無機化学

2011年4月～2011年8月

第11回　6月29日
金属結合・金属の構造
分子の対称　対称操作と対称要素

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻
准教授　前田史郎
E-mail：smaeda@u-fukui.ac.jp
URL：http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書：アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

６月２３日

原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を適用して金属錯体の構造を推定できる.

①VSEPR則を簡単に説明せよ.

(1)分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる.

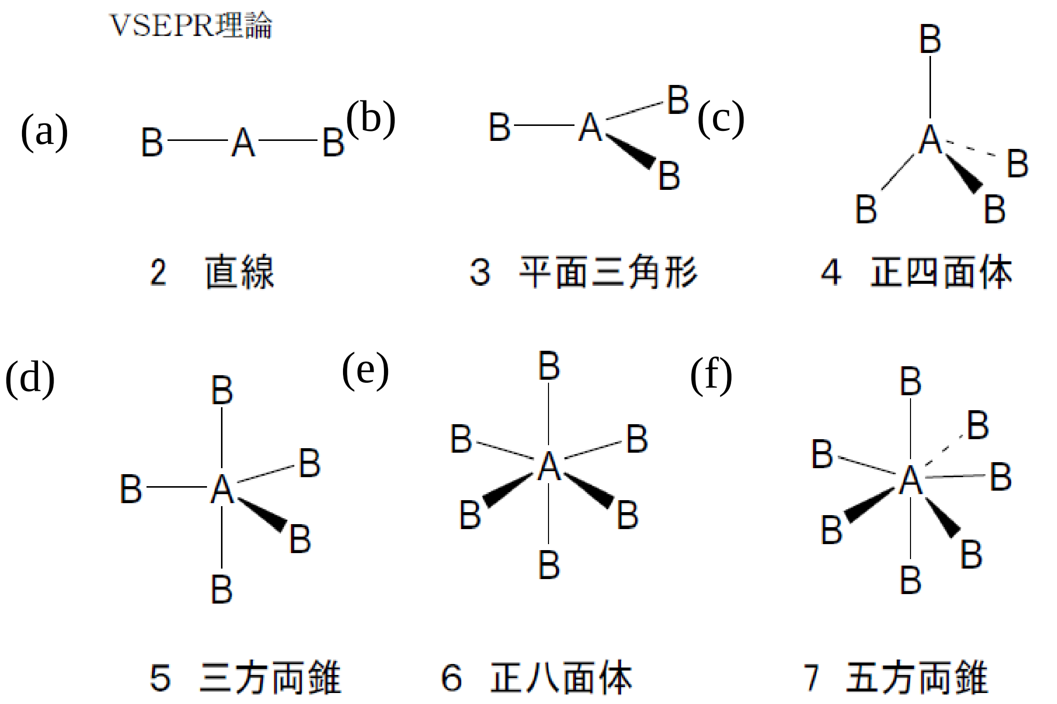
(2)電子対間の反発は　lp-lp>lp-bp>bp-bp　の順に強い.

(3)電子対間の反発はその角度が90°より十分大きいときには無視できる.

lp; lone pair　非共有電子対
bp; bonded pair　結合電子対

VSEPR則(valence shell electron-pair repulsion;原子価殻電子対反発則)

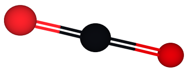
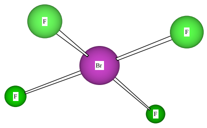
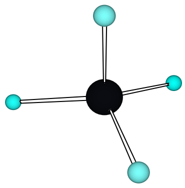
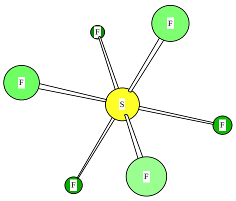
②VSEPR則から推測される次の構造（名称（配位数））を図示せよ．
(a)直線（2），(b)平面三角形（3），(c)正四面体（4），
(d)三方両錐（5），(e)正八面体（6），(f)五方両錐（7）



種々の混成軌道の組合せを含む化合物

混成軌道	軌道の方向性	化合物の例
sp	直線	C_2H_2
sp^2	三角形	BCl_3, CO_3^{2-}, NO_3^-
dsp^2	平面正方形	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
sp^3	正四面体	CH_4, NH_4^+, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-
sp^3d	三方両錐	PCl_5, $AsCl_5$
d^2sp^3	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
sp^3d^2	正八面体	SiF_6^{2-}, SF_6, $[FeF_6]^{3-}$

代表的な遷移金属錯体とその形

配位数	錯体の形		例
2	直線		$[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl_2]^-$
4	正方平面		$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
4	正四面体		$[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $[CdCl_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$
6	正八面体		$[Cu(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$ $[Cu(NH_3)_4Cl_2]^+$, $[Co(en)_3]^{3+}$

配位数と配位子

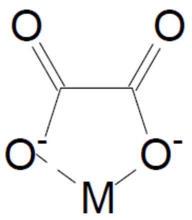
イオン結晶の結晶格子において，1個の原子に隣接する原子の数を配位数という．例えば，NaCl型結晶の場合配位数は6である．配位化合物の場合も，中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という．塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子，シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という．

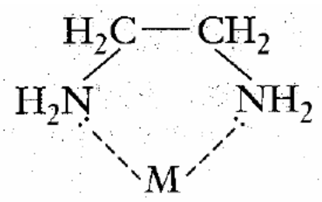
単座配位子の例

:Cl^- 塩化物イオン
:CN^- シアノアニオン
:NH_3 アンモニア
H_2O: 水

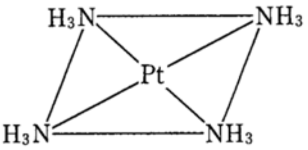
:非共有電子対

2座配位子の例


シュウ酸アニオン

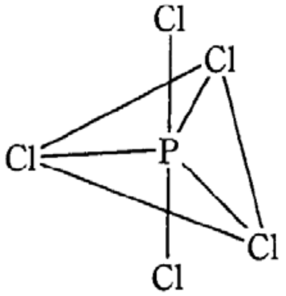

エチレンジアミン

dsp^{2}混成：$d_{x^2-y^2}$軌道とs，p_x，p_y軌道の混成



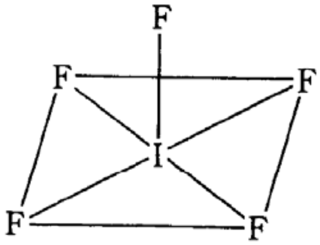
［Pt(NH$_3$)$_4$］　　正方平面型

dsp^{3}混成：d_{z^2}軌道とs，p_x，p_y，p_z軌道の混成



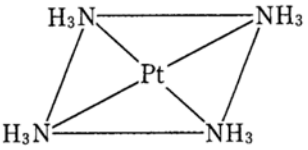
［PCl$_5$］　三方両錐型

dsp^{3}混成：$d_{x^2-y^2}$軌道とs，p_x，p_y，p_z軌道の混成



［IF$_5$］　　正方錐型

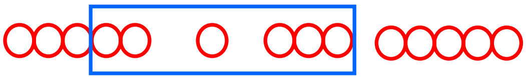
dsp^{2}混成：$d_{x^2-y^2}$軌道とs，p_x，p_y軌道の混成

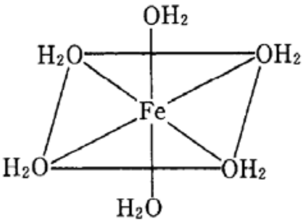


［Pt(NH$_3$)$_4$］　　正方平面型

d^{2}sp^{3}混成：(n-1) d_{z^2}, (n-1) $d_{x^2-y^2}$，ns，np^{3}軌道の混成

d軌道は1つ下の殻に由来する（内部軌道錯体）

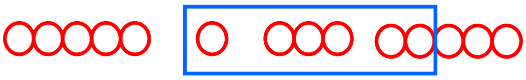




K$_3$[Fe(CN)$_6$］　正八面体型

d^{2}sp^{3}混成：ns，np^3，nd_{z^2}, n$d_{x^2-y^2}$軌道の混成

d軌道はs，p軌道と同じ殻に由来する（外部軌道錯体）



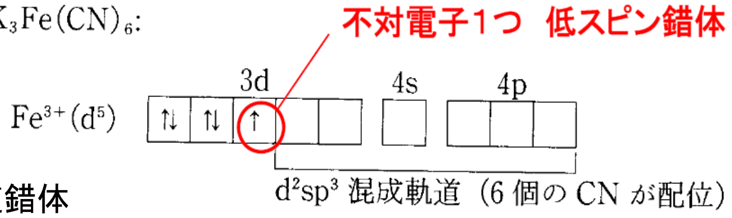
[Fe(NH$_3$)$_6$］Cl$_2$　正八面体型

内部および外部軌道錯体

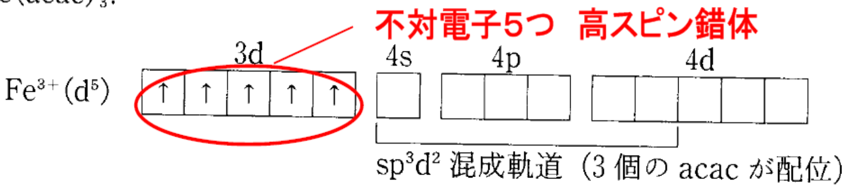
元素	不対電子数	d^2sp^3混成*1	不対電子数	sp^3d^2混成*2
Cr(II)	2	$[Cr(dipy)_3]Br_2$*3	4	$K_4[CrCl_6]$
Fe(III)	1	$K_3[Fe(CN)_6]$	5	$Fe(acac)_3$*4
Fe(II)	0	$[Fe(dipy)_3](ClO_4)_2$	4	$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$

*1 内部軌道（$3d^24s4p^3$）.
*2 外部軌道（$4s4p^34d^2$）.
*3 dipy：2, 2′-dipyridyl.
*4 acac：acetylacetone.

内部軌道錯体
(a) $K_3Fe(CN)_6$:

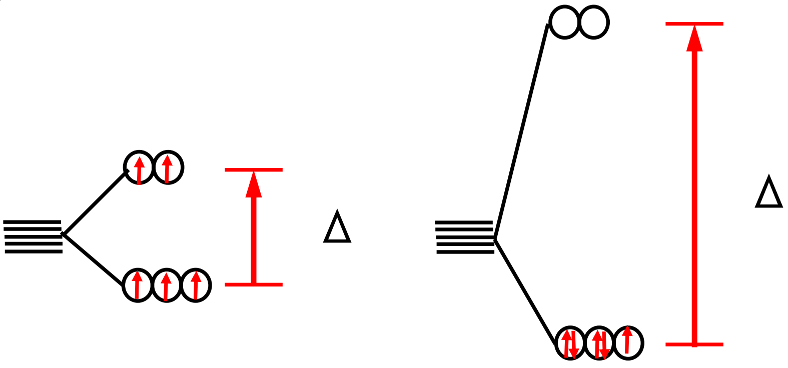


外部軌道錯体
(b) $Fe(acac)_3$:



高スピン錯体と低スピン錯体

配位子の種類によって，配位子場分裂Δの大きさが異なり，電子配置によって中心金属の不対電子の数（スピン状態）が違ってくる.



