

# 無機化学II

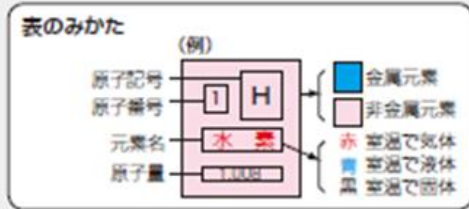
## 第8回：第13族元素とその化合物

## 本日のポイント:

- ・dブロックの存在の影響  
(第4周期以降)
- ・電子を引きつける力が強くなり、  
イオン性が減り共有結合性が強くなる
- ・ボランの「多中心結合」
- ・広い意味での「酸」とその触媒効果  
(ルイス酸)

# 第13族元素

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 オスミウム 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																						



さらに共有結合性が高まり, Bはついに非金属元素に

## 各元素の製法と特徴

ホウ素: ホウ砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) を加熱脱水後, 活性な金属で還元して単離. ホウ砂は金属塩を良く溶かすので, 焼き物の釉薬の溶剤に使われる. 耐熱ガラスに添加 (パイレックス等). 共有結合による多彩な化学.

アルミ: ボーキサイト (アルミナ:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を熔融塩電解して単体を得る. 本来それなりに酸化されやすいが, 表面に酸化膜の不動態を作ってそれ以上酸化されなくなる. 軽量合金の材料. アルミナはルビーやサファイヤの同類で, 硬度と耐熱温度が高い. 軸受けやるつぼ, 半導体成膜基板 (サファイア基板), 光学材料に使われる.

ガリウム：溶融塩電解で単離可能。各種合金に添加。  
低融点合金ガリンスタン(GaInSn)など。  
GaAs(いわゆるガリヒ素)として半導体に。

インジウム：主に亜鉛の副産物として産出。数年前まで  
日本が世界トップの産出国(現在は閉山)。  
ITO電極(Indium-Tin-Oxide)として透明電極に  
(液晶ディスプレイの電極など。希少元素であり  
代替材料開発が行われている)。非常に軟らか  
いため、Heを使う低温実験のシール剤に使用  
(パッキンとし、圧力をかけると潰れてシール)。

タリウム：毒性が強い。かつては殺鼠剤として利用され  
ていたが、誤飲による事故やその強い毒性が問  
題になり、現在ではほとんど使用されない。

## 第13族元素の特徴

- ・第1族, 2族に比べ核電荷が大きいので原子は小さい
- ・最外殻電子に対する有効核電荷も当然大きい
- ・特に, イオン化すると価数も大きく電子に対する引力大

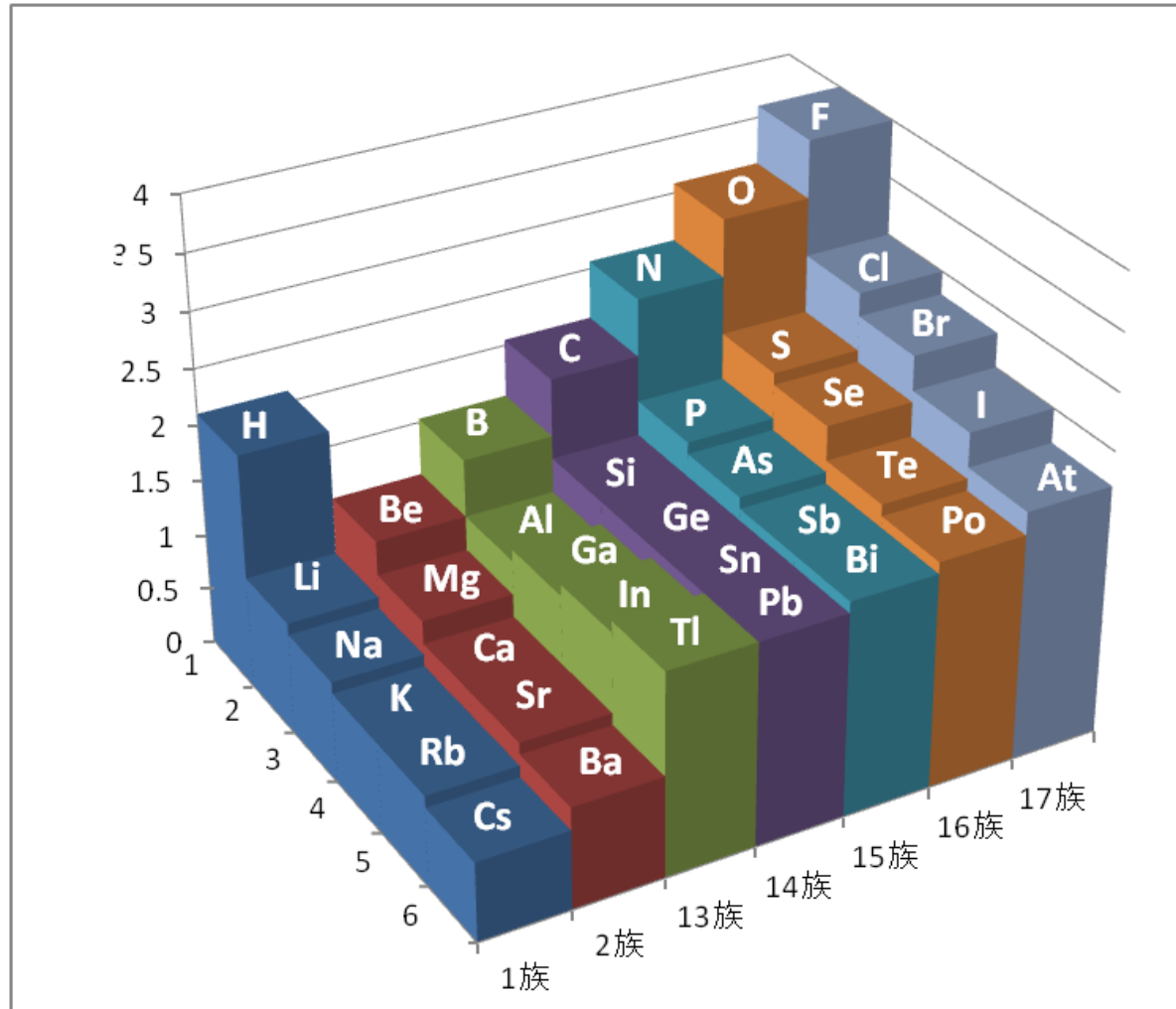
### 大きな有効核電荷

- 電子がとれにくい(イオン化しにくい)
- そのため共有結合性が強くなる

その一方, 水中では $\text{H}_2\text{O}$ の配位や水和によってイオンをかなり安定化出来るため, イオン化が可能.

- ・周期表を下に向かう際の変化が複雑  
イオン半径, イオン化エネルギー etc.

