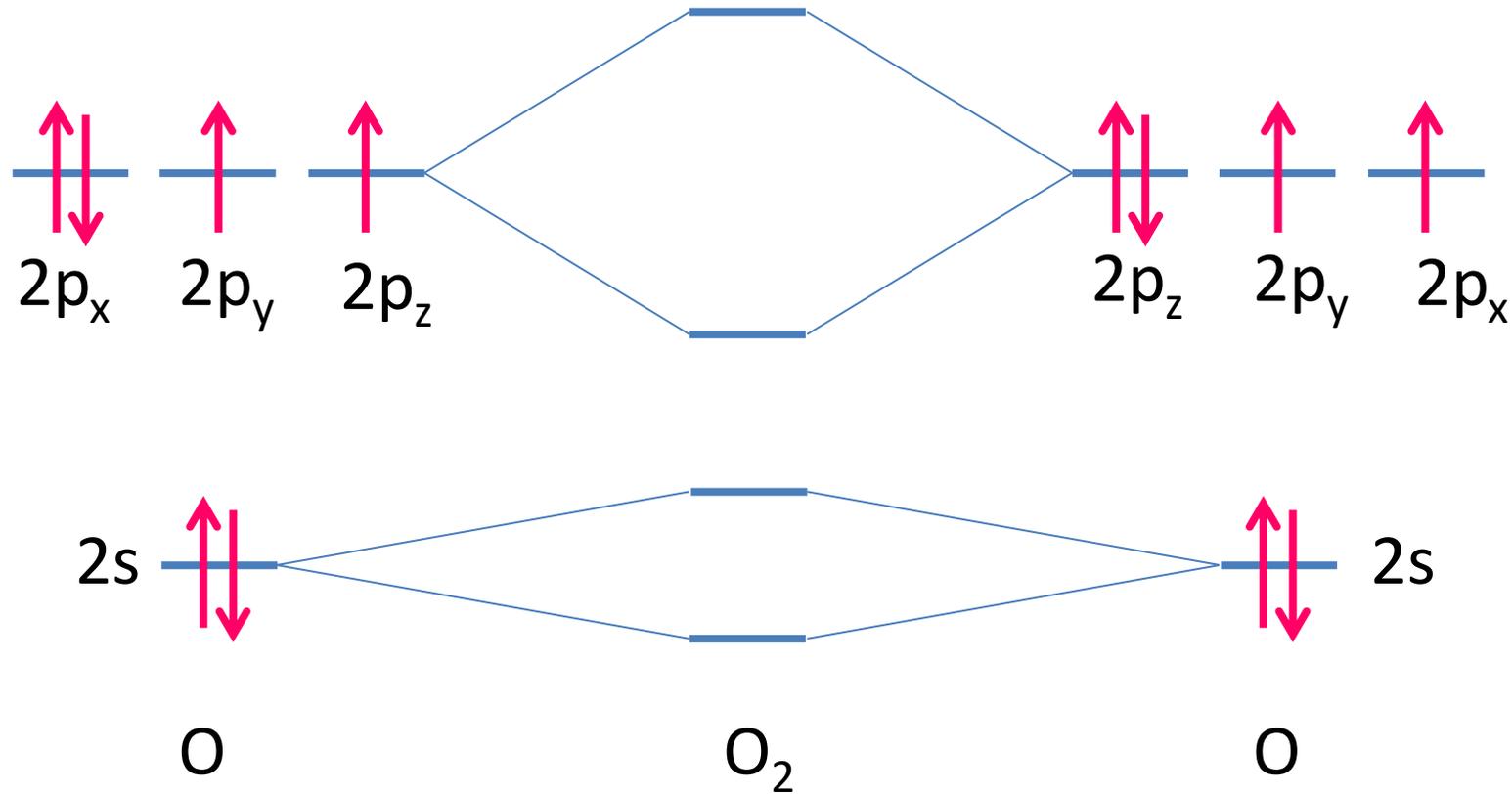
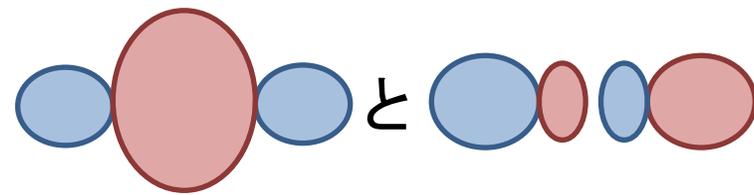


酸素「分子」の軌道を考える



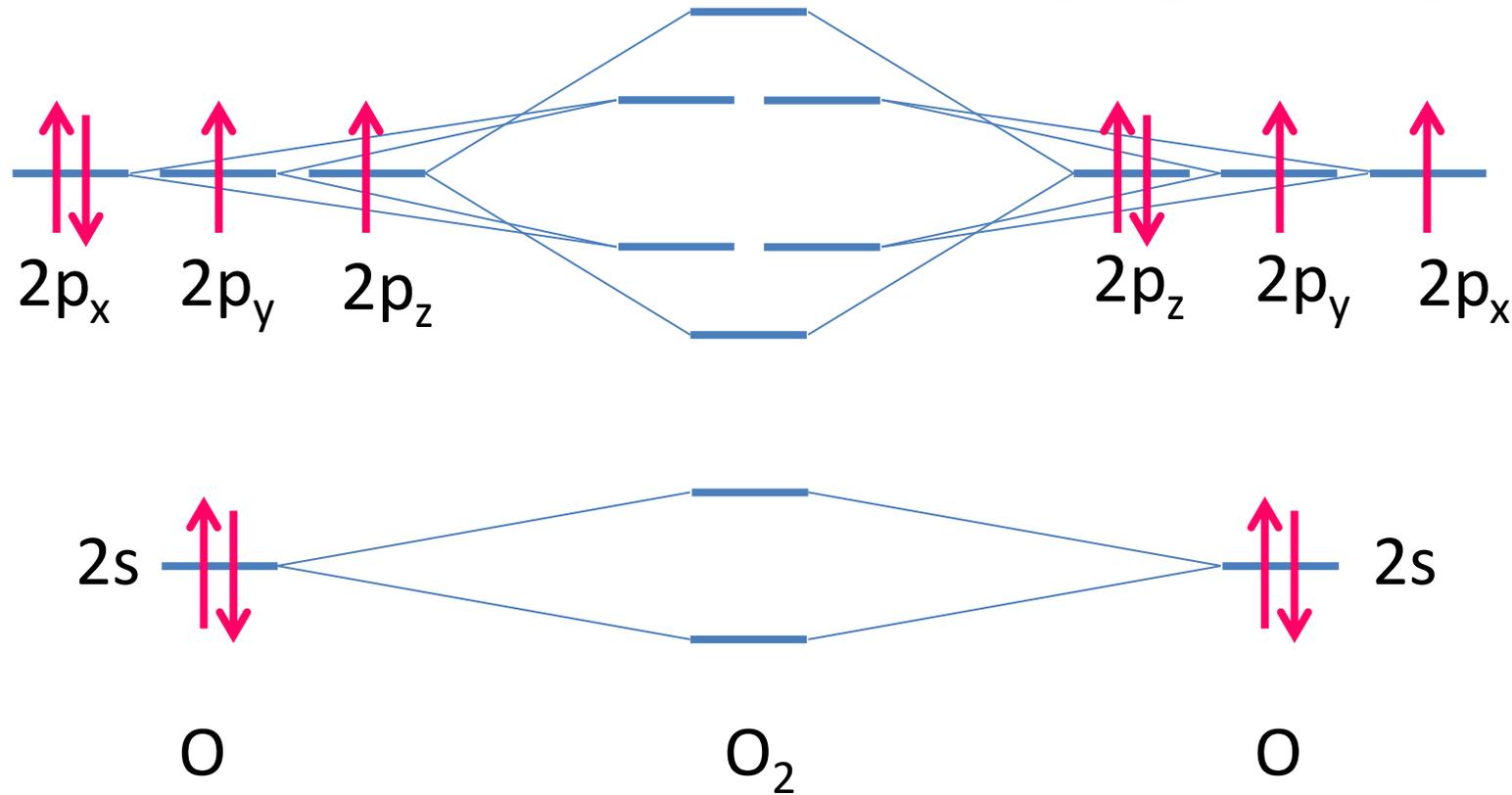
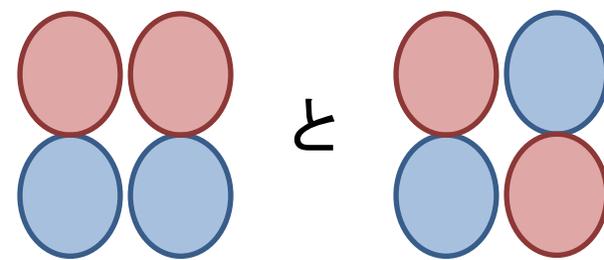
2sと2sから、結合性軌道と反結合性軌道が生まれる

