無機化学 2013年4月~2013年8月

水曜日1時間目114M講義室 第10回 6月19日

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

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

6月12日

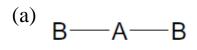
原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を適用して金属錯体の構造 を推定できる.

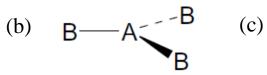
- ①VSEPR則を簡単に説明せよ.
- (1)分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をと る.
- (2)電子対間の反発は lp-lp>lp-bp>bp-bp の順に強い.
- (3)電子対間の反発はその角度が90°より十分大きいときには無視できる.

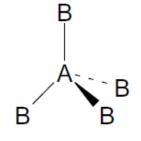
lp; lone pair 非共有電子対

bp; bonded pair 結合電子対

- 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)



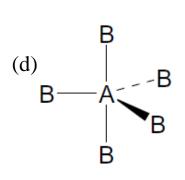


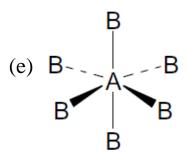


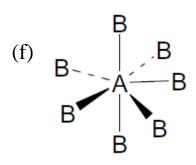
2 直線

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

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・原子価結合法と分子軌道法
- 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

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.

5

分子の対称性

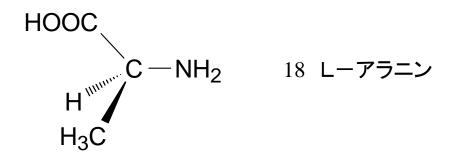
427

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/
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.

恒等 identity, E

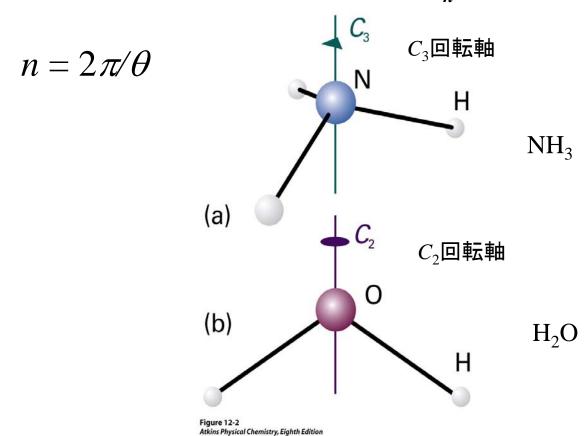


恒等操作

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



© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

8

対称面での鏡映 reflection σ

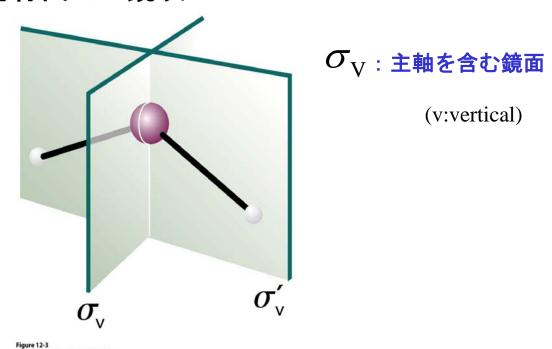
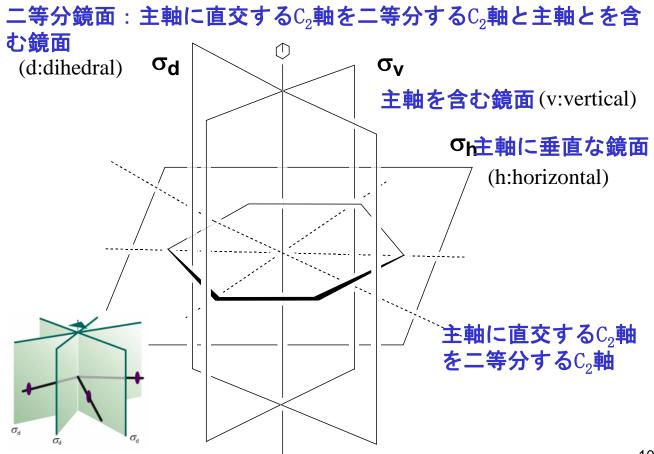
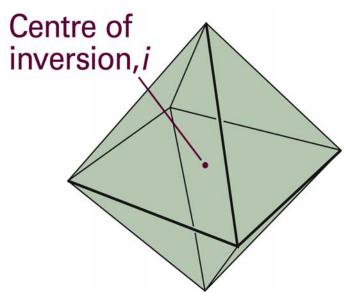


図12・3 H_2O 分子は2つの鏡面を持つ. これらは両方とも垂直であり(つまり主軸を含む) σ_v と σ_v 'である.



