

生物応用化学演習 I

無機化学演習 その3

2013年6月28日

- (1) レポート課題の解答例を解説する.
- (2) ブラベ格子について説明する.
- (3) 演習問題を解答して下さい.

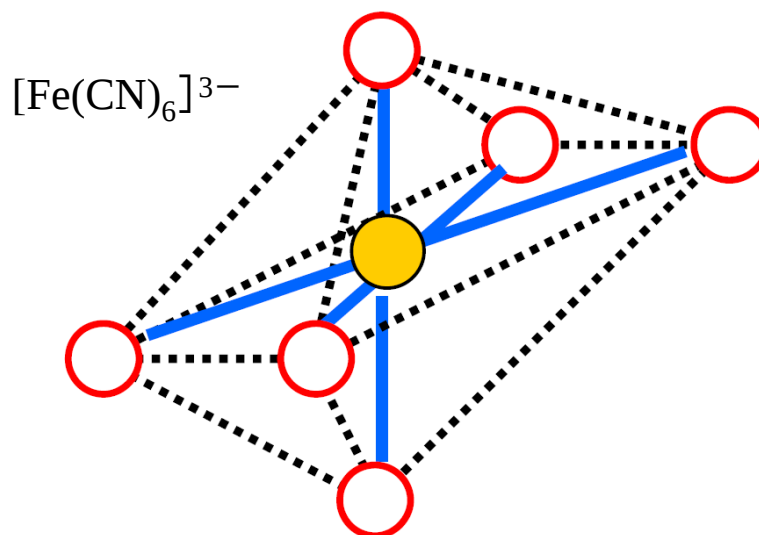
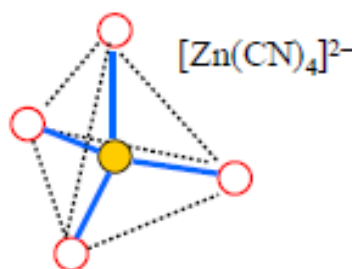
1

生物応用化学演習 I 無機化学演習3

[1] 遷移金属錯体に関する次の問(1)および問(2)に答えよ.

問(1) 例にならって, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の立体的な分子構造を書け.

[例]



問(2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は d^2sp^3 混成オービタルをもつ内部軌道錯体である。この錯体が不対電子 1 つしか持たない低スピン錯体である理由を、配位子場理論を用いて説明せよ。ここで、次に示す分光化学系列を用いよ。

[分光化学系列]

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

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 ($3d^24s4p^3$)。

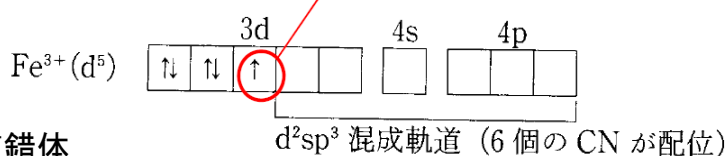
*2 外部軌道 ($4s4p^34d^2$)。

*3 dipy : 2, 2'-dipyridyl.

*4 acac : acetylacetone.