酸素「分子」の軌道を考える



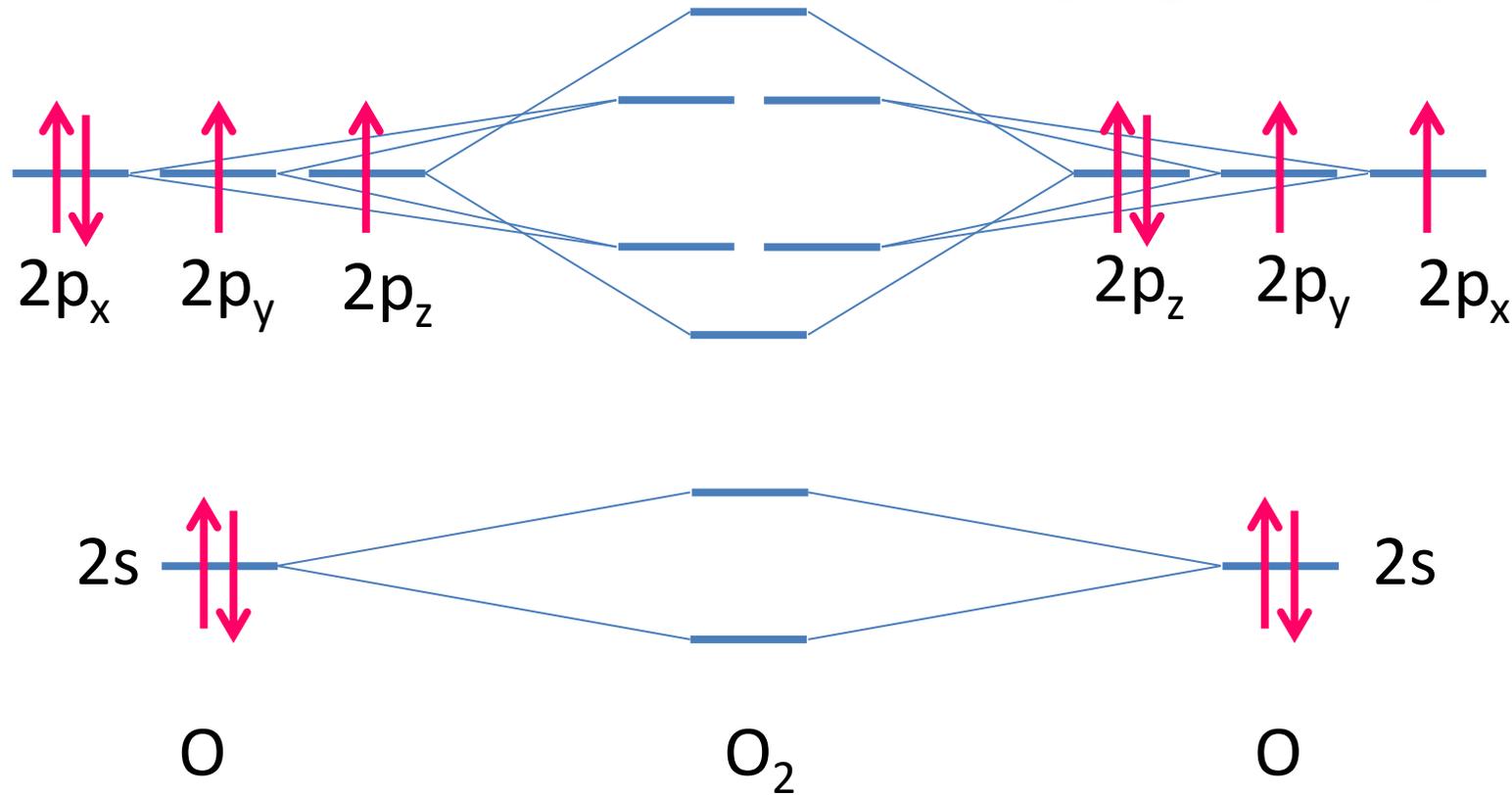
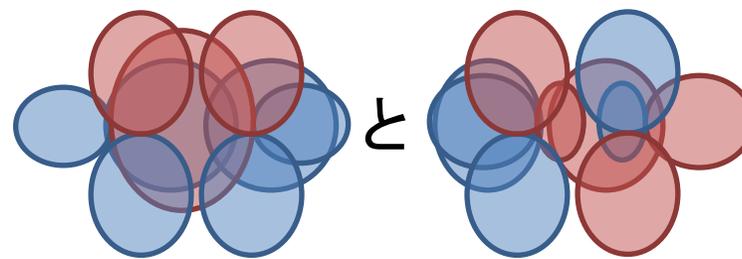
強く相互作用する $2p_z$ と $2p_z$ から、非常に安定な結合性軌道と、非常に不安定な反結合性軌道が生まれる

酸素「分子」の軌道を考える

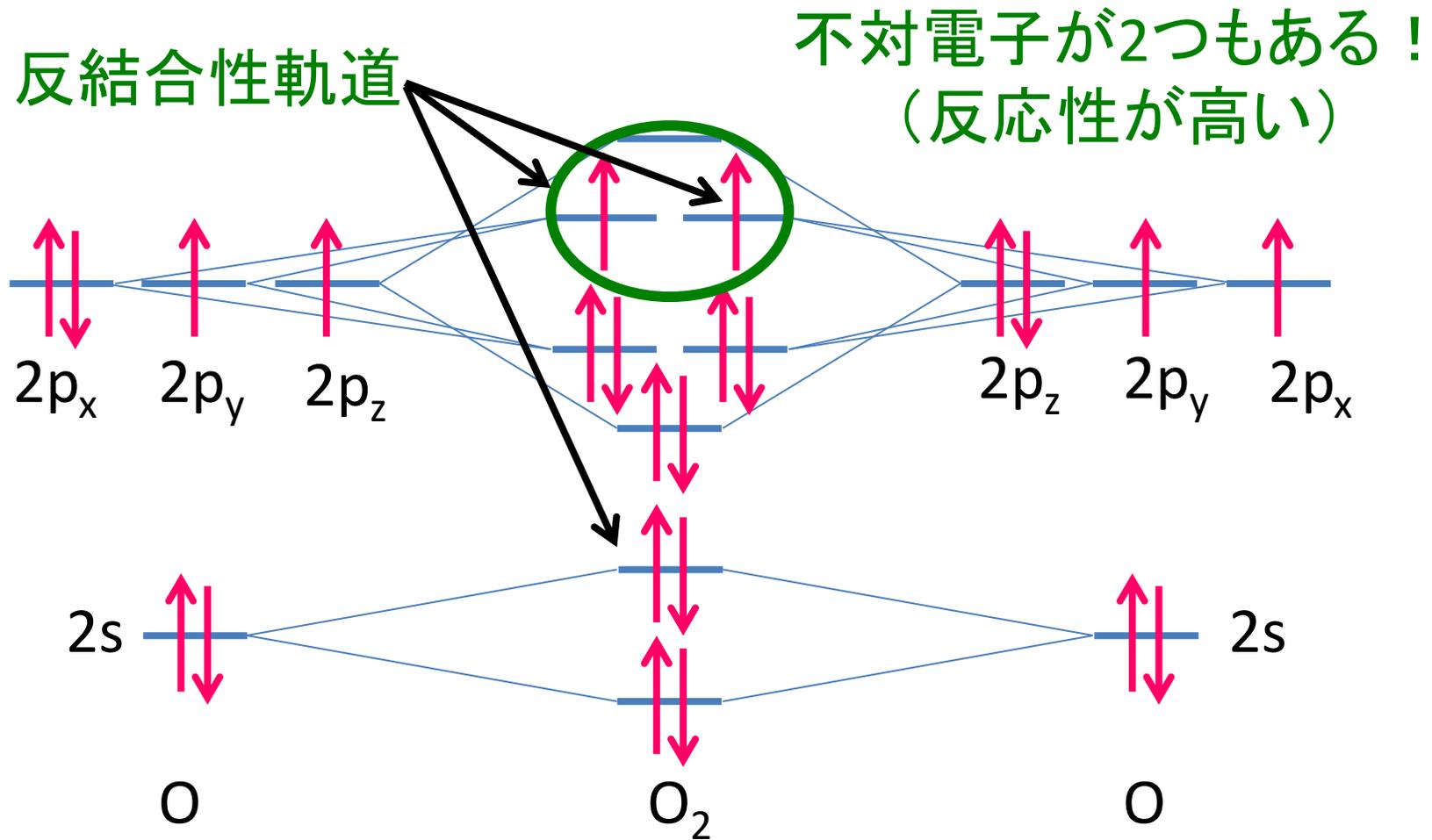


弱く相互作用する $2p_x$ と $2p_x$ から、少し安定な結合性軌道と、少し不安定な反結合性軌道が生まれる

酸素「分子」の軌道を考える



あとはここに、電子12個を低い方から配置するだけ



結合性軌道に電子8, 反結合性軌道に電子4 = 二重結合

さらに、OはFに次いで大きな電気陰性度を持つ
→ 他の原子からすぐ電子を引き抜く
(反応性が高い)

このように、酸素分子は非常に反応性が高いため、
現在のようにO₂が単体で多量に存在しているのは異常
(光合成による積極的なO₂生成があって初めて実現)

30億年ほど前にシアノバクテリア類(光合成で酸素を発する)が大増殖、環境中に酸素があふれ、当時の生物の大部分が絶滅する大惨事となった。

O₂の増加は、海水の組成に大きな影響を与えた

鉄イオン:水溶性のFe²⁺として多量に存在していたものが、
酸素により酸化され溶解度の低いFe³⁺に。

→ 大量に沈殿. 鉄鉱石はほぼこれ由来.

