

# 生物応用化学演習 I

## 無機化学演習3

2012年7月20日

1

[1]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.

問1. VSEPR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 $90^\circ$ 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)

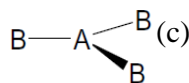
2

問2. VSEPR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)

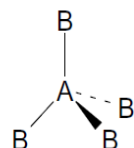
VSEPR理論



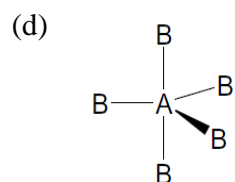
2 直線



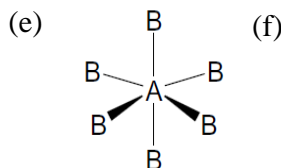
3 平面三角形



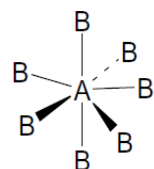
4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

3

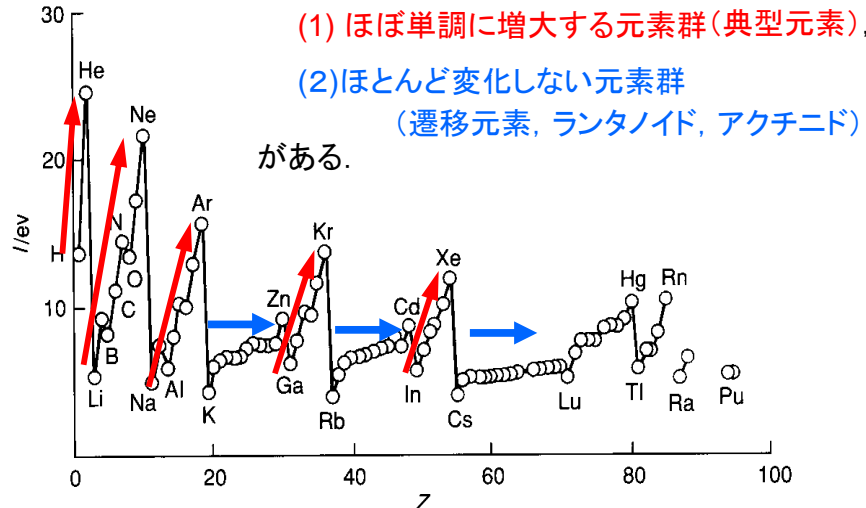
[2]元素は典型元素と遷移元素に分けることができる。

問1. 典型元素と遷移元素の違いは何か説明せよ。

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、(1) **ほぼ単調に増大する元素群(典型元素)**と、(2) **ほとんど変化しない元素群(遷移元素, ランタノイド, アクチノイド)**がある。

典型元素は、1, 2族と13~18族であり、電子が内側から順番に詰まってゆく。一方、遷移元素は3~12族であり、部分的に満たされたdまたはf殻を持つ。

元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットすると、同一周期では右に行くほどイオン化エネルギーが、



- (1) ほぼ単調に増大する元素群(典型元素),
- (2) ほとんど変化しない元素群 (遷移元素, ランタノイド, アクチノイド)