# 例えば電気陰性度

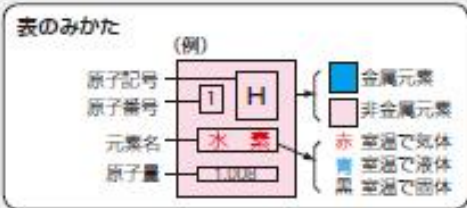


第13族では，下に行くほど顕著に大きい

# なぜ第13族で傾向が大きく異なるのか？

→ d, fブロックの影響

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																	<sup>5</sup> B ホウ素 10.81	<sup>6</sup> C 炭素 12.01	<sup>7</sup> N 窒素 14.01	<sup>8</sup> O 酸素 16	<sup>9</sup> F フッ素 19	<sup>10</sup> Ne ネオン 20.18	2
3	<sup>11</sup> Na ナトリウム 22.99	<sup>12</sup> Mg マグネシウム 24.31																	<sup>13</sup> Al アルミニウム 26.98	<sup>14</sup> Si ケイ素 28.09	<sup>15</sup> P リン 30.97	<sup>16</sup> S 硫黄 32.07	<sup>17</sup> Cl 塩素 35.45	<sup>18</sup> Ar アルゴン 39.95	3
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 スカンジウム 44.96	<sup>22</sup> Ti チタン 47.88	<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 78.96	<sup>35</sup> Br 臭素 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 ジルコニウム 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 テクネチウム 98	<sup>44</sup> Ru ルテチウム 101.1	<sup>45</sup> Rh ロジウム 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 112.4	<sup>49</sup> In インジウム 114.8	<sup>50</sup> Sn スズ 118.7	<sup>51</sup> Sb アンチモン 121.8	<sup>52</sup> Te テルル 127.6	<sup>53</sup> I ヨウ素 126.9	<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	* 57-71 ランタノイド	<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 タングステン 183.8	<sup>75</sup> Re レニウム 186.2	<sup>76</sup> Os オスマニウム 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 フランシウム (223)	<sup>88</sup> Ra ラジウム (226)	** 89-103 アクチノイド																	7					
	* ランタノイド		<sup>57</sup> La ランタン 138.9	<sup>58</sup> Ce セリウム 140.1	<sup>59</sup> Pr プロセチウム 140.9	<sup>60</sup> Nd ネオジム 144.2	<sup>61</sup> Pm プロメチウム (145)	<sup>62</sup> Sm サマリウム 150.4	<sup>63</sup> Eu ユウロピウム 152	<sup>64</sup> Gd ガドリニウム 157.3	<sup>65</sup> Tb テルビウム 158.9	<sup>66</sup> Dy ジスプロシウム 162.5	<sup>67</sup> Ho ホルミウム 164.9	<sup>68</sup> Er エルビウム 167.3	<sup>69</sup> Tm ツリウム 168.9	<sup>70</sup> Yb イットリウム 173	<sup>71</sup> Lu ルテチウム 175								
	** アクチノイド		<sup>89</sup> Ac アクチニウム (227)	<sup>90</sup> Th トリウム 232	<sup>91</sup> Pa protactinium 231	<sup>92</sup> U ウラン 238	<sup>93</sup> Np ネプツチウム (237)	<sup>94</sup> Pu プルトニウム (239)	<sup>95</sup> Am アメリシウム (243)	<sup>96</sup> Cm キュリウム (247)	<sup>97</sup> Bk バークリウム (247)	<sup>98</sup> Cf カリフォルニウム (251)	<sup>99</sup> Es エールビウム (252)	<sup>100</sup> Fm フェルミウム (257)	<sup>101</sup> Md メンデルシウム (258)	<sup>102</sup> No ノーベリウム (259)	<sup>103</sup> Lr ローレンシウム (260)								
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期						



d

f



d軌道について, 第4周期を例に

軌道のエネルギーは, 低い方から  $4s \leq 3d < 4p$

族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期
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



核の電荷は+1ずつ増える

ここまでで4s軌道埋まる

3d軌道に電子が入っていく

4p軌道に電子が入っていく

増えた核電荷を, 各軌道の電子が完全に遮蔽出来れば問題ない. しかし.....

## 遮蔽には限界がある

例えば、4p軌道の電子に対する遮蔽効果としては、

1s, 2s, 2p軌道の電子1個 = 核電荷1つ分弱める  
(主量子数が2つ以上小さい軌道の電子)

3s, 3p, 3d軌道の電子1個 = 核電荷0.85分弱める  
(主量子数が1つ小さい軌道の電子)

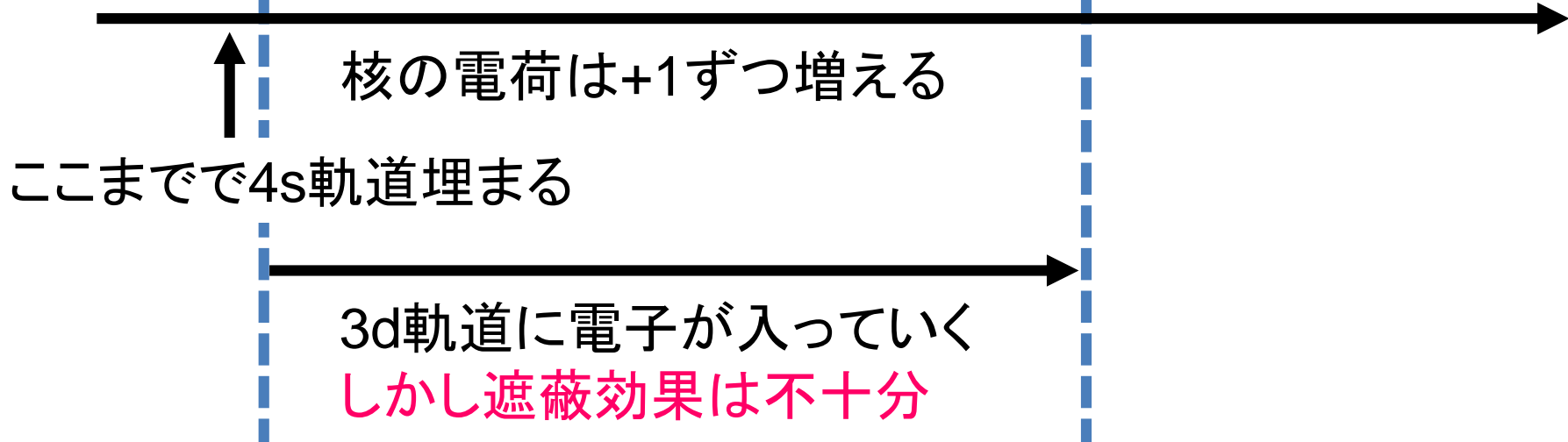
4s軌道の電子 = 核電荷0.35分弱める  
(同じ主量子数の軌道の電子)

といった効果がある。

(ある電子から見て、原子核の近くにいる他の電子は原子核の電荷を打ち消す効果が高い、という当たり前の事実)

# これを踏まえてもう一度先ほどの図を見る

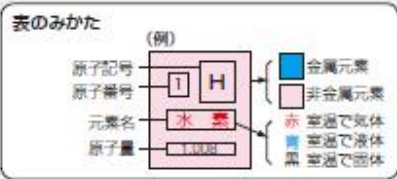
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期
4	19 K カリウム 39.1	20 Ca カルシウム 40.08	21 Sc スカンジウム 44.96	22 Ti チタン 47.88	23 V バナジウム 50.94	24 Cr クロム 52	25 Mn マンガン 54.94	26 Fe 鉄 55.85	27 Co コバルト 58.93	28 Ni ニッケル 58.69	29 Cu 銅 63.55	30 Zn 亜鉛 65.39	31 Ga ガリウム 69.72	32 Ge ゲルマニウム 72.61	33 As ヒ素 74.92	34 Se セレン 78.96	35 Br 臭素 79.9	36 Kr クリプトン 83.8	4



