

# 無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日1時間目116M講義室

第10回 6月24日

11・5 配位結合

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

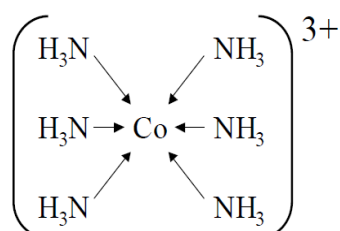
EX

## (4)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  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{H}^+ \leftarrow \text{:NH}_3$ )

金属錯イオン



ヘキサアンミンコバルト(III)イオン

2

## 配位数と配位子

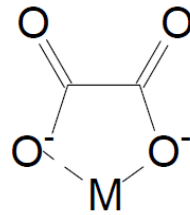
イオン結晶の結晶格子において，1個の原子に隣接する原子の数を配位数という．例えば，NaCl型結晶の場合配位数は6である．配位化合物の場合も，中心金属原子に電子対を供与する原子の数を配位数という．塩化物イオンやアンモニアのように配位原子が1つの配位子を単座配位子，シュウ酸アニオンやエチレンジアミンのように分子内に2つの配位原子を持つものを2座配位子という．

### 単座配位子の例

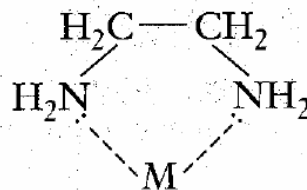
$\text{:Cl}^-$  塩化物イオン  
 $\text{:CN}^-$  シアノアニオン  
 $\text{:NH}_3$  アンモニア  
 $\text{H}_2\text{O}:$  水

$\text{:}$  非共有電子対

### 2座配位子の例


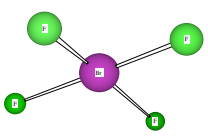
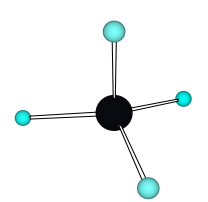
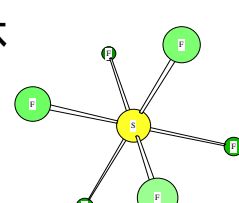


シュウ酸アニオン

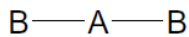


エチレンジアミン

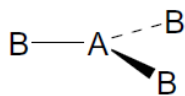
## 代表的な遷移金属錯体とその形

配位数	錯体の形	例
2	直線 	$[\text{CuCl}_2]^-$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{AuCl}_2]^-$
4	正方平面 	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
4	正四面体 	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ , $[\text{MnCl}_4]^{2-}$
6	正八面体 	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

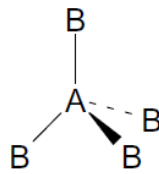
## VSEPR則



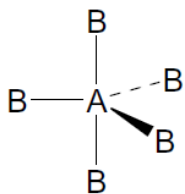
2 直線



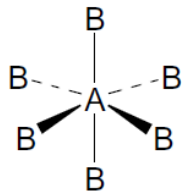
3 平面三角形



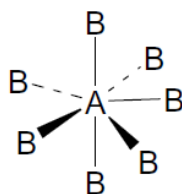
4 正四面体



5 三方両錐



6 正八面体



7 五方両錐

lp; lone pair 非共有電子対

bp; bonded pair 結合電子対

(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 $90^\circ$ より十分大きいときには無視できる。

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

5

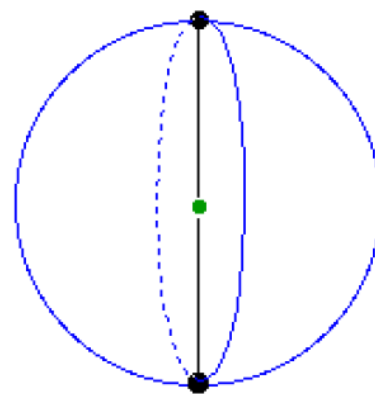
VSEPR則: 中心原子の周りに電子対を最も有利に配置する方法

1. 中心原子の原子核を球の中心に置く。
2. 電子対を、できるだけ互いに離れるように球の表面に配置する。

[1]電子対が2個の場合

電子対が直線的な配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は $180^\circ$

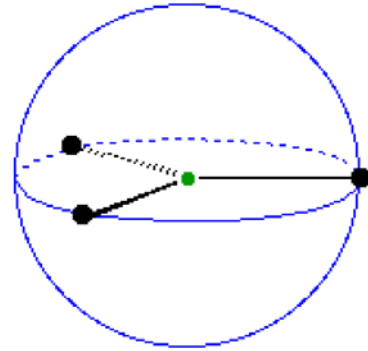


直線

[1] 電子対が3個の場合

電子対が三角形の配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は $120^\circ$

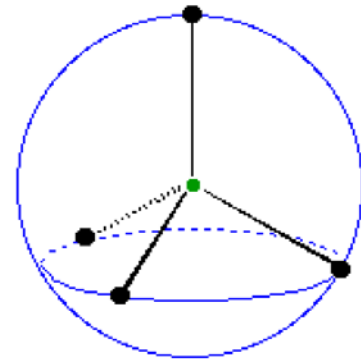
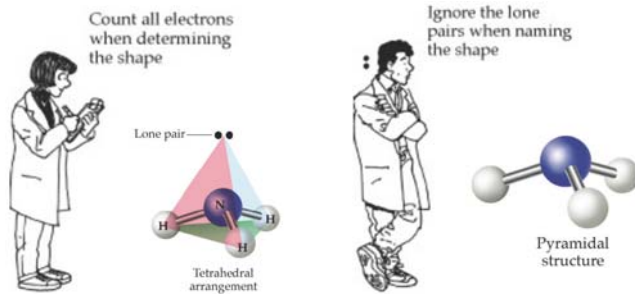


三角形

[2] 電子対が4個の場合

電子対が正四面体の配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は $109.5^\circ$



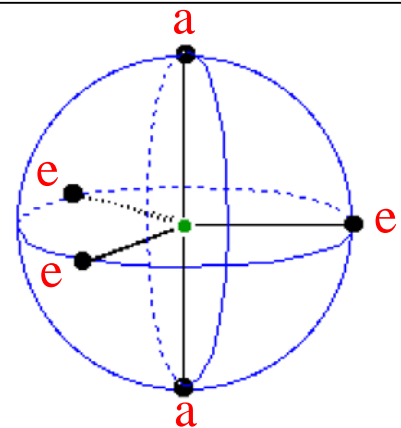
正四面体

[3] 電子対が5個の場合

電子対が三方両錐形の配置を取る。

エクソトリアル(e)の電子対—原子核—電子対の角度は $120^\circ$

アキシヤル(a)の電子対—原子核—電子対の角度は $180^\circ$

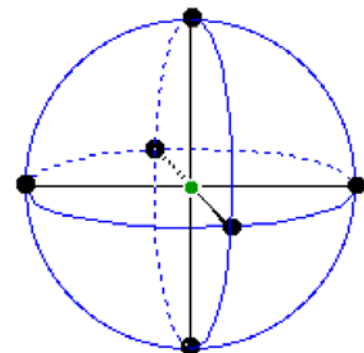


三方両錐

[4] 電子対が6個の場合

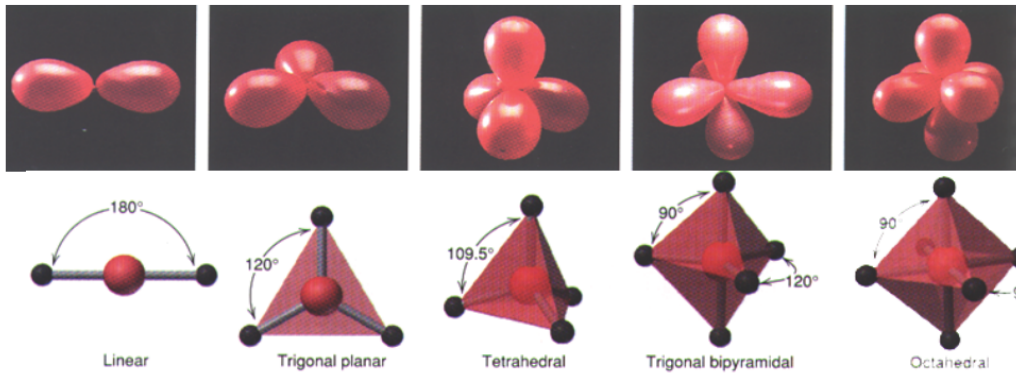
電子対が正八面体の配置を取る。

電子対—原子核—電子対の角度は $180^\circ$

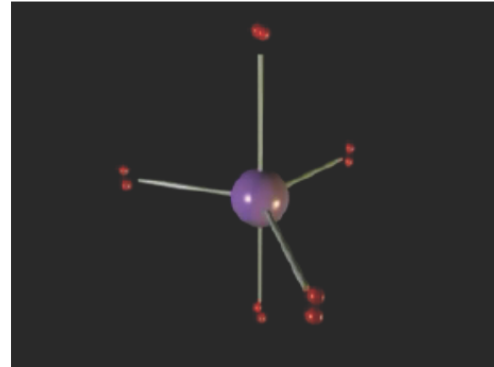


正八面体

# Shapes for Energy Minimization



Molecules assume a geometry that minimizes electrostatic repulsion as occurs when electron pairs are as far apart as possible.

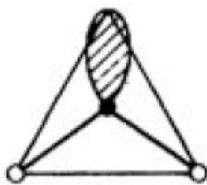


[http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/zCourse/All\\_Year/Ch100\\_OL/aMy\\_FileLec/04OL\\_LecNotes\\_Ch100/05\\_CompoundBonding/503\\_VSEPR/503\\_VSEPR.htm](http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/zCourse/All_Year/Ch100_OL/aMy_FileLec/04OL_LecNotes_Ch100/05_CompoundBonding/503_VSEPR/503_VSEPR.htm), San Diego Miramar College

## 平成26年度期末試験問題 無機化学の解答の一部

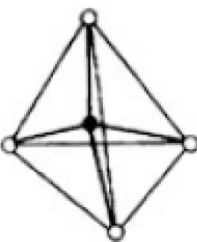
問(2) VSEPR 則に基づいて次の化合物の構造を図示せよ。ただし、非共有電子対がある場合には、[例]  $\text{NO}_2^-$  のように斜線で示してはっきりと分かるように図示せよ。

[例]  $\text{NO}_2^-$

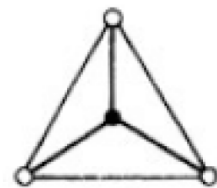


正四面体型  
(tetrahedral)

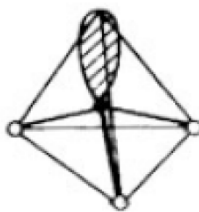
(1)  $\text{CH}_4$



(2)  $\text{BF}_3$

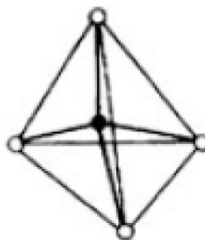


(3)  $\text{NH}_3$

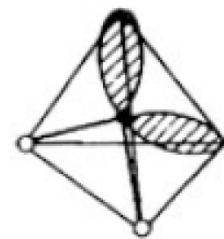


ピラミッド型  
(pyramidal)

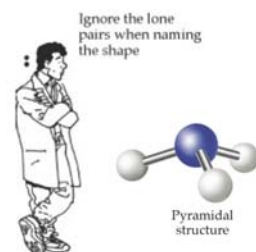
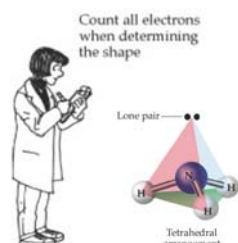
(4)  $\text{NH}_4^+$