対称中心による反転 inversion i



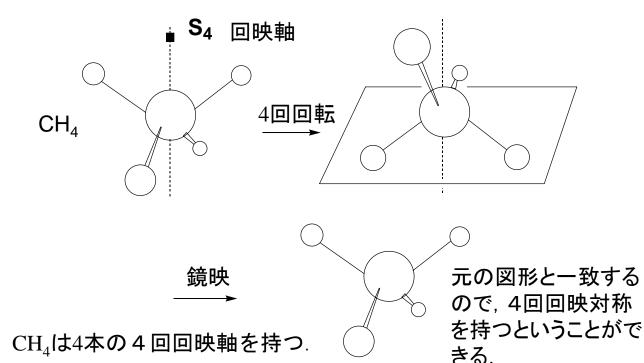
 H_2O , NH_3 , CH_4 , 正四面体は 対称心を持たない.

球,立方体,正八面体は対称心を持つ.

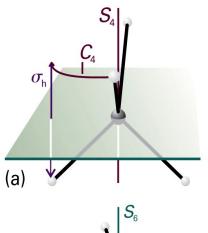
全ての点を分子の中心まで移動させ、さらに反対側に同 じ距離移動させたとき、元の形と同じになる場合、この 分子は対称心を持つ。

11

n回回映 improper rotation S_n



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.



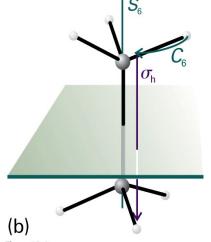


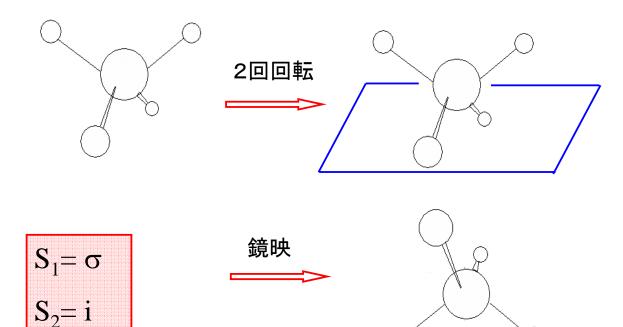
Figure 12-6 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図12.6

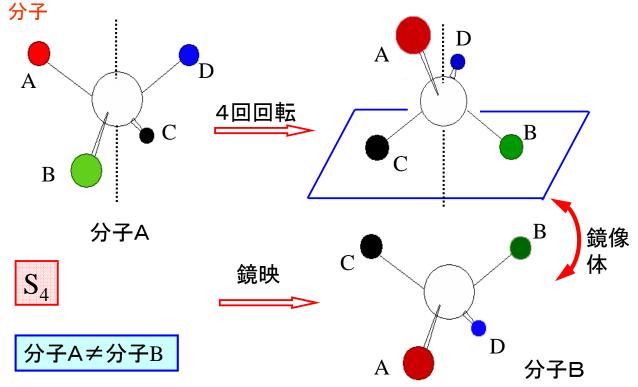
- (a) CH₄分子は4回回映軸(S₄)を持つ. この分子を90°回転させ、続いて水平 面で鏡映させたあとの形はもとと区別 できない.
- (b) エタンのねじれ形はS₆軸を持つ.これは、60°回転につづいて鏡映を行う.

