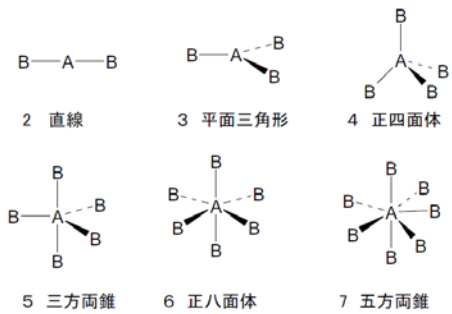
無機化学　2015年4月～2015年8月

水曜日4時間目116M講義室
第11回　7月1日
配位化合物の異性体：構造異性と立体異性
結晶構造(1)7晶系とブラベ格子・ミラー指数

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻
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24日
（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.
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）ある分子がキラルであるための条件は何か説明せよ. ただし,「不斉炭素原子をもつこと」ではない.
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.

配位化合物の異性

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．

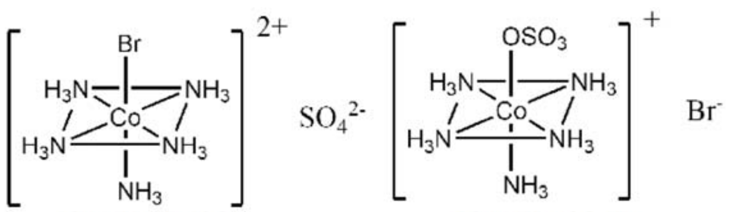
配位化合物の異性体

- 異性体
  - (a)構造異性体
    - (1)イオン化異性体
    - (2)連結異性体
    - (3)配位異性体
    - (4)溶媒(水和)異性体
  - (b)立体異性体
    - (1)幾何異性体
    - (2)**光学**異性体

構造異性体(その1)

(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: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ (紫)　と　$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$(赤)



$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ Bromopentaamminecobalt(III) sulfate　$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ Sulfatopentaamminecobalt(III) bromide

構造異性体（その2）

（2）連結異性　NO_2, 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.

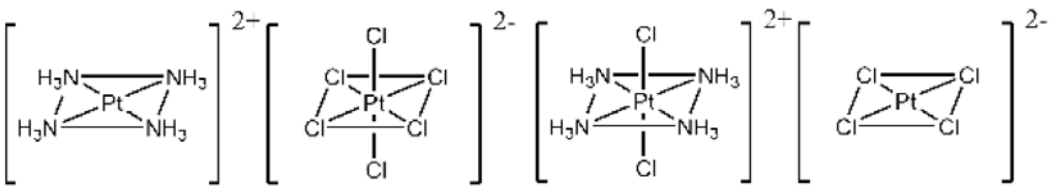
例: $[Co(NH_3)_5ONO]$　ニトリト　と　$[Co(NH_3)_5NO_2]$　ニトロ

構造異性体（その3）

（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: **$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$と$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$**

Coと**Cr**の配位子が入れ替わっている



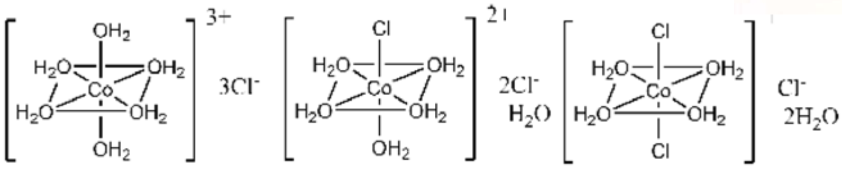
$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$
tetraammineplatinum(II) hexachloroplatinate(IV)

$[Pt(NH_3)_4Cl_2][PtCl_4]$
trans-dichlorotetraammine platinum(IV) tetrachloroplatinate(II)

構造異性体（その4）

（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：$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$（紫），
$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$（オリーブ緑），
$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$（濃緑）



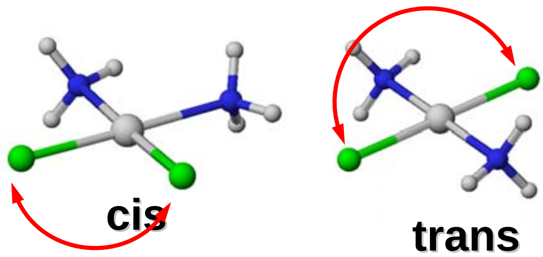
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ hexaaquacobalt(III) chloride	$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ chloropentaaqua cobalt(III) chloride hydrate	$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ *trans*-dichlorotetraaqua cobalt(III) chloride dihydrate
violet	blue-green	green

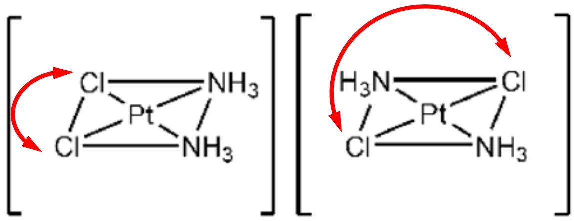
写真http://www.sciencephoto.com/media/4127より引用

立体異性体（その1）

（1）幾何（シス－トランス）異性体

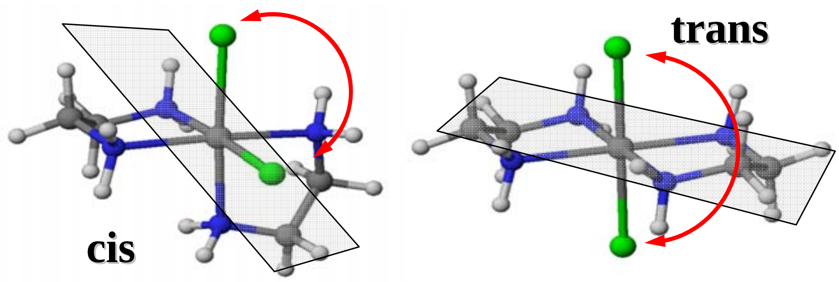
(i)平面型4配位錯体（cis-trans異性体）　ML_2X_2





cis pale yellow　*trans* dark yellow

(ii)正八面体型6配位錯体（cis-trans異性体）　ML_4X_2

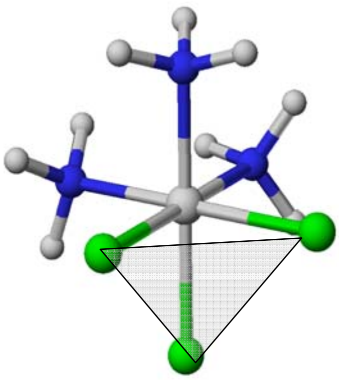


Cis and trans-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(II) chloride

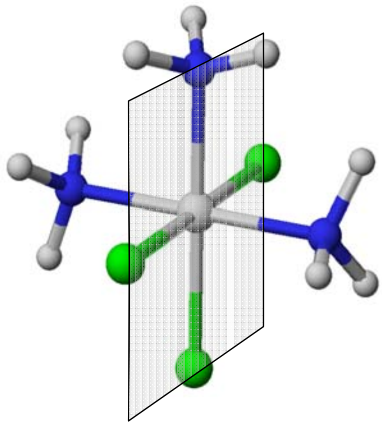
(iii)正八面体型6配位錯体（facial-meridional異性体）　ML_3X_3

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

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



fac 異性体

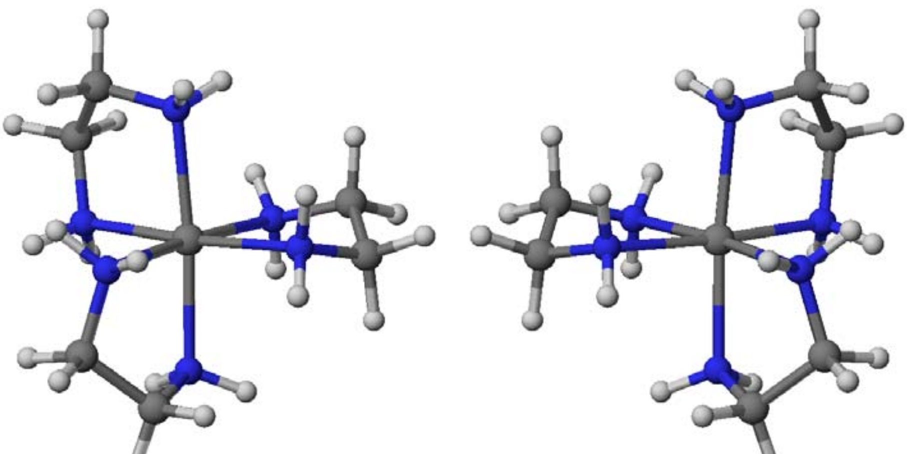


mer 異性体

立体異性体（その２）

（２）光学異性体

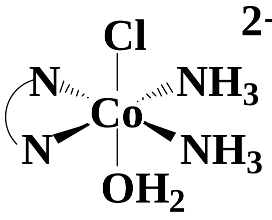
エナンチオマー（対掌体）　回映対称性を持たない。



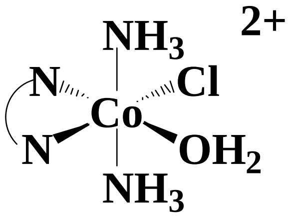
$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3]^{2+}$

