

12章 分子の対称

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

12章 分子の対称

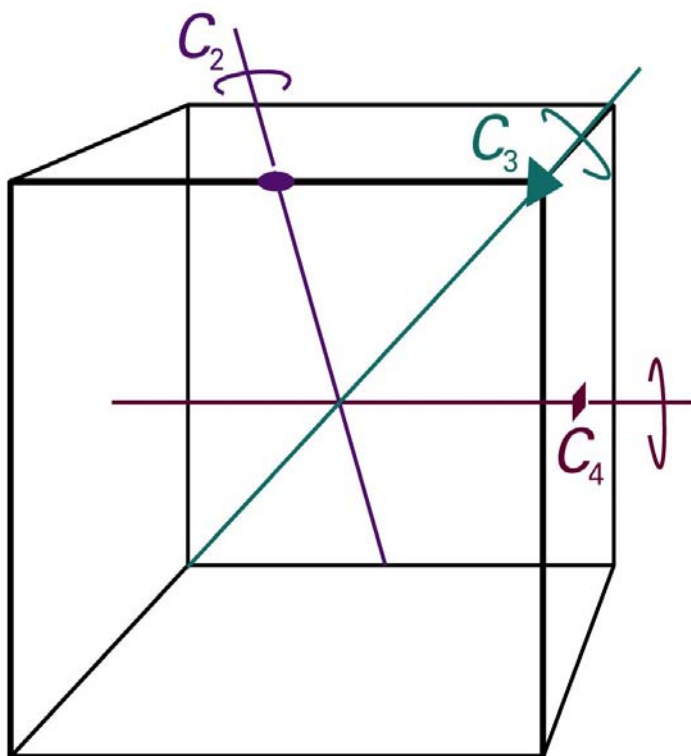
426

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.

2



C_2 : 2回軸

C_3 : 3回軸

C_4 : 4回軸

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

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.

3

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.

4

Table 12.1 The notation for point groups*

C_i	$\bar{1}$								
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}	3	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	$m\bar{3}m$						

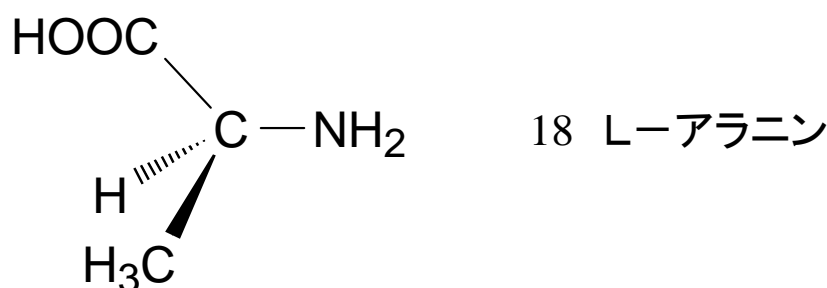
* In the International system (or Hermann–Mauguin system) for point groups, a number n denotes the presence of an n -fold axis and m denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements of the same 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
シェーンフリース系	C_n	σ	σ_h
国際系	n	m	$/m$

5

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.

6

対称軸のまわりの回転 rotation C_n

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

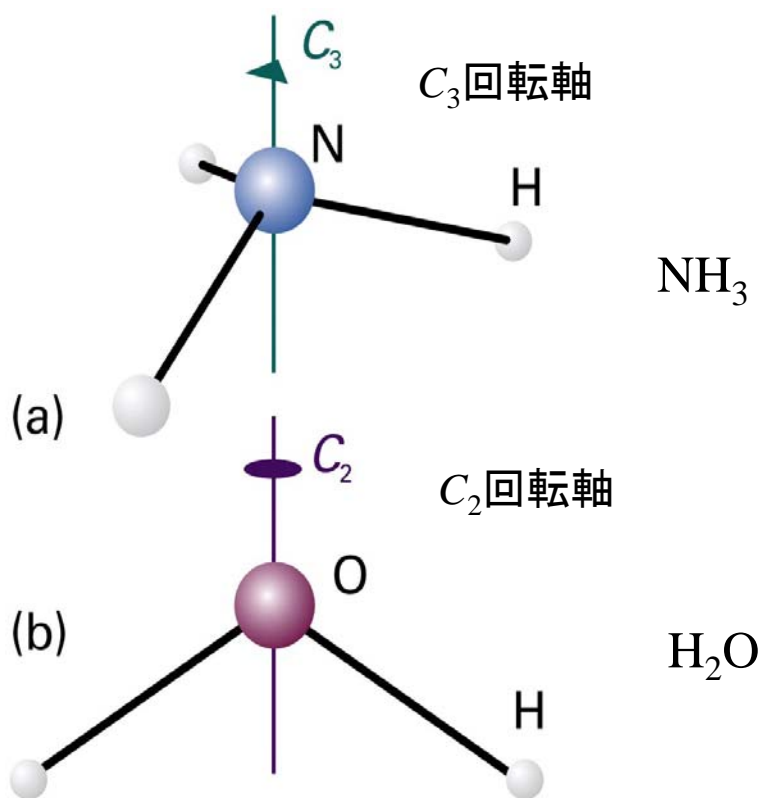


Figure 12-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

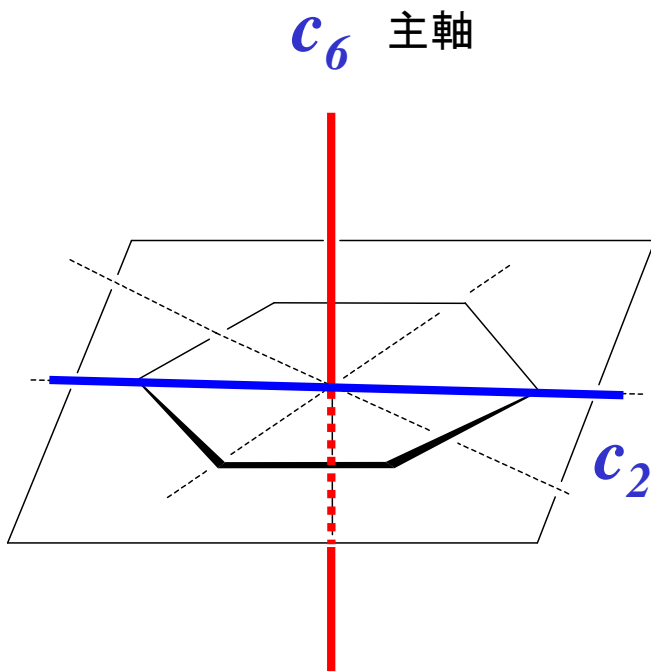
7

対称軸の選び方

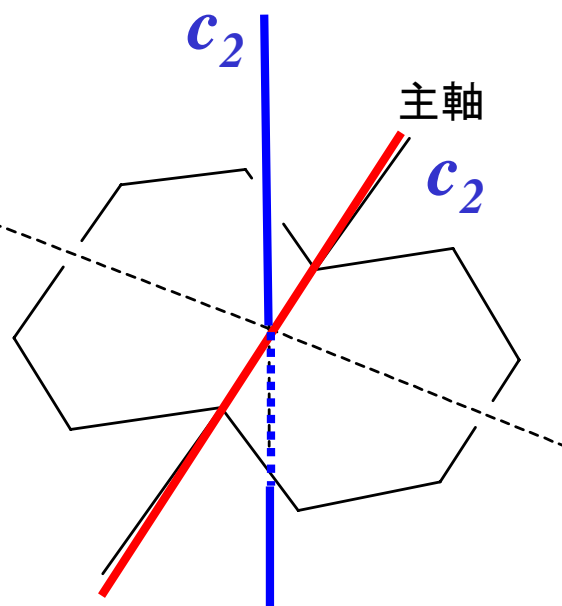
主軸:

- (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.

8



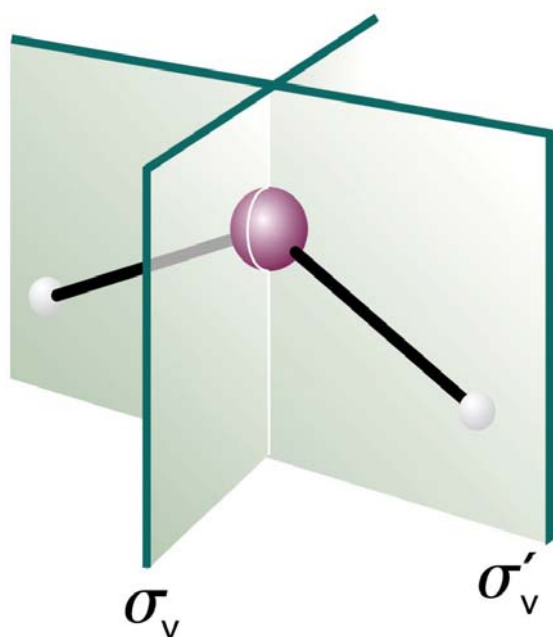
C_6 回転軸が主軸となる



より多くの原子を通る C_2 回転軸が主軸となる

9

対称面での鏡映 reflection σ



σ_v : 主軸を含む鏡面

(v:vertical)