がある。

図10・22 元素の第1イオン化エネルギー vs. 原子番号プロット 5

| Z  | 元素 | 電子配置  | Z  | 元素 | 電子配置   | Z  | 元素 | 電子配置                                |
|----|----|---|----|----|--|----|----|-------------------------------------|
| 1  | H  | 1s  | 19 | K  | [Ar]4s   | 37 | Rb | [Kr]5s                              |
| 2  | He | 1s <sup>2</sup>                                 | 20 | Ca | [Ar]4s <sup>2</sup>                                  | 38 | Sr | [Kr]5s <sup>2</sup>                 |
| 3  | Li | 1s <sup>2</sup> 2s                              | 21 | Sc | [Ar]3d4s <sup>2</sup>                                | 39 | Y  | [Kr]4d5s <sup>2</sup>               |
| 4  | Be | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>                 | 22 | Ti | [Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>                  | 40 | Zr | [Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> |
| 5  | B  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p              | 23 | V  | [Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>                  | 41 | Nb | [Kr]4d <sup>4</sup> 5s              |
| 6  | C  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | 24 | Cr | [Ar]3d <sup>5</sup> 4s                               | 42 | Mo | [Kr]4d <sup>5</sup> 5s              |
| 7  | N  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> | 25 | Mn | [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>                  | 43 | Tc | [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> |
| 8  | O  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup> | 26 | Fe | [Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>                  | 44 | Ru | [Kr]4d <sup>7</sup> 5s              |
| 9  | F  | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | 27 | Co | [Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>                  |    |    |                                     |
| 10 | Ne | 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> | 28 | Ni | [Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>                  |    |    |                                     |
| 11 | Na | [Ne]3s  | 29 | Cu | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s                              |    |    |                                     |
| 12 | Mg | [Ne]3s <sup>2</sup>                             | 30 | Zn | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>                 |    |    |                                     |
| 13 | Al | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p                          | 31 | Ga | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p              |    |    |                                     |
| 14 | Si | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>             | 32 | Ge | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> |    |    |                                     |
| 15 | P  | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>             | 33 | As | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> |    |    |                                     |
| 16 | S  | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>             | 34 | Se | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup> |    |    |                                     |
| 17 | Cl | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>             | 35 | Br | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> |    |    |                                     |
| 18 | Ar | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>             | 36 | Kr | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> |    |    |                                     |

赤線で囲った元素は  $ns^2np^x (x=1 \rightarrow 6)$  と規則的であるが、

緑線で囲った元素は  $nd^xns^2 (x=1 \rightarrow 10)$  にはなっていない。

The periodic table of the elements. [元素周期表]

|   | IA                | IIA          | IIIA         | IVA          | VA           | VIA          | VIIA         | VIII         | IB           | IIIB                      | IVB          | VB           | VIB          | VIIA         | 0            |              |             |              |            |
|---|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|------------|
|   | 1                 | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8            | 9            | 10                        | 11           | 12           | 13           | 14           | 15           | 16           | 17          | 18           |            |
| 1 | H<br>1.01         |              |              |              |              |              |              |              |              |                           |              |              |              |              |              |              |             | He<br>4.00   |            |
| 2 | Li<br>6.94        | Be<br>9.01   |              |              |              |              |              |              |              |                           |              |              |              |              |              |              |             |              |            |
| 3 | Na<br>23.00       | Mg<br>24.31  |              |              |              |              |              |              |              |                           |              |              |              |              |              |              |             |              |            |
| 4 | K<br>39.10        | Ca<br>40.08  | Sc<br>44.96  | Ti<br>47.89  | V<br>50.94   | Cr<br>52.00  | Mn<br>54.94  | Fe<br>55.85  | Co<br>58.93  | Ni<br>58.69               | Cu<br>63.55  | Zn<br>65.39  | Ga<br>69.72  | Ge<br>72.61  | As<br>74.92  | Se<br>78.96  | Br<br>79.90 | Kr<br>83.80  |            |
| 5 | Rb<br>85.48       | Sr<br>87.62  | Y<br>88.91   | Zr<br>91.22  | Nb<br>92.91  | Mo<br>95.94  | Tc<br>[99]   | Ru<br>101.07 | Rh<br>102.91 | Pd<br>106.42              | Ag<br>107.87 | Cd<br>112.41 | In<br>114.82 | Sn<br>118.71 | Sb<br>121.76 | Te<br>127.60 | I<br>126.90 | Xe<br>131.29 |            |
| 6 | Cs<br>132.91      | Ba<br>137.33 | *<br>[71]    | Hf<br>178.49 | Ta<br>180.95 | W<br>183.84  | Re<br>186.21 | Os<br>190.23 | Ir<br>192.22 | Pt<br>195.08              | Au<br>196.97 | Hg<br>200.59 | Tl<br>204.38 | Pb<br>207.21 | Bi<br>208.98 | Po<br>[210]  | At<br>[210] | Rn<br>[222]  |            |
| 7 | Fr<br>[223]       | Ra<br>[226]  | **<br>[103]  | Unq<br>[261] | Unp<br>[262] | Unh<br>[263] | Uns<br>[262] | Uuo<br>[265] | Uue<br>[266] | * ランタノイド元素<br>** アクチノイド元素 |              |              |              |              |              |              |             |              | 詳細情報 (全元素) |
|   | *<br>La<br>138.91 | Ce<br>140.12 | Pr<br>140.91 | Nd<br>144.24 | Pm<br>[145]  | Sm<br>150.36 | Eu<br>151.97 | Gd<br>157.25 | Tb<br>158.93 | Dy<br>162.50              | Ho<br>164.93 | Er<br>167.26 | Tm<br>168.93 | Yb<br>173.04 | Lu<br>174.97 |              |             |              |            |
|   | **<br>Ac<br>[227] | Th<br>232.04 | Pa<br>231.04 | U<br>238.03  | Np<br>[237]  | Pu<br>[239]  | Am<br>[243]  | Cm<br>[247]  | Bk<br>[247]  | Cf<br>[252]               | Es<br>[252]  | Fm<br>[257]  | Md<br>[256]  | No<br>[259]  | Lr<br>[260]  |              |             |              |            |

