

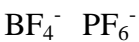
# 13 分子性ハロゲン化物と貴ガスの化合物

## 1) ハロゲン化物

各種分子性ハロゲン化物の分子式と性状(温度は沸点を示す)

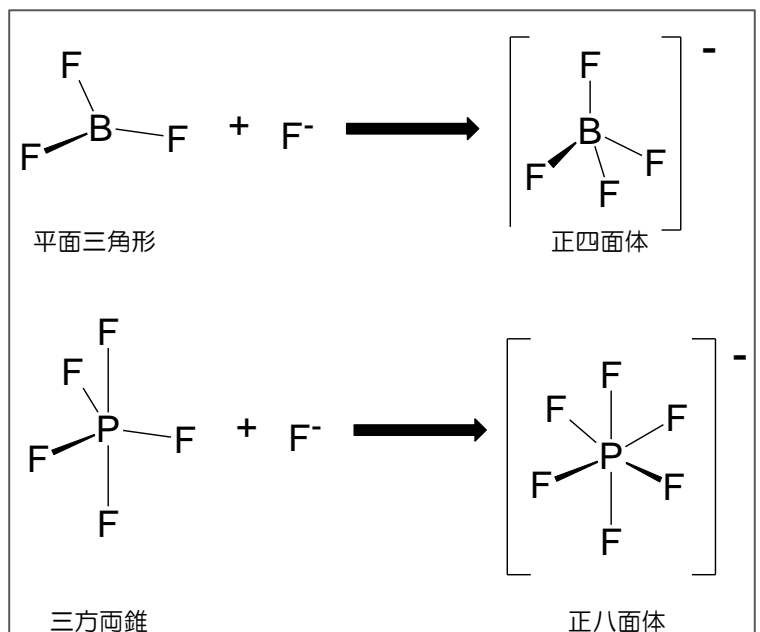
水素	13 族	14 族	15 族	16 族
HF 19°C	BF <sub>3</sub> 無色気体-101°C	CF <sub>4</sub> 無色気体-128°C	NF <sub>3</sub> 無色気体-129°C	OF <sub>2</sub> 淡黄色気体-145°C
HCl -85°C	AlF <sub>3</sub> 固体イオン結晶	SiF <sub>4</sub> 無色気体-86°C	PF <sub>3</sub> 無色気体-101°C	SF <sub>4</sub> 無色気体-40°C
HBr -67°C			PF <sub>5</sub> 無色気体-84.5°C	SF <sub>6</sub> 無色気体
HI -35°C	BCl <sub>3</sub> 無色気体 12.5°C	CCl <sub>4</sub> 無色液体	NCl <sub>3</sub> 濃黄色液体 71°C	Cl <sub>2</sub> O 黄褐色気体-4°C
	AlCl <sub>3</sub> 気体では Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	SiCl <sub>4</sub> 無色液体 58°C	PCl <sub>3</sub> 無色液体 76°C	ClO <sub>2</sub> 橙黄色気体-10°C
			PCl <sub>5</sub> 無色結晶	SCl <sub>2</sub> 赤色液体 59°C

合成上よく用いられる陰イオン



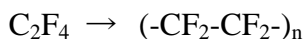
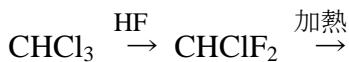
## 2) ハロゲン間化合物

構造特徴あるもの多い VSEPR 理論で予測可能 (第4回講義参照)

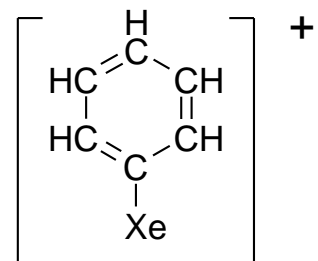
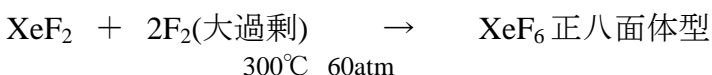
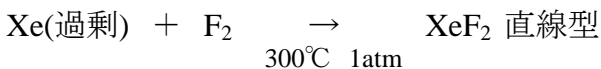


## 3) フッ素を含む有機化合物

CFC と HFC フッ素樹脂



## 4) 貴ガスの化合物



C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Xe<sup>+</sup>イオン

エキシマーとエキシマレーザー

ArF - 193 nm KrF - 248 nm XeCl - 308 nm XeF - 351 nm

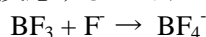
## 補足説明

### I)ハロゲン化物分子

ハロゲン化物は、アルカリ金属類やアルカリ土類金属の大半とはイオン性の結晶を作る。残りの典型元素とは大抵は低分子量の分子となる。ここでは分子性のハロゲン化物の構造や性質を見てみよう。

