

La simmetria

Due concetti fondamentali della Stereochimica Organica sono quelli di **chiralità** e di **stereogenicità**. Prima di arrivare a definire, a comprendere ed a sapere applicare questi due concetti nella loro accezione moderna, abbiamo bisogno di chiarirci le idee su un altro concetto in un certo senso superiore a questi due, se non altro perché comune a più manifestazioni della scienza, che è quello di simmetria. Conoscere le caratteristiche di simmetria delle molecole è assolutamente indispensabile per capire il loro comportamento e le loro proprietà sia quando sono isolate che quando interagiscono tra loro e con altre molecole.

La simmetria di una molecola viene valutata su quella di un suo modello che sia aderente il più possibile alla realtà e nello stesso tempo di uso pratico immediato. E' ovvio che il modello e' qualcosa di distinto dalla realtà, ma per altro il meglio che possiamo fare e' di usare un modello e poi trasferire alle molecole quanto visto sul modello. Per la scelta del modello di una molecola bisogna tenere conto che il nostro interesse e' essenzialmente focalizzato sulle sue proprietà **metriche**. Lavoreremo di fatto con quello che viene definito un modello **iconico**, cioè un modello che e' diverso dall'oggetto (molecola) che vuole rappresentare per dimensioni, ed a cui non chiediamo di "funzionare" come l'oggetto stesso. Uno qualunque dei cosiddetti modelli molecolari risponde in pieno alla definizione di modello iconico, così come può fare un buon disegno di una formula di struttura molecolare.

Di fatto di una molecola ci interesserà soprattutto la **disposizione spaziale** dei nuclei. Questi saranno assimilati a dei punti che saranno fissati rigidamente nelle loro posizioni a dare una figura geometrica, che sarà appunto il modello, definita dalla **lunghezza dei legami e dagli angoli semplici o diedri tra i legami**. Si noti che il tipo di legame (non l'ibridizzazione degli atomi), la sua polarizzazione, la sua molteplicità non entrano assolutamente in gioco in questa discussione, ed infatti potremmo trascurare del tutto i legami e non disegnarli affatto, visto che ci interessa solo la posizione dei nuclei atomici.

Un'altra imposizione che dovremo fare nei confronti del modello riguarda la scelta dello stato energetico della molecola in osservazione: nella realtà le molecole si muovono, i legami vibrano, e questo rende opportuno definire in quale stato energetico stiamo osservando e vogliamo descrivere la molecola: di solito lo faremo allo stato fondamentale, cioè allo stato di minima energia, ma non sempre sarà così.

Sarà bene accennare qui allora alla stretta interconnessione tra osservazione di un fenomeno e tempo necessario per l'osservazione stessa: e' chiaro che non posso con uno strumento che ha un tempo di risposta di secondi osservare fenomeni che avvengono nel volgere di pico-secondi. E' ovvio che in questo caso vedrò solo una situazione mediata, e dovrò tenerlo ben presente prima di trarre conclusioni affrettate. Così parlerò di simmetria istantanea e di simmetria mediata, ma anche questo solo quando necessario, e potrò valutare anche simmetrie diverse nei due casi.

Poniamoci quindi di fronte a un modello di una molecola.

Per valutare la simmetria di una molecola dobbiamo riconoscere nel modello la presenza di elementi di simmetria. Questi sono entità geometriche definite da rette, piani, punti e sono qualcosa di concettualmente distinto dalle operazioni di simmetria ad essi associate. Gli elementi di simmetria sono:

- **Asse di rotazione semplice o asse proprio**
- **Piano di simmetria**
- **Asse di roto-riflessione o asse improprio**
- **Centro di inversione**

Cionondimeno le definizioni, diciamo così, geometriche degli elementi di simmetria sono spesso associate alle operazioni di simmetria che la presenza degli elementi consentono. Così le operazioni di simmetria associate agli elementi sono:

Elementi di simmetria	Operazioni di simmetria	Simbolo
Asse di rotazione semplice o asse proprio	Rotazione	C_n
Piano di Simmetria	Riflessione	σ
Asse di roto-riflessione o asse improprio	Rotazione/riflessione	S_n
Centro di inversione	Inversione	i