問2. 3d遷移元素の最外殻電子配置を示し、3d遷移元素のイオン化エネルギーがほぼ等しい理由を説明しなさい。

|    |    |                                       |   |
|----|----|---------------------------------------|---|
| 19 | K  | [Ar] 4s                               |   |
| 20 | Ca | [Ar] 4s <sup>2</sup>                  |   |
| 21 | Sc | [Ar] 3d4s <sup>2</sup>                | 3d遷移元素は、イオン化する際に、4s電子を失ってイオンになる。したがって、3d遷移元素のイオン化エネルギーはほぼ等しい。 |
| 22 | Ti | [Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>  |   |
| 23 | V  | [Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>  |   |
| 24 | Cr | [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s               |   |
| 25 | Mn | [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>  |   |
| 26 | Fe | [Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>  |   |
| 27 | Co | [Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>  |   |
| 28 | Ni | [Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>  |   |
| 29 | Cu | [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s              |   |
| 30 | Zn | [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> |   |

[3]分子の対称性に関する次の問に答えよ。  
問1. 対称操作および対称要素とは何か説明せよ。

**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。

問2. 分子の対称操作5つの、対称操作名、対称性の説明、記号、対称要素を表にまとめよ。

| 対称操作                             | 記号*            | 対称要素                  |
|----------------------------------|----------------|-----------------------|
| 1) 恒等(identity)                  | E              | 恒等要素                  |
| 2) <b>回転</b> (rotation)          | $C_n$          | <b>n</b> 回 <b>回転軸</b> |
| 3) <b>鏡映</b> (reflection)        | $\sigma (S_1)$ | <b>鏡面</b>             |
| 4) <b>対称心による反転</b> (inversion)   | $i (S_2)$      | <b>対称心</b> (対称中心)     |
| 5) <b>回映</b> (improper rotation) | $S_n$          | <b>n</b> 回 <b>回映軸</b> |