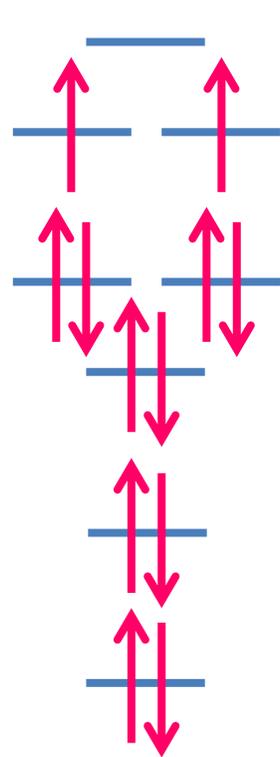
S²⁻:酸素により酸化され、SO₄²⁻に. イオン種が大きく変化.

モリブデン:不溶性のMoS₂が酸化され水溶性のMoO₄²⁻に.
海水中で最も多い遷移金属イオンとなる.

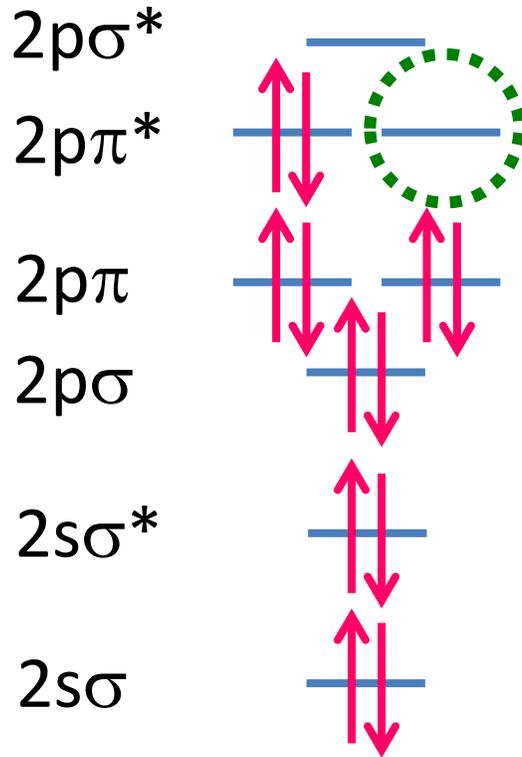
*ただしO₂となったのはCO₂として大気中にいた原子だけであり、大部分の酸素原子は今でもTiO₂やSiO₂, Al₂O₃などの形で地殻中に大量に存在している.

一重項酸素

酸素の励起状態の一つ。活性酸素の一種。



普通の酸素
(三重項酸素)



一重項酸素
(エネルギー高い) (求電子試薬)

比較的エネルギーが
低く、空っぽの軌道



他の分子から
電子をもらいやすい

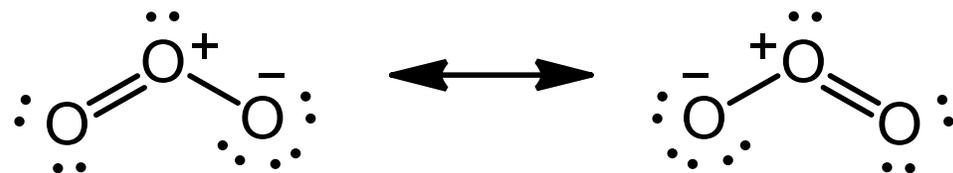


電子の多い分子を
攻撃, 結合を作る

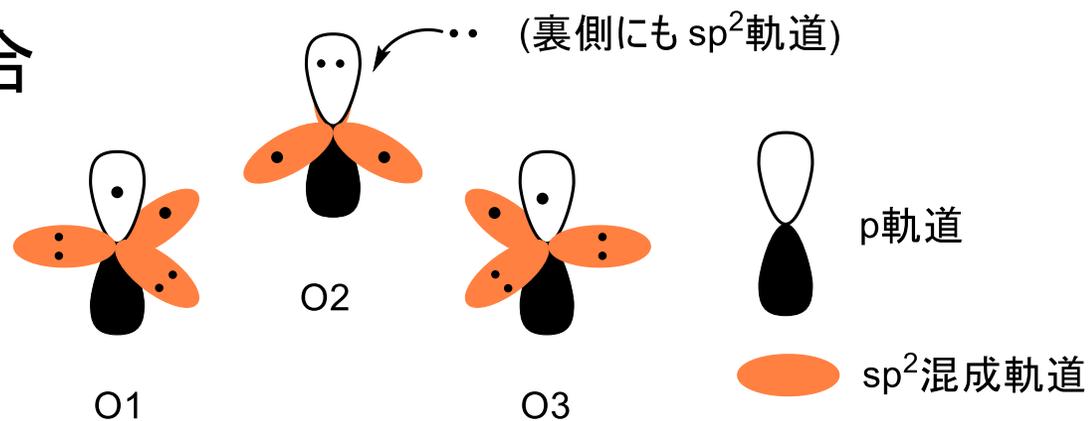
(求電子試薬)

オゾン

酸素の同素体. 折れ曲がった分子. 1.5重結合.



実際の結合



- sp^2 混成軌道を作り, O1-O2, O2-O3間に単結合1つ
- 残った p 軌道3つを繋いで分子全体に広がった π 軌道を作り, そこに電子4つが入る(3中心4電子結合)
- 非共有電子対が残りの sp^2 軌道に入る

不安定で分解しやすい(酸素分子の方が低エネルギー)

→ 相手に酸素原子を押し付ける = 強い酸化力

殺菌や漂白などに使用される. 水道水の高度浄水処理等(塩素臭対策&有害な塩素化物を作らない)

オゾン層

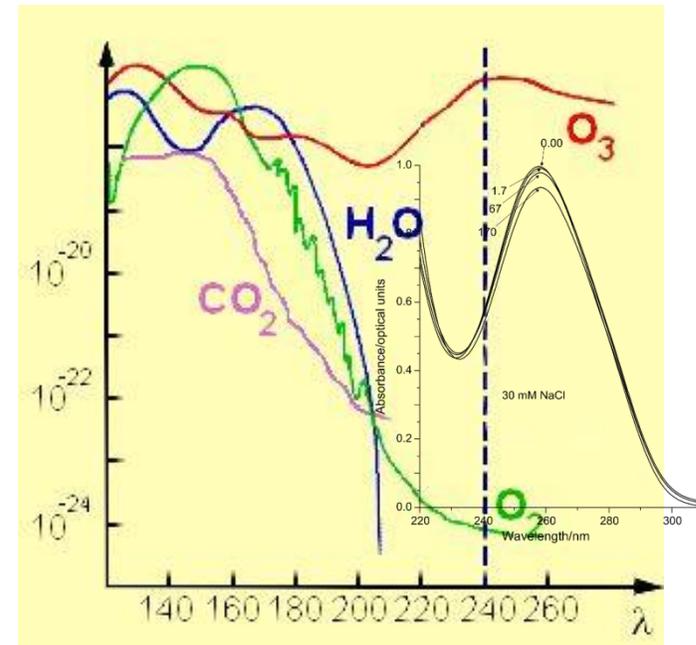
$O_2 \rightarrow 2O\cdot$ (大気高層での紫外線による分解)

$O_2 + O\cdot \rightarrow O_3$

オゾン等の紫外線吸収率

ちょうどDNAの吸収と重なる.

(DNAが吸収して反応してしまう
紫外線を上空で除いてくれる)

