

無機化学2

第4回：水素とその化合物

本日のポイント:

- 水素は他の原子とちよつと違ふ
- 同位体効果が結構重要
- 水素はカチオン(H^+)にもアニオン(H^-)にもなる
- ただ、単体では意外にイオンになりにくい。
- 配位することでカチオン状態が安定化
- 水素結合は大事
- 共有結合, 塩類似化合物, 金属類似水素化物

- 最も単純な原子(電子1つ, 陽子1つ)
- 宇宙に一番多い原子
 - ビッグバン直後: 水素 92%, He 8%(個数比)
 - (現在の宇宙, 太陽系でもそれほど大きくは変わらない)
 - 地球上での存在比: 1%を大きく下回る
 - 軽いので少しずつ宇宙に飛んで行ってしまった
(現在でも少しずつ飛んで行っている)
 - 金星は熱く磁場も無いので, かなりの量が散逸
 - 他の原子は, ほとんどが水素の核融合等から生まれた
- 周期表の他の原子とかなり違う性質を示す
- 有機物の基本要素
- 安定同位体の存在. その効果(同位体効果)も大きい.

水素原子・イオンの性質

水素は，周期表の他の原子とかなり違う性質を示す

周期表では1族に含まれているが.....

非金属

金属

族/期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003
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
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
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
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
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	* 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
7	57 Fr フランシウム 223	88 Ra ラジウム 226	** 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