高スピンのd^5配置
$[Fe(acac)_3]$

低スピンのd^5配置
$K_3[Fe(CN)_6]$

弱い配位子　　強い配位子

Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < エチレンジアミン < NO_2^- < CN^-

（3）金属結合

金属結合は共有結合の特殊な形と考えることができる．通常の共有結合と異なるのは，無数の原子が結合していることと，結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく，多数の原子内に共有されており，自由に動ける（自由電子）という点である．

金属結合はバンド理論（20・9）で説明される．金属の特徴は，①熱や電気の良導体である．②温度が上がると電気伝導性が低下する．③延性（弾性限界を超えた張力を受けても破壊されずに、引き延ばされる性質 ）や展性（打撃や圧延によって、破壊を伴わずに薄い板や箔(はく)になる性質）を持つ．④光沢がある．

金属の構造には，立方最密充填（ccp），六方最密充填（hcp），体心立方（bcp）などがある．

非金属元素と金属元素

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

元素の大半は金属元素である．

20・9　固体の電気的性質　(a)バンドの形成

電子の非局在化の極端な例は固体である. 固体中では, 電子が次々に三次元配列をしており, 各原子は結晶全体に広がった結合に参加している. 固体の電気伝導率の温度変化の仕方によって分類すると,

金属性伝導体:温度が上がると伝導率が低下する物質,

半導体:温度が上がると伝導率が増加する物質,

絶縁体:伝導率が非常に低い半導体.

一次元固体を考える. これは原子が無限に長い1本の線上に並んだものであって, 各原子はsオービタルを1個持っており(例えば, 1族アルカリ金属), これが分子オービタルを形成する. 1本の線に順次原子を付け加えていくことによって. 固体のLCAO-MOを組み立てる.

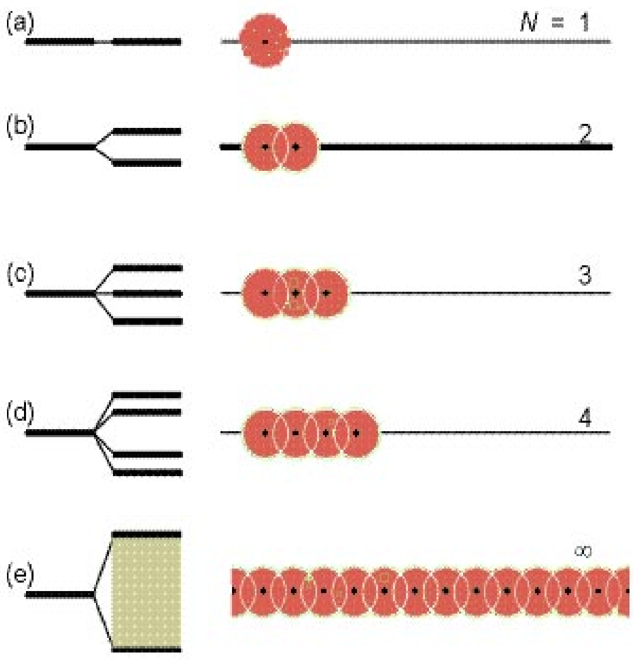


図20・51　直線にN個の原子を逐次加えていくと, N個の分子オービタルのバンドができる. $N\to\infty$でも, バンドの幅は有限にとどまり, 一見連続なように見えるが, 実はN個の異なるオービタルから成り立っている.

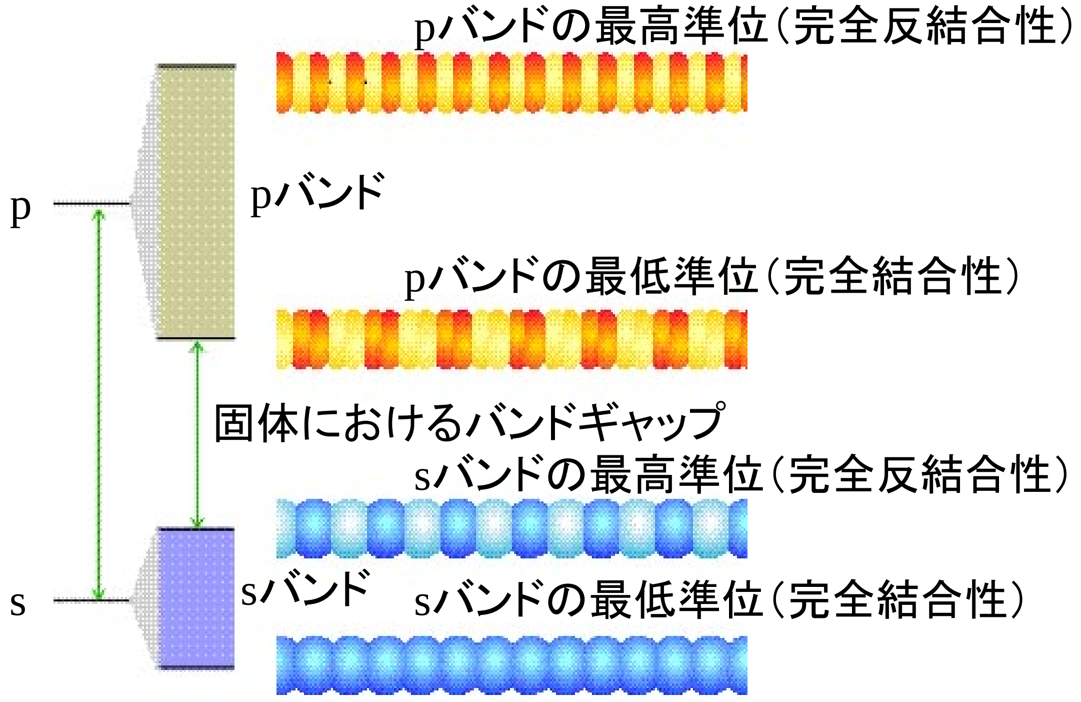
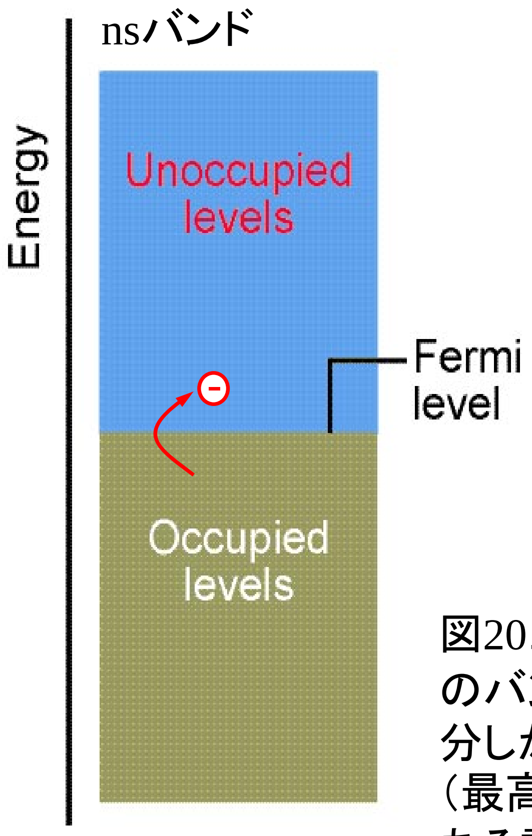


図20･52 sオービタルの重なりからsバンドが，pオービタルの重なりからpバンドができる．この図の場合，原子のsオービタルとpオービタルの間隔が非常に広いのでバンド間にギャップが生じる．多くの場合，この間隔は狭くて，2つのバンドは重なる．



１族（アルカリ金属；Li，Na，K，･･･）の最外殻価電子配置はns^1である．*N*個の原子から構成される*N*個の分子オービタルに*N*個の電子が入る．そのため上半分は空である．フェルミ準位（最高被占オービタル；HOMO）の付近にある電子は動くことができるので金属的な伝導性を示す．

図20．53 *N*個の電子が*N*個のオービタルのバンドを占めるときは，このバンドは半分しか満たされないから，フェルミ準位（最高被占オービタル；HOMO）の付近にある電子は動くことができる．

エネルギー帯構造

物質の導電性はそれぞれの持つエネルギー帯構造によって説明できる

絶縁体：原子間の結合力が強く，そのために自由電子の数が極端に少ない
半導体：原子間の結合力が比較的小さく，熱エネルギーで結合が一部切断
導体　：伝導帯の一部が電子で満たされているか，または価電子帯と重なっているため自由電子が存在する

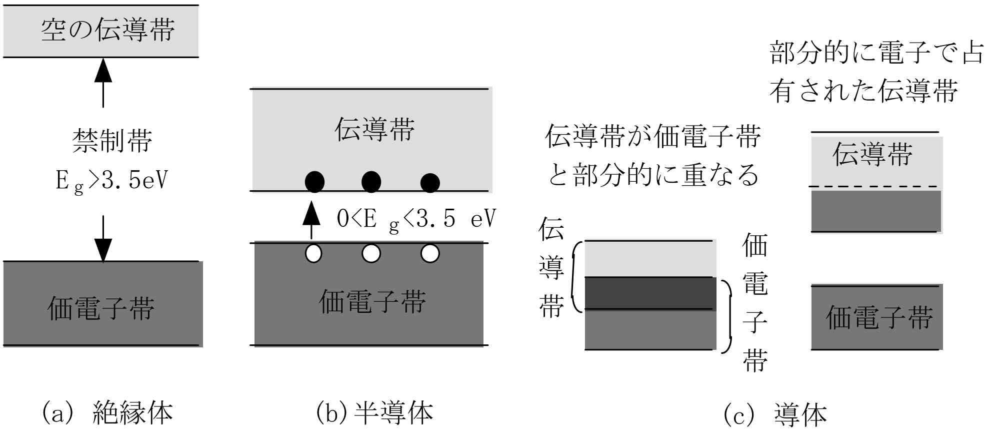
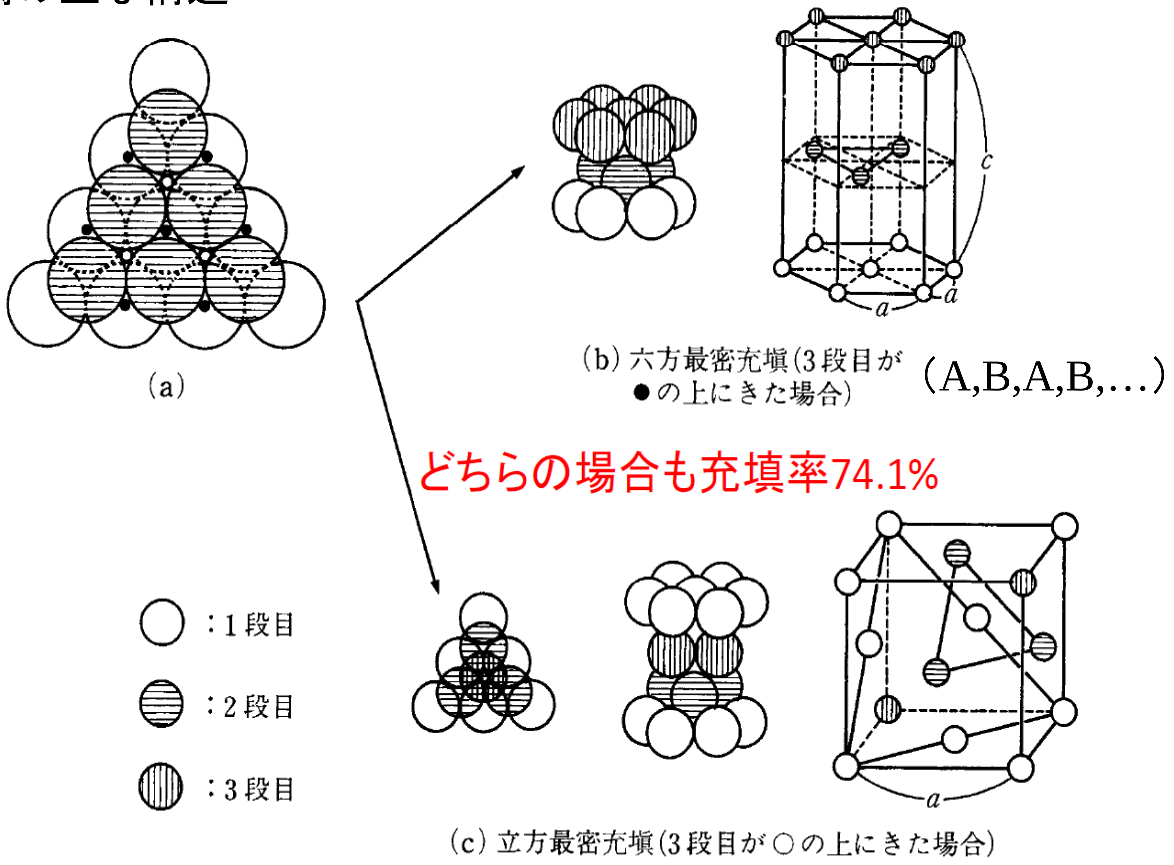


