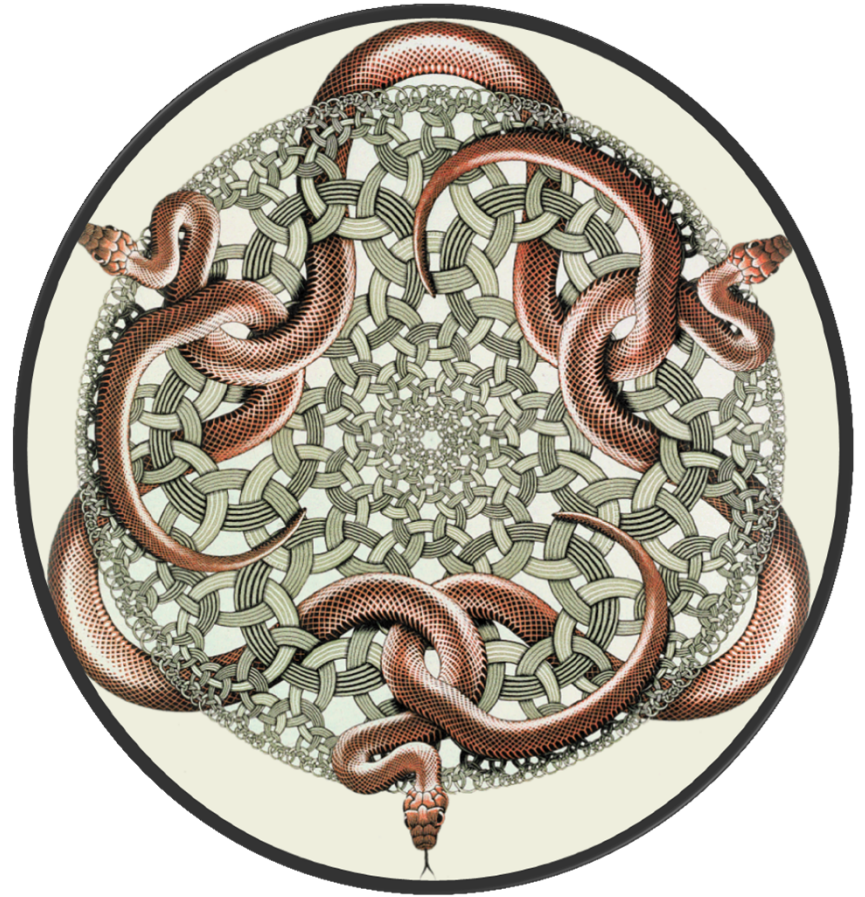


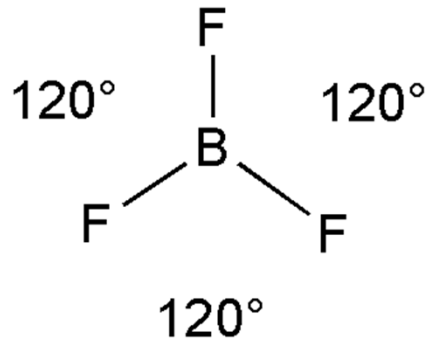
ACF-Vorkurs: Symmetrie in der Anorganischen Chemie



Stichworte:

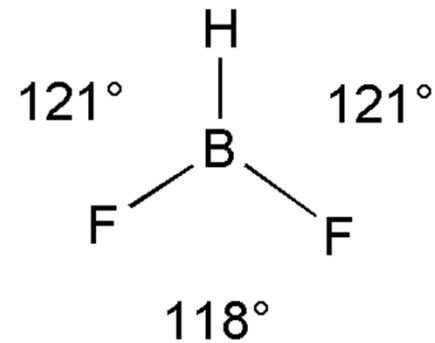
- Symmetrielemente
- Punktgruppen
- Charaktertafeln
- Anwendung in der MO-Theorie

Zur qualitativen Beschreibung genügt es oft, die Form eines Moleküls mit Begriffen wie tetraedrisch, oktaedrisch oder quadratisch-planar zu beschreiben. Allerdings ist diese Methode nicht besonders genau, z.B. bei der Beschreibung der planaren Moleküle BF_3 oder BF_2H .



$$d(\text{BF}) = 131 \text{ pm}$$

trigonal planar



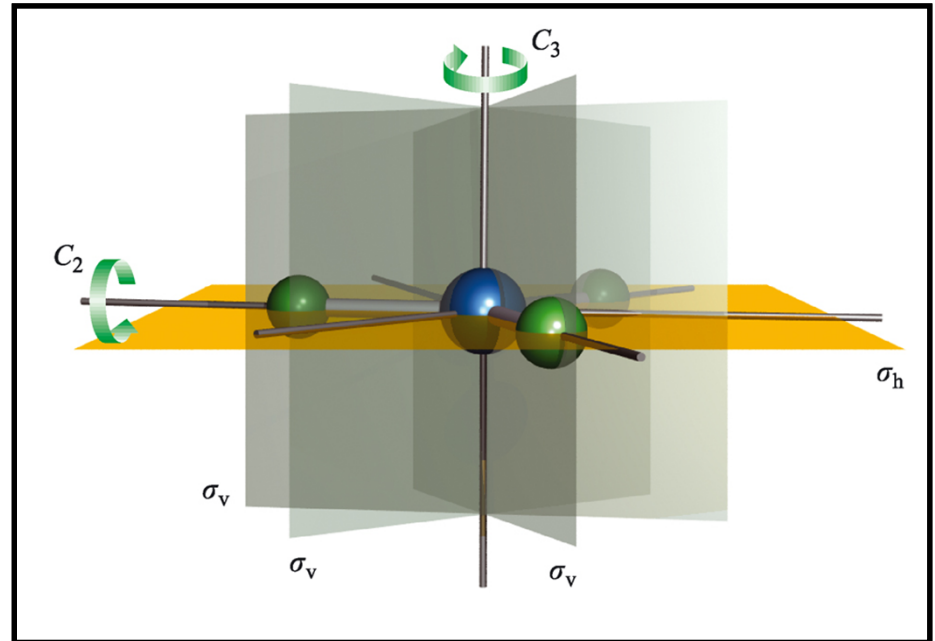
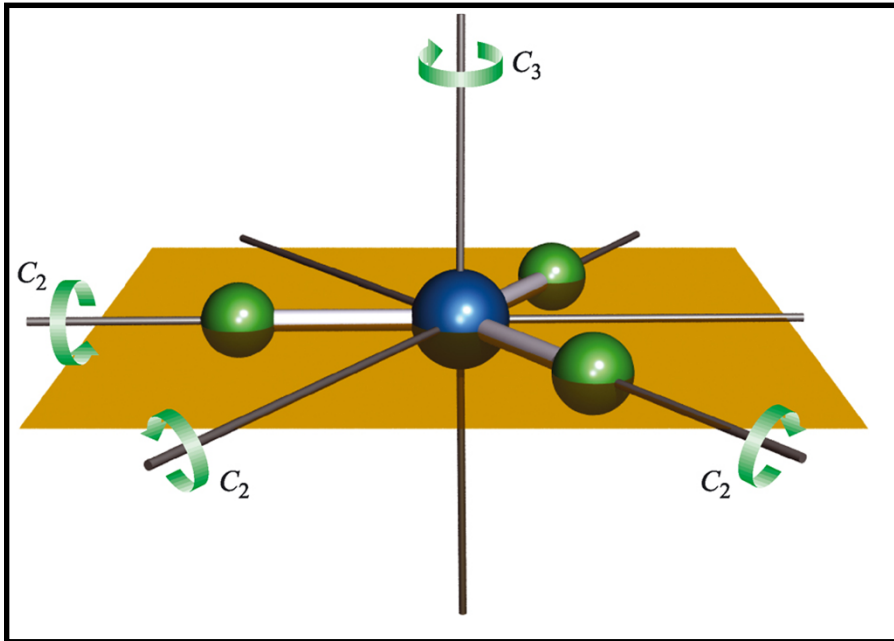
$$d(\text{BF}) = 131 \text{ pm}$$
$$d(\text{BH}) = 119 \text{ pm}$$

φ -trigonal planar

Die Bezeichnung "symmetrisch" legt nahe, dass eine Verbindung eine gewisse Anzahl ununterscheidbarer Konfigurationen besitzt.

