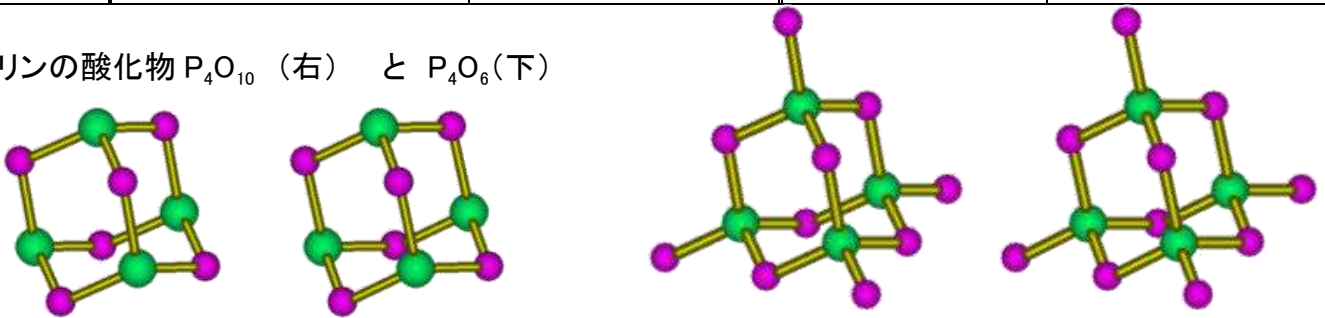


12 分子性酸化物とオキソ酸

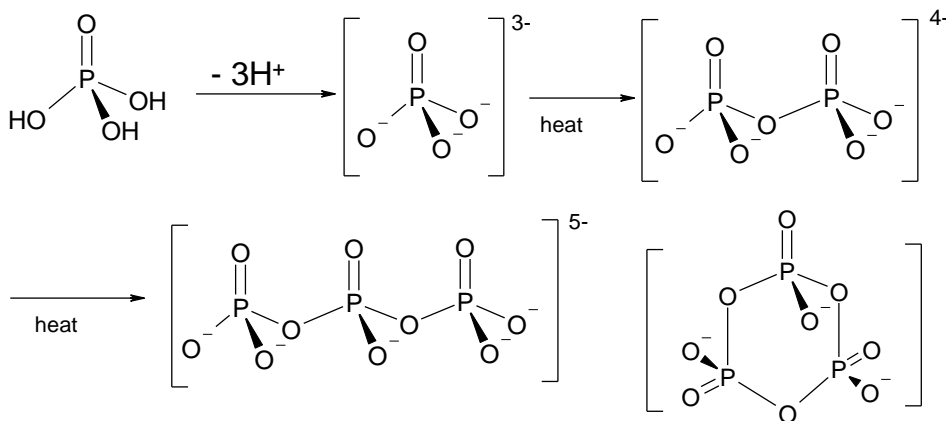
窒素の酸化物とオキソ酸

酸化数	酸化物	性質等	オキソ酸	性質等
1	N ₂ O 亜酸化窒素	直線型 酸化剤、麻酔剤(笑気)		
2	NO 一酸化窒素	常磁性, 空气中で素早く酸化される		
3	N ₂ O ₃ 三酸化二窒素	平面型 不安定で分解	HNO ₂ 亜硝酸	弱酸 pKa=3.2 酸化剤
4	NO ₂ 二酸化窒素	褐色で猛毒。N ₂ O ₄ (無色)との間に平衡あり		
5	N ₂ O ₅ 五酸化二窒素	平面型 固体 不安定で分解し易い	HNO ₃ 硝酸	強酸 酸化力あり

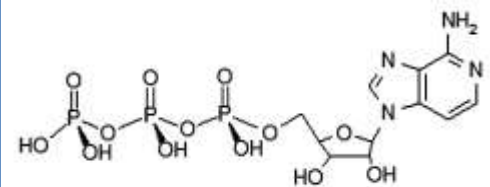
リンの酸化物 P₄O₁₀ (右) と P₄O₆ (下)



リン酸の縮合と加水分解



ATP とADP



硫黄の酸化物、オキソ酸(いずれの構造も実際には共鳴している)

