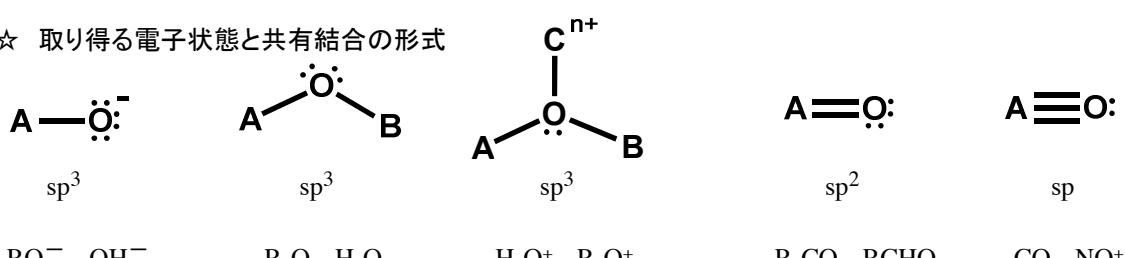


第16章 16族 カルコゲン (O, S, Se, Te, (Po))

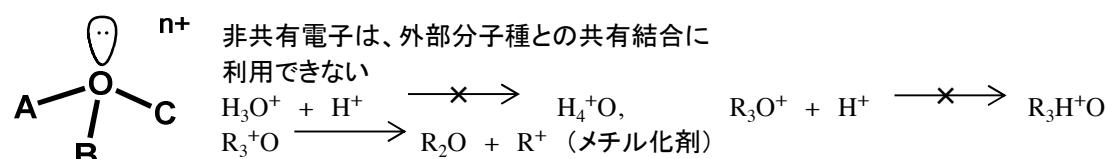
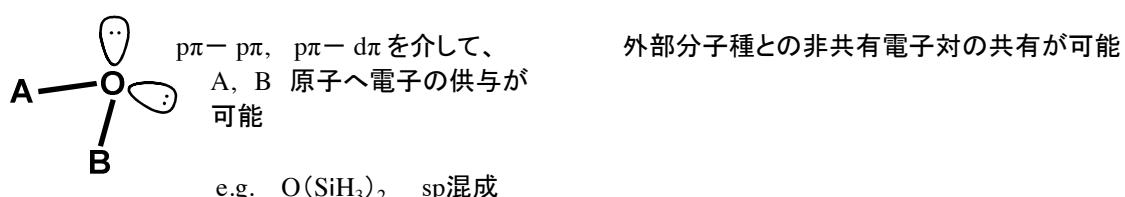
		酸化数	結合数	地殻存在量
O	$(2s)^2(2p)^4$	-2, -1	1, 2, 3, (4)	466,000 ppm
S	$(3s)^2(3p)^4$	-2, 2, 3, 4, 5, 6	2, 4, 6	520
Se	$(4s)^2(4p)^4$	(-2), 2, 4, 6	2, 4, 6	0.09
Te		(-2), 2, 4, 6	6	0.002
Po		2, 4	7	trace