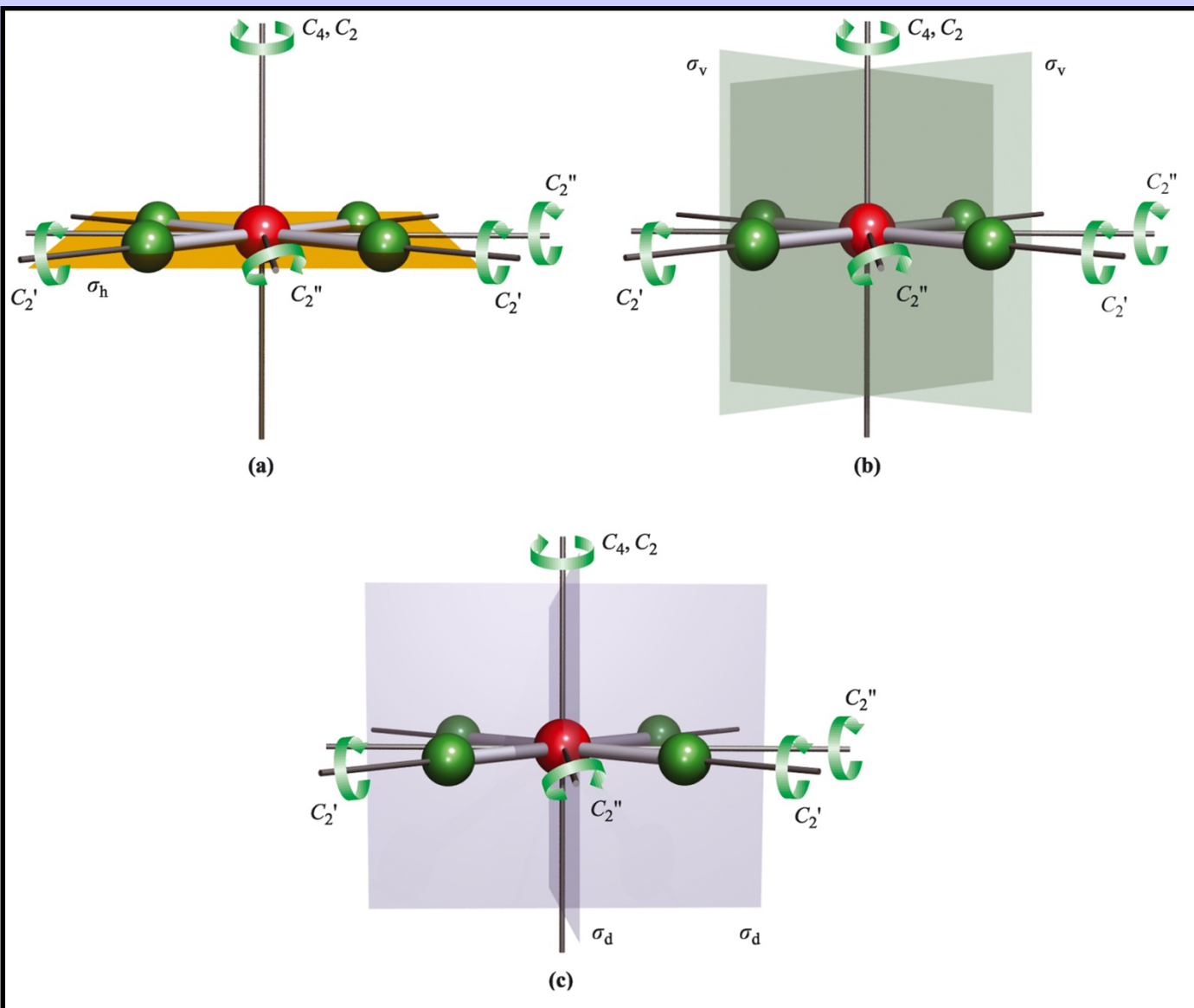
1. Symmetrieeoperationen und -elemente

Symmetrieelemente von BF_3



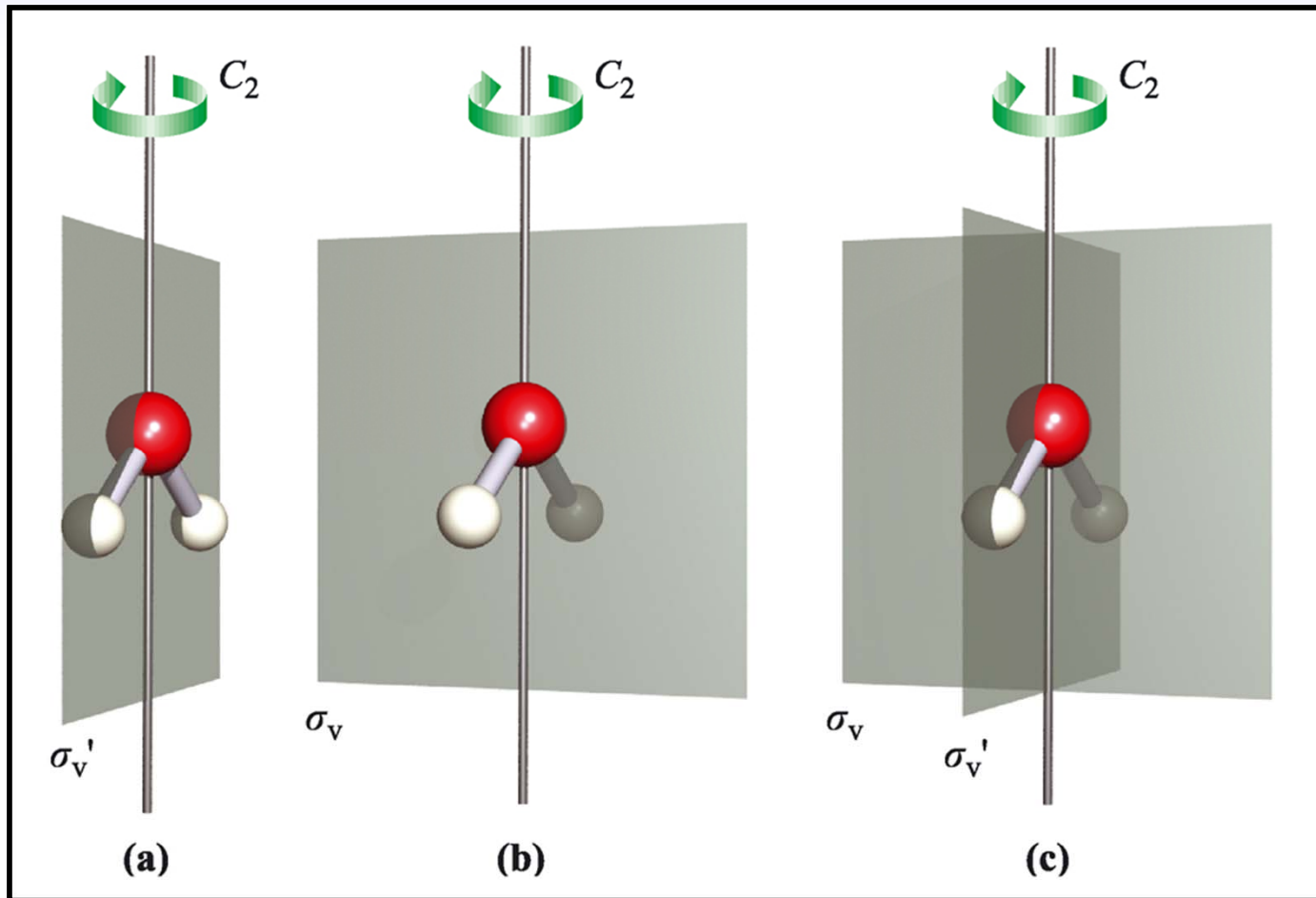
Die 3-zählige (C_3) und drei 2-zähligen (C_2) Symmetrieachsen des trigonal-planaren BF_3 -Moleküls.

Symmetrieelemente von XeF_4



Das quadratisch-planare Molekül XeF_4 . (a) Eine C_2 -Achse fällt mit der Hauptdrehachse (C_4) zusammen. Das Molekül liegt in einer σ_h -Ebene, die auch zwei C_2' - und zwei C_2'' -Achsen enthält. (b) Jede der beiden σ_v -Ebenen enthält die C_4 -Achse und eine C_2' -Achse. (c) Jede der beiden σ_d -Ebenen enthält die C_4 -Achse und eine C_2'' -Achse.