2		S ₂ O ₃ ²⁻ 	3	S ₂ O ₄ ²⁻
4	SO ₂ 折れ線型 	SO ₃ ²⁻ 	5	S ₂ O ₆ ²⁻
6	SO ₃ 平面型 	SO ₄ ²⁻ 	7	S ₂ O ₈ ²⁻

補足説明

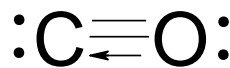
硫酸イオン、硝酸イオンなど OH を含み、 H^+ が解離することで酸として働く無機陰イオンをオキソ酸イオンという。代表的な無機酸の元となるイオンであり、共鳴という概念を説明するための対象としても重要なものである。ここでは分子性の酸化物と合わせて勉強する。

ホウ酸 H_3BO_3 とよく書くが実際の構造からすると $B(OH)_3$ と書くべきものである。ホウ素の周りに互いに 120 度の結合角で 3 つの OH が結合している。弱酸で ($pK_a=9.0$) あるが、単に H^+ イオンが解離するのではなく、以下のように反応して酸として働く。よって上の定義ではオキソ酸イオンとはいえない。 $B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4 + H^+$ 多数の縮合した形のホウ酸 (ホウ素を複数含むイオン) も知られている。

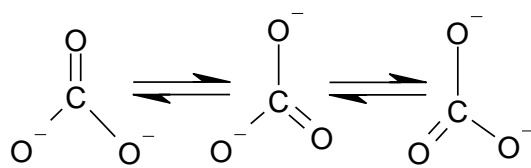
アルミニウムに水が結合した錯イオン $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ は酸であり、水素イオンを放出して $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ となる ($pK_a=5$)。なお、アルミニウムは両性元素であり酸にもアルカリにも溶ける。アルカリに溶かすと以下のように反応する。 $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$ 生成する物質はアルミン酸ナトリウムであり、水を 2 個除いた形の分子式を用いて $NaAlO_2$ と書くこともある。

炭素の酸化物とオキソ酸

• CO は無臭、毒性の強い気体。三重結合と考えるのがよいとされ、電子式は右のよう
に考える。以前勉強したとおり N_2 と等電子である。酸素の価電子数はもともと 6
であり、炭素では 4 であるため、3 重結合のうち 1 本は結合にかかわる電子が 2 個とも
酸素から供給される配位結合と解釈する必要があり、そのため 1 本の結合は矢印で
書いてある。金属に結合する能力があり、そのため血液中の鉄と結合すると、鉄が
酸素を運搬することができなくなり、一酸化炭素中毒となる。

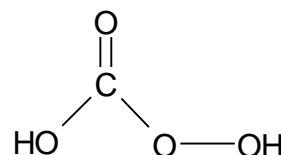


• CO_2 は、ご存じ温室効果ガスの主役である。空気中に 0.04% ほど
含まれる。直線型分子で $O=C=O$ と考える。水に少し溶けて炭
酸となり、これは弱酸である。 $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2CO_3^*$
 $\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $pK_a=3.6$



• 炭酸イオンの構造は正三角形であり、構造は右のように 3 つの
構造式で表される。このような共鳴構造については以前にも紹
介した。

• 過炭酸塩 正式にはペルオキソ炭酸塩という。例えばペルオキソ炭酸ナトリウム Na_2CO_4 。ペルオキソ炭酸は
右のように O-O 結合を含む物質であり、酸化剤としての性質がある。家庭用酸素
系漂白剤にも、ペルオキソ炭酸ナトリウムが原料として書いてあるが、これは炭酸
ナトリウム (Na_2CO_3) と過酸化水素 H_2O_2 の両方を含む結晶である。