図2-9　絶縁体，半導体，導体のエネルギー帯

金属の主な構造



どちらの場合も充填率74.1%

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)　(A,B,C,A,B,C,…)

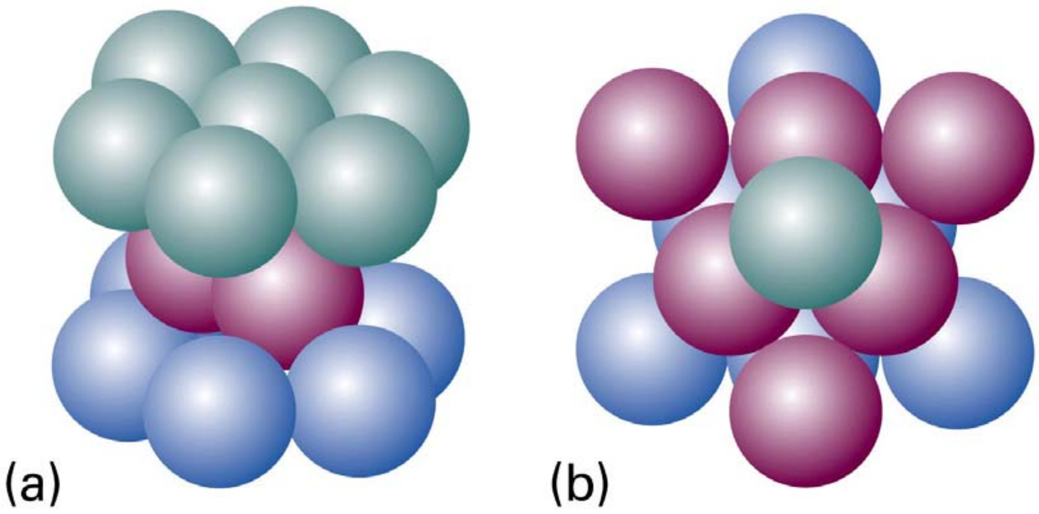


Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図20・35
(a)ABAパターン. 六方対称を持つ. ABAパターンを繰り返すとABABABAB・・・の層構造ができる(六方最密充填, hcp).
(b)ABCパターン. 立方対称を持つ. ABCパターンを繰り返すとABCABCABC・・・の層構造ができる(立方最密充填, cpc).

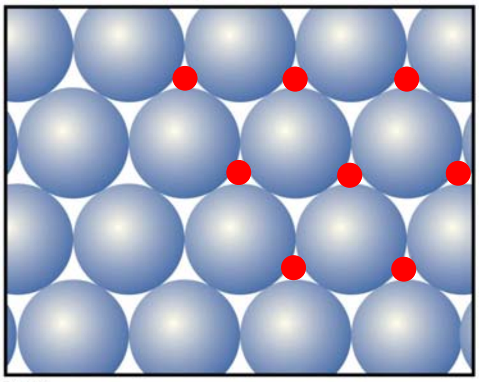


Figure 20-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

最密充填球第1層A

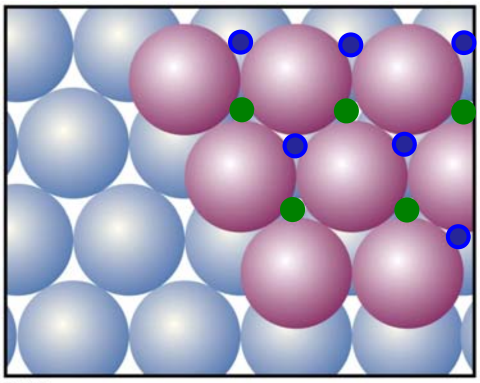
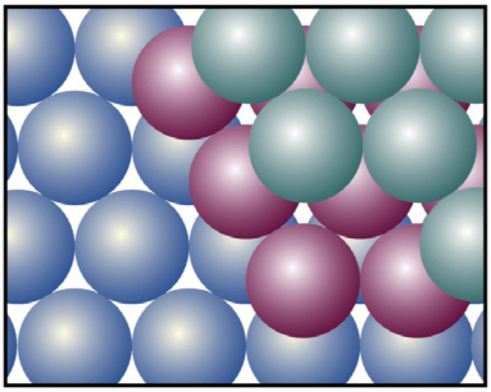


Figure 20-33
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

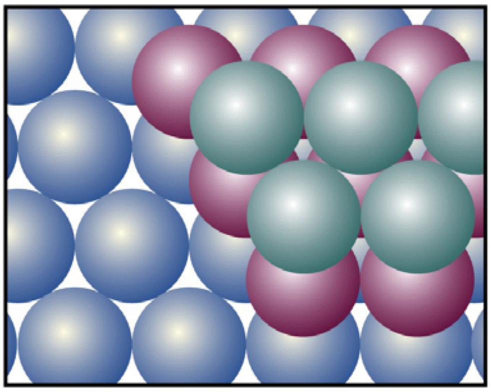
最密充填球第2層AB ●

2層目●の乗り方は1通りしかない.

3層目は●と●の上に乗る2通りがある.



(a) 最密充填球第3層ABA ●●

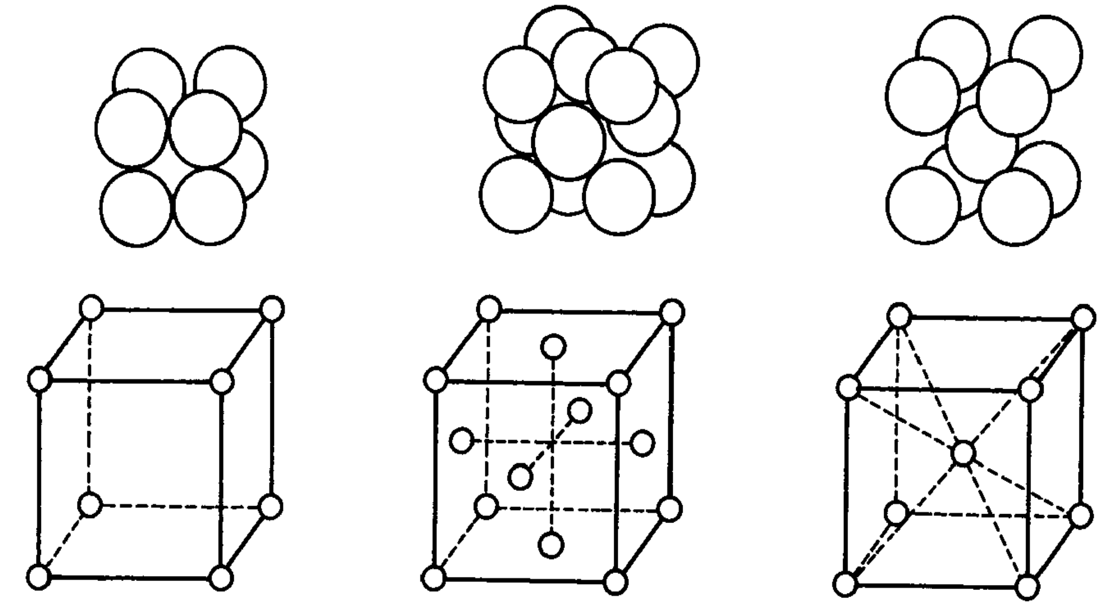


(b) 最密充填球第3層ABC ●●

3層目●が1層目●の真上に乗るとABA・・.

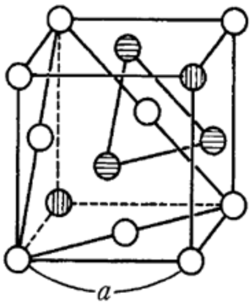
3層目●が●の位置に乗るとABC.

