

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Insegnamento di **Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

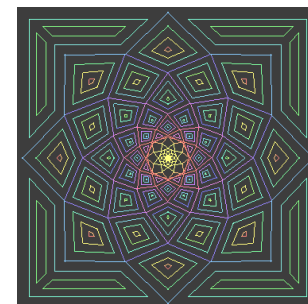
 POLITECNICO DI MILANO



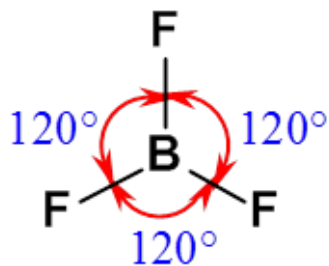
# Introduzione alla Simmetria Molecolare

Prof. Attilio Citterio  
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

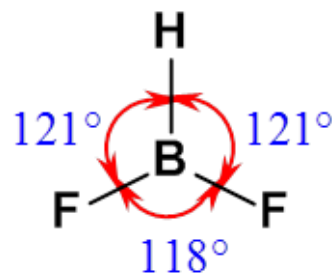
<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



- La simmetria molecolare è parzialmente descritta dalla forma molecolare (cioè lineare, trigonale planare, tetraedrica, ecc. ...).



Trigonale Planare

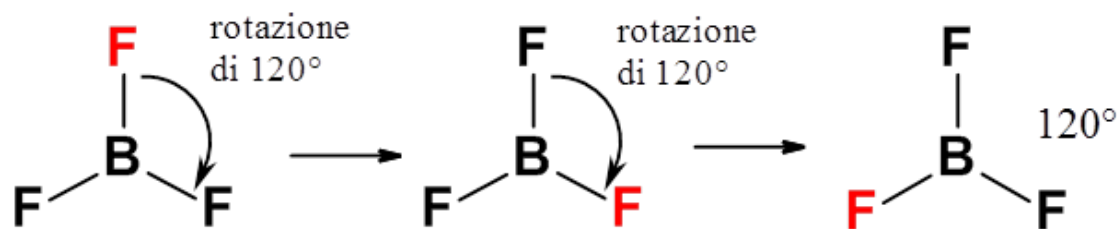


*Pseudo-Trigonale Planare*

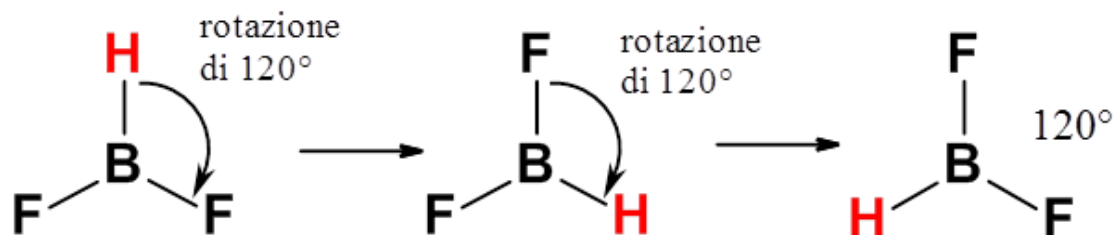
- Le molecole si classificano e raggruppano in base alla loro simmetria. Molecole con simili geometrie sono collocate nello stesso *gruppo puntiforme*, cioè un gruppo contenente tutti gli oggetti con gli stessi *elementi di simmetria*.
- La teoria dei Gruppi** è il trattamento *matematico* più corretto della simmetria molecolare.

## Operazioni di Simmetria

- Una **operazione di simmetria** è una operazione effettuata su un oggetto che lascia la configurazione *sovrapponibile* all'originale.



Molecola  
Simmetrica



Molecola  
Asimmetrica

- Un **elemento di simmetria** è una operazione di simmetria effettuata rispetto ad un *piano*, *punto*, o *linea*.



## Elementi di Simmetria

Elemento	Operazione di Symmetria	Simbolo
	Identità	<b>E</b>
Asse n-esimo	Rotazione di $2\pi/n$	<b>C<sub>n</sub></b>
Piano speculare	Riflessione	<b><math>\sigma</math></b>
Centro di inversione	Inversione	<b>i</b>
Asse n-esimo di rotazione impropria	Rotazione di $2\pi/n$ seguita da riflessione perpendicolare all'asse di rotazione	<b>S<sub>n</sub></b>



## Operatore Identità

- Lasciare la molecola inalterata, è tipico dell'**operatore identità**,  $E$ , e identifica la configurazione molecolare.
- **TUTTI** gli oggetti (comprese le molecole) contengono l'operatore identità
- Una molecola molto asimmetrica, come un **carbonio tetraedrico con legati 4 gruppi differenti**, ha solo l'identità come unico elemento di simmetria.

## Rotazione Attorno ad un Asse di Simmetria

- Una rotazione lungo un asse di simmetria si indica con il simbolo,  $C_n$ , dove  $n$  è un intero.

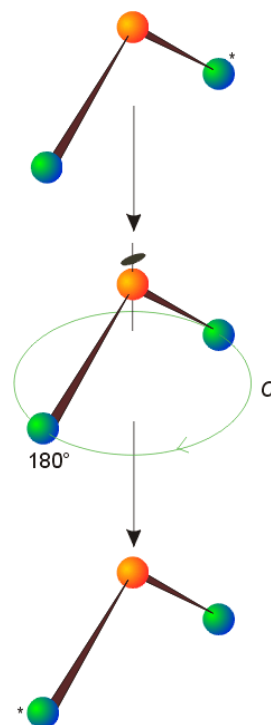
$$\text{Angolo di Rotazione} = \frac{360^{\circ}}{n}$$

- Per  $\text{BF}_3$ ,

$$120^{\circ} = \frac{360^{\circ}}{n}$$

- $n = 3$
- Possiede un asse  $C_3$

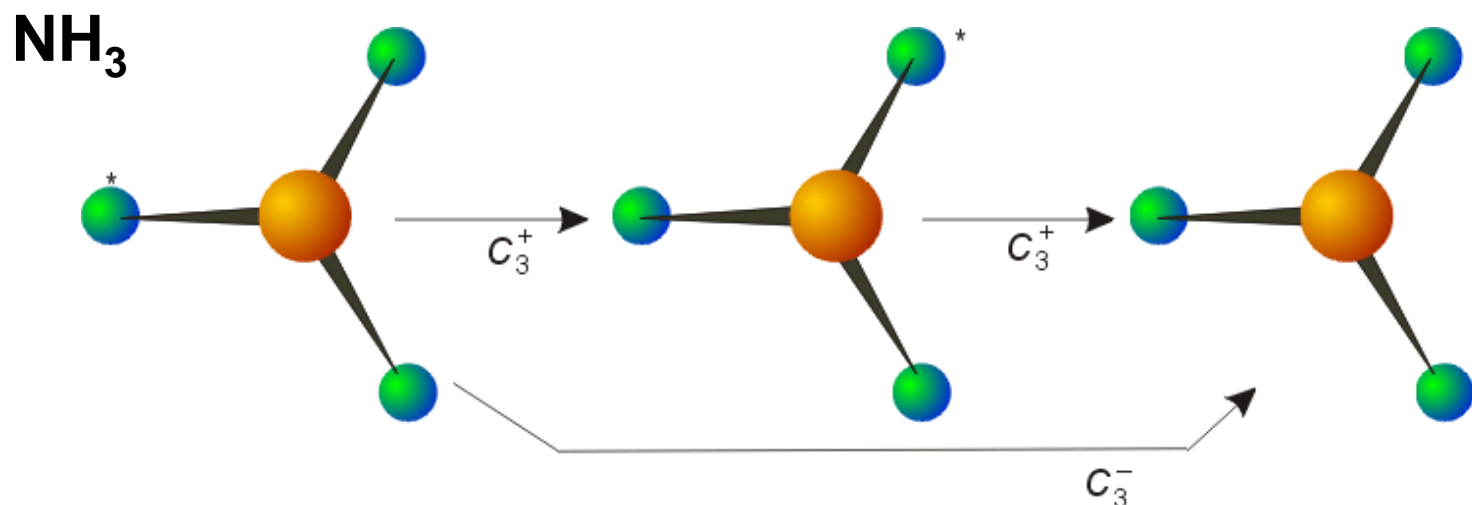
- Per  $\text{H}_2\text{O}$ ,



L'acqua ha un asse binario 2- di rotazione. Quando si ruota di  $180^{\circ}$ , gli atomi di idrogeno si scambiano di posto, ma la molecola apparirà inalterata.



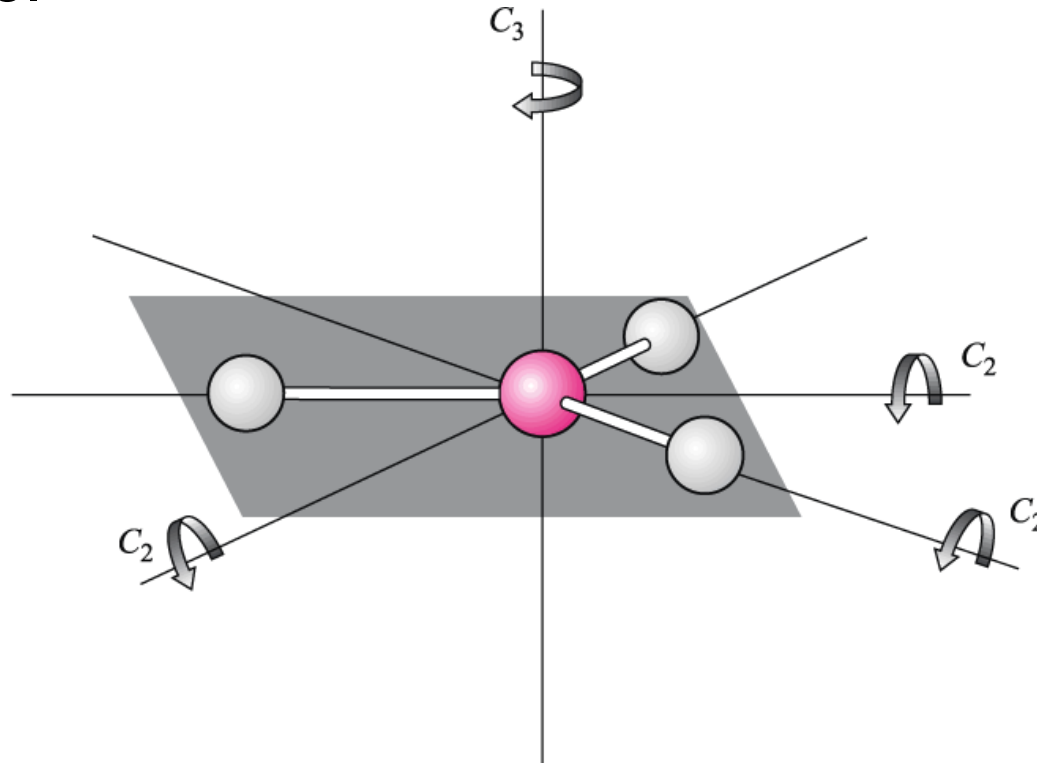
## Asse n-esimo di Rotazione



L'ammoniaca ha un asse  $C_3$ . Da notare che ci sono due operazioni associate all'asse  $C_3$ . La rotazione di  $120^\circ$  in direzione oraria o antioraria che originano due diverse disposizioni molecolari.

## Rotazioni Attorno a più Assi di Simmetria

- Una molecola può avere più di un asse di simmetria rotazionale.

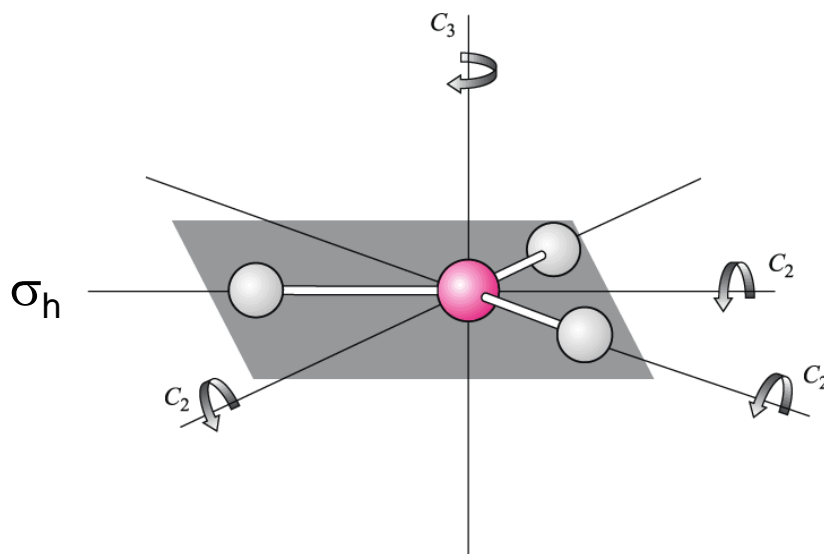


- L'asse di maggiore simmetria molecolare, cioè con il più alto valore di  $n$ , è detto l'**asse principale**.

