無機化学Ia

2017年10月～2018年2月

11月2日　第5回

2. 分子の構造と結合

2・2 共有結合

2・2・3　分子軌道法

2・1　分子の対称性

担当教員:
1回～8回
福井大学学術研究院工学系部門生物応用化学分野
前田史郎
E-mail:smaeda@u-fukui.ac.jp
http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi/
9回～16回
福井大学産学官連携本部
米沢　晋
教科書:基礎無機化学　下井　守著、東京化学同人

休講通知:再来週11月16日(木)2時間目は休講です。
補講通知:再来週11月17日(金)3時間目に118Mで補講を行います。

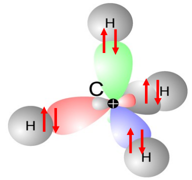
この授業の前半ではカードリーダーによる出席を取ります。各自学生証をカードリーダーに通してから、着席すること。学生証を忘れた人は，当日の授業終了時までに申し出た人だけ出席扱いとします。後日出席の申し出は受け付けません。

1

10月27日　sp^3混成オービタルについて簡単に説明しなさい。

炭素原子の基底状態では，価電子は $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ である．VB法では，炭素原子は2つの結合を作るはずであるが，実際は4つの結合を作る．これは，2s電子の1つが$2p_z$へ昇位したと考えれば，$2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$となって，4つの結合を説明できる．しかし，この説明では，3つのC2p-H1s結合と1つのC2s-H1s結合ができることになる．しかし，実際にはメタンCH_4の4つのC-H結合は等価である．そこで，1つのC2sオービタルと3つのC2pオービタルから4つの等価なsp^3混成オービタルが作られると考える．これらのsp^3混成オービタルが互いに最も反発が小さい配置として正四面体の頂点方向を向いていると考える．

炭素原子の4つのsp^3混成オービタルが，それぞれ水素原子の1sオービタルと共有結合を作ると考えると，メタンCH_4の分子構造を説明できる．



55

分子軌道法:結合次数

結合性MOと反結合性MOにある電子の数を，それぞれnとn^*とすると，

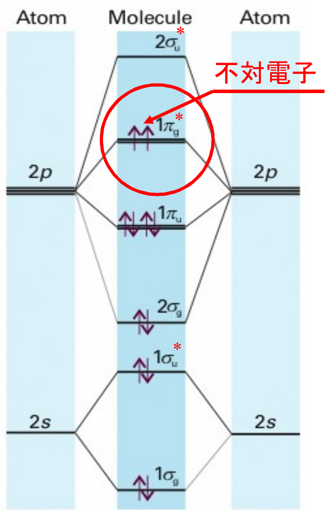
$$\boxed{b = \frac{1}{2}(n - n^*)}$$

を**結合次数**という．結合次数が大きいほど，結合強度が大きく，結合は短い．水素分子H_2のH-H結合の結合次数は1であり，一重結合であることと一致している．一方，仮想的なヘリウム分子He_2の結合次数はゼロであり、結合を作らないことと一致している．

炭素ー炭素結合の結合次数と結合距離

結合	結合次数	R/pm
C-C	1	154
C=C	2	134
C≡C	3	120
CC(ベンゼン)	1.5	140

54



等核二原子分子O_2の分子オービタルエネルギー準位図

基底状態の電子配置は

O_2 : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^{*2} 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{*2}$

である．　n=8，n*=4であるから，

結合次数　b=(8-4)/2=2

であり，二重結合となる．

電子は異なるオービタルにあるので，スピンは平行であり，不対電子を2つ持ち，O_2分子は常磁性である．そのために，正味のスピン角運動量はS=1であり，2S+1=3，すなわち，三重項状態にある．

