

เอกสารประกอบการบรรยาย

วิชา คม331 เคมีอินทรีย์ 1

สมมาตรของโมเลกุล (Molecular symmetry)

- ❑ Symmetry elements & Symmetry operations
- ❑ Determination of molecular point groups

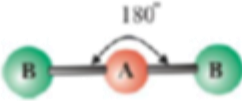
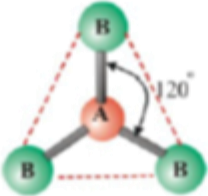
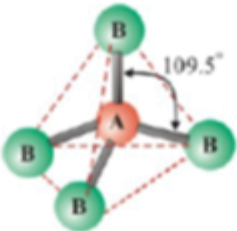
อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา ทะปะละ

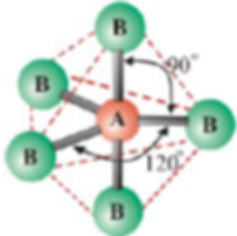
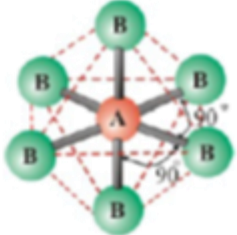
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

ปีการศึกษา 1/2564

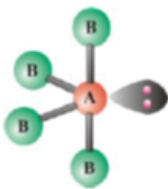
บททวน VSEPR model

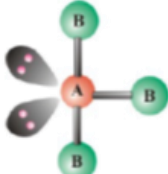
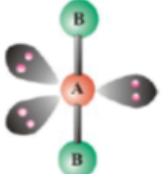
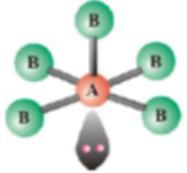
- กรณีไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง

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

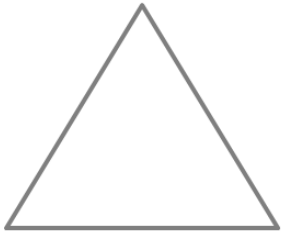
จำนวนพันธะ	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
5	AB_5	 พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)
6	AB_6	 ทรงแปดหน้า (octahedral)

กรณีมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือนบนอะตอมกลาง

จำนวน อิเล็กตรอน คู่ร่วมพันธะ	จำนวน อิเล็กตรอน คู่โดดเดี่ยว	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

จำนวน อิเล็กตรอน คู่ร่วมพันธะ	จำนวน อิเล็กตรอน คู่โดดเดี่ยว	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)

วัตถุใดมีสมมาตร ???



“Flag symmetry”



Thailand



Japan



Australia



America (USA)



Spain



Austria



Switzerland



Sweden

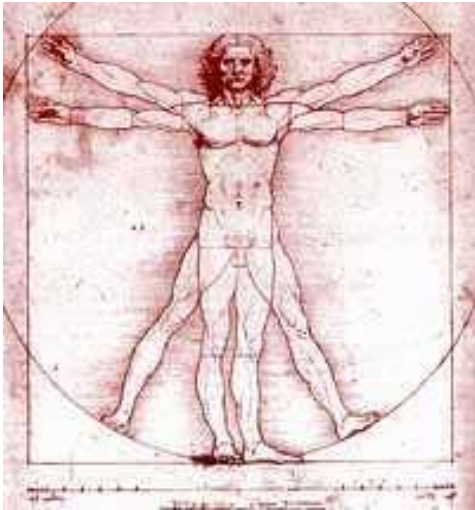


Great Britain



Việt Nam

Symmetry in nature, art and architecture



Symmetry elements & Symmetry operations

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

การกระทำสมมาตร (Symmetry operation): การกระทำบนภาพ/วัตถุ ที่ทำให้เกิดผลลัพธ์เป็นภาพ/วัตถุ ที่จัดเรียงตัวในทิศทางเหมือนเดิม (สามารถยกมาทับกันได้สนิท)

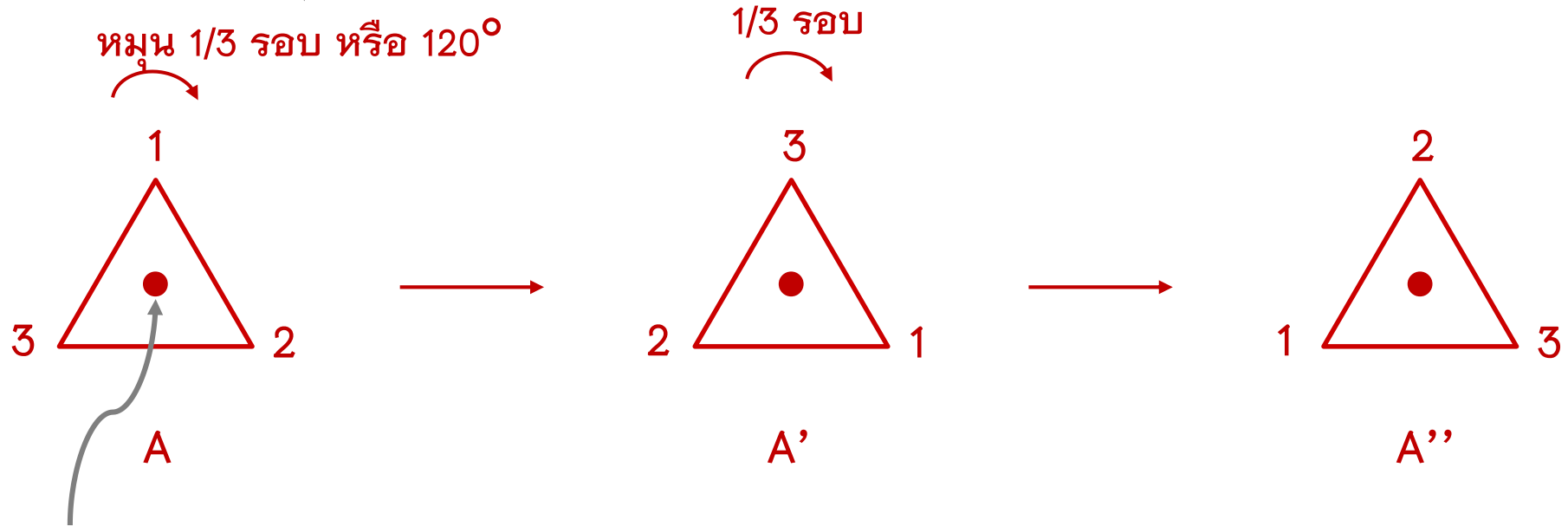
Element	Symbol	Operation
Proper axis	C_n	Rotation about axis by $360/n^\circ$
Symmetry plane	σ	Reflection in plane
Improper axis	S_n	1. Rotation by $360/n^\circ$ 2. Reflection through plane perpendicular to rotation axis
Inversion center	i	Inversion every point (x,y,z) translated to (-x,-y,-z)
Identity	E	Doing nothing

สมมาตรมูลฐาน และ การกระทำสมมาตร

(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

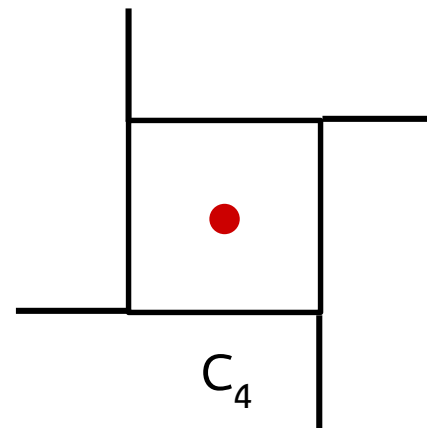
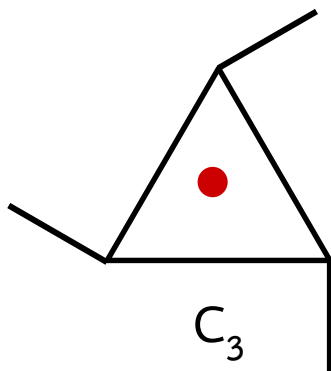
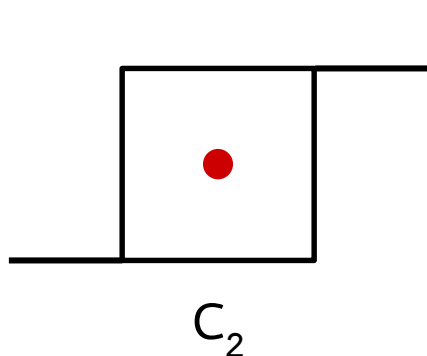
Symmetry operations = การหมุนสามเหลี่ยม 120 องศา



Symmetry elements = จุดหมุน/แกนหมุน

แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n

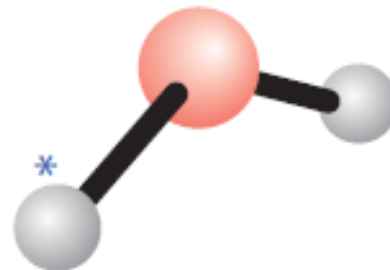
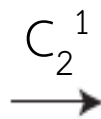
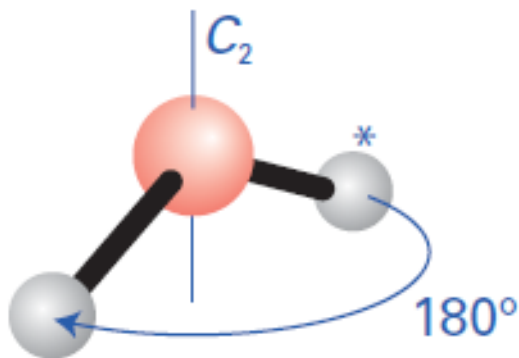
“การหมุนรอบแกนที่สมมติขึ้น (C_n) เป็นมุมเท่ากับ $360/n$ องศา แล้วทำให้ได้ภาพหรือรูปร่างที่สามารถยกมาทับกับภาพหรือรูปร่างตั้งต้นได้สนิท”

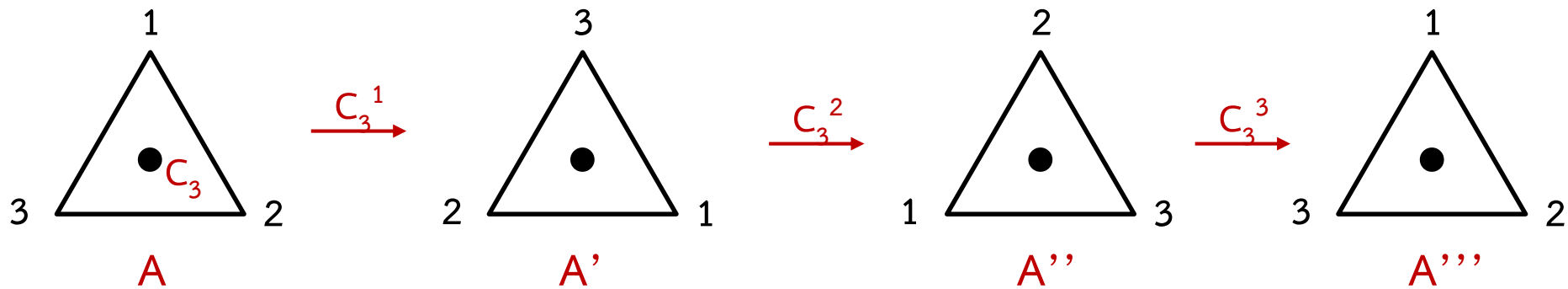


Symmetry element = แกนหมุนสมมาตร (C_n)

