

無機化学

2013年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

第9回 6月12日

結晶構造(2)種々の結晶格子・金属の構造・代表的な遷移金属錯体とその形・分子の対称性(1)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

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

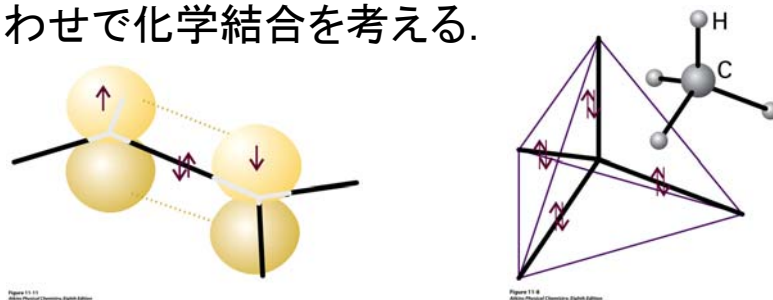
教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

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

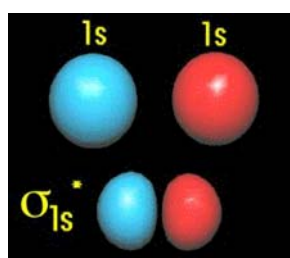
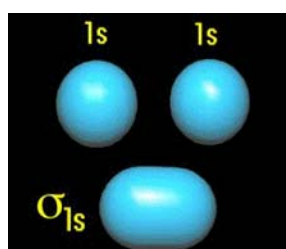
1

6月5日 原子価結合法と分子軌道法の違いを説明しなさい。

VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。



MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして扱う。



2

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合法と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1) 対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2) 分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1) 7 晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2) 種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

3

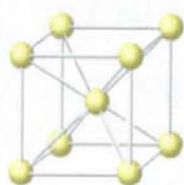
○金属の結晶構造

金属の構造には、

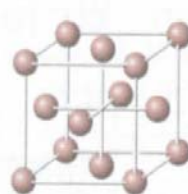
- (1) 立方最密充填(ccp : cubic close-packed)
- (2) 六方最密充填(hcp : hexagonal close-packed)
- (3) 体心立方(bcp : body centered packed)

などがある.

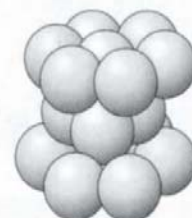
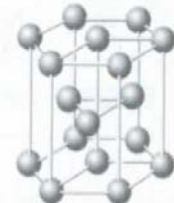
体心立方格子



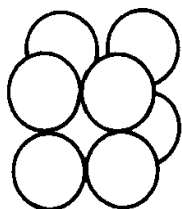
面心立方格子



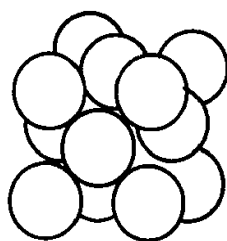
六方最密構造



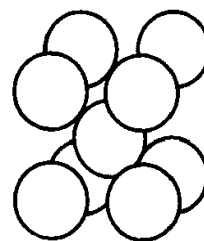
4



(a) 単純立方格子

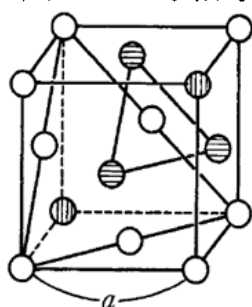


(b) 面心立方格子



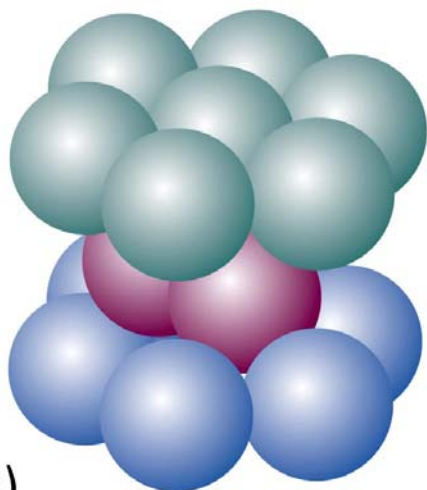
(c) 体心立方格子

種々の立方格子

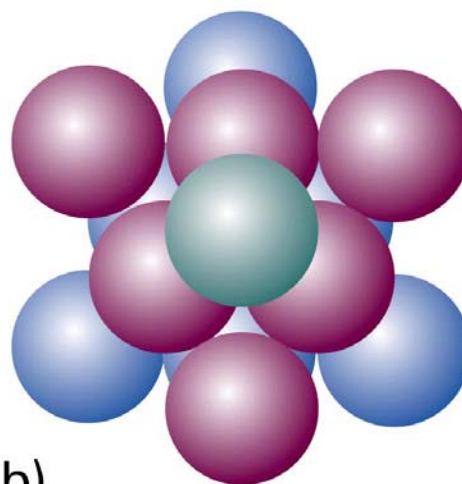


(面心立方格子は
立方最密充填と同じ)

5



(a)



(b)

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, ccp).

6

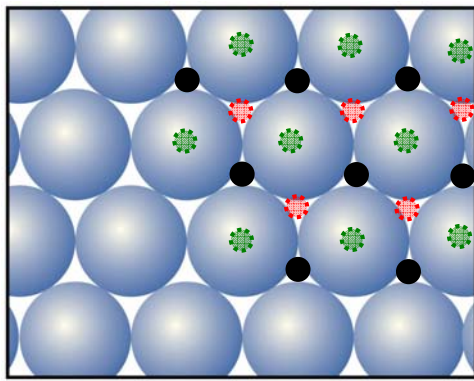


Figure 20-32
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

最密充填球第1層A

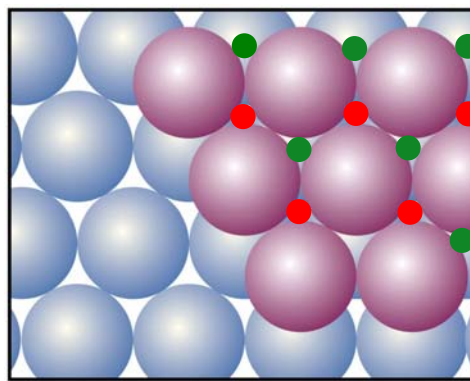
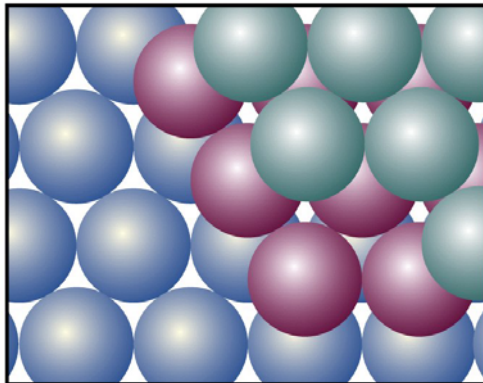


Figure 20-33
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

最密充填球第2層AB

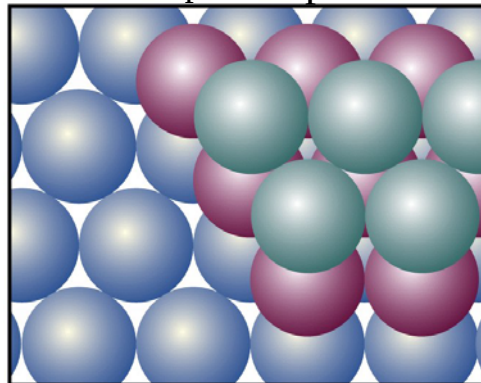
3層目は
●と
●の上に乘る
2通りがある.
●の下には
球がある.
●の下は隙
間.

(2層目までの積み方には1通りしかないなのでhcpでもccpでも同じ)



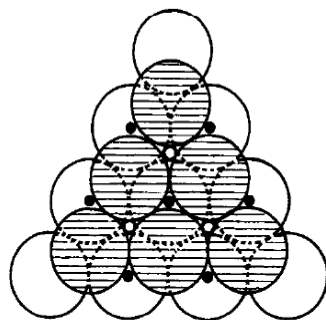
(a) 最密充填球第3層ABA
hcp ●●●

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



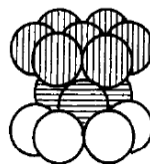
(b) 最密充填球第3層ABC
ccp ●●●

7



(a)

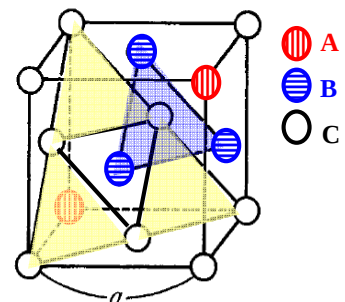
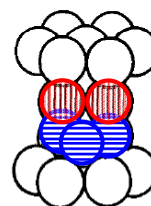
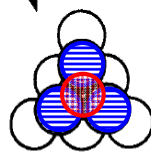
2段目までは同じ



(b) 六方最密充填(3段目が
●の上に来た場合) (A,B,A,B,...)
(3段目の位置は1段目の真上である)

どちらの場合も充填率74.1%

C ○ : 1段目
B ● : 2段目
A ● : 3段目



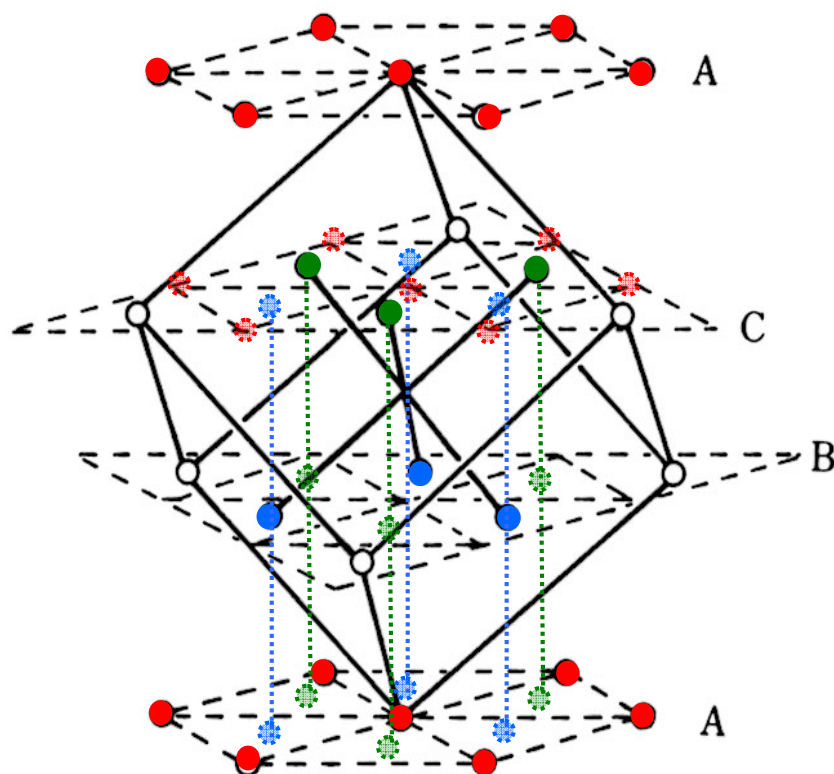
(c) 立方最密充填(3段目が○の上に来た場合)

