

無機化学

2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室

第10回 6月22日

種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法・
イオン結合・種々の結晶格子

5月30日の補講です。

担当教員：福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

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20日

(1)原子価結合(VB)法と分子軌道(MO)法の違いを説明しなさい。
VB法では、原子が孤立した状態をほぼ保ちながら、互いに相互作用をおよぼしていると考え、それぞれの原子に局在した波動関数の重ね合わせで化学結合を考える。MO法においては、電子は特定の結合に局在しているのではなく、分子全体にわたって広がっているとして取り扱う。

(2)立方最密構造と六方最密構造の違いを説明しなさい。
立方最密構造と六方最密構造の違いは、原子を平面に最も密に並べる仕方は同じであり、1層目Aと2層目Bまでは全く同じであるが、3層目の並び方が違う。立方最密構造は、3層目がA、Bとは違う並び方Cとなり、ABCパターンを繰り返してABCABCABC...の層構造ができる。六方最密構造はABABパターンを繰り返してABABABAB...の層構造ができる。

2

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・波動関数のボルンの解釈
- 3回 並進運動：箱の中の粒子・振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
- 4回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 5回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 6回 種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法
- 7回 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
- 8回 分子の対称性(1)対称操作と対称要素
- 9回 分子の対称性(2)分子の対称による分類・構造異性と立体異性
- 10回 結晶構造(1)7晶系とブラベ格子・ミラー指数
- 11回 結晶構造(2)種々の結晶格子・X線回折
- 12回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性
- 13回 非金属元素の化学
- 14回 典型元素の化学
- 15回 遷移元素の化学

3

復習

種々の化学結合(と大ざっぱな説明)

(1)共有結合 電子を1つ持つオービタルどうしの重なりによって形成される結合。例：水素分子 $H:H$

(2)イオン結合 陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合。例：塩化ナトリウム Na^+Cl^-

(3)配位結合 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結合。例：アンモニウムイオン NH_4^+ ($H^+ \leftarrow :NH_3$)

(4)金属結合 共有結合の特殊な形であり、違い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自由に動ける(自由電子)という点である。

(5)水素結合 電気陰性度の高い2個の原子が水素原子を介して結びつく化学結合。例：水 $H-O-H^{\delta+} \cdots \delta^- :OH_2$

4

(2)イオン結合

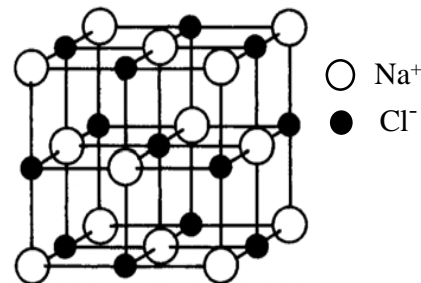
原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。イオン結晶の結晶格子において、**1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。**

○イオン結合の例:NaCl

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イオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

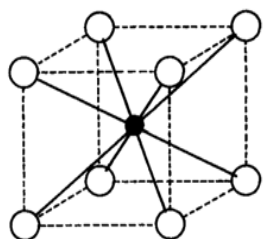
Na⁺とCl⁻は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。



NaClという分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。NaClは分子式ではなく、**組成式**という。

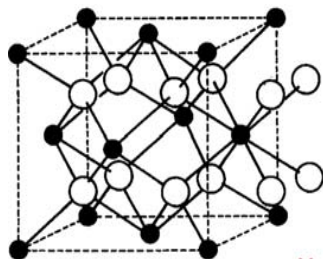
NaCl: 塩化ナトリウム型
NaとClはそれぞれ面心立方格子を形成する。

その他の主なイオン結晶とその結晶格子



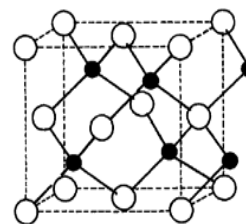
CsCl: 塩化セシウム型
● : Cs ○ : Cl

CsとClはそれぞれ8配位をとり、単純立方格子を形成する。



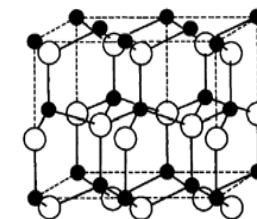
ホタル石(CaF₂)型
● : Ca ○ : F

Caは8配位であり面心立方格子を形成する。Fは、その中にできる8個の立方体の中心にあり正四面体4配位である。



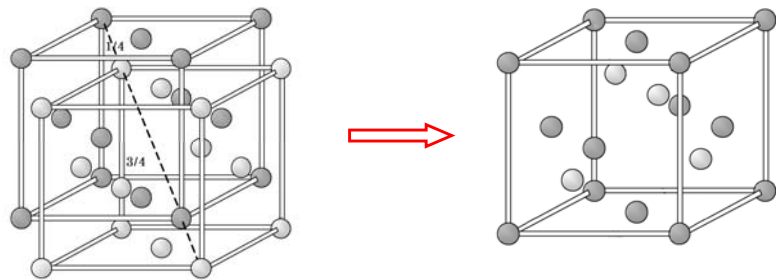
せん垂鉛礧(立方晶系ZnS)型
● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。をすべてClに代えるとダイヤモンド構造になる。



ウルツ礧(六方晶系ZnS)型
● : Zn ○ : S

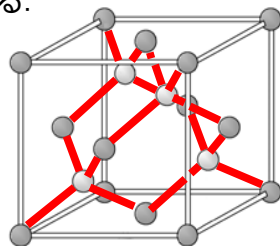
ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている。