Figure 20-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



(a) 単純立方格子　(b) 面心立方格子　(c) 体心立方格子

種々の立方格子



(立方最密充填と同じ)

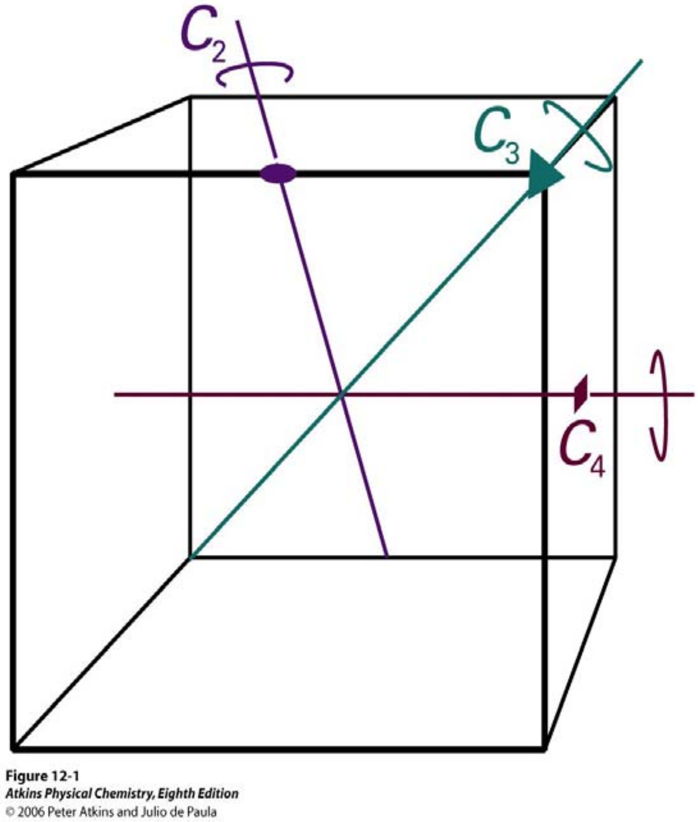
426

12章　分子の対称

12・1　対称操作と対称要素

対称操作(symmetry operation)：物体をある規則に従って移動させた前後で，その物体が同じ配向をとっているとき，この移動を対称操作という．代表的な対称操作には，回転，鏡映，および反転がある．

対称要素(symmetry element)：幾何学的な意味での線(line)，面(plane)，点(point)であって，これらの対称要素に関して1つあるいはそれ以上の対称操作を行う．例えば回転(対称操作)はある軸(対称要素)の回りに実行する．



C_2：2回軸

C_3：3回軸

C_4：4回軸

$$C_n : n = 360°/\theta$$

図12・1　立方体の対称要素の例．2回軸を6個，3回軸を4個，4回軸を3個持っている．回転軸を慣用の記号で示してある．

分子の対称性

対称操作	記号*	対称要素
1）恒等(identity)	E	恒等要素
2）回転(rotation)	C_n	n回回転軸
3）鏡映(reflection)	σ (S_1)	鏡面
4）対称心による反転(inversion)	i (S_2)	対称心（対称中心）
5）回映(improper rotation)	S_n	n回回映軸

*記号：シェーンフリースの記号

鏡映は1回回映(S_1)，また対称心による反転は2回回映(S_2)に等しい．

対称操作は，大きく分けると回転(C_n)と回映(S_n)に分けることができる．そして，回映対称(S_n)を持たない分子はキラルである．

Table 12.1 The notation for point groups*

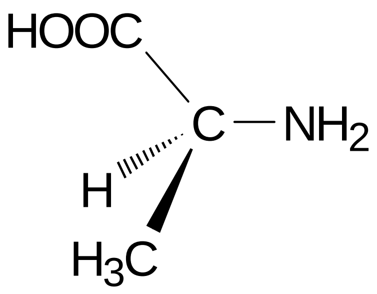
C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2/m$	C_{3h}	fl	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_4	$\bar{4}/m$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						

* In the International system (or Hermann–Mauguin system) for point groups, a number n denotes the presence of an n-fold axis and m denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements of the same type but of

表12・1　点群の表記法：シェーンフリース系と国際（ヘルマン-モーガン）系

	n回回転軸	鏡面	軸に垂直な鏡面
シェーンフリース	C_n	σ	σ_h
国際系	n	m	$/m$

恒等　identity,　E



18　L−アラニン

恒等操作

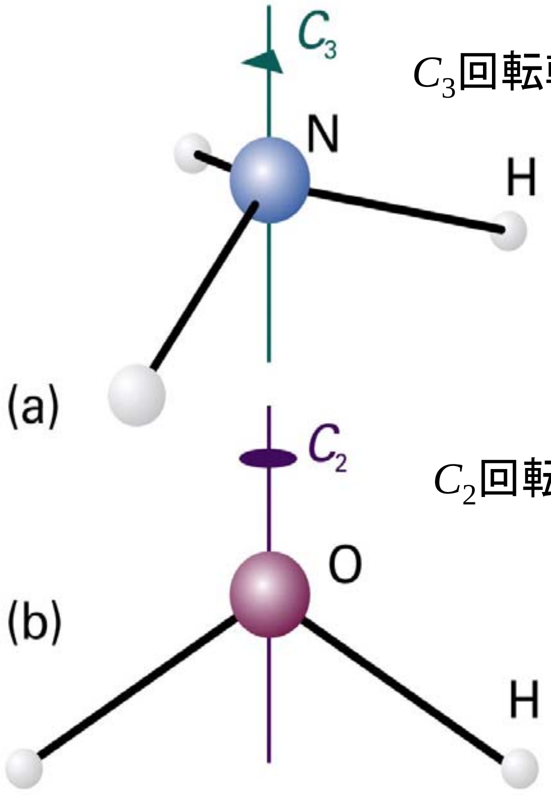
分子に対して何もしないという対称操作

（１）この対称要素しか持たない分子が存在する.

（２）群論の表し方と関係がある.

対称軸のまわりの回転 rotation C_n

$$n = 2\pi/\theta$$



C_3回転軸

NH_3

C_2回転軸

H_2O

Figure 12-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

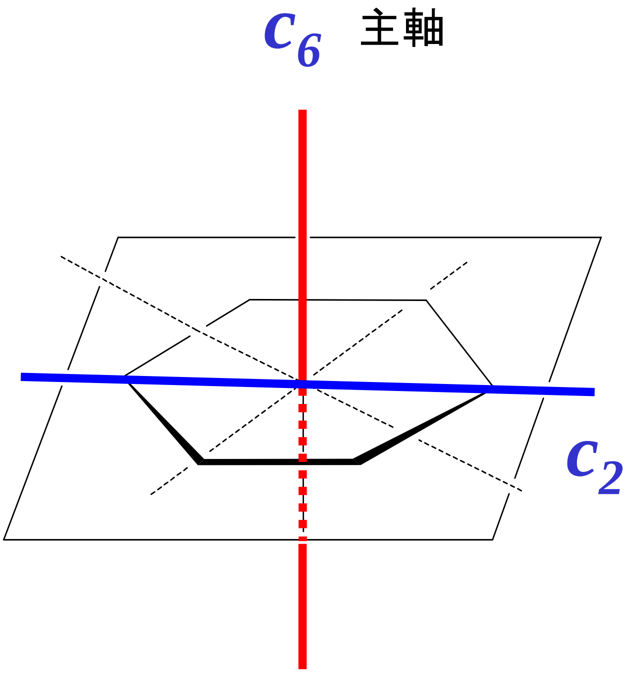
対称軸の選び方

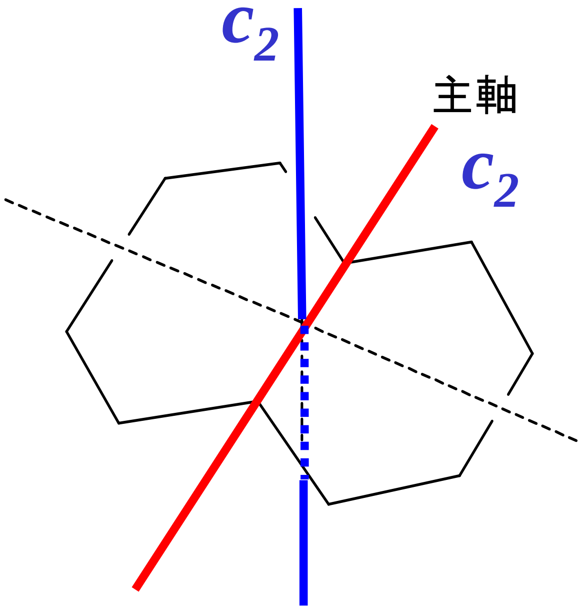
主軸：

（1）1本の回転軸ではその軸を主軸とする.

（2）n本の回転軸があるとき，最大のnの軸を主軸とする.

（3）最大のnを有する軸が複数のとき，最も多くの原子を通過する軸を主軸とする.





C_6回転軸が主軸となる

より多くの原子を通るC_2回転軸が主軸となる

対称面での鏡映 reflection σ

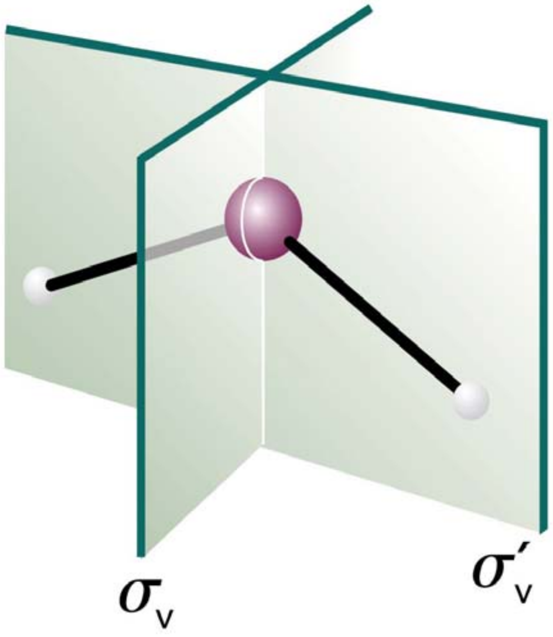


Figure 12-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

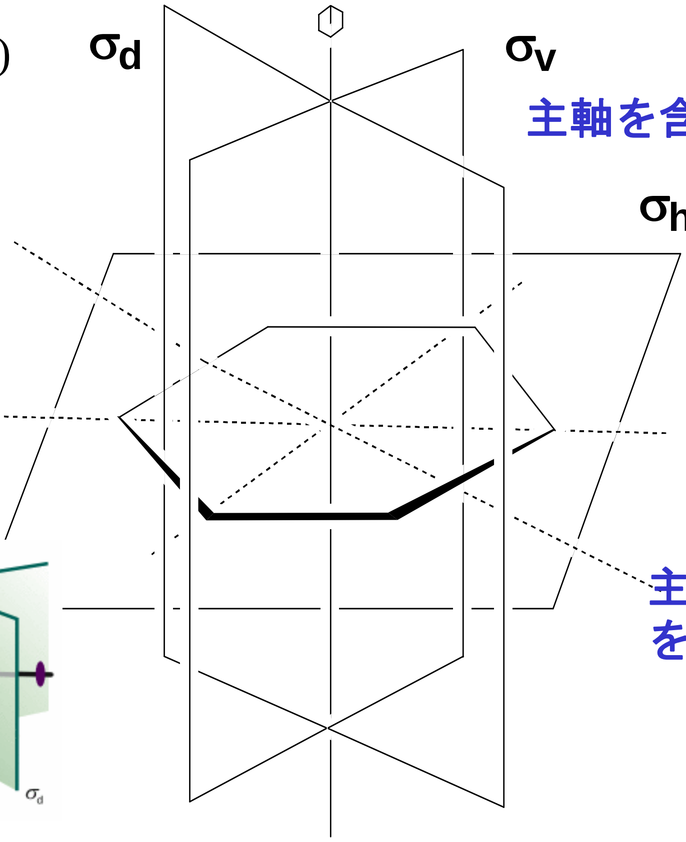
σ_V：主軸を含む鏡面

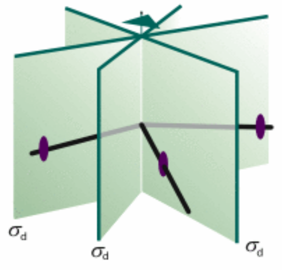
(v:vertical)

