

無機化学

2014年4月～2013年8月

水曜日1時間目114M講義室

第10回 6月18日

12章 分子の対称性

(1)対称操作と対称要素

(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

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11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.

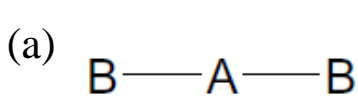
lp; lone pair 非共有電子対

bp; bonded pair 結合電子対

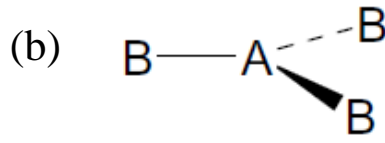
VSEPR則(valence shell electron-pair repulsion;原子価殻電子対反発則)

2

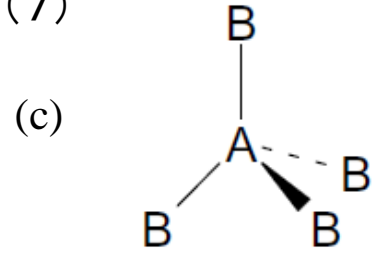
②VSEPR則から推測される次の構造(名称(配位数))を図示せよ。
 (a)直線(2), (b)平面三角形(3), (c)正四面体(4),
 (d)三方両錐(5), (e)正八面体(6), (f)五方両錐(7)



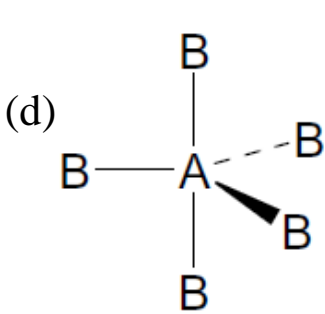
2 直線



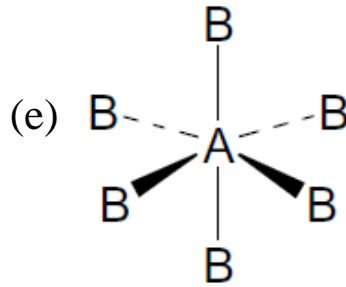
3 平面三角形



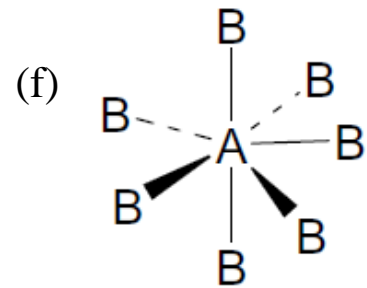
4 正四面体



5 三方両錐



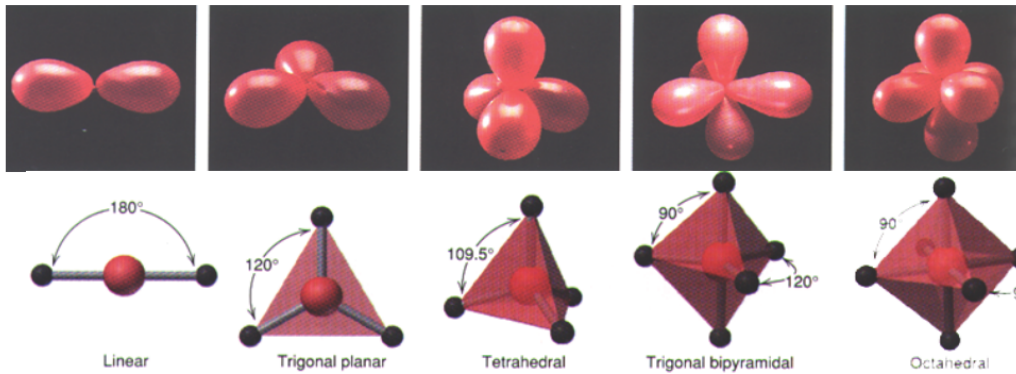
6 正八面体



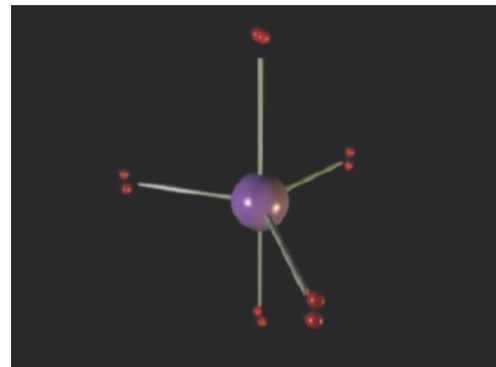
7 五方両錐

3

Shapes for Energy Minimization

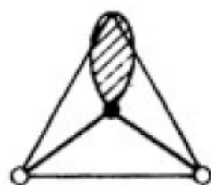


Molecules assumes a geometry that minimize electrostatic repulsion g occurs when e-pair are as far apart as possible.

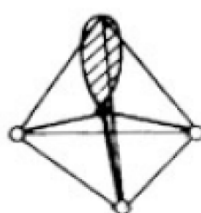


問(2) VSEPR 則に基づいて次の化合物の構造を図示せよ. ただし, 非共有電子対がある場合には, [例] NO_2^- のように斜線で示してはっきりと分かるように図示せよ.

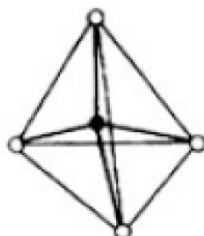
[例] NO_2^-



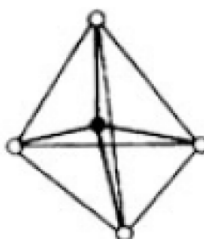
(3) NH_3



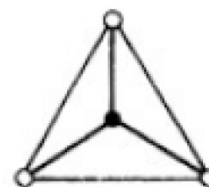
(1) CH_4



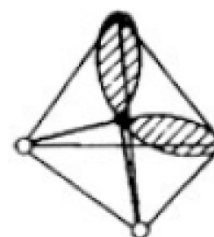
(4) NH_4^+



(2) BF_3

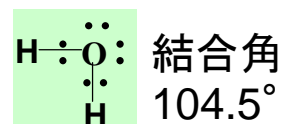
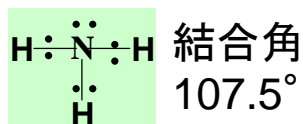
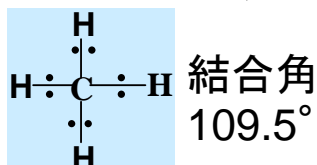
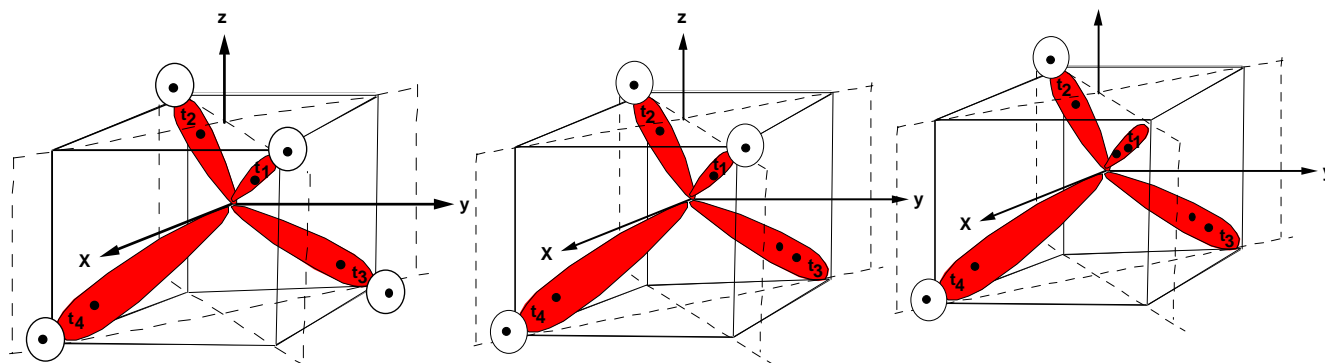


(5) H_2O



(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, 2つの原子の間に形成される結合. 2つの電子は, それぞれの原子に属している(つまり, 共有している)と考える. 共有結合には方向性があり, メタンが正四面体構造をとったり, アンモニアが三角錐型の構造をとる(これは, 化学結合の原子価結合法による説明である).



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

7

12章 分子の対称

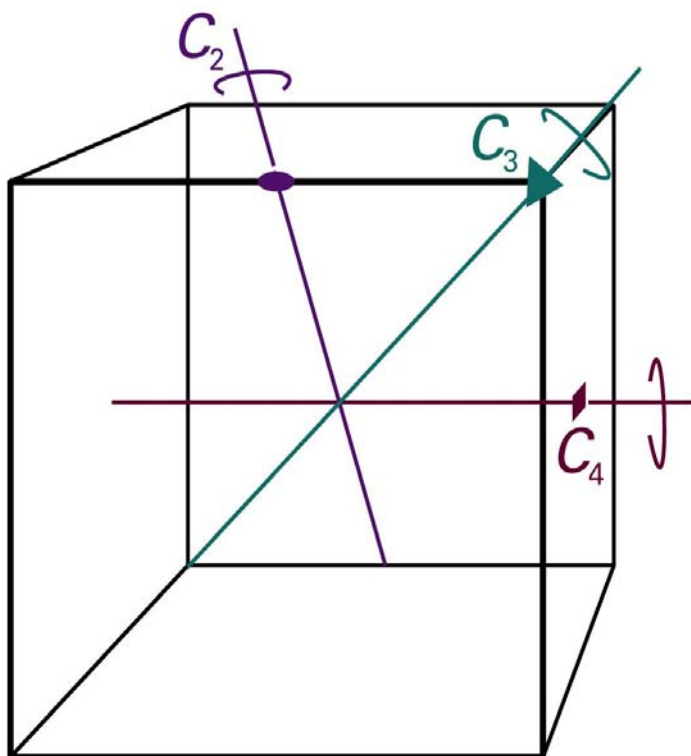
426

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。

8



C_2 : 2回軸

C_3 : 3回軸

C_4 : 4回軸

n 回回軸

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

$\theta = 90^\circ$ のとき4回回軸

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. 回軸を慣用の記号で示してある.

9

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) 回軸(rotation)	C_n	n 回回軸
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, 大きく分けると回軸(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.