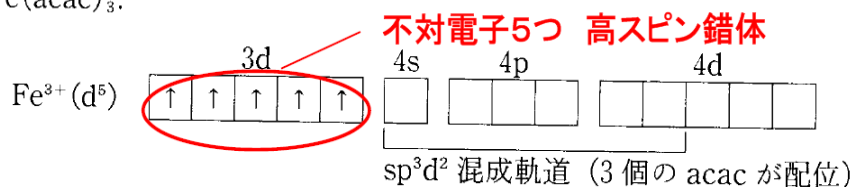
内部軌道錯体

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



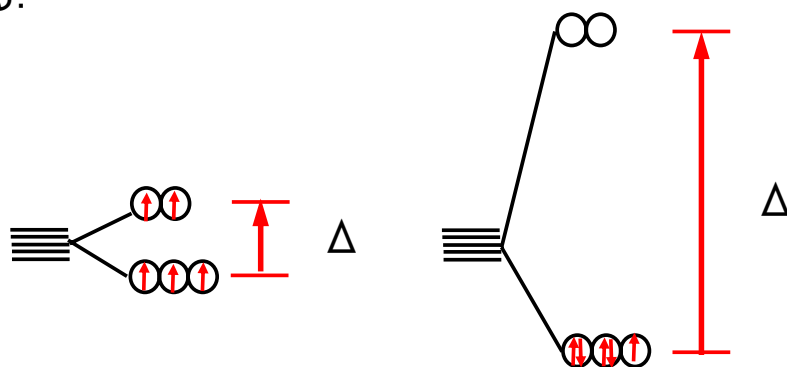
外部軌道錯体

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



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未対電子の数(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
K₃[Fe(CN)₆]

弱い配位子

(分光化学系列)

強い配位子

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

5

[2] 次の文を読んで、以下の問(1)～問(3)に答えなさい。

ある物体は、他のものよりも“対称が高い”。球は立方体よりも対称が高いが、それは球では任意の直径のまわりに、好きな角度だけ回転したあとも同じに見えるのに対して、立方体では特定の軸のまわりに決まった角度だけ回転したとき、つまり、たとえば相対する面の中心を結ぶ軸のまわりに 90° 、 180° または 270° 回転したとき、あるいは相対する頂点を結ぶ軸のまわりに 120° または 240° 回転したときに限って同じに見えるからである。同様に、 NH_3 分子は H_2O 分子よりも“対称が高い”が、それは NH_3 では、ある軸のまわりに 120° または 240° 回転させたあとも同じに見えるのに対して、 H_2O では 180° 回転させたあとにカギって同じに見えるからである。

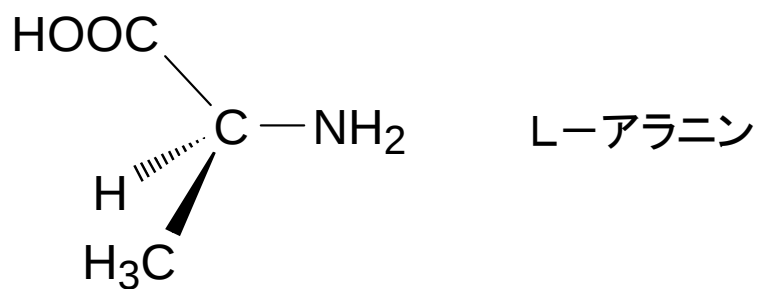
ある操作を行った後で物体がもとと同じに見えるとき、その操作を[①対称操作]という。代表的な[①]には、[②回転]、[③反転]、[④鏡映]がある。おのおのの[①]にはそれに対応する[⑤対称要素]が存在する。これは[⑥線]や[⑦点]や[⑧面]であって、これらの[⑥]、[⑦]、または[⑧]に関して[①]を行うのである。

少なくとも1個の共通の点を不変に保つような、いろいろな操作に対応する[⑤]にしたがって、物体を分類することから[⑨点群]ができる。この種の[①]は5種類ある。結晶を考えるときには、空間における並進からくる対称にも出会う。これらのもっと広義の群を[⑩空間群]という。

問(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1つを選び、分子の名称を示して分子構造を図示せよ

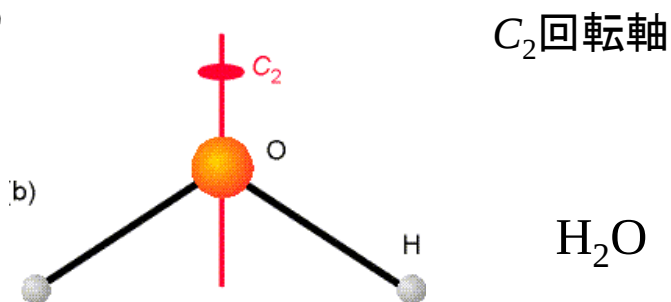
対称操作	記号*	対称要素
1) 恒等(identity)	E	恒等要素
2) 回転(rotation)	C_n	n回回転軸
3) 鏡映(reflection)	$\sigma (S_1)$	鏡面
4) 対称心による反転(inversion)	$i (S_2)$	対称心(対称中心)
5) 回映(improper rotation)	S_n	n回回映軸