図12・3 H_2O分子は2つの鏡面を持つ．これらは両方とも垂直であり（つまり主軸を含む）σ_Vとσ_V‘である．

二等分鏡面：主軸に直交するC_2軸を二等分するC_2軸と主軸とを含む鏡面

(d:dihedral) σ_d





σ_v **主軸を含む鏡面** (v:vertical)

σ_h **主軸に垂直な鏡面**
(h:horizontal)

主軸に直交するC_2軸を二等分するC_2軸

対称中心による反転　inversion *i*

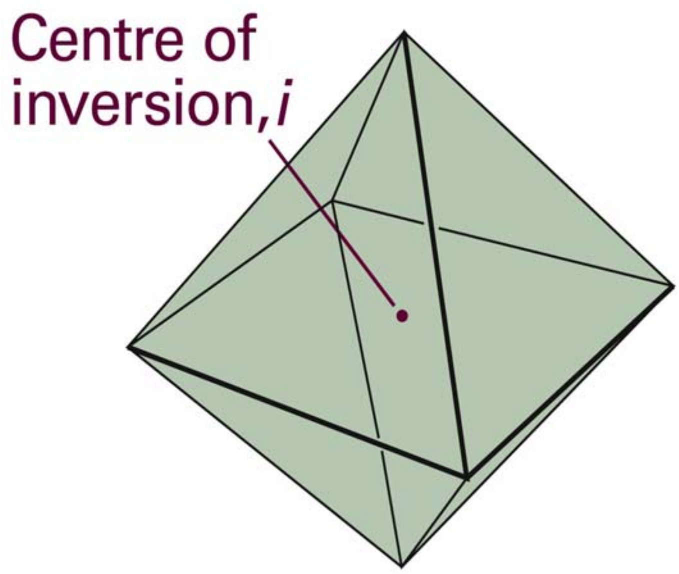


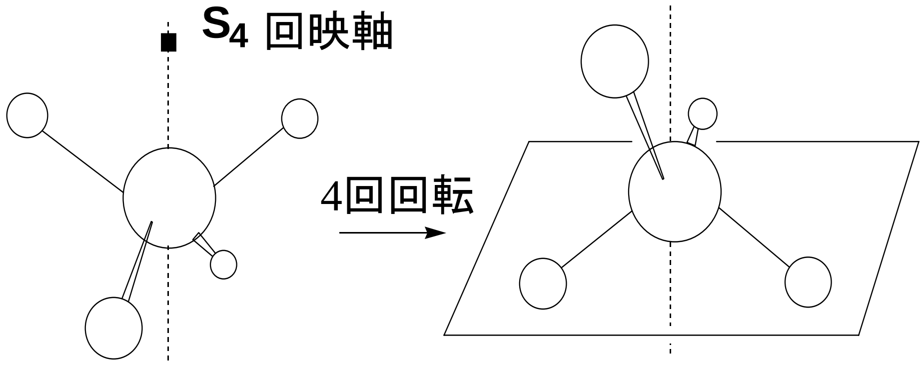
Figure 12-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

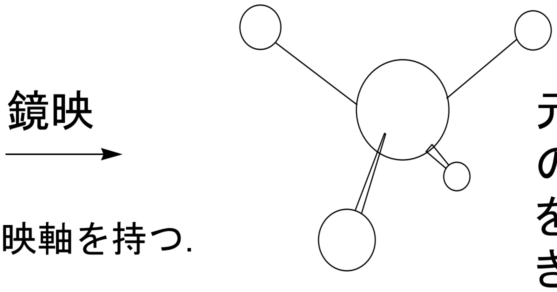
H_2O，NH_3，CH_4，正四面体は対称心を持たない.

球，立方体，正八面体は対称心を持つ.

全ての点を分子の中心まで移動させ、さらに反対側に同じ距離移動させたとき、元の形と同じになる場合、この分子は対称心を持つ。

n回回映　improper rotation S_n





元の図形と一致するので，４回回映対称を持つということができる.

CH_4は4本の４回回映軸を持つ.

n回回転の後，鏡映を行う対称操作をn回回映対称操作という.

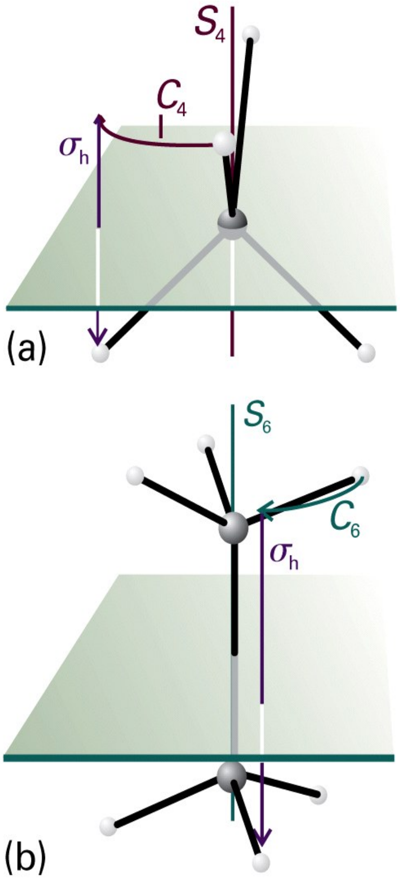


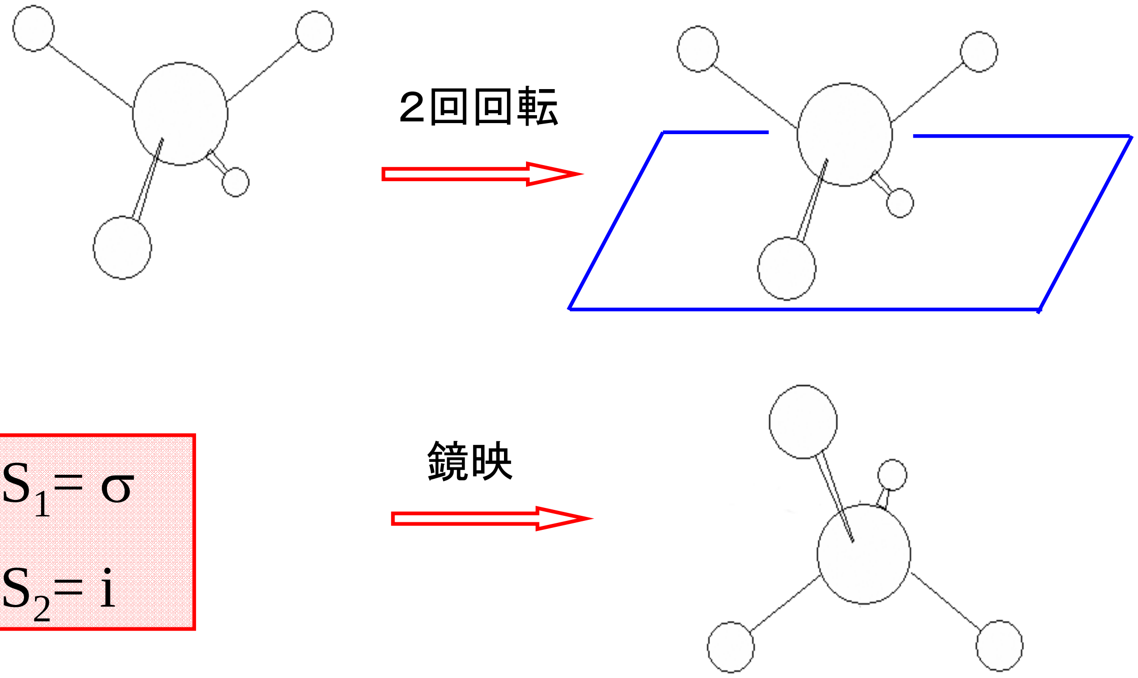
Figure 12-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図12・6

(a) CH_4分子は4回回映軸(S_4)を持つ.
この分子を90°回転させ，続いて水平面で鏡映させたあとの形はもとと区別できない.

(b) エタンのねじれ形はS_6軸を持つ.
これは，60°回転につづいて鏡映を行う.

