

# 無機化学

2010年4月～2010年8月

第13回 7月7日  
分子の対称性

来週7月14日は学会出張のため休講です。  
補講は7月23日5時間目(118M)です。

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 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

426

6月30日

(1)対称操作と対称要素とはどういうものか説明せよ。

**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。

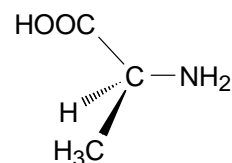
2

(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の例を1つ描け(分子の名称も書け)。

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)	$\sigma$	鏡面
4)対称心による反転(inversion)	$i$	対称心(対称中心)
5)回映(improper rotation)	$S_n$	n回回映軸

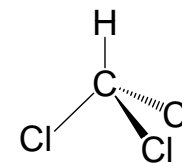
3

1)恒等



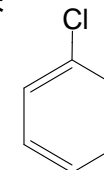
E L-アラニン

2)回転



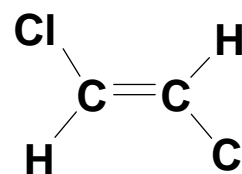
$C_3$  クロロホルム

3)鏡映



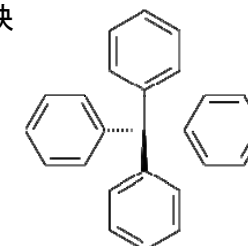
$\sigma_v$  クロロベンゼン

4)対称心による反転



$i$  トランス-1,2-ジクロロエチレン

5)回映



$S_4$  テトラフェニルメタン

4

## 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
- 3回 波動関数のボルンの解釈・不確定性原理
- 4回 並進運動:箱の中の粒子・トンネル現象
- 5回 振動運動:調和振動子・回転運動:球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合:イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 **分子の対称性**
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 **遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性**

5

433

### 12・3 対称からすぐ導かれる結果

分子の点群が分かると、すぐにその分子の性質に関して何らかのことを言えるようになる。

#### (a)極性

極性分子とは、永久電気双極子モーメントをもつ分子のことである。

$C_n$ ,  $C_{nv}$ および $C_s$ 群に属する分子だけが永久電気双極子モーメントを持つことができる。

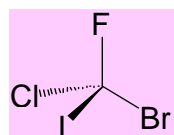
$C_n$ と $C_{nv}$ については、双極子は対称軸に沿う方向になければならない。

例:オゾン $O_3$ は折れ曲がっていて $C_{2v}$ 点群に属するから極性がある。二酸化炭素 $CO_2$ は、直線で $D_{\infty h}$ に属するから極性はない。

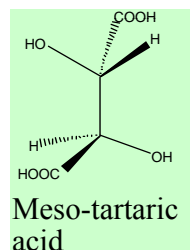
6

### 電気双極子モーメント $\mu$

433



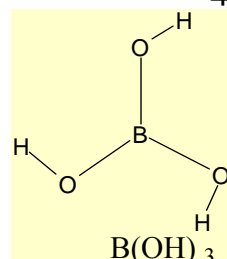
$\mu \neq 0$



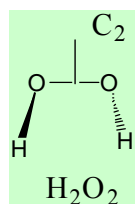
Meso-tartaric acid  
 $\mu = 0$   
inversion



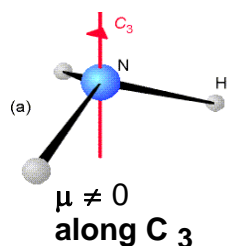
Quinoline  
 $\mu \neq 0$   
in plane  $C_s$



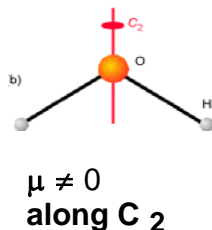
$\mu = 0$   
 $\sigma_h$  symmetry



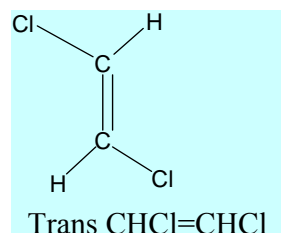
$\mu \neq 0$   
along  $C_2$



(a)  $\mu \neq 0$   
along  $C_3$



(b)  $\mu \neq 0$   
along  $C_2$



Trans  $CHCl=CHCl$   
 $\mu = 0$   
inversion

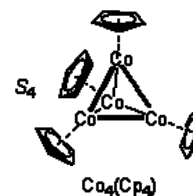
7

433

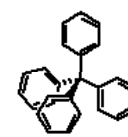
#### (b)キラリティ(掌性)