Quando si esegue un'operazione di simmetria su un modello di una molecola si individua l'elemento di simmetria associato all'operazione: un modello possiederà un certo elemento di simmetria se eseguendo l'operazione di simmetria si otterrà un modello del tutto indistinguibile dall' originale, o in altre parole un modello sovrapponibile all'originale. **In pratica il punto occupato da un certo nucleo della molecola prima**

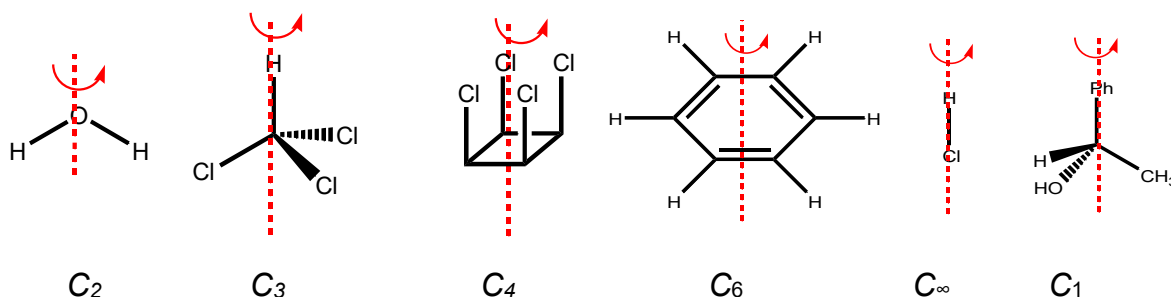
dell'esecuzione dell'operazione di simmetria dovrà essere occupato dopo l'operazione da un nucleo identico.

Da quanto detto e' evidente che il modello non deve essere deformato dall'operazione: i modelli sono entità ideali rigide che rimangono intatti nel caso dell'operazione di simmetria. L'operazione di simmetria non altera il modello, ma mi deve dare un modello **isometrico** al precedente. In altre parole un'operazione di simmetria e' definita un' **isometria**: cioè un'operazione che mantiene le distanze preesistenti tra i vari punti del modello e che quindi non altera né le dimensioni né la forma del modello.

Definiamo quindi i vari elementi facendo riferimento alle operazioni di simmetria ad essi associate.

Asse di rotazione semplice o proprio C_n

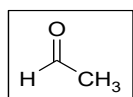
Un asse proprio di rotazione, indicato con il simbolo **C_n** , è un asse che passa per l'oggetto in esame (nel nostro caso la molecola, ma non necessariamente per un atomo o per un legame) tale per cui una rotazione di $360^\circ/n$ gradi intorno a quell'asse (con n compreso tra 1 e infinito) mi riporta ad un modello dell'oggetto indistinguibile dall'originale. Se questa rotazione soddisfa i requisiti sopra esposti, allora l'asse e' elemento di simmetria della molecola. E' evidente che tutte le molecole possiedono l'asse di simmetria banale **C_1** (tutte le molecole sono identiche a se stesse per rotazione di 360° intorno a un asse) che e' l'operazione identità: ma ci saranno alcune molecole che possiedono solo l'asse **C_1** come unico elemento di simmetria. E' altresì ovvio che molte molecole avranno più assi: in questo caso l'asse di ordine maggiore sarà l'**asse principale**.



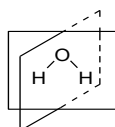
Si noti che il senso di rotazione e' immateriale all'esistenza dell'elemento e dell'operazione, così come va anche notata l'invarianza dei punti giacenti sull'asse.