10

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	$m\bar{3}m$						

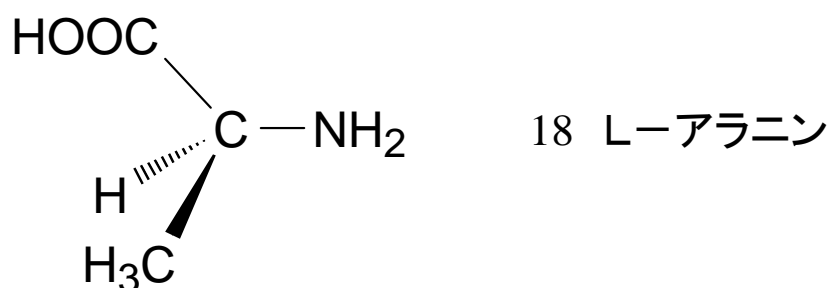
* In the International system (or Hermann–Mauguin system) for point groups, a number n denotes the presence of an n -fold axis and m denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements of the same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

11

(1) 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) 群の定義に、恒等操作が必要である。

12

(2) 対称軸のまわりの回転 rotation C_n

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

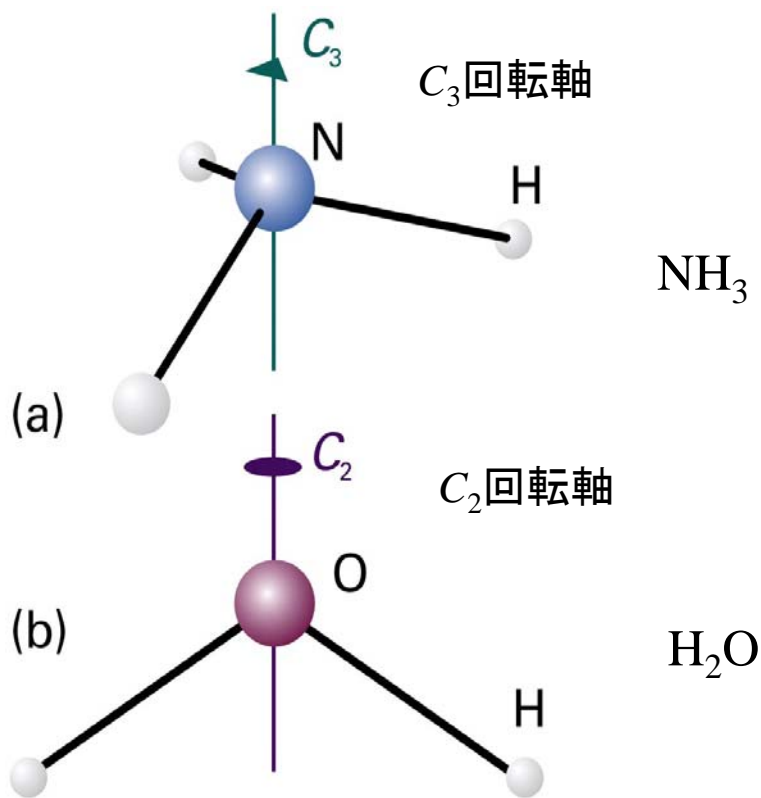


Figure 12-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

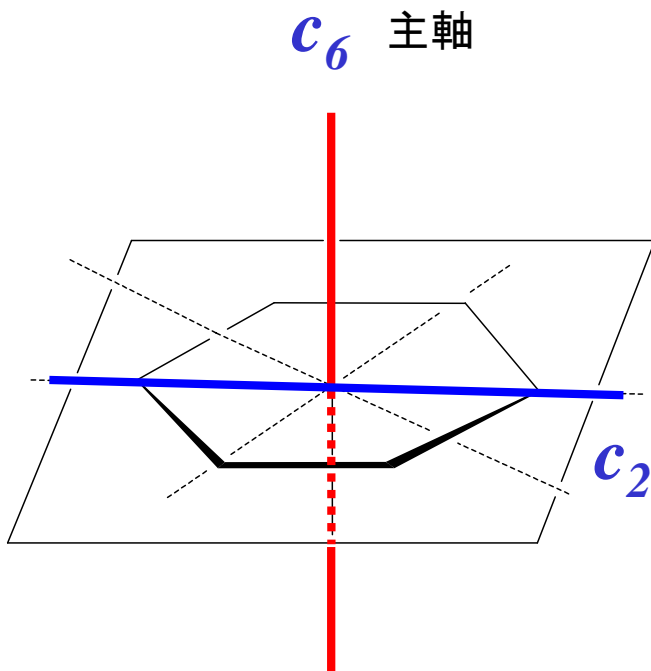
13

対称軸の選び方

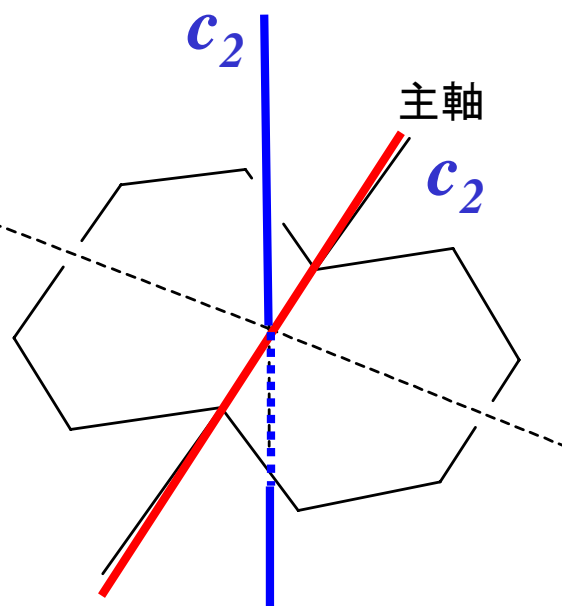
主軸:

- (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.

14



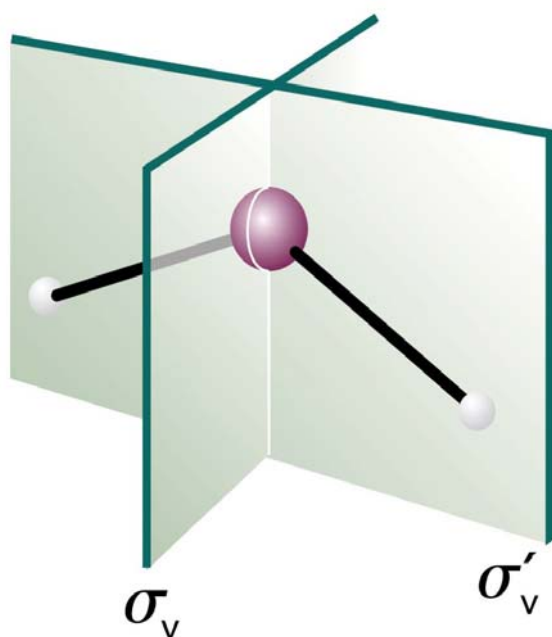
C_6 回転軸が主軸となる



より多くの原子を通る C_2 回転軸が主軸となる

15

(3) 対称面での鏡映 reflection σ



σ_v : 主軸を含む鏡面

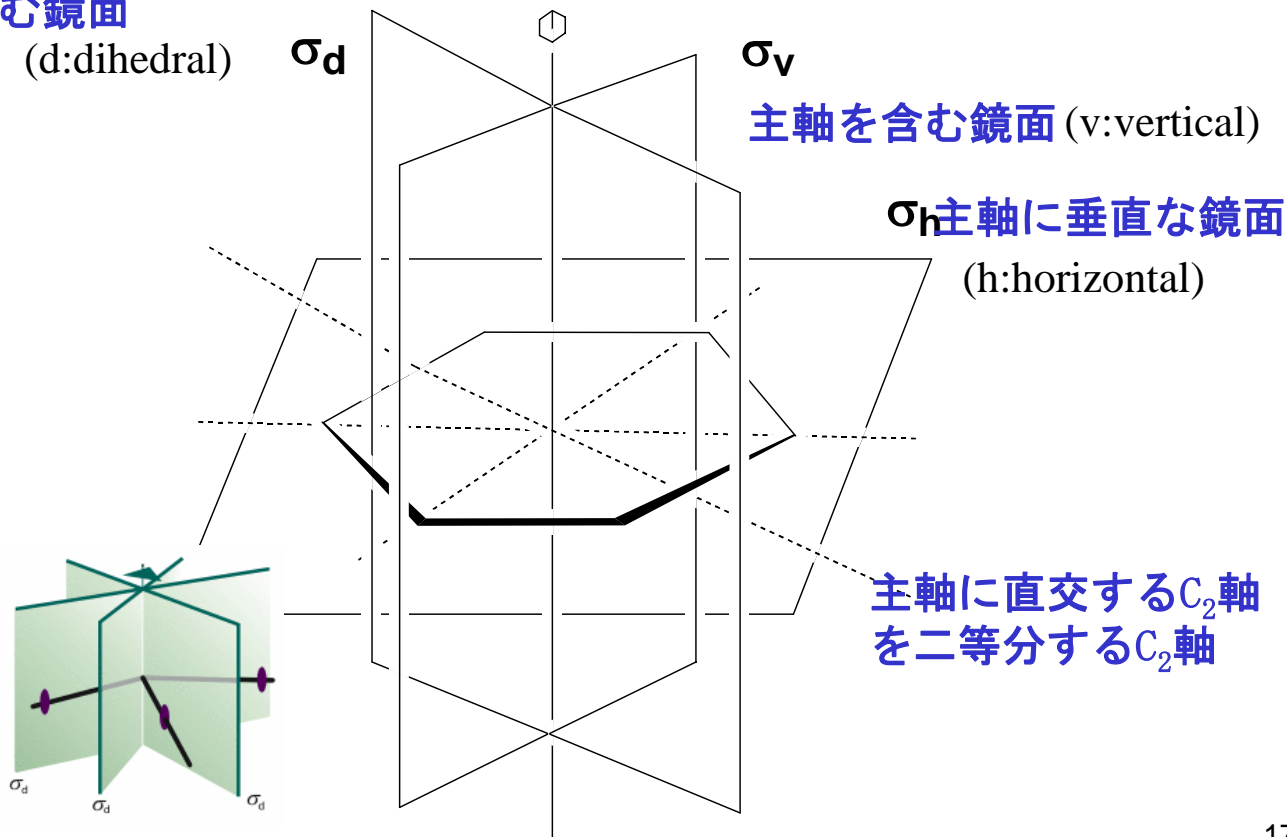
(v:vertical)

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.

