เอกสารประกอบการบรรยาย
วิชา คอ 221 เคมีอินทรีย์ทางอุตสาหกรรม

สมมาตรโมเลกุล (Molecular Symmetry)

- ❑ สมมาตรมูลฐาน (Symmetry elements)
- ❑ การกระทำสมมาตร (Symmetry operations)
- ❑ การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง
  (Multiplication of symmetry operations
- ❑ พอยท์กรุ๊ป (Point groups

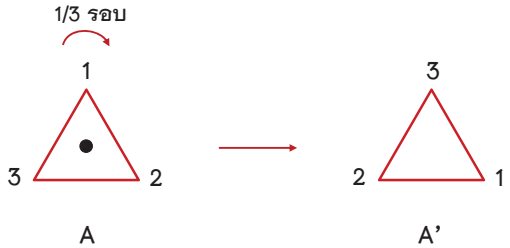
อาจารย์ ดร. วีรินท์รดา ทะปะละ
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
(http://www.science.mju.ac.th/chemistry/)

วัตถุใดมีสมมาตร ???

"Flag symmetry"

Symmetry in nature, art, and architecture

สมมาตรมูลฐาน และ การกระทำสมมาตร

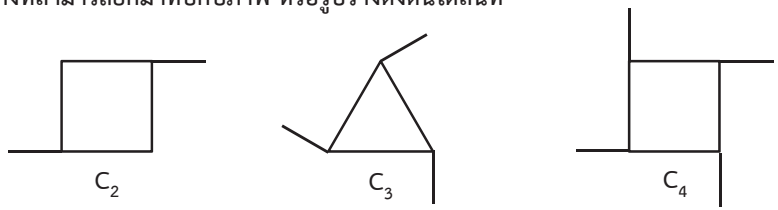


สมมาตรมูลฐาน (Symmetry element): รูปทรงทางเรขาคณิต เช่น จุด ระนาบ แกน หมุน ที่สมมติขึ้น ที่สามารถทำให้เกิดการกระทำสมมาตรได้

การกระทำสมมาตร (Symmetry operation): การกระทำบนภาพ/รูปร่าง/วัตถุ ที่ทำให้เกิดผลลัพธ์เป็นภาพ/รูปร่าง/วัตถุ ที่จัดเรียงตัวในทิศทางเหมือนเดิม และสามารถยกมาทับกันได้สนิท

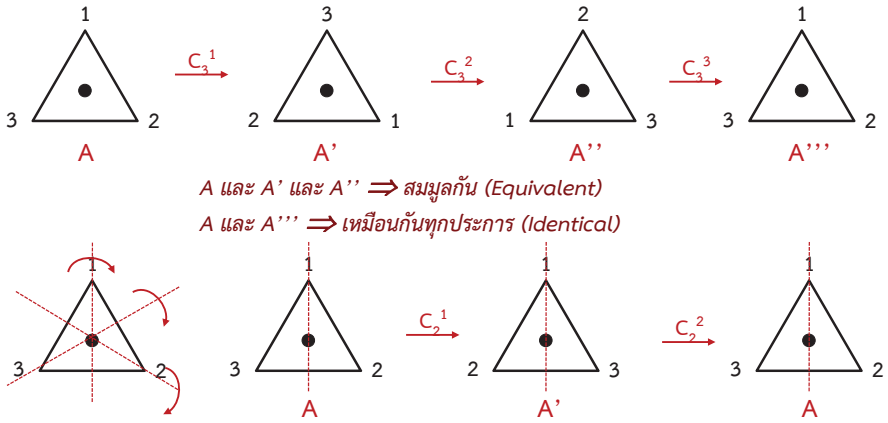
แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n

"การหมุนรอบแกนที่สมมติขึ้น (C_n) เป็นมุมเท่ากับ 360/n องศา แล้วทำให้ได้ภาพหรือรูปร่างที่สามารถยกมาทับกับภาพ หรือรูปร่างตั้งต้นได้สนิท"