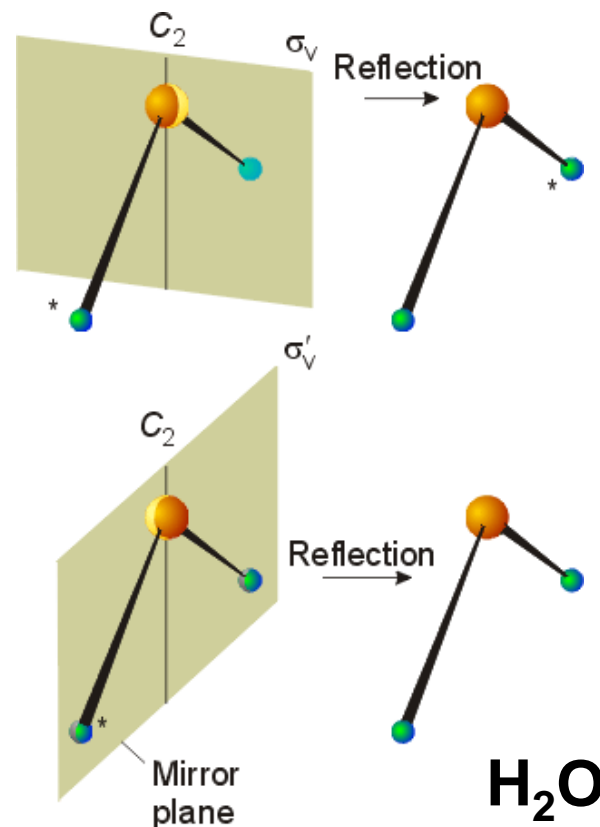


## Riflessione Attraverso un Piano Speculare

- Se la riflessione attraverso un piano produce una immagine sovrapponibile, esiste nella molecola un **piano di simmetria**, denotato da  $\sigma$ .

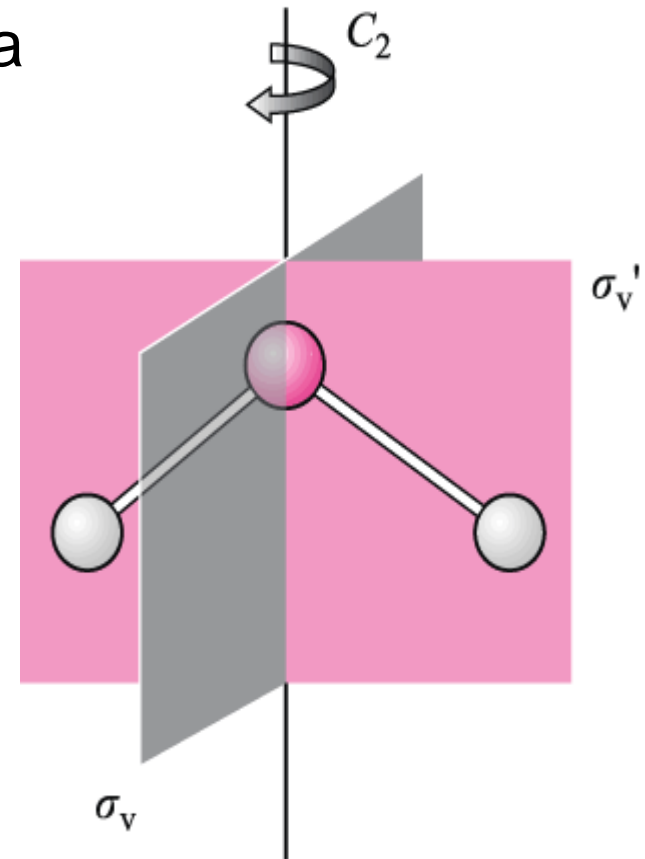


- Se il piano di riflessione è *perpendicolare* all'asse principale, esso si denota col simbolo  $\sigma_h$ .



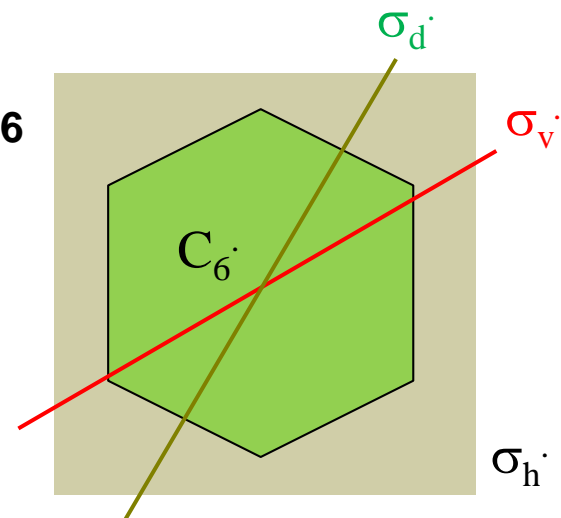
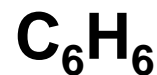
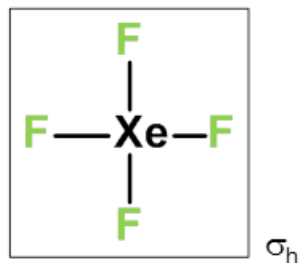
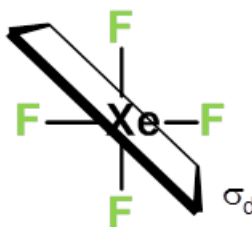
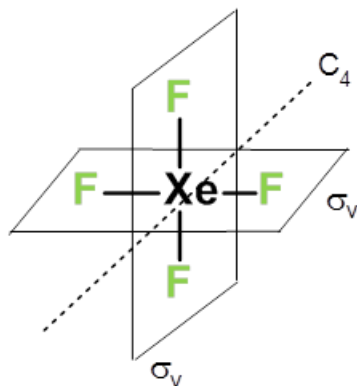
## Simmetria di Riflessione

- Se il piano di simmetria è *parallelo* all'asse  $C_n$  principale, lo si denota con il simbolo  $\sigma_v$



## Simmetria di Riflessione

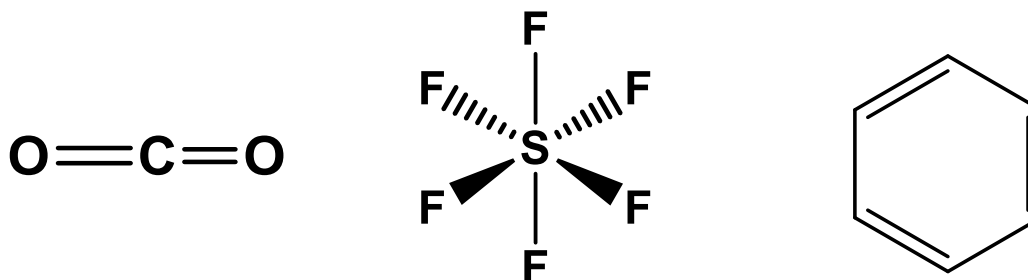
- Se un elemento di simmetria  $\sigma_v$  taglia a metà l'angolo tra due assi  $C_2$  adiacenti, il piano si identifica con il simbolo speciale  $\sigma_d$ .



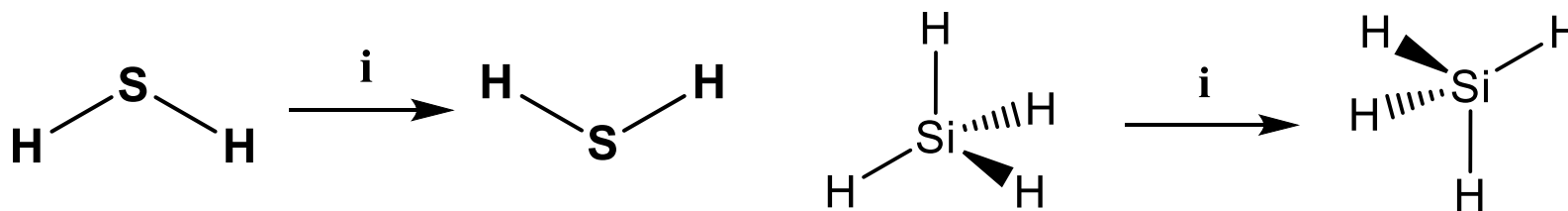
L'anello del benzene ha un asse  $C_6$  come asse principale di rotazione. Il piano molecolare è perpendicolare all'asse  $C_6$ , e è indicato come piano orizzontale,  $\sigma_h$ .



- Se la *riflessione* attraverso il centro di una molecola produce una struttura sovrapponibile, allora esiste un **centro di inversione**, denotato con il simbolo *i*.



Contengono un centro di inversione

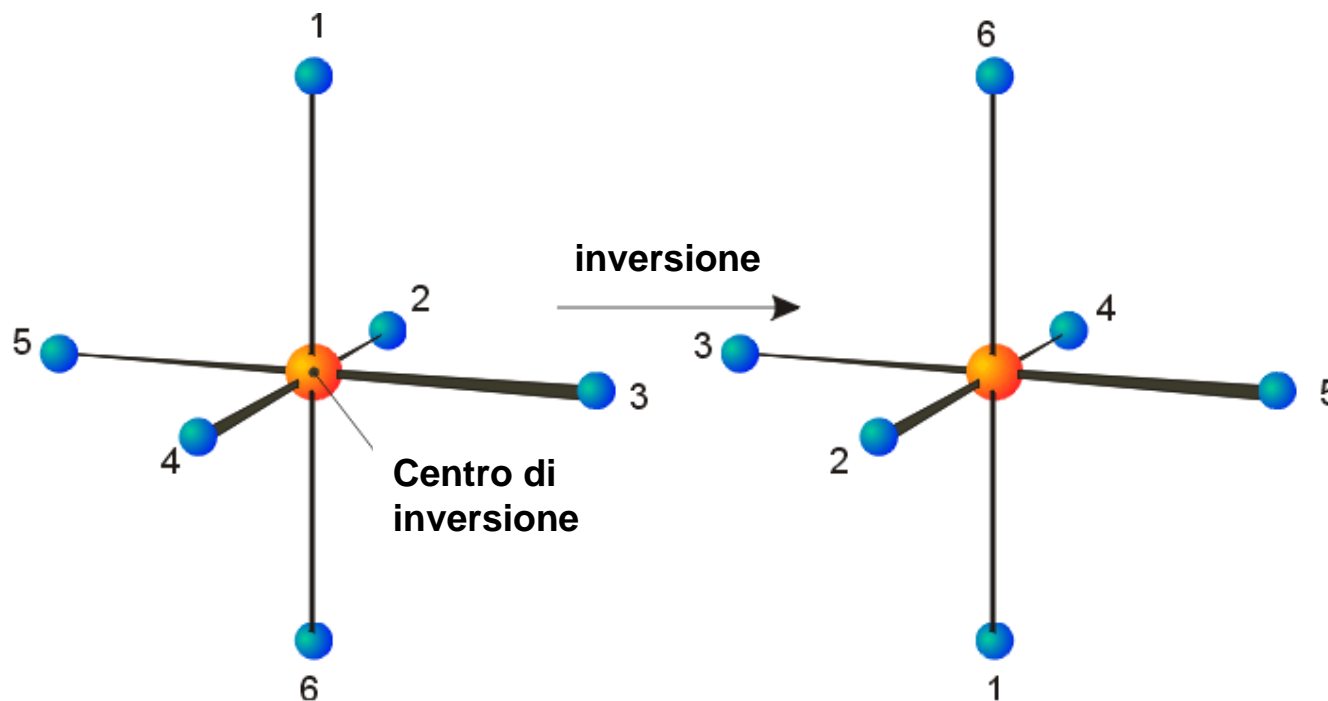


Non contengono un centro di inversione



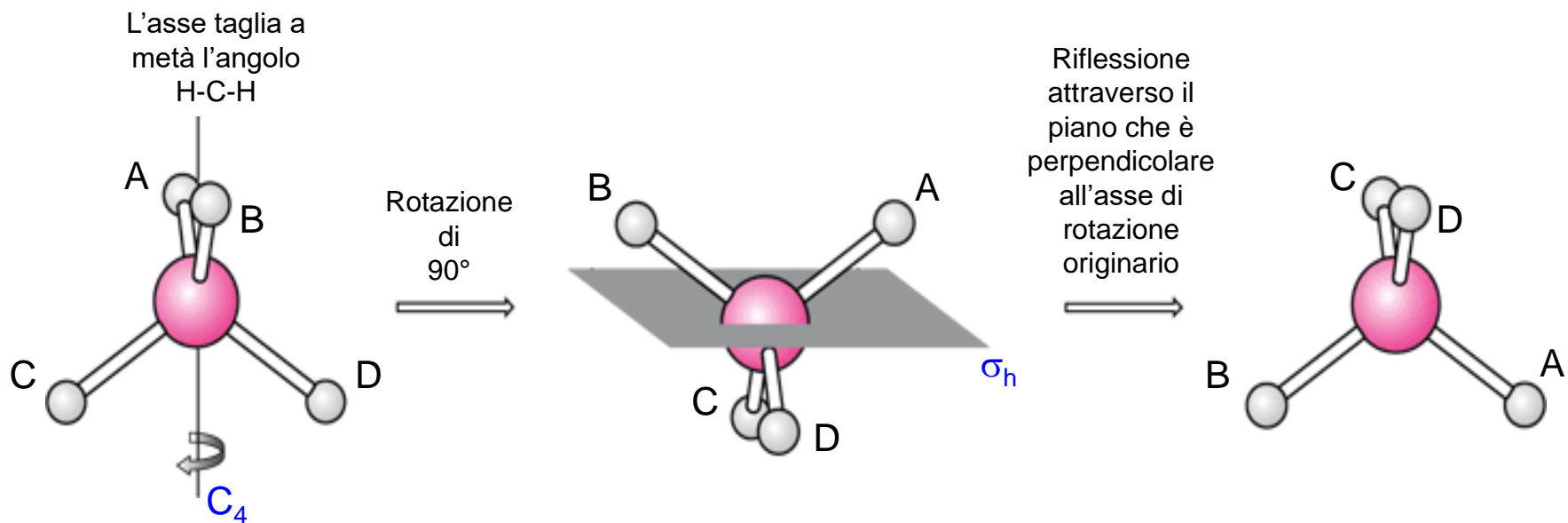
## Inversione in Complessi Metallici

- L'operazione di inversione proietta ogni atomo attraverso il centro di inversione, e arriva all'altro lato della molecola. E' tipica di disposizioni atomiche molto simmetriche (per es. Complessi ottaedrici con 6 leganti uguali).