Symmetry operation = การหมุนรอบแกนหมุนสมมาตรด้วยมุม $360/n$ °

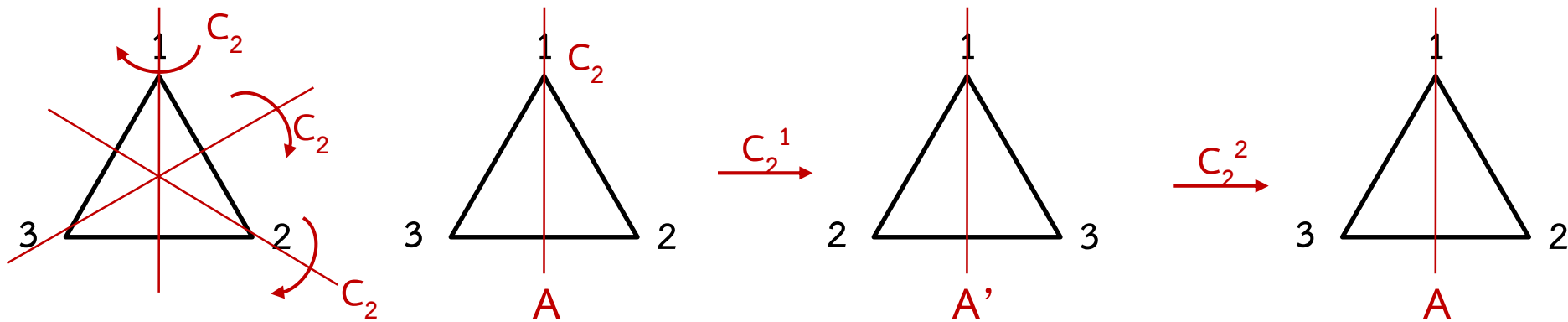
H₂O



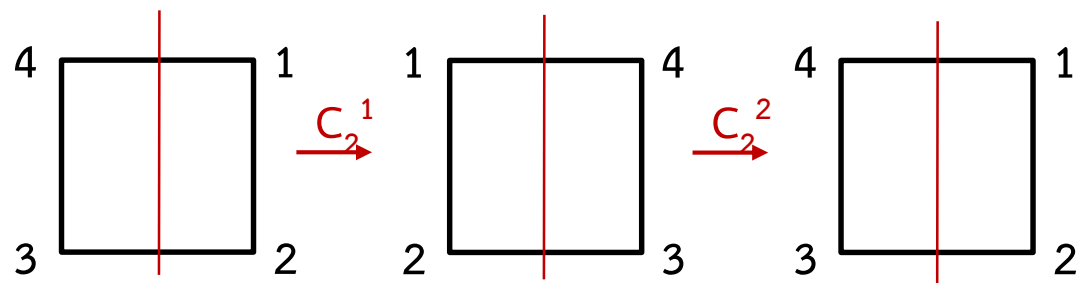
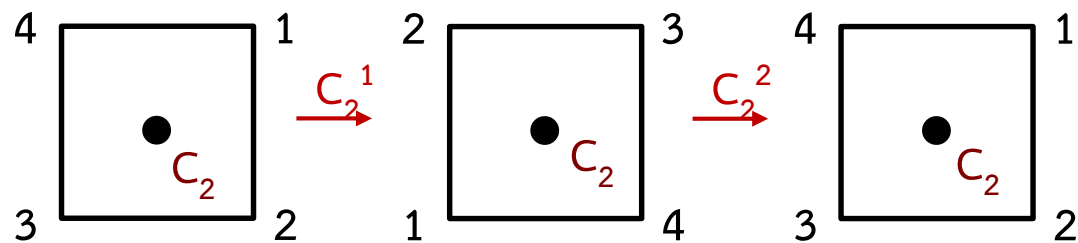
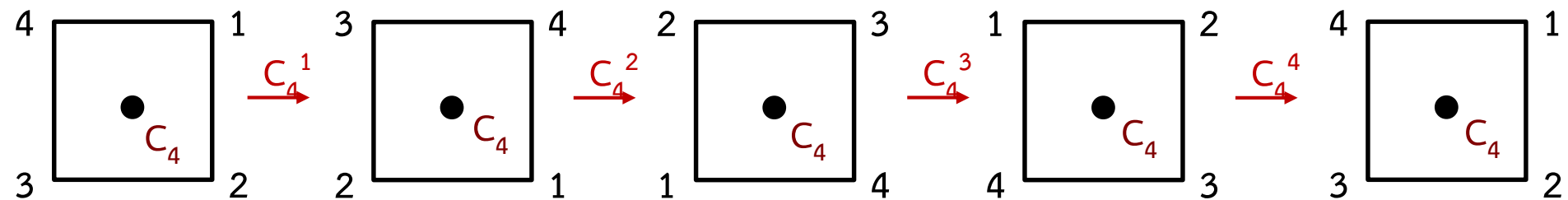


A และ A' และ A'' $\Rightarrow$ สมมูลกัน (Equivalent)

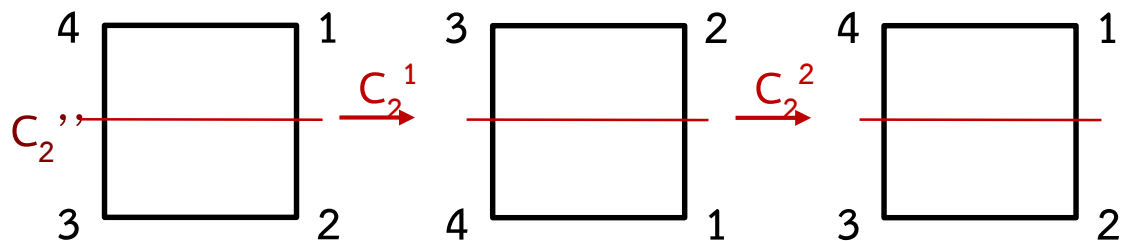
A และ A''' $\Rightarrow$ เหมือนกันทุกประการ (Identical)

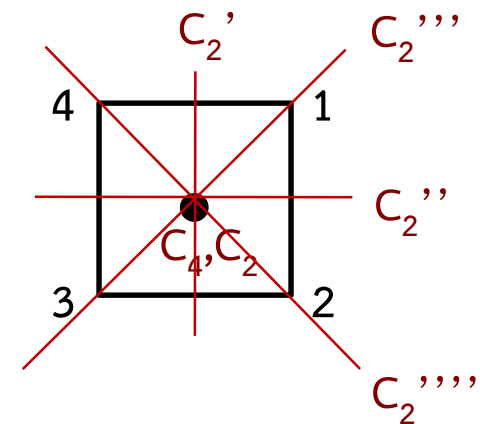
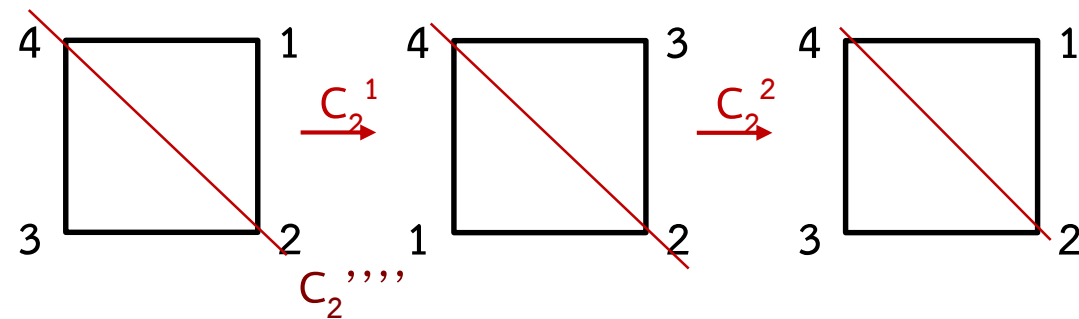
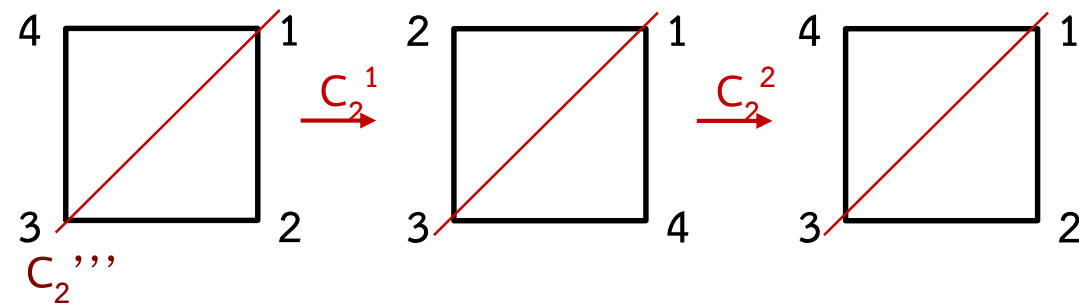


- สามเหลี่ยมด้านเท่ามีแกนหมุนที่แท้จริงทั้งหมด 4 แกน คือ C_3 1 แกน และ C_2 3 แกน
- แบ่งเป็น 2 กลุ่ม เรียกว่า คลาส (class)
 - Class 1: C_3 ที่ตั้งฉากกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 2 ชนิด คือ C_3^1 และ C_3^2
 - Class 2: C_2 ที่อยู่แนวเดียวกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 1×3 ชนิด คือ $3C_2^1$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

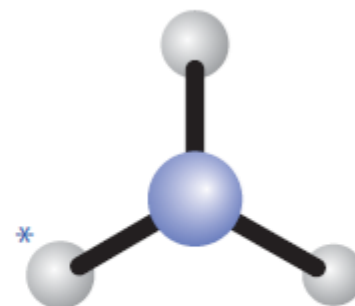
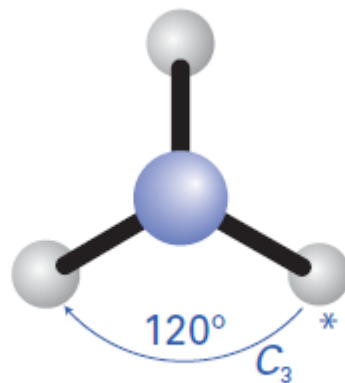
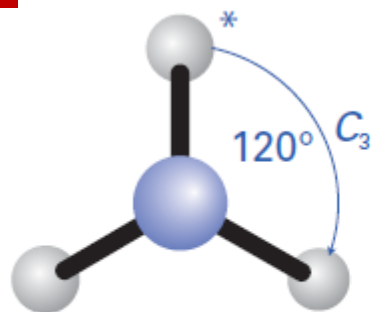
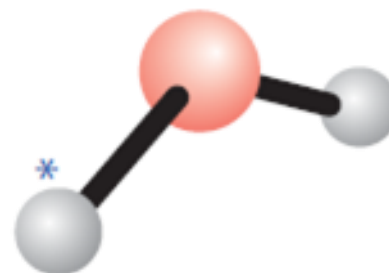
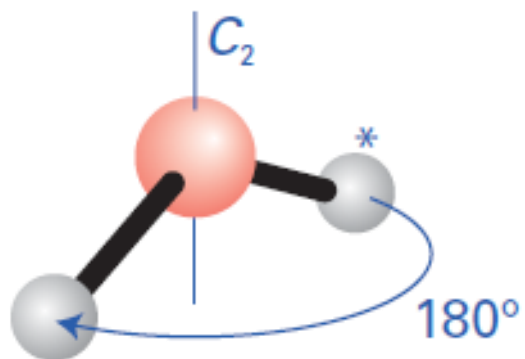


C_2'