#### 13 族元素ハロゲン化物

- $\text{BF}_3$  と  $\text{BCl}_3$  強いルイス酸であり、多くのルイス塩基(アルコール、アミン、水など)と反応する。有機合成上の触媒ともなる。たとえばエステル合成、アルコール+ベンゼン→アルキルベンゼン+ $\text{H}_2\text{O}$  など。フッ化物イオンと反応するとテトラフルオロホウ酸イオンとなり、これは無機合成上良く用いられる陰イオンである。



- $\text{AlF}_3$  がイオン性で融点高い(>950°C)のに対して  $\text{AlCl}_3$  は低融点(とは言っても 1700mmHg で 193°C)である。後者は溶液中又は気体の場合は二量体となる( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ )のが特徴である。塩化アルミニウムはルイス酸であり、フリーデル-クラフツ反応などの触媒となる。なお、塩化アルミニウム・六水和物と称するものは  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  であり、ミョウバンと同様媒染剤や医療用の防汗剤に用いられる。

#### 14 族元素ハロゲン化物

- $\text{CF}_4$  は極めて安定な気体であり、 $\text{SiF}_4$  も熱的には安定であるが、後者は水とは激しく反応し加水分解を起こす。 $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$
- $\text{CCl}_4$  は、無極性溶媒として良く用いられたが、毒性の観点から最近はあまり用いられない。 $\text{SiCl}_4$  は水と激しく反応ケイ酸( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )と塩酸を与える。

#### 15 族元素ハロゲン化物

- $\text{NF}_3$  は常温では極めて安定な分子でルイス酸。 $\text{NCl}_3$  は刺激臭液体で有毒。加熱すると爆発。
- $\text{PF}_3$  は非ルイス酸で猛毒の気体。 $\text{PF}_5$  (三方両推型)は強いルイス酸でアミン、エーテル、F-などと反応。 $\text{PF}_5 + \text{F}^- \rightarrow \text{PF}_6^-$  生成物はヘキサフルオロリン酸イオンで、正八面体の構造である。化学合成の際の陰イオンとしてテトラフルオロホウ酸イオンと同様にしばしば用いられる。水で加水分解される。 $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF}$ 。
- $\text{PCl}_3$  水と反応し、ホスホン酸(亜リン酸)と塩酸になる。 $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$  また酸素と反応して塩化ホスホリル  $\text{POCl}_3$  (オキシ塩化リンとも言い、工業原料として重要)を与える。 $\text{PCl}_5$  は気体や溶液中では三方両推型分子だが、固体中では  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$  型の塩とのこと。

#### 16 族元素ハロゲン化物

- フッ化酸素  $\text{OF}_2$  淡黄色気体酸化作用、フッ素化作用あり。
- $\text{SF}_4$  は無色の気体でバタフライ型分子であり、フッ素化剤となる。水と急激に反応して  $\text{HF}$  と  $\text{SO}_2$  を与える。 $\text{SF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{SO}_2$
- $\text{SF}_6$  八面体型分子の気体であり、極めて安定。電気絶縁性に優れ、電力機器の絶縁媒体に使われる。
- $\text{Cl}_2\text{O}$  黄褐色の重い気体で反応性に富み、水に溶解すると次亜塩素酸となる。 $\text{ClO}_2$   $\text{Cl}_2\text{O}$  と共に折れ線型分子でさらに反応しやすい。
- $\text{SCl}_2$  は水と反応する液体で放置すると  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  になりやすい。

以上細かい話をしたが、まとめると、典型元素のハロゲン化物について

- ・フッ化物は多くが気体分子であるのに対し、塩化物はたいてい液体。
- ・ルイス酸として用いられている化合物がいくつかある。 $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PF}_5$  などが代表例。
- ・安定な物質もあれば( $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SF}_6$  など)、水と反応するような物質( $\text{PCl}_3$ 、 $\text{SF}_4$  など)もある。

#### ハロゲン間化合物

ハロゲン間化合物は一般に反応性が高く、また、変わった形の分子が多いことで知られる。

$\text{ClF}_3$  沸点 12°C の気体で T 字型分子である。水と爆発的に反応し、酸素、フッ化水素、フッ化酸素を与える。<sup>1</sup> また、有機物とも激しく反応し多くの物質をフッ素化する。他のハロゲン間化合物も反応性高い。

<sup>1</sup>  $\text{ClF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HF} + \text{HCl} + \text{O}_2$ ,  $\text{ClF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF} + \text{HCl} + \text{OF}_2$

