

1. SIMMETRIA

Molte proprietà molecolari sono determinate dalla simmetria delle molecole stesse, come del resto molte proprietà dei solidi sono determinate dalla simmetria del loro reticolo cristallino. Così, ad esempio, molecole 'centrosimmetriche' non hanno un momento di dipolo elettrico permanente e solo molecole 'dissimmetriche' sono otticamente attive. Per quanto riguarda i solidi cristallini, menzioniamo soltanto che fenomeni quali la piro- e la piezo-elettricità si riscontrano solo in reticoli cristallini 'non centrosimmetrici'. Inoltre, importanti applicazioni dei concetti di simmetria si hanno nelle teorie del legame di valenza e degli orbitali molecolari, per determinare, ad esempio, quali orbitali atomici possano essere combinati per ottenere orbitali ibridi di prefissata geometria o orbitali molecolari. Lo studio della simmetria è poi di fondamentale importanza nella spettroscopia e nella cristallografia in genere. In questi appunti ci limiteremo ai principi fondamentali.

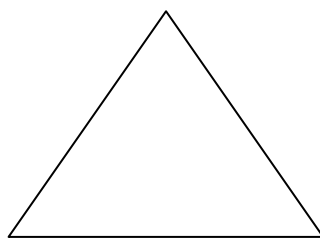
1.1 Operazioni ed elementi di simmetria puntuale

Un'operazione di simmetria è il movimento di un oggetto, tale che, dopo il movimento, ciascun punto dell'oggetto coincide con un altro equivalente nella 'configurazione' originale. Per configurazione intendiamo qui la disposizione dei punti dell'oggetto e la loro orientazione nello spazio. In altre parole, se osserviamo la posizione e l'orientazione di un corpo prima e dopo il movimento, quest'ultimo è un'operazione di simmetria se la posizione e l'orientazione finale è indistinguibile da quella iniziale. Possiamo anche definire un'operazione di simmetria dicendo che deve essere un movimento tale da portare il corpo in una configurazione equivalente, cioè sovrapponibile a quella originale.

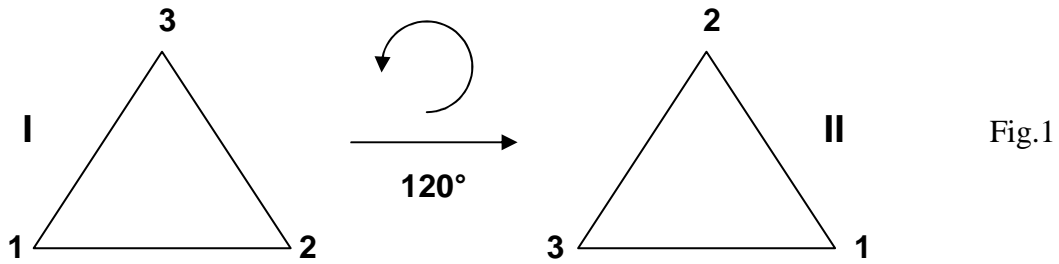
Un elemento di simmetria è un ente geometrico, quale una linea, un piano o un punto, rispetto al quale possono essere eseguite una o più operazioni di simmetria.

1.1.1 Assi di rotazione e rotazioni proprie

Per fare un esempio, consideriamo un triangolo equilatero e una retta ad esso perpendicolare, passante per il suo centro:



La Figura 1 mostra che per una rotazione di 120° ($2\pi/3$ rad) attorno a questo asse, il triangolo viene portato in una configurazione equivalente. Infatti, i triangoli I e II sono sovrapponibili.



Perciò, in base alle definizioni precedenti, possiamo dire che la retta è un asse di simmetria (asse di rotazione propria) e la rotazione di 120° (il movimento a cui è stato sottoposto il triangolo) un'operazione di simmetria.

Possiamo inoltre notare (Fig. 2) che una configurazione equivalente si ottiene anche per rotazione di 240° ($2 \times 120^\circ = 4\pi/3$ rad), come pure per una rotazione di 360° ($3 \times 120^\circ = 2\pi$ rad): triangoli III e IV, rispettivamente.

In particolare, in quest'ultimo caso, otteniamo una configurazione che è in tutto uguale a quella di partenza. Le configurazioni II e III sono equivalenti alla I perché senza i numeri sui vertici, esse sarebbero indistinguibili dalla I. Invece, la configurazione IV è in tutti i sensi indistinguibile dalla I, e pertanto è detta 'identica' alla I. Per questa particolare operazione di simmetria, l'identità, usiamo il simbolo E (dal tedesco Einheit, unità. In alcuni testi si trova il simbolo I, Identità).

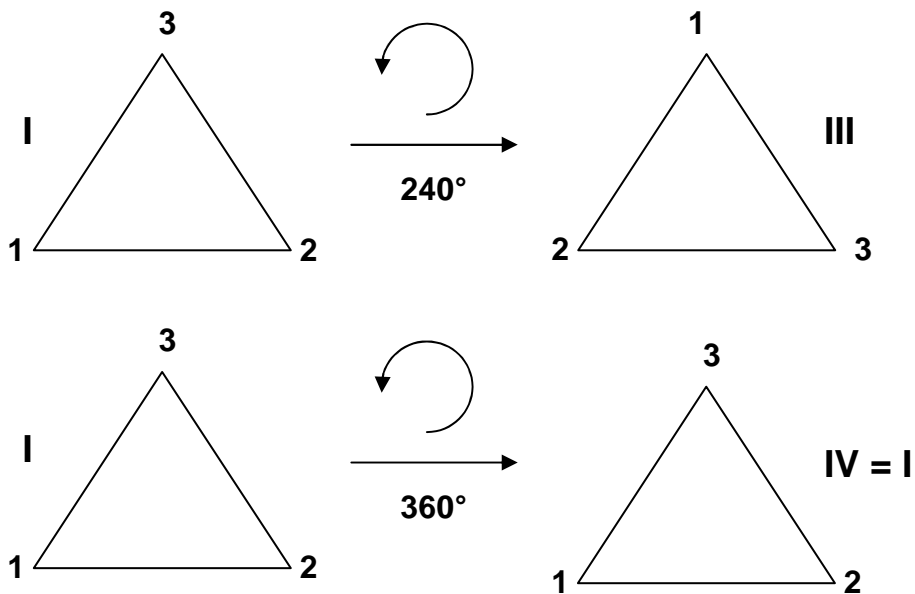


Fig. 2

Evidentemente, possiamo passare dalla configurazione I alla IV per tre successive rotazioni di 120° , attorno all'asse centrale, passando progressivamente dalla I alla II, dalla II alla III e dalla III alla IV (Fig. 3).

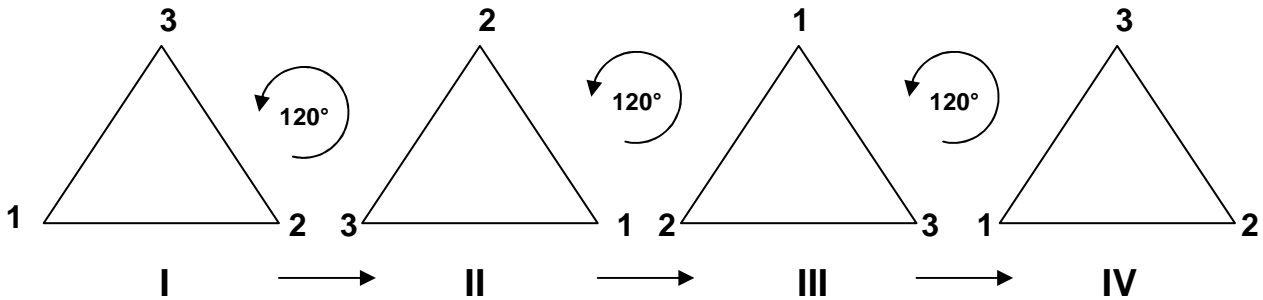


Fig.3

Il simbolo generale (simbolo di Schönflies) per un asse di rotazione è C_n , dove n (numero intero positivo) denota l'ordine dell'asse. Per ordine intendiamo il valore di n tale che una rotazione di $360^\circ/n$ ($2\pi/n$ rad) porta a una configurazione equivalente. Possiamo anche definire l'ordine n dell'asse come il numero di volte che deve essere ripetuta la più piccola rotazione che porta a una configurazione equivalente per ritornare alla configurazione di partenza. Lo stesso simbolo C_n viene usato anche per indicare l'operazione di rotazione di $360^\circ/n$.

Per il triangolo equilatero la rotazione di 120° ($= 360^\circ/3$) è un'operazione di simmetria e l'asse di rotazione (propria), C_3 , è detto asse ternario.

Come detto, C_3 indica anche l'operazione di rotazione che porta dalla configurazione I alla II, cosicché l'operazione che dalla I porta alla III può venir scritta come $C_3 \times C_3 = C_3^2$, e quella che dalla I porta alla IV come $C_3 \times C_3^2 = C_3^3$. Il segno \times indica qui la successione delle operazioni che porta ad un certo risultato; dopo aver effettuato l'operazione indicata più a destra, si esegue quella che la precede.

Il simbolo C_3^2 rappresenta quindi la rotazione di $2 \times 120^\circ$, mentre C_3^3 rappresenta la rotazione di $3 \times 120^\circ$. Poiché C_3^3 produce una configurazione identica, possiamo scrivere $C_3^3 = E$.

È interessante osservare che la configurazione III può essere ottenuta, oltre che con l'operazione C_3^2 , anche con un'operazione C_3 , ma ruotando in verso opposto (Fig. 4).

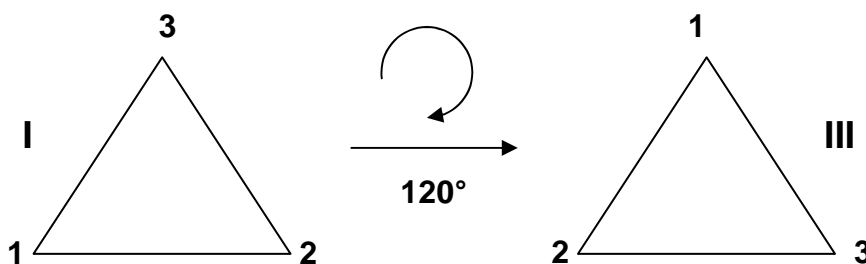


Fig. 4

Per questa operazione si usa il simbolo C_3^{-1} e diciamo che essa è l'operazione inversa della C_3 . È

ovvio che $C_3^{-1} \times C_3 = C_3 \times C_3^{-1} = E$.

A questo punto, possiamo facilmente generalizzare dicendo che un asse di rotazione di ordine n , come pure una rotazione di $360^\circ/n$, sono rappresentate dal simbolo C_n . Se la rotazione di $360^\circ/n$ viene eseguita in successione m volte, sempre nello stesso verso, l'operazione è rappresentata dal simbolo C_n^m e avremo che $C_n^n = E$.

Guardando ancora all'esempio del triangolo è facile verificare che per rotazioni successive alla C_n^n si ritorna in ciclo, cioè $C_n^{n+1} = C_n$, $C_n^{n+2} = C_n^2$,, $C_n^{n+m} = C_n^m$. Si vede inoltre che un asse di ordine n genera n operazioni di rotazione, compresa l'identità: $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}, C_n^n = E$.

Considerando la simmetria molecolare, n comunemente varia da 2 a 6; assi di ordine 7 e 8 sono meno comuni e si ritrovano, rispettivamente, in ioni del tipo $C_7H_7^+$ (ione tropilio) e $C_8H_8^{2-}$ (ione cicloottatetraene). Nei seguenti esempi (Fig.5), l'asse di rotazione è perpendicolare al piano del foglio e passa per il baricentro della molecola.

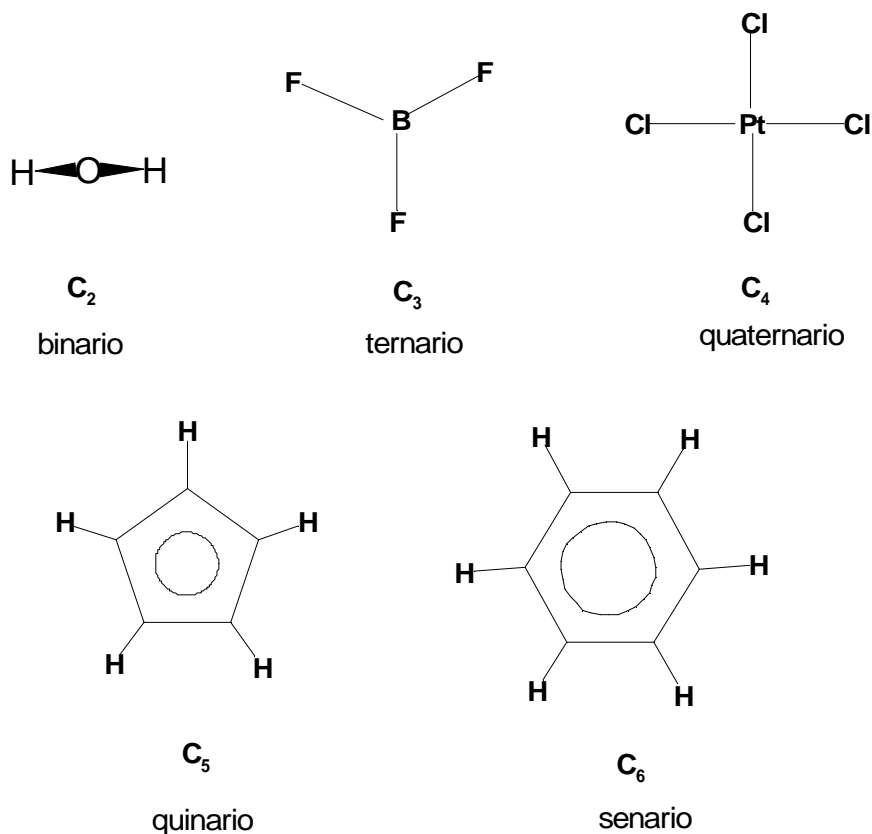
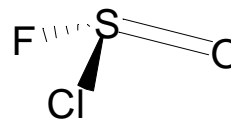


Fig. 5

La molecola d'acqua possiede un asse binario, quella di trifluoruro di boro un asse ternario, lo ione tetracloroplatinato(II), $PtCl_4^{2-}$, un asse quaternario, lo ione ciclopentadienile un asse quinario e il benzene uno senario.

