

ノ ー ト

P軌道元素中の電子の動きと元素の電気陰性度に就いて

第7報 3P軌道元素

浅田 幸 作

Traveling and Electronegativity of the Electrons
Belonging to the Elements of P-Orbits

Seventh Report 3P-Orbit's Elements

Kosaku ASADA

要 旨

前報で2p軌道元素に就いて述べたが3p軌道元素も2pに良く似た性質を持ち所謂硼素族、炭素族、窒素族、酸素族、ハロゲン族と名付けられる様に各族の特性を表わしているが、電気陰性度が小さい方向に変化して行く事は次第に陽性的な性質に近づいて行く事が考えられる。

然しp軌道元素の特質である電気陰性度が巾広く拡がっている事、即ち2p元素では2.04~3.98, 3p元素では1.61~3.16, 4p元素では1.81~2.96, 5p元素では1.78~2.66と陽性的元素から強い陰性的元素に拡がり、d軌道元素の陽性的性質と結合し易く生成した化合物は極めて安定で地球上の大部分の構成物質をなしている元素群であると考へられる。

Al(13)元素に就いて



基底状態で1個勵起されて2, 3個が考へられるが実在する化合物は殆んど+の3個である。

- 水素化物 $\text{AlH}_3, \text{MgH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3, \text{Li}(\text{AlH}_3)$
- 酸素化合物 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Al}(\text{OH})_3, \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
- ハロゲン化物 $\text{AlF}_3, \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{AlI}_3,$
 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
- その他 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O},$
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Al}(\text{SCN})_3, \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3,$
 $\text{Al}_2\text{S}_3, \text{AlN}$

Al元素はB元素と同様にs²pの電子配置はp軌道電子1個のため電子を押し出してs軌道に遷移して安定化しよ

うとする力が強い陽性的な金属元素に近い性質を持っている。

従って電気陰性度の大きい陰性元素又は基に対して安定な塩類を作る。例へば $\text{AlCl}_3, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 又電気陰性度の小さい陽性元素に対しては陰性基を作って反応する。

例へば $\text{Na}_2\text{AlO}_3, 3\text{S}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3,$
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

この様にAlは陰、陽両性に働くのが特性である。有機Al化合物ではAlは陰性元素として働く。

例へば $\text{R}_3\text{Al}, \text{Ar}_3\text{Al}, \text{R}_3\text{AlO}_3$ R:アルキル Ar
:アリール

又、カルボオキシ基とは陽性基として働く。

例へば $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3, \text{Al}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_6,$
 $\text{Al}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}_5$

Al元素は金属元素とは他のp軌道元素同様結合比率は一定しない。即ち化合物でなくて原子的に溶け込んだ固溶体の形が多いが省略する。

Al元素が弱い陽性元素である点から陰性元素又は基を配位した錯イオンを形成する性質も持っている。

例へば $[\text{AlF}_6]^{-3}, [\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^{-1}, [\text{Al}(\text{OH})_6]^{+3}, [\text{AlR}_2]^{+1}$
即ち前述の様にAl元素はp軌道中でもs²p電子配置で電子を押し出す陽性元素として働き又陰性度の小さい元素又は基とは陰性元素として働く両性的な元素である。

Si(14)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で1, 2個励起されて3, 4個が考へられるが実在する化合物は殆んど正4個で2個のものも少し知られている。

1個 ———

2 // SiO, SiO₃H₆, SiX₂ X: ハロゲン

3 // Si₂X₆, SiB₃

4 // SiO₂, M₂SiO₃, M₄SiO₄, M₂⁺SiO₃, M₂⁺SiO₄

SiはC族元素中でC元素同様s²p²の電子配置で電子を押し出してs軌道のアルカリ属に移って安定化しようとする力を持つ陽性的な性質がある一方電気陰性度が比較的大きいため金属元素の様な陰性度の小さい元素とは陰性的元素として結合する性質も持っている。

その一部を挙げると, Ca₂Si, CaSi, CaSi₂, Cr₃Si, Cr₂Si, Cr₃Si₂, CrSi₂, Co₂Si, CoSi, CoSi₂, Co₃Si₂, CoSi₃

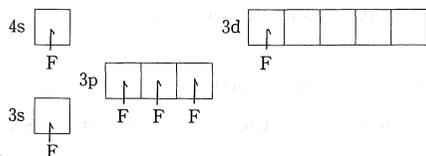
この様に金属元素との結合比率は一定しない点は2pの他の元素同様に金属元素中に分散した固溶体の形を作っているものが多い。