核電荷が1増えるごとに、遮蔽効果は0.85増える  
 差分(0.15)だけ、外殻の電子の感じる核電荷が増える  
 = 電子はそれだけ強く束縛される

\*4s軌道や4p軌道は、3d軌道のさらに内側にも存在確率を持つ  
 (⇒ 貫入)のために遮蔽が効きにくい、というのも理由の一つ。

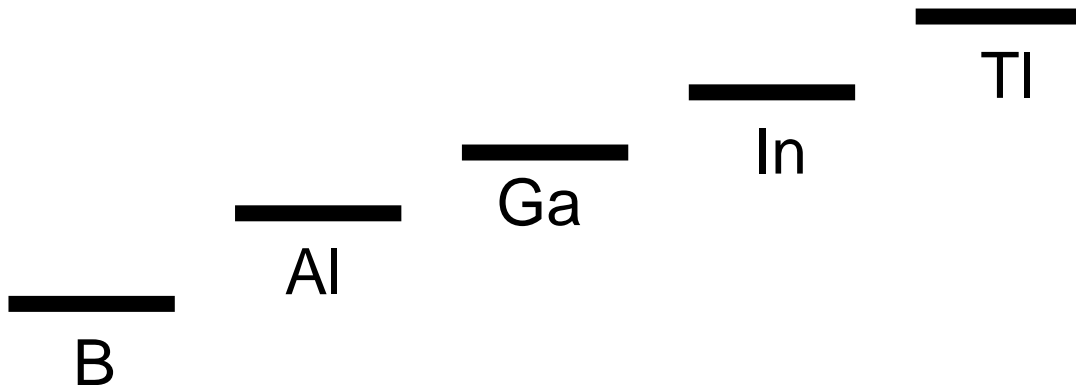
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期
1	1 H 水素 1.008																	2 He ヘリウム 4.003	1
2	3 Li リチウム 6.941	4 Be ベリリウム 9.012											5 B ホウ素 10.81	6 C 炭素 12.01	7 N 窒素 14.01	8 O 酸素 16	9 F フッ素 19	10 Ne ネオン 20.18	2
3	11 Na ナトリウム 22.99	12 Mg マグネシウム 24.31											13 Al アルミニウム 26.98	14 Si 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 (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																7
		* ランタノイド	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プロセチウム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユークリウム 152	64 Gd ガドリニウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm テリウム 168.9	70 Yb イットリウム 173	71 Lu ルテチウム 175		
		** アクチノイド	89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリフォルニウム	99 Es エールビウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルシウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンスチウム		
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期



# イオン化しやすさ

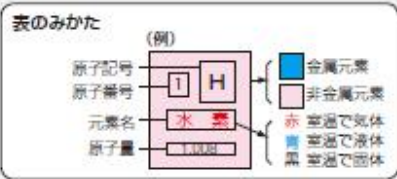
## 1. 基本傾向

(下の方がイオン化しやすい)





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	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 114.6	50 Sn スズ 118.7	51 Sb アンチモン 121.6	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
			* ランタノイド	57 La ランタン 138.9	58 Ce セリウム 140.1	59 Pr プロセチウム 140.9	60 Nd ネオジム 144.2	61 Pm プロメチウム (145)	62 Sm サマリウム 150.4	63 Eu ユウロピウム 152	64 Gd ガドリニウム 157.3	65 Tb テルビウム 158.9	66 Dy ジスプロシウム 162.5	67 Ho ホルミウム 164.9	68 Er エルビウム 167.3	69 Tm テリウム 168.9	70 Yb イットリウム 173	71 Lu ルテチウム 175		
			** アクチノイド	89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリフォルニウム	99 Es フェルミウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルシウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム		
族周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	族周期	



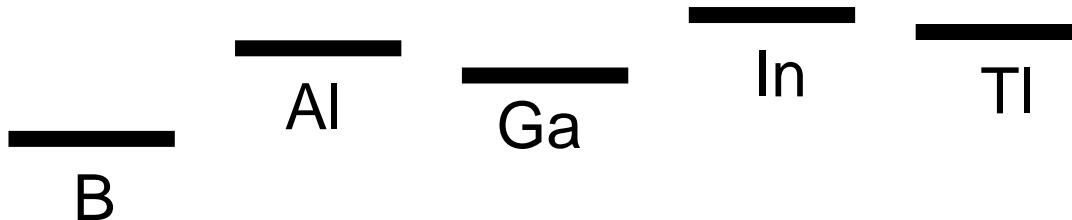
# イオン化しやすさ

## 1. 基本傾向

(下の方がイオン化しやすい)

## 2. dブロックの効果

(遮蔽が不十分で束縛増える)



## 3. fブロックの効果

(遮蔽が不十分で束縛増える)

\*f電子は上の電子への遮蔽がやや弱い

また、pブロック元素の特徴として  
「重原子における不活性電子対効果」  
が見られる

これは、まるで最外殻のs電子が非常に安定化した（不活性化した）かのように、イオン化や結合に関与しにくくなる現象を指す。

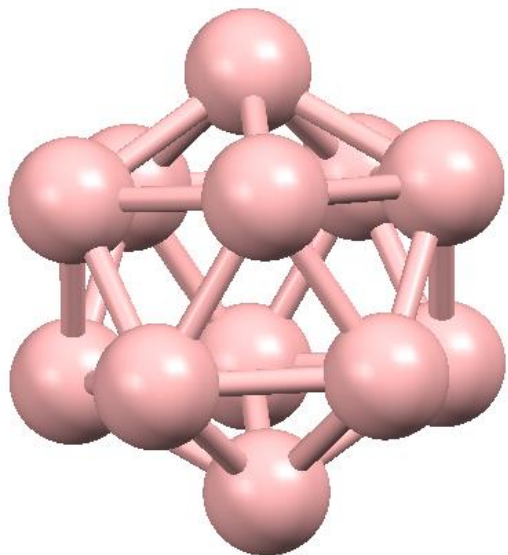
例えば第13族は $s^2p^1$ の電子配置なので+3価になりやすいはずが、InやTlなどは+1価のイオンが安定となる。

この不活性電子対効果の原因に関しては、相対論的量子論の効果による内殻電子の収縮、結合エンタルピーの減少など様々な効果が混じった結果であり、「これが原因」と単純には述べられない。

# ホウ素の化学

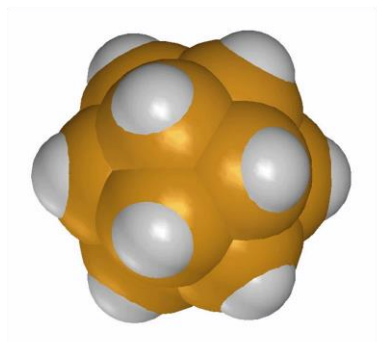


ホウ素:様々なクラスター構造をとる. 代表的には $B_{12}$ .

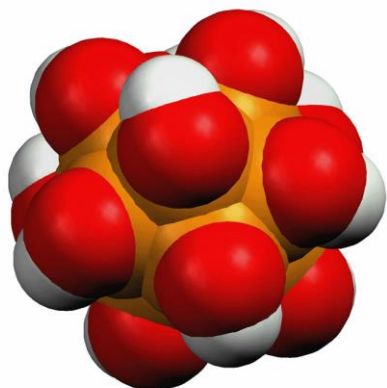


こういったクラスターが連結した結晶構造.

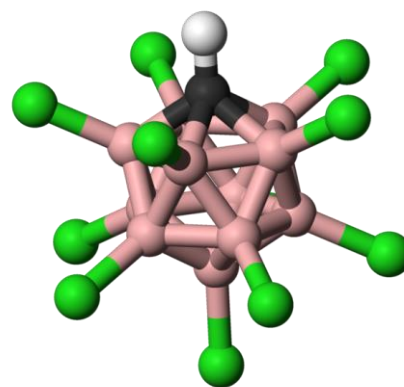
外側に水素原子等が結合した独立分子や, そのホウ素の一部を炭素に置き換えたカルボランなどの分子が存在.



