

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 6 報 2 P 軌道元素

浅 田 幸 作

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

### Sixth Report 2P-Orbit's Elements

Kosaku ASADA

#### 要 旨

p 軌道の元素は前報 (d 軌道元素) の元素と異なり L. Pauling, Mulliken 等の唱へる電気陰性度の影響が極めて大きい元素集団である。

電気陰性度とは Mulliken は次の様に決めている。即ち A 原子の電気陰性度  $X_A$  は

$$X_A = \frac{I_V(A) + E(A)}{2}$$

$I_V(A)$  : A → A<sup>+</sup> + e に要するエネルギーでイオン化ポテンシャル

$E(A)$  : A + e → A<sup>-</sup> で発生するエネルギーで電子親和力

e : 電子

Pauling もこの Mulliken の尺度と一定の関係がある事が知られている。

量子化学で  $\sigma$ ,  $\pi$  電子密度, 結合次数, 自由原子価などを計算する場合に使われるパラメーターのクーロン積分 ( $\alpha$ ) は電気陰性度に比例する。即ち C 原子と他の O, N, S, F, Cl, Br 等の異節原子 X との間には,

$$\alpha_x = \frac{X_x}{X_c} \alpha = \alpha + \frac{X_x - X_c}{X_c} \times 4.1\beta$$

$X_x$  : X 原子の電気陰性度

$X_c$  : C 原子の " "

$\alpha_x$  : X 原子の  $\pi$  電子 1 個供与した時のクーロン積分値

$\alpha$  : C 原子のクーロン積分値

$\beta$  : C 原子の共鳴積分値

$$\alpha_x = \alpha + \beta$$

$\alpha_x$  : X 原子の  $\pi$  電子 2 個供与した時のクーロン積分値

斯様に電気陰性度は分子を形成した時の軌道エネルギーを支配する重要因子であり是れを平たく言えば原子を核から押出す力と逆に核に引寄せるとの強弱を示す尺度である。

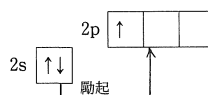
従って電気陰性度の小さい原子は陽性に, 又大きい原子は陰性を示すのが基本であるが分子を作った場合は相手が陰性度が大きい時は陽性的に又相手が小さい時は陰性的に働くものである。

是等極性的な性質を電気陰性度を中心に考えて見る事にする。

先づ 2p 軌道元素の原子番号 (5) の B 元素から述べる。

#### B(5) 元素に就いて

その電子配置は



電気陰性度  $X_B = 2.04$

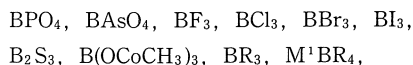
基底状態で 1 価励起されて 2, 3 価が考へられるが実在する化合物は殆んど 3 価である。

B 元素は電気陰性度の大きい元素とは陽性的な結合の化合物を作る。

+ 1 価 B<sub>4</sub>C

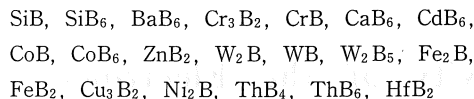
+ 2 価 BO, B<sub>2</sub>NH<sub>7</sub>, B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>

+ 3 価 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, B(OR)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, M<sup>1/3</sup>BO<sub>3</sub>,  
Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, M<sup>1/2</sup>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, BN, H<sub>2</sub>B·NH<sub>2</sub>,  
HB·NH, B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, B(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>(NH)<sub>3</sub>,



R : アルキル

然し電気陰性度の小さい元素とは陰性的な結合の化合物を作るが大部分は金属との合金的な化合物を作るので固溶体の形を作り原子価結合体が元素中へ溶け込んでいるのでその成分比は一定しない。例へば、

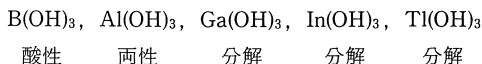


一般に p 軌道元素は電気陰性度の大きい元素と結合した「基」は可成り強い陰性基即ち強酸基を形成し電気陰性度の小さい元素と結合した場合は合金に類する化合物を作りその陰性成分として働き陽性成分として働く場合は極めて少ないのが特徴である。