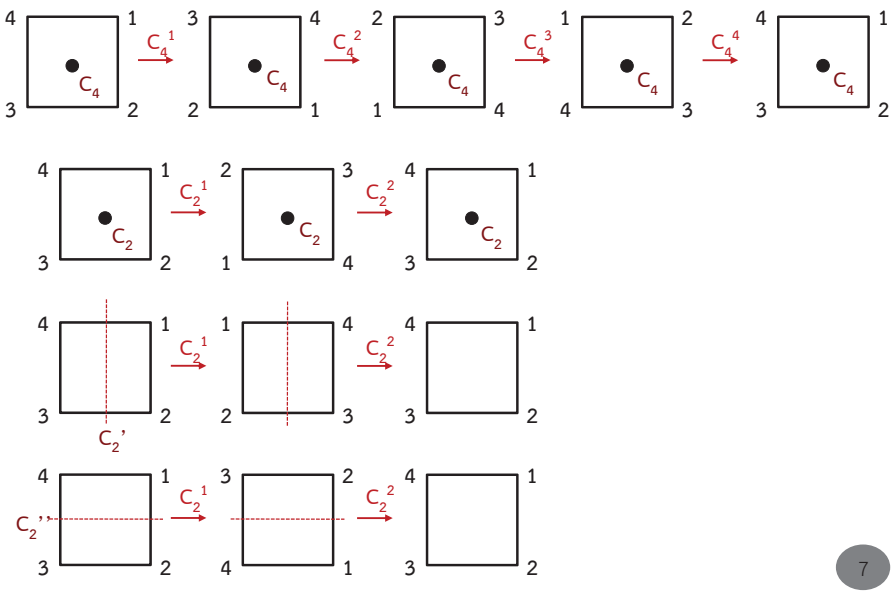
Symmetry element = แกนหมุนสมมาตร

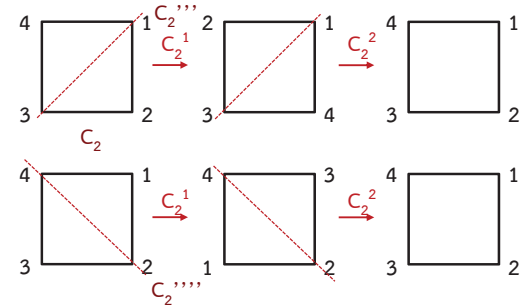
Symmetry operation = การหมุนรอบแกนหมุนสมมาตรด้วยมุม 360/n องศา

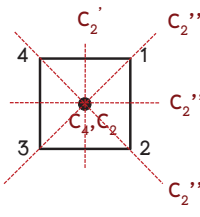


- สามเหลี่ยมด้านเท่ามีแกนหมุนที่แท้จริงทั้งหมด 4 แกน คือ C_3 1 แกน และ C_2 3 แกน
- แบ่งเป็น 2 กลุ่ม เรียกว่า คลาส (class)
  - Class 1: C_3 ที่ตั้งฉากกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 2 ชนิด คือ C_3^1 และ C_3^2
  - Class 2: C_2 ที่อยู่แนวเดียวกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 1×3 ชนิด คือ $3C_2^1$
- การกระทำสมมาตรทั้งหมดเท่ากับ 2+3 = 5

พิจารณาการหมุนรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส



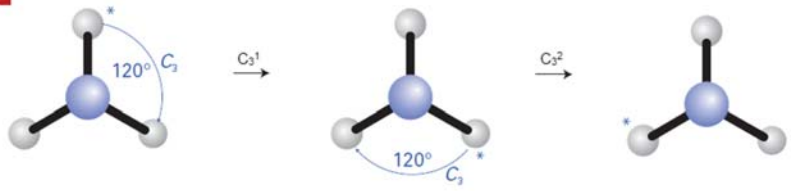




- แกนหมุนที่อยู่ ณ ตำแหน่งเดียวกัน ⇒ โคอินซิเดนซ์ (Coincident)
- แกนหมุนสมมาตรหลัก คือ แกนหมุน C_n ที่ n มีค่าสูงสุด
- $C_n^n = E$ ⇒ เอกลักษณ์ (Identity)
- C_4^2 ให้ผลลัพธ์เหมือนกับ C_2^1 ดังนั้นจะนับเพียงหนึ่งครั้งเท่านั้นคือ C_2^1
- การกระทำสมมาตรทั้งหมดเท่ากับ 7 ครั้ง คือ C_4^1, C_4^2 และ $5C_2^1$

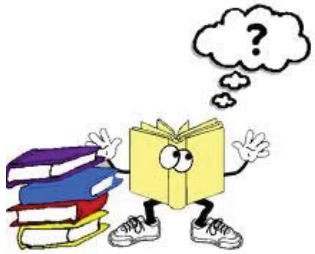
H_2O

NH_3



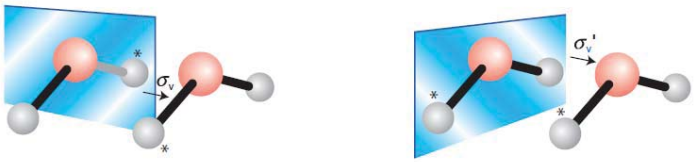
C_6H_6

- มีแกนหมุนสมมาตรกี่แกน? ตำแหน่งใดบ้าง?
- แกนหมุนสมมาตรหลักคือแกนใด?
- แกนหมุนใดบ้างที่อยู่ coincident กัน?
- มีการกระทำสมมาตรกี่ครั้ง? ได้แก่?



ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ

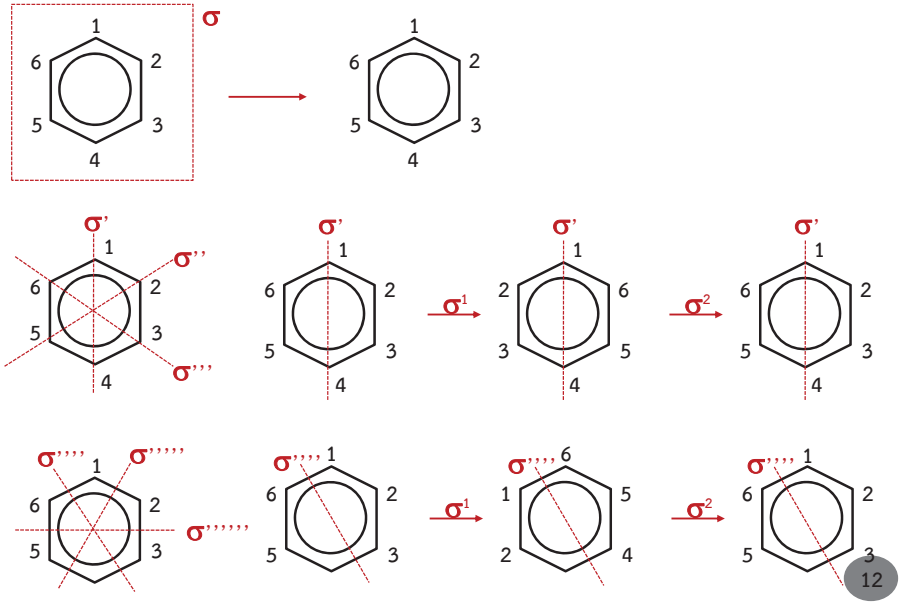
"ระนาบสมมติในวัตถุหรือโมเลกุลใดๆ ที่เมื่อกระทำการสะท้อน (reflection) ส่วนของวัตถุหรือโมเลกุลผ่านระนาบสมมตินี้แล้วทำให้ส่วนของวัตถุหรือโมเลกุลทั้งสองด้านของระนาบเป็นภาพในกระจกซึ่งกันและกัน (mirror image)"