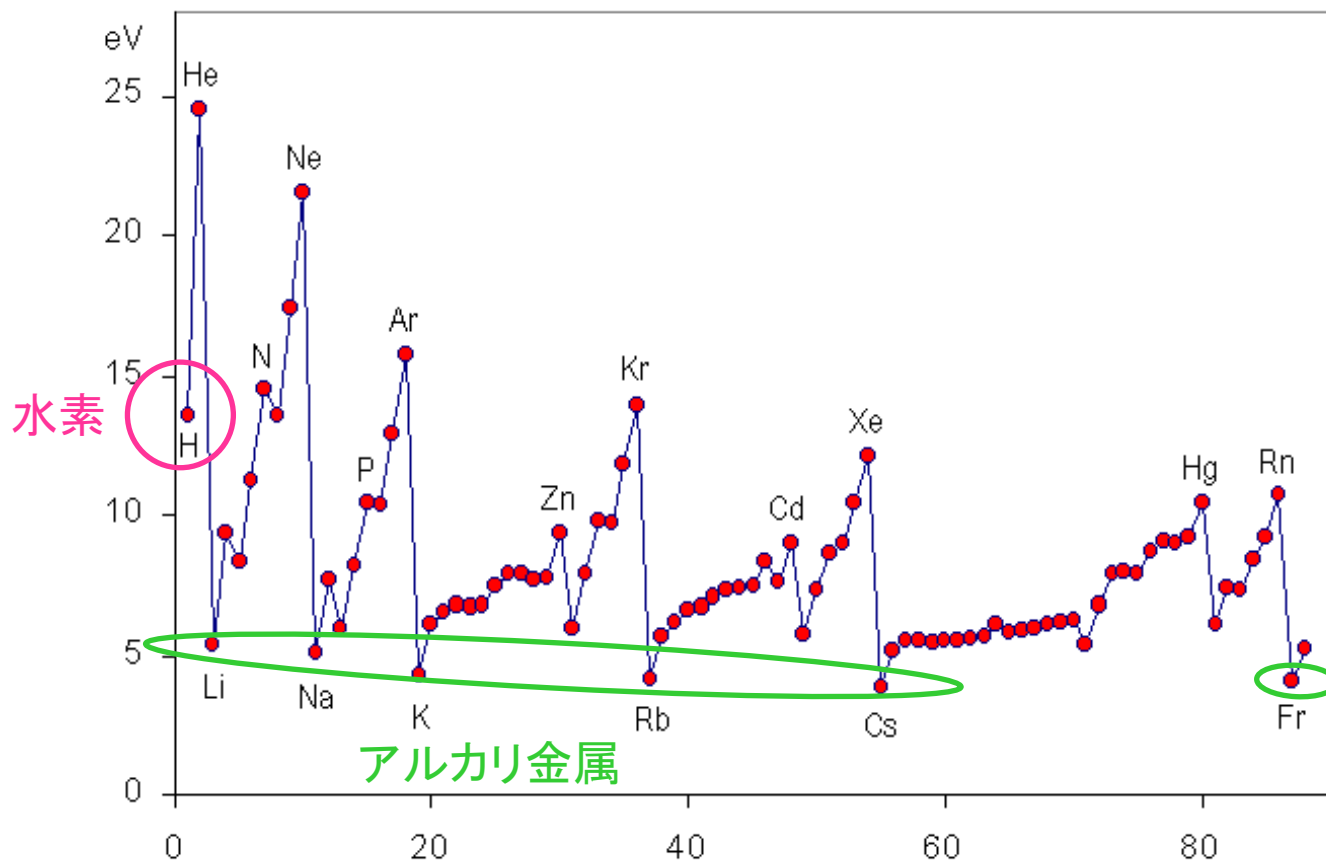
分類: 非金属元素

状態: 室温で気体

電子を一つもらって希ガス配置

第一イオン化エネルギー

原子から電子を一つ引き抜くのに必要なエネルギー
小さいほど、+1価のカチオンになりやすい

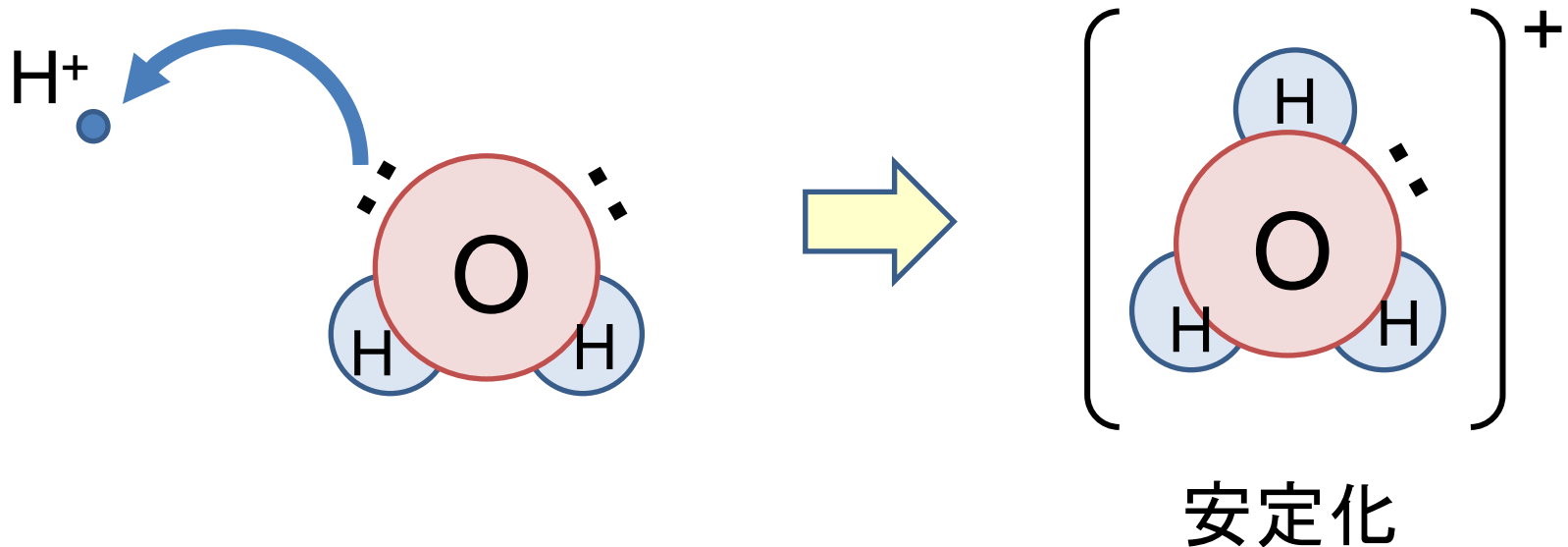


水素は窒素や酸素と同程度. アルカリ金属とは似ていない

水素原子(単体)は実は、陽イオンにかなりなりにくい

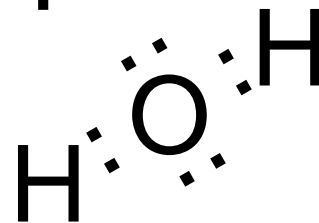
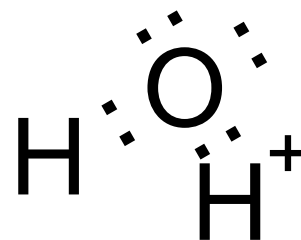
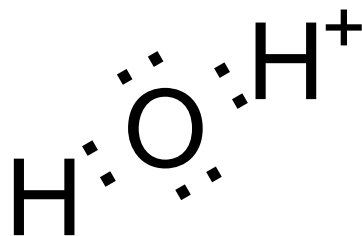
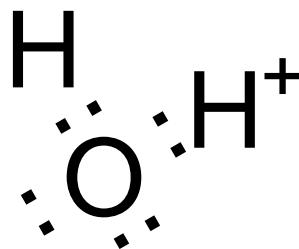
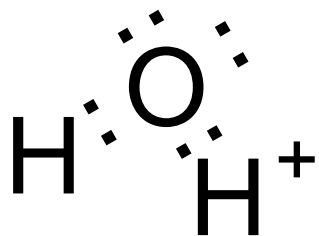
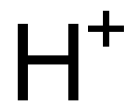
しかし水素の陽イオン=プロトンは原子核がむき出しなため、
非共有電子対を持つ原子にくっつく事で安定化できる。