1. 酸素

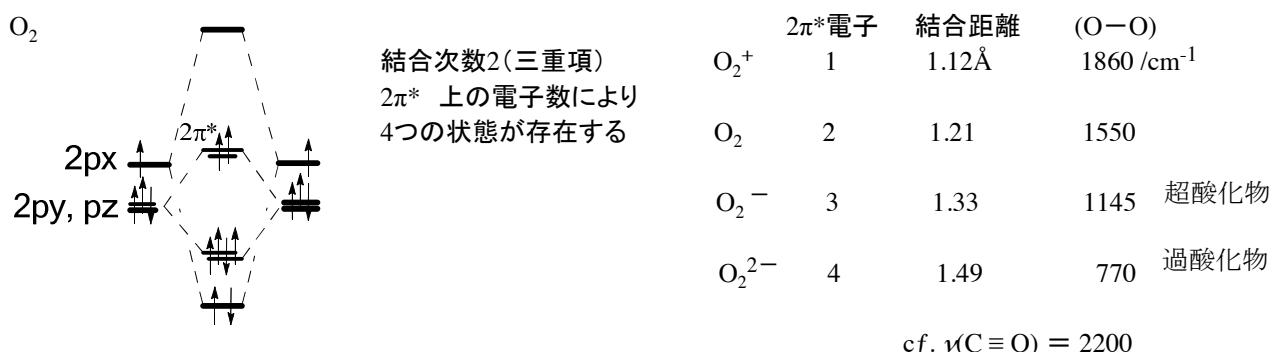
☆ 取り得る電子状態と共有結合の形式



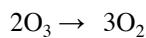
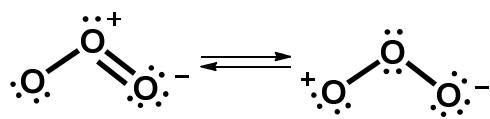
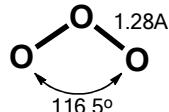
☆ 共有電子対のルイス塩基性



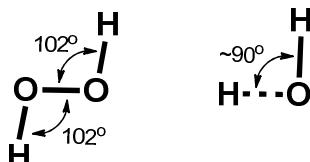
☆ 酸素の酸素化物



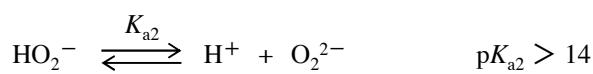
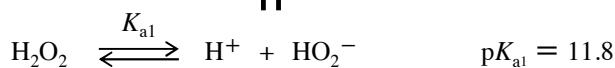
オゾン



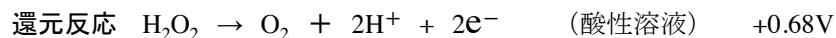
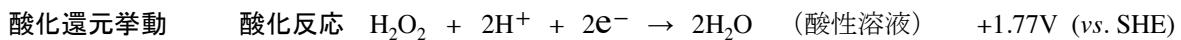
過酸化水素



酸解離定数



ブレンステッド酸としての能力は弱い



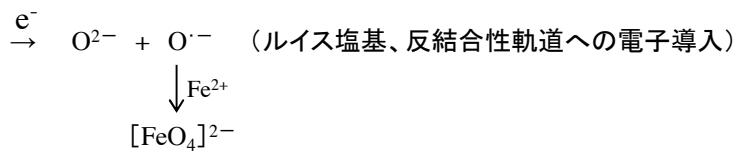
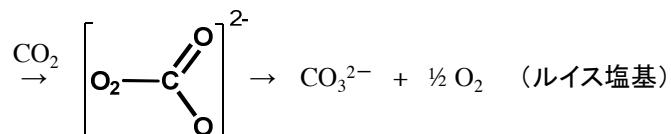
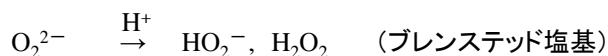
酸化・還元の両反応を行うが、酸化剤としての能力が強い

過酸化物

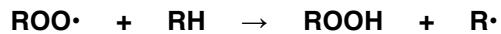
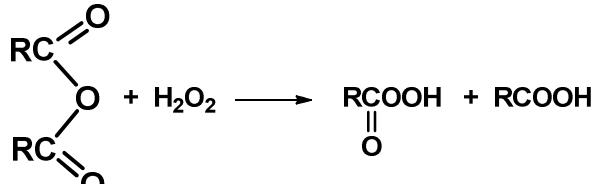
金属過酸化物(イオン性) $\text{M}^{+2}\text{O}_2, \text{M}^{2+}\text{O}_2, \text{M}^+\text{OOH}$