B 族元素 B(2p), Al(3p), Ga(4p), In(5p), Tl(6p) が共に  $s^2p$  の電子配置で  $sp^2$  混成軌道が安定で 3 価が最も安定である事は共通であるが Ga 以上になるとエネルギー準位の低い d 軌道を持っているため電子配置は d 軌道への遷移の可能性を生じ従って電気陰性度も大きい方へ移動する。

即ち	B	Al	Ga	In	Tl
電気陰性度	2.05	1.50	1.60	1.70	1.80

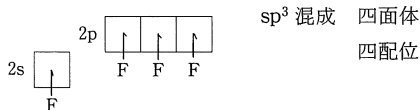
このためか水酸化物は次第に不安定で分解する。即ち各種塩類から Ph によって生成するが分解する。



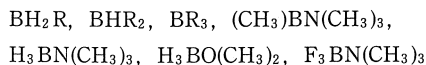
B の酯体に就いては p 軌道元素が大部分配位子として原子又は分子の形で配位する 경우가多く金属イオンとして配位されるのは B, Al に止まる様である。

これは B, Al が共に  $s^2p^1$  の電子配置で電子は押し出されてアルカリ軌道に遷移しようとする性質が強く従って陽性的に働き得る元素であるが Ga, In, Tl 元素では電気陰性度が大きくなり陽性的な働きは少なくなると考えられる。

B 酯体の形は  $\text{M}^1[\text{BF}_4]$ ,  $\text{M}^1[\text{BR}_4]$  の結合様式は  $\text{B}^{+3}$  の  $\text{M}^1[\text{BF}_4]$  では



B の有機金属化合物は可成り多く作られている。例へば、

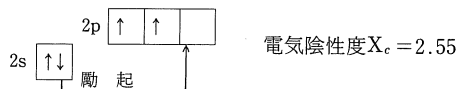


何れも B 元素の陽性的な性質とアルキルの陰性基との

結合と考へられる。

### C(6)元素に就いて

その電子配置は



基底状態で 1, 2 価勵起されて 3, 4 価が考へられ実在する化合物は大部分 4 価である。

- 1 価  $\text{C}_2\text{H}_2$
- 2 〃  $\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CS}, \text{C}_2\text{S}_2$
- 3 〃 \_\_\_\_\_
- 4 〃  $\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{M}_2\text{CO}_3, \text{C}_2\text{H}_6, \\ \text{M}_2\text{CO}_4, \text{M}_2\text{C}_2\text{O}_6, \text{CS}_2, \text{CoS}, \text{H}_2\text{CS}_2, \\ \text{M}_2\text{CS}_2, \text{H}_2\text{CS}_4, \text{M}_2\text{CS}_4, \text{CF}_4, \text{CCl}_4, \\ \text{CoCl}_2, \text{CBr}_4, \text{Cl}_4, (\text{CN})_2, \text{HCN}, \text{M}^1\text{CN}, \\ (\text{OCN})_2, \text{HOCN}, \text{M}^1(\text{OCN}), (\text{SCN})_2, \\ \text{HSCN}, \text{M}^1\text{SCN}$

炭化物  $\text{Na}_2\text{C}_2, \text{CaC}_2, \text{Cu}_2\text{C}_2, \text{Al}_2\text{C}_4, \text{SiC}, \text{F}_3\text{C},$   
其他多数

金属元素との化合物は所謂合金に類するもので原子価結合の形は一般に一定しない様で原子価結合の化合物が一方の元素中に侵入した固溶体の形を取っていると考へられる。

C 元素は  $2s^2 2p^2$  軌道の電子配置で B に次いで電子を押しアルカリ属に遷移する力の方が強く従って陽性的に働く場合が多い。

即ちアルキル及びアシル基は陽性基として働き陰性基に近づき易い性質を持っている。

又 C 元素は地球上の有機物質の基幹元素であり Si 元素が無機物の基幹元素であるのと対照的で殆ど有機物質に分布し動物一植物の領域を循環している元素である。

C 族元素は p 軌道の元素中でも B 族に次いで  $s^2p^2$  電子は安定な s 軌道へ遷移しようとする力が働き電子は押し出されようとするため陽性的に働き従って d 軌道の金属元素に近い性質を持っている。即ちその電気陰性度  $X_r$  とその酸化物は次の様である。

