

# 無機化学

2010年4月～2010年8月

第12回 6月30日  
分子の対称性

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

6月23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.

①VSEPR則を簡単に説明せよ.

(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.

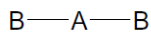
(3)電子対間の反発はその角度が $90^\circ$  より十分大きいときには無視できる.

2

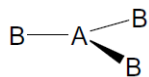
②VSEPR則から推測される次の構造(名称(配位数))を図示せよ. (a)直線(2), (b)平面三角形(3), (c)正四面体(4),

(d)三方両錐(5), (e)正八面体(6), (f)五方両錐(7)

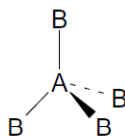
VSEPR理論



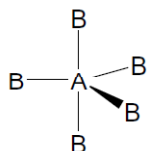
2 直線



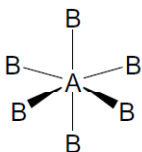
3 平面三角形



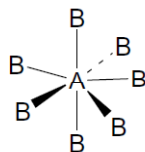
4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

3

4月7日

## 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

4

## 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。

5

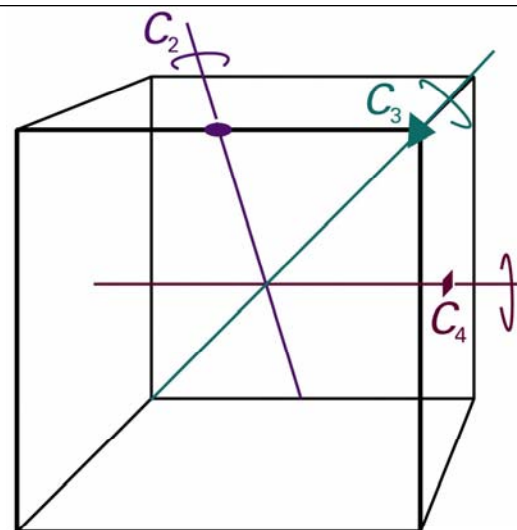


Figure 12-1  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

6

 $C_2$ : 2回軸

 $C_3$ : 3回軸

 $C_4$ : 4回軸

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

## 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。

7

Table 12.1 The notation for point groups\*

$C_1$	$\bar{1}$								
$C_s$	$m$								
$C_1$	1	$C_2$	2	$C_3$	3	$C_4$	4	$C_6$	6
		$C_{2v}$	$2mm$	$C_{3v}$	$3m$	$C_{4v}$	$4mm$	$C_{6v}$	$6mm$
		$C_{2h}$	$2m$	$C_{3h}$	$\bar{3}m$	$C_{4h}$	$4/m$	$C_{6h}$	$6/m$
		$D_2$	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	$O_h$	$m\bar{3}m$						

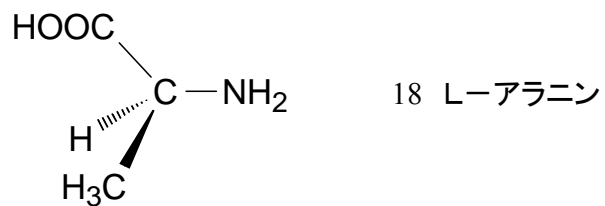
\* In the International system (or Hermann-Mauguin system) for point groups, a number  $n$  denotes the presence of an  $n$ -fold axis and  $m$  denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements 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	$C_n$	$\sigma$	$\sigma_h$
国際系	$n$	$m$	$/m$

8

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.