## Rotazione Seguita da Riflessione

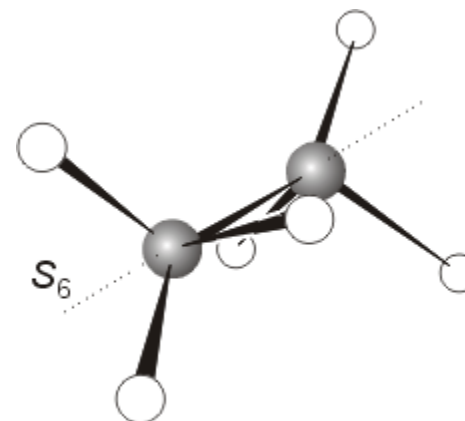
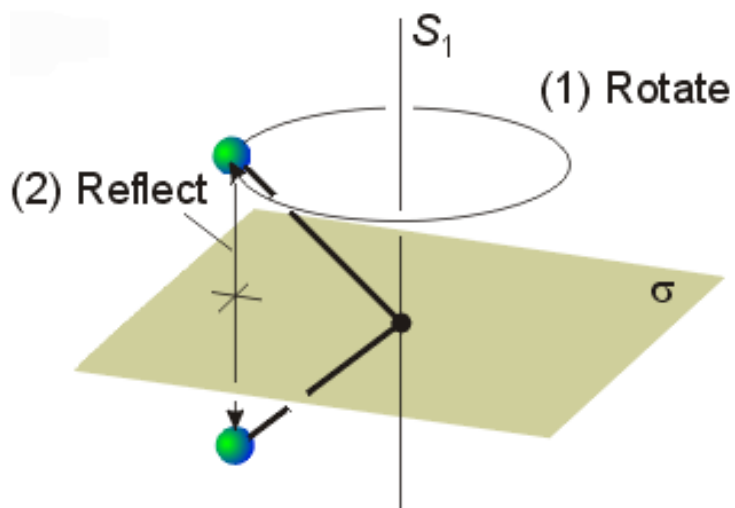
- Se una rotazione attraverso l'asse  $C_n$ , seguita dalla riflessione attraverso un piano *perpendicolare* a tale asse produce una struttura sovrapponibile, si dice che esiste un **asse improprio di rotazione**, denotato col simbolo  $S_n$ .





## Rotazione Impropria

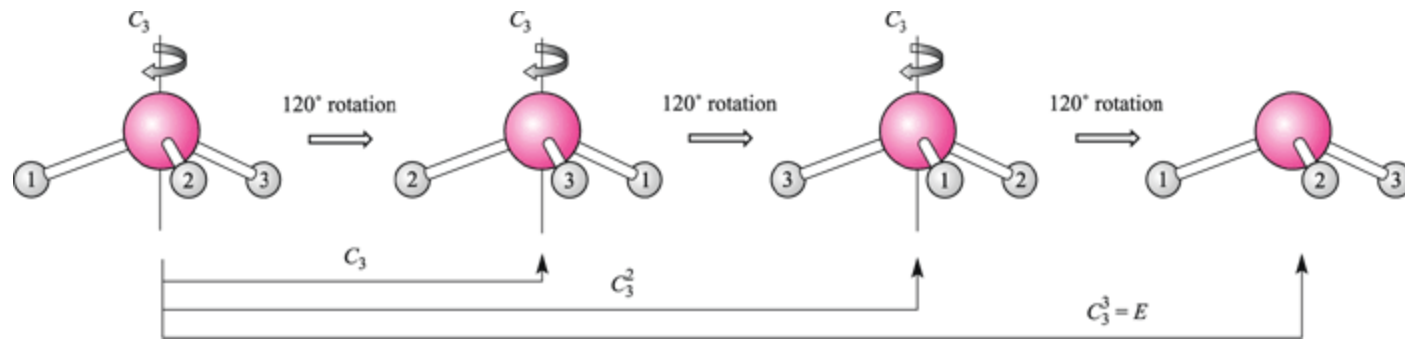
- La conformazione sfalsata dell'etano ha un asse  $S_6$  che passa attraverso i due atomi di carbonio.



E' da notare che un asse  $S_1$  non esiste in quanto l'operazione coincide con quella di un piano speculare. Analogamente, un asse  $S_2$  coincide con un centro di inversione.

## Operazioni Successive

- Certe operazioni possono essere una combinazione di due o più operazioni successive.



- Per  $\text{NH}_3$ , occorrono tre successivi operatori  $C_3$  per produrre l'operazione  $E$ .

- In generale,
- $$C_3^3 = E$$

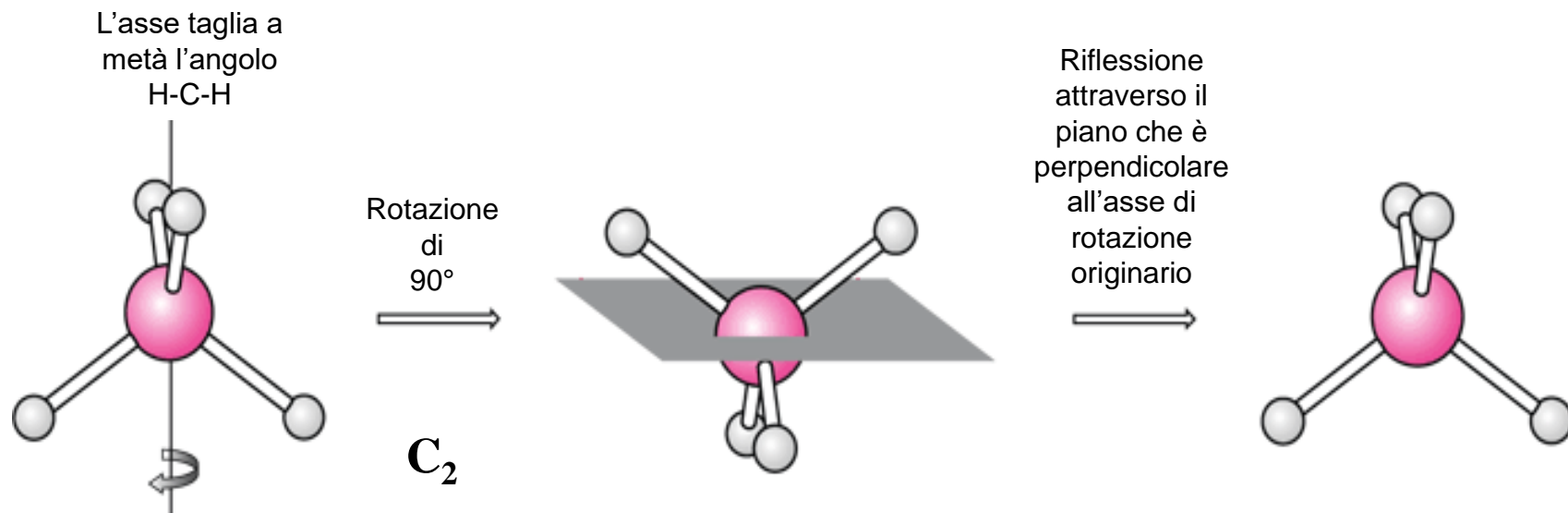
$$C_n^n = E$$



## Operazioni Successive

- Altre operazioni si possono scrivere come una combinazione di operazioni successive.
- Per esempio,

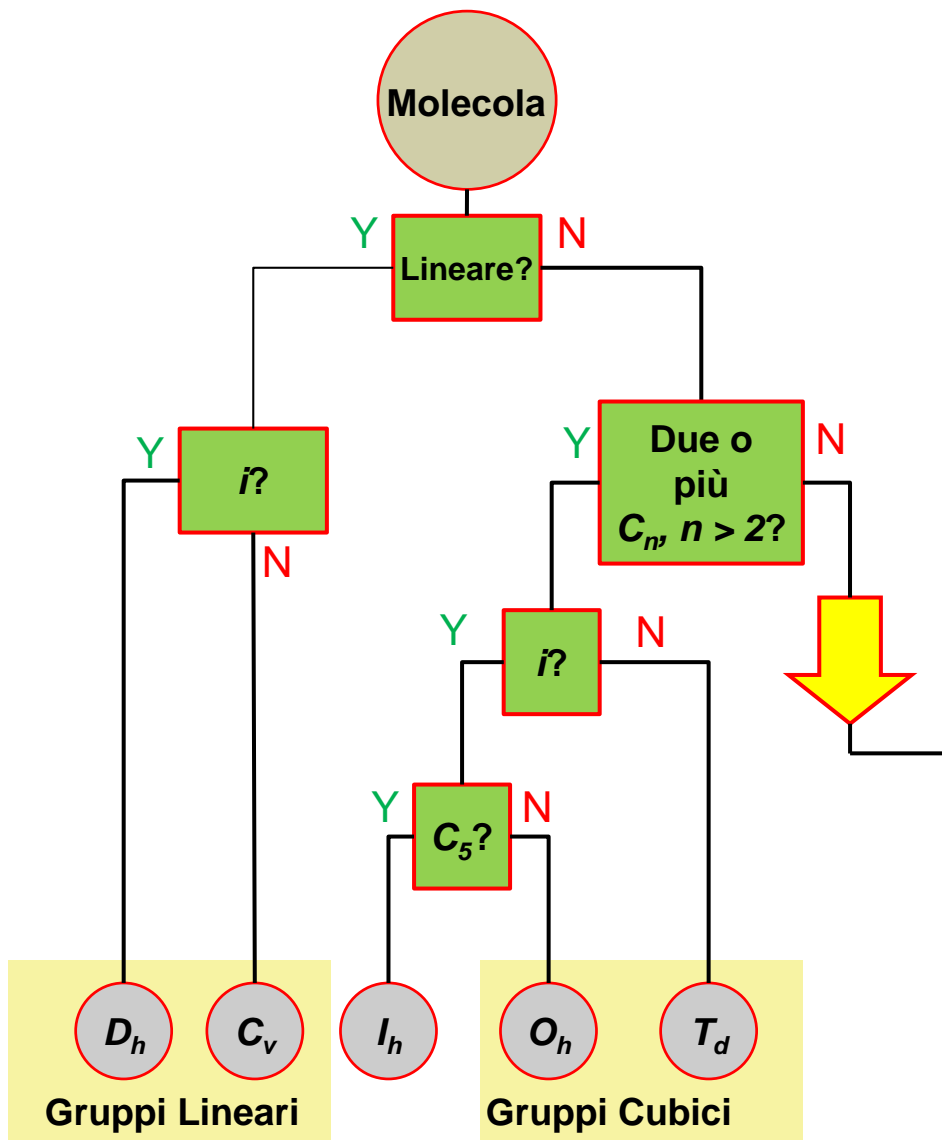
$$S_n = C_n \times \sigma_h$$

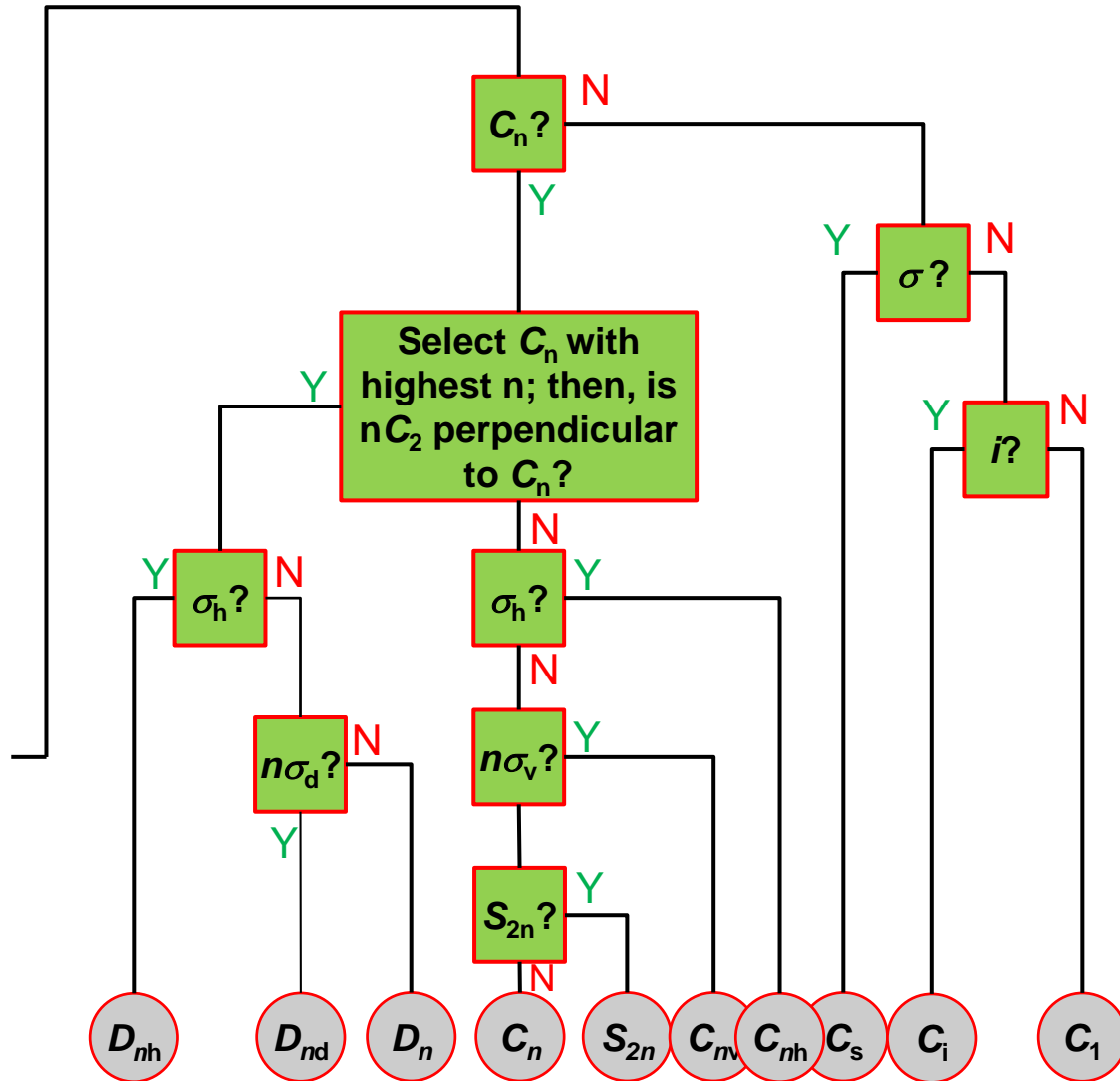




## Gruppi Puntuali

- Un **gruppo puntuale** definisce il *numero* e la *natura* degli elementi di simmetria in una data molecola.
- Un gruppo puntuale è indicato da un simbolo speciale, quale:  $C_s$ ,  $C_i$ ,  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ , e  $I_h$ .
- Molecole con gli stessi elementi di simmetria sono posti in gruppi puntuali. Nell'assegnare un gruppo puntuale, tipicamente si ignorano i dettagli fini, quali isomeri conformazionali dei leganti.

