無機化学

2011年4月～2011年8月

第12回　7月6日

分子の対称による分類

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

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）．

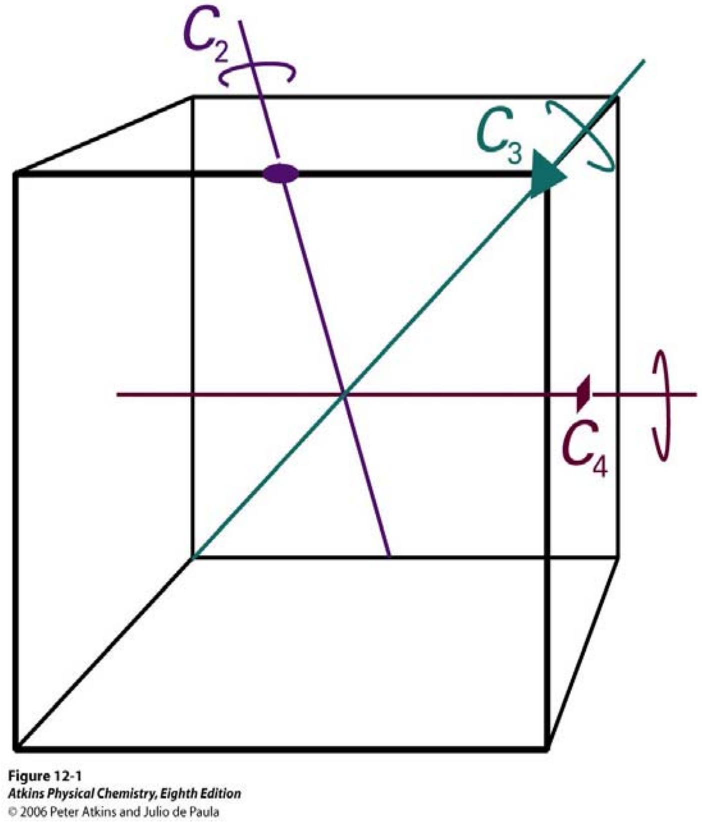
（３）本日の授業についての意見，感想，苦情，改善提案などを書いてください．

12章 分子の対称

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．



C_2：2回軸

C_3：3回軸

C_4：4回軸

$$C_n : n = 360°/\theta$$

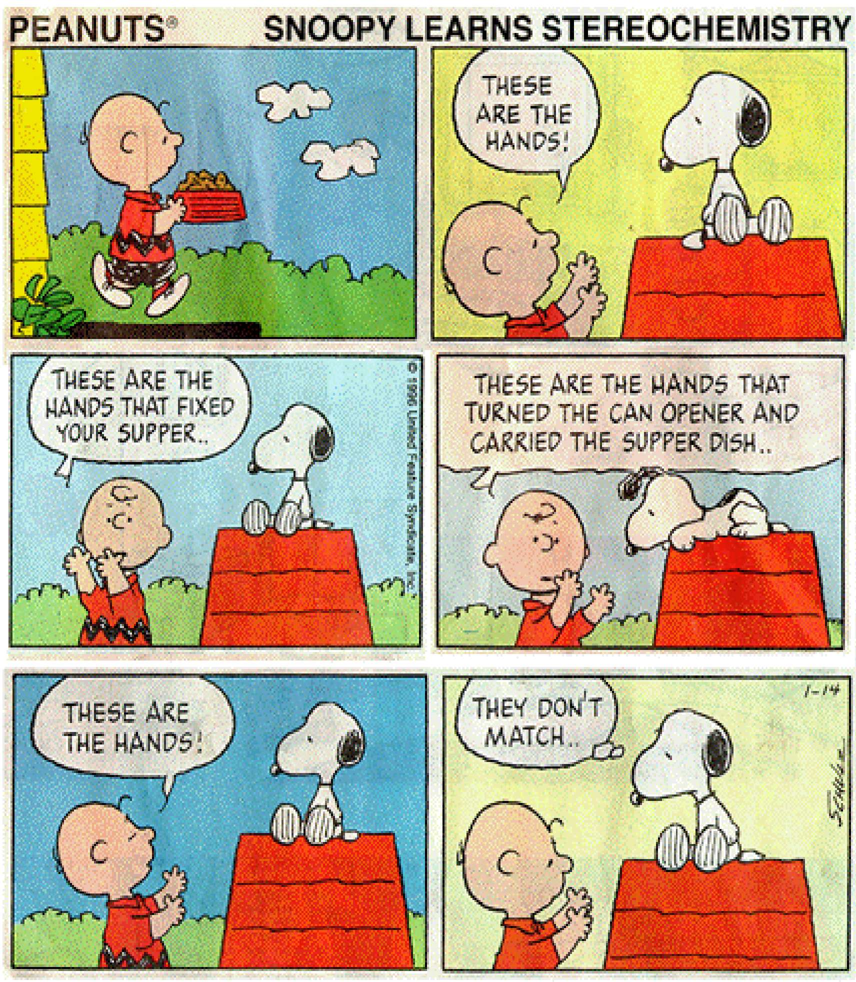
図12・1　立方体の対称要素の例．2回軸を6個，3回軸を4個，4回軸を3個持っている．回転軸を慣用の記号で示してある．

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)	σ (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．



「スヌーピー立体化学を学習する」

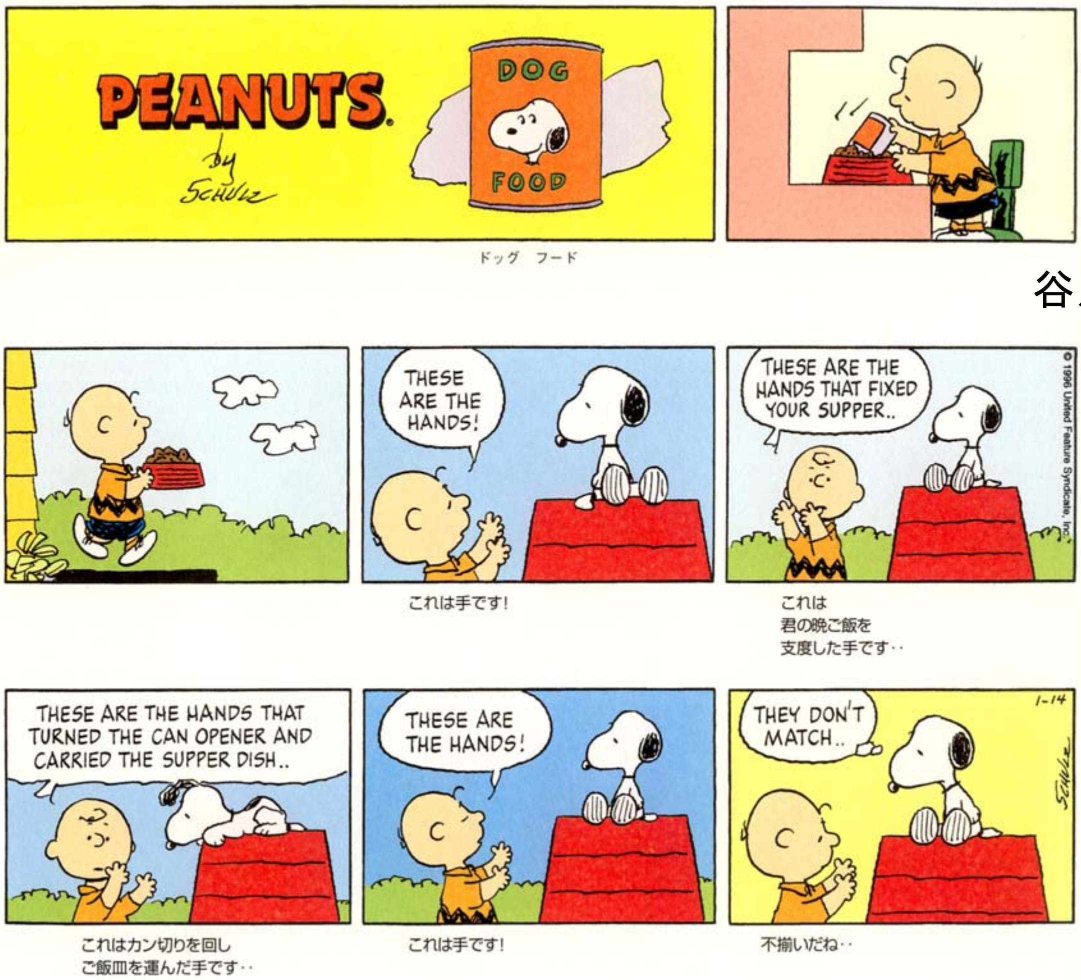
手だよ！

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・・・



1996年

谷川俊太郎訳

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であることをつぶやく方が面白いと思いますが. . .