恒等 identity, E



対称軸のまわりの回転 rotation C_n

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



対称面での鏡映(reflection)

対称心による反転(inversion)

σ_V : 主軸を含む鏡面

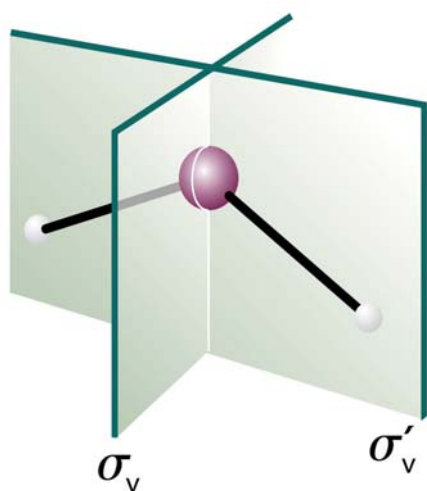
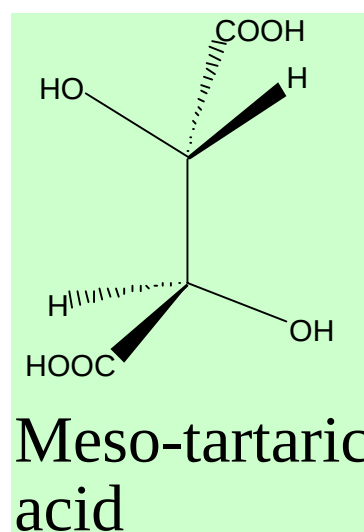
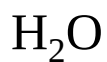


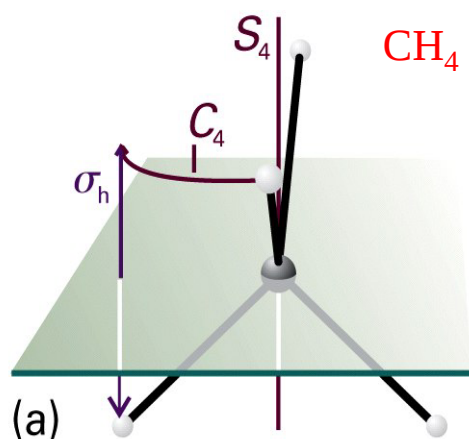
Figure 12-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



メソ酒石酸

回映(improper rotation)

4回回映軸(S_4)



11

[3] 以下の問(1)および問(2)に答えなさい。

問(1) キラルな分子とはどのような分子のことか、またキラルな分子が持つ性質とはどのようなものか説明せよ。

鏡に映った分子の像(鏡像)が元の分子と重ならないとき、その分子はキラルであるという。キラルな分子は光学活性であり、片方の分子が偏光面を右に傾けるとすると、もう一方の分子は偏光面を同じ角度だけ左に傾ける。

問(2) ある分子がキラルであるための条件は何か説明せよ。

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。

[4] 次の文を読んで、以下の 問(1)および問(2)に答えなさい。

問(1) 省略

問(2) 立方最密充填(ccp)構造および六方最密充填(hcp)構造について説明せよ。

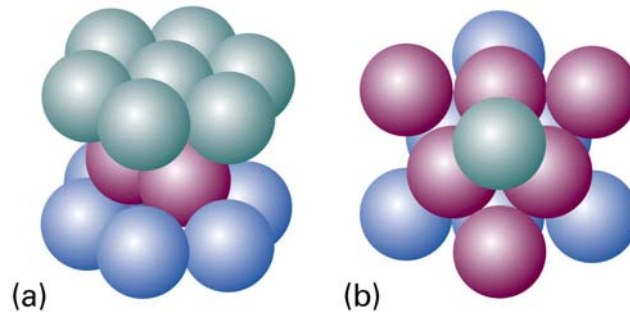
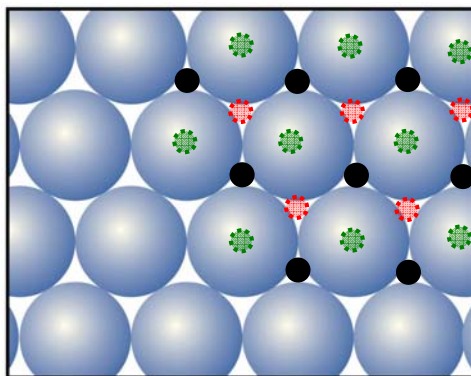