## VSEPR理論(復習)

すでにお話したように典型元素の化合物の構造を予測するのに便利、かつ簡単な手法である。非共有電子対を含めて価電子の電子対間の反発が最小になるように構造が決まるという考え方のこと。これによってバタフライ型の $\text{SF}_4$ や、T字型の $\text{ICl}_3$ 、正方形の $\text{XeF}_4$ などの変った構造の分子を含めてほとんどの典型元素化合物の構造が予測できる。基本構造が五配位の場合、非共有電子対はエクソトリアル位に入ることが原則である。 $\text{BrF}_5$ は五方錐、 $\text{ICl}_4^-$ は正方形となる。後者の場合、基本構造は八面体でその場合に1個目の非共有電子対はどこに入れてもいいが、2個目は最初の非共有電子対との反発が最小になるように、最初の非共有電子対の反対側に入る。その他 $\text{IF}_5$ は正四角錐型分子、 $\text{IF}_7$ は正五角錐型分子

## 2) フッ素を含む有機化合物

CFC chlorofluorocarbon(例えば $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )は、冷媒として大量に用いられてきたがオゾン層破壊の原因になるとして、いわゆる代替フロンに取って代わられている。代替フロンとしてはHFC hydrofluorocarbon(例えば $\text{CHF}_3$ )があり、これらはオゾン層破壊能力は少ないが、いわゆる温室効果ガスであり、さらに代替物が求められている。

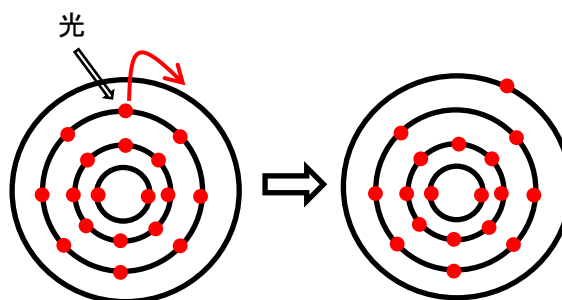
テフロン®(デュポン社のフッ素ポリマーの商標)は、ポリエチレンの水素をすべてフッ素で置き換えた構造( $\cdots\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\cdots$ )であり、耐熱性と低摩擦性からフライパンなどの調理器具のコーティング等広く使われている。

## 3) 貴ガスの化合物

貴ガスは長い間化合物を作らないと思われてきた。しかし1962年にはじめて貴ガスXeを含む化合物が報告され、それ以降キセノンのフッ化物や酸化物、さらに錯体が合成されてきた。ここではフッ化物の例をいくつか見ることとする。いずれも反応性が高くあまり安定な化合物とはいえない。キセノンとフッ素の反応によってキセノンのフッ化物が生成する。反応条件によって $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$ が生成することが知られている。最後の $\text{XeF}_6$ はVSEPR理論の例外だということは既に説明した。その他の貴ガス、アルゴン、クリプトンやラドンの化合物もごくわずかに報告されている。図に示した $\text{C}_6\text{H}_5\text{Xe}^+$ は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ と $\text{XeF}_2$ の反応で得られる陽イオンである。原子量の小さい貴ガスほど化合物を作らないが、アルゴンでも唯一 $\text{HArF}$ が2000年に報告されている。

エキシマー 貴ガスはオクテット則を満たすためあまり化合物は作らないが、それは最外殻に電子が8個あるからである。もし電子がエネルギーを受け取って最外殻より上の軌道に挙げれば、もはやオクテット則は満たさないので化合物を作りやすくなる。そのようなものをエキシマー(正しくはエキサイプレックス)と呼び、この性質を利用したものにエキシマーレーザーというレーザー光源があり、半導体産業などで紫外線用の強力光源として使われている。 $\text{ArF}$ 、 $\text{XeF}$ など。

右図はこのエキシマーの生成の理由を表したものである。左のように閉殻構造であっても光のエネルギーが加わることで電子が外側の殻に移動すれば閉殻構造ではなくなり、それによって化合物を作ることが可能。ただし、このような状況はごく短時間しか続かない。



## 問題

- 以下の分子構造をVSEPR理論によって考えよ。 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{SCl}_2$ 、 $\text{ICl}_3$ 、 $\text{IF}_5$
- フッ化物でルイス酸の性質を示す化合物の例を挙げ、反応を述べよ。
- 貴ガスのフッ化物について合成法、構造をまとめよ。構造をVSEPR理論で考えよ。(XeF<sub>6</sub>は理論の予測とあわない)