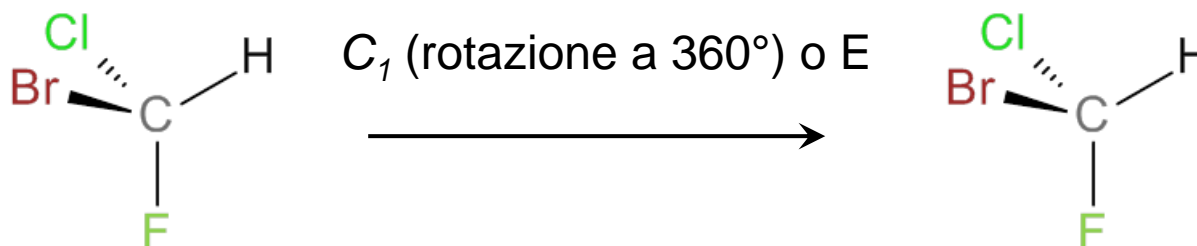






## Gruppo Puntuale C<sub>1</sub>

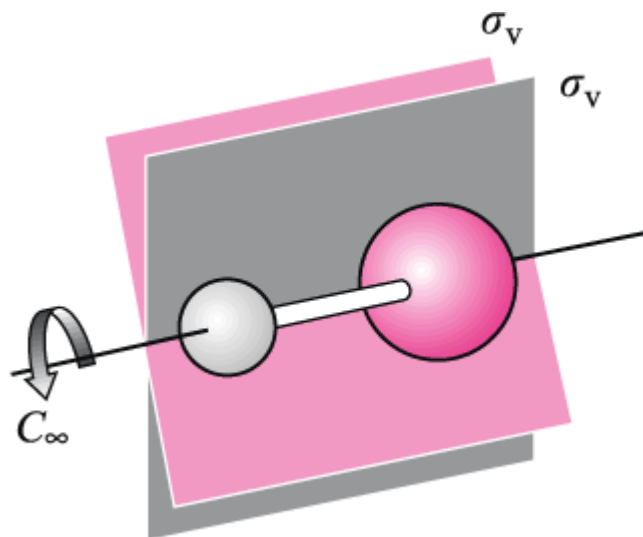
- Non presenta simmetria.
- Contiene solo un elemento di simmetria C<sub>1</sub> e E.



<http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/macdonald/250-LectureNotes/Fall2002/Bonding-Notes5.pdf>

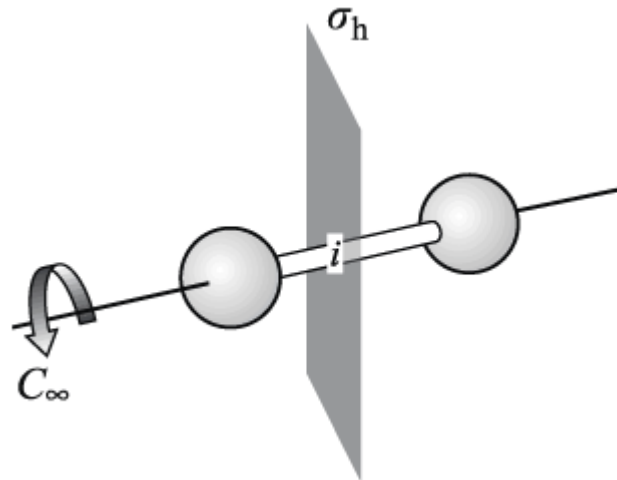
## Gruppo Puntuale $C_{\infty v}$

- Contiene un asse di rotazione  $\infty$ -volte. E' tipica di molecole lineari (per es. HCN, HF).
- Contiene un numero infinito di piani  $\sigma_v$ , ma **Nessun**  $\sigma_h$  o centro di inversione.



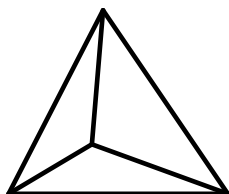
## Gruppo Puntuale $D_{\infty h}$

- Contiene le stesse caratteristiche di quello  $C_{\infty v}$ , con l'aggiunta di un piano di simmetria  $\sigma_h$  o centro di inversione,  $i$ . (per esempio  $F_2$ )

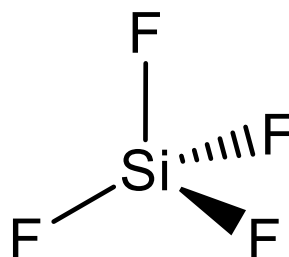


## Gruppo Puntuale $T_d$

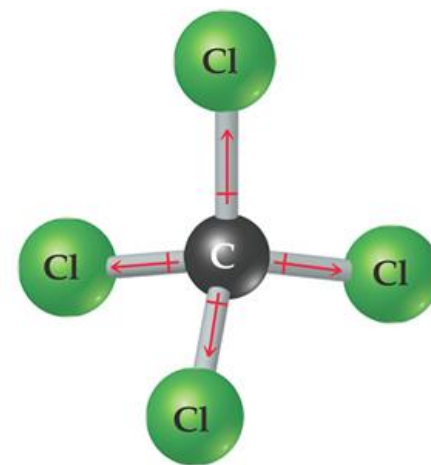
- Contiene molti elementi di simmetria.
- Contiene quattro vertici e quattro facce equilatero-triangolari.



Tetraedro



strutture simmetriche



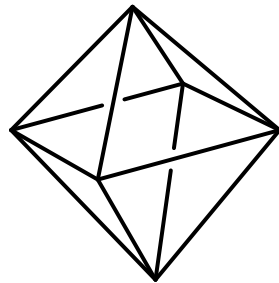
Molecole non polari ( $\mu = 0$ )



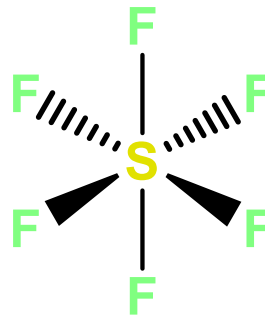


## Gruppo Puntuale $O_h$

- Contiene molti elementi di simmetria (un piano orizzontale e vari piani verticali).
- Contiene sei vertici e otto facce equilatero-triangolari.



Ottaedro



Esempio

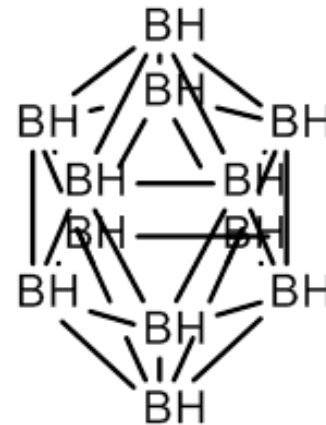
- Molti complessi simmetrici di metalli posseggono questa simmetria

## Gruppo Puntuale $I_h$

- Contiene molti elementi di simmetria.
- Contiene dodici vertici e venti facce equilatero-triangolari.



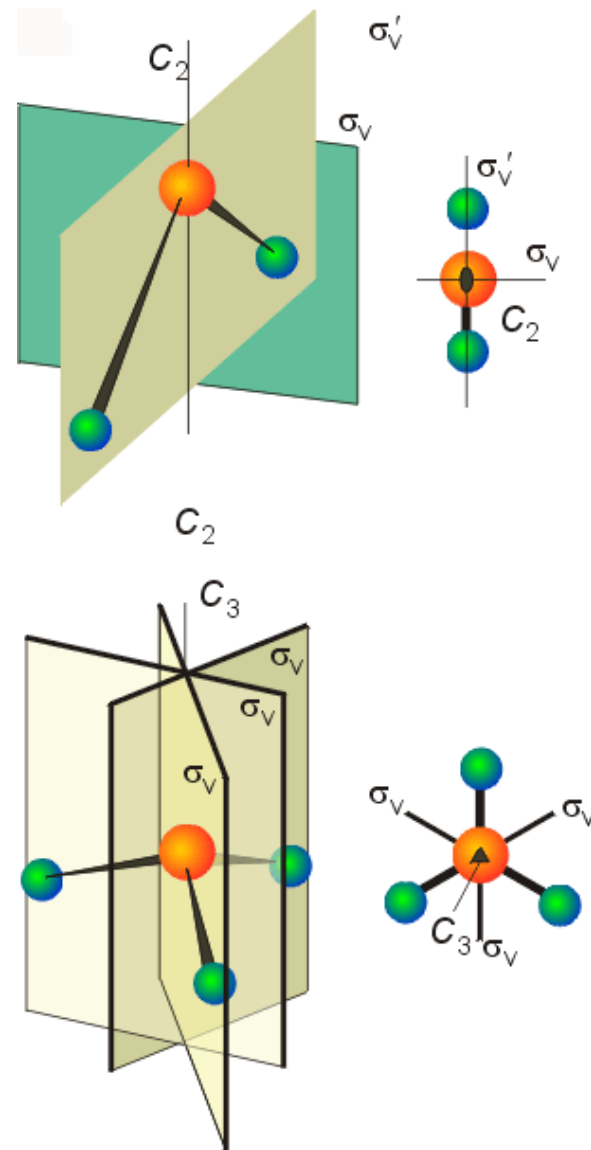
Icosaedro



Esempio

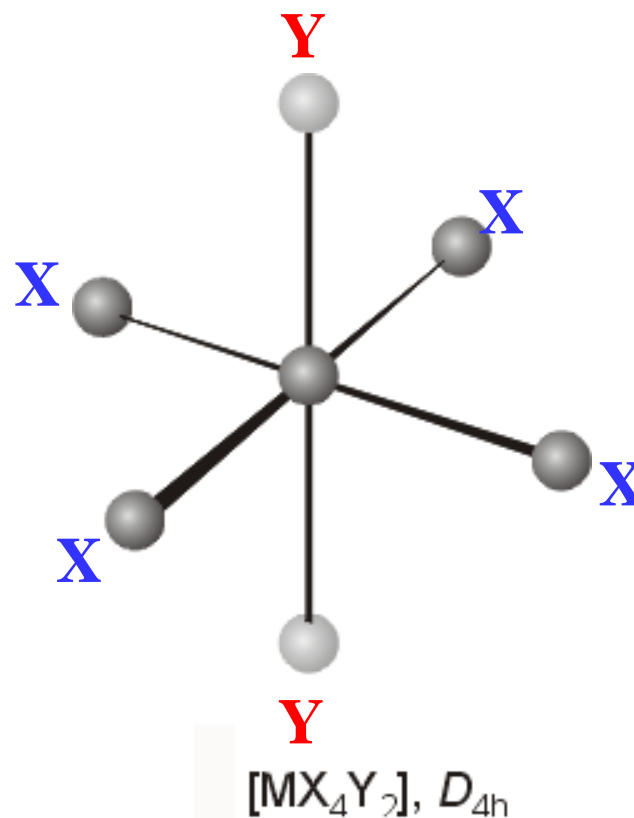
## Gruppo Puntuale $C_{nv}$

- L'acqua e l'ammoniaca appartengono entrambe alla classe  $C_{nv}$  delle molecole.
- Esse hanno piani verticali di riflessione, ma nessun piano orizzontale.