(5)  $\text{H}_2\text{O}$

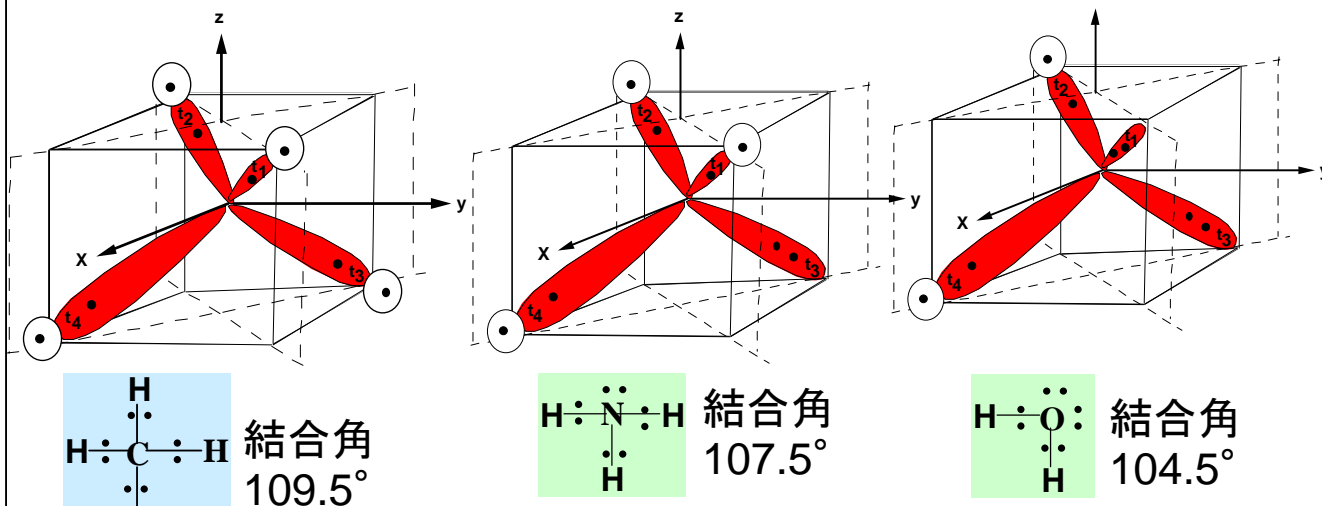


折れ線型  
(bent)



## (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)。

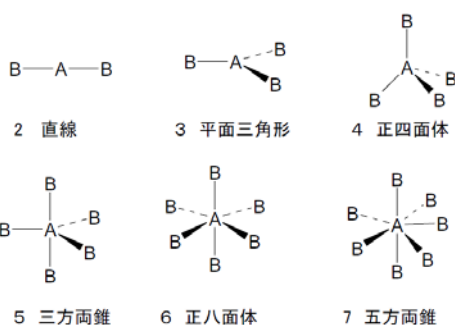


<http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/ziegler/Lec.chm373/lec24/>

11

## 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	$C_2H_2$
$sp^2$	三角形	$BCl_3$ , $C_2H_4$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$
$dsp^2$	平面正方形	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
$sp^3$	正四面体	$CH_4$ , $NH_4^+$ , $SiCl_4$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $Ni(CO)_4$
$sp^3d$	三方両錐	$PCl_5$ , $AsCl_5$
$d^2sp^3$	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
$sp^3d^2$	正八面体	$SiF_6^{2-}$ , $SF_6$ , $[FeF_6]^{3-}$



12

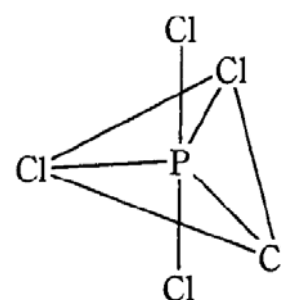
Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	$sp, pd, sd$
	Angular	$sd$
3	Trigonal planar	$sp^2, p^2d$
	Unsymmetrical planar	$spd$
	Trigonal pyramidal	$pd^2$
4	Tetrahedral	$sp^3, sd^3$
	Irregular tetrahedral	$spd^2, p^3d, dp^3$
	Square planar	$p^2d^2, sp^2d$
5	Trigonal bipyramidal	$sp^3d, spd^2$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

\* 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

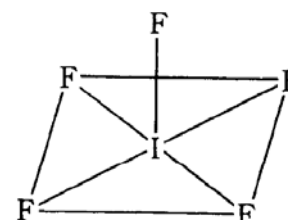
$dsp^3$ 混成:  $d_{z^2}$ 軌道と $s, p_x, p_y, p_z$ 軌道の混成

[PCl<sub>5</sub>] 三方両錐型



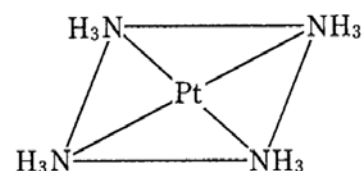
$dsp^3$ 混成:  $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $s, p_x, p_y, p_z$ 軌道の混成

[IF<sub>5</sub>] 正方錐型



$dsp^2$ 混成:  $d_{x^2-y^2}$ 軌道と $s, p_x, p_y$ 軌道の混成

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 正方平面型



$d^2sp^3$ 混成:  $(n-1) d_z^2, (n-1) d_{x^2-y^2}, ns, np^3$ 軌道の混成

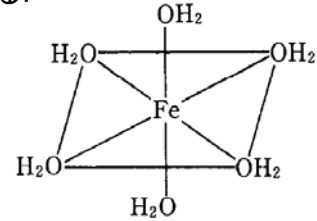
d軌道は1つ下の殻に由来する(内部軌道錯体)



$d^2sp^3$ 混成軌道

中心金属のd電子はこのd軌道に入る。

配位子の電子はこの $d^2sp^3$ 混成軌道に入る。



$sp^3d^2$ 混成:  $ns, np^3, nd_z^2, nd_{x^2-y^2}$ 軌道の混成

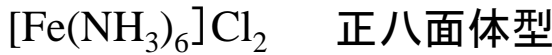
d軌道はs, p軌道と同じ殻に由来する(外部軌道錯体)



$sp^3d^2$ 混成軌道

中心金属のd電子はこのd軌道に入る。

配位子の電子はこの $sp^3d^2$ 混成軌道に入る。



### 内部および外部軌道錯体

元素	不対電子数	$d^2sp^3$ 混成* <sup>1</sup>	不対電子数	$sp^3d^2$ 混成* <sup>2</sup>
Cr(II)	2	$[Cr(dipy)_3]Br_2$ * <sup>3</sup>	4	$K_4[CrCl_6]$
Fe(III)	1	$K_3[Fe(CN)_6]$	5	$Fe(acac)_3$ * <sup>4</sup>
Fe(II)	0	$[Fe(dipy)_3](ClO_4)_2$	4	$[Fe(NH_3)_6]Cl_2$

\*<sup>1</sup> 内部軌道 ( $3d^24s4p^3$ ).

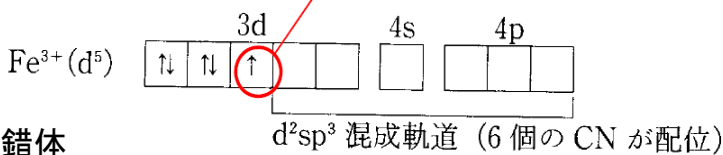
\*<sup>2</sup> 外部軌道 ( $4s4p^34d^2$ ).

\*<sup>3</sup> dipy: 2, 2'-dipyridyl.

\*<sup>4</sup> acac: acetylacetonone.

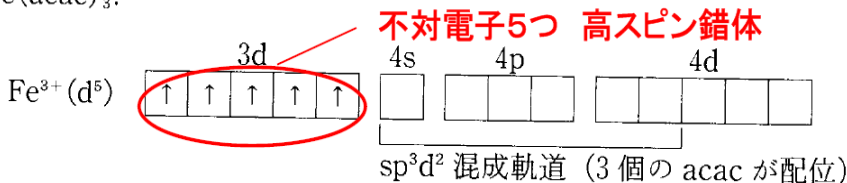
#### 内部軌道錯体

(a)  $K_3Fe(CN)_6$ :



#### 外部軌道錯体

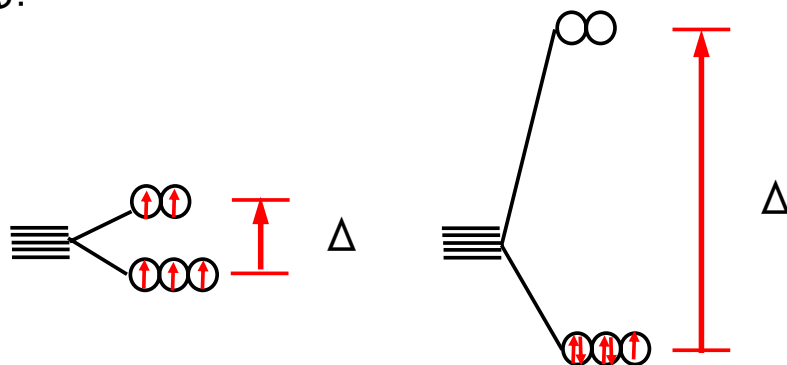
(b)  $Fe(acac)_3$ :





## 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 $\Delta$ の大きさが異なり、電子配置によって中心金属の未対電子の数(スピン状態)が違ってくる。

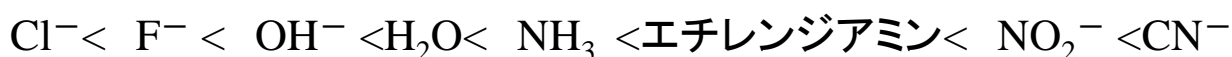


高スピンの $d^5$ 配置  
[Fe(acac)<sub>3</sub>]

低スピンの $d^5$ 配置  
K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

弱い配位子

強い配位子



17

## 授業内容

1. 量子化学とは・量子力学の起源
2. 古典力学の破綻：波と粒子の二重性・熱容量
3. シュレディンガー方程式・波動関数のボルンの解釈
4. 量子力学の基本原則・並進運動：箱の中の粒子
5. 振動運動：調和振動子・回転運動：球面調和関数
6. 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
7. 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
8. 異核二原子分子・種々の化学結合：共有結合・原子価結合と分子軌道法
9. 種々の化学結合：イオン結合・配位結合・金属結合
10. 分子の対称性（1）対称操作と対称要素
11. 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
12. 配位化合物の異性体：構造異性と立体異性
13. 結晶構造（1）7晶系とブラベ格子・ミラー指数
14. 結晶構造（2）種々の結晶格子・X線回折・ブラッグの法則
15. 分子性固体・セラミックス・ガラス
16. 期末試験

18

## 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.

19

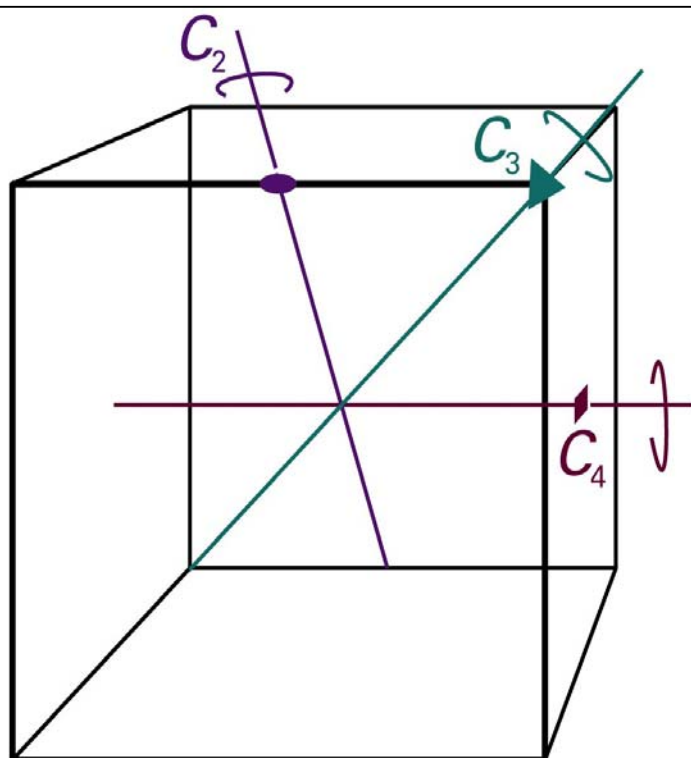
 $C_2$ : 2回軸 $C_3$ : 3回軸 $C_4$ : 4回軸 $n$ 回回転軸 $C_n: n = 360^\circ/\theta$  $\theta = 90^\circ$ のとき4回回転軸

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. 回転軸を慣用の記号で示してある.