54

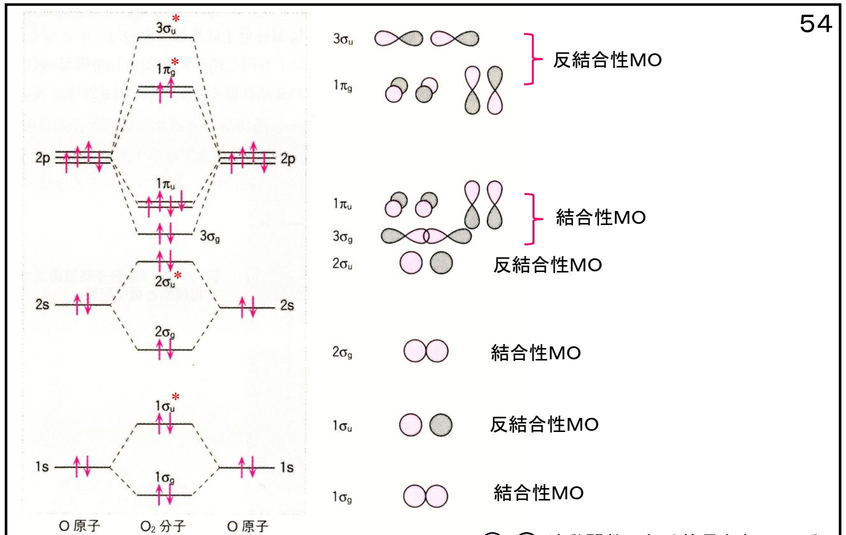


図 2・11 O_2 分子軌道のエネルギー相関図と電子配置

波動関数の色は符号を表している。

5

56

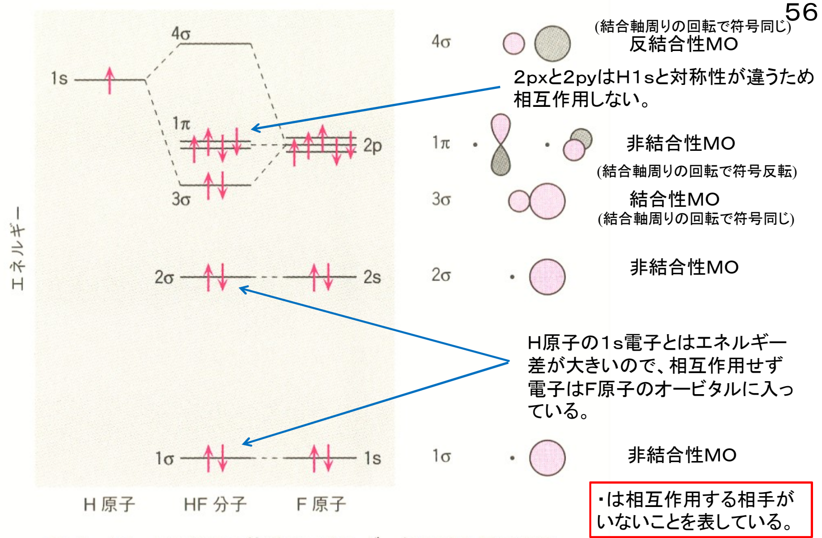


図 2・12 HF 分子の軌道のエネルギー相関図と電子配置

6

56

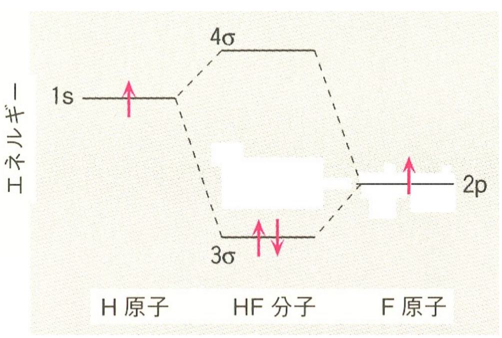
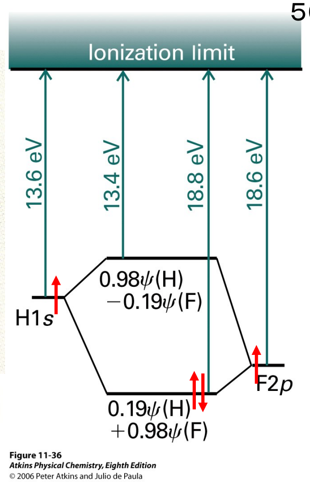