Sunday Special Peanuts Series

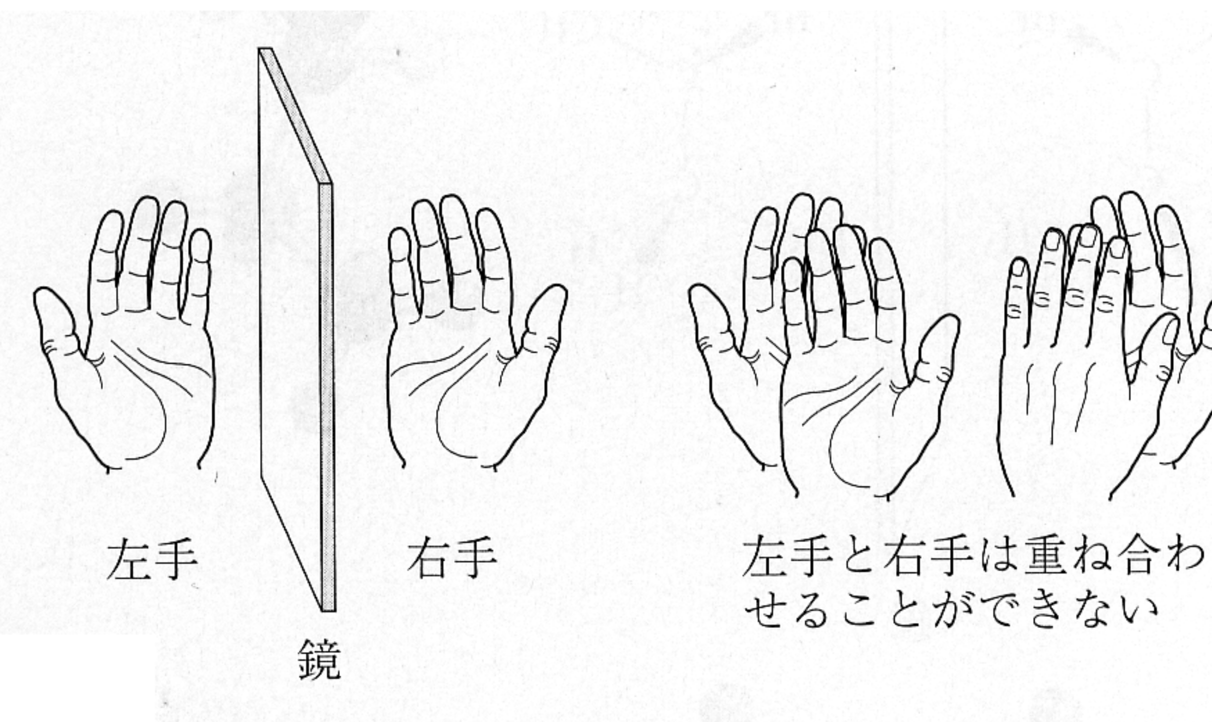
SNOOPY⑧

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.

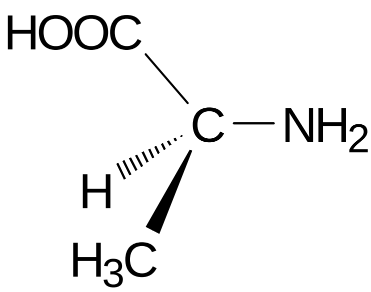
12・2　分子の対称による分類

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

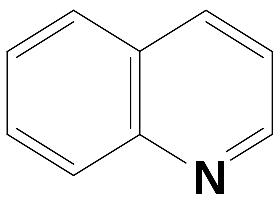
(a) C_1, C_s, C_i点群

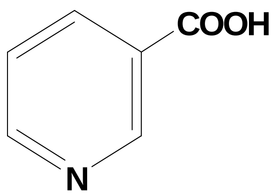
C_1群：E以外に対称要素を持たない分子は**C_1**群に属す



18　L－アラニン

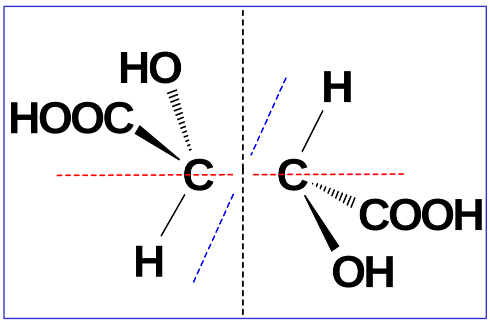
Cs群：E以外に鏡面σのみを持つ分子は**Cs**群に属す





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



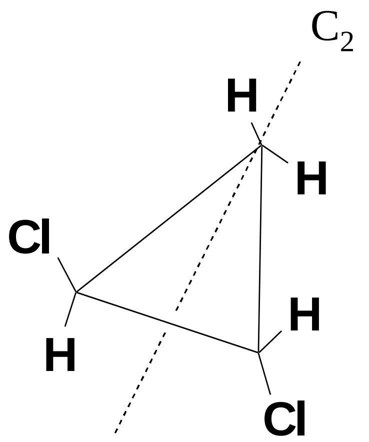
このような分子は必然的にS_n対称性を持つ

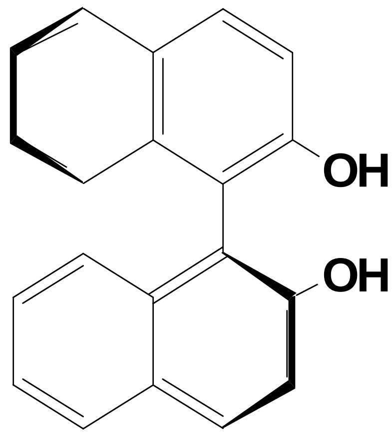
C_S群はS_1対称性を持つ.
C_i群はS_2対称性を持つ.