有機過酸化物(共有結合性) $\text{R}-\text{OOH}, \text{RC}-\text{OOH}, \text{ROOR}'$

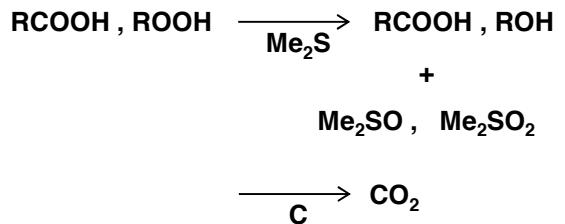
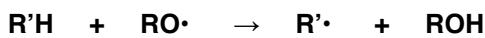
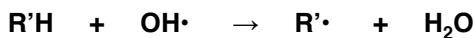
・金属過酸化物 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ などで安定なものが得られる



・有機過酸化物
生成

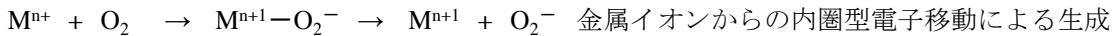
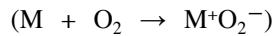


反応

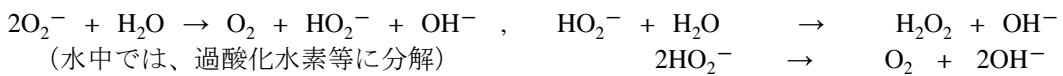


超酸化物(活性酸素)

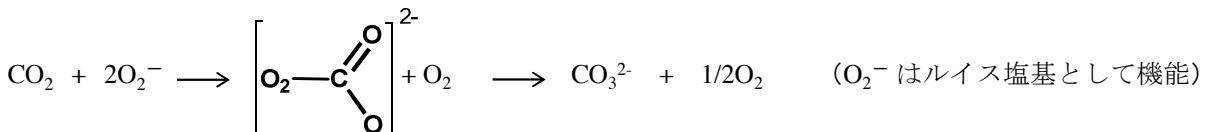
生成



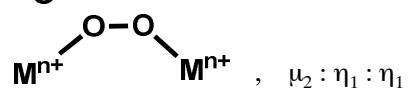
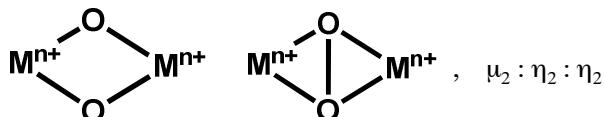
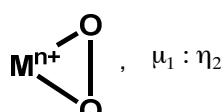
反応