Piano di riflessione σ

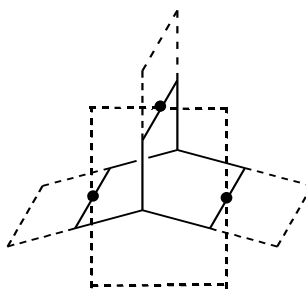
Un piano di riflessione, indicato con il simbolo σ , è un piano che divide un oggetto in modo che la metà del modello da una parte del piano si rifletta esattamente nella metà dall'altra parte del piano (detto anche piano a specchio, *mirror plane*). Anche in questo caso posso avere molecole con nessun piano o con un solo piano o con più o infiniti piani di simmetria. Alcuni esempi



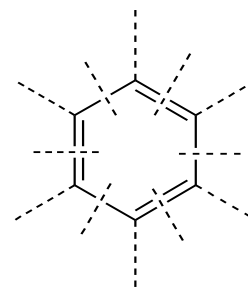
1σ



2σ



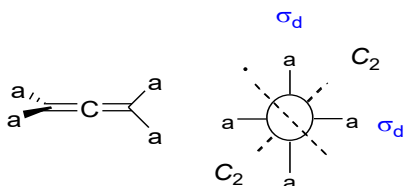
4σ



7σ

Come si vede, il piano può contenere alcuni atomi della molecola, tutti gli atomi o anche nessun atomo.

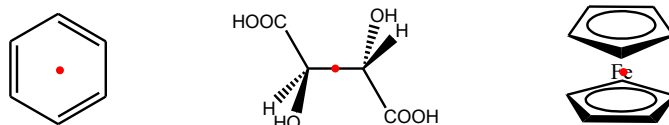
E' ovvio che una molecola può avere nello stesso tempo piani ed assi: sarà quindi importante vedere la relazioni geometriche che esistono tra questi due elementi di simmetria, e in particolare tra il piano e l'asse di ordine maggiore. L'asse (è chiaro che si parla solo di assi di ordine $n \geq 2$) può essere nel piano o essere l'intersezione di più piani, come nel caso dell'acqua che ha due piani la cui intersezione definisce un asse. Questi piani coincidenti in un asse si chiamano **verticali** e vengono indicati con il simbolo σ_v . Assi e piani possono avere un solo punto in comune: è il caso del benzene in cui il C_6 e' perpendicolare al piano dell'anello che sarà definito σ_h cioè **orizzontale** rispetto all'asse principale. Se l'angolo asse/piano e' di 45° il piano e' definito diagonale e il suo simbolo è σ_d come nel caso dell'allene in cui ho due piani ortogonali tra di loro che identificano l'asse binario coestensivo con i 3 atomi di C del cumulene e bisecano i due C_2 che passano per il C centrale.



Tutte le molecole planari hanno almeno un piano di simmetria, appunto il piano molecolare. Tutte le molecole lineari hanno infiniti piani verticali, ma possono avere un piano perpendicolare al C^∞ solo se sono molecole cilindriche. Solo la sfera ha infiniti assi di ordine infinito e infiniti piani.

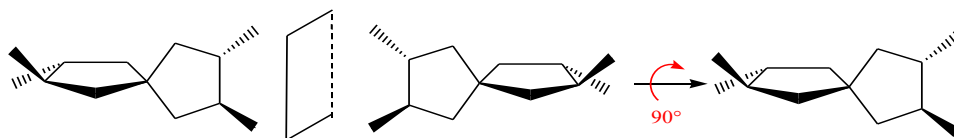
Centro di inversione i

Un centro di inversione, indicato con il simbolo i , è un punto di una molecola tale per cui muovendosi su una retta in direzioni opposte partendo da quel punto si incontrano gli stessi atomi ad uguali distanze. In pratica operare un'inversione significa sistemare sul centro di inversione l'origine di un sistema di assi cartesiani e trasformare il punto x,y,z nel punto $-x,-y,-z$. A differenza degli altri elementi di simmetria il centro di inversione è unico. Ovviamente non sarà molto comune, e potrà coesistere con altri elementi. Ad esempio il baricentro del benzene è un centro di inversione che non coincide né con atomi né con legami. Il punto di mezzo del legame C2/C3 dell'acido meso-tartarico sfalsato è centro di inversione. L'atomo di ferro del ferrocene sfalsato è un centro di inversione coincidente con un atomo.



