

生物応用化学演習 I

無機化学演習 その3

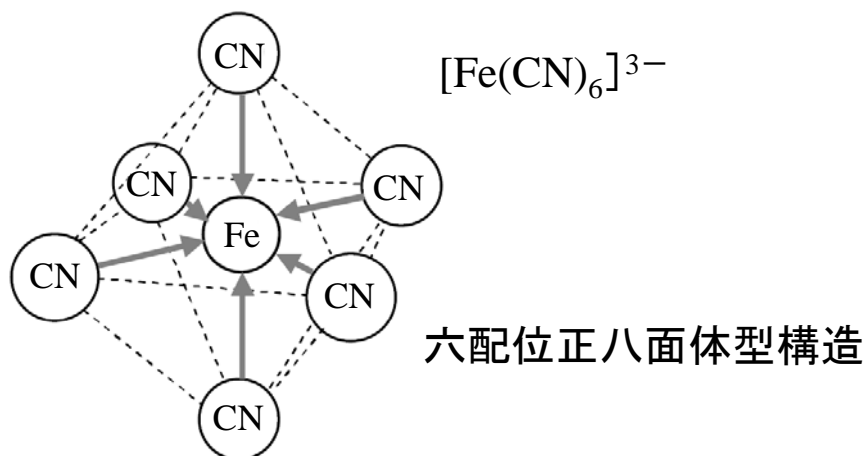
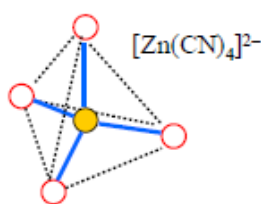
2014年7月28日

レポート課題3の解答例

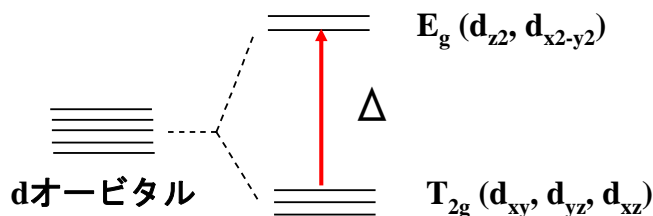
1

[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]



六配位正八面体構造の場合、中心金属の5つのdオービタルは右図のように2つと3つに分裂する。分裂幅 Δ を配位子場分裂という。



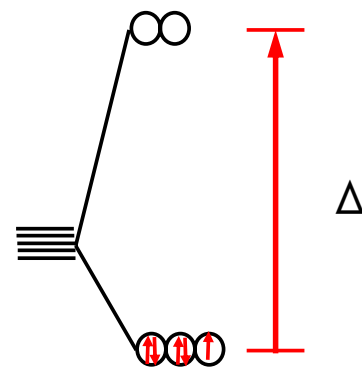
問(2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は d^2sp^3 混成オービタルをもつ内部軌道錯体である。この錯体が不対電子1つしか持たない低スピン錯体である理由を、配位子場理論を用いて説明せよ。ここで、次に示す分光化学系列を用いよ。

[分光化学系列]

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

分光化学系列とは、配位子場分裂が大きい順に配位子を並べたものである。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。

CN^- は大きな配位子場分裂を与える配位子である。 Fe^{3+} の最外殻電子配置は d^5 であり、エネルギーの低い3つの d 軌道に入るため、不対電子は1つしかない。



低スピンの d^5 配置
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

[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° 回転させたあとのみに限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] という。代表的な [①] には、[②], [③], [④] がある。おのおのの [①] にはそれに対応する [⑤] が存在する。これは [⑥] や [⑦] や [⑧] 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。

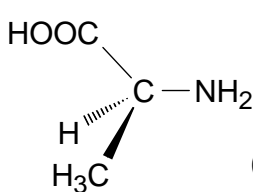
少なくとも1個の共通の点を不変に保つような、いろいろな操作に対応する [⑤] にしたがって、物体を分類することから [⑨] ができる。この種の [①] は5種類ある。結晶を考えるときには、空間における並進からくる対称にも出会う。これらのもっと広義の群を [⑩] という。

問(1)文中の [①] ~ [⑥] に当てはまる語句または記号を記せ。

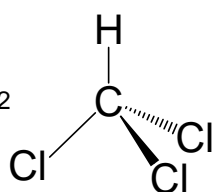
- [① 対称操作], [② 回転], [③ 鏡映]
 [④ 反転], [⑤ 対称要素], [⑥ 回転軸]
 [⑦ 鏡面], [⑧ 対称心], [⑨ 点群]
 [⑩ 空間群]