電子対をもらいに行く

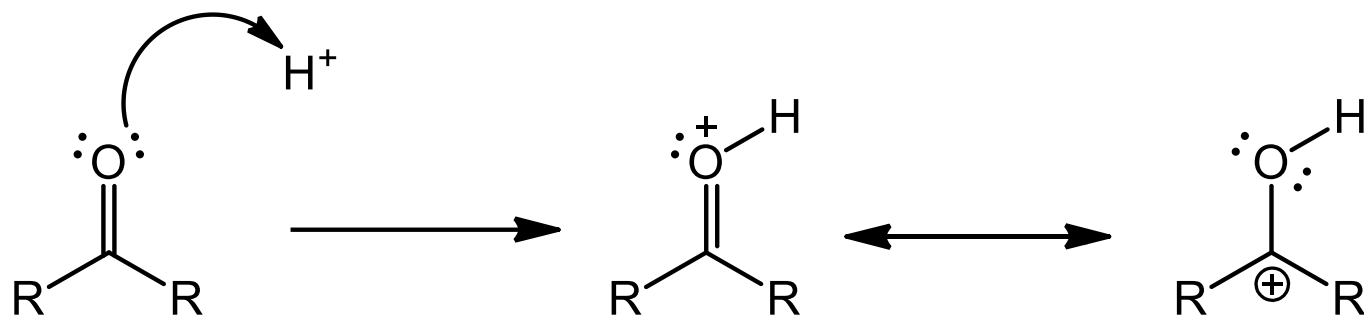


プロトンが配位できる溶液中では、
「プロトンの配位したもの」として安定に存在出来る

この配位の組み替えにより、プロトンは水中で迅速に移動

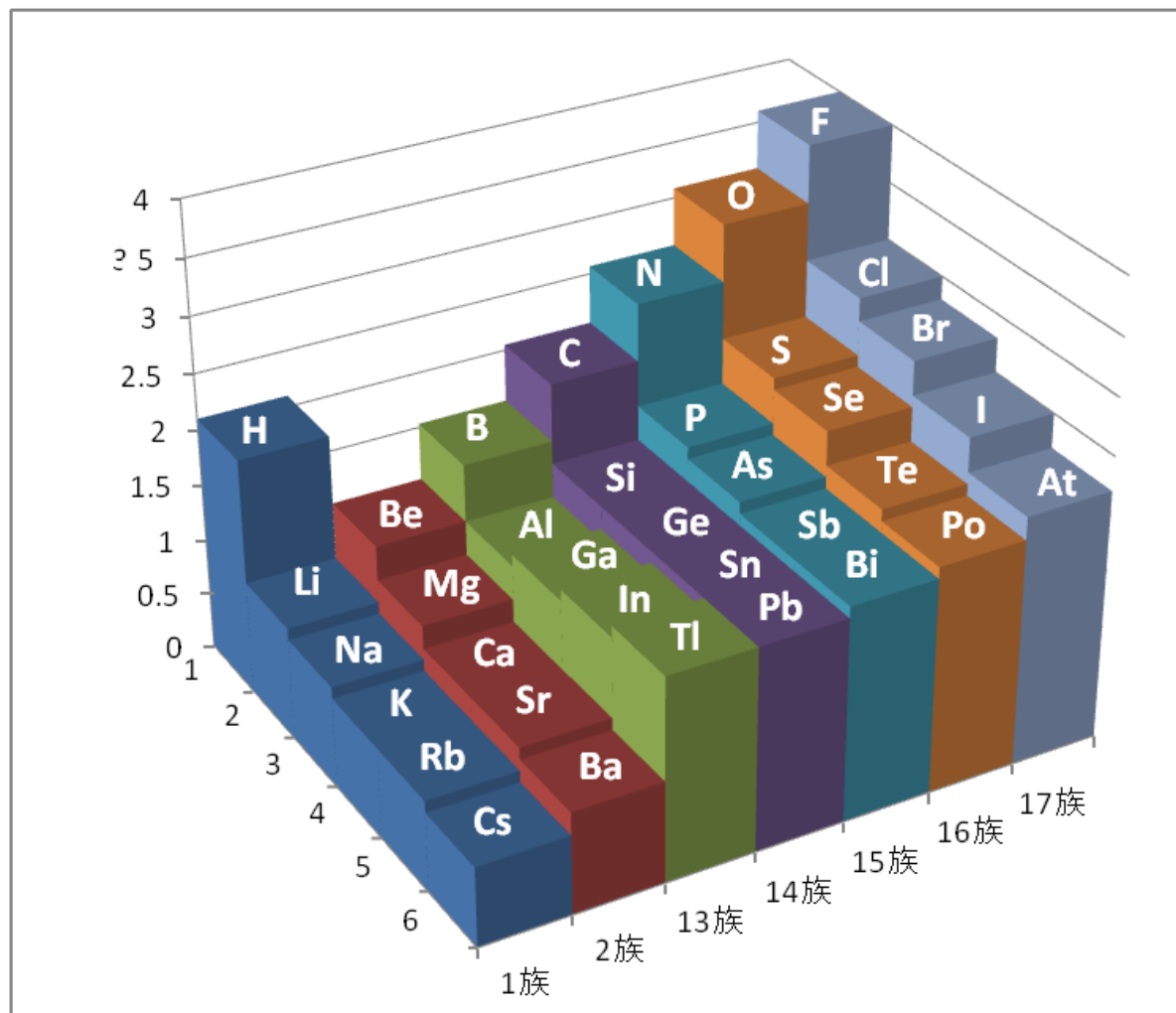


電子対を受け取って、相手を活性化(酸触媒)



H^+ が電子対を受け取る事での分子の活性化は、
非常に多数の有機反応に関わっている。

電気陰性度：電子をどの程度引きつけるか？という指標

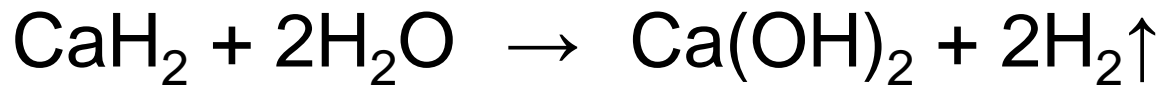
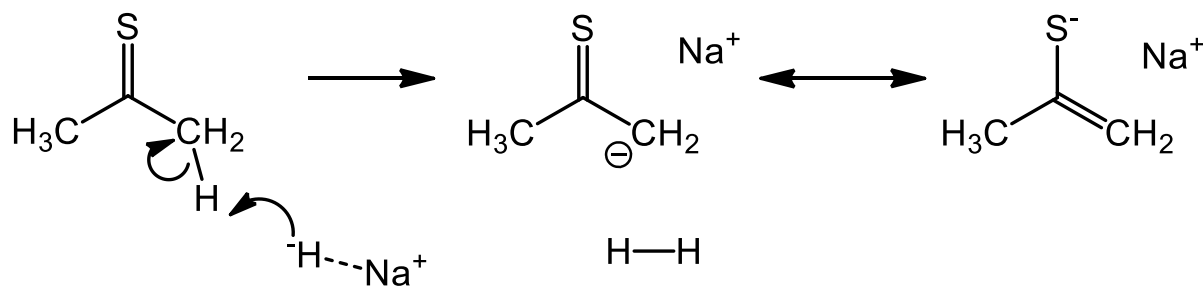


1族元素とは大きく異なり、むしろ炭素に近い
(電子をかなり引きつける)

強く電子を押しつけてくるものが相手だと、
水素は負イオンにもなれる
(代表例: Na^+H^- , $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^-$ など)

他の1族元素(アルカリ金属)との大きな違い！

しかし、Hはそんなに安定ではないため、
強塩基や還元剤として働く。



相手が電子を出しやすいときはH⁻(ヒドリド)
 相手が電子をもらいやすいときはH⁺(プロトン)
 中間的なときは中性

に近い結合を作る

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003
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
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
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 74.97	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8
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
6	55 Cs セシウム 132.9	56 Ba バリウム 137.3	* ラザフォード 178.5	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)
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															

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

分類:
 金属元素 (青)
 非金属元素 (赤)
 気体 (緑)
 液体 (黄)
 固体 (紫)

Hに近い
 (イオン結合)

中性に近い H⁺に近い
 (共有結合) (共有結合)

水素の同位体

同位体：原子番号(陽子の数)は同じで、中性子の数が違う

水素原子には、自然界では3つの同位体が存在

^1H : いわゆる水素. 陽子1つ. 99.985%

^2H (D) : 重水素. 陽子1つと中性子1つ. 0.015%.

^3H (T) : 三重水素. 陽子1つと中性子2つ. ほぼゼロ.

放射性同位体(半減期12年). 原子炉で作れる.

通常、同位体の化学的性質はほとんど等しい.

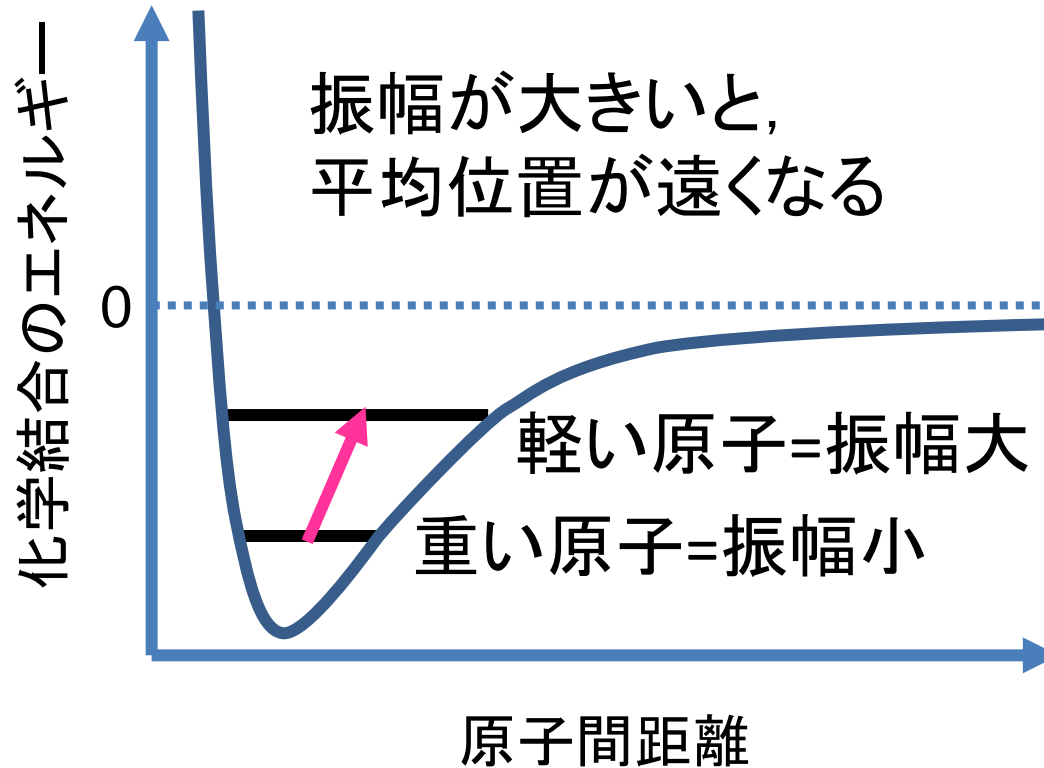
しかし水素の場合はかなり性質が異なる事がある.

