

La simmetria

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

Che in generale esista una relazione strettissima tra la simmetria di un sistema e le sue proprietà è addirittura stabilito dal principio di Neumann-Curie, che afferma che: "La simmetria di un fenomeno fisico esprime la simmetria della causa che lo produce". Questo principio può essere espresso in modo ancora più chiaro dal famoso aforisma di Curie che dice: "E' la riduzione della simmetria che crea i fenomeni fisici".

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

Di fatto di una molecola ci interesserà soprattutto la disposizione spaziale dei nuclei. Questi saranno assimilati a dei punti che saranno fissati rigidamente nelle loro posizioni a dare una figura geometrica, che sarà appunto il modello, definita dalla

lunghezza dei legami e dagli angoli semplici o diedri tra i legami. Si noti che il tipo di legame (non l'ibridizzazione degli atomi), la sua polarizzazione, la sua molteplicità non entrano assolutamente in gioco in questa discussione, ed infatti potremmo trascurare del tutto i legami e non disegnarli affatto, visto che ci interessa solo la posizione dei nuclei atomici.

Un'altra imposizione che dovremo fare nei confronti del modello riguarda la scelta dello stato energetico della molecola in osservazione: nella realtà le molecole si muovono, i legami vibrano, possiamo permetterci di descrivere tutto questo. Sarà pertanto opportuno, quando logicamente necessario e rilevante, definire in quale stato energetico stiamo osservando e vogliamo descrivere la molecola: di solito lo faremo allo stato fondamentale, cioè allo stato di minima energia, ma non sempre sarà così. Sarà bene accennare qui allora alla stretta interconnessione tra osservazione di un fenomeno e tempo necessario per l'osservazione stessa: è chiaro che non posso con uno strumento che ha un tempo di risposta di secondi osservare fenomeni che avvengono nel volgere di pico-secondi. È ovvio che in questo caso vedrò solo una situazione mediata, e dovrò tenerlo ben presente prima di trarre conclusioni affrettate. Così parlerò di simmetria istantanea e di simmetria mediata, ma anche questo solo quando necessario, e potrò valutare anche simmetrie diverse nei due casi. Poniamoci quindi di fronte a un modello di una molecola: valutare la simmetria di un qualunque oggetto è qualcosa di intuitivo. È però evidente che per strutture complesse non ci si può basare solo sull'intuizione, che per altro si può o non si può possedere. Ecco che avremo bisogno di particolari criteri e di tutto un processo mentale da seguire: applicandolo con assiduità non solo a molecole ma anche ad oggetti comuni se ne può diventare padroni e si può riconoscere la simmetria degli oggetti quasi automaticamente.

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

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

- **Centro di inversione**

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

Elemento	Operazione	Simbolo
Asse di rotazione semplice	Rotazione	C
Piano di riflessione	Riflessione	σ
Asse di roto-riflessione	Rotazione/Riflessione	S
Centro di inversione	Inversione	<i>i</i>

Quando si esegue un'operazione di simmetria su un modello di una molecola si individua l'elemento di simmetria associato all'operazione: un modello possiederà un certo elemento di simmetria se eseguendo l'operazione di simmetria si otterrà un modello del tutto indistinguibile dall' originale (senza ulteriori spostamenti, traslazioni, riflessioni, rotazioni o altro), o in altre parole un modello sovrapponibile all'originale. In pratica il punto occupato da un certo nucleo della molecola prima dell'esecuzione dell'operazione di simmetria dovrà essere occupato dopo l'operazione da un nucleo identico. E' ovvio che certi nuclei (geometricamente punti o luoghi di punti) possono non muoversi durante l'operazione di simmetria, nei confronti della quale saranno definiti invarianti. Questi luoghi di punti che rimangono "fermi", che non si spostano, giacciono sull'elemento stesso e lo identificano.