(A,B,C,A,B,C,...)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)

(3段目の真下には原子がない)

8



A層の●と●の位置に2段目と、3段目の原子を積むと、ABCABC・・・の繰り返しであり、立方最密充填となる。

六方最密充填では、3段目の原子をA層の●と同じ●の位置に置くのでABA B・・・の繰り返しとなる。

立方最密充填構造と面心立方格子

表 1-3 金属の結晶構造

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8			1B	2B	3B	4B	5B
Li (B)	Be (H)													
Na (B)	Mg (H)											Al (F)		
K (B)	Ca (F)(H)	Sc (F)(H)	Ti (H)(B)	V (B)	Cr (B)(H)	Mn (1)	Fe (B)(F)	Co (H)(F)	Ni (H)(F)	Cu (F)	Zn (H)	Ga (2)	Ge (4)	As (6)
Rb (B)	Sr (F)	Y (H)	Zr (H)(B)	Nb (B)	Mo (B)	Tc (H)	Ru (H)	Rh (F)	Pd (F)	Ag (F)	Cd (H)	In (3)	Sn (4.5)	Sb (6)
Cs (B)	Ba (B)	La (H)(F)	Hf (H)	Ta (B)	W (B)(H)	Re (H)	Os (H)	Ir (F)	Pt (F)	Au (F)	Hg	Tl (H)(B)	Pb (F)	Bi (6)

(F) 立方最密パッキング構造, (H) 六方最密パッキング構造, (B) 体心立方構造, 1: 複雑な構造, 2: 斜方晶系, 3: ひずんだ立方最密パッキング構造, 4: 四面体構造, 5: 2 種の同素体, 6: ヒ素型構造

(2) イオン結合

原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。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。**

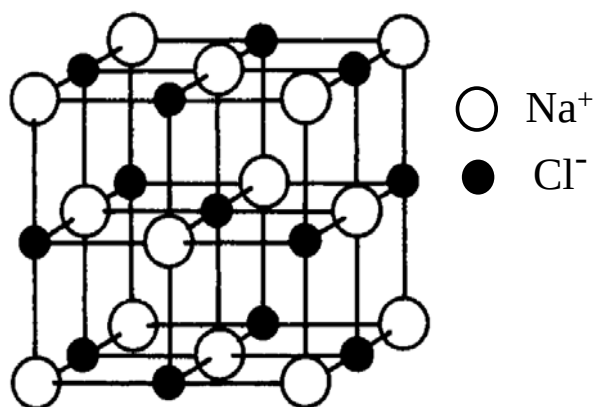
○イオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギーは 496kJmol^{-1} と小さい。一方、Clの電子親和力は 348kJmol^{-1} と大きい。したがって、Naは Na^+ に、Clは Cl^- になりやすい傾向をもち、両者がクーロン引力で結合を作ってNaClとなる。

11

クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりにあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

Na^+ と Cl^- は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。



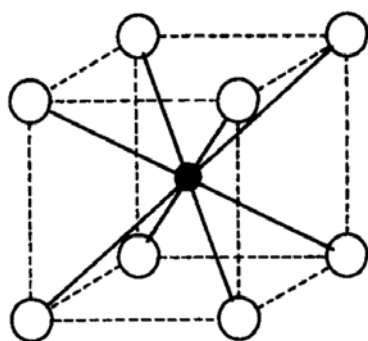
NaClという分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。NaClは分子式ではなく、**組成式**という。

NaCl: 塩化ナトリウム型

NaとClはそれぞれ面心立方格子を形成する。

12

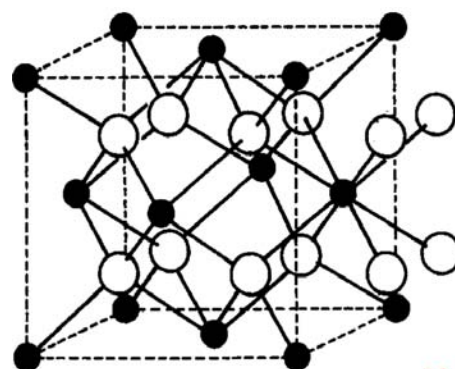
その他の主なイオン結晶とその結晶格子



CsCl: 塩化セシウム型

●: Cs ○: Cl

CsとClはそれぞれ8配位をとり, 単純立方格子を形成する.

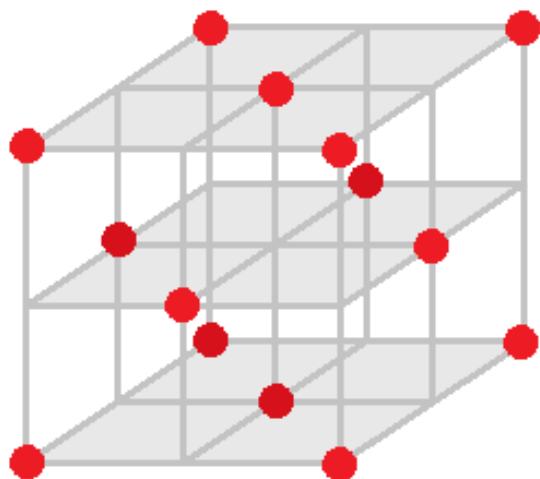


ホタル石(CaF_2)型

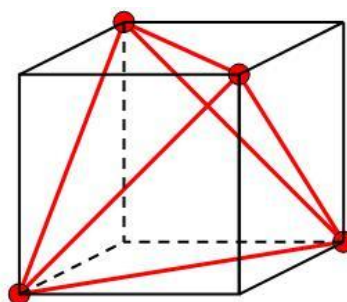
●: Ca ○: F

Caは8配位であり面心立方格子を形成する. Fは, その中にできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である.

13

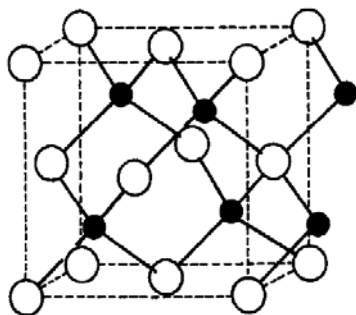


面心立方格子



立方体の中の正四面体

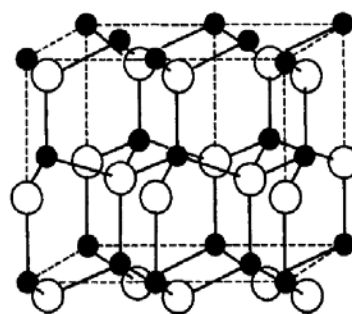
面心立方格子の単位格子は8個の立方体に分けることができる. それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している. この正四面体の中心に別の原子が入ると, 四面体4配位となる.



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S

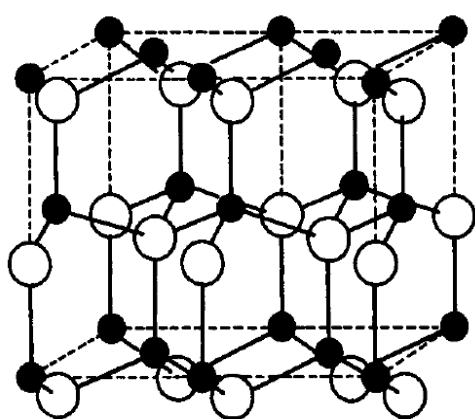
ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている. Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている. をすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる.



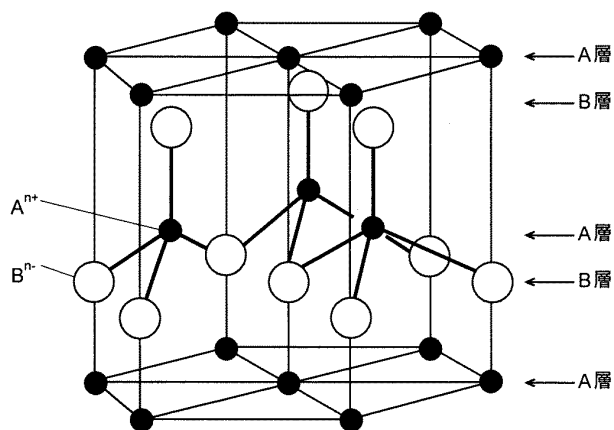
ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている. Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている.



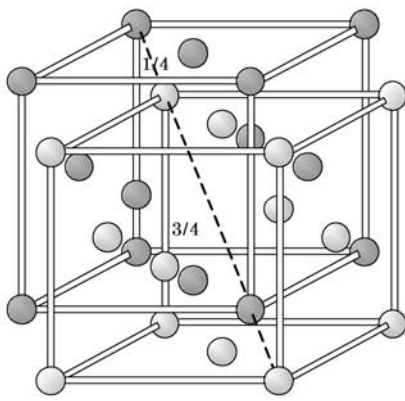
c軸



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S

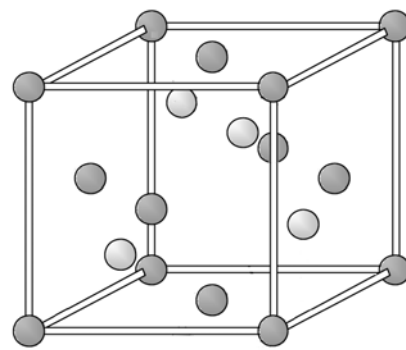
ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている. Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている.