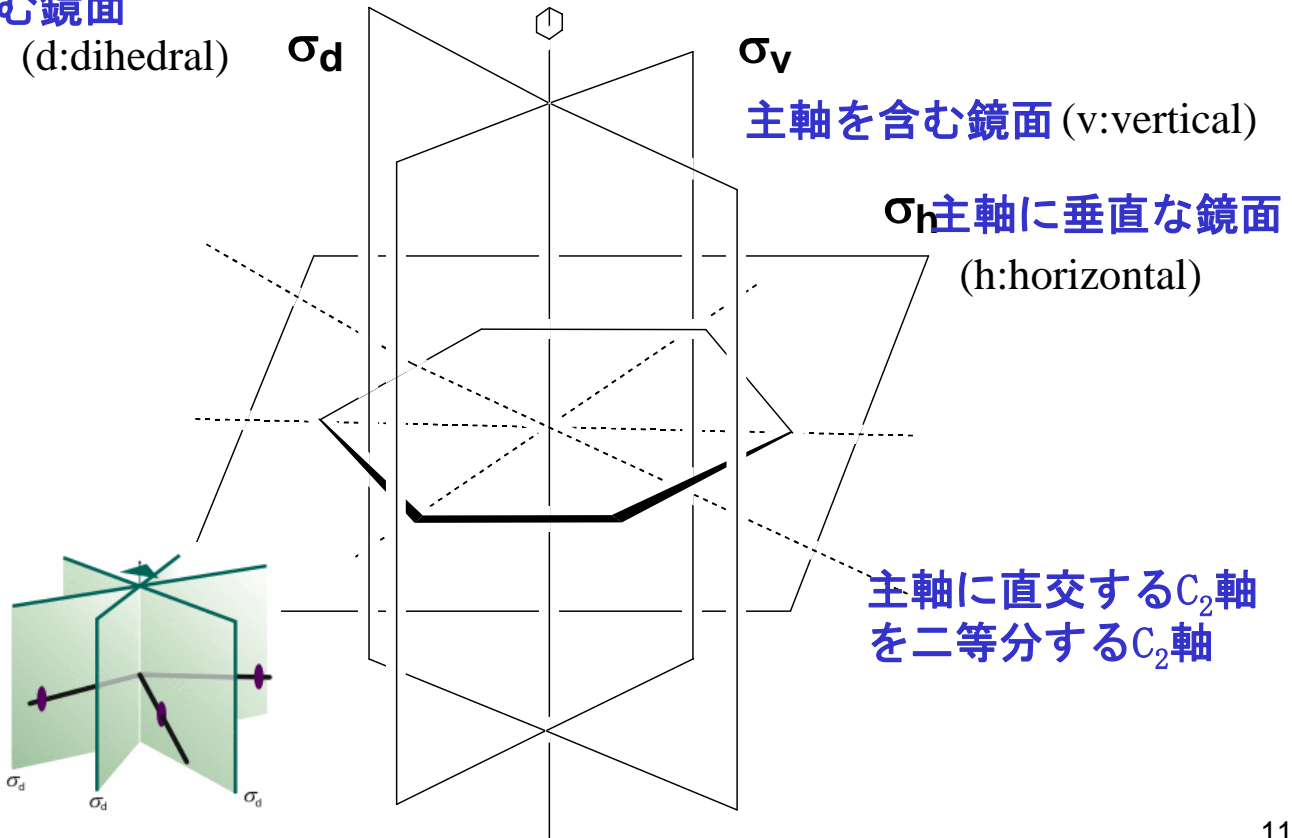
Figure 12-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

10

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

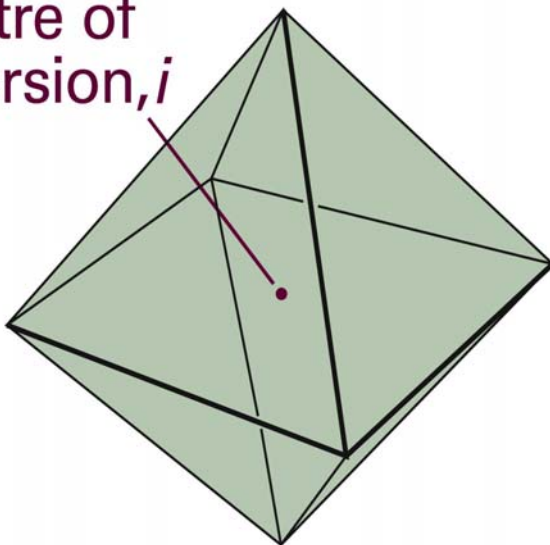
(d:dihedral)



11

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。

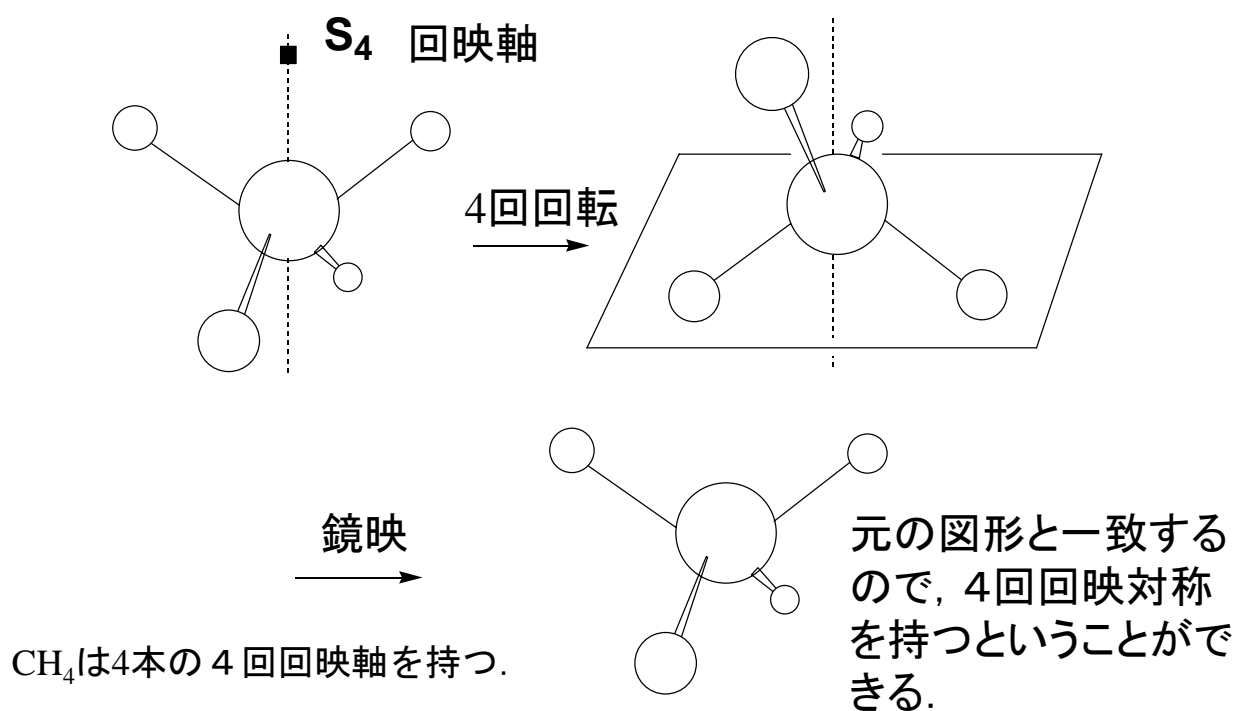
球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ。

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。

12

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。

13

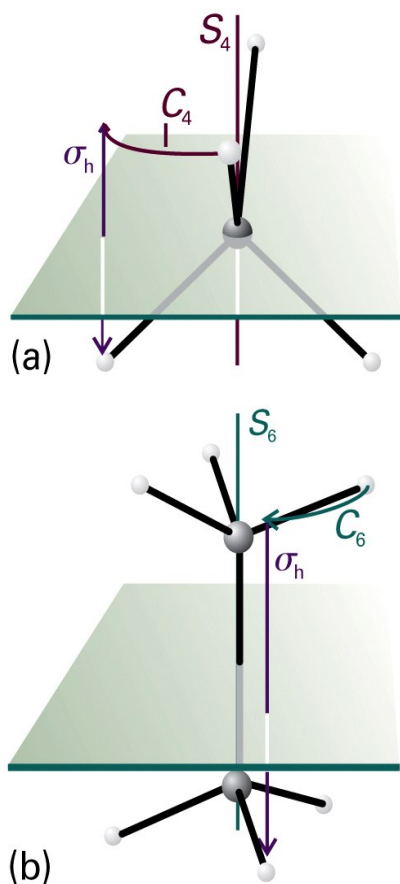
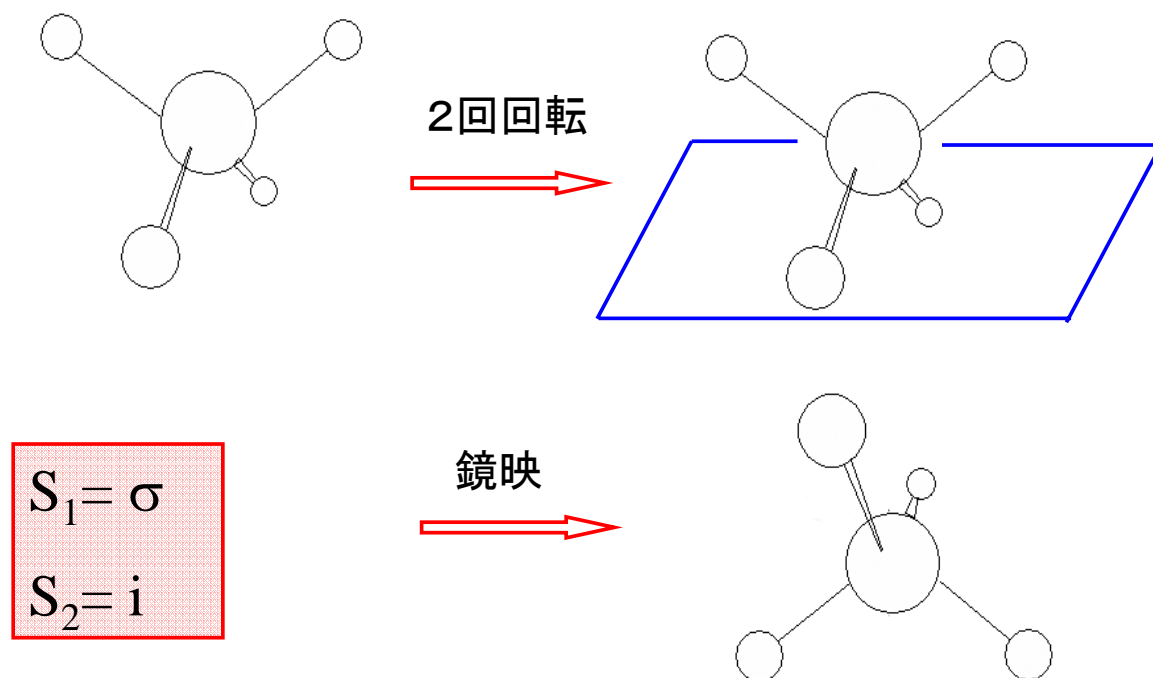