図 2・12 HF 分子の軌道のエネルギー相関図

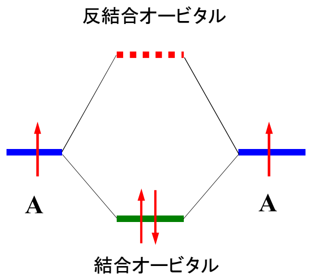


HF分子の軌道エネルギー図から、非結合分子軌道を除外すると上の図のようになる。

HFの分子オービタル

7

等核二原子分子

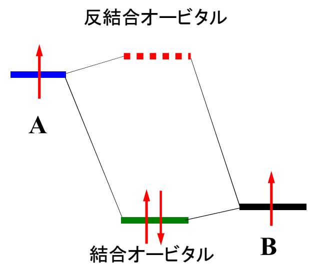


A : A

共有結合

同じ元素同士の結合の場合が最も結合効果が大きく共有結合となる

異核二原子分子



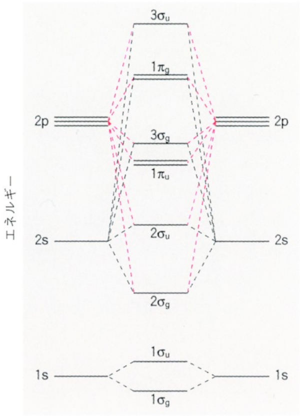
A^+ B :$^-$

イオン結合

異なる元素同士の結合で，軌道エネルギーが大きく違う場合は電荷移動が生じ，イオン結合となる

8

57



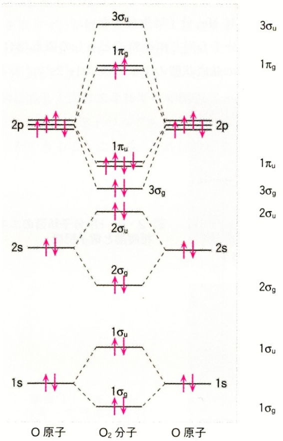
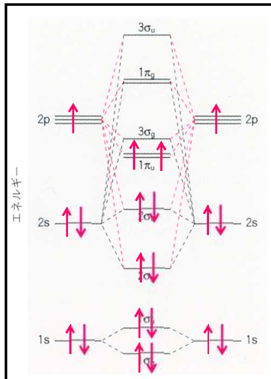
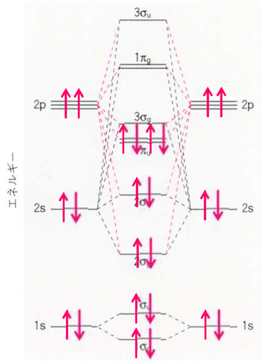


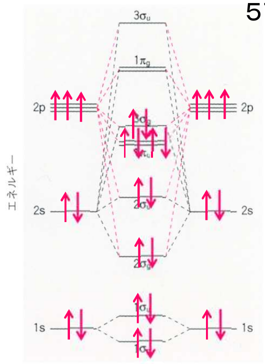
図2・13　B_2, C_2, N_2分子軌道のエネルギー相関図

図2・11　O_2分子軌道のエネルギー相関図

57







B_2：常磁性　　C_2：反磁性　　N_2：反磁性

$_5B$：$1s^22s^22p^1$　　$_6C$：$1s^22s^22p^2$　　$_7N$：$1s^22s^22p^3$

図2・13　B_2, C_2, N_2分子軌道のエネルギー相関図

34

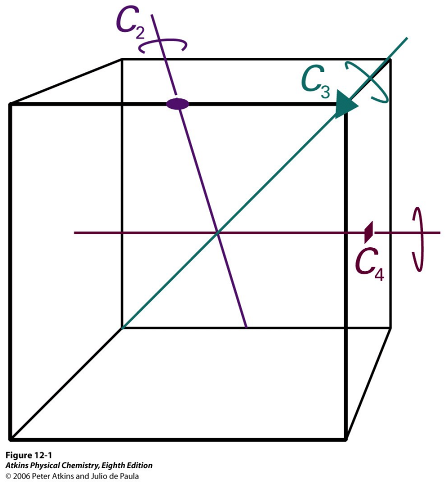
2章　分子の構造と結合

2・1　分子の対称性

2・1・1　対称性と対称操作，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．



向い合う辺，頂点，面の中央を結ぶ線がC_2, C_3, C_4である．

C_2：2回軸　6個（辺は12個）

C_3：3回軸　4個（頂点は8個）

C_4：4回軸　3個（面は6個）

n回回転軸

C_n :$n = 360°/\theta$

θ=90°のとき4回回転軸

立方体の対称要素の例．2回軸を6個，3回軸を4個，4回軸を3個持っている．回転軸を慣用の記号で示してある．

35

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)	σ (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．

13

35,72

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}	fl	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	$m3$				
O	432	O_h	$m3m$						

* 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 different classes, as in $4/mmm$, in which there are three classes of mirror plane. A bar over a number indicates