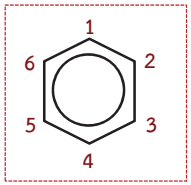


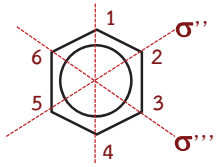
Symmetry element = ระนาบสมมาตร

Symmetry operation = การสะท้อนในระนาบ

<u>พิจารณาระนาบสมมาตรในเบนซีน</u>

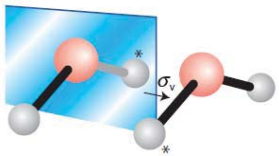


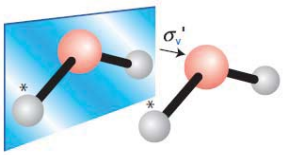




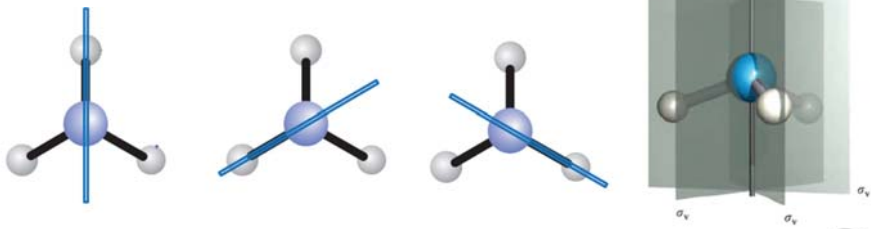
- โมเลกุลเบนซีนมีระนาบสมมาตร 7 ระนาบ
- $\sigma^2 = E \Rightarrow$ *ไม่นับเป็นการกระทำสมมาตรของระนาบ*
- แบ่งชนิดของระนาบสมมาตรเป็น 2 ชนิด
  - ระนาบที่มีทิศทางเดียวกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวตั้ง (vertical plane): σ_v
    ในกรณีที่ระนาบสมมาตร σ_v แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากแกน C_2 สองแกนใดๆ ที่มาตัดกัน หรือ แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากระนาบ σ_v สองระนาบใดๆที่มาตัดกัน $\Rightarrow$ ระนาบไดฮีดรอล (dihedral plane): σ_d
  - ระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวนอน (horizontal plane): σ_h
- โมเลกุลเบนซีนประกอบด้วย $1\sigma_h$, $3\sigma_v$ และ $3\sigma_d$

H_2O





NH_3

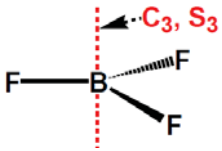


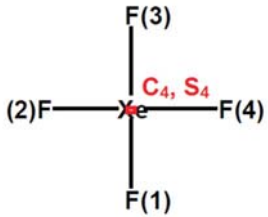
แกนหมุนสะท้อน (Improper rotation axis): S_n

"การหมุนรอบแกนหมุนเป็นมุมเท่ากับ 360/n องศา แล้วตามด้วยการสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนที่ใช้ในขั้นตอนแรก"

หมุนรอบแกน C_n + สะท้อนผ่านระนาบ σ_h

ทั้งแกนหมุนและระนาบที่เป็นองค์ประกอบของแกนหมุน-สะท้อน <u>ไม่จำเป็น</u> ต้องเป็นสมมาตรมูลฐานที่แท้จริงในโมเลกุลที่พิจารณา

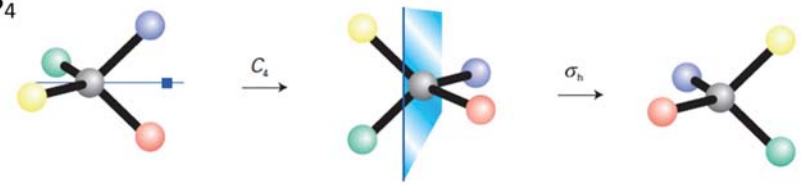


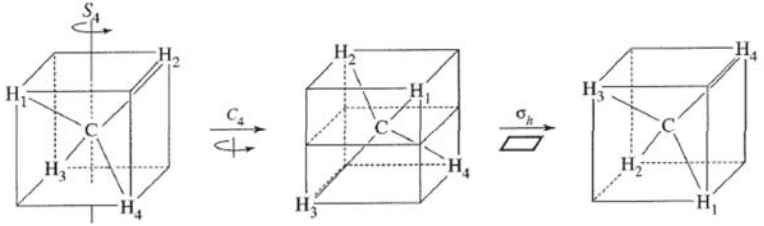


<u>ข้อสังเกต</u>: $S_1 = \sigma$ และ $S_2 = i$

<u>กรณี</u> ทั้งแกนหมุนและระนาบที่เป็นองค์ประกอบของแกนหมุน-สะท้อน <u>ไม่เป็น</u> เป็นสมมาตรมูลฐานที่แท้จริงในโมเลกุลที่พิจารณา