又Si元素は電気陰性度の更に大きい陰性元素と結合した形はd軌道元素の場合に作られる錯体と同様な形を作る。

例へば, M₂[SiF₆], M₂⁺[SiF₆], M₂⁺[SiF₆]₃

この性質はSi元素がC族中でもC元素と異なりSiは3d軌道に接近しており配位可能のために錯体形成が可能となるためと考へられる。

即ちSi⁴⁺のNa₂[SiF₆]の結合様式は,



3s3p³4s3d混成 6配位

有機Si化合物は種々の形のものが作られ原子価は4個以上に相当するものもある。

例へば,

R_nSiX_{4-n}, R₃SiCH₂(R₂SiCH₂)_n, SiR₃,

R_nSi(NCO)_{4-n}, R_nSiX_{4-n}, R_nSi(OH)_{4-n},

R_nSi(OR)_{4-n}, RCOOSiR₃, R₃SiNH₂, (R₃Si)₂NH,

(R₃Si)₂S, [R₂Si]_n

これらの中にはd軌道に配位した有機化合物も考へられる。

一般に有機Si化合物はSi—O—Si, Si—S—Siを骨格とした高分子化合物又はC—C—C骨格に有機Si基を側鎖に持った高分子化合物も作られているがSi—O, Si—S結合の重合物は元素間の電気陰性度に相当差異があり普通のC—C結合の重合物を持つ無極性の形に対し可成り分

極するために極性試薬に対する反応性も強く相当の反応性を持つ重合物を作る特性がある。

例へばCH₃基を導入して耐水性, 耐油性の高分子化合物が合成されている。

又Si元素はGeと共に炭素属元素中でも電気陰性度がX_{Si}=1.90, X_{Ge}=2.01と金属元素の0.8~1.7, 更に非金属元素の2.2~3.9程度の間領域の元素で陰陽両性の性質を持っているが質量が大きくなる結果単量体は固体になり所謂半導体としての性質を持っている。

Si元素半導体は純粋な結晶の形で使われるがそれには微量の不純物の持つ電子の動きが重要な働きをする事になる。

即ち, P型(アクセプター, 電子不足を作る型)

n型(ドナー電子過剰を作る型)

P形を作るためにはP, As, SbなどV族元素を添加する。

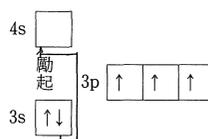
n型を作るためにはB, Al, Ga, InなどIII族元素を添加する。

然し一般に単体元素半導体が工業的に利用されるためには次の様な性質が要求される。

1. 固体である事
2. 多量に入手出来る事
3. 精製が経済的に可能な事
4. 種々の薬品に比較的に蝕され難い事

Si元素がこれ等の要求に適応しており且つSiが半導体として必要な電気的性質を供へているのが現在広く利用されている理由である。

P(15)元素に就いて



電気陰性度X_p=2.19

基底状態で1, 2, 3個励起されて4, 5個が考へられ実在する化合物は1, 3, 4, 5個が知られている。

即ちPの酸化物及び酸と塩類は

1価 HPH₂O₂, M¹PH₂O₂

3 // P₄O₆, H₂PHO₃, M₂PHO₃, H₄P₂O₅, M₄P₂O₅

4 // (PO₂)_n, H₄P₂O₆, M₄P₂O₆

5 // (P₂O₅)_n, H₃PO₄, M₃PO₄, H₄P₂O₇, M₄P₂O₇, H₅P₃O₁₀, M₅P₃O₁₀, H_nP_nO_{3n}, M_nP_nO_{3n}, H₃PO₅, H₄P₂O₈, M₄P₂O₈

又Pのハロゲン化物及び関連化合物は

2 価	3 価	5 価
	PF ₃	POF ₃ , PSF ₃
PCl ₂	PCl ₃ , PCIF ₂	POCl ₃ , PSCl ₃
PBr ₂	PBr ₃	POBr ₃ , PSBr ₃ , PBr ₂ F ₃
P ₂ I ₄	PI ₃	

P の S 化合物は、P₄S, P₄S₃, P₄S₅, P₄S₇, P₄S₁₀, P 元素は s²p³ 電子配置で窒素属の特性である電子を押し出す力と引張る力が同じ位に働くため中性的な元素で活性が弱く従って単体として遊離し易く P 同素体の形が数多く作られると言う元素である。

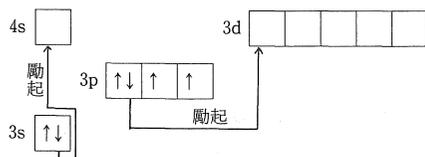
又他の金属元素即ち陽性元素とは金属間化合物の構造に似て一定の比率を示さない。

例へば、MnP, Mn₂P, MnP₂, Fe₃P, Fe₂P, FeP, FeP₂, Co₂P, CoP, CoP₂, Ni₃P, Ni₅P₂, Ni₂P, Ni₆P₅, NiP₂, NiP₃ 等殆んどすべての金属と多数の化合物を作る。有機 P 化合物はメタリン酸 PnO_{3n} 又はピロリン酸 P₂O₇ のメチル又はエチル, ハロゲン, S, N 等を含むエステルが多く作られておりそれ等の化合物の持つ殺虫効果は極めて強いが同時に人体に対する毒性も強いため最近はその合成が殆んど中止されている。