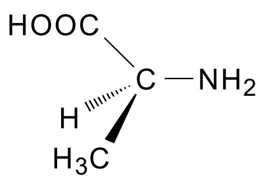
点群の表記法：シェーンフリース系と国際（ヘルマン-モーガン）系

	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	$/m$

14

35

（1）恒等 identity，E



L－アラニン

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．

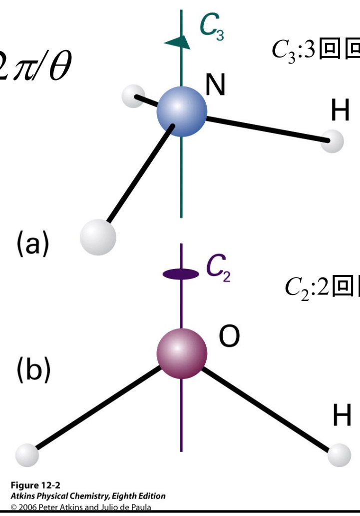
（２）群の定義に，恒等操作が必要である．

15

35

（2）対称軸のまわりの回転 rotation C_n

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



C_3:3回回転軸 three fold axis

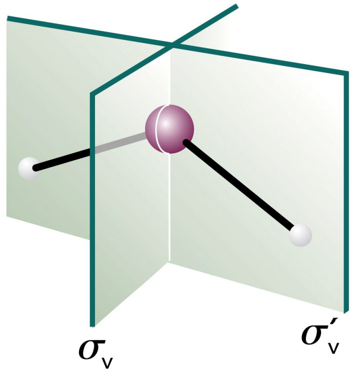
NH_3

C_2:2回回転軸 two fold axis

H_2O

16

(3)対称面での鏡映　reflection σ



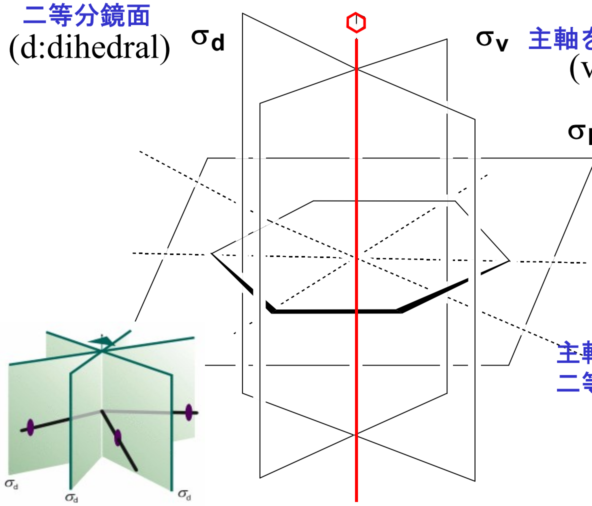
σ_V：主軸を含む鏡面

(v:vertical)

H_2O分子は2つの鏡面を持つ. これらは両方とも主軸に対して垂直であり(つまり主軸を含む)σ_Vとσ_V 'である.

σ_d　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

二等分鏡面
(d:dihedral)



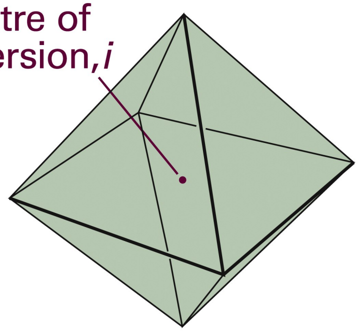
σ_v　主軸を含む鏡面
(v:vertical)

σ_h　主軸に垂直な鏡面

(h:horizontal)

主軸に直交するC_2軸を二等分するC_2軸

(4)対称中心による反転　inversion *i*

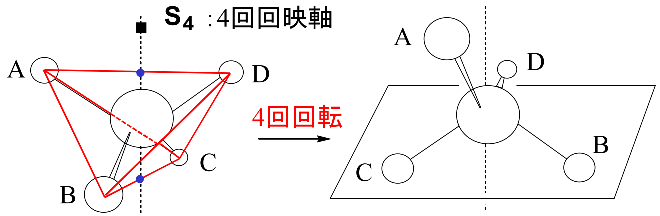


H_2O, NH_3, CH_4, 正四面体は対称心を持たない.

球, 立方体, 正八面体は対称心を持つ.

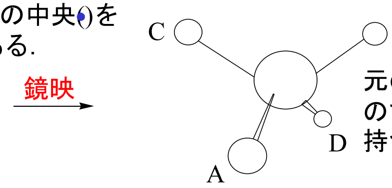
全ての点を分子の中心まで移動させ、さらに反対側に同じ距離移動させたとき、元の形と同じになる場合、この分子は対称心を持つ。

(5)回映　improper rotation S_n



CH_4の向い合う辺の中央(•)を結ぶ線はS_4軸である.

向い合う辺は３組あるので, CH_4は３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できる.

*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.

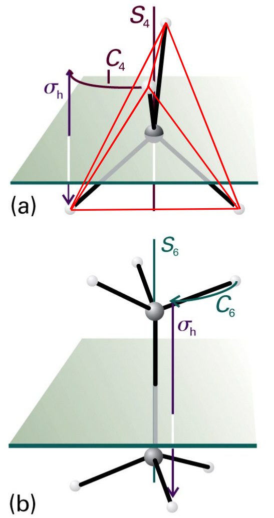


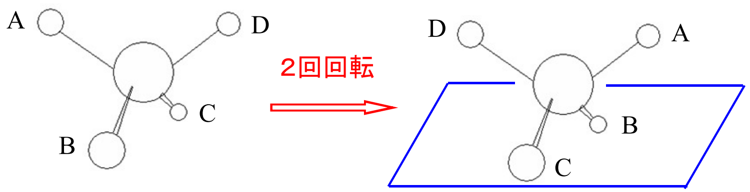
Figure 12-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