図12・6

- (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。

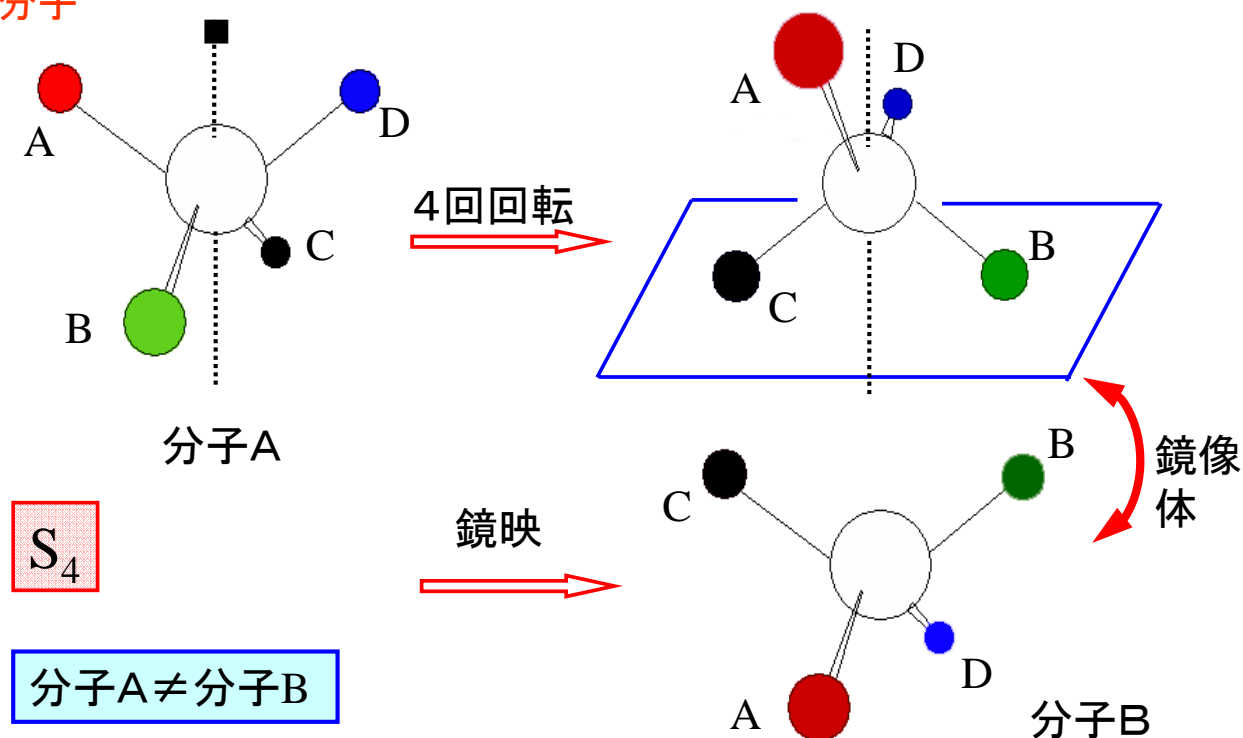
2回回映 S_2



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。

15

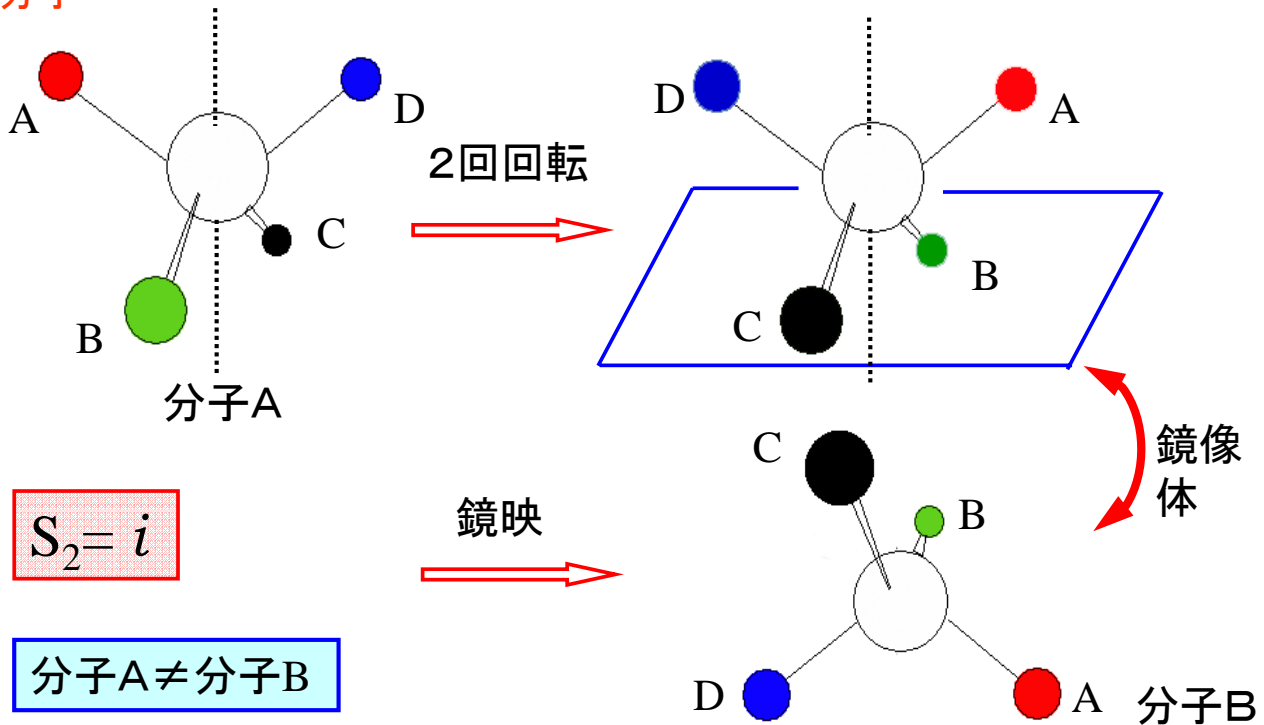
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434