16

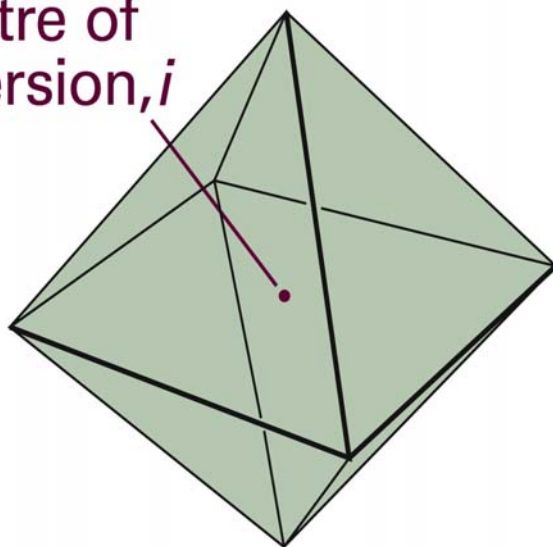
二等分鏡面：主軸に直交する C_2 軸を二等分する C_2 軸と主軸とを含む鏡面



17

(4) 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。

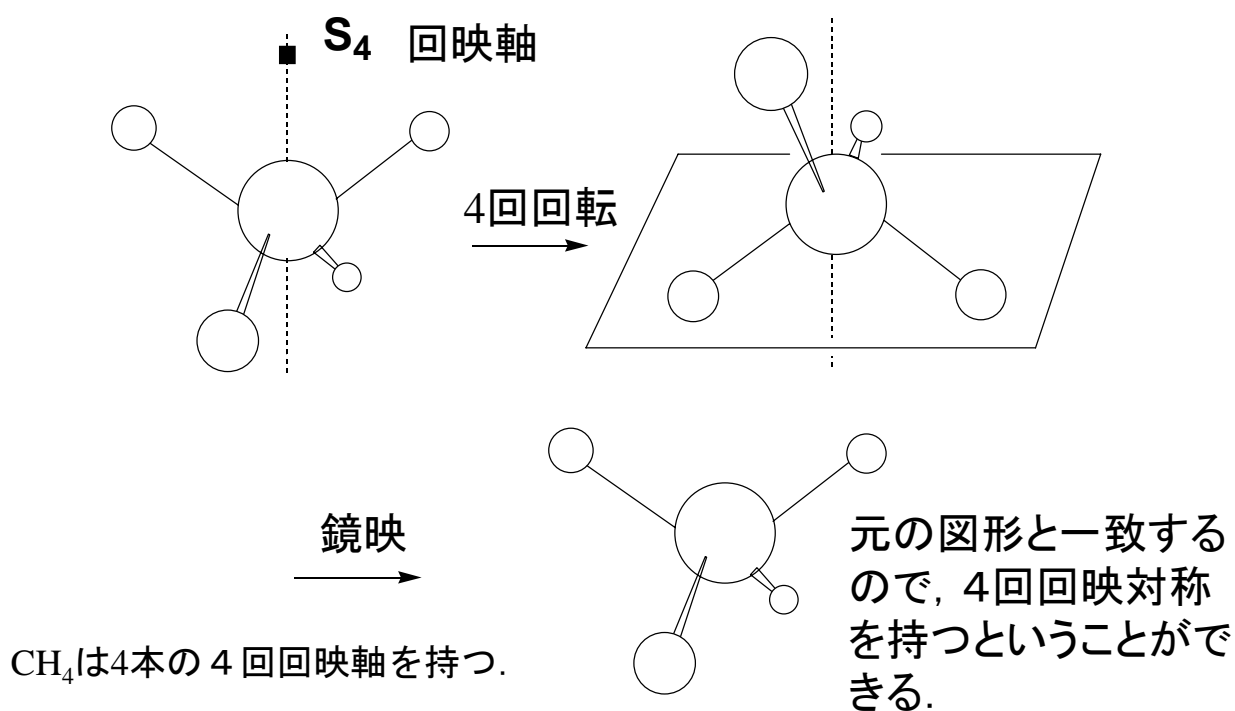
球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ。

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。

18

(5) 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。

19

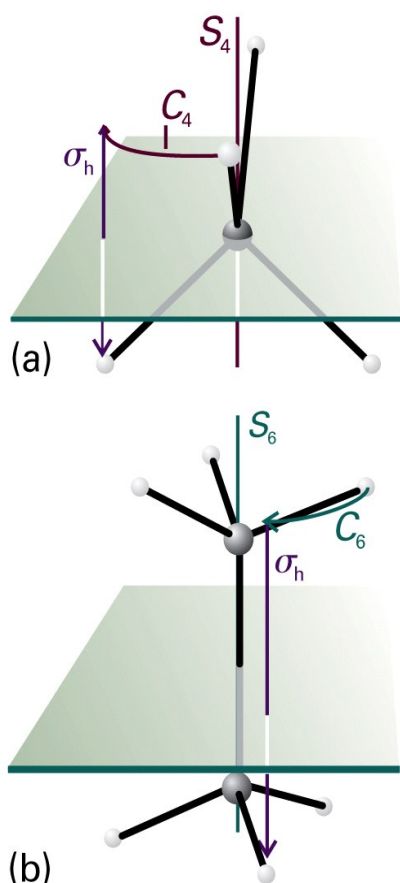
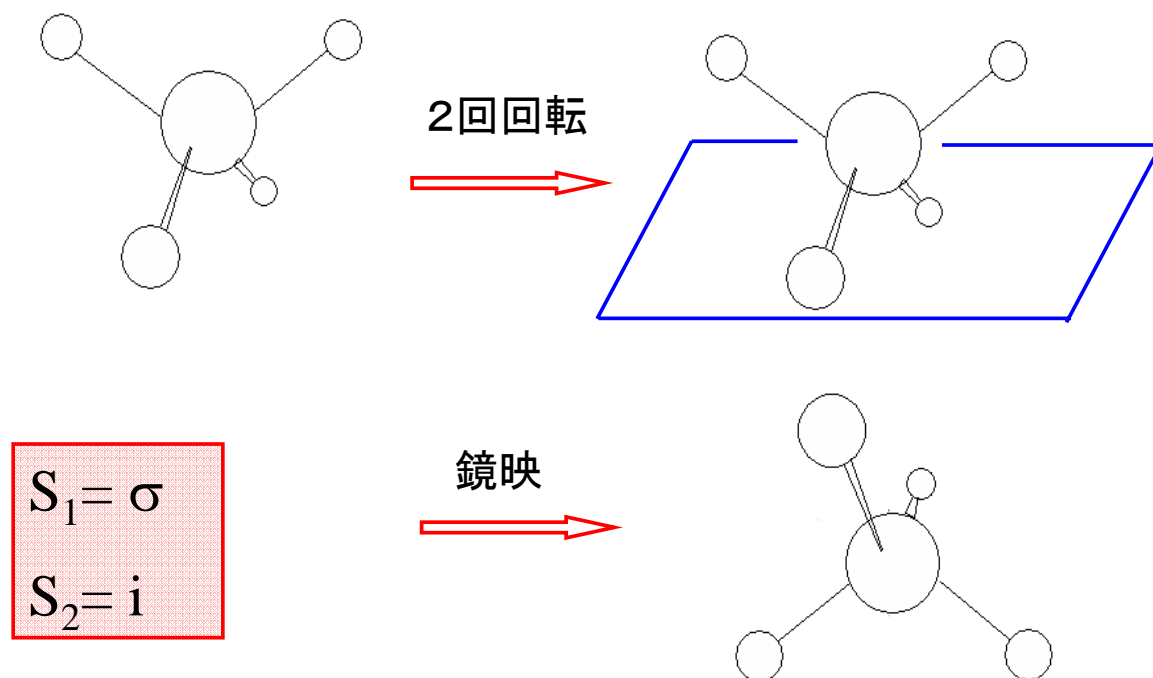