20

# 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。

21

**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	$O_h$	$m\bar{3}m$						

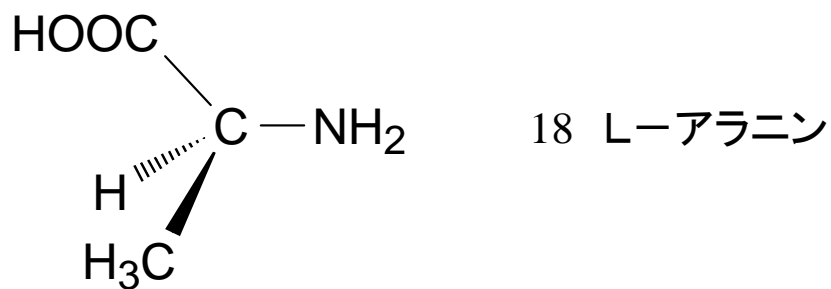
\* In the International system (or Hermann–Mauguin system) for point groups, a number  $n$  denotes the presence of an  $n$ -fold axis and  $m$  denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements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

22

## (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.

23

## (2) 対称軸のまわりの回転 rotation $C_n$

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

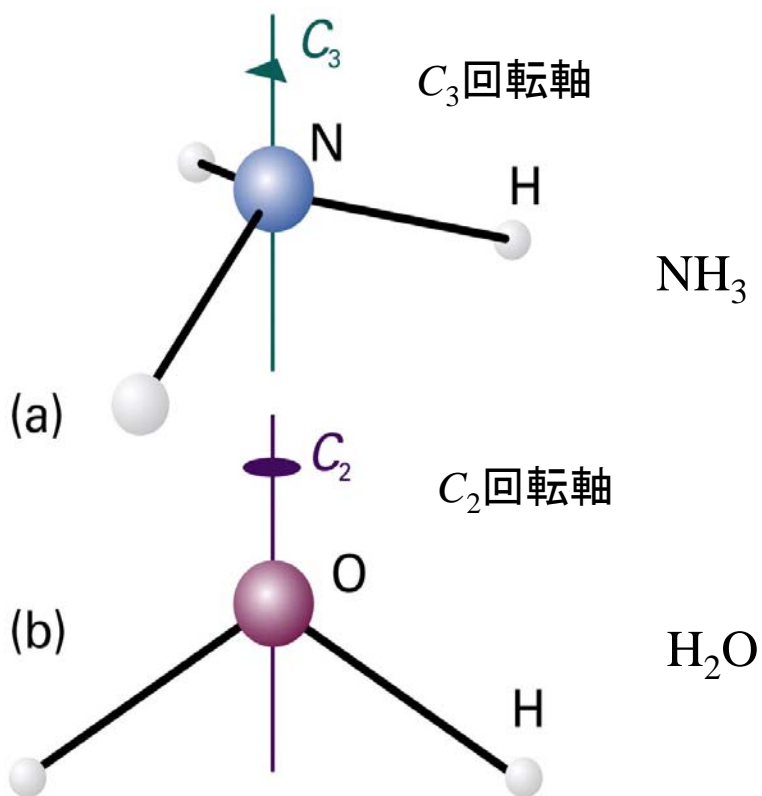


Figure 12-2  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

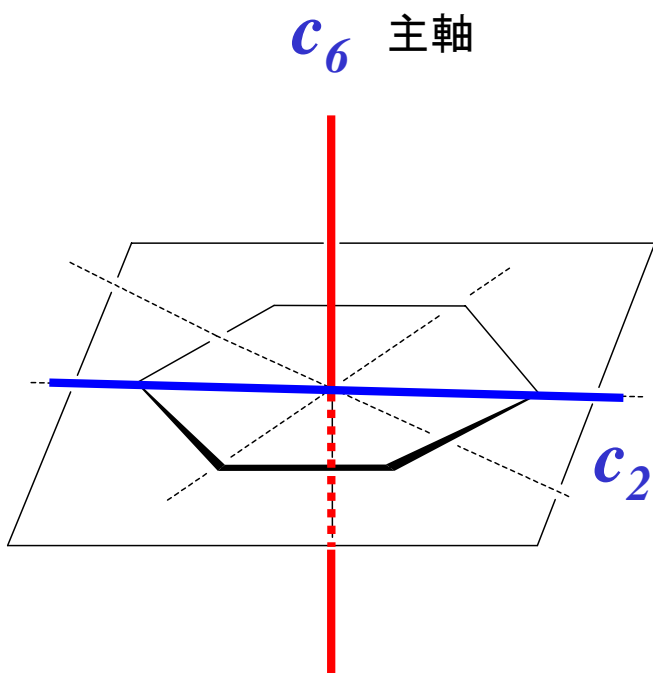
24

## 対称軸の選び方

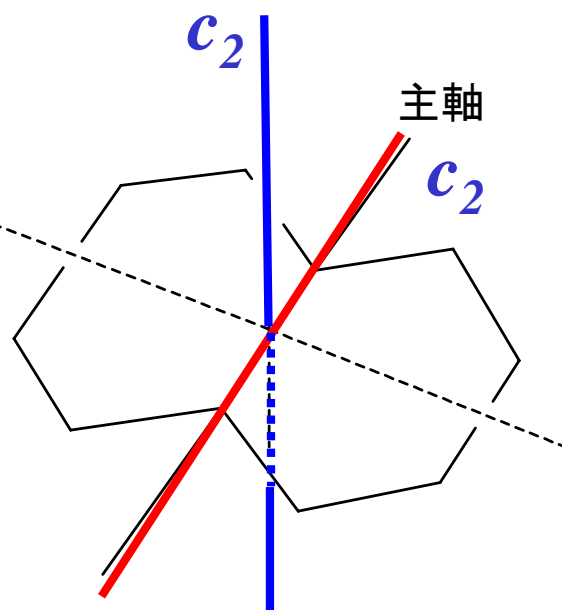
### 主軸:

- (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.

25



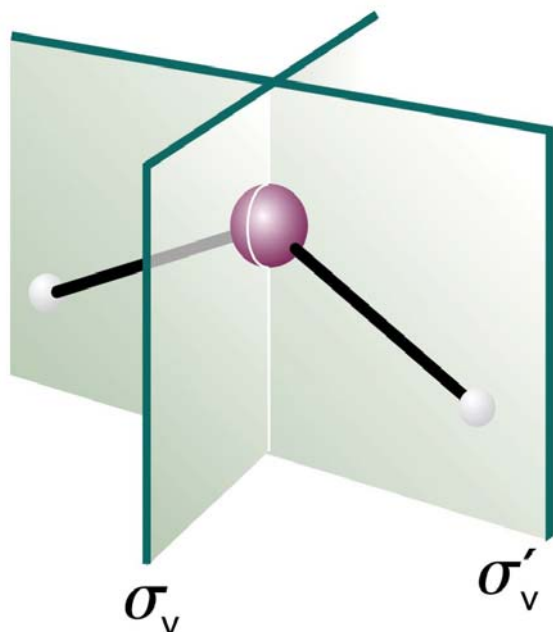
$C_6$ 回転軸が主軸となる



より多くの原子を通る $C_2$ 回転軸が主軸となる

26

### (3) 対称面での鏡映 reflection $\sigma$



$\sigma_v$  : 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<sub>2</sub>O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)  $\sigma_v$ と $\sigma'_v$ である.

二等分鏡面 : 主軸に直交するC<sub>2</sub>軸を二等分するC<sub>2</sub>軸と主軸とを含む鏡面

(d:dihedral)

$\sigma_d$

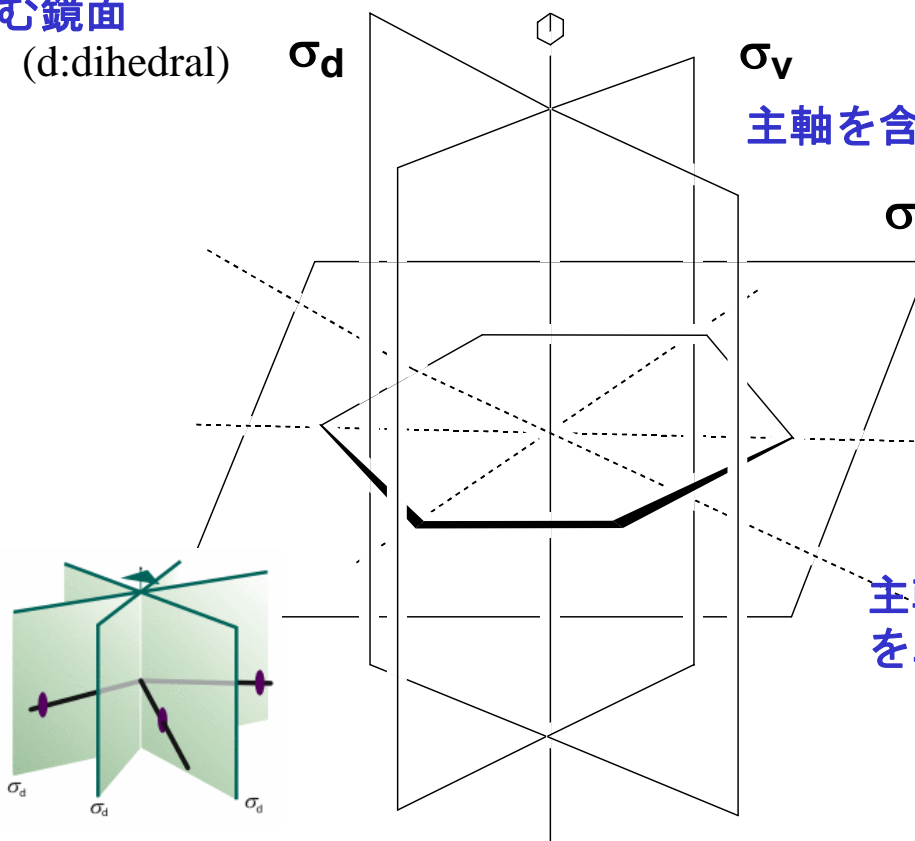
$\sigma_v$

主軸を含む鏡面 (v:vertical)

$\sigma_h$ 主軸に垂直な鏡面

(h:horizontal)