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。

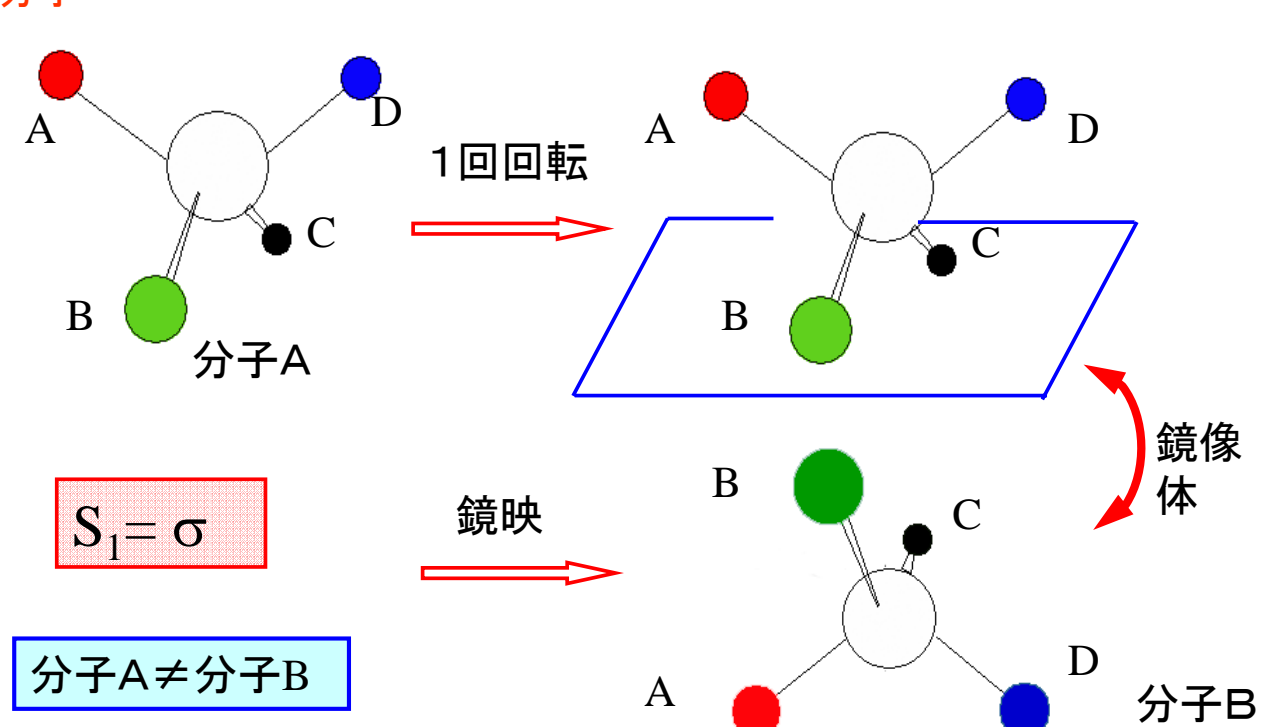
16

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分子 434
分子

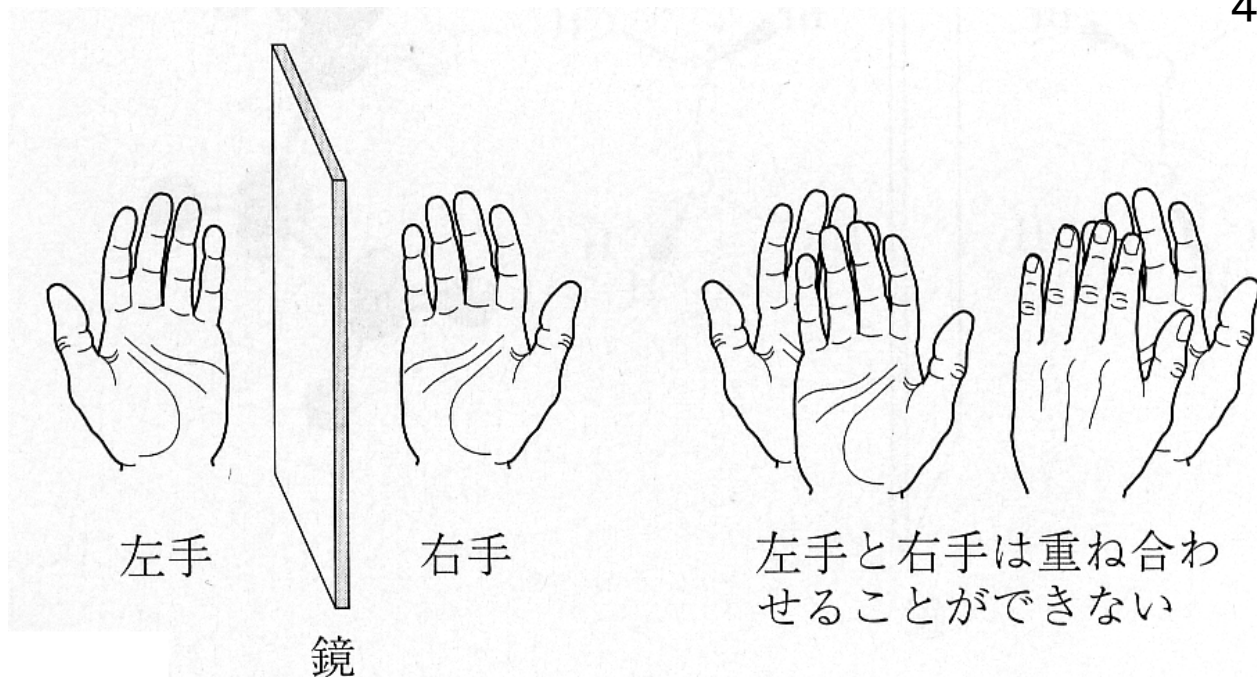


この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は2回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。 17

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



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。 18



手は、キラルである。

19

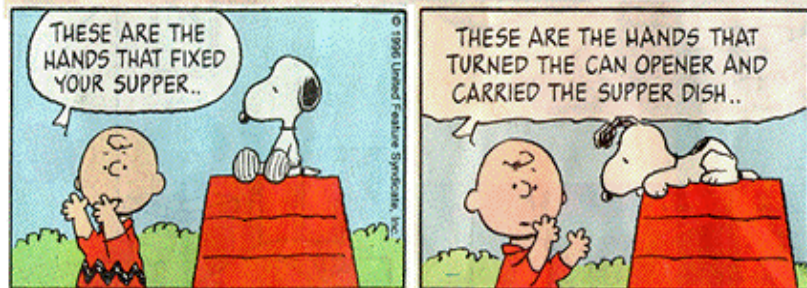
PEANUTS® SNOOPY LEARNS STEREOCHEMISTRY

434



「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・・・

20



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であることをつづやく方が面白いと思います..



これはカン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

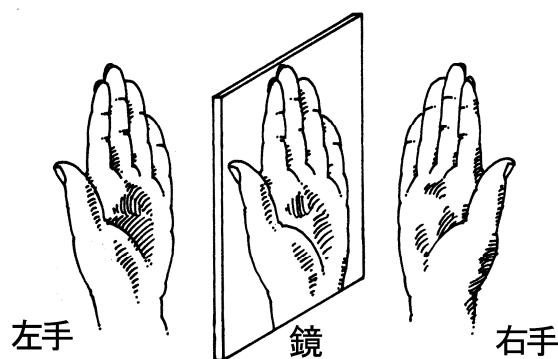
シュルツ著

谷川俊太郎訳

角川書店(平成15年)

21

対掌性(キラリティー)

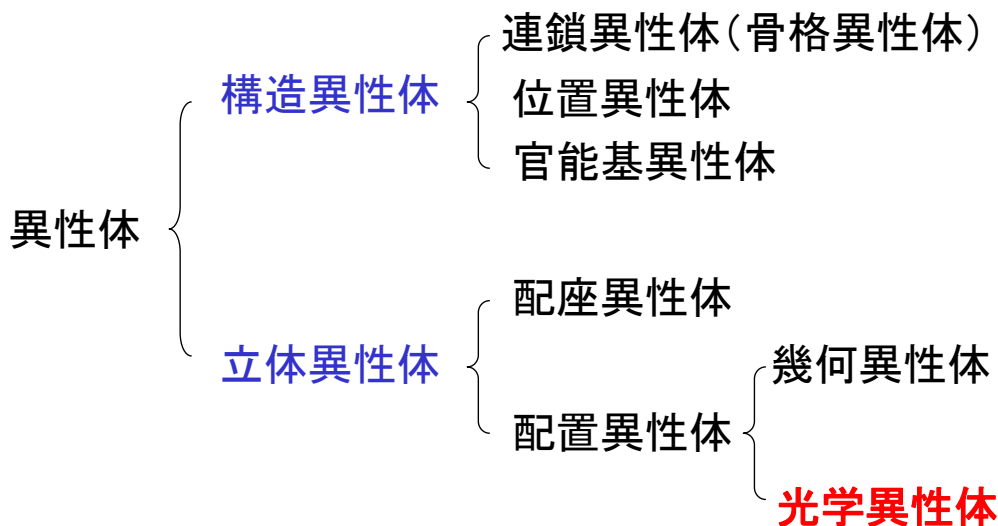


2つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき、すなわち右手と左手の関係にあるとき、この両者は**対掌体(エナンチオマー)**であるという。また、**実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリティー(chirality)**と呼び、またこのような分子は**キララル(chiral)**であるという。実像分子と鏡像分子が一致するときは**アキララル(achiral)**であるという。

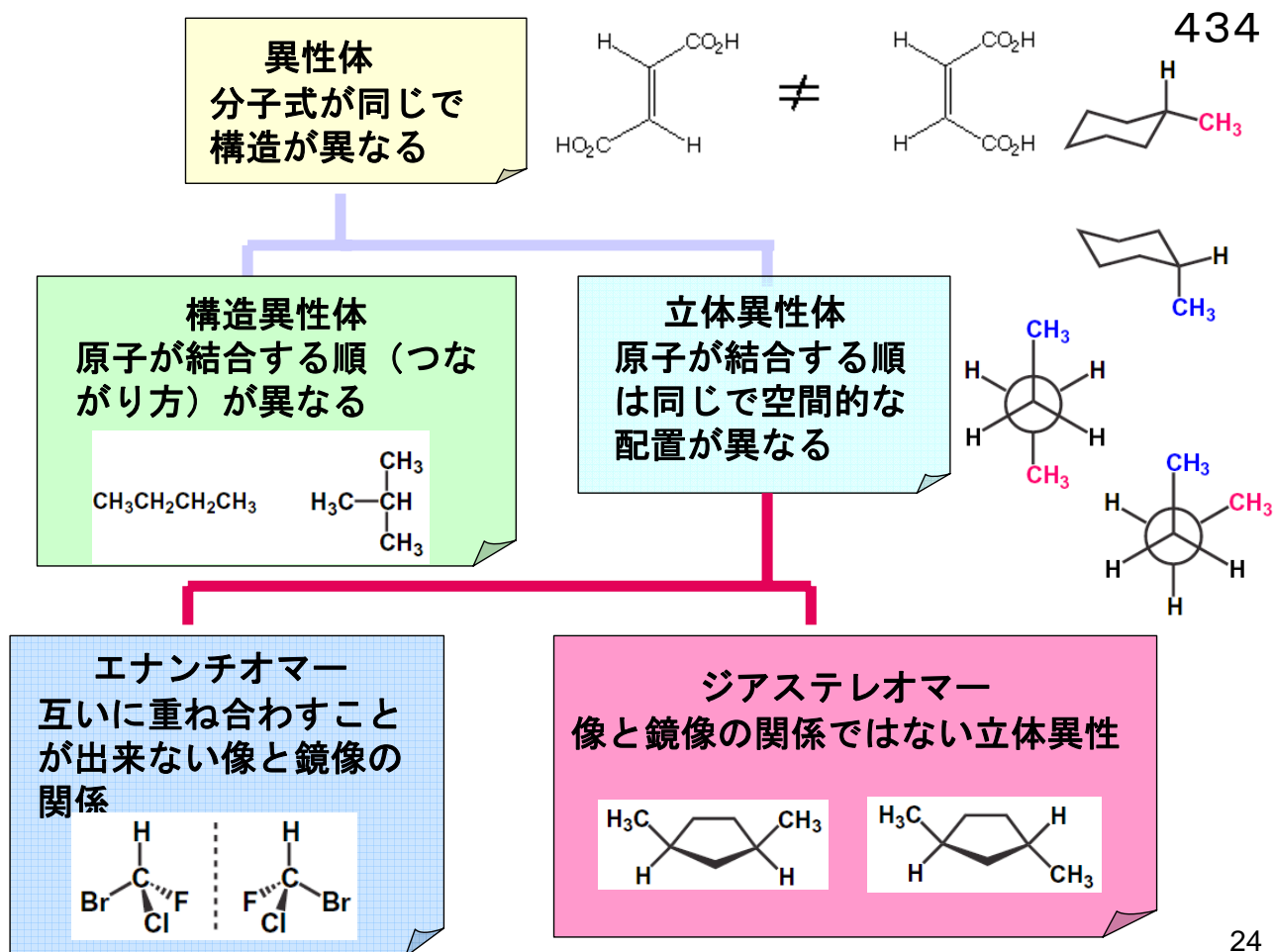
異性体:

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



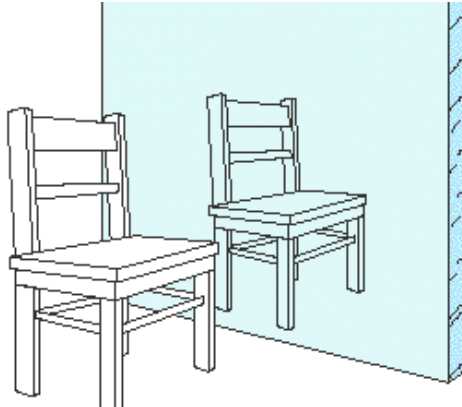
23



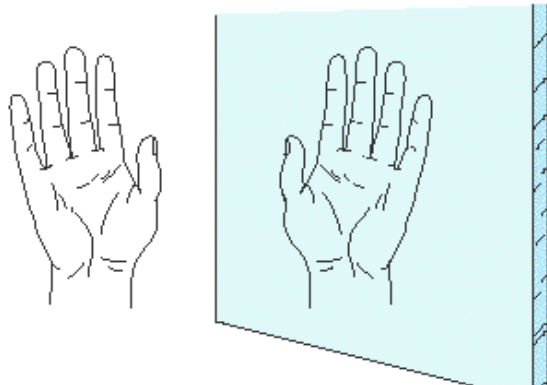
24

“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)。

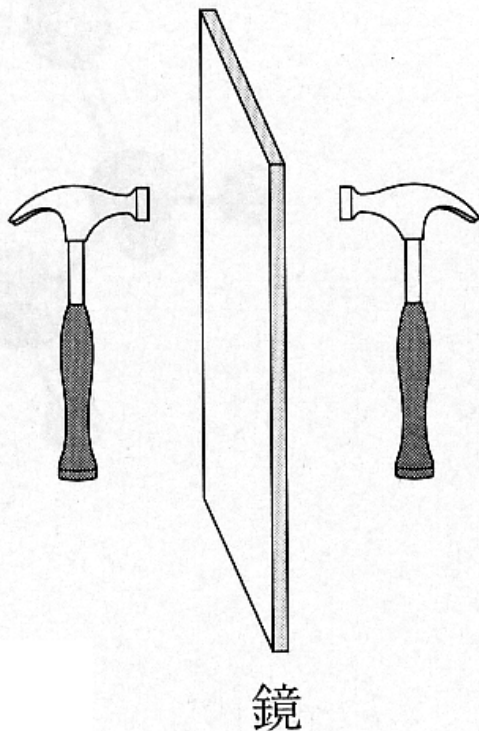
鏡に映った物体の像(鏡像)が元の物体と重ならないとき、その物体はキラルであるという。鏡像が元の像と重なるとき、その物体はアキラルであるという。



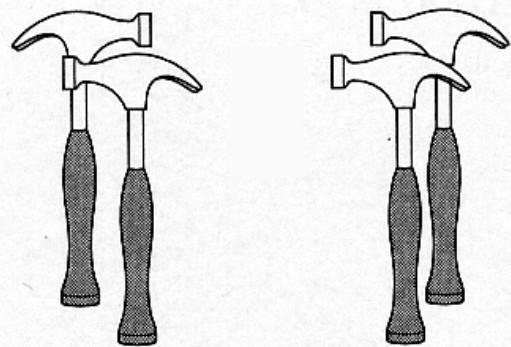
イスはアキラルである。



手はキラルである。

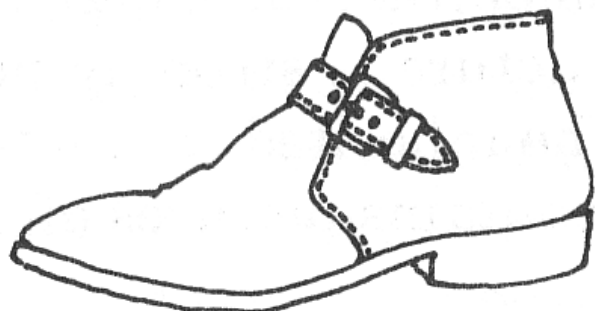


鏡

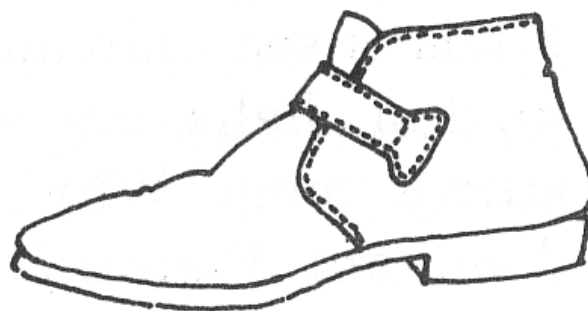


かなづちの像とその鏡像は重ね合わせる事ができる

かなづちは、キラルではない。

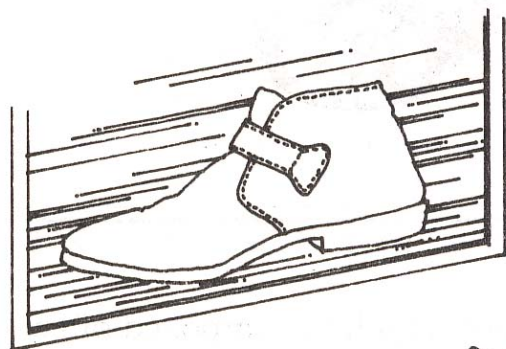


左の靴

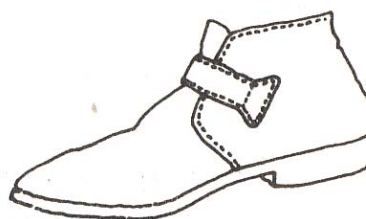


右の靴

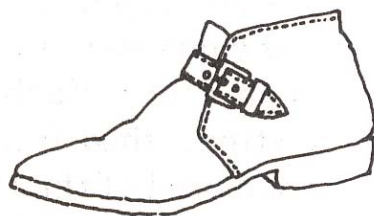
私たちの身の回りでは、左の靴と右の靴が対掌体の関係にあります。つまり、靴はキラルな物体であることができます。



鏡



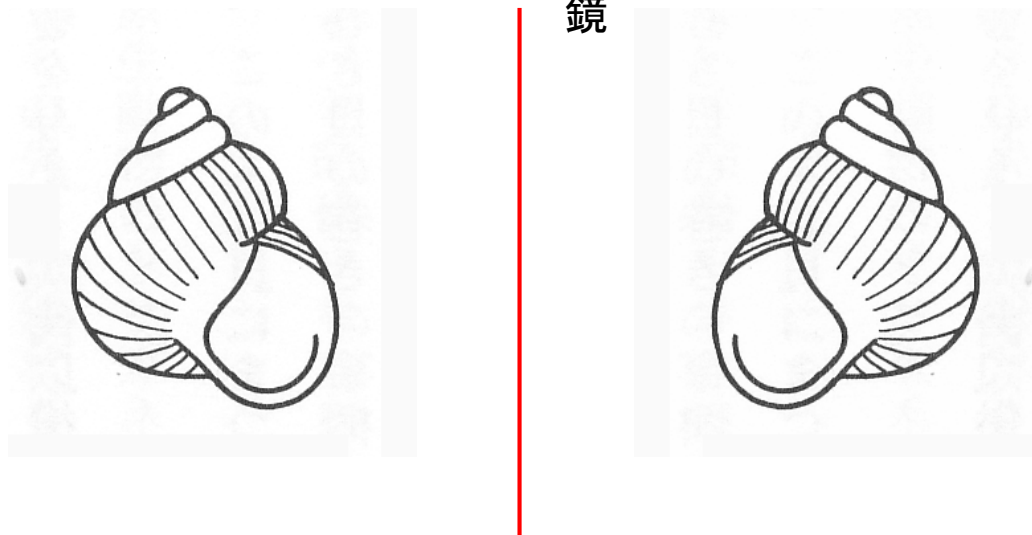
右の靴



左の靴

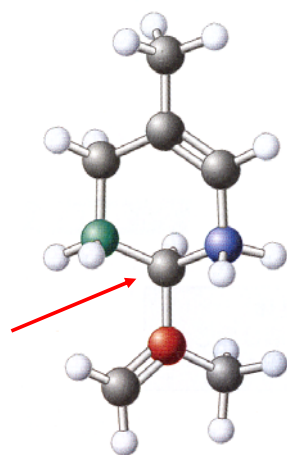
「左の靴」を鏡に写すと、鏡の中には「右の靴」が現れます。元の像(左の靴)と鏡に写った像(右の靴)は、左手と右手と同じように決して重ね合わすことができません。

鏡

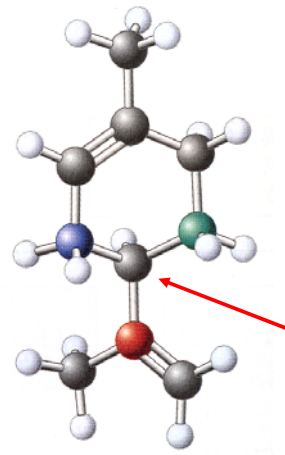


自然界の例では、右巻きの巻貝と左巻きの巻貝は互いに対掌体である。すなわち、巻貝はキラルである。

29



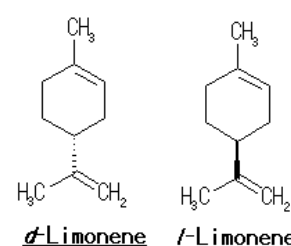
鏡



434



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ピン油の香りがする。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)