図12・6

- (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。

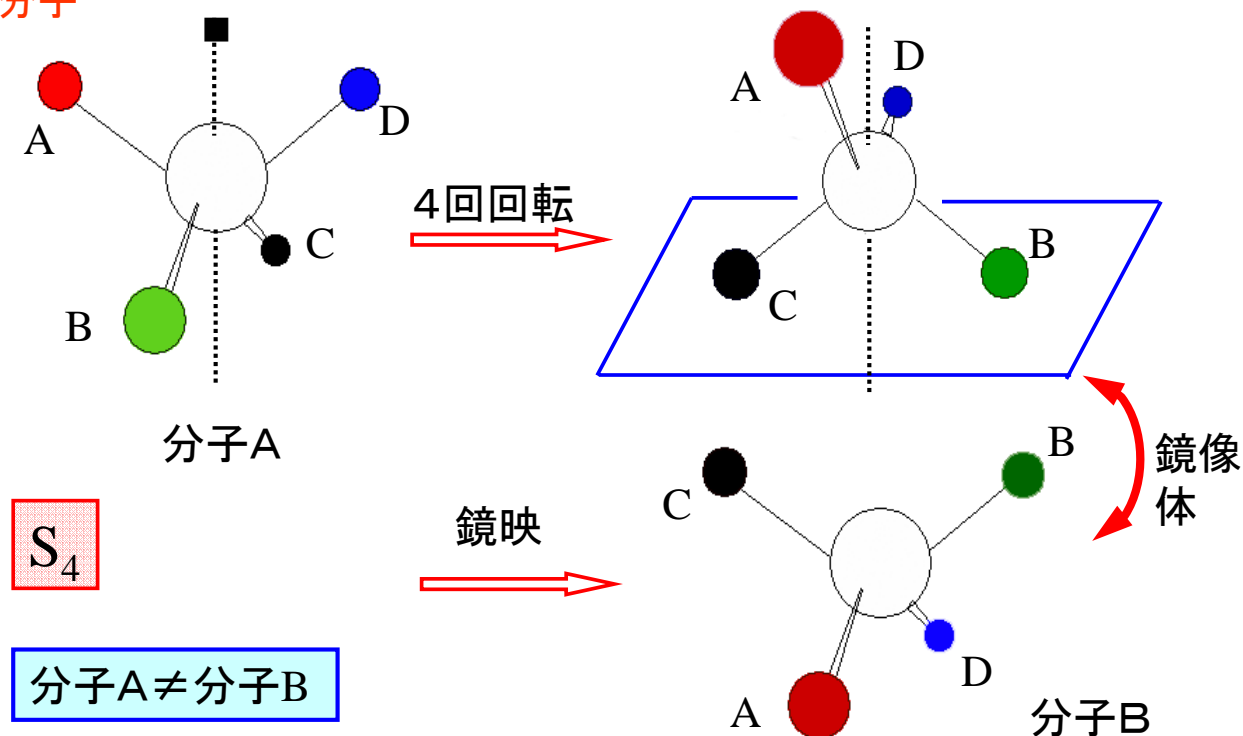
2回回映 S_2



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。

21

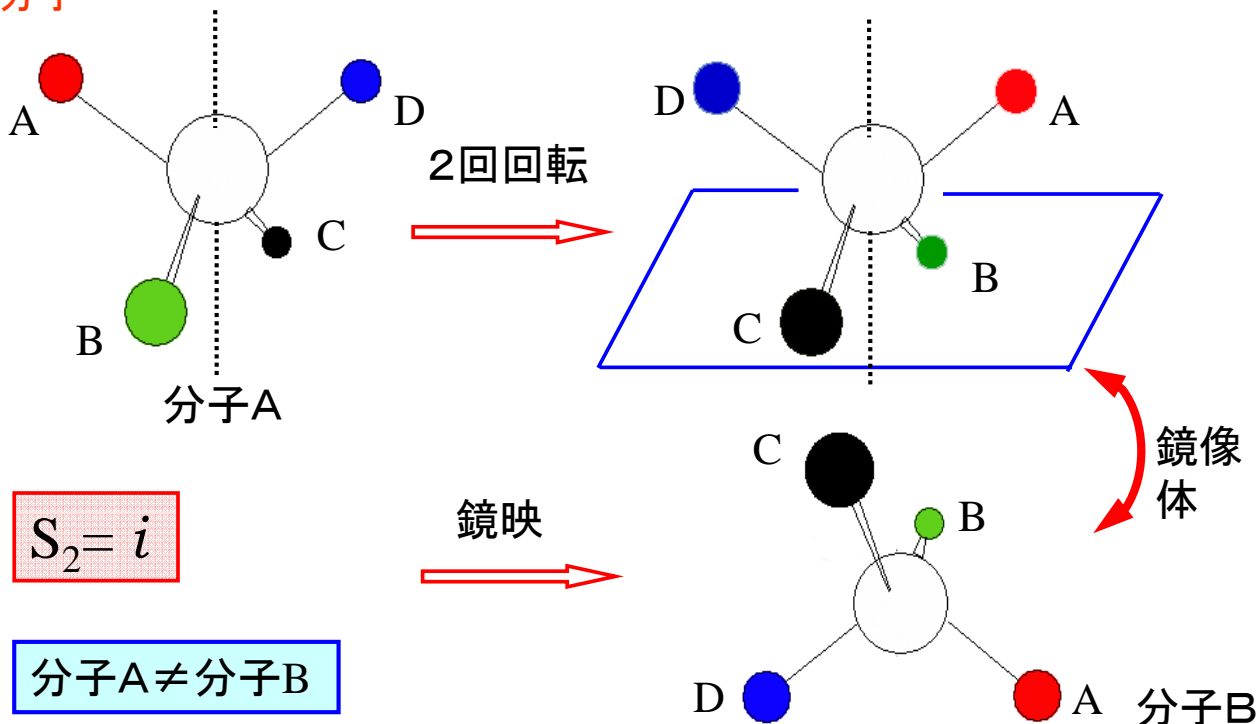
4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434



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。

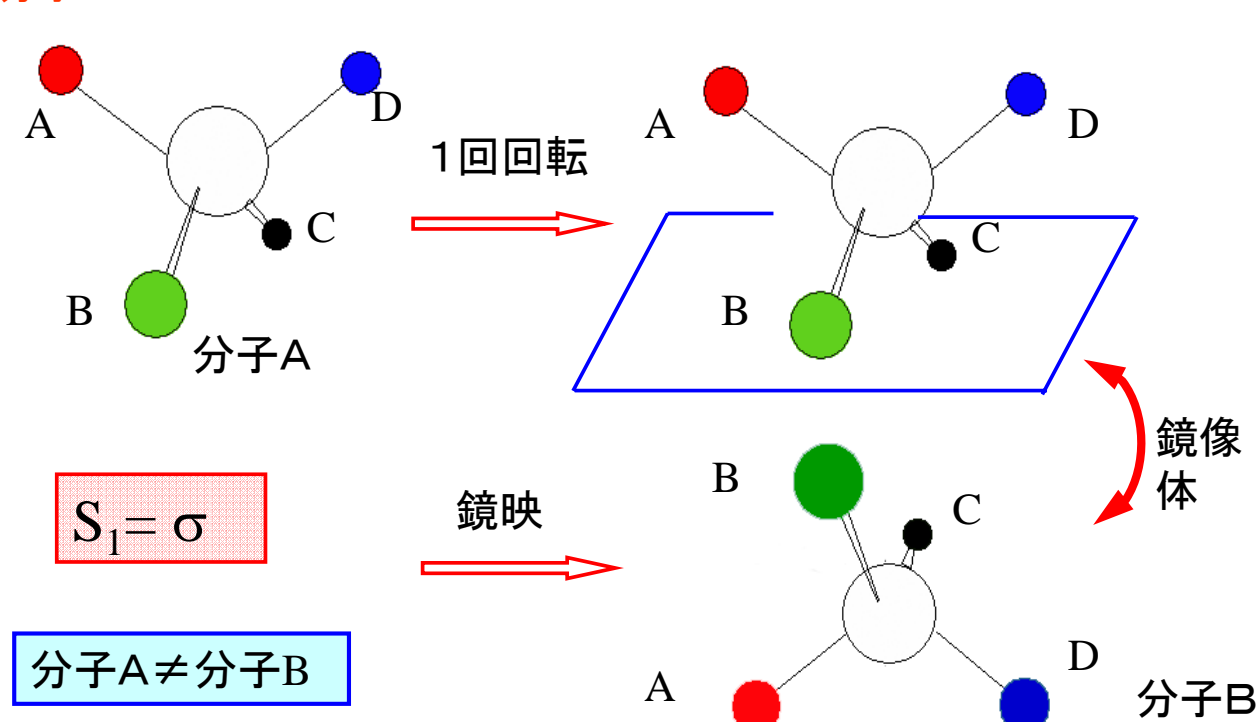
22

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。 23

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

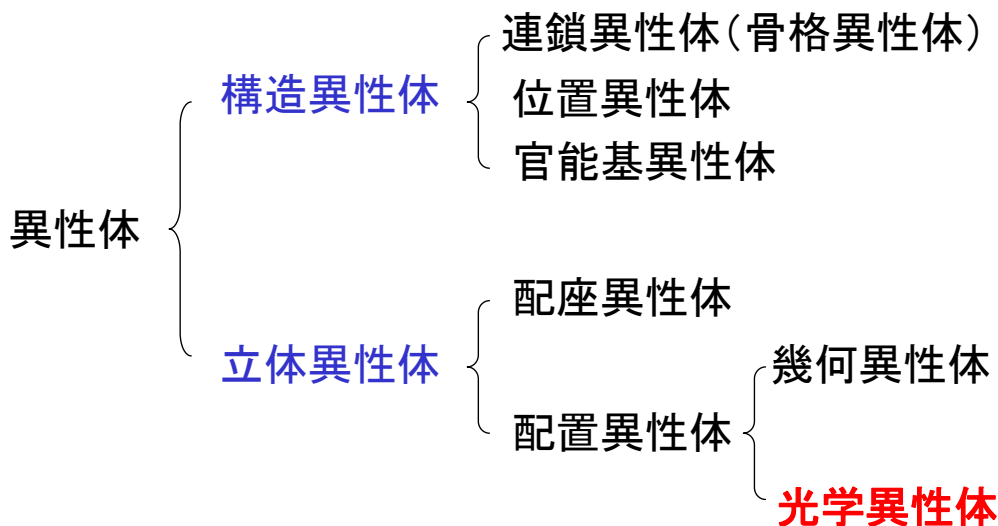


この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は1回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。 24

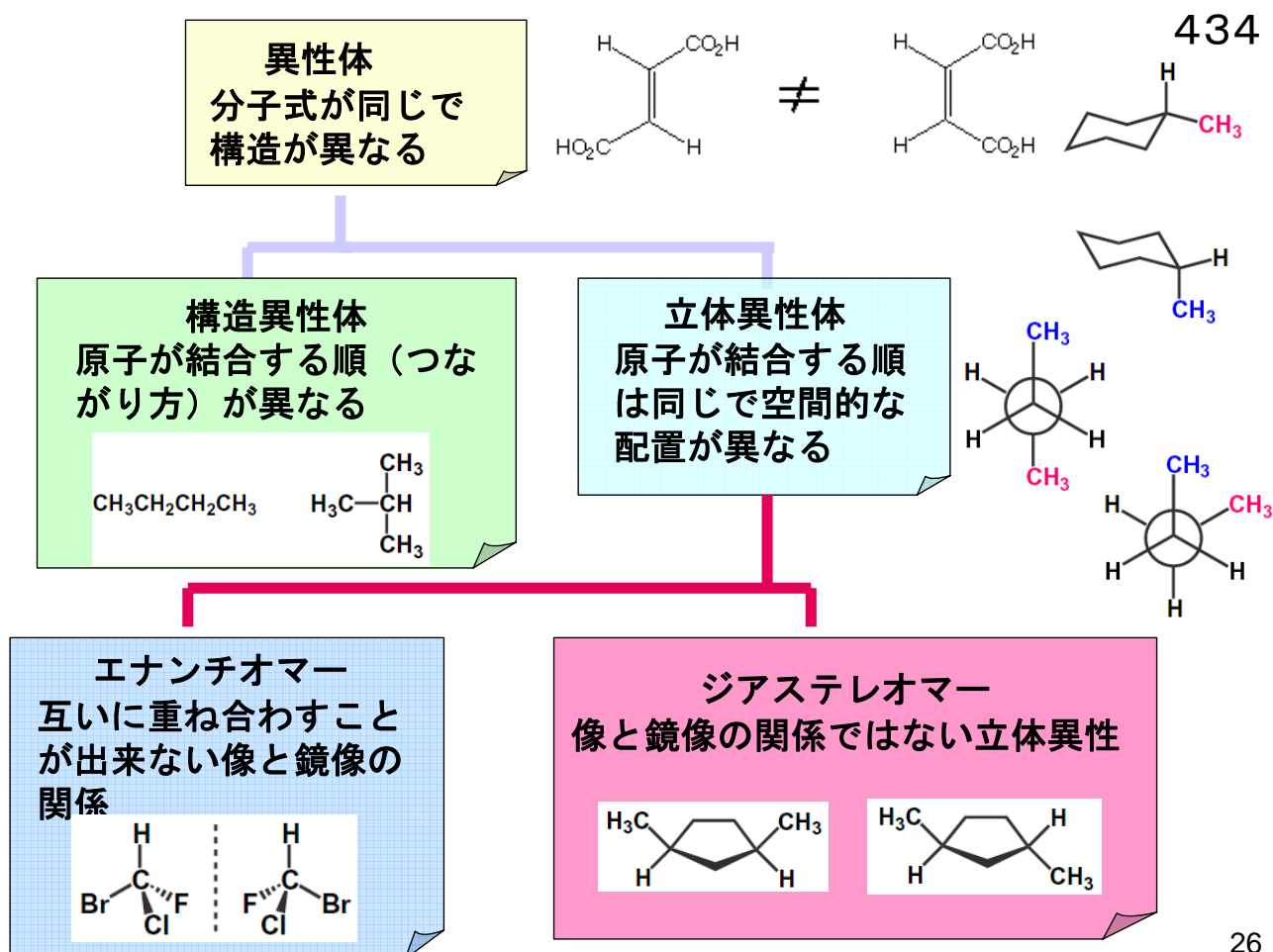
異性体:

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



25



26

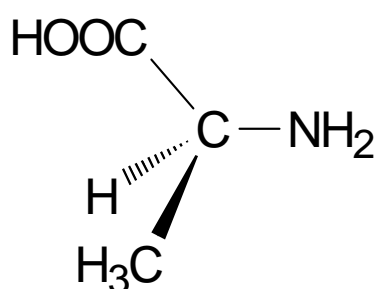
12・2 分子の対称による分類

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

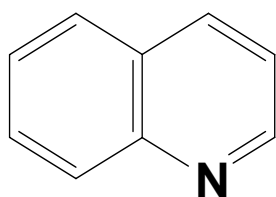


18 L-アラニン

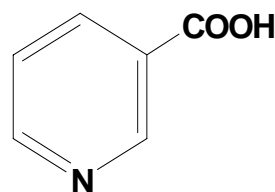
27

430

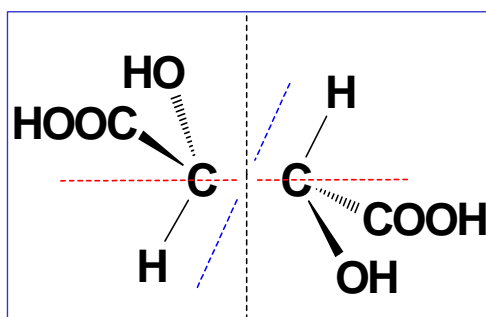
C_s 群: E以外に鏡面 σ のみを持つ分子は C_s 群に属す



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

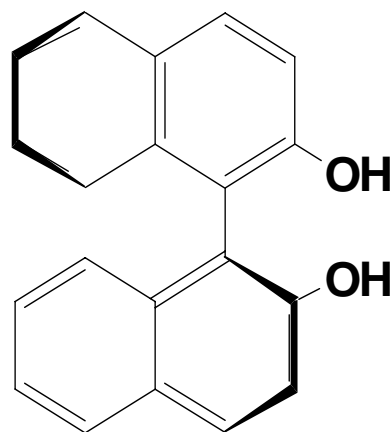
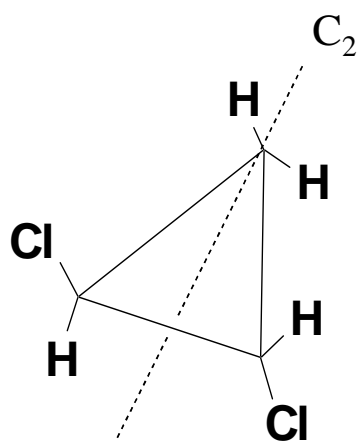
{ C_s 群は S_1 対称性を持つ.
 C_i 群は S_2 対称性を持つ.

3 メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ: C_i

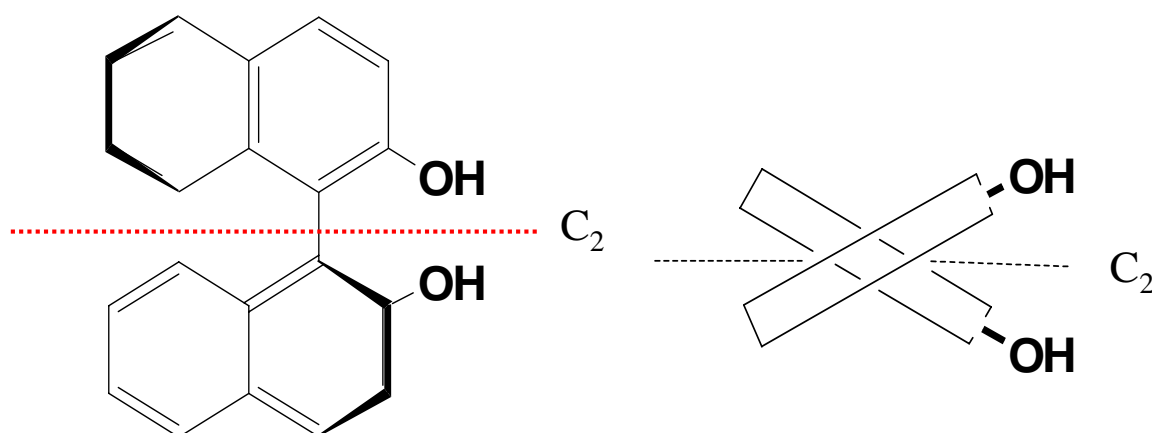
28

(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

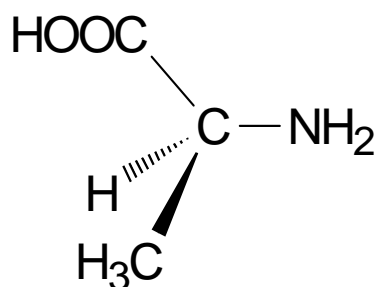
 C_2 群

29

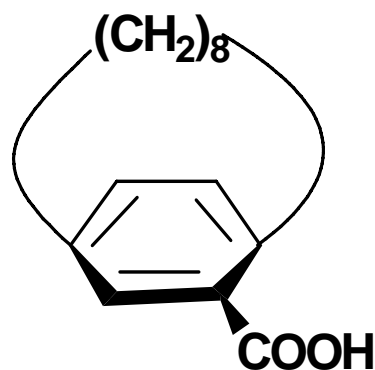
 C_2 群

30

C_n 群に属する分子はキラルである



L-アラニン



パラシクロファン

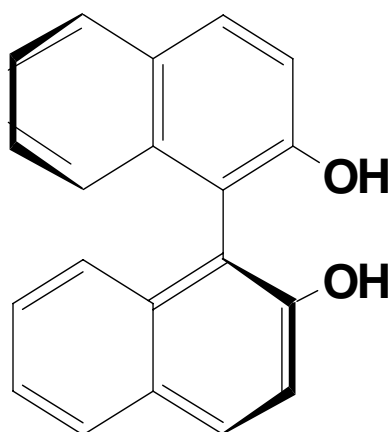
C_1 群：中心不斉

不斉炭素(4つの異なる原子(または原子団)と結合している炭素)を持つ

C_1 群：面不斉

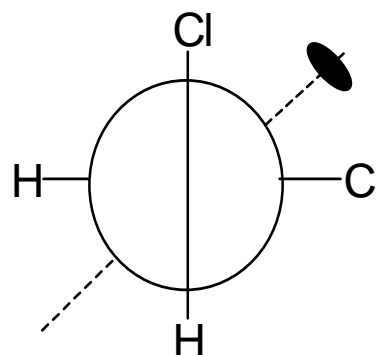
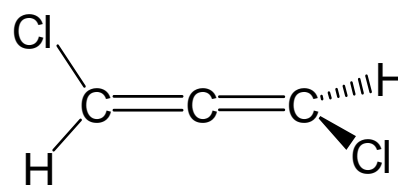
不斉炭素を持たないがキラルである

31



C_2 群：軸不斉

不斉炭素を持たないがキラルである



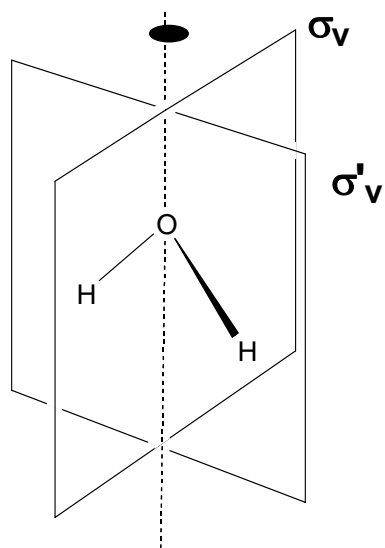
アレン

C_2 群：軸不斉

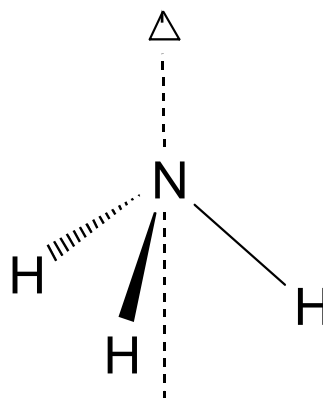
32

(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

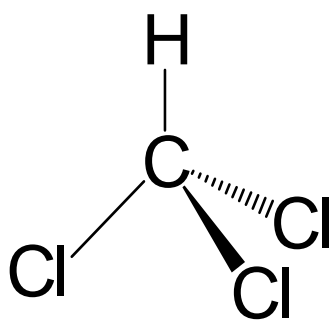


H_2O
 C_{2v}

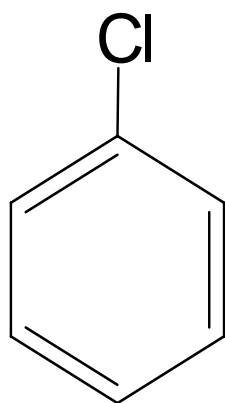


NH_3
 C_{3v}

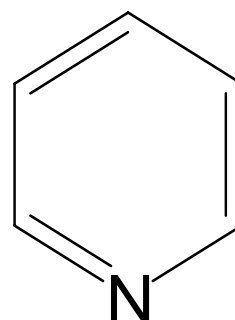
33



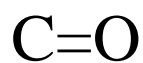
$CHCl_3$ C_{3v}



C_6H_5Cl C_{2v}



ピリジン C_{2v}

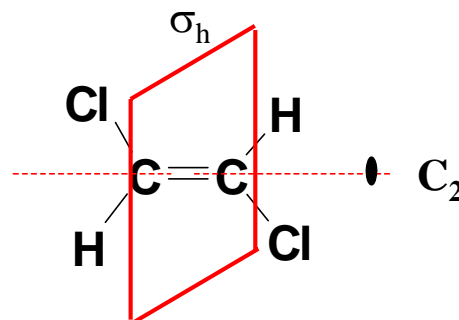
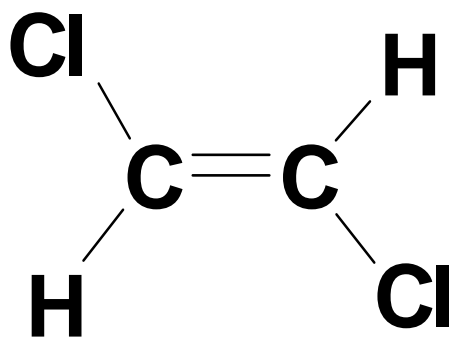