9

対称軸のまわりの回転 rotation  $C_n$

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

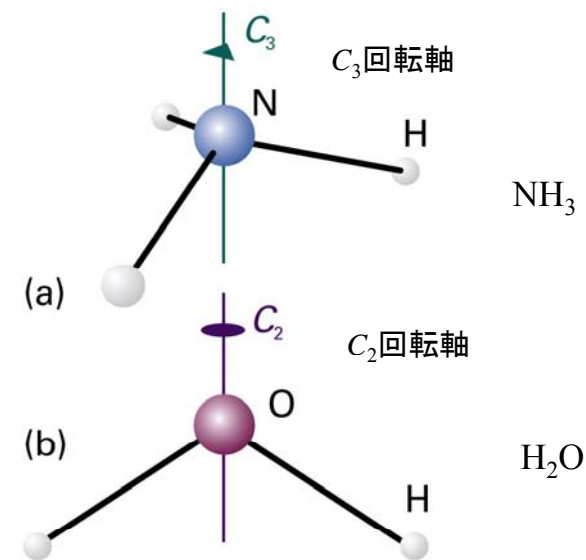


Figure 12-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

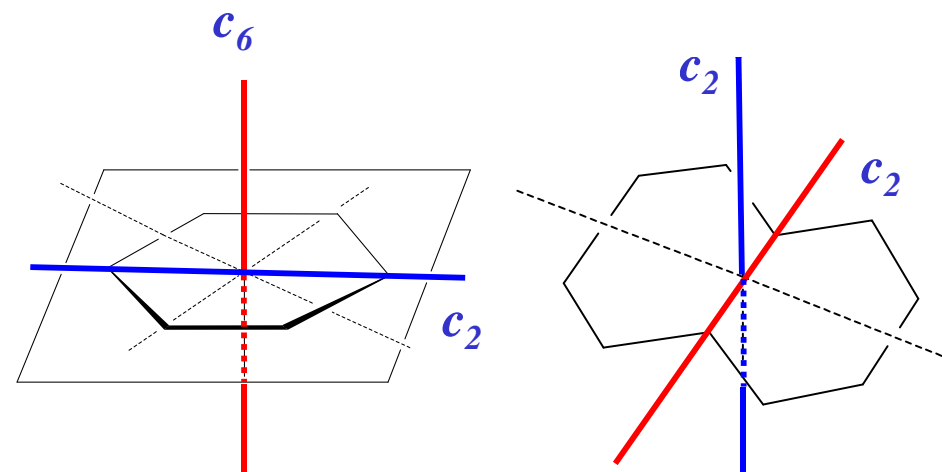
10

## 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.

11

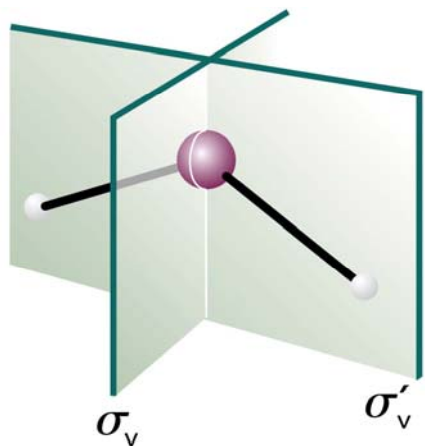


$C_6$ 回転軸が主軸となる

より多くの原子を通る $C_2$ 回転軸が主軸となる

12

## 対称面での鏡映 reflection $\sigma$



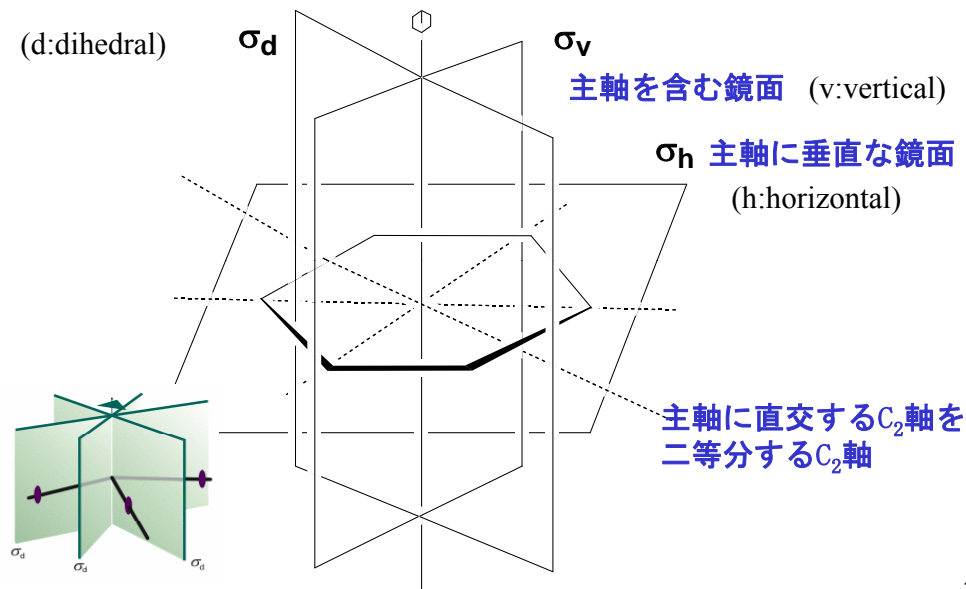
$\sigma_v$  : 主軸を含む鏡面  
(v:vertical)

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

図12・3 H<sub>2</sub>O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) $\sigma_v$ と $\sigma_v'$ である。

13

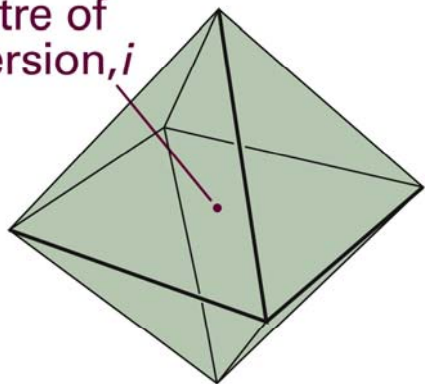
## 二等分鏡面 : 主軸に直交するC<sub>2</sub>軸を二等分するC<sub>2</sub>軸と主軸とを含む鏡面



14

## 対称中心による反転 inversion $i$

Centre of inversion,  $i$



H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, 正四面体は対称心を持たない。

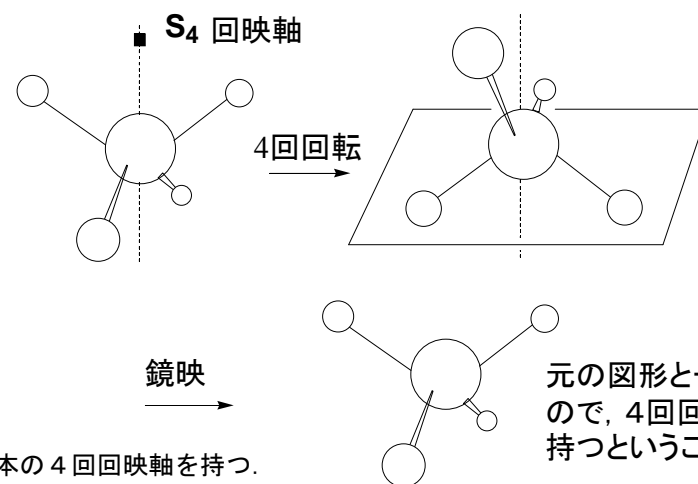
球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ。

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。

15

## $n$ 回回映 improper rotation $S_n$



CH<sub>4</sub>は4本の4回回映軸を持つ。

$n$ 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。

16

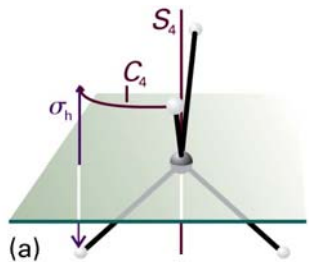


図12・6 (a)CH<sub>4</sub>分子は4回回映軸 (S<sub>4</sub>)を持つ。この分子を90° 回転させ、続いて水平面で鏡映させたあとの形はもとと区別できない。(b)エタンのねじれ形はS<sub>6</sub>軸を持つ。これは、60° 回転につづいて鏡映を行う。