対角線上に1/4だけ移動した面心立方格子を付け加える

元の面心立方格子の中にある球だけ残し、外にある球を消去する。

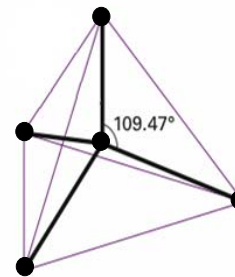
せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型
ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。ZnとSをすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。



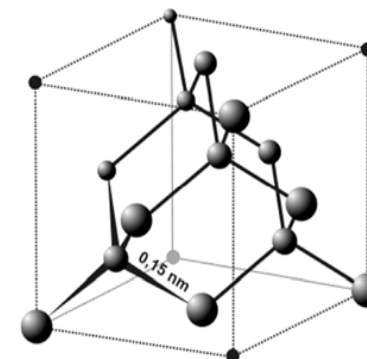
線で結ぶと、ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造

ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子は sp^3 混成状態を取っている。その他に、Si, Geもダイヤモンド型構造を取る。



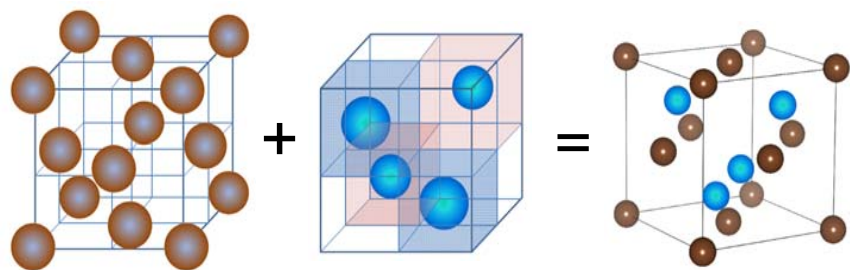
炭素原子の正四面体構造



ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造

ダイヤモンド型構造は、面心立方格子が作る8つの立方体のうち4つの中心に原子を加えた構造をしている。



面心立方格子

8つの立方体のうち4つの中心に原子を入れる

ダイヤモンド型構造

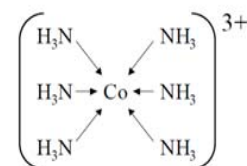
復習

(3) 配位結合

配位結合は共有結合の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、配位結合は、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。

例: 塩化アンモニウム NH_4^+ ($H^+ \leftarrow :NH_3$)

金属錯イオン



ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

遷移金属錯体の電子エネルギー状態の分裂

遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう。

中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける。そのためにdオービタルのエネルギー状態の縮重が解けて E_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)および T_{2g} (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy})の2つに分裂する。ここで、 E_g および T_{2g} はオービタルの対称性を表わす記号である。

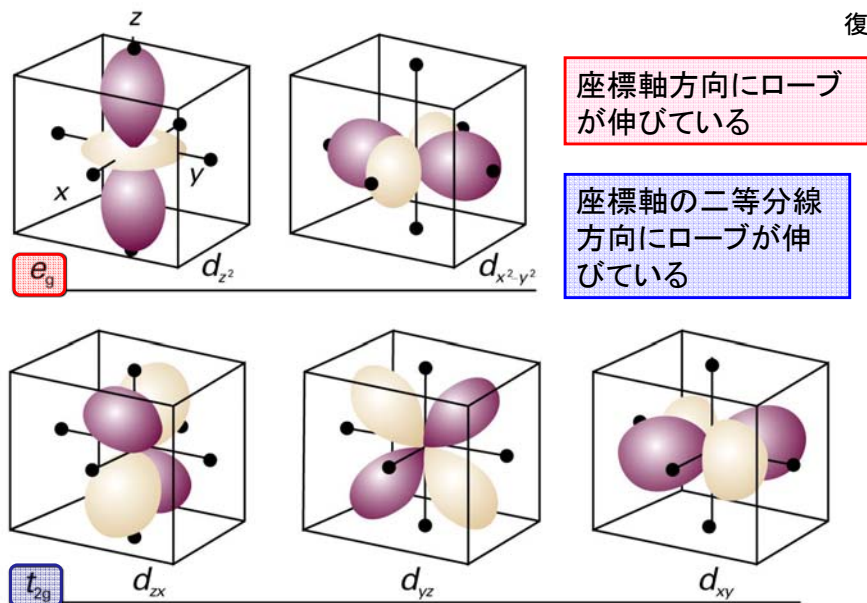
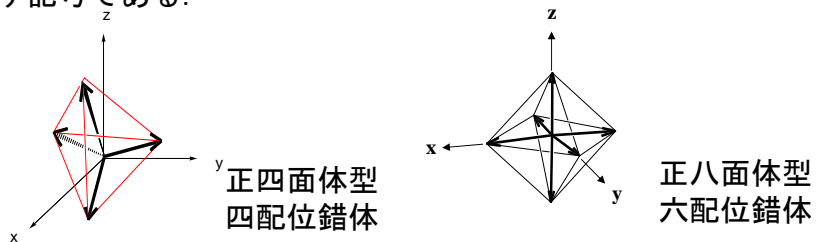
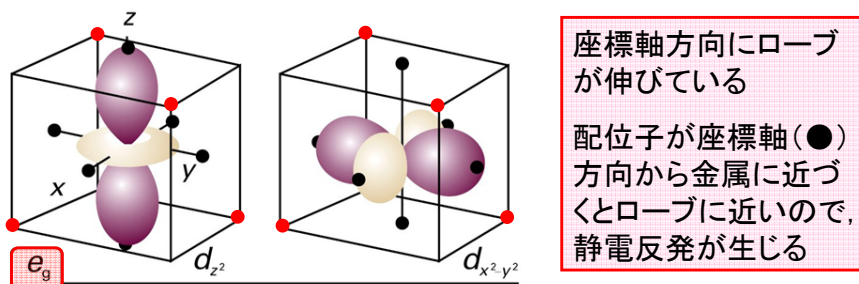
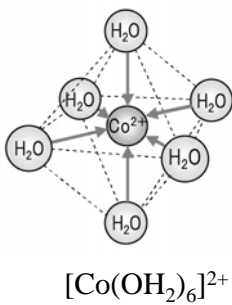