2回回映　S_2

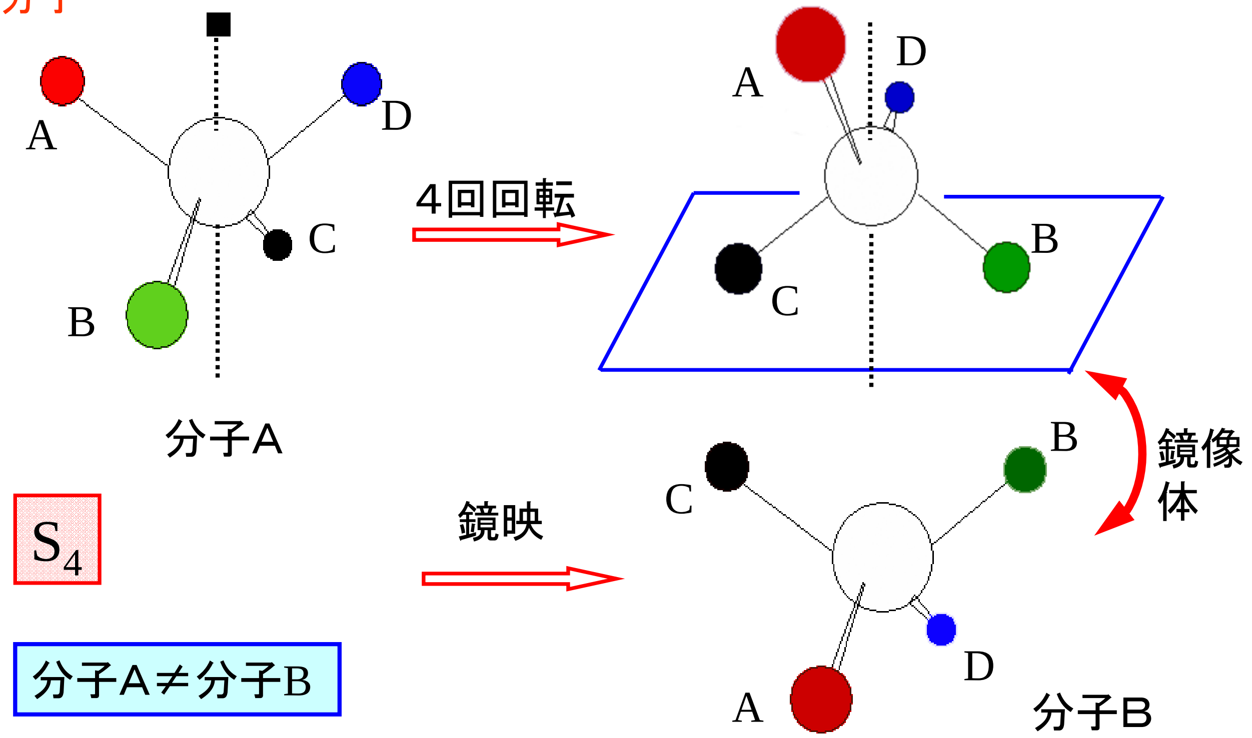


$S_1 = \sigma$

$S_2 = i$

2回回映対称は対称心による反転と同じ対称操作である．1回回転は何もしないのと同じだから，1回回映対称は鏡映と同じ対称操作である．

4つの異なる原子（原子団）と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子　434

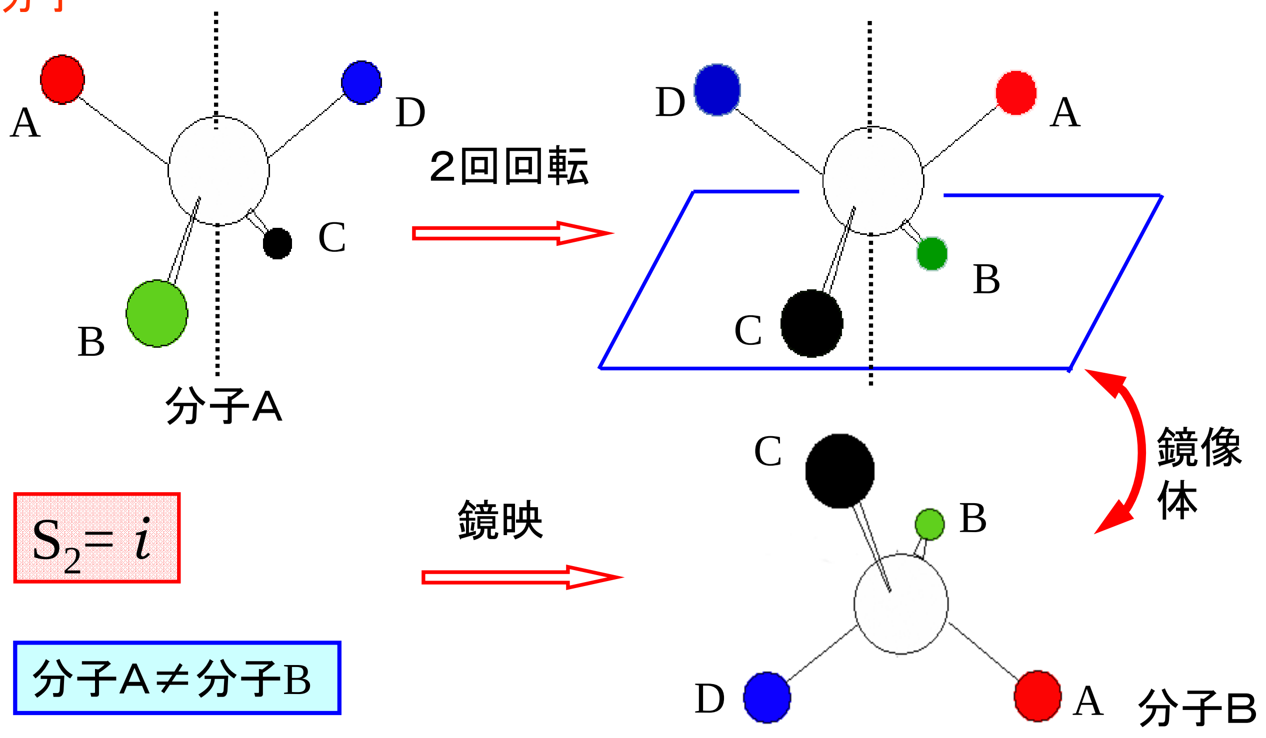


S_4

分子A≠分子B

この分子Bは分子Aとは一致しない．つまり，キラル分子は4回回映対称を持たない．一般に，回映対称を持つ分子はキラルではない．

4つの異なる原子（原子団）と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434

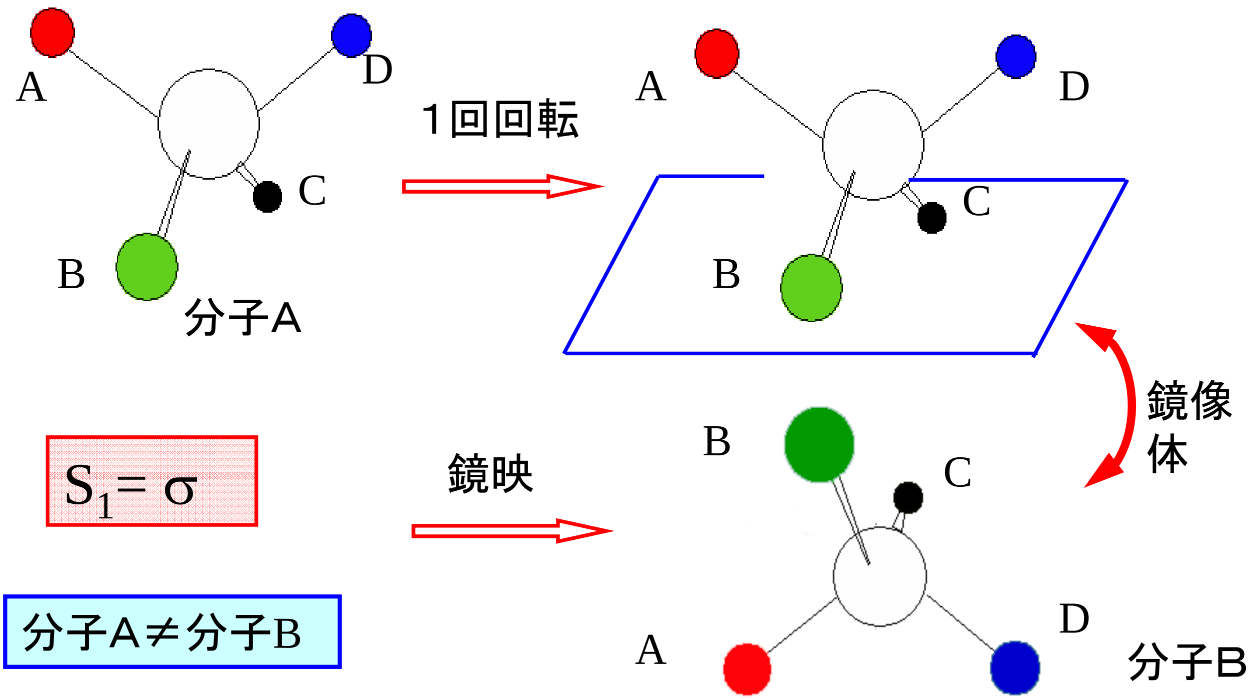


$S_2 = i$

分子A≠分子B

この分子Bは分子Aとは一致しない．つまり，キラル分子は2回回映対称を持たない．一般に，回映対称を持つ分子はキラルではない．

4つの異なる原子（原子団）と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434

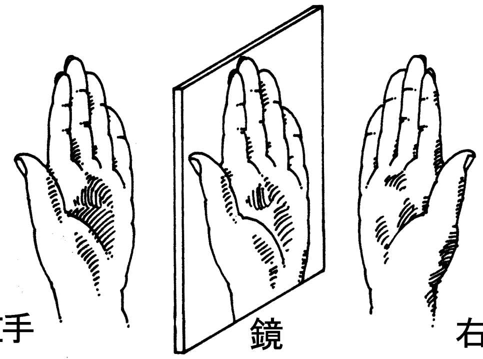


$S_1 = \sigma$

分子A≠分子B

この分子Bは分子Aとは一致しない．つまり，キラル分子は1回回映対称を持たない．一般に，回映対称を持つ分子はキラルではない．

対掌性(キラリティー)



2つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき，すなわち右手と左手の関係にあるとき，この両者は**対掌体(エナンチオマー)**であるという．また，**実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリティー(chirality)と呼び，またこのような分子はキラル(chiral)であるという．**実像分子と鏡像分子が一致するときはアキラル(achiral)であるという．

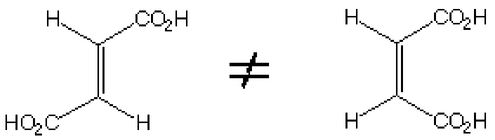
異性体：

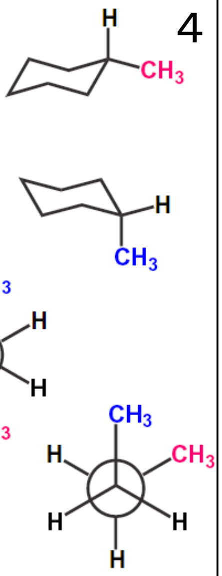
分子式が同じ，すなわち**構成原子の種類と数が同じだが構造が異なる**分子、またはそのような分子からなる化合物を異性体(isomer)と呼ぶ．

異性体の種類

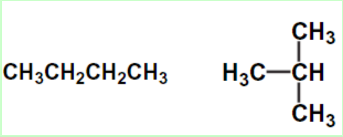
- 異性体
  - 構造異性体
    - 連鎖異性体(骨格異性体)
    - 位置異性体
    - 官能基異性体
  - 立体異性体
    - 配座異性体
    - 配置異性体
      - 幾何異性体
      - **光学異性体**

異性体
分子式が同じで構造が異なる



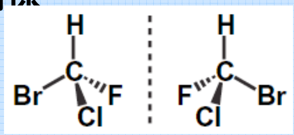


構造異性体
原子が結合する順（つながり方）が異なる

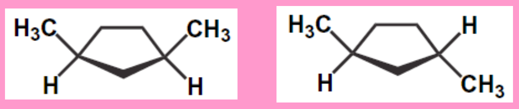


立体異性体
原子が結合する順は同じで空間的な配置が異なる

エナンチオマー
互いに重ね合わすことが出来ない像と鏡像の関係



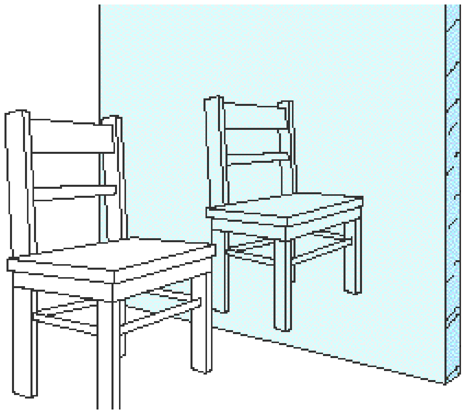
ジアステレオマー
像と鏡像の関係ではない立体異性



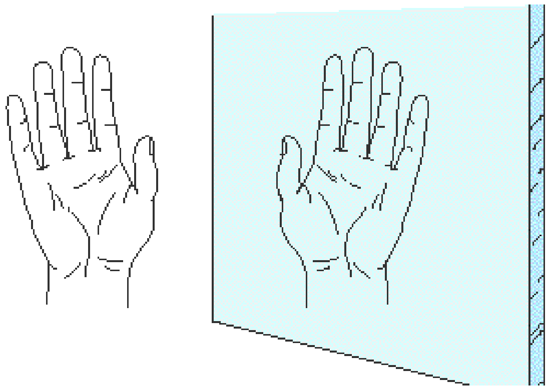
キラリティー（対掌性）

“キラリティー（対掌性）”とは，右手の手袋と左手の手袋（あるいは右手と左手）のような関係のことをいう．右手の手袋は左手にはまらない，つまり互いに鏡に映した鏡像の関係にあるが，ぴったり重ね合わすことができない（同じではない）．