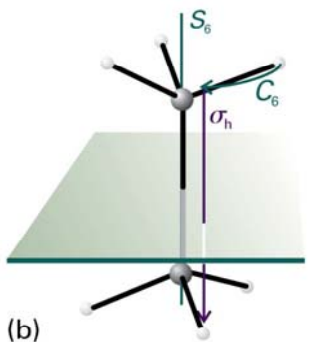
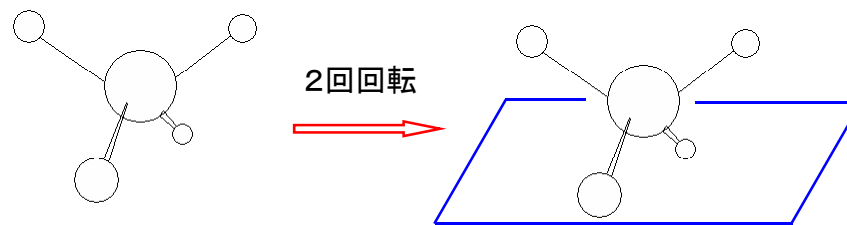


Figure 12-6  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

## 2回回映 S<sub>2</sub>

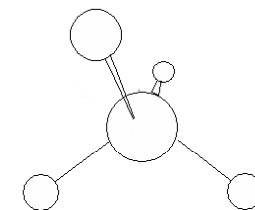


2回回転

$$S_1 = \sigma$$

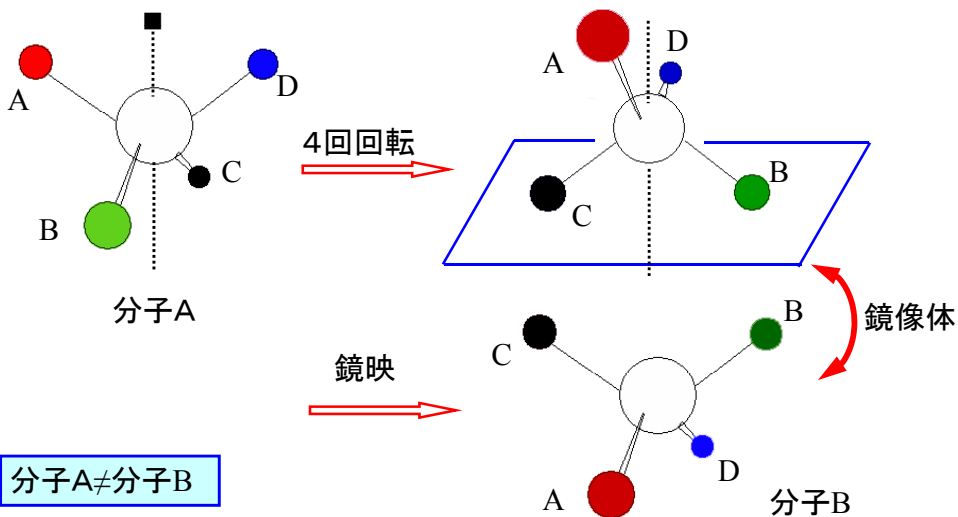
$$S_2 = i$$

鏡映



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。

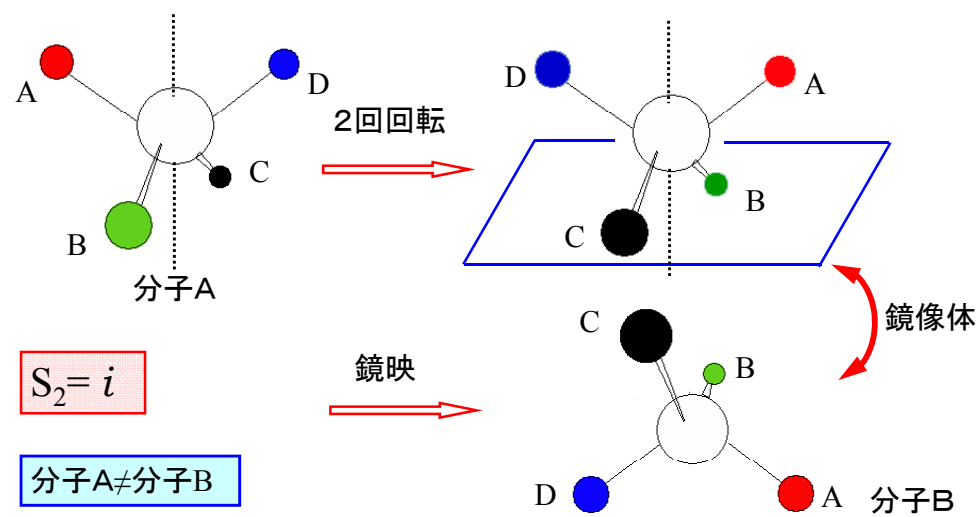
## 4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434



分子A ≠ 分子B

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。

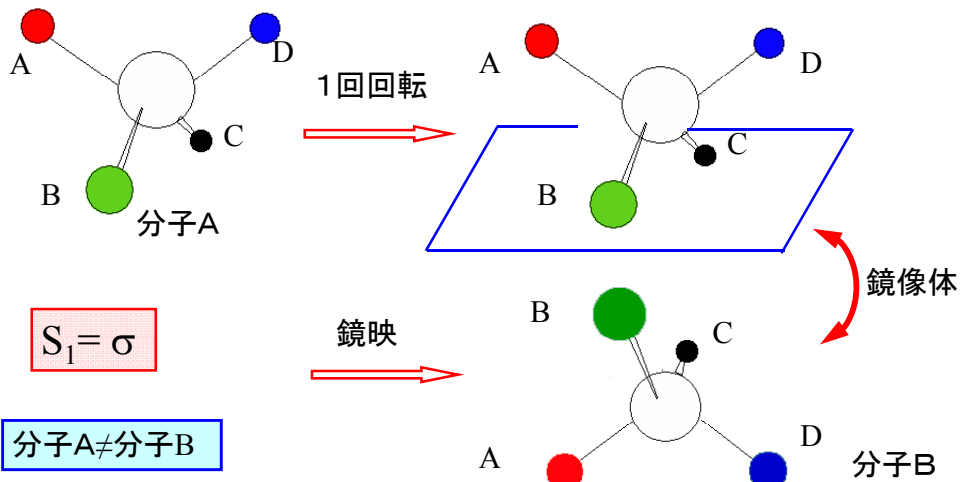
## 4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434