この様に P 酸化物の有機合成体は毒性の強い化合物が多いが一面天然には油脂中に含まれる磷脂体と称する有機磷酸誘導体や人体構成の骨髄に含まれる有機リン酸化合物が生化学反応に重要な役割を演じている事は誠に奇異の感を起させるが専門が異なるので省略する。

S(16)元素に就いて

その電子配置は



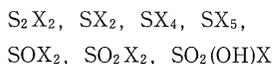
電気陰性度 $X_s = 2.58$

基底状態で 1, 2 価励起されて 3, 4, 5, 6 価が考へられ実在する化合物は 2, 4, 6 価のものが知られている。

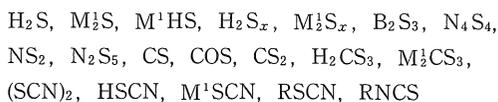
酸化物及び関連化合物では,

2 価	SO, M ₂ SO ₂ , M ₂ S ₂ O ₃
3 〃	S ₂ O ₃ , H ₂ S ₂ O ₄ , M ₂ S ₂ O ₄
4 〃	SO ₂ , H ₂ SO ₃ , M ₂ SO ₃ , M ¹ HSO, H ₂ S ₂ O ₇ , M ₂ S ₂ O ₇
6 〃	SO ₃ , H ₂ SO ₄ , M ₂ SO ₄ , M ¹ HSO ₄ , H ₂ S ₂ O ₉ , M ₂ S ₂ O ₉
7 〃	S ₂ O ₇ (3d 軌道に配位), H ₂ S ₂ O ₈ , M ₂ S ₂ O ₈
8 〃	SO ₄ (3d 軌道に配位), H ₂ SO ₅ , M ₂ SO ₅

ハロゲン化合物及び関連化合物では,



水素化物, 其他



S 元素は酸素族中の一元素で s²p⁴ 電子配置で O 元素と同じく電子を引張る力が強く陰性的元素であるが O 元素と異なる点は 3d 軌道が接近して存在するため電子の昇位が容易で原子価を拡張する事が可能となる。

又 S 元素は O 元素同様に電気陰性度が大きく陰性が強く酯体に配位する事は困難で酯体は形成しない。

S 元素の有機 S 化合物は生体内の蛋白質の重要な一元素として生活の中で代謝されながら循環しており, 又我々の食物中の刺戟臭を出す主要成分を構成しているがこの性質が生活の中の公害問題を引起す要因となる成分, SO₂, H₂S, CS₂, [CS₃]⁻² など極めて強い公害物質を作り出す元素となっている。

又有機 S 化合物の中には RSH, [NS]_n, C₂H₂N₂S, C₃H₃NS, 等も作られているが特に有用なのは加硫促進剤から発展した $\begin{matrix} N-C-S- \\ || \\ S \end{matrix}$ 基を持った殺菌剤が合

成されているが, 此の方法で作られる殺菌剤は P 元素から合成される殺虫剤の様な有毒性がないため広く利用されている現状である。

S 元素と金属元素との化合物は陰性側の元素として結合し殆んど金属と化合物を作るがその結合比率は一定せず多くは共有結合型の金属間化合物の様である。

S 元素の電気陰性度は O 元素に比較して可成り小さく従って陰性は弱くなり硫化物は余り安定でなく加熱などにより分解又は酸化作用を受け易いがこの性質を利用して硫化染料が作られている。

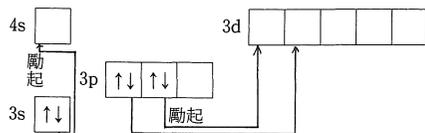
即ちフェノール中間体に硫化ソーダを作用させチアゾール, チアジンなどの環を作り加熱により分解させ水溶性とし, 染色後酸化剤により酸化させて不溶性の安定な形に変化させるものである。

天然の石炭, 石油中に含まれる S 化合物の構造はまだ解明されないが燃料利用には誠に厄介物で公害の元凶と言われる元素でもある。

又螢光体の基質となる金属の硫化物は可視光のエネルギーを吸収してそのエネルギーを短波長のエネルギーに変換して発光する現象は S 元素の電子の動き易さに依って波長の短い振動に変化した現象と考へられる。

