

# 無機化学1

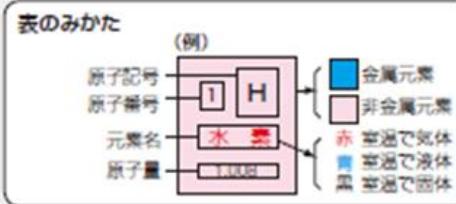
第9回：第14族元素とその化合物 1  
(炭素とその化合物)

## 本日のポイント:

- ・炭素の多彩な同素体
- ・共有結合でどんどん繋がる構造
- ・sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>混成による様々な構造が可能

# 第14族：重要な元素が多い

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	<sup>1</sup> H 水素 1.008																<sup>2</sup> He ヘリウム 4.003	1	
2	<sup>3</sup> Li リチウム 6.941	<sup>4</sup> Be ベリリウム 9.012																	
3	<sup>11</sup> Na ナトリウム 22.99	<sup>12</sup> Mg マグネシウム 24.31																	
4	<sup>19</sup> K カリウム 39.1	<sup>20</sup> Ca カルシウム 40.08	<sup>21</sup> Sc スカンドイウム 44.96	<sup>22</sup> Ti チタン 47.86	<sup>23</sup> V バナジウム 50.94	<sup>24</sup> Cr クロム 52	<sup>25</sup> Mn マンガン 54.94	<sup>26</sup> Fe 鉄 55.85	<sup>27</sup> Co コバルト 58.93	<sup>28</sup> Ni ニッケル 58.69	<sup>29</sup> Cu 銅 63.55	<sup>30</sup> Zn 亜鉛 65.39	<sup>31</sup> Ga ガリウム 69.72	<sup>32</sup> Ge ゲルマニウム 72.61	<sup>33</sup> As ヒ素 74.92	<sup>34</sup> Se セレン 78.98	<sup>35</sup> Br ヨウ素 79.9	<sup>36</sup> Kr クリプトン 83.8	4
5	<sup>37</sup> Rb ルビジウム 85.47	<sup>38</sup> Sr ストロンチウム 87.62	<sup>39</sup> Y イットリウム 88.91	<sup>40</sup> Zr 91.22	<sup>41</sup> Nb ニオブ 92.91	<sup>42</sup> Mo モリブデン 95.94	<sup>43</sup> Tc テクネシウム [99]	<sup>44</sup> Ru ロジウム 101.1	<sup>45</sup> Rh 102.9	<sup>46</sup> Pd パラジウム 106.4	<sup>47</sup> Ag 銀 107.9	<sup>48</sup> Cd カドミウム 114.8	<sup>49</sup> In インジウム 118.7	<sup>50</sup> Sn スズ 121.8	<sup>51</sup> Sb アンチモン 127.6	<sup>52</sup> Te ブル化物 128.9	<sup>53</sup> I ヨウ素 131.3	<sup>54</sup> Xe キセノン 131.3	5
6	<sup>55</sup> Cs セシウム 132.9	<sup>56</sup> Ba バリウム 137.3	*	<sup>72</sup> Hf ハフニウム 178.5	<sup>73</sup> Ta タンタル 180.9	<sup>74</sup> W タンクスカン 183.8	<sup>75</sup> Re レニウム 186.2	<sup>76</sup> Os オスミウム 190.2	<sup>77</sup> Ir イリジウム 192.2	<sup>78</sup> Pt 白金 195.1	<sup>79</sup> Au 金 197	<sup>80</sup> Hg 水銀 200.6	<sup>81</sup> Tl タリウム 204.4	<sup>82</sup> Pb 鉛 207.2	<sup>83</sup> Bi ビスマス 209	<sup>84</sup> Po ポロニウム [210]	<sup>85</sup> At アスタチン [210]	<sup>86</sup> Rn ラドン [222]	6
7	<sup>87</sup> Fr フランジウム [223]	<sup>88</sup> Ra ラジウム [226]	** 89~103 アクチノイド																



C: 多彩な有機化合物の基本骨格

Si: 半導体素子のベース. ガラス, 光学材料

Ge: 半導体素子のベース

Sn: 古くから利用される金属. 耐蝕メッキ. ハンダ.

Pb: 古くから利用される金属. 柔軟性. 鉛蓄電池.

第14族元素の中でも、炭素は優れた特徴を持つ

- ・多彩な結合様式( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ が自由自在)  
そして安定な多重結合(1, 2, 3重結合)
  - 様々な形状の分子が存在  
(Si以下の元素では実は難しい)
- ・多彩な同素体
  - ダイヤモンド, グラファイト, グラフェン,  
フラーレン, カーボンナノチューブ etc.  
(結合の多様性に由来)

炭素はなぜ様々な結合が可能なのか？

- s軌道とp軌道の混成のしやすさ  
& 原子の大きさ

がポイント(次回説明)

炭素の同位体:通常目にするのは $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$

$^{12}\text{C}$ :いわゆる「普通の炭素」

アボガドロ数 $N_A$ を定義する基本(だった).

「 $^{12}\text{C}$ を $N_A$ 個集めたら12g」となる数を $N_A$ とする

$^{12}\text{C}$ の重さは一定なので、ここから $N_A$ が決まる

※今は、 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ と定義が変更

核スピンが無く(原子核が非磁性)NMRで見えない

$^{13}\text{C}$ :炭素の安定同位体. 自然存在比で1%程度.

核スピンがあるので、NMRで見える( $^{13}\text{C-NMR}$ ).

※NMRで見やすいよう、 $^{13}\text{C}$ の比率が高い原料から合成することもある(エンリッチ).

$^{14}\text{C}$ : ほどほどの寿命の放射性元素(半減期5700年)

大気上空で窒素に中性子線があたって生じる

現在、半減期で減る分と生成量がほぼ釣り合う

→ 大気と炭素交換をしていれば、比率が一定

外界と炭素交換をしない状態(岩石、死骸、材木等)だと核崩壊で減っていく一方なので、サンプル中の $^{14}\text{C}$ の量を測定することで、いつまで炭素交換が行われていたかがわかる( $^{14}\text{C}$ 年代測定法)

ただし、火山の大規模噴火などで「古い」炭素( $^{14}\text{C}$ が少なくなっている炭素)が多量に供給されると、生物中の $^{14}\text{C}$ の初期量がそもそも少なくなるので誤差を生じる(要補正)。

現代では化石燃料から $^{14}\text{C}$ が少ない炭素が大量に供給されているので、濃度がやや下がってきている。

# 炭素の単体

## 1. ダイヤモンド

# 「ダイヤモンドは永遠の輝き」

某ダイヤモンドシンジケートの作ったキャッチコピー

- ・もちろん永遠に保つはずはない。
- ・むしろダイヤモンドは不安定な準安定状態であり、常温・常圧下では黒鉛(グラファイト)が最安定  
→ ダイヤモンドは徐々に黒鉛に転移する  
(ただし室温では無視出来るほど遅い)
- ・炭素なので燃える(燃えにくいが).少なくとも、表面はすぐ黒くなる。  
(資産としての保存性は実は低い)
- ・機械的には相当硬い(ごく一部の、微小結晶しか得られていない物質を除けば、一番硬い) → 工業的に非常に重要(切削器具、研磨材)

天然には、キンバーライトという鉱石中に存在

過去に幾度かあった世界的な大規模火山活動期に生成。強烈な噴火で、深部（高温・高圧）から瞬間に地表まで運ばれ急冷（時速数十～数百km）。  
(ゆっくり上がってくると、途中で黒鉛に変化)