トリスエチレンジアミンコバルト（II）

1

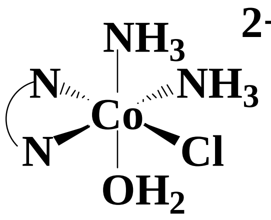


2

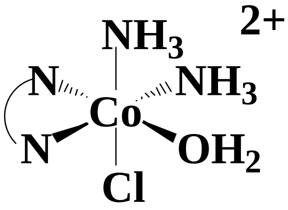


1は紙面が鏡面，2は紙面に垂直な面が鏡面である．これら2つの錯体は，鏡面対称を持っているのでキラルではない．

3



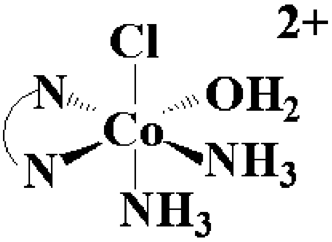
4



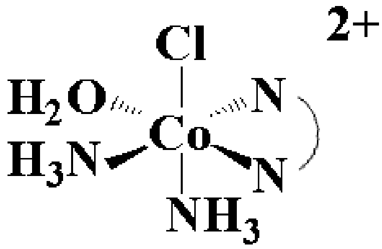
左の2つの錯体は，対称性を持たないのでキラルである．

$[Co(en)(NH_3)_2(H_2O)Cl]^{2+}$

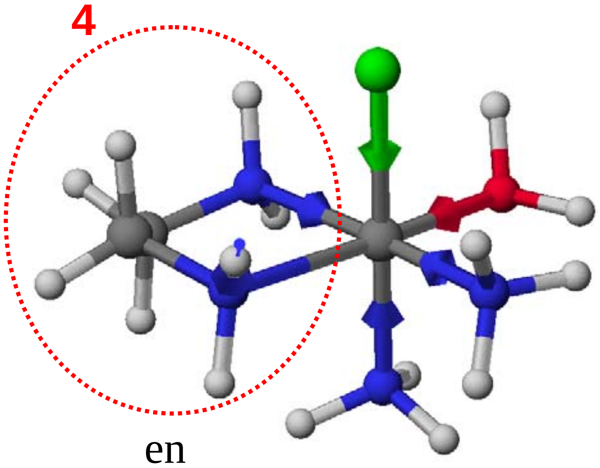
エチレンジアミン(en)：$NH_2C_2H_4NH_2$



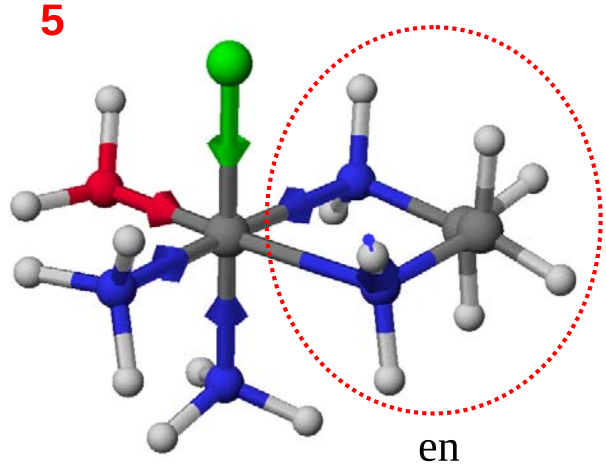
$[Co(en)(NH_3)_2(H_2O)Cl]^{2+}$



4



5



4と5は，互いにエナンチオマー（対掌体）である．

エチレンジアミン(en)：$NH_2C_2H_4NH_2$

Δ（デルタ）型とΛ（ラムダ）型光学異性体

図1のように，3回軸方向から見て，二座配位子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．

(a) (b)

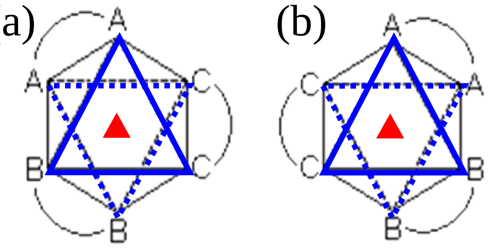
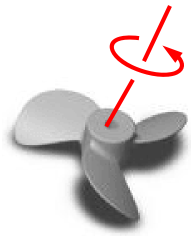
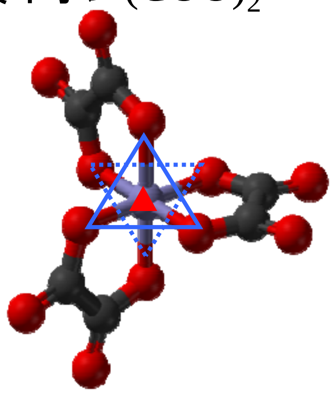


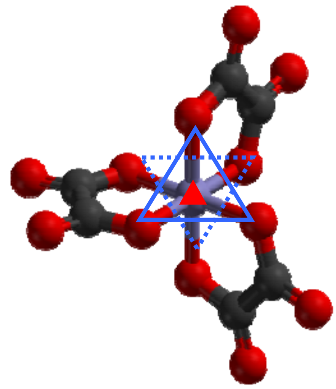
図1．正八面体の3回軸方向から見た図．(a) Λ型，(b) Δ型．

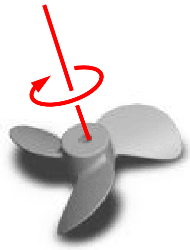
ox：シュウ酸イオン$(COO)_2^{2-}$

▲：3回軸









左へ回すと向こう側へ進む

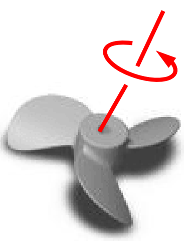
Λ-$[Fe(ox)_3]^{3-}$

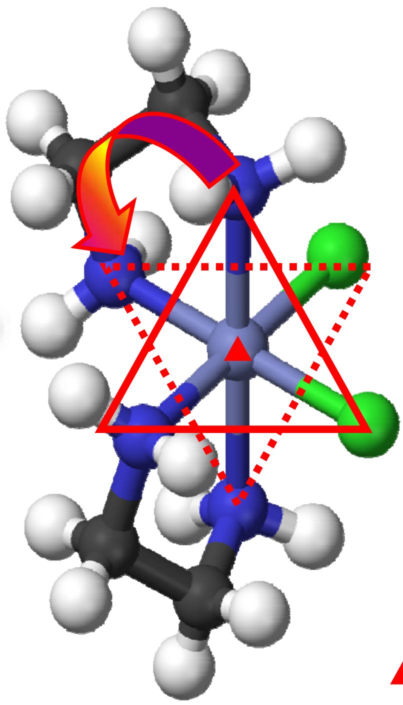
Δ-$[Fe(ox)_3]^{3-}$

右へ回すと向こう側へ進む

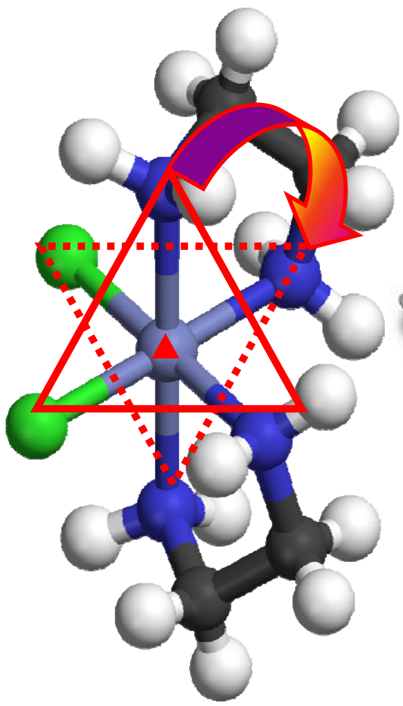
二座配位子が2つあるとΛ型とΔ型光学異性体が生じる．
ジクロロビス（エチレンジアミン）コバルト錯体のΛ型とΔ型．

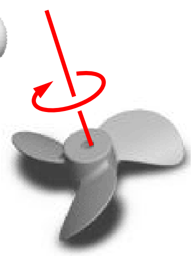
a）





b）





左へ回すと向こう側へ進む

右へ回すと向こう側へ進む

Λ型

▲：3回軸

Δ型

$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_2Cl_2]^{2+}$

20章　材料2：固体

20・1　格子と単位胞

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，原子，分子，あるいはイオンの集団であったりする．空間格子は，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，結晶構造を調べるための抽象的な骨組みである．空間格子は点が三次元的に無限に配列したものであり，これらの点はそれぞれ隣接する点によって全く同じ仕方で囲まれていて，結晶の基本構造を決めている．場合によっては，各格子点に一つの構造の要素の中心がくることがあるが，これらは必ずしも必要なことではない．