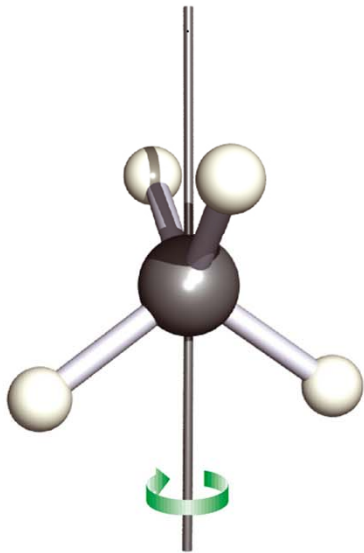
Symmetrieelemente von H₂O



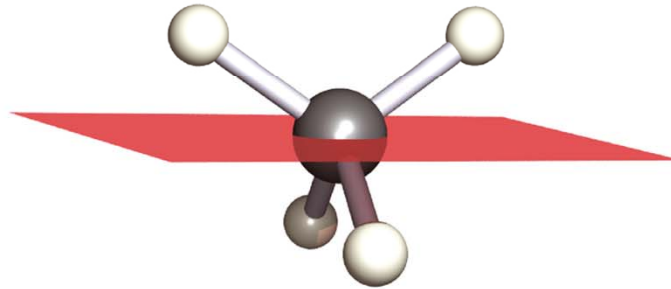
Das H₂O-Molekül besitzt eine C_2 -Achse und zwei Spiegelebenen. (a) Die C_2 -Achse und die Symmetrieebene, die das H₂O-Molekül enthält. (b) Die H₂O C_2 -Achse und die senkrecht zur Molekülebene verlaufende Symmetrieebene. (c) Die Symmetrieebenen eines Moleküls werden oft in einer Grafik gemeinsam dargestellt; diese Darstellung des H₂O ist eine Kombination der Darstellungen (a) und (b).

Drehspiegelachsen, $3 \times S_4$ für tetraedrische Moleküle XY_4

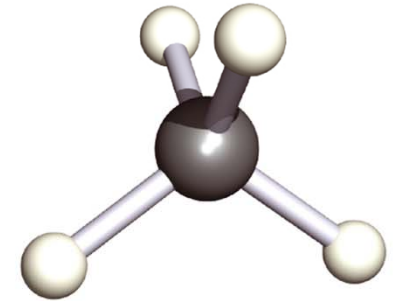
Die Achse halbiert den
H-C-H-Bindungswinkel



Drehung
um 90°

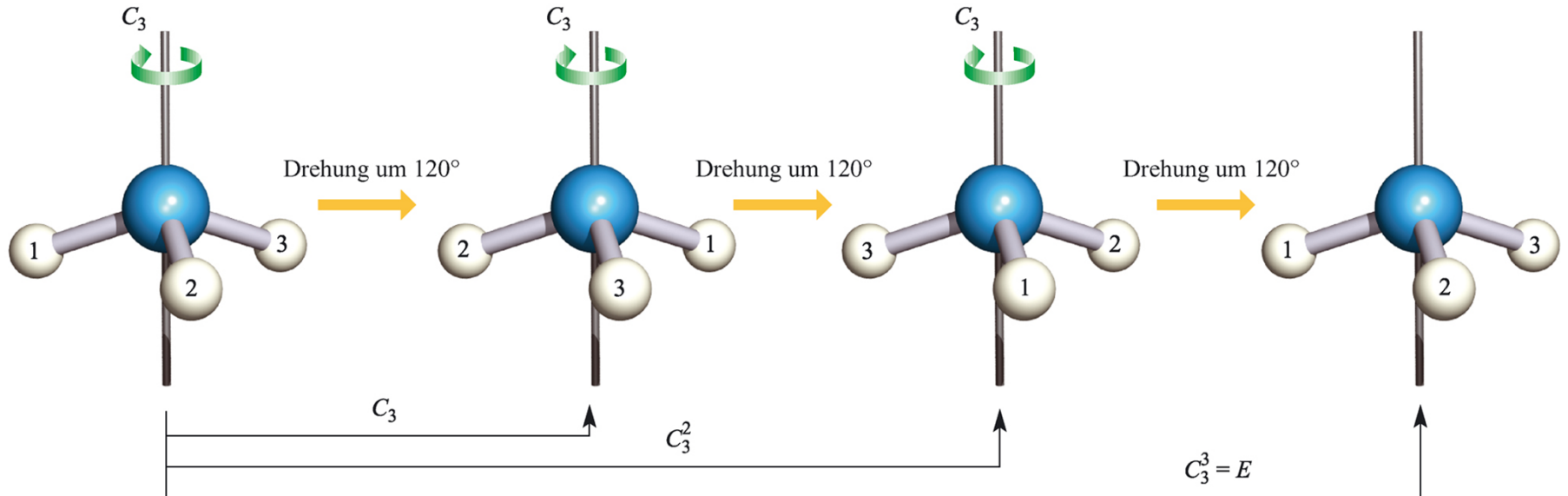


Spiegelung an
einer Ebene
senkrecht zur
ursprünglichen
Drehachse



Eine Drehspiegelung, S_n , beinhaltet eine Drehung um 360° gefolgt von einer Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Drehachse. Die Grafik zeigt diese Operation beispielhaft für eine der S_4 -Achsen des CH_4 ; am CH_4 sind drei S_4 -Operationen möglich.

Identitätsoperator E



Aufeinanderfolgende Drehungen um die C_3 -Achse des NH_3 werden durch die Schreibweisen C_3 , C_3^2 und C_3^3 unterschieden. Die letzte Operation entspricht dabei der des Identitätsoperators an der ursprünglichen Konfiguration des NH_3 .

Definitions of the Symmetry Operations

E The null operation, the identity

C_n A rotation around an axis by $360^\circ/n$

C_n^x A rotation around an axis by $x(360^\circ/n)$; x sequential **C_n** operations

σ_v a vertical mirror plane containing the principal rotation axis (the one of highest order)

σ_h a horizontal mirror plane, one perpendicular to the principal rotation axis

σ_d a dihedral mirror plane, one which bisects two **σ_v** or **C₂** operations

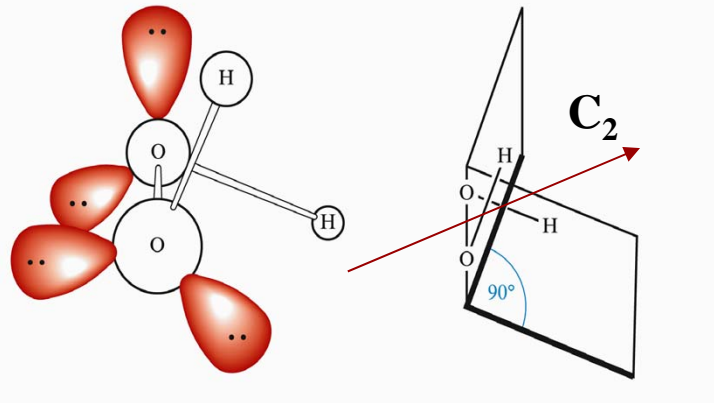
i inversion through a point

S_n An improper rotation axis. Rotation around an axis by $360^\circ/n$ followed by reflection in a plane perpendicular to this axis.

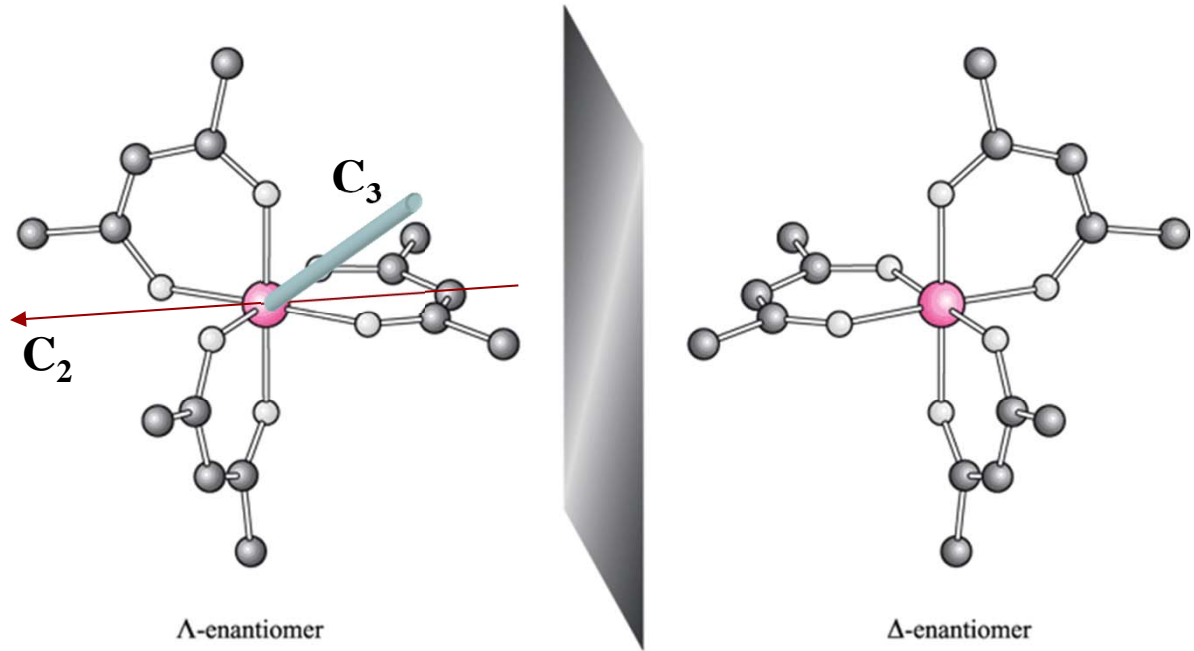
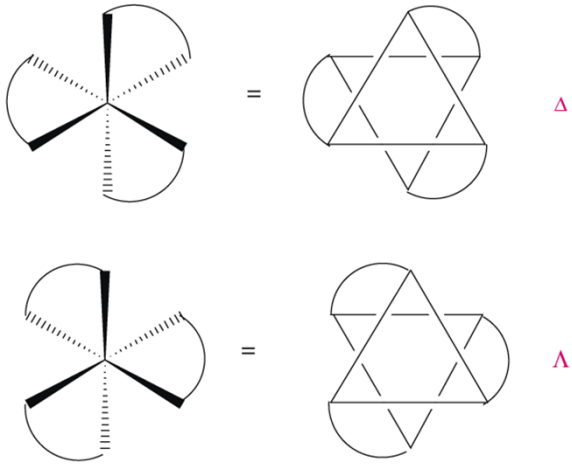
S_n^x x sequential **S_n** operations

To qualify as such a symmetry element the molecule must be geometrically indistinguishable as a result of the operation.