\*記号: シェーンフリースの記号

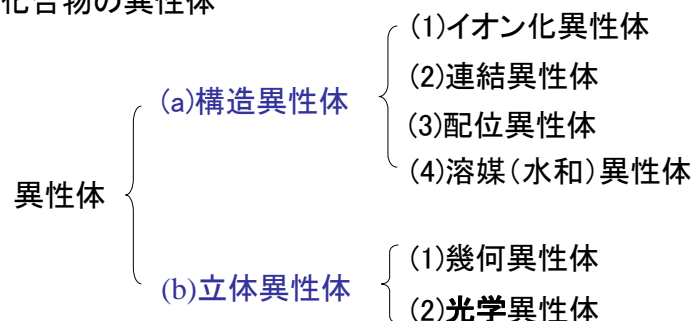
**鏡映は1回回映( $S_1$ )、また対称心による反転は2回回映( $S_2$ )に等しい。**対称操作は、大きく分けると**回転( $C_n$ )**と**回映( $S_n$ )**に分けることができる。そして、回映対称( $S_n$ )を持たない分子はキラルである。

10

[4]配位化合物の異性体について、どのような種類があるのか説明せよ。そして、各異性体の例を示せ。

**構造異性体**と**立体異性体**の2種類がある。構造異性体は構成原子の種類と数は同じだが原子同士の連結様式が異なる。立体異性体は、原子同士の連結様式は同じだが空間的な配置が異なる。

配位化合物の異性体



[5]光学活性に関連する次の問に答えよ。

問1. ある分子がキラルであるとはどういうことか説明せよ。

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。

問2. ある分子がキラルであるための条件は何か、その分子が持つ対称性に基づいて説明せよ。

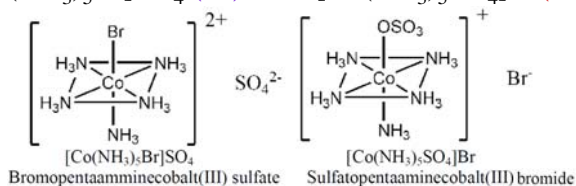
ある分子がキラルであるための条件は、**回映軸 $S_n$** を持たないことである。

12

### 構造異性体

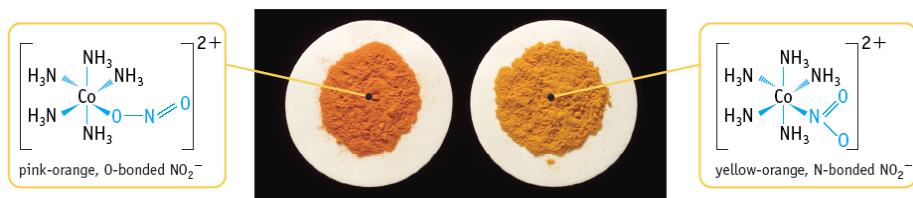
(1)イオン化異性 対イオンが配位子にもなれる場合に、配位子と配位していない対イオンの交換が起こると生じる

例:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  (紫) と  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  (赤)



(2)連結異性  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SCN}$ など金属といくつかの方法で結合できる配位子の場合異性体を分離できることがある。

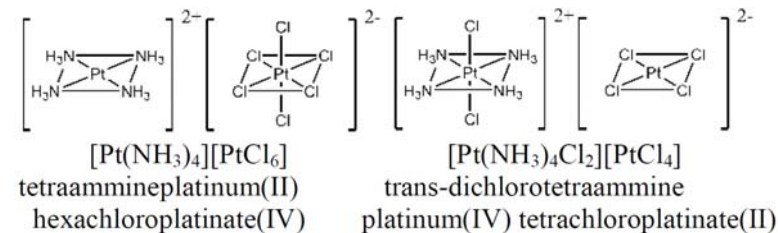
例:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]$  ニトリト と  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$  ニトロ



### 構造異性体

(3)配位異性 陽イオン配位子と陰イオン配位子を含む配位化合物で、異なる金属に配位する配位子の交換が起こると生じる。

例:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ と $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$



### 構造異性体

(4)溶媒(水和)異性 イオン化異性とほぼ同じである。溶媒分子が直接金属イオンに結合しているか、あるいは結晶格子中に結晶水として存在するかの違いで生じる。水が溶媒の場合に水和異性という。

例:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  (紫),  
 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (オリーブ緑),  
 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (濃緑)