一酸化炭素 $C_{\infty v}$

34

(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

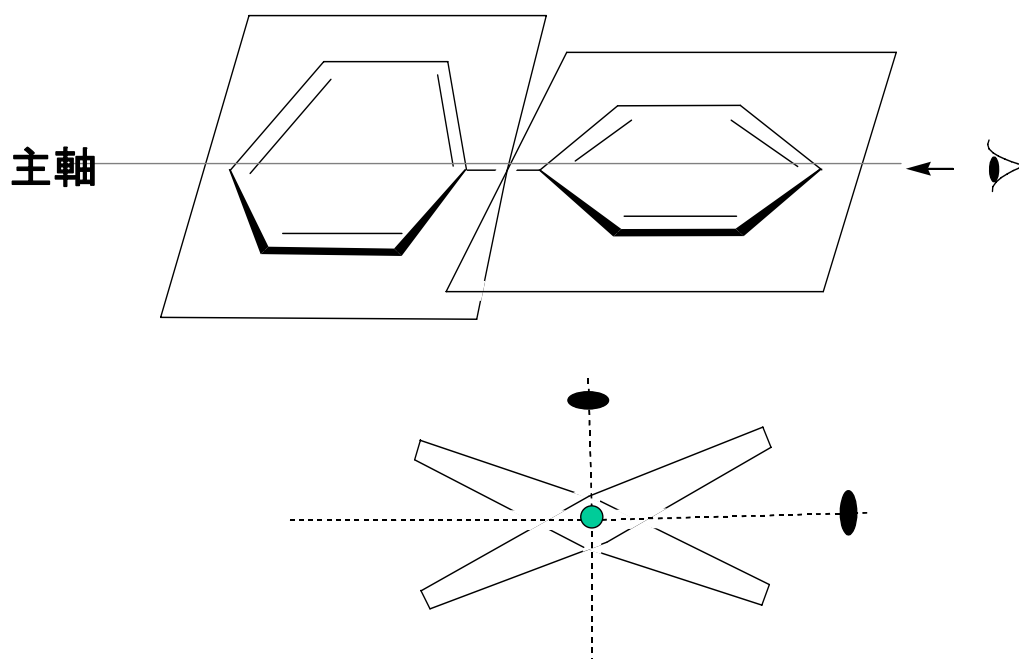
恒等, n 回回転軸とそれに垂直な鏡面を持つ: C_{2h}

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。

35

(c-1) D_n 点群

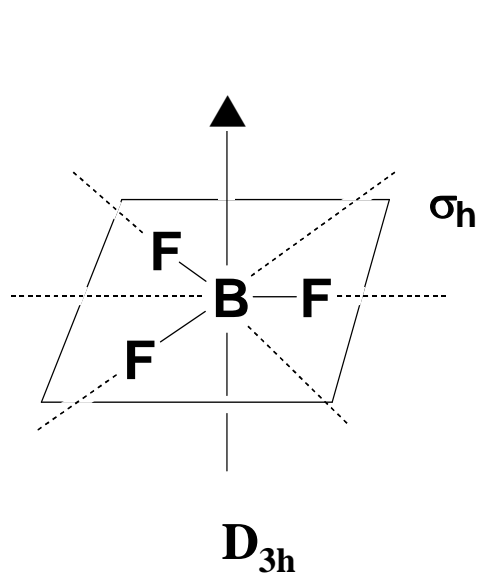
C_n 軸を1本と, この C_n 軸に垂直な C_2 軸を n 本持つ分子は D_n 点群に属す



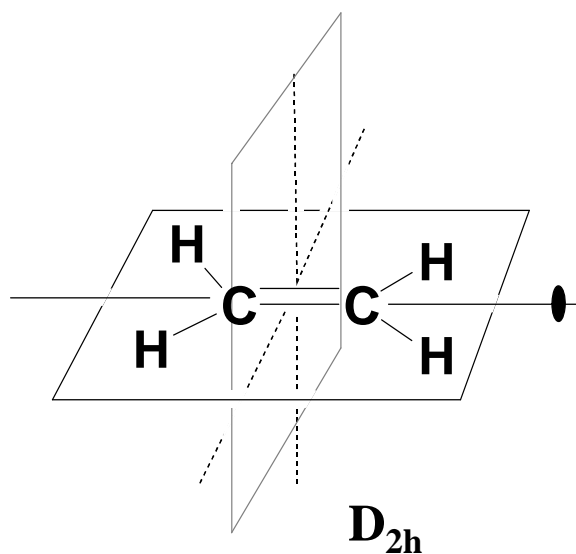
36

(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

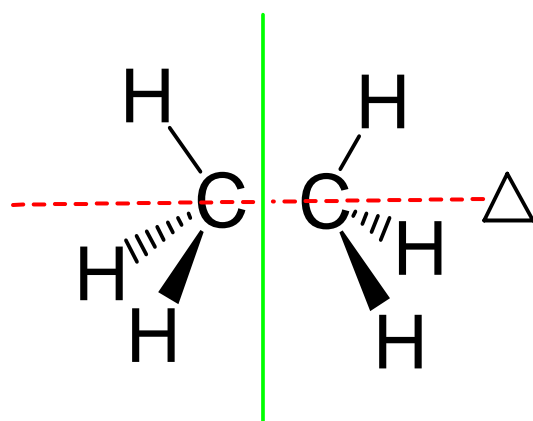


8 三フッ化ホウ素

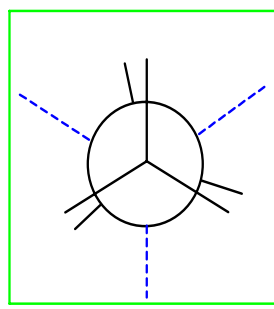


9 エテン (エチレン)

37



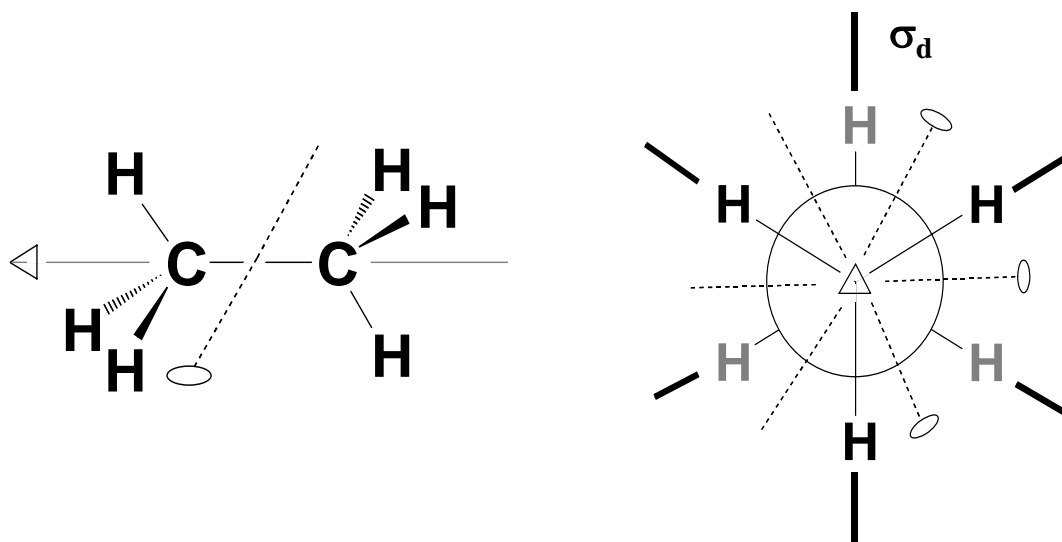
eclipsed conformation

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

38

(c-3) D_{nd} 点群

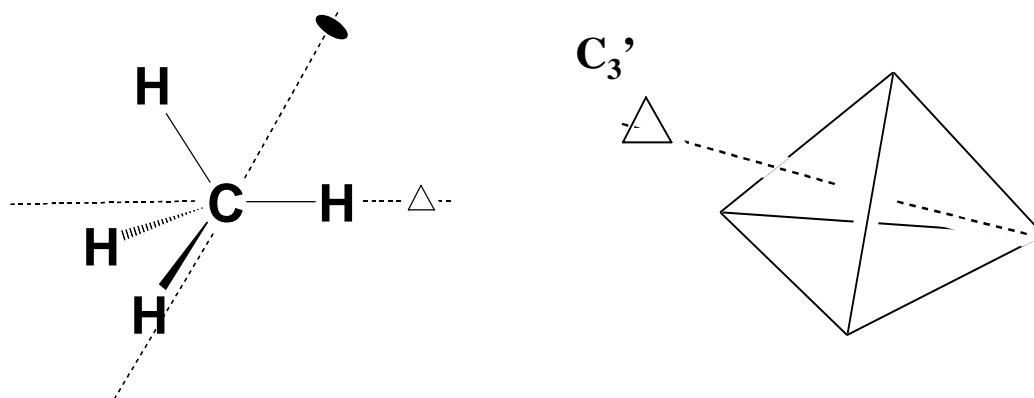
D_n 群の要素を持ち, かつ全ての隣接した C_2 軸の間の角を2等分する垂直な n 個の鏡面 (σ_d 面) を持つ分子は D_{nd} 点群に属す