30

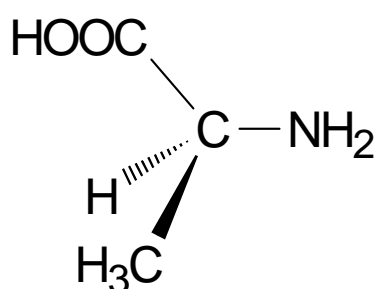
12・2 分子の対称による分類

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

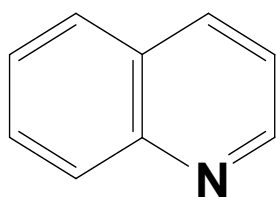


18 L-アラニン

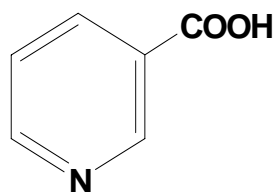
31

430

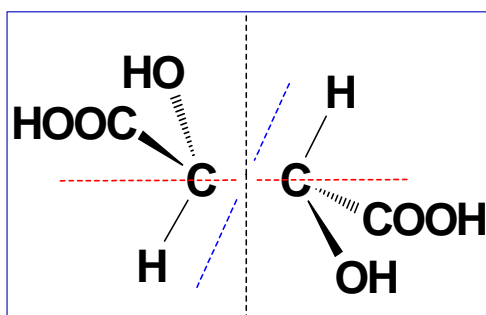
C_s 群: E以外に鏡面 σ のみを持つ分子は C_s 群に属す



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



このような分子は必然的に S_n 対称性を持つ

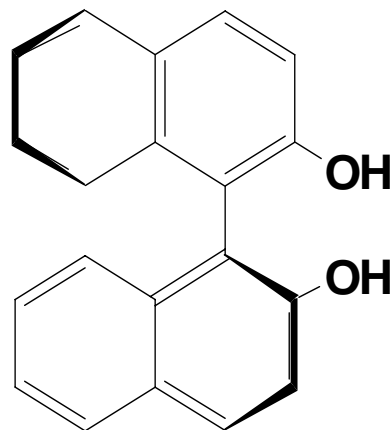
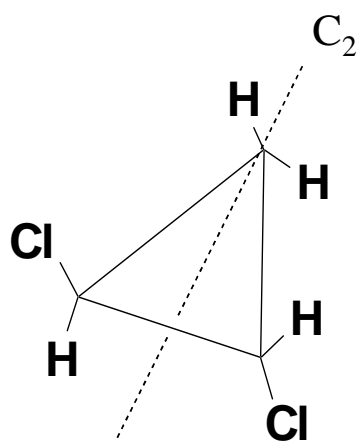
{ C_s 群は S_1 対称性を持つ.
 C_i 群は S_2 対称性を持つ.

3 メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ: C_i

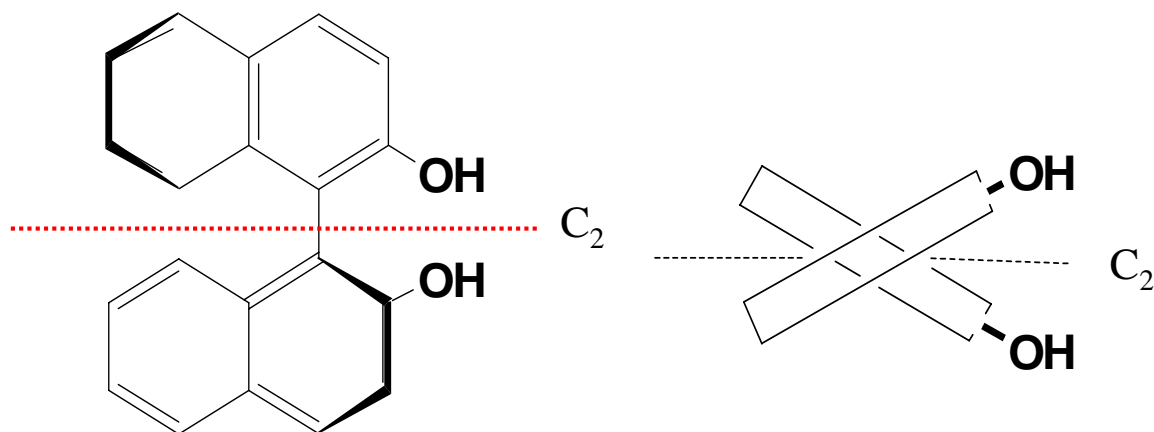
32

(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

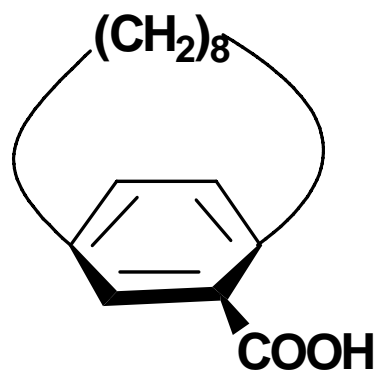
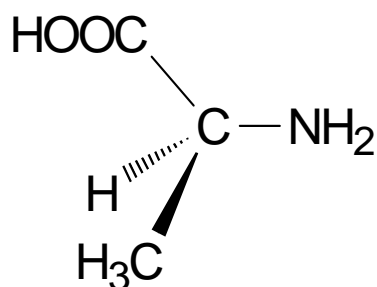
 C_2 群

33

 C_2 群

34

C_n 群に属する分子はキラルである



パラシクロファン

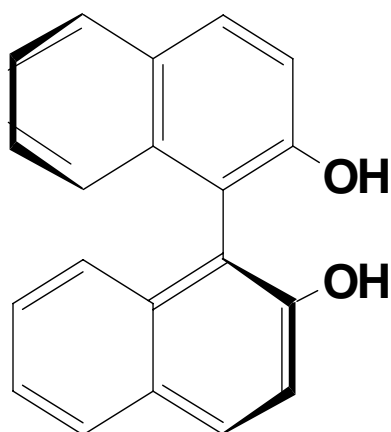
C_1 群：中心不斉

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

C_1 群：面不斉

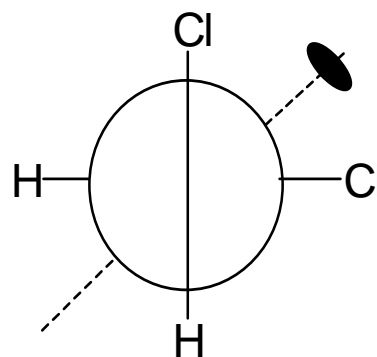
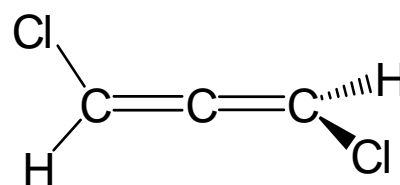
不斉炭素を持たないがキラルである

35



C_2 群：軸不斉

不斉炭素を持たないがキラルである



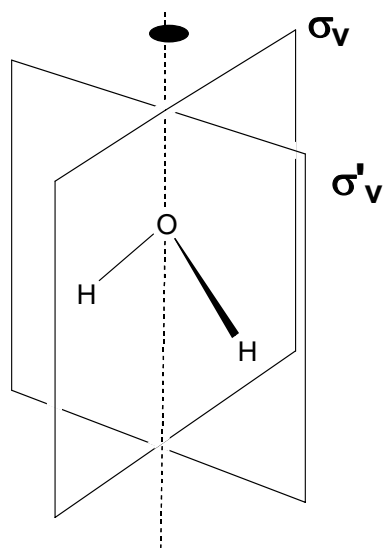
アレン

C_2 群：軸不斉

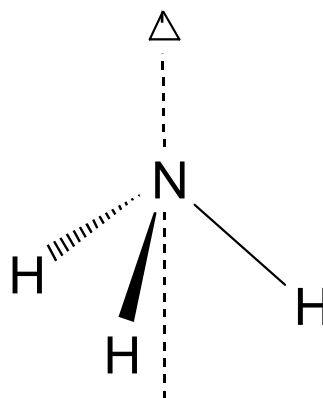
36

(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

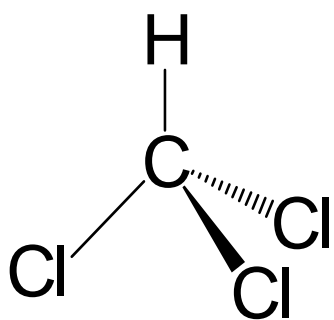


H_2O
 C_{2v}

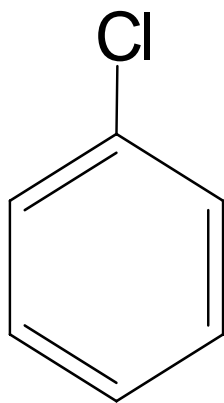


NH_3
 C_{3v}

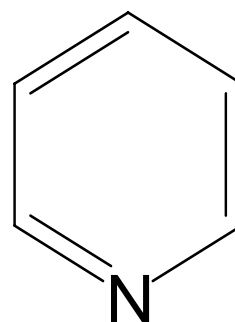
37



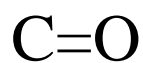
$CHCl_3$ C_{3v}



C_6H_5Cl C_{2v}



ピリジン C_{2v}

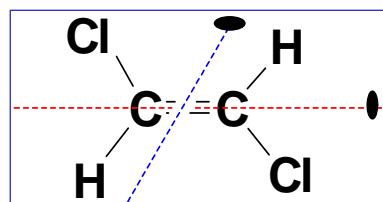
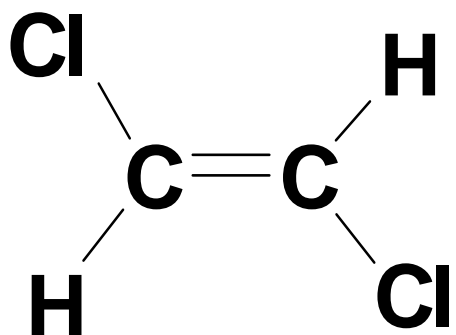