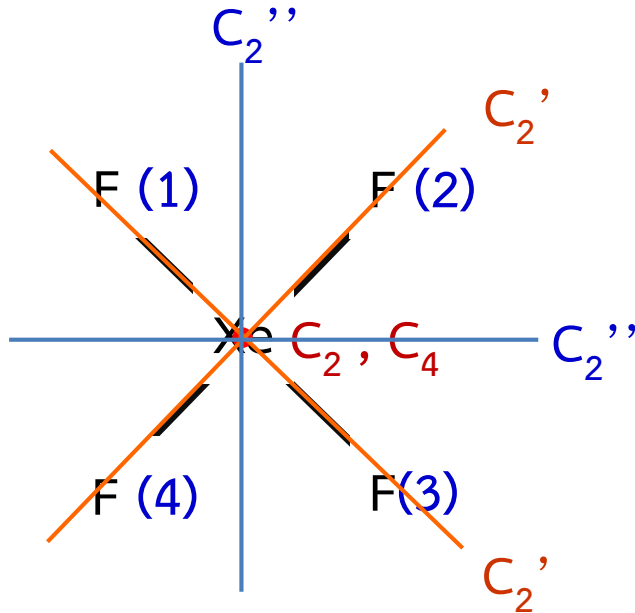


- แกนหมุนที่อยู่ ณ ตำแหน่งเดียวกัน $\Rightarrow$ โคอินซิเดนซ์ (Coincident)
- แกนหมุนสมมาตรหลัก คือ แกนหมุน C_n ที่ n มีค่าสูงสุด
- $C_n^n = E \Rightarrow$ เอกลักษณ์ (Identity)
- C_4^2 ให้ผลลัพธ์เหมือนกับ C_2^1 ดังนั้นจะนับเพียงหนึ่งครั้งเท่านั้นคือ C_2^1
- การกระทำสมมาตรทั้งหมดเท่ากับ 7 ครั้ง
(2 ครั้งจากแกน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



ตัวอย่าง 1 จงวาดรูปแสดงตำแหน่งแกนหมุนทั้งหมดในโมเลกุลต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนแสดงการกระทำสมมาตรที่เกิดจากแกนหมุนนั้น

■ XeF_4



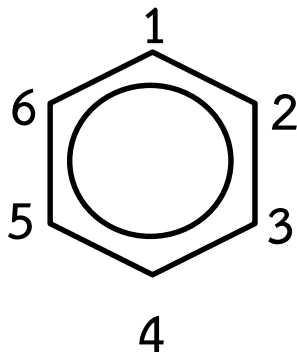
The C_2 axes perpendicular to the principal axis

- single prime (') $\Rightarrow$ the axis passes through several atoms
- double prime (') $\Rightarrow$ the axis passes between the atoms

■ BF_3

■ CH_4

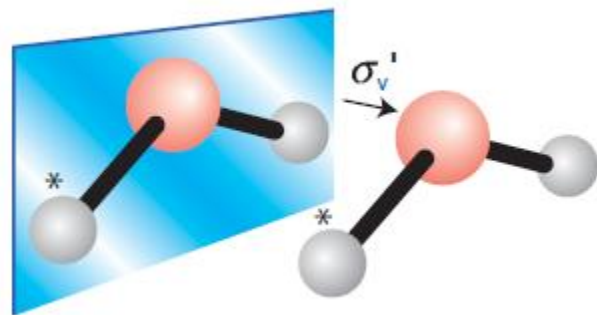
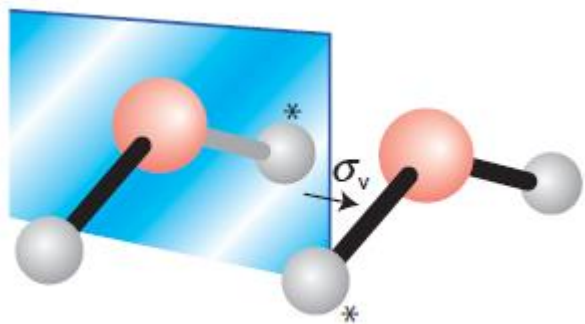
■ CH_3Cl



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

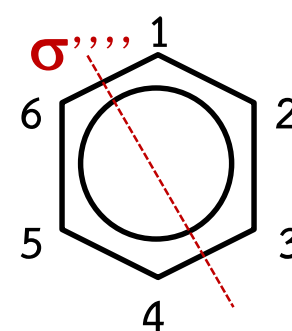
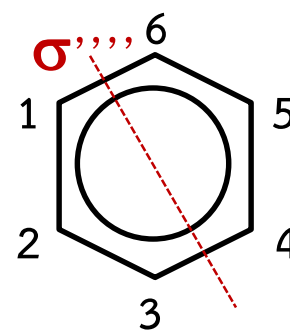
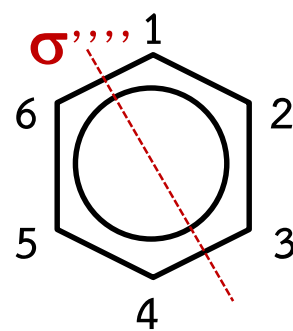
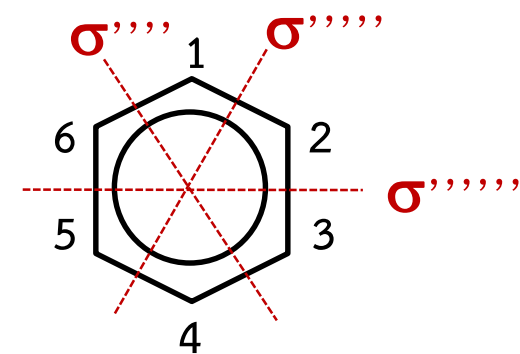
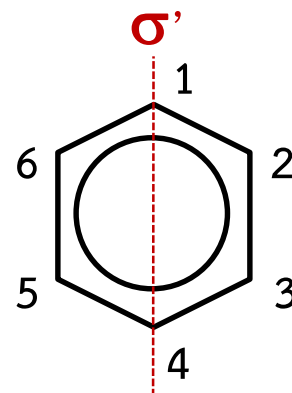
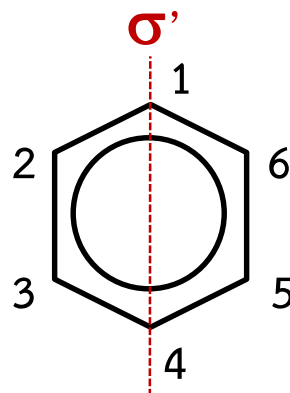
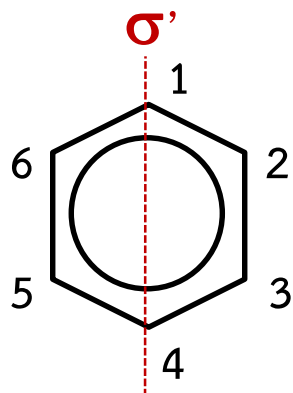
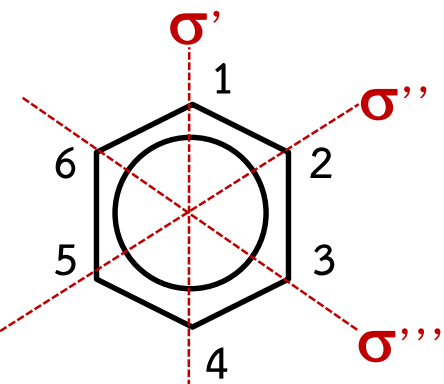
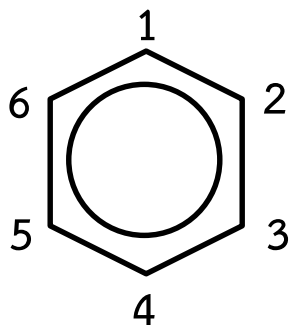
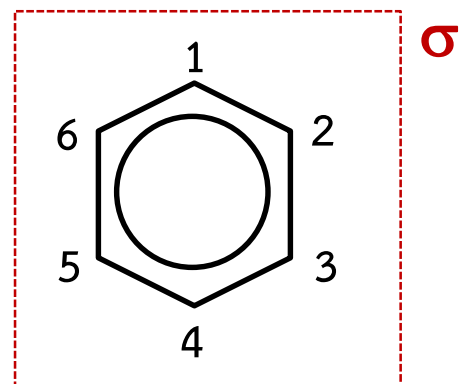
ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ

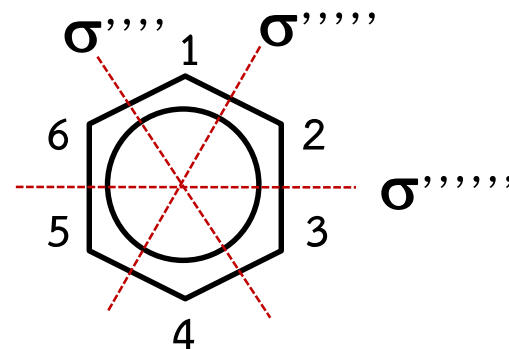
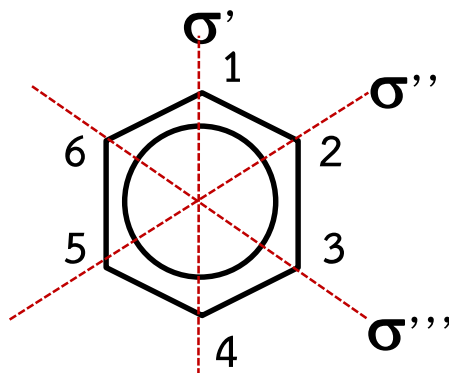
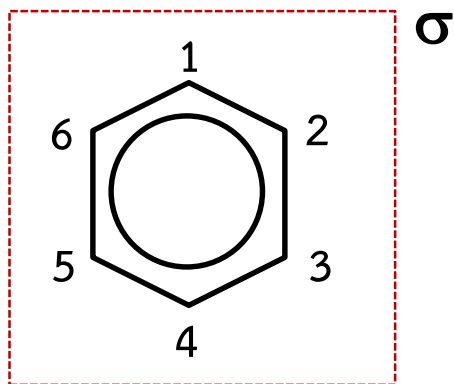
“ระนาบสมมาตรในวัตถุหรือโมเลกุลใดๆ ที่เมื่อทำการสะท้อน (reflection) ส่วนของวัตถุหรือโมเลกุลผ่านระนาบสมมาตรนี้แล้ว ทำให้ได้รูปร่างหรือภาพในกระจก (mirror image) ที่สามารถยกมาทับกับรูปร่างหรือภาพตั้งต้นได้สนิท”