主軸に直交するC<sub>2</sub>軸  
を二等分するC<sub>2</sub>軸



## (4) 対称中心による反転 inversion $i$

Centre of inversion,  $i$

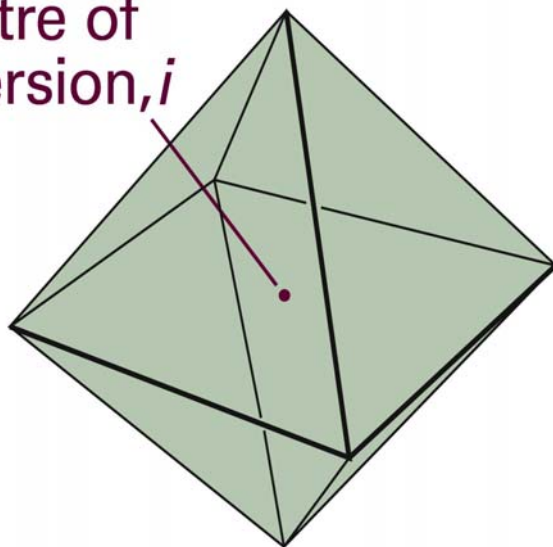


Figure 12-5  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

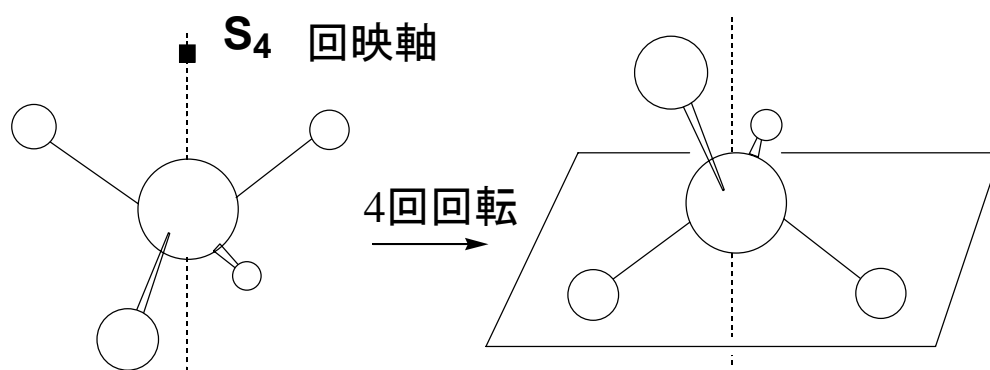
$H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , 正四面体は対称心を持たない。

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。

29

## (5) 回映 improper rotation $S_n$



$CH_4$ は4本の4回回映軸を持つ。

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。

$n$ 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。

30

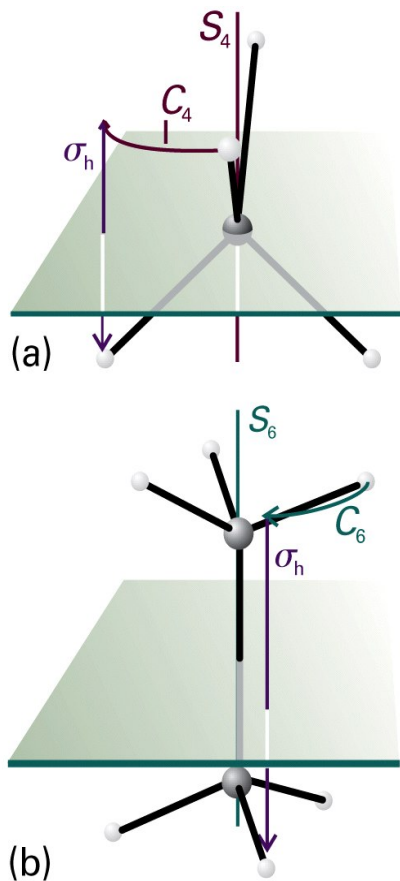


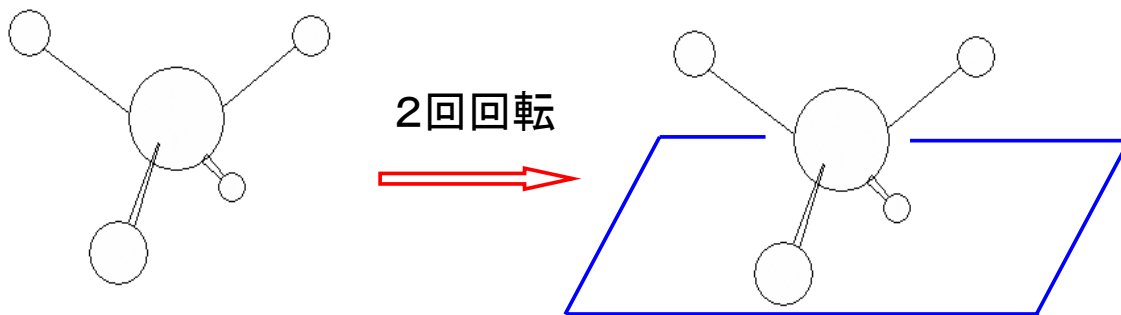
Figure 12-6  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図12・6

(a)  $\text{CH}_4$ 分子は4回回映軸( $S_4$ )を持つ。この分子を $90^\circ$ 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、 $60^\circ$ 回転につづいて鏡映を行う。