Da notare che anche molecole che non possiedono assi di rotazione di questo tipo, come ad esempio, il clorofluorotionile, ClFSO, avranno comunque assi di ordine 1, C_1 , corrispondenti all'operazione di identità: $C_1 = E$.



Consideriamo ora l'operazione C_4^2 , generata dall'asse C_4 . Questa corrisponde ad una rotazione di $2 \times 360^\circ/4$, cioè 180° che è la rotazione propria di un asse C_2 , per cui l'operazione C_4^2 coincide con l'operazione C_2 . Generalmente le operazioni vengono ricondotte ai 'minimi termini', per cui, ad esempio, le operazioni generate da un asse senario: $C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6$, vengono di solito scritte come: $C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5, E$.

Le operazioni C_3 e C_3^2 sono proprie di un asse C_3 , cosicché si vede che un asse senario implica la presenza di un asse ternario. In generale, se n è pari un asse C_n implica l'esistenza di un asse $C_{n/2}$.

In modo analogo, si verifica facilmente che l'esistenza di un asse C_2 perpendicolare ad un asse di ordine n dispari, implica l'esistenza di altri $n-1$ assi C_2 . Infatti, nel caso del BF_3 (Fig. 6a), preso un legame B—F, si vede che esso giace su un asse binario, C_2 , perpendicolare all'asse C_3 , a sua volta perpendicolare al piano della molecola, e, proprio per l'esistenza di questo asse, si ritrovano, a 120° tra loro, altri due assi binari, C_2' e C_2'' . In effetti, ogni legame B—F giace su un asse C_2 .

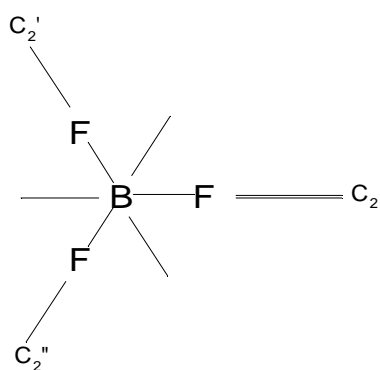


Fig. 6a

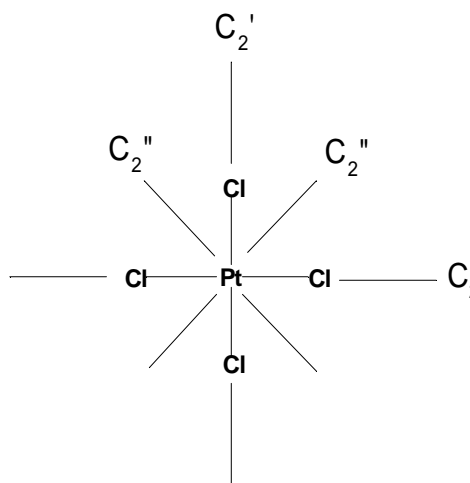


Fig. 6b

Nel caso invece, di un asse C_n con n pari, se esiste un asse binario ad esso perpendicolare, vengono generati altri $n/2-1$ assi C_2 a $360^\circ/n$ tra loro. Vengono inoltre generati altri $n/2$ assi binari, sempre a $360^\circ/n$ tra loro, ma a $360^\circ/2n$ dai precedenti. Ciò si verifica facilmente, ad esempio, in $PtCl_4^{2-}$. L'asse passante per Pt e due Cl in trans è un asse binario, C_2 , perpendicolare all'asse C_4 . Una rotazione di $360^\circ/4 = 90^\circ$ genera l'altro asse ($n/2-1 = 1$) C_2 . Questi assi vengono indicati con il simbolo C_2' .

Dalla Figura 6b si vede, inoltre, che si hanno altri due ($n/2$) assi binari, indicati con il simbolo C_2'' , a 90° tra loro, ma a 45° ($360^\circ/2n$) dai precedenti.

Quanto detto sopra riguarda l'asse C_2 , che è il caso più frequente, ma il discorso è generale e si applica anche ad assi di ordine superiore, come è il caso degli assi C_3 generati da un asse C_4 in un cubo.

1.1.2 Piani di simmetria e riflessioni

Una molecola possiede, come elemento di simmetria, un piano di riflessione, se, portata da ciascun atomo una perpendicolare al piano, si trova dall'altra parte, alla stessa distanza, un atomo equivalente. Il simbolo di Schönflies per rappresentare il piano di simmetria è σ (sigma, probabilmente dal tedesco Spiegel, specchio), che è anche il simbolo per l'operazione di riflessione attraverso un piano.

Come esempio, consideriamo una molecola piana, quale il tetraossido di diazoto, N_2O_4 : la retta indicata con σ è la traccia di un piano di simmetria della molecola (Fig. 7a).

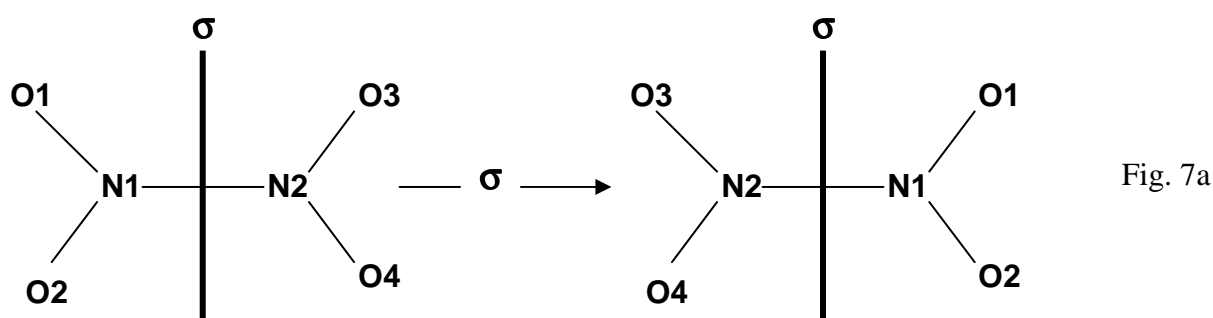


Fig. 7a

Si vede chiaramente che l'operazione σ , indicata dalla freccia, porta la molecola in una configurazione equivalente.

A differenza degli assi di rotazione, un piano di simmetria genera un'unica operazione di simmetria. Se sulla molecola a destra si ripete l'operazione di riflessione attraverso il piano, si ritorna alla configurazione originale: $\sigma \times \sigma = \sigma^2 = E$.

In generale, $\sigma^n = E$, se n è pari, $\sigma^n = \sigma$, se n è dispari.

La molecola N_2O_4 possiede altri due piani di simmetria: uno, ancora perpendicolare al piano della molecola e passante per l'asse N—N, l'altro coincidente con il piano della molecola (Fig. 7b).

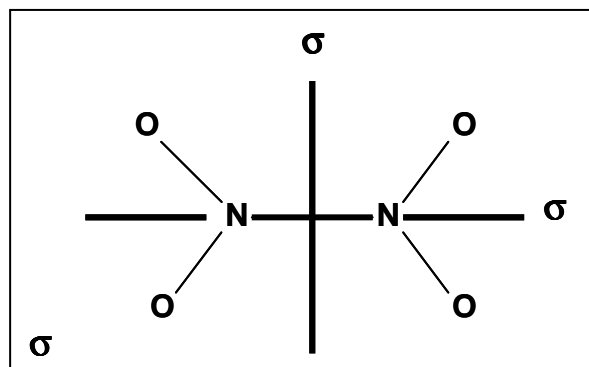


Fig. 7b

Considerazioni analoghe a quelle fatte per l'asse C_n e un asse C_2 perpendicolare, si applicano anche al caso di un asse C_n e un piano di simmetria che lo contenga. Per n dispari, vengono generati altri $n-1$ piani, sempre contenenti C_n , che formano angoli diedri di $360^\circ/n$; mentre, per n pari, vengono generati $n/2-1$ piani che contengono C_n , e formano angoli diedri di $360^\circ/n$, e $n/2$ piani, sempre contenenti l'asse e a $360^\circ/n$ tra loro, ma che bisecano gli angoli diedri formati dai piani precedenti. Questi ultimi piani vengono definiti 'piani di simmetria diedri' e indicati con σ_d .

Come esempio, consideriamo nuovamente BF_3 e $PtCl_4^{2-}$: la prima molecola (Fig. 8a) con un asse C_3 , e la seconda (Fig. 8b) con un asse C_4 , contenuti nel piano di simmetria σ .

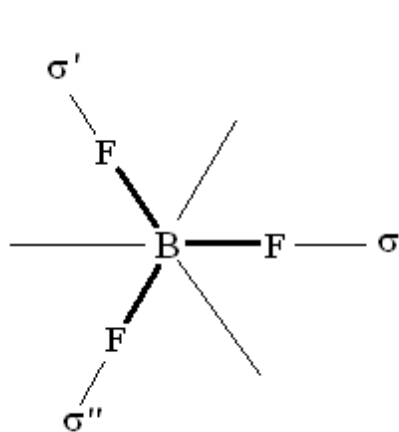


Fig. 8a

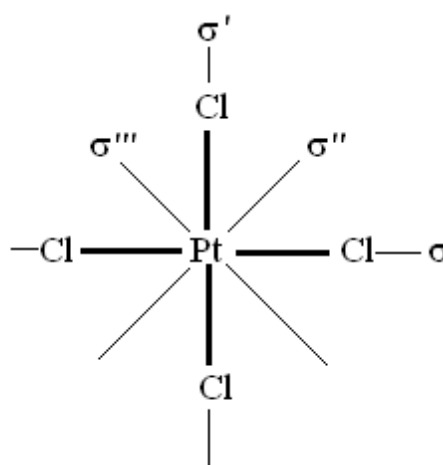


Fig. 8b

Nel primo caso vengono generati $n-1=2$ altri piani (σ' e σ'') a 120° tra loro; nel secondo caso, un piano ($n/2-1=1$), σ' , a 90° da σ e $n/2=2$ piani (σ'' e σ''') a 45° tra σ e σ' . σ'' e σ''' sono i piani di simmetria diedri, σ_d .

1.1.3 Centro di simmetria e inversione

Una molecola possiede un centro di simmetria o centro di inversione (simbolo: i), se una retta tracciata da ciascun atomo, attraverso questo punto (centro), incontra un atomo equivalente alla stessa distanza dal centro.

Così delle molecole viste prima, presentano un centro di simmetria: N_2O_4 (nel punto medio tra i due atomi di azoto), $PtCl_4^{2-}$ (sull'atomo di platino) e C_6H_6 (al centro dell'esagono). Non possiedono un centro di simmetria l'acqua, il trifluoruro di boro, il ciclopentadienile e il clorofluorotionile.

Il nome di inversione deriva dal fatto che, se fissiamo una terna di assi con origine sul centro, per effetto dell'operazione, ogni atomo di coordinate x, y, z viene portato su un atomo equivalente di coordinate $-x, -y, -z$ (Fig. 9).

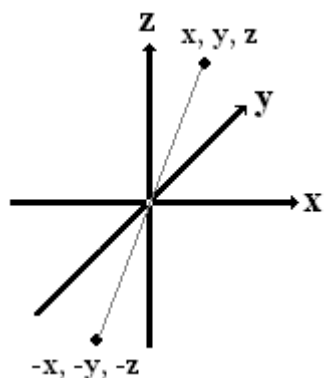


Fig. 9

È interessante osservare che se esiste un centro di inversione vengono imposte delle restrizioni sul numero di atomi della molecola. Siccome il centro è un punto (il baricentro della molecola), soltanto un atomo può stare sul centro e tutti gli altri atomi devono esistere a coppie. In effetti, in PtCl_4^{2-} , solo Pt sta sul centro i , e ci sono due coppie di Cl (a causa dell'asse C_4); in C_6H_6 , nessun atomo sta su i , ma gli atomi di carbonio sono in numero pari (6 per la presenza dell'asse senario).

Come nel caso della riflessione, se l'operazione di inversione viene eseguita più volte, avremo che $i^n = E$ se n è pari, $i^n = i$ se n è dispari. Anche per i esiste una sola operazione di simmetria.

1.1.4 Assi di rotazione impropria e operazioni di rotazione impropria

Una rotazione impropria (simbolo S_n) può essere considerata come costituita da una rotazione propria (C_n) seguita da una riflessione (σ) attraverso un piano perpendicolare all'asse di rotazione. Per tale motivo gli assi di rotazione impropria vengono definiti anche assi di rotoriflessione. Attribuendo il significato dato precedentemente al simbolo x , possiamo perciò scrivere $S_n = \sigma \times C_n$. È facile verificare che le due operazioni commutano, cioè che l'ordine delle operazioni può essere invertito, e che quindi $S_n = \sigma \times C_n = C_n \times \sigma$.

Come esempio consideriamo la molecola ottaedrica dell'esafluoruro di zolfo, SF_6 , e verifichiamo che essa possiede un asse S_6 perpendicolare alle facce triangolari dell'ottaedro (antiprisma trigonale). Infatti, come mostrato in Figura 10, una rotazione di 60° ($360^\circ/6$) attorno a questo asse, seguita da una riflessione rispetto a un piano perpendicolare all'asse e passante per l'atomo centrale di zolfo, o scambiando l'ordine delle operazioni, si arriva ad una configurazione equivalente.