図20・35

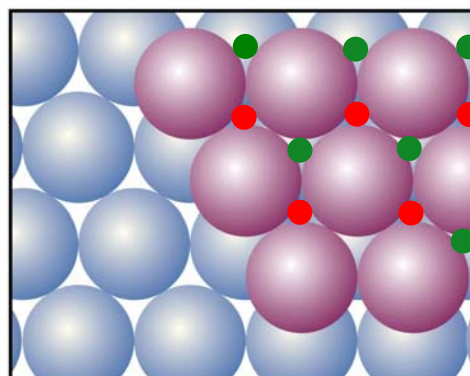
(a) ABAパターン. 六方対称を持つ. ABAパターンを繰り返すと ABABABAB...の層構造ができる(六方最密充填, hcp).

(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).

13



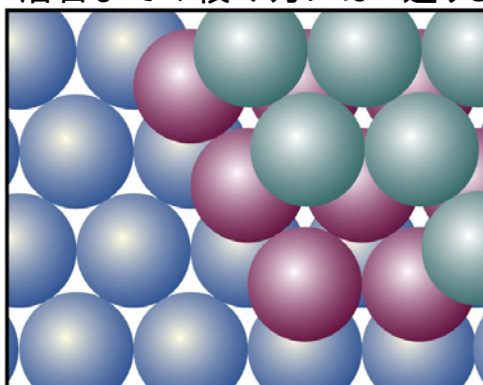
最密充填球第1層A



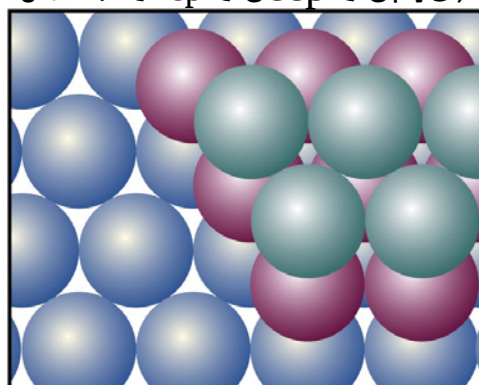
最密充填球第2層AB

3層目は
●と
●の上に乗る
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通りしかないのでhcpでもccpでも同じ)