キラリな分子とは、自分自身の鏡像と重ね合わせられない分子のことである。キラリな分子とその鏡像の相手とは、異性体の鏡像体(エナンチオマー)を形成し、偏光面を同じだけ、しかし逆方向に回転させる。

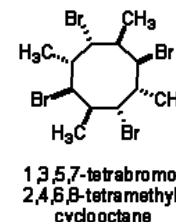
ある分子が回映軸 $S_n$ をもたない場合に限り、その分子はキラリで、光学活性になり得る。鏡面( $S_1$ )または反転中心( $S_2$ )を持つ分子はアキラリである。 $S_4$ 分子は反転中心を持たないが $S_4$ 軸があるためにアキラリである。



$S_4$   
 $Co_4(Cp_4)$



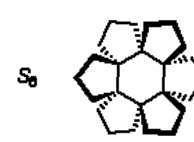
tetraphenylmethane



1,3,5,7-tetrabromo-2,4,6,8-tetramethylcyclooctane

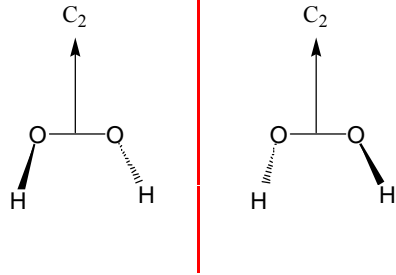


2,3,7,8-tetramethylspiro[4.4]nonane



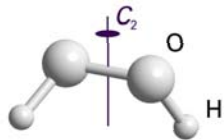
$S_6$   
[6.5]coronane

8

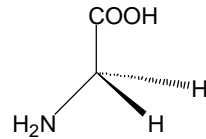


## 5 過酸化水素 HOOH

キラルである

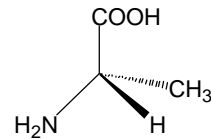
5 Hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## 19 グリシン

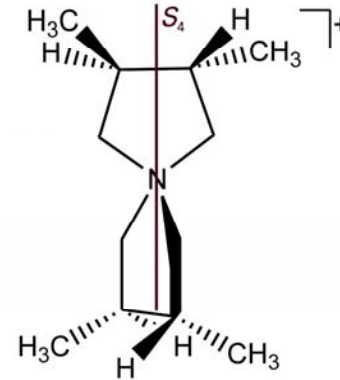


キラルでない(鏡面がある)

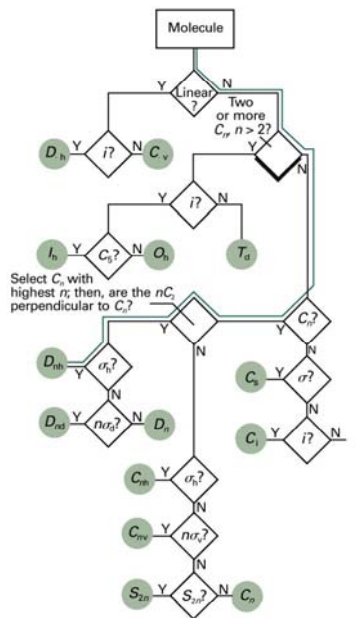
## 18 L-アラニン



キラルである

20 N(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>Marginal 12-20  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

反転中心*i*(S<sub>2</sub>)は持たないが、4回回映軸(S<sub>4</sub>軸)を持つのでアキラルである。

Figure 12-7  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula例えば、H<sub>2</sub>O分子は、

- (1)直線ではない。
- (2) $n > 2$ のC<sub>n</sub>は2本以上ない。
- (3)C<sub>2</sub>である。
- (4)最大のC<sub>n</sub>であるC<sub>2</sub>に垂直なC<sub>n</sub>はない。
- (5) $\sigma_h$ はない。
- (6) $\sigma_v$ がある。

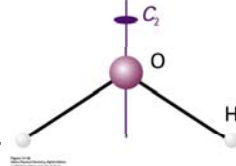
したがって、点群はC<sub>2v</sub>である。

図12・7 分子の点群を決定するための流れ図. 上端から出発してそれぞれの菱形の枠内の質問に答えよ.