## 2回回映 $S_2$



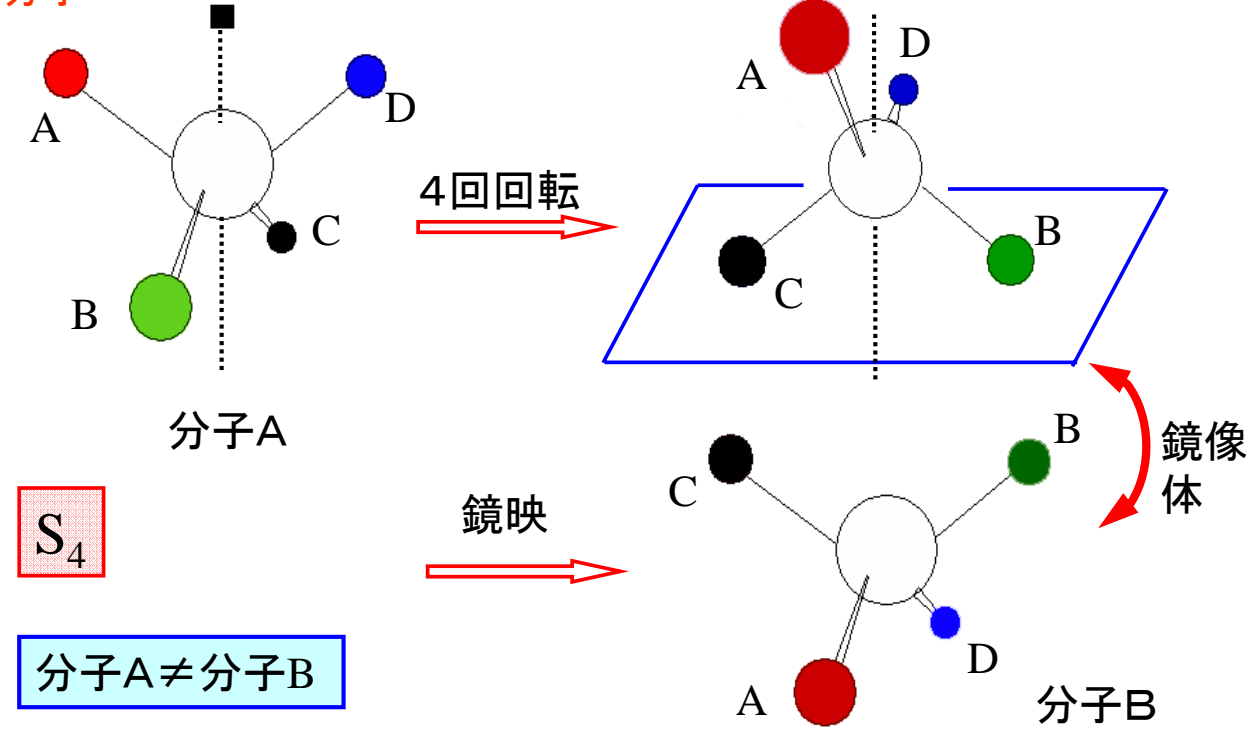
$$S_1 = \sigma$$

$$S_2 = i$$

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。

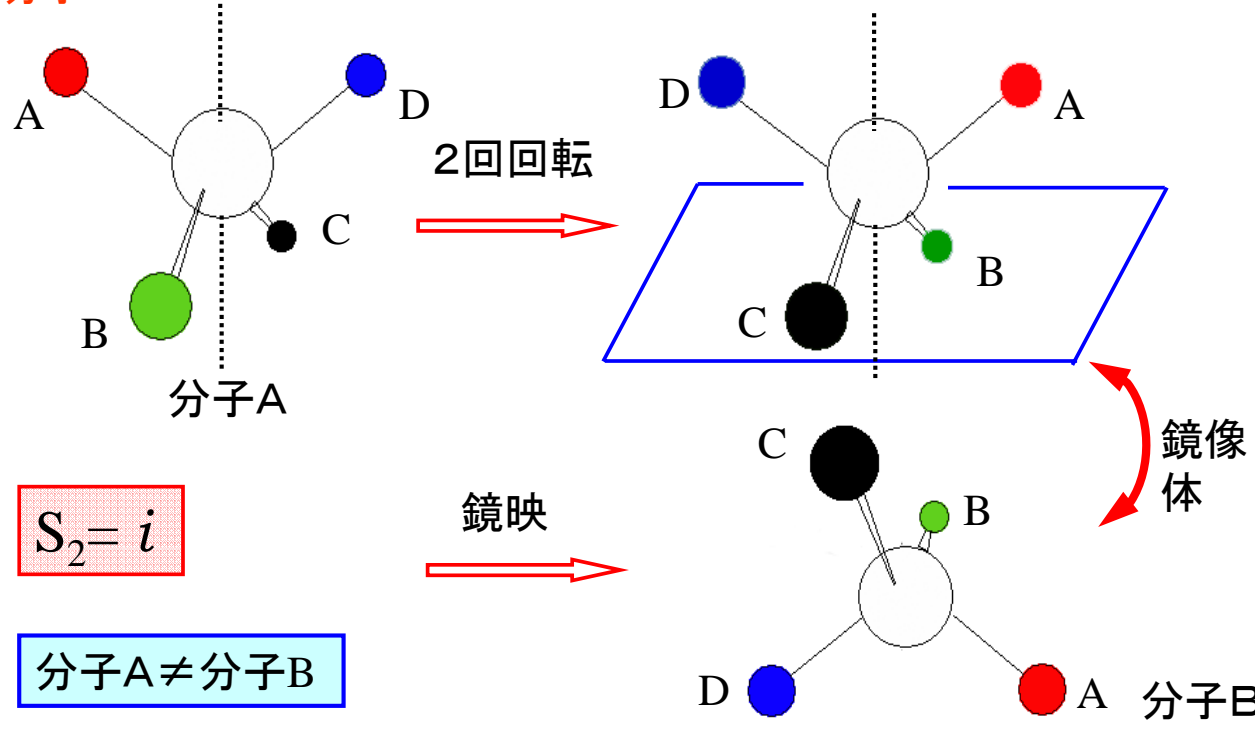


4つの異なる原子(原子団)と結合している不斉炭素原子を持つキラル分子 434

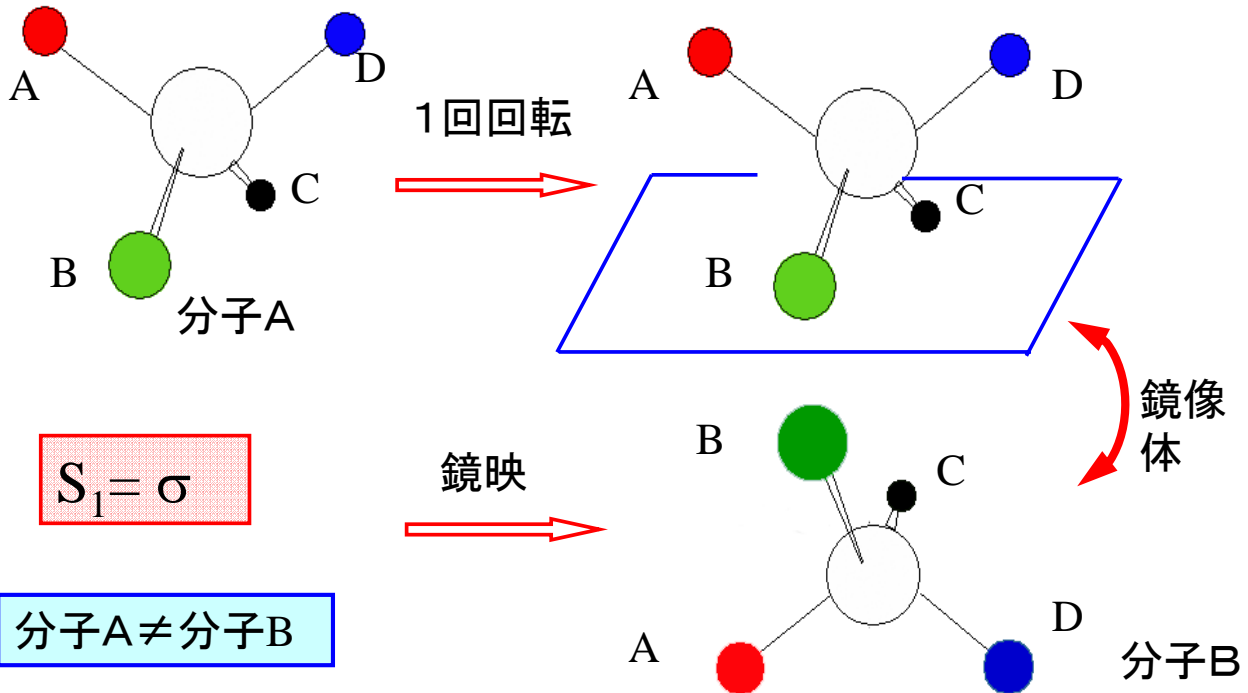


この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は4回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。 33

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。 34

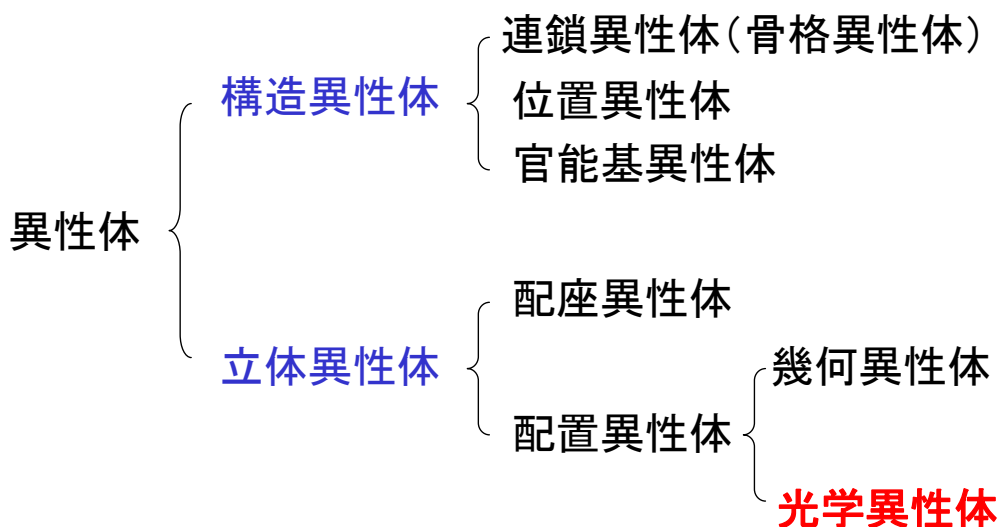


この分子Bは分子Aとは一致しない。つまり、キラル分子は1回回映対称を持たない。一般に、回映対称を持つ分子はキラルではない。 35

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



434

**異性体**  
分子式が同じで  
構造が異なる

**構造異性体**  
原子が結合する順（つながり方）が異なる

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>    CC(C)C

**立体異性体**  
原子が結合する順は同じで空間的な配置が異なる

**ジアステレオマー**  
像と鏡像の関係ではない立体異性

**エナンチオマー**  
互いに重ね合わせることが出来ない像と鏡像の関係

<http://www.biotech.okayama-u.ac.jp/labs/saito/kudoh/asym/as01-2008.pdf>

37

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

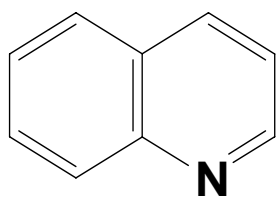
**(a) C<sub>1</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>i</sub> 点群**

C<sub>1</sub>群: E以外に対称要素を持たない分子はC<sub>1</sub>群に属す

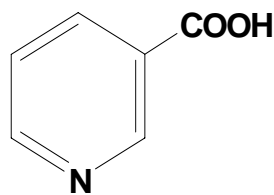
18 L-アラニン

38

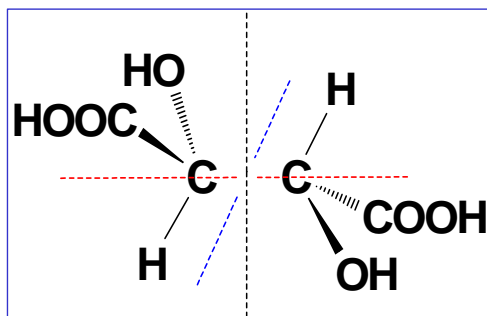
$C_s$ 群: E以外に鏡面 $\sigma$ のみを持つ分子は $C_s$ 群に属す



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



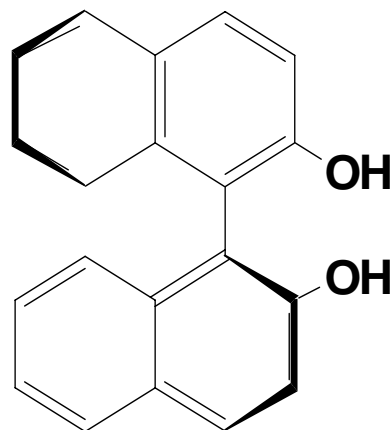
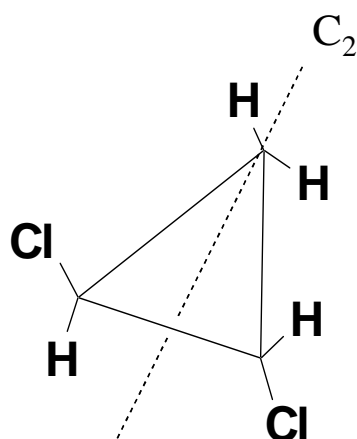
このような分子は必然的に $S_n$ 対称性を持つ

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

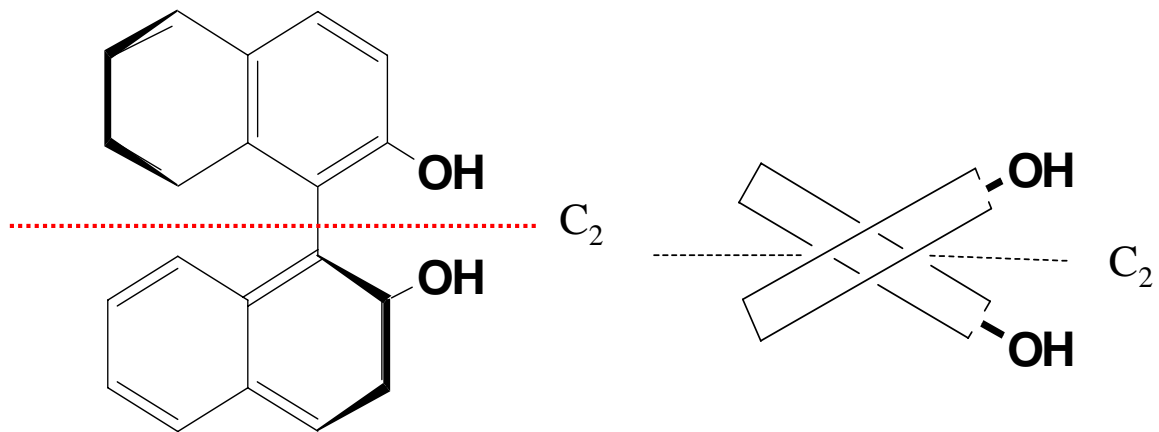
3 メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ:  $C_i$

### (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

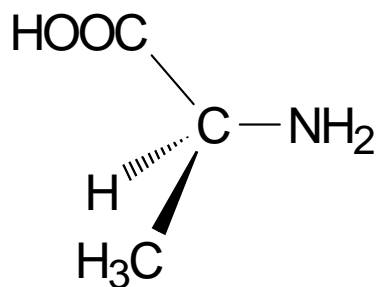


$C_2$ 群

41

434

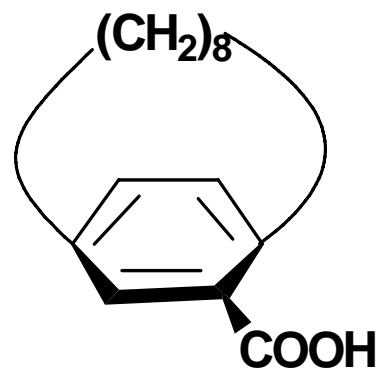
$C_n$ 群に属する分子はキラルである



L-アラニン

$C_1$ 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

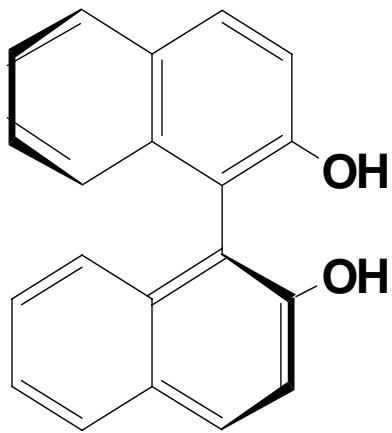


パラシクロファン

$C_1$ 群：面不斉

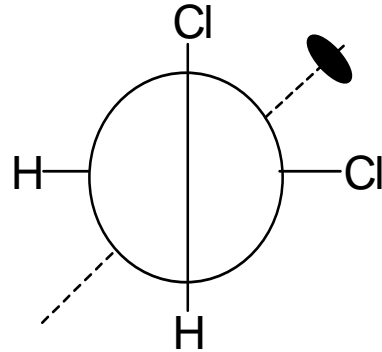
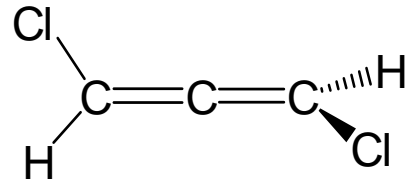
不斉炭素を持たないがキラルである