13

2回回映 S₂

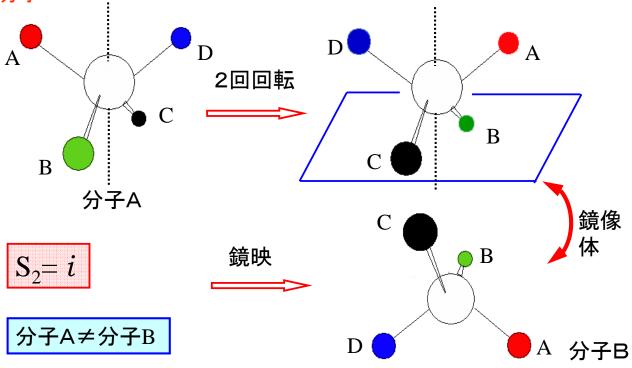


2回回映対称は対称心による反転と同じ対称操作である.1回回転は何もしないのと同じだから、1回回映対称は鏡映と同じ対称操作である.



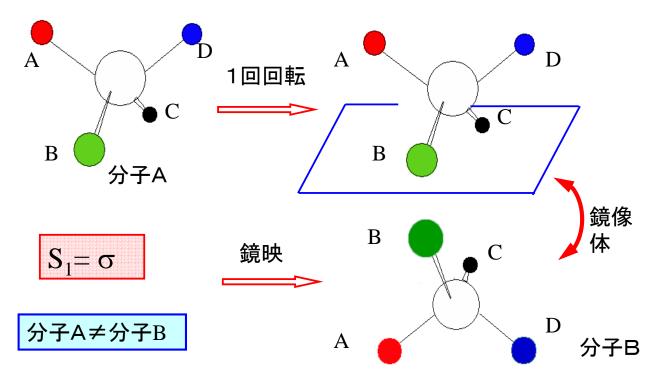
この分子Bは分子Aとは一致しない. つまり, キラル分子は4回回映対称を持たない. 一般に, 回映対称を持つ分子はキラルではない. 15

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 434 分子



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. 16

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 434 分子



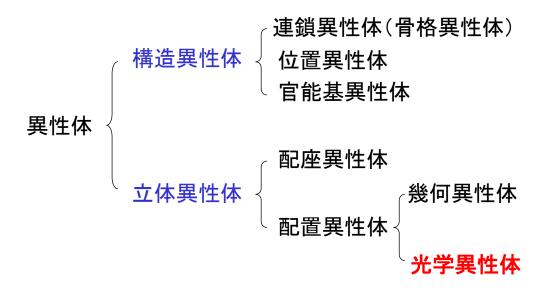
この分子Bは分子Aとは一致しない. つまり, キラル分子は1回回映対称を持たない. 一般に, 回映対称を持つ分子はキラルではない. 17

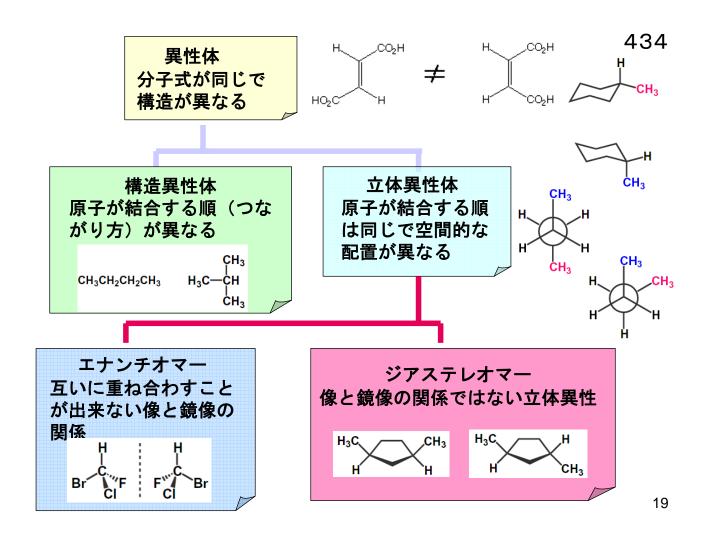
異性体:

434

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





428

12・2 分子の対称による分類

点群 Point Group

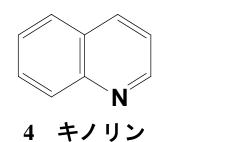
全く同じ対称要素を持つ分子は同じ点群に属す

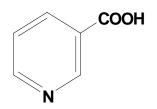
$(a)C_1, C_s, C_i$ 点群

 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

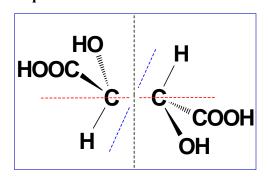
HOOC
$$C-NH_2$$
 H_3C 18 $L-アラニン$

Cs群: E以外に鏡面σのみを持つ分子はCs群に属す





 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

 $ig(egin{aligned} & C_S & \# \& S_1 \ \end{pmatrix}$ がか性を持つ。 $ig(C_i \# \& S_2 \)$ がか性を持つ。

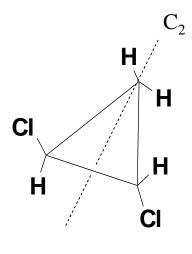
3 メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ: Ci

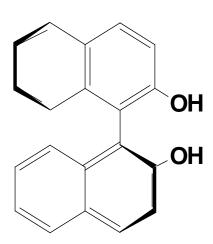
21

431

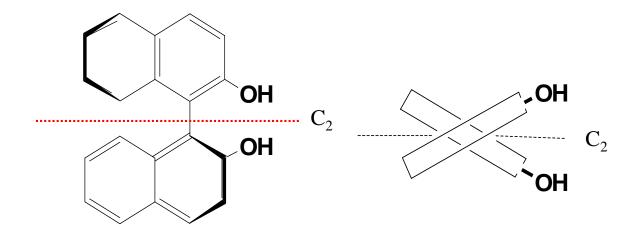
(b-1)C_n群

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

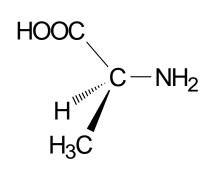


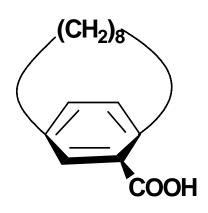
 C_2 群

23

434

Cn群に属する分子はキラルである





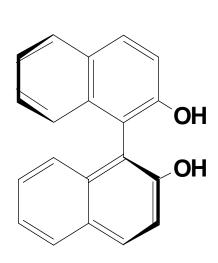
パラシクロファン

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

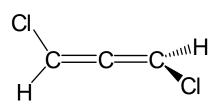
C₁群:面不斉

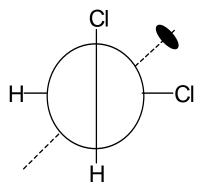
不斉炭素を持たない がキラルである



 C_2 群:軸不斉

不斉炭素を持たない がキラルである





アレン

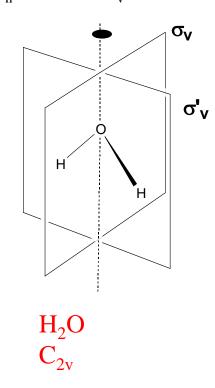