Asse di roto-riflessione o improprio S_n

In questo caso l'operazione di simmetria è la combinazione di 2 operazioni distinte: in particolare la molecola è trasformata in una da essa indistinguibile in seguito ad una rotazione intorno ad un asse C_n con n pari seguita da riflessione attraverso ad un piano σ_h rispetto all'asse stesso. È ovvio che posso invertire l'ordine delle due operazioni senza conseguenze sull'esistenza dell'elemento. Anche questo elemento è piuttosto raro. L'esempio più classico è lo spirano di McCasland che non ha piani interni, né centro di inversione ma solo l'asse improprio di ordine 4 (cioè rotazione di 90°).



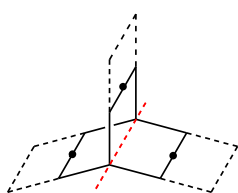
È chiaro che la speciale combinazione asse/piano rende l'ordine dell'asse S molto importante. Se $n=1$ allora S_1 è equivalente a σ , mentre se $n=2$ S_2 è equivalente a i , come si dimostra con l'acido meso-tartarico.

Per familiarizzarsi con l'asse di roto-riflessione si può anche fare l'operazione su molecole che hanno altri elementi di simmetria come il trans-dicloroetilene (S_2) e il metano (S_4), in cui l'asse di roto-riflessione è coestensivo con un C_2 .

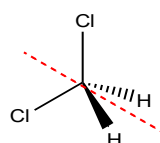
Il fatto che con un asse S si possano esprimere anche piani e centri, rispettivamente per $n=1$ e $n=2$, ci basta per distinguere le molecole tra quelle che hanno almeno un

elemento di simmetria esprimibile con un asse improprio e quelle che hanno solo assi propri. Ritorniamo per esteso più avanti sull'importanza di questa osservazione. Ora dobbiamo imparare a riconoscere le relazioni esistenti tra gli elementi di simmetria e quindi a classificare rapidamente una molecola rispetto alla sua simmetria. Le relazioni tra gli elementi di simmetria aiutano a riconoscere tutti gli elementi di simmetria presenti in una molecola basandosi sull'osservazione dell'esistenza di alcuni di essi. Vediamo di seguito alcuni esempi.

Se una molecola ha n piani di simmetria che si intersecano con un angolo di $180^\circ/n$, avrà allora anche un asse C_n collineare con l'intersezione dei piani.



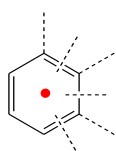
3 piani σ
1 asse C_3



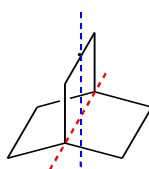
2 piani σ
1 asse C_2

Se una struttura ha n assi C_2 che si intersecano ad angoli di $180^\circ/n$, allora ci sarà anche un asse C_2 perpendicolare ai C_2 e che passa sempre per l'intersezione.

Analogamente a prima, se ci sono un C_n e un C_2 ci saranno anche $n-1$ C_2 perpendicolari all'asse di ordine maggiore.



6 assi C_2
1 asse C_6



3 assi C_2
1 asse C_3

Le varie combinazioni possibili sono state codificate in una serie di gruppi di elementi di simmetria che sono detti gruppi puntuali o, con termine inglese, *point groups*, perché i vari elementi di simmetria presenti nel gruppo lasciano invariato sempre almeno un punto della molecola, che è comune a tutti gli elementi.

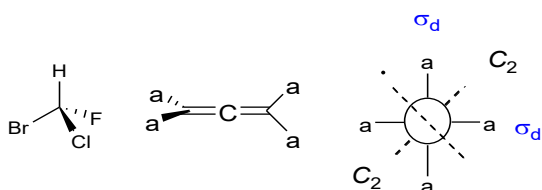
I gruppi puntuali sono 32, di cui solo 16 di piena rilevanza per il chimico organico. I gruppi puntuali possono essere divisi in due grandi classi cui tutte le molecole appartengono: l'appartenenza ad una delle due classi ha conseguenze fondamentali sulle proprietà della molecola, come vedremo più avanti. La grande distinzione è fatta tra quei gruppi puntuali che comprendono solo elementi di simmetria rotazionale

semplice, cioè solo assi C_n , e quelli che hanno almeno un elemento di simmetria rotazionale impropria, cioè almeno un asse S_n con $n \geq 1$. Piani σ , assi S_n e centri i sono detti **elementi di simmetria del secondo ordine**, mentre gli assi C_n sono del **primo ordine**.