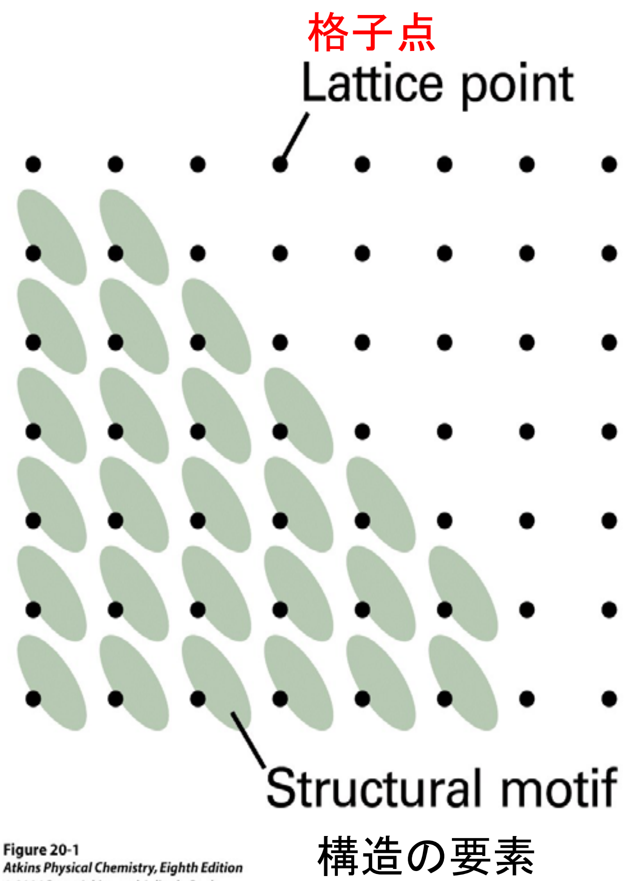


Figure 20-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・1　各格子点は，構造の要素（たとえば，分子あるいは分子の集合）を指定する．結晶構造は格子点が並んだものである．結晶構造は，格子にしたがって配列した構造の要素の集合である．

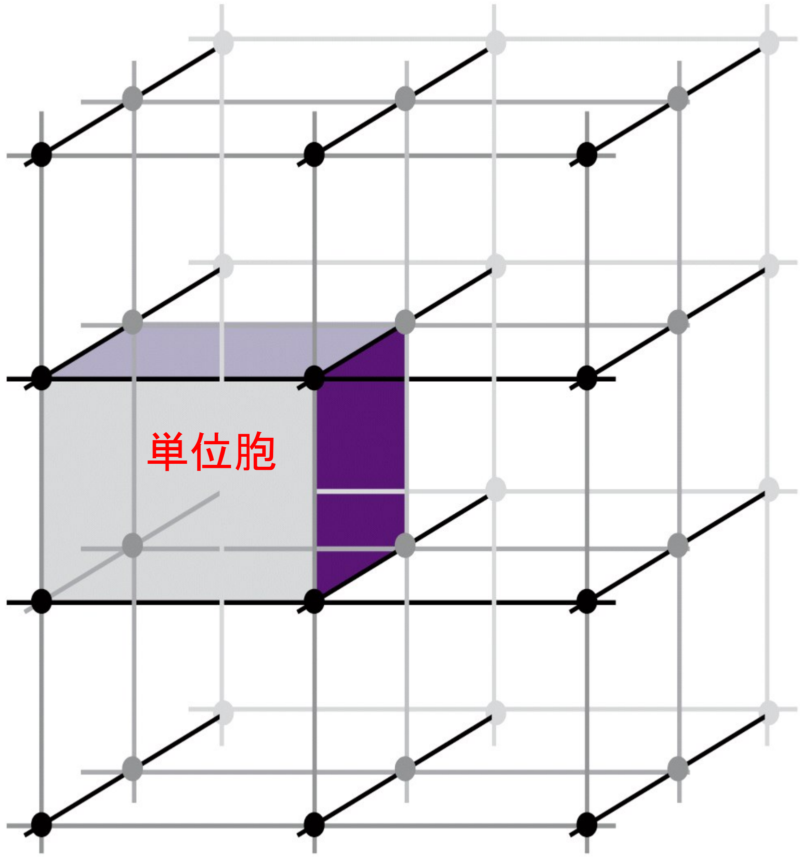


Figure 20-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・2　単位胞は平行四辺形の形をしていて（直角である必要はない），それから並進だけを使って（鏡映，回転，反転は使わないで）結晶構造全体を作り上げることができる．

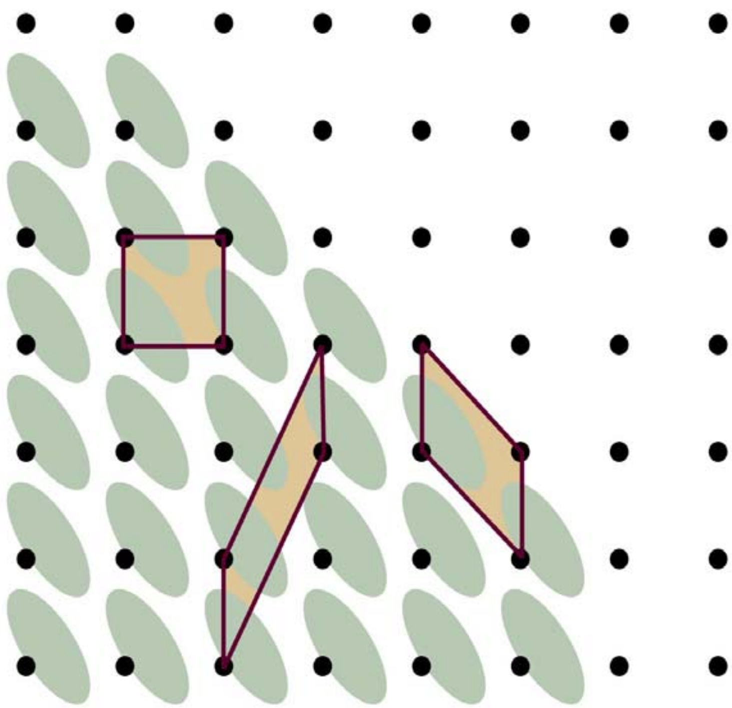
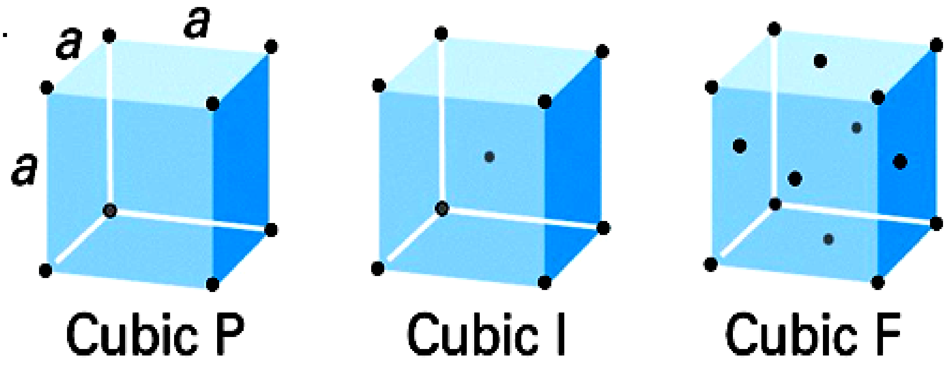


Figure 20-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・3　単位胞は，ここに示したようにいろいろな仕方で選べる．格子のすべての対称を表す単位胞を選ぶ約束になっている．この図の直角格子では，直角の単位胞を採用するのが普通である．

単位胞は仮想的な平行六面体（平行な面からなる図形）であって，並進によって繰り返される図形の一単位を含む（図20・2）．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，これから並進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，中心に格子点がある（体心単位胞），または二つの相対する面上にも格子点がある（面心単位胞）．



単純単位胞（P）　体心単位胞（I）　面心単位胞（F）

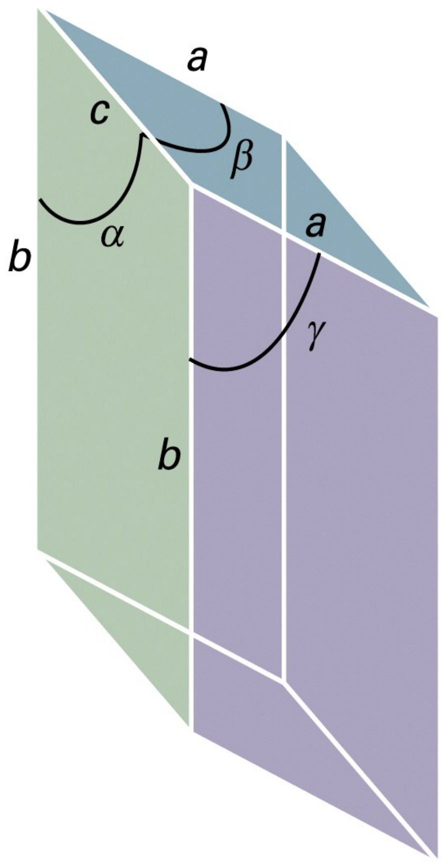


Figure 20-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

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．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．