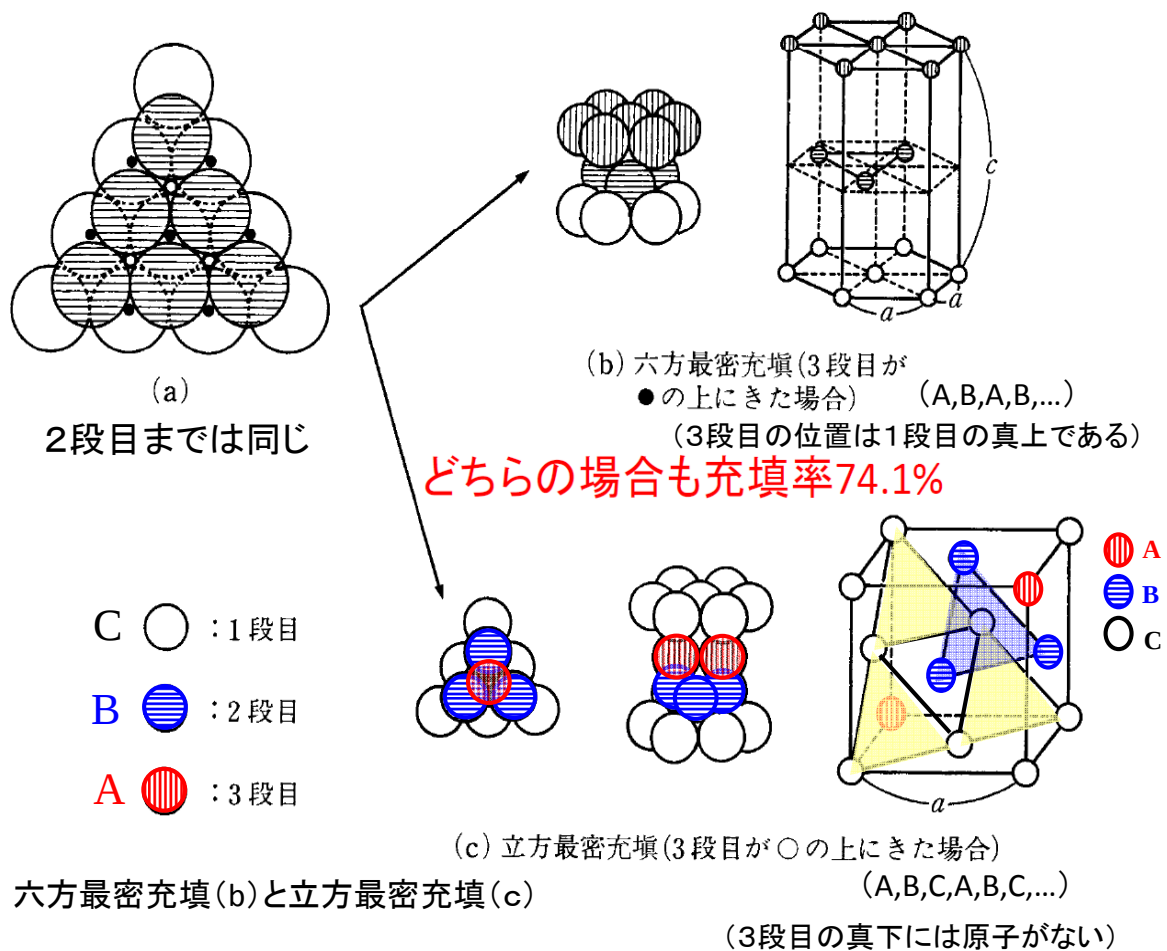
(a) 最密充填球第3層ABA
hcp ●●●



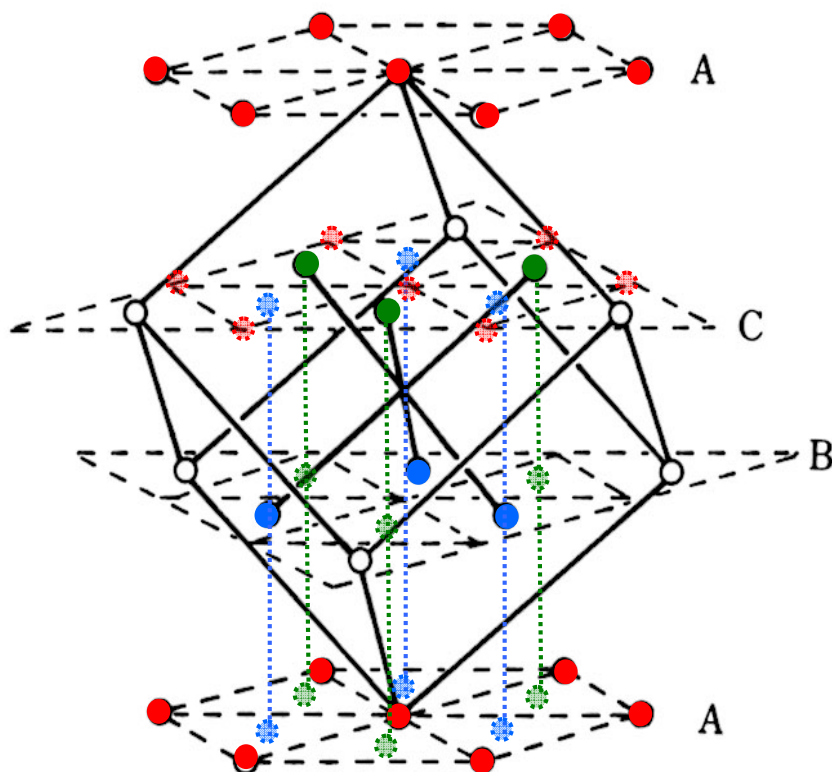
(b) 最密充填球第3層ABC
ccp ●●●

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

14



15



A層の●と●の位置に2段目と、3段目の原子を積むと、ABCABC...の繰り返しである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。