Symmetry element = ระนาบสมมาตร

Symmetry operation = การสะท้อนในระนาบ

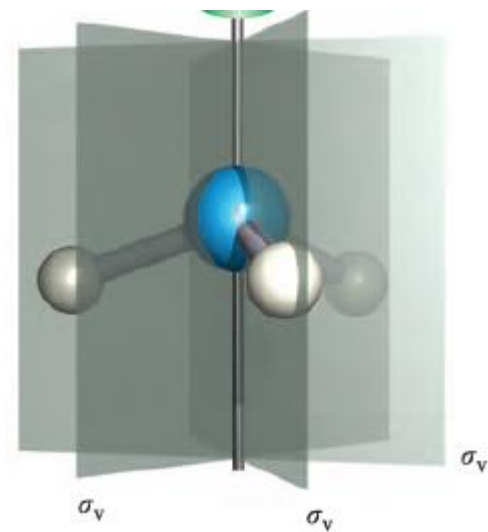
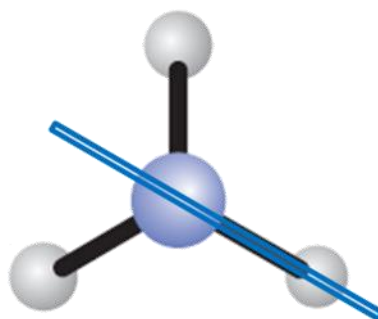
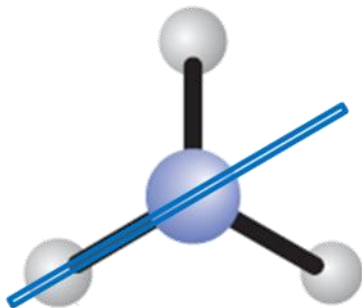
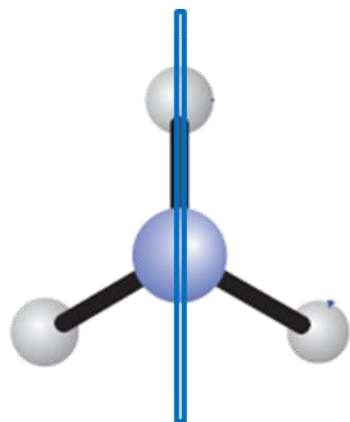
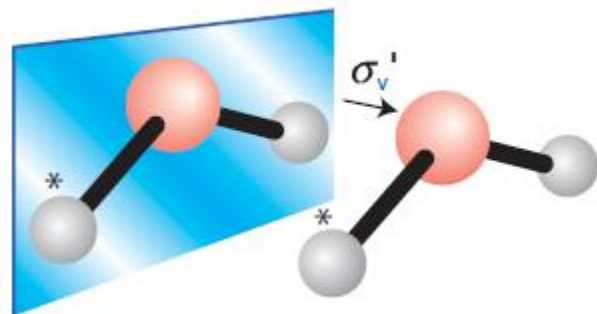
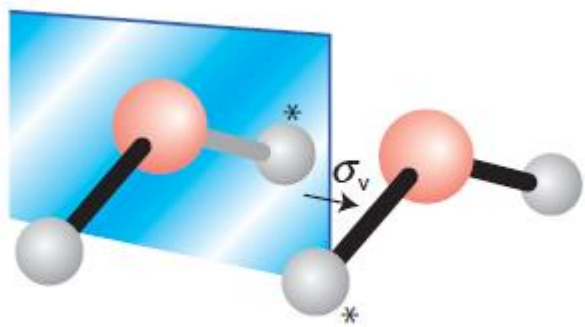




- โมเลกุลเบนซีนมีระนาบสมมาตร 7 ระนาบ
- $\sigma^2 = E \Rightarrow$ ไม่นับเป็นการกระทำสมมาตรของระนาบ
- แบ่งชนิดของระนาบสมมาตรเป็น 2 ชนิด
 - ระนาบที่มีทิศทางเดียวกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวตั้ง (vertical plane): σ_v

ในกรณีที่ระนาบสมมาตร σ_v แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากแกน C_2 สองแกนใดๆ ที่มาตัดกัน หรือ แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากระนาบ σ_v สองระนาบใดๆ ที่มาตัดกัน $\Rightarrow$ ระนาบไดฮีดรอล (dihedral plane): σ_d

 - ระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวนอน (horizontal plane): σ_h
- โมเลกุลเบนซีนประกอบด้วยระนาบสมมาตร 7 ระนาบ ได้แก่ $1\sigma_h$, $3\sigma_v$ และ $3\sigma_d$



ตัวอย่าง 2 จงวาดรูปแสดงตำแหน่งระนาบสมมาตรทั้งหมดในโมเลกุลต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนแสดงการกระทำสมมาตรที่เกิดจากระนาบสมมาตรนั้น

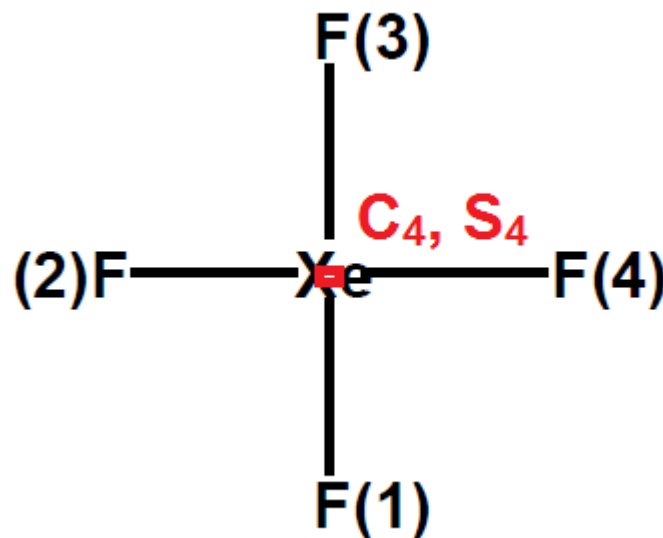
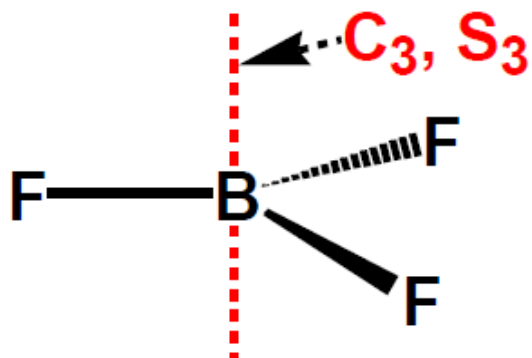


แกนหมุนสะท้อน (Improper rotation axis): S_n

“การหมุนรอบแกนหมุนเป็นมุมเท่ากับ $360/n$ องศา แล้วตามด้วยการสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนที่ใช้ในขั้นตอนแรก แล้วทำให้ได้ภาพหรือรูปร่างที่สามารถยกมาทับกับภาพหรือรูปร่างตั้งต้นได้สนิท”

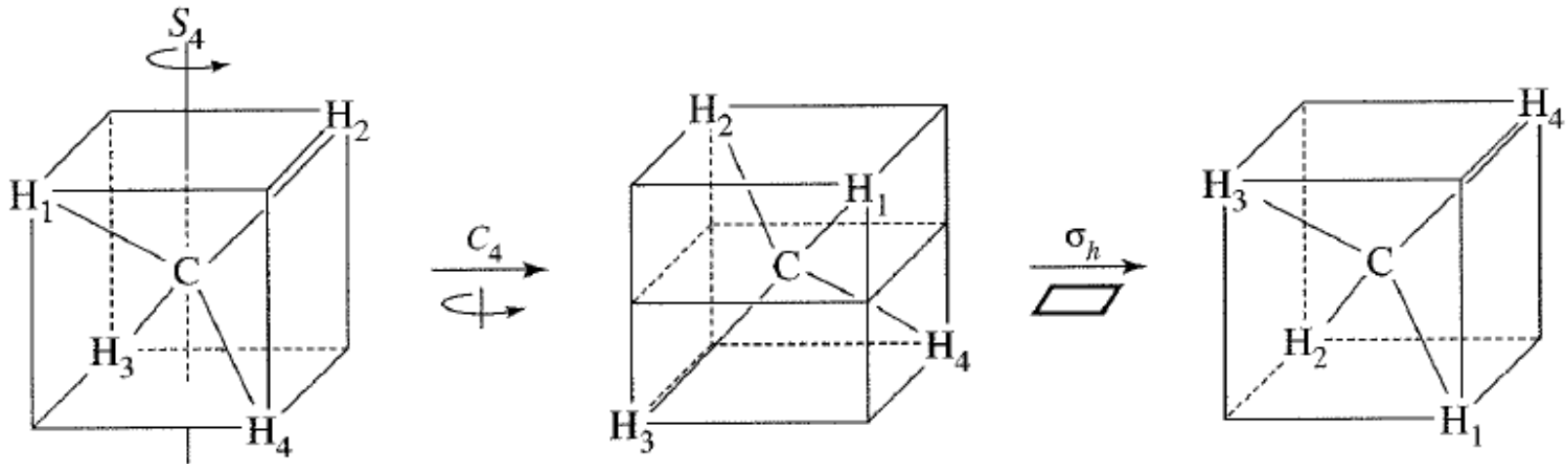
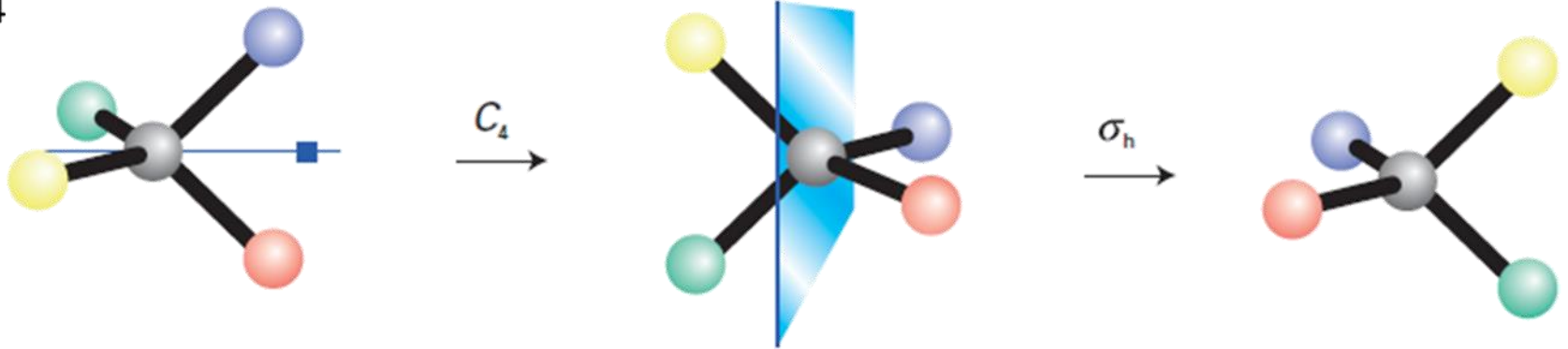
หมุนรอบแกน C_n + สะท้อนผ่านระนาบ σ_h

ทั้งแกนหมุนและระนาบที่เป็นองค์ประกอบของแกนหมุน-สะท้อน ไม่จำเป็น ต้องเป็น symmetry element ที่แท้จริงในโมเลกุลที่พิจารณา



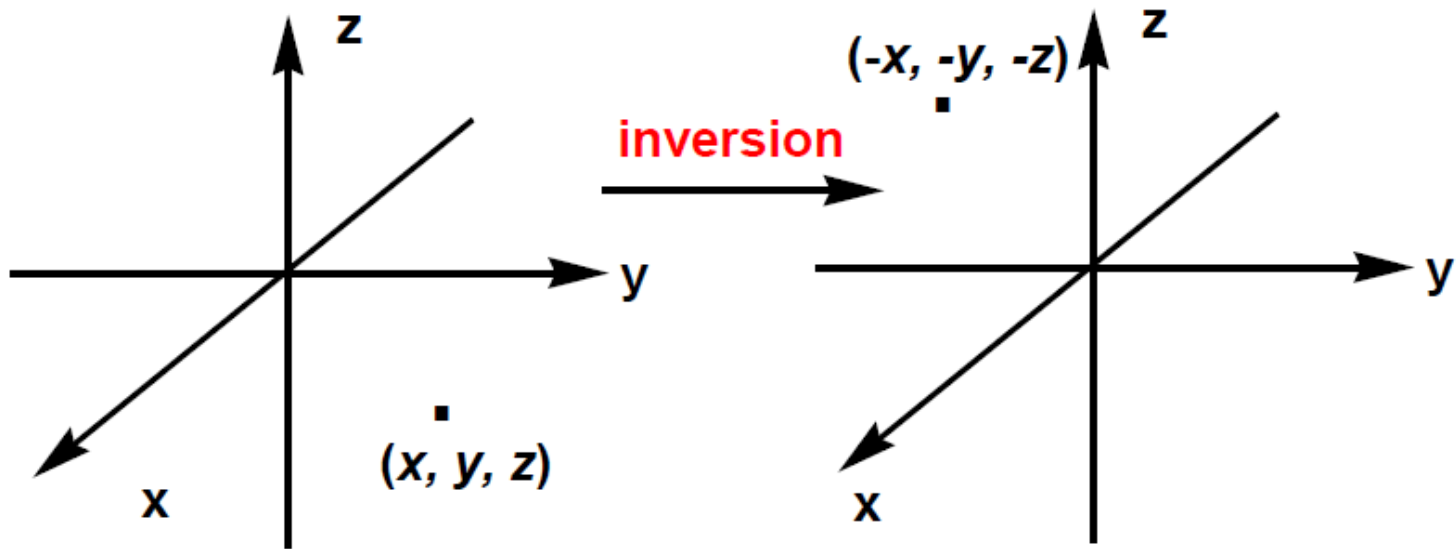
$S_4 \Rightarrow$ (1) หมุน 90 องศา ตามด้วย (2) สะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน