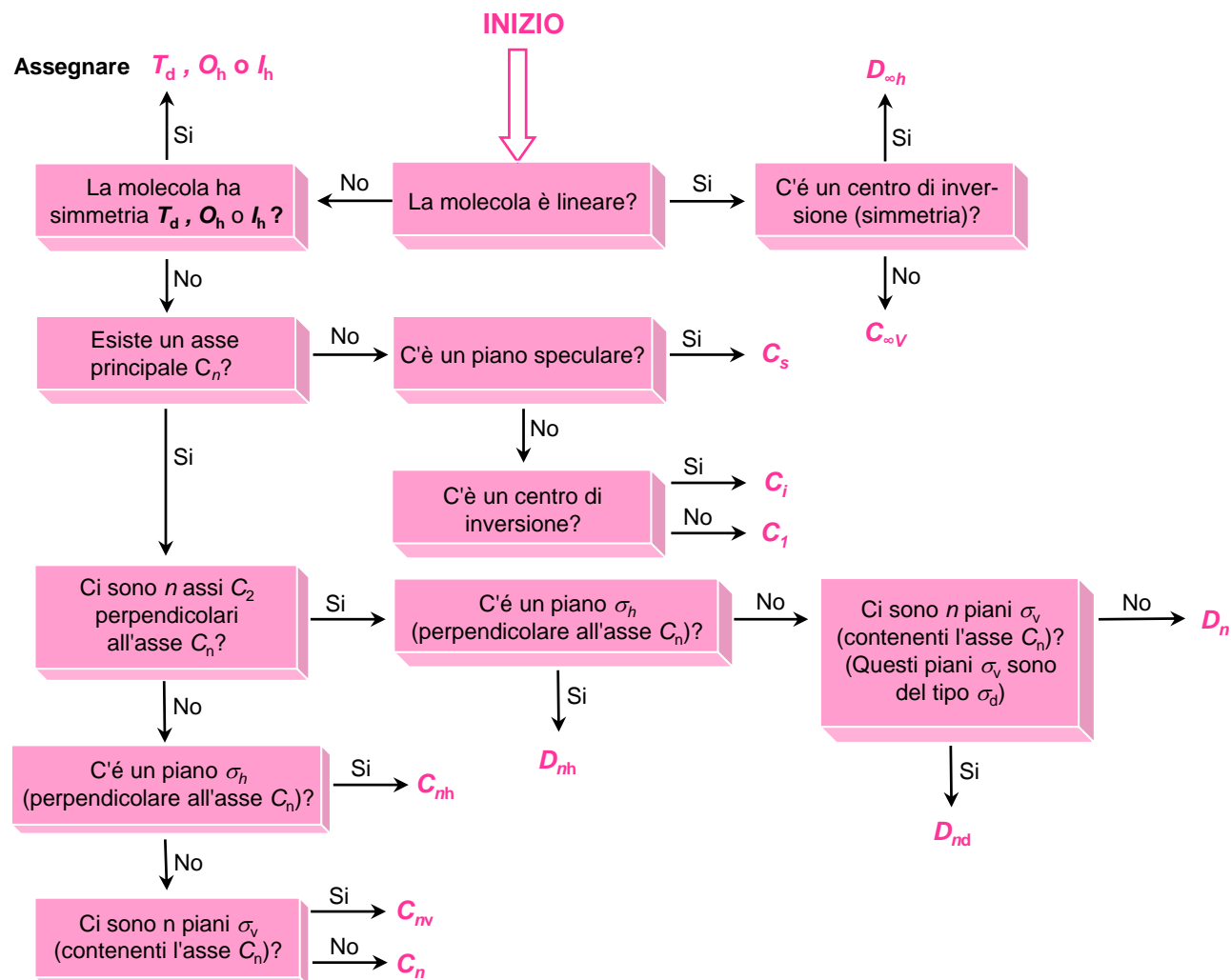


- I Gruppi  $D_{nh}$  hanno un piano orizzontale in aggiunta ai piani verticali.
- Molti complessi inorganici appartengono a questi gruppi di simmetria.



# Determinazione del Gruppo Puntuale

- Si può usare un approccio sistematico impiegando uno schema a flusso.





Le proprietà di simmetria di ogni gruppo puntuale sono riassunte in una *tabella dei caratteri*. Questa elenca tutti gli elementi di simmetria del gruppo, assieme ad un completo insieme di *rappresentazioni irriducibili*.

Vedere

[http://www3.uji.es/~planelle/APUNTS/TGS/taules\\_TG\\_oxford.pdf](http://www3.uji.es/~planelle/APUNTS/TGS/taules_TG_oxford.pdf)

# Tabelle dei Caratteri

- Ogni gruppo puntuale ha una tabella del carattere associata.

Indicatore del gruppo puntuale

Operazioni di simmetria

In  $C_{2v}$  l'ordine è 4:  
1 E, 1  $C_2$ , 1  $\sigma_v$  e 1  $\sigma'_v$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	z	z, $x^2$ , $y^2$ , $z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	x, $R_y$	x, xz
$B_2$	1	-1	-1	1	y, $R_x$	y, yz

Simboli della rappresentazione di simmetria

Rappresentazione di  $B_2$

Carattere

Simmetria delle funzioni

«A» significa simmetrico rispetto alla rotazione attorno all'asse principale  
 «B» significa anti-simmetrico rispetto alla rotazione sull'asse principale  
 I pedici si usano per differenziare i simboli di simmetria, se necessario  
 «1» indica che l'operazione lascia la funzione inalterata, è detta simmetrica  
 «-1» indica che l'operazione inverte la funzione; è detta anti-simmetrica

# Tabella dei Caratteri del Gruppo $C_{2v}$

Funzioni di simmetria

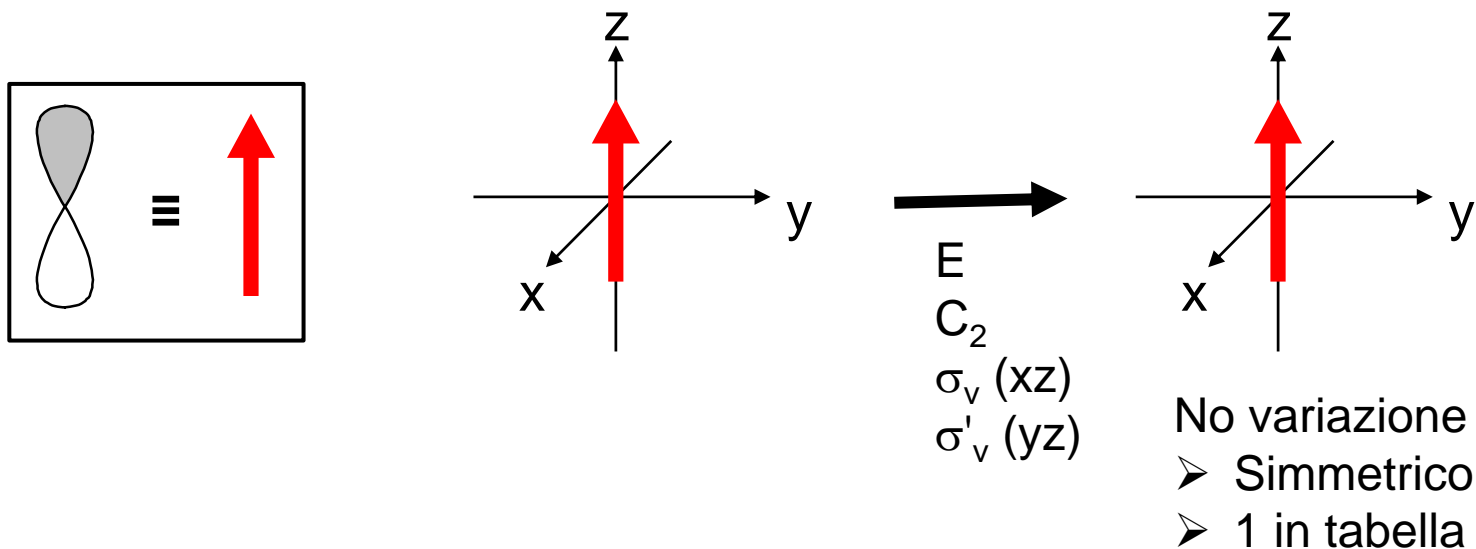
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	Funzioni di simmetria	
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Le funzioni alla destra sono dette le *funzioni base*. Esse rappresentano funzioni matematiche quali orbitali, rotazioni, ecc.



# Tabella dei Caratteri del Gruppo $C_{2v}$

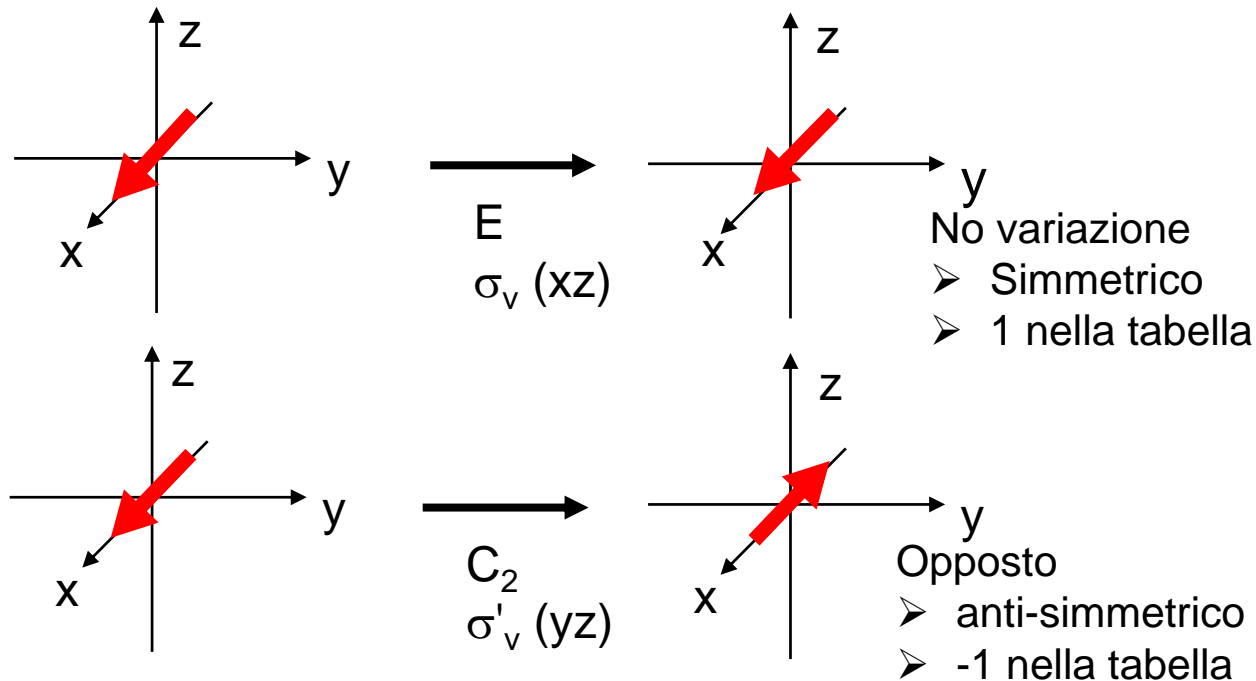
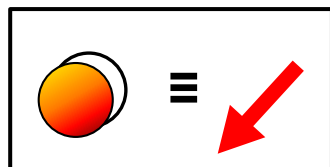
Un orbitale  $p_z$  ha la stessa simmetria di una freccia che punta lungo l'asse  $z$ .



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	<b>z</b>	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

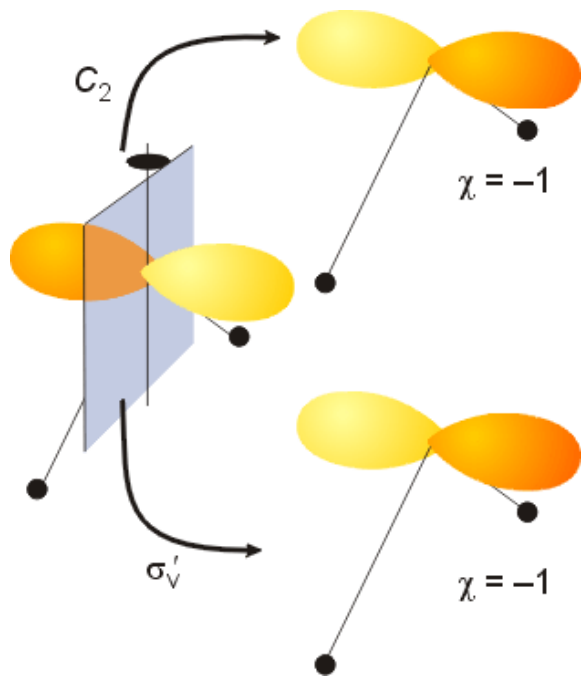
# Tabella dei Caratteri del Gruppo $O_{2v}$

Un orbitale  $p_x$  ha la stessa simmetria di una freccia che punta lungo l'asse x.



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

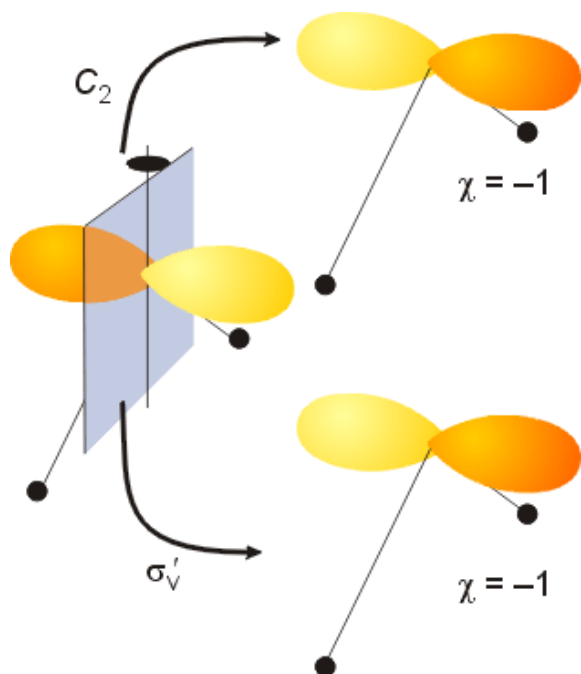
# L'Orbitale $p_x$



Se un orbitale  $p_x$  sull'atomo centrale di una molecola simmetria  $C_{2v}$  viene ruotato attorno all'asse  $C_2$ , l'orbitale risulta rovesciato, per cui il carattere sarà -1

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

# L'Orbitale $p_x$



Se un orbitale  $p_x$  sull'atomo centrale di una molecola simmetria  $C_{2v}$  viene riflesso nel piano  $yz$ , l'orbitale risulta rovesciato, per cui il carattere sarà  $-1$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