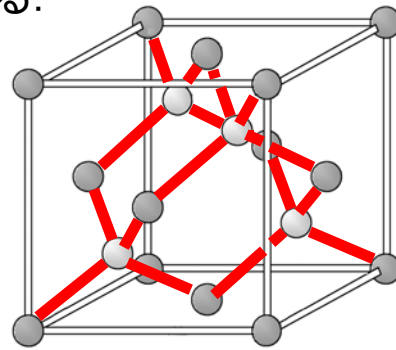
対角線上に1/4だけ移動した
面心立方格子を付け加える

せん亜鉛砒(立方晶系 ZnS)型

Zn と S がそれぞれ面心立方格子をとっている。 Zn が作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心に S が入っている。 Zn と S をすべて C に代えるとダイヤモンド構造になる。



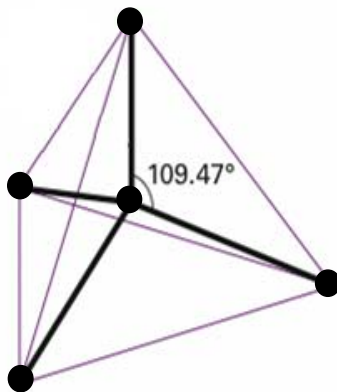
元の面心立方格子の中にある
球だけ残し、外にある球を消去
する。



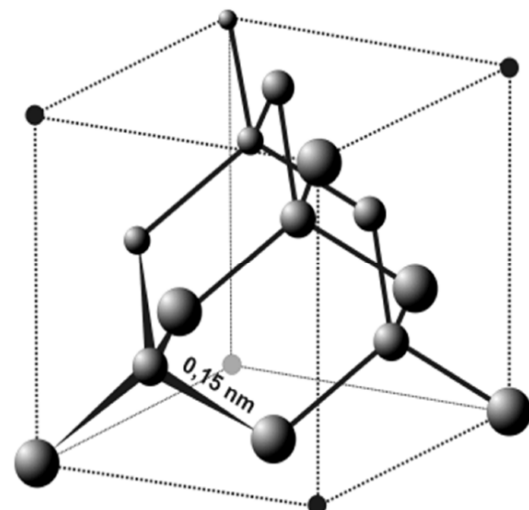
線で結ぶと, ...

ダイヤモンド型構造

ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子は sp^3 混成状態を取っている。その他に、 Si 、 Ge もダイヤモンド型構造を取る。



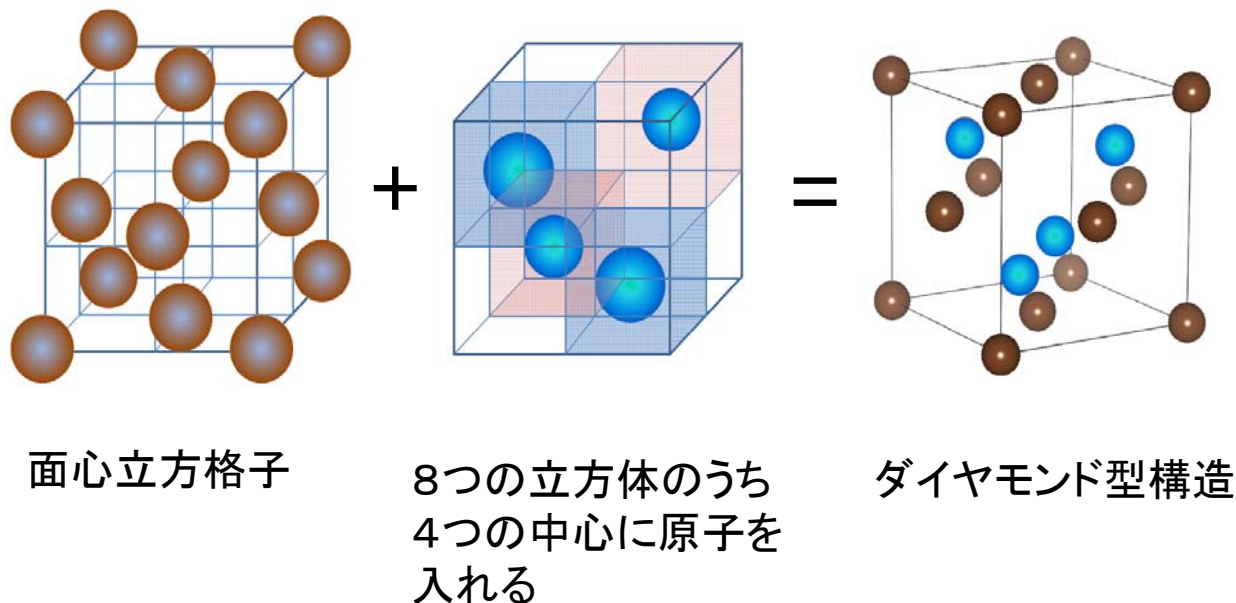
炭素原子の正四面体構造



ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造は、面心立方格子が作る8つの立方体のうち4つの中心に原子を加えた構造をしている。



配位数と配位子

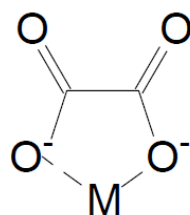
イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。例えば、NaCl型結晶の場合配位数は6である。配位化合物の場合も、中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という。塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子、シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という。

単座配位子の例

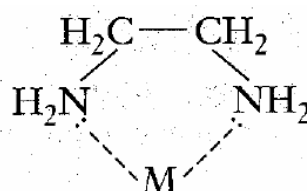
:Cl^- 塩化物イオン
 :CN^- シアノアニオン
 :NH_3 アンモニア
 $\text{H}_2\text{O}:$ 水

$:$ 非共有電子対

2座配位子の例

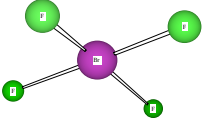
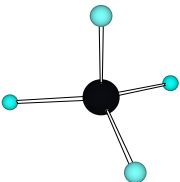
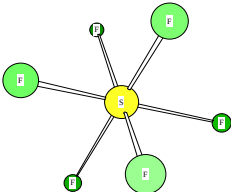


シュウ酸アニオン

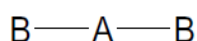


エチレンジアミン

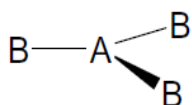
代表的な遷移金属錯体とその形

配位数	錯体の形	例
2	直線 	$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$
4	正方平面 	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	正四面体 	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
6	正八面体 	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

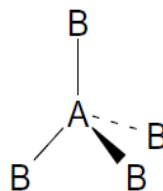
VSEPR理論



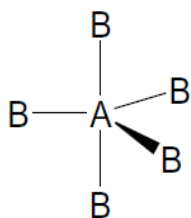
2 直線



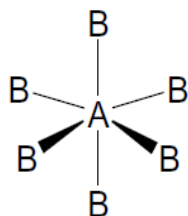
3 平面三角形



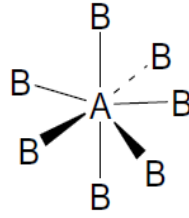
4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

(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

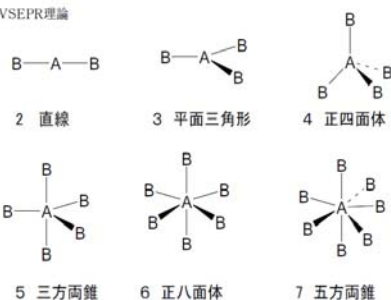
bp; bonded pair 結合電子対

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

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 ₂ H ₂
sp ²	三角形	BCl ₃ , C ₂ H ₄ , 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 ⁺ , SiCl ₄ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , Ni(CO) ₄
sp ³ d	三方両錐	PCl ₅ , AsCl ₅
d ² sp ³	正八面体	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
sp ³ d ²	正八面体	SiF ₆ ²⁻ , SF ₆ , [FeF ₆] ³⁻

VSEPR理論



23

Table 11.1* Some hybridization schemes

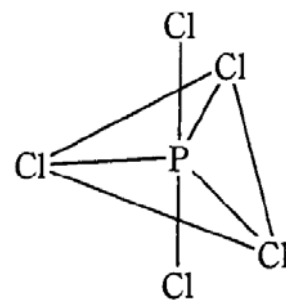
385

Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	<i>sp</i> , <i>pd</i> , <i>sd</i>
	Angular	<i>sd</i>
3	Trigonal planar	<i>sp</i> ² , <i>p</i> ² <i>d</i>
	Unsymmetrical planar	<i>spd</i>
	Trigonal pyramidal	<i>pd</i> ²
	Tetrahedral	<i>sp</i> ³ , <i>sd</i> ³
4	Irregular tetrahedral	<i>spd</i> ² , <i>p</i> ³ <i>d</i> , <i>dp</i> ³
	Square planar	<i>p</i> ² <i>d</i> ² , <i>sp</i> ² <i>d</i>
	Trigonal bipyramidal	<i>sp</i> ³ <i>d</i> , <i>sp</i> <i>d</i> ²
	Tetragonal pyramidal	<i>sp</i> ² <i>d</i> ² , <i>sd</i> ⁴ , <i>pd</i> ⁴ , <i>p</i> ³ <i>d</i> ²
5	Pentagonal planar	<i>p</i> ² <i>d</i> ³
	Octahedral	<i>sp</i> ³ <i>d</i> ²
	Trigonal prismatic	<i>spd</i> ⁴ , <i>pd</i> ⁵
	Trigonal antiprismatic	<i>p</i> ³ <i>d</i> ²

* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

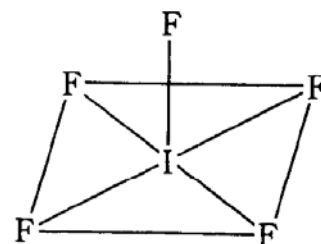
dsp^3 混成: d_z^2 軌道と s, p_x, p_y, p_z 軌道の混成

$[PCl_5]$ 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

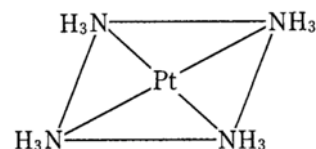
$[IF_5]$ 正方錐型



25

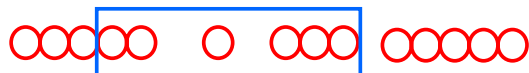
dsp^2 混成: $d_{x^2-y^2}$ 軌道と s, p_x, p_y 軌道の混成

$[Pt(NH_3)_4]$ 正方平面型



d^2sp^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)



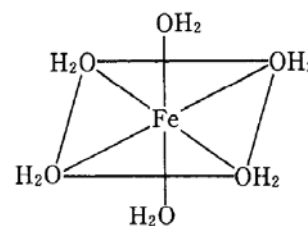
$K_3[Fe(CN)_6]$ 正八面体型

d^2sp^3 混成: $ns, np^3, nd_z^2, nd_{x^2-y^2}$ 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



26

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	$[\text{Cr}(\text{dipy})_3]\text{Br}_2$ ^{*3}	4	$\text{K}_4[\text{CrCl}_6]$
Fe(III)	1	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5	$\text{Fe}(\text{acac})_3$ ^{*4}
Fe(II)	0	$[\text{Fe}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_2$	4	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

*1 内部軌道 ($3d^24s4p^3$).