39

(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

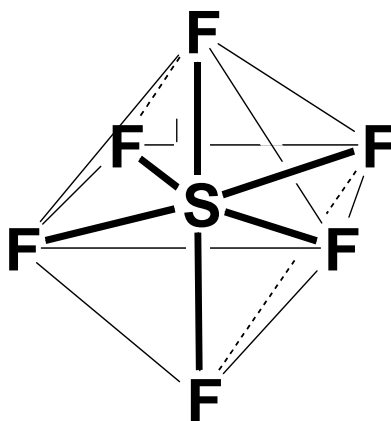


4本の C_3 軸を持つ正四面体の分子

40

(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



41

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。

42

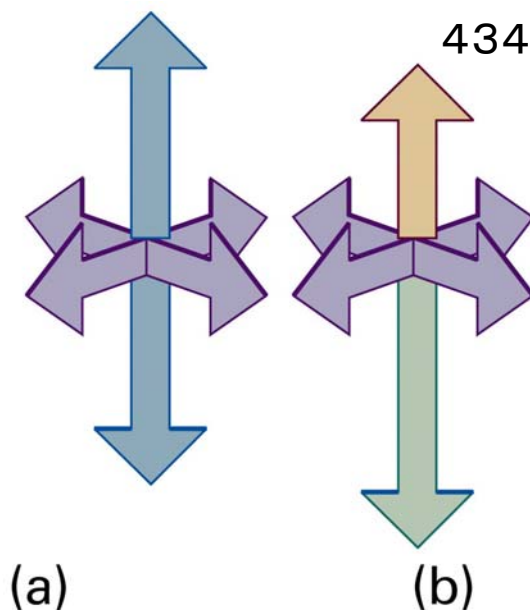
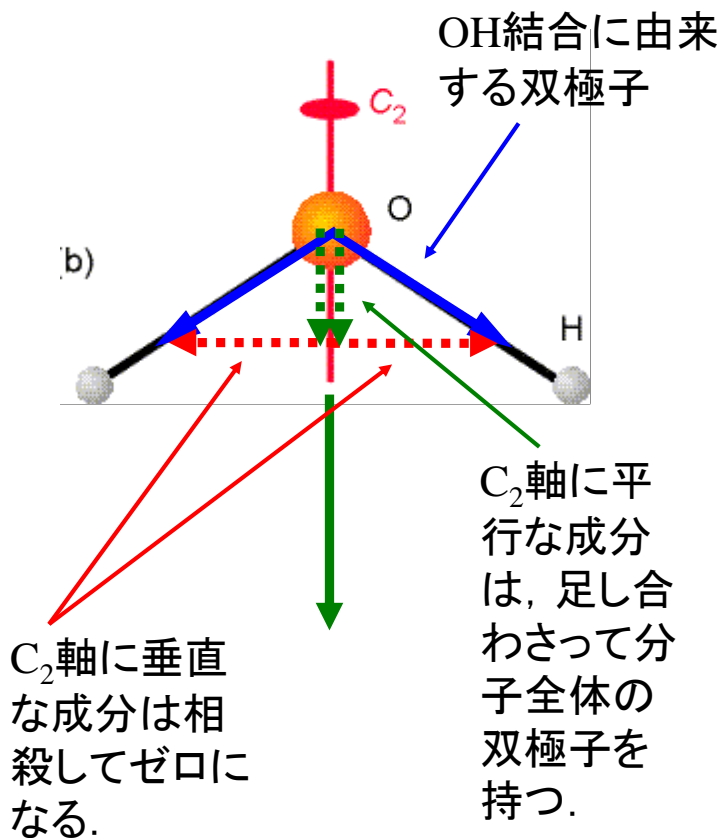
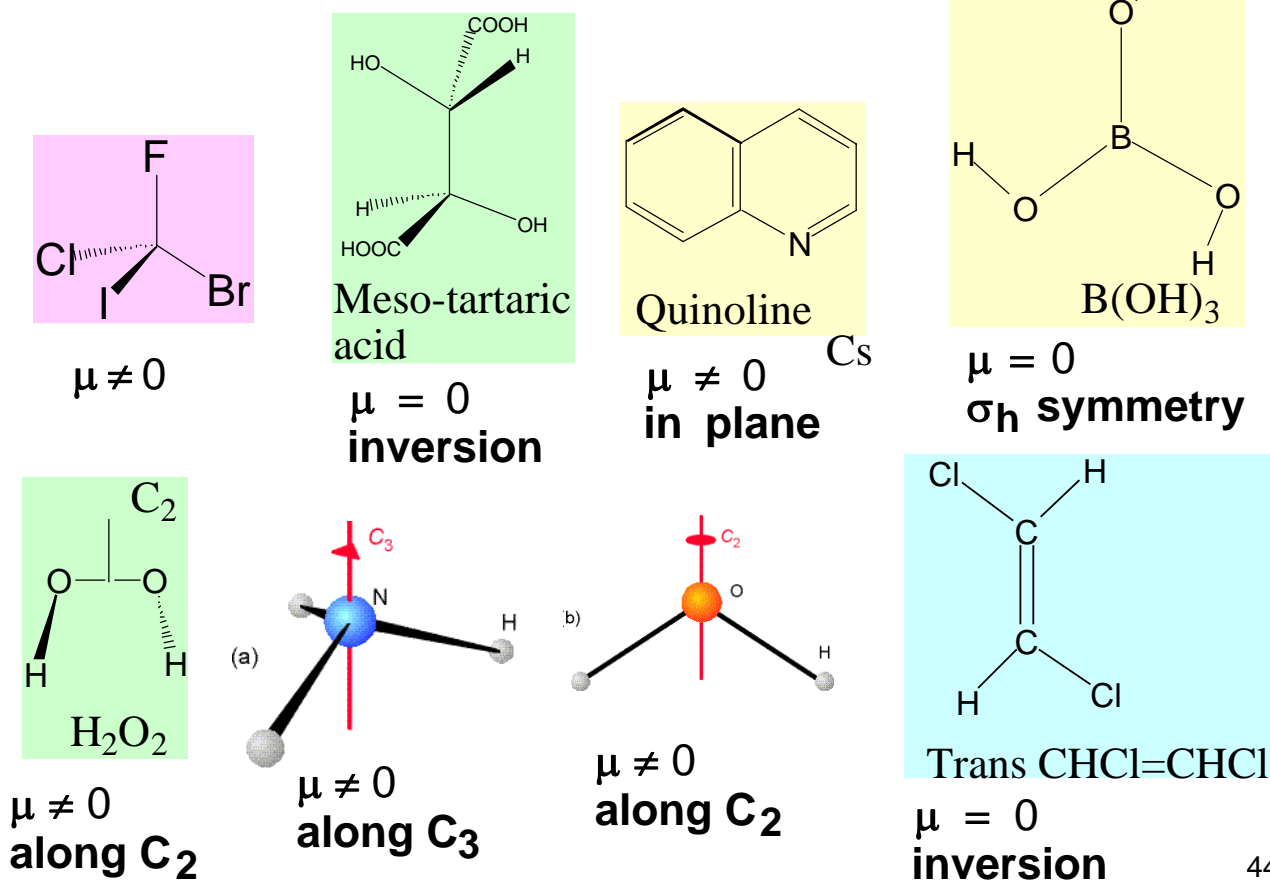


Figure 12-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

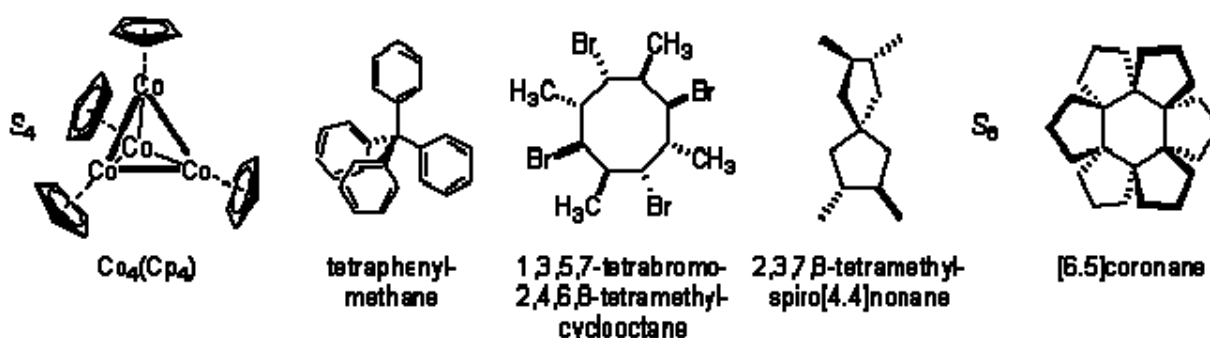
図12・13 (a) C_n 軸を持つ分子は、この軸に垂直な双極子をもつことはできないが、(b)この軸に平行な双極子をもっているもよい。

電気双極子モーメント μ

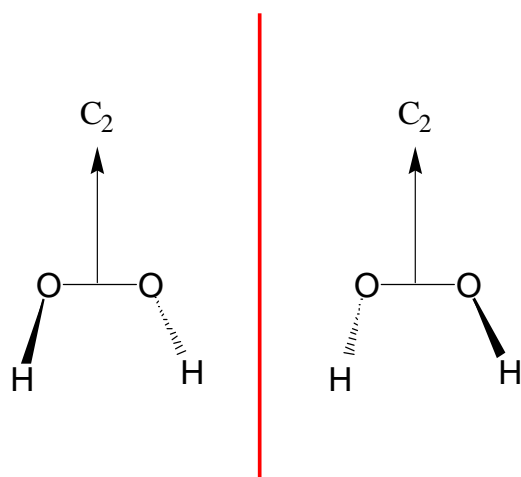


キラルな分子とは、自分自身の鏡像と重ね合わせられない分子のことである。キラルな分子とその鏡像の相手とは、異性体の鏡像体(エナンチオマー)を形成し、偏光面を同じだけ、しかし逆方向に回転させる。

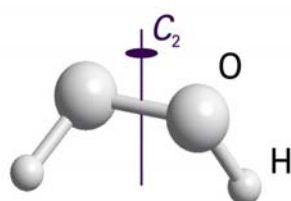
ある分子が回映軸 S_n をもたない場合に限り、その分子はキラルで、光学活性になり得る。鏡面(S_1)または反転中心(S_2)を持つ分子はアキラルである。 S_4 分子は反転中心を持たないが S_4 軸があるためにアキラルである。



45

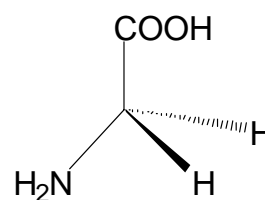
5 過酸化水素 $HOOH$

キラルである

5 Hydrogen peroxide, H_2O_2

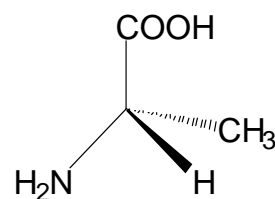
 Marginal 12.5
 Atlas Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2000 John Wiley and Sons, Inc.

19 グリシン



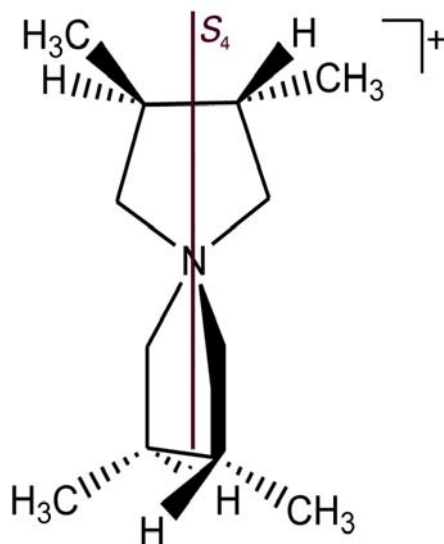
キラルでない(鏡面がある)

18 L-アラニン



キラルである

46

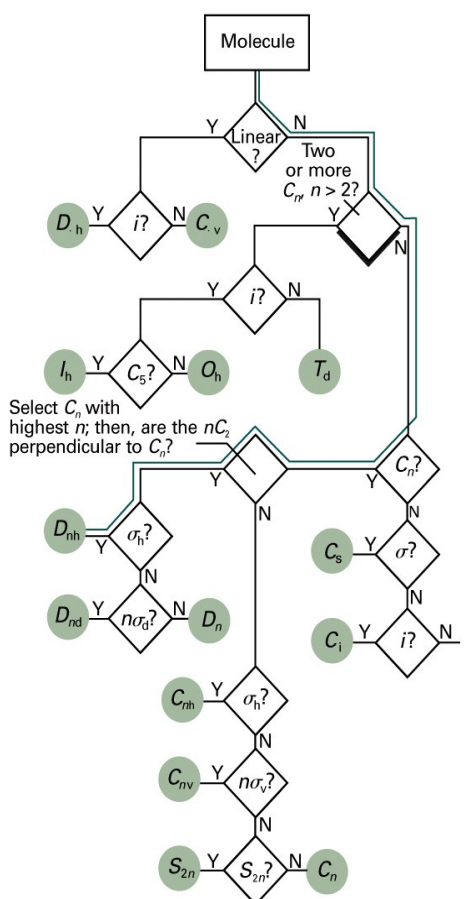


Marginal 12-20
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

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。

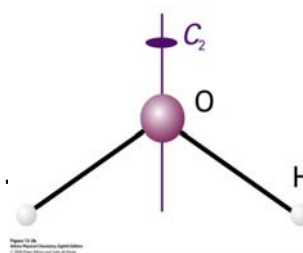
47

429



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) C_2 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.