問(2) 5種類の [①] の名称を挙げ、その記号(シェーンフリース)と [⑤] を示せ。そして、その [①] をもつ分子1つを選び、分子の名称と点群を示して分子構造を図示せよ。

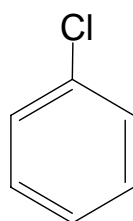
対称操作	記号	対称要素
1) 恒等(identity)	E	恒等要素
2) 回転(rotation)	C_n	n回回転軸
3) 鏡映(reflection)	$\sigma(S_1)$	鏡面
4) 対称心による反転(inversion)	$i(S_2)$	対称心(対称中心)
5) 回映(improper rotation)	S_n	n回回映軸



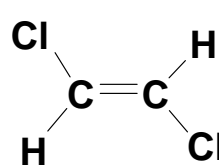
E L-アラニン C_3



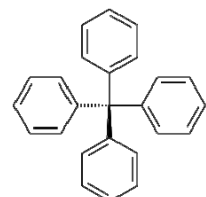
C_3 クロロホルム



鏡面
クロロベンゼン



対称心
トランス-1,2-ジ
クロロエチレン

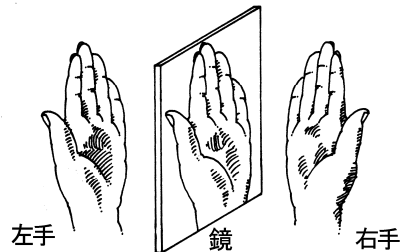


S_4
フェニルメタン

[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(chiral)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。

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[①]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[②]イオンになりやすいものがある。これら[①]イオンと[②]イオンの間の静電力により形成される結合を[③]結合という。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。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[③]結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を[④]という。 Na^+ と Cl^- は、それぞれ[⑤]配位をとり、[⑥]格子を形成する。

[① 陽], [② 陰], [③ イオン], [④ 配位数]

[⑤ 6], [⑥ 面心立方]

[4] 次の文を読んで、以下の問(1)および問(2)に答えなさい。

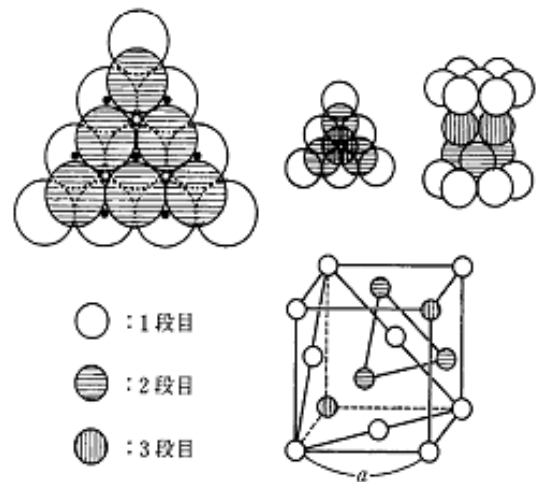
(つづき)ヘキサアンミンクロム(Ⅲ)塩化物 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ にみられるような、[⑦]結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有結合では、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し、[⑦]結合は、電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる。

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。金属の構造には、立方最密充填(ccp)、六方最密充填(hcp)、体心立方(bcc)などがある。

[⑦ 配位]

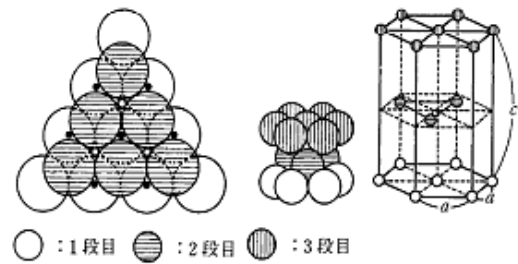
問(2) 立方最密充填(ccp)構造および六方最密充填(hcp)構造について説明せよ。

球を平面上に密にならべ、1段目の3つの球で構成されるくぼみに2段目の球を置くところまでは六方最密構造と立方最密構造は同じである。1段目の3つの球と2段目の3つの球の合計6個の球から構成される正八面体型の空隙ができるが、この空隙の上に3段目の球を置くと、1, 2, 3段目の並び方が重ならない。そして、4段目が1段目と重なる。この(1, 2, 3, 1, 2, 3, ...)となる並び方を立方最密構造という。