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

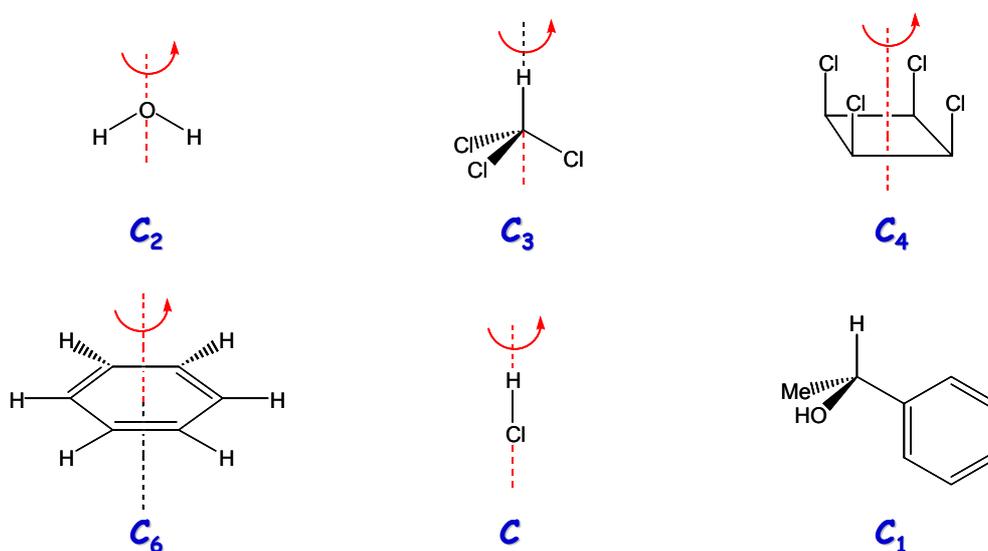
Ogni **isometria** è il prodotto di una o più operazioni di riflessione che è l'isometria

fondamentale: cioè combinando opportunamente una serie di riflessioni si possono generare tutte le operazioni e definire tutti gli elementi di simmetria. Tuttavia non mi pare il caso qui di entrare nel dettaglio di questo tipo di genesi, anche perché di fatto uno non si mette a costruirsi gli elementi di simmetria ma ne verifica l'esistenza con operazioni intuitive. Definiamo quindi i vari elementi facendo riferimento alle operazioni di simmetria ad essi associate.

Asse di rotazione semplice o proprio C_n

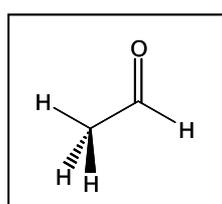
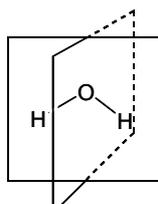
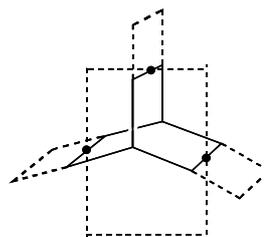
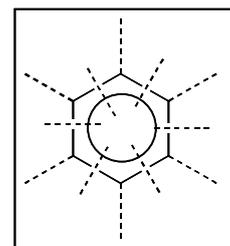
Un asse proprio di rotazione, indicato con il simbolo C_n , è un asse che passa per l'oggetto in esame (nel nostro caso la molecola, ma non necessariamente per un atomo o per un legame) tale per cui una rotazione di $360^\circ/n$ gradi intorno a quell'asse (con n compreso tra 1 e infinito) mi riporta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

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



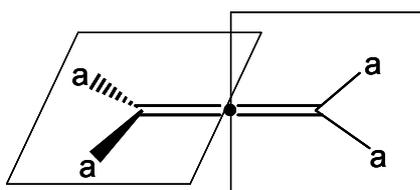
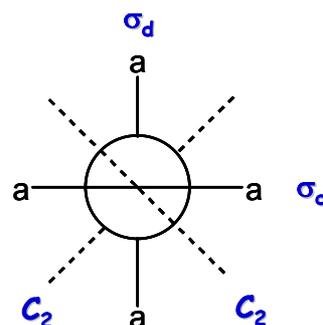
Piano di riflessione σ

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

 1σ  2σ  4σ  7σ

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

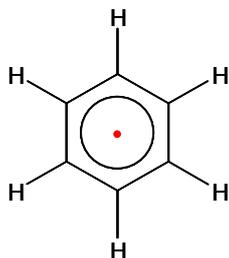
E' ovvio che una molecola può avere nello stesso tempo piani ed assi: sarà quindi importante vedere le relazioni geometriche che esistono tra questi due elementi di simmetria, e in particolare tra il piano e l'asse di ordine maggiore. L'asse (e chiaro che si parla solo di assi di ordine $n \geq 2$) può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

 2σ 

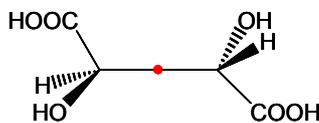
Tutte le molecole planari hanno almeno un piano di simmetria, appunto il piano molecolare. Tutte le molecole lineari hanno infiniti piani verticali, ma possono avere un piano perpendicolare al C_∞ solo se sono molecole cilindriche. Solo la sfera ha infiniti assi di ordine infinito e infiniti piani.