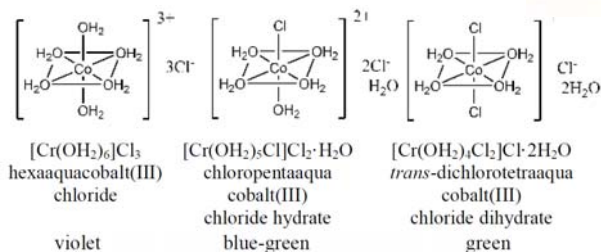
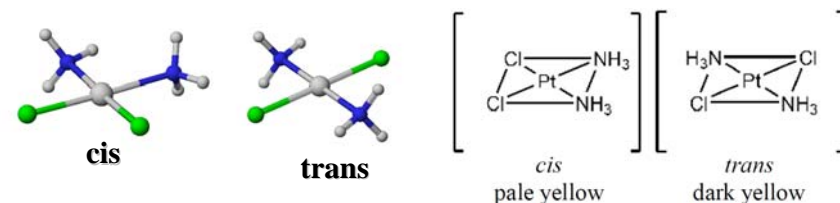


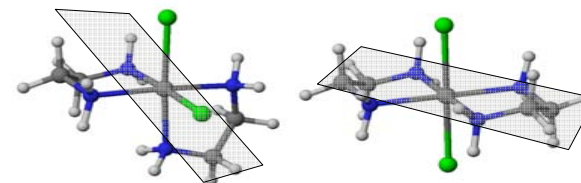
写真 <http://www.sciencephoto.com/media/4127> より引用

### 立体異性体

(1)幾何(シストランス)異性体  
 平面型4配位錯体  $\text{ML}_2\text{X}_2$



正八面体型6配位錯体  $\text{ML}_4\text{X}_2$

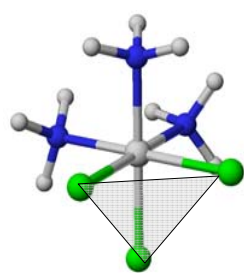


**Cis and trans-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(II) chloride**

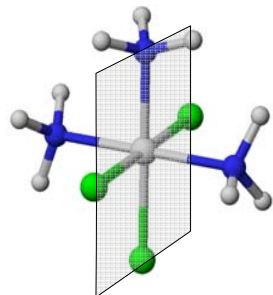
正八面体型6配位錯体  $ML_3X_3$

**fac 異性体** 正八面体の三角形の面の頂点に同じ配位子(fac=facial).

**mer 異性体** 正八面体の子午線上に同じ配位子(mer=meridional).



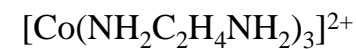
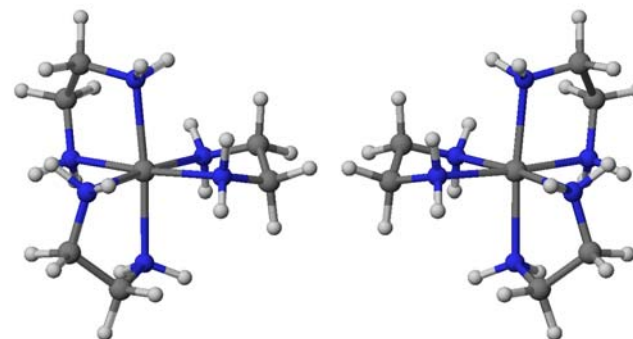
fac 異性体



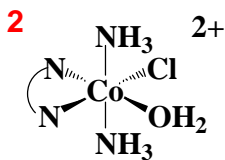
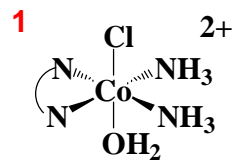
mer 異性体

(2) 光学異性体

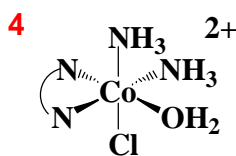
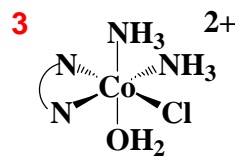
エナンチオマー(対掌体) 実像と鏡像を重ね合わせることができない