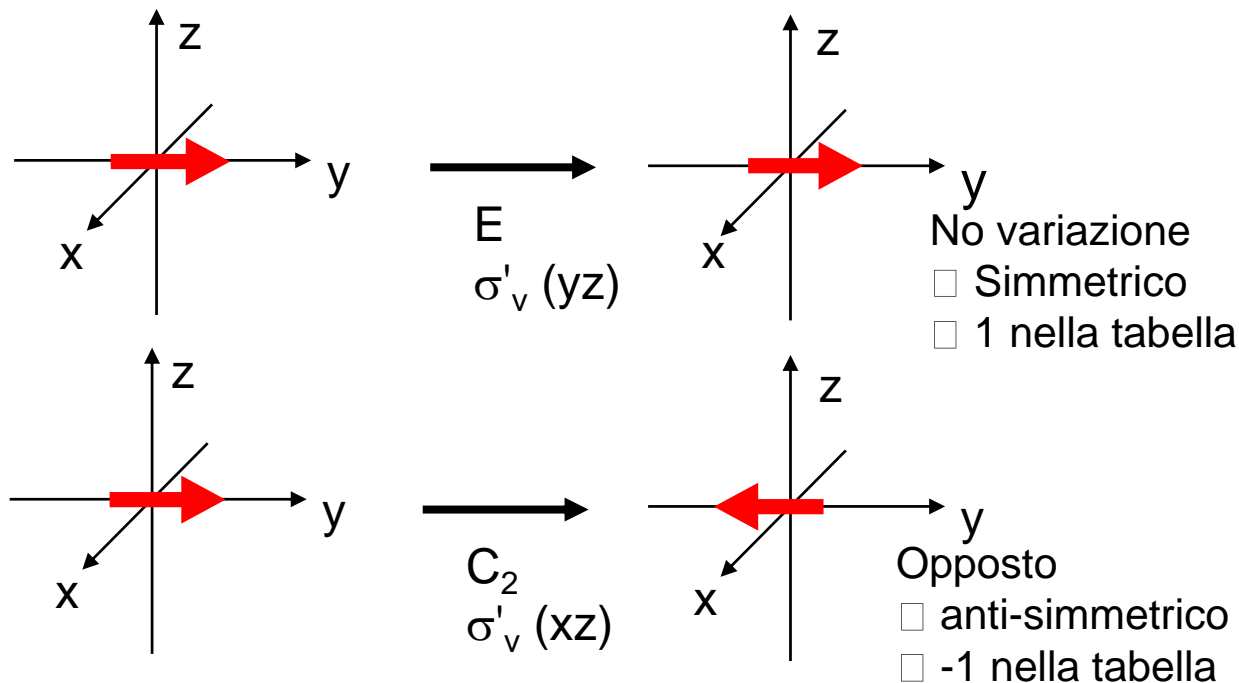
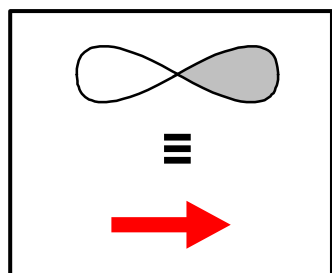
## L'Orbitale $p_x$

Se un orbitale  $p_x$  sull'atomo centrale di una molecola con simmetria  $C_{2v}$  viene riflesso nel piano  $xz$ , l'orbitale è inalterato, per cui il carattere è +1.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

# L'Orbitale $p_y$

Un orbitale  $p_y$  ha la stessa simmetria di una freccia che punta lungo l'asse  $y$ .



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

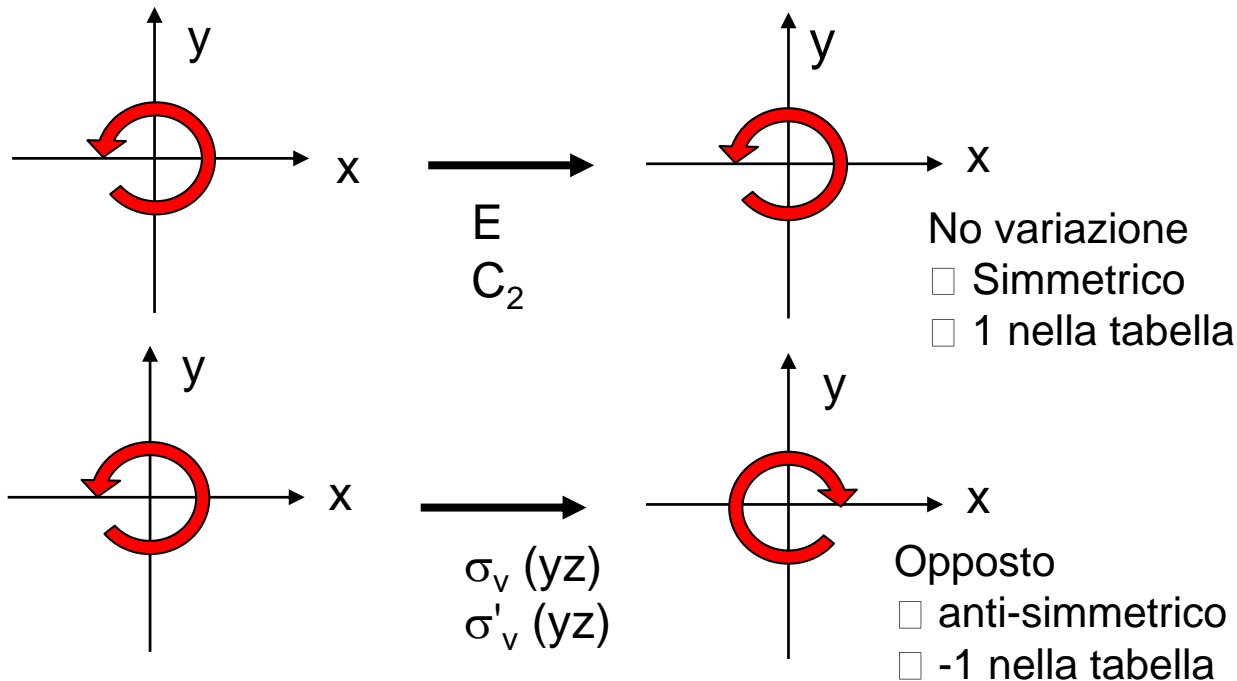


La rotazione attorno all'asse  $R_n$  si può trattare in modo simile.

L'asse z punta fuori dallo schermo

Se la rotazione è nella stessa direzione (antioraria) il risultato è considerato simmetrico.

Se la rotazione è nella direzione opposta (oraria) il risultato è considerato antisimmetrico



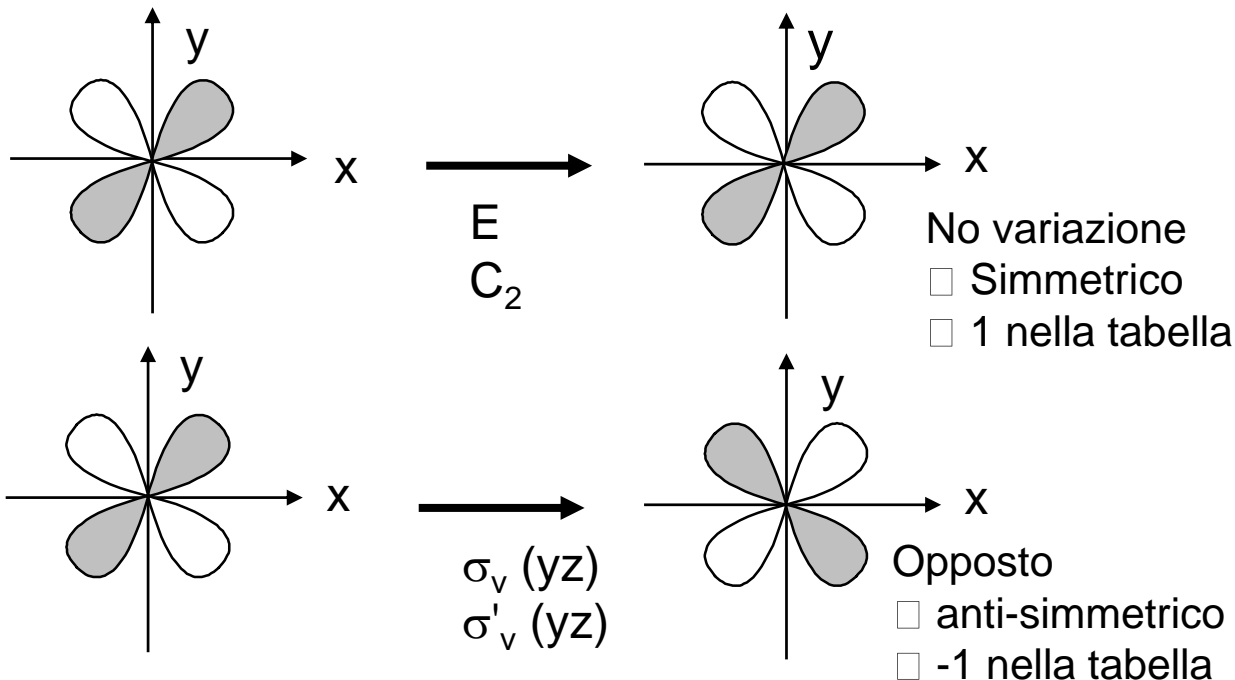
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



# L'Orbitale $d_{xy}$

Le funzioni degli orbitali d si possono trattare in modo simile.

L'asse z punta fuori dallo schermo



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$





## Rappresentazioni della Tabella dei Caratteri

1. I caratteri +1 indicano che la funzione base non viene variata nell'operazione di simmetria.
2. I caratteri -1 indicano che la funzione base is invertita dalla operazione di simmetria.
3. I caratteri 0 indicano che la funzione base subisce una variazione più complessa.
4. Una rappresentazione A indica che le funzioni sono simmetriche rispetto alla rotazione attorno all'asse principale di rotazione.
5. Le rappresentazioni B sono asimmetriche rispetto alla rotazione attorno all'asse principale.
6. Le rappresentazioni E sono doppiamente degeneri.
7. Le rappresentazioni T sono triplamente degeneri.
8. Si pedici u e g indicano l'asimmetria (ungerade) o simmetria (gerade) rispetto al centro di inversione.



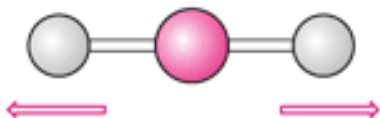
- Le applicazioni si riscontrano prevalentemente in quattro categorie principali :
  - Predizione della polarità di molecole (per es. Una molecola non può avere un momento dipolare permanente se essa:
    - a) ha un centro di inversione
    - b) appartiene a uno qualsiasi dei gruppi puntuali D
    - c) appartiene ai gruppi cubici T o O
  - Costruzione degli orbitali molecolari e di quelli ibridi
  - Interpretazione delle proprietà spettroscopiche (movimenti molecolari: rotazioni, vibrazioni, traslazioni) Spettroscopia IR, Raman, UV, Microonde, ecc.)
  - Determinazione della chiralità.



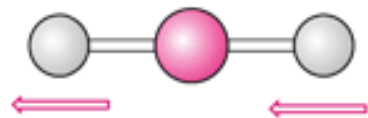
- Una forma di **spettroscopia vibrazionale**
  - osservazione dei **gradi di libertà vibrazionali**
    - I gradi di libertà descrivono i movimenti traslazionali, vibrazionali, e rotazionali delle molecole
    - una molecola di  $n$  atomi ha  $3n$  gradi di libertà
    - **Movimenti di traslazione nello spazio**
      - descritti tramite i 3 gradi di libertà connessi ai 3 assi cartesiani
    - **Movimenti rotazionali**
      - Molecole non-lineari portano a 3 gradi di libertà rotazionali (numero di vibrazioni molecolari =  $3n-3-3 = 3N - 6$ )
      - Le molecole lineari danno 2 gradi di libertà rotazionali (numero di vibrazioni molecolari =  $3n-3-2 = 3N - 5$ ).

## Movimento Vibrazionale

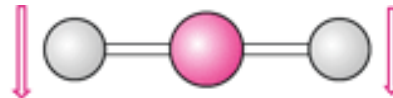
- Per molecole non-lineari,
  - gradi di libertà vibrazionali =  $3n-6$
- Per molecole lineari,
  - gradi di libertà vibrazionali =  $3n-5$
- Esempio: CO<sub>2</sub>
  - $n = 3$
  - 3 modi traslazionali
  - 2 modi rotazionali
  - $3(3) - 5 = 4$  modi vibrazionali



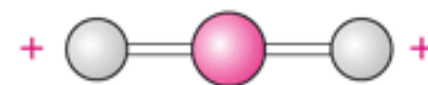
(a) Stiramento simmetrico  
IR inattivo



(b) Stiramento asimmetrico  
IR attivo ( $2349\text{ cm}^{-1}$ )



(c) Piegamento (deformazione)  
IR attivo ( $667\text{ cm}^{-1}$ )



(c) Piegamento (deformazione)  
IR attivo ( $667\text{ cm}^{-1}$ )



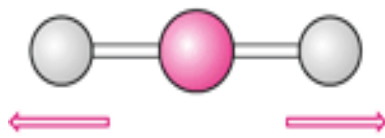
## Regola di Selezione per l'Attività Infrarossa

- Perché un movimento vibrazionale sia IR attivo, deve cambiare il momento dipolare molecolare.
- Vero per gli assorbimenti IR fondamentali:
  - comportamenti dominanti di uno spettro IR
  - transizione osservata dallo stato fondamentale vibrazionale al primo stato eccitato
- Modi di Stiramento e Deformazione
  - Ai modi di Stiramento si attribuisce il simbolo,  $\nu$ .
  - Ai modi di deformazione o piegamento si attribuisce il simbolo,  $\delta$ .