$B_{12}H_{12}$



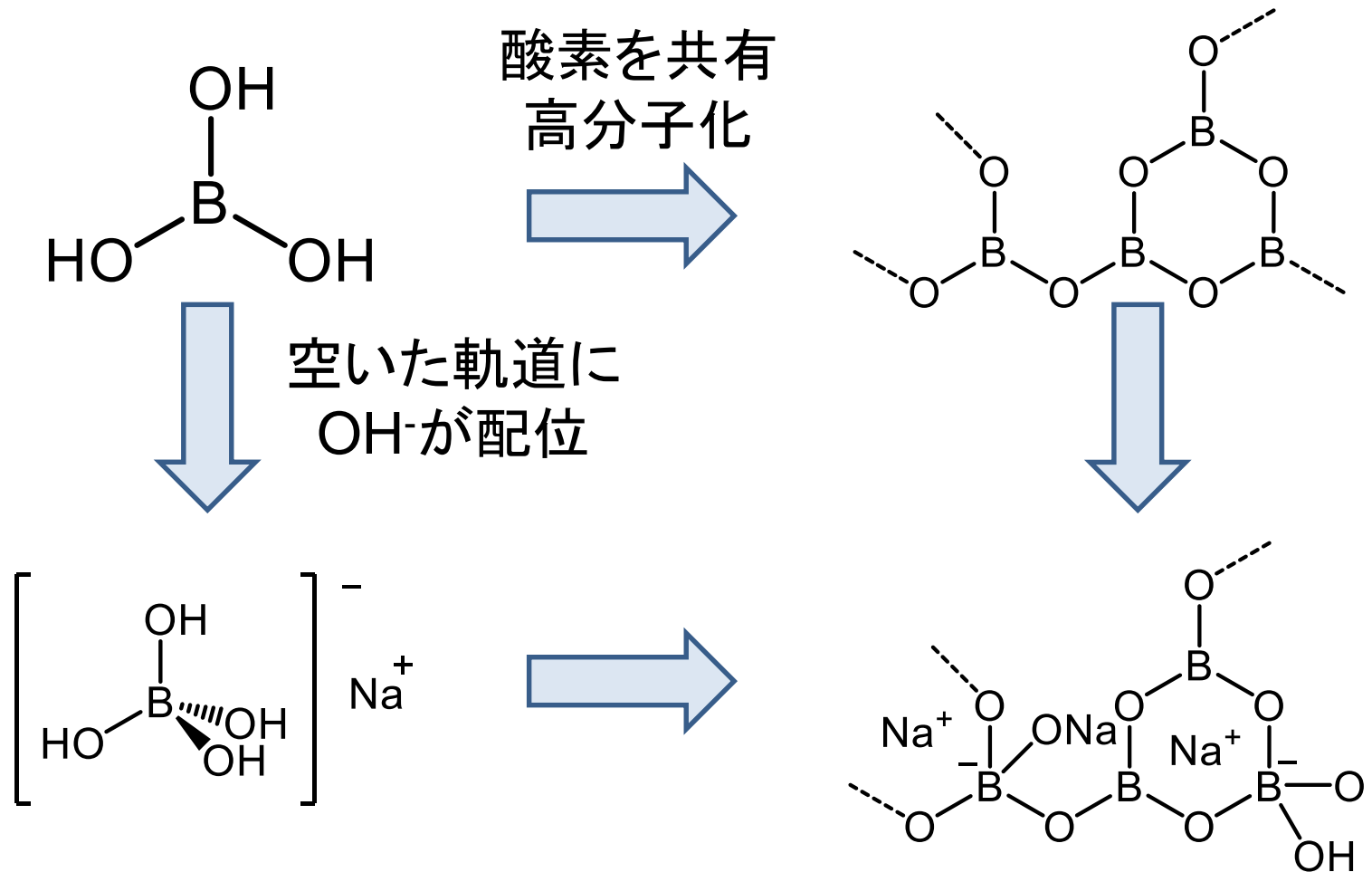
$B_{12}(OH)_{12}$



$B_{11}Cl_{11}CH$

# ホウ素の化合物1:ホウ酸系物質

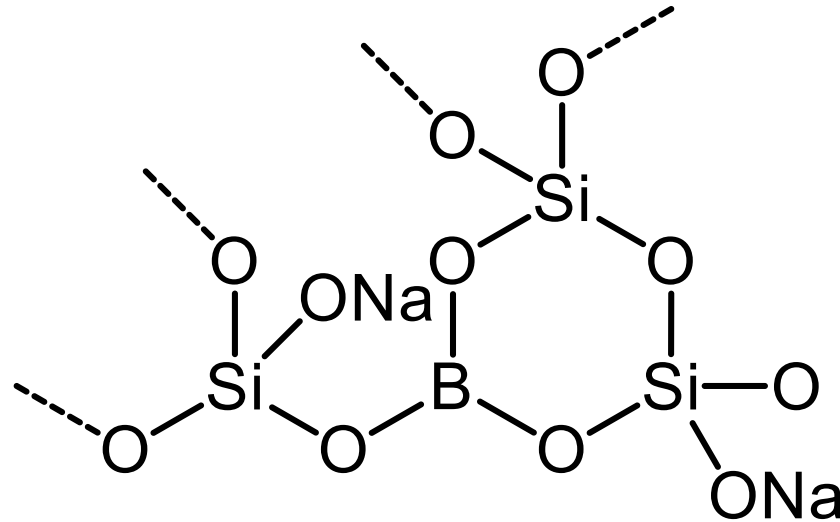
ホウ素の電子配置:  $(2s)^2(2p)^1$ , 結合3本と空いた $2p_z$ 軌道



ホウケイ酸ガラス: ガラスにホウ酸を混ぜる

耐熱性が向上(急激な温度変化に強い)

※熱膨張率が小さく, 急熱でも体積変化が小さい  
比較的高温まで硬度を保つ(加熱使用出来る)



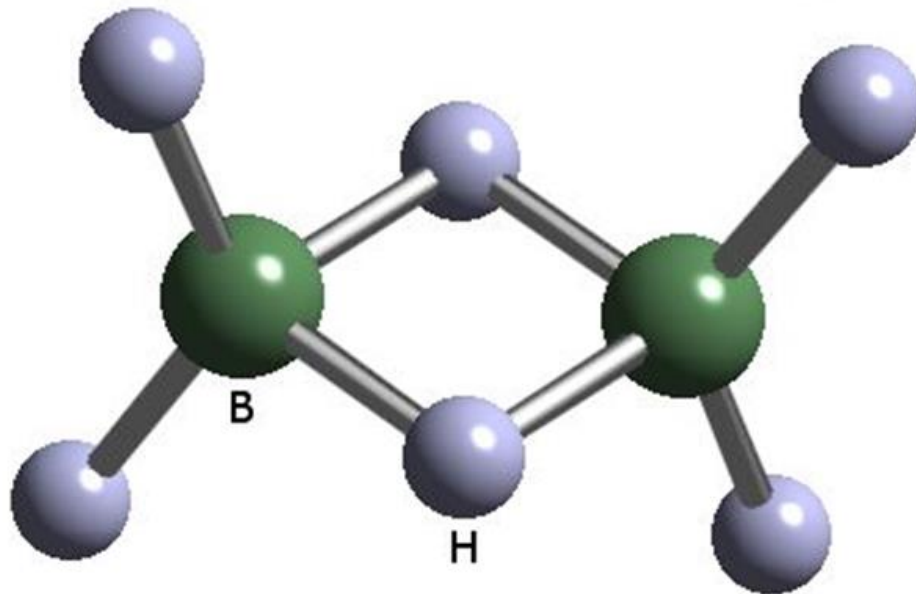
コーニング社のパイレックスガラスや, ハリオ(柴田)のハリオガラスなど, 化学用ガラス器具にも多用.