図20・4　単位胞の辺と角度の表し方．角度αはb軸とc軸がなす角度である．

$$\mathrm{a} \xrightarrow{\gamma} \mathrm{b} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{c} \xrightarrow{\beta} \mathrm{a}$$

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．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．この主軸は申し合わせによってb軸にとる．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ために欠かせない要素を表20・1に掲げてある．

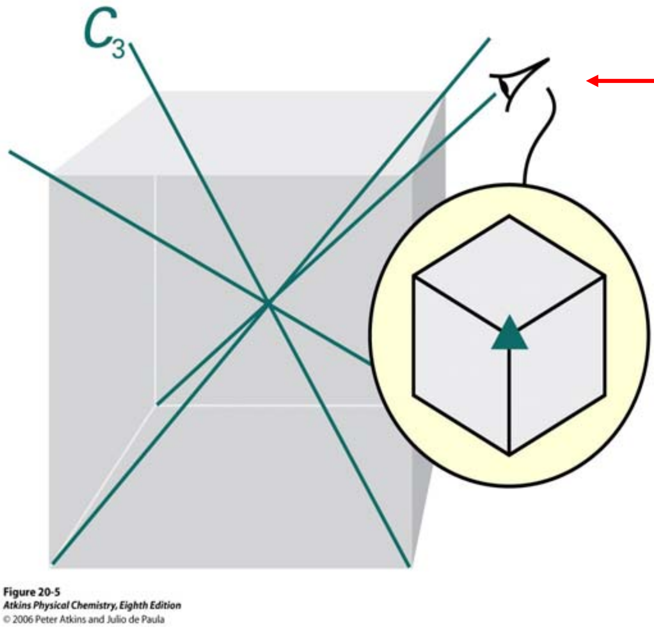
七つの結晶系

三斜晶系	三方（菱面）晶系	立方晶系
単斜晶系	正方晶系	
斜方晶系	六方晶系	

Table 20.1 The seven crystal systems

	System	Essential symmetries	
三斜	Triclinic	None	なし
単斜	Monoclinic	One C_2 axis	1本のC_2
斜方	Orthorhombic	Three perpendicular C_2 axes	3本の直交C_2
三方（菱面）	Rhombohedral	One C_3 axis	1本のC_3
正方	Tetragonal	One C_4 axis	1本のC_4
六方	Hexagonal	One C_6 axis	1本のC_6
立方	Cubic	Four C_3 axes in a tetrahedral arrangement	正四面体配置の4本のC_3

Table 20-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



この不思議な図形は人の“目”です．立方体の頂点から、相対する頂点へ結んだ直線が3回回転軸です．

図20・5　立方晶系に属する単位胞には，正四面体的に配列した4本の3回回転軸がある．3回軸をC_3で表す．挿入図は3回対称を表す．

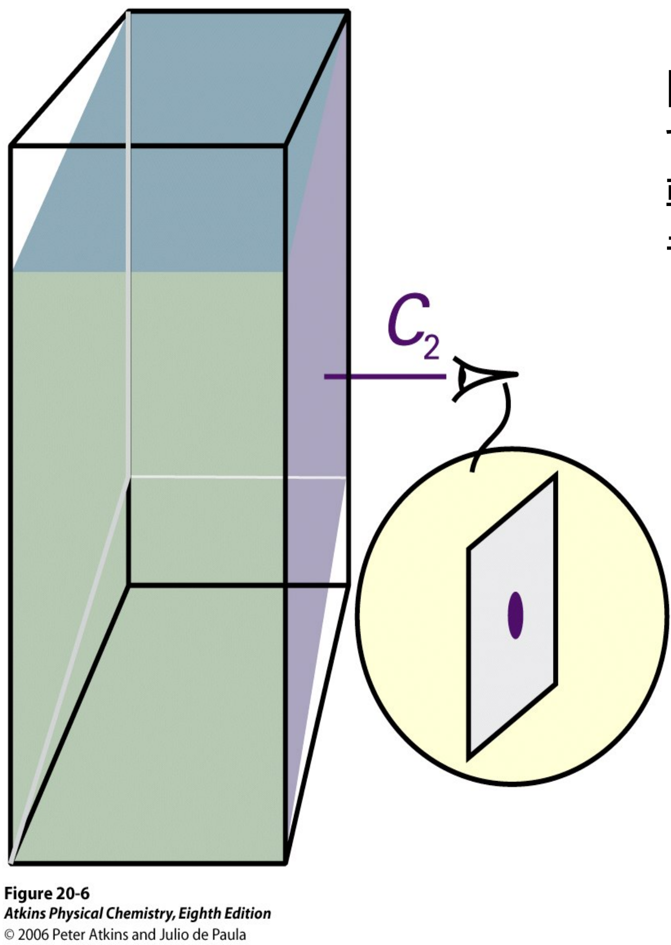


図20・6　単斜晶系に属する単位胞は，2回回転軸を1本持つ．（挿入図にもっと詳しく示してある）．

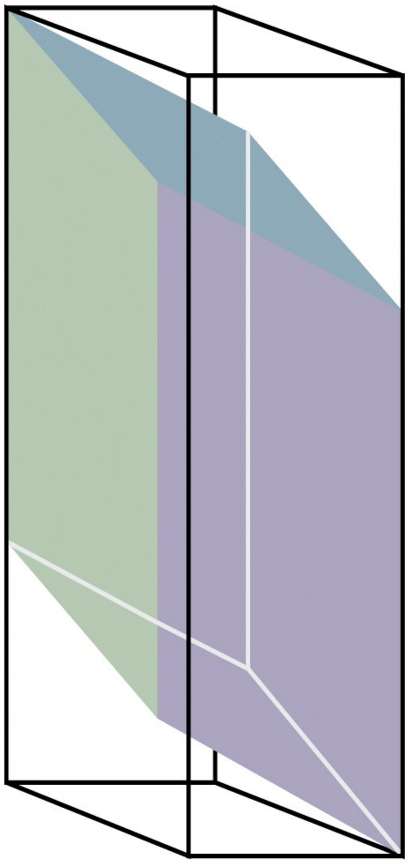


Figure 20-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・7　三斜単位胞は，回転対称性をもっていない．

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．

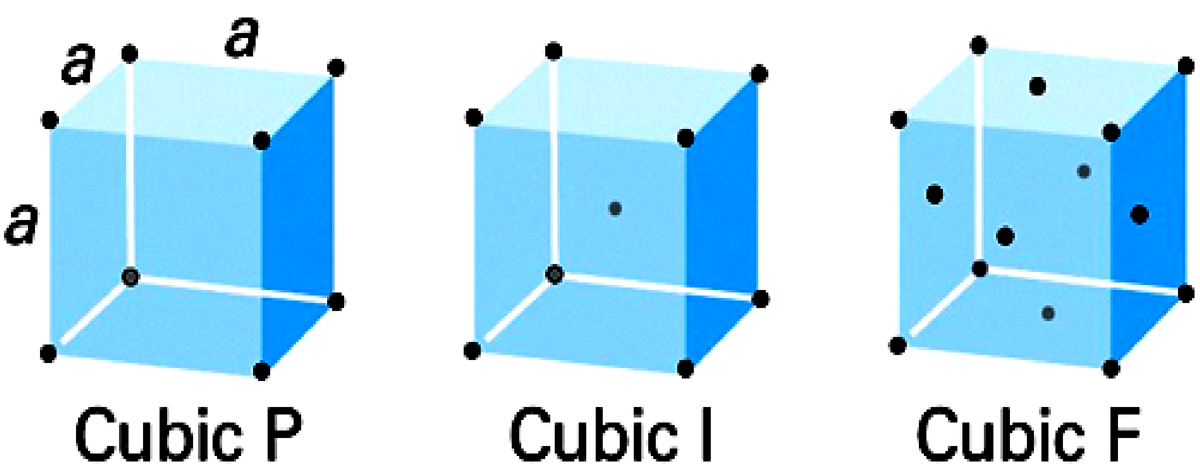
体心単位胞（I）は，その中心にも格子点を持つ．

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．

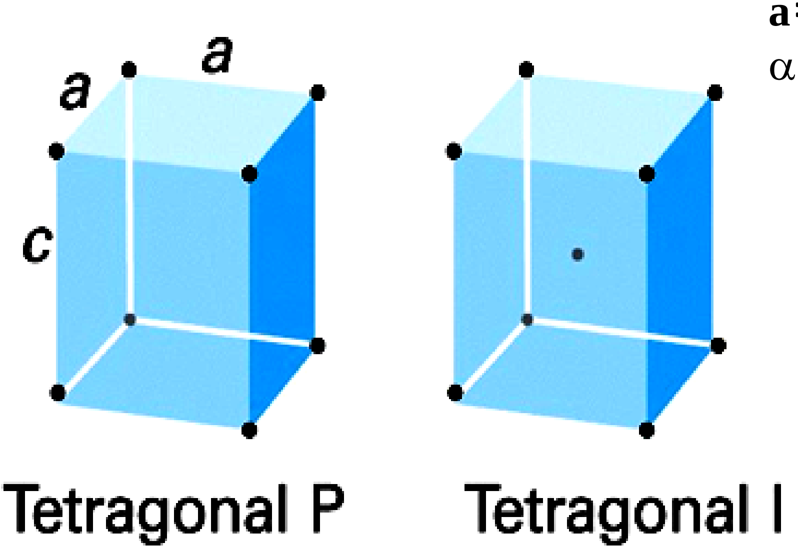
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