3　メソ酒石酸　恒等と反転中心を持つ：**C_i**

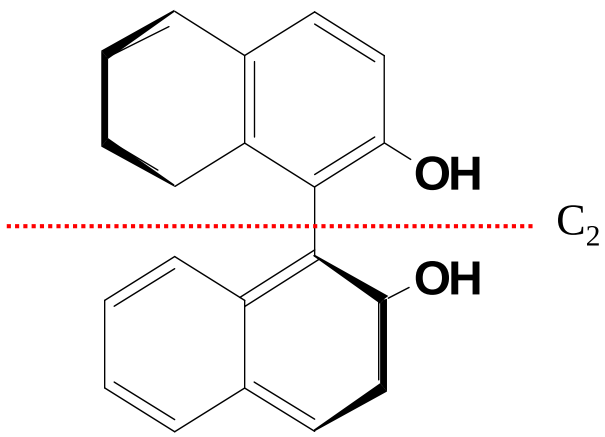
(b-1) C_n群

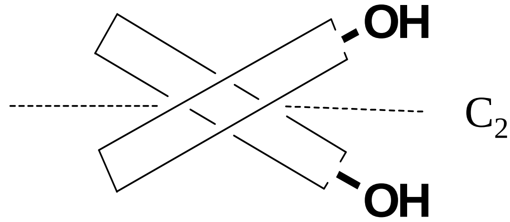
E以外にC_n軸を1本のみ持つ分子はC_n群に属す





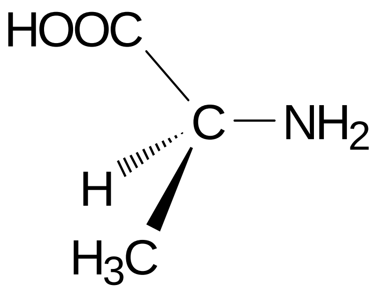
C_2群

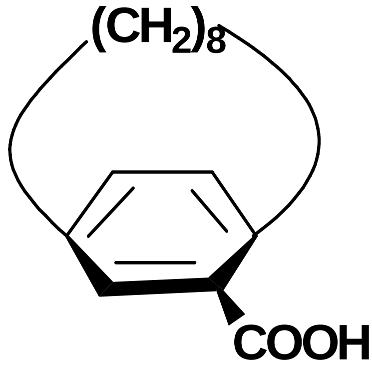




C_2群

C_n群に属する分子はキラルである



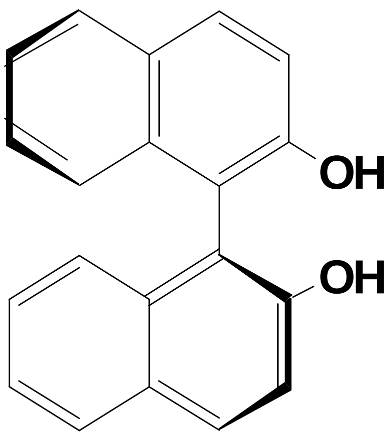


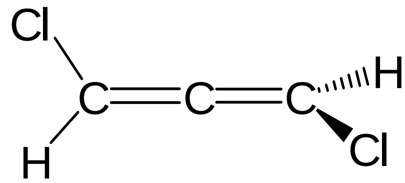
C_1群：中心不斉

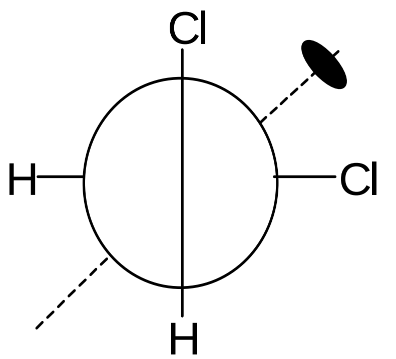
不斉炭素（4つの異なる原子（原子団）と結合している炭素）を持つ

C_1群：面不斉

不斉炭素を持たないがキラルである







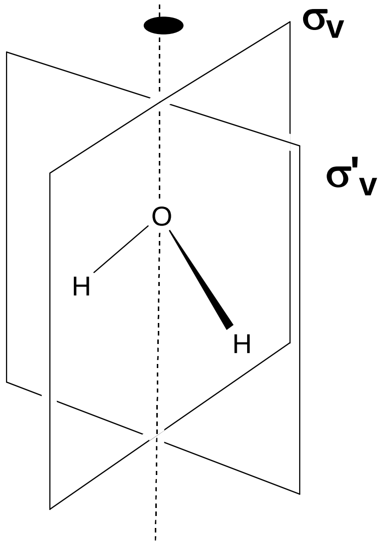
C_2群：軸不斉

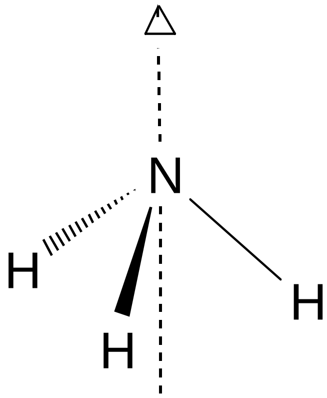
不斉炭素を持たないがキラルである

C_2群：軸不斉

（b-2）C_{nv}点群

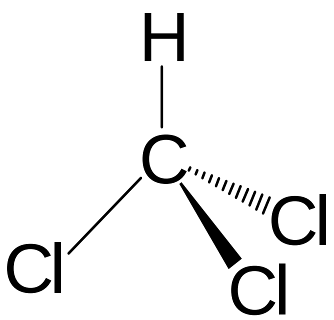
C_n軸１本と、σ_vをn個持つ分子はC_{nv}点群に属す

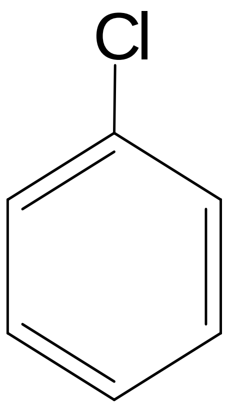


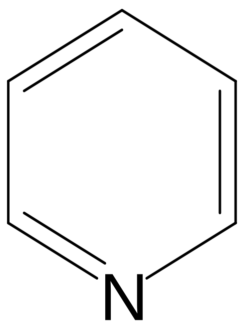


H_2O　C_{2v}

NH_3　C_{3v}







$CHCl_3$:　C_{3v}

C_6H_5Cl: C_{2v}

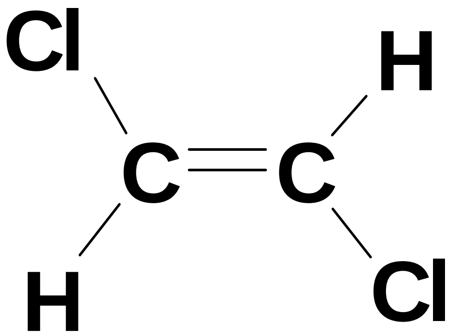
ピリジン:　C_{2v}

C=O

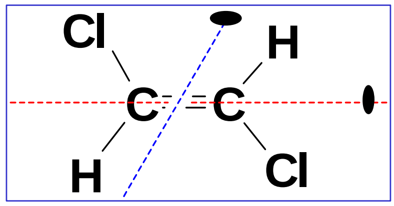
一酸化炭素: $C_{\infty v}$

(b-3) C_{nh}点群

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



6 trans-1,2-ジクロロエチレン



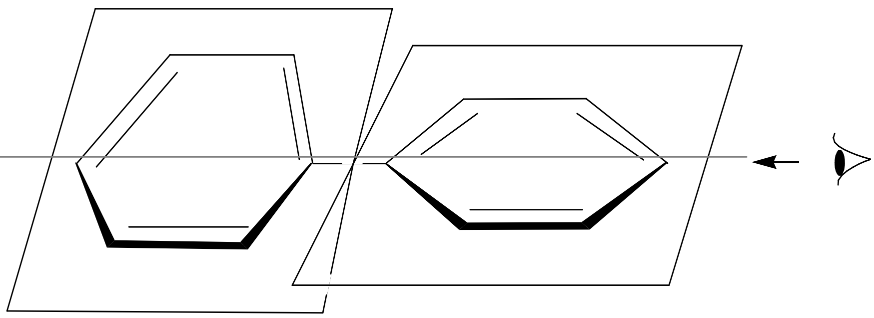
恒等，n回回転軸と水平な鏡面を持つ：$\mathbf{C_{2h}}$

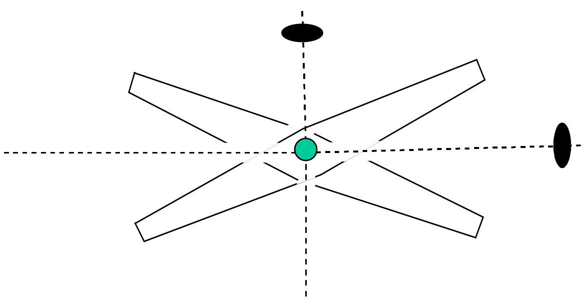
C_{2h}点群に属する分子は必然的にS_2（したがって，i）を持つ.
2回回転の後で鏡映させる対称操作はS_2である.