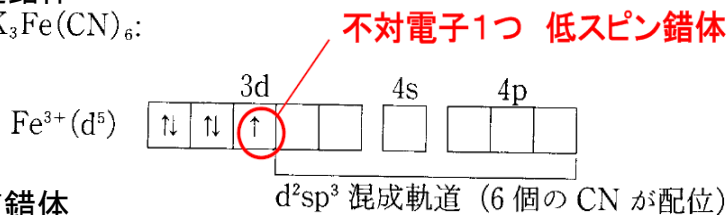
*2 外部軌道 ($4s4p^34d^2$).

*3 dipy : 2, 2'-dipyridyl.

*4 acac : acetylacetone.

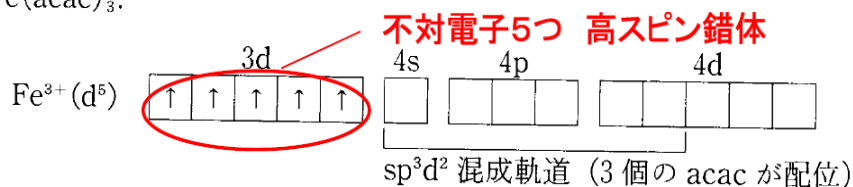
内部軌道錯体

(a) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$:



外部軌道錯体

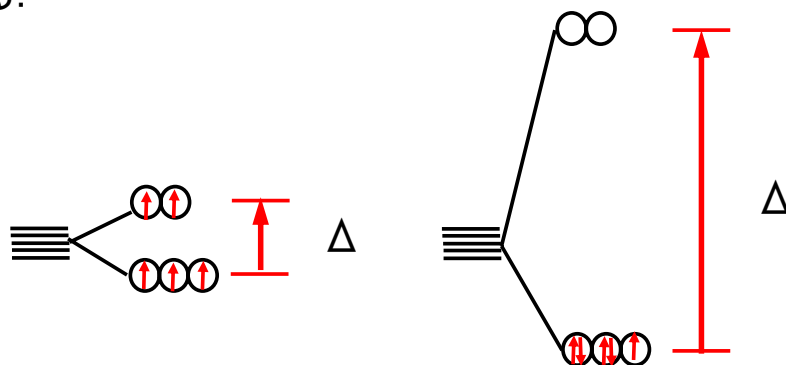
(b) $\text{Fe}(\text{acac})_3$:



27

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

$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

低スピンの d^5 配置

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

弱い配位子

強い配位子

$\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{エチレンジアミン} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$

28

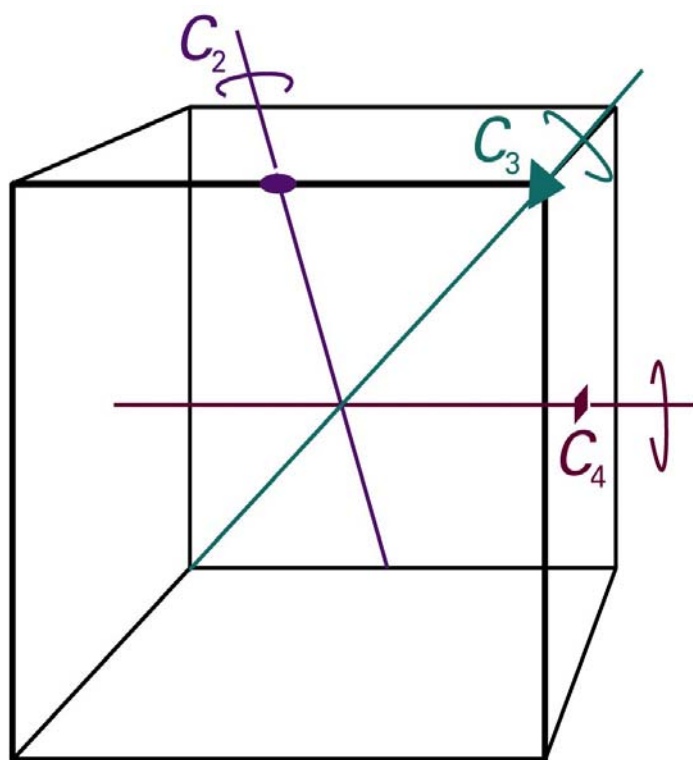
12章 分子の対称

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.

29



C_2 : 2回軸

C_3 : 3回軸

C_4 : 4回軸

$$C_n : n = 360^\circ / \theta$$

Figure 12-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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.

30

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)	$\sigma (S_1)$	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.

31

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}	$2m$	C_{3h}	$\bar{6}$	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	$m\bar{3}$				
O	432	O_h	$m\bar{3}m$						

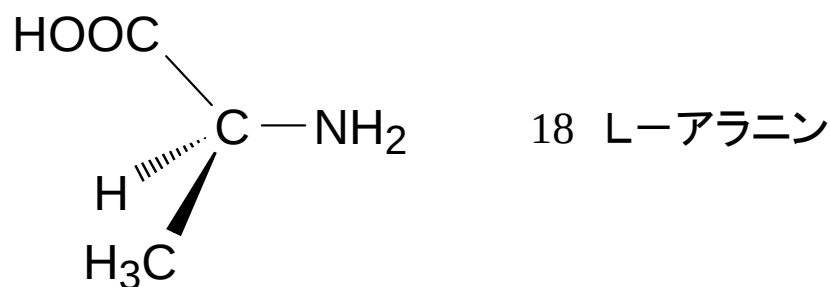
* In the International system (or Hermann–Mauguin system) for point groups, a number n denotes the presence of an n -fold axis and m denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements of the same 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
シェーンフリース系	C_n	σ	σ_h
国際系	n	m	$/m$

32

恒等 identity, E



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.

33

対称軸のまわりの回転 rotation C_n

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

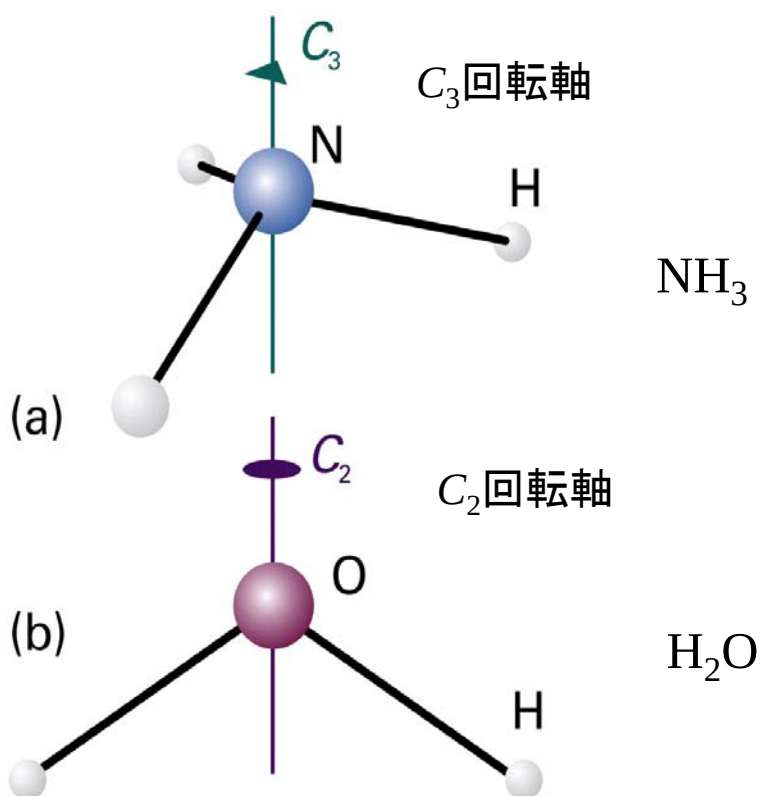


Figure 12-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

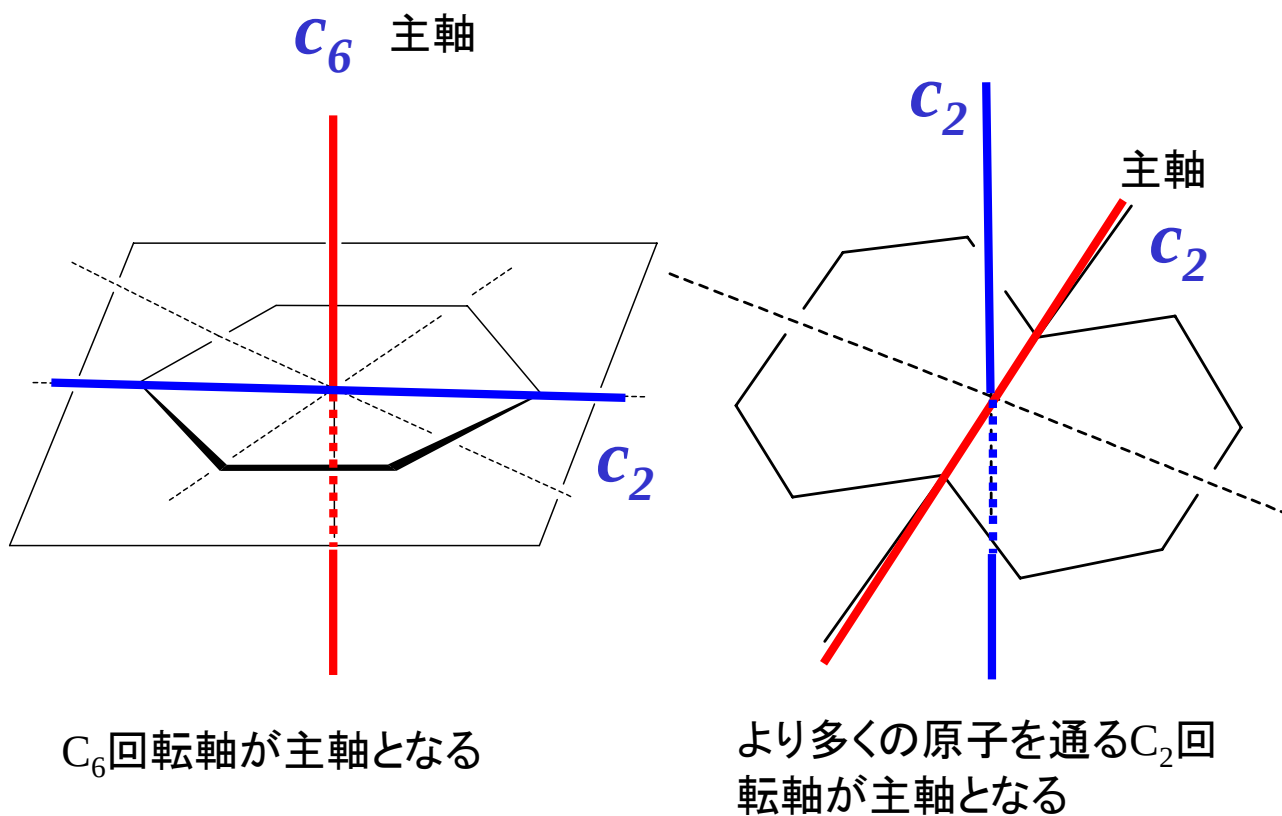
34

対称軸の選び方

主軸:

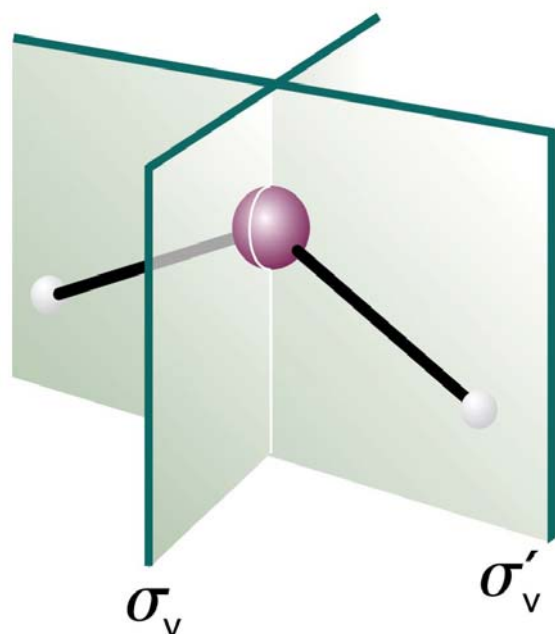
- (1) 1本の回転軸ではその軸を主軸とする.
- (2) n 本の回転軸があるとき, 最大の n の軸を主軸とする.
- (3) 最大の n を有する軸が複数のとき, 最も多くの原子を通過する軸を主軸とする.

35



36

対称面での鏡映 reflection σ



σ_v : 主軸を含む鏡面

(v:vertical)

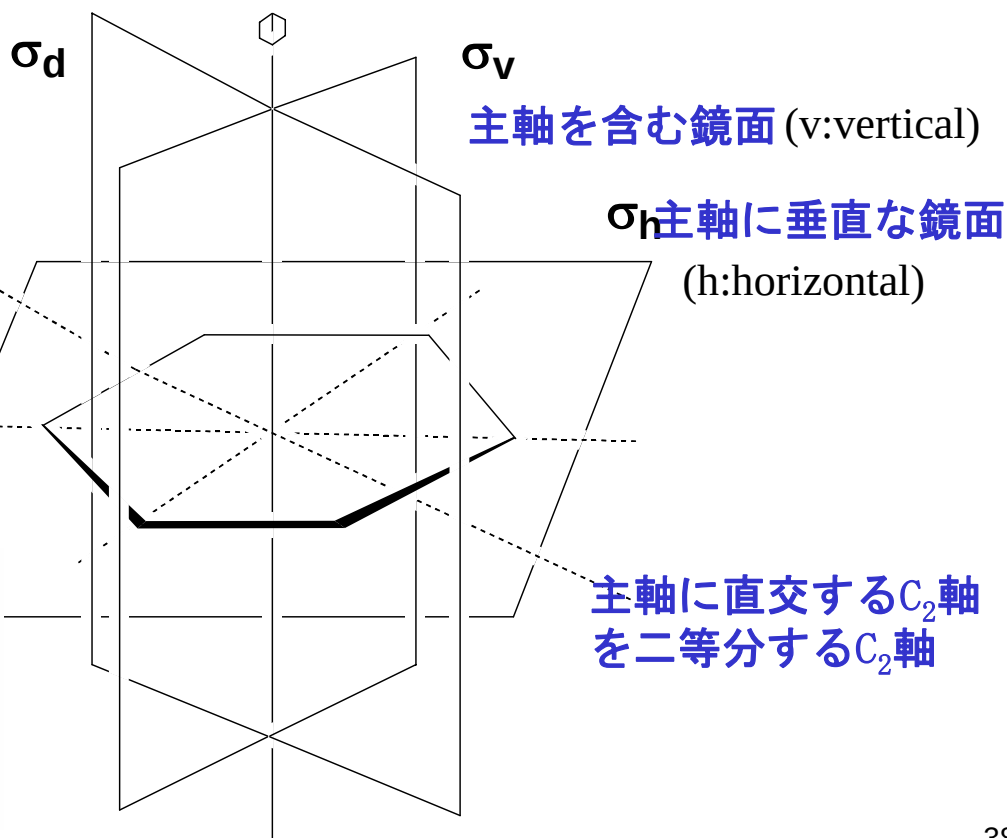
Figure 12-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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.

37

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

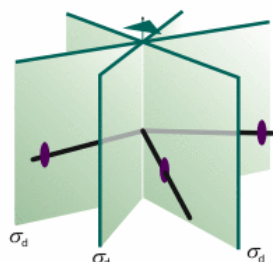
(d:dihedral) σ_d



σ_v 主軸を含む鏡面 (v:vertical)

σ_h 主軸に垂直な鏡面 (h:horizontal)

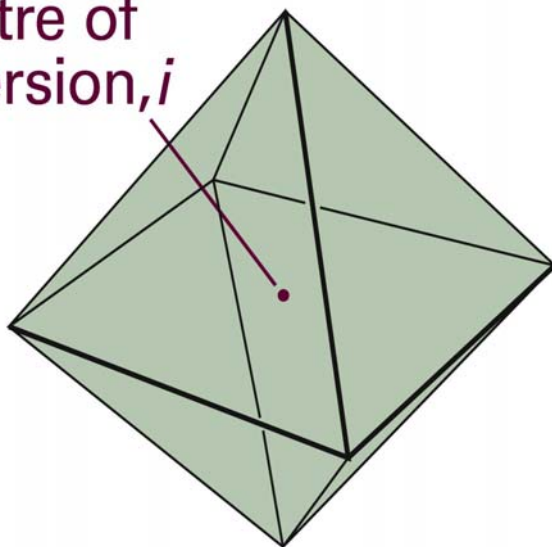
主軸に直交する C_2 軸
を二等分する C_2 軸



38

対称中心による反転 inversion i

Centre of inversion, i



H_2O , NH_3 , CH_4 , 正四面体は対称心を持たない.

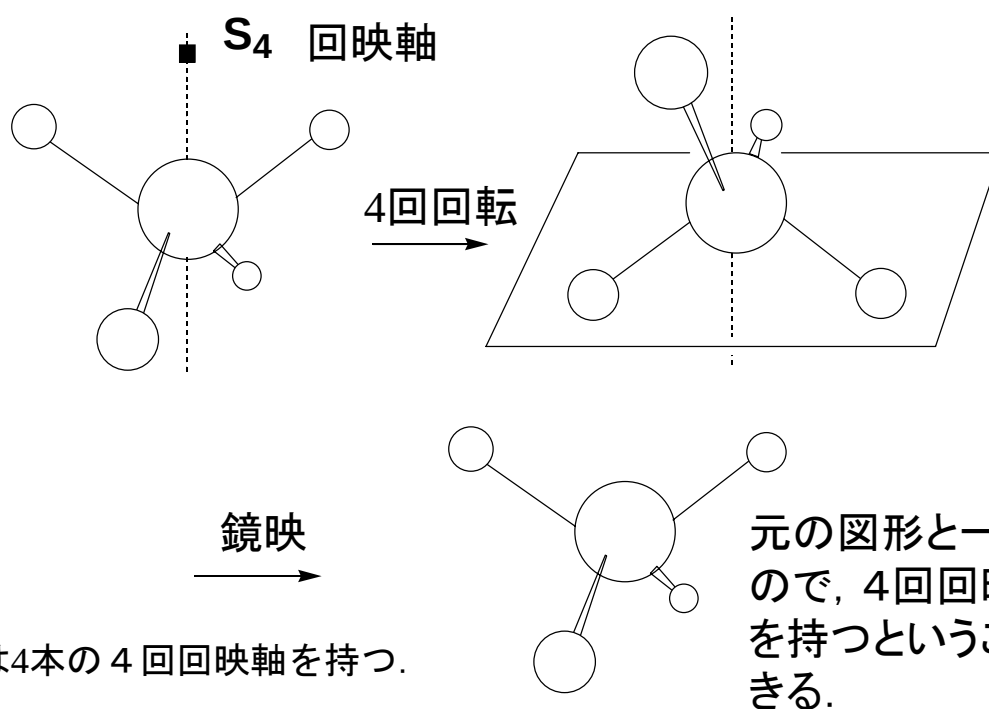
球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ.