立方P　　立方I　　立方F

図20・8　14個のブラベ格子（その1）．点は格子点を示すが，必ずしも占められている必要はない．P：単純単位胞，I：体心単位胞，F：面心単位胞．

$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

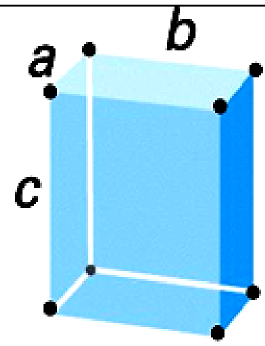


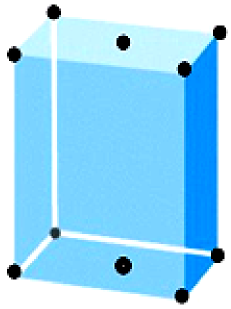
正方P　　正方I

図20・8　14個のブラベ格子（その2）．点は格子点を示すが，必ずしも占められている必要はない．P：単純単位胞，I：体心単位胞．

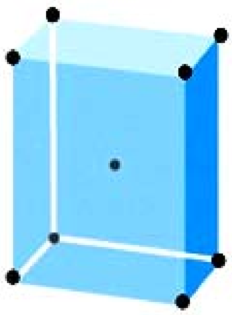
$a \neq b \neq c$

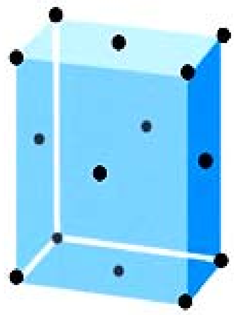
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$





斜方P Orthorhombic P Orthorhombic C 斜方C



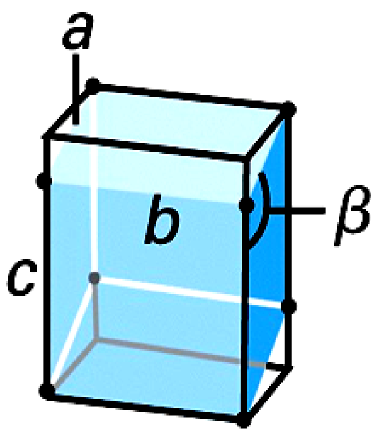


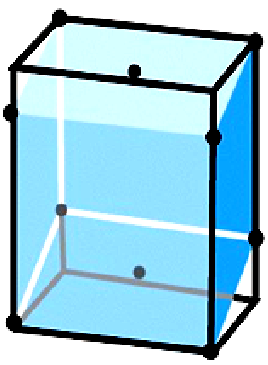
斜方I Orthorhombic I Orthorhombic F 斜方F

図20・8 14個のブラベ格子（その3）．点は格子点を示すが，必ずしも占められている必要はない．P：単純単位胞（R：三方格子），I：体心単位胞，F：面心単位胞，C（またはAかB）：二つの向かい合う面に格子点を持つ．

$a \neq b \neq c$

$\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 90°$





Monoclinic P Monoclinic C

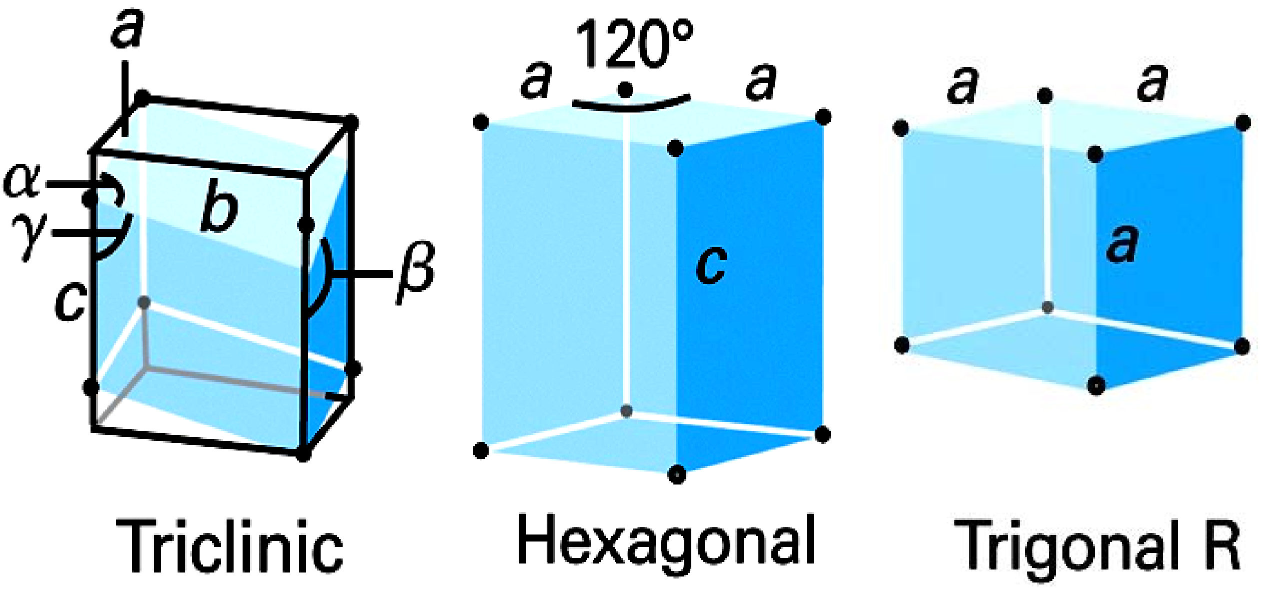
単斜P 単斜C

図20・8 14個のブラベ格子（その4）．点は格子点を示すが，必ずしも占められている必要はない．P：単純単位胞，C（またはAかB）：二つの向かい合う面に格子点を持つ．

a≠b≠c
α≠β≠γ≠ 90°

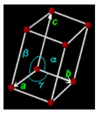
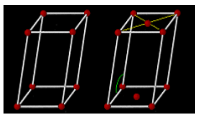
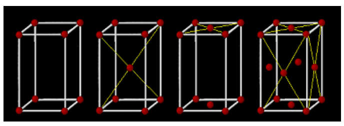
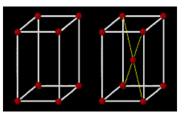
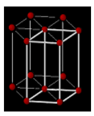
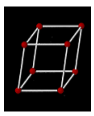
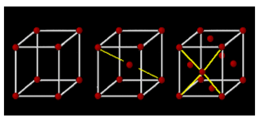
a=b≠c
α=β=90°, γ=120°

a=b=c
α=β=γ<120°≠90°



三斜　　六方　　三方R

図20･8　14個のブラベ格子(その5)．点は格子点を示すが，必ずしも占められている必要はない．P:単純単位胞(R:三方格子)．

結晶系	格子軸の特徴	対称性 (右図の左から順に)	ブラベ単位格子
三斜晶系 **Triclinic**	**a≠b≠c** $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 単純	単純格子	
単斜晶系 **Monoclinic**	**a≠b≠c** $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ 単純＋底心	単純格子 底心格子	
斜方晶系 **Orthorhombic**	**a≠b≠c** $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 単純＋底心 ＋面心＋体心	単純格子 体心格子 底心格子 面心格子	
正方晶系 **Tetragonal**	**a=b≠c** $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 単純＋体心	単純格子 体心格子	
六方晶系 **Hexagonal**	**a=b≠c** $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ 単純	単純格子	
三方晶系 (菱面体晶系) **Rhombohedral** (**Trigonal**)	**a=b=c** $\alpha = \beta = \gamma <$ $120^\circ \neq 90^\circ$ 単純	単純格子	
立方晶系 **Cubic**	**a=b=c** $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 単純＋体心＋面心	単純格子 体心格子 面心格子	

http://www.f-denshi.com/000okite/300crstl/303cry.html

20・2　格子面の同定

　結晶中の格子点がつくる面の間隔は，結晶の構造の重要で定量的な性質である．しかし，数多くの異なる面の組があり（図20・9），それをラベルで指定できるようにすることが必要である．二次元の格子は三次元格子よりも見やすいから，初めに二次元格子を参考にして必要な概念を導入し，ついでその結論を類推によって三次元に拡張することにしよう．