(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$\mathbf{D_n}$点群に属す

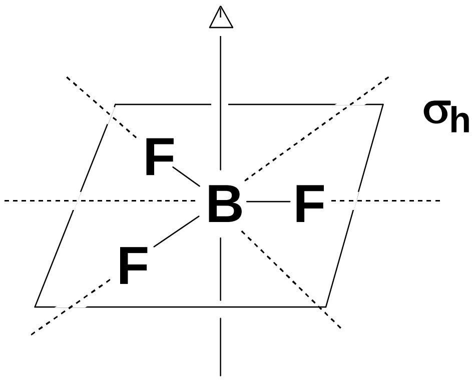
主軸





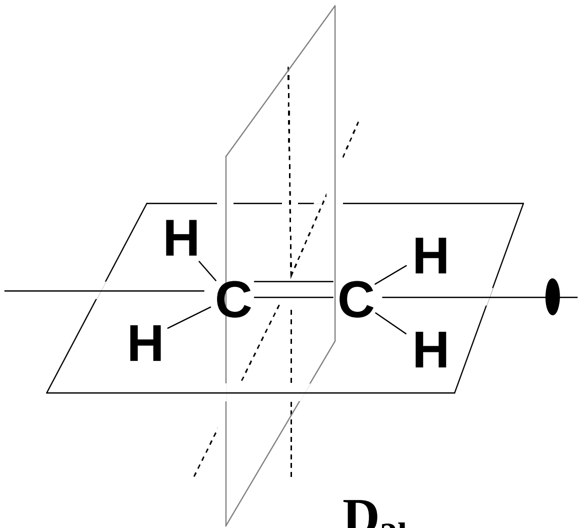
（c-2）D_{nh}点群

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



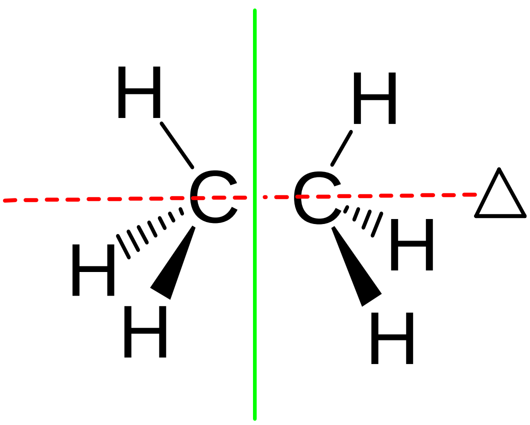
D_{3h}

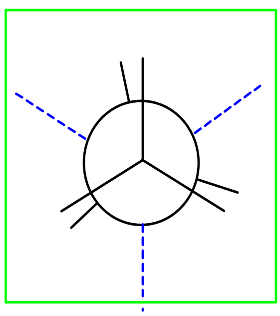
８　三フッ化ホウ素



D_{2h}

９　エテン（エチレン）





H-C≡C-H

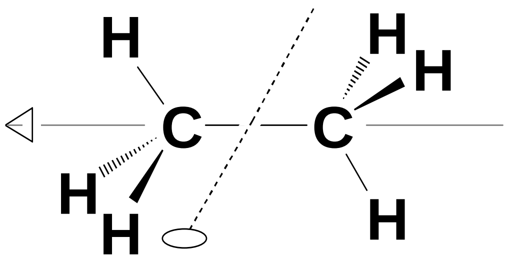
eclipsed conformation

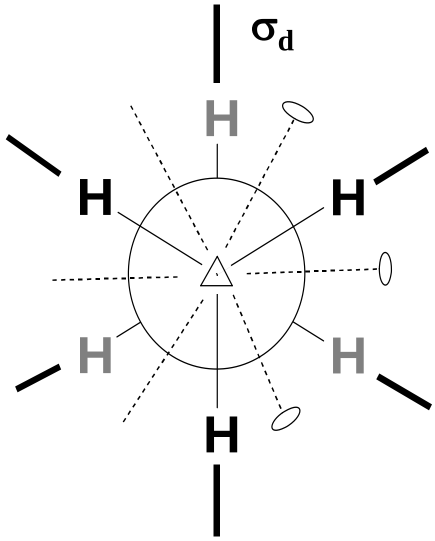
13　C_2H_6：**D_{3h}**

アセチレン:
$D_{\infty h}$

（c-3）D_{nd}点群

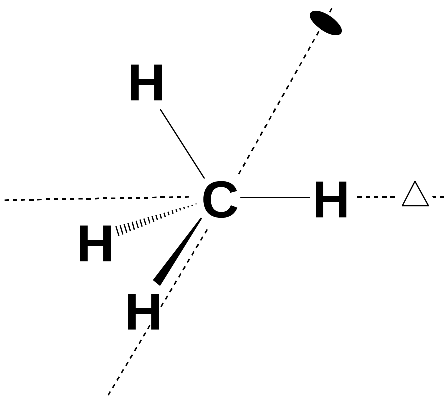
D_n群の要素を持ち，かつ全ての隣接したC_2軸の間の角を2等分する垂直なn個の鏡面（σ_d面）を持つ分子はD_{nd}点群に属す

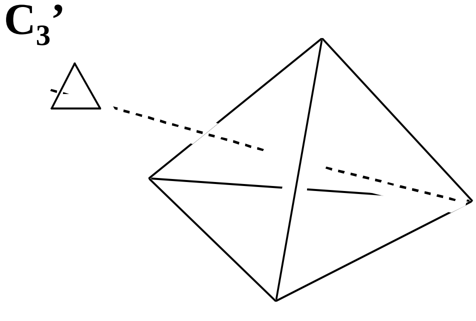




（e-1）T_d点群（正四面体群）

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σ_d面，6本のS_4軸，8本のC_3軸を持つ分子は$\mathbf{T_d}$点群に属す

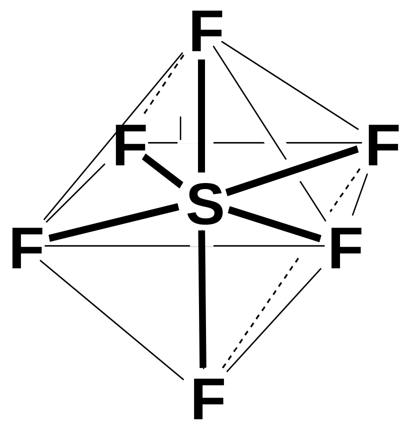




（4本のC_3軸を持つ正四面体の分子）

（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



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

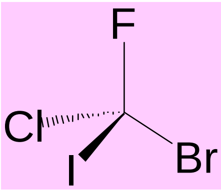
極性分子とは，永久電気双極子モーメントをもつ分子のことである．

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．

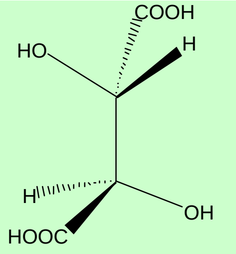
C_nとC_{nv}については，双極子は対称軸に沿う方向になければならない．

例：オゾンは折れ曲がっていてC_{2v}点群に属するから極性があっても良い．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　μ