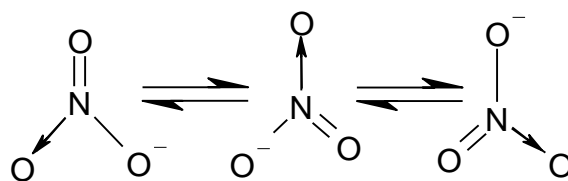


窒素の酸化物とオキソ酸

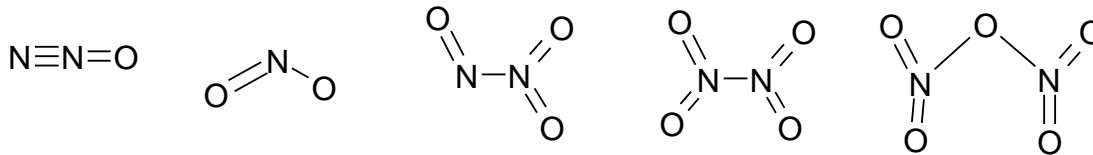
非常に多数の物が知られている。窒素の酸化数ごとに分けて示すと表のようになる。NO や NO_2 などは NO_x (ノック
スと発音) と呼ばれて、光化学スモッグの原因として環境中の濃度が常時監視されている。 NO_2 は褐色の猛毒の気
体であり、 N_2O_4 との間に平衡が成立しており、圧力を増すと 2 量体の N_2O_4 の濃度が増加する。

硝酸イオンも共鳴構造となる(右の式)。配位結合を表
す矢印は書かないことも多い。

その他、 NO^+ ニトロソニウムイオン (ニトロシルイオン)
なども知られている。



それぞれの窒素酸化物の構造は下記に図示するが、これらは共鳴構造の内の 1 つをそれぞれ表したもので、多
重結合の状況はここに示したものが絶対ではない。多くの場合 $N=O$ 結合は実際には 1.5 重結合程度と見なされ
ている。



これらは工業原料、試薬として重要であるのみならず、身の回りの製品にも使われている。^{i, ii}
 なお NO は生体内での働き(例えば血管を広げ血流を増やすなど)が極めて重要であることが近年判明している。

リンの酸化物とオキソ酸

- P_4O_{10} P_2O_5 とも書くので、しばしば五酸化リンと呼ばれる。図(資料最初のページ)のような構造であり、水と急速に反応し、最終的にはリン酸となる。強力な脱水剤として実験室では用いられる。水と激しく反応するためいきなり水をかけるのは危険である。
- P_4O_{10} から末端部の酸素を取り除いた構造の化合物が図(左側)に示す P_4O_6 である。
- リン酸 H_3PO_4 は弱酸であり下式のように3段階に解離する。pka は 2.2, 7.2, 12.4。このリン酸(オルトリン酸または正リン酸とも言う)は、純粋なものは図の通り四面体状の構造をした固体。
 $H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^- \rightarrow 2H^+ + HPO_4^{2-} \rightarrow 3H^+ + PO_4^{3-}$
- 亜リン酸はホスホン酸の俗称で H_3PO_3 と書くがホスホン酸イオン HPO_3^{2-} は四面体のイオンであり、一つの水素はリン原子に結合している。つまりその1つの水素はOHになっているのではない。
- リン酸は、脱水縮合していく性質があり、二リン酸イオン($P_2O_7^{4-}$)やトリポリリン酸イオン($P_3O_{10}^{5-}$)などの他にも環状のもの、例えばトリメタリン酸イオン($P_3O_9^{3-}$)がある。リン酸塩は肥料として重要であるほか食品添加物にも用いられる。ⁱⁱⁱ
- リン酸の縮合する性質を利用しているのが体の中にあるATPとADPである。生物が様々な過程の反応でエネルギーを必要とする場合にATPがADPとリン酸に分解する際に発生する熱を利用しているのである。

イオウの酸化物とオキソ酸

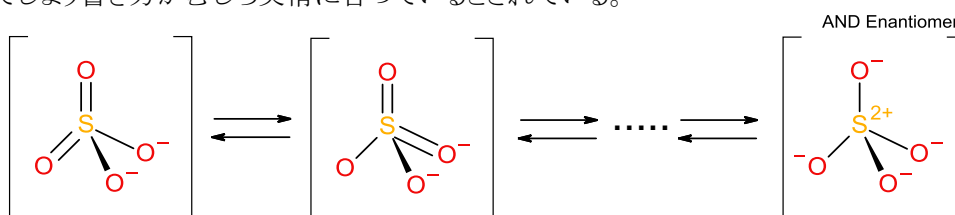
硫酸は最も多量に製造されている酸であり、安価なため工業的に多量に用いられている。また多くの塩が硫酸から製造されて、肥料、製紙、水処理などに用いられている。硫酸の製造は高校で習ったとおりの接触法が主に用いられているが、原料は原油や各種の鉱石に含まれる硫黄分である。