$$S_2 = i$$

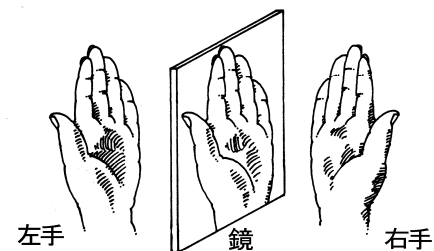
分子A ≠ 分子B

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。



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。

## 対掌性(キラリティー)

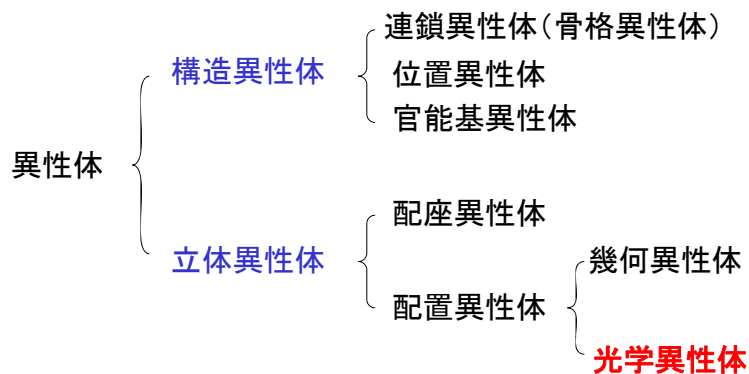


2つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき、すなわち右手と左手の関係にあるとき、この両者は**対掌体(エナンチオマー)**であるという。また、**実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリティー(chirality)**と呼び、またこのような分子は**キラル(chiral)**であるという。実像分子と鏡像分子が一致するときは**アキラル(achiral)**であるという。

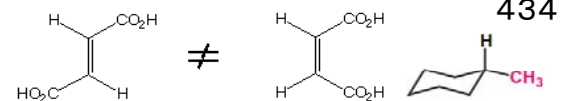
## 異性体:

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。

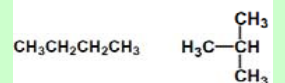
### 異性体の種類



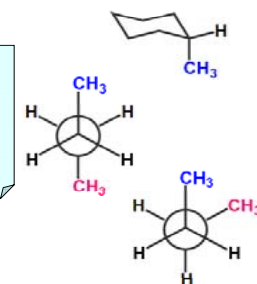
異性体  
分子式が同じで  
構造が異なる



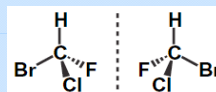
構造異性体  
原子が結合する順(つながり方)が異なる



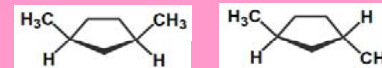
立体異性体  
原子が結合する順は同じで空間的な配置が異なる



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



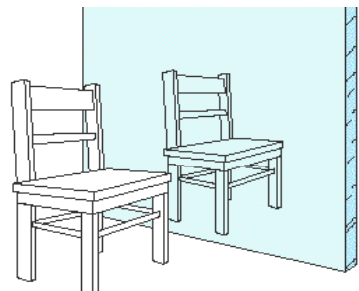
ジアステレオマー  
像と鏡像の関係ではない立体異性



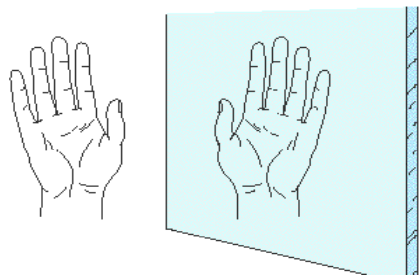
# キラリティー(対掌性)

“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。

# PEANUTS® SNOOPY LEARNS STEREOCHEMISTRY



「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・・・



ドッグ フード



1996年

谷川俊太郎訳



これは手です！

これは  
君の晩ご飯を  
支度した手です..

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  
あることをつぶやく方  
が面白いと思います  
が、..

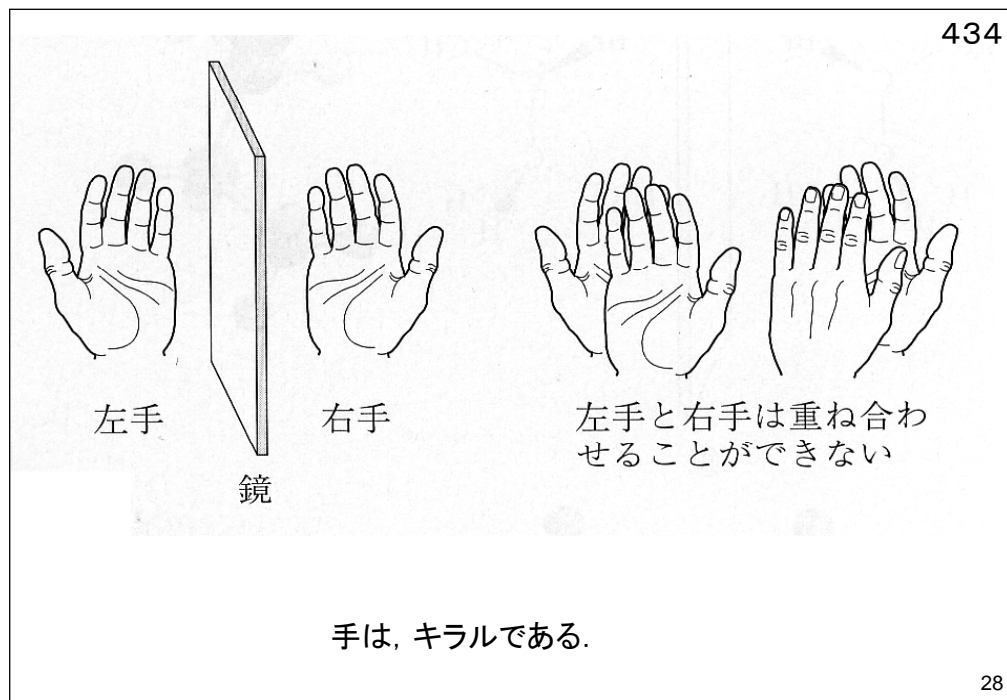


これは缶切りを回し  
ご飯皿を運んだ手です..