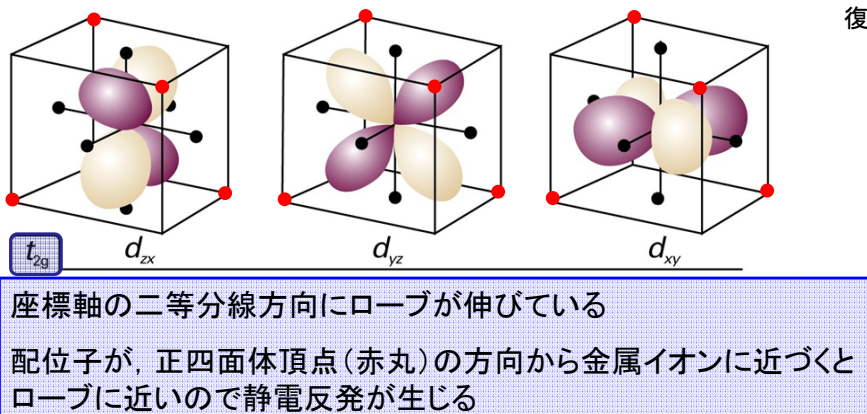
図10・16 dオービタルの境界面



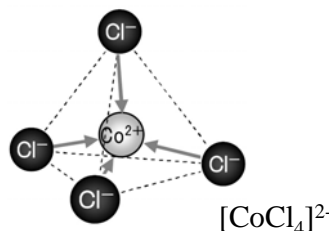
八面体型六配位の場合、配位子はx, y, z軸(●)方向から金属イオンに近づく。この軸上にローブを持っているのは d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ のみ。この2つの軌道は配位子との静電反発でエネルギー状態が高くなる。

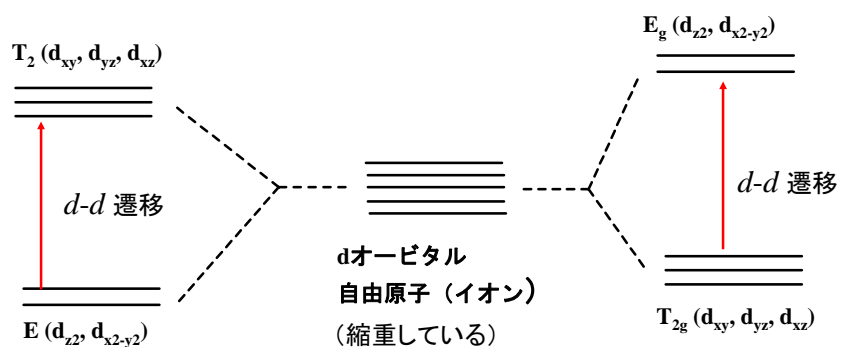


四面体型四配位の場合、配位子は正四面体の頂点方向(●)赤丸の方向から近づくので相互作用は小さい。

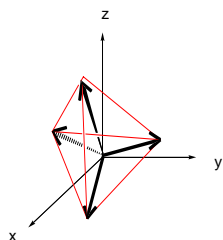


正四面体型四配位の場合、配位子はx, y, z軸方向ではなく正四面体の頂点方向(●)から近づくので、 d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} オービタルの方がエネルギーが高くなる。



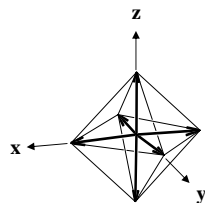


正四面体型四配位



$d-d$ 遷移のエネルギー差は可視光領域にあることが多い。金属イオン自身は無色であっても、遷移金属錯体は色が着いていることが多い。

正八面体型六配位



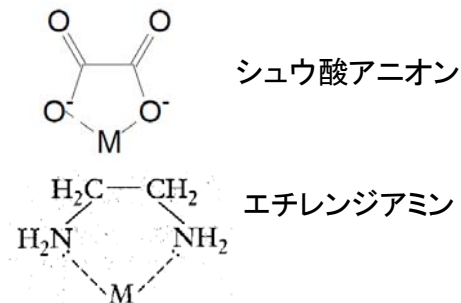
配位数と配位子

イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。例えば、NaCl型結晶の場合配位数は6である。配位化合物の場合も、中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という。塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子、シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という。

単座配位子の例

- : Cl⁻ 塩化物イオン
- : CN⁻ シアノアニオン
- : NH₃ アンモニア
- H₂O: 水
- : 非共有電子対

2座配位子の例



代表的な遷移金属錯体とその形

配位数	錯体の形	例
2	直線	[CuCl ₂] ⁻ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ , [AuCl ₂] ⁻
4	正方平面	[Ni(CN) ₄] ²⁻ , [PdCl ₄] ²⁻ [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
4	正四面体	[Cu(CN) ₄] ³⁻ , [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ [CdCl ₄] ²⁻ , [MnCl ₄] ²⁻
6	正八面体	[Cu(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻ [Cu(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺ , [Co(en) ₃] ³⁺