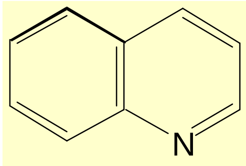


$\mu \neq 0$



Meso-tartaric acid

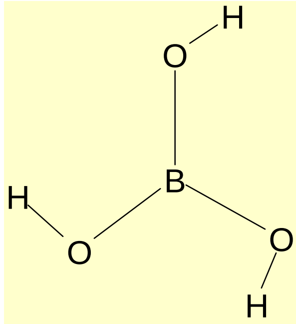
$\mu = 0$
inversion



Quinoline

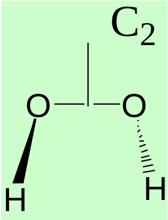
Cs

$\mu \neq 0$
in plane



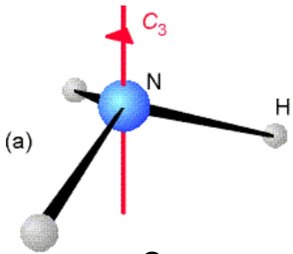
$B(OH)_3$

$\mu = 0$
σ_h symmetry

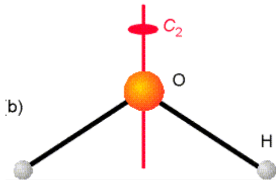


H_2O_2

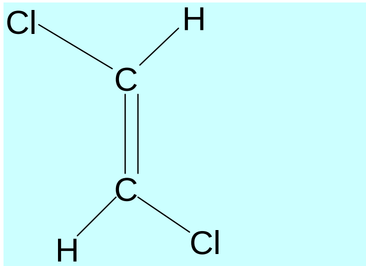
$\mu \neq 0$
along C_2



$\mu \neq 0$
along C_3



$\mu \neq 0$
along C_2



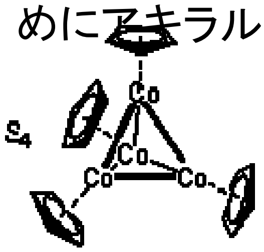
Trans CHCl=CHCl

$\mu = 0$
inversion

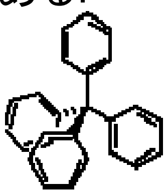
(b)キラリティ（掌性）

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．

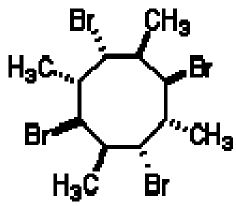
ある分子が回映軸S_nをもたない場合に限り，その分子はキラルで，光学活性になり得る．鏡面（S_1）または反転中心(S_2)を持つ分子はアキラルである．S_4分子は反転中心を持たないがS_4軸があるためにアキラルである．



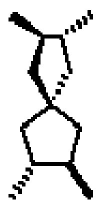
$Co_4(Cp_4)$



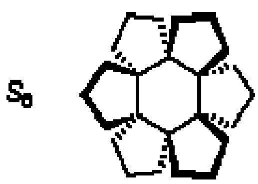
tetraphenyl-methane



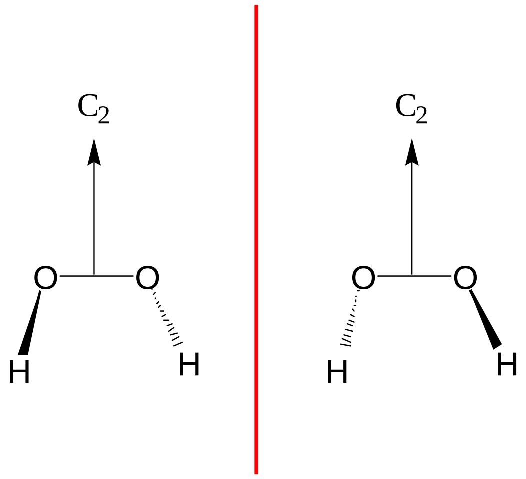
1,3,5,7-tetrabromo-2,4,6,8-tetramethyl-cyclooctane



2,3,7,8-tetramethyl-spiro[4.4]nonane

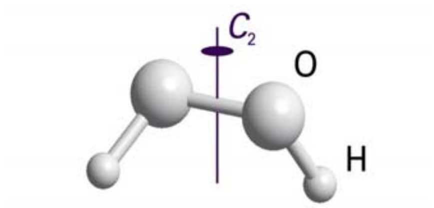


[6.5]coronane



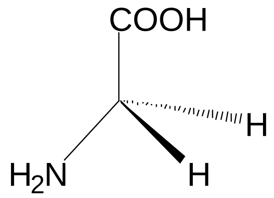
5　過酸化水素　HOOH

キラルである



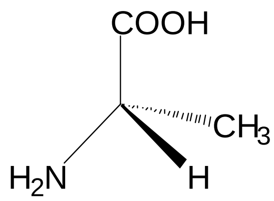
5 Hydrogen peroxide, H_2O_2

19　グリシン

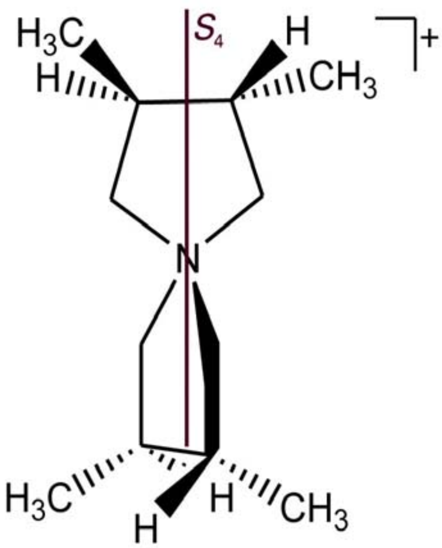


キラルでない（鏡面がある）

18　Lーアラニン



キラルである



20 $N(CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2)_2^+$

反転中心i（S_2）は持たないが，4回回映軸（S_4軸）を持つのでアキラルである.

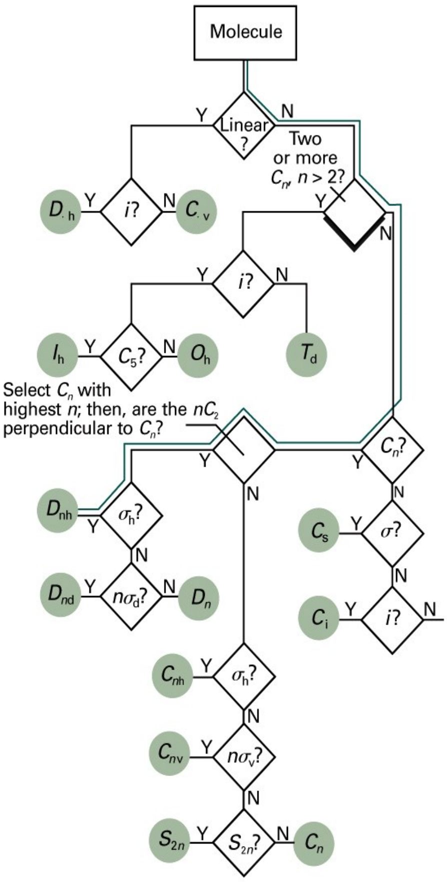
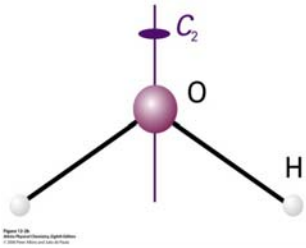


Figure 12-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

例えば，H_2O分子は，

(1)直線ではない．

(2)n>2のC_nは2本以上ない



(3)C2である．

(4)最大のC_nであるC_2に垂直なC_nはない．

(5)σ_hはない．

(6)σ_vがある．

したがって，点群はC_{2v}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．

426

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･B = C はこの集合の要素である．

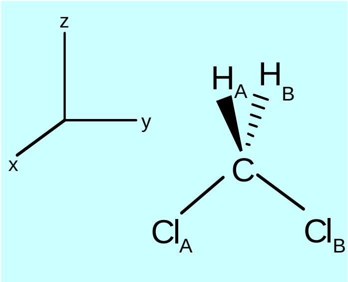
(b)集合の任意の要素Aについて，A･E = E･A = A を満足する要素Eが，その集合の中に必ず1個存在する．Eは単位要素である．