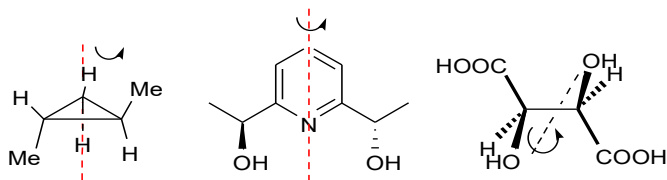
Esaminiamo ora i vari gruppi puntuali facendo alcuni esempi ed indicando gruppo per gruppo tutti gli elementi di simmetria presenti.

Gruppi puntuali con solo elementi di simmetria del primo ordine

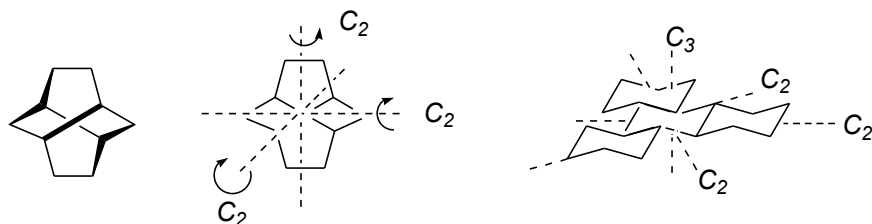
Gruppo C_1 Elementi 1 C_1 – Molecole asimmetriche



Gruppo C_n Elementi 1 C_n ($n > 1$) – Molecole dissimmetriche



Gruppo D_n Elementi 1 C_n + n C_2 ($n > 1$) – Molecole dissimmetriche

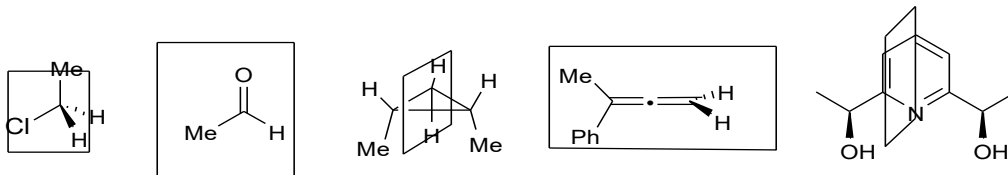


Ci sono un asse σ ed n assi C_2 perpendicolari al C_n che si intersecano tra di loro con angoli $180/n$.

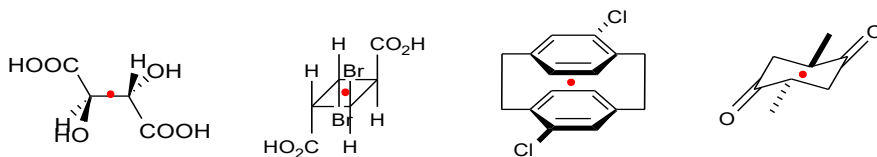
Ci sono altri gruppi puntuali privi di elementi di simmetria del secondo ordine. Sono però *point groups* speciali che riguardano molecole estremamente rare e particolari.