## 対称性と群論

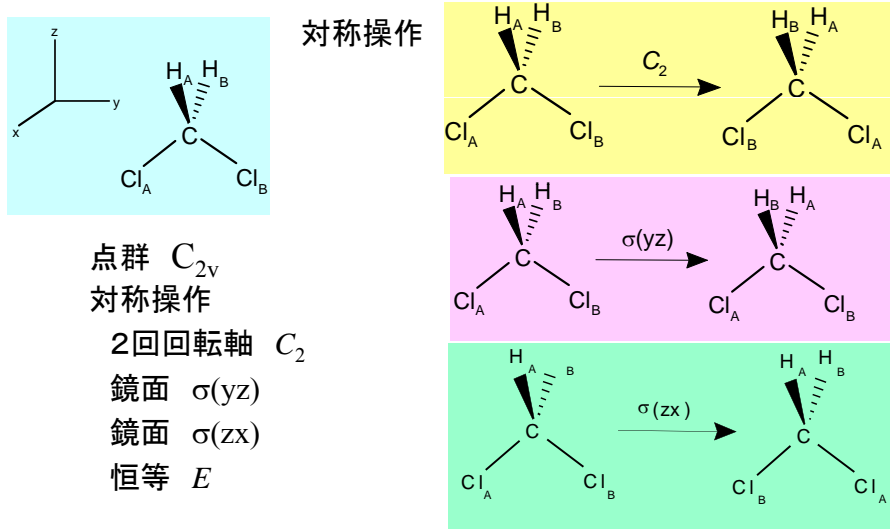
いくつかの要素(element)からなる集合を考えたとき、それらの要素に対する演算が定義されており、次の4つの性質を満たすとき、その集合は群をなすという。

- (a)集合の任意の要素AとBについて、演算の結果  $A \cdot B = C$  はこの集合の要素である。
- (b)集合の任意の要素Aについて、 $A \cdot E = E \cdot A = A$  を満足する要素Eが、その集合の中に必ず1個存在する。Eは単位要素である。
- (c)集合の任意の要素について、結合の法則  $(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$  が成立する。
- (d)集合の任意の要素Aについて  $X \cdot A = A \cdot X = E$  を成立させるXがその集合の要素として存在する。XはAの逆要素  $X = A^{-1}$  である。

### 対称操作の積

426

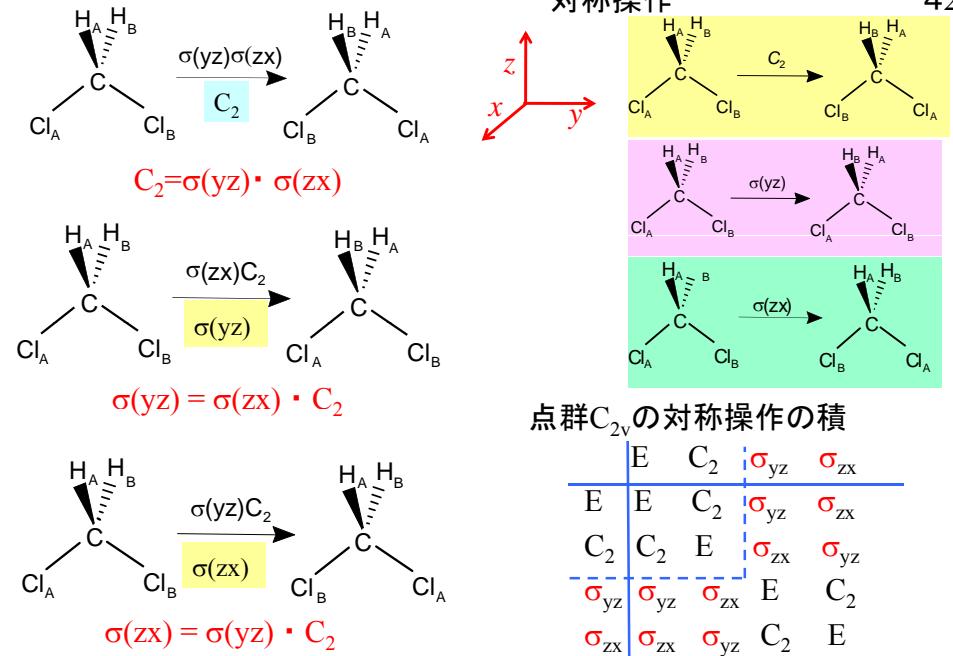
対称操作を2回連続して行った結果が、また1つの対称操作であるとき、これを対称操作の演算と考え、この演算を積という。