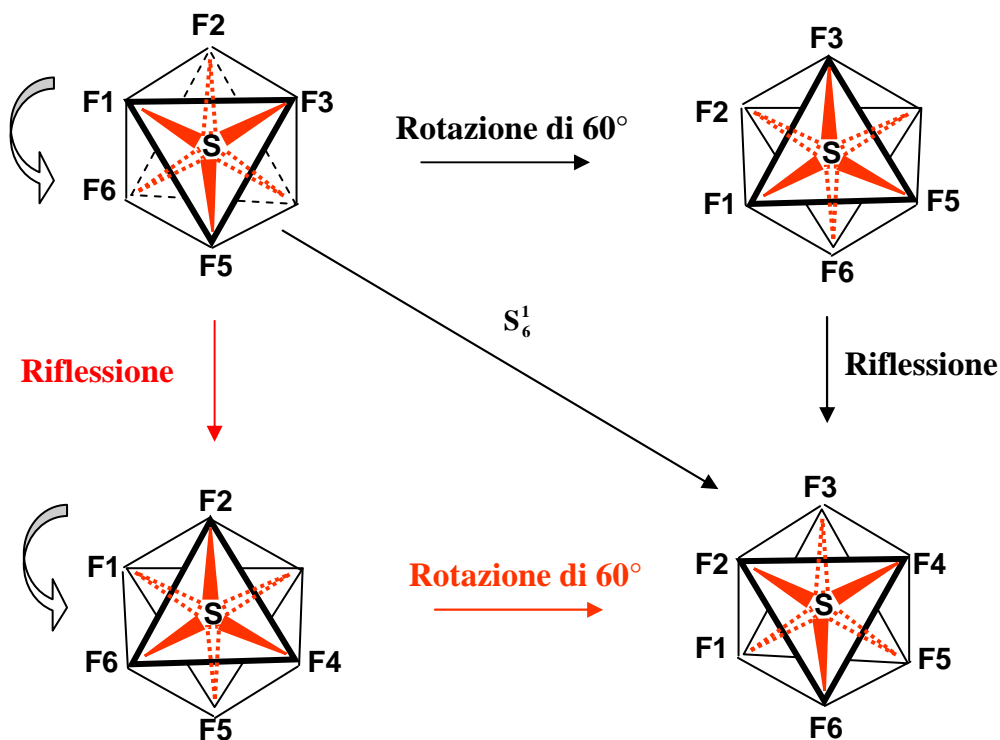


Fig. 10

In effetti, la configurazione in basso a destra, ottenuta tramite le operazioni $\sigma \times C_6$ o $C_6 \times \sigma$, è equivalente a quella di partenza, in alto a sinistra.

È importante osservare che la presenza di un asse di rotazione impropria non implica l'esistenza di un asse di rotazione propria dello stesso ordine e/o l'esistenza di un piano di simmetria ad esso perpendicolare. Infatti, nell'esempio della molecola ottaedrica, esiste un asse S_6 , ma non esiste un asse C_6 né un σ ad esso perpendicolare.

Allo stesso modo nelle molecole tetraedriche esiste un asse S_4 senza che esista un asse C_4 o il σ ad esso perpendicolare. Il modo migliore per 'vedere' l'asse S_4 in un tetraedro è di considerare quest'ultimo inscritto in un cubo; S_4 passa per l'atomo centrale e i punti medi delle coppie di atomi superiori e inferiori (Fig. 11).

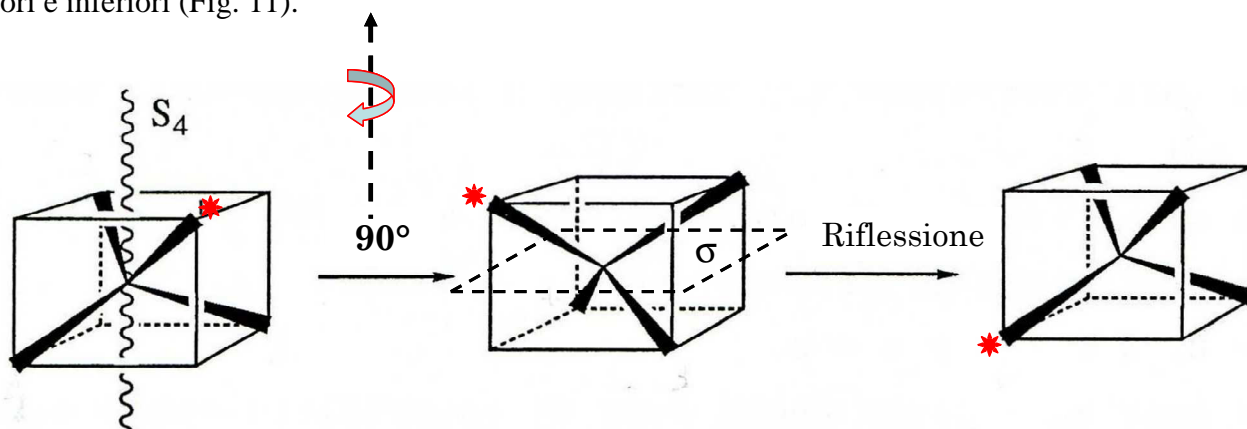


Fig.11

In altri casi invece, un asse S_n può coincidere con un asse C_n . Ad esempio, in N_2O_4 (Fig. 12) esiste un asse S_2 passante per i due atomi di azoto, come pure un asse C_2 (coincidente con S_2) e un σ ad esso perpendicolare.

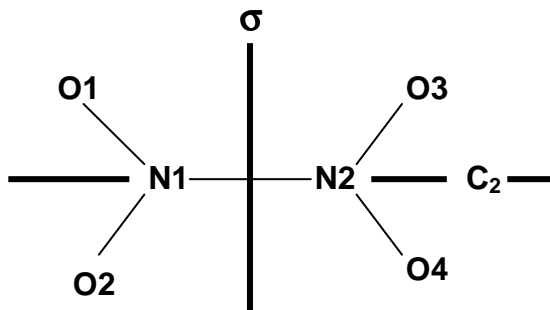


Fig. 12

La Figura 13 mostra che $S_2 = C_2 \times \sigma$ coincide con i , per cui il centro di simmetria è in effetti un asse di rotoriflessione di ordine 2.

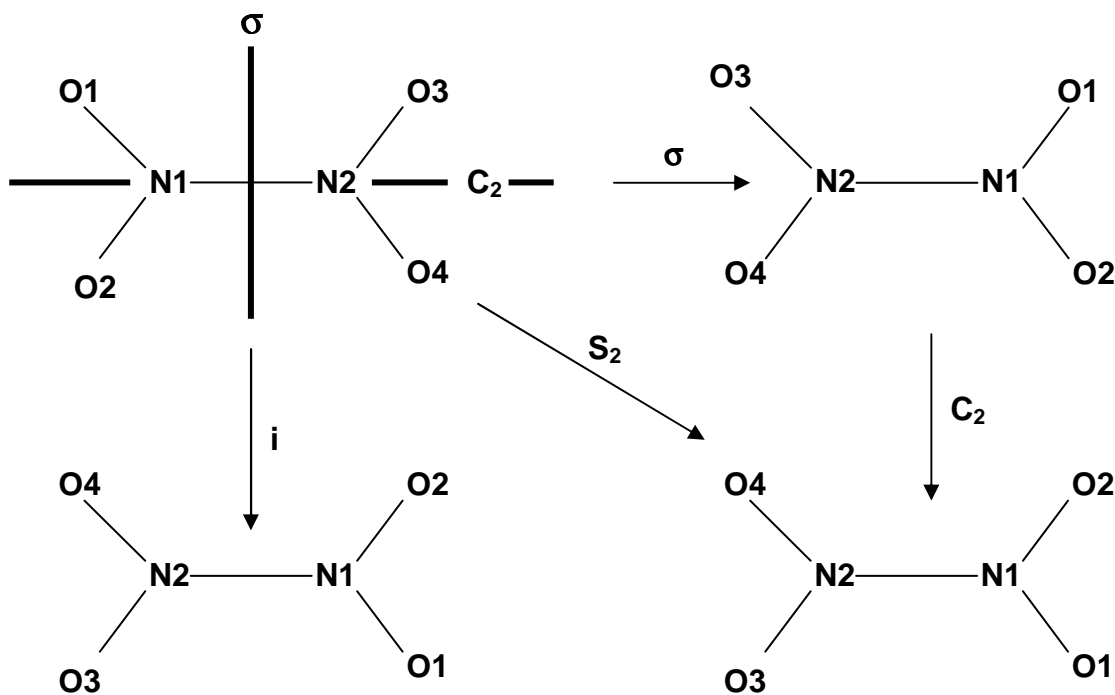


Fig. 13

Possiamo inoltre osservare che l'operazione di riflessione σ corrisponde all'asse di rotoriflessione di ordine 1. Infatti: $S_1 = C_1 \times \sigma = E \times \sigma = \sigma$.

Un asse S_n genera n operazioni di simmetria se n è pari e $2n$ operazioni se n è dispari.

Vediamo in dettaglio i due casi, con due esempi:

n pari: S_6 ; le operazioni S_n^m (fino a ritornare all'identità) sono:

1. $S_6 = C_6 \times \sigma = S_6$
2. $S_6^2 = C_6^2 \times \sigma^2 = C_3 \times E = C_3$
3. $S_6^3 = C_6^3 \times \sigma^3 = C_2 \times \sigma = S_2 = i$
4. $S_6^4 = C_6^4 \times \sigma^4 = C_3^2 \times E = C_3^2$
5. $S_6^5 = C_6^5 \times \sigma^5 = C_6^5 \times \sigma = S_6^5$
6. $S_6^6 = C_6^6 \times \sigma^6 = E \times E = E$

Come si vede, si ritorna all'identità dopo sei operazioni, di cui tre corrispondono all'asse C_3 , comprendendo in queste E (2., 4., 6.), e tre all'asse S_6 , comprendendo in queste i (1., 3., 5.).

In generale, un asse S_n di ordine pari genera n operazioni, di cui n/2 rotazioni proprie (asse $C_{n/2}$) compresa E (= S_n^n), e n/2 rotazioni improprie, compresa i (= S_2) se n/2 è dispari. In altre parole, un asse di rotoriflessione di ordine pari implica l'esistenza di un asse di rotazione di ordine metà che coincide con l'asse S_n e un centro di simmetria se n/2 è dispari.

Nel caso visto prima di SF_6 è facile verificare dal disegno l'esistenza dell'asse C_3 coincidente con S_6 e la presenza del centro di simmetria (n/2=3) sull'atomo di zolfo.

n dispari: S_7 ; le operazioni S_n^m (fino a ritornare all'identità) sono:

1. $S_7 = C_7 \times \sigma = S_7$
2. $S_7^2 = C_7^2 \times \sigma^2 = C_7^2 \times E = C_7^2$
3. $S_7^3 = C_7^3 \times \sigma^3 = C_7^3 \times \sigma = S_7^3$
4. $S_7^4 = C_7^4 \times \sigma^4 = C_7^4 \times E = C_7^4$
5. $S_7^5 = C_7^5 \times \sigma^5 = C_7^5 \times \sigma = S_7^5$
6. $S_7^6 = C_7^6 \times \sigma^6 = C_7^6 \times E = C_7^6$
7. $S_7^7 = C_7^7 \times \sigma^7 = E \times \sigma = \sigma$
8. $S_7^8 = C_7^8 \times \sigma^8 = C_7 \times E = C_7$
9. $S_7^9 = C_7^9 \times \sigma^9 = C_7^2 \times \sigma = S_7^2$
10. $S_7^{10} = C_7^{10} \times \sigma^{10} = C_7^3 \times E = C_7^3$
11. $S_7^{11} = C_7^{11} \times \sigma^{11} = C_7^4 \times \sigma = S_7^4$
12. $S_7^{12} = C_7^{12} \times \sigma^{12} = C_7^5 \times E = C_7^5$
13. $S_7^{13} = C_7^{13} \times \sigma^{13} = C_7^6 \times \sigma = S_7^6$
14. $S_7^{14} = C_7^{14} \times \sigma^{14} = C_7^7 \times E = E \times E = E$

e riordinando: $C_7, C_7^2, C_7^3, C_7^5, C_7^6, E$

$S_7, S_7^2, S_7^3, S_7^5, S_7^6, \sigma$.

Come si vede, per $n=7$, si ritorna all'identità dopo 14 operazioni, di cui sette corrispondono all'asse C_7 (compresa E , per $m=14$) e sette all'asse S_7 (compresa σ , per $m=7$).

In generale, un asse S_n di ordine dispari genera $2n$ operazioni di cui n rotazioni proprie (asse C_n), compresa E ($S_{2n}^{2n} = C_n^n = E$) e n rotazioni improprie, compresa σ ($S_n^n = \sigma$).

Un esempio di asse S_7 si ha nello ione tropilio, $C_7H_7^+$, mentre lo ione ciclopentadienile, $C_5H_5^-$, ha un asse S_5 , coincidenti, rispettivamente, con gli assi C_7 e C_5 . Il piano di riflessione coincide col piano molecolare. In questi due esempi l'asse di rotoriflessione non aggiunge niente agli elementi di simmetria già esistenti (C_n e σ perpendicolare).

In certi casi però l'asse S_n con n dispari porta a delle configurazioni equivalenti non ottenibili da un asse C_n o dal σ . Un esempio è dato dallo ione ZrF_7^{3-} che ha una geometria a bipiramide pentagonale.

Come riportato nella Figura 14, l'operazione S_5 dà una configurazione diversa dalla C_5 e dalla riflessione σ .

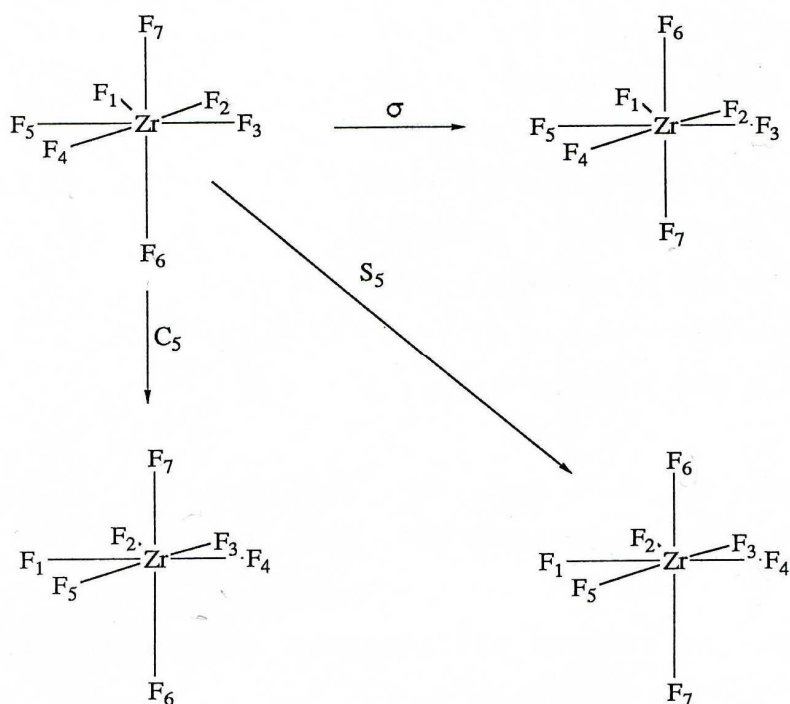


Fig. 14

Gli elementi di simmetria visti finora sono detti 'elementi di simmetria puntuale', perché nelle varie operazioni di simmetria, un punto, il baricentro della molecola, non viene mai spostato. Come vedremo in seguito, nel caso della simmetria nei cristalli bisogna considerare anche elementi di

simmetria ‘traslazionale’, che invece spostano le molecole.