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

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。

39

n 回回映 improper rotation S_n



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。

40

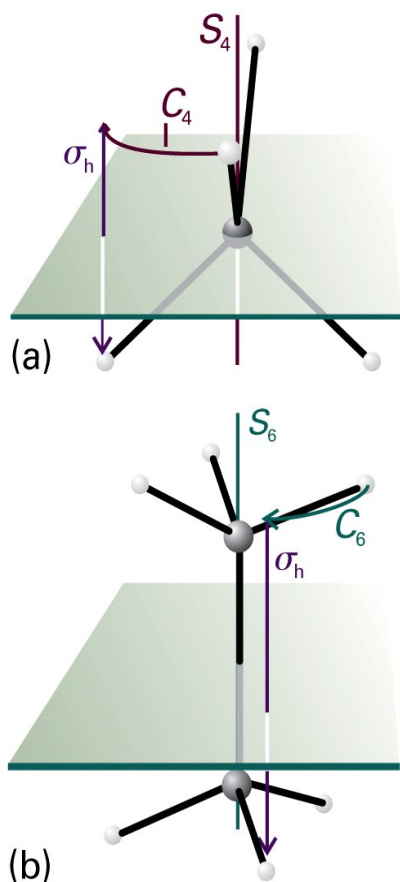


Figure 12-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図12・6

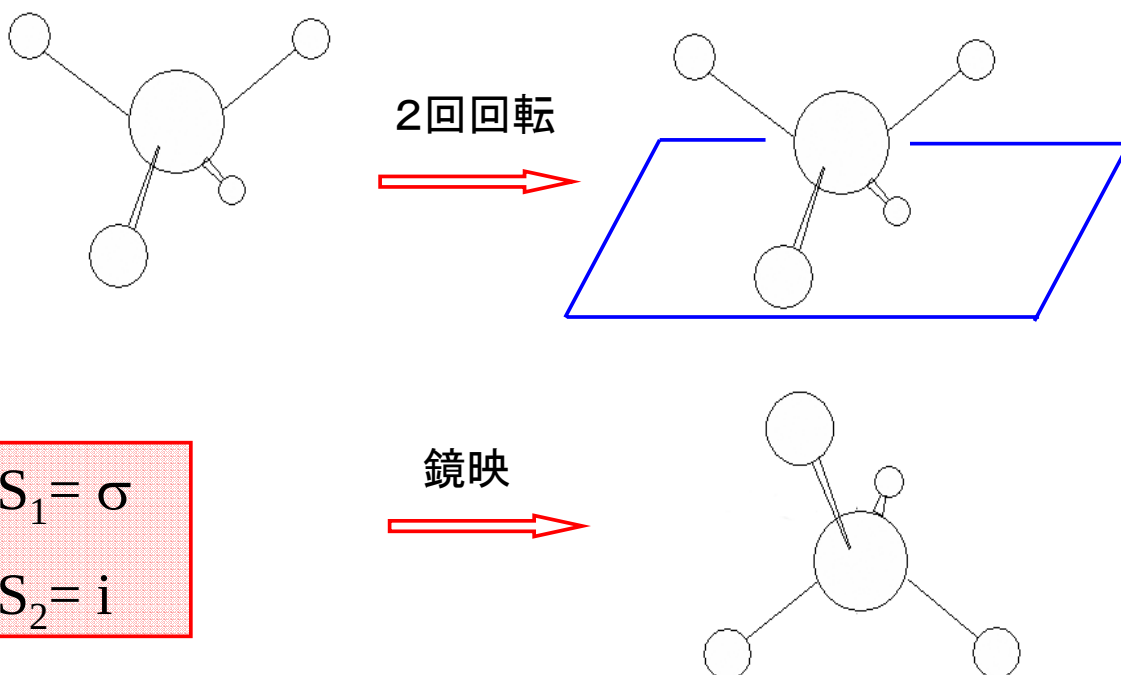
(a) CH_4 分子は4回回映軸(S_4)を持つ.

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.

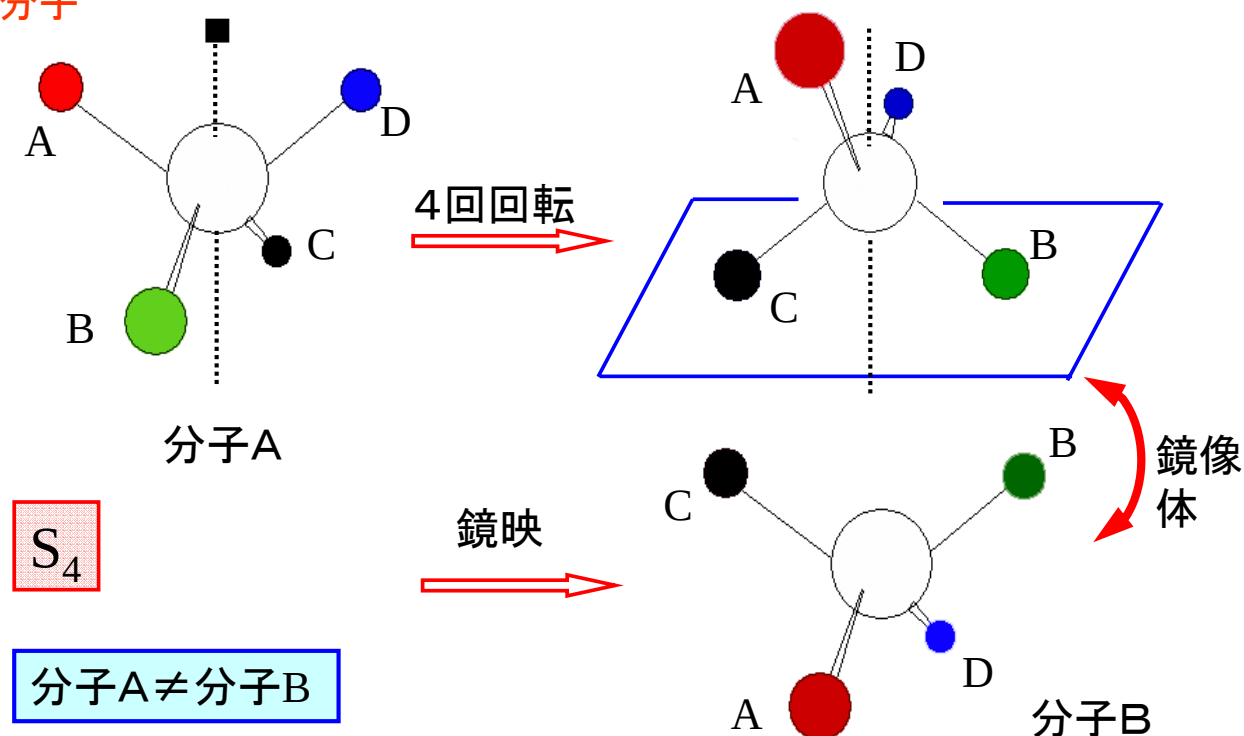
これは、 60° 回転につづいて鏡映を行う.

2回回映 S_2



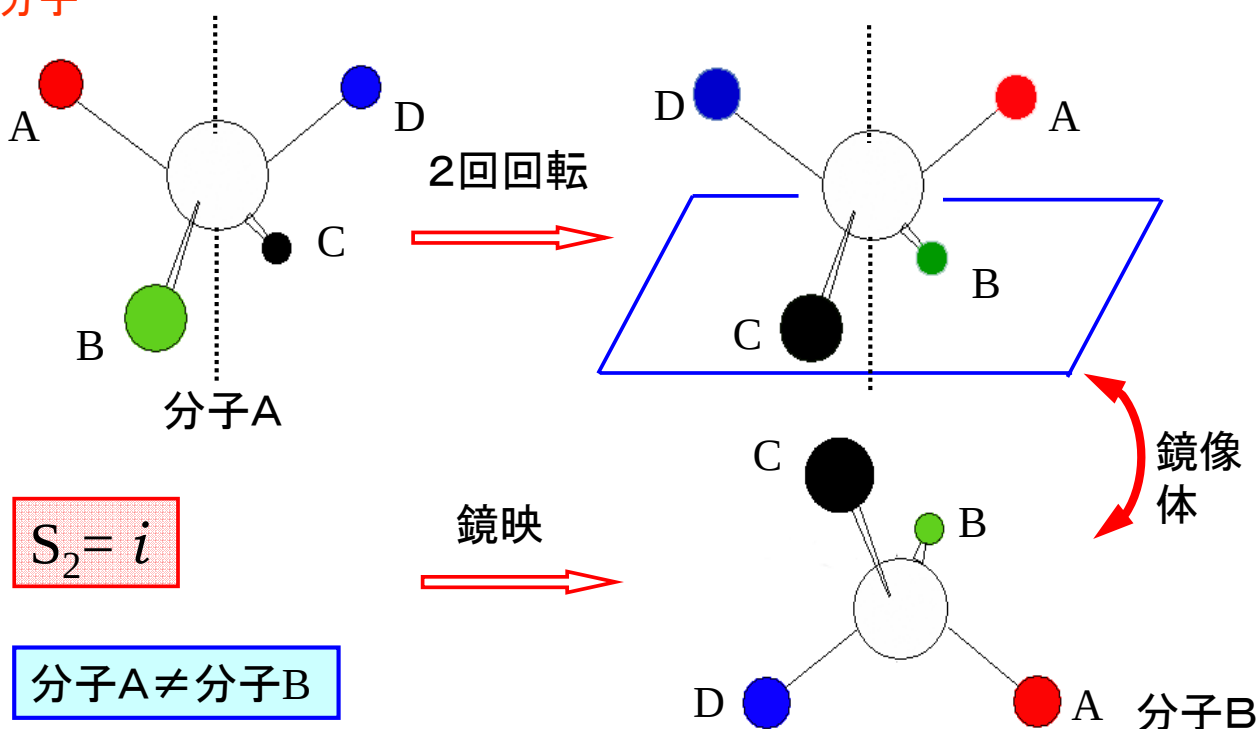
2回回映対称は対称心による反転と同じ対称操作である. 1回回転は何もしないのと同じだから、1回回映対称は鏡映と同じ対称操作である.

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

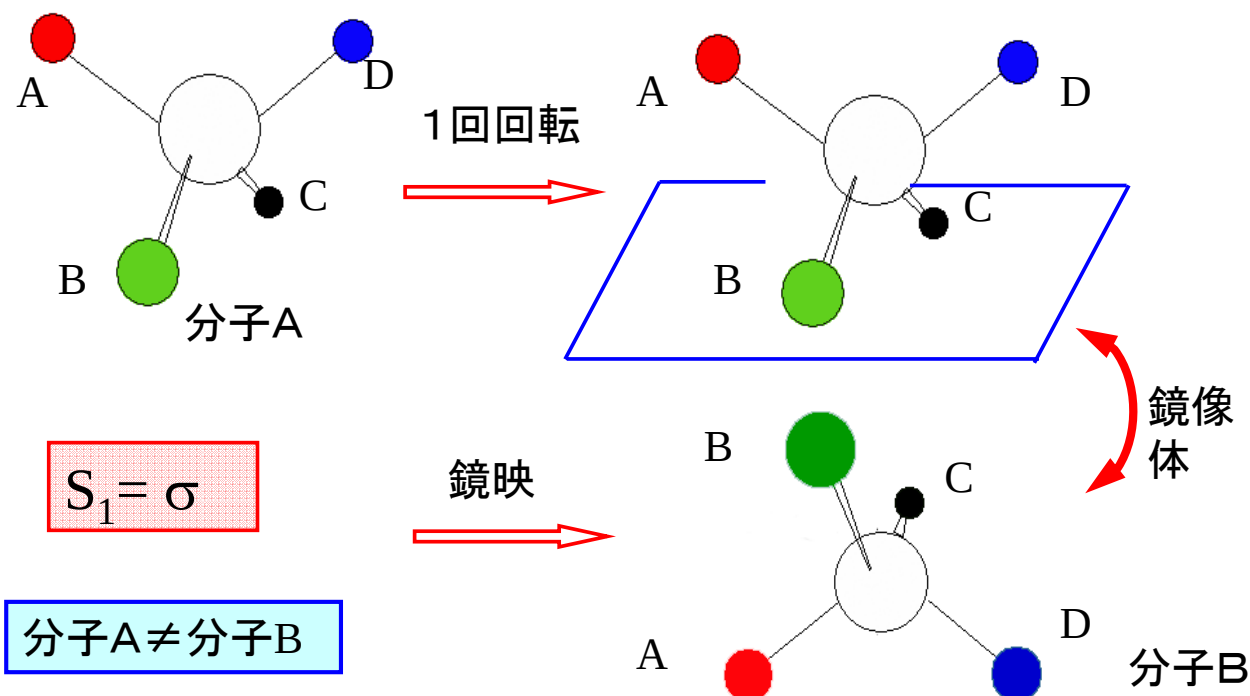


この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は4回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。 43