Centro di inversione i

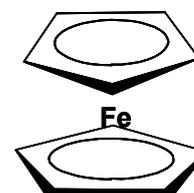
Un centro di inversione, indicato con il simbolo i , è un punto di una molecola tale per cui muovendosi su una retta in direzioni opposte partendo da quel punto si incontrano gli stessi atomi ad uguali distanze. In pratica operare un'inversione significa sistemare sul centro di inversione l'origine di un sistema di assi cartesiani e trasformare il punto x,y,z nel punto $-x,-y,-z$. A differenza degli altri elementi di simmetria il centro di inversione è unico. Ovviamente non sarà molto comune, e potrà coesistere con -altri elementi. Ad esempio il baricentro del benzene è un centro di inversione che non coincide né con atomi né con legami. Il punto di mezzo del legame C_2/C_3 dell'acido meso tartarico sfalsato è centro di inversione. L'atomo di ferro del ferrocene sfalsato è un centro di inversione coincidente con un atomo.



i nel vuoto



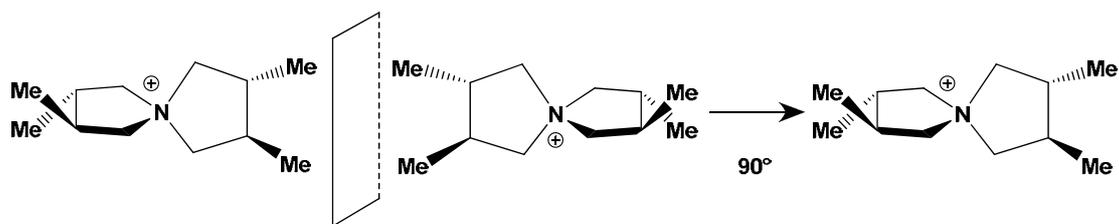
i su un legame



i su un atomo

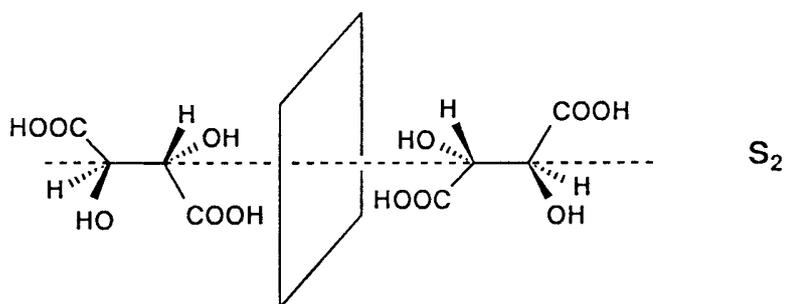
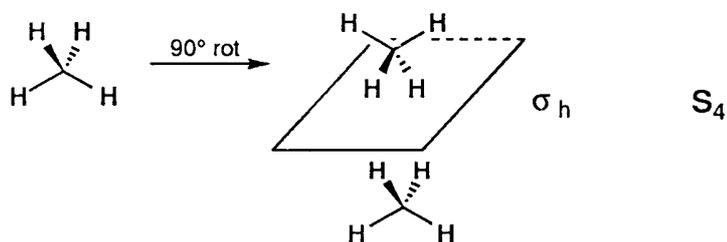
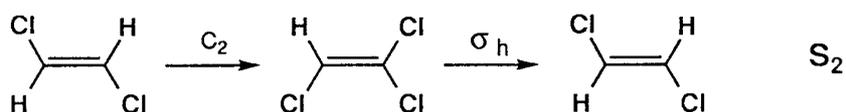
Asse di roto-riflessione o improprio S_n

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



Si noti che l'unico punto invariante di una molecola S_n ($n > 2$) non è centro di inversione. È chiaro che la speciale combinazione asse/piano rende l'ordine dell'asse S molto importante. Se $n=1$ allora S_1 è equivalente a σ , mentre se $n=2$ S_2 è equivalente a i , come si dimostra con l'acido meso-tartarico.

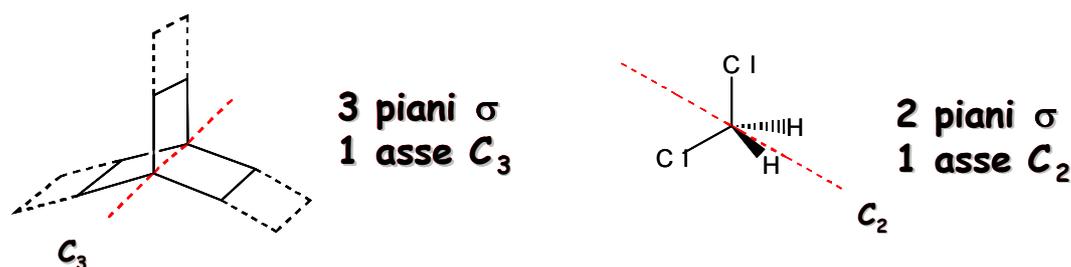
Per familiarizzarsi con l'asse di roto-riflessione si può anche fare l'operazione su molecole che hanno altri elementi di simmetria come il trans-dicloroetilene (S_2) e il metano (S_4), in cui l'asse di roto-riflessione è coestensivo con un C_2 .