2. Ausgewählte Punktgruppen – Punktgruppen C_n



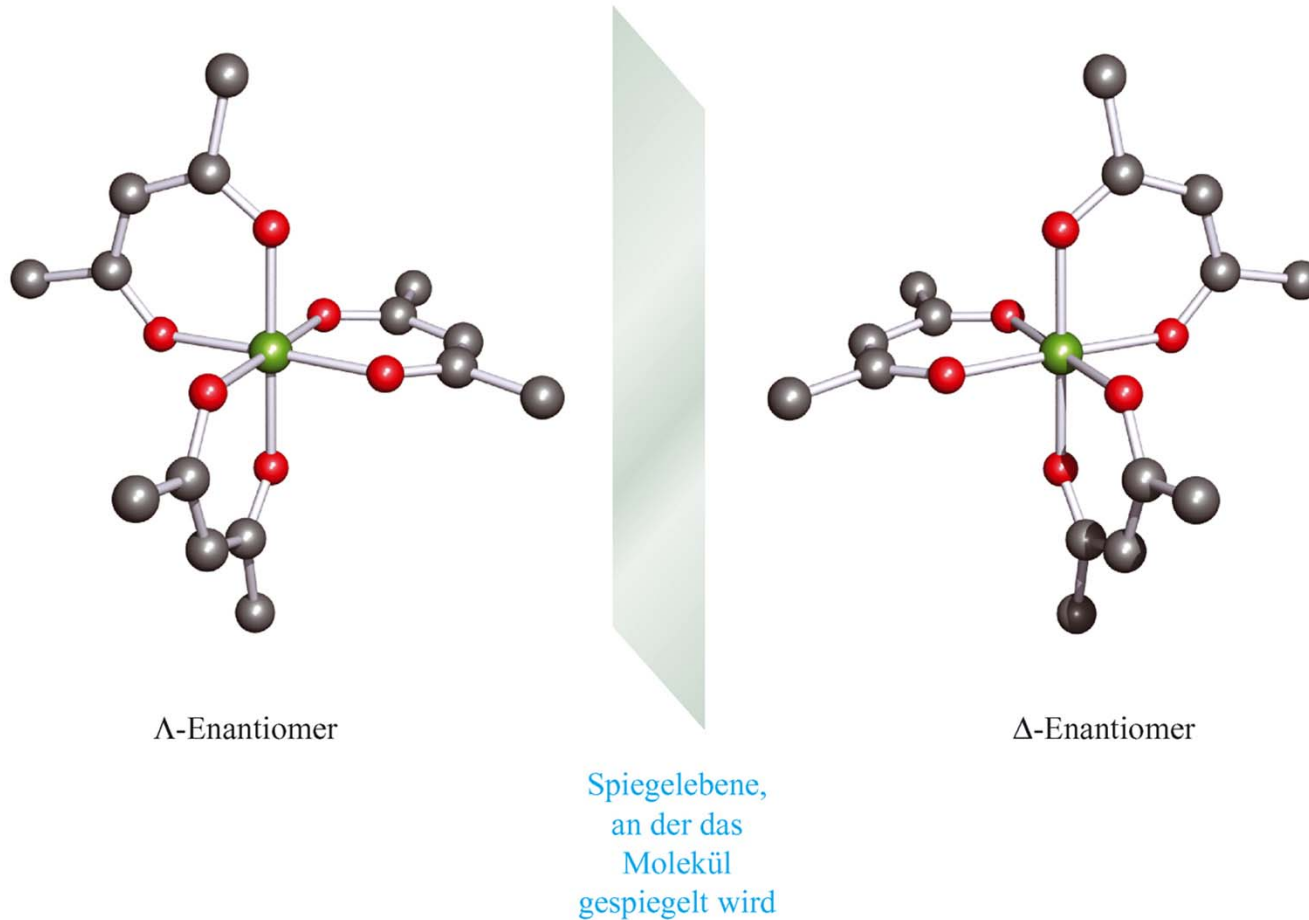
„Eine chirale Verbindung besitzt keine S_n -Achse (auch für $S_1 = s$, $S_2 = i$)“



Nota bene: Diese chiralen Komplexe wurden nur der Vollständigkeit halber im Kontext von „Chiralität“ aufgeführt. Sie gehören zur D_3 -Punktgruppe

Enantiomere Komplexe

Nota bene: Diese chiralen Komplexe wurden nur der Vollständigkeit halber im Kontext von „Chiralität“ aufgeführt. Sie gehören zur D_3 -Punktgruppe

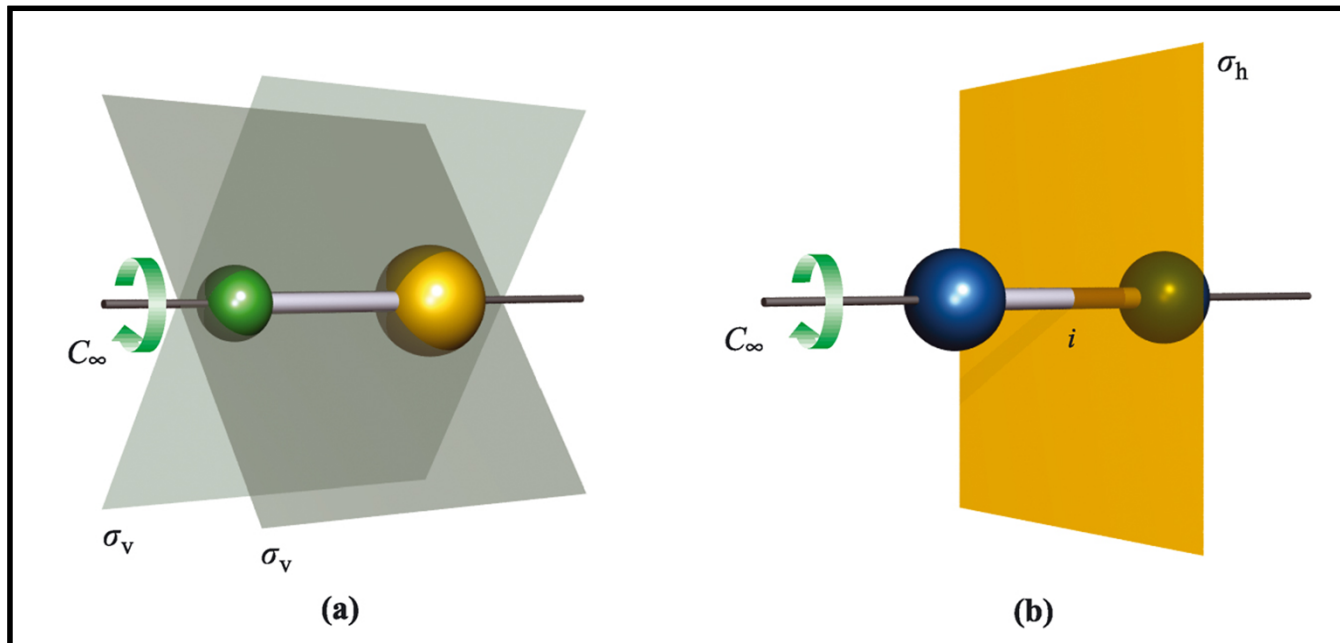


Ein Enantiomerenpaar besteht aus zwei Molekülen, die nicht deckungsgleiche Spiegelbilder voneinander sind. Der sechsfach koordinierte $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ -Komplex besitzt drei identische zweizählige Chelatliganden; die Bezeichnungen Λ und Δ beschreiben die absolute Konfiguration des Moleküls.