	C	Si	Ge	Sn	Pb
$X_c$	2.5~2.6	1.8~1.9	1.8~1.9	1.8~1.9	1.8
	$\text{CO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{GeO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{PbO}_2$
	酸性	弱酸性	弱酸性	両性	不安定

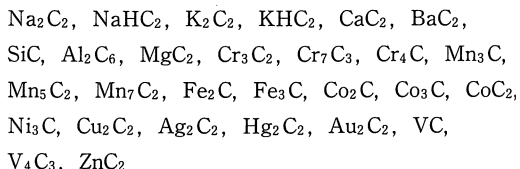
C の酸化物は陰性基を作るが相手原子の陰性度が小さい場合は陰性的に働く、即ち  $\text{CH}_4$  ではその電子分布は C 上の  $\sigma$  電子密度  $q_c$  は 4.1608, H 上の密度  $q_H$  は 0.9596 と計算されている。

又 C は金属元素との化合物は B の場合同様原子価結合

の化合物でなくその比率は一定しない。即ち炭化物が元素中に溶け込み固溶体を形作ったものが多い。

一般に電気陰性度の小さい金属元素との炭化物はイオン性の炭化物を作り極性を持つが陰性度の大きい金属元素とは共有結合性の炭化物を作る様である。

その一部を挙げれば、

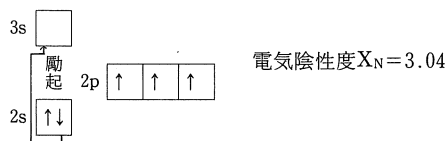


前述の様にC族元素は電気陰性度が比較的大きくd軌道の元素と非金属元素の間的な元素族と言われその内でC元素は最も金属的即ち陽性的で電気の良い良導体になるが同族の3pのSi元素は不良導体に近く更に4pのGe元素とともに半導体として働く特質を持っている。

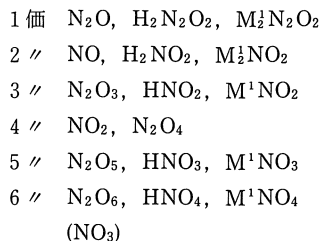
C元素が又固体の単体に還元され易く酸化され易い事も特性の一つで熱源として利用される理由でもある。

C元素は自然界の有機物には含まぬものがないと言へる程に分布しているのでそれ等の化合物を挙げる必要はないが只C元素が地球上で循環している反応はC元素の持つ特性即ち酸化、還元反応の起き易さに依ると考へられる。

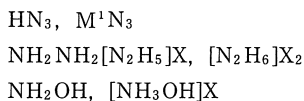
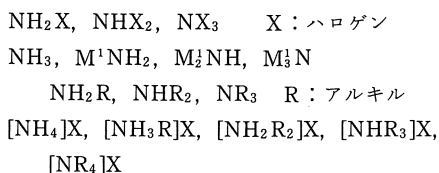
#### N(7)元素に就いて



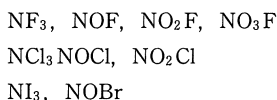
基底状態で1, 2, 3個励起されて4, 5個が考へられるが実在する化合物は1, 2, 3, 4, 5個で3個が最も安定である。酸化物としては



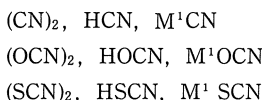
水素化合物及び関連化合物では、



ハロゲン化合物及び関連化合物では



ハロゲンイド及び関連化合物物としては



P及びs化合物としては



N元素もC同様に陽性の金属元素中Pt族やAuを除く殆どどの元素との化合物を作り主に+3価で結合するが電気陰性度の小さい金属元素とは共有結合性で原子価に従わず化合物が金属元素中に固溶体の形に混合した窒化物を作る。例へばTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, UなどはMN型窒化物Th, WとはMN<sub>2</sub>型, MoMo, W, FeなどはM<sub>2</sub>N型, Mn, Ni, CoなどはM<sub>3</sub>N<sub>2</sub>型となると言われている。