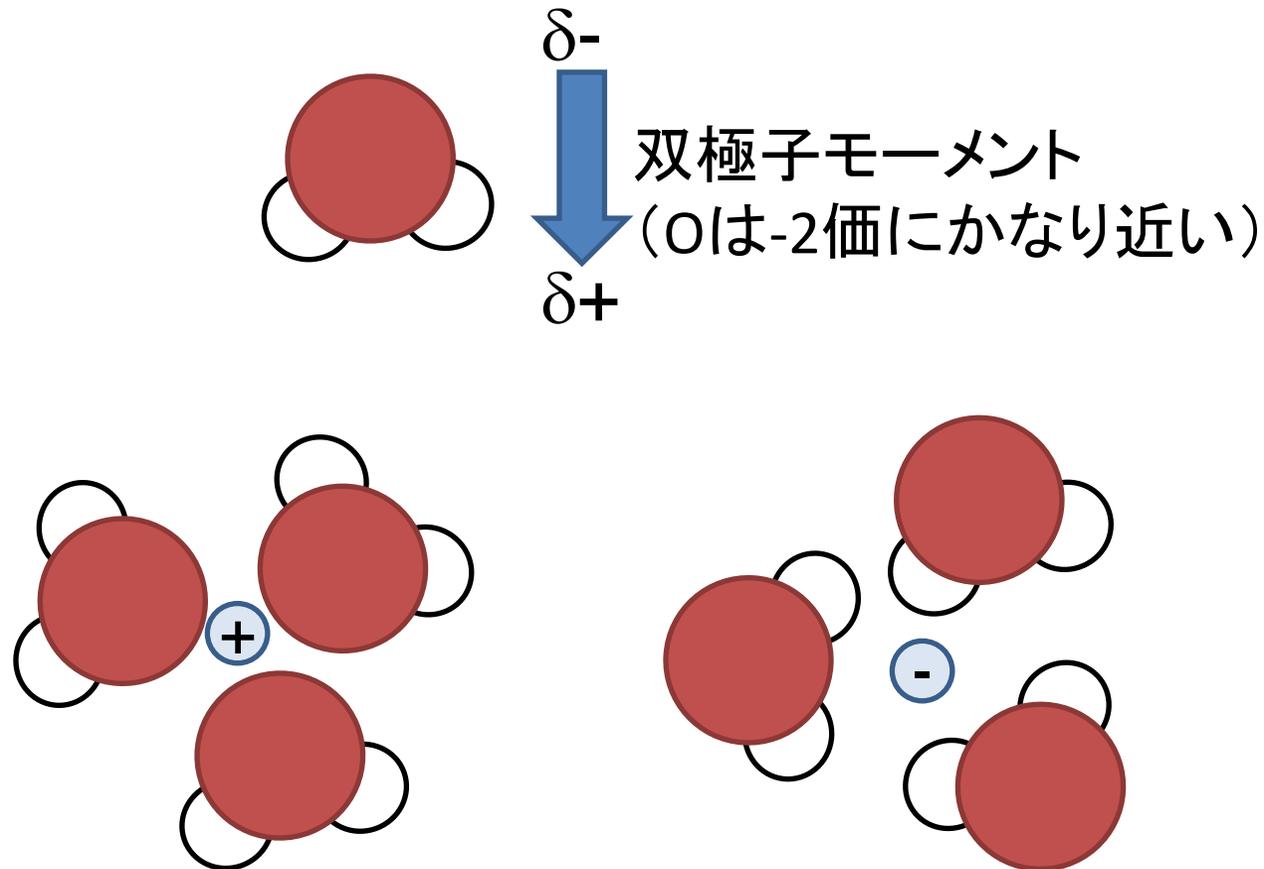


水(H₂O):非常に重要な分子. 多くの特徴をもつ.

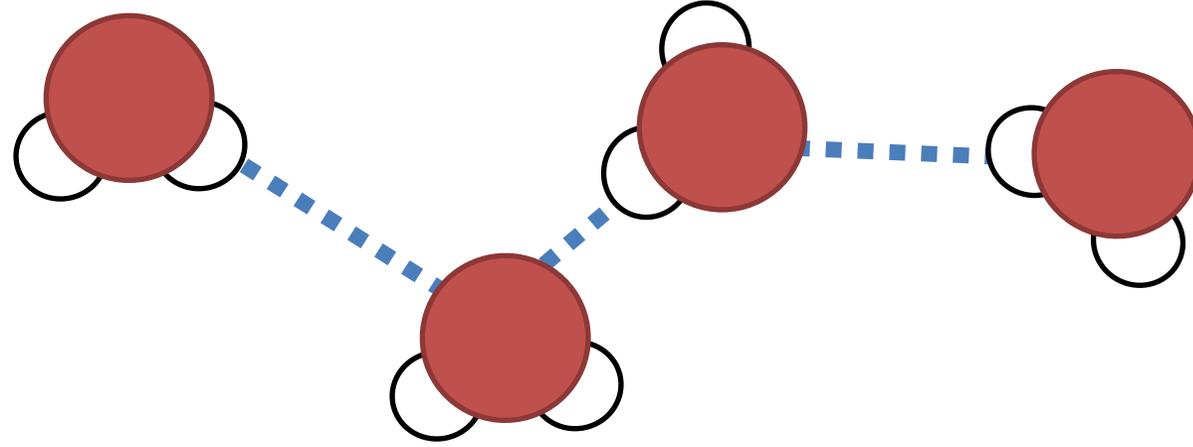
分極を持った分子で, 誘電率が非常に大きい

→ 荷電粒子を取り囲み水和出来る

→ イオン性のものを良く溶かす



強い水素結合を作る



酸素原子の強い電子親和力により分極が大きいため。
(H_2S や H_2Se などでは水素結合はほぼ存在しない)

これにより、特異な温度変化をする大きな比熱や、高い融点と沸点、固体の方が密度が低い(氷が水に浮く)、といった様々な性質が表れる。

融点($^{\circ}\text{C}$): H_2O (0), H_2S (-86), H_2Se (-66), H_2Te (-49)

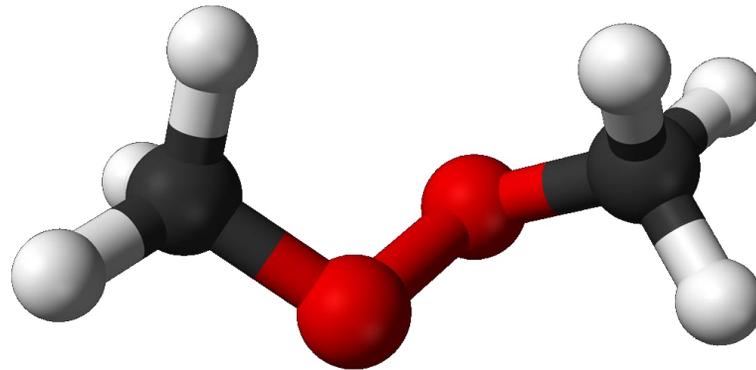
沸点($^{\circ}\text{C}$): H_2O (100), H_2S (-61), H_2Se (-41), H_2Te (-2)

過酸化物

無機過酸化物: $M^{2+}O_2^{2-}$ や $M^+_2O_2^{2-}$ (1族・2族で既出)

有機過酸化物: $R-O-O-R'$ や $R(=O)-O-O-R'$ などの構造

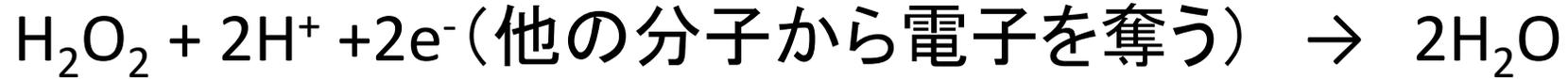
酸素は, 窒素と同様に $R-O-O-R$ 結合が不安定
(\because 隣接するO上の非共有電子対同士が反発するから)



$\therefore R-O-O-R'$ は $R-O\cdot$ と $R'-O\cdot$ のラジカルや, $R-O^- + R'-O^+$ などに開裂しやすい

過酸化物である過酸化水素(H-O-O-H)はよく利用される

強力な酸化剤として働く(酸性条件下)



身の回りでは、酸素系漂白剤として利用される。

また、白血球は細胞中で過酸化水素を発生させ、捕食した細菌を殺菌する。

昆虫の中には、蓄えた過酸化水素(酸化剤)とヒドロキノン(還元剤)を混合することで高温の蒸気を生成、これを吹きかけることで身を守るものも存在する。

このように生体中でもよく使われる過酸化水素であるが、H-O-O-Hの開裂によりHO・ラジカルを生成する。これは生体にとっては非常に危険な活性酸素でもある。

硫黄, およびセレン, テルル, ポロニウム

硫黄：原油中の不純物，金属の硫化物や，単体の硫黄，火山性ガスとして多量に存在．生物の必須元素．海中にも SO_4^{2-} として大量に含まれる．ゴムの加硫，硫酸の原料など多用される．

セレン&テルル：硫化物鉱石中に硫黄に混じって存在．セレンは生物の微量必須元素．ただし毒でもある．※代謝による産物が強い細胞毒性を持つ．セレン(と一部テルル)は半導体や，光伝導性を活かしたレーザープリンタのドラムなどに使用．