回映軸

(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．

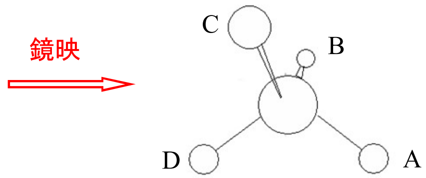
(b) エタンのねじれ形はS_6軸を持つ．これは，60°回転に続いて鏡映を行う．

2回回映 S_2



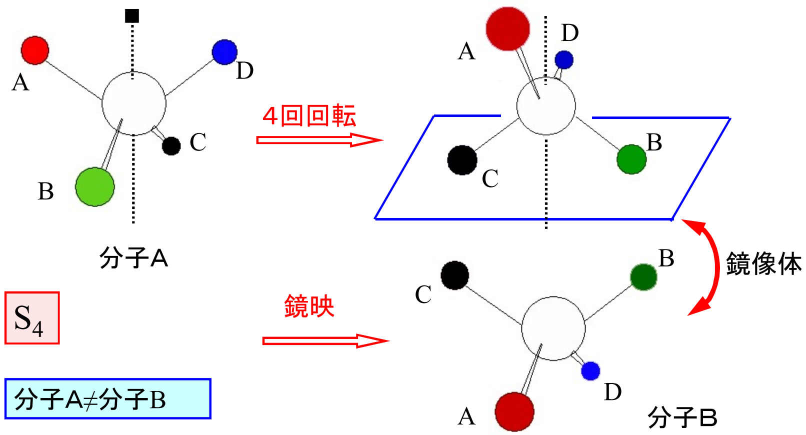
$S_1 = \sigma$

$S_2 = i$



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

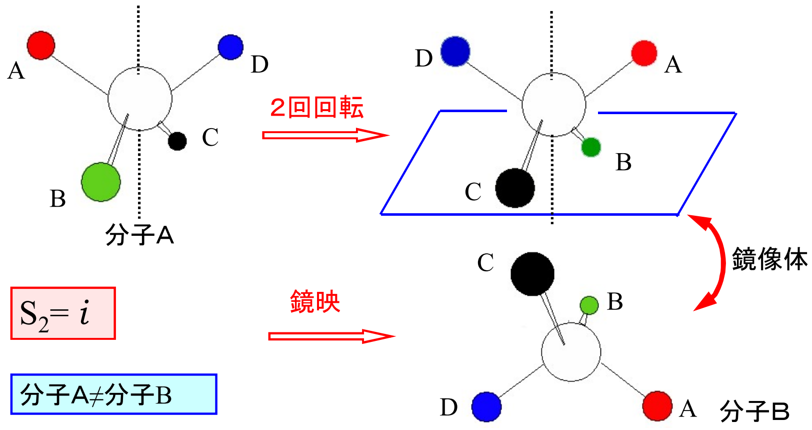


S_4

分子A≠分子B

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．

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

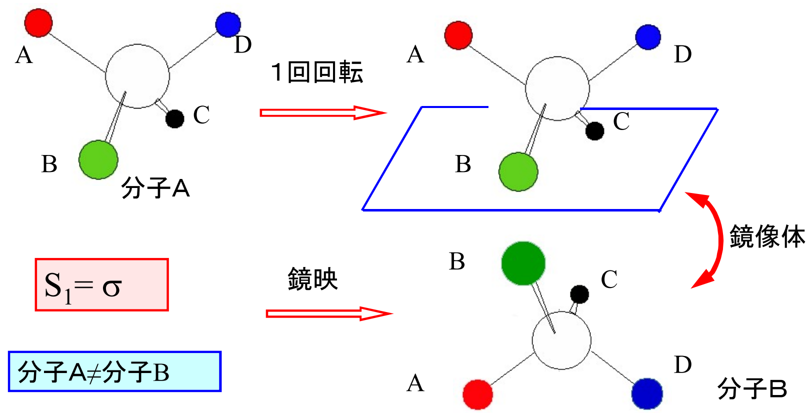


$S_2 = i$

分子A≠分子B

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．

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 39



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．

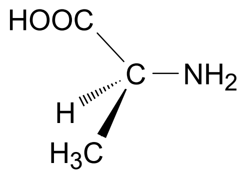
37，40

2・1・3 点群(point group)の種類

分子の対称操作は群を形成する．対称要素は分子の少なくともある一点を通過するため，分子の対称性は点群と呼ばれる．全く同じ対称要素を持つ分子は同じ点群に属する．

① C_1, C_s, C_i点群

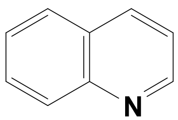
C_1群：E以外に対称要素を持たない分子はC_1群に属す



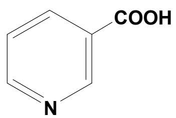
L−アラニン

40

Cs群：E以外に鏡面σのみを持つ分子はCs群に属す

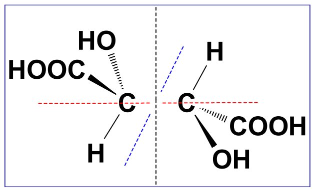


キノリン



ニコチン酸

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

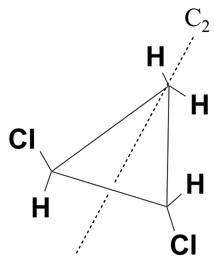
C_S群はS_1対称性を持つ．