Gruppi puntuali con elementi di simmetria del secondo ordine

Gruppo C_s Elementi $\sigma=S_1$ solo un piano



Gruppo C_i Elementi $i=S_2$ solo un centro di inversione



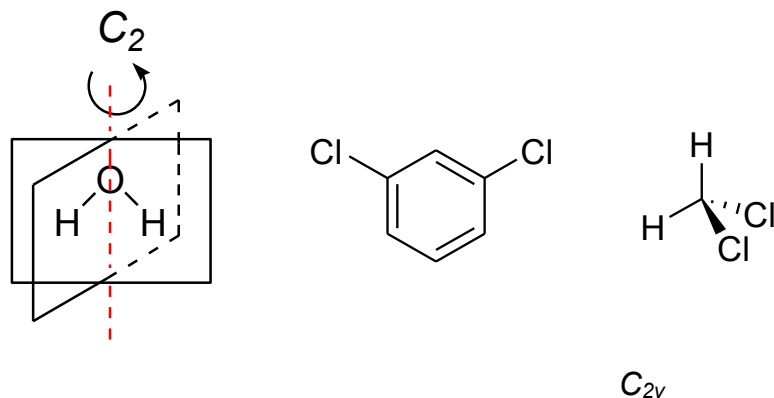
Gruppo S_n Elementi 1 S_n ($n>2$) non ci sono σ o i

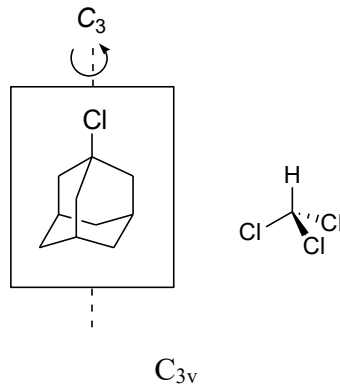
Lo spirano di McCasland visto prima e' uno dei pochissimi esempi.

Veniamo ora a quei gruppi che contengono assi e piani simultaneamente.

Gruppo C_{nv} Elementi 1 C_n + $n\sigma_v$ n piani sul σ

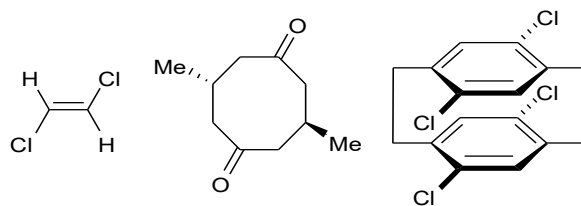
Simmetria di grandissima diffusione. Per $n=\infty$, le molecole sono cilindriche.





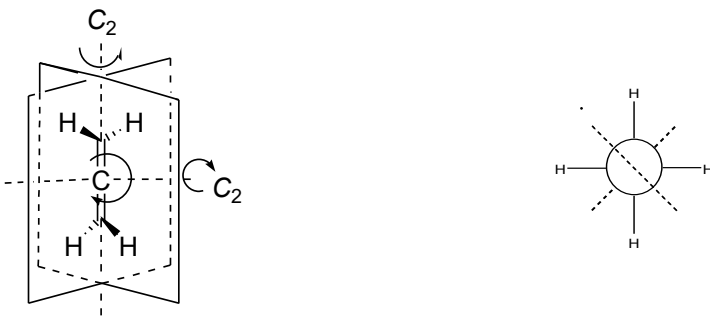
Gruppo C_{nh} Elementi 1 $C_n + \sigma_h$, per n=pari c'è anche i

Anche questa e' una simmetria molto diffusa.



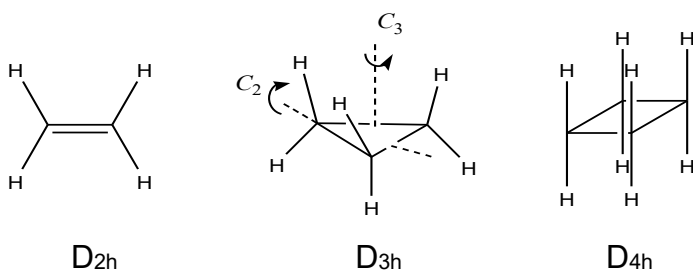
Gruppo D_{nd} Elementi 1 $C_n + nC_2 + n\sigma_d$, per n=dispari c'è anche i

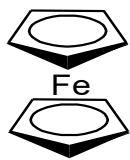
I piani σ si intersecano sul C_n e non contengono i C_2 , Solo quando $n > 2$ posso definire i piani diagonali, come dimostrato dall'esempio dell'allene, Per n dispari ho anche centro di inversione.