(c)集合の任意の要素について，結合の法則 (A･B)･C = A･(B･C) が成立する．

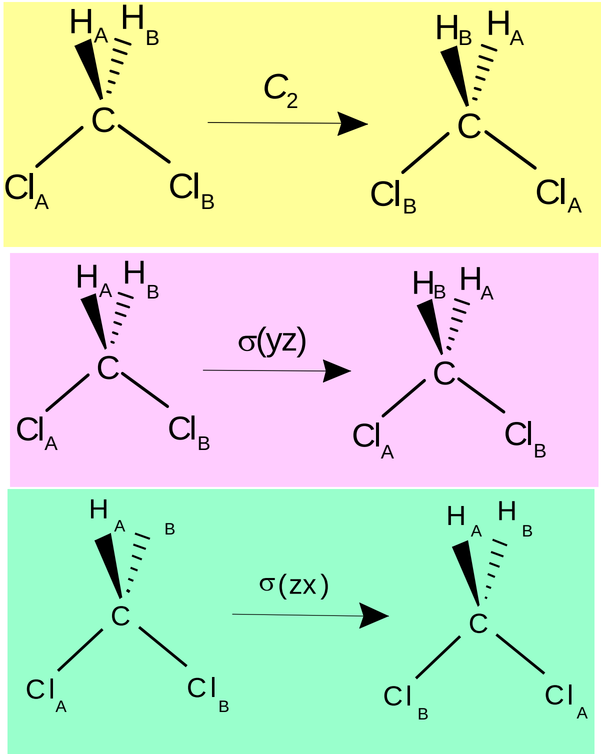
(d)集合の任意の要素Aについて X･A = A･X = E を成立させるXがその集合の要素として存在する．XはAの逆要素 $X = A^{-1}$ である．

対称操作の積

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．



対称操作



点群　C_{2v}

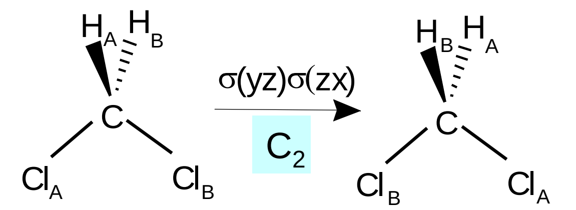
対称操作

　２回回転軸 C_2

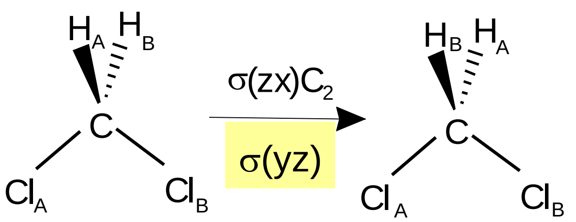
　鏡面　σ(yz)

　鏡面　σ(zx)

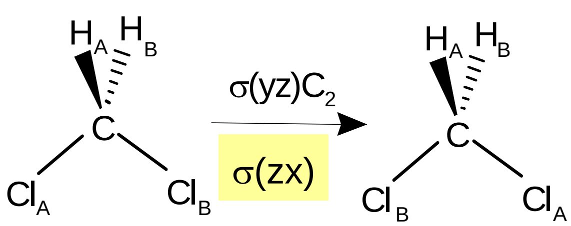
　恒等　E



C_2=σ(yz)・σ(zx)

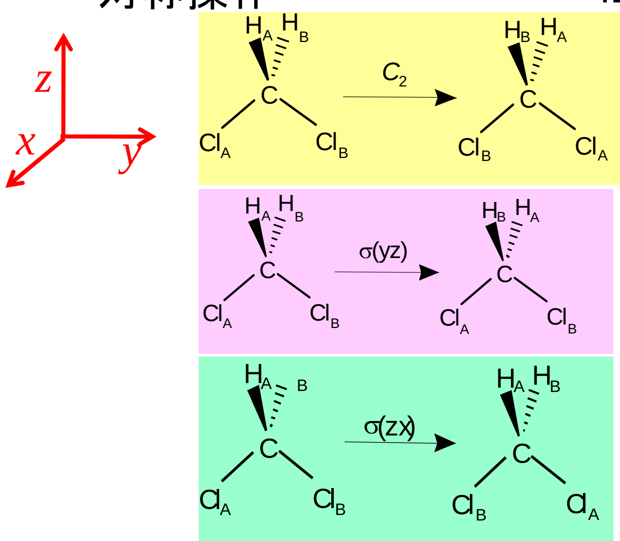


σ(yz) = σ(zx)・C_2



σ(zx) = σ(yz)・C_2

対称操作



点群C_{2v}の対称操作の積

	E	C_2	σ_{yz}	σ_{zx}
E	E	C_2	σ_{yz}	σ_{zx}
C_2	C_2	E	σ_{zx}	σ_{yz}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{zx}	E	C_2
σ_{zx}	σ_{zx}	σ_{yz}	C_2	E

点群C_{2v}の対称操作の積

	E	C_2	σ_{yz}	σ_{zx}
E	E	C_2	σ_{yz}	σ_{zx}
C_2	C_2	E	σ_{zx}	σ_{yz}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{zx}	E	C_2
σ_{zx}	σ_{zx}	σ_{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．