Cl(17)元素に就いて

その電子配置は

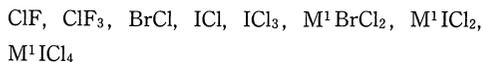


電気陰性度 $X_{Cl} = 3.16$

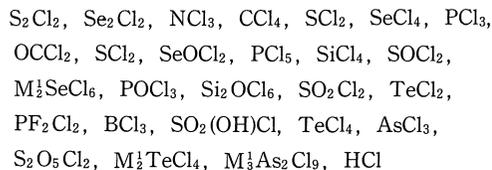
基底状態で1価励起されて2, 3, 4, 5, 6, 7価が考へられ、実在する化合物は1, 3, 4, 5, 6, 7価が知られている。即ち酸化物及び関連化合物は

- 1 価 Cl_2O , $HClO$, M^+ClO
 3 〃 $HClO_2$, M^+ClO_2
 4 〃 ClO_2
 5 〃 $HClO_3$, M^+ClO_3
 6 〃 Cl_2O_6
 7 〃 Cl_2O_7 , $HClO_4$, M^+ClO_4

ハロゲン間化合物及びポリハロゲン化物



非金属元素の塩化物及び関連化合物



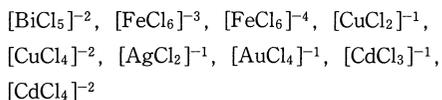
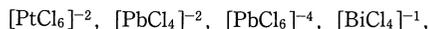
Cl元素は s^2p^5 電子配置で電気陰性度が大きく電子を引張る力が強く電子を埋めて安定な s^2p^6 のAr元素に落ちようとする性質を持つハロゲン属の代表的元素で陽性的な金属元素とは安定な塩化物を作り易いが、一方電気陰性度の更に大きいF, O元素とは陽性的に働き酸素との化合物は7価まで原子価を拡張し得るのは3d軌道が接近しているためと考へられる。

Cl元素の酸化数の多い Cl_2O_5 , Cl_2O_7 から生成される塩素酸塩ではCl, O共に陰性度の大きい元素が多数に配位した構造を取り不安定で酸素を比較的容易に分離するので爆薬や酸化剤として利用される特性を持っている。

又酸化数の少ない Cl_2O の塩類では分解により原子状の酸素を発生し酸化漂白剤として利用される性質も持っている。

Cl元素は酸の配位子として3d軌道の陽性金属, 2p軌道中の陽性元素と2, 3, 4, 5, 6配位の酸イオンを形成する性質がある。

例へば,



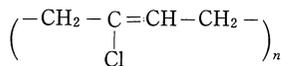
Cl元素との酸イオンを形成し易い陽性元素は金属的元素中の電気陰性度の比較的大きく而かも電子吸引性の元素が多いのは酸分子の分極が小さくなる事から安定な形と考へられる。

有機Cl化合物に就いてはCl元素は電気陰性度が大きく芳香環のC元素には近づき難いので、瓦斯状のラジカルの形として反応し易くするのも陰性度の大きいためである。

然し其様に極性の強い元素を置換によって挿入し更に第二の極性基を置換する事が出来る。

例へば, $-O-$, $-OH$, $-NH_2$, $-C_nH_m$ の中間体の合成に利用される。

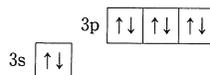
又不飽和化合物へ附加する事が出来るので種々の不飽和単量体に附加し重合させて高分子化合物を作る事が出来る。



Cl元素の強い酸性から殺虫, 殺菌剤としての有機Cl化合物は多く合成されており, 例へば $HClO$, $Ca(OCl)_2$, $HgCl_2$, $[N(C_7H_7)(C_{16}H_{33})(CH_3)_2]Cl$, DDT, BHC, クロルデン, エンドリン, アルドリン等動物, 植物の殺虫, 殺菌剤として広く使われている。

Ar(18)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で原子価0で極めて不活性で化合物も殆んど知られていない。従って単体としてのみ利用されている。例へばアルゴンランプ。以上で3p元素を終る。次報は4p元素。

参考文献

- | | | |
|--------------------------------|------------|--------|
| 1. 中原勝儼 | 電子構造と周期律 | 培風館 |
| 2. E. Carlmell G. W. A. Fowles | 原子価と分子構造 | 丸善書店 |
| 3. ゲイ・シュリンスキー, 大竹三郎訳 | 化学結合とは何か | 東京図書KK |
| 4. 福井謙一 | 化学反応と電子の軌道 | 丸善書店 |

- | | | | | | |
|--------------------------|-----------------|--------|----------------------------------|--------|------|
| 5. L. Panling, 小泉
正夫訳 | 化学結合論入
門 | 共立出版KK | 8. 米沢, 永田, 加藤,
今村, 諸熊共同執
筆 | 量子化学入門 | 化学同人 |
| 6. 井本 稔 | 有機電子論 I
II | 同 上 | 9. 米沢貞次郎, 加藤
博史共編 | 量子化学演習 | 同 上 |
| 7. 化学大辞典編集委
員会 | 化学大辞典 1
~10巻 | 同 上 | | 以 上 | |

(受理 昭和57年 1月16日)