42



$C_2$ 群：軸不斉

不斉炭素を持たない  
がキラルである



アレン

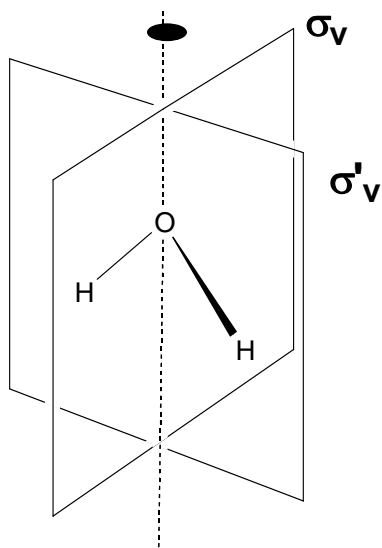
$C_2$ 群：軸不斉

43

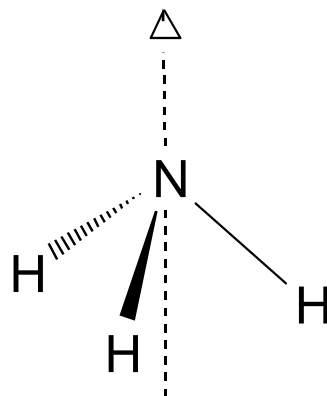
## (b-2) $C_{nv}$ 点群

431

$C_n$  軸1本と、 $\sigma_v$  を  $n$  個持つ分子は  $C_{nv}$  点群に属す

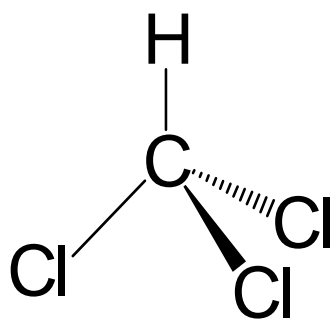


$H_2O$   
 $C_{2v}$

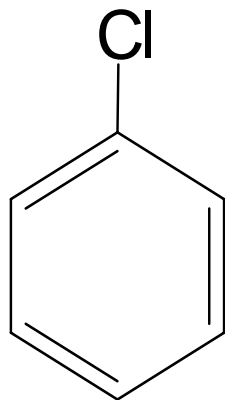


$NH_3$   
 $C_{3v}$

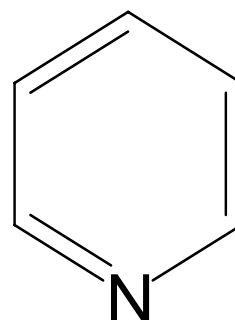
44



$\text{CHCl}_3$   $C_{3v}$



$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$   $C_{2v}$



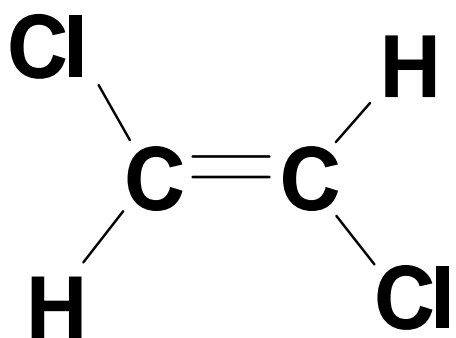
ピリジン  $C_{2v}$



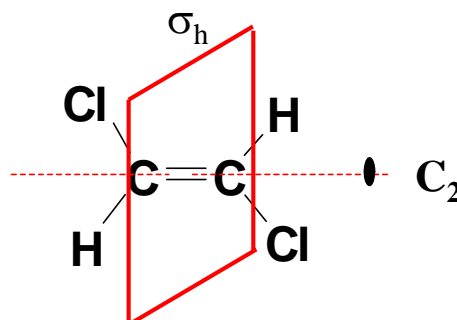
一酸化炭素  $C_{\infty v}$

(b-3)  $C_{nh}$  点群

$C_n$  軸1本と  $\sigma_h$  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

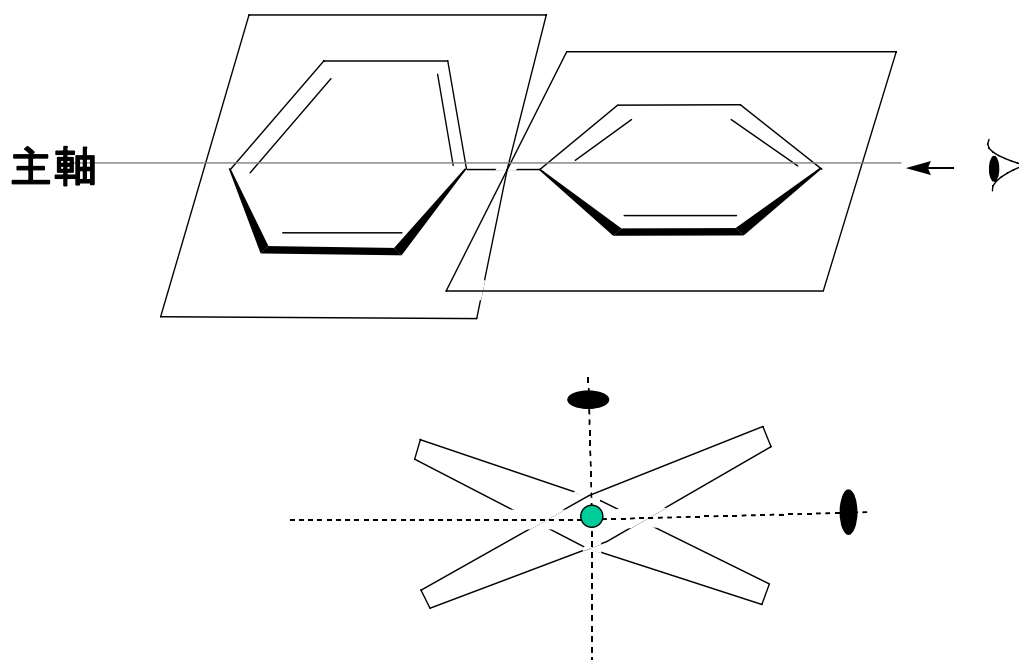


恒等,  $n$  回回転軸とそれに垂直な鏡面を持つ:  $C_{2h}$

$C_{2h}$  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。

**(c-1)  $D_n$ 点群**

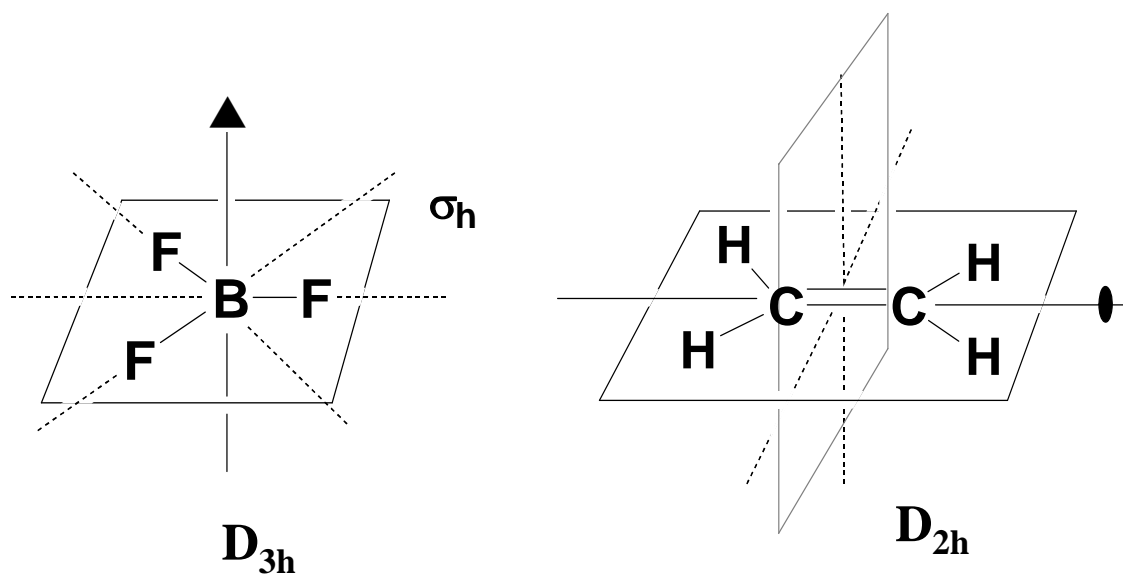
$C_n$ 軸を1本と、この $C_n$ 軸に垂直な $C_2$ 軸を $n$ 本持つ分子は  
 $D_n$ 点群に属す



47

**(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( $\sigma_h$ )を持つ  
分子は $D_{nh}$ 点群に属す

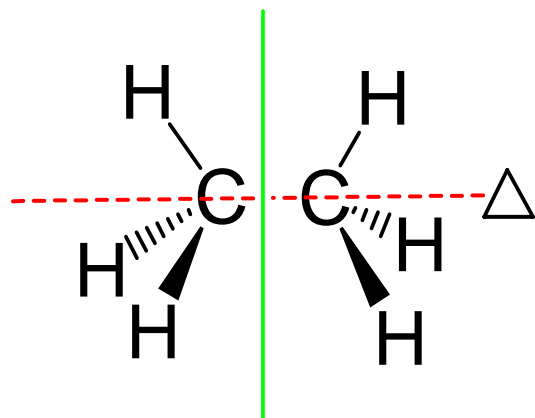


8 三フッ化ホウ素

9 エテン (エチレン)

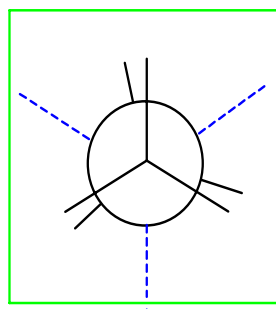
48





eclipsed conformation

13  $C_2H_6$   $D_{3h}$



$H-C\equiv C-H$

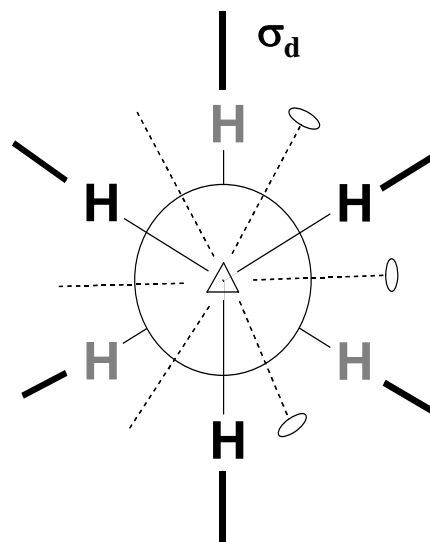
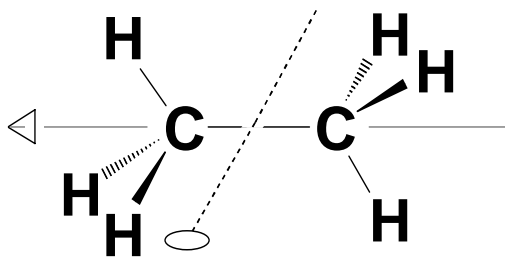
アセチレン  $D_{\infty h}$

49

431

### (c-3) $D_{nd}$ 点群

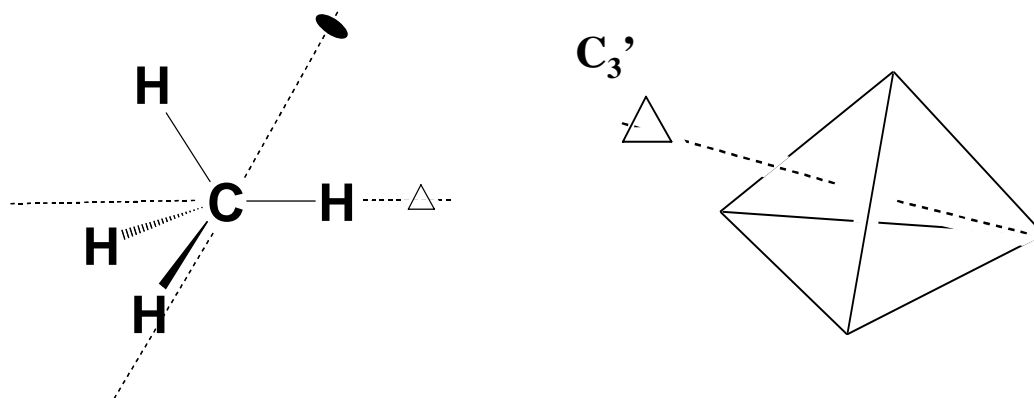
$D_n$  群の要素を持ち、かつ全ての隣接した  $C_2$  軸の間の角を2等分する垂直な  $n$  個の鏡面 ( $\sigma_d$  面) を持つ分子は  $D_{nd}$  点群に属す