Nella Tabella 1, sono riassunti gli elementi e le operazioni di simmetria puntuale.

Tabella 1

<i>Simmetria puntuale</i>			
<i>Elemento</i>	<i>Operazione</i>	<i>Simbolo di Schönflies</i>	<i>Numero di operazioni</i>
Asse di rotazione (propria) di ordine n	Rotazione di $360^\circ/n$	C_n	n
Asse di rotazione impropria di ordine n	Rotazione di $360^\circ/n$ + Riflessione	S_n	n, per n pari 2n, per n dispari
Piano di simmetria	Riflessione	σ	1
Centro di simmetria	Inversione	i	1

1.1.5 Rappresentazione matriciale delle operazioni di simmetria

In molti casi è necessario conoscere come si trasformano le coordinate degli atomi di una molecola, sotto le varie operazioni di simmetria. A tale proposito, bisogna fissare un sistema di riferimento. Il sistema di assi standard è una terna cartesiana destra, cioè un sistema di assi cartesiani in cui i versi positivi degli assi x, y, z puntano, rispettivamente come il pollice, l'indice e il medio della mano destra.

Per l'orientazione della terna nella molecola si seguono certe convenzioni, qui riportate schematicamente:

- L'asse z coincide con l'asse di rotazione, propria o impropria, di ordine maggiore. L'asse z viene sempre considerato 'asse verticale', a prescindere dalla sua orientazione nel disegno. Se ci sono più assi di rotazione di ordine massimo, si prende come asse z quello che passa per più atomi.
- Se la molecola è planare e l'asse z giace in questo piano, l'asse x è perpendicolare al piano molecolare; se invece, l'asse z è perpendicolare al piano, l'asse x sta nel piano e viene scelto in modo da passare per il maggior numero di atomi.
- L'asse y è perpendicolare a x e z, formando una terna destra.
- L'origine viene generalmente posta sul baricentro della molecola. In alcuni casi però è conveniente porre l'origine su un atomo o sul punto medio di un legame.

Alcuni esempi sono riportati nelle Figure 15a e 15b.

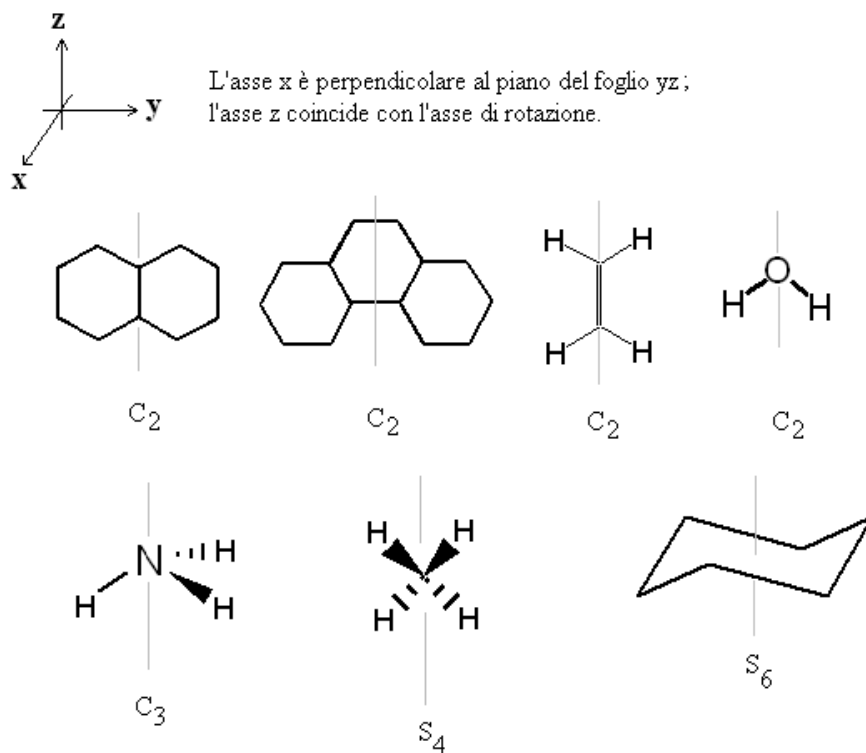


Fig. 15a

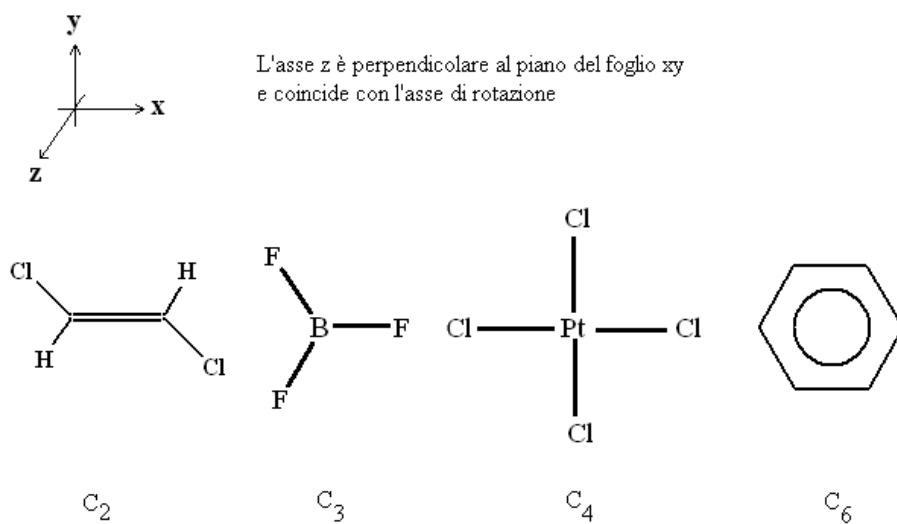


Fig. 15b

In base a queste definizioni, i piani di simmetria possono essere distinti in 'piani verticali' (σ_v) e 'piani orizzontali' (σ_h), a seconda che il piano contenga o sia perpendicolare all'asse 'verticale' z.

Così, ad esempio, dei tre piani di simmetria visti prima per la molecola N_2O_4 , due sono piani verticali, contenendo l'asse C_2 , e uno orizzontale, essendo perpendicolare a C_2 (Fig. 16).

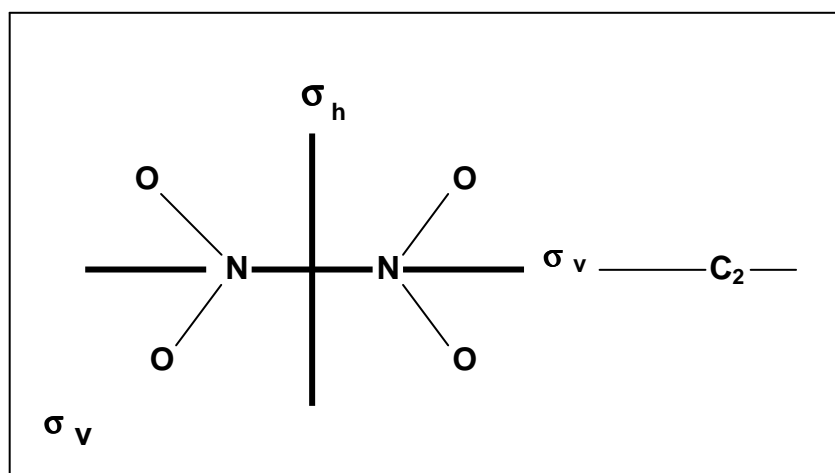


Fig. 16

Ora, il nostro scopo è quello di trovare un 'operatore' che permetta, note le coordinate di un atomo, di conoscere quelle degli atomi ad esso equivalenti, mediante opportune operazioni algebriche.

Vediamo separatamente i seguenti casi:

Rotazione

Supponiamo che l'asse di rotazione considerato coincida con l'asse z . Se ruotiamo il vettore r di un angolo θ ($\theta > 0$ per rotazioni in senso antiorario), il punto P di coordinate x, y, z si sposta in P' con coordinate x', y', z' , con $z' = z$ (Fig. 17).

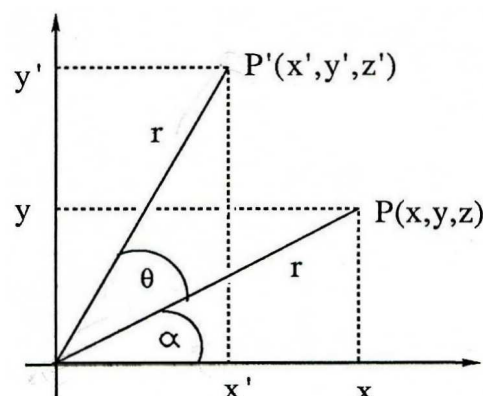


Fig. 17

Dalla figura si ricava che:

$$\begin{aligned} x' &= r \cdot \cos(\alpha + \theta) \\ y' &= r \cdot \sin(\alpha + \theta) \\ z' &= z \end{aligned}$$

sviluppando si ha:

$$\begin{aligned} x' &= r \cdot \cos\alpha \cdot \cos\theta - r \cdot \sin\alpha \cdot \sin\theta \\ y' &= r \cdot \sin\alpha \cdot \cos\theta + r \cdot \cos\alpha \cdot \sin\theta \\ z' &= z \end{aligned}$$

ma poiché $x = r \cdot \cos\alpha$ e $y = r \cdot \sin\alpha$, si avrà:

$$\begin{aligned} x' &= x \cdot \cos\theta - y \cdot \sin\theta \\ y' &= x \cdot \sin\theta + y \cdot \cos\theta \\ z' &= z \end{aligned}$$

In forma matriciale possiamo scrivere:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad \text{o} \quad \mathbf{r}' = \mathbf{R}_z(\theta) \cdot \mathbf{r}$$

che significa che la matrice $\mathbf{R}_z(\theta)$ ‘applicata’ al vettore $\mathbf{r}(x,y,z)$ lo trasforma nel vettore $\mathbf{r}'(x',y',z')$.

È importante osservare che $\mathbf{R}_z(\theta)$ è indipendente da α .

La matrice $\mathbf{R}_z(\theta)$ esprime in termini matematici l’effetto di una rotazione di un generico angolo θ intorno all’asse z su di un punto di coordinate x,y,z . Per tale motivo, matrici di questo tipo sono dette ‘matrici di rotazione’.

L’operazione di rotazione C_n sarà allora associata a una matrice di rotazione $\mathbf{R}_w(360^\circ/n)$, dove $w = x, y$ o z , a seconda che l’asse C_n coincida, rispettivamente, con x, y o z .

Consideriamo, ad esempio, una rotazione C_4 , supponendo che l’asse quaternario coincida con l’asse z. La matrice $\mathbf{R}_z(90^\circ)$ sarà:

$$\mathbf{R}_z(90^\circ) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{per cui:}$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -y \\ x \\ z \end{pmatrix}$$

cosicché un punto di coordinate x, y, z avrà, dopo la rotazione di 90° , coordinate $-y, x, z$.

Per un’operazione C_4^2 o C_2 (essendo in entrambi i casi $\theta = 180^\circ$), avremo:

$$\mathbf{R}_z(180^\circ) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{per cui:}$$

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

Si può verificare inoltre, algebricamente, che $C_4^2 = C_4 \times C_4 = C_2$. Infatti:

$$\mathbf{R}_z(90^\circ) \cdot \mathbf{R}_z(90^\circ) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbf{R}_z(180^\circ)$$

Come si vede da questo esempio, il ‘prodotto’ di due operazioni di simmetria diventa un vero prodotto algebrico quando all’operazione si sostituisce la corrispondente matrice.

Con procedure analoghe si possono ricavare tutte le relazioni viste precedentemente. Possiamo

così verificare, ad esempio, che $C_4 \times C_2 = C_2'$:

$$\begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Le matrici di rotazione attorno agli assi x e y sono:

$$R_x(\theta) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\text{sen}\theta \\ 0 & \text{sen}\theta & \cos\theta \end{vmatrix} \quad R_y(\theta) = \begin{vmatrix} \cos\theta & 0 & -\text{sen}\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}\theta & 0 & \cos\theta \end{vmatrix}$$

La matrice relativa alla rotazione C_1 ($\theta = 360^\circ$) e quindi all'identità E è la 'matrice unità':

$$E = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

da cui si vede che sotto l'operazione E le coordinate non cambiano.

Riflessione

Supponiamo che il piano di simmetria passi per l'asse z. La traccia del piano forma un angolo ϕ con l'asse x. Il punto $P(x,y,z)$ viene riflesso in $P'(x',y',z')$ con $z' = z$ (Fig. 18).

Dalla figura si ricava che:

$$\begin{aligned} x' &= r \cdot \cos(2\phi - \alpha) \\ y' &= r \cdot \text{sen}(2\phi - \alpha) \\ z' &= z \end{aligned}$$

sviluppando si ha:

$$\begin{aligned} x' &= r \cdot \cos 2\phi \cdot \cos \alpha + r \cdot \text{sen} 2\phi \cdot \text{sen} \alpha \\ y' &= r \cdot \text{sen} 2\phi \cdot \cos \alpha - r \cdot \cos 2\phi \cdot \text{sen} \alpha \\ z' &= z \end{aligned}$$

ma poiché $x = r \cdot \cos \alpha$ e $y = r \cdot \text{sen} \alpha$, si avrà:

$$\begin{aligned} x' &= x \cdot \cos 2\phi + y \cdot \text{sen} 2\phi \\ y' &= x \cdot \text{sen} 2\phi - y \cdot \cos 2\phi \\ z' &= z \end{aligned}$$

In forma matriciale possiamo scrivere:

$$\begin{vmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos 2\phi & \text{sen} 2\phi & 0 \\ \text{sen} 2\phi & -\cos 2\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} \quad \text{o} \quad \mathbf{r}' = \mathbf{M}(\phi) \cdot \mathbf{r}$$

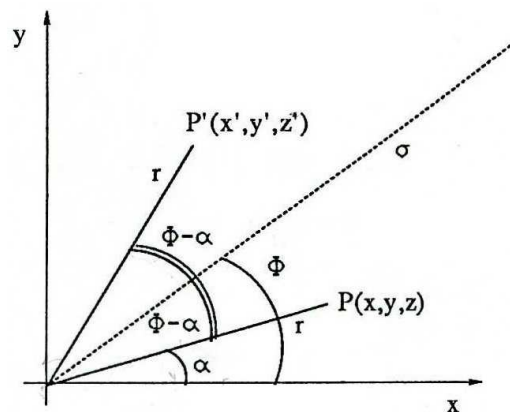


Fig. 18

Così, se il piano è un piano verticale contenente gli assi x,z ($\phi = 0^\circ$) o gli assi y,z ($\phi = 90^\circ$), avremo le matrici:

$$M_v(x,z) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad \text{e} \quad M_v(y,z) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Per un piano orizzontale, come $\sigma_h = \sigma(x,y)$, dovendo essere $x' = x$, $y' = y$, $z' = -z$, la matrice sarà:

$$M_h(x,y) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Possiamo ora verificare quanto detto precedentemente sulla generazione di piani diedri, e cioè che la coesistenza di un asse C_4 e di un piano di simmetria verticale, σ_v , implica l'esistenza di piani σ_d . Infatti, in termini matriciali:

$$R_z(90^\circ) \cdot M_v(x,z) = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = M_v(45^\circ)$$

Come si vede, la matrice ottenuta è proprio quella associata a un piano di simmetria a 45° da σ_v .