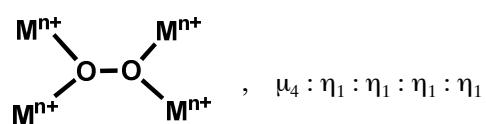
$\text{pK}_a = \sim 12$



☆ 金属イオンへの酸素の配位様式



μ_x :酸素分子が架橋する金属イオンの数
 η_y :金属イオンの配位数

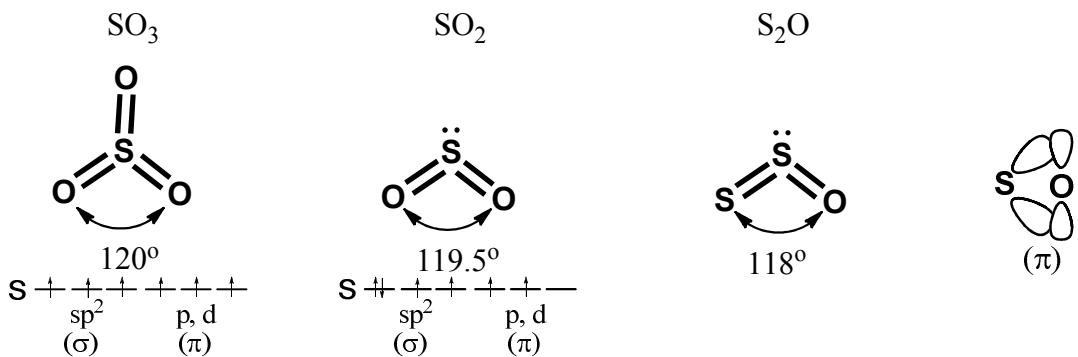


2. イオウ

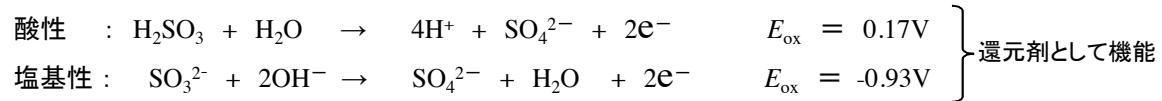
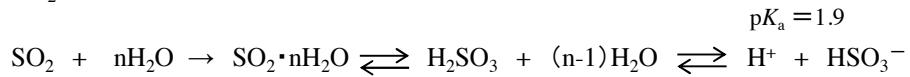
SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_2	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	S_n	H_2S_2	H_2S
SO_3				$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (+2.5)			<i>cf</i>	$\text{O} : -1, -2 \text{ のみ}$

- 特徴：
- d軌道の結合形成への関与
 - $d\pi-p\pi$ 結合形成 \rightarrow 多重結合性 ($p\pi-p\pi$ 型結合は稀)
 - カトネーション $\cdots -\text{S}-\text{S}-\text{S}-\cdots$ $\text{S}_n : 6 \leq n \leq 12$ 環状、8が一般的
 $\text{S}_2 : \text{O}_2$ と同構造、常磁性
 $\text{S}_6 : \text{いす型コンフォメーション}$

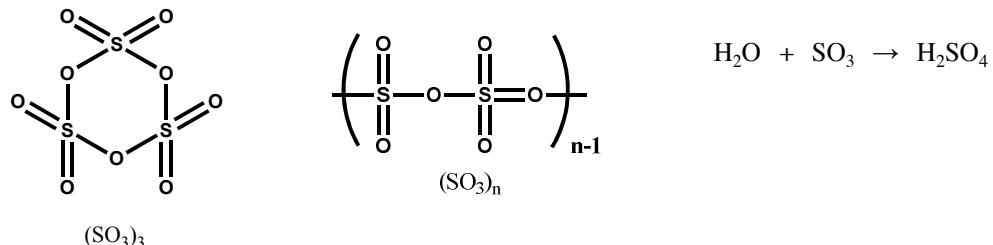
☆酸化物 $\text{SO}_3, \text{SO}_2, \text{S}_2\text{O}$



- ・ SO_2 極性、常温で液体、単量体として存在



- ・ SO_3 常温で固体、多量体として存在



- ・ S_2O 常温でガス、不安定

☆ オキソ酸

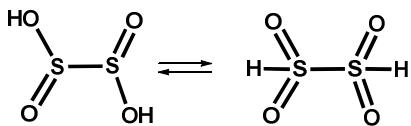
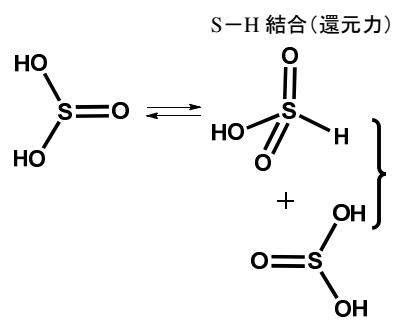
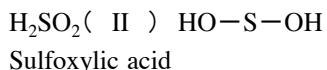
Sの酸化数 I ~ IV

酸 -ous acid (亜酸)
塩 -ite (亜酸塩)

V, VI (例外あり)

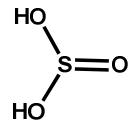
-ic acid (酸)
-ate (酸塩)

group1 スルホキシル酸

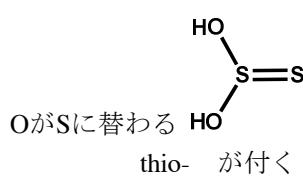


group2 亜硫酸系 (Sulfurous series)