工業用ダイヤモンドは、高温高圧法（黒鉛に金属触媒を加え、高温高圧下でダイヤモンドに変換）や爆縮法（爆破の熱と圧力で一気に変換）等で大量に作られている。

電子材料や研究用途でのダイヤモンド薄膜はCVD法（メタンなどの炭化水素ガスを金属表面でゆっくりと熱分解）で作成される。

# ダイヤモンドはなぜ硬いか？

- ・結合が全て共有結合

共有結合は方向が決まった結合であり、原子の位置のズレでエネルギーが大きく上昇する(=原子位置が変化しにくい)。また、そもそも共有結合は強い。

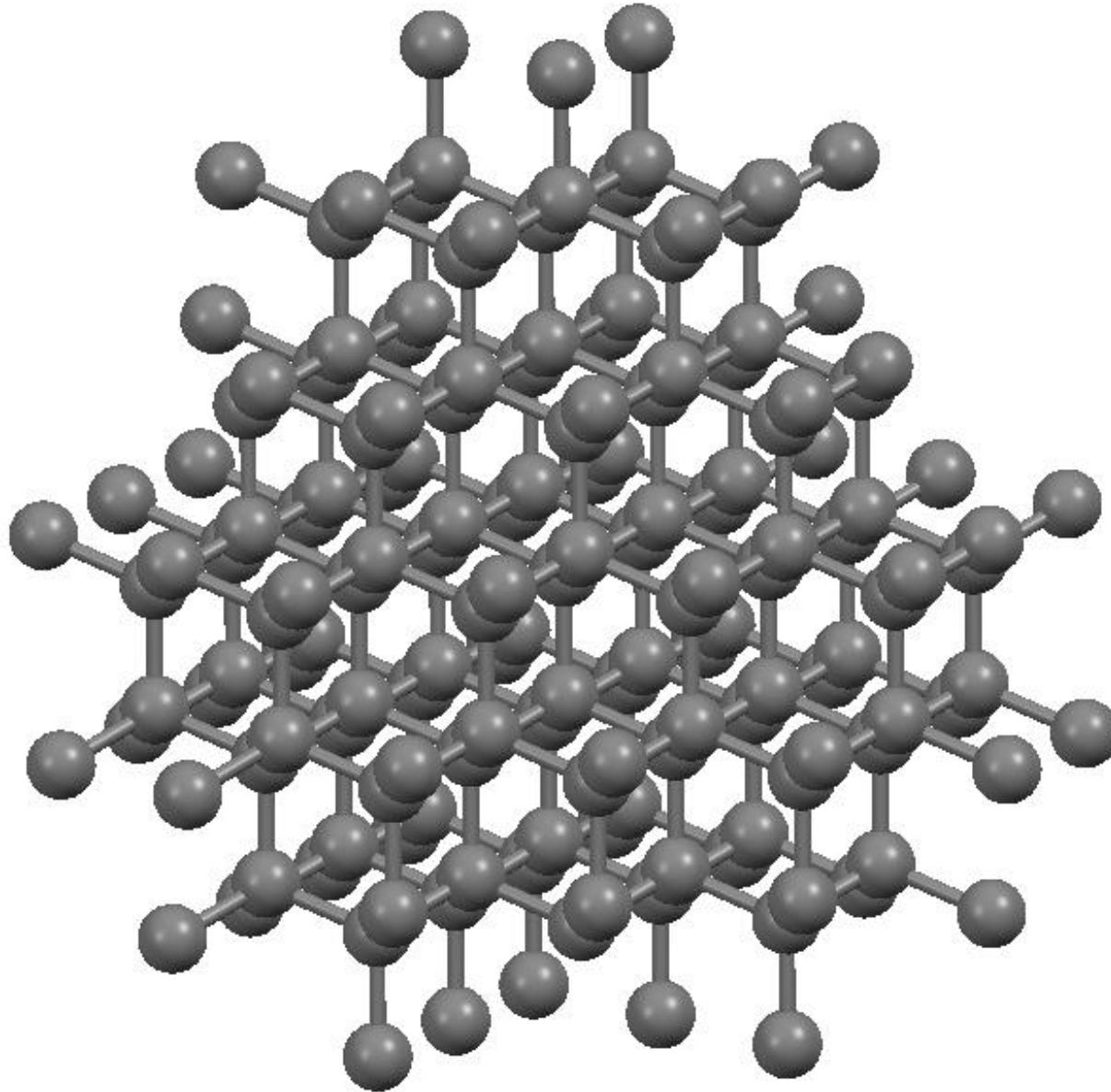
- ・結合が3次元的に全方向に伸びている

黒鉛のような結合が弱く剥がれやすい方向などが無く、全方向に共有結合で結びついている。このためどの方向にも硬い。

- とても硬いので、熱を良く伝える(熱伝導性が高い)

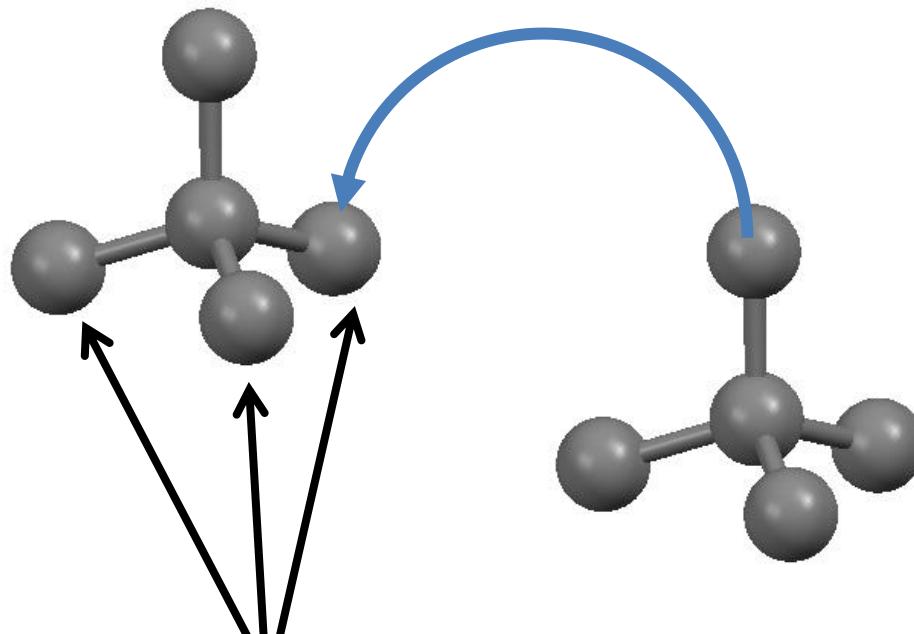
絶縁体では、熱は格子振動(音)によって伝わるので、音速が大きいものほど基本的には熱をよく伝える。硬いほど音速は大きい(=熱が速く伝わる)ので、ダイヤモンドは熱伝導性大。

# ダイヤモンドの構造



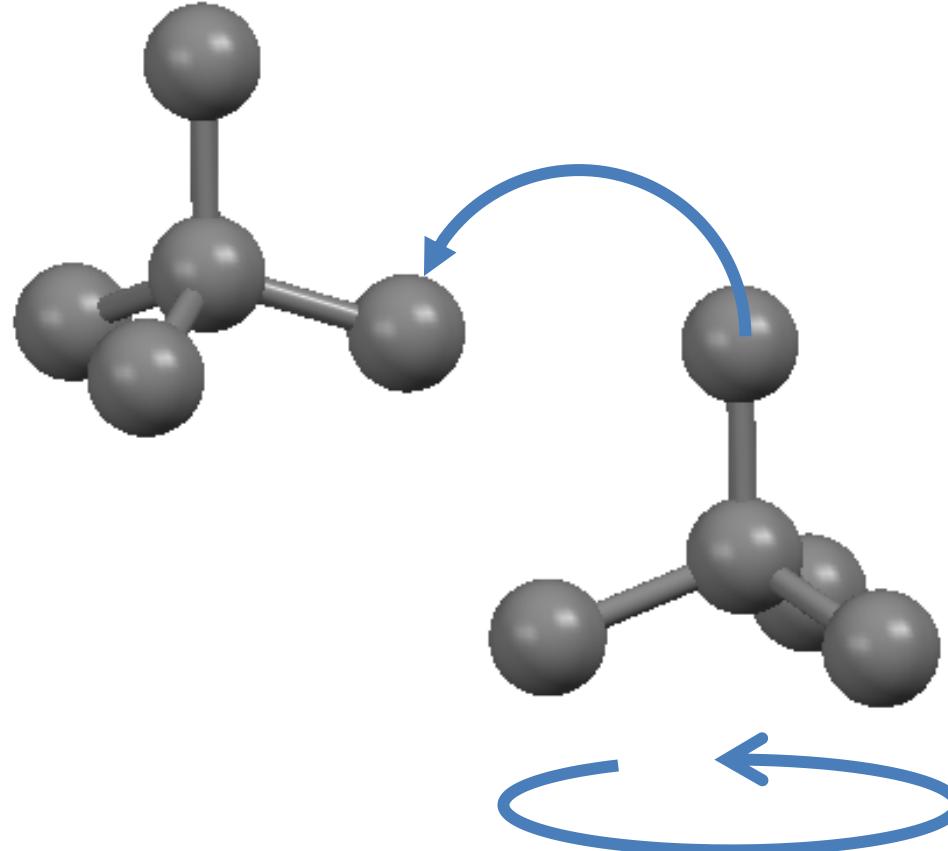
## ダイヤモンドの類似物： ロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)