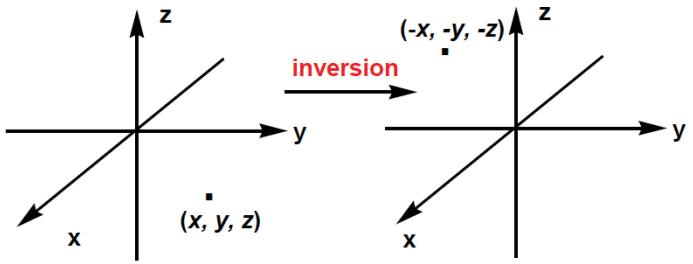
S_4

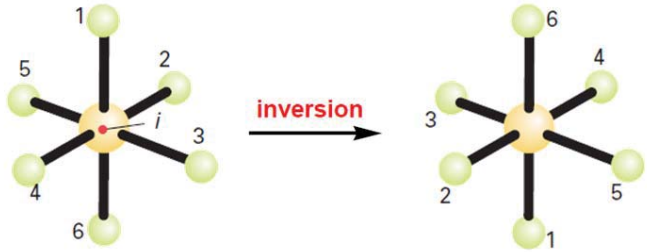




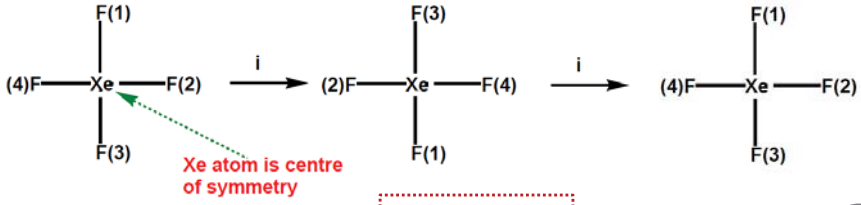
จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center): i

"จุดสมมติที่แต่ละส่วนในโมเลกุล ณ ตำแหน่ง (x,y,z) ใดๆ สามารถฉาย (project) ผ่านจุดนี้ไปยังอีกบริเวณหนึ่งของโมเลกุลที่ตำแหน่ง (-x,-y,-z) ได้ และเมื่อกระทำสมมาตรผ่านจุดนี้แล้ว โมเลกุลยังคงรูปร่างเดิมไม่เปลี่ยนแปลง"



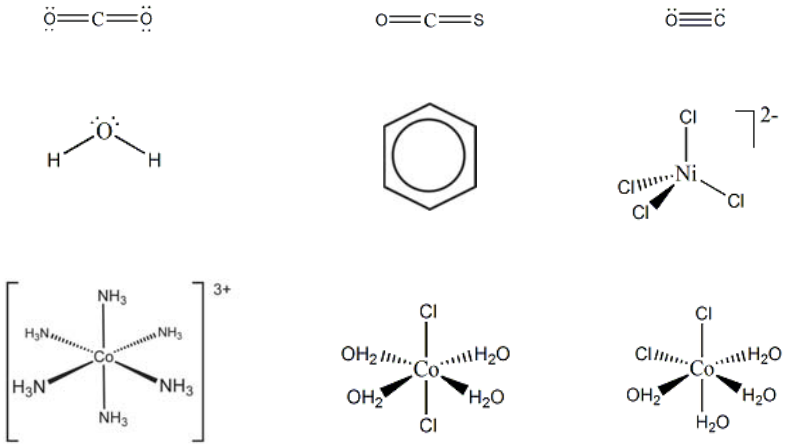


"Centrosymmetric molecule"



$i^2 = E$

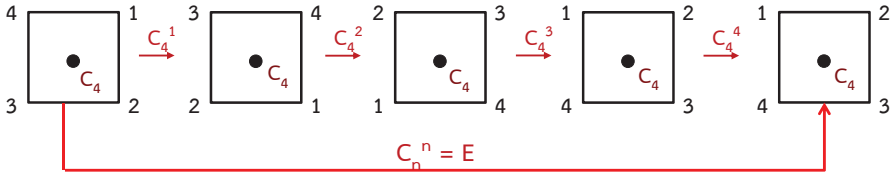
<u>ตัวอย่าง</u> โมเลกุลต่อไปนี้มีจุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion centre) ในโมเลกุลหรือไม่ หากมีจงแสดงตำแหน่งของจุดศูนย์กลางสมมาตรนั้น

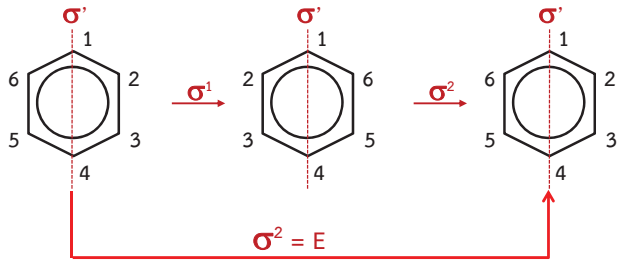


เอกลักษณ์ (Identity): E

"การไม่กระทำการใดๆ กับวัตถุเลย"

เป็นสมมาตรที่พบในวัตถุ รูปทรง และโมเลกุลทุกชนิด





Symmetry elements & Symmetry operations

Element	Symbol	Operation
แกนหมุนสมมาตร (Proper axis)	C_n	การหมุนรอบแกนหมุน 360/n องศา
ระนาบสมมาตร (Symmetry plane)	σ	การสะท้อนผ่านระนาบ
แกนหมุนสะท้อน (Improper axis)	S_n	1. การหมุนรอบแกนหมุน 360/n องศา 2. แล้วสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน
จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center)	i	ย้ายทุกจุด (x,y,z) ไปยัง (-x,-y,-z)
เอกลักษณ์ (Identity)	E	การไม่กระทำการใดๆ เลย