Rotoriflessione

La matrice corrispondente a un'operazione di rotoriflessione $S_n = C_n \times \sigma$, si ottiene dal prodotto delle corrispondenti matrici di rotazione e riflessione rispetto al piano perpendicolare:

$$S_z(\theta) = R_z(\theta) \cdot M_h$$

$$S_z(\theta) = \begin{vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Inversione

Ricordando che l'inversione corrisponde a S_2 ($\theta = 180^\circ$) si ha che:

$$I = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Come già detto, l'inversione cambia il segno delle coordinate x , y , z .

1.2 Simmetria e proprietà molecolari

Esamineremo ora alcune proprietà molecolari che sono determinate dalla presenza o meno di certi elementi di simmetria. Così, nota la simmetria della molecola, potremo stabilire se quella proprietà è presente o no, oppure, dal valore sperimentale della grandezza relativa alla proprietà, potremo ottenere informazioni sulla presenza o meno di certi elementi di simmetria e quindi ottenere informazioni sulla struttura della molecola in esame.

1.2.1 Momento di dipolo elettrico

Una molecola presenta un momento di dipolo elettrico se il baricentro della distribuzione della carica elettronica e di quella delle cariche positive dei nuclei non coincidono. Il momento di dipolo elettrico, μ , è una grandezza vettoriale, il cui modulo è dato dal prodotto della carica q , in valore assoluto, per la distanza, d , tra i due baricentri: $\mu = q \cdot d$. μ viene misurato in Debye (D), dove $1 \text{ D} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Una qualsiasi operazione di simmetria, compiuta su una molecola, non può portare ad alcuna variazione delle sue proprietà chimico-fisiche e quindi neanche del momento di dipolo, sia per quanto riguarda il modulo che la direzione e il verso.

Se il vettore momento di dipolo deve rimanere inalterato quando si compiono delle operazioni di simmetria sulla molecola, esso deve giacere su tutti gli elementi di simmetria di quest'ultima. Infatti, solo i punti che giacciono su un elemento di simmetria non subiscono spostamenti quando avviene la corrispondente operazione.

Per tale ragione allora, le molecole che possiedono un centro di simmetria non hanno un momento di dipolo elettrico permanente, perché un vettore non può giacere su un punto. Analogamente, le molecole che hanno più assi C_n ($n > 1$) non coincidenti, non presentano un momento di dipolo, perché un vettore non può coincidere con più assi orientati in modo diverso. Lo stesso avviene se la molecola possiede un asse C_n e un piano ad esso normale.

Così, avremo un momento di dipolo permanente solo nelle molecole che hanno un solo asse C_n , con $n > 1$, come l'1,2-diclorociclopropano o un piano σ senza assi C_n , come il metanolo. È possibile ancora avere un momento di dipolo permanente se la molecola presenta un asse C_n formato dall'intersezione di una serie di piani σ , come nel caso dell'acqua (2 σ , perpendicolari tra loro, che si intersecano formando un C_2) e dell'ammoniaca (3 σ , uno per ogni legame N—H, che si intersecano formando un C_3) (Fig. 19a).

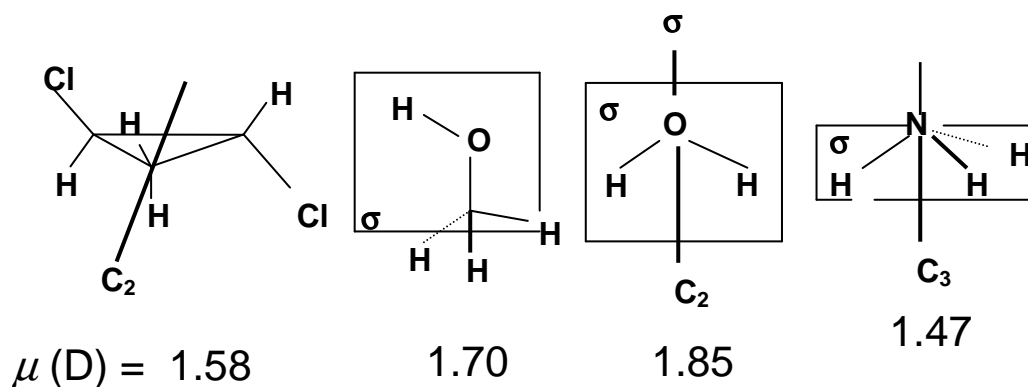


Fig. 19a

Nella Figura 19b sono invece riportati i momenti di dipolo di alcuni derivati clorurati del benzene.

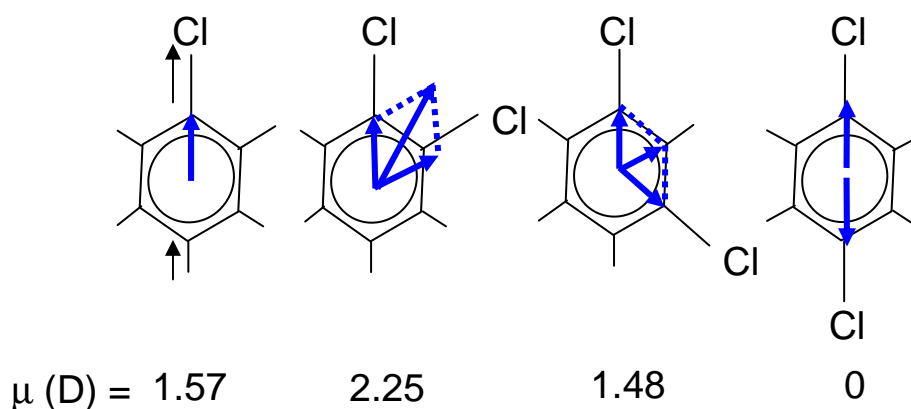


Fig. 19b

Nel caso di assi C_n , poiché il vettore μ giace su questi elementi di simmetria, questi ne definiscono la direzione. Ovviamente, non si hanno informazioni né sul verso né sul modulo.

1.2.2 Attività ottica

Molecole che hanno la proprietà di provocare una rotazione del piano della luce polarizzata che le attraversa sono dette 'otticamente attive'. Tale proprietà è stata scoperta e ampiamente studiata in composti organici ed è stata collegata alla presenza di atomi di carbonio 'asimmetrici', cioè legati a quattro atomi o gruppi diversi. In seguito però si è trovato che anche composti senza atomi di carbonio asimmetrici sono otticamente attivi.

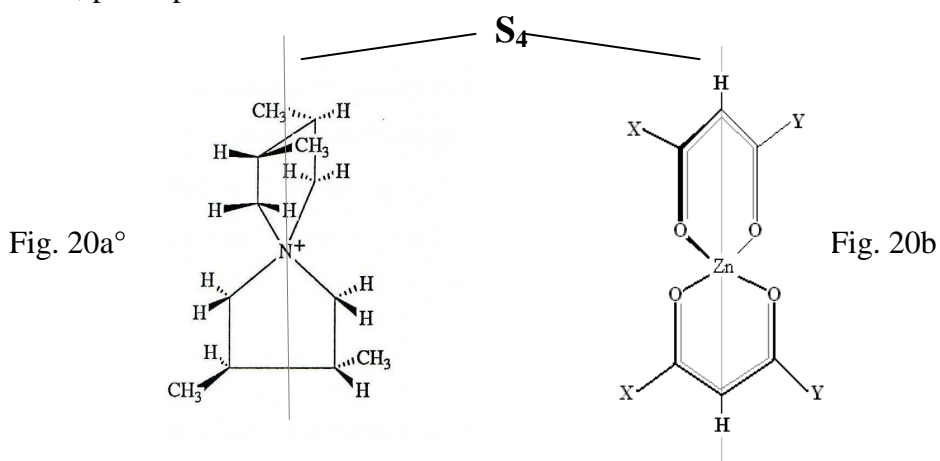
Un criterio più generale per stabilire la presenza di attività ottica in una molecola è quello della non sovrapposibilità della molecola stessa con la sua immagine speculare. Tali molecole sono dette ‘enantiomere’ (o enantiomorfi o antipodi ottici) e ruotano il piano della luce polarizzata dello stesso angolo, ma in verso opposto.

Se la molecola in esame è piuttosto complessa non è sempre facile vedere da un disegno, soprattutto se non in prospettiva, se l’immagine speculare di una molecola è sovrapposibile o meno con la molecola stessa, in quanto è spesso necessario compiere più rotazioni e traslazioni prima di arrivare all’eventuale sovrapposizione.

Un criterio più semplice per verificare la sovrapposibilità di due immagini speculari di una molecola è quello di stabilire la presenza nella molecola di un asse di rotoriflessione S_n . La ragione di ciò sta nel fatto che l’asse S_n implica una riflessione attraverso un piano ad esso normale e non esiste alcun motivo per cui il piano che genera l’immagine speculare debba essere esterno alla molecola. Ora, se scegliamo come piano di riflessione proprio il piano normale a S_n , sarà sufficiente compiere una rotazione C_n per portare l’immagine in una configurazione equivalente, cioè a sovrapporsi alla molecola di partenza. Perciò, se la molecola possiede un asse S_n essa è sovrapposibile alla propria immagine speculare e quindi è otticamente inattiva. Al contrario, molecole che non presentano assi di rotoriflessione non sono sovrapposibili con la propria immagine speculare e quindi sono otticamente attive.

Una miscela dei due enantiomeri costituisce un ‘racemo’ ed è otticamente inattiva.

In base a tale criterio è facile vedere che la struttura tipo ‘spirano’ del derivato schematizzato in Figura 20a, con i due anelli a cinque termini perpendicolari tra loro, non è otticamente attivo in quanto possiede un asse S_4 , passante per l’atomo di azoto (tetraedrico) e i punti medi dei legami $C(HCH_3)-C(HCH_3)$. Invece, il complesso di zinco(II), tetraedrico, con due anelli a sei termini perpendicolari tra loro (Fig. 20b), è otticamente attivo se X è diverso da Y, mentre sarà inattivo se X è uguale a Y, per la presenza di un asse S_4 .



Le molecole che non possiedono assi S_n sono dette ‘dissimmetriche’, per distinguerle dalle ‘asimmetriche’, cioè da quelle molecole che non possiedono alcun elemento di simmetria tranne l’asse C_1 .

È importante tenere presente che molte molecole possono esistere in una qualche conformazione che possiede solo assi C_n e perciò se tutte le molecole di quel composto venissero ‘congelate’ in quella conformazione, il composto sarebbe otticamente attivo.

Così l’1,2-dicloroetano può esistere in diverse conformazioni: tre ‘sfalsate’ (**a**, **b**, **c** della Fig. 21), tre ‘eclissate’ (**d**, **e**, **f** della Fig. 21) e un numero infinito di conformazioni intermedie. Ora la **a** ha un centro di simmetria ($i=S_2$) e la **f** un piano di riflessione ($\sigma=S_1$), per cui sono otticamente inattive, ma tutte le altre conformazioni hanno solo l’asse C_2 e sono quindi otticamente attive. Tuttavia, la barriera di potenziale per la rotazione attorno al legame singolo C—C è sufficientemente bassa, per cui, a tutte le temperature ragionevolmente accessibili, il composto esiste come una miscela di tutti i ‘conformeri’ (isomeri rotazionali), cosicché statisticamente ci sono tante molecole nella conformazione **b**, quante nella conformazione **c** (la sua immagine speculare). Lo stesso per **d** ed **e**. La probabilità di trovare popolazioni uguali di enantiomeri è vera in ogni istante per tutte le conformazioni e perciò l’1,2-dicloroetano è otticamente inattivo in quanto esso dà luogo a una miscela di miscele raceme.

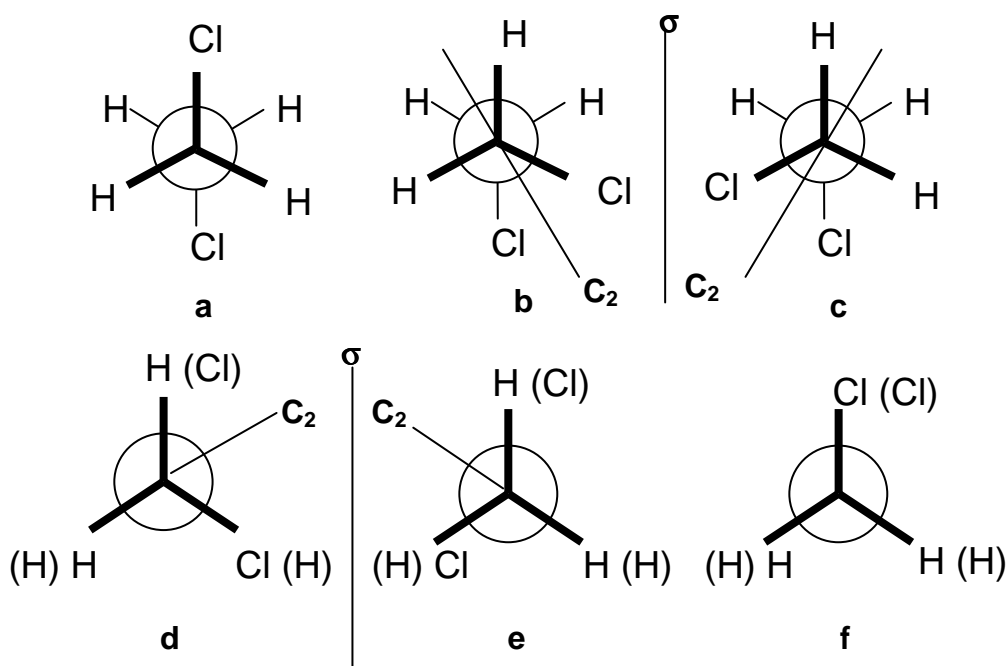


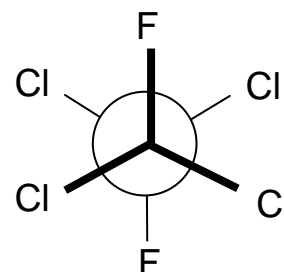
Fig. 21

A tale proposito, vale la pena osservare che nello schema della struttura del derivato spiranico, visto prima (Fig. 20a), gli anelli a cinque termini, sono stati rappresentati come planari. In realtà

questi presentano una conformazione ‘twist’, ma la differenza di energia tra i due conformeri (δ e λ) è piccola per cui entrambi sono presenti in numero uguale, impartendo quindi alla molecola una simmetria ‘media’ S_4 .