VSEPR理論

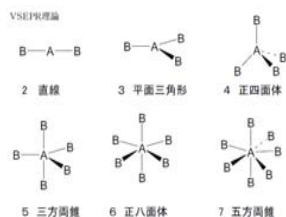
(1) 分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる。
 (2) 電子対間の反発は **lp-lp > lp-bp > bp-bp** の順に強い。
 (3) 電子対間の反発はその角度が90°より十分大きいときには無視できる。

lp; lone pair 非共有電子対
 bp; bonded pair 結合電子対

VSEPR則 (valence shell electron-pair repulsion; 原子価殻電子対反発則)

種々の混成軌道の組合せを含む化合物

混成軌道	軌道の方向性	化合物の例
sp	直線	C ₂ H ₂
sp ²	三角形	BCl ₃ , C ₂ H ₄ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻
dsp ²	平面正方形	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
sp ³	正四面体	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SiCl ₄ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , Ni(CO) ₄
sp ³ d	三方両錐	PCl ₅ , AsCl ₅
d ² sp ³	正八面体	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻
sp ³ d ²	正八面体	SiF ₆ ²⁻ , SF ₆ , [FeF ₆] ³⁻



21

Table 11.1* Some hybridization schemes

385

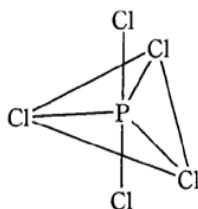
Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal planar	sp ² , p ² d
	Unsymmetrical planar	spd
	Trigonal pyramidal	pd ²
4	Tetrahedral	sp ³ , sd ³
	Irregular tetrahedral	spd ² , p ³ d, dp ³
	Square planar	p ² d ² , sp ² d
5	Trigonal bipyramidal	sp ³ d, spd ²
	Tetragonal pyramidal	sp ² d ² , sd ⁴ , pd ⁴ , p ³ d ²
	Pentagonal planar	p ² d ³
6	Octahedral	sp ³ d ²
	Trigonal prismatic	spd ⁴ , pd ⁵
	Trigonal antiprismatic	p ³ d ²

* Source: H. Eyring, J. Walter, and G.E. Kimball, *Quantum chemistry*, Wiley (1944).

Table 11-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

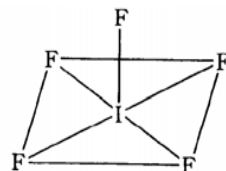
dsp³混成: d_{z²}軌道とs, p_x, p_y, p_z軌道の混成

[PCl₅] 三方両錐型



dsp³混成: d_{x²-y²}軌道とs, p_x, p_y, p_z軌道の混成

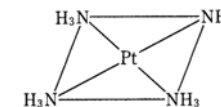
[IF₅] 正方錐型



23

dsp²混成: d_{x²-y²}軌道とs, p_x, p_y軌道の混成

[Pt(NH₃)₄] 正方平面型

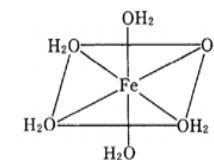


d²sp³混成: (n-1) d_{z²}, (n-1) d_{x²-y²}, ns, np³軌道の混成

d軌道は1つ下の殻に由来する(内部軌道錯体)



K₃[Fe(CN)₆] 正八面体型



d²sp³混成: ns, np³, nd_{z²}, nd_{x²-y²}軌道の混成

d軌道はs, p軌道と同じ殻に由来する(外部軌道錯体)



[Fe(NH₃)₆]Cl₂ 正八面体型

24

内部および外部軌道錯体

元素	不対電子数	d ² sp ³ 混成* ¹	不対電子数	sp ³ d ² 混成* ²
Cr(II)	2	[Cr(dipy) ₃]Br ₂ * ³	4	K ₄ [CrCl ₆]
Fe(III)	1	K ₃ [Fe(CN) ₆]	5	Fe(acac) ₃ * ⁴
Fe(II)	0	[Fe(dipy) ₃](ClO ₄) ₂	4	[Fe(NH ₃) ₆]Cl ₂

*¹ 内部軌道 (3d²4s4p³).
 *² 外部軌道 (4s4p³4d²).
 *³ dipy : 2, 2'-dipyridyl.
 *⁴ acac : acetylacetone.

内部軌道錯体

(a) K₃Fe(CN)₆:



外部軌道錯体

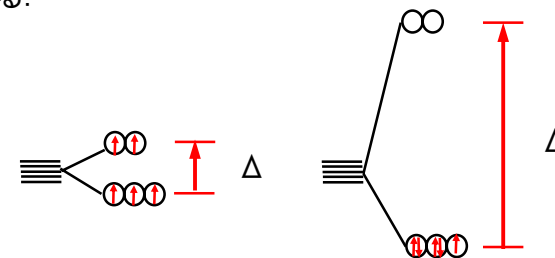
(b) Fe(acac)₃:



25

高スピン錯体と低スピン錯体

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。



高スピンのd⁵配置

[Fe(acac)₃]

低スピンのd⁵配置

K₃[Fe(CN)₆]

弱い配位子

強い配位子

Cl⁻ < F⁻ < OH⁻ < H₂O < NH₃ < エチレンジアミン < NO₂⁻ < CN⁻

26

(3) 金属結合

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。

金属結合はバンド理論(20・9)で説明される。金属の特徴は、
 ①熱や電気の高導体である。②温度が上がると電気伝導性が低下する。③延性(弾性限界を超えた張力を受けても破壊されずに、引き伸ばされる性質)や展性(打撃や圧延によって、破壊を伴わずに薄い板や箔(はく)になる性質)を持つ。④光沢がある。