Ausgewählte Punktgruppen – Die Punktgruppen $C_{\infty v}$ und $D_{\infty h}$

$C_{\infty v}$ Unendliche Drehachse (C_{∞}) in linearen Molekülen. Zusätzlich müssen eine unendliche Anzahl von σ_v -Ebenen vorhanden sein, aber keine σ_h -Ebene (Abb. a)

$D_{\infty h}$ Symmetrische, zweiatomige und lineare, mehratomige Moleküle mit einem Symmetriezentrum besitzen eine σ_h -Ebene zusätzlich zur C_{∞} -Achse und eine unendliche Zahl von σ_v -Ebenen (Abb. b)



HF, CO, CN^-

H_2 , N_2 , $[O_2]^{2-}$ oder $[N_3]^-$, CO_2 , $HC\equiv CH$

Ausgewählte Punktgruppen – Die Punktgruppen T_d , O_h und I_h

Moleküle, die zu diesen Punktgruppen gehören, besitzen eine Vielzahl unterschiedlicher Symmetrieelemente, die **nicht** alle einzeln identifiziert werden müssen, um eine Zuordnung zu einer Punktgruppe zu treffen.

T_d

24 Symmetrieelemente

Beispiele: CH_4 , P_4 , SiF_4 , $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{NH}_4]^+$

O_h

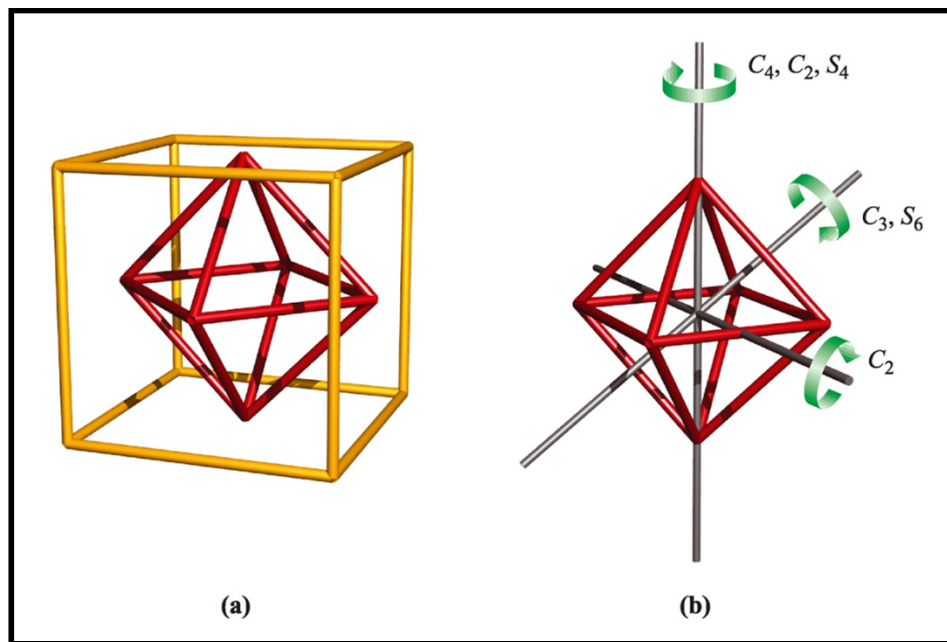
48 Symmetrieelemente

Beispiele: SF_6 , $[\text{PF}_6]^-$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{2-}$

I_h

120 Symmetrieelemente

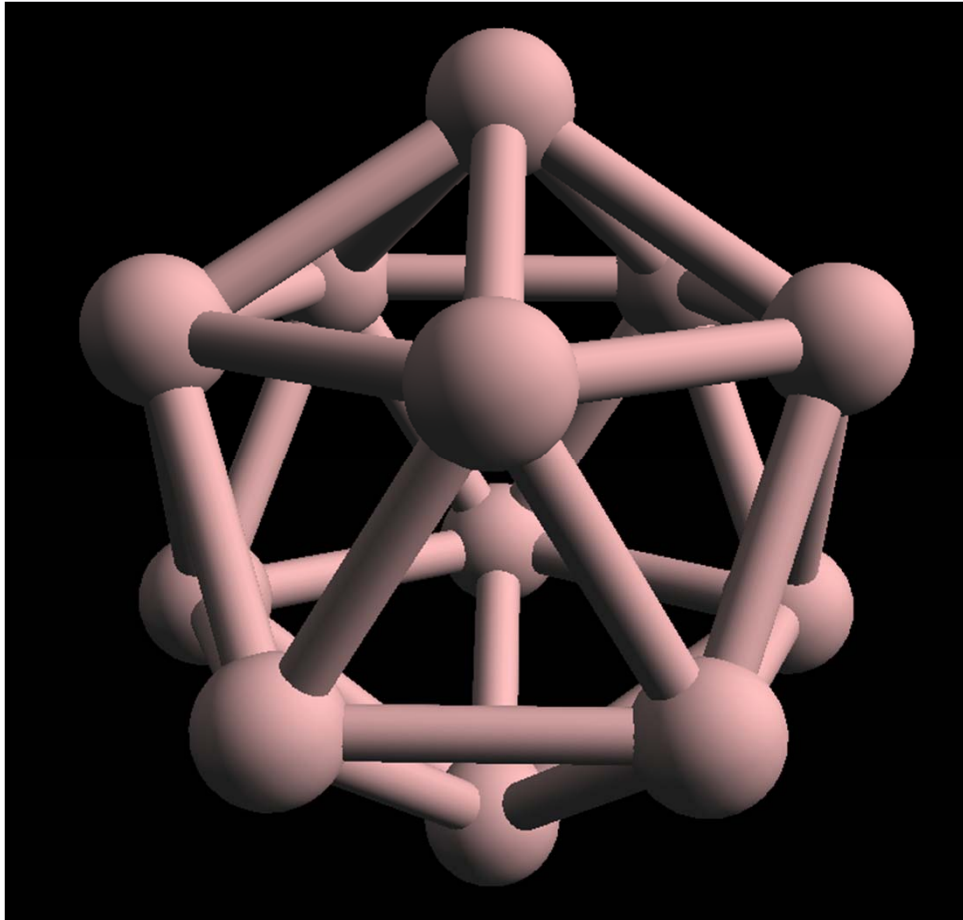
Beispiele: $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, C_{60} (nächste Folien)



Ausgewählte Symmetrieelemente des Oktaeders

Das *Ikosaeder*...

....ist die dichtest mögliche Packung von 12 Atomen um ein Zentrum.



12 Ecken, 20 Dreiecks-Flächen (Deltaeder)

Punktgruppe I_h

Symmetrieelemente:

1 Identität, E

6 Rotationsachsen, C_5

10 Rotationsachsen, C_3

15 Rotationsachsen, C_2

15 vertikale Spiegelebenen, σ_v

1 Inversionszentrum, i

12 Drehspiegelachsen, S_{10}

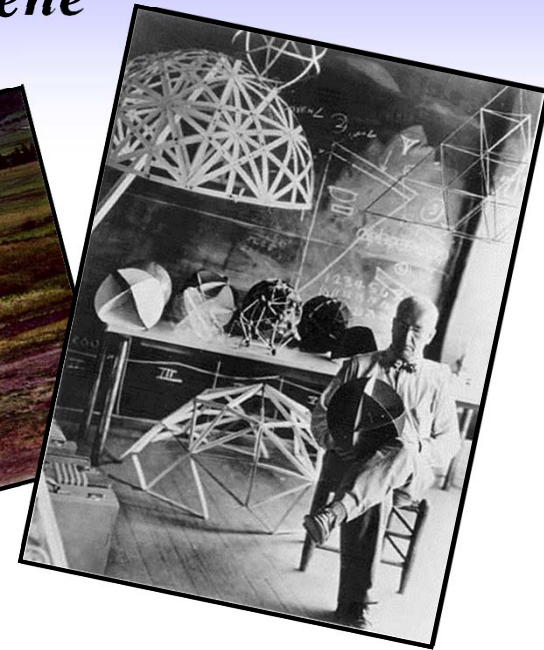
10 Drehspiegelachsen, S_6

Beachten Sie: Die Striche „—“ repräsentieren nur *topographische Verknüpfungen!*
Keine „Bindungsstriche“!