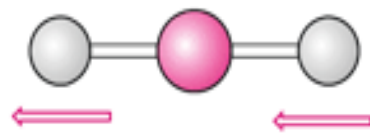


## Molecole Triatomiche Lineari

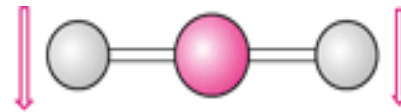
- Nella  $\text{CO}_2$ , si osservano due bande di assorbimento



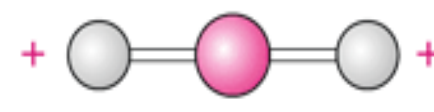
(a) Symmetric stretch  
IR inactive



(b) Stiramento asimmetrico  
IR attivo ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ )



(c) Piegamento (deformazione)  
IR attivo ( $667 \text{ cm}^{-1}$ )



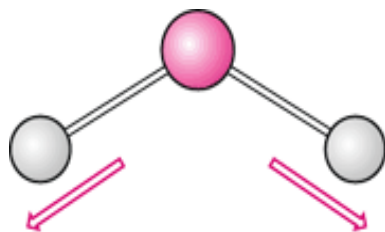
(c) Piegamento (deformazione)  
IR attivo ( $667 \text{ cm}^{-1}$ )

- una per  $\nu_{\text{CO}}$  a  $2349 \text{ cm}^{-1}$
- Le altre per i movimenti degeneri  $\delta$  a  $667 \text{ cm}^{-1}$

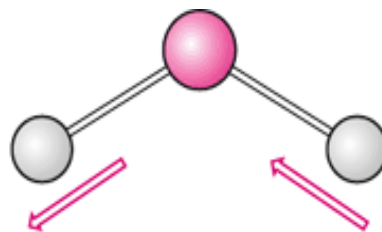


## Molecole Triatomiche Angolate

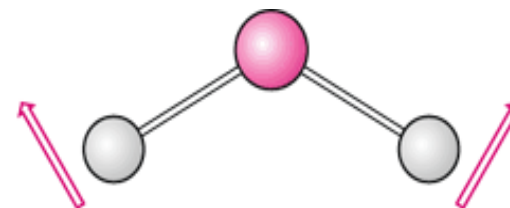
- Per  $\text{SO}_2$ ,



Symmetric stretch  
IR active ( $1151\text{ cm}^{-1}$ )



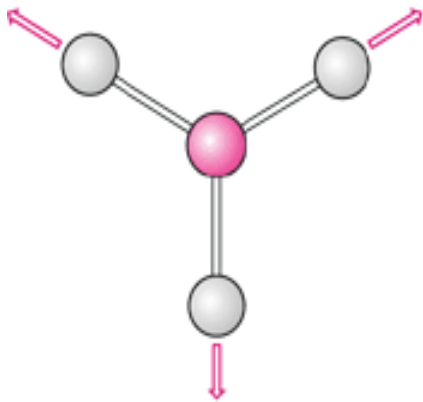
Asymmetric stretch  
IR active ( $1362\text{ cm}^{-1}$ )



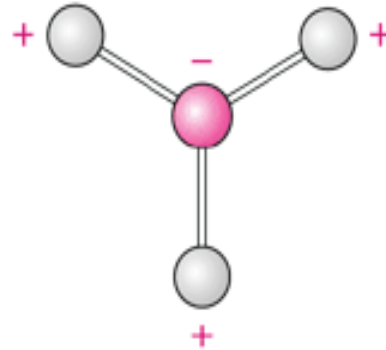
Scissoring (symmetric bend)  
IR active ( $518\text{ cm}^{-1}$ )

- Si devono osservare tre assorbimenti IR
- $\nu_{\text{SO}}$ ,  $\nu_{\text{SO}}$ , e  $\delta$

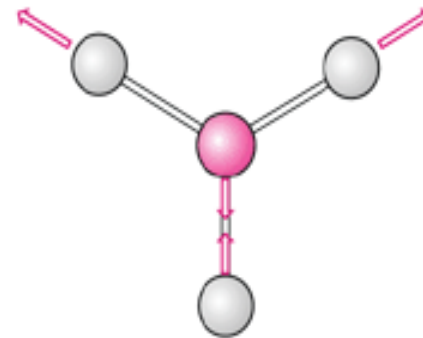
- Per  $\text{SO}_3$ ,



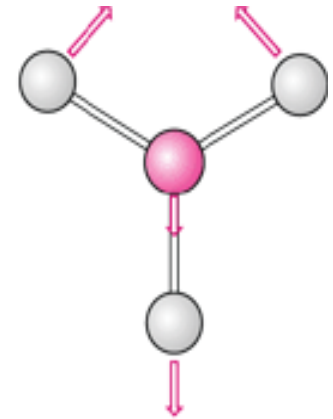
Stiramento simmetrico  
IR inattivo



Deformazione simmetrica  
IR attivo ( $498 \text{ cm}^{-1}$ )



stiramento asimmetrico  
IR attivo ( $1391 \text{ cm}^{-1}$ )  
Modo doppiam. degenero



deformazione asimmetrica  
IR attivo ( $530 \text{ cm}^{-1}$ )  
Modo doppiam. degenero

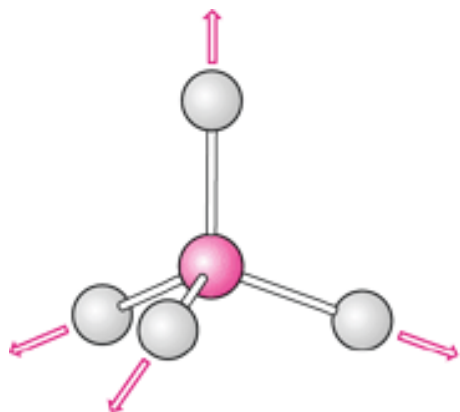
- Tre bande di assorbimento attese
- Specie piramidali trigonalari (per es.  $\text{NH}_3$ ) mostrano quattro bande di assorbimento.



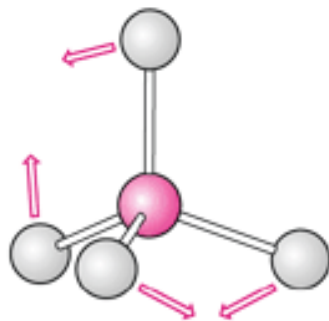


## Molecole Tetraedriche

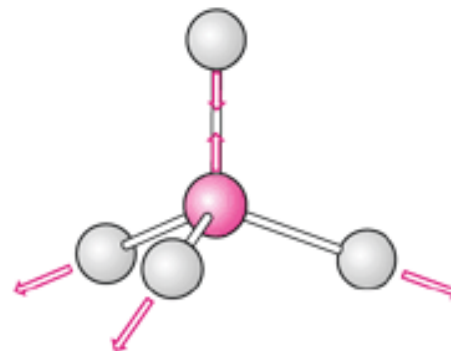
- Presentano nove modi di vibrazione, sei dei quali sono IR attivi.



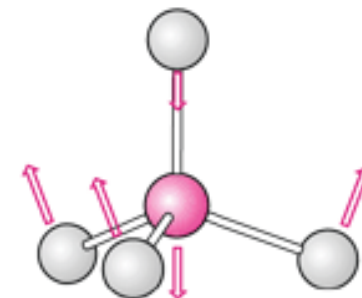
Stiramento simmetrico  
IR inattivo



Deformazione (dopp. degen)  
IR inattivo



stiramento (trip. degener)  
IR attivo ( $776\text{ cm}^{-1}$ )



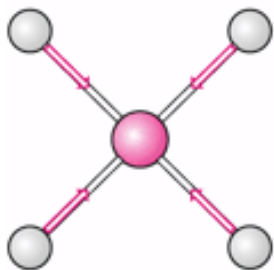
deformazione (trip. degener)  
IR attivo ( $314\text{ cm}^{-1}$ )

- Solo due bande di assorbimento osservate (a causa della degenerazione).

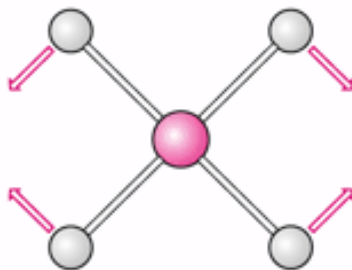


## Molecole Planari Quadrato

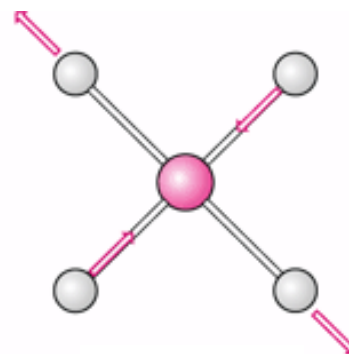
- Nove modi di vibrazione
- Cinque dei quali sono IR attivi (tre osservati).



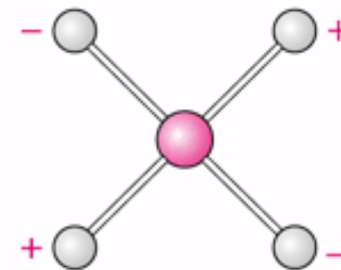
IR inattivo



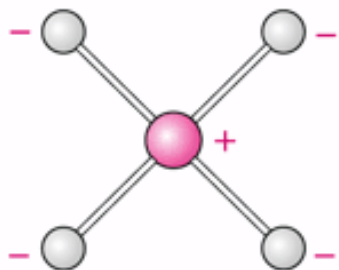
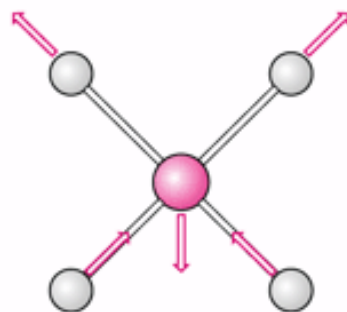
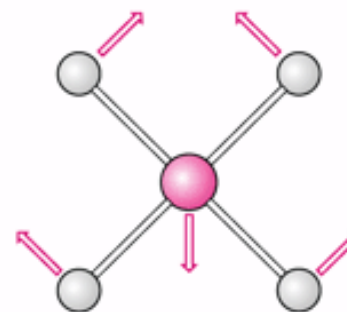
IR inattivo



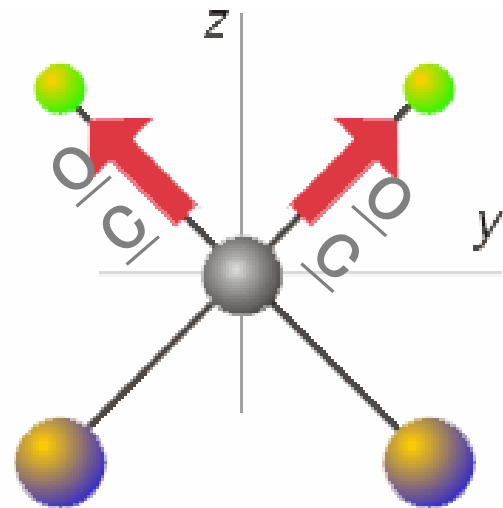
IR inattivo



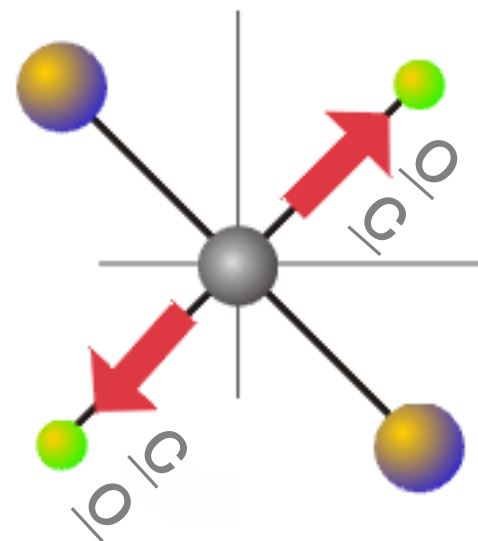
IR inattivo

IR attivo  
147  $\text{cm}^{-1}$ IR attivo  
313 (dopp. degenere)  $\text{cm}^{-1}$ IR attivo  
165 (dopp. degenere)  $\text{cm}^{-1}$

*cis e trans*  $ML_2(CO)_2$

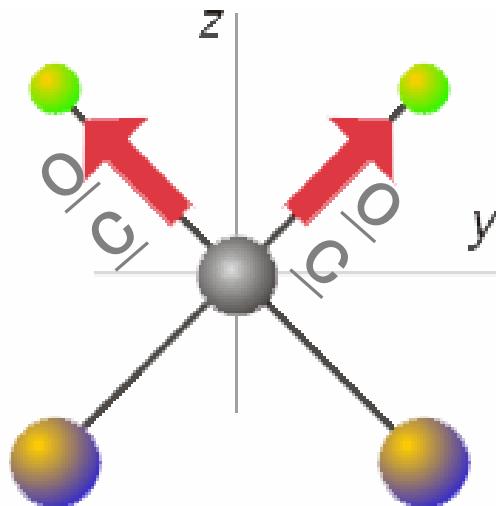


Isomero *cis* –  $C_{2v}$

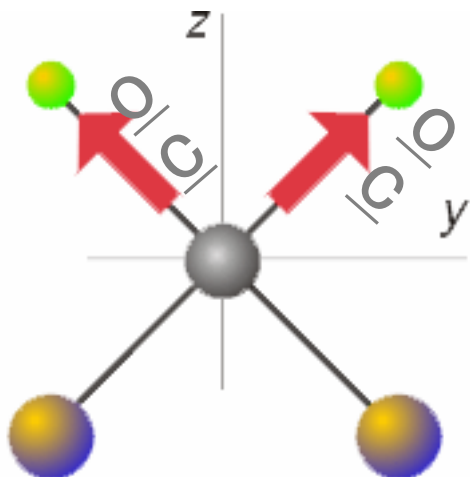


Isomero *trans* –  $D_{2h}$

# *cis* - $ML_2(CO)_2$

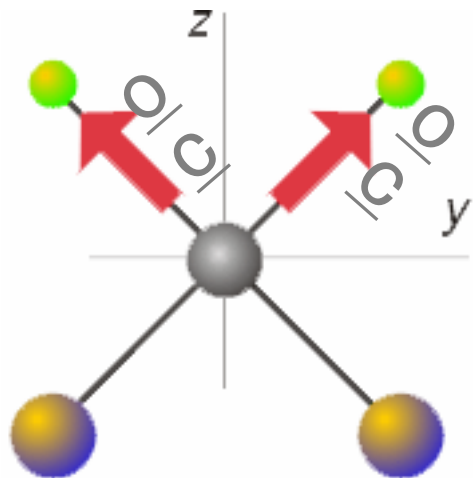


$C_{2v}$ :	<u>E</u>	<u>C</u> <sub>2</sub>	<u>σ</u> <sub>xz</sub>	<u>σ</u> <sub>yz</sub>
$\Gamma_{CO}$ :	2	0	2	0