点群C_{3v}の対称操作と対称要素

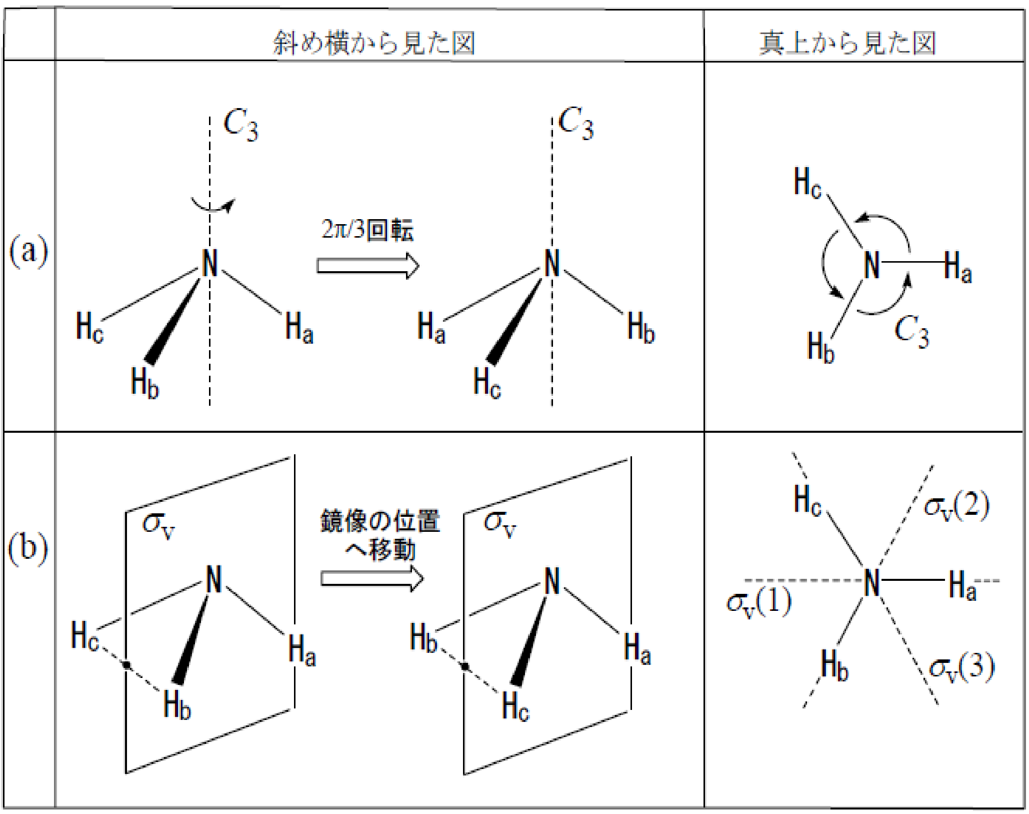


図７．１．NH_3の対称操作と対称要素。(a)３回回転と３回回転軸、(b)反射と対称面

点群C_{3v}の対称操作の積

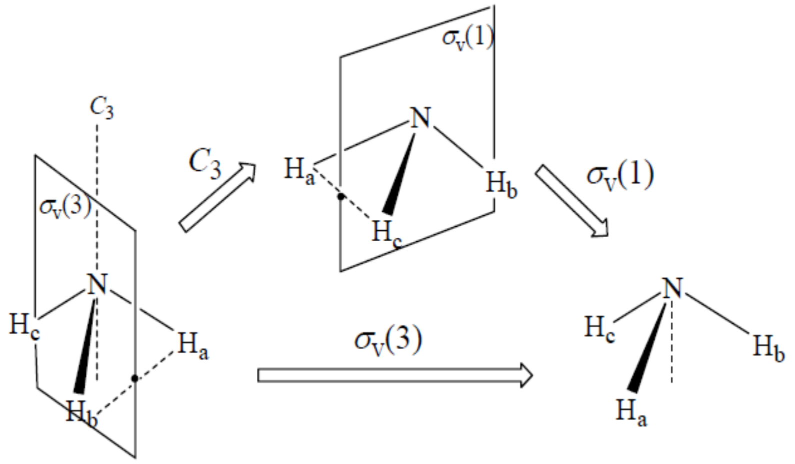


図１０．NH_3における対称操作の積。C_3と$\sigma_v(1)$を連続して操作すると$\sigma_v(3)$となる。

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°×2=240°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°×3=360°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($B \cdot A$)

B \ A	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_3^2
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	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)

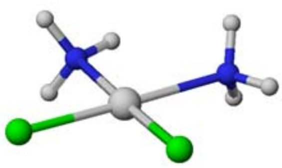
（2）結合異性　NO_2, SCNなど金属といくつかの方法で結合できる配位子の場合異性体を分離できることがある．

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

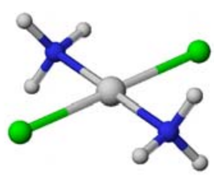
立体異性体

（1）幾何（シス－トランス）異性体

平面型4配位錯体　ML_2X_2

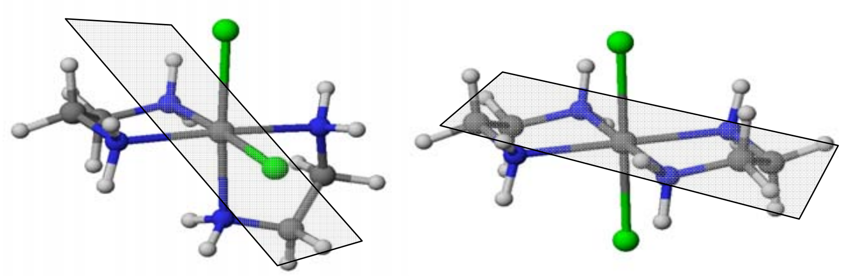


cis



trans

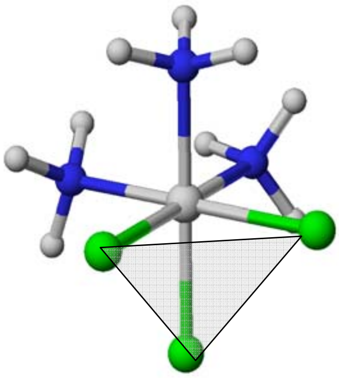
正八面体型6配位錯体　ML_4X_2

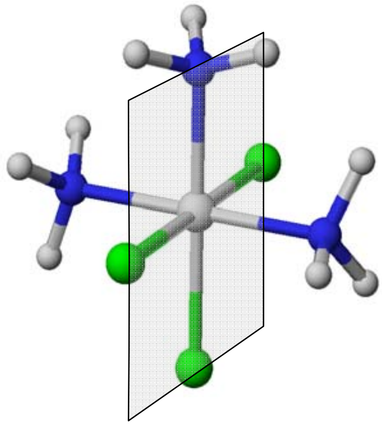


Cis and trans-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(II) chloride

正八面体型6配位錯体　ML_3X_3

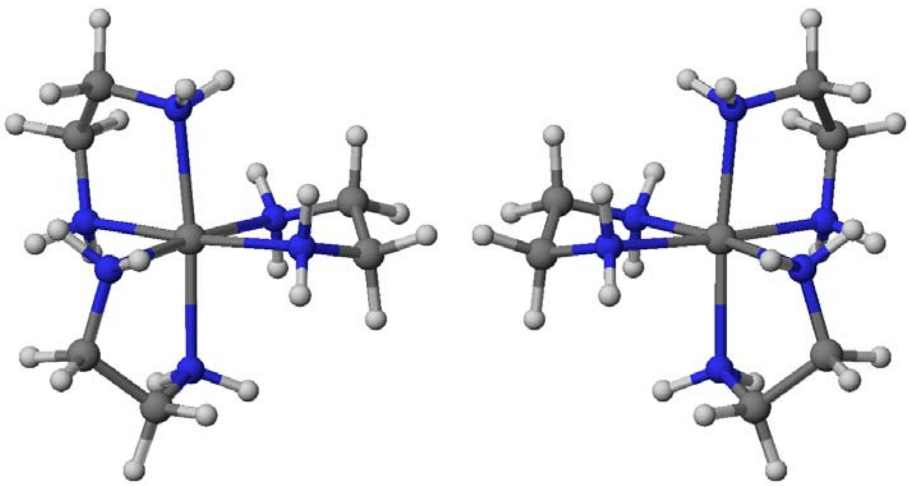
fac 異性体　正八面体の三角形の面の頂点に同じ配位子(fac=facial).
mer 異性体 正八面体の子午線上に同じ配位子(mer=meridional).





fac 異性体　　*mer* 異性体

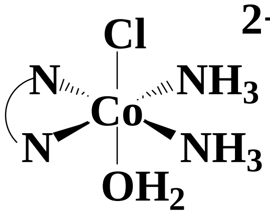
（2）光学異性体
エナンチオマー（対掌体）　実像と鏡像を重ね合わすことができない