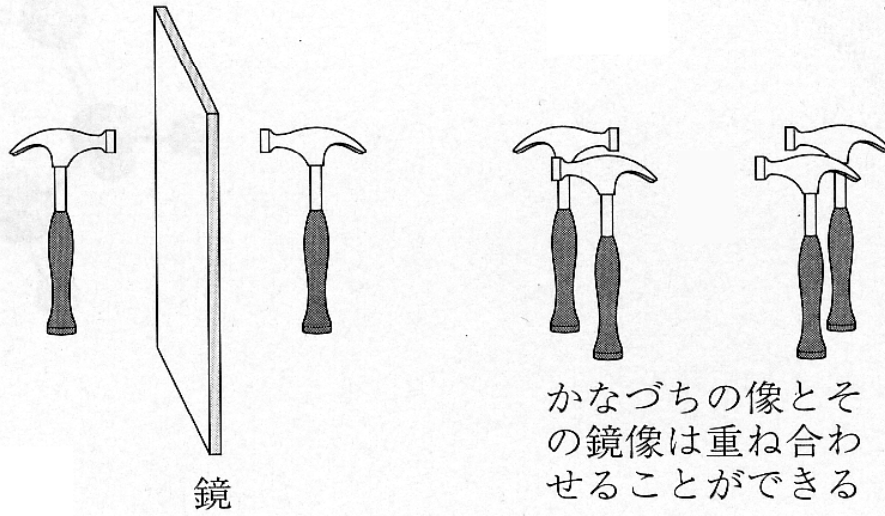
これは手です！

不揃いだね..

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)