In pratica, per stabilire se una molecola è dissimmetrica, e quindi otticamente attiva, è sufficiente determinare se la molecola in esame non possiede un asse S_n in una conformazione facilmente accessibile.

Tuttavia, come accennato prima, la differenza tra conformeri e enantiomeri può dipendere dalla temperatura. Così, nello spettro NMR del ^{19}F nel diclorofluoro derivato dell’etano, $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CFCl}_2$, si osserva un unico segnale a 32°C , ma due segnali a -120°C .



1.2.3 Atomi equivalenti e isomeria geometrica

In molecole come metano, etano, benzene ed etilene, tutti gli atomi di idrogeno sono chimicamente equivalenti e diciamo che formano un insieme unico. L’equivalenza chimica è verificata dal fatto che la sostituzione di un qualsiasi atomo di idrogeno dell’insieme con un altro atomo porta a molecole identiche. Questo criterio dell’equivalenza chimica può essere definito come ‘test della sostituzione chimica’. Così, negli esempi di cui sopra, sostituendo un qualsiasi H con Cl otterremo un unico monoclورو derivato.

Dal punto di vista della simmetria, atomi o gruppi di atomi, come ad esempio il metile, CH_3 , sono chimicamente equivalenti se possono essere scambiati dalla rotazione attorno ad un asse di simmetria della molecola.

Così nel metano, tutti gli atomi di idrogeno possono essere scambiati dai tre assi C_2 che bisecano gli angoli $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ o dagli assi C_3 , definiti dai legami $\text{C}-\text{H}$, oppure dai due piani di simmetria. Allora, i quattro atomi di idrogeno sono equivalenti e ci sarà, ad esempio, un unico monoclورو derivato, il cloroformio, CH_3Cl . In quest’ultimo c’è un asse C_3 che passa per gli atomi C e Cl, cosicché i tre H sono equivalenti e perciò la sostituzione di un H con un Cl darà un unico prodotto, il diclorometano, CH_2Cl_2 . Anche in quest’ultimo gli atomi di idrogeno sono equivalenti perché riferiti da un asse C_2 e per sostituzione si avrà ovviamente solo CHCl_3 (Fig. 22).

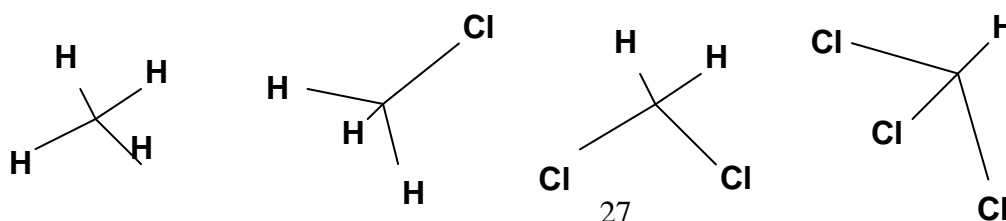


Fig. 22

L'equivalenza chimica degli atomi di idrogeno in composti planari può essere accertata dallo scambio di idrogeni attraverso piani di riflessione, in quanto tali piani includono sempre assi C_2 . Così nel caso del naftalene, vediamo che gli atomi di idrogeno H1 e H4, H5 e H8, H2 e H3, H6 e H7 sono scambiati per riflessione attraverso il piano x,y (o per rotazione C_2 attorno all'asse y), mentre la riflessione attraverso il piano x,z (o per rotazione C_2 attorno all'asse z) scambia H1 e H8, H2 e H7, H3 e H6, H4 e H5 (Fig. 23).

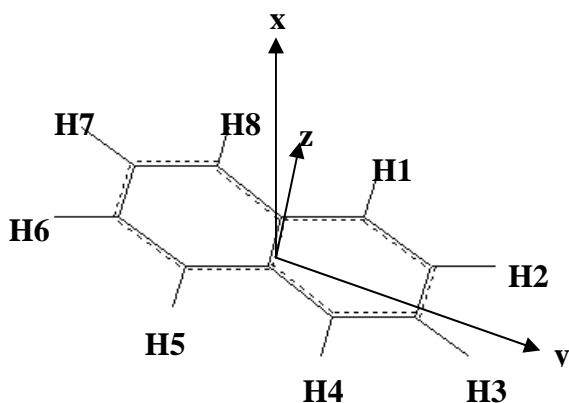


Fig. 23

Ci sono, quindi, due insiemi di idrogeni: H1, H8, H4, H5 e H2, H3, H6, H7 e perciò sono possibili due naftaleni monosostituiti.

Se gli atomi vengono scambiati solo da un'operazione σ , in quanto la molecola non possiede assi di rotazione propria, gli atomi, equivalenti per simmetria, non sono più chimicamente equivalenti. Vediamo (Fig. 24) il caso generale RCH_2R' : (a), la molecola non possiede nessun asse C_n con $n > 1$, ma solo un piano di riflessione che biseca l'angolo H—C—H. Se sostituiamo un atomo di idrogeno con un altro atomo o gruppo atomico X, diverso da R e R' otterremo (b), l'enantiomorfo del composto ottenuto per sostituzione dell'altro atomo di idrogeno con lo stesso X (c). Infatti d è l'immagine speculare di c che, come si vede, coincide con b dopo una rotazione di 180° .

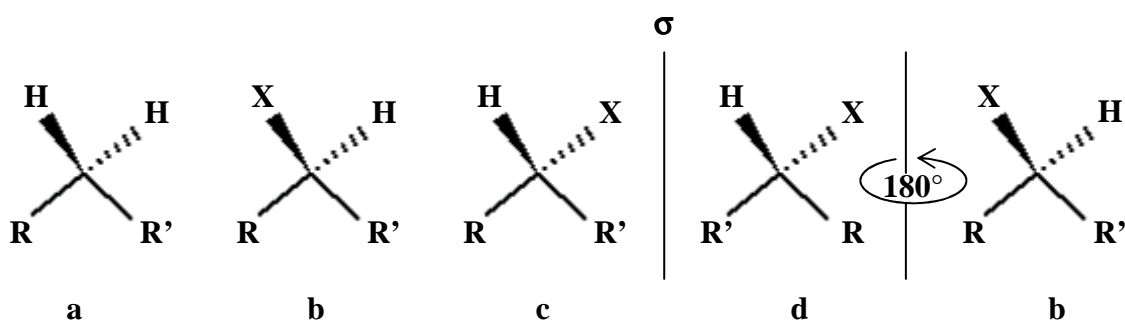


Fig. 24

In questa situazione i due atomi di idrogeno, equivalenti per simmetria, ma non chimicamente equivalenti, vengono definiti 'pseudo-equivalenti' o 'enantiotopici'. L'atomo di carbonio centrale

viene detto 'prochirale' poiché, dopo scambio di uno degli atomi di idrogeno, si ottiene un composto otticamente attivo con un atomo di carbonio 'chirale' (asimmetrico).

La sostituzione di uno degli atomi di idrogeno porta all'enantiomorfo di configurazione S, mentre la sostituzione dell'altro porta alla configurazione R. Gli atomi di idrogeno sono perciò definiti Pro-S e Pro-R, come nel caso dell'etilbenzene, $C_6H_5CH_2CH_3$ (Fig. 25).

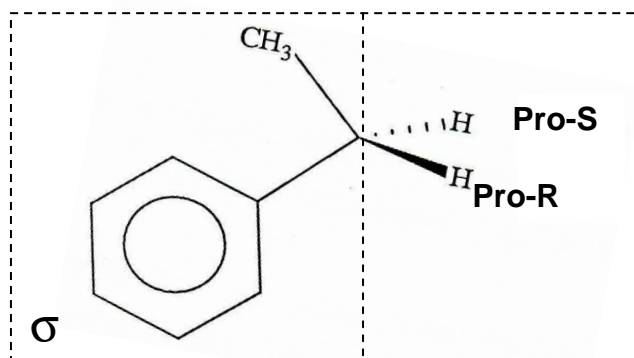


Fig. 25

Senza entrare nei dettagli delle regole per definire la configurazione degli atomi di carbonio asimmetrici, per cui si rimanda ai testi di Chimica Organica, ricordiamo qui soltanto che la configurazione di un atomo, cioè l'arrangiamento spaziale degli atomi che lo circondano, può essere definita considerando la sequenza dei sostituenti, in ordine decrescente di numero atomico degli atomi legati all'atomo asimmetrico. Orientato il gruppo in modo che l'atomo più leggero (in genere H) punti dalla parte opposta all'osservatore, la configurazione sarà R se si passa dall'atomo a numero atomico maggiore (considerati anche gli eventuali sostituenti) a quello minore, in senso orario; S se in senso antiorario.

Come regola mnemonica si può osservare che la curva della sequenza dei sostituenti, in ordine decrescente di numero atomico, assomiglia alla parte superiore della lettera R o S, oppure a un volante e le frecce indicano la rotazione a destra o a sinistra, tenendo presente che i simboli R e S sono legati ai termini latini *Rectus* e *Sinister*, destra e sinistra, in relazione al verso della rotazione del piano della luce polarizzata.

Ad esempio, nel caso dell'acido lattico $CH(OH)(CH_3)(COOH)$, nell'enantiomero a sinistra della Figura 26, la configurazione è R, in quello a destra S.

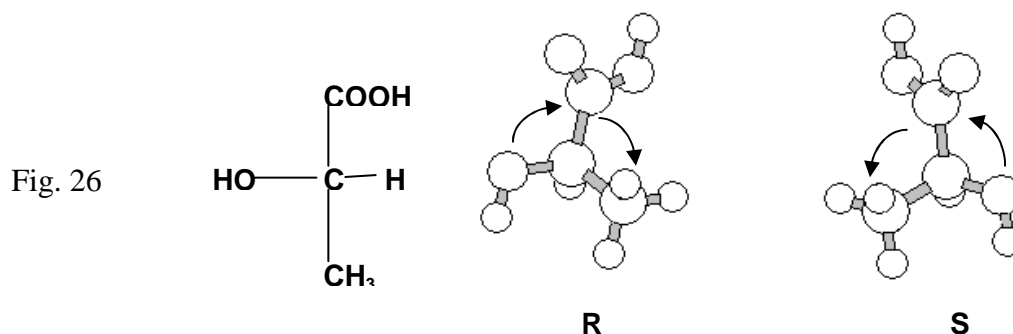
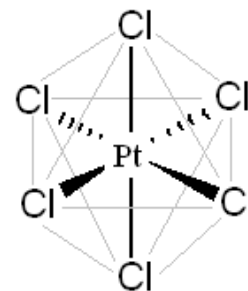


Fig. 26

Tornando al derivato del metano RCH_2R' , se $R = R' = CH_3$, a causa della libera rotazione attorno ai legami $C-CH_3$, la molecola statisticamente possiede un asse C_2 e quindi nel propano l'atomo di carbonio centrale non è prochirale.

Ritornando alla determinazione del numero di isomeri geometrici ottenibili dai gruppi di atomi equivalenti, vediamo il caso dello ione complesso ottaedrico $PtCl_6^{2-}$ e consideriamo la sostituzione di ioni cloruro con ioni idrossido.



Data la struttura ottaedrica, in $PtCl_6^{2-}$ i tre assi C_4 (coincidenti con i legami $Pt-Cl$ in trans tra loro) rendono equivalenti tutti e sei gli ioni cloruro. L'esistenza di un unico set comporta la possibilità di avere un unico monoidrossoderivato, $PtCl_5(OH)^{2-}$ (Fig. 27, a sinistra). In quest'ultimo, la presenza di un OH al posto di un Cl, determina la scomparsa di due C_4 (oltre ad altri elementi di simmetria dell'ottaedro). L'asse C_4 residuo ($Cl-Pt-O$) rende ancora equivalenti i quattro Cl nel piano ad esso perpendicolare, ma non esiste alcun elemento di simmetria che colleghi questi col Cl assiale; quindi ci sono due gruppi di ioni cloruro e perciò due possibili isomeri geometrici, a seconda che venga sostituito il Cl assiale o uno basale. Nel primo caso si ottiene l'isomero trans, nel secondo quello cis (Fig. 27, al centro).