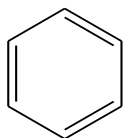
Gruppo D_{nh} Elementi 1 $C_n + nC_2 + n\sigma_v + \sigma_h$ Gruppo ad altissima simmetria

Se n e pari c'e anche un centro di inversione, che è presente anche per n=infinito

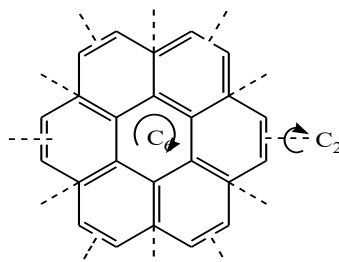




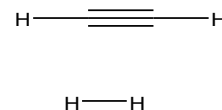
D_{5h}



D_{6h}



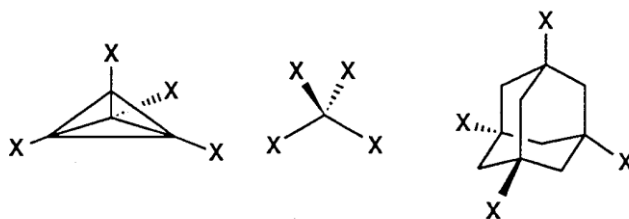
D_{6h}



$D_{\infty h}$

Gruppi puntuali speciali: i solidi platonici

Negli esempi visti finora, i vari gruppi puntuali non presentavano mai più assi di ordine $n > 2$ cioè, se c'era un C_n con $n > 2$ gli altri assi erano solo C_2 . Ci sono però delle figure geometriche, e, sorprendentemente, anche sostanze chimiche in cui sono presenti più C_n con $n > 2$, o in altre parole più assi principali. Queste figure si riferiscono ai solidi platonici che sono: tetraedro, cubo, ottaedro, dodecaedro ed icosaedro.



T_d

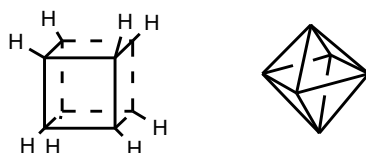
$4 C_3 + 3 C_2 + 6 \sigma_d$

È la simmetria di un carbonio tetraedrico con 4 sostituenti uguali. I quattro assi ternari sono coestensivi con i legami X-C; i 3 assi binari bisecano gli angoli X-C-X; i sei piani contengono e bisecano i tre angoli X-C-X. Un'altra struttura organica a simmetria T_d è l'adamantano in cui i C_3 sono lungo i legami ai carboni terziari e gli altri elementi passano per i metilene opposti.

O_h $3 C_4 + 4 C_3 + 6 C_2 + 9 \sigma + i$

È nota una sola molecola organica a simmetria ottaedrica, il cubano.

I 3 assi quaternari congiungono i punti centrali di facce opposte; i 4 assi ternari congiungono gli otto vertici; i 6 assi binari congiungono punti di mezzo di spigoli opposti. 3 piani passano per i punti medi degli spigoli e gli altri 6 congiungono spigoli opposti a due a due. Il centro è il baricentro. Un altro esempio di molecola ottaedrica è il $Cr(CO)_6$ in cui i sei CO occupano i vertici dell'ottaedro.



E' nota una molecola dodecaedrica a simmetria I_h chiamata appunto dodecaedrano, preparata da Paquette con un lavoro di anni. Questa molecola possiede una pletora di elementi di simmetria, (6 C_s , 10 C_3 , 15 C_2 , 15 σ , i), che non staremo ad illustrare.

Per finire il discorso sui solidi platonici e la loro simmetria, ricordiamo che la sfera e' classificata K_h possedendo infiniti piani ed infiniti assi di ordine infinito, nonch  l'ovvio centro di inversione.

Per due articoli sull'argomento delle molecole ad alta simmetria, ma prive di elementi di simmetria del secondo ordine si veda: Farina & Morandi, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1819 e Nakazaki, *Top. Stereochem.* **1984**, 15, 199.