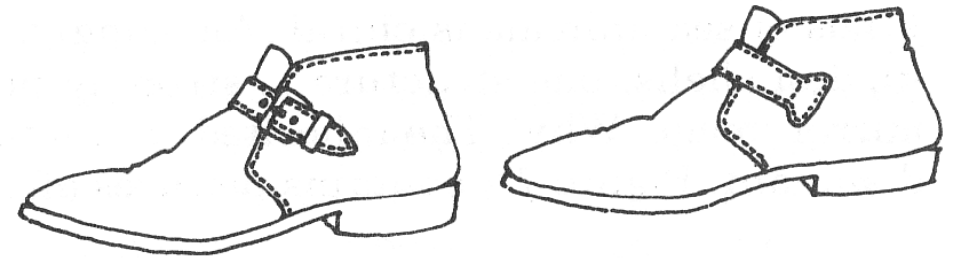


手は、キラルである。



かなづちの像とその鏡像は重ね合わせることができる

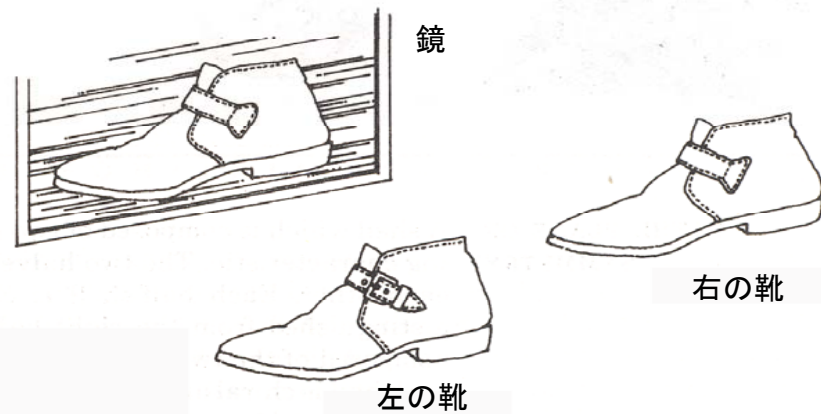
かなづちは、キラルではない。



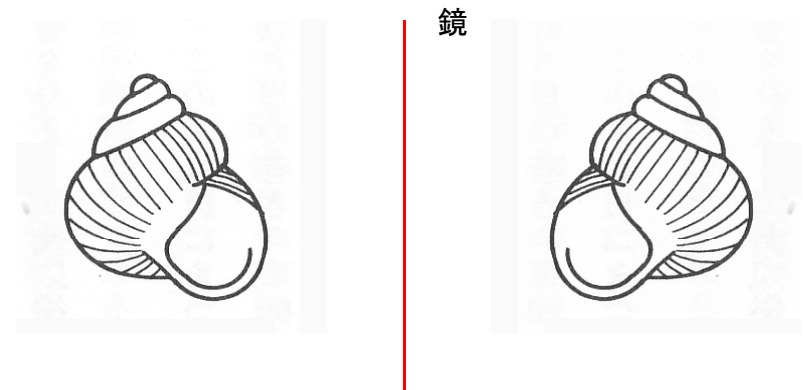
左の靴

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**であることができます。

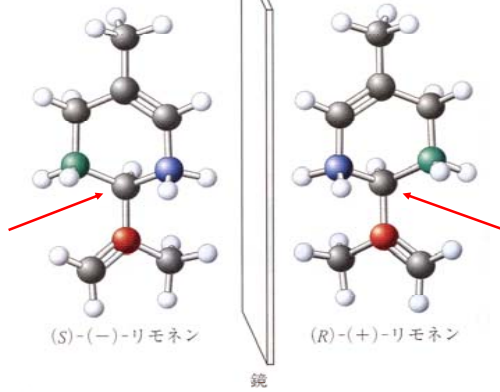


「左の靴」を鏡に写すと、鏡の中には「右の靴」が現れます。元の像(左の靴)と鏡に写った像(右の靴)は、左手と右手と同じように決して重ね合わせることができません。

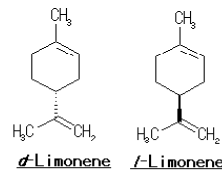


自然界の例では、右巻きの巻貝と左巻きの巻貝は互いに対掌体である。すなわち、巻貝はキラルである。





**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ビン油の香りがする。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)



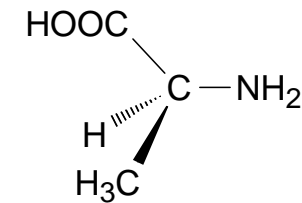
## 12・2 分子の対称による分類

## 点群 Point Group

全く同じ対称要素を持つ分子は同じ点群に属す

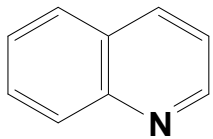
(a)  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_i$  点群

$C_1$  群: E以外に対称要素を持たない分子は $C_1$ 群に属す

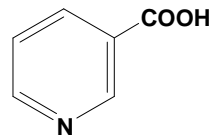


18 L-アラニン

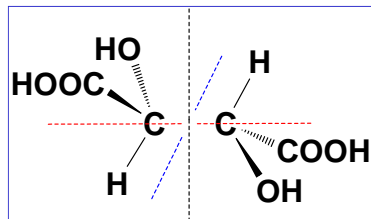
$C_s$  群: E以外に鏡面 $\sigma$ のみを持つ分子は $C_s$ 群に属す



4 キノリン



$C_i$  群: E以外に反転中心*i*のみの要素を持つ分子は $C_i$ 群に属す

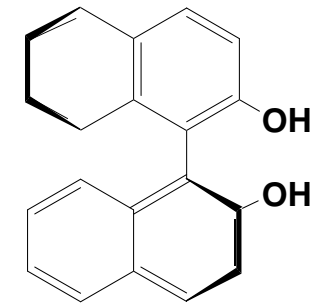
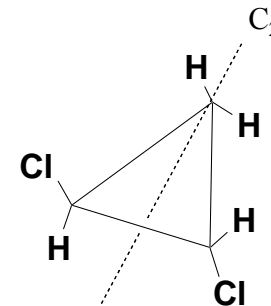
3 メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ:  $C_i$ 