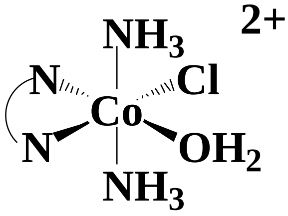
$[Co(NH_2C_2H_4NH_2)_3]^{2+}$

トリスエチレンジアミンコバルト（II）

1

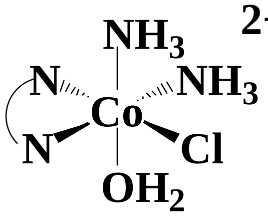


2

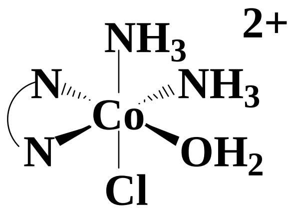


左の2つの錯体は，鏡面対称を持っているのでキラルではない．

3



4

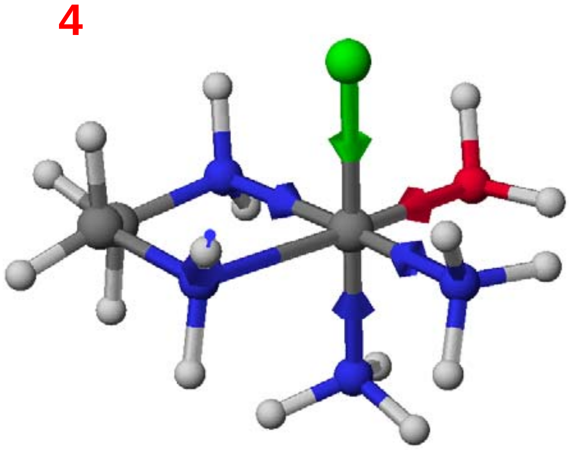


左の2つの錯体は，対称性を持たないのでキラルである．

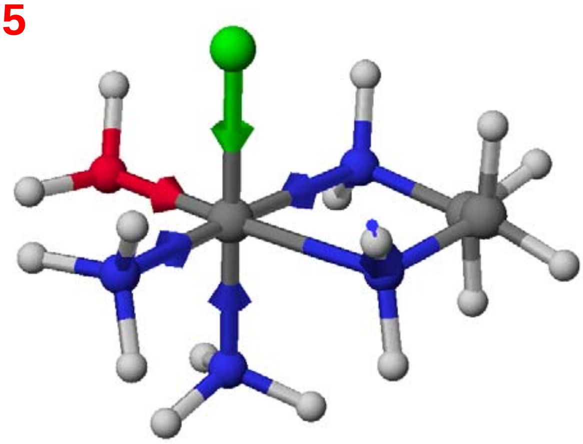
$[Co(en)(NH_3)_2(H_2O)Cl]^{2+}$

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

4



5



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回軸方向から見て，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．

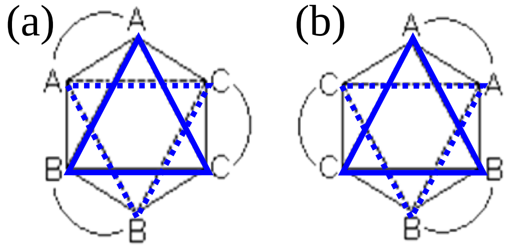
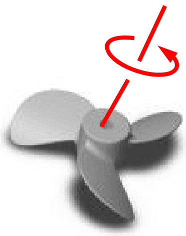
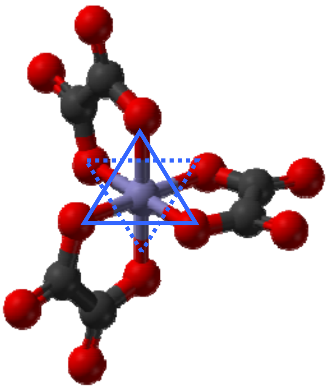


図1．正八面体の3回軸方向から見た図．(a) Λ型，(b) Δ型．

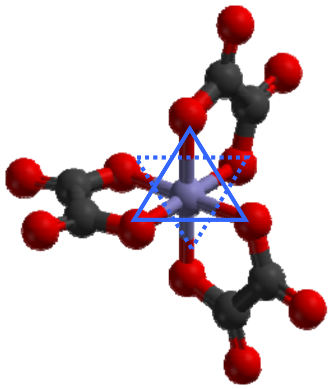
ox：シュウ酸イオン



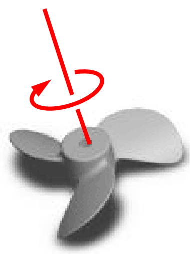
左へ回すと向こう側へ進む



Λ-$[Fe(ox)_3]^{3-}$



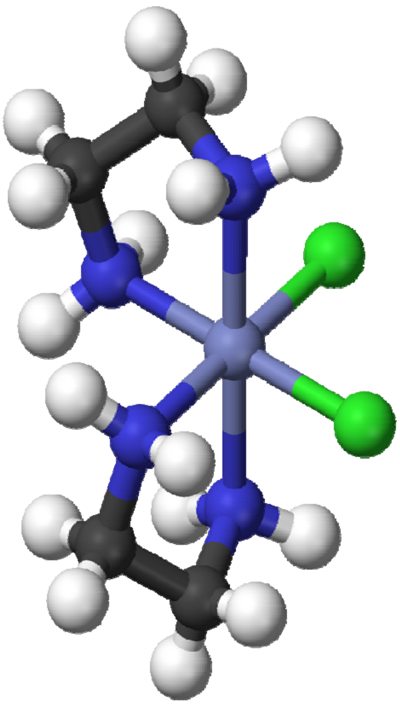
Δ-$[Fe(ox)_3]^{3-}$



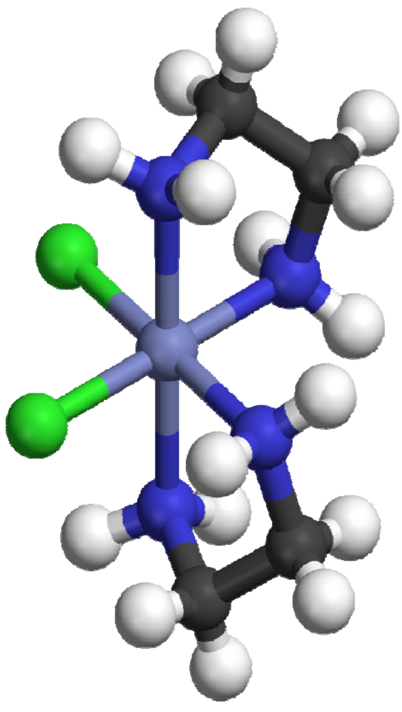
右へ回すと向こう側へ進む

7月6日　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Δ型であるかΛ型であるか示せ．

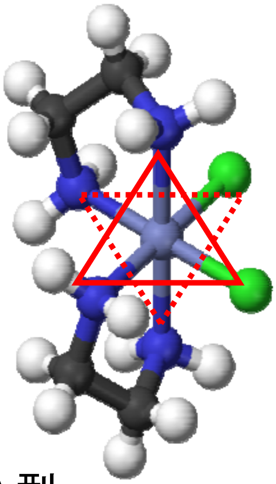
a）



b）

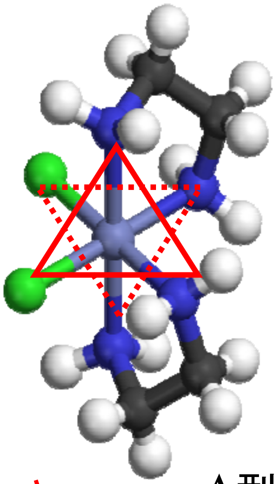


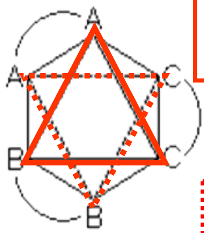
次のジクロロビス(エチレンジアミン)コバルト錯体がΔ型であるかΛ型であるか示せ.



手前

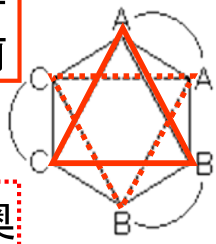
奥





手前

奥

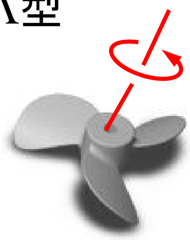


Λ型

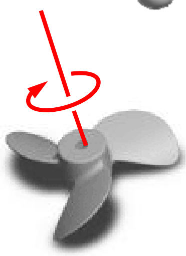
Δ型

Λ型

Δ型



左へ回すと向こう側へ進む



右へ回すと向こう側へ進む