ダイヤモンドは、4面体を同じ向きで繋いでいく



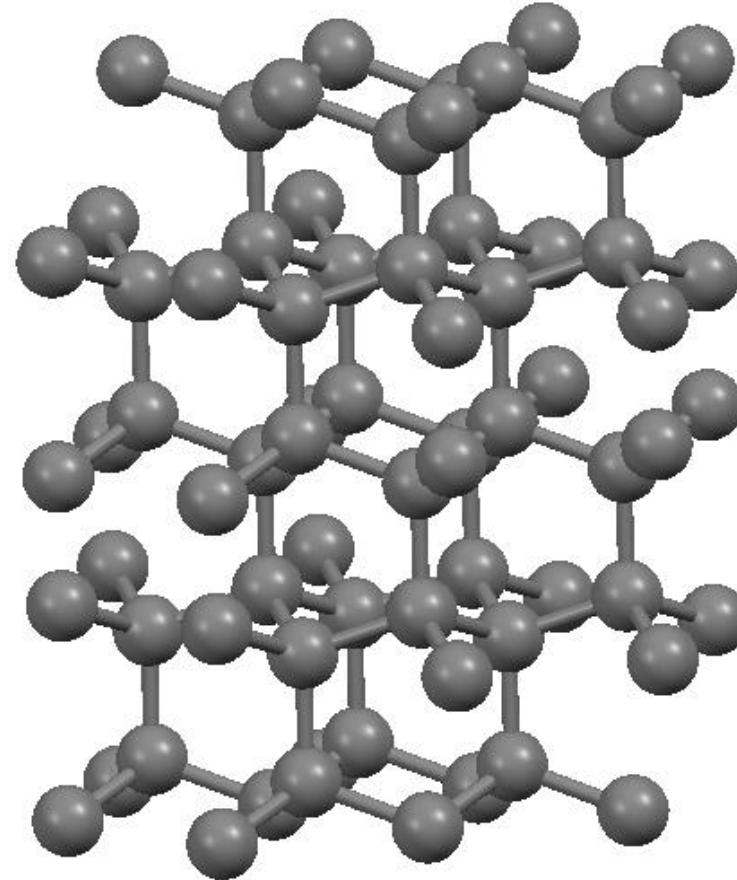
各頂点に、同じ向きの4面体を繋ぐ

ロンズデーライトは、四面体を $180^\circ$ ひっくり返して繋ぐ



軸周りに、 $180^\circ$  反転

ロンズデーライト(六方晶ダイヤモンド)  
ダイヤモンド同様、共有結合の3次元構造

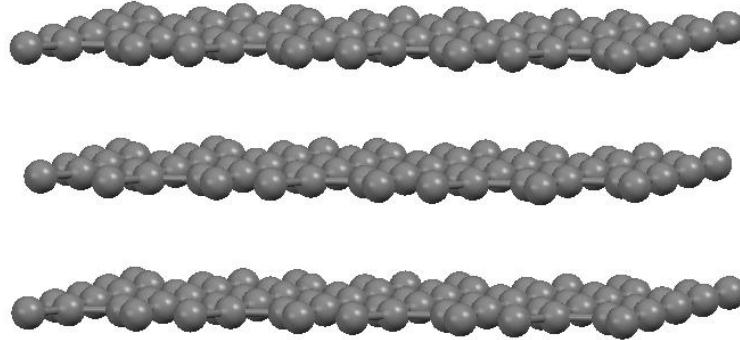
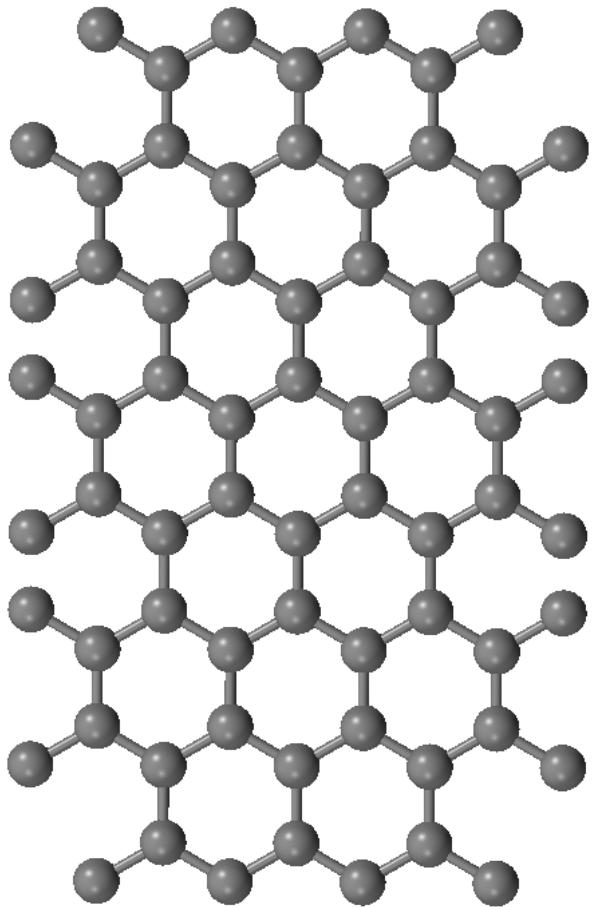


通常のダイヤモンド以上に硬い  
(ただし微結晶しか発見されておらず、利用出来ない)

## 炭素の単体

### 2. グラファイト(黒鉛)

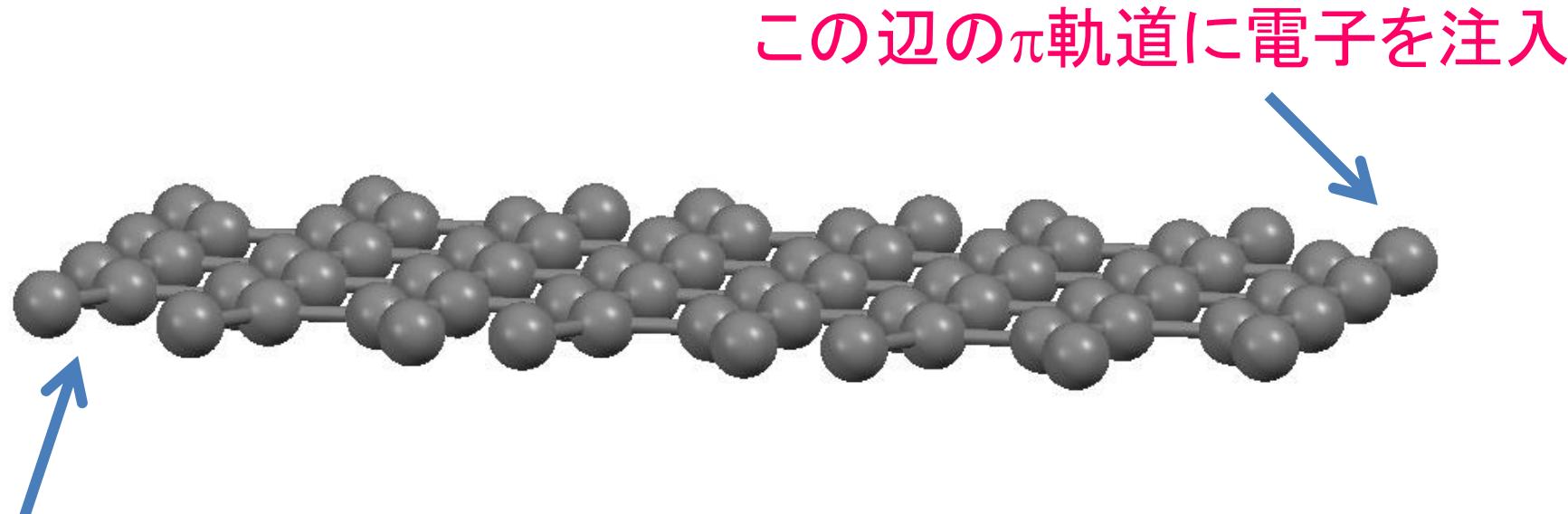
全てsp<sup>2</sup>混成軌道. 面内は1.33重結合相当.