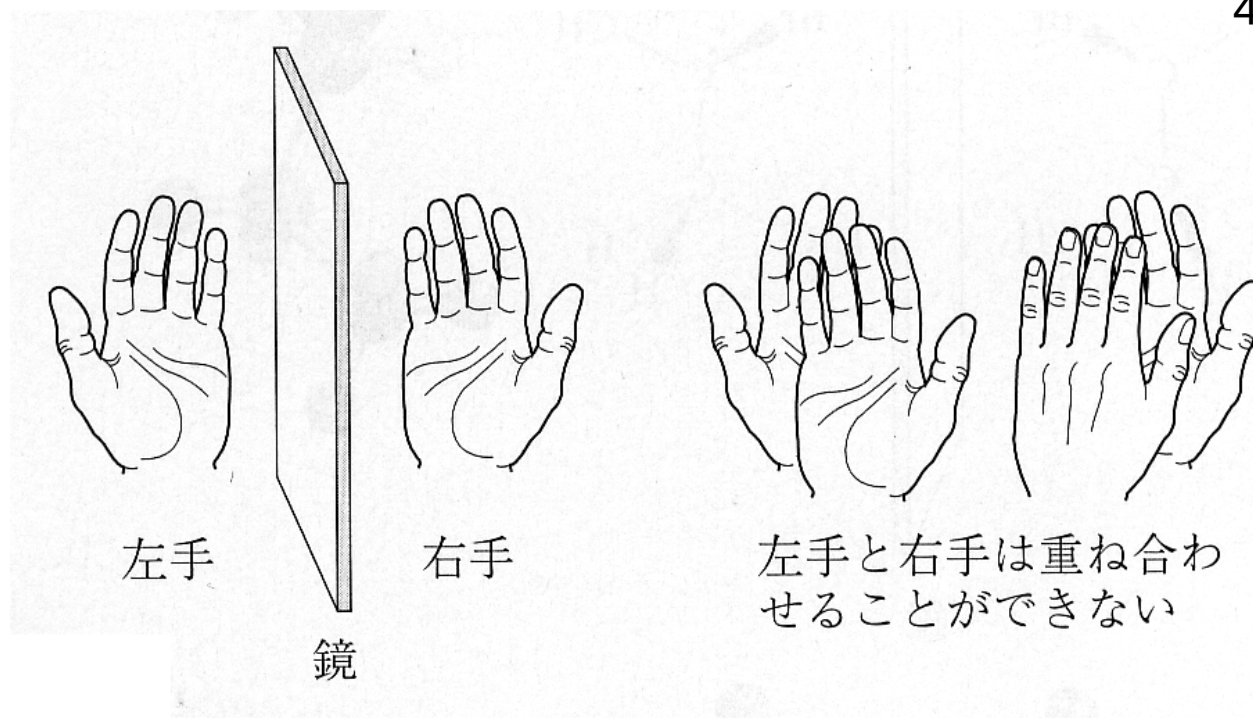
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434



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。 44



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。 45



手は、キラルである。

「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・・・

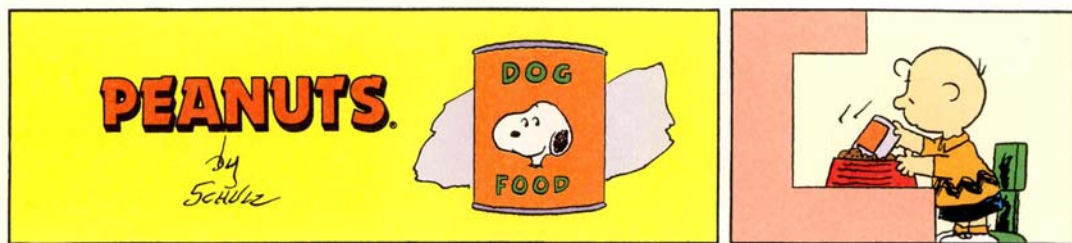


<http://www.chem.uky.edu/research/grossman/stereo/stereogloss.HTML>

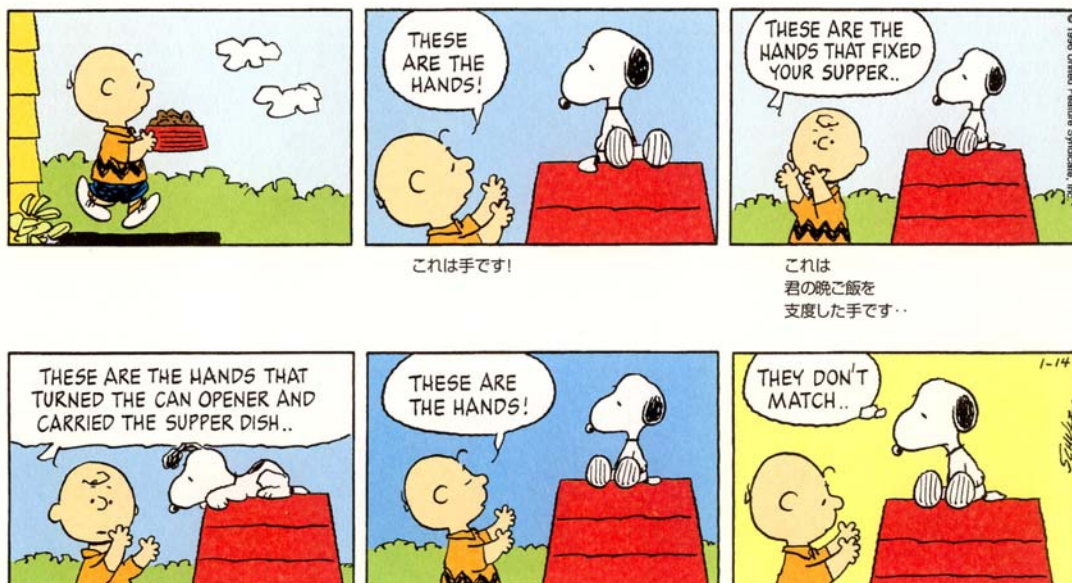
47

1996年

谷川俊太郎訳



ドッグ フード



これは手です！

これは
君の晩ご飯を
支度した手です・・・

これは缶切りを回し
ご飯皿を運んだ手です・・・

これは手です！

不揃いだね・・・

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
体であることをつづ
やく方が面白いと
思います・・・

Sunday Special
Peanuts Series

SNOOPY®

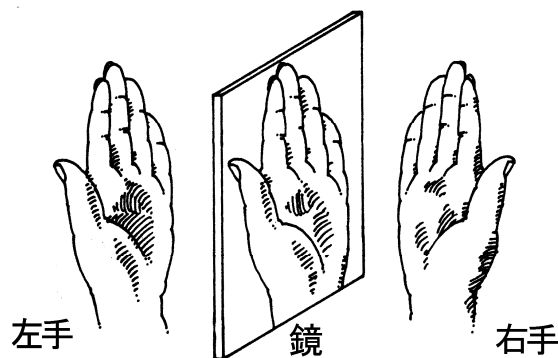
いとしのあなたへ
シュルツ著

谷川俊太郎訳

角川書店(平成15年)

48

対掌性(キラリティー)



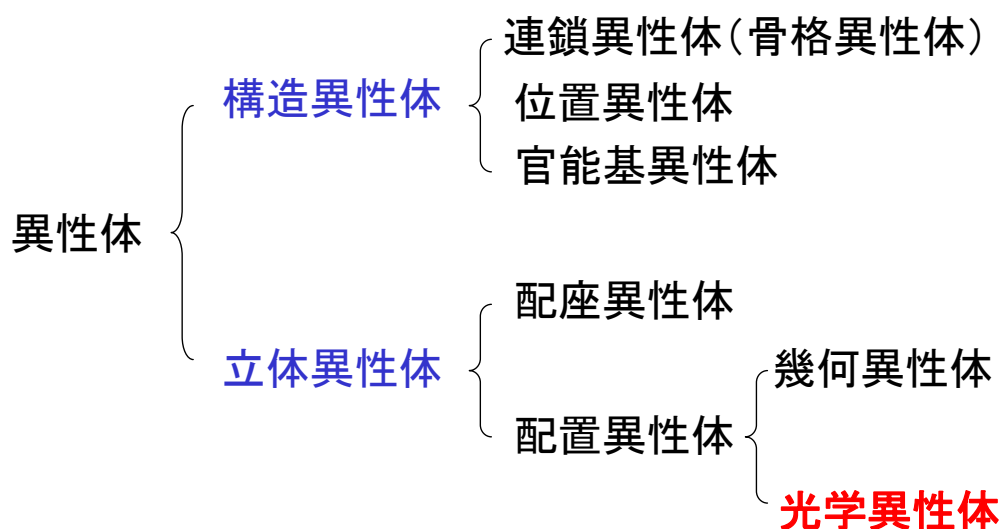
2つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき、すなわち右手と左手の関係にあるとき、この両者は**対掌体(エナンチオマー)**であるという。また、**実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリティー(chirality)**と呼び、またこのような分子は**キラル(chiral)**であるという。実像分子と鏡像分子が一致するときは**アキラル(achiral)**であるという。

49

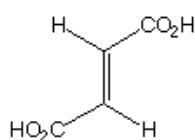
異性体：

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。

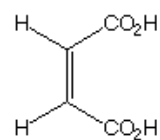
異性体の種類



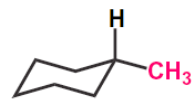
異性体
分子式が同じで
構造が異なる



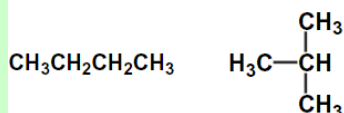
$\neq$



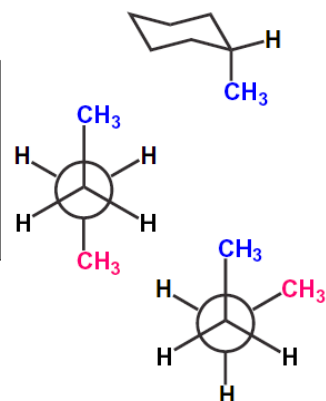
434



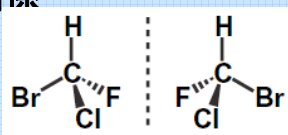
構造異性体
原子が結合する順（つながり方）が異なる



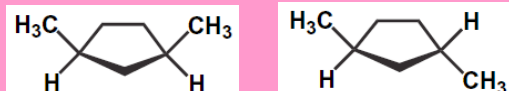
立体異性体
原子が結合する順
は同じで空間的な
配置が異なる



エナンチオマー
互いに重ね合わせることが
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



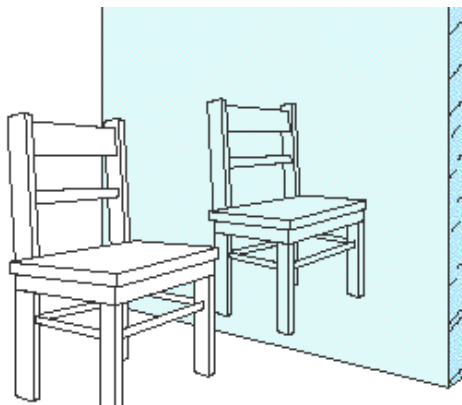
51

キラリティー(対掌性)