ポロニウム：放射性元素．天然にはほとんど存在しない．半減期が短く短時間のうちに多量に崩壊し α 線を出すので(放射性による)毒性が高い．

酸素：O-Oという結合は不安定（非共有電子対の反発）

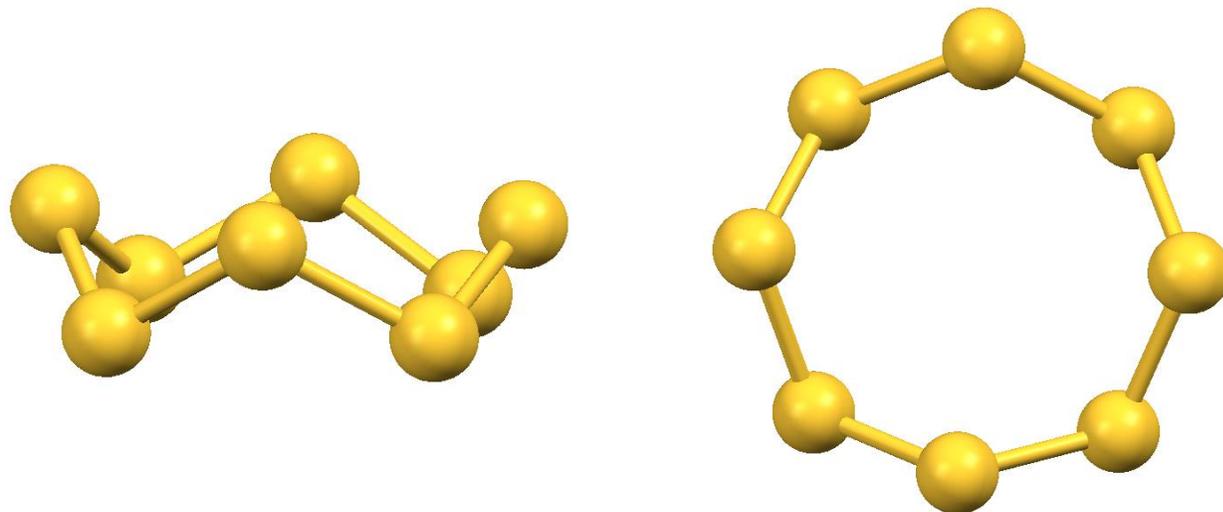
硫黄：結合距離が長く，S-Sという結合も可能に

（非共有電子対間の距離が長くなり，反発が減る）

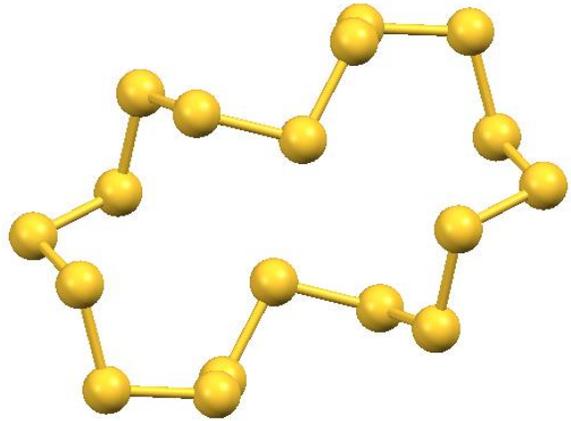
このため，S，Se，Teは-S-S-S.....S-のように無限に繋がったポリマー構造を作ることが出来る。

（第15族での，Nと，P以下の元素との違いと同じ）

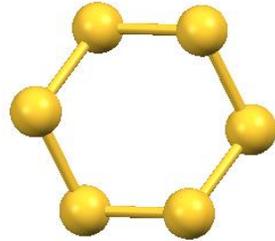
室温・常圧での硫黄の安定構造： S_8



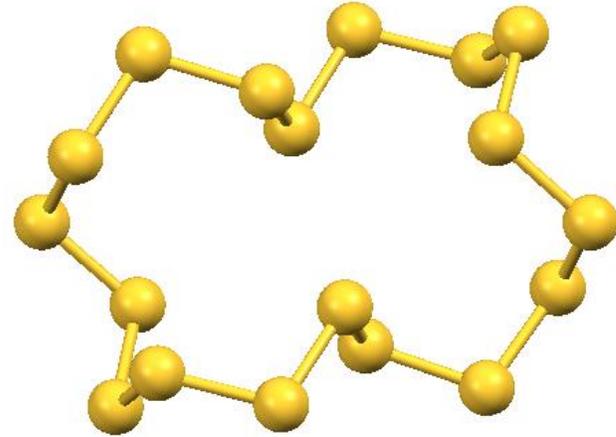
硫黄はサイズの違うリングや、鎖状構造も可能
(第16族元素は基本的に2本の結合で繋がる)



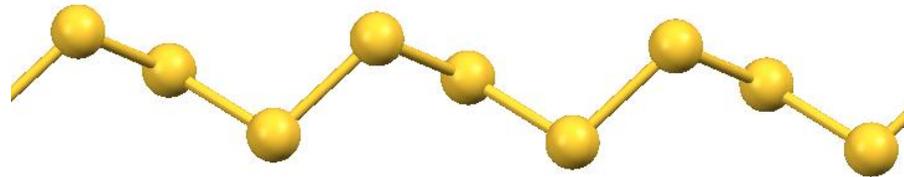
S_{18}



S_6

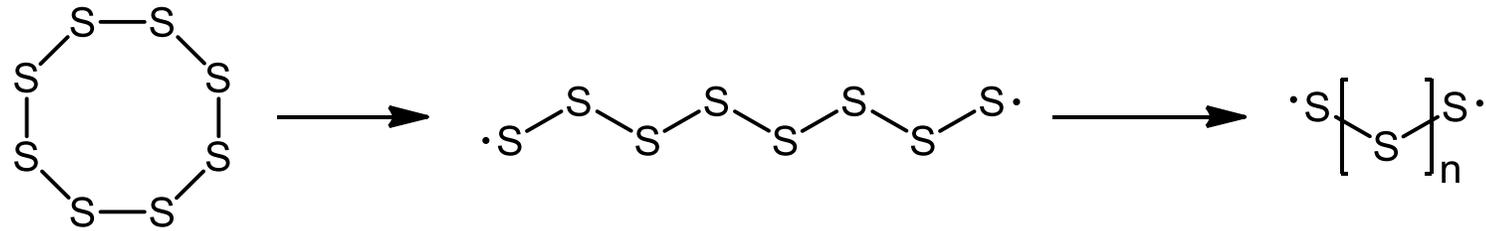


S_{20}



S_{∞} (鎖状構造. らせん状なのは推定)

安定な S_8 を加熱すると開裂，両端のラジカルが他の分子と結合して鎖状構造が伸びていく。



高温では， S_2 （酸素分子の硫黄版）や S_3 （オゾンの硫黄版）のような小さい断片も増える．なお S_3 の負イオン（ S_3^- ）は，ラピスラズリ（瑠璃）の青色の原因となっている．

鎖状構造が発達した段階で急冷すると固定化され，ゴムのような柔軟性を示す褐色のゴム状硫黄が得られる．
（この色は，小さな断片やラジカルに由来する）

安定な S_8 を加熱すると開裂，両端のラジカルが他の分子と



「フェルメール ブルー」

ウルトラマリン(海の向こう側)と呼ばれる顔料を使用.

これは名前の通り，地中海の向こう側(のさらに先)にあるアフガニスタンから運ばれてきたラピスラズリを粉末にしたものであり，青い発色の原因は S_3^- である.

鎖状構造が発達した段階で急冷すると固定化され，ゴムのような柔軟性を示す褐色のゴム状硫黄が得られる。(この色は，小さな断片やラジカルに由来する)

セレンも硫黄同様の環状構造をとるが、室温で最安定なのはらせん状の鎖状構造である。

(セレンとテルルのらせん構造を元に、硫黄のらせん状構造が推定されている)

金属性が強い半導体である。

テルルは鎖状構造をとる。こちらもセレンと同じらせん状となっている。導電性の悪い金属(半金属)。

ポロニウムはほぼ完全な金属元素。単純立方格子というあまり例を見ない構造をしていると言われている。

(サイコロの頂点に原子を置いたような結晶構造)

水素化物

S, Se, Te, Poの電気陰性度はそれほど大きくない.

S:2.58, Se:2.55, Te:2.10, Po:2.0

cf. H:2.20, C:2.55, O:3.44

S-H結合やSe-H結合は, C-Hと同程度に分極 → 共有結合
(ほとんど分極は無い)

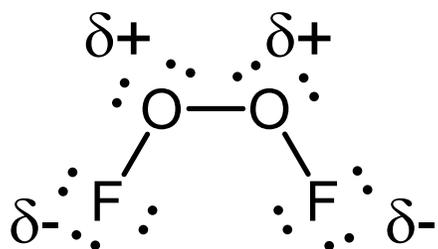
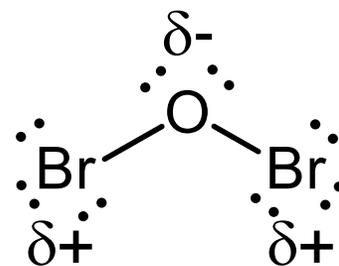
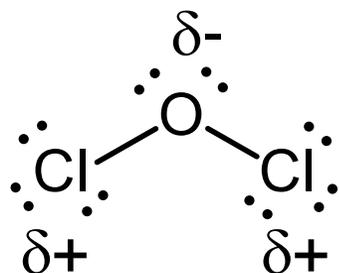
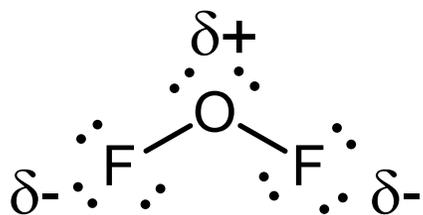
分極が非常に小さい → 水素結合はほとんど無い
→ 沸点が低い(H_2S :-60.3, H_2Se :-41.3 °C)

酸素のハロゲン化物

大部分は「酸素のハロゲン化物」というより
「ハロゲンの酸化物」と言った方が近い(ClO_4^- など)

*それらは次回の第17族元素の時に紹介

それら以外に, O-H結合をO-Xに置き換えた分子が存在.
(電子構造的には非常に素直)



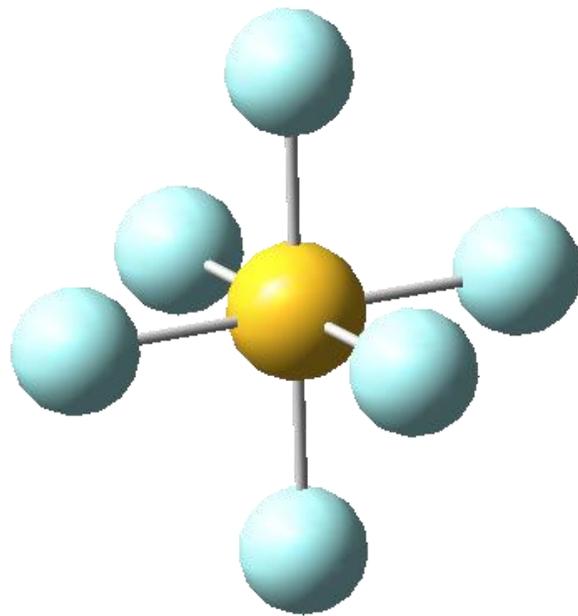
どれも酸化力が強い(特にフッ化物)
すぐに相手を酸化して, 自分は O^{2-} や
 F^- になりたがる.