N族元素はs<sup>2</sup>p<sup>3</sup>の電子配置で電気陰性度はC族のそれよりは少し大きくなる。陰性度, 酸化物は

	N	P	As	Sb	Bi
陰性度	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02
酸化物	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	——
	強酸性	弱酸性	弱酸性	不溶性	塩基性

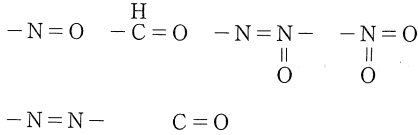
N族元素はs<sup>2</sup>p<sup>3</sup>の電子配置で電子は中立的な動きで電子を押し出す力も引張る力も同程度に働き従って中性的な元素で反応性が弱く不活性に近い元素であるが最近では強力な触媒の出現に依りNがOと反応する可能性が多くなりNO<sub>x</sub>と言われる公害物質が生成する様になって来た事は問題である。

N元素はC元素が有機化合物の基幹をなすと同様に生物圏の蛋白, アルカロイドの基幹元素である。大気中の活性な窒素をNH<sub>3</sub>に合成するには我々は大量のエネルギーと触媒の力を借りなければならぬが自然はそれを細菌の力で容易に合成して行くと言う自然界の事象の偉大さを痛感する。

然しかくして合成された蛋白及び多くの有機体窒素も長く安定な化合物としては維持出来ない不安定な化合物で分解して不活性なN元素に戻り易い事はN元素の特性と考へられる。N元素の有機化合物は無数と言われる程多く, それについては省略せざるを得ないが只染料方面の化合物は電子の動きが色と関係を持つ興味深いものが

ある。

例へば発色因と言う基が殆んどN原子を含みπ電子を持った分子で次の様な形が取上げられている。

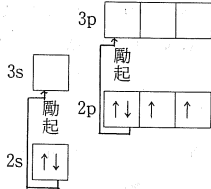


このπ電子が共役系を移動する事に依って光の最大吸収波長が長波長側に移り可視部に吸収が起きて発色すると言われている。

是等の現象は結局π電子の働き易さに原因しそのπ電子はN原子が作り易く而かも分子内にそれが共役の形になる事が多いのが特性である。

O(8)元素に就いて

その電子配置は

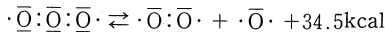


電気陰性度  $X_0 = 3.44$

基底状態で1, 2価励起されて3, 4, 5, 6価が考へられるが実在する化合物は殆んど2価で少しの1/2, 1価がある。

- 1/2価  $\text{KO}_2$
- 1 "  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{Na}_2\text{O}_2$
- 2 "  $\text{H}_2\text{O}, \text{M}_2\text{O}, \text{M}_2\text{O}$
- 次 亜 酸  $\text{H}_2\text{NO}_2, \text{HClO}, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4, \text{H}_3\text{PO}_2$
- 亜 酸  $\text{HNO}_2, \text{HClO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_3\text{PO}_3$
- メ タ 酸 — — —  $(\text{HPO}_3)_3$
- オルト酸  $\text{HNO}_3, \text{HClO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$
- ピ ロ 酸 — —  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  —
- ペルオクソ酸  $\text{HNO}_4, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{H}_3\text{PO}_5$

オゾン分子は分子状の酸素と原子状の酸素が結合したもので、



オゾン 分子状 原子状

酸素分子がこの様に二つの不對電子を持ちながら一応自由な状態で存在している事はすべて接触するものに対し結合しようとする活性を持っている事で酸化作用の強さを示しているものと言へよう。

又O元素は電気陰性度が大きい事は電子を引張って安定なNe元素になろうとする性質があるため励起されて

不對電子に昇位させて原子価を上げる必要がないと考へられ2価以上にはなり得ないと考へられる。

又O元素はC元素とで作る $\text{CO}_2$ ガスはこれをCと $\text{O}_2$ に引放すのに100kcal/mol近くのエネルギーを要するが植物クロロフィルと光による同化作用が容易に遂行されている自然現象は一つの驚異である。

O元素は陰性度の小さい陽性元素とは安定な酸化物を作るが陰性度の大きい陰性元素とは酸化酸を作り而かもその酸化数の多い化合物では酸素供給体としての化合物も多い。

例へば,  $-\text{NO}_3, -\text{NO}_4, -\text{ClO}_3, -\text{ClO}_4, -\text{BrO}_3, -\text{Br}_2\text{O}_7$