鏡に映った物体の像（鏡像）が元の物体と重ならないとき，その物体はキラルであるという．鏡像が元の像と重なるとき，その物体はアキラルであるという．



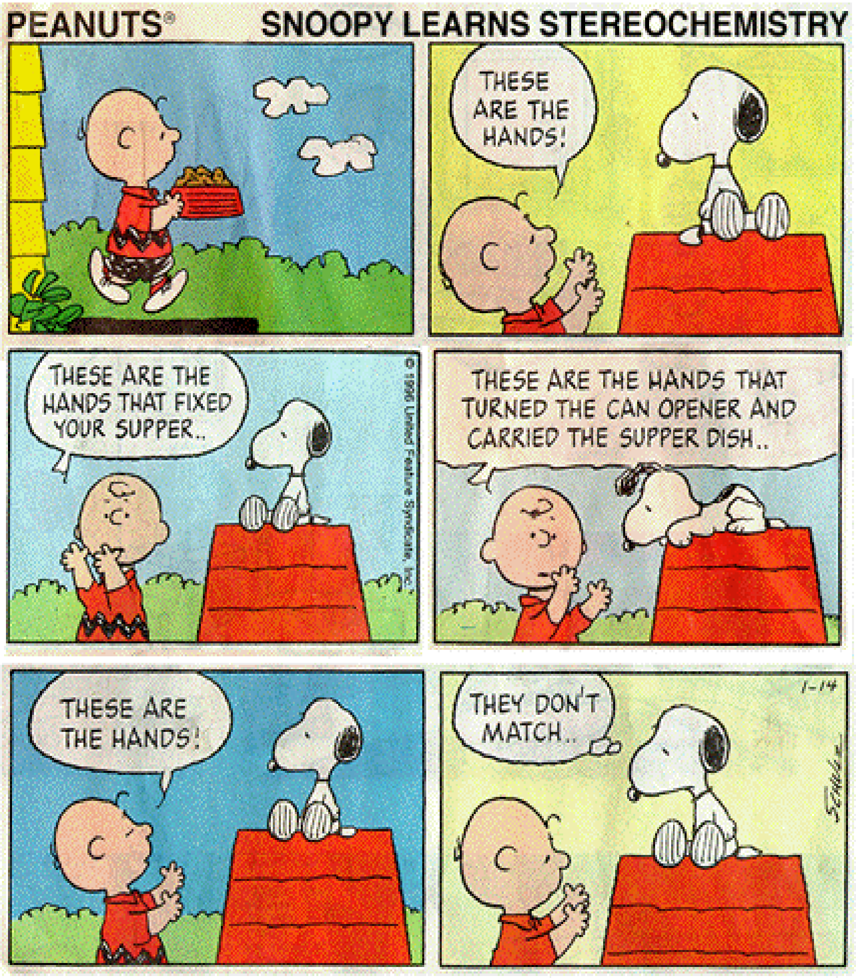
イスはアキラルである．



手はキラルである．

43
4

「スヌーピー立体化学を学習する」



手だよ！

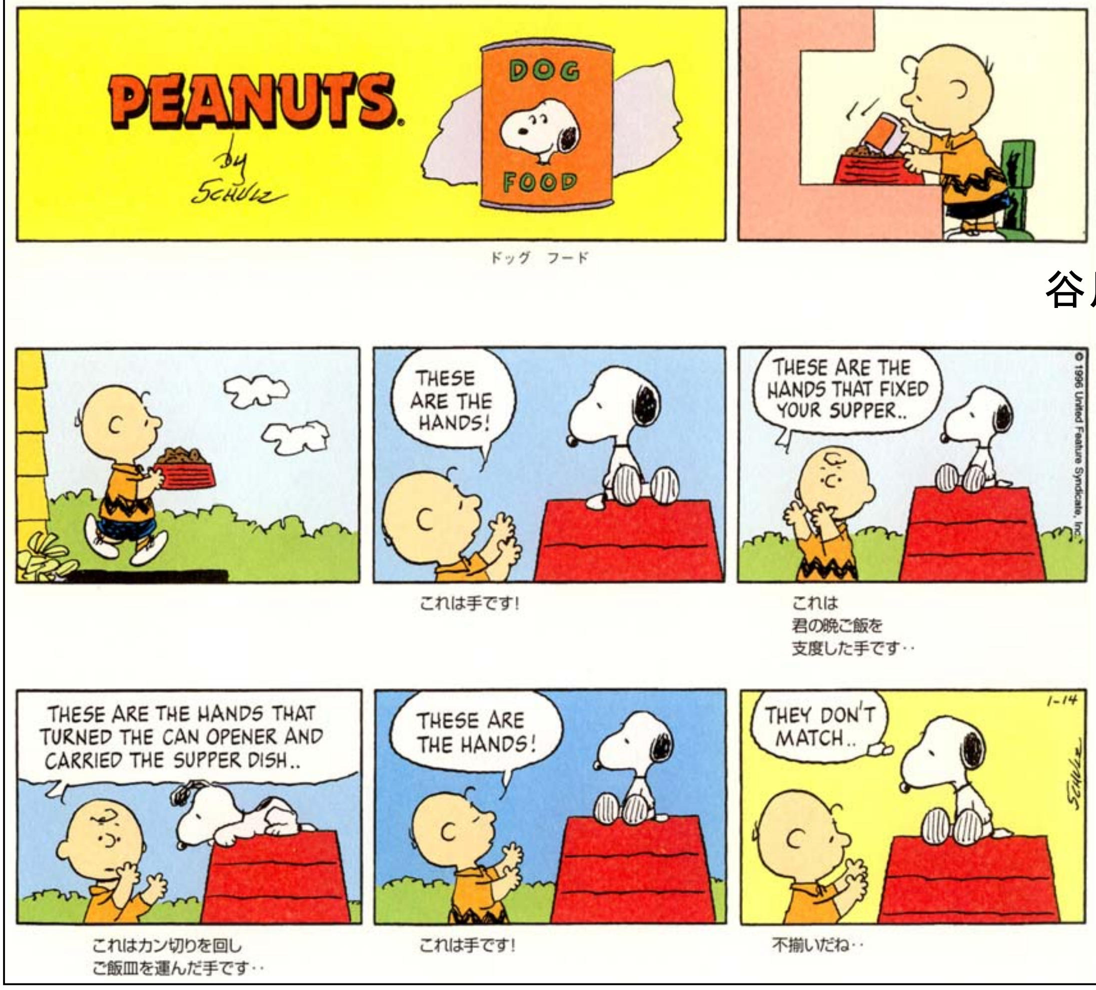
君の夕食の支度をした手だよ.

缶切りを回して，夕食のお皿を運んできた手だよ

手だよ！

右手と左手は一致しない･･･

43
4



1996年

谷川俊太郎訳

谷川訳では

“THEY DON’T MATCH..”

「不揃いだね･･」.

SNOOPYが右手と左手の関係が対掌体であることをつぶやく方が面白いと思いますが. . .