一酸化炭素 $C_{\infty v}$

38

(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



6 trans-1,2-ジクロロエチレン

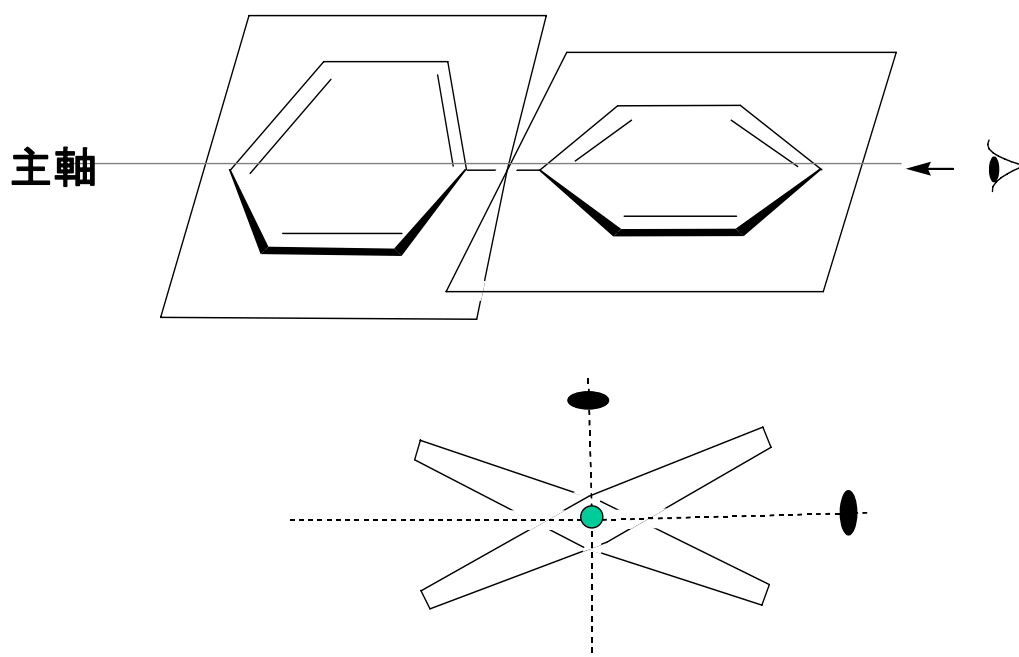
恒等, n 回回転軸と水平な鏡面を持つ: C_{2h}

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.

39

(c-1) D_n 点群

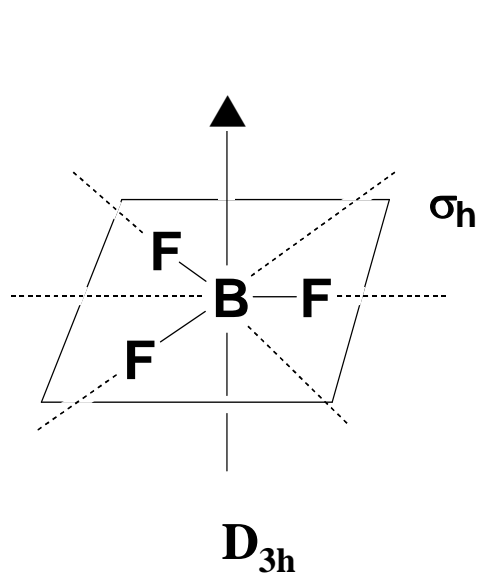
C_n 軸を1本と, この C_n 軸に垂直な C_2 軸を n 本持つ分子は D_n 点群に属す



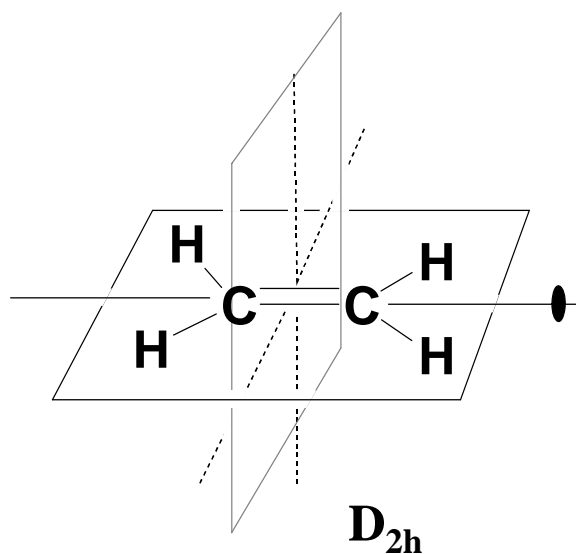
40

(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

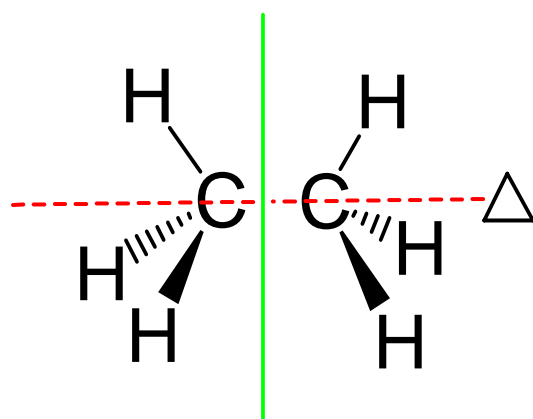


8 三フッ化ホウ素

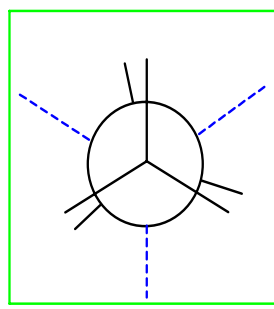


9 エテン (エチレン)

41



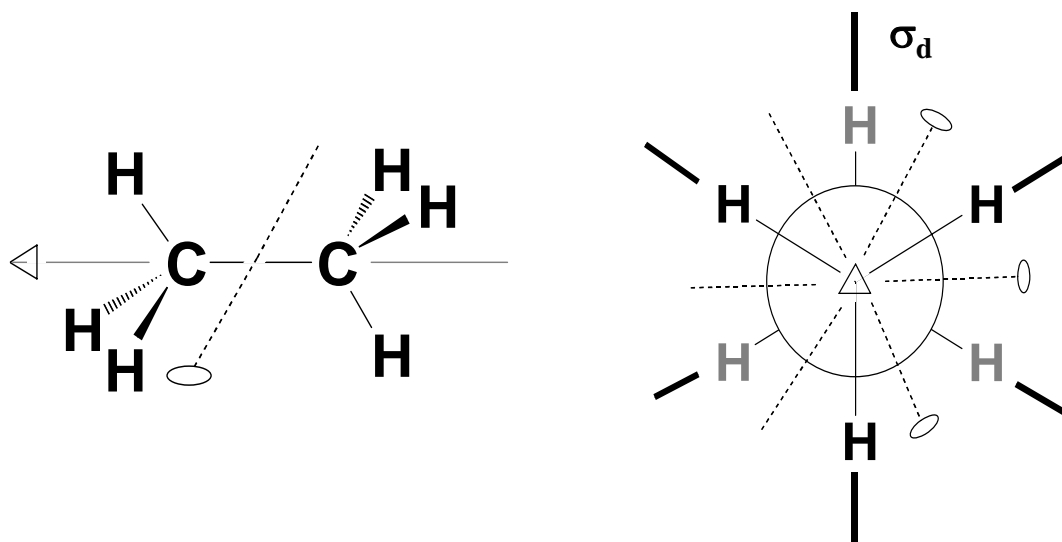
eclipsed conformation

13 C_2H_6 D_{3h}  $H-C\equiv C-H$ アセチレン $D_{\infty h}$

42

(c-3) D_{nd} 点群

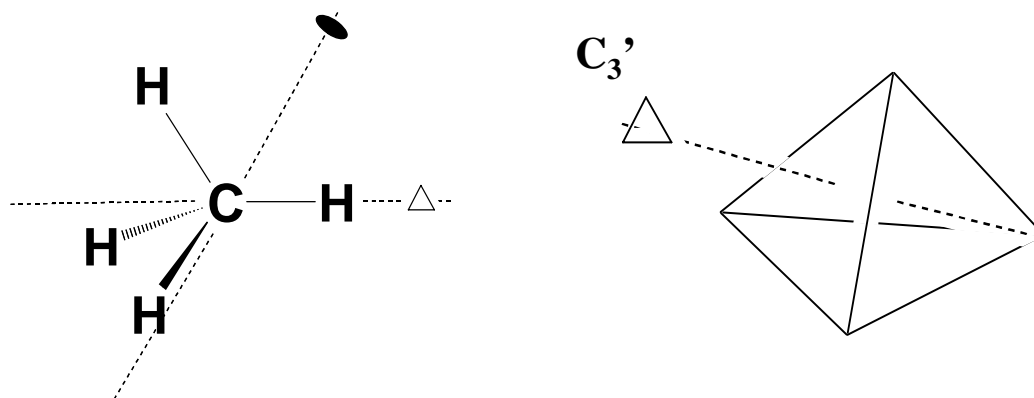
D_n 群の要素を持ち、かつ全ての隣接した C_2 軸の間の角を2等分する垂直な n 個の鏡面 (σ_d 面) を持つ分子は D_{nd} 点群に属す



43

(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' 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