C_i群はS_2対称性を持つ．

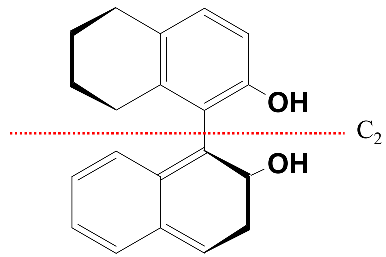
メソ酒石酸 恒等と反転中心を持つ：C_i

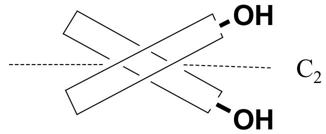
40

②-1 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



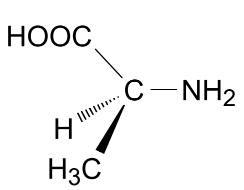




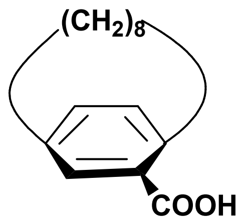
C_2群

434

C_n群に属する分子はキラルである



L－アラニン



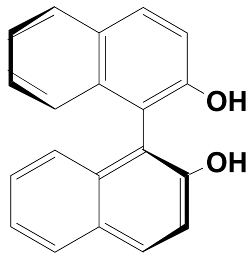
パラシクロファン

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

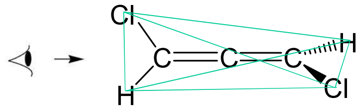
C_1群：面不斉

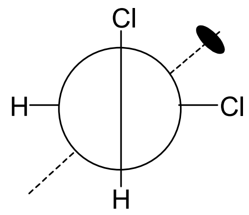
不斉炭素を持たないがキラルである



C_2群：軸不斉

不斉炭素を持たないがキラルである





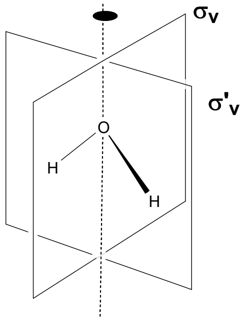
アレン

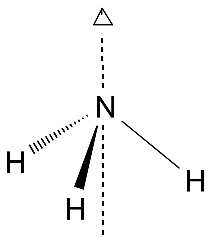
C_2群：軸不斉

40

②-2　C_{nv}点群

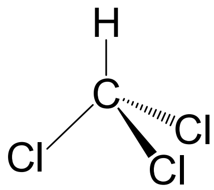
C_n軸1本と、σ_vをn個持つ分子はC_{nv}点群に属す

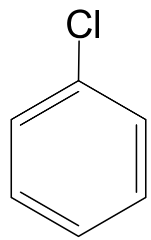


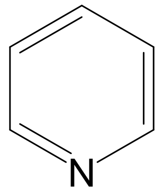


H_2O　　C_{2v}

NH_3　　C_{3v}







$CHCl_3$　C_{3v}
クロロホルム

C_6H_5Cl　C_{2v}
クロロベンゼン

C_5H_5N　C_{2v}
ピリジン

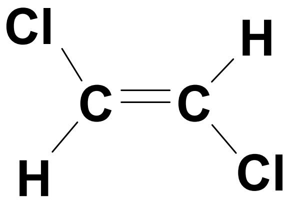
C=O

一酸化炭素　$C_{\infty v}$

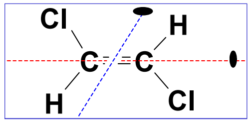
40

②-3 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



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.