面間は、 $\pi$ 軌道がゆるく重なる  
(面間の結合は弱い)  
→ 剥がれやすい

実は面内の強度で言えば、ダイヤモンドよりも強い  
(ダイヤモンド: 単結合, グラファイト: 1.33重結合)

グラファイトは、無限に繋がった $\pi$ 軌道により電気を流す  
cf. 鉛筆の芯(主成分はグラファイト。導電性)

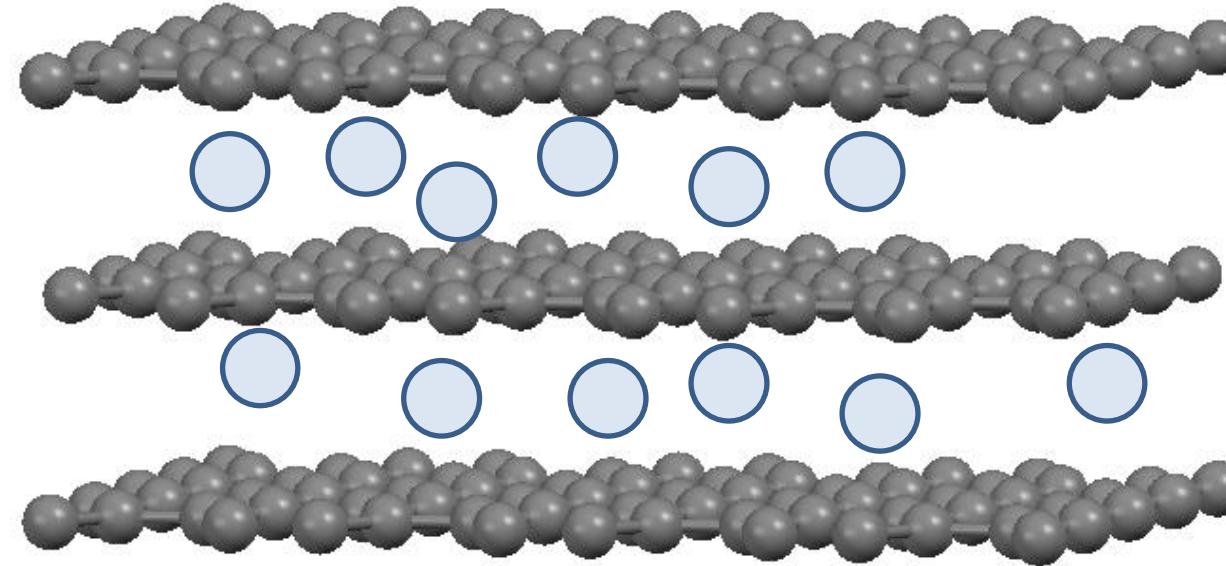


同じ $\pi$ 軌道(分子軌道)がここまで広がっているので、  
こっちからでも電子を取り出せる(=電流が流れる)

(面内の)強い結合、そして伝導電子により、グラファイト  
は(面内方向には)非常に良く熱を伝える。  
(ダイヤモンドほどではないが、安いので利用価値あり)

※実際には、電気伝導をちゃんと扱うためにはバンド理論  
というものを用いる必要がありますが、物性物理の内容  
になってしまふためここでは割愛します。  
興味のある人は個別に聞きに来て下さい。  
(ただし、ちゃんと説明するとそこそこ面倒くさい)

グラファイトの層間はゆるいので、分子・原子が入る  
(GIC:Graphite Intercalation Compound, 黒鉛層間化合物)

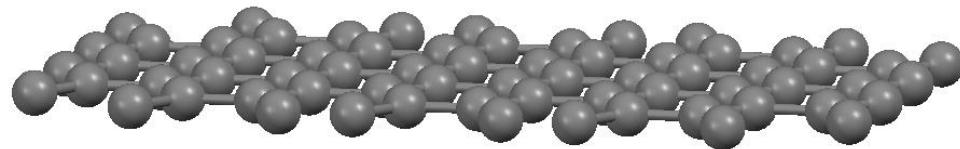


- ・電気化学的にLi<sup>+</sup>を導入(リチウムイオン電池)
- ・アルカリ金属の蒸気で処理( $K \rightarrow K^+ + e^-$ )  
黒鉛に与えられた電子は伝導電子に。導電性が向上。
- ・他にも様々な原子や分子も入る。

# 炭素の単体

## 3. グラフェン

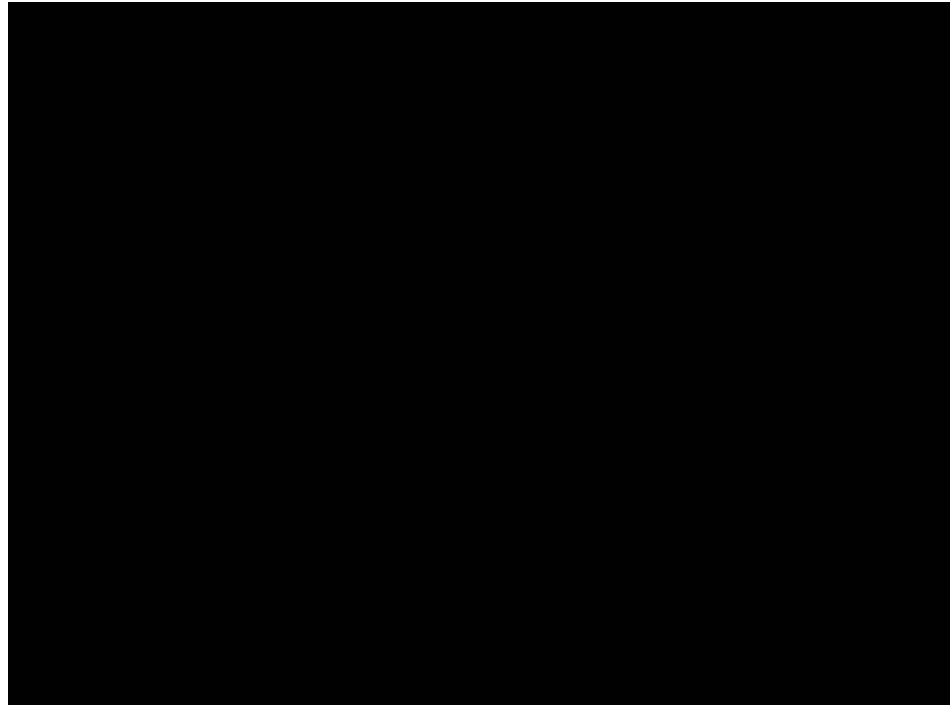
グラフェン: 単層のグラファイト。  
(最近は、数層のものもグラフェンと呼んだりする)



- ・原子1層分の厚みしかない、究極の薄膜
- ・それでいてガスなどをほとんど透過しない
- ・この薄さでも十分実用的な電気伝導性  
　欠陥などの影響も受けにくい → 物理実験にも有用  
　透明電極としての利用等
- ・最近ではメートルサイズのものも作成可能

# グラフェンの製法

A. Geim, K. Novoselo et al., *Science* **306**, 666-669 (2004)



<http://www.youtube.com/watch?v=rphiCdR68TE>

グラファイトは剥がれやすい → 剥がす → 薄くなる  
→ 繰り返す → グラフェン → ノーベル賞(2010)

剥がす(厚みを半分にする)というのは確かに強力.