硫黄(とセレン, テルル)のハロゲン化物

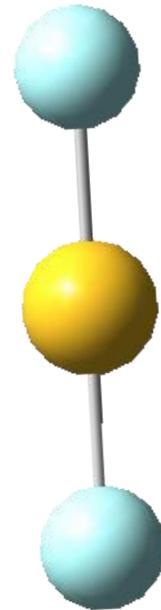
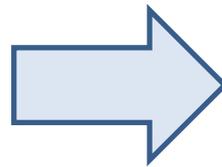
- ・非常に多彩な化合物を作る. 配位数も幅広い.
- ・大きなハロゲン(Br, 特にI)は, 硫黄との化合物が不安定
 1. ハロゲン元素同士がぶつかる
(結合が長いTe等ならスペースがあるので平気)
「小さな原子に大きな原子が複数結合するのは難しい」
(比較的小さいFは結構たくさん結合出来る)
 2. 電気陰性度の差が少なく, 結合の分極が少ない
分極があるとイオン結合的な力も働き安定化
- ・非常に高い配位数(結合の本数)になれる(例えばSF₆)
 - 以前はd軌道の混成が提唱された
 - 実はそんな効果は無かった.

SF₆: 工業的に重要な分子. 結合も面白い.

硫黄原子はどうやって6本の結合を作るか?



SF₆



F-S-F

という結合が3つある, と見る

S:電子配置は $3s^23p^4$ で価電子は6つ

電気陰性度はFが圧倒的に大きい(電子を引きつける)ので, S^{6+} に近い(価電子は無い)と考えて良い.

F:電子配置は $2s^22p^5$ で価電子は7つ

電気陰性度が非常に大きいので, Sから電子を奪ってFに近くなる(価電子は8個)と考えて良い.

これらの電子を,

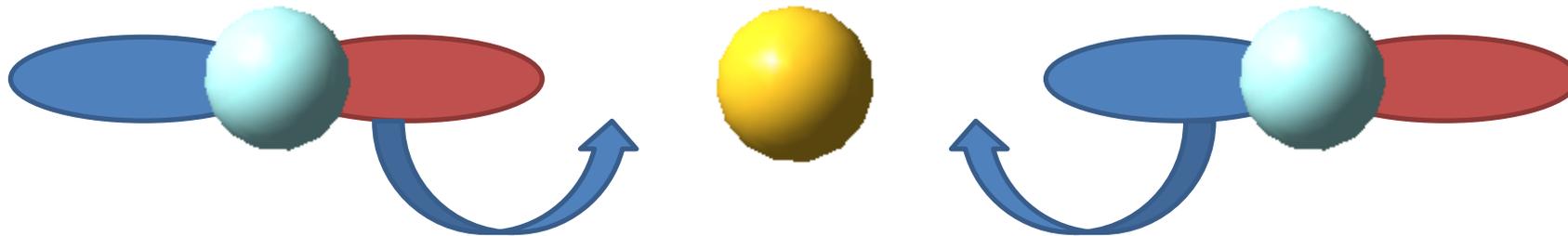
「Sの原子軌道とFの原子軌道から出来る, 分子軌道」

に詰め込んでいく.

元のバラバラの原子の時よりエネルギーが下がれば, 結合が作れるという事(結合した方がエネルギーが低い).

- ① Fは1つのs軌道, 3つのp軌道を持つ. Fで考えれば, ここに電子を8個配置する. SF_6 分子の場合, 結合に関与するのはS原子の方向に向いた一つのp軌道(p_x とする)だけとして良い. 他の3つの軌道には非共有電子対を押し込み, 結合に関与する電子は p_x 軌道の2つだけ.

結合に使う電子は2つ. F-S-Fの部分構造全体では合計4つ



結合に電子を2個供給

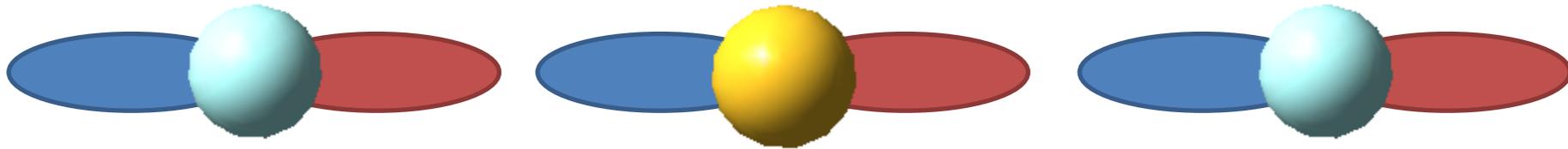
結合に電子を2個供給

- ② SはFに電子を全部持って行かれていたと考えれば, 価電子は0個. 結合に使えるのは, 二つのF原子の方向に向いた p_x 軌道1つ. (残りの2つのp軌道は, それぞれ別の2つのF原子と結合を作る)

結局,

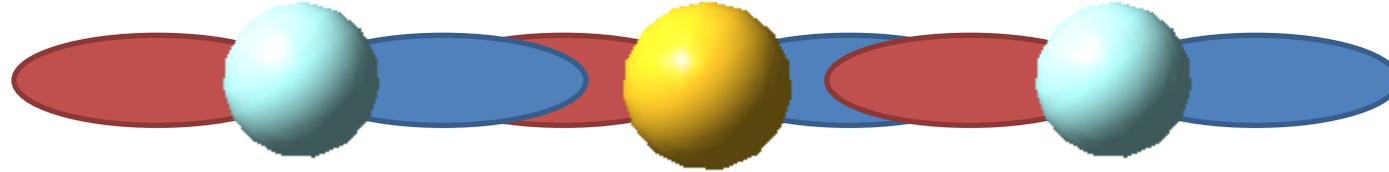
- ・2つのF原子由来の2つの p_x 軌道
- ・S原子由来の1つの p_x 軌道

を混ぜ合わせて出来る分子軌道(3つの軌道を混ぜて作るの
で, 3つ出来る)に, 4つの電子を押し込むことになる.

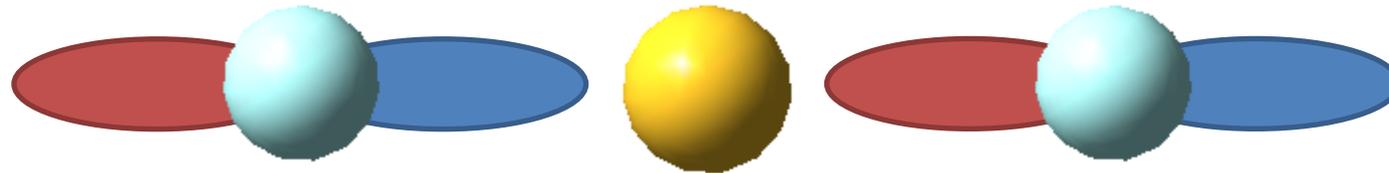


どんな組み合わせの時にエネルギーが一番低くなるか？

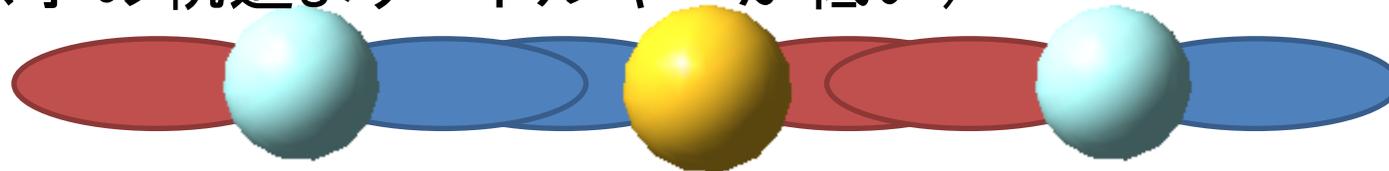
一番不安定な軌道: 全てが反結合性の組み合わせ
(元の原子の軌道より, エネルギーが高い)