C₂群:軸不斉

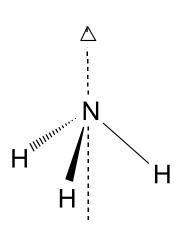
25

431

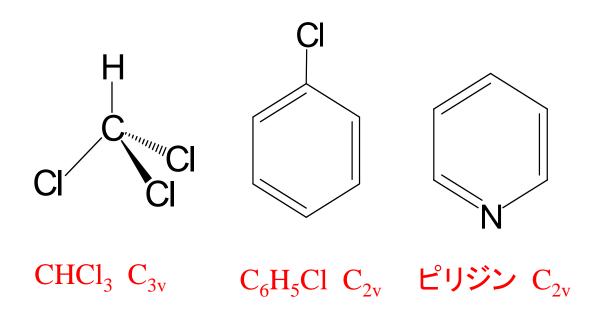
(b-2)C_{nv}点群

 C_n 軸1本と、 σ_v をn個持つ分子は C_{nv} 点群に属す





 $\begin{array}{c}
NH_3\\
C_{3v}
\end{array}$



C=O

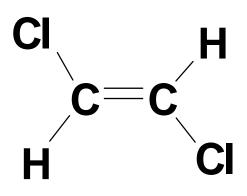
一酸化炭素 C_{∞v}

27

431

(b-3)C_{nh}点群

 C_n 軸1本と σ_h を1つ持つ分子は C_{nh} 点群に属す



CI H CI

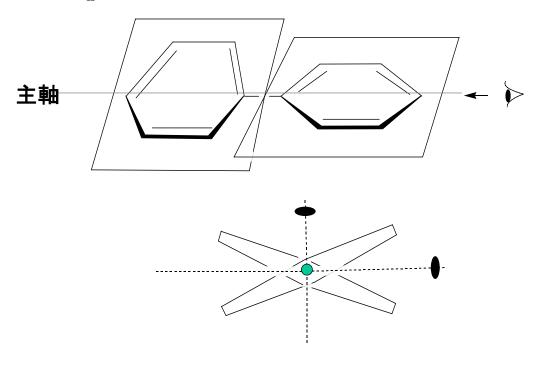
6 trans-1,2-ジクロロエチレン

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 \mathbf{D}_n 点群に属す

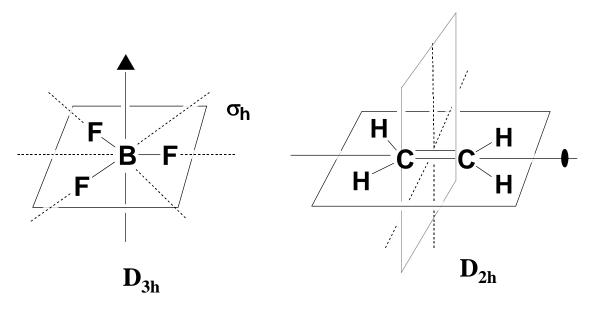


29

431

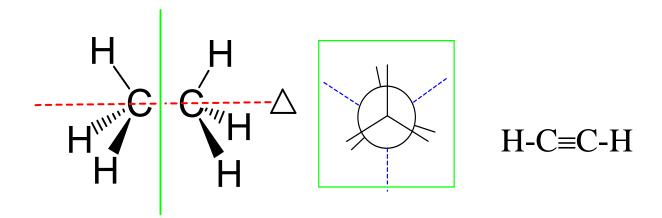
(c-2)D_{nh}点群

 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



8 三フッ化ホウ素

9 エテン (エチレン)



eclipsed conformation

13 C_2H_6 D_{3h}

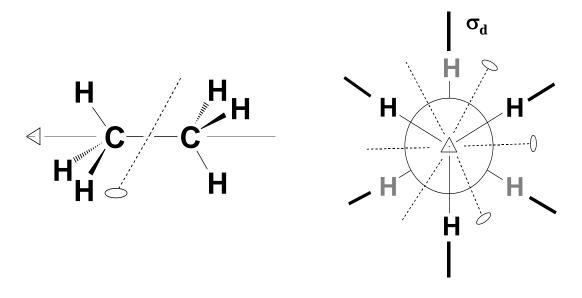
アセチレン D∞h

31

431

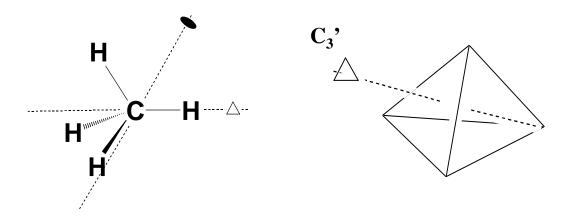
(c-3)D_{nd}点群

 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



$(e-1)T_d$ 点群(正四面体群)

3本の互いに直交する C_2 軸、4本の C_3 軸、4本の C_3 ²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 T_d 点群に属す



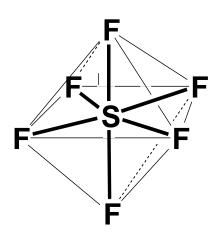
4本のC₃軸を持つ正四面体の分子

33

432

$(e-2)O_h$ 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



35

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.