50

### (e-1) $T_d$ 点群(正四面体群)

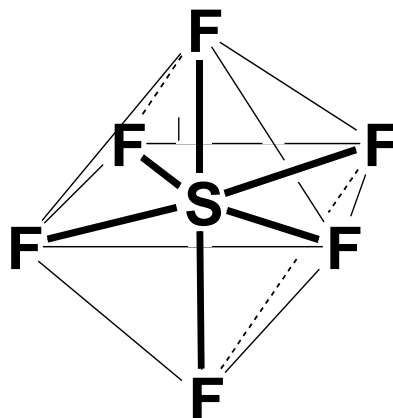
3本の互いに直交する $C_2$ 軸, 4本の $C_3$ 軸, 4本の $C_3'$ 軸を持ち, かつ6個の $\sigma_d$ 面, 6本の $S_4$ 軸, 8本の $C_3$ 軸を持つ分子は $T_d$ 点群に属す



4本の $C_3$ 軸を持つ正四面体の分子

### (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。

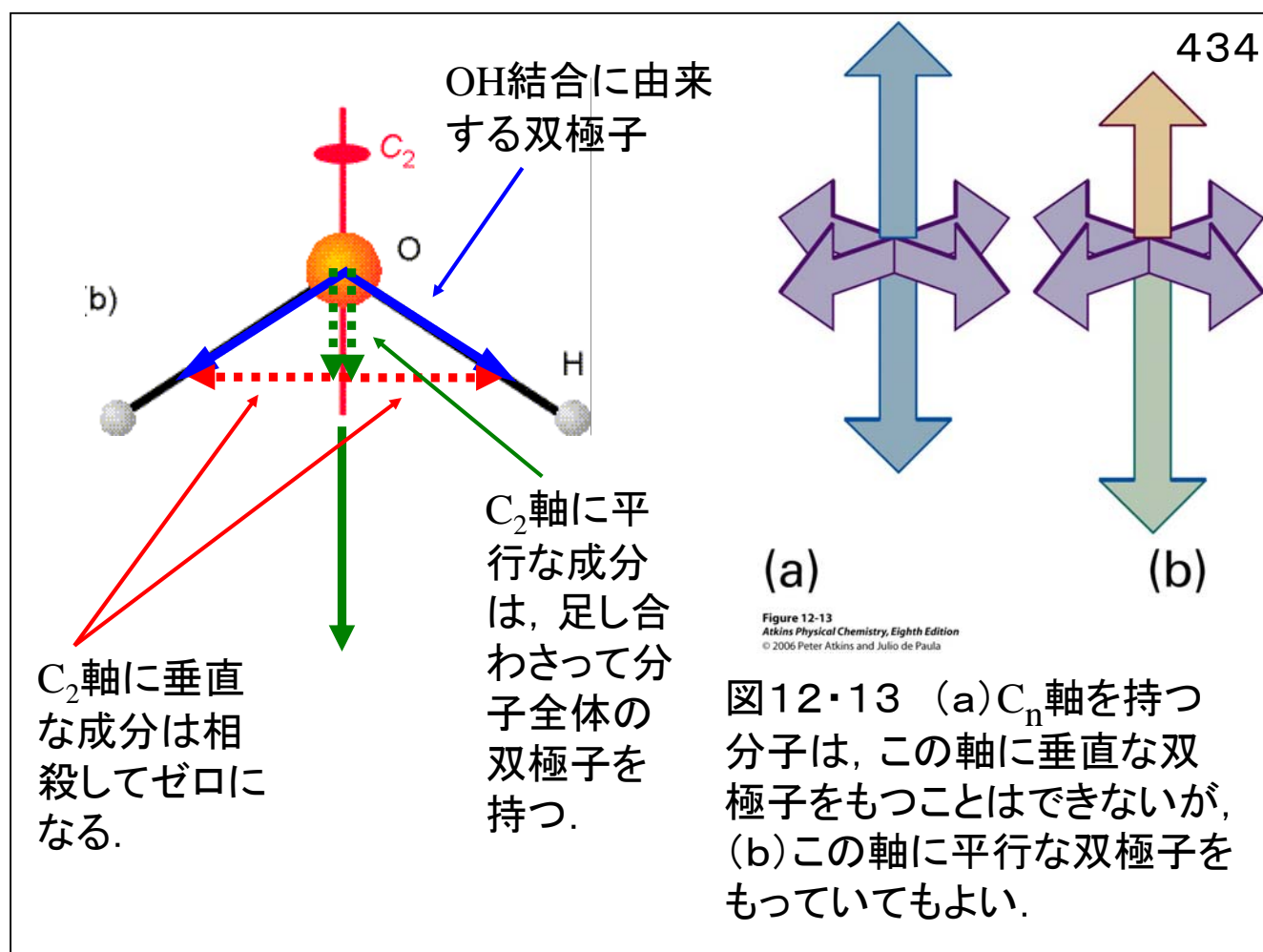
#### (a) 極性

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。

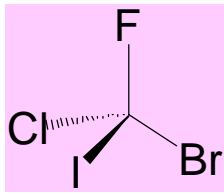
$C_n$ 、 $C_{nv}$ および $C_s$ 群に属する分子だけが永久電気双極子モーメントを持つことができる。

$C_n$ 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。

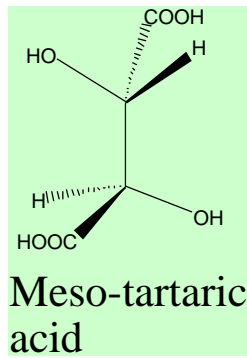
例：オゾンO3は折れ曲がっていて $C_{2v}$ 点群に属するから極性がある。二酸化炭素CO2は、直線で $D_{\infty h}$ に属するから極性はない。



電気双極子モーメント  $\mu$

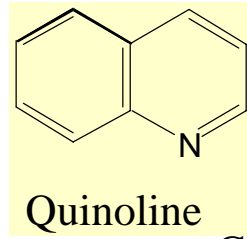


$\mu \neq 0$



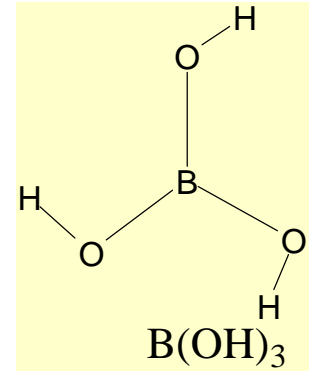
Meso-tartaric acid

$\mu = 0$   
inversion



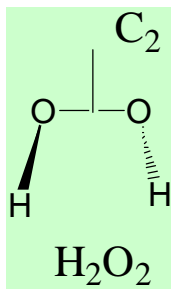
Quinoline

$\mu \neq 0$   
in plane  $C_s$

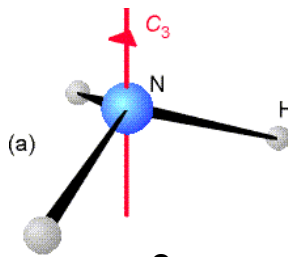


$B(OH)_3$

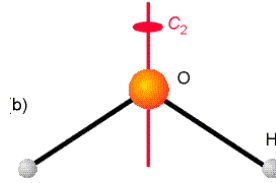
$\mu = 0$   
 $\sigma_h$  symmetry



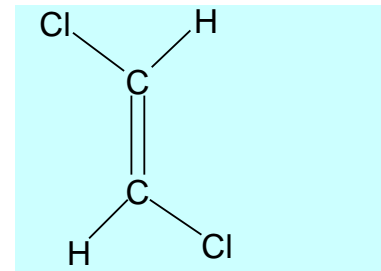
$\mu \neq 0$   
along  $C_2$



$\mu \neq 0$   
along  $C_3$



$\mu \neq 0$   
along  $C_2$



Trans  $CHCl=CHCl$   
 $\mu = 0$   
inversion

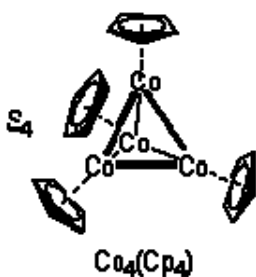
55

(b)キラリテイ(掌性)

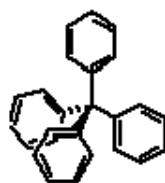
434

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。

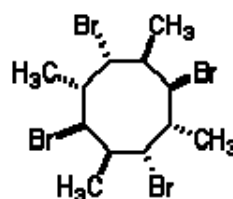
ある分子が回映軸  $S_n$  をもたない場合に限り、その分子はキラルで、光学活性になり得る。鏡面 ( $S_1$ ) または反転中心 ( $S_2$ ) を持つ分子はアキラルである。  $S_4$  分子は反転中心を持たないが  $S_4$  軸があるためにアキラルである。



$Co_4(Cp_4)$



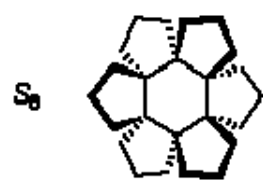
tetraphenylmethane



1,3,5,7-tetrabromo-2,4,6-trimethylcyclooctane

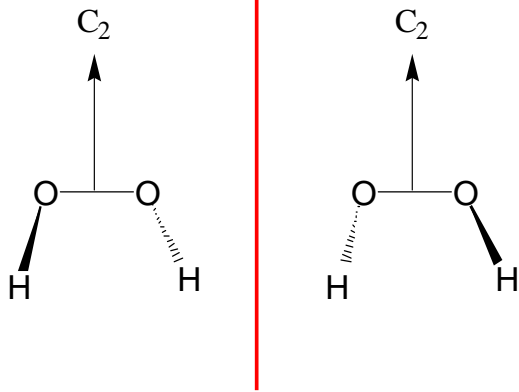


2,3,7-trimethylspiro[4.4]nonane



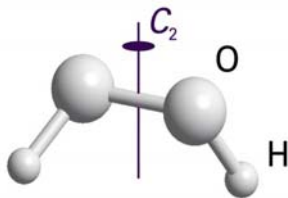
[6.5]coronane

56



5 過酸化水素  $\text{HOOH}$

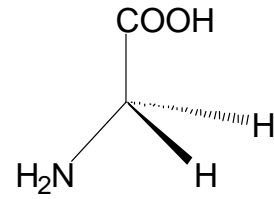
キラルである



5 Hydrogen peroxide,  $\text{H}_2\text{O}_2$

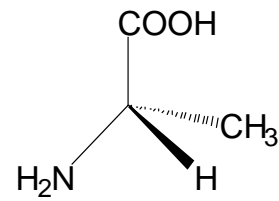
Marginal 12-3  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

19 グリシン

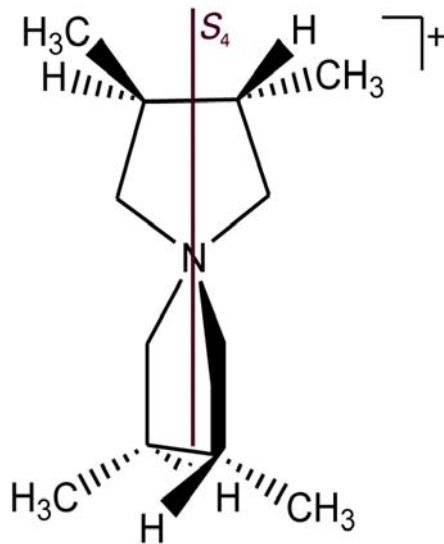


キラルでない(鏡面がある)