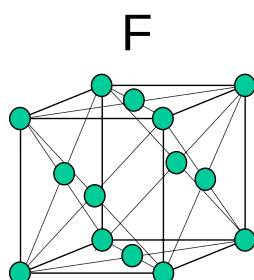
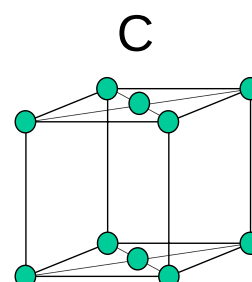
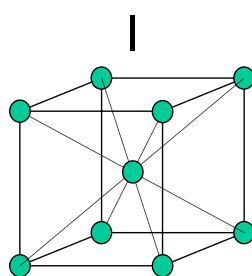
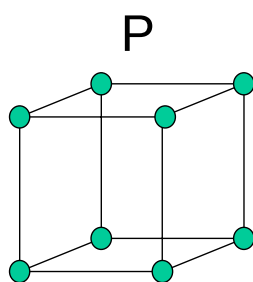
立方最密充填構造と面心立方格子

7晶系と14種類のブラベ格子

晶系	対称
立方晶系 本	P, I, F C_3 軸4 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系 本	P, I C_4 軸1 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
斜方晶系 本	P, C, I, F C_2 軸3 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$
単斜晶系 本	P, C C_2 軸1 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
三斜晶系	P なし
六方晶系 本	P: 単純格子 I: 体心格子 C_6 軸1
三方晶系 本	F: 面心格子 P(R): 底心格子 C_3 軸1

17

4種類の格子: 単純格子(P)、体心格子(I)、面心格子(F)、底心格子(C)



単純格子(P)

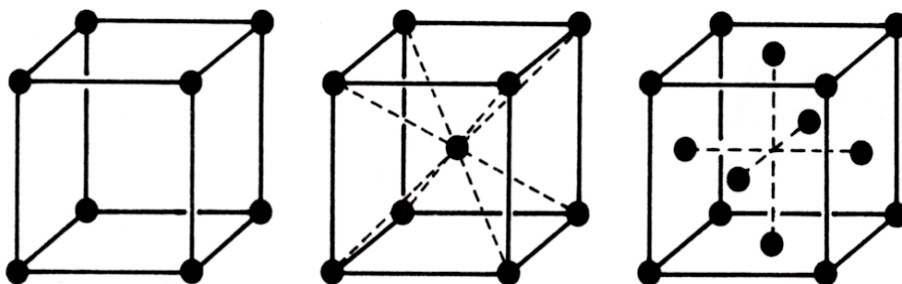
体心格子(I)

面心格子(F)

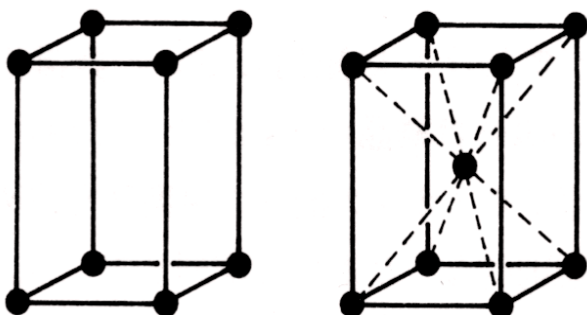
底心格子(C) (他に(A),(B)もある)