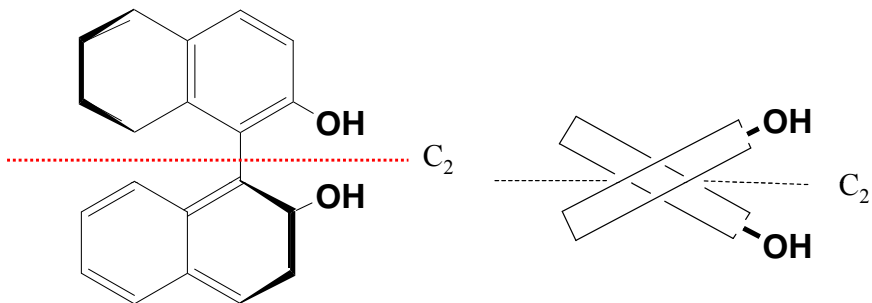
このような分子は必然的に $S_n$ 対称性を持つ

$C_s$  群は $S_1$ 対称性を持つ。  
 $C_i$  群は $S_2$ 対称性を持つ。

(b-1)  $C_n$  群

E以外に $C_n$ 軸を1本のみ持つ分子は $C_n$ 群に属す

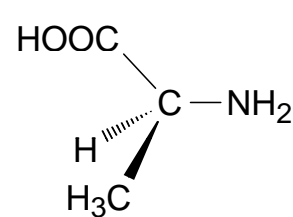
 $C_2$  群



$C_2$ 群

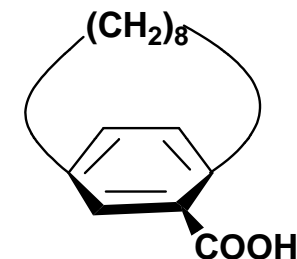
37

$C_n$ 群に属する分子はキラルである



$C_1$ 群：中心不斉

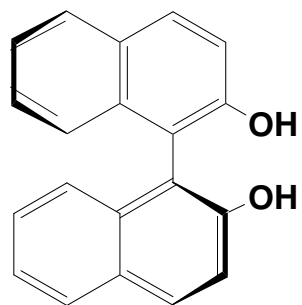
不斉炭素(4つの異なる原子(原子団)と結合している炭素)を持つ



$C_1$ 群：面不斉

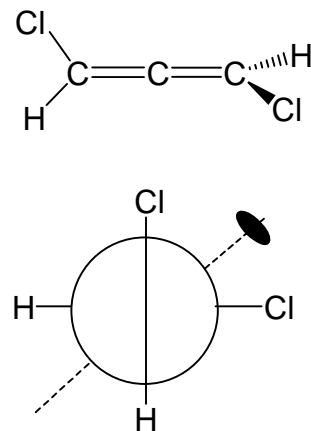
不斉炭素を持たないがキラルである

38



$C_2$ 群：軸不斉

不斉炭素を持たないがキラルである

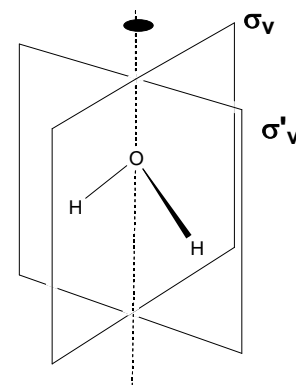


$C_2$ 群：軸不斉

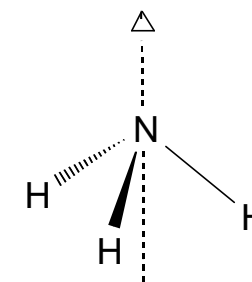
39

(b-2)  $C_{nv}$ 点群

$C_n$ 軸1本と、 $\sigma_v$ をn個持つ分子は $C_{nv}$ 点群に属す

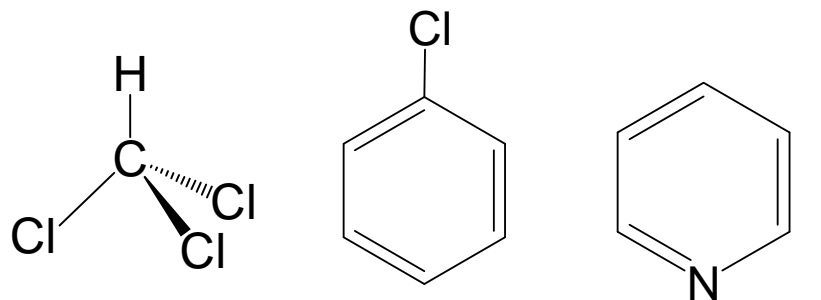


$H_2O$   $C_{2v}$



$NH_3$   $C_{3v}$

40



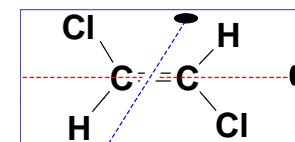
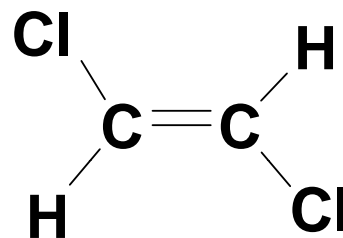
CHCl3:  $C_{3v}$       C6H5Cl:  $C_{2v}$       ピリジン:  $C_{2v}$

C=O

一酸化炭素:  $C_{\infty v}$

(b-3)  $C_{nh}$  点群

$C_n$  軸1本と  $\sigma_h$  を1つ持つ分子は  $C_{nh}$  点群に属す



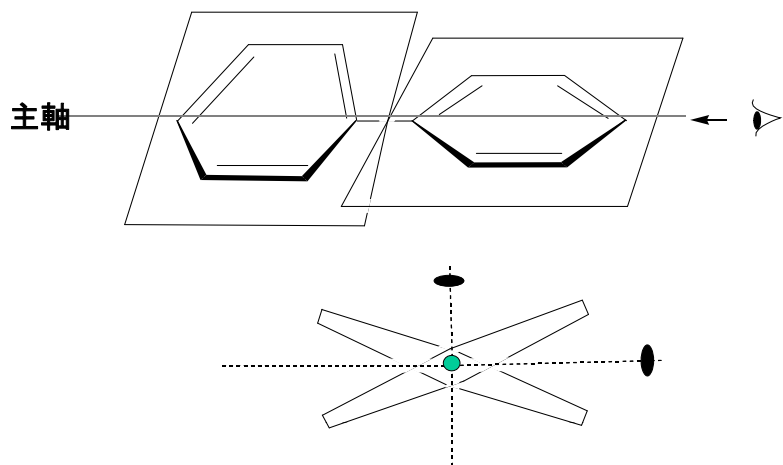
6 trans-1,2-ジクロロエチレン

恒等,  $n$  回回転軸と水平な鏡面を持つ:  $C_{2h}$

$C_{2h}$  点群に属する分子は必然的に  $S_2$  (したがって,  $i$ ) を持つ.  
2回回転の後で鏡映させる対称操作は  $S_2$  である.

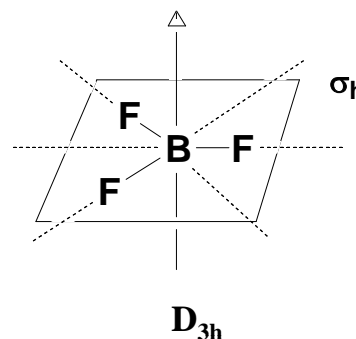
(c-1)  $D_n$  点群

$C_n$  軸を1本とこの  $C_n$  軸に垂直な  $C_2$  軸を  $n$  本持つ分子は  $D_n$  点群に属す

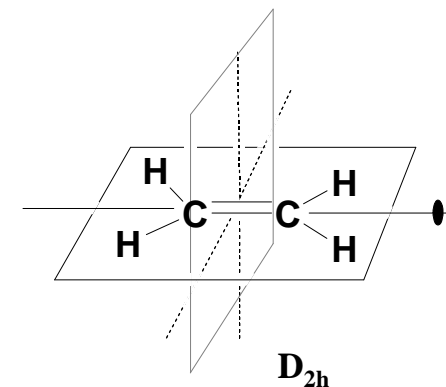


(c-2)  $D_{nh}$  点群

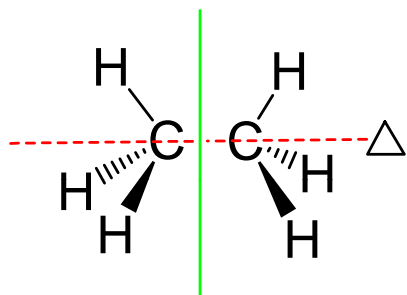
$D_n$  群の要素を有し, かつ主軸 ( $C_n$  軸) に垂直な鏡面 ( $\sigma_h$ ) を持つ分子は  $D_{nh}$  点群に属す