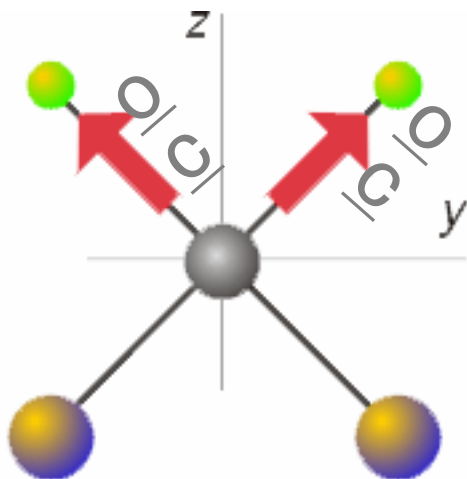
$\Gamma_{CO}$  si riduce a  $A_1 + B_1$ .  
 $A_1$  è uno stiramento  
simmetrico, e  $B_1$  è uno  
stiramento asimmetrico.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



$\Gamma_{CO}$  si riduce a  $A_1 + B_1$ .  
Lo stiramento  
simmetrico ( $A_1$ ) è sia  
IR che Raman attivo.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

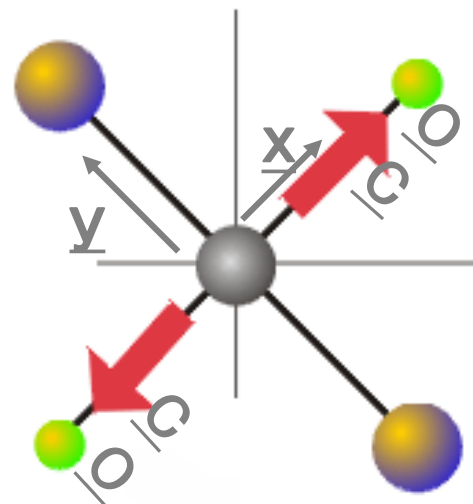


$\Gamma_{CO}$  si riduce a  $A_1 + B_1$ .  
Lo stiramento  
asimmetrico ( $B_1$ ) è sia  
IR che Raman attivo.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

## *trans* ML<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>

L'isomero *trans* sta nel piano *xy*. Il gruppo puntuale D<sub>2h</sub> ha i seguenti elementi di simmetria :



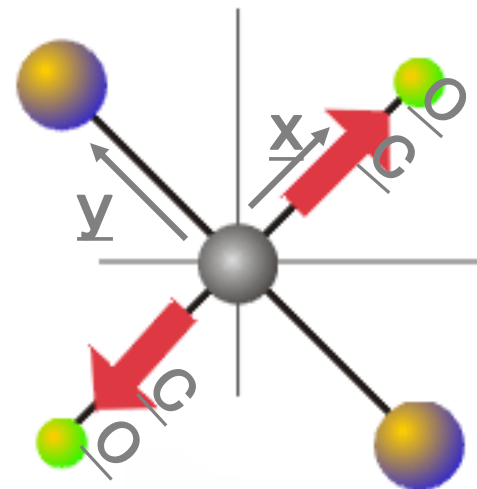
Isomero *trans* – D<sub>2h</sub>

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> (y)	C <sub>2</sub> (x)	i	σ <sub>xy</sub>	σ <sub>xz</sub>	σ <sub>yz</sub>



# *trans* ML<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>

L'isomero *trans* sta nel piano *xy*.  $\Gamma_{\text{CO}}$  si ottiene guardando ai due legami C-O.

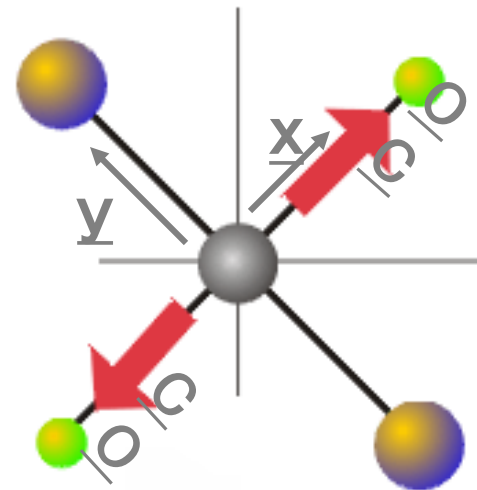


Isomero *trans* – D<sub>2h</sub>

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> (y)	C <sub>2</sub> (x)	i	$\sigma_{xy}$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma_{\text{CO}}$	2	0	0	2	0	2	2	0

# *trans* ML<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>

$\Gamma_{\text{CO}}$  si riduce a  $A_g$  (uno stiramento simmetrico) e  $B_{3u}$  (uno stiramento asimmetrico).

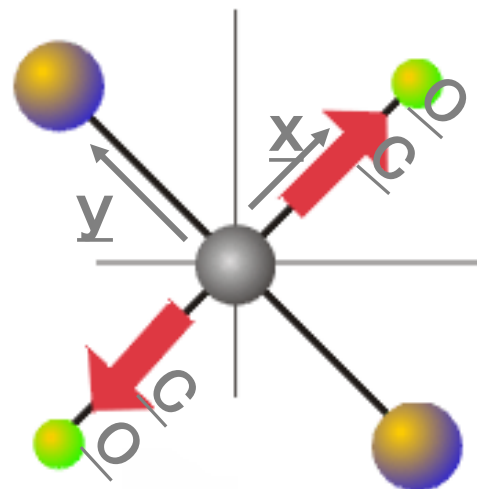


Isomero *trans* –  $D_{2h}$

## *trans* ML<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>

$\Gamma_{\text{CO}}$  si riduce a  $A_g$  (uno stiramento simmetrico) e  $B_{3u}$  (uno stiramento asimmetrico).

$A_g$  ha come funzioni base  $x^2$ ,  $y^2$  e  $z^2$ , per cui questa vibrazione è Raman attiva.

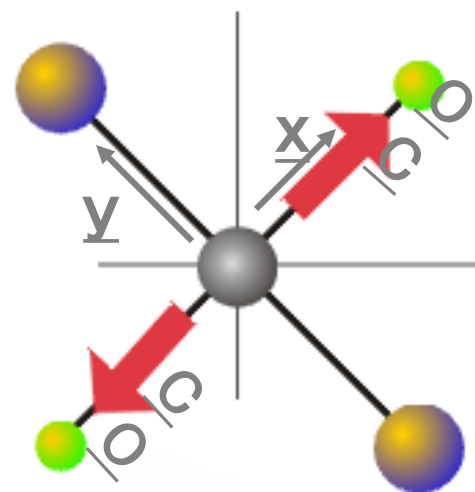


Isomero *trans* –  $D_{2h}$



A<sub>g</sub> ha come funzioni base x<sup>2</sup>, y<sup>2</sup> e z<sup>2</sup>, per cui questa vibrazione è Raman attiva.

B<sub>3u</sub> ha come funzioni base x, per cui questa vibrazione è IR attiva.



Isomero *trans* – D<sub>2h</sub>

Gli spettri IR e Raman mostreranno entrambi un assorbimento ma a frequenze diverse.

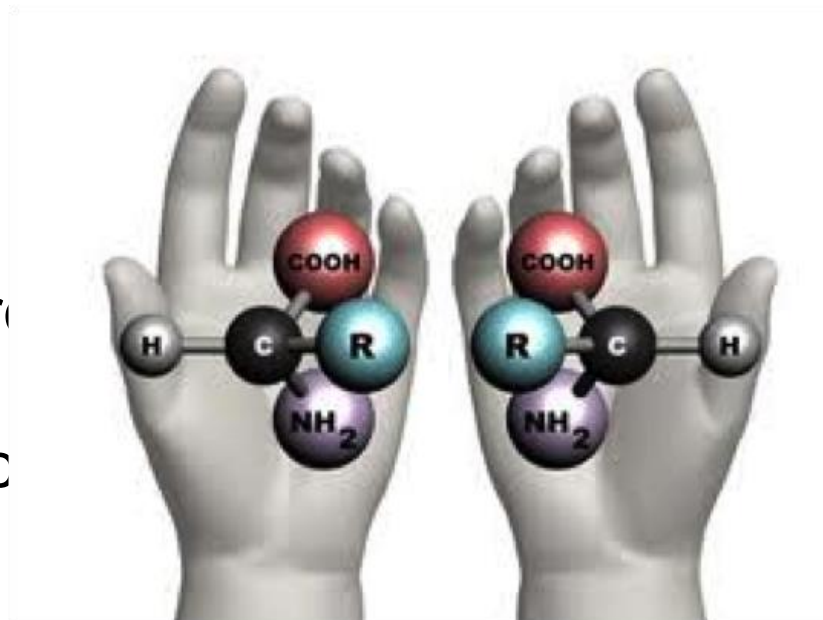


*Se una molecola ha un centro di simmetria, nessuno dei suoi modi di vibrazione può essere attivo sia nell'infrarosso che nel Raman.*

Gli isomeri *cis* e *trans* del complesso planare quadrato  $ML_2(CO)_2$  si possono facilmente distinguere mediante spettroscopia. L'isomero *cis* ha assorbimenti che sono visibili sia negli spettri IR che negli spettri Raman, mentre l'isomero *trans* non li ha.

## Molecole Chirali

- Si definisce **chirale** una molecola che presenta una immagine speculare non-sovrapponibile.
- Contengono due differenti conformazioni, normalmente denotate come R e L o *d e l*.
- Norme di simmetria:
  - non può contenere un asse improprio di rotazione ( $S_n$ )
  - non può contenere un centro di inversione ( $i$ )
  - non può contenere un piano di simmetria ( $\sigma$ )





- Mostrano **attività ottica** (ruotano il piano della luce polarizzata)
  - destrorotatorio ( $d$ ) ruotano la luce a destra
  - levorotatorio ( $l$ ) ruotano la luce a sinistra
- Le due immagini speculari prodotte sono dette **isomeri ottici** o **enantiomeri ottici**.
- Gli enantiomeri ruotano la luce ugualmente ma in direzioni opposte.



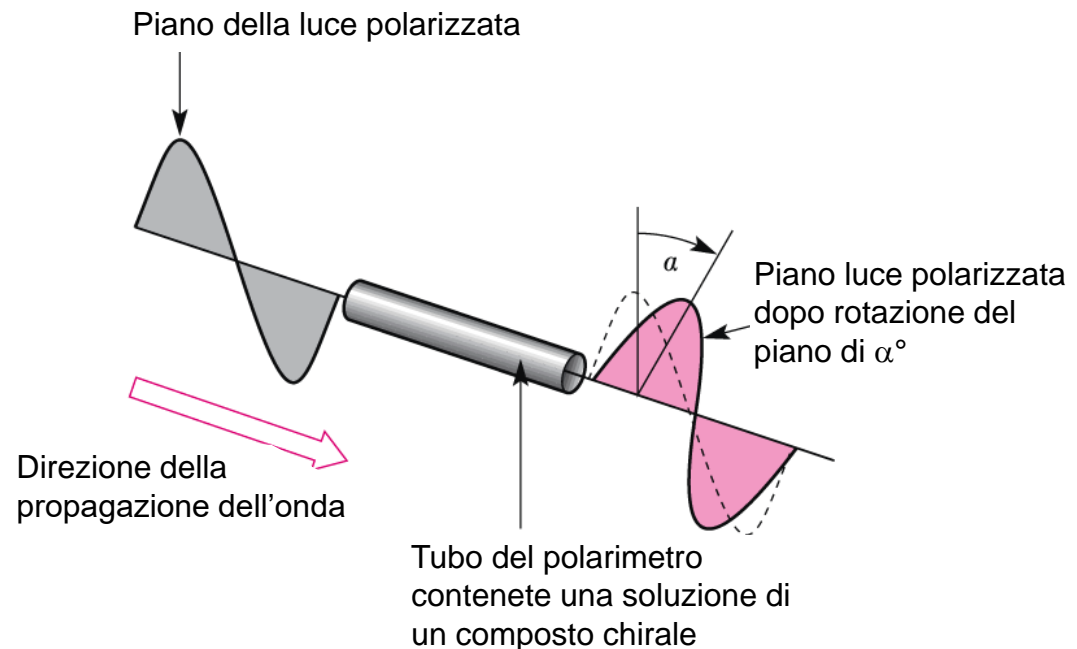
- Entità e segno della rotazione dipendono dalla lunghezza d'onda della luce applicata
- Anche le rotazioni osservate dipendono dall'intorno chimico
  - una miscela diseguale di  $d$  e  $l$  ruoterà la luce nella direzione della forma dominante
  - miscele uguali non mostreranno rotazione e sono detti essere dei **racemati** o **miscele raceme**.





## Rotazione della Luce

- La rotazione si denota col simbolo,  $\alpha$ .
- si misura mediante un polarimetro
  - L'entità della rotazione osservata dipende da:
    - Lunghezza d'onda della luce
    - temperatura
    - concentrazione
    - conformazione della molecola





## Rotazione Specifica

- denotata dal simbolo  $[\alpha]$
- Si può calcolare in base alla relazione:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

- dove  $\alpha$  è la rotazione osservata,  $l$  è il percorso ottico, e  $c$  è la concentrazione