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

48

対称性と群論

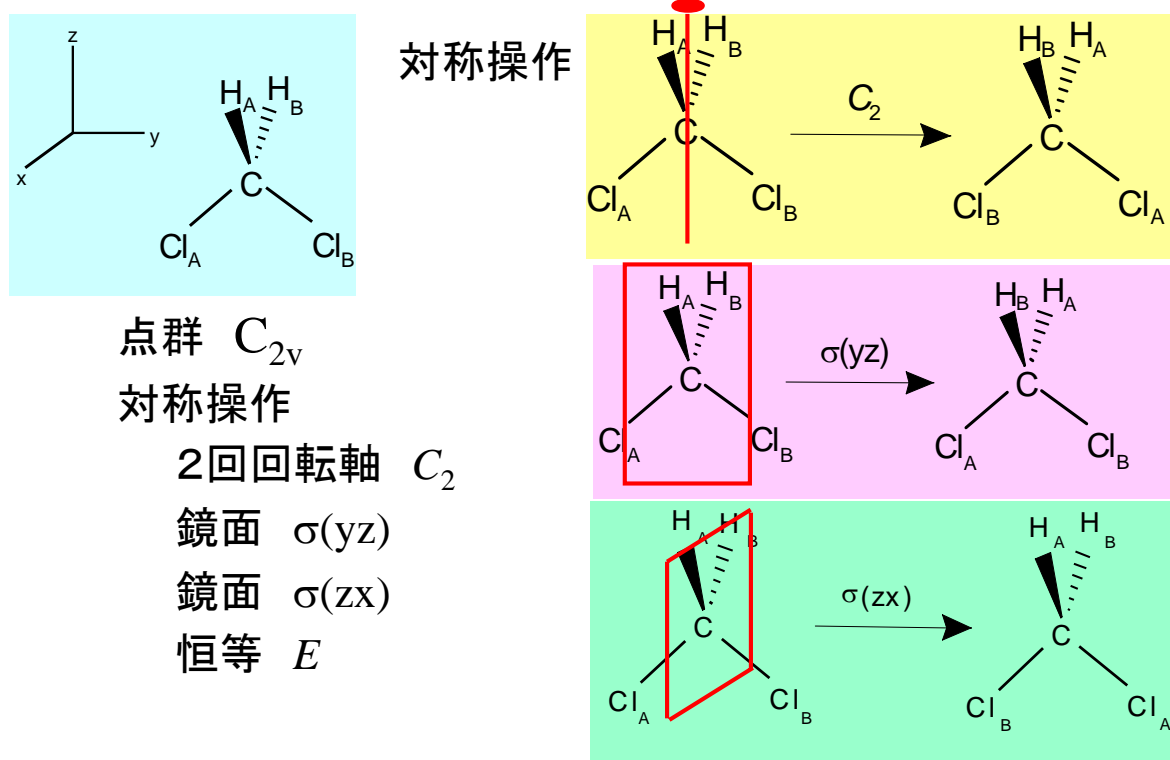
いくつかの要素(element)からなる集合を考えたとき, それらの要素に対する演算が定義されており, 次の4つの性質を満たすとき, その集合は群をなすという.

- (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.

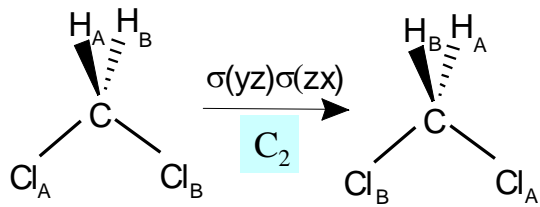
49

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.

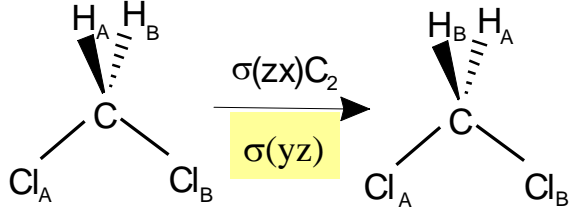


50

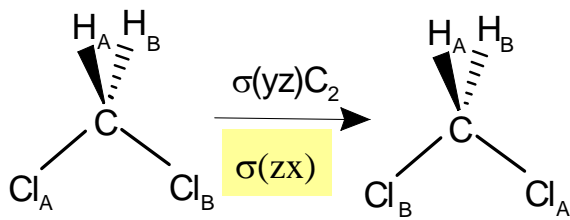


$$C_2 = \sigma(yz) \cdot \sigma(zx)$$

積の操作=(第二の操作)・(第一の操作)

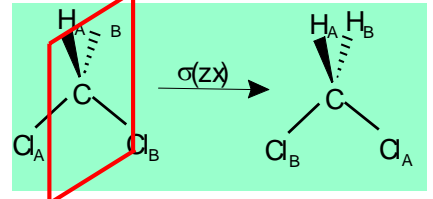
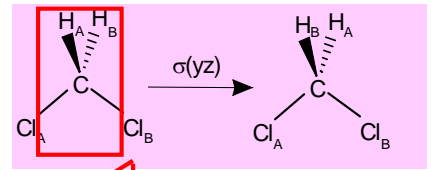
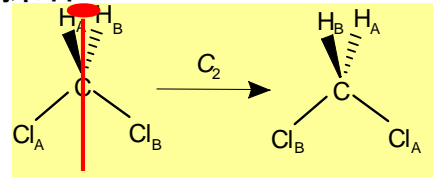
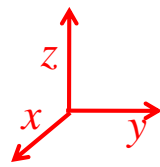


$$\sigma(yz) = \sigma(zx) \cdot C_2$$



$$\sigma(zx) = \sigma(yz) \cdot C_2$$

対称操作



点群C_{2v}の対称操作の積

		第二の操作			
		E	C ₂	σ_{yz}	σ_{zx}
第一の操作	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

51

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, C₂}が別の点群C₂であることを示している. この場合, **点群C₂は点群C_{2v}の部分群である**という.

52

点群 C_{3v} の対称操作と対称要素

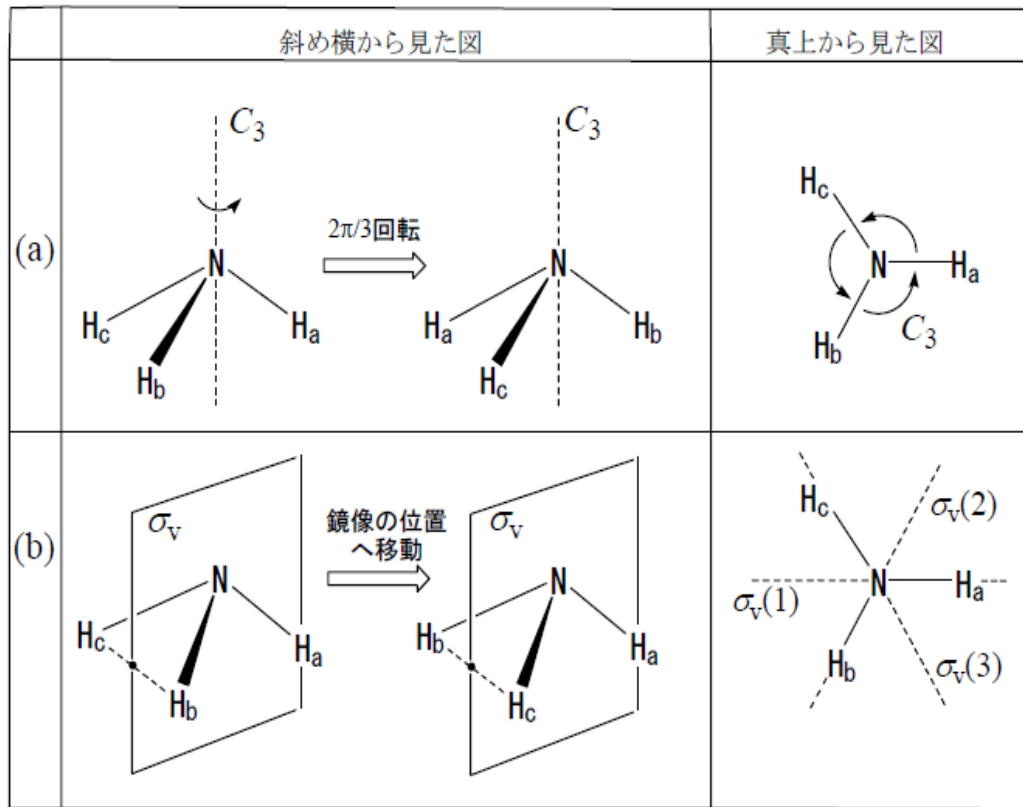


図 7. 1. NH_3 の対称操作と対称要素。(a) 3 回回転と 3 回回転軸、(b) 反射と対称面

53

点群 C_{3v} の対称操作の積

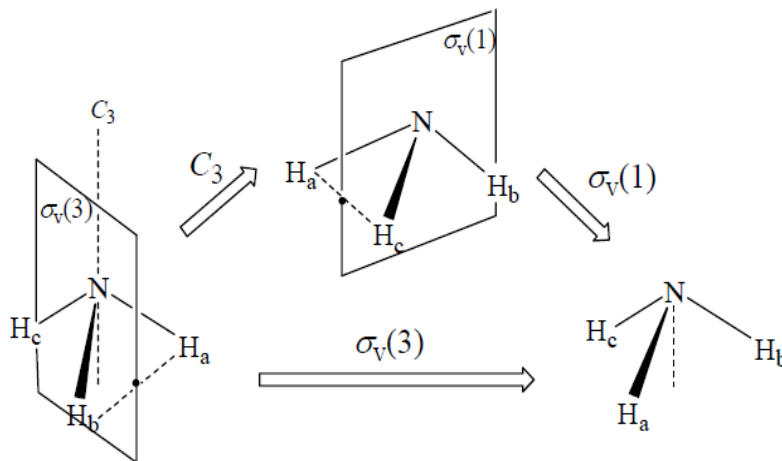


図 10. NH_3 における対称操作の積。 C_3 と $\sigma_v(1)$ を連続して操作すると $\sigma_v(3)$ となる。

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 $120^\circ \times 2 = 240^\circ$ 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 $120^\circ \times 3 = 360^\circ$ 回転する。これを恒等操作 E とする。

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

54

表 3. C_{3v} の対称操作の積($B \cdot A$)

$A \backslash B$	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
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	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.

6月18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, 「不斉炭素原子を持つこと」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.