Sunday Special
Peanuts Series

SNOOPY⑧

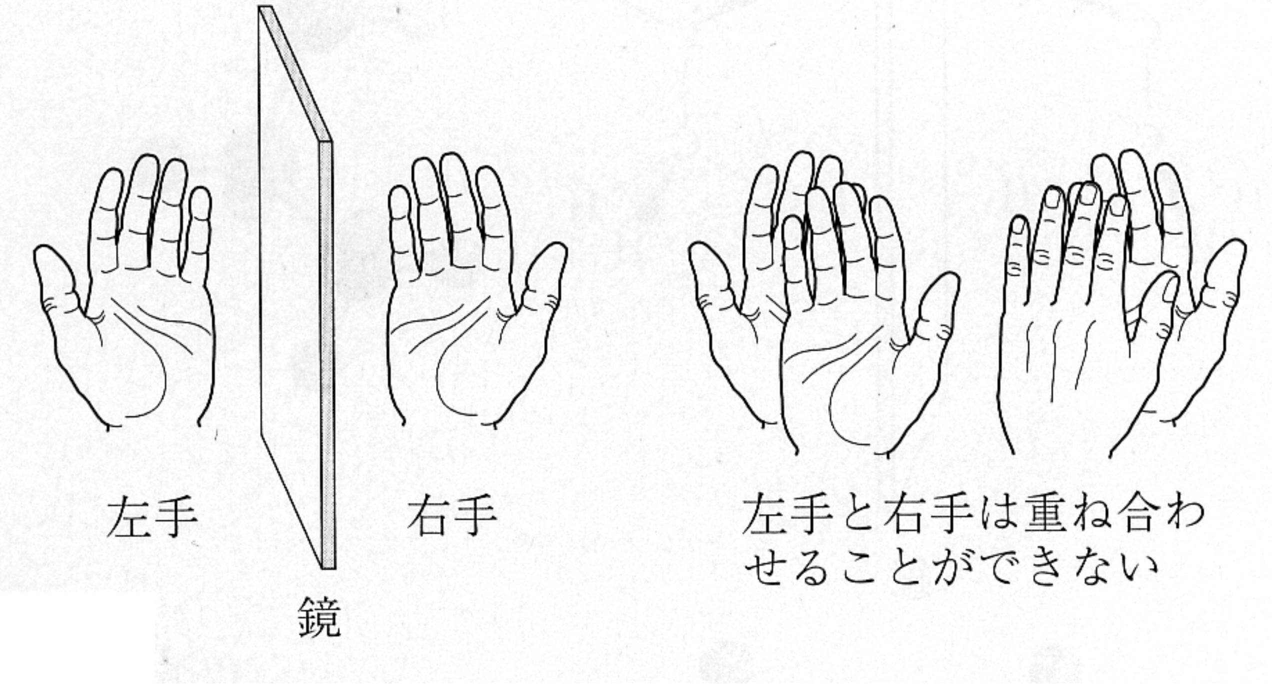
いとしのあなたへ

シュルツ著

谷川俊太郎訳

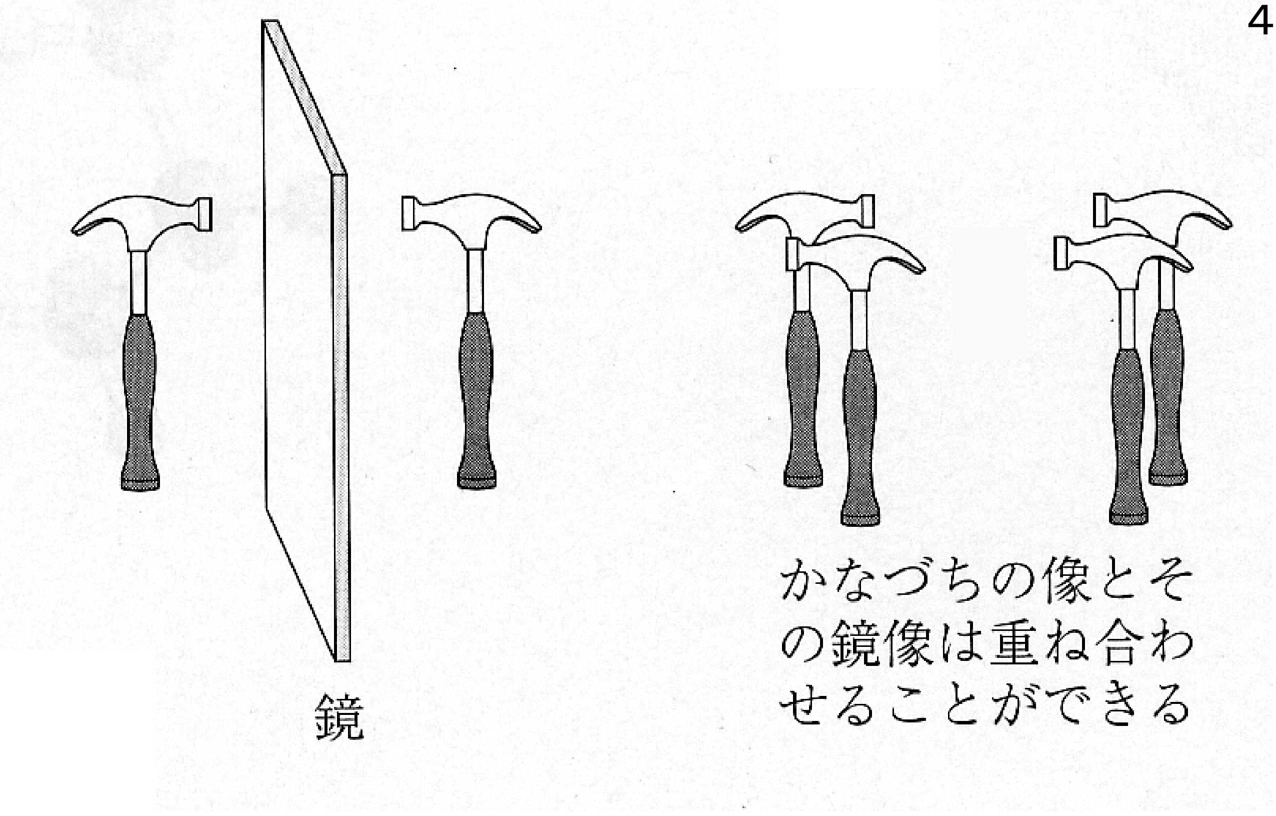
角川書店（平成15年）

43
4



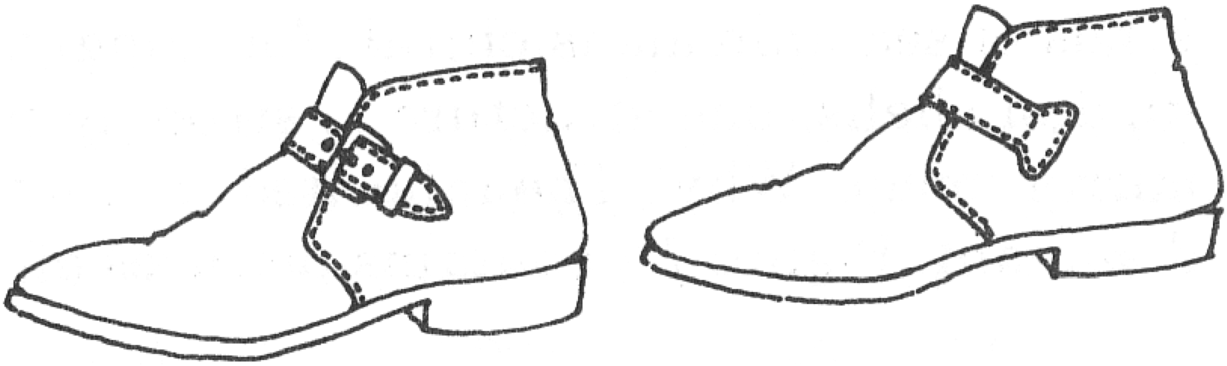
手は，キラルである.

43
4



かなづちは，キラルではない.

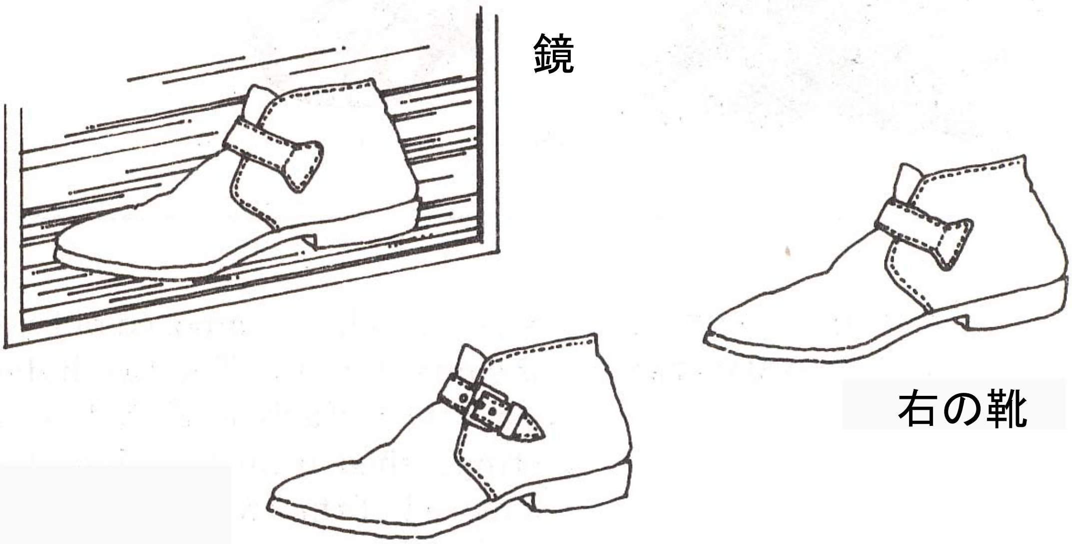
43
4



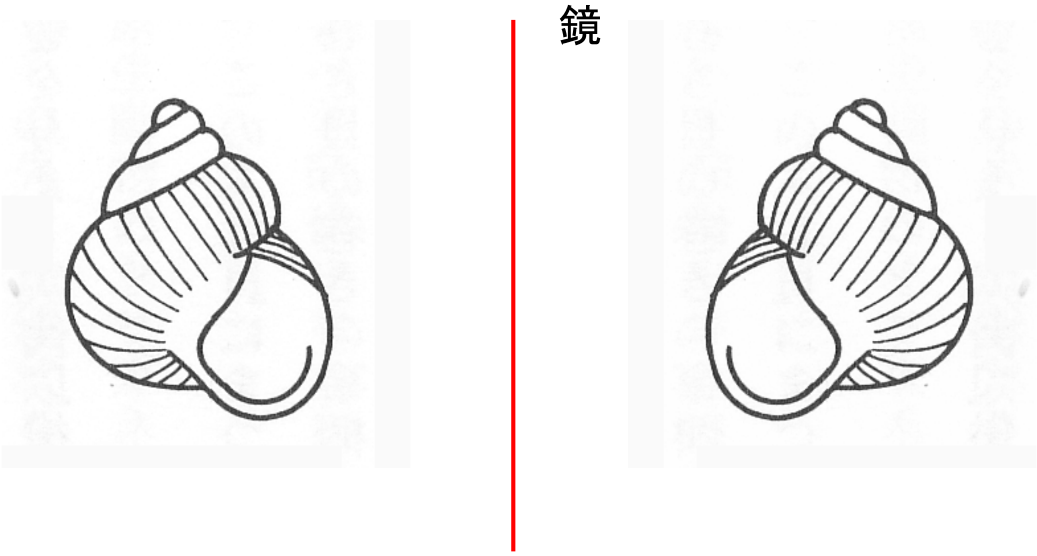
左の靴　　　　　　　　　　右の靴

私たちの身の回りでは，左の靴と右の靴が対掌体の関係にあります．つまり，靴はキラルな物体であるということができます．

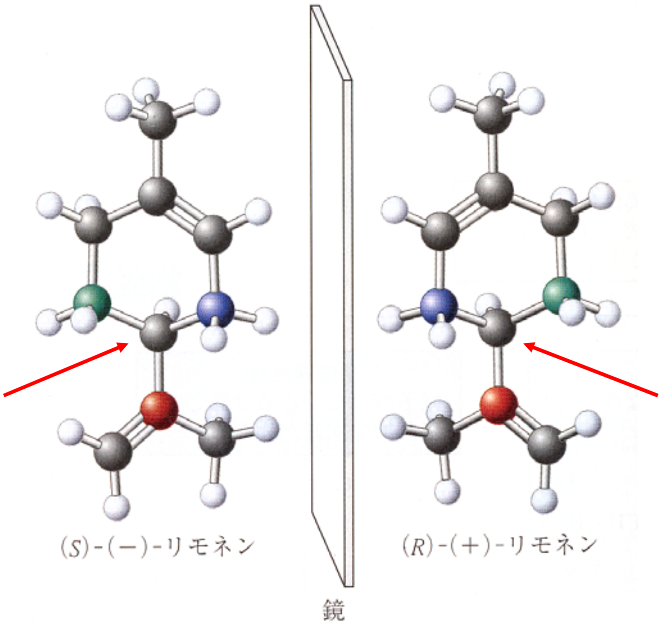
43
4

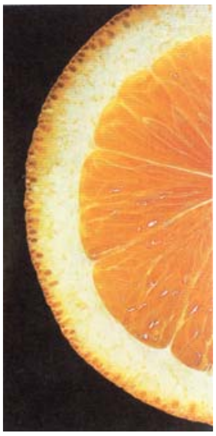


「左の靴」を鏡に写すと，鏡の中には「右の靴」が現れます．
元の像（左の靴）と鏡に写った像（右の靴）は，左手と右手と同じように決して重ね合わすことができません．

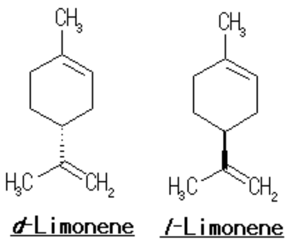


自然界の例では，右巻きの巻貝と左巻きの巻貝は互いに対掌体である．すなわち，巻貝はキラルである．





リモネンの分子構造とその鏡像　これらは全く異なった香りがする，*S*体の分子はもみの木の松かさに含まれていてテレビン油の香りがする．その鏡像である*R*体の分子はオレンジ特有の香気をもたらしている．（矢印の炭素原子が不斉炭素である）



６月２９日，学生番号，氏名

（１）対称操作と対称要素とはどういうものか説明せよ.

（２）5種類の対称操作の名称を挙げ，その記号（シェーンフリース）と対称要素を示せ．そして，その対称操作をもつ分子の例を1つ描け（分子の名称も書け）.

（３）本日の授業についての意見，感想，苦情，改善提案などを書いてください.