13

### 対称操作

426



14

### 点群 $C_{2v}$ の対称操作の積

426

	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
E	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$	E	$C_2$
$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	$C_2$	E

要素の数  $h$  を群の位数という。分子の対称操作を要素とする群を点群という。上の表から分かるように点群  $C_{2v}$  は群である。点群  $C_{2v}$  の位数は4である。また、上の表の点線は  $\{E, C_2\}$  が別の点群  $C_2$  であることを示している。この場合、**点群  $C_2$  は点群  $C_{2v}$  の部分群である**という。

15

### 点群 $C_{3v}$ の対称操作と対称要素

426

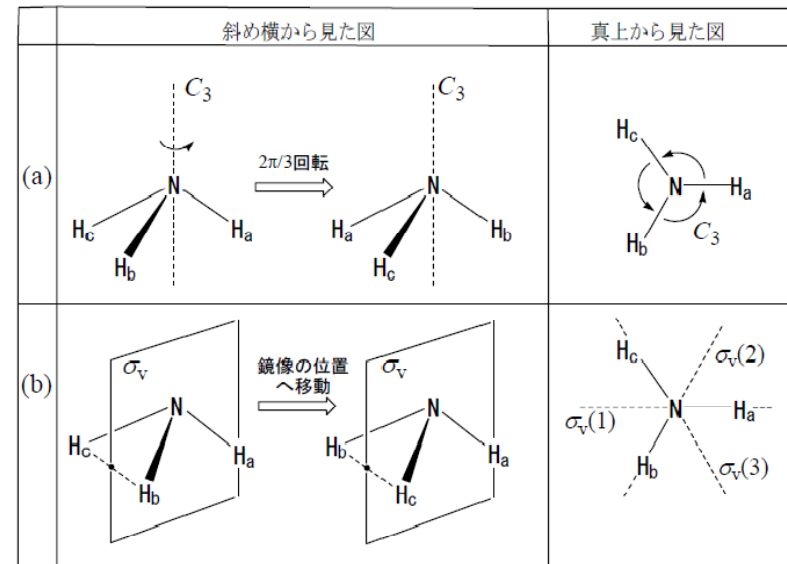
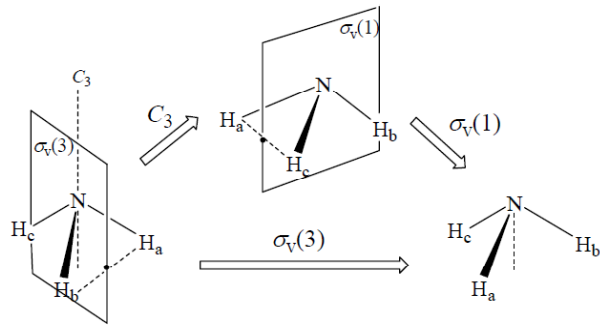


図7. 1.  $NH_3$  の対称操作と対称要素。(a) 3回回転と3回回転軸、(b) 反射と対称面

16

点群 $C_{3v}$ の対称操作の積図10.  $NH_3$ における対称操作の積。 $C_3$ と $\sigma_v(1)$ を連続して操作すると $\sigma_v(3)$ となる。