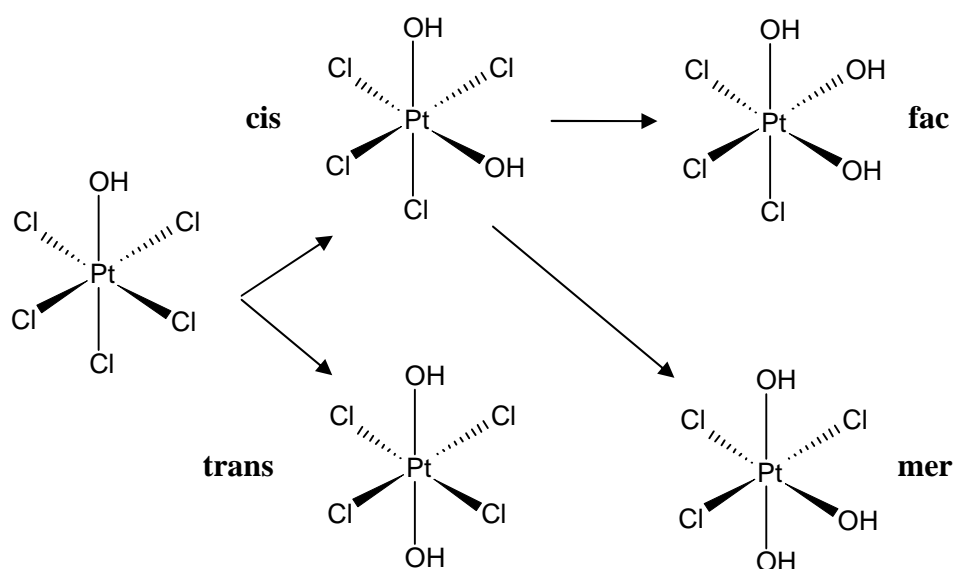


Fig. 27

L'isomero cis ha perduto l'ultimo asse C_4 e i quattro Cl formano due gruppi equivalenti per simmetria, per la presenza dell'asse C_2 (passante per i punti medi dei Cl e O). Di conseguenza, l'introduzione di un terzo OH al posto di un Cl porta ai due isomeri mer e fac (Fig. 27). Nell'isomero trans, i quattro Cl sono equivalenti per la presenza dell'asse C_4 (passante per i due O

in trans) e quindi l'ulteriore sostituzione di un Cl con un OH dà il solo isomero mer (Fig. 27).

A differenza del caso ottaedrico, gli atomi ai vertici di una bipiramide trigonale non sono tutti equivalenti per simmetria, poiché non esiste alcuna operazione che scambi i tre atomi equatoriali con quelli assiali. Così, nel caso del PF_5 (Fig. 28 a), la sostituzione di un F con un CH_3 , dovrebbe portare a due isomeri, PF_4CH_3 (Fig. 28 b, c).

In realtà è noto solo l'isomero con il metile in posizione equatoriale (Fig. 28 c). Ciò evidentemente è dovuto alla diversa stabilità dei due isomeri, che la simmetria da sola non può prevedere.

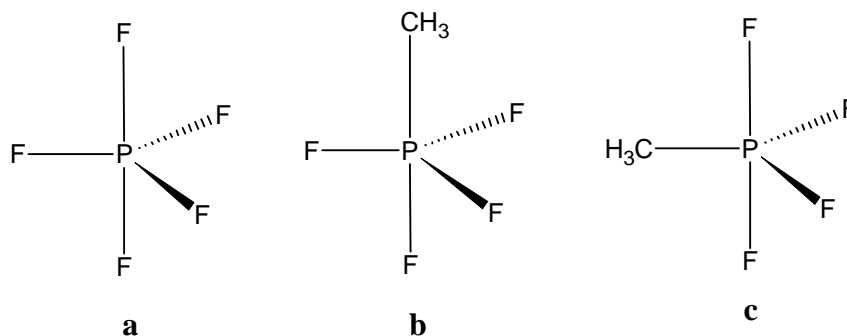


Fig. 28

1.3 Gruppi puntuali

Per una descrizione completa, ma nel contempo concisa, della simmetria molecolare vengono usati i cosiddetti 'gruppi puntuali', definiti dai possibili insiemi di operazioni di simmetria propri di una data molecola. Della teoria dei gruppi, qui riporteremo solo i concetti base, rimandando per una trattazione rigorosa e completa, a testi specifici di Matematica o Chimica quantistica.

1.3.1 Definizioni e teoremi della teoria dei gruppi

Un insieme di elementi costituisce un gruppo se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- Il prodotto di due elementi qualsiasi del gruppo è ancora un elemento del gruppo. Qui 'prodotto' non indica necessariamente un prodotto algebrico, ma una 'combinazione' degli elementi. Se A e B sono due elementi del gruppo AB sarà generalmente diverso da BA.
- Esiste un elemento del gruppo che commuta con gli altri e li lascia inalterati. Questo elemento è l'elemento identità (E) ed è tale che $AE = EA = A$.
- Vale la legge associativa della moltiplicazione, per cui $A(BC) = (AB)C$.
- Ogni elemento ha un reciproco (o inverso) che è ancora un elemento del gruppo. Se R è il reciproco di S, allora: $RS = SR = E$. Generalmente, per indicare che un elemento è il

reciproco dell'altro, si scrive: $R^{-1} = S$, $S^{-1} = R$.

Vale il teorema che dice che il reciproco di un prodotto di due o più elementi è uguale al prodotto dei reciproci, in ordine inverso:

$$(ABC\dots YZ)^{-1} = Z^{-1}Y^{-1}\dots C^{-1}B^{-1}A^{-1}.$$

I gruppi possono essere finiti e infiniti. Il numero di elementi di un gruppo finito definisce l'ordine del gruppo.

Un esempio di gruppo infinito è rappresentato dall'insieme dei numeri interi, mentre un esempio di gruppo finito è dato dal numero di operazioni di simmetria di una molecola.

Per verificare che le operazioni di simmetria di una molecola costituiscono effettivamente un gruppo, prendiamo come esempio l'ammoniaca, che, come abbiamo visto precedentemente, possiede un asse C_3 e tre σ_v , dando luogo alle seguenti sei operazioni di simmetria: E , C_3 , C_3^2 , σ , σ' , σ'' (Fig. 29a).

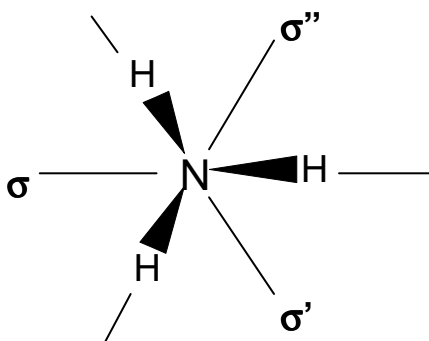


Fig. 29a

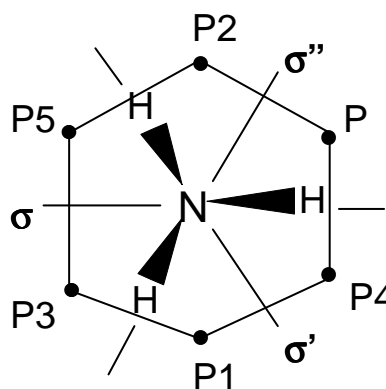


Fig. 29b

Nella figura 29b è riportata la molecola di NH_3 , vista lungo l'asse ternario, da cui si vede come un generico punto P si sposti in cinque altre posizioni equivalenti ($P_1 - P_5$) sotto le varie operazioni di rotazione e riflessione.

Costruiamo ora la cosiddetta 'tavola di moltiplicazione', cioè la tabella che indica il risultato del 'prodotto' delle varie operazioni di simmetria. Per costruire tale tabella, poniamo le sei operazioni su una riga in alto e su una colonna a sinistra, e quindi 'combiniamo' ogni operazione della riga con tutte le operazioni della colonna. Assumiamo di eseguire prima l'operazione della riga, poi quella della colonna, ricordando che la prima operazione da eseguire è quella a destra del segno \times .

È ovvio che ogni operazione di moltiplicazione per E è uguale all'operazione stessa, mentre il risultato delle altre combinazioni può essere ottenuto con l'ausilio della figura o moltiplicando le matrici associate alle varie operazioni di simmetria. Così ad esempio, $E \times C_3 = C_3$; $C_3 \times C_3 = C_3^2$ (infatti, C_3 sposta P in P_5 e l'altra C_3 in P_1 , ma P e P_1 sono riferiti da una rotazione C_3^2 , ovvero di

240°); $C_3^2 \times C_3 = E$; $\sigma \times C_3 = \sigma'$ (C_3 sposta P in P5 e σ sposta P5 in P3, ma P e P3 sono riferiti appunto da σ'); $\sigma' \times C_3 = \sigma''$ (C_3 sposta P in P5 e σ' sposta P5 in P2, ma P e P2 sono riferiti appunto da σ''). Continuando in questo modo si ottiene la Tabella 2.

Tabella 2

	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
E	E	C_3	C_3^2	σ	σ'	σ''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ''	σ	σ'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ'	σ''	σ
σ	σ	σ'	σ''	E	C_3	C_3^2
σ'	σ'	σ''	σ	C_3^2	E	C_3
σ''	σ''	σ	σ'	C_3	C_3^2	E

Si è in questo modo verificato che ogni combinazione di due qualsiasi operazioni di simmetria produce un'operazione di simmetria già presente nell'insieme iniziale, come richiesto appunto dalla condizione di gruppo matematico.

1.3.2 Gruppi puntuali di simmetria

Vediamo ora quali tipi di gruppi possono essere ottenuti da diversi insiemi di operazioni di simmetria molecolare.

Nel caso più banale, in cui la molecola sia asimmetrica, l'unica operazione di simmetria possibile è E, e il gruppo, di ordine 1, viene indicato con il simbolo C_1 .

Quando l'unico elemento di simmetria è un piano di riflessione, vi sono due operazioni: σ e $\sigma^2 = E$. Il gruppo di ordine 2, viene indicato come C_s .

Se abbiamo solo il centro di simmetria, le operazioni sono i e $i^2 = E$. Il gruppo di ordine 2, viene indicato come C_i .

Se l'unico elemento di simmetria è un asse di rotazione propria C_n , avremo, come visto precedentemente, n operazioni di simmetria e quindi un gruppo di ordine n, indicato col simbolo C_n .

Se è presente solo un asse di rotazione impropria S_n , con n pari, avremo, come già visto, n operazioni ($E, S_n, C_{n/2}, S_n^3, \dots, S_n^{n-1}$), e il gruppo viene indicato come S_n . Se n è dispari avremo 2n operazioni, che includono C_n e σ_h , e il gruppo viene indicato come C_{nh} . Il caso S_2 è un caso

speciale, perché essendo $S_2 = i$, il gruppo viene indicato come C_i .

Se oltre all'asse di rotazione C_n è presente un asse binario, ad esso perpendicolare, sappiamo che vengono generati altri $n-1$ assi C_2 e perciò il gruppo consiste di $2n$ elementi e ha il simbolo D_n .

Se all'asse di rotazione C_n vengono aggiunti dei piani di riflessione potremo avere diverse combinazioni delle operazioni di simmetria. Se esistono n σ_v avremo il gruppo C_{nv} , di ordine $2n$; mentre se esistono n C_2 , perpendicolari a C_n , e un σ_h , avremo il gruppo D_{nh} , di ordine $4n$. Se oltre al C_n e agli n C_2 , ci sono n σ_d , si ha il gruppo D_{nd} , di ordine $4n$.

Nel caso delle molecole lineari, abbiamo due gruppi speciali, indicati come $C_{\infty v}$ e $D_{\infty h}$. Al primo appartengono molecole eteronucleari come HCl o HCN, che, oltre all'asse di rotazione coincidente con l'asse molecolare, possiedono infiniti piani verticali, mentre al secondo appartengono molecole omonucleari come H_2 o eteronucleari come $O=C=O$, nelle quali, oltre all'asse, esiste un piano σ_h che taglia a metà l'asse internucleare.

Esistono infine altri tre gruppi puntuali speciali, a simmetria molto elevata, quali il T_d , caratteristico delle molecole tetraedriche, l' O_h , delle molecole ottaedriche, e il gruppo I_h , meno comune, cui appartengono il dodecaedro pentagonale e l'icosaedro regolare.

Riassumendo abbiamo i seguenti tipi di gruppi puntuali, di cui riportiamo il simbolo di Schönflies e gli elementi di simmetria caratteristici (tra parentesi sono riportati i valori di n più comuni nel caso delle molecole):

1. Gruppi non assiali: (a) C_1 : C_1 (b) C_s : σ_h (c) C_i : i
2. Gruppi C_n ($3 < n \leq 8$): C_n
3. Gruppi D_n ($2 < n \leq 6$): $C_n + n$ C_2 normali all'asse C_n
4. Gruppi C_{nv} ($2 < n \leq 6$): $C_n + n$ σ_v
5. Gruppi C_{nh} ($2 < n \leq 6$): $C_n + \sigma_h$
6. Gruppi D_{nh} ($2 < n \leq 6$): $C_n + \sigma_h + n$ C_2 normali all'asse
7. Gruppi D_{nd} ($2 < n \leq 6$): $C_n + n$ $\sigma_d + n$ C_2 normali all'asse
8. Gruppi S_n ($n = 4, 6, 8$): S_n
9. Gruppi cubici: (a) T_d : 4 C_3 , 4 C_2 , 4 S_4 , 2 σ_v , 2 σ_d
(b) O_h : 3 C_4 , 4 C_3 , S_6 , 6 C_2 , 3 σ_h , 6 σ_d
10. Gruppi delle molecole lineari: (a) $C_{\infty v}$: $C_{\infty} + \infty$ σ_v
(b) $D_{\infty h}$: $C_{\infty} + \sigma_h + \infty$ C_2 normali all'asse
11. Gruppo icosaedrico I_h : 6 C_5 , 10 C_3 , 15 C_2 , 15 σ

I gruppi puntuali di generici oggetti geometrici sono illustrati nella Figura 30.