S_4

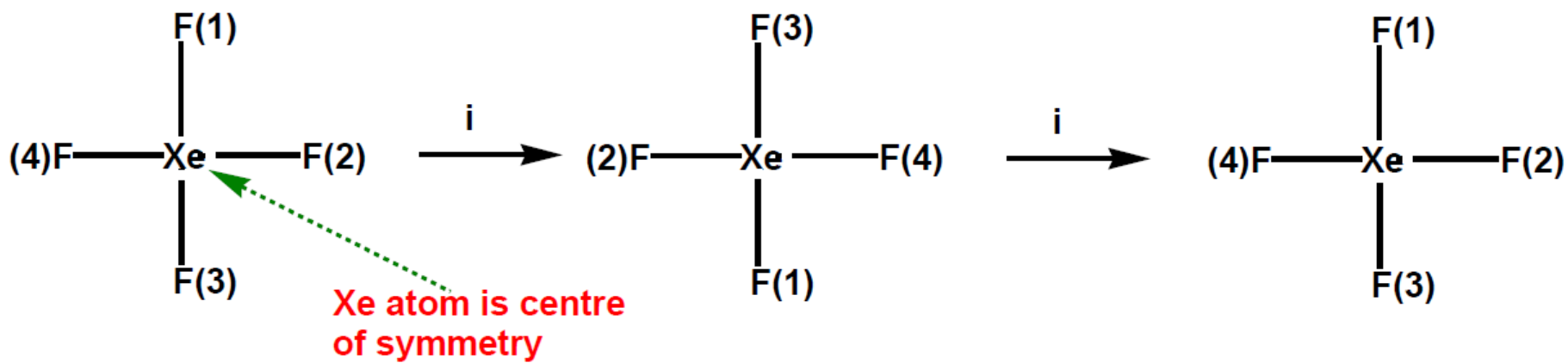
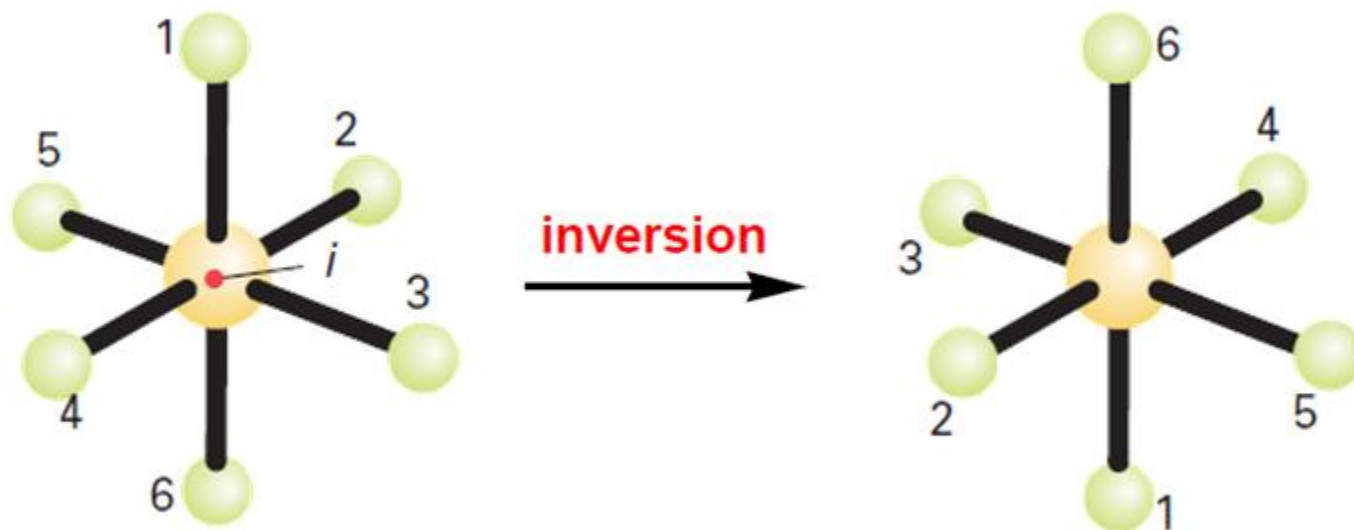


จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center): i

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

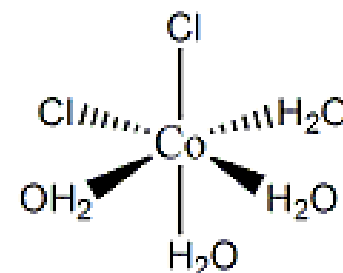
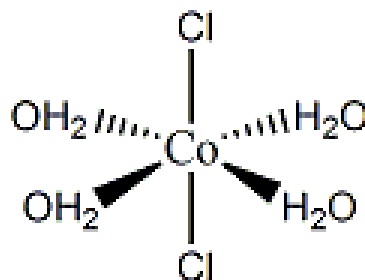
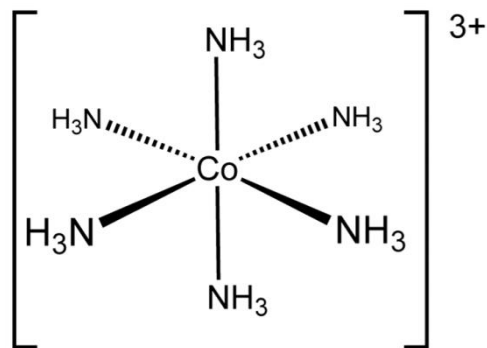
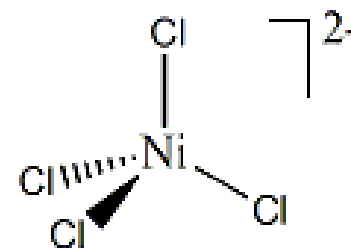
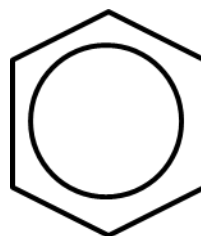
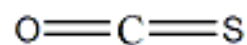
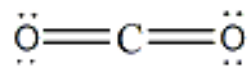


“Centrosymmetric molecule”



$$i^2 = E$$

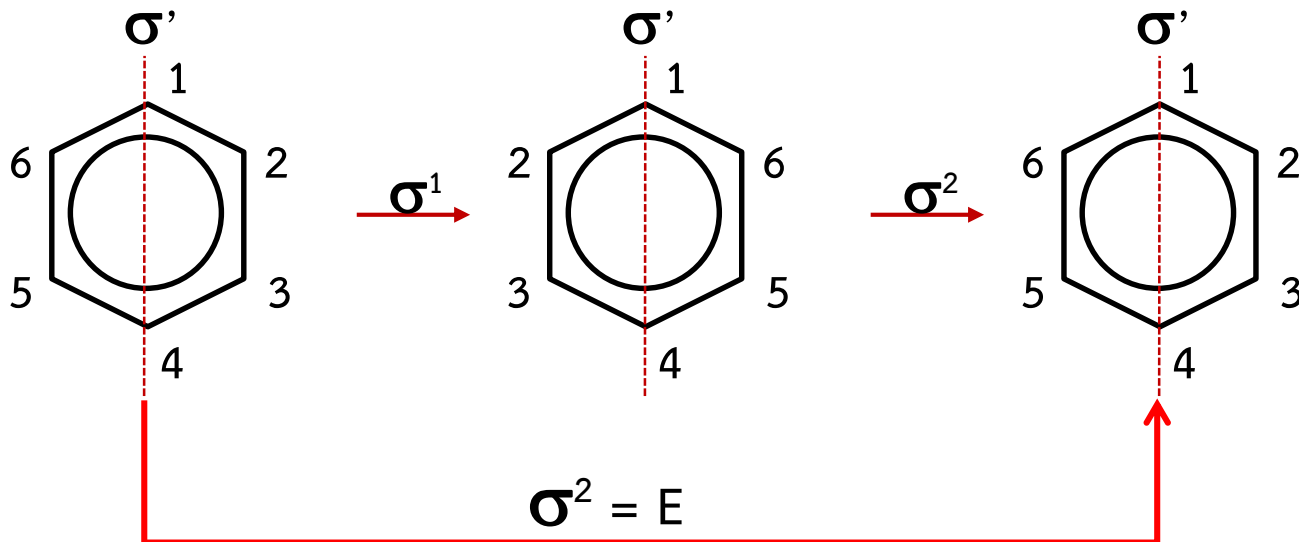
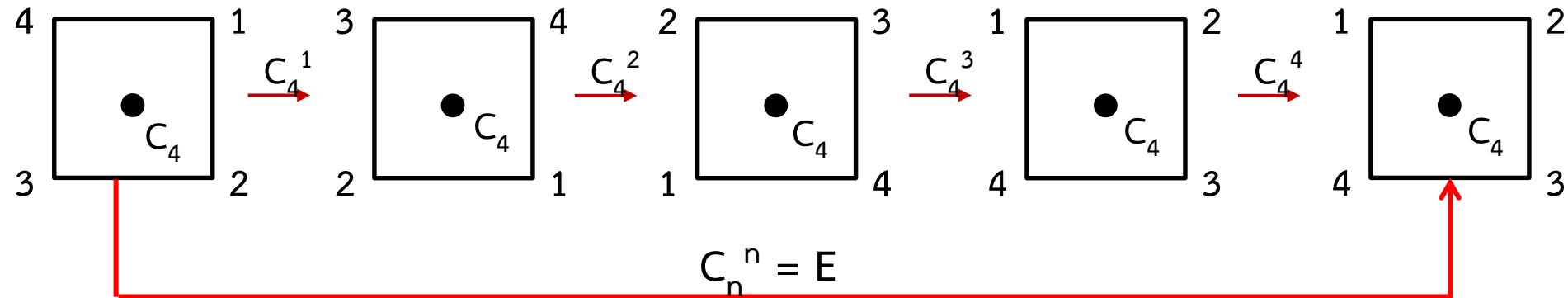
ตัวอย่าง 3 โมเลกุลต่อไปนี้มีจุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center) ในโมเลกุลหรือไม่ หากมี
จงแสดงตำแหน่ง i



เอกลักษณ์ (Identity): E

“การไม่กระทำการใดๆ กับวัตถุเลย”

เป็นสมมาตรที่พบในวัตถุ รูปทรง และโมเลกุลทุกชนิด



Symmetry elements & Symmetry operations

โมเลกุล



รูปร่างโมเลกุล (VSEPR)