→ 重さが2-3倍と、非常に大きく変わるため.

重水素(D)の特徴

- 自然界に多量にある(比率は低いが、水などが大量に存在するので、量は膨大).
- わずかに重いので、通常の水素より動きにくい
(例えば、 H_2O より D_2O の方がわずかに沸点が高い)
- イオンの交換反応等の速度も遅い
これを使って、ただの水から D_2O を取り出す事が可能
例: 電気分解 → H^+ が優先的還元, D^+ の濃度が徐々に増加
- 得られた D_2O を使って有機合成を行う事で、重水素化された有機物を作る事が出来る(いろいろ市販品あり).

重水素化体は，結合距離が短くなる(1%弱短い)
(一部のタンパク質などでは，この距離の差が致命的)



※ちゃんと理解するには，量子力学の調和振動子の解をもとに，重さの違いで振幅(波動関数の広がり)がどうなるのか，を考える必要がある。

重くなるので，分子振動もHの場合に比べゆっくりになる
(赤外吸収などで重水素化されている置換基が判別しやすい)

重水素化体の利用

・トレーサーとして使う

化学反応や生体内の代謝で、どの分子のどの置換基が最終生成物のどこに行くのか？を追跡出来る。

一部置換基を重水素化



反応や代謝



生成物のどこに重水素が有るか？

原料と溶媒が同じ置換基を持つ場合でも、一方のみを重水素化しておけばどちらが使われたのかわかる。

・重水素化医薬品

薬剤は体内で代謝を受け分解され、排出される。分解を受けにくくすれば、同じ量の医薬品で長時間効果を発揮できるため、コスト面等で有利になる。

体内では、薬剤中の弱いC-H結合などが肝臓で反応を起こし分解される。通常はこれら弱い部分をメチル基などに置き換えて寿命を延ばすのだが、分子の構造が変わってしまうため、薬効も大きく変化することがあった。

そこで最近、こういった「反応を受けやすい水素」を重水素で置き換えた重水素化医薬品が数多く開発されている。重水素化により水素の場合よりも反応を起こしにくくなり、その一方で分子の形状はほぼ同一のままなので薬効が維持されることが多い。

・重水炉

減速材(*)として重水を用いた原子炉.

*原子炉では, 燃料から出た高速中性子を減速し, それが燃料内の他の原子に当たることで連鎖反応が起こる. この中性子の減速の役割を果たすのが減速材である.

中性子の吸収率が低い(=発生した中性子がより効果的に他の原子に届く)ので, 比較的低濃縮の燃料で運転が可能. また, 医療用などの放射性同位体の製造にも利用されることがある.

その一方で, 重水炉を用いると核兵器用のプルトニウムの製造が比較的容易となるため, 核不拡散の観点からの問題もある.

変わった例として：過去の気候を知る手がかりにもなる

- ・世界のD/H比はほぼ一定
- ・蒸発のしやすさはDHOや H_2^{17}O （重水）の方が低い
（Dは少ないので、 D_2O は確率的にほぼ無視できる）
- ・ギリギリ蒸発する状況では、軽水が優先的に蒸発
- ・ギリギリ雨が降る状況では、重水が優先的に凝縮
- ・どんどん蒸発する場合や、どんどん激しく雨が降っているところでは軽水と重水の差はあまりない。

化石や鍾乳石のD/H比（や $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比）から、当時の降水量や気温に関するデータが得られる。

三重水素(T)の特徴

- ・放射性元素(半減期12年とちょっと)
放射線は低エネルギーのβ線のみ出てくる
→ 危険性が比較的低いので、夜光材料に使用
例: 時計用の夜光表示(10年以上光る)

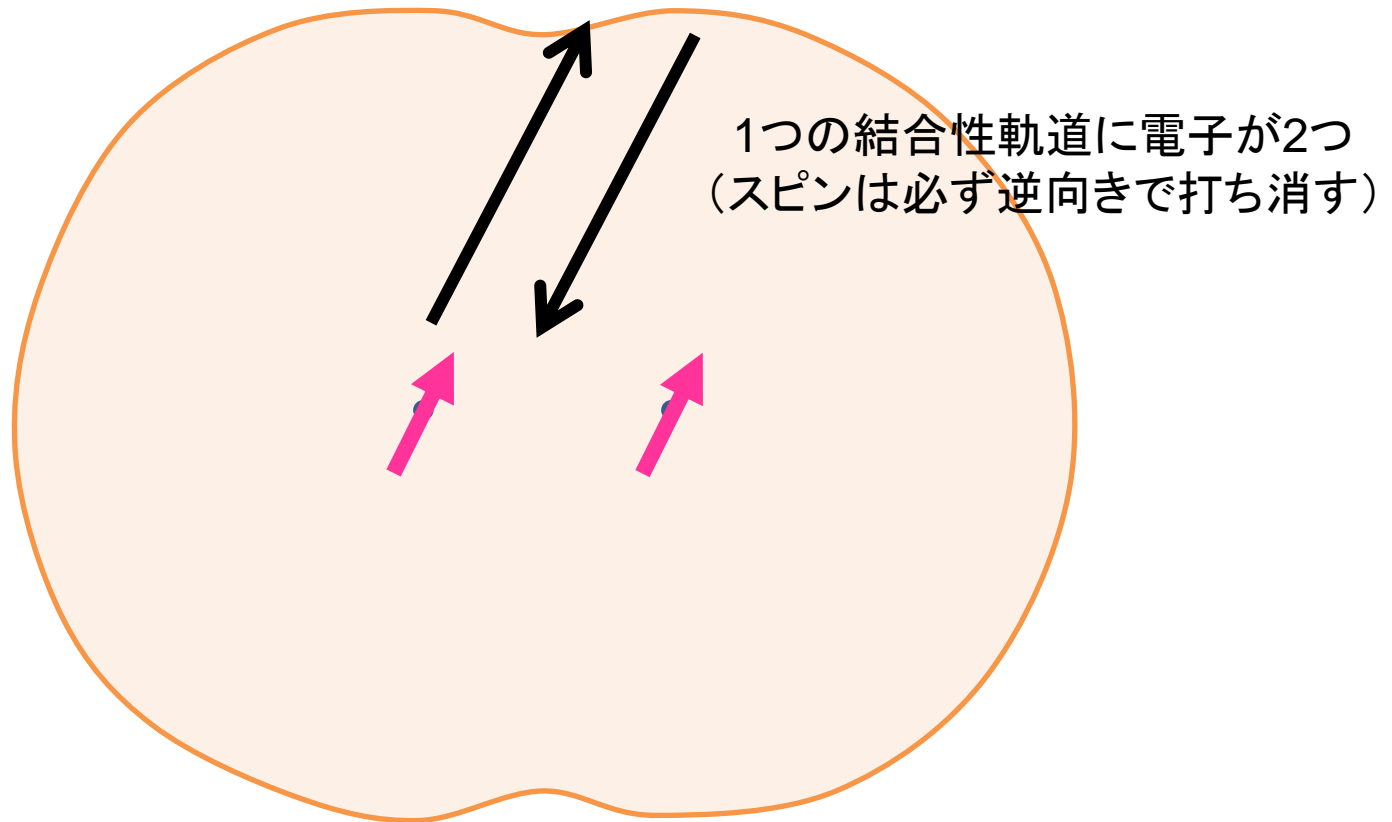


- ・自然界には少量のみ存在(宇宙線により生成)
- ・核融合の燃料になると考えられている
核融合のしやすさ: $T > D \gg H$
- ・水爆のエネルギー源としても使用される
- ・原子炉で製造 ${}^6\text{Li} + n \rightarrow {}^3\text{H} + {}^4\text{He}$, ${}^7\text{Li} + n \rightarrow {}^3\text{H} + {}^4\text{He} + n$