スタートが1 mmでも,

10回剥がせば厚みは $1/2^{10} \sim 1 \mu\text{m}$

20回剥がせば厚みは $1/2^{20} \sim 1 \text{ nm} \sim 4$ 層

二十数回も剥がせば、单層のグラフェンになる

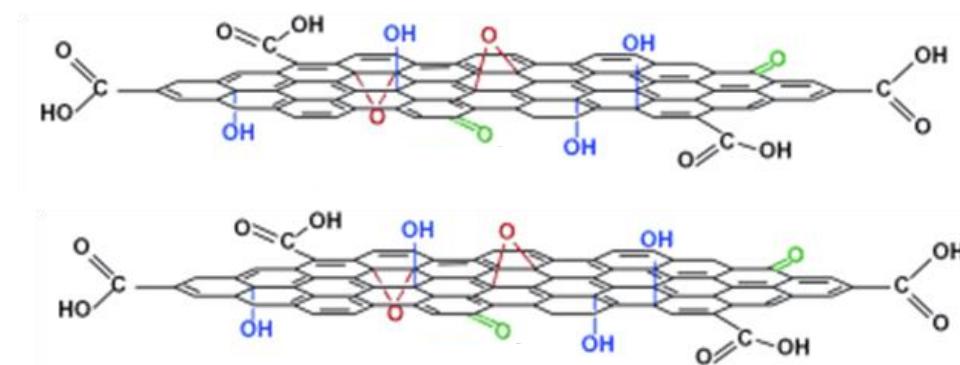
この研究以降、グラフェンを使った研究や、  
グラフェンを作る研究が活発に行われるようになる。



より優れた量産手法の開発

# 化学的剥離法

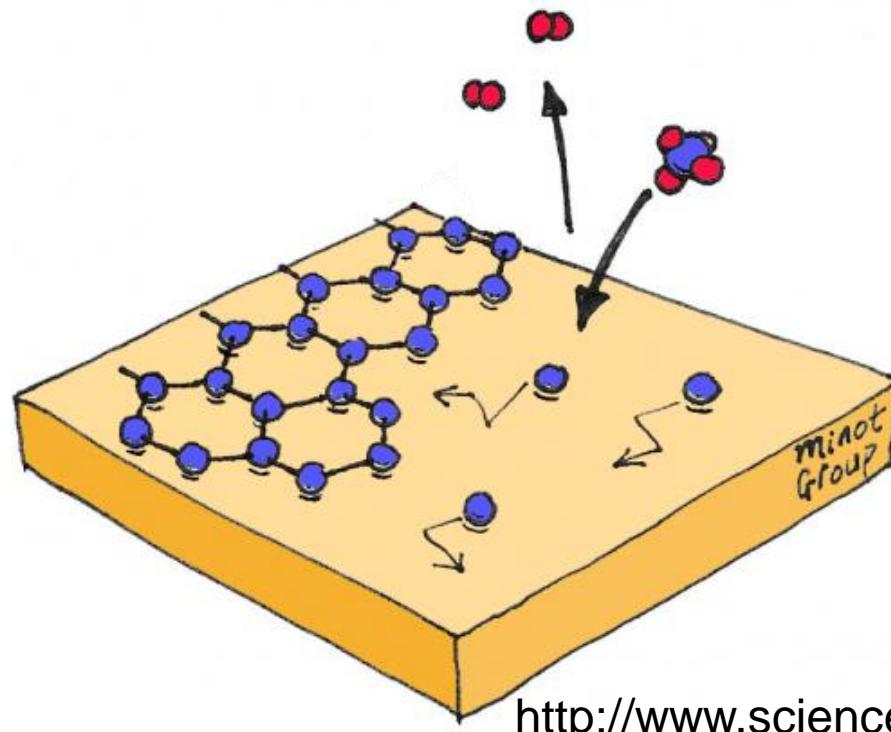
グラファイトを硝酸中で煮る  
→ 層間に $\text{NO}_3^-$ が侵入し、あちこちを酸化



各層がばらけて水に溶け出すので、取り出して水素等で還元  
→ グラフェンの生成

# CVD法(Chemical Vapor Deposition)

- ・金属表面で炭化水素を分解  
　　金属が触媒となり、グラファイトシートが生成
- ・金属としてCuを使うと、単層グラファイトが生成  
(Cuは炭素を溶かさないので、単層のグラフェンが出来るとそれ以上その部分では成長しない)

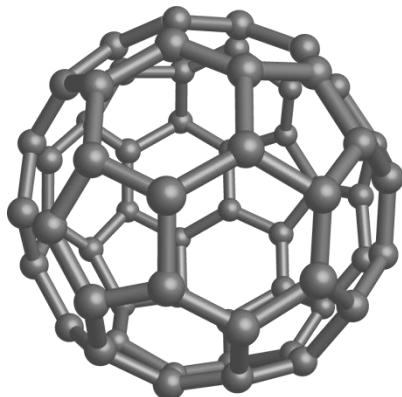


# 炭素の単体

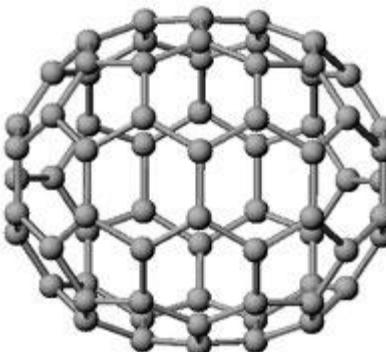
## 4. フラーレン & ナノチューブ

## フラーレン: 最小クラスの「カプセル」

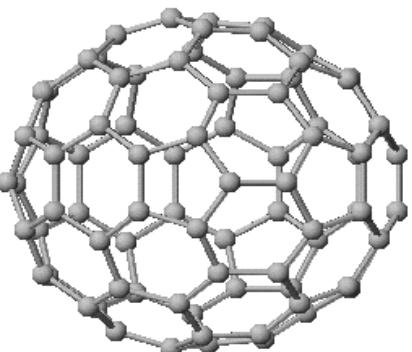
- ・最初に見つかったのはC<sub>60</sub>  
(非常に安定で、しかも作りやすい)
- ・炭素原子はsp<sup>2</sup>混成。小さく丸めたグラフェン
- ・様々なサイズが存在
- ・内部は空洞(何かを入れる事も可能)



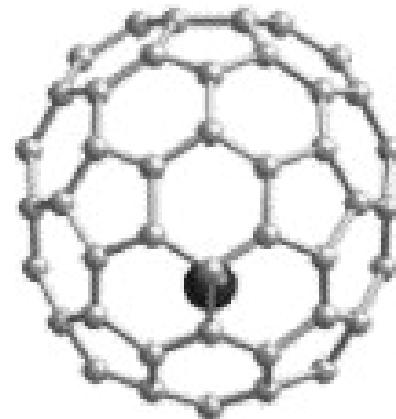
C60



C70



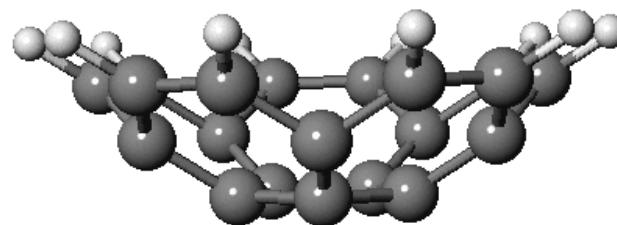
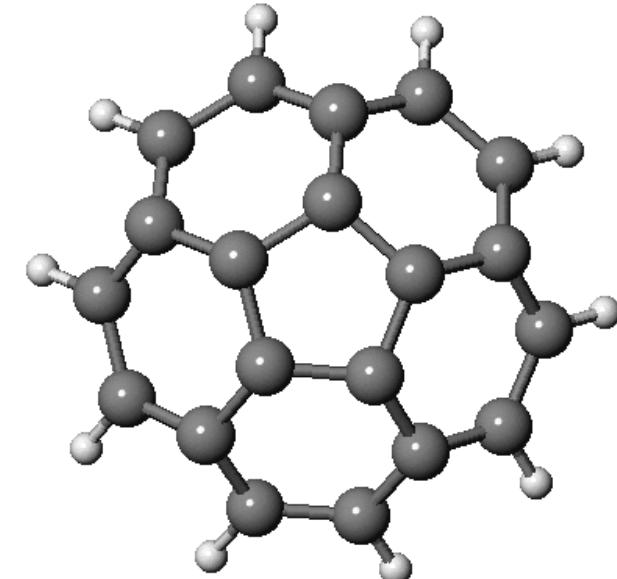
C84



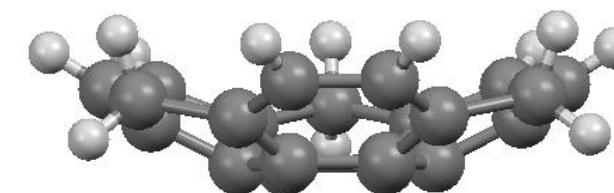
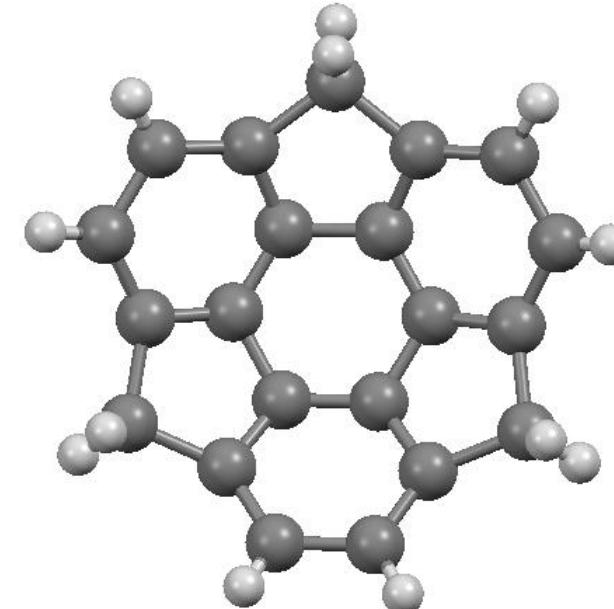
Gd@C82