18

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

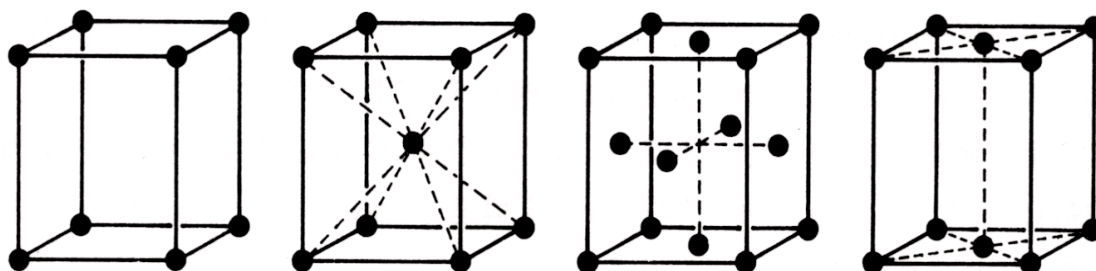


正方晶系 P, I $a=b \neq c,$

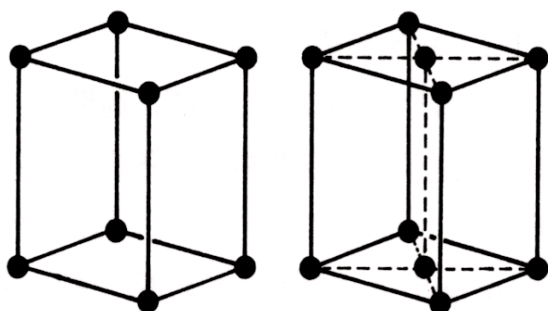


19

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

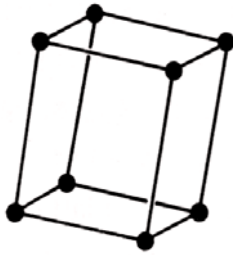


单斜晶系 P, C $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

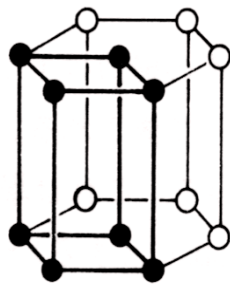


20

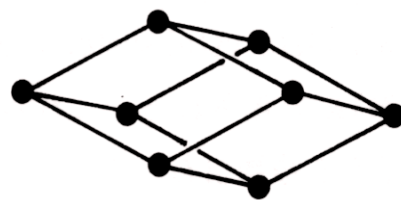
三斜晶系 P $a \neq b \neq c, \alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$



六方晶系 P
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$



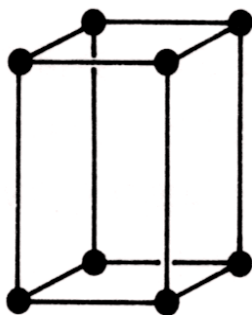
三方晶系(菱面体) P(R)
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



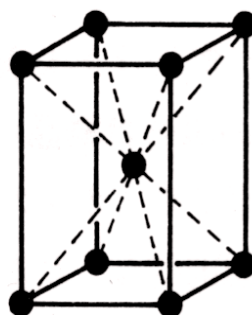
21

問題 下に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？

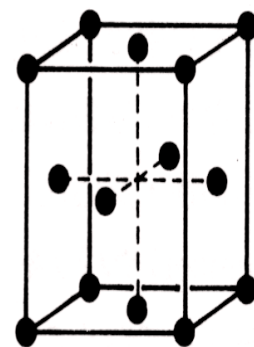
正方晶系 P, I
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



単純正方格子P



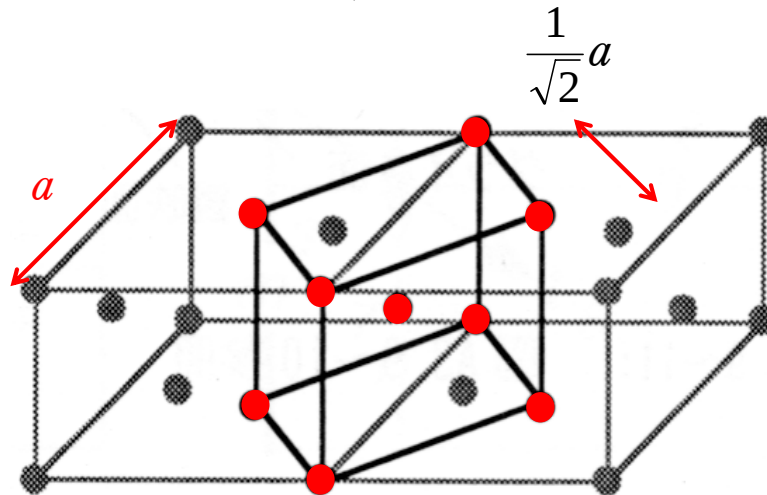
体心正方格子I



面心正方格子Fは
 ブラベ格子に含まれないのか？

22

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るために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.