水素分子

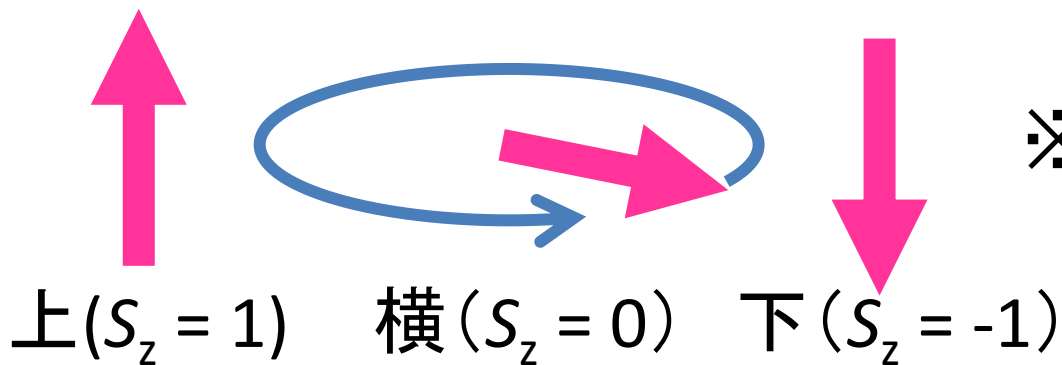
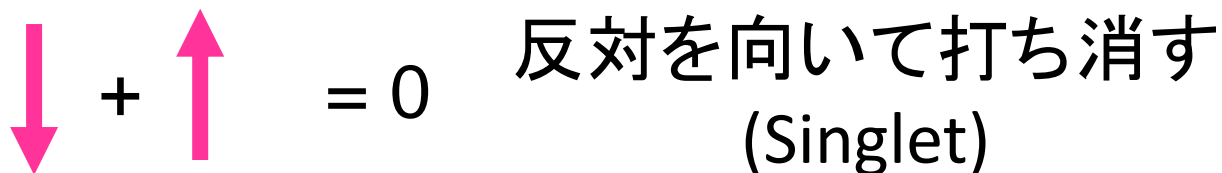
水素分子：一番軽い，単純な分子

2つの原子核と，もやっと広がった電子が2つ

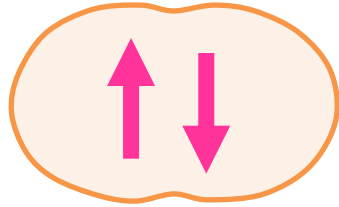


実は，プロトン(=水素の原子核)もスピンを持っている
(電子と同じように，素粒子の性質)

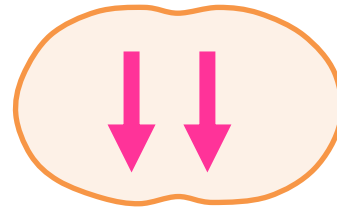
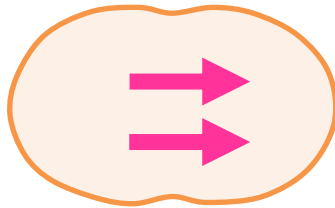
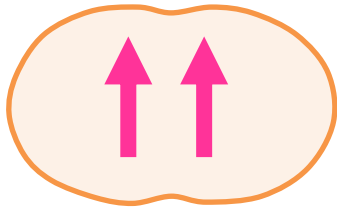
水素原子の核スピン(大きさ 1/2)の並べ方は4種類



※大きさが1のスピンは,
3つの方向を向ける



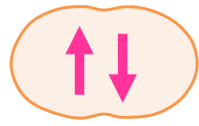
パラ水素 (Singlet)
(エネルギーは低い)



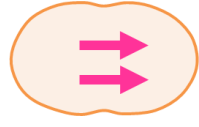
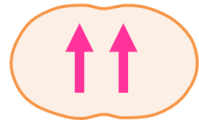
オルソ水素
(Triplet)

- ・オルソとパラの間は, なかなか行き来が出来ない.
- ・磁性体や金属があると, 触媒的に行き来が可能.
- ・低温にすると, エネルギーの低いパラ水素が増える.
(ただし変換速度は触媒がないと非常に遅い)
- ・触媒をいれ低温に → 触媒を除き室温に戻すとやると,
室温でもパラ水素を取り出せる(緩和が遅い).

オルソ水素の存在が、液化水素の貯蔵で問題に



パラ水素, 高温では25%
低温では回転が少なく, 少しエネルギーが低い



オルソ水素, 高温では75%
低温では回転がやや強く, エネルギーが高い

オルソ ⇔ パラ の変換は非常に遅い.

水素を冷却して液化 → 低温でもオルソ水素が約75%

オルソ水素はゆっくりと低エネルギーのパラ水素に変換
→ 余ったエネルギーが熱になり, 水素が少し蒸発

水素の効率的な貯蔵のため, オルソ → パラへの変換のための触媒が研究されている.

水素(分子)の製法

水素は工業的にも重要なので、量産されている。
燃料、石油化学での水素添加、鉄鋼の改質、
各種無機材料を作る際の雰囲気ガス、
ハーバー・ボッシュ法(NH_3 の製造 → 肥料等に)
最近では燃料電池(水素経済)も視野に
→ 本当に実現するのは謎

原料は主に水(沢山あり, 安い)

- 炭化水素(石油, 天然ガス類)の水蒸気改質(主流)
- 石油化学工業の接触改質での副生物(主流)
- 鉄などの金属と水の反応
- 熱分解
- 電気分解
- 触媒を用いた光分解

炭化水素(石油, 天然ガス類)の水蒸気改質

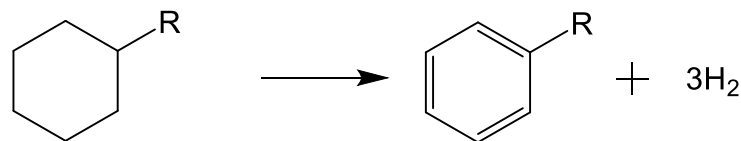
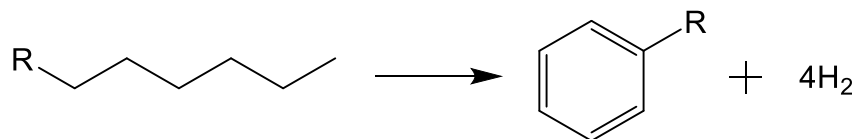


利点: 膨大な量が生産出来る(現在の主流)

欠点: 大量の石油やガスを原料と燃料に使用.