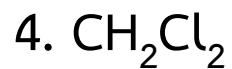
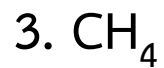
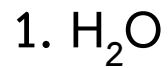
บอก Symmetry elements และ Symmetry operations ทั้งหมดได้

- | | | |
|--------------------------|---------------|---|
| 1. Identity | $\Rightarrow$ | ไม่กระทำการใดๆ |
| 2. Proper axis (C_n) | $\Rightarrow$ | หมุนรอบแกน $360/n$ องศา |
| 3. Symmetry plane | $\Rightarrow$ | สะท้อนผ่านระนาบ |
| 4. Improper axis | $\Rightarrow$ | หมุนรอบแกน $360/n$ องศา แล้วสะท้อนผ่าน σ_h |
| 5. Inversion | $\Rightarrow$ | $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$ |



หาพอยท์กรุป (Point group)

ตัวอย่าง 4 จงวาดรูปแสดง symmetry element ทั้งหมดที่ปรากฏในโมเลกุลต่อไปนี้



พอยท์กรุป (Point group)

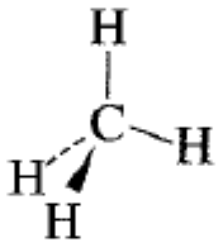
การรวบรวมการกระทำสมมาตรทั้งหมดของโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกันเป็นเซต โดยที่เซตของการกระทำสมมาตรนี้จะมีสมบัติเป็นไปตามทฤษฎีกลุ่มทางคณิตศาสตร์ คือ

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

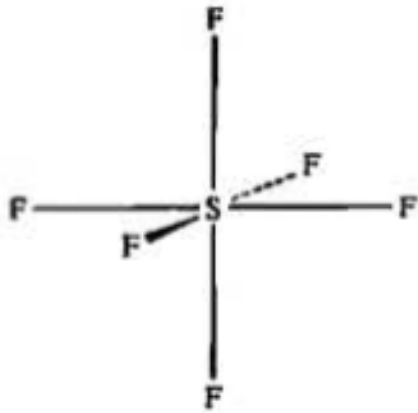
กลุ่มที่มีสามมาตรสูง (T_d , O_h , I_h)

กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n ที่ $n > 2$ ตั้งแต่ 2 แกนขึ้นไป รวมทั้งกลุ่มสมมาตรของโมเลกุลที่มีรูปร่างเข้าสู่ลูกบาศก์และทรงกลม

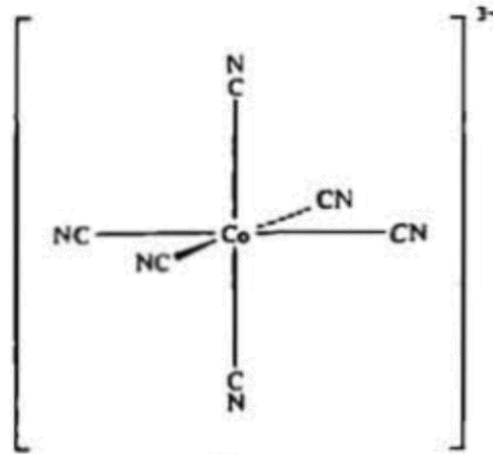
- T_d (พบในโมเลกุล tetrahedral)
- O_h (พบในโมเลกุล octahedral)
- I_h (พบในโมเลกุล Icosahedral) เช่น C_{60} และ $B_{12}H_{12}^{2-}$



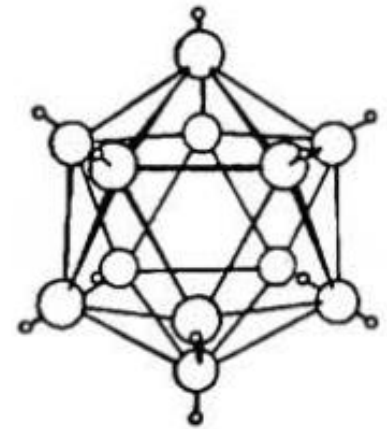
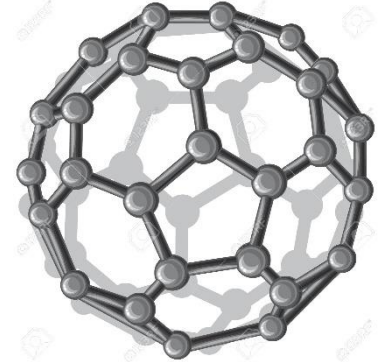
T_d



O_h



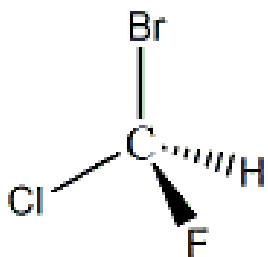
O_h



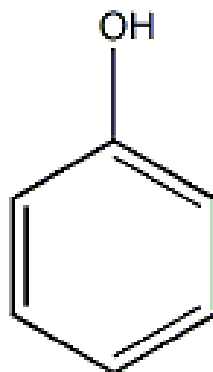
I_h

กลุ่มที่มีสมมาตรต่ำ (C_1 , C_s , C_i)

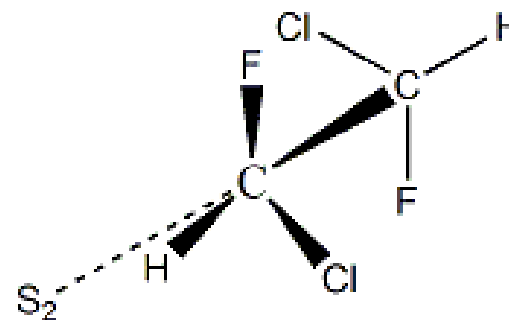
- C_1 (มีเพียง C_1 หรือ E เท่านั้น) เช่น CHFClBr
- C_s (นอกจาก E มีเพียงระนาบสมมาตรเท่านั้น) เช่น phenol
- C_i (นอกจาก E มีเพียง i เท่านั้น) เช่น ClFHC-CHFCl (stagger)



C_1



C_s



C_i

กลุ่มที่มีสามาตรปานกลาง

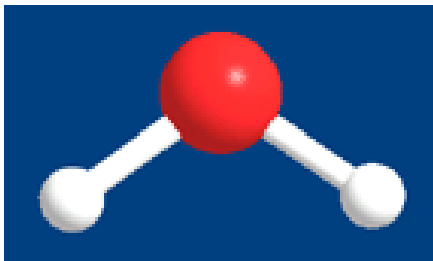
- C (กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n)
 - มีแกนหมุน 1 ชนิด $\Rightarrow C_n$
 - มีแกนหมุน C_n และมี $\sigma_h \Rightarrow C_{nh}$
 - มีแกนหมุน C_n และมี $\sigma_v \Rightarrow C_{nv}$
 - โมเลกุลเส้นตรง และไม่มี i $\Rightarrow C_{\infty v}$
- D (กลุ่ม dihedral $\Rightarrow$ มีแกน C_2 จำนวน n แกน และตั้งฉากกับแกนหลัก C_n)
 - ไม่มี $\sigma \Rightarrow D_n$
 - มี $\sigma_h \Rightarrow D_{nh}$
 - มี $n\sigma_d \Rightarrow D_{nd}$
- S (กลุ่มที่มีเฉพาะแกนหมุน-สะท้อน S_n โดย n เป็นเลขคู่ตั้งแต่ 4 ขึ้นไป และไม่มีระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนนี้)

$$S_1 = C_s$$

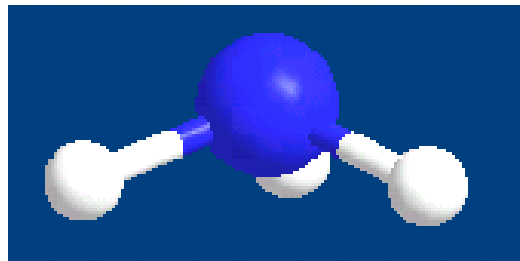
$$S_2 = C_i$$

$$S_n (n=\text{เลขคู่}) = C_{nh}$$

C_n , C_{nv} , C_{nh} Point group

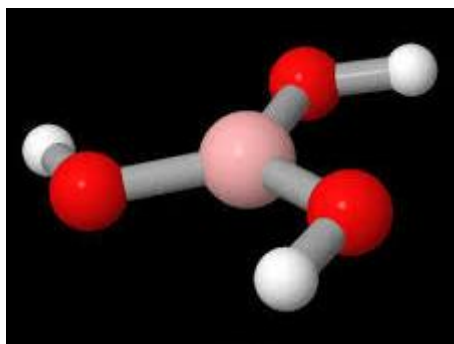


$\text{H}_2\text{O}; C_{2v}$



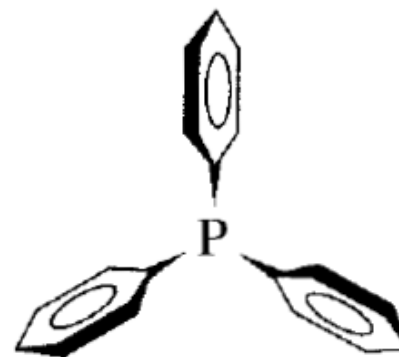
$\text{NH}_3; C_{3v}$

“ $C_n + n\sigma_v$ ”



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

“ $C_n + \sigma_h$ ”

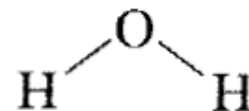


$\text{P(C}_6\text{H}_5)_3; C_3$

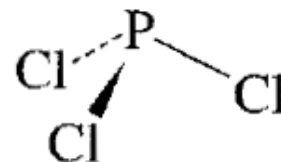
“ C_n ”

❖ C_{nv} : $C_n + n\sigma_v$ (แนวเดียวกับ C_n)

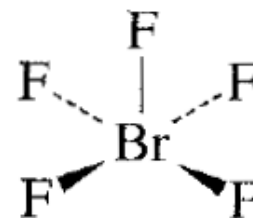
C_{2v} H_2O



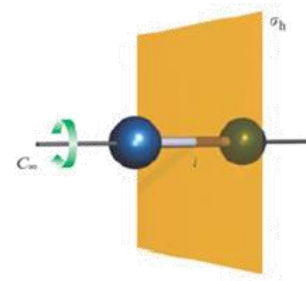
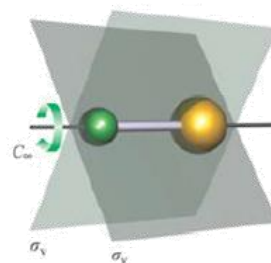
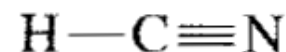
C_{3v} PCl_3



C_{4v} BrF_5 (square pyramid)

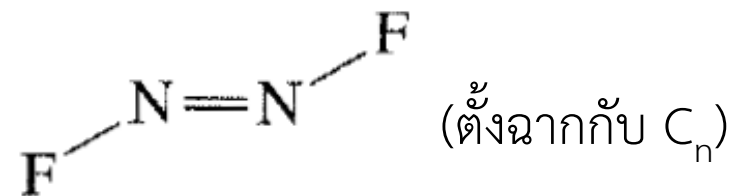


$C_{\infty v}$ HF, CO, HCN

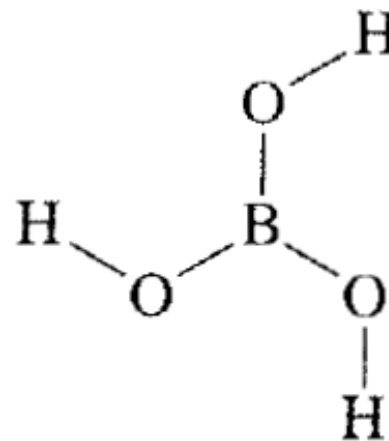


❖ $C_{nh}: C_n + \sigma_h$ (ตั้งฉากกับ C_n)