<u>ตัวอย่าง</u> จงแสดงสมมาตรมูลฐาน (symmetry element) ทั้งหมดที่ปรากฏในโมเลกุลต่อไปนี้

1. H_2O
2. XeF_4
3. CH_4
4. CH_2Cl_2
5. PCl_5

ทบทวน VSEPR model

<u>กรณีไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง</u>

จำนวนพันธะ	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
2	AB_2	เส้นตรง (linear)
3	AB_3	สามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar)
4	AB_4	ทรงสี่หน้า (tetrahedral)

จำนวนพันธะ	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
5	AB_5	พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)
6	AB_6	ทรงแปดหน้า (octahedral)

<u>กรณี ไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง</u>

จำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ	จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
2	1	AB_2E	มุมงอ (V – shaped)
3	1	AB_3E	พีระมิดฐานสามเหลี่ยม (trigonal pyramidal)
2	2	AB_2E_2	มุมงอ (V – shaped)
4	1	AB_4E	ทรงสี่หน้าบิดเบี้ยว (distorted tetrahedral) หรือ seesaw

จำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ	จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
3	2	AB_3E_2	รูปตัวที (T – shaped)
2	3	AB_2E_3	เส้นตรง (linear)
5	1	AB_5E	พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal)
4	2	AB_4E_2	สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)

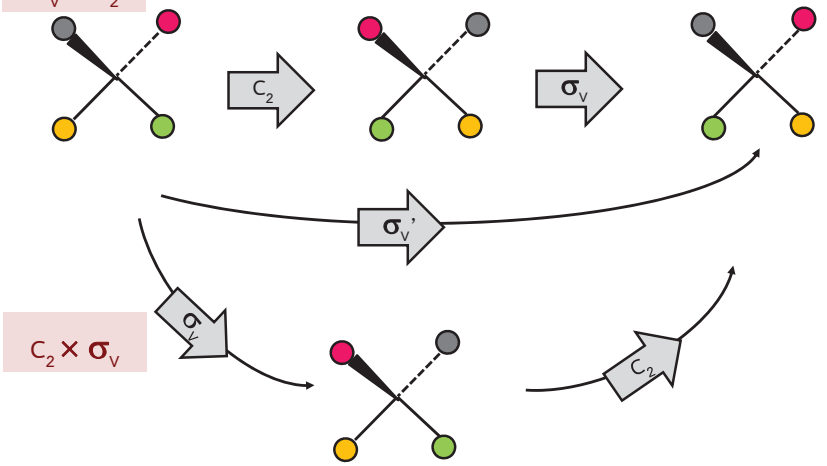
การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง

“หากกำหนดให้ A และ B แทนการกระทำสมมาตรใดๆแล้ว ซึ่งอาจเป็นการกระทำสมมาตรชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันแล้ว B×A หรือ BA จะหมายถึงการกระทำสมมาตร A แล้วตามด้วยการกระทำสมมาตร B ทั้งนี้เป็นเหตุผลทางคณิตศาสตร์ เนื่องจากแนวคิดเรื่องสมมาตรนั้นมีที่มาจากทฤษฎีกลุ่ม (Group theory) ทางคณิตศาสต์ และเรียกการกระทำดังกล่าวว่า การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง (multiplication (successive) symmetry operation)”

$A \times B$ หรือ $AB \Rightarrow B(1^{st})$ and then $A(2^{nd})$

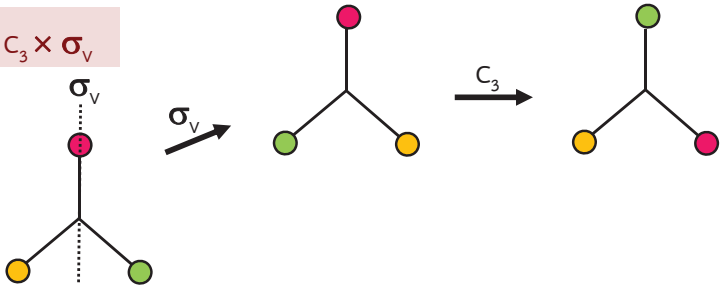
$A \times B \times C$ หรือ $ABC \Rightarrow C(1^{st}), B(2^{nd})$ and then $A(3^{rd})$

$\sigma_v \times C_2$

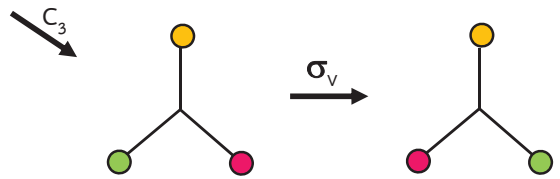


$C_2 \times \sigma_v$

$C_3 \times \sigma_v$



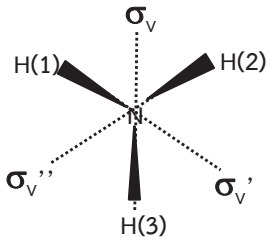
$\sigma_v \times C_3$



<u>ตัวอย่าง</u> โมเลกุลแอมโมเนีย (NH_3) มีสมบัติการสลับที่ของ $C_3^1\,\sigma_v$ และ $\sigma_v\,C_3^1$ หรือไม่