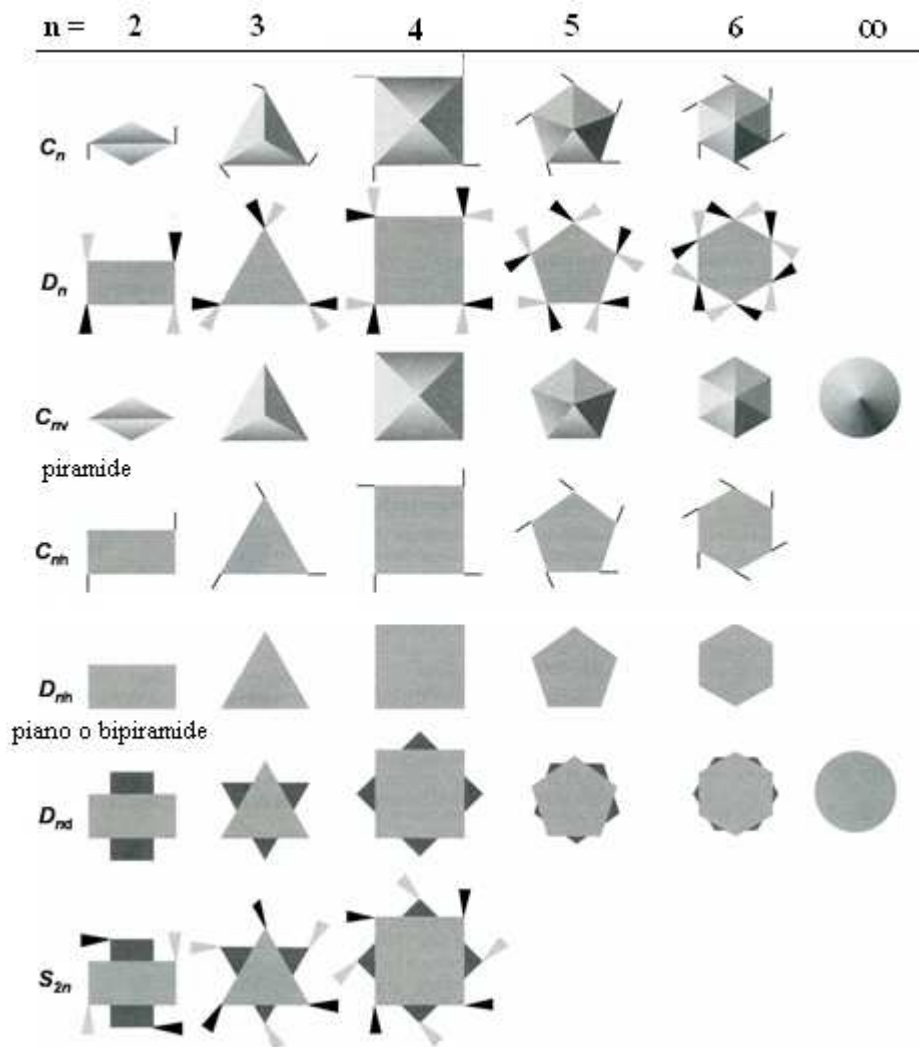
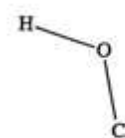
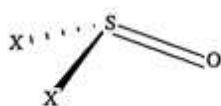
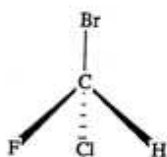


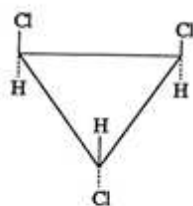
Fig. 30

Di seguito, sono invece riportati, per i diversi gruppi puntuali, alcuni esempi relativi a molecole:

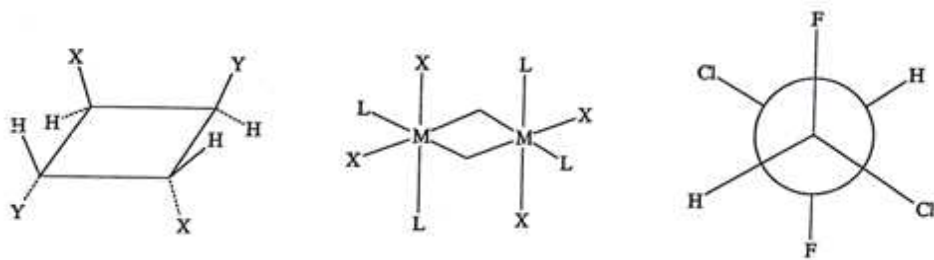
C_1 : C_1 (molecole asimmetriche)



C_s : σ (S_1)



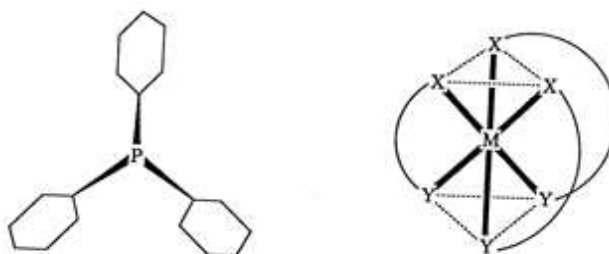
$C_i: i (S_2)$



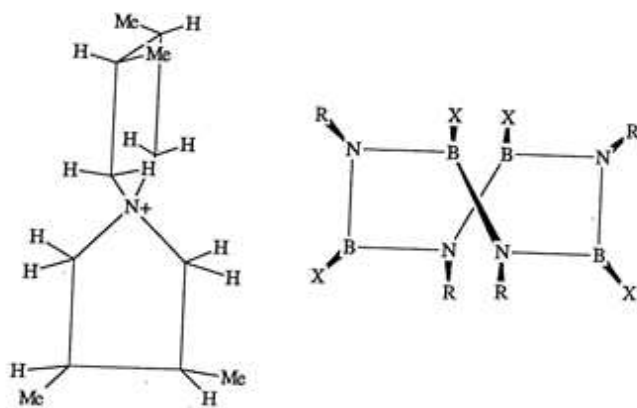
$C_2: C_2$



$C_3: C_3$

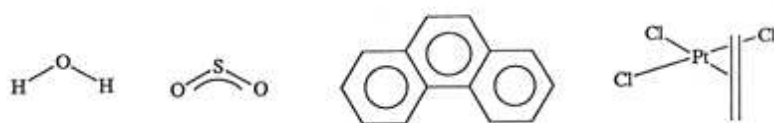


$S_4: S_4$

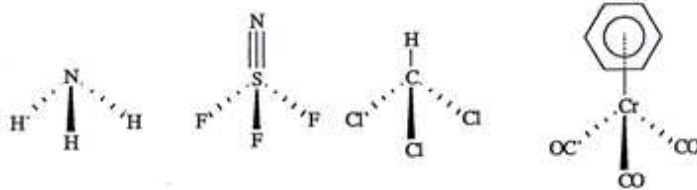


$C_{nv}: C_n, n \sigma_v$

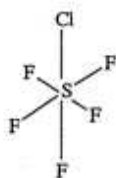
C_{2v}



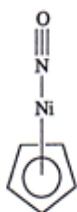
C_{3v}



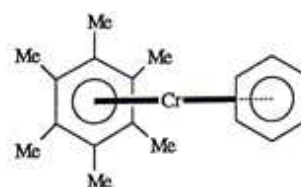
C_{4v}



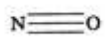
C_{5v}



C_{6v}

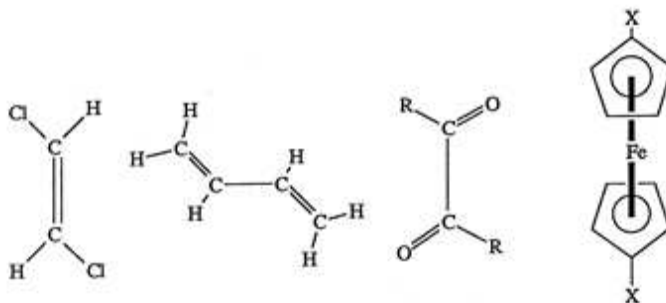


$C_{\infty v}$

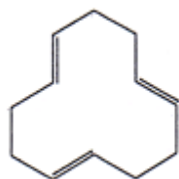


C_{nh} : C_n, σ_h , ($S_n = C_n \times \sigma_h$), i per n pari

C_{2h}

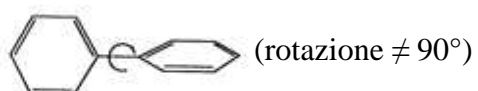


C_{3h}

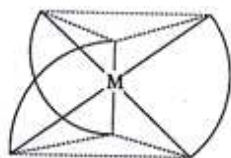


D_n : $C_n, n C_2$

D_2

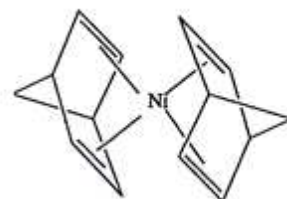
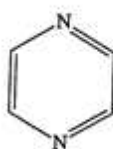


D₃

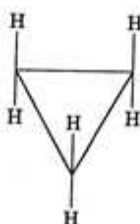
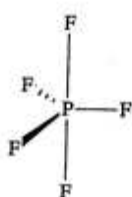


D_{nh}: C_n, n C₂, σ_h, (n σ_v)

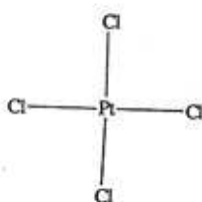
D_{2h}



D_{3h}



D_{4h}



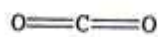
D_{5h}



D_{6h}

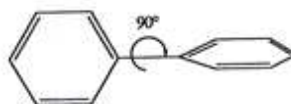


D_{∞h}

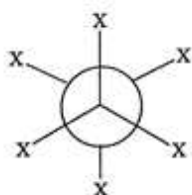


D_{nd}: C_n, n C₂, n σ_d

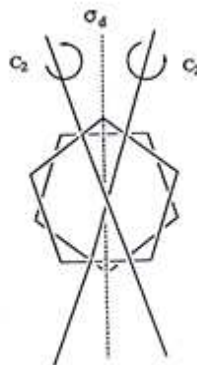
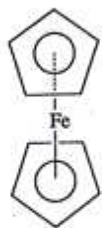
D_{2d}



D_{3d}



D_{5d}



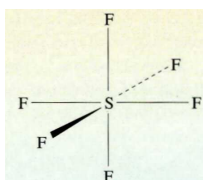
T_d : 4 C_3 , 4 C_2 , 4 S_6 , 2 σ_v , 2 σ_d

molecole tetraedriche come metano



O_h : 3 C_4 , 4 C_3 , S_6 , 6 C_2 , 3 σ_h , 6 σ_d

molecole ottaedriche: SF_6 , $Cr(CO)_6$, $Fe(CN)_6^{3-}$

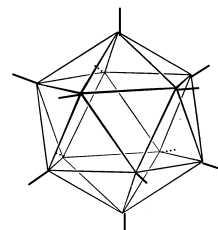
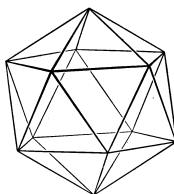
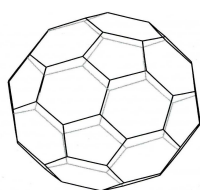


I_h : simmetria dell'icosaedro (20 facce triangolari), 6 C_5 , 10 C_3 , 15 C_2 , 15 σ : Fullerene (C_{60}), boro elementare e composti come $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Fullerene, \square

boro elementare

$B_{12}H_{12}^{2-}$



Se nel gruppo T_d si rimuovono le riflessioni, si ottiene il gruppo puntuale T , estremamente raro nelle molecole reali. Altrettanto rari sono anche i gruppi puntuali O e I che mantengono solo le operazioni di rotazione propria dei corrispondenti gruppi O_h e I_h .

Per la determinazione del gruppo puntuale di una data molecola si può seguire la seguente procedura illustrata nella Figura 31.

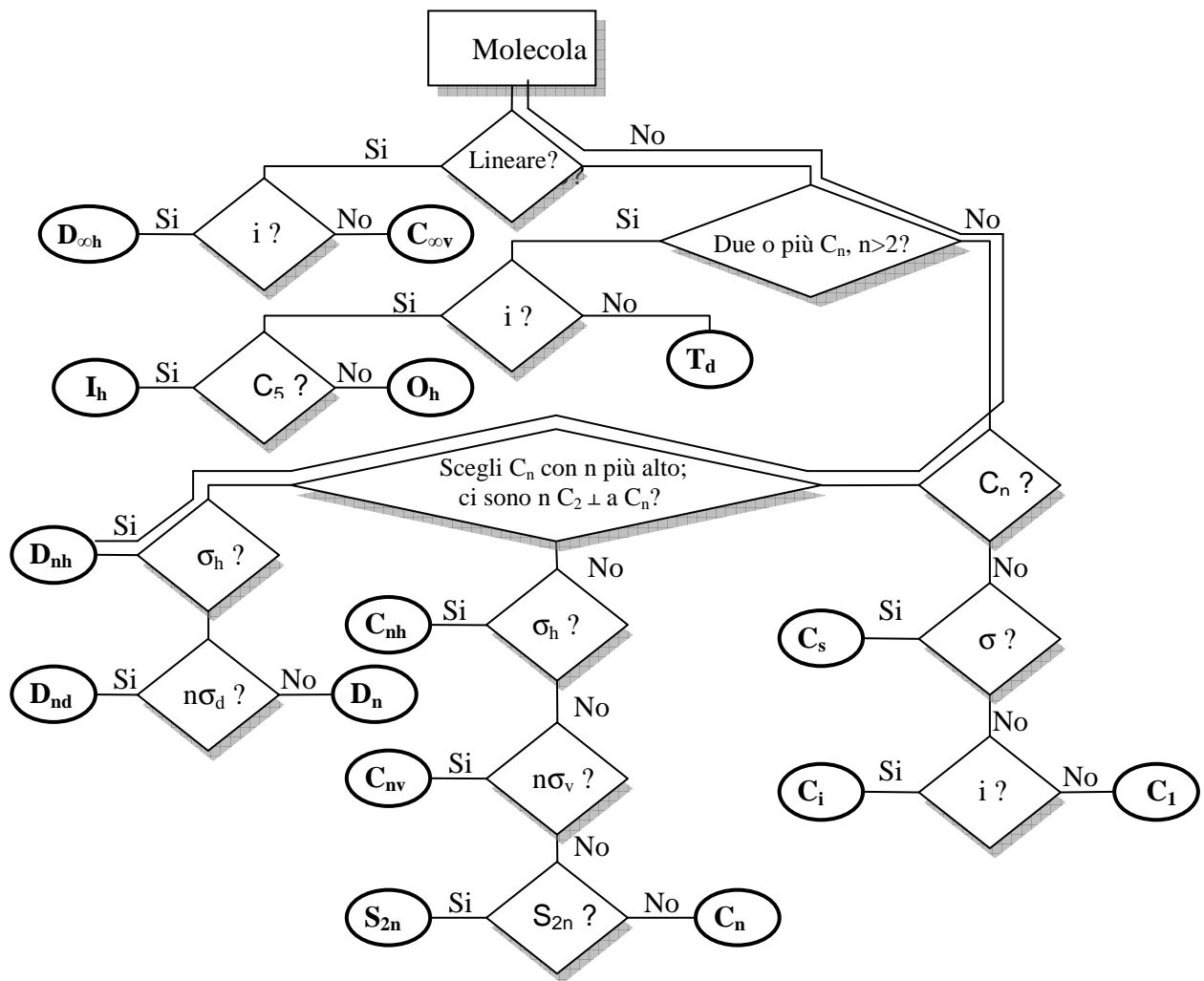


Fig. 31