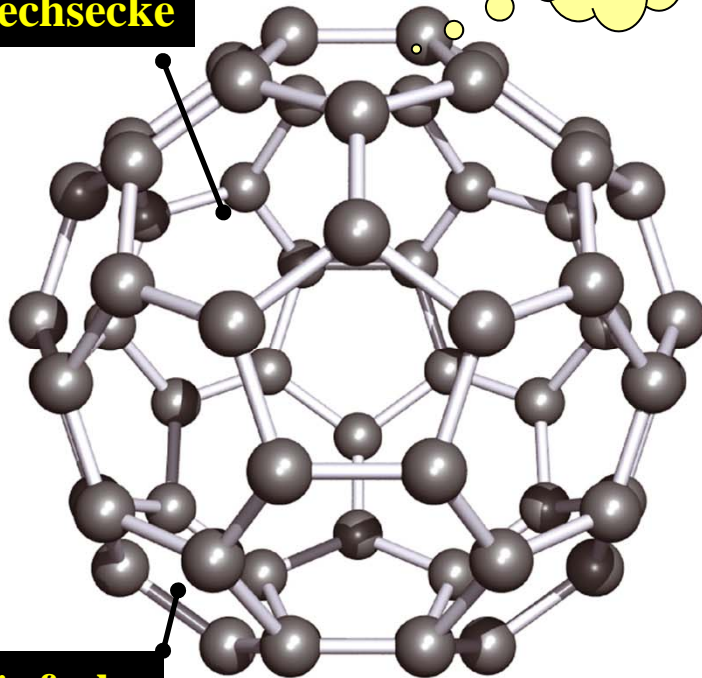
Allotrope des Kohlenstoffs: *Fullerene*

Buckminster-Fulleren (C_{60})

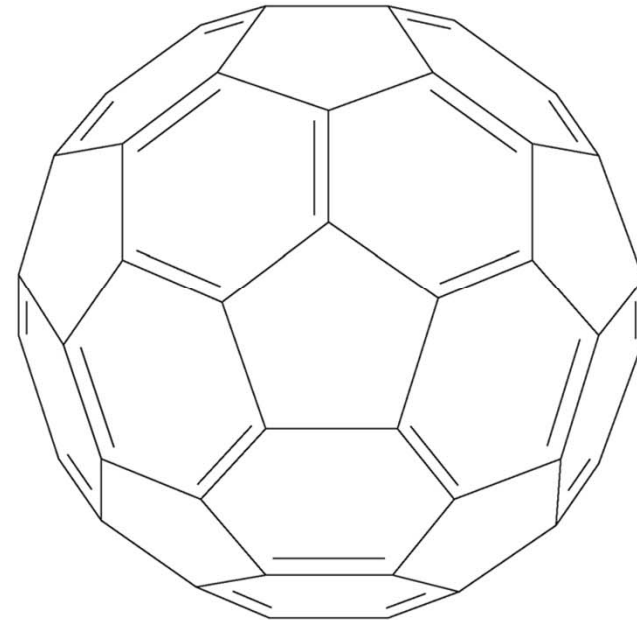
1985 durch Kroto, Curl und Smalley entdeckt (NP 1996), nach dem Architekten Buckminster Fuller benannt.



20 Sechsecke



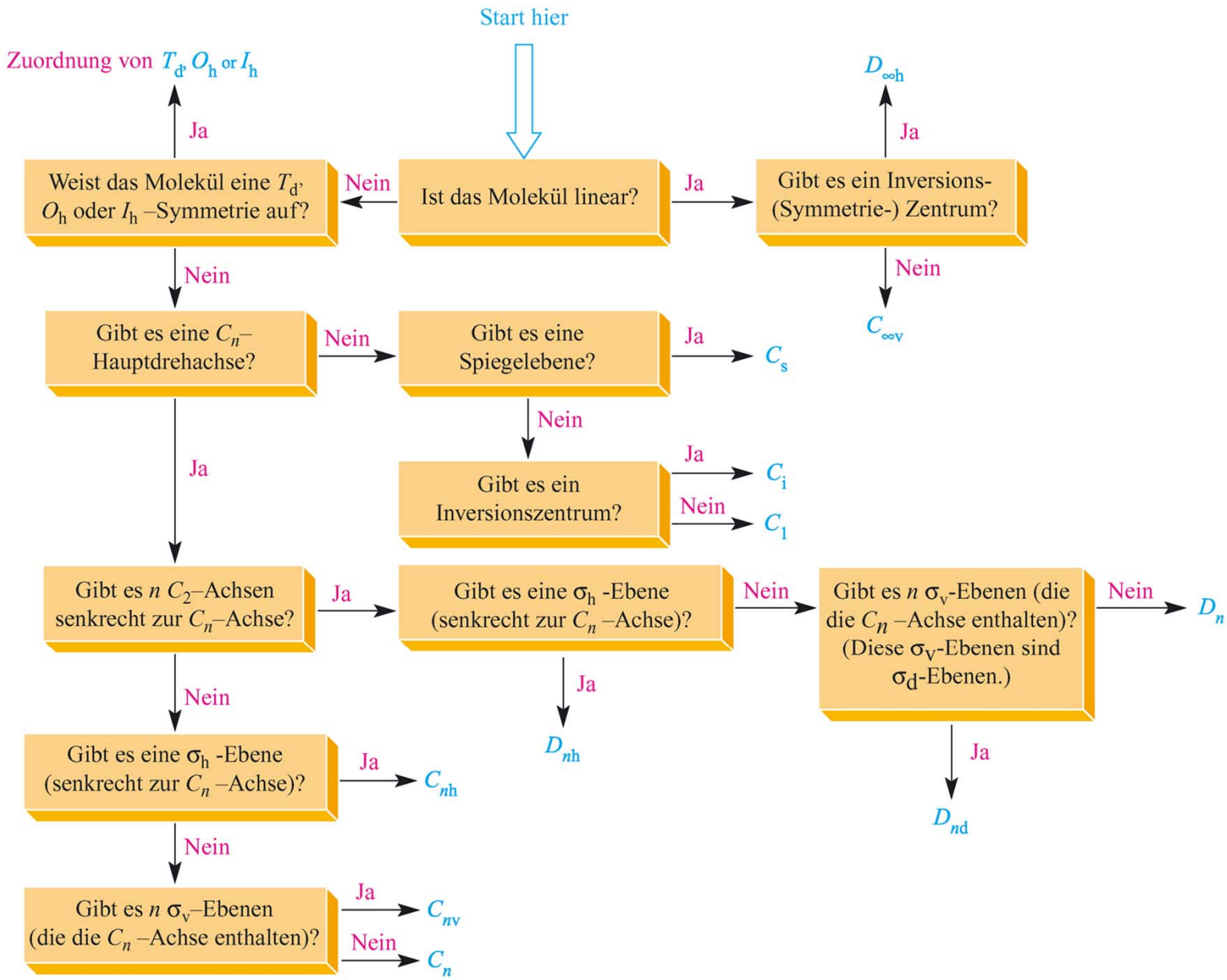
12 Fünfecke



Kohlenstoffkäfig mit 60 Ecken

„Footballen“

3. Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls



4. Charaktertafeln und ihre Anwendung (MO)

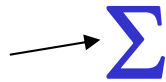
Die Punktgruppe wird in der Ecke oben links angegeben

in der ersten Reihe werden alle Symmetrieelemente aufgeführt, die Moleküle dieser Gruppe aufweisen

C_{2v}	E	C ₂	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A ₁				
A ₂			-	-
B ₁		-		-
B ₂		-	-	

Liste von Symmetriesymbolen

Sog. *irreduzible Darstellungen*



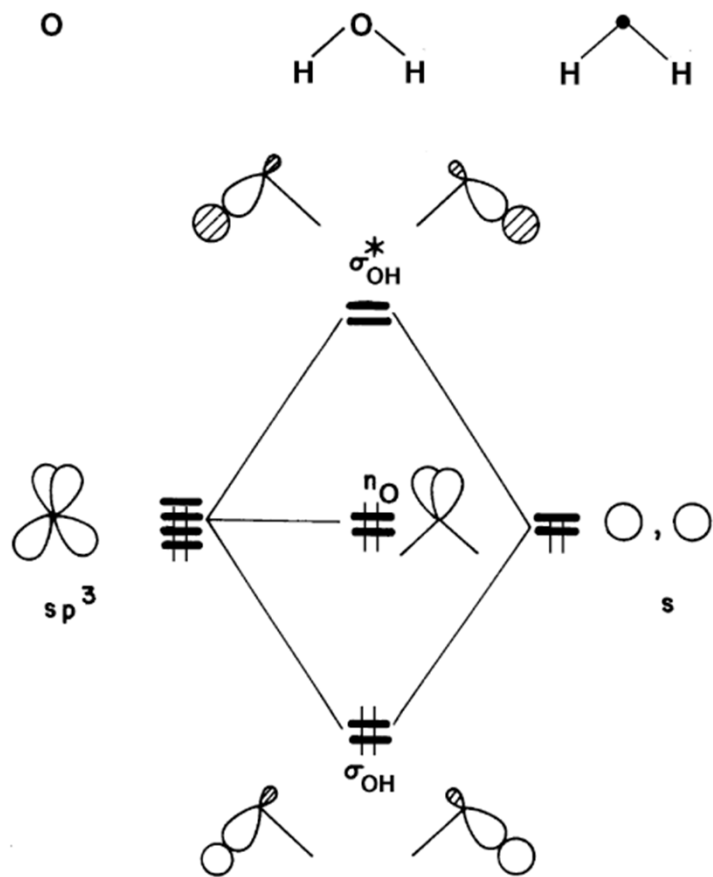
Charaktere

Beschreibung der Symmetrieeigenschaften, z.B. von Molekülorbitalen oder Molekülschwingungszuständen