炭化水素(石油, 天然ガス類)の接触改質での副生物

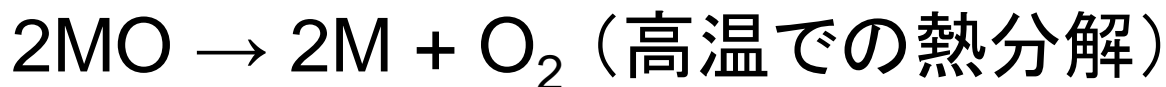
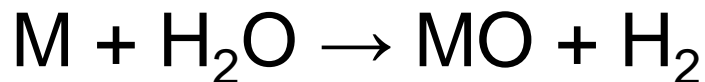
飽和炭化水素を芳香族化学原料にする際の副生物



などの反応

※水素の純度は低めなので, 用途によっては精製が必要

金属と水の反応



金属酸化物を還元する際に炭素やエネルギーが必要
(現在, 太陽熱などの利用が検討されている)

熱分解

高温型 (1000-1500°C):

セラミックを触媒に, 高温で直接分解

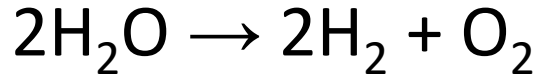
反応は単純だが, かなりの高温が必要 (太陽炉等)

低温型 (1000°C以下, 原子炉廃熱など)

いくつもの化合物を経由し, 段階的に分解

工程が複雑. 腐食性物質を生じるものも多い.

電気分解



小規模の生産が容易(大規模化には困難)

電気分解時にエネルギーのロスが大きい

(電極表面での電気化学反応の解明が必要)

光触媒による分解

TiO₂などを水中に入れ, 光を当てると水が分解

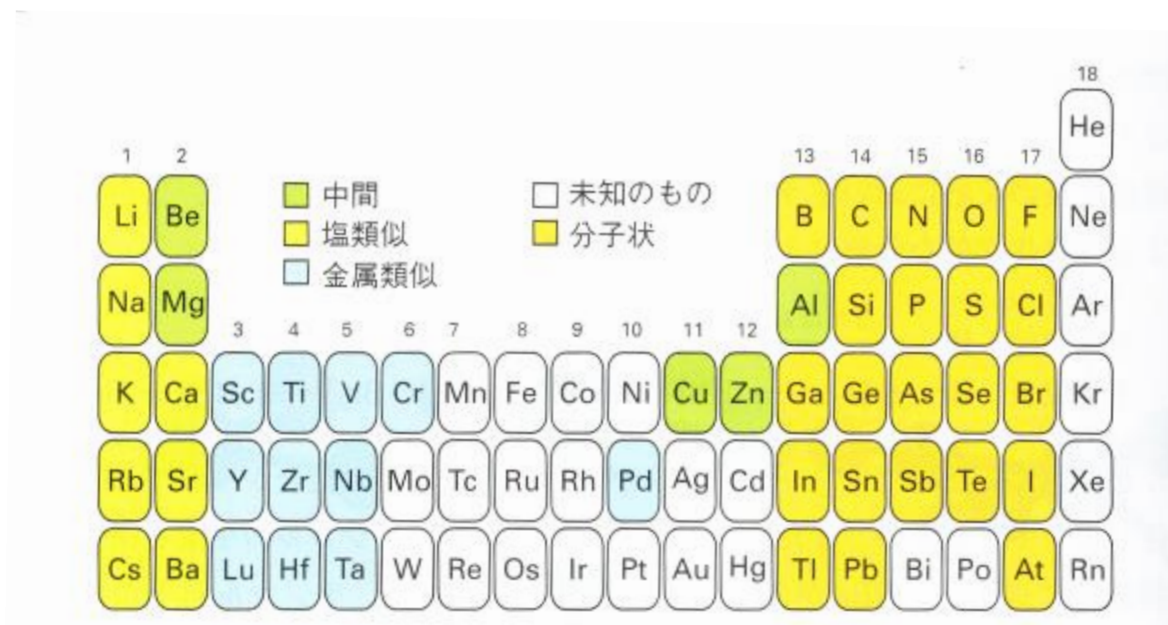
長所: 手間がかからない. 燃料費がかからない.

短所: 太陽光はエネルギー密度が低い&反応の効率が低く, 実用的なレベルに達していない

ただし広い波長の光が使える高効率な触媒が見つければ, 一挙にトップに躍り出る可能性も無いわけではない

水素化合物

水素の化合物は、
 塩類似 (M^+H^-), 分子状 (A-H),
 金属類似 (水素吸蔵合金等)
 に分けられる



シュライバー・アトキンス 無機化学

塩類似化合物

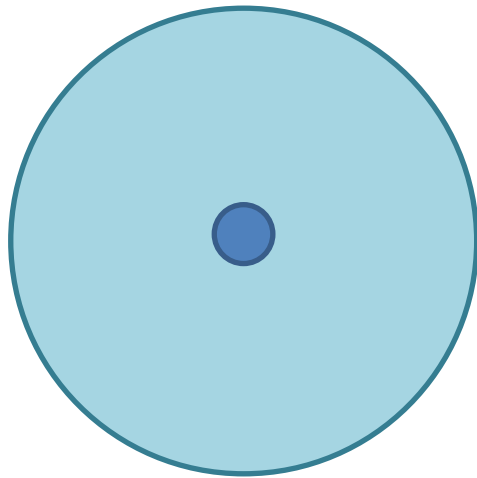
- LiH, NaH, KH, CaH₂など. 水素は負イオン.
- アルカリ金属等と水素分子の直接反応で作られる.
- 強塩基(水素の引き抜き)によく利用される.
- 還元剤としても働かない事はない(が, 水素の1s軌道が小さくて, 電子を押しつける相手の軌道との重なりが小さいので還元剤としては働きにくい)

分子状化合物

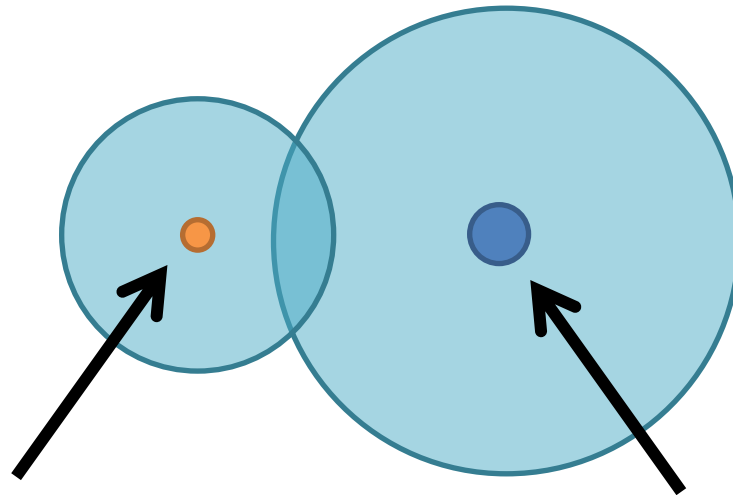
- 水素原子：第一イオン化エネルギー，電気陰性度とも，炭素などの典型元素に近い。つまり，炭素や酸素などとの結合は共有結合になる。
- 炭素と塩素との結合が共有結合であるように，H-Cl等の結合も共有結合。
単体では共有結合的だが，水があると水への配位で H^+ が安定化する(=イオン化されやすくなる)。
これにより，水中では電離する。
- B_2H_6 ， AlH_3 などではBやAlの空いた軌道が面白い性質を示す(3族元素のところで説明)。
- 有機物(C-H結合等)における主要な結合。