酸化数	酸化物	性質等	オキソ酸イオン	
2			$S_2O_3^{2-}$ チオ硫酸イオン	還元剤
3			$S_2O_4^{2-}$ 亜ジチオン酸イオン	
4	SO_2 二酸化イオウ (亜硫酸ガス)	折れ線型。無色で猛毒。公害、酸性雨原因	SO_3^{2-} 亜硫酸イオン	
5			$S_2O_6^{2-}$ ジチオン酸イオン	
6	SO_3 三酸化イオウ	平面型 不安定で分解 室温で液体	SO_4^{2-} 硫酸イオン	強酸 酸化力あり
7			$S_2O_8^{2-}$ ペルオキシ二硫酸イオン	酸化力強い。

ペルオキシ二硫酸イオンは通称過硫酸イオンとも呼ばれ、その塩(例えばペルオキシ二硫酸カリウム)は酸化剤に使われる。
 $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ $E^\circ = +1.96V$

チオ硫酸ナトリウムはハイポと呼ばれ、還元剤などとしてしばしば用いられる。金魚などの水槽に入れて水道水中の塩素(Cl_2)を還元して無毒化する、銀塩写真の定着剤として銀を可溶化させるなどの用途がある。

硫酸は通常4つのS-O結合の内2つが二重結合のように表され、二重結合の位置が異なるいくつもの構造を書くことができそれらが共鳴していると説明される。しかしこれではイオウのまわりに12個の価電子が必要でオクテット則を大きく超えることになる。近年では下図の右端のように全て単結合とし、酸素の荷電を無理矢理全て-1 賭してしまう書き方がむしろ実情に合っているとされている。



ハロゲンのオキシ酸

ハロゲン元素の酸化物も存在するが省略し、ここではオキシ酸のみ示す。

酸化数	オキシ酸	pKa X=Cl の場合	性質
1	HXO 次亜 X 酸	7.5 非常に弱い酸	酸化剤
3	HXO ₂ 亜 X 酸	2.0 弱酸	強酸化剤
5	HXO ₃ X 酸	-1.2 強酸	酸化剤 爆薬
7	HXO ₄ 過 X 酸	-10 強酸	酸化剤 爆発性

問題

- 炭素、窒素、イオウ、リンの酸化物についてまとめよ。
- 硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオンの構造と共鳴構造について説明せよ。

以下注釈

ⁱ 亜酸化窒素は一部の食品の加圧ガスとして使われている。例えば右の写真は家庭用に市販されているホイップクリーム(ボタンを押すとホイップしたクリームのようなものが出てきて、デコレーション等に使えるもの)であり、加圧のために亜酸化窒素が使われている。ちなみに本物のクリームには味は全く及ばない。

ⁱⁱ 亜硝酸塩、例えば亜硝酸ナトリウム NaNO₂ は食肉加工品の添加物として広く使われている。亜硝酸塩はボツリヌス菌などの増殖を抑え、保存性を高めるのみならず、肉の発色をよくする働きがある。亜硝酸塩からは食肉中でバクテリアの働きにより NO を発生する。NO が肉中のミオグロビン(筋肉中で酸素を受け渡すタンパク質)に結合すると赤い色を発色する。これによってソーセージ等の見かけの色がよくなるのである。発色剤無添加のソーセージ等は見た目が悪いことはよく知っているであろう。しかし亜硝酸塩の毒性が問題ともなった。特に NO から体の中で生成するニトロソアミン類の発がん性が問題になったのである。但し、現在の使用量であれば問題はないと考えられている。

(www.extension.umn.edu/distribution/nutrition/DJ0974.html)

ⁱⁱⁱ リン酸塩(例えば NaH₂PO₄ や Na₂HPO₄ など)は、食肉結着剤、発酵助成剤(酵母のえさ) などとして多くの食品に添加されている。