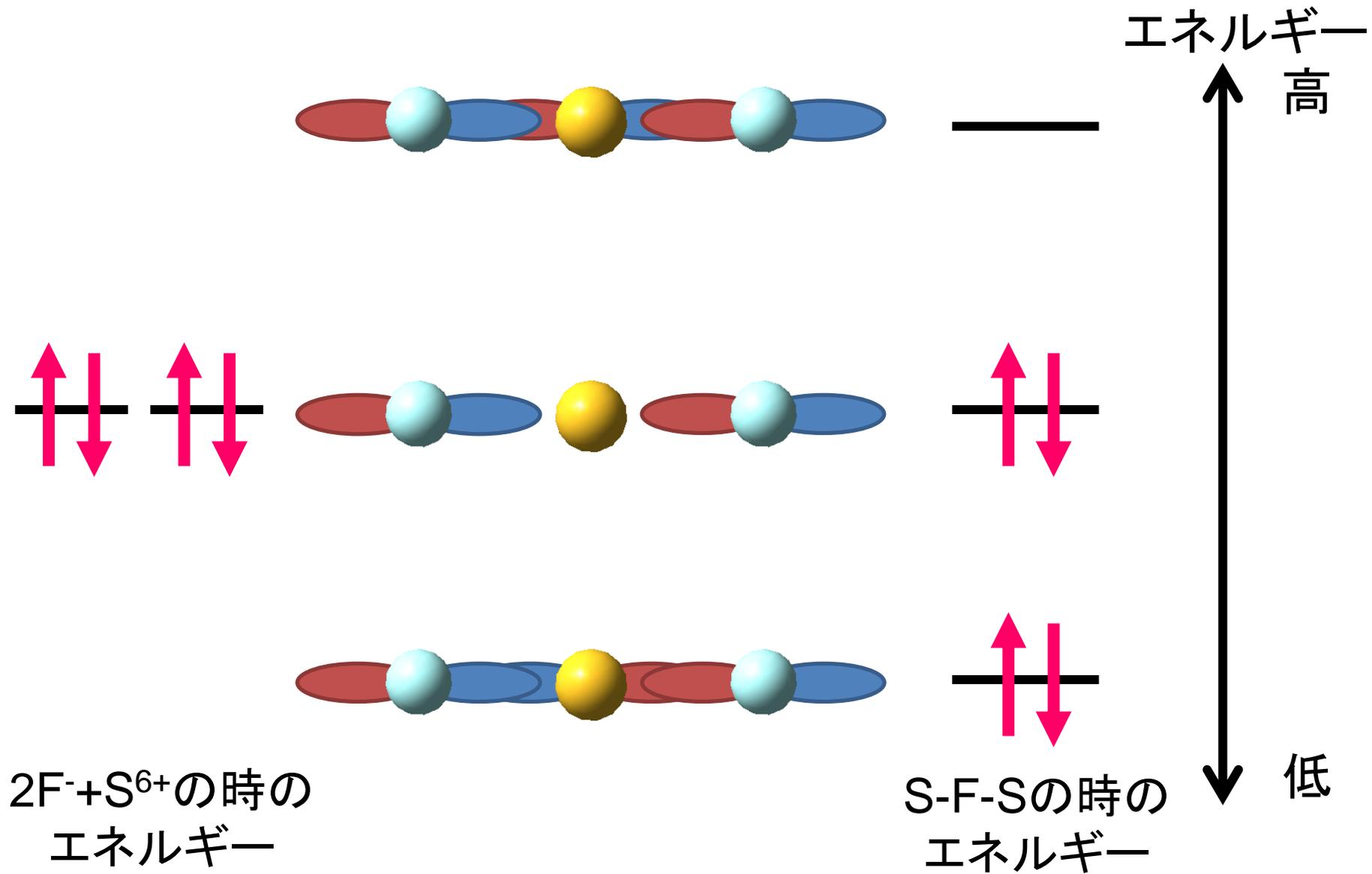
残り一つの軌道: 元々のFの p_x 軌道だけを組み合わせた軌道
(エネルギーは元のまま. 安定化も不安定化もしない)



一番安定な軌道: 全てが結合性の組み合わせ
(元の原子の軌道よりエネルギーが低い)



この3つの軌道に, エネルギーの低い方から電子を4つ配置



結合した方がエネルギーが下がる → 結合が生成

結合の次数としては, F-S-Fという2本の結合に対し

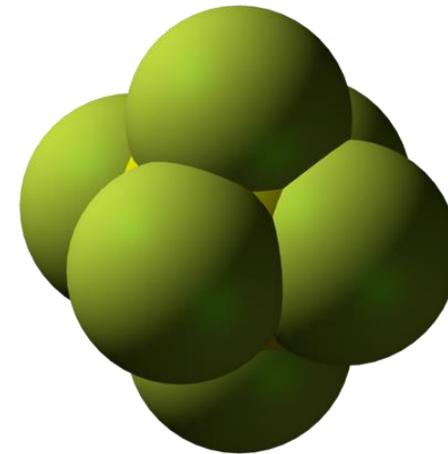
- ・結合性軌道に電子2個 (S-F結合1本あたり1個)
- ・非結合性軌道に電子2個 (結合次数には無関係)

であるので, S-F結合は単結合の半分にしかない.

しかし同時に, S^{6+} と F^- の間のイオン結合も働くので, それも含めると通常の単結合程度の結合エネルギーになる.

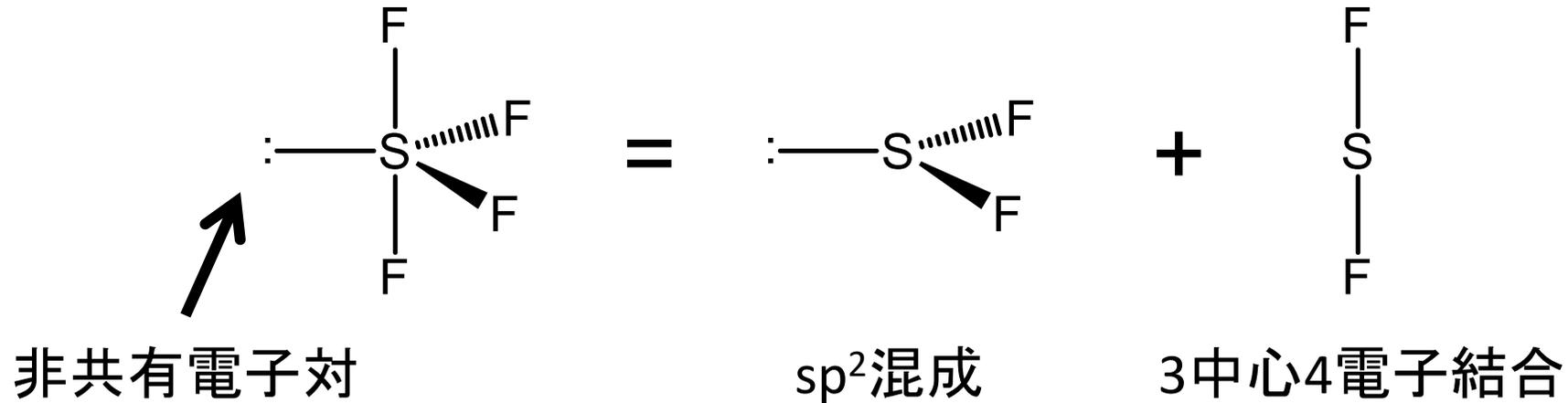
なお, SF_6 は非常に反応性が低い.
これは, 分子の外側が不活性な F^- で完全に覆われている事が大きな理由である(テフロンに似ている).

そのため, 隙間のある SF_4 や TeF_6 は化学的に活性となってくる.