水素結合

電子を強く引きつける原子と水素との結合を考える



隣にいる, 非共有
電子対をもつ原子

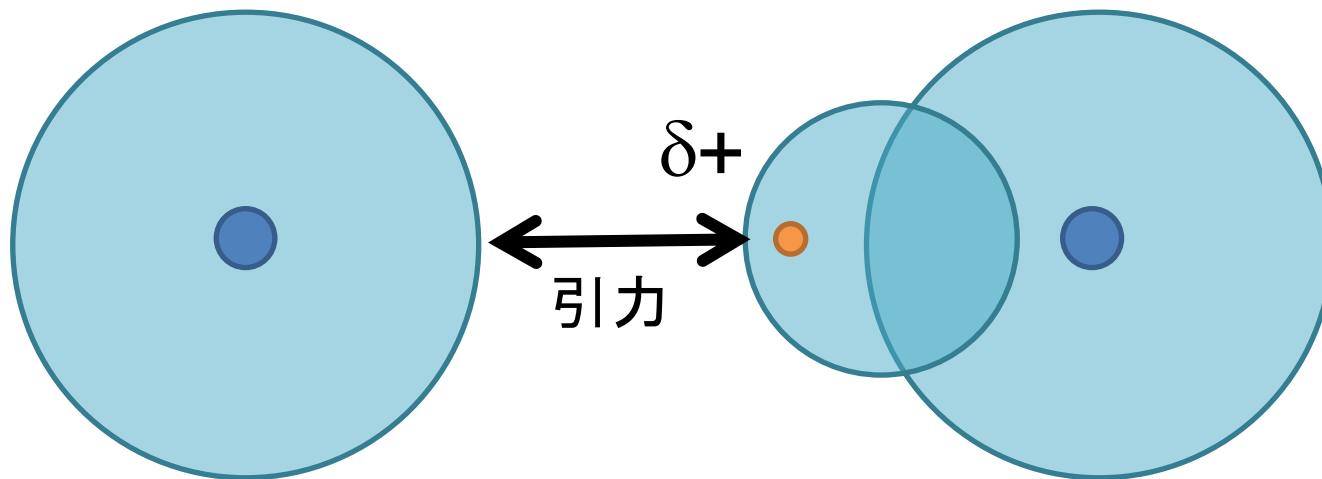


水素原子核

酸素原子核

水素結合

電子を強く引きつける原子と水素との結合を考える



*実際には、原子間で電子を交換する量子論的な効果 (交換相互作用) も同程度寄与している.

水素結合の特徴

ほどほどに強く、ほどほどに弱い。

共有結合: 100-数百 kJ/mol 前後

→ そう簡単には切れない

水素結合: 10-30 kJ/mol 程度 (1桁小さい)

→ 強い力が加わった場合に外れる

ファンデルワールス相互作用: 数 kJ/mol

→ 溶液中などでは簡単に外れる

このため、

「通常はカチッと固定し、必要なときだけ外す」

という事が可能になり、生体中で多用される。

代表例: DNA

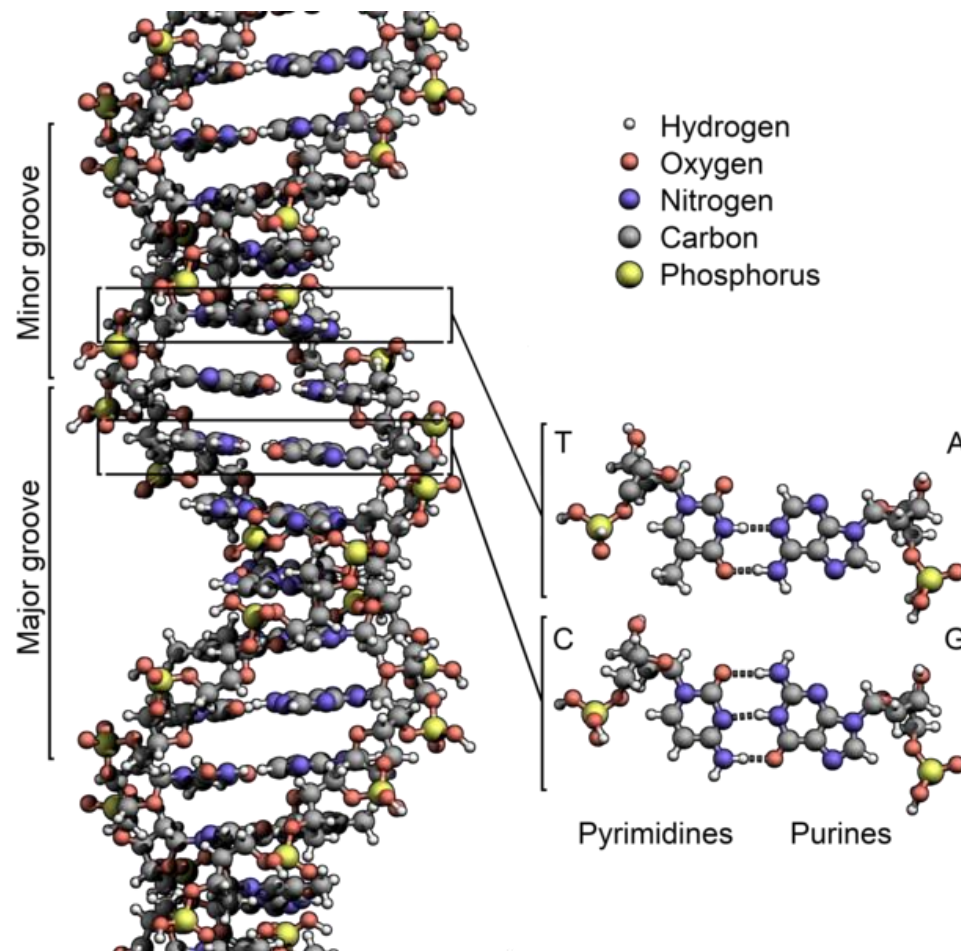
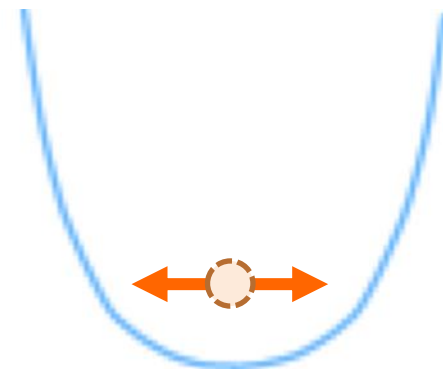
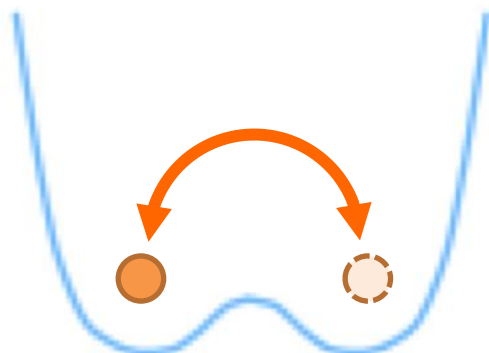
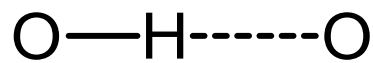
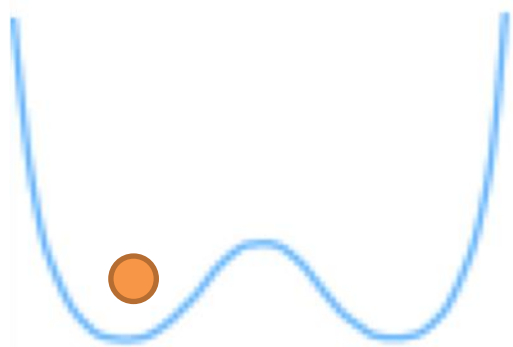