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。

27

The periodic table of the elements. [元素周期表]

The periodic table of the elements. [元素周期表]																		典型非金属	典型金属	遷移金属
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	0			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
1 H 1.01	元素の大半は金属元素である。																2 He 4.00			
2 Li 6.94	3 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18			
3 Na 23.00	4 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95			
4 K 39.10	5 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.89	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80			
5 Rb 85.48	6 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [99]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29			
6 Cs 132.91	7 Ba 137.33	57~71 * **	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.21	83 Bi 208.98	84 Po [210]	85 At [210]	86 Rn [222]			
7 Fr [223]	8 Ra [226]	89~103 **	104 Unq [261]	105 Unp [262]	106 Unh [263]	107 Uns [262]	108 Uno [265]	109 Une [266]	* ランタノイド元素 ** アクチノイド元素			詳細情報(全元素)								
* 57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97						
** 89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [239]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [260]						

20・9 固体の電気的性質 (a)バンドの形成

電子の非局在化の極端な例は固体である。固体中では、電子が次々に三次元配列をしており、各原子は結晶全体に広がった結合に参加している。固体の電気伝導率の温度変化の仕方によって分類すると、

金属性伝導体: 温度が上がると伝導率が低下する物質、

半導体: 温度が上がると伝導率が増加する物質、

絶縁体: 伝導率が非常に低い半導体。

一次元固体を考える。これは原子が無限に長い1本の線上に並んだものであって、各原子はsオービタルを1個持っており(例えば、1族アルカリ金属)、これが分子オービタルを形成する。1本の線に順次原子を付け加えていくことによって、固体のLCAO-MOを組み立てる。

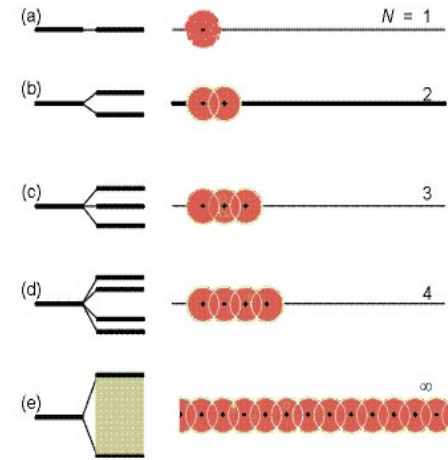


図20・51 直線にN個の原子を逐次加えていくと、N個の分子オービタルのバンドができる。N→∞でも、バンドの幅は有限にとどまり、一見連続のように見えるが、実はN個の異なるオービタルから成り立っている。

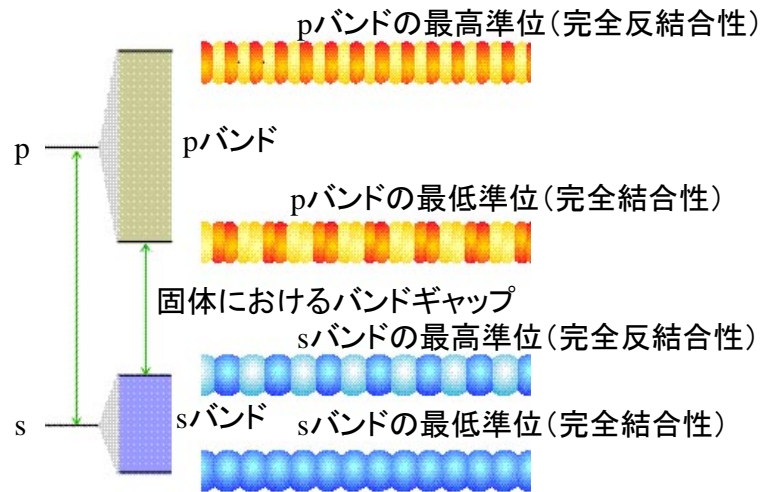
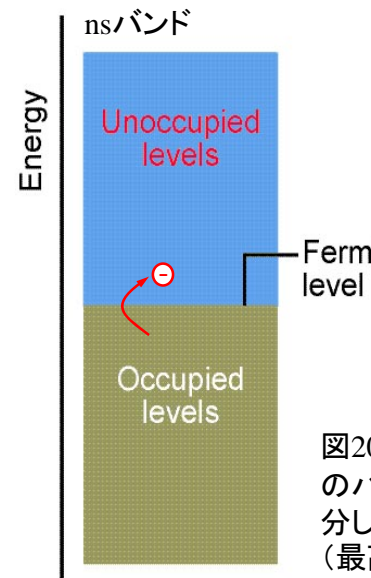


図20・52 sオービタルの重なりからsバンドが、pオービタルの重なりからpバンドができる。この図の場合、原子のsオービタルとpオービタルの間隔が非常に広いのでバンド間にギャップが生じる。多くの場合、この間隔は狭くて、2つのバンドは重なる。



1族(アルカリ金属; Li, Na, K, ...)の最外殻価電子配置は ns^1 である。N個の原子から構成されるN個の分子オービタルにN個の電子が入る。そのため上半分は空である。フェルミ準位(最高被占有オービタル; HOMO)の付近にある電子は動くことができるので金属的な伝導性を示す。

図20. 53 N個の電子がN個のオービタルのバンドを占めるときは、このバンドは半分しか満たされないから、フェルミ準位(最高被占有オービタル; HOMO)の付近にある電子は動くことができる。