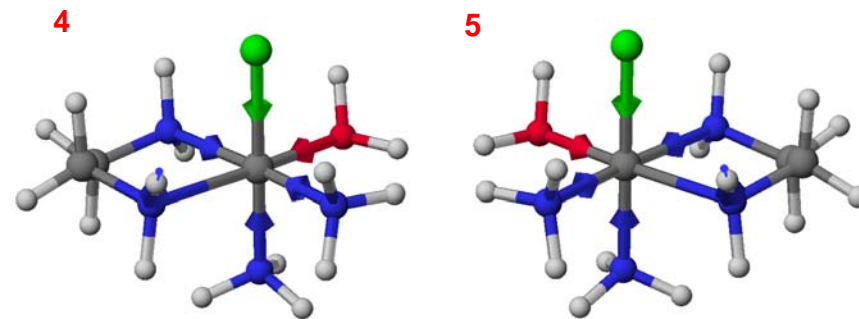
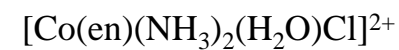
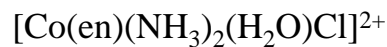
トリスエチレンジアミンコバルト(II)



左の2つの錯体は、鏡面对称を持っているのでキラルではない。



左の2つの錯体は、対称性を持たないのでキラルである。



上の2つの錯体はエナンチオマー(対掌体)である。

### Δ(デルタ)型とΛ(ラムダ)型

図1のように、3回軸方向から見て、AA, BB, CCをプロペラに見立てたとき、時計回りに(右回りに)回すと向こう側に進むものをΔ(デルタ)型、反時計回り(左回りに)回すと向こう側に進むものをΛ(ラムダ)型という。

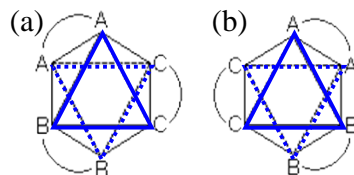
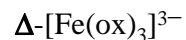
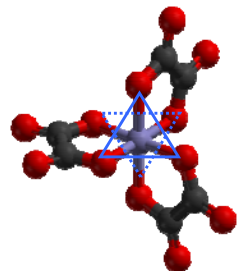
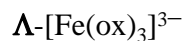
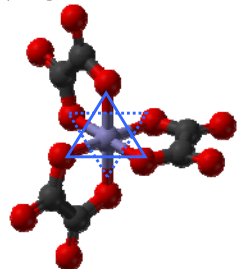


図1. 正八面体の3回軸方向から見た図. (a) Λ型, (b) Δ型.