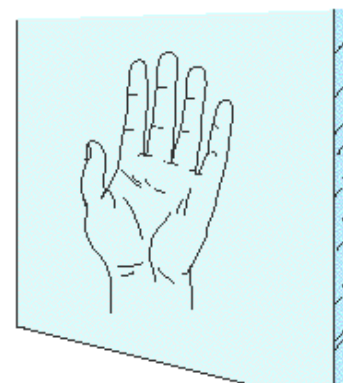
434

“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、ぴったり重ね合わせることができない(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。

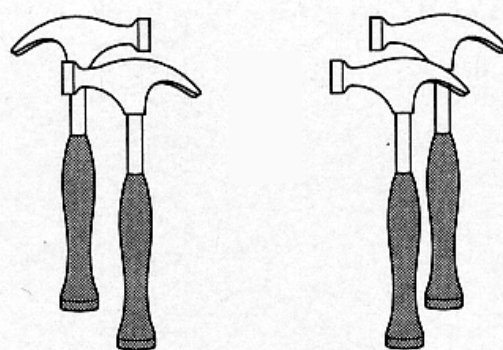
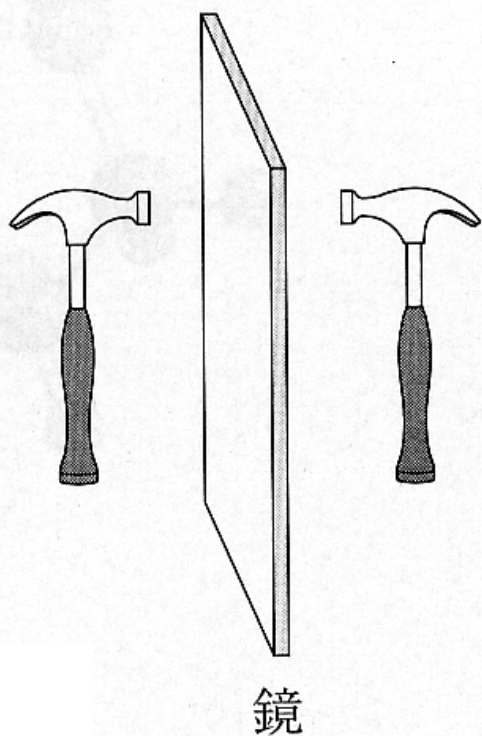


イスはアキラルである。



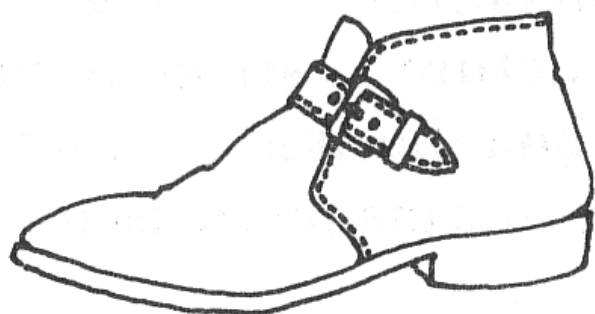
手はキラルである。

52

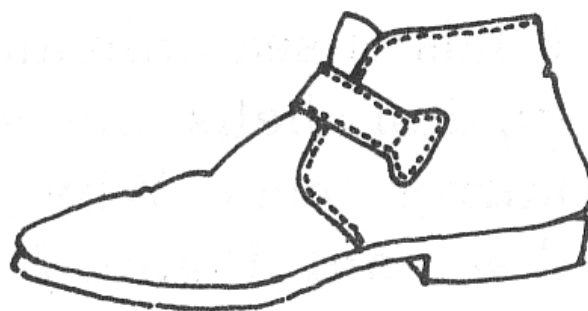


かなづちの像とそ
の鏡像は重ね合わ
せることができる

かなづちは、キラルではない。

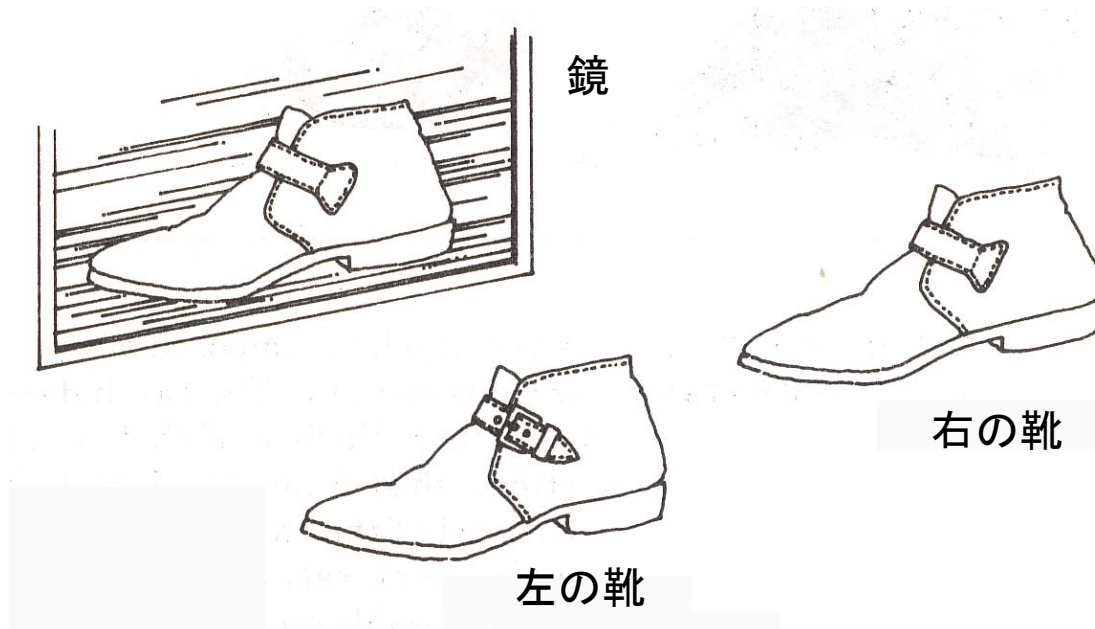


左の靴



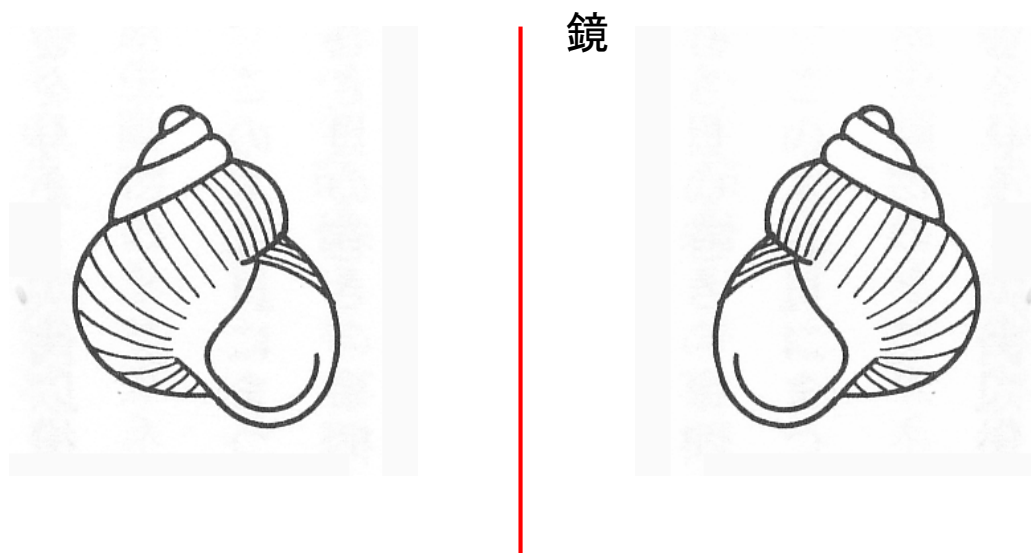
右の靴

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えます。



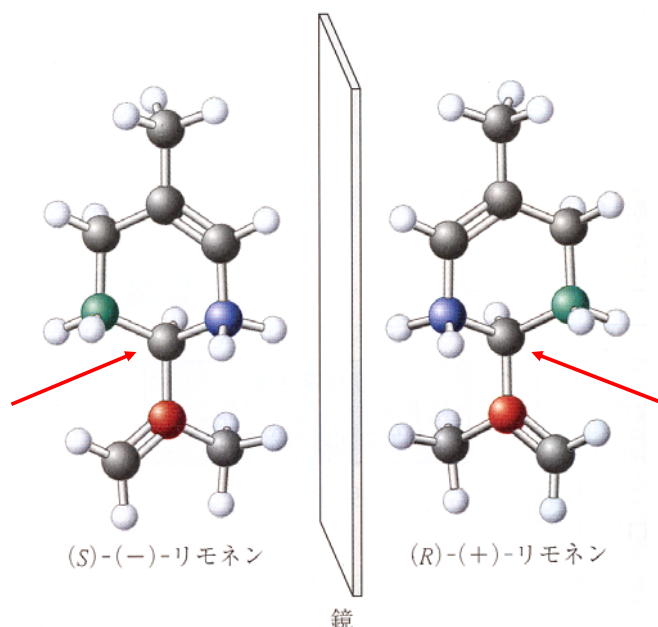
「左の靴」を鏡に写すと、鏡の中には「右の靴」が現れます。元の像（左の靴）と鏡に写った像（右の靴）は、左手と右手と同じように決して重ね合わせることができません。

55

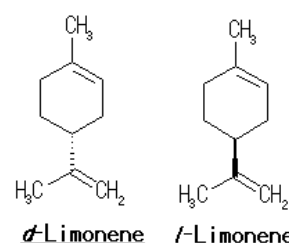


自然界の例では、右巻きの巻貝と左巻きの巻貝は互いに対掌体である。すなわち、巻貝はキラルである。

56



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ピン油の香りがする. 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)



57

6月12日, 学生番号, 氏名

(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.

① VSEPR 則を簡単に説明せよ.

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)

(2) 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.

58