操作の順番が変わると  
結果は異なる。

$$\sigma_v(1) \cdot C_3 = \sigma_v(3)$$

$$C_3 \cdot \sigma_v(1) = \sigma_v(2)$$

$C_3$ 回転を2回繰り返すと $120^\circ \times 2 = 240^\circ$ 回転する。これを $C_3^2$ とする。

$$C_3 \cdot C_3 = C_3^2$$

$C_3$ 回転を3回繰り返すと $120^\circ \times 3 = 360^\circ$ 回転する。これを恒等操作 $E$ とする。

$$C_3 \cdot (C_3 \cdot C_3) = C_3 \cdot C_3^2 = C_3^3 = E$$

表3.  $C_{3v}$ の対称操作の積( $B \cdot A$ )

$A \backslash B$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(2)$
$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$E$	$C_3^2$	$C_3$
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	$C_3$	$E$	$C_3$
$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(3)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$C_3^2$	$C_3$	$E$

点群 $C_3$ は点群 $C_{3v}$ の部分群である。

## 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。

## 構造異性体

(1) 配位異性体 配位子と、配位していない対イオンの交換が可能

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

(2) 結合異性  $NO_2$ ,  $SCN$ 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。

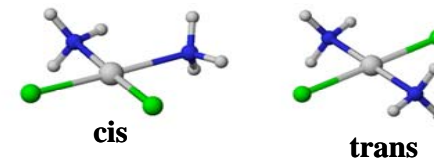
例:  $[Co(NH_3)_5NO_2]$  ニトロ と  $[Co(NH_3)_5ONO]$  ニトリト



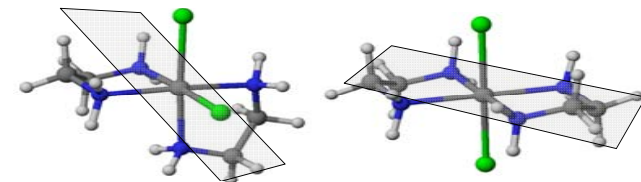
## 立体異性体

(1) 幾何(シーストランス)異性体

平面型4配位錯体  $ML_2X_2$



正八面体型6配位錯体  $ML_4X_2$

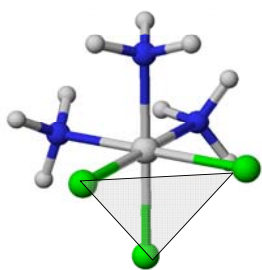


Cis and trans-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(II) chloride

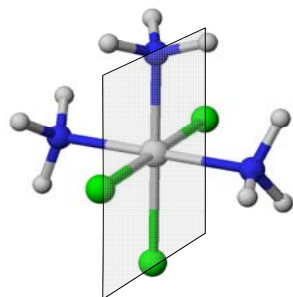
正八面体型6配位錯体  $ML_3X_3$

**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).



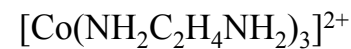
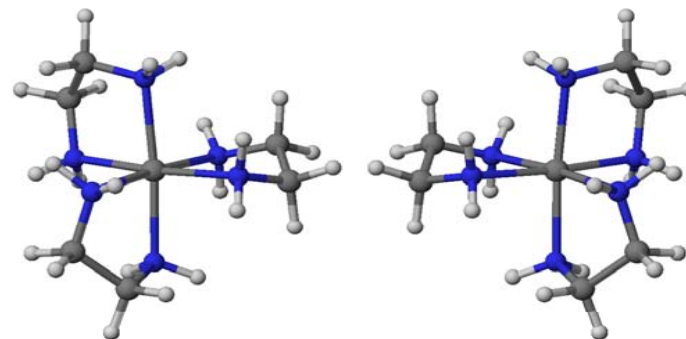
fac 異性体



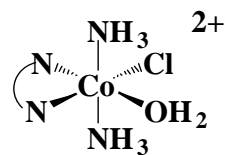
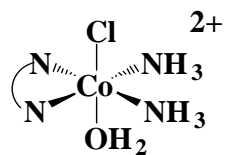
mer 異性体

(2) 光学異性体

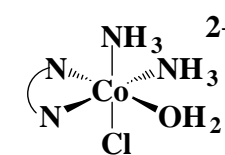
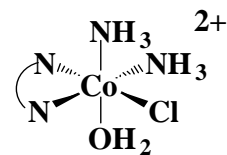
エナンチオマー(対掌体) 実像と鏡像を重ね合わせることができない