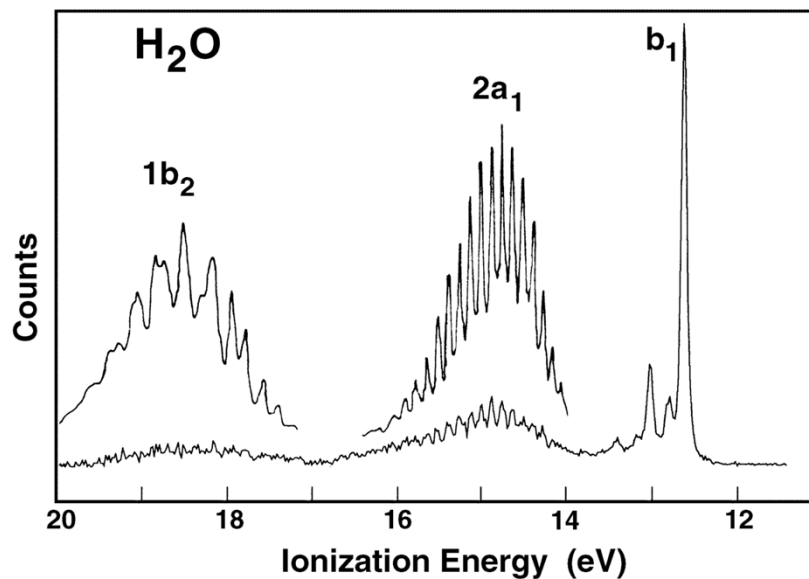
Def.: Die in der Charaktertafel angegebene z-Achse fällt mit der Hauptachse zusammen, so dass die $\sigma_v(xz)$ und $\sigma_v(yz)$ -Ebenen in der xz- bzw. yz-Ebene liegen.

Rabbit ears and Bond Orbitals

Let us think about the way we were taught about water in Sophomore Organic chemistry class. We have sp^3 hybridization at oxygen and so two O-H bonds are formed to hydrogen s AOs and there are two lone pairs left. They are the “rabbit ears” and of course should be equivalent along with the two O-H σ bonds.



The PE spectrum of water is quite different:



Mini-Exkurs: MO-Theorie

Molekülorbital- (MO-) Theorie: Eine Theorie zur Beschreibung der Verteilung von Elektronen in einem Teilchen.

- Atomkerne im Gleichgewichtsabstand
- Jedes MO entsteht durch die WW zwischen Atomorbitalen (AO) innerhalb des Moleküls.

Solche WW sind:

- * erlaubt, wenn die Symmetrien der Atomorbitale miteinander kompatibel sind;
- * wirksam, wenn die Überlappung zwischen den zwei AOs groß genug ist;
- * wirksam, wenn die Orbitale ähnliche Energien aufweisen.

Grundregeln für die energetische Lage von Molekülorbitalen:

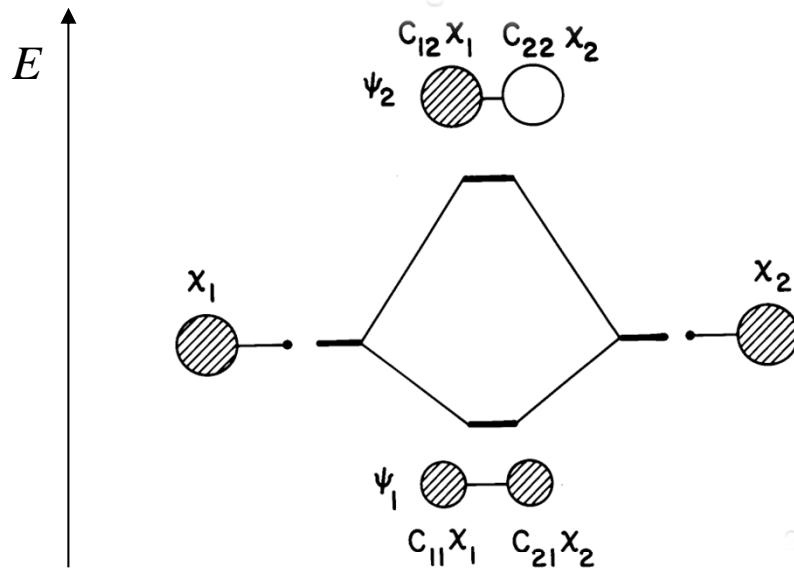
- 1.) Besetzte Orbitale haben eine niedrigere Orbitalenergie als unbesetzte.
- 2.) Je höher die Elektronegativität des Atoms, desto niedriger sind die Orbitalenergien.
- 3.) π -Orbitale sind meist (aber nicht immer) bei höherer Energie als σ -Orbitale.

Merke: Für eine Bindung ist es nicht entscheidend woher die Elektronen kommen, sondern nur wie sie sich zwischen den beteiligten Atomen verteilen!

Daher sind die Übergänge zwischen kovalenter, dativer und koordinativer Bindung fließend und man sollte sich auf Grundlage einfacher Konzepte wie der MO-Theorie, der Lewis-Säure-Base-Theorie, der Elektronegativitätsdifferenz etc. überlegen, welches Modell der Realität am besten entspricht!

Mini-Exkurs: Verteilung der Elektronen in kovalenten Bindungen (MO-Theorie)

1.) Konstruktion von Molekülorbitalen ψ_1 und ψ_2 (MO) aus zwei entarteten Atomorbitalen (AO) χ_1 und χ_2 .



$$\psi_2 = c_{12}\chi_1 - c_{22}\chi_2$$

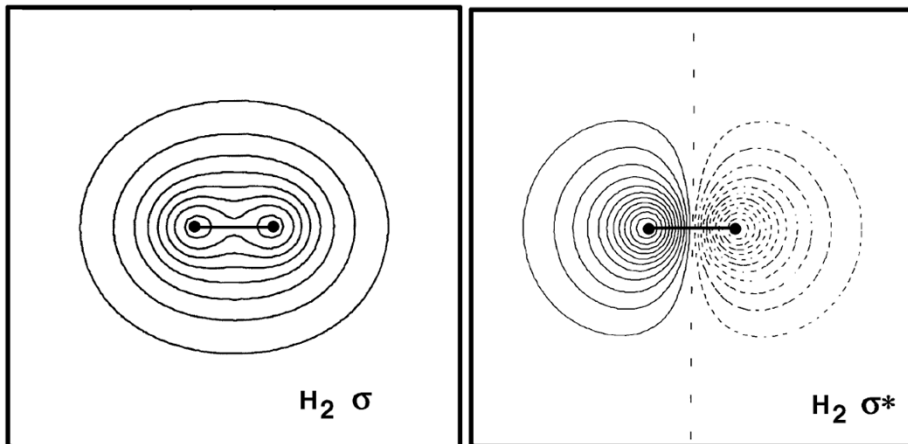
$$\psi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2$$

Beachten Sie:

$$C_{11} = C_{21} \text{ und } C_{12} = C_{22}$$

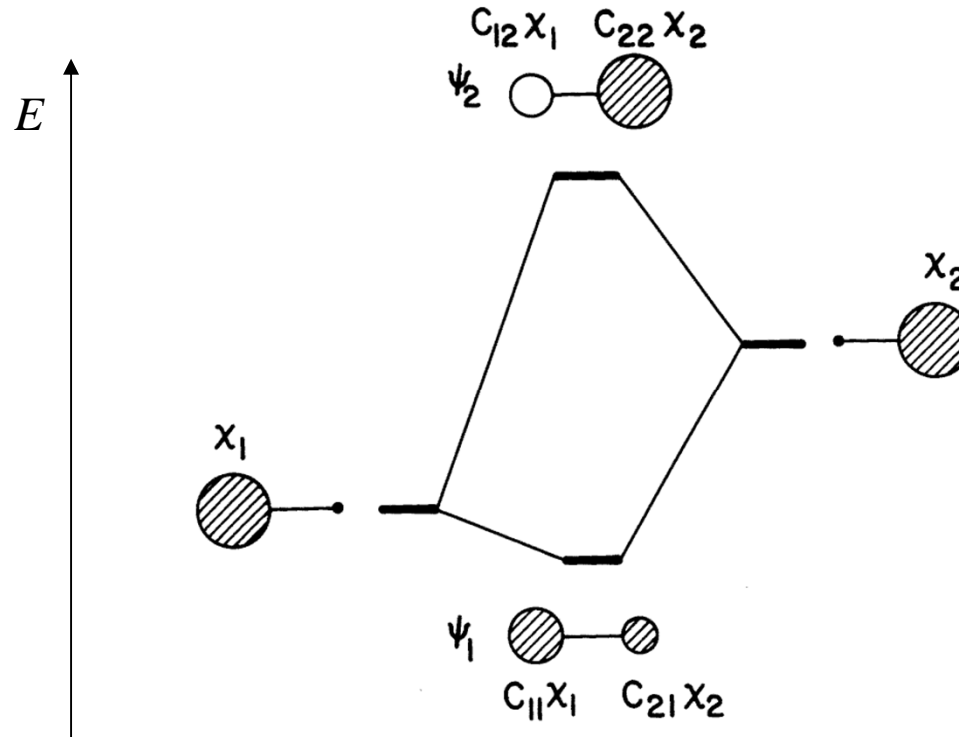
aber $C_{11} \neq C_{12}$ und die Koeffizienten der AO C_{mi} ($m =$ Laufzahl des **AOs** im i -ten MO, $i =$ Laufzahl des **MOs**) sind in energetisch höherliegenden Orbitalen größer.