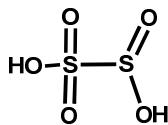
• H_2SO_3 (IV)
Sulfurous acid
亜硫酸



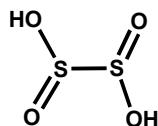
• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ (II, O)
Thiosulfurous acid
チオ亜硫酸



• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (V, III)
Disulfurous acid
二亜硫酸

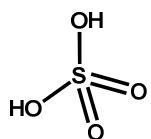


• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (III)
Dithionous acid
亜ジチオン酸



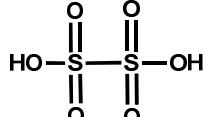
group3 硫酸系 (Sulfuric acid)

• H_2SO_4 (IV)
Sulfuric acid
硫酸

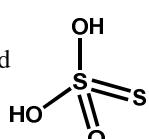


group4 チオン酸系 (Thionic acid)

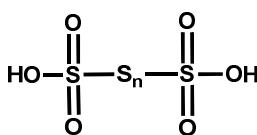
• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (V)
Thionic acid
ジチオン酸



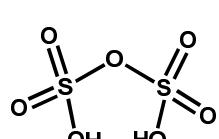
• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (IV, O)
Thiosulfuric acid
チオ硫酸



• $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ (V)
Polythionic acid

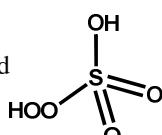


• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (VI)
Disulfuric acid
二硫酸 (発煙硫酸)

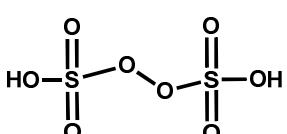


group5 ペルオキソ硫酸 (Peroxosulfuric acid)

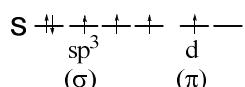
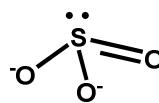
• H_2SO_5 (VI)
peroxomonosulfuric acid



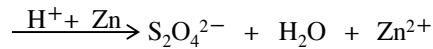
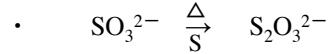
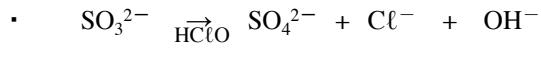
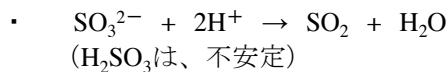
• $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (VI)
peroxodisulfuric acid



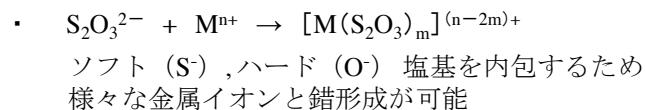
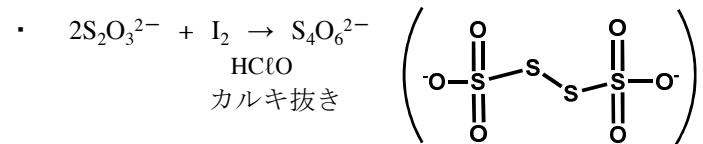
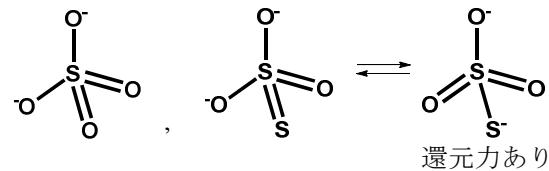
・亜硫酸



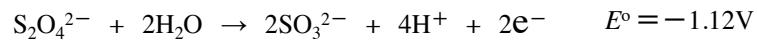
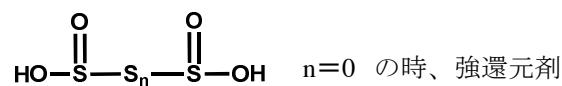
イオウオキソ酸合成の鍵となる化合物



・硫酸、チオ硫酸



・亜ジチオン酸骨格



・ペルオキソ硫酸