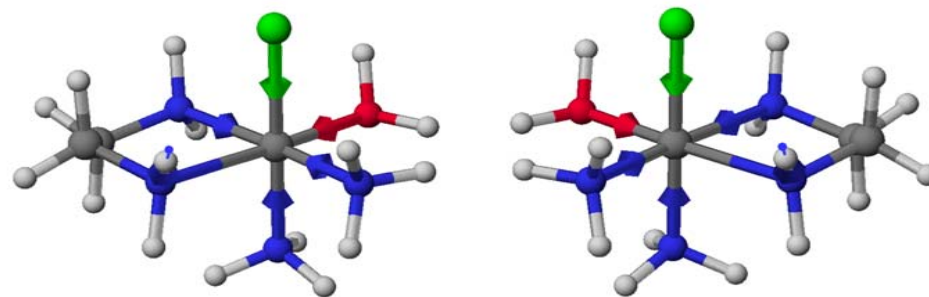
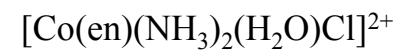
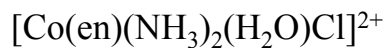
トリスエチレンジアミンコバルト(II)



左の2つの錯体は、鏡  
対称を持っているの  
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。



図1のように、3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 $\Delta$ (デルタ)型(dextro; 右旋性), 図2のように、反時計回り(左回り)に回すと向こう側に進むものを $\Lambda$ (ラムダ)型(laevo; 左旋性)という。

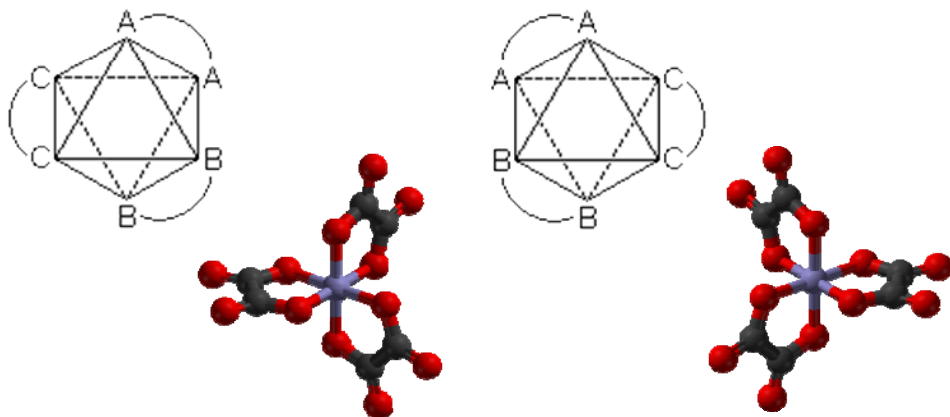


図1.  $\Delta$ 型

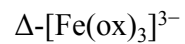
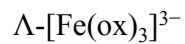
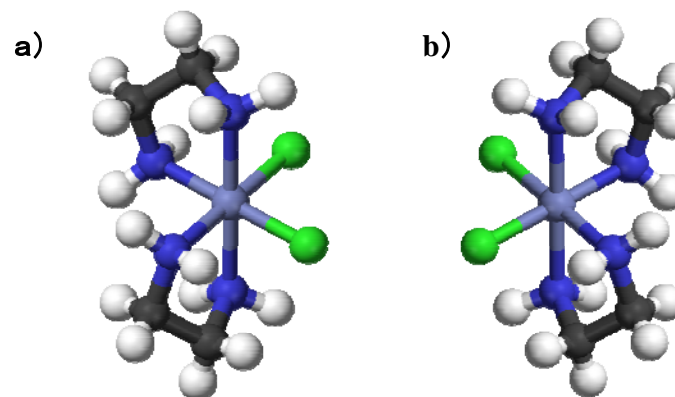


図2.  $\Lambda$ 型



7月7日 学生番号, 氏名

(1) 下の図a)およびb)のどちらが、ジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト錯体の $\Delta$ 型であるか $\Lambda$ 型であるか。



(2) 本日の授業に対する意見, 感想など.