図: wikipediaより

必要な部分だけほどけてRNAに転写されたり,
2本鎖をほどきながら複製したり出来る。

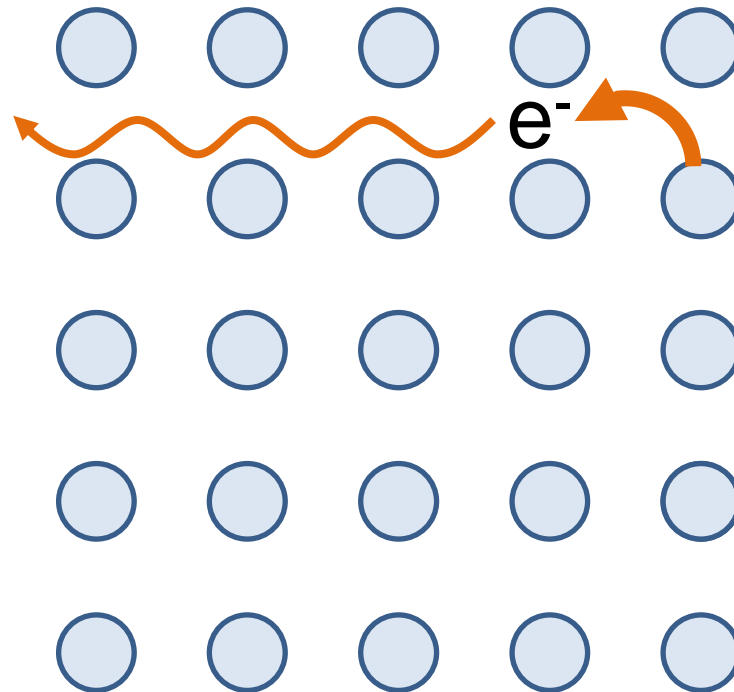
水素結合の水素は、飛び移る事もある



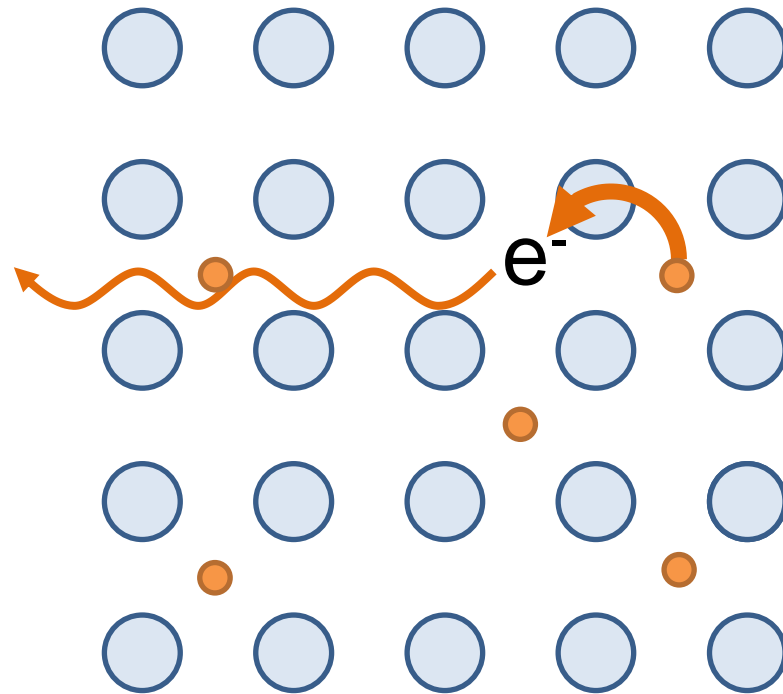
金属類似水素化物

水素原子を取り込み，合金のようなものを作る

通常の金属：原子が集まり，そこから放出された電子が非局在化（結晶全体に広がる），伝導電子に.



金属類似水素化物：一緒に取り込まれた水素原子からも電子が放出され，伝導電子として結晶中に広がる。

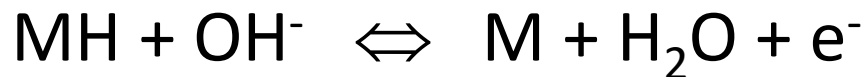
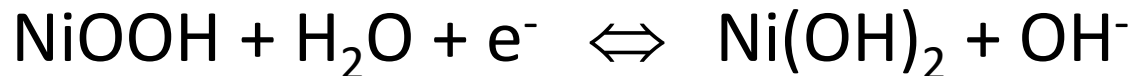


金属類似水素化物の利用

- ・水素吸蔵合金 (Pd など) :

水素を安定かつ多量に貯蔵出来る (もし水素社会が実現すれば, 重要な技術). 例えば Pd 中に最大に水素を吸蔵すると, 液体水素よりも水素密度が高い.

- ・ニッケル水素電池 (いわゆるエネループ等)



金属類似水素化物



水素のまとめ

- ・周期表のどの族とも似ていない
- ・原子単体で見ると、意外に正イオンになりにくい
- ・水などがあると、その非共有電子対にくっつく(配位する)ことで正イオン状態が安定化. イオンになれる.
- ・逆に、負イオンにもなれる(1族, 2族が相手の時)
- ・共有結合性の化合物は多い. 相手の電気陰性度が高いと、分極などにより水素結合を作る.
- ・水素分子にはオルソとパラの核スピンの配置の違う2種類が存在.
- ・一部金属とは金属類似水素化物を作り合金となる.

本日のポイント:

- 水素は他の原子とちよつと違ふ
- 同位体効果が結構重要
- 水素はカチオン(H^+)にもアニオン(H^-)にもなる
- ただ、単体では意外にイオンになりにくい。
- 配位することでカチオン状態が安定化
- 水素結合は大事
- 共有結合, 塩類似化合物, 金属類似水素化物