# ホウ素の化合物2: ボラン系化合物

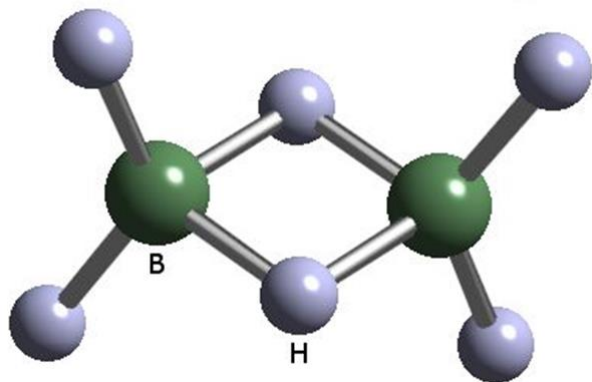
## 結合の電子論的に非常に面白い化合物

### ボラン( $\text{BH}_3$ )

一見, Bの3つの価電子で3つの水素に結合した素直な化合物に見える. しかし実際の構造は.....

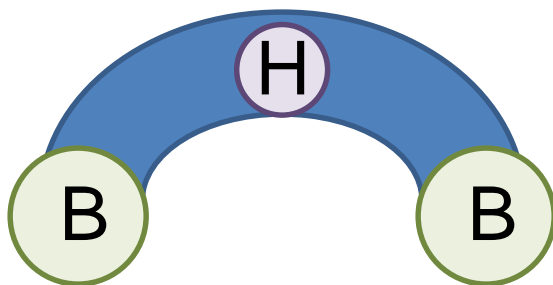


$\text{B}_2\text{H}_6$ , ジボラン  
( $\text{BH}_3$ は不安定で,  
二量化)



2本の結合を持つ水素原子が存在  
1s軌道しか使えない水素が  
どうやって2本の結合を？

## 3中心2電子結合(3c2e)



3つの原子を結ぶ橋掛け状の1つの結合に、  
電子2つが入っていると考える。

旧来の結合の考え方(2つの原子が1本ずつ手を伸ばして結合を作る)から見ると妙な結合だが, 量子化学の考え方(分子軌道の考え方)からすれば自然な結合.

量子論の基本:

「 $n$ 本の電子軌道は, 足したり引いたりして  
新たな $n$ 本の軌道に組み直す事が出来る」

例1:  $sp^3$ 混成軌道

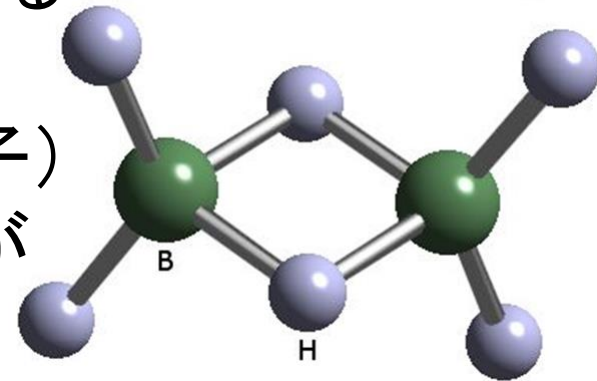
s軌道1つと, p軌道3つの計4つから,  
 $sp^3$ 混成軌道を4本作れる.

例2:  $sp$ 混成軌道

s軌道1つと, p軌道3つの計4つから,  
元のままのp軌道2つと,  $sp$ 混成軌道2つが作れる.

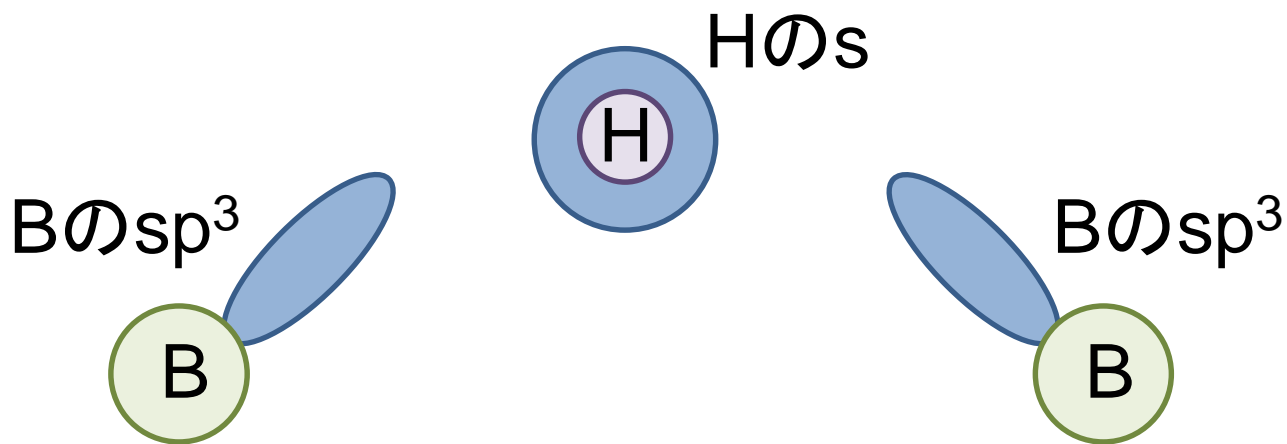
# 3中心2電子軌道を，量子化学的に考える

使える軌道：水素の1s軌道が2つ（2原子）と，ホウ素の $sp^3$ 混成軌道が4つ（2原子）の計6本.

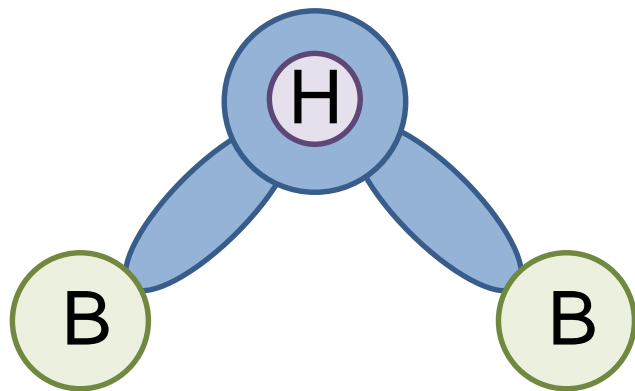


2つあるB-H-Bは等価だろうから，この半分の1つの水素1sと，2つのホウ素 $sp^3$ を使う.