又逆に酸化数の少ない酸化物では酸化数を多くするため酸素を引抜く還元剤ともなる。例へば,  $-\text{NO}, -\text{NO}_2, -\text{NO}_2, -\text{ClO}, -\text{ClO}_2, -\text{FeO}, -\text{SO}, -\text{SO}_2,$

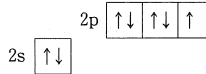
O族元素は $s^2p^4$ の電子配置のため $s^2p^6$ の不活性元素Neになろうとする性質が強く電子を引張る力が働き陰性度は大きく酸化物は酸性を示す。

	O	S	Se	Te	Po
電気陰性度	3.44	2.58	2.40	2.20	—
酸化物	$-\text{SO}_3$	$-\text{SeO}_3$	$-\text{TeO}_3$	$-\text{PoO}_3$	—
	強酸	酸性	酸性	—	—

此性質はO族の特性と言へる。

F(9)元素に就いて

その電子配置は



電気陰性度  $X_F = 3.98$

基底状態で1価励起されれば3s, 3pに昇位して2, 3, 4, 5, 6, 7価が考へられるが実在する化合物は殆んど1価のみである。

是れはF元素が元素中最高の電気陰性度を持ち電子を引張る力が最高で安定な化合物を作るから更に励起されて原子価の大きい化合物を作る必要がないためと考へられる。

此点はO元素と同じ様な性質を持っている。従ってF化合物は次の様な1価化合物が知られている。

1価 ハロゲン

$\text{ClF}, \text{ClF}_3, \text{BrF}, \text{BrF}_3, \text{BrF}_5, \text{IF}_5, \text{IF}_7$

酸素族

$\text{O}_2\text{F}_2, \text{OF}_2, \text{S}_2\text{F}_2, \text{SF}_2, \text{SF}_4, \text{SF}_6, \text{SF}_{10}, \text{SeF}_4, \text{SeF}_6, \text{TeF}_4, \text{TeF}_6$

窒素族

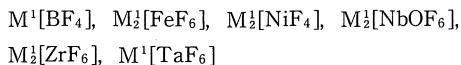
$\text{NF}_3, \text{PF}_3, \text{PF}_5, \text{AsF}_3, \text{AsF}_5, \text{SbF}_3, \text{SbF}_5$

其 他



F元素は陰性が極めて強く反応力が異常に強いため同じ傾向を持つO元素とは反応しないのが特性である。

F元素は非金属及び金属元素と酢イオン結合を作り易い。例へば

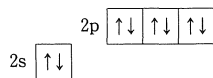


F元素と金属元素との化合物は多数作られているがその結合比は一定せず金属側の原子価に応じて多種類あり化合物が元素中に溶け込んだ固溶体の形もある。

F元素は前述の様に反応力が強いいため有機化合物中のハロゲン-OH, -NH<sub>2</sub>などを置換して入って行く特性がある。

F元素は生成した化合物が極めて安定で而かも重合物を作り重合物は熱に対して分解の欠点が少ないため耐熱加工品として利用される特性がある。

Ne(10)元素に就いて



電子は $2s^2 2p^6$ と完全に充填された不活性元素で原子価0であり化合物も知られていない。

以上で2p元素を終る。次報は3pに就いて。

#### 参考文献

- |                           |             |        |
|---------------------------|-------------|--------|
| 1. 中原勝儼                   | 電子構造と周期律    | 培風館    |
| 2. L. Pauling<br>小泉正夫訳    | 化学結合論入門     | 共立出版KK |
| 3. 井本 稔                   | 有機電子論 I, II | 同上     |
| 4. 化学大辞典編集委員会             | 化学大辞典 1~10巻 | 同上     |
| 5. 小谷正雄                   | 分子化学と量子化学   | 同上     |
| 6. 米沢, 永田, 加藤<br>今村, 諸熊共編 | 量子化学入門      | 化学同人   |
| 7. 米沢貞次郎<br>加藤 博史 共編      | 量子化学演習      | 同上     |

(受理 昭和57年1月16日)