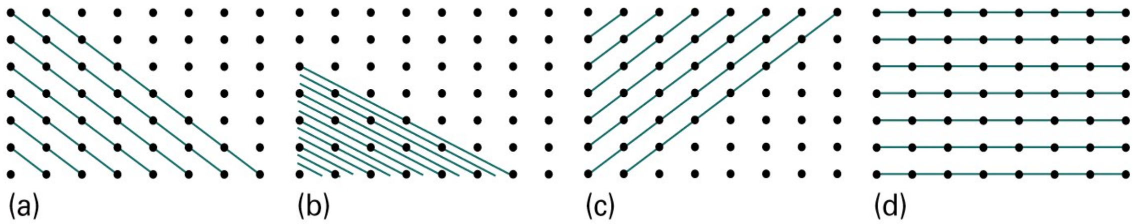


Figure 20-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・9　長方形の空間格子の点を結んでできる面の例

（a）ミラー指数

　二辺の長さがa，bの単位胞から成る二次元の長方形格子を考えよう．この図では面を格子点を通る線で表している．それぞれの面は（原点を通る面を除いて），原点からa軸とb軸を切る点までの距離によって区別できる．したがって，平行な面の組を指定する方法としては，切片の位置までの距離のうちで最も短いものを指定すればよい．

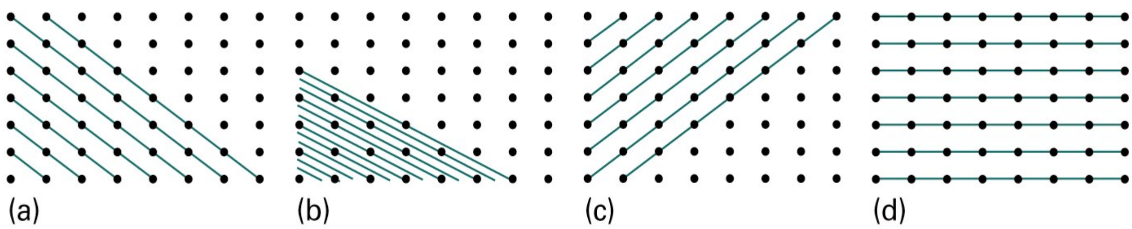
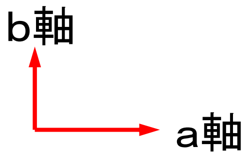
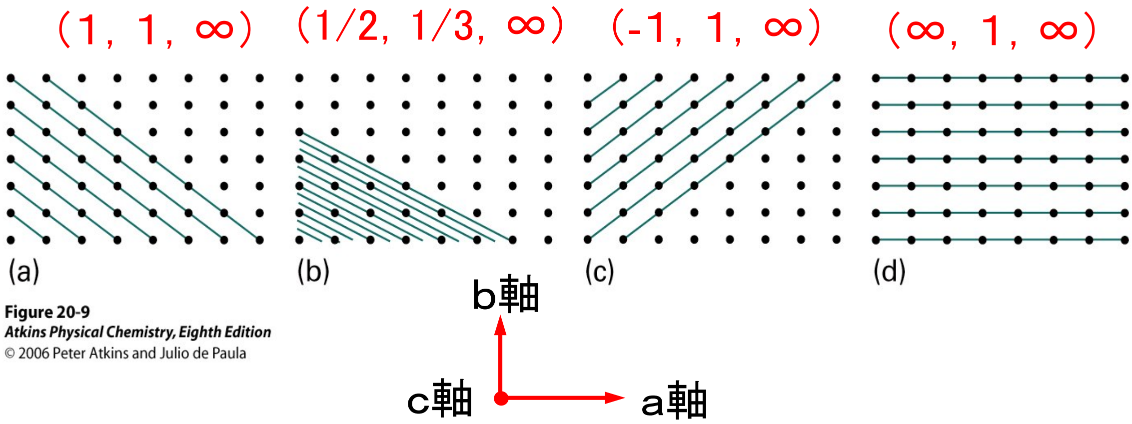
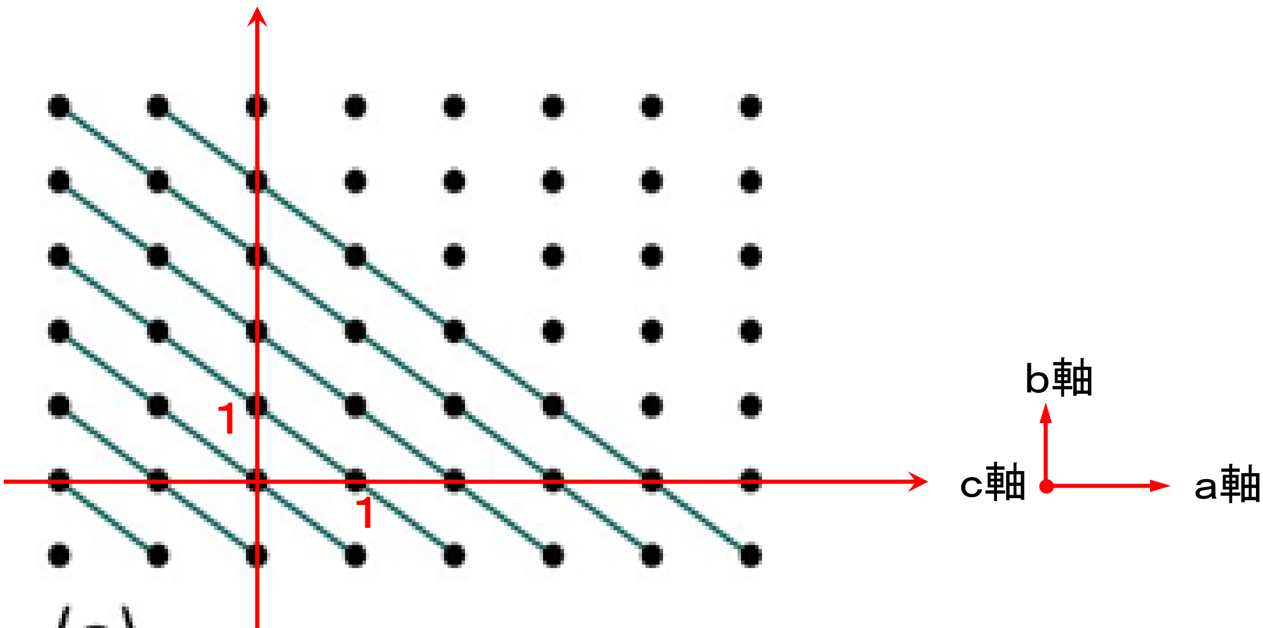


Figure 20-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition



たとえば，図の四つの組を，（1a，1b），（1/2 a，1/3 b），（-1 a，1b），（∞a，1b）と表してもよいはずである．さらに，軸に沿った距離を単位胞の長さの倍数として表せば，（1，1），（1/2，1/3），(-1，1)，（∞，1）となる．そして，z方向のc軸と平行であるから，完全なラベルは（1，1，∞），（1/2，1/3，∞），（-1，1，∞），（∞，1，∞）となる．