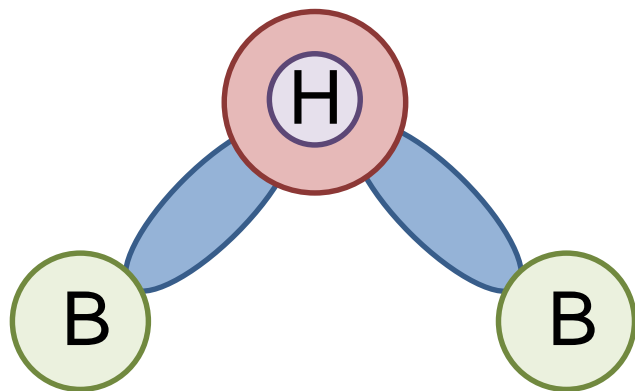
\*使う軌道が3つなので，出来上がる軌道も3つ



一番安定なのは、全部が結合性軌道の時だろう

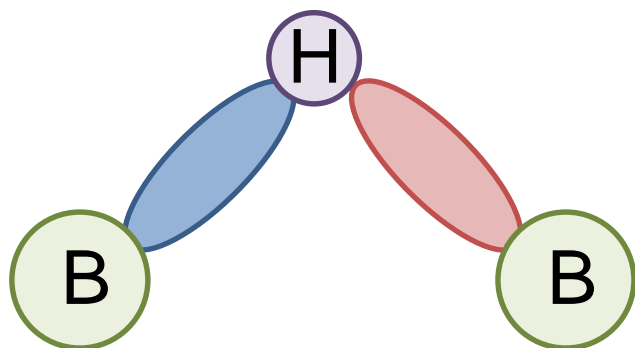


一番不安定なのは、全部が反結合性軌道の時だろう



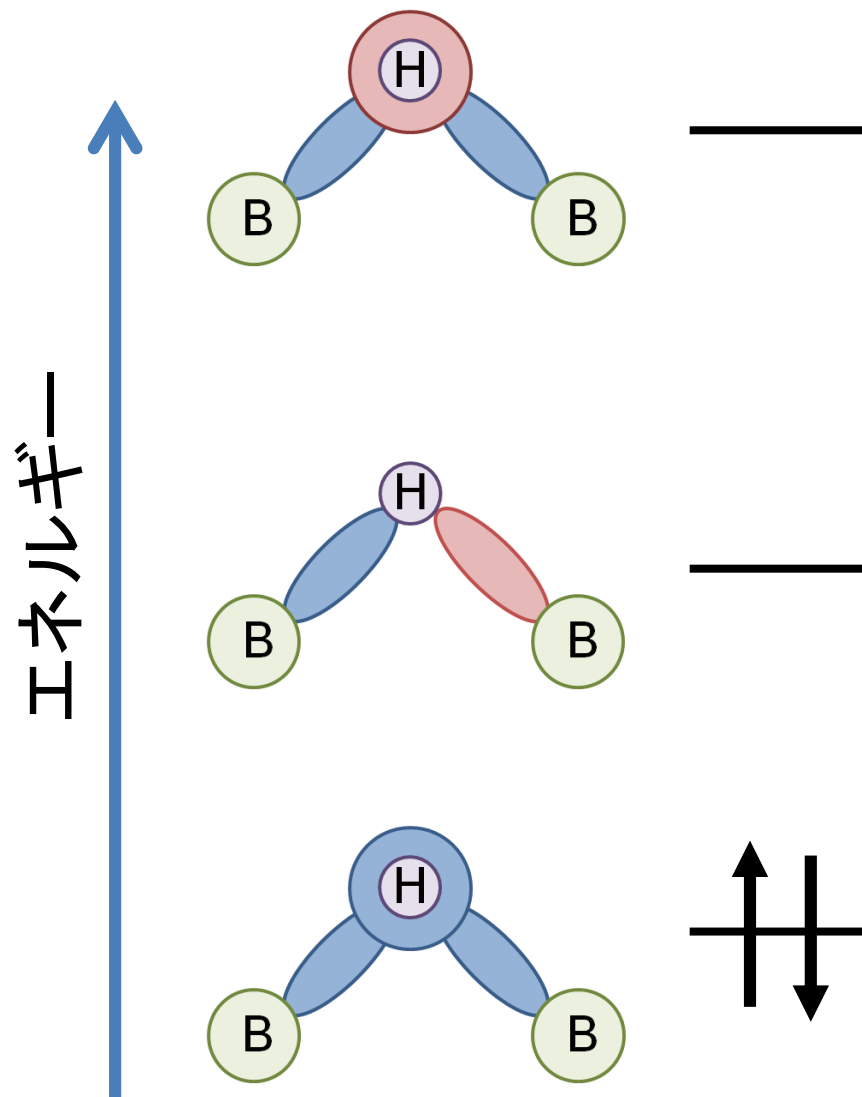


3個の軌道からは3個の軌道を作れる。  
残りの一つは、ちゃんと量子化学計算をすると求まって



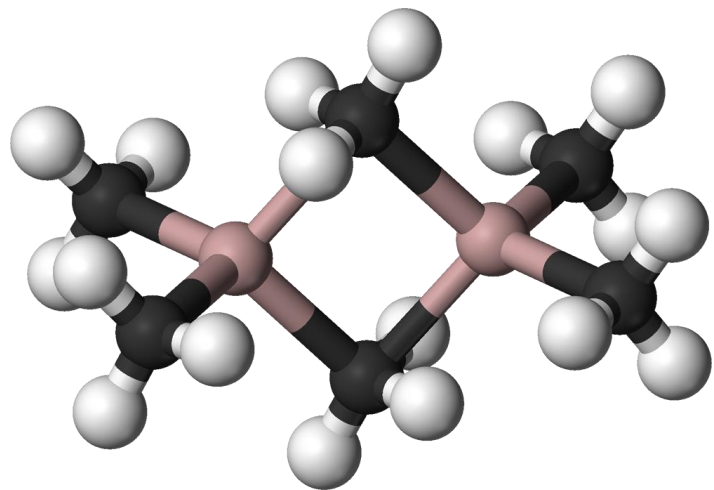
非結合性軌道  
(水素の1sは使わない)  
元の軌道とほとんど  
変わらないエネルギー

これらの軌道に、エネルギーの低い順から電子が2つ入る。  
(水素の電子が1つ、ホウ素の電子が $2 \div 2$ で1つ。  
ホウ素は両側にB-H-Bがあるので、片方の電子は半分)



B-H-Bで、結合1本分のエネルギー  
 (=そんなに安定ではない)