これら以外にも膨大な異性体や内包フラーレン等が存在する

1から有機合成で作ろうという人もいるが、なかなか困難。  
「曲がったπ電子系」を作るのが難しいため。  
(π電子系は平面になろうとする傾向が強い)



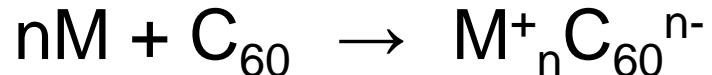
corannulene



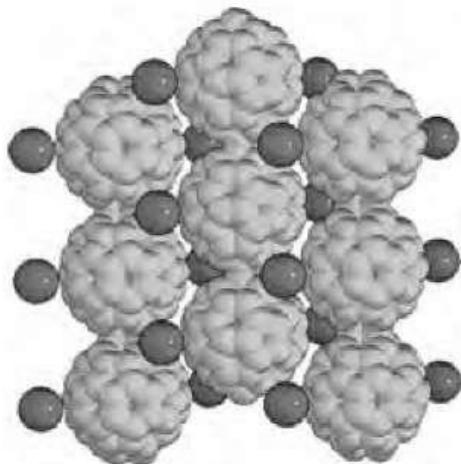
sumanene

ここまで出来ているが.....

フラーレンにアルカリ金属の蒸気を作用させると、結晶中にこれらが入り電荷移動を起こす。

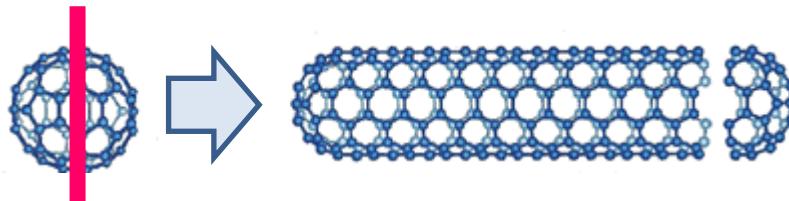


こうして電子をドープされたフラーレンは、  
金属伝導や超伝導を示す。



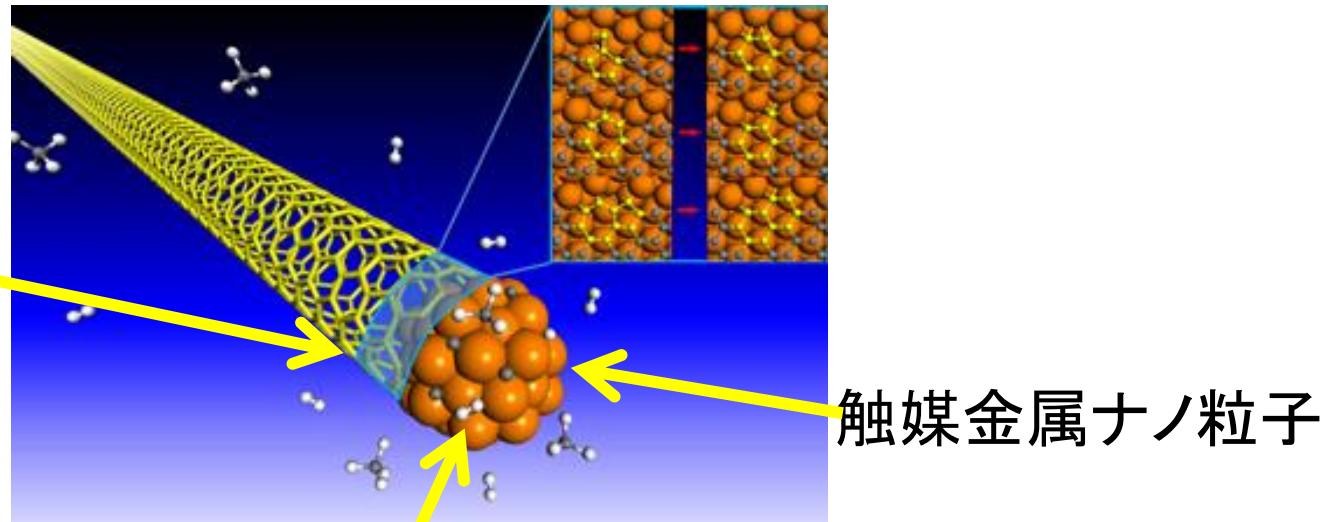
$Cs_3C_{60}$   
38 K (-235 °C)で超伝導に。これは有機物  
の超伝導転位温度の最高記録。  
(フラーレンを有機物とする点にはやや  
疑問もあるが……)

カーボンナノチューブ: 細長いフラーレン, とも言える  
・フラーレン切斷, 丸めたグラフェンを繋いだ形  
(両端の「キャップ」が無い円筒形のものもある)



・生成メカニズムはまだ議論がある. 主流の説は下図

②溶けきれない炭素  
がナノチューブとして  
析出



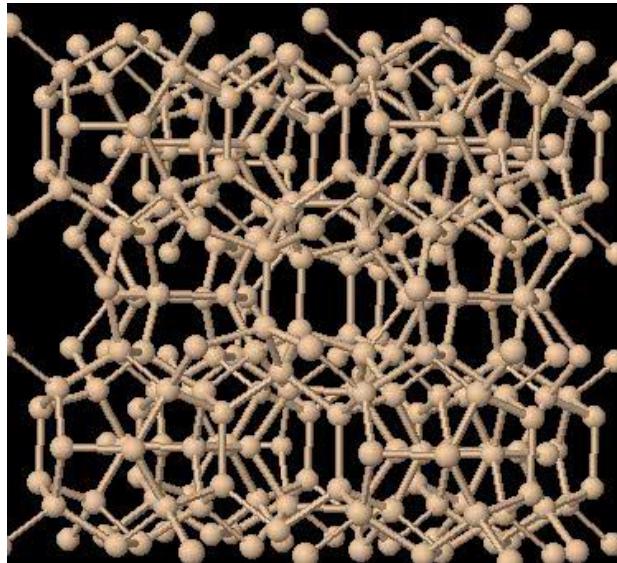
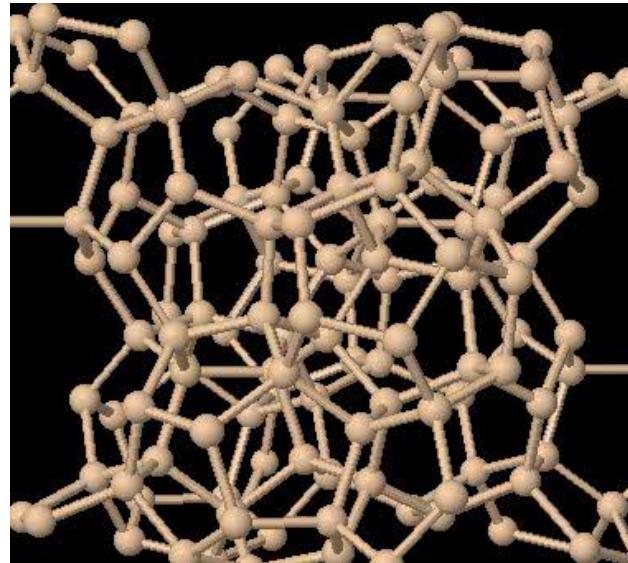
①炭素・炭化水素が触媒金属に溶け込む

カーボンナノチューブはグラフェンが丸まったものと見なせる  
そのため

- ・極細の高導電性ワイヤ
  - ・(1軸方向への)高熱伝導性材料
  - ・高強度纖維
- などへの利用が期待されている。

ナノチューブ表面は化学修飾が可能(二重結合への付加)  
これを利用し、抗体で修飾し癌細胞に集まるナノチューブ、  
なども作成出来る。集まったところでマイクロ波を当てると、  
導電性のナノチューブが吸収・発熱して癌細胞が死ぬ  
(Hyperthermia:温熱療法)といった利用もある。