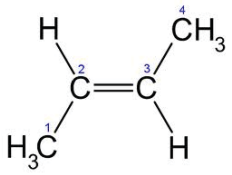
ตัวอย่าง จงแสดงการกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่องของโมเลกุลแอมโมเนีย

1. $C_3^1\,\sigma_v\,\sigma_v'$
2. $(C_3^1\,\sigma_v)\,\sigma_v'$
3. $C_3^1\,(\sigma_v\,\sigma_v')$



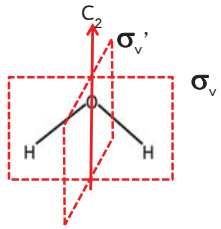
$C_3^1\,\sigma_v\,\sigma_v' = (C_3^1\,\sigma_v)\,\sigma_v' = C_3^1\,(\sigma_v\,\sigma_v') \Rightarrow$ สมบัติการรวมตัว (associate property)

ตัวอย่าง จงสร้างตารางการคูณสมมาตรสำหรับโมเลกุล *trans*-2-butene



ตารางการคูณสมมาตร

"ตารางที่ใช้ในการแสดงผลการคูณสมมาตร ของการกระทำสมมาตรในโมเลกุลที่พิจารณา"



	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	EE	C_2E	σ_vE	$\sigma_v'E$
C_2	EC_2	C_2C_2	σ_vC_2	$\sigma_v'C_2$
σ_v	$E\sigma_v$	$C_2\sigma_v$	$\sigma_v\sigma_v$	$\sigma_v'\sigma_v$
σ_v'	$E\sigma_v'$	$C_2\sigma_v'$	$\sigma_v\sigma_v'$	$\sigma_v'\sigma_v'$

ผลลัพธ์จากการคูณ $\Rightarrow$

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

พอยท์กรุ๊ป (Point group)

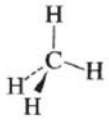
การรวบรวมการกระทำสมมาตรทั้งหมดของโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกันเป็นเซท โดยที่เซทของการกระทำสมมาตรนี้จะมีสมบัติเป็นไปตามทฤษฎีกลุ่มทางคณิตศาสตร์ คือ

1. ผลลัพธ์ของการคูณกันกันของสมาชิก 2 ตัวใดๆในกลุ่ม จะเป็นสมาชิกในกลุ่มนั้นด้วย นั่นคือหาก AB = C แล้ว ทั้ง A B และ C ต้องเป็นสมาชิกในกลุ่มเดียวกัน
2. ในกลุ่มต้องมีสมาชิกหนึ่งตัวที่มีคุณสมบัติ "commutative" กับสมาชิกอื่นๆได้ทุกตัว นั่นคือ EA = AE = A
3. สมาชิกในกลุ่มต้องมีสมบัติเป็นไปตามกฎ "associative law" นั่นคือ (AB)C = A(BC) = ABC
4. สมาชิกในกลุ่มทุกตัวจะต้องมีสมาชิกอีกตัวในกลุ่มที่เป็น "inverse" ของตัวมันเอง นั่นคือหาก GH = HG = E แล้ว $G = H^{-1}$ และ $H = G^{-1}$ โดยที่ทั้ง G H และ E ต่างก็เป็นสมาชิกของกลุ่มด้วย

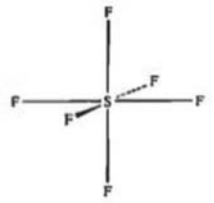
Point group: กลุ่มที่มีสามาตรสูง (T_d, O_h, I_h)

กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n ที่ n>2 ตั้งแต่ 2 แกนขึ้นไป รวมทั้งกลุ่มสมมาตรของโมเลกุลที่มีรูปร่างเข้าสู่ลูกบาศก์และทรงกลม

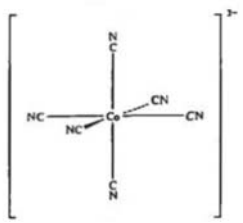
- T_d (พบในโมเลกุล tetrahedral)
- O_h (พบในโมเลกุล octahedral)
- I_h (พบในโมเลกุล Icosahedral) เช่น $B_{12}H_{12}^{2-}$



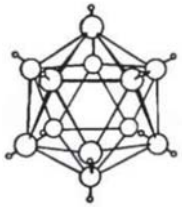
T_d



O_h



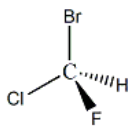
O_h



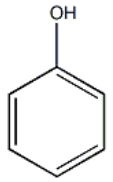
I_h

Point group: กลุ่มที่มีสามาตรต่ำ (C_1, C_s, C_i)

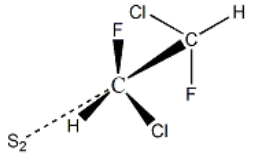
- C_1 (มีเพียง C_1 หรือ E เท่านั้น) เช่น CHFClBr
- C_s (นอกจาก E มีเพียงระนาบสมมาตรเท่านั้น) เช่น phenol
- C_i (นอกจาก E มีเพียง i เท่านั้น) เช่น ClFHC.CHFCl (stagger)