ox: シュウ酸イオン

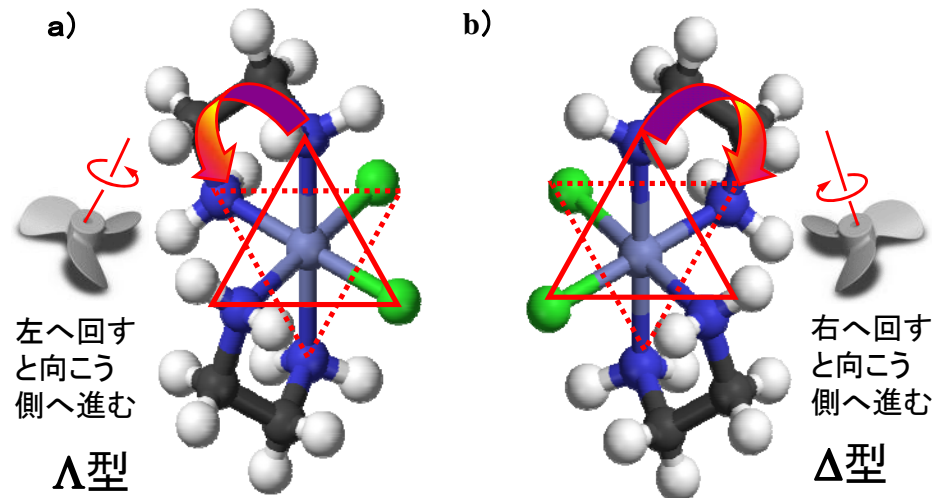


左へ回すと向こう側へ進む



右へ回すと向こう側へ進む

### ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト錯体のΛ型とΔ型.



左へ回すと向こう側へ進む

Λ型



右へ回すと向こう側へ進む

Δ型

[6] 単位胞は、それが持っている回転対称要素に注目して、七つの結晶系に分類される

問1. 七つの結晶系の名称とその性質を表にまとめよ。

単位胞は、それが持っている**回転対称要素に注目して、七つの結晶系に分類される**。立方晶系、正方晶系、単斜晶系、斜方晶系、六方晶系、三方(菱面)晶系、三斜晶系である。たとえば、立方単位胞は四面体配列で3回軸を4本持っている。単斜単位胞は2回軸を1本持つ。三斜単位胞は、回転対称を持たず、一般に三つの辺と三つの角度が異なっている。基本対称、つまり単位胞がある特定の結晶系に属するために欠かせない要素を次の表に掲げる。

Table 20.1 The seven crystal systems

| System | Essential symmetries |   |
|--------|----------------------|---|
| 三斜     | Triclinic            | None  |
| 単斜     | Monoclinic           | One C <sub>2</sub> axis                               |
| 斜方     | Orthorhombic         | Three perpendicular C <sub>2</sub> axes               |
| 三方(菱面) | Rhombohedral         | One C <sub>3</sub> axis                               |
| 正方     | Tetragonal           | One C <sub>4</sub> axis                               |
| 六方     | Hexagonal            | One C <sub>6</sub> axis                               |
| 立方     | Cubic                | Four C <sub>3</sub> axes in a tetrahedral arrangement |

7晶系と14種類のブラベ格子

| 晶系   | 対称         |  |
|------|------------|--|
| 立方晶系 | P, I, F    | $C_3$ 軸4本 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                          |
| 正方晶系 | P, I       | $C_4$ 軸1本 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                     |
| 斜方晶系 | P, C, I, F | $C_2$ 軸3本 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$                |
| 単斜晶系 | P, C       | $C_2$ 軸1本 $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ |
| 三斜晶系 | P          | なし $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$        |
| 六方晶系 | P          | $C_6$ 軸1本 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$          |
| 三方晶系 | P(R)       | $C_3$ 軸1本 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$                     |

P: 単純格子  
I: 体心格子  
F: 面心格子  
C: 底心格子

問2. 14個のブラベ格子を図示し、それらはどのようにして決められるのか説明せよ。

三次元では、異なる空間格子は14個しかない。これらのブラベ格子を、ある場合には単純単位胞で描写したり、他の場合には、非単純単位胞で表したりするのがふつうである。

単純単位胞を(P)は頂点にだけ格子点を持つ。

体心単位胞(I)は、その中心にも格子点を持つ。

面心単位胞(F)は、頂点と六つの面の中心に格子点を持つ。

底面心単位胞(A, BまたはC)は頂点と二つの相対する面の中心に格子点を持つ。

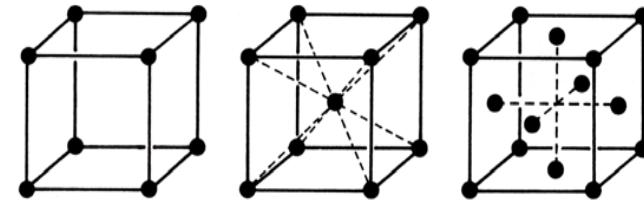
単純な構造では、その構造の要素に属する一つの原子か、または分子の中心を、単位胞の格子点または頂点の位置として選ぶのが便利となることが多いが、これは必須の要請ではない。