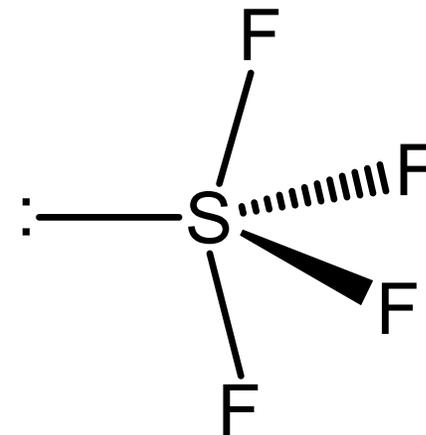
SF_6

SF₄の結合も、同じ考え方で説明出来る



ただし、非共有電子対は(大きく広がっていて)他の原子との反発が大きいので、これを避けるように他の結合は少し変形している。

非共有電子対や硫黄原子が剥き出しになっているので、反応性は高い。



硫黄の酸化物

こちらも、ハロゲン化物と同じく非常に様々な種類がある。

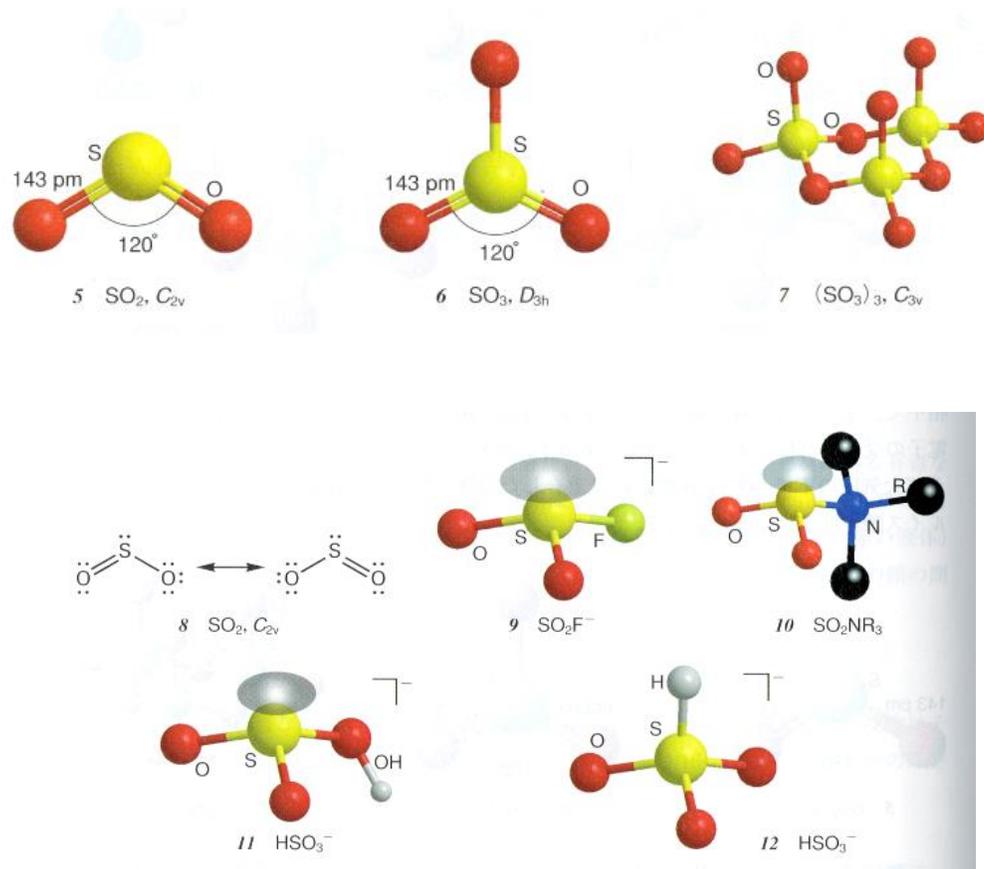
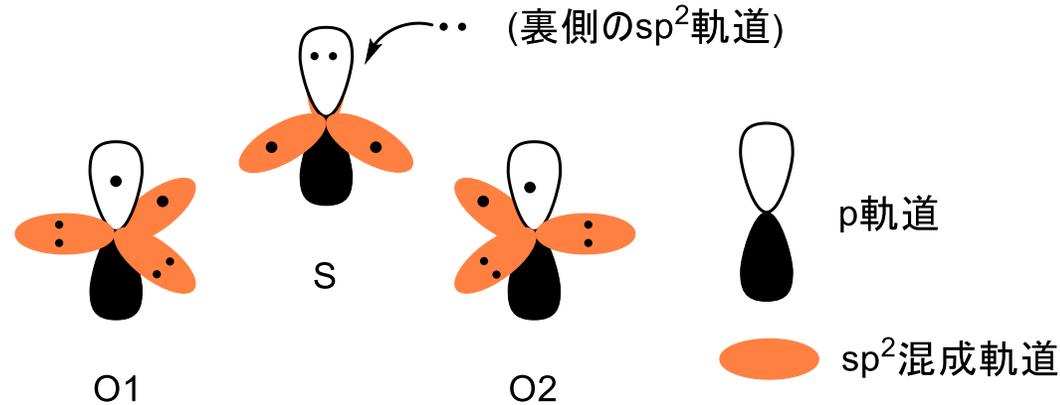


表 15・6 硫黄のオキソアニオン

酸化数	化学式	名称	構造	性質
1個のS原子 +4	SO_3^{2-}	亜硫酸イオン		塩基性, 還元剤
	SO_4^{2-}	硫酸イオン		弱塩基性
2個のS原子 +2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	チオ硫酸イオン		穏やかな還元剤
	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	重ジチオン酸イオン		手軽な強還元剤
+4	$\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$	二亜硫酸イオン		
	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	ジチオン酸イオン 二チオン酸イオン		酸化や還元を受けにくい
ポリ硫黄オキソ アニオン 可変	$\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ $3 \leq n \leq 20$	$n=3$, 三チオン酸イオン トリチオン酸イオン		

中でも重要な化合物は、二酸化硫黄と硫酸イオン

二酸化硫黄(SO_2): 電子配置的にはオゾン(O_3)に近い



ただし、電気陰性度が $\text{S} \ll \text{O}$ なので結合はかなり分極

→ $\text{S}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ 間にはイオン結合的な力も働く(結構安定)

オゾンは相手に無理矢理酸素原子を渡して酸化するが、
二酸化硫黄はむしろ自分が酸素をもらって相手を還元する。
(この還元力を活かし、殺菌や漂白にも使われる)

二酸化硫黄の作り方: 硫黄(S)を空气中で燃焼させる

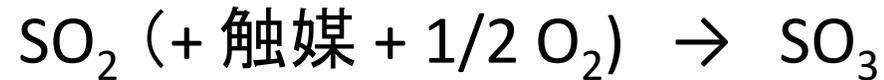
- ・古代から, ワイン造りの樽の殺菌にも使用される
(樽の中で硫黄を燃やすだけで殺菌出来る)

樽に染みついたSO₂は水に溶解亜硫酸水素イオンに



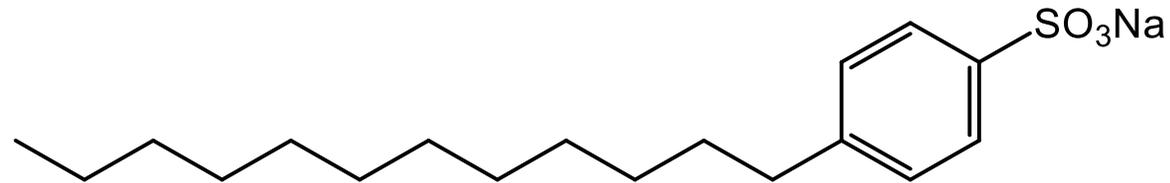
(生じた亜硫酸塩は酸化防止剤としても役に立つ)

現代では, 化学工業で多用される硫酸の原料として重要



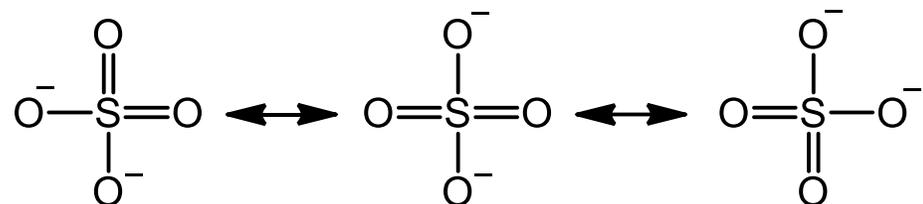
硫黄を酸化して水に溶かすだけで出来るので, 硫酸は安い.
そのため安価な酸として多用される(しかも揮発性が無いので取り扱いが楽).

身近なところでは、洗剤類の製造によく利用される
(アルキルベンゼンスルホン酸類)

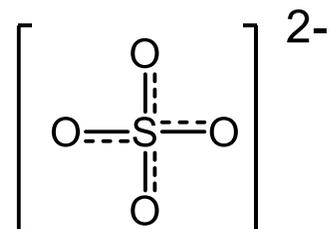


界面活性剤(アルキル鎖部分で油類になじみ, $-\text{SO}_3^-$ 部分で水になじむ事により, 油汚れを水に溶かし出す)として利用.

ところで、硫酸イオンの構造は、昔はこう書かれていた



二重結合と単結合の入れ替わった共鳴状態、もしくは

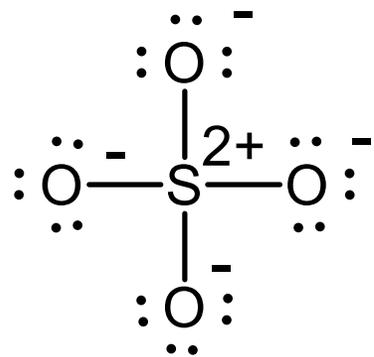


1.5重結合が4本

そしてこれを説明するために、(いつものごとく)d軌道が云々、
という事が言われていた。しかしこれも当然理論計算側から
多くの異論が出され、議論がなされていた。

しかしついに2012年7月, 実験(とそれを補足するための理論計算)により硫酸イオンの結合に決着がついた.

実験は, 非常に強力なX線(加速器からの放射光)を使い, K_2SO_4 結晶中の価電子の空間分布を直接決める, という手法がとられた. その結果判明した構造は.....



左図の構造に近い, というものだった.

(*Inorg. Chem.*, **51**, 8607-8616 (2012).)

※ただし実際にはS-O結合が強く分極する(酸素に電子を引っ張られる)ため, S^{4+} に4つの $O^{1.5-}$ が結合している, という状況に近い.

実は硫酸イオンは, 非常に古典的な8電子則で説明出来る化合物であった.

本日のポイント:

- ・酸素分子の電子配置(重要)
酸素分子には不対電子があり磁性を示す
- ・オゾンは紫外線を吸収する
- ・Nと同じく非共有電子対が有り, O-Oは弱い
- ・酸素は電子を強く引きつけ, 相手を酸化
- ・Sなどは同時に多数の結合を作れる.
例えばSF₆の結合の仕方は重要.