18 L-アラニン



キラルである



20  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2^+$

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。

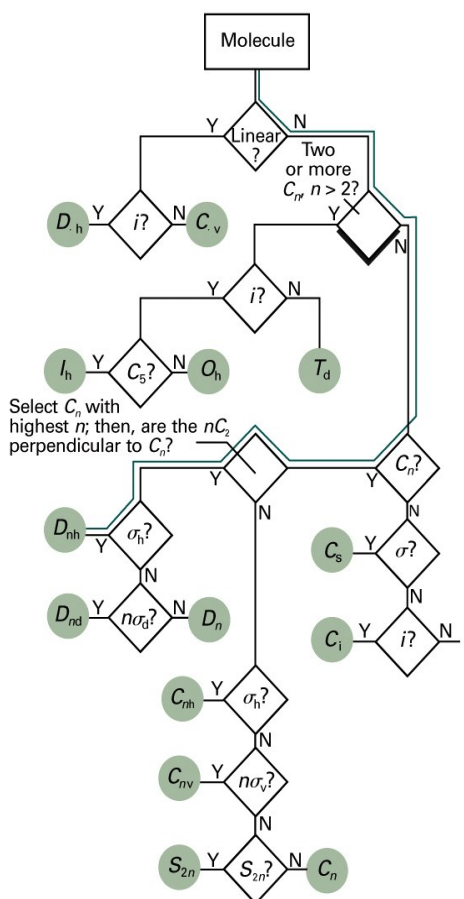
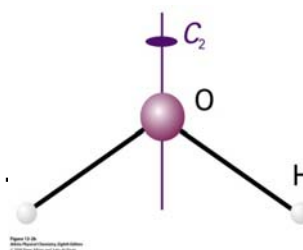


Figure 12-7  
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition  
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

例えば,  $\text{H}_2\text{O}$ 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) $\sigma_h$ はない.
- (6) $\sigma_v$ 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.

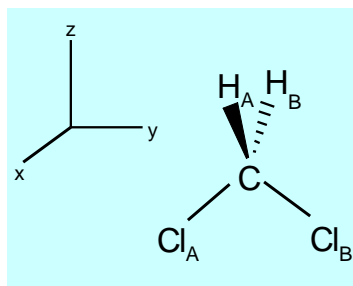
## 対称性と群論

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。



点群  $C_{2v}$

対称操作

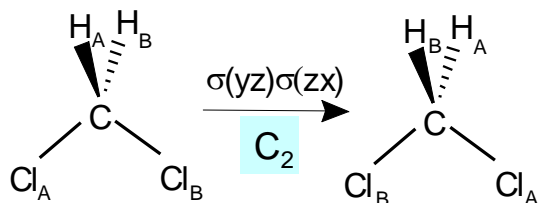
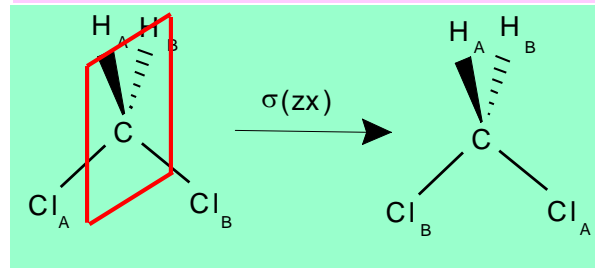
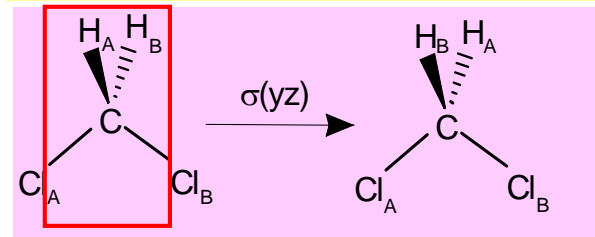
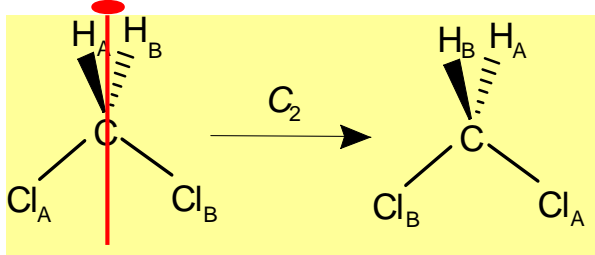
2回回転軸  $C_2$

鏡面  $\sigma(yz)$

鏡面  $\sigma(zx)$

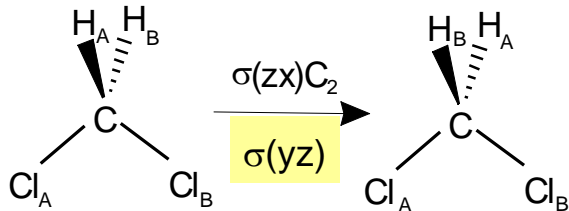
恒等  $E$

対称操作

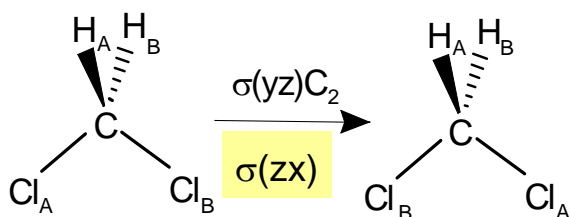


$$C_2 = \sigma(yz) \cdot \sigma(zx)$$

積の操作=(第二の操作)・(第一の操作)

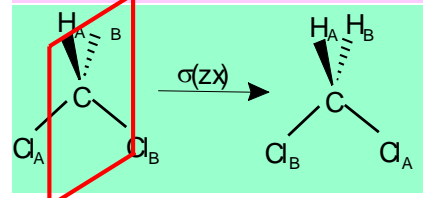
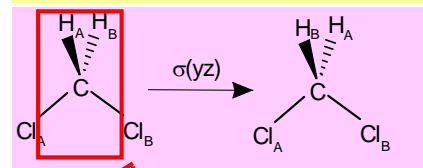
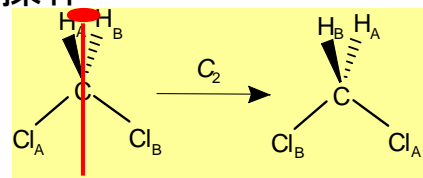
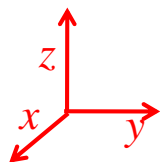


$$\sigma(yz) = \sigma(zx) \cdot C_2$$



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

対称操作



点群  $C_{2v}$  の対称操作の積

		第二の操作			
		E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
第一の操作	E	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
	$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$	E	$C_2$
	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	$C_2$	E

## 点群 $C_{2v}$ の対称操作の積

	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
E	E	$C_2$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$
$\sigma_{yz}$	$\sigma_{yz}$	$\sigma_{zx}$	E	$C_2$
$\sigma_{zx}$	$\sigma_{zx}$	$\sigma_{yz}$	$C_2$	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.

63

## 点群 $C_{3v}$ の対称操作と対称要素

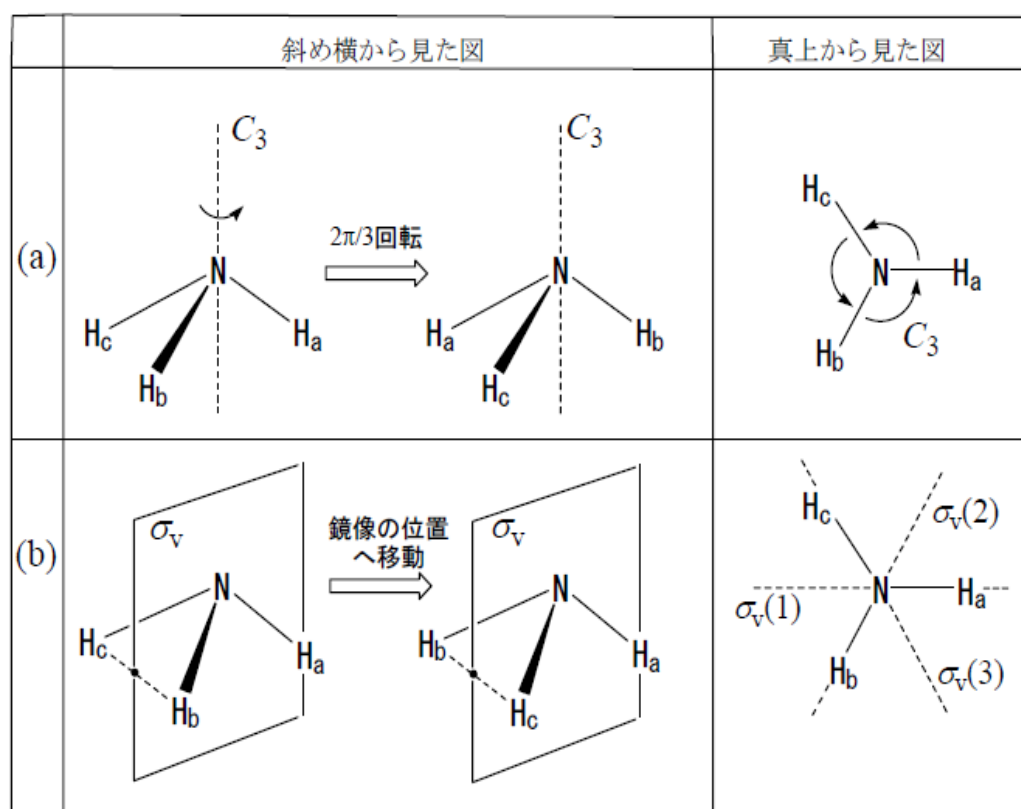


図 7. 1.  $\text{NH}_3$ の対称操作と対称要素。(a) 3回回転と3回回転軸、(b) 反射と対称面

64



## 点群 $C_{3v}$ の対称操作の積

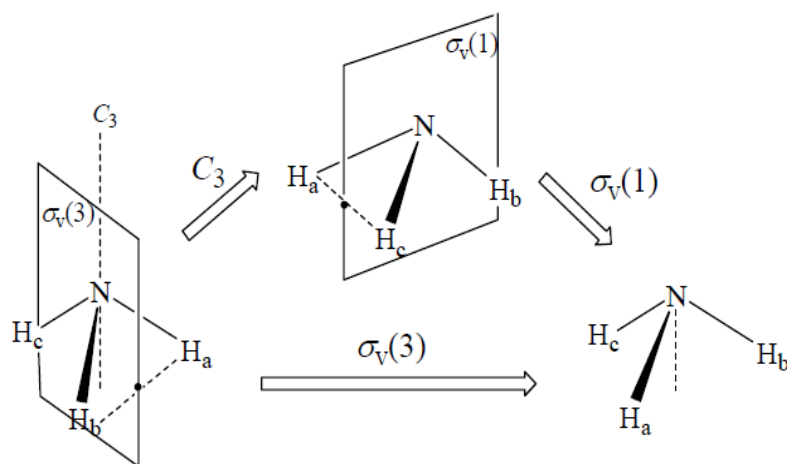


図10.  $\text{NH}_3$ における対称操作の積。 $C_3$ と $\sigma_v(1)$ を連続して操作すると $\sigma_v(3)$ となる。

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。

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

65

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。

66

6月24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.

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) 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.