Daher sind antibindende Orbitale stärker destabilisiert als die bindenden stabilisiert werden.



Einfluss der Elektronegativität auf die energetische Lage der MOs

2.) Konstruktion von ψ_1 und ψ_2 aus zwei nicht-entarteten Atomorbitalen (AO) χ_1 und χ_2 .

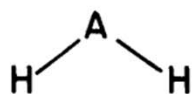
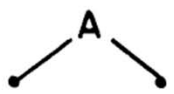


Beachten Sie:

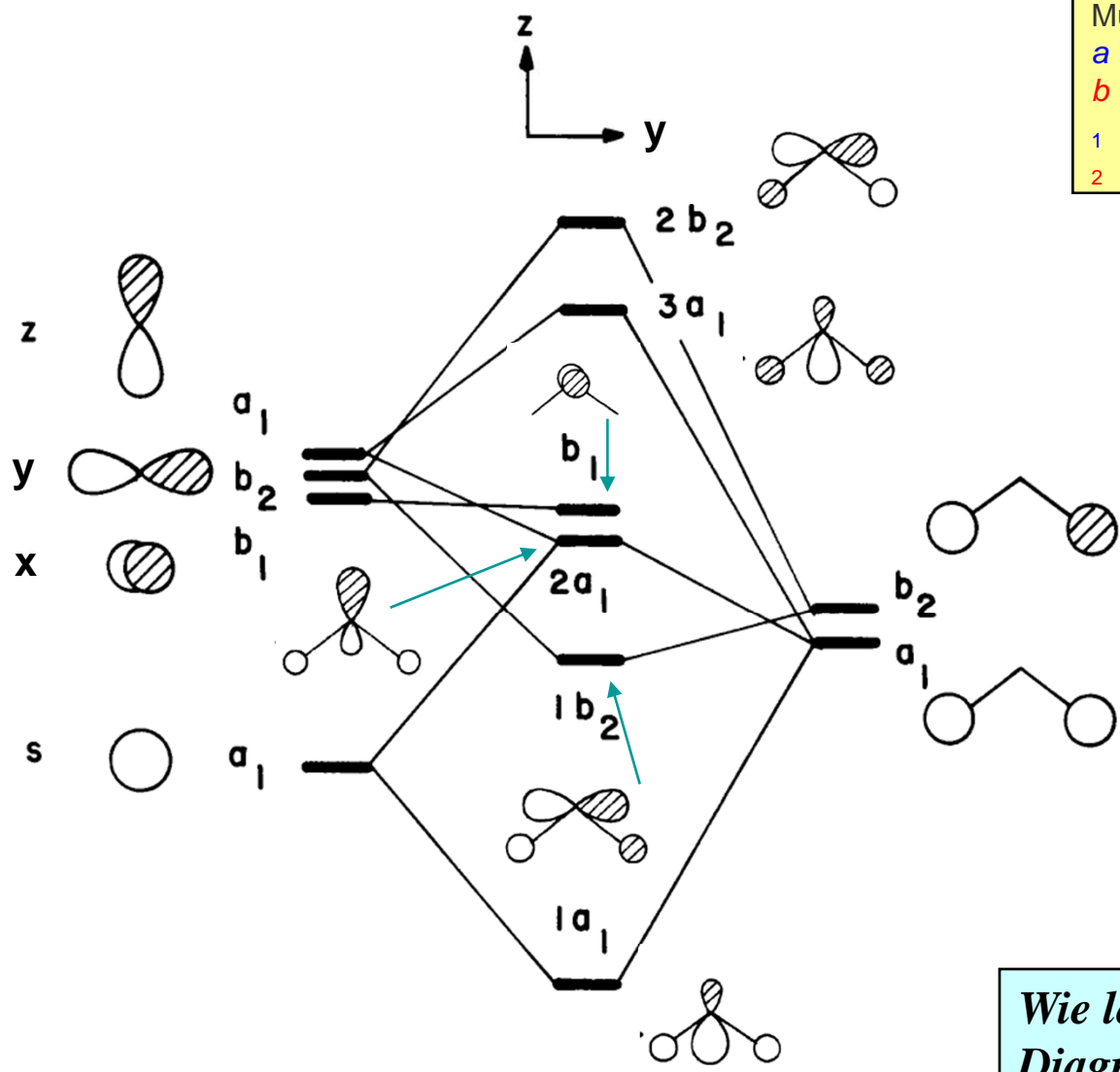
In das energetisch niedriger liegende Orbital χ_1 wird χ_2 nun mit einem kleineren Koeffizienten $C_{21} < C_{11}$ in bindender Weise eingemischt, in das energetisch höher liegende Orbital χ_2 wird χ_1 mit einem kleineren Koeffizienten $C_{12} < C_{22}$ in anti-bindender Weise eingemischt.

Die Koeffizienten unterscheiden sich um so stärker, je ungleicher e_1 und e_2 .

Zurück zum H₂O...



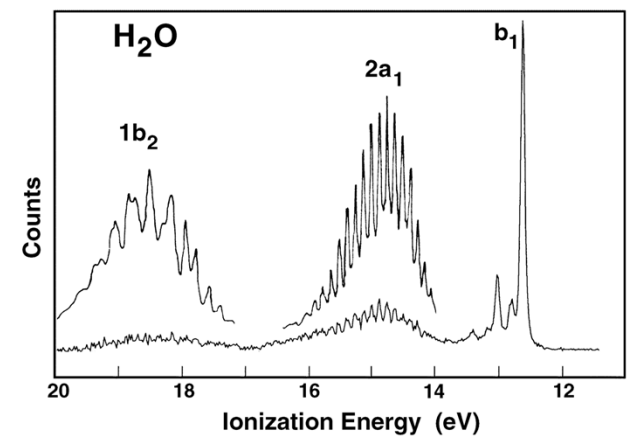
C_{2v}



Mulliken-Symbolik der MOs in C_{2v} -Symmetrie:
a symmetrisch bzgl. C_2 -Achse
b antisymmetrisch bzgl. C_2 -Achse
1 symmetrisch bzgl. Spiegelebene σ_v
2 antisymmetrisch bzgl. Spiegelebene σ_v

In Übereinstimmung mit dem Experiment

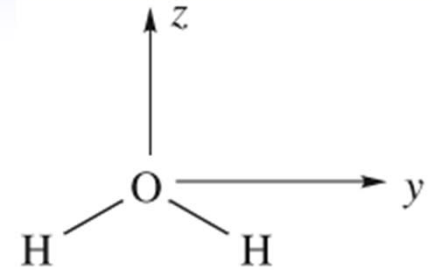
The PE spectrum of water is quite different:



Wie leite ich mir ein solches MO-Diagramm her?

Die Methode der Ligandengruppenorbitale und ihre Anwendung auf dreiat. Moleküle

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
A_1				
A_2			-	-
B_1		-		-
B_2		-	-	



Kurz zur Mulliken-Symbolik

1. A und B sind eindimensional, nur Charaktere 1 und -1
2. A wechselt nicht, B wechselt das Vorzeichen bei einer C_n -Operation
3. Index g besagt, dass unter der Operation i das Vorzeichen nicht wechselt, Index u: es wechselt das Vorzeichen.
4. Index 1 bzw. 2 bedeutet, dass das Vorzeichen nicht ($_1$) bzw. doch ($_2$) ändert, wenn eine C_2 -Operation senkrecht zur C_n -Hauptachse ausgeführt wird (alternativ auch σ_v wenn keine C_2 vorhanden)
5. ' bzw. " besagen, dass sich das Vorzeichen nicht (') bzw. doch (") ändert, wenn eine σ_h -Operation ausgeführt wird.
6. die irreduziblen Darstellungen E und T sind zwei- und dreidimensional (entartet).