C_1



C_s



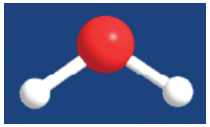
C_i

Point group: กลุ่มที่มีสามาตรปานกลาง

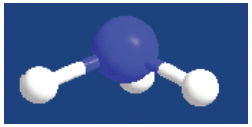
- C (กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n)
  - ในโมเลกุลมีแกนหมุน 1 ชนิด $\Rightarrow C_n$
  - ในแกน C_n มี $\sigma_h \Rightarrow C_{nh}$
  - ในแกน C_n มี $\sigma_v \Rightarrow C_{nv}$
  - โมเลกุลเส้นตรง $\Rightarrow C_{\infty v}$
- D (กลุ่ม dihedral $\Rightarrow$ มีแกน nC_2 ตั้งฉากกับแกนหลัก C_n)
  - ไม่มีกลุ่ม $\sigma \Rightarrow D_n$
  - มี $\sigma_h \Rightarrow D_{nh}$
  - มี $n\sigma_d \Rightarrow D_{nd}$
- S (กลุ่มที่มีเฉพาะแกนหมุน-สะท้อน S_n โดย n เป็นเลขคู่ตั้งแต่ 4 ขึ้นไป และไม่มีระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนนี้)

  $S_1 = C_s$ $S_2 = C_i$ S_n (n=เลขคี่) $= C_{nh}$

❖ C_n, C_{nv}, C_{nh} Point group

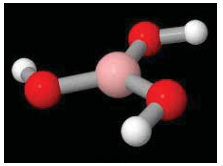


H_2O; C_{2v}



NH_3; C_{3v}

“ $C_n + n\sigma_v$ ”



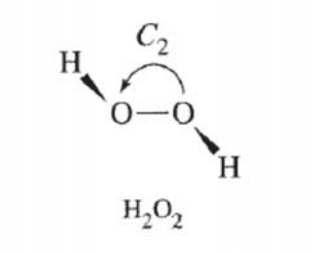
$B(OH)_3$; C_{3h}

“ $C_n + \sigma_h$ ”

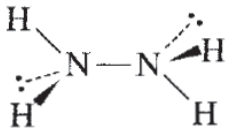
$P(C_6H_5)_3$; C_3

“ C_n ”

C_n Point group: C_n



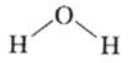
C_3

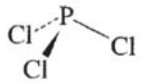


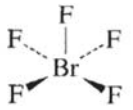
C_2

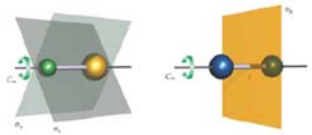
C_{nv} Point group: C_n และ $n\sigma_v$ (แนวเดียวกับ C_n)

C_{2v}	H_2O
C_{3v}	PCl_3
C_{4v}	BrF_5 (square pyramid)
$C_{\infty v}$	HF, CO, HCN





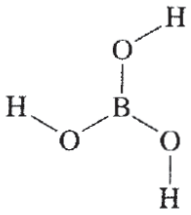




C_{nh} Point group: C_n และ σ_h (ตั้งฉากกับ C_n)

C_{2h}	difluorodiazene
C_{3h}	$B(OH)_3$, planar

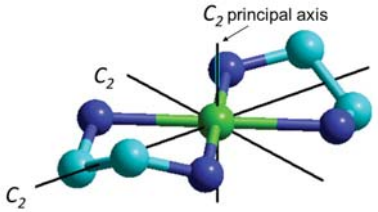
(ตั้งฉากกับ C_n)



กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

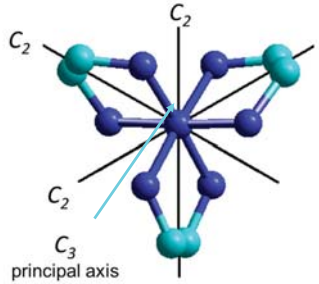
❖ D_n, D_{nv}, D_{nh} Point group *"$C_n + nC_2 \perp C_n$"*

D_n Point group: $C_n + nC_2 \perp C_n$



$[Cu(en)_2]^{2+}$

D_2

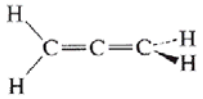


$[Co(en)_3]^{2+}$

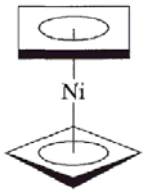
D_3

D_{nd} point group: C_n, $nC_2 \perp C_n$, $n\sigma_d$ และ S_{2n}

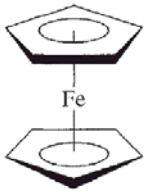
D_{2d} $H_2C{=}C{=}CH_2$, allene



D_{4d} Ni(cyclobutadiene)$_2$ (staggered)



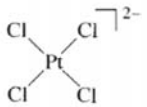
D_{5d} Fe(C_5H_5)$_2$ (staggered)



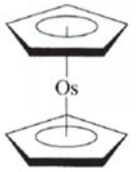
D_{nh} point group: C_n, $nC_2 \perp C_n$, σ_h

D_{3h} BF_3

D_{4h} $PtCl_4^{2-}$



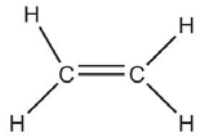
D_{5h} Os(C_5H_5)$_2$ (eclipsed)



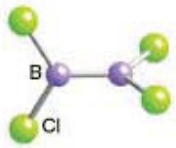
D_{6h} benzene

กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

D_{nd} *vs.* D_{nh} point group



C_2H_4; D_{2h}

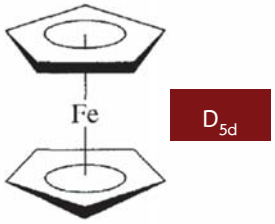


B_2Cl_4; D_{2d}

D_{nh} point group ⟹ ประกอบด้วย C_n, nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n และ σ_h

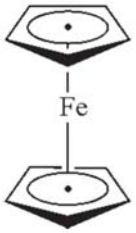
D_{nd} point group ⟹ ประกอบด้วย C_n, S_{2n}, nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n และ $n\sigma_d$