エネルギー帯構造

物質の導電性はそれぞれの持つエネルギー帯構造によって説明できる

絶縁体: 原子間の結合力が強く, そのために自由電子の数が極端に少ない

半導体: 原子間の結合力が比較的小さく, 熱エネルギーで結合が一部切断

導体: 伝導帯の一部が電子で満たされているか, または価電子帯と重なっているため自由電子が存在する

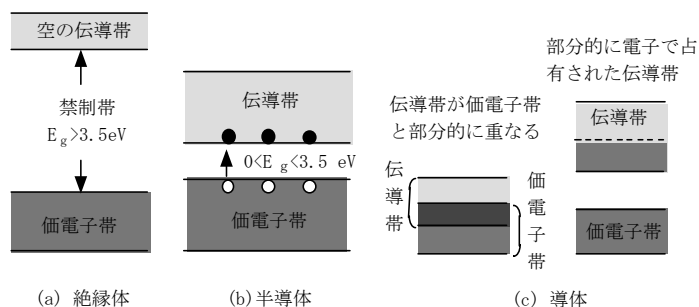


図2-9 絶縁体, 半導体, 導体のエネルギー帯

6月22日, 学生番号, 氏名

(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。

① VSEPR 則を簡単に説明せよ。

② 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) 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。

34

12章 分子の対称

426

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。

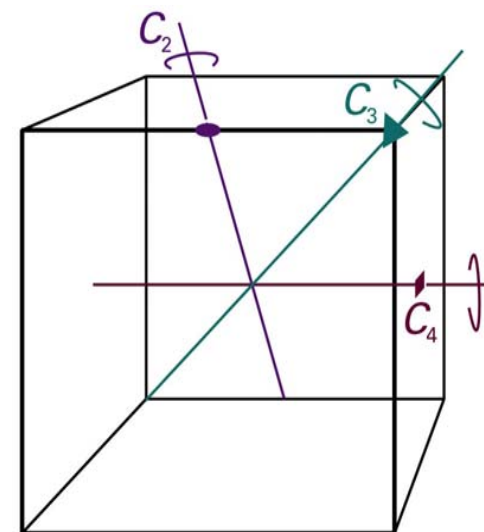


Figure 12-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

C_2 : 2回軸

C_3 : 3回軸

C_4 : 4回軸

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

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。

35

36

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.

Table 12.1 The notation for point groups*

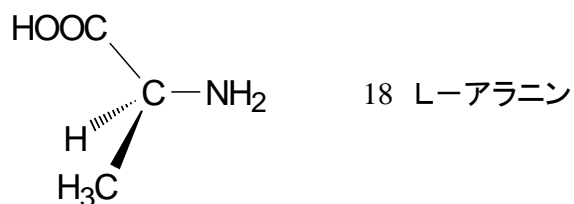
C_1	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2m$	C_{3h}	$3m$	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	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	σ	σ_h
国際系	n	m	$/m$

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.

対称軸のまわりの回転 rotation C_n

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

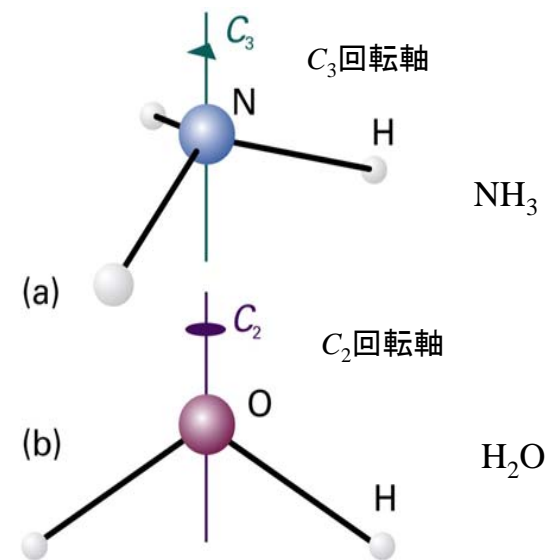


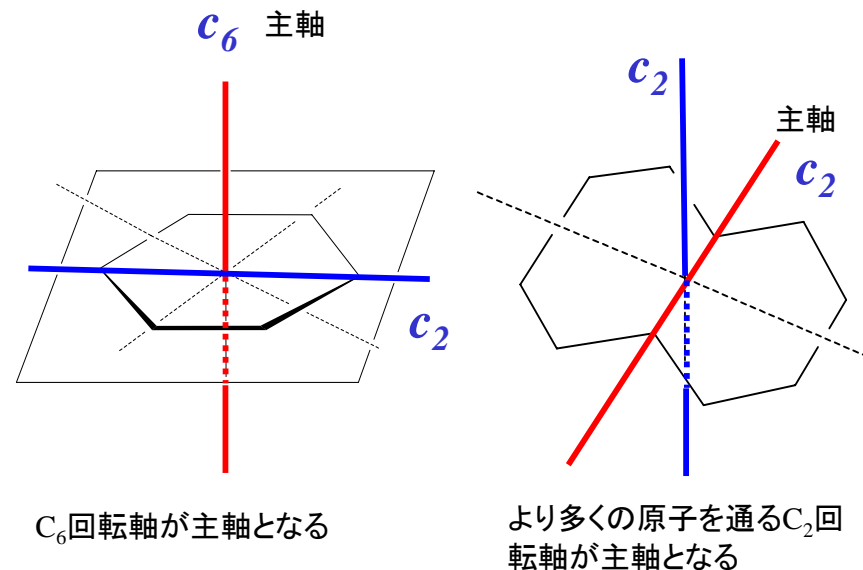
Figure 12-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

対称軸の選び方

主軸:

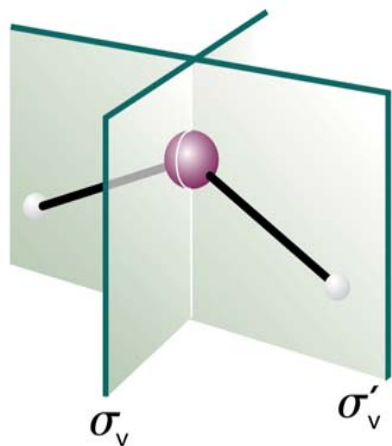
- (1) 1本の回転軸ではその軸を主軸とする.
- (2) n 本の回転軸があるとき, 最大の n の軸を主軸とする.
- (3) 最大の n を有する軸が複数のとき, 最も多くの原子を通過する軸を主軸とする.