# 実は14族の同素体はまだ沢山ある

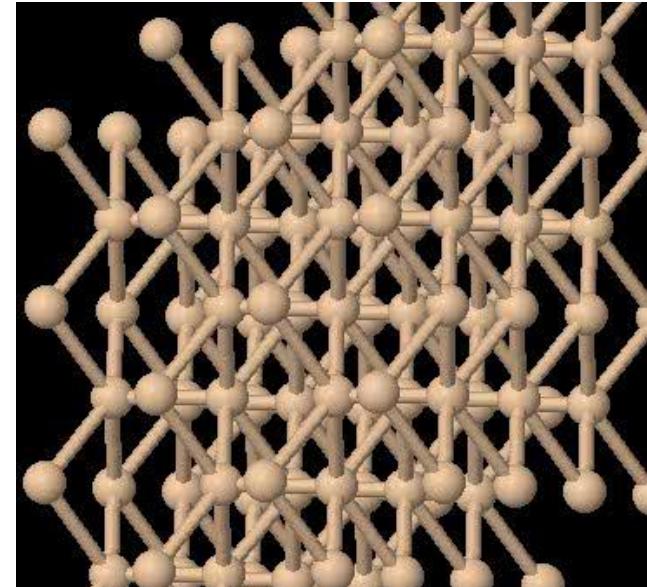
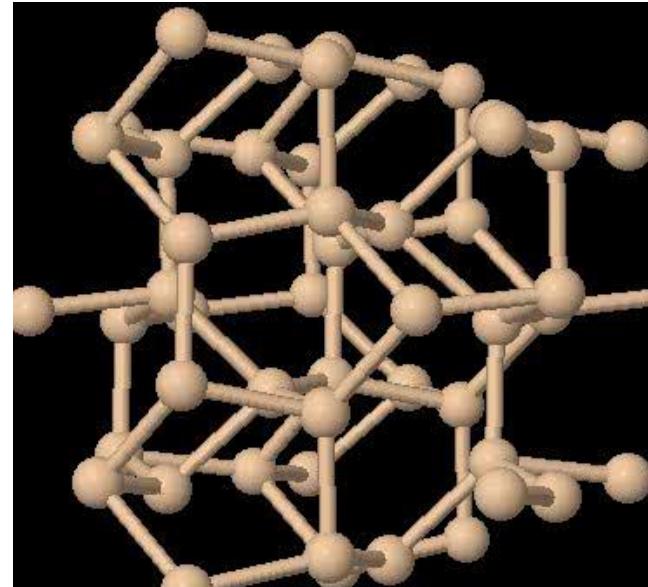


(左) Si34

(右) Si46

両者とも籠状化合物  
(籠内に原子を取り  
込んだものも多い)

(左) ST12  
(右) BCT5



これらの構造は, C, Si, Ge, Sn, Pbなど多くの元素で見られる(どの構造をとれるかは元素の種類によるが, C, Si, Geはほとんどの構造が可能).

現在も次々に新しい構造が見つかっており,  
同素体の数は増え続けている.

# 炭素の化合物

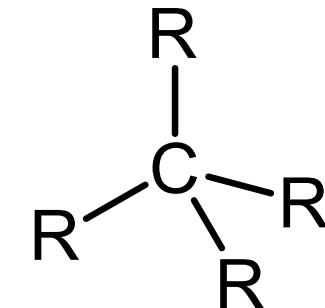
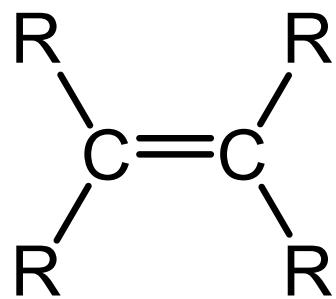
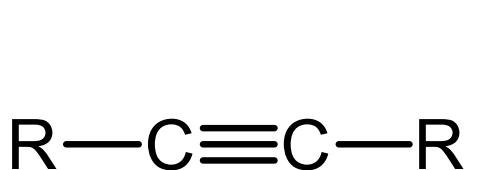
炭素：価電子は4つ( $2s^22p^2$ )。

結合を4本作って安定化しやすい。

s軌道とp軌道のエネルギーが近い → 混成しやすい

sp混成, sp<sup>2</sup>混成, sp<sup>3</sup>混成全てが安定

→ 多彩な安定構造(第2周期元素の特徴)



炭素は電気陰性度が水素と同程度、窒素、酸素、ハロゲンにも近い。このためこれらの元素と安定な共有結合を作り、様々な有機物を生み出す。

酸素との親和性も高く,  $\text{CO}_2$ が非常に安定

→ CやCOは他の元素から酸素を奪いやすい

cf. 鉄の還元,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

(実際には酸素を吹き込みながら行い, CO  
による還元なども同時に起こる複雑な反応)

COは, 遷移金属と強く配位結合を形成する

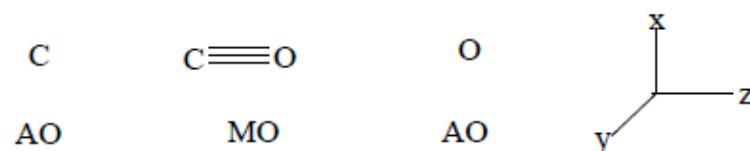
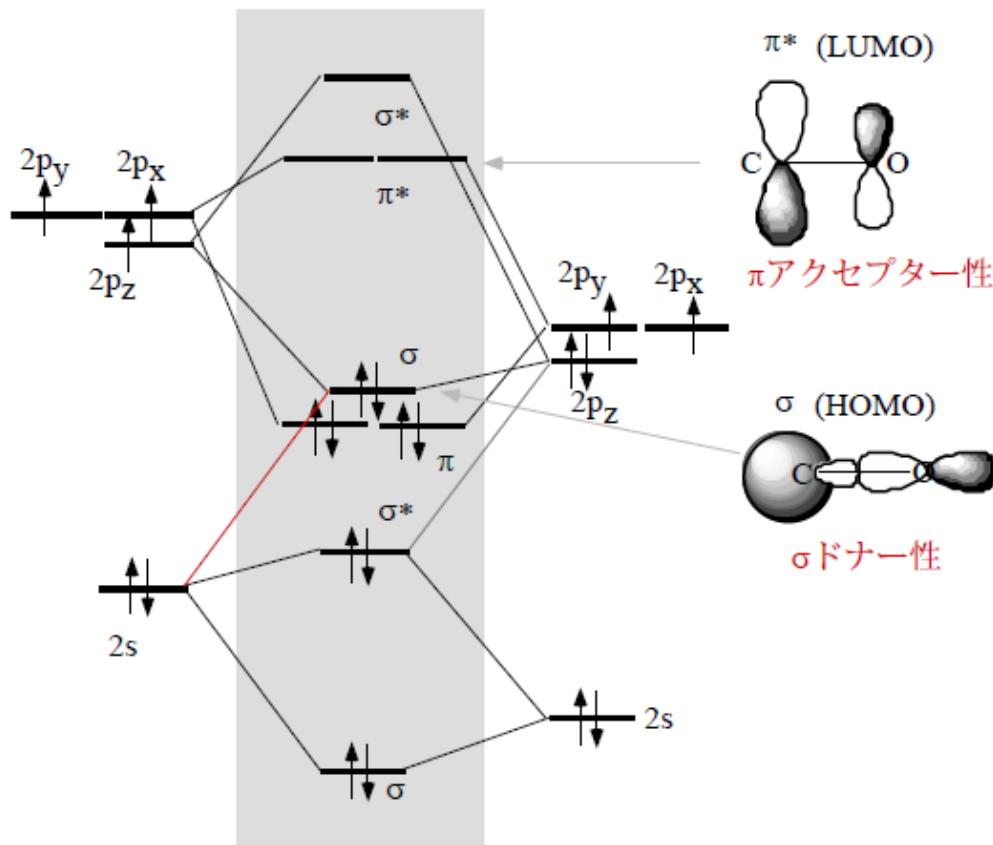
—酸化炭素が有毒である大きな理由

(ヘモグロビン中の鉄と強く結合, 酸素を運べなくなる)

※軟体動物等は銅を使うヘモシアニンをもち, COとの結合が弱いため—酸化炭素に比較的強い.