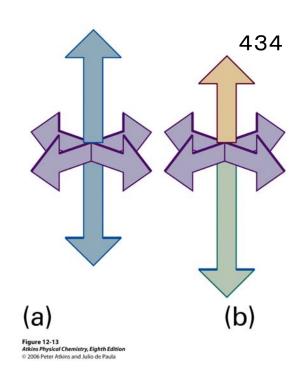
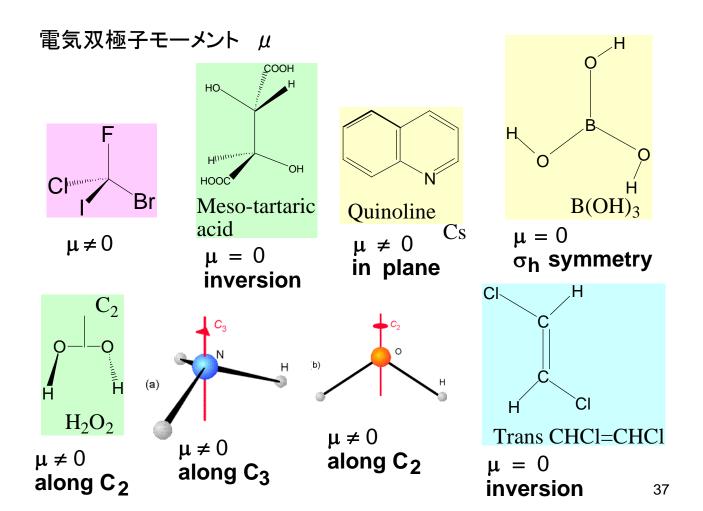


図12・13 (a)C_n軸を持つ 分子は、この軸に垂直な双 極子をもつことはできないが、 (b)この軸に平行な双極子を もっていてもよい.

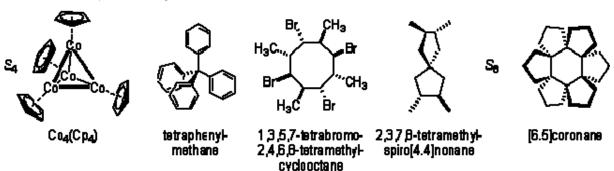


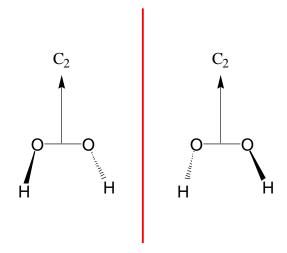
(b)キラリティ(掌性)

434

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。

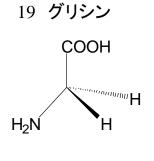
ある分子が回映軸 S_n をもたない場合に限り、その分子はキラルで、光学活性になり得る。鏡面 (S_1) または反転中心 (S_2) を持つ分子はアキラルである。 S_4 分子は反転中心を持たないが S_4 軸があるためにアキラルである。



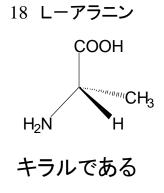


5 過酸化水素 HOOH キラルである





キラルでない(鏡面がある)



39

H₃C H H H CH₃

20 N(CH₂CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂)₂ +

Marginal 12-20 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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って光学不活性である。

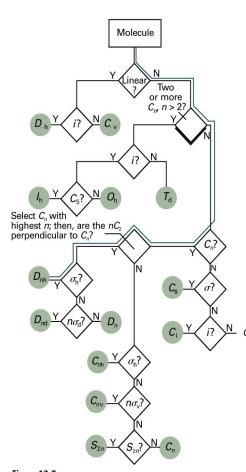


Figure 12-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

例えば、H2O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.
- $(5)\sigma_h$ はない.
- $(6)\sigma_{v}$ がある.
- G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.

41

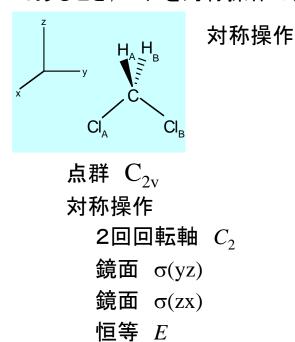
対称性と群論

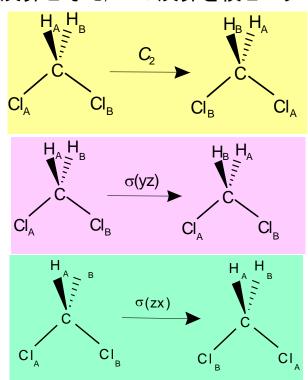
いくつかの要素(element)からなる集合を考えたとき、それらの要素に対する演算が定義されており、次の4つの性質を満たすとき、その集合は群をなすという。

- (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.