41



42

対称面での鏡映 reflection σ



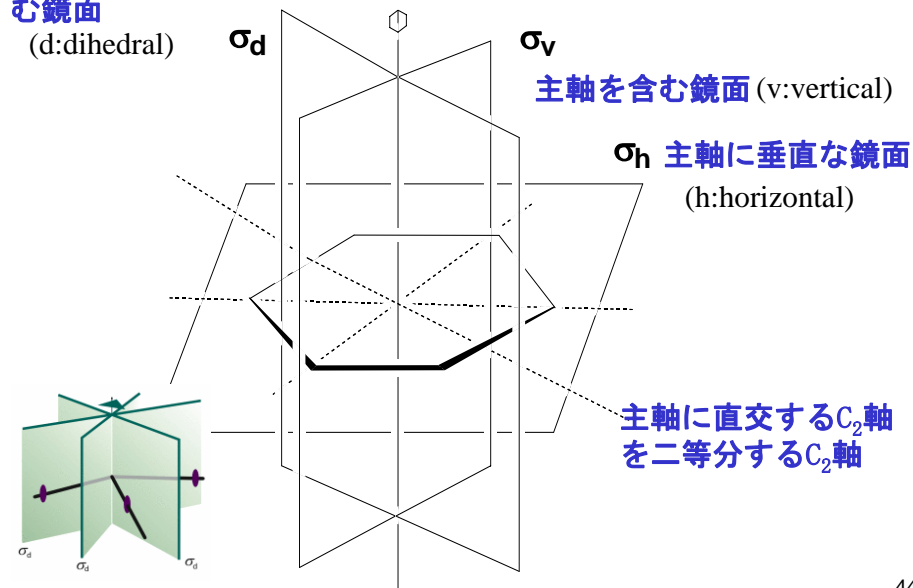
σ_v : 主軸を含む鏡面
(v:vertical)

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

図12・3 H_2O 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) σ_v と σ_v' である.

43

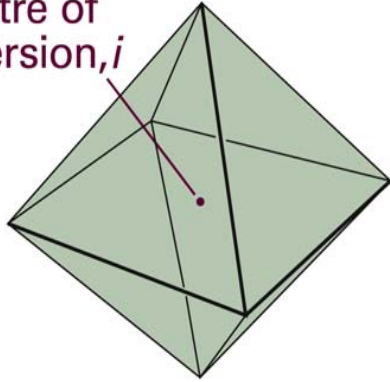
二等分鏡面 : 主軸に直交する C_2 軸を二等分する C_2 軸と主軸とを含む鏡面
(d:dihedral)



44

対称中心による反転 inversion i

Centre of inversion, i



H_2O , NH_3 , CH_4 , 正四面体は対称心を持たない。

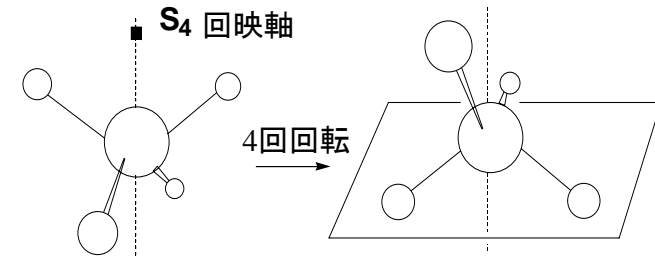
球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ。

Figure 12.5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

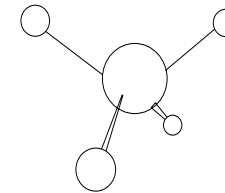
全ての点を分子の中心まで移動させ、さらに反対側に同じ距離移動させたとき、元の形と同じになる場合、この分子は対称心を持つ。

45

n 回回映 improper rotation S_n



鏡映



元の図形と一致するので、4回回映対称を持つということが出来る。

CH_4 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。

46

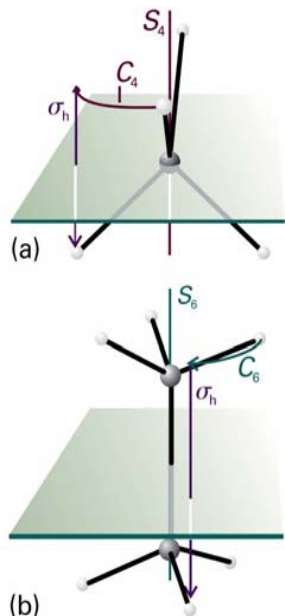


図12・6

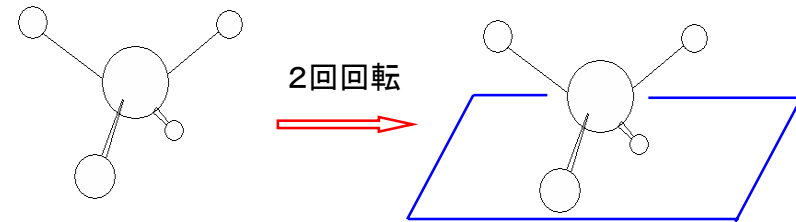
(a) CH_4 分子は4回回映軸(S_4)を持つ。この分子を 90° 回転させ、続いて水平面で鏡映させたあとの形はもとと区別できない。