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。

球を平面上に密にならべ、1段目の3つの球で構成されるくぼみに2段目の球を置くところまでは六方最密構造と立方最密構造は同じである。1段目の1つの球と2段目の3つの球の合計4個の球から構成される正四面体型の空隙ができるが、この空隙の上に3段目の球を置くと、3段目の並び方が1段目と重なる。この(1, 2, 1, 2, ...)となる並び方を六方最密構造という。



[5] 次の文を読み、以下の問(1)~(3)に答えなさい。

結晶は規則的に繰り返す“構造の要素”からできていて、この構造の要素は原子であったり、分子であったりする。格子は、これらの図形の位置を表す点で構成される図形である。空間格子は点が三次元的に無限に配列したものであり、結晶の基本構造を決めている。単位胞は仮想的な平行六面体であって、[①]によって繰り返される図形の一単位を含む。単位胞は、(壁を構成するレンガのような)基本的な単位であって、これから[①]の変位だけによって結晶全体が形成されるものと考えることができる。単位胞は、ふつう隣り合う格子点を直線で結んでつくる。このような単位胞を単純単位胞という。場合によっては、中心または二つの相対する面上にも格子点がある。無限個の異なる単位胞によって同じ格子を示すことができるが、ふつうは辺が最も短く、また辺同士が互いにできるだけ垂直に近くなるものを選ぶ。

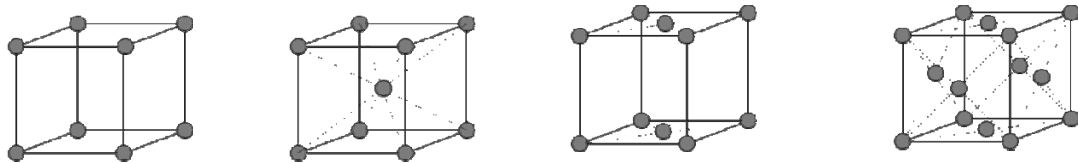
① [並進]

[5] 次の文を読み、以下の問(1)~(3)に答えなさい。

単位胞の辺の長さを a , b , c で表し、それらの間の角度を α , β , γ で表す。単位胞は、それが持っている [②] 対称要素に注目して、[③] 個の結晶系に分類される。三次元では、異なる空間格子は [④] 個しかなく、[⑤] 格子という。

② [回転], ③ [7], ④ [14], ⑤ [ブラベー]

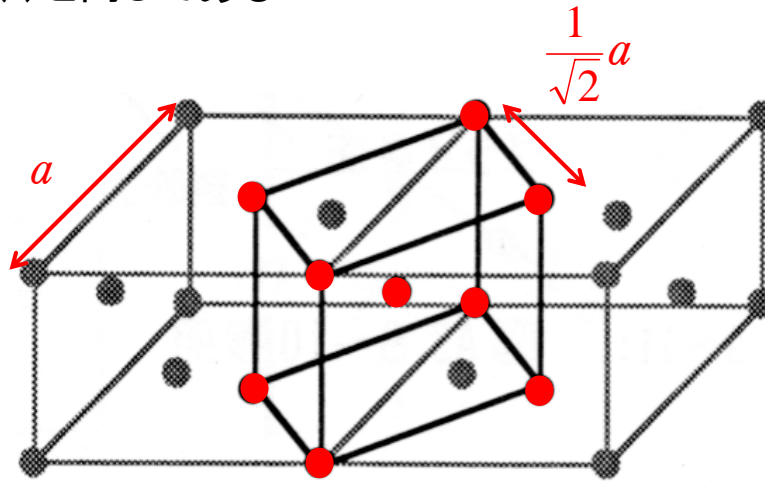
(2) 単位胞には、単純単位胞を含めて4種類ある。単純単位胞の例にならって、次の単位胞の名称を [] 内に記入せよ。括弧内のアルファベットは単位胞の略号である



例: [単純]単位胞(P) [体心]単位胞(I) [底心]単位胞(C) [面心]単位胞(F)

(3) 正方晶系では、 $a=b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であり、[⑤] 格子の中には4種類の単位胞のうちP単位胞とI単位胞がある。正方F単位胞が [⑤] 格子の中に含まれない理由を、図を描いて説明せよ。

格子定数 a の面心正方格子(F)は、格子定数が $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ の体心正方格子(I)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。