C_{2h} difluorodiazene



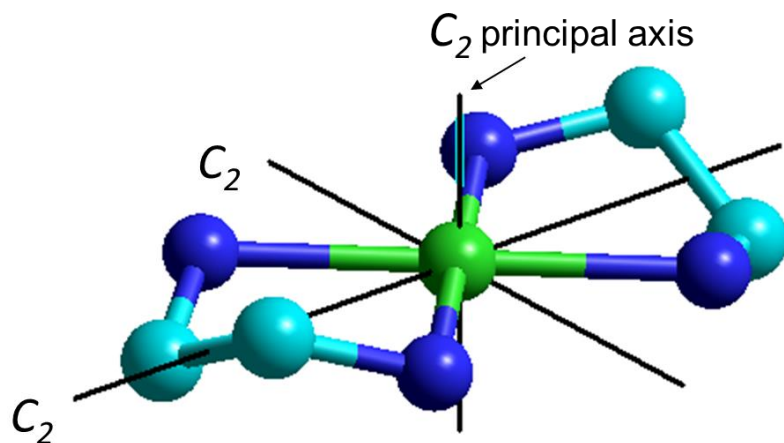
C_{3h} $B(OH)_3$, planar



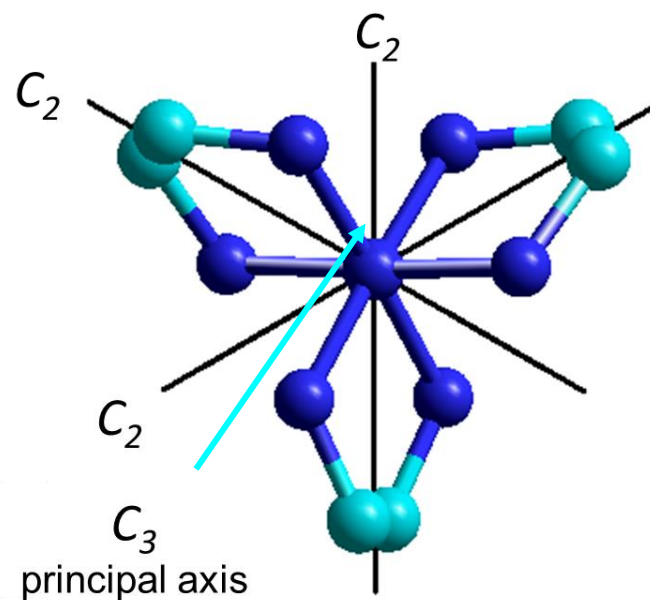
กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

D_n, D_{nd}, D_{nh} Point group (“ $C_n + nC_2 \perp C_n$ ”)

❖ $D_n: C_n + nC_2 \perp C_n$



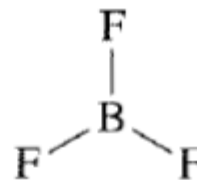
D_2



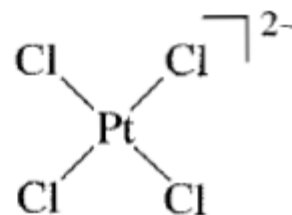
D_3

❖ $D_{nh}: C_n + nC_2 \perp C_n + \sigma_h$ (ตั้งฉากกับ C_n)

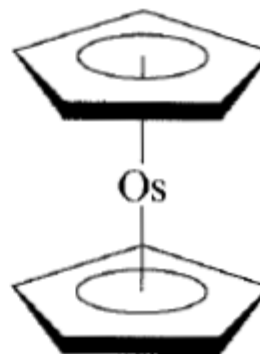
D_{3h} BF_3



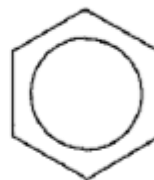
D_{4h} $PtCl_4^{2-}$



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



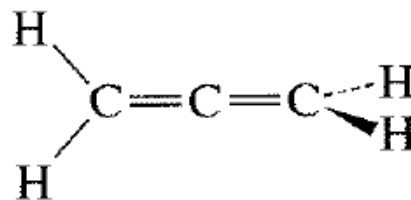
D_{6h} benzene



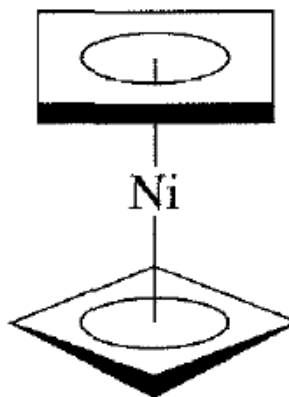
กรณี n เป็น
เลขคู่
โมเลกุลจะมี
 i เสมอ

❖ $D_{nd}: C_n + nC_2 \perp C_n + n\sigma_d$ และมี S_{2n}

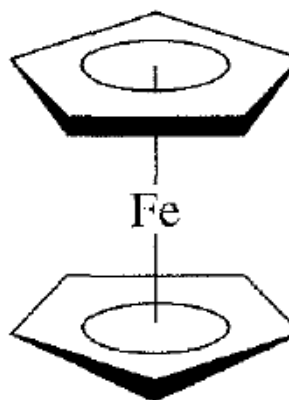
D_{2d} $H_2C=C=CH_2$, allene



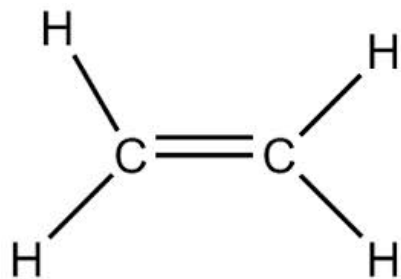
D_{4d} $Ni(cyclobutadiene)_2$ (staggered)



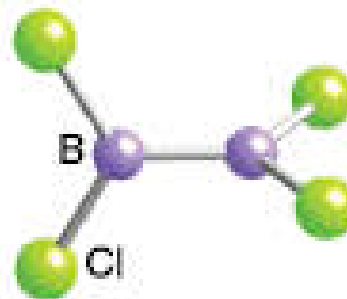
D_{5d} $Fe(C_5H_5)_2$ (staggered)



D_{nd} vs. D_{nh}



C_2H_4 ; D_{2h}

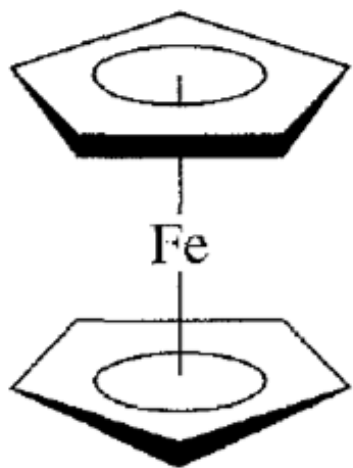


B_2Cl_4 ; D_{2d}

D_{nh} point group $\Rightarrow$ ประกอบด้วย C_n , nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n และ σ_h

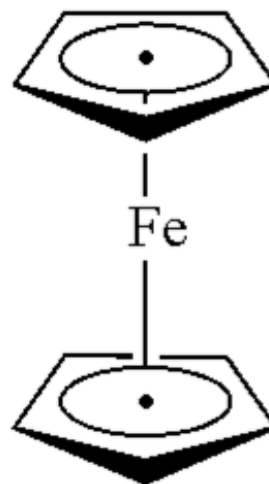
D_{nd} point group $\Rightarrow$ ประกอบด้วย C_n , nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n , $n\sigma_d$ และ S_{2n}

D_{nd} vs. D_{nh}



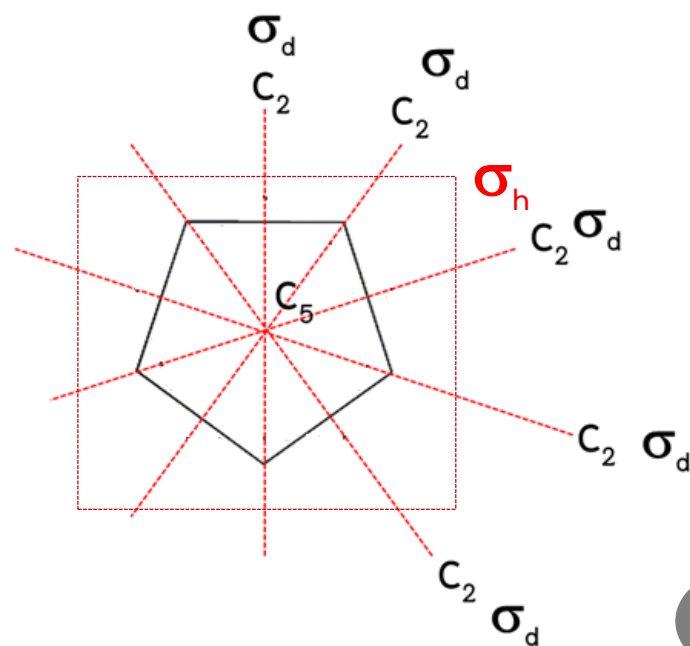
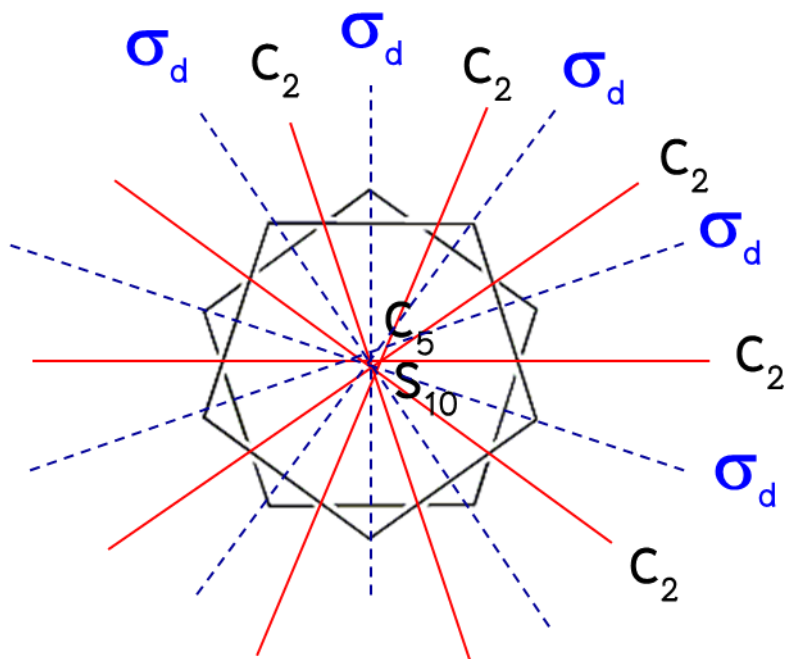
“Staggered”

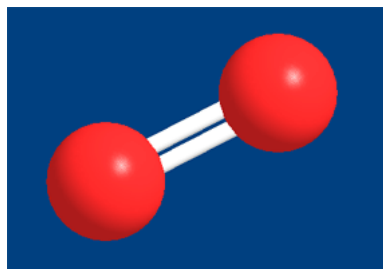
D_{5d}



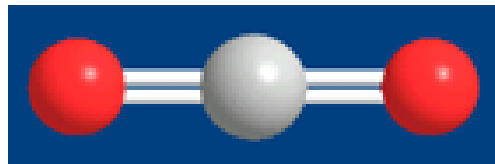
“Eclipsed”