## アルミも類似の結合を生じる

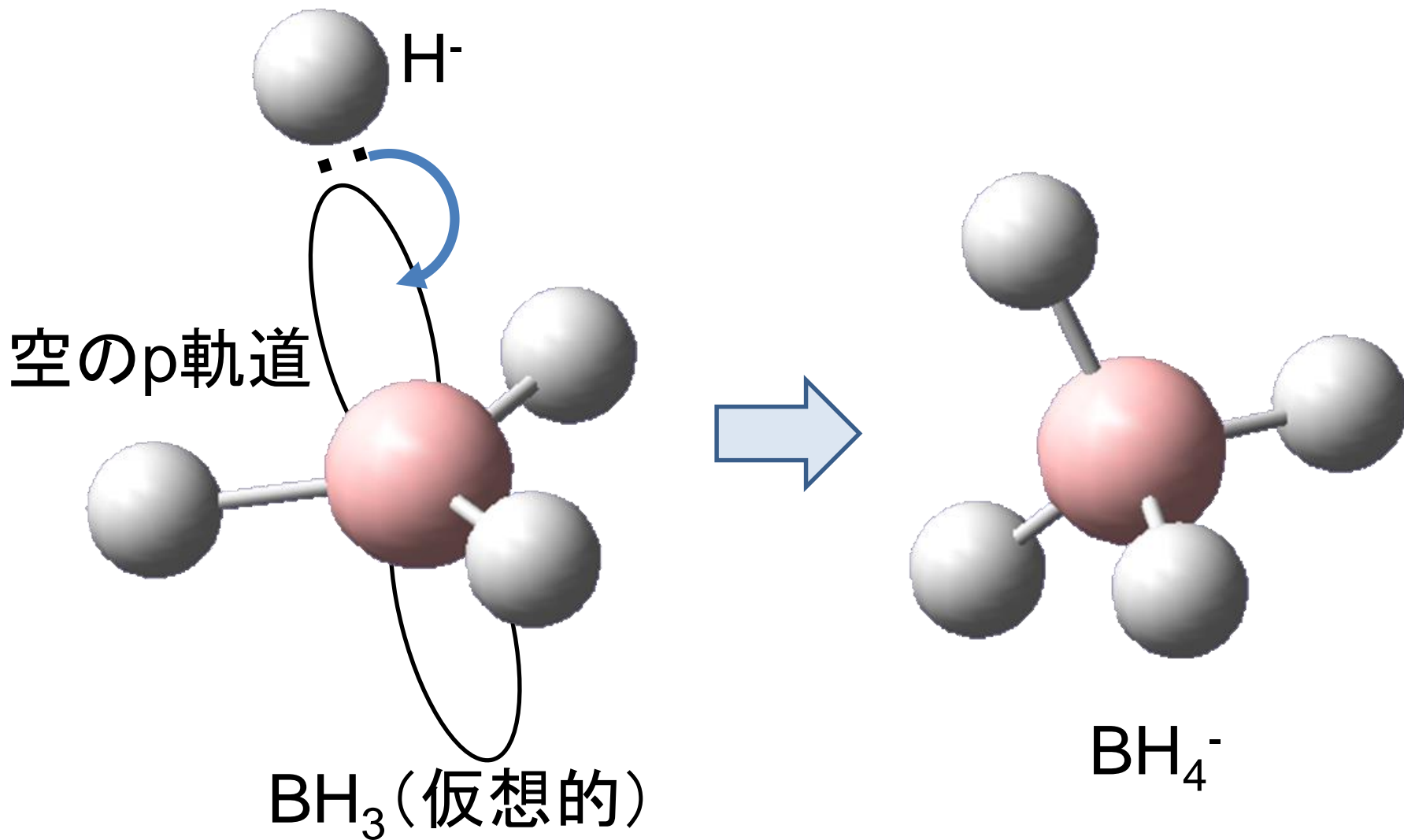


Alの $sp^3$ 軌道と、炭素の $sp^3$ 軌道から $3c2e$ 結合を作る。

トリエチルアルミニウム ( $\text{Al}_2\text{Et}_6$ ) はチーグラール・ナツタ触媒の重要な成分の一つ。

( $\text{C}=\text{C}$ 結合を重合させてポリマーを作る触媒. ポリエチレンの合成などに使われる)

水素化物としては、ボラン以外に四水素化塩も重要  
形式的には、 $\text{MH}_3$ の空いた軌道に $\text{H}^-$ が配位

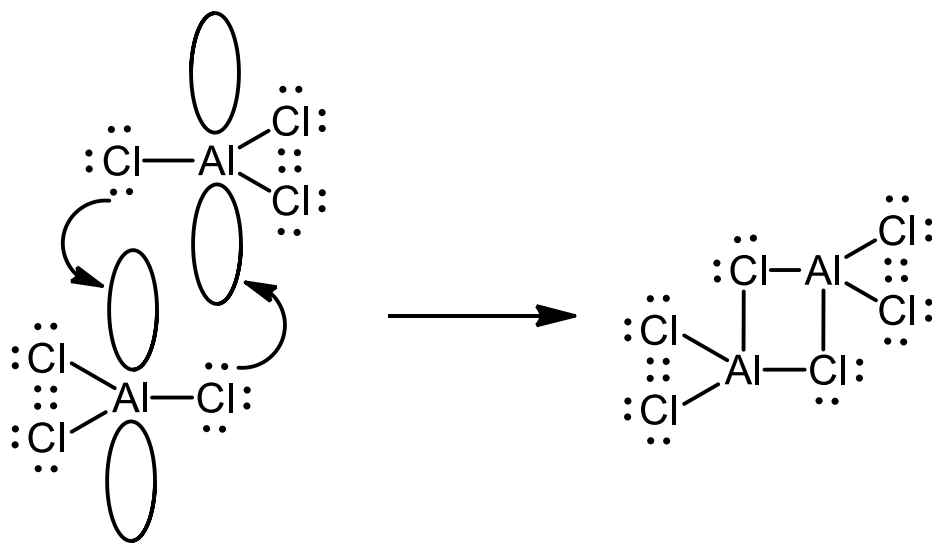


水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{Na}^+[\text{BH}_4]^-$ , ボロハイ)  
非常に穏やかにH<sup>-</sup>を発生する(水中でも利用可)  
還元剤としても良く使用される  
有機合成, 無機合成で多用

水素化アルミニウムリチウム ( $\text{Li}^+[\text{AlH}_4]^-$ , LAH)  
かなり強力な還元剤  
[ $\text{BH}_4$ ]<sup>-</sup>以上に不安定でH<sup>-</sup>を出しやすい  
有機合成でよく利用される

# 第13族の化合物:空の軌道を持つ

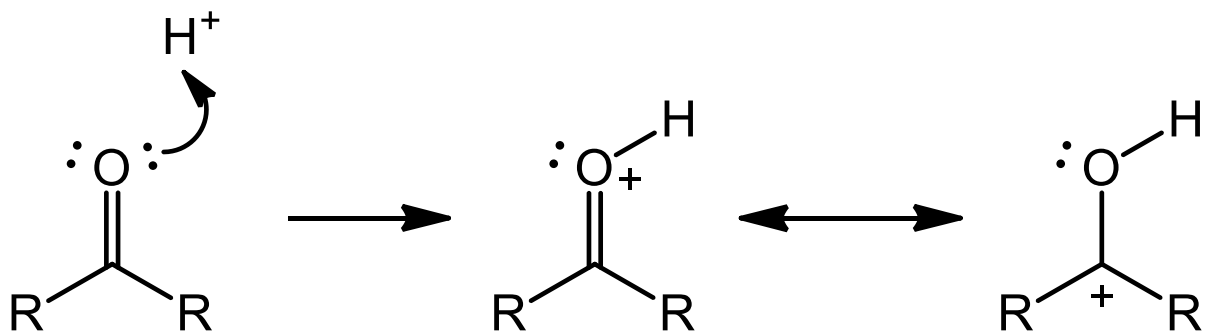
第13族元素のハロゲン化物:  $MX_3$ が多い  
空いた軌道を持つため, 二量体化しやすい