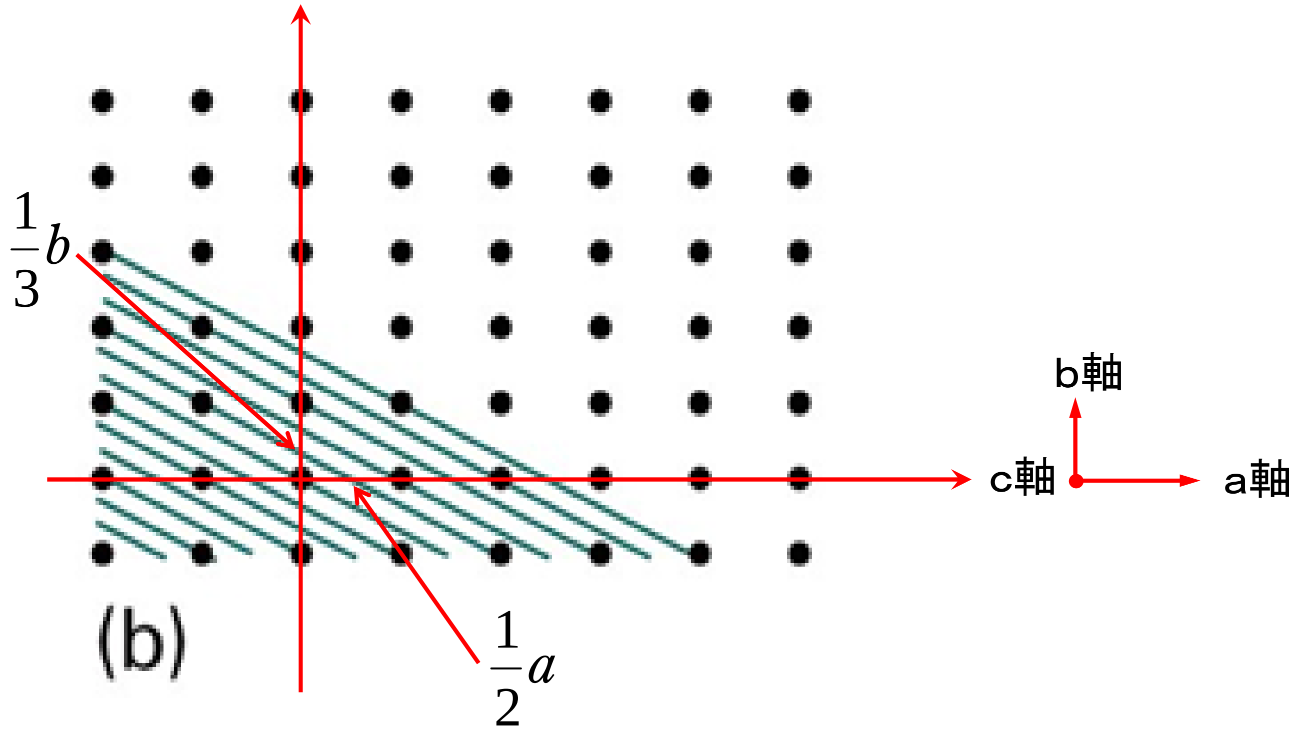




面はc軸に平行だから，切片は∞である．

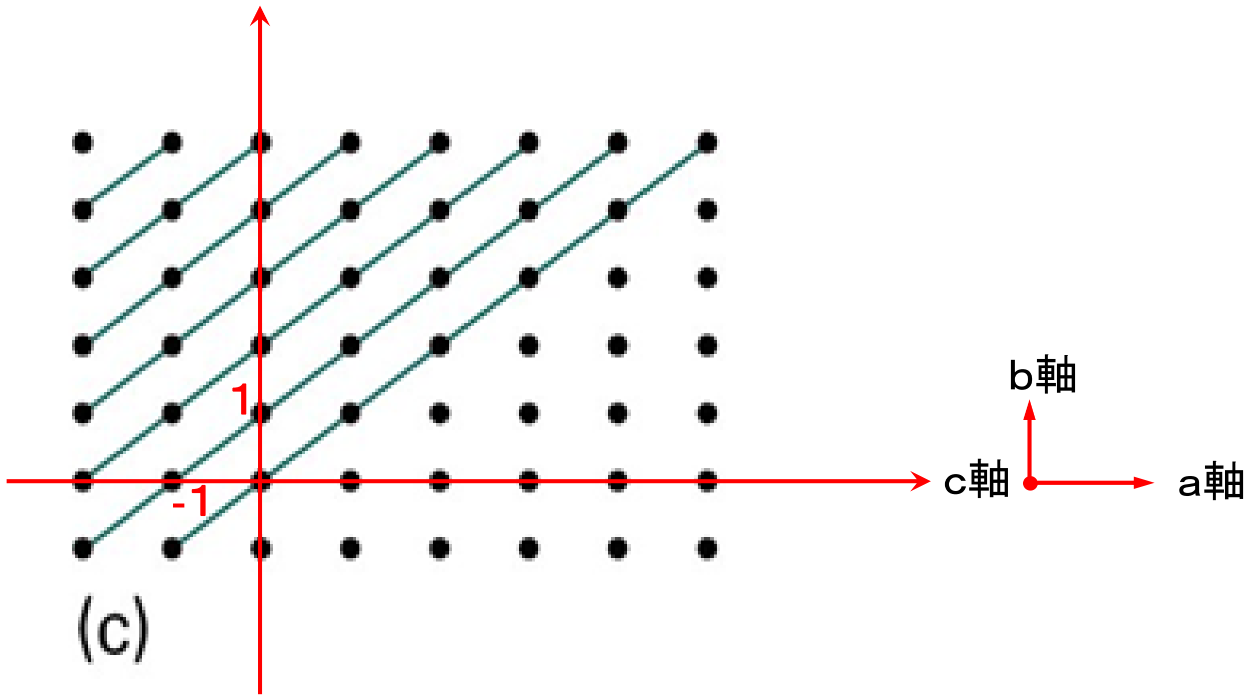
（1a，1b）→（1，1）→（1，1，∞）→（110）

図20・9　長方形の空間格子の点を結んでできる面の例とそれに対応するミラー指数（*hkl*）



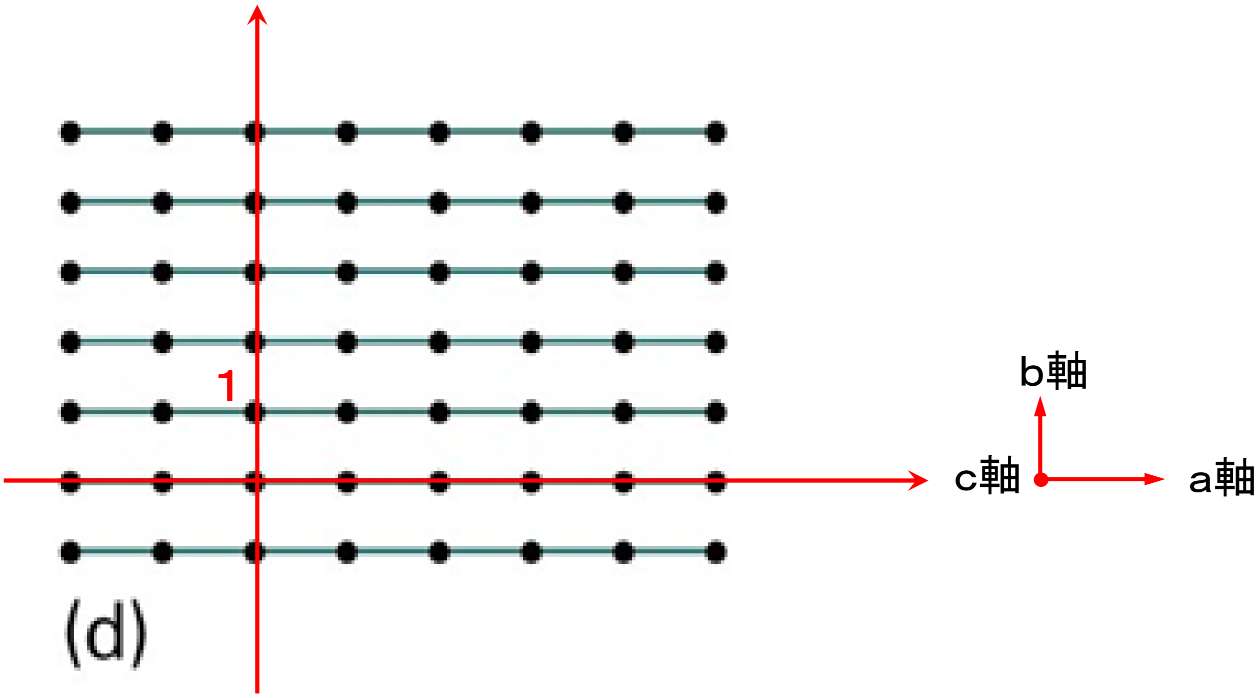
$$\left(\frac{1}{2}a,\frac{1}{3}b\right)\rightarrow\left(\frac{1}{2},\frac{1}{3}\right)\rightarrow\left(\frac{1}{2},\frac{1}{3},\infty\right)\rightarrow(230)$$

面はc軸に平行だから，切片は∞である.



$(-1a,\ 1b)\rightarrow(-1,\ 1)\rightarrow(-1,\ 1,\ \infty)\rightarrow(\bar{1}10)$

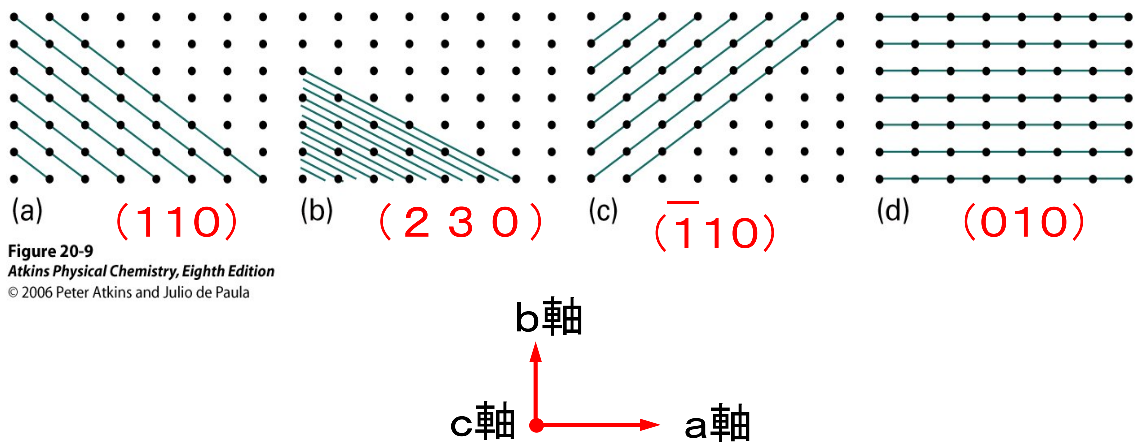
面はc軸に平行だから，切片は∞である.