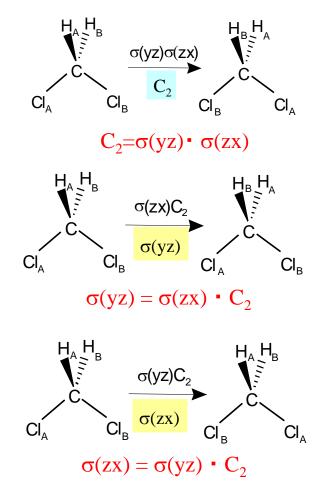
対称操作の積

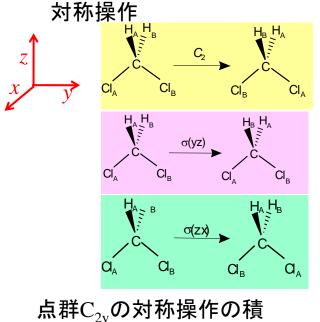
対称操作を2回連続して行った結果が、また1つの対称操作であるとき、これを対称操作の演算と考え、この演算を積という.





43





 $\sigma_{zx} \sigma_{zx} \sigma_{zx}$

点群C2vの対称操作の積

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C3vの対称操作と対称要素

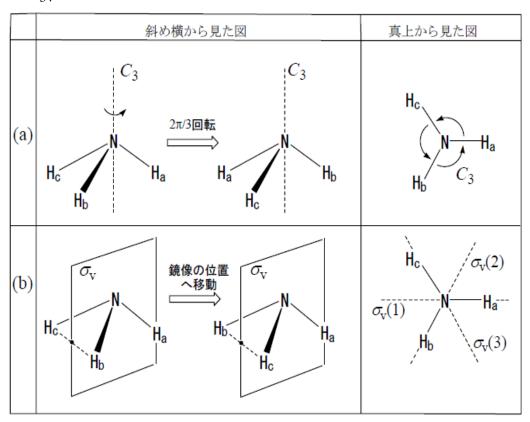
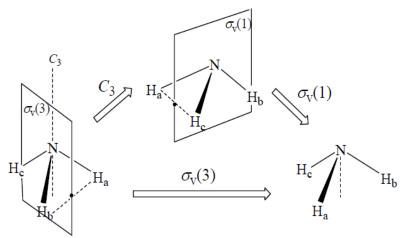


図7. 1. NH₃の対称操作と対称要素。(a)3回回転と3回回転軸、(b)反射と対称面

点群C_{3v}の対称操作の積



操作の順番が変わると結果は異なる.

$$\sigma_{\rm v}(1) \cdot C_3 = \sigma_{\rm v}(3)$$

$$C_3 \cdot \sigma_{\rm v}(1) = \sigma_{\rm v}(2)$$

図10. NH₃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。

C₃回転を2回繰り返すと120°×2=240°回転する. これをC₃2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. $C_3 = C_3 = C_4 = C_3 = C_3$

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

47

表 3. C_{3v} の対称操作の積($B \cdot A$)

A	E	C_3	C_3^2	$\sigma_{v}(1)$	$\sigma_{v}(2)$	$\sigma_{v}(3)$
B						
E	E	C_3	C_3^2	$\sigma_{v}(1)$	$\sigma_{v}(2)$	$\sigma_{v}(3)$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma_{v}(2)$	$\sigma_{v}(3)$	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle m V}(1)$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma_{v}(3)$	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle m V}\!(1)$	$\sigma_{v}(2)$
$\sigma_{\!\scriptscriptstyle m V}\!(1)$	$\sigma_{\!\scriptscriptstyle m V}\!(1)$	$\sigma_{v}(3)$	$\sigma_{v}(2)$	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C3は点群C3vの部分群である.

- 6月19日, 学生番号, 氏名
- (1)ある分子がキラルであるとはどういうことか説明せよ.
- (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.
- (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。