(b) エタンのねじれ形は S_6 軸を持つ。これは、 60° 回転につづいて鏡映を行う。

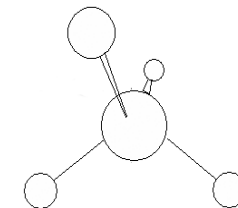
Figure 12-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

47

2回回映 S_2



鏡映



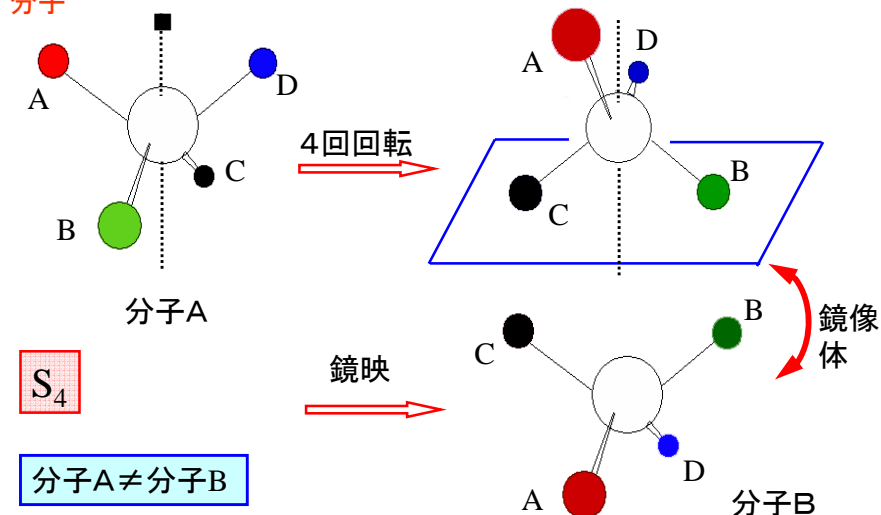
$$S_1 = \sigma$$

$$S_2 = i$$

2回回映対称は対称中心による反転と同じ対称操作である。1回回転はも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。

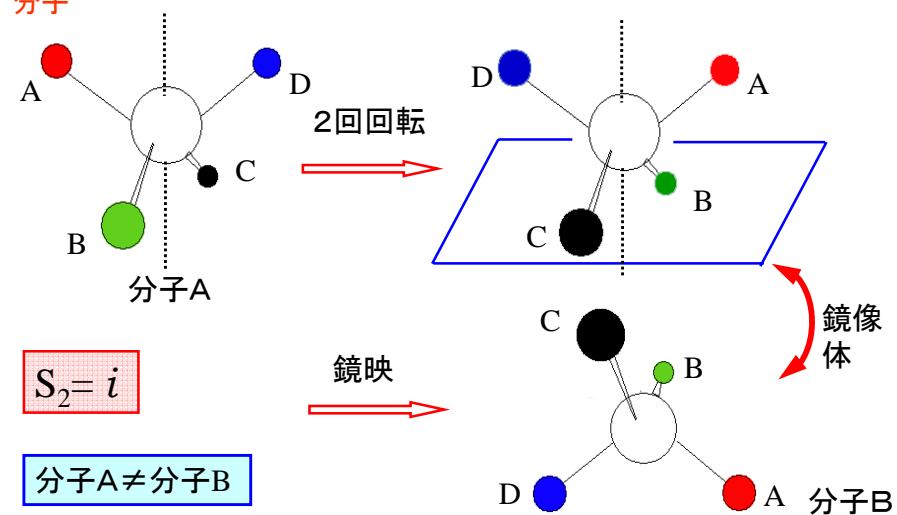
48

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



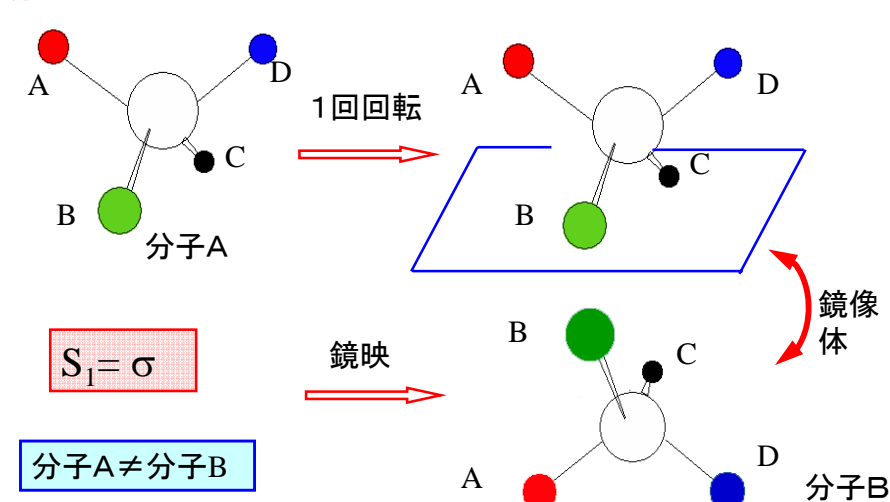
この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は4回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。 49

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



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。 50

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



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。 51