「物質の対称性と群論」今野豊彦著, 共立出版(2001)

23

単位格子を上下、左右、前後の3方向に繰り返していけば、結晶ができあがる。このとき単位格子を回転させてはいけなくて、あくまでも単位格子を平行移動させるだけである。だから単位格子は必然的に円錐や三角錐でなく、立方体、直方体などの平行六面体となる。この平行六面体がどのような形をしているか、つまり単位格子がどのような対称性をもっているかで7種類の結晶系に分類することができる。対称性の高い方から、立方晶(等軸晶)、正方晶、三方晶(菱面体晶)、六方晶、斜方晶(直方晶)、単斜晶、三斜晶である。

このように単位格子自身が持つ対称性では7種類に分類されるのだが、これにさらに並進対称性も考えて分類すると14種類となる。これが、ブラベー格子である。並進対称性とは、どう平行移動させたときに元と重なるかである。

「物質の対称性と群論」今野豊彦著, 共立出版(2001)

24

単位格子である限り、単位格子の一边分の長さをその辺に平行に平行移動させれば、元と重なるから(当たり前)、単位格子は一边分の並進対称性は必ず有しているといえる。

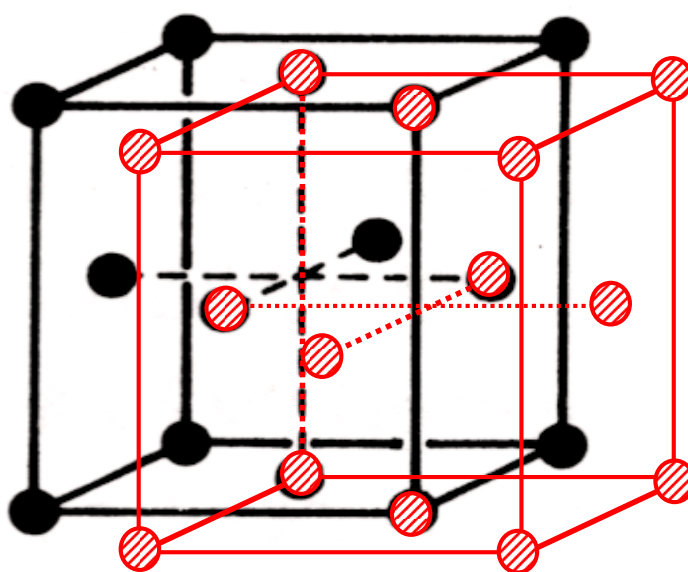
種類が増えるのは、面心や体心にも原子が存在した場合のためである。例えば立方晶の面心に原子があれば、単位格子一边分も動かさなくても、例えば $(a/2, a/2, 0)$ 動かすだけで、元と重なる。これは動かす距離が一边分より小さいから(一边の整数倍で表現できないから)、面心に原子がないものとは別に考える必要がある。**面心に原子があるものと、ないものでは並進対称性がちがう**のである。

ちなみに**面心や体心以外の場所に原子を追加してもブラベー格子にはならない**。そのような原子は他の原子と同じ環境にない(その原子を中心に見たときの配列が違う)からである。

「物質の対称性と群論」今野豊彦著、共立出版(2001)

25

立方晶の面心に原子があれば、単位格子一边分も動かさなくても、例えば $(a/2, a/2, 0)$ 動かすだけで、元と重なる。



● : 元の面心立方格子

⦿ : $(a/2, a/2, 0)$ 平行移動した面心立方格子

このように考えていくと、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。