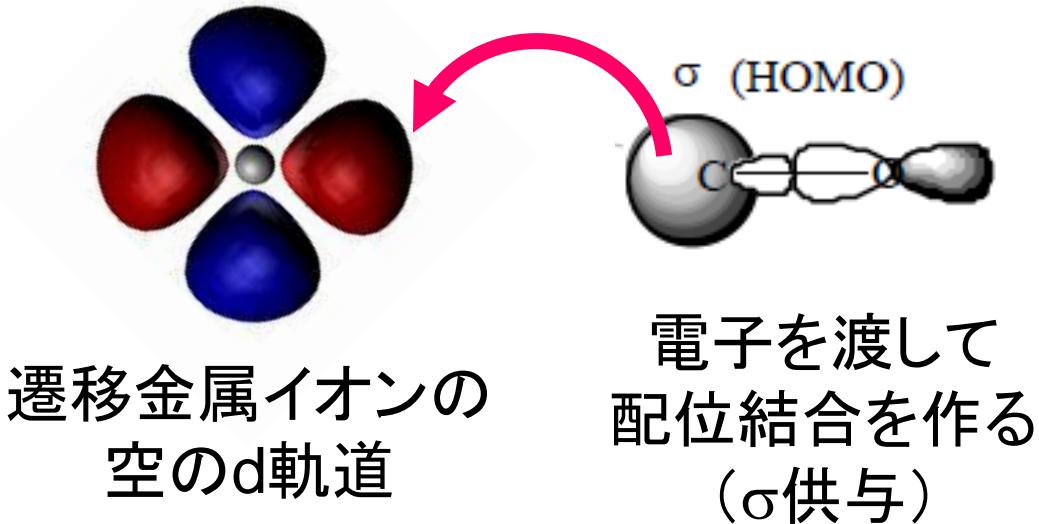
# COの電子状態: 実はCOの電子状態は、意外に面倒

CO分子の分子軌道と原子軌道との関係

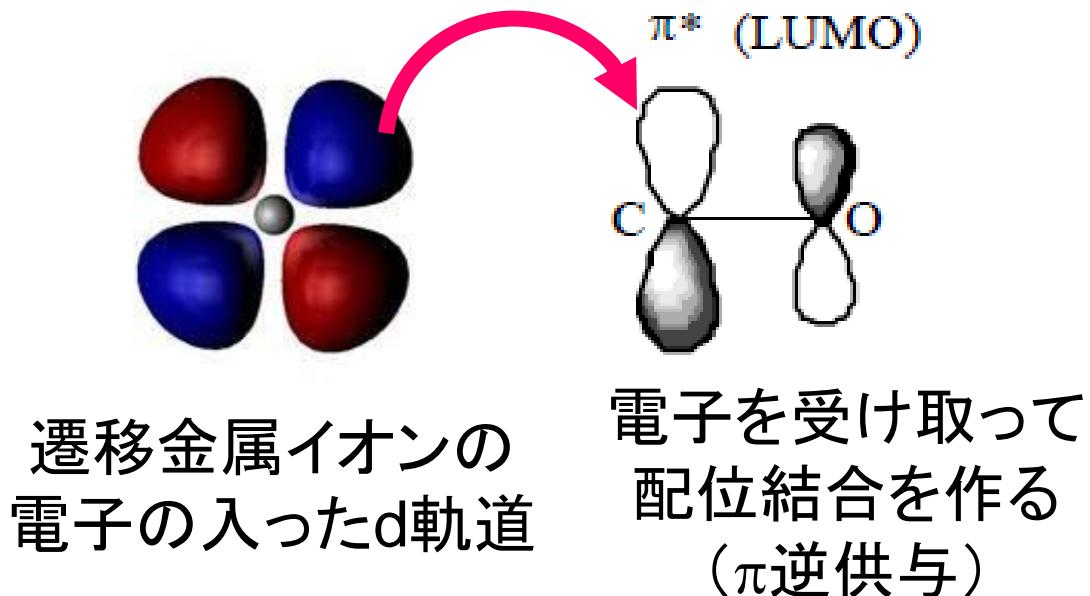


- ・Oの方が核電荷が大きく、軌道のエネルギーは低い
- ・HOMOは、炭素の寄与が大きい(sとpの混成)
- ・LUMOも、炭素の寄与が大きい( $\pi^*$ )

- ・炭素の寄与が大きいHOMO



- ・炭素の寄与が大きいLUMO

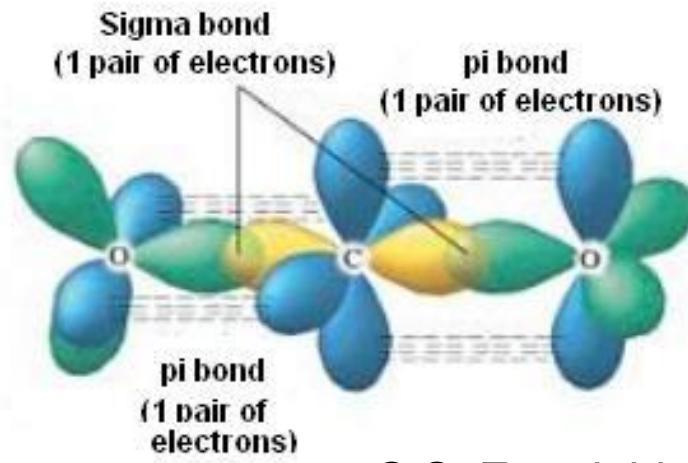


この二つの効果により, COは遷移金属と強く結合する  
→ 様々な錯体の形成  
ヘモグロビンとの結合による毒性 etc.

COと等電子配置のCN<sup>-</sup>(シアノ化物イオン)も,  
類似の強い配位結合で錯体を作る.  
→ 体内での鉄イオンへの配位による毒性

## 他の酸化物

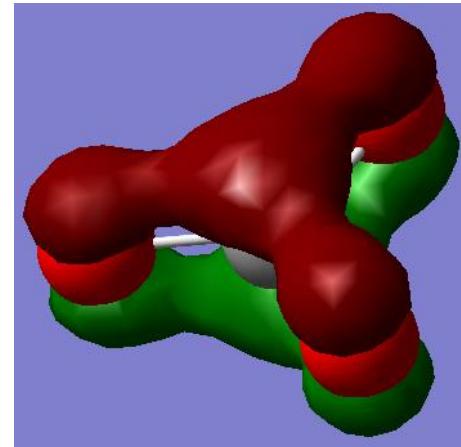
$\text{CO}_2$ : 非常に安定. 直線状分子.



Cはsp混成+2つのp軌道  
Oはsp<sup>2</sup>混成+1つのp軌道

S.S. Zumdahl, *Chemistry* (Houghton Mifflin, 2007)

$\text{CO}_3^{2-}$ : Cのp<sub>z</sub>軌道は、3つの酸素のp<sub>z</sub>軌道と結合



Cはsp<sup>2</sup>混成+1つのp軌道  
Oもsp<sup>2</sup>混成+1つのp軌道  
C-O結合は1+1/3で  
1.3重結合程度

# ハロゲン化物

- ・有機溶媒として有用

ジクロロメタン, クロロホルム, クロロベンゼン etc.

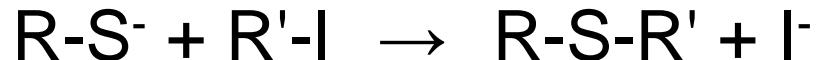
(ただし毒性があるので, 最近は使用削減の方向)

昔は $\text{CCl}_4$ がドライクリーニングに使用される

(油汚れをよく落とし, 非水系で乾燥しやすいから)

→ 現在は $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ や直鎖アルカンを使用

- ・脱離能に優れたヨウ素をつけると, 置換反応に有用



- ・ハロゲン化アルキル(ハロアルカン)類は,

Naと激しく反応することがあるため, 危険.



※ラジカルは重合していく

【ハロゲン化物の乾燥にNaは不適切】

## クロロホルムにNaを加える



<http://www.youtube.com/watch?v=du3ksrfnCcg>

※ハロゲン化アルキルと金属Naは、常に激しく反応するというわけではなく、緩やかな反応の場合もある。しかし、反応が暴走し始めると一気に連鎖爆発する可能性があるので、原則としては両者の接触は避けるべき。

## 本日のポイント:

- ・炭素の多彩な同素体
- ・共有結合でどんどん繋がる構造
- ・sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>混成による様々な構造が可能