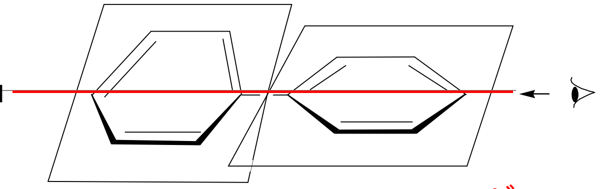
33

40

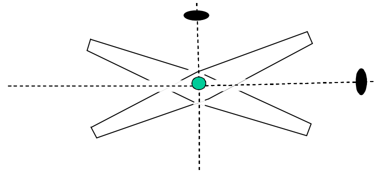
③-1 D_n点群

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

主軸



ビフェニル

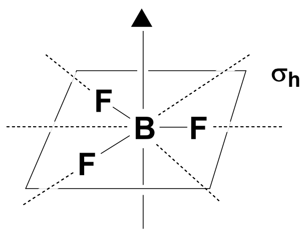


34

38

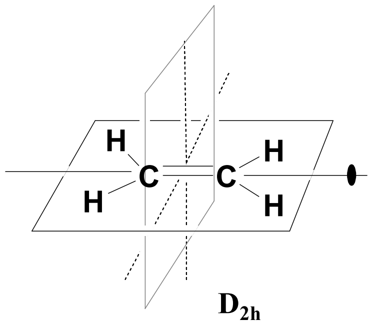
③-2 D_{nh}点群

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



D_{3h}

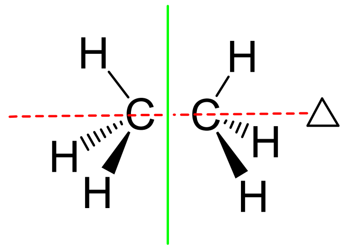
三フッ化ホウ素

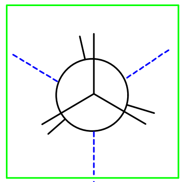


D_{2h}

エテン（エチレン）

35





H-C≡C-H

重なり型エタン

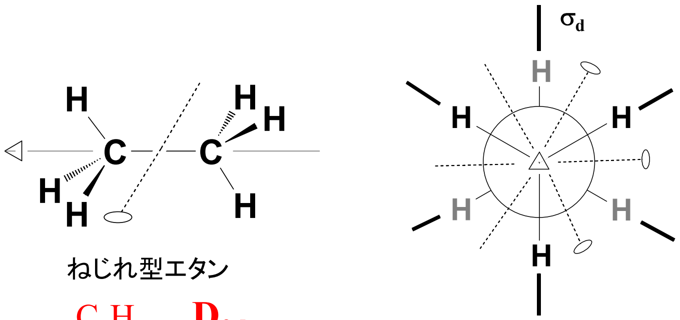
C_2H_6 D_{3h}

アセチレン $D_{\infty h}$

36

③-3　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

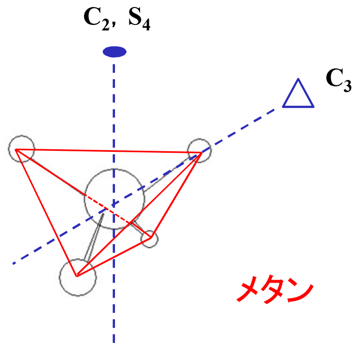


ねじれ型エタン

C_2H_6　　D_{3d}

⑥-1　T_d点群（正四面体群）

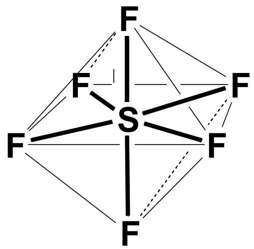
主軸のC_3軸が4本，C_2軸が3本，S_4軸が3本，σ_d面が6個を持つ分子はT_d点群に属す



メタン　CH_4

⑥-2　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



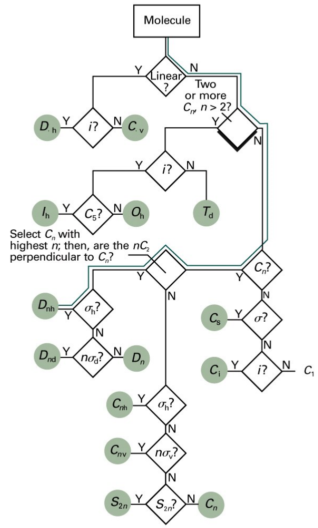


Figure 12-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

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．

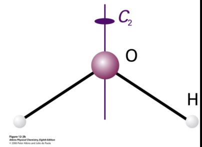
(3)C_2である．

(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．



点群の検索表　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・B = C はこの集合の要素である.

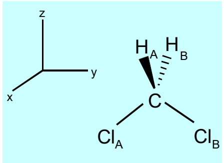
(b)集合の任意の要素Aについて，A・E = E・A = A を満足する要素Eが，その集合の中に必ず1個存在する. Eは単位要素である.

(c)集合の任意の要素について，結合の法則 (A・B)・C = A・(B・C) が成立する.

(d)集合の任意の要素Aについて X・A = A・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.