8 三フッ化ホウ素

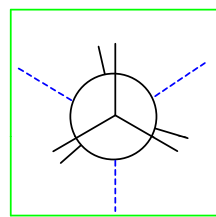


9 エテン (エチレン)



eclipsed conformation

13  $C_2H_6$ :  $D_{3h}$



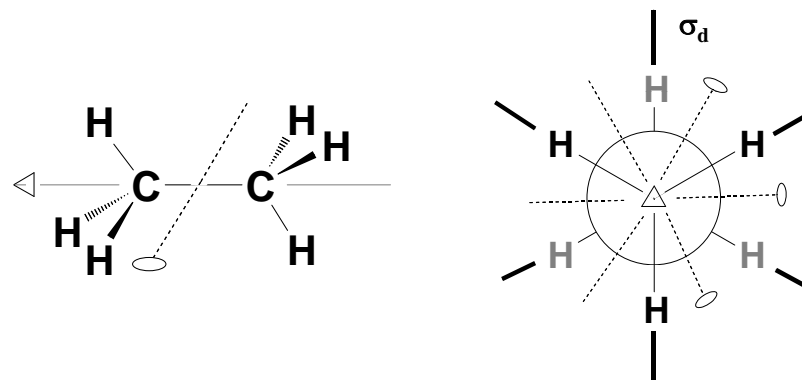
$H-C\equiv C-H$

アセチレン:  $D_{\infty h}$

45

### (c-3) $D_{nd}$ 点群

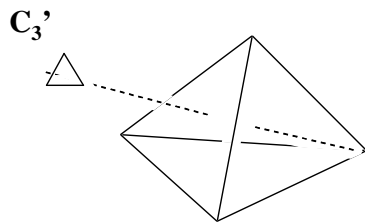
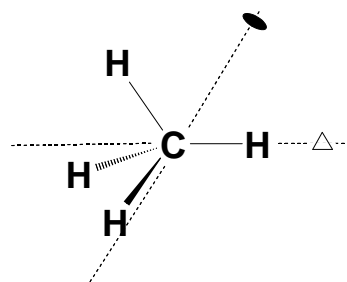
$D_n$  群の要素を持ち、かつ全ての隣接した  $C_2$  軸の間の角を2等分する垂直な  $n$  個の鏡面 ( $\sigma_d$  面) を持つ分子は  $D_{nd}$  点群に属す



46

### (e-1) $T_d$ 点群 (正四面体群)

3本のお互いに直交する  $C_2$  軸, 4本の  $C_3$  軸, 4本の  $C_3'$  軸を持ち、かつ6個の  $\sigma_d$  面, 6本の  $S_4$  軸, 8本の  $C_3$  軸を持つ分子は  $T_d$  点群に属す

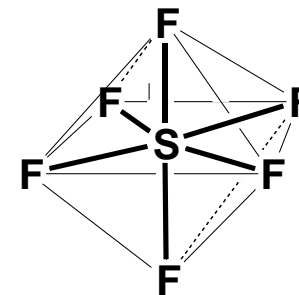


(4本の  $C_3$  軸を持つ正四面体の分子)

47

### (e-2) $O_h$ 点群 (正八面体群)

$C_4$  軸が6本あり、かつ正八面体構造の分子は  $O_h$  点群に属す



48

## 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。

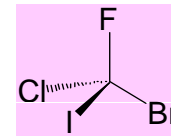
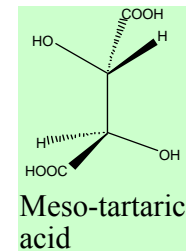
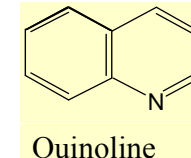
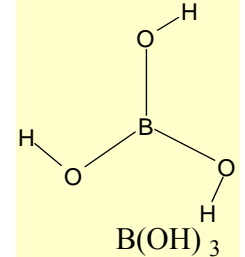
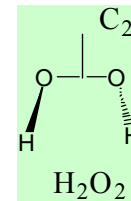
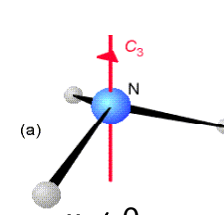
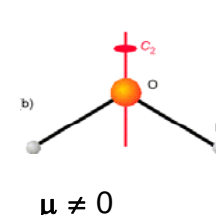
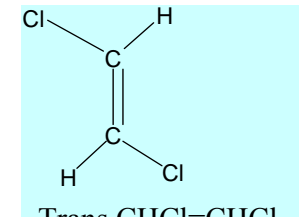
## (a) 極性

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。

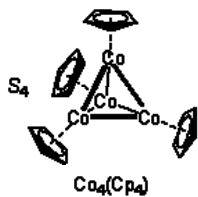
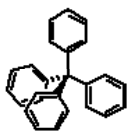
例：オゾン $O_3$ は折れ曲がっていて $C_{2v}$ 点群に属するから極性があるが、二酸化炭素 $CO_2$ は、直線で $D_{\infty h}$ に属するから極性はない。

電気双極子モーメント  $\mu$  $\mu \neq 0$ Meso-tartaric acid  
 $\mu = 0$   
inversionQuinoline  $C_s$   
 $\mu \neq 0$   
in plane $B(OH)_3$   
 $\mu = 0$   
 $\sigma_h$  symmetry $H_2O_2$   
 $\mu \neq 0$   
along  $C_2$ (a)  $\mu \neq 0$   
along  $C_3$ (b)  $\mu \neq 0$   
along  $C_2$ Trans  $CHCl=CHCl$   
 $\mu = 0$   
inversion

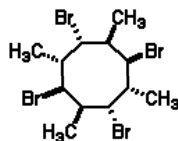
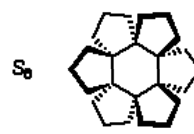
## (b) キラリティ(掌性)

キラルな分子とは、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。キラル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、その分子はキラルで、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ルである。 $S_4$ 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ルである。

 $Co_4(Cp)_4$ 

tetraphenylmethane

1,3,5,7-tetrabromo-  
2,4,6,8-tetramethyl-  
cyclooctane2,3,7,8-tetramethyl-  
spiro[4.4]nonane

[6.5]coronane

## 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。

6月30日, 学生番号, 氏名

(1) 対称操作と対称要素とはどういうものか説明せよ.

(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).

(3) 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.