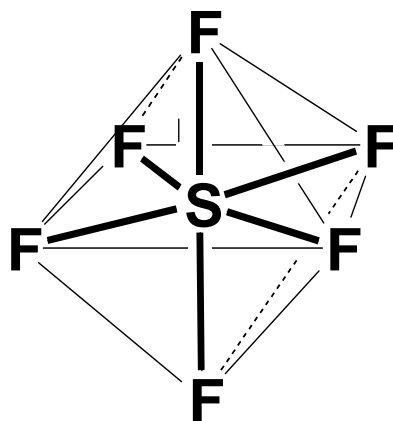


4本の C_3 軸を持つ正四面体の分子

44

(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



45

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。

46

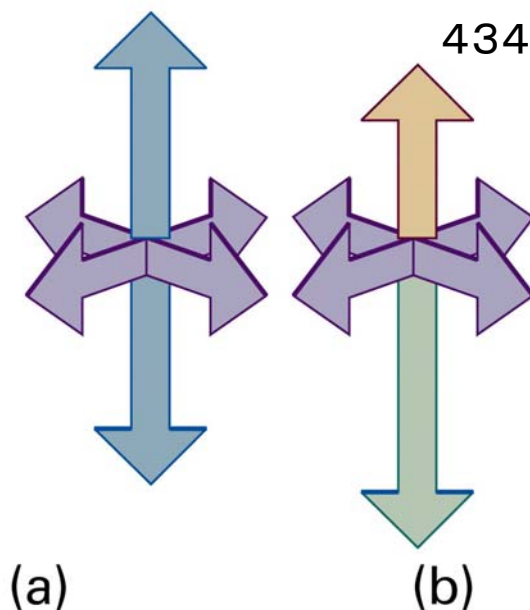
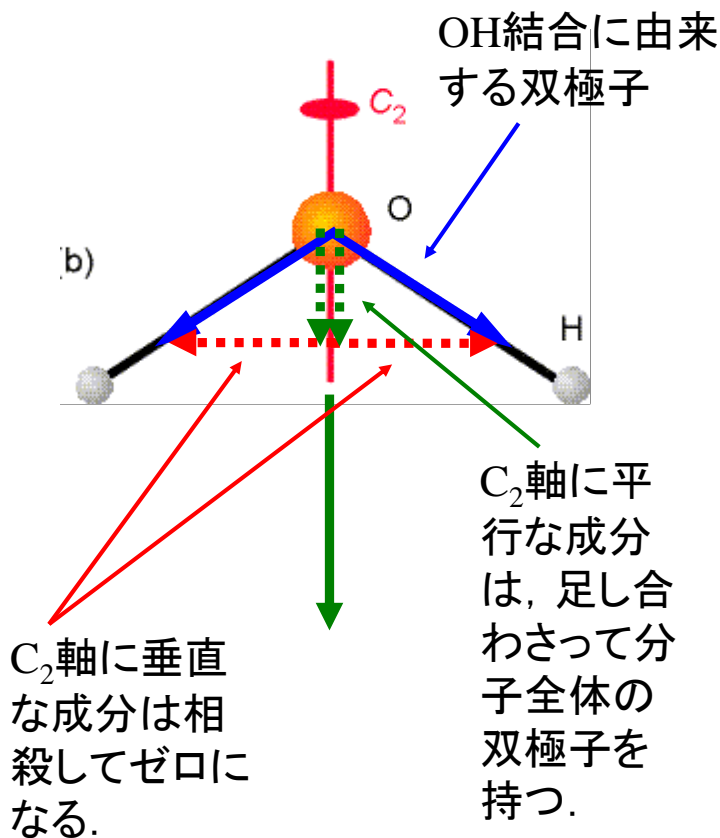
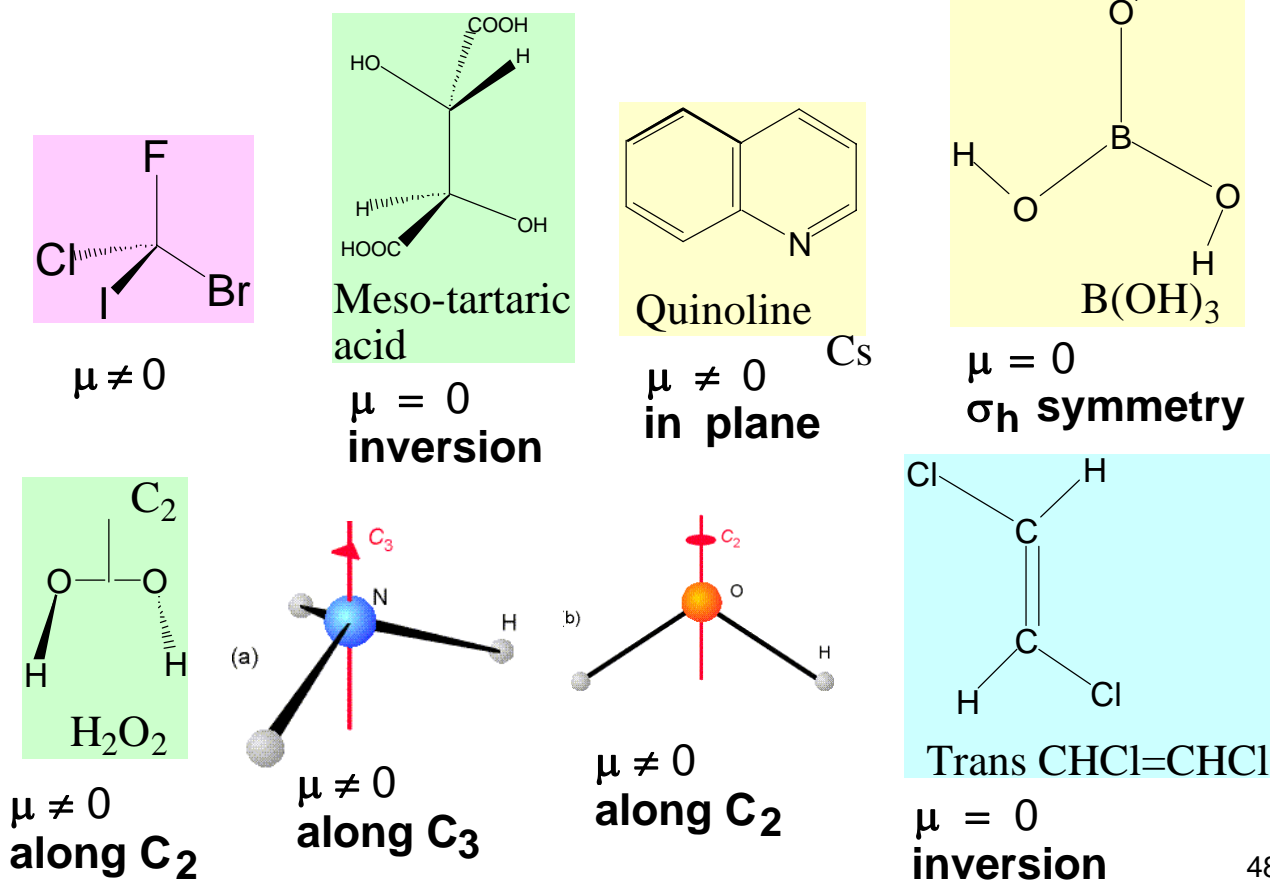


Figure 12-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

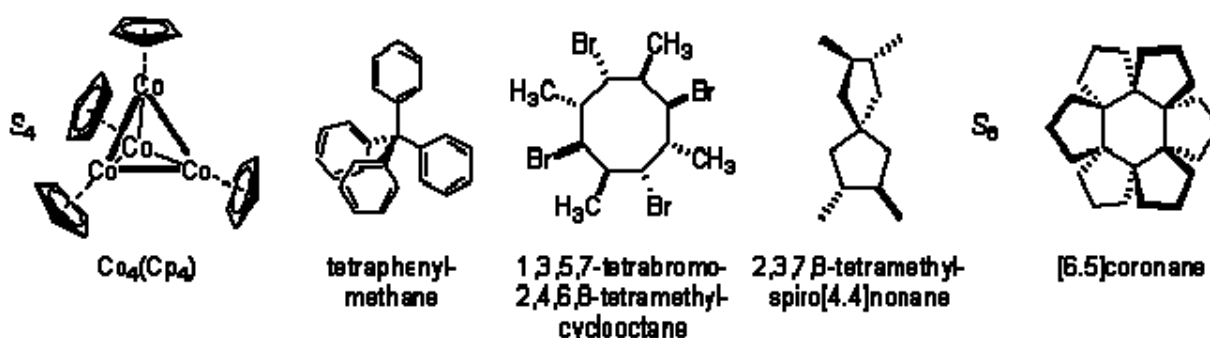
図12・13 (a) C_n 軸を持つ分子は、この軸に垂直な双極子をもつことはできないが、(b)この軸に平行な双極子をもっているもよい。

電気双極子モーメント μ

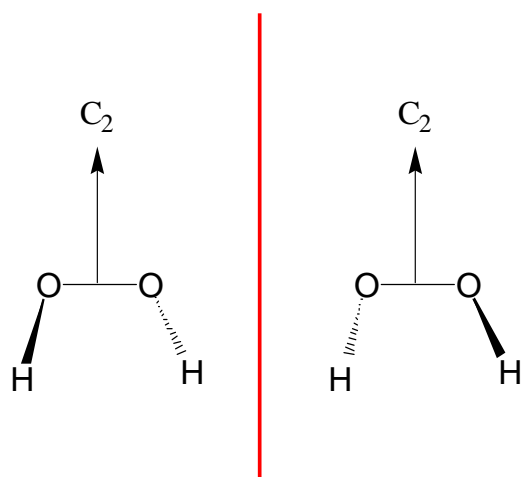


キラルな分子とは、自分自身の鏡像と重ね合わせられない分子のことである。キラルな分子とその鏡像の相手とは、異性体の鏡像体(エナンチオマー)を形成し、偏光面を同じだけ、しかし逆方向に回転させる。

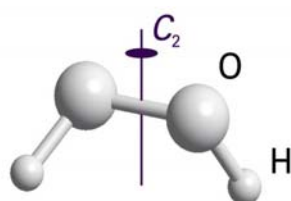
ある分子が回映軸 S_n をもたない場合に限り、その分子はキラルで、光学活性になり得る。鏡面(S_1)または反転中心(S_2)を持つ分子はアキラルである。 S_4 分子は反転中心を持たないが S_4 軸があるためにアキラルである。



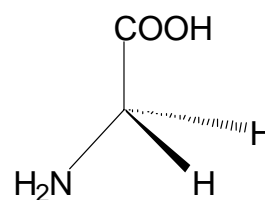
49

5 過酸化水素 H_2O_2

キラルである

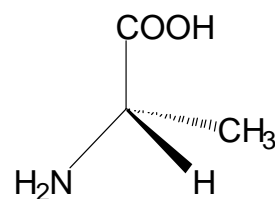
5 Hydrogen peroxide, H_2O_2

19 グリシン



キラルでない(鏡面がある)

18 L-アラニン



キラルである

50

小テスト(1)

(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.

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.

(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.

ある分子がキラルであるための条件は, 回映軸 S_n を持たないことである.