D_{nd} *vs.* D_{nh} point group

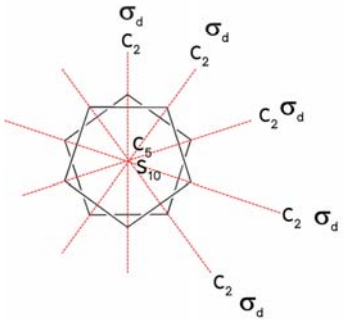


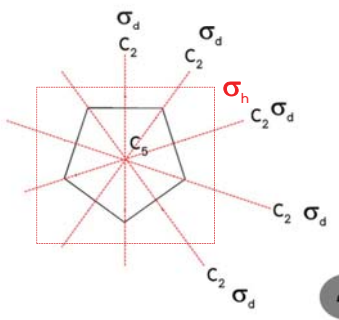
D_{5d}

$Fe(C_5H_5)_2$

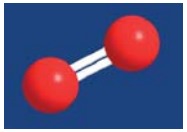


D_{5h}





❖ $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ Point group “linear molecule”

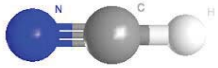


O_2; $D_{\infty h}$

CO_2; $D_{\infty h}$

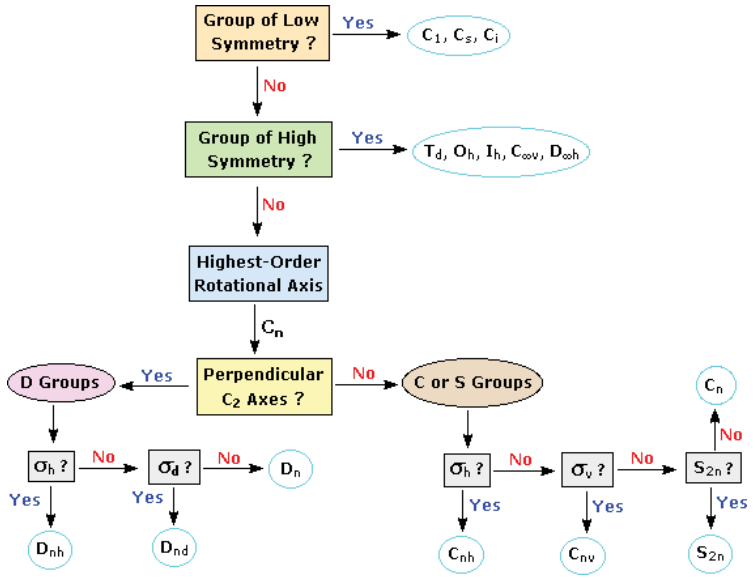
“ มี i และ σ_h ”

CO; $C_{\infty v}$



HCN; $C_{\infty v}$

การหาพอยท์กรุ๊ป (Point group)



การหาพอยท์กรุ๊ป (Point group)

1. กรุ๊ปพิเศษ
   - Linear: $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$
   - Tetrahedral (T_d), Octahedral (O_h), Icosahedral (I_h)

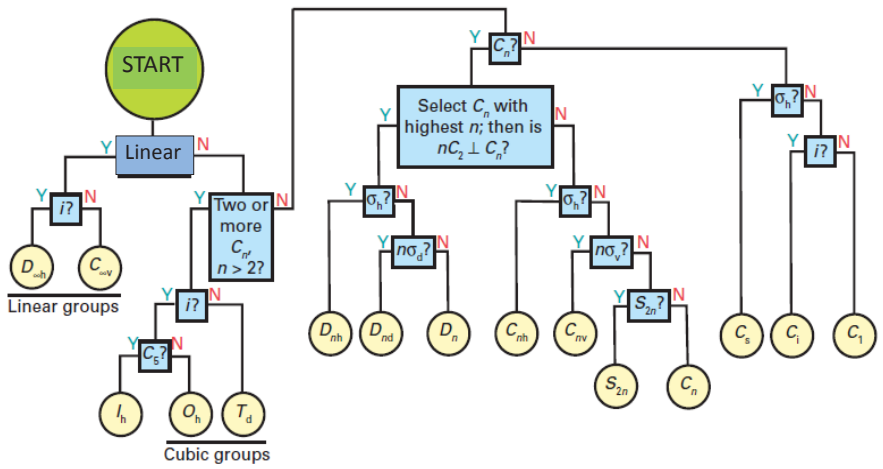
2. ไม่มีทั้งแกน C_n และ S_n
   - E (C_1), σ (C_s), I (C_i)

3. มีเฉพาะ S_n: S_4, S_6,...

4. มี C_n แต่ไม่มี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มี σ (C_n)
   - σ_h (C_{nh})
   - $n\sigma_v$ (C_{nv})

5. มี C_n และมี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มีกลุ่ม σ (D_n)
   - σ_h (D_{nh})
   - $n\sigma_d$ (D_{nd})

การหาพอยท์กรุ๊ปโดยใช้ “Decision tree”



<u>ตัวอย่าง</u> จงหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุลต่อไปนี้

1. HCN
2. H_2S
3. BeF_2
4. C_6H_6
5. BeF_3
6. $SiCl_4$
7. PCl_5
8. XeF_4
9. CH_4
10. CH_3Cl
11. CH_2Cl_2
12. SF_6
13. SF_5Cl
14. *trans*-SF_4Cl_2
15. 1,2-dimethylcyclopentane
16. $Au(CN)_2^-$
17. *cis*-$PtCl_2Br_2$
18. *trans*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$
19. C_2H_6 (staggered)
20. C_2H_6 (eclipsed)