7種類の結晶系すべてについて、体心に原子がある場合、面心(6面全部)に原子がある場合、底心(2面の中心)に原子がある場合と場合分けして考える必要が出てくるわけだが、単位格子のとり方を変えると

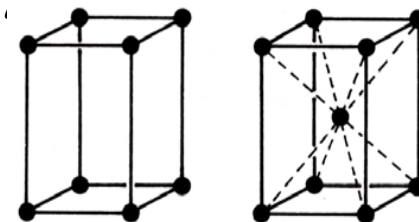
- 底心正方晶 → 単純正方晶
- 底心立方晶 → 単純正方晶
- 面心正方晶 → 体心正方晶

など同等のものが多数存在するため、重複を消すと全部で14種類となる。

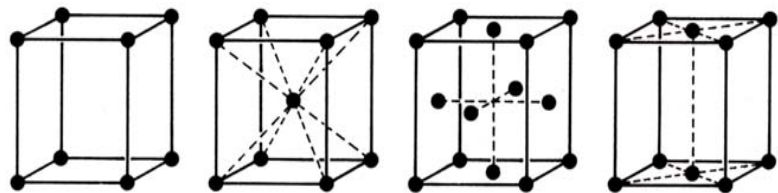
立方晶系 P, I, F  $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



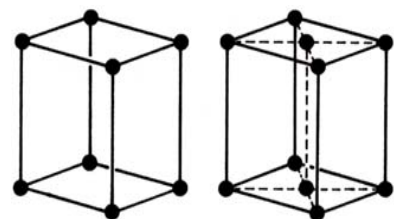
正方晶系 P, I  $a=b \neq c$



斜方晶系 P, I, F, C  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



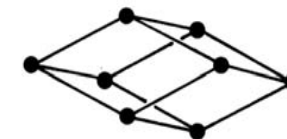
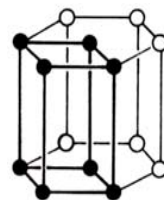
単斜晶系 P, C  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$



三斜晶系 P  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$

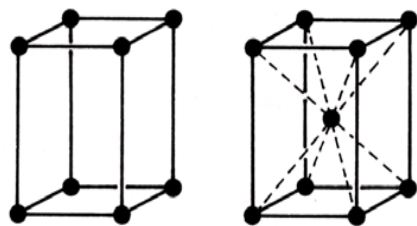


六方晶系 P  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$   
 三方晶系(菱面体) P(R)  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

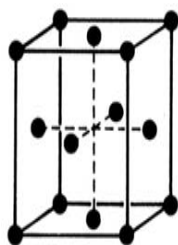


問題 下に示した面心正方格子はなぜブラベ格子のなかに含まれないのか？

正方晶系 P, I  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

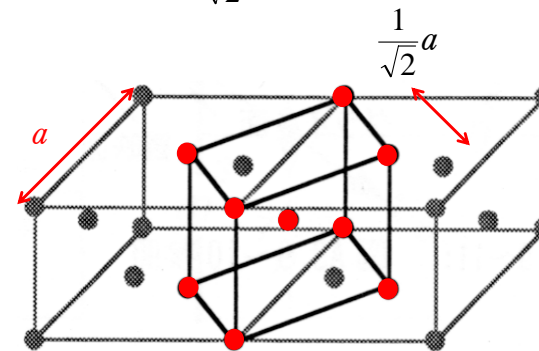


単純正方格子P 体心正方格子I



面心正方格子Fはブラベ格子に含まれないのか？

答 格子定数  $a$  の長さが  $\frac{1}{\sqrt{2}}a$  の体心正方格子と同じである。



このように、単位格子の取り方によって重複する場合があります。そのため7種類の結晶系すべてにP, I, F, Cの4種類があるわけではなく、合計14種類になっている。