D_{5h}



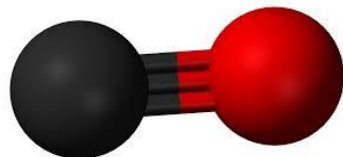


O_2 ; $D_{\infty h}$

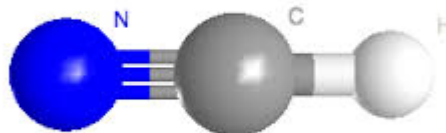


CO_2 ; $D_{\infty h}$

“ မျှ i ”



CO ; $C_{\infty v}$



HCN ; $C_{\infty v}$

“ မျှ i ”

การหาพอยท์กรุปของโมเลกุล

1. กรุปพิเศษ

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

2. ไม่มีทั้งแกน C_n และ S_n

- $E (C_1)$, $\sigma (C_s)$, $I (C_i)$

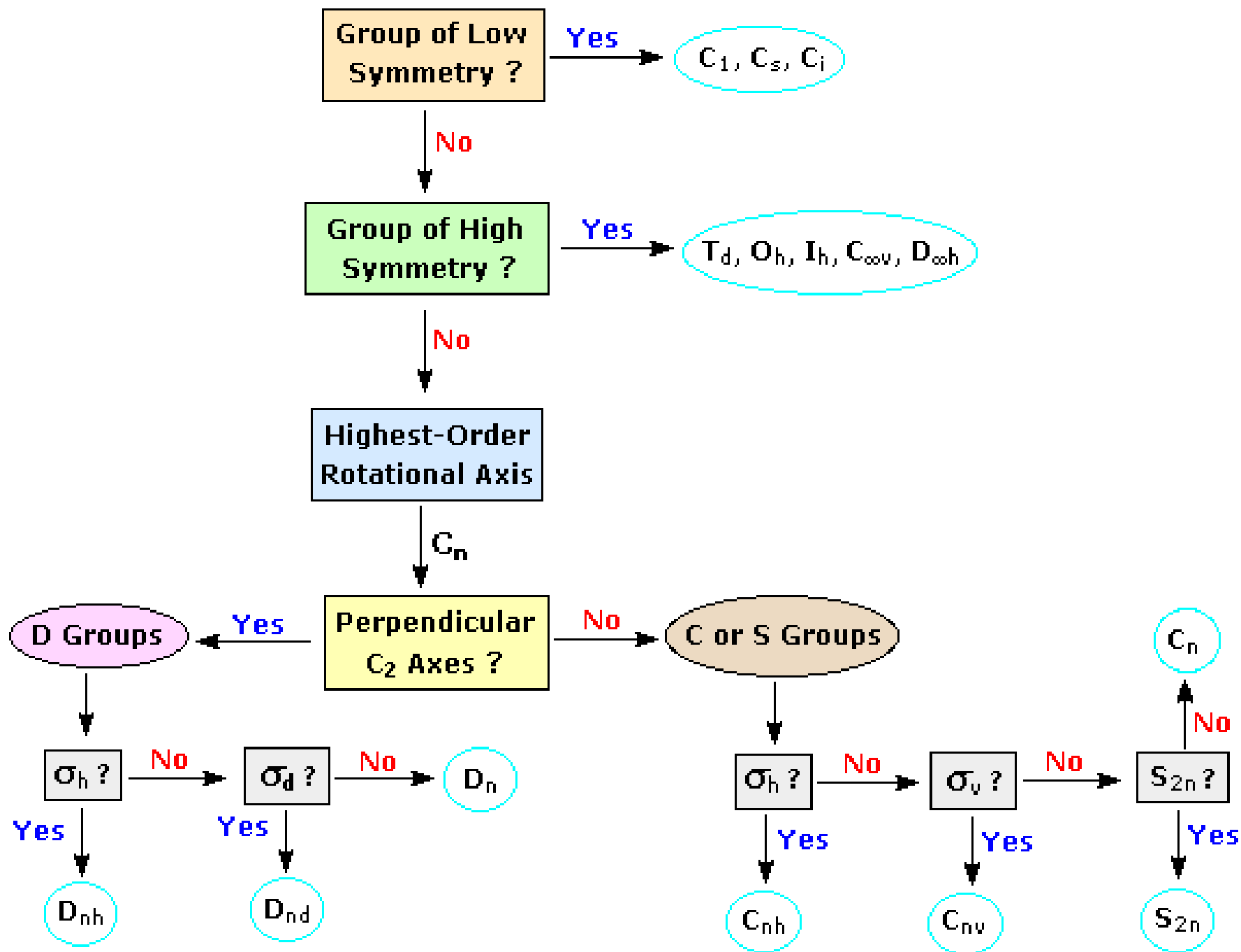
3. มีเฉพาะ S_n : S_4 , S_6 ,...

4. มี C_n แต่ไม่มี $nC_2 \perp C_n$

- ไม่มี $\sigma (C_n)$
- $\sigma_h (C_{nh})$
- $n\sigma_v (C_{nv})$

5. มี C_n และมี $nC_2 \perp C_n$

- ไม่มีกลุ่ม $\sigma (D_n)$
- $\sigma_h (D_{nh})$
- $n\sigma_d (D_{nd})$



O_h point group

Symmetry elements

■ E

■ $4C_3$

■ $3C_2$

■ $3C_4$

■ $6C_2'$

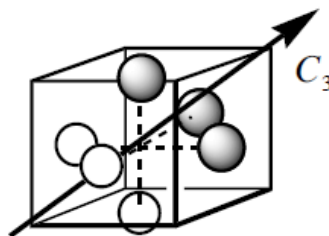
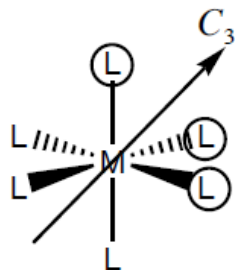
■ $3S_4$

■ $4S_6$

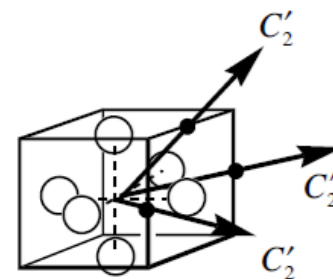
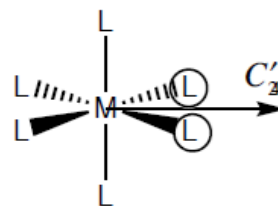
■ i

■ $3\sigma_h$

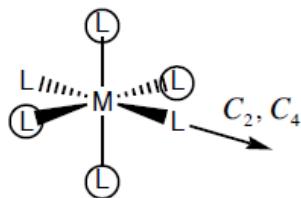
■ $3\sigma_d$



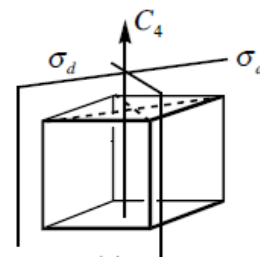
C_3 axes



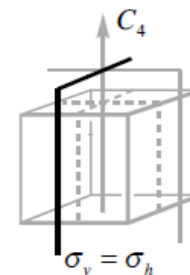
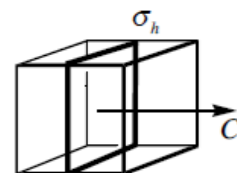
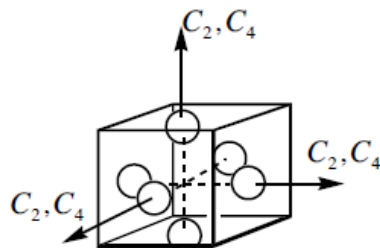
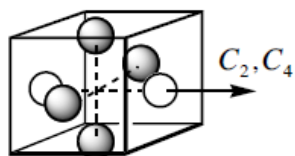
C_2' axes



C_2 and C_4 axes

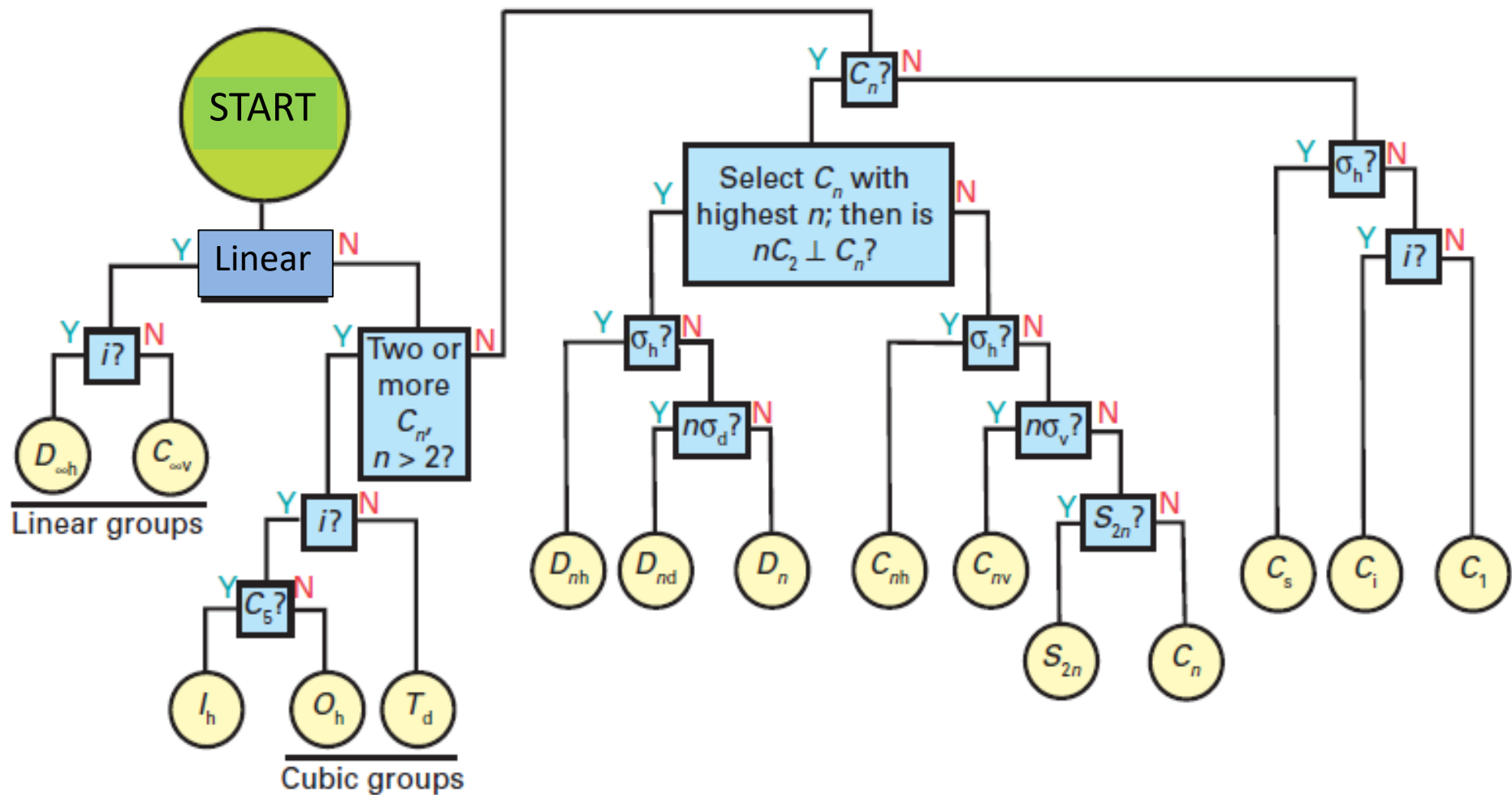


σ_d and σ_h planes



$\sigma_v = \sigma_h$

การหาพอยท์กรุปของโมเลกุลโดยใช้ “Decision tree”



ตัวอย่าง จงหาพอยท์กรุปของโมเลกุลต่อไปนี้