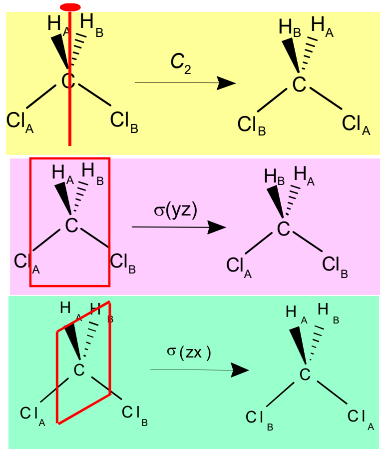
対称操作の掛け算（積）

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.

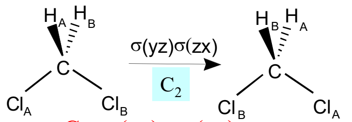


点群 C_{2v}
対称操作
2回回転軸 C_2
鏡面 σ(yz)
鏡面 σ(zx)
恒等 E

対称操作

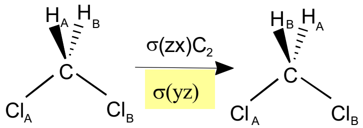


対称操作

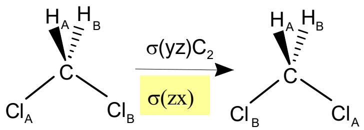


C_2=σ(yz)・σ(zx)

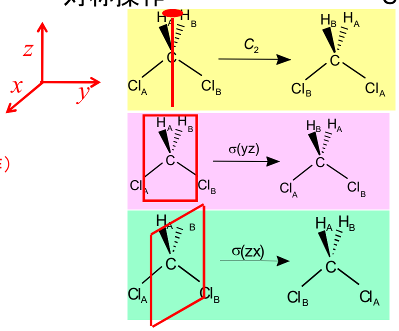
積の操作=（第二の操作）・（第一の操作）



σ(yz) = σ(zx) ・ C_2



σ(zx) = σ(yz) ・ C_2



点群C_{2v}の対称操作の積

第二の操作 (columns) / 第一の操作 (rows)

	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

表2・1　水分子（点群C_{2v}）の対称操作の掛け算表（$\sigma_v \rightarrow \sigma_{yz}$, $\sigma_{v'} \rightarrow \sigma_{zx}$ ）

C_{2v}	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

群の定義
(a)集合の任意の要素AとBについて，演算の結果 A・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・E = E・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・B)・C = A・(B・C) が成立する.
(d)集合の任意の要素Aについて X・A = A・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.

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. 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

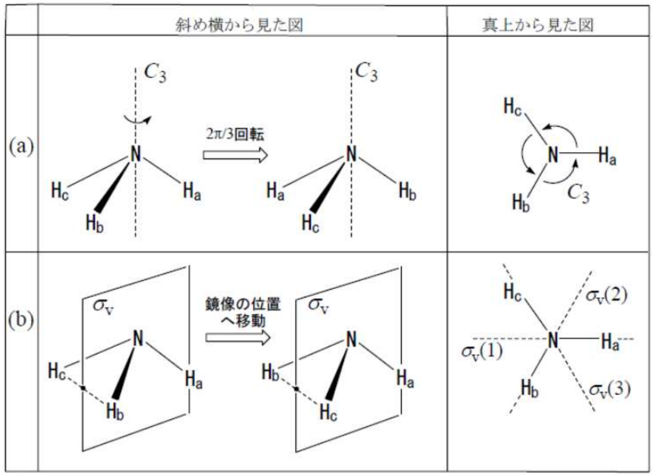


図７．１．NH_3の対称操作と対称要素。(a) ３回回転と３回回転軸、(b)反射と対称面

点群C_{3v}の対称操作の積

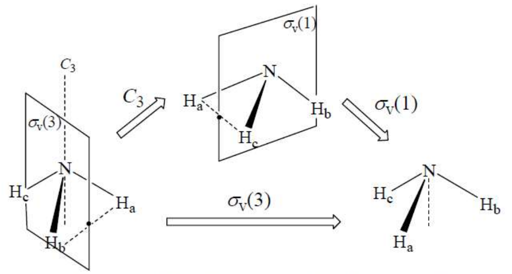


図１０．NH_3における対称操作の積。C_3と$\sigma_v(1)$を連続して操作すると$\sigma_v(3)$となる。

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°×2=240°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°×3=360°回転する. これを恒等操作Eとする.

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

表３. C_{3v}の対称操作の積($B \cdot A$)

B \ A	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_3^2
$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(2)$	$\sigma_v(1)$	$\sigma_v(3)$	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C_3は点群C_{3v}の部分群である.

11月2日　　学生番号　　氏名

(1)原子価結合法(VB法)と分子軌道法(MO法)を説明し, これらの違いについて簡単に説明しなさい。

(2)本日の授業について、疑問、質問、意見等を書いてください。