(∞a, 1b)→(∞, 1)→(∞, 1, ∞)→(010)

面はa軸およびc軸に平行だから，切片は∞である.

しかし，ラベルの中に分数や∞があると不便である. これらは，そのラベルの逆数をとることによって解消できる. ミラー指数(hkl)は切片までの距離の逆数である. もし，逆数をとったときに分数になれば，適当な因子を掛けて通分する. 負の指数は数字の上に横線を引いて書く. したがって，図20・9の4組の面のミラー指数は(110)，（２３０），($\bar{1}$10)，(010)となる.



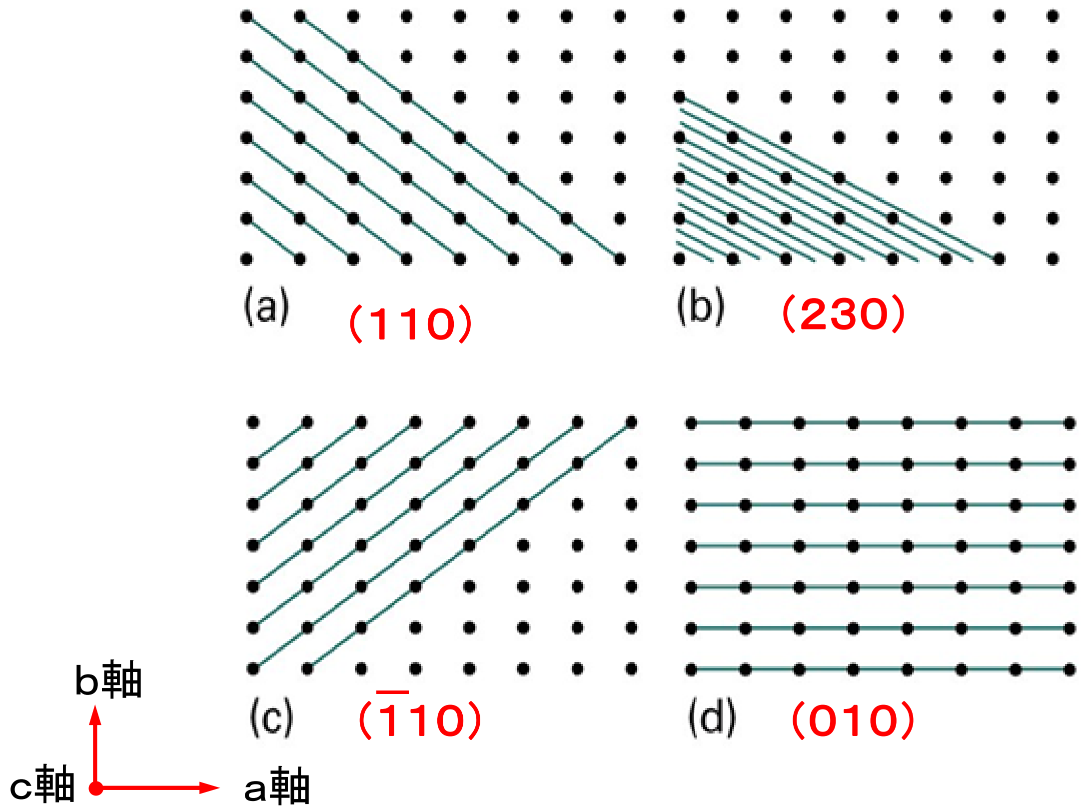


図20・9 長方形の空間格子の点を結んでできる面の例とそれに対応するミラー指数（hkl）

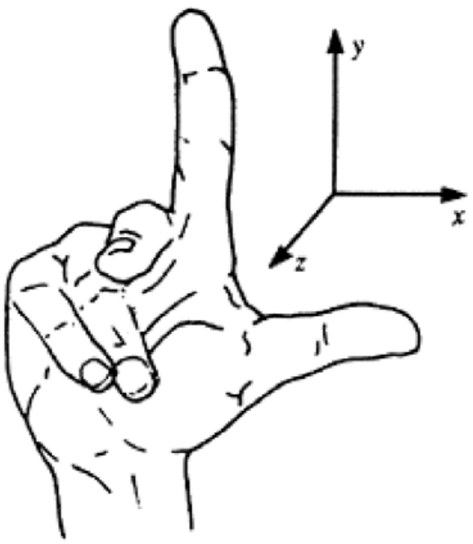


FIGURE 1.28 The right-handed rule for labelling axes.

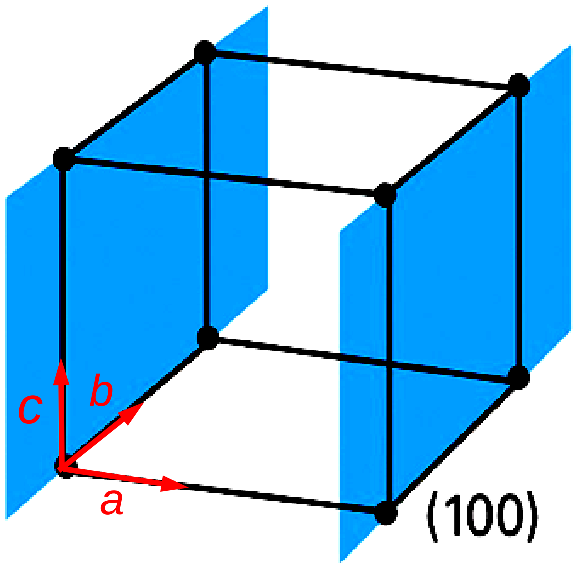
x，y，z座標軸を描くときは右手系を使う.

親指はx軸

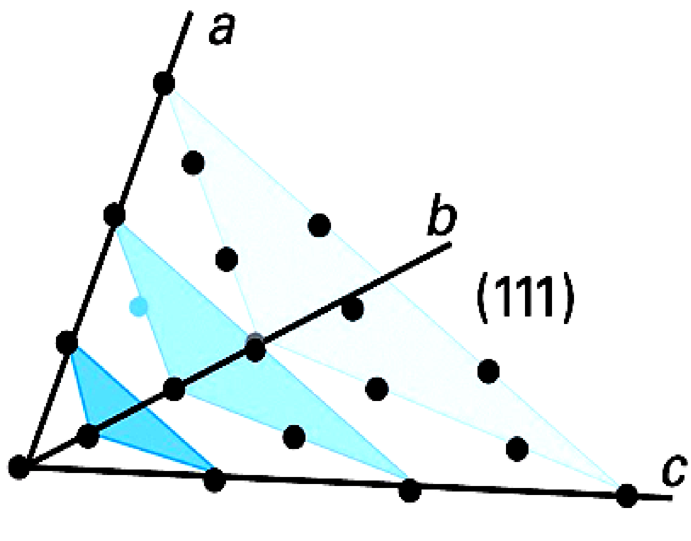
人差し指はy軸

中指はz軸

SOLID STATE CHEMISTRY, L. E. Smart and E. A. Moore, CRC Press, 2005.



a軸との切片は1，b軸およびc軸とは平行なので(100)となる.



a軸，b軸，c軸との切片がすべて1なので(111)となる.
このように軸同士が直交していなくてもミラー指数で面を指定することができる.

図20・10　三次元における代表的な面の例とそのミラー指数

任意の面の表し方

（1）面と各軸との交点座標(x, y, z)を求める.

（2）座標(x, y, z)を各格子定数で割った逆数(h, k, l)を求める.

$$h = \frac{a}{x},\ k = \frac{b}{y},\ l = \frac{c}{z}$$

（3）座標成分を最小整数比に直し，括弧にくくって表す.

7月1日　学生番号，氏名

（1）格子定数aの体心立方格子を考える.

① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.

② ①で描いた図の中に（110）面を書き入れよ. （110）面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.

（2）斜方晶系の面心格子を考える.

① 単位格子を図示せよ. 格子点の原子を球で表せ.

② ①で描いた図の中に（111）面を書き入れよ. （111）面には斜線を引いて他の面と区別できるようにせよ.

（3）本日の授業に対する意見，感想など.