オクテット(8電子)を達成するために,  
空いた軌道に電子対を受け入れる能力が高い  
→ 隣接原子との配位結合

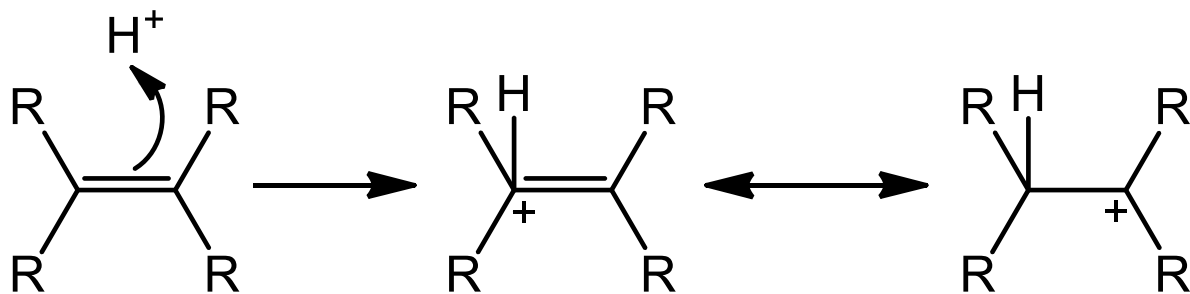
# H<sup>+</sup>(プロトン)と同じような性質を持つ

H<sup>+</sup>: 電子対を受け入れる事で相手を活性化



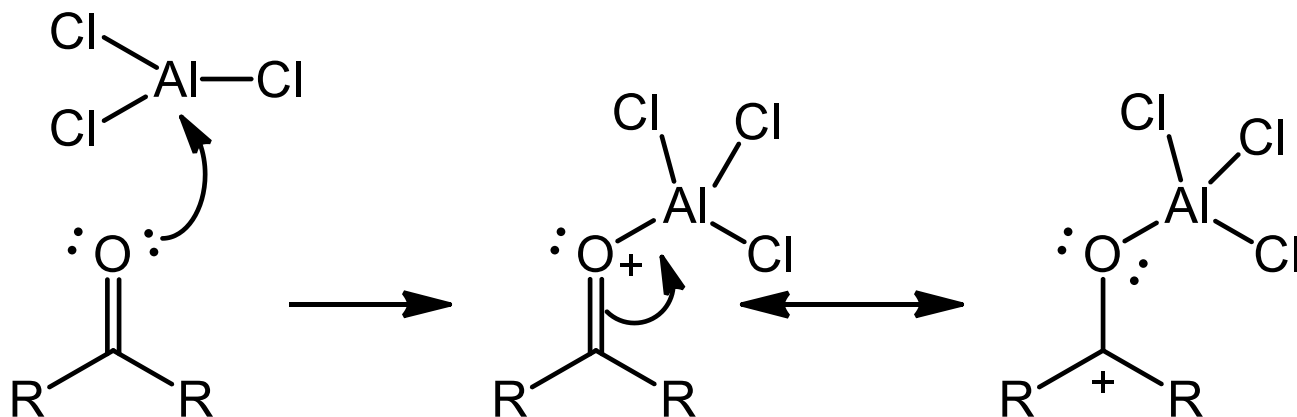
H<sup>+</sup>が電子対を受け入れる

炭素が+になり  
活性化される



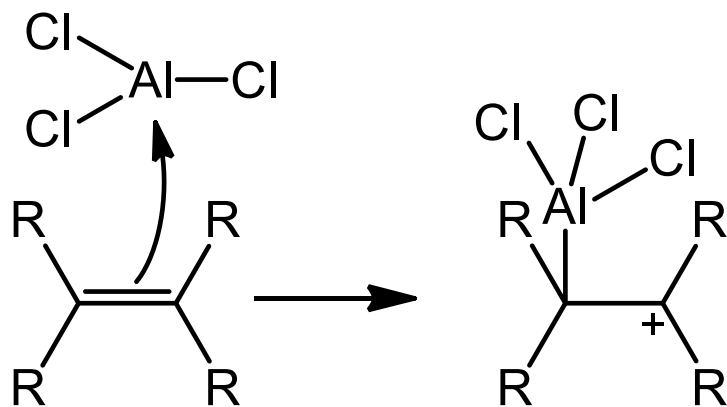
いわゆる「酸触媒」

$\text{AlCl}_3$ などの空の軌道も、全く同じように働く



$\text{AlCl}_3$ が電子対を受け入れる

炭素が+になり  
活性化される





H<sup>+</sup>と同じように働く → これらも「酸」と呼ぼう

電子対を受け入れるもの = 酸(ルイス酸)

(プロトンにこだわらず, より一般化された酸の定義)

「ルイス酸」という考え方の利点  
酸触媒と同じ効果を

- ・有機溶媒中でも様々な分子で起こせる
- ・H<sup>+</sup>の存在で壊れてしまう分子にも適用
- ・置換基のコントロールで反応性を制御
- ・置換基を変えて光学活性な触媒なども作れる

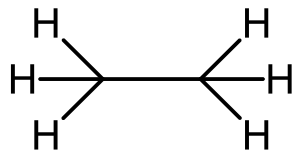
酸触媒反応において, ただのH<sup>+</sup>では出来ない複雑な反応制御を実現出来る.

# ホウ素の化合物:BN系化合物

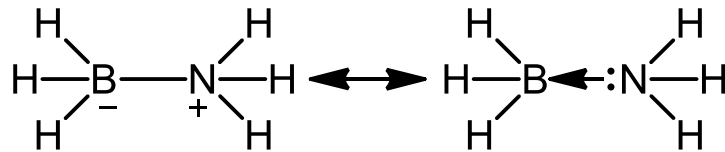
B: 炭素より電子が一つ少ない

N: 炭素より電子が一つ多い

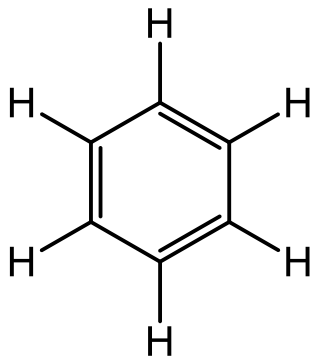
∴C-CをB-Nで置き換えると, 電子数的には同じ化合物が出来上がる. 似た構造の化合物が多く作成出来る.



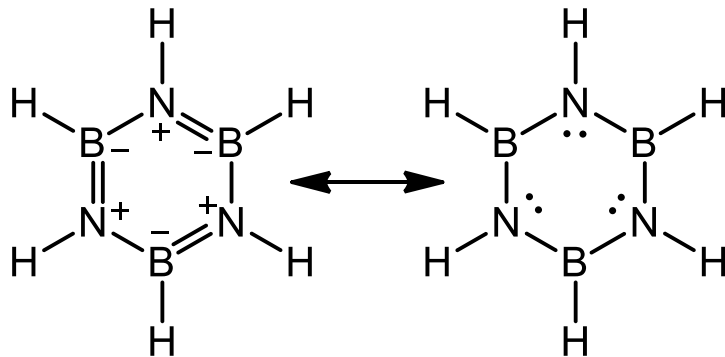
エタン



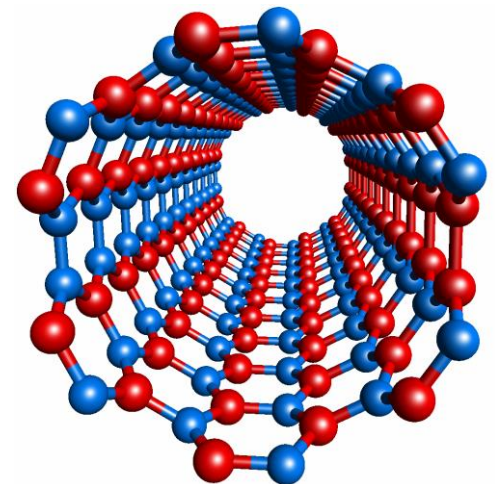
アンモニアボラン



ベンゼン



ボラジン



BNナノチューブ

BN系の化合物は，対応する炭素系の分子と構造はよく似ているが，化学的性質はかなり違う。

C-C結合：電子は均一に分布。

B-N結合：電子がN上に多く分布（元々Nの上にあった電子対を，Bが少し分けてもらっている形）。  
このためC-C結合に比べ反応性が高い。

グラファイト：堅く熱を良く通し金属

h-BN：堅く熱を良く通すが，絶縁体

カーボンナノチューブ：結構電気を流す半導体から金属

BNナノチューブ：絶縁体

## 本日のポイント:

- ・dブロックの存在の影響  
(第4周期以降)
- ・電子を引きつける力が強くなり、  
イオン性が減り共有結合性が強くなる
- ・ボランの「多中心結合」
- ・広い意味での「酸」とその触媒効果  
(ルイス酸)