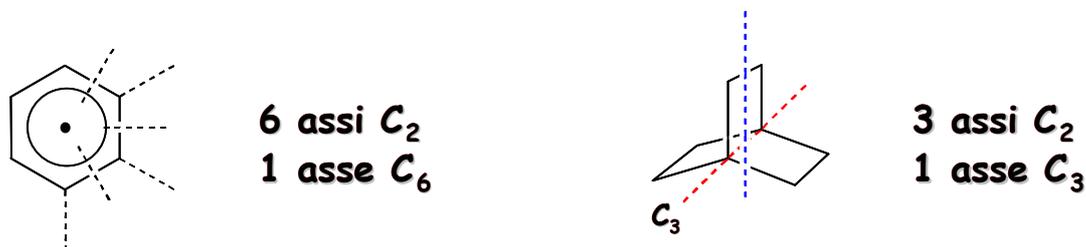
Il fatto che con un asse S si possano esprimere anche piani e centri, rispettivamente per $n=1$ e $n=2$, ci basta per distinguere le molecole tra quelle che hanno almeno un elemento di simmetria esprimibile con un asse improprio e quelle che hanno solo assi propri. Ritourneremo per esteso più avanti sull'importanza di questa osservazione. Ora dobbiamo imparare a riconoscere le relazioni esistenti tra gli elementi di simmetria e quindi a classificare rapidamente una molecola rispetto alla sua simmetria. Le

relazioni tra gli elementi di simmetria aiutano a riconoscere tutti gli elementi di simmetria presenti in una molecola basandosi sull'osservazione dell'esistenza di alcuni di essi. Vediamo di seguito alcuni esempi.

Se una molecola ha n piani di simmetria che si intersecano con un angolo di $180^\circ/n$, avrà allora anche un asse C_n colineare con l'intersezione dei piani. Di conseguenza se un piano contiene un asse di ordine n ci sono sicuramente $n-1$ piani che contengono quell'asse.



Se una struttura ha n assi C_2 che si intersecano ad angoli di $180^\circ/n$, allora ci sarà anche un asse C_n perpendicolare ai C_2 e che passa sempre per l'intersezione. Analogamente a prima, se ci sono un C_n e un C_2 ci saranno anche $n-1$ C_2 perpendicolari al C di ordine maggiore.



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

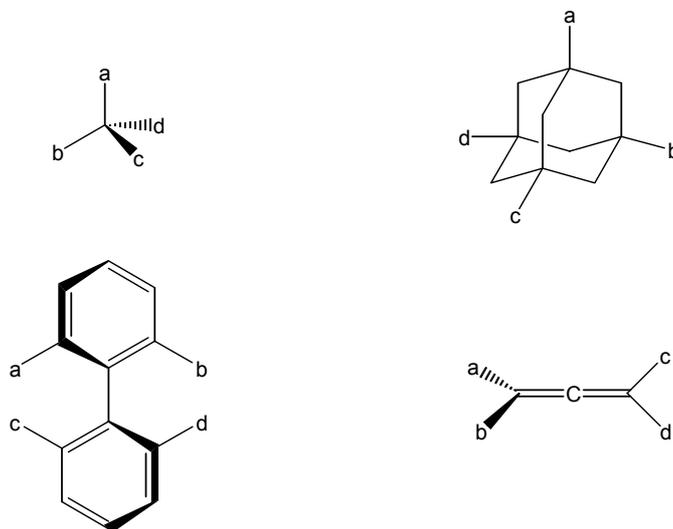
I gruppi puntuali sono 32, di cui solo 16 di piena rilevanza per il chimico organico. I gruppi puntuali possono essere divisi in due grandi classi cui tutte le molecole appartengono: l'appartenenza ad una delle due classi ha conseguenze fondamentali sulle proprietà della molecola, come vedremo più avanti. La grande distinzione è fatta tra quei gruppi puntuali che comprendono solo elementi di simmetria rotazionale semplice, cioè solo assi C_n , e quelli che hanno almeno un elemento di simmetria rotazionale impropria, cioè almeno un asse S_n con $n \geq 1$. Piani σ , assi S_n e centri i sono

detti **elementi di simmetria del secondo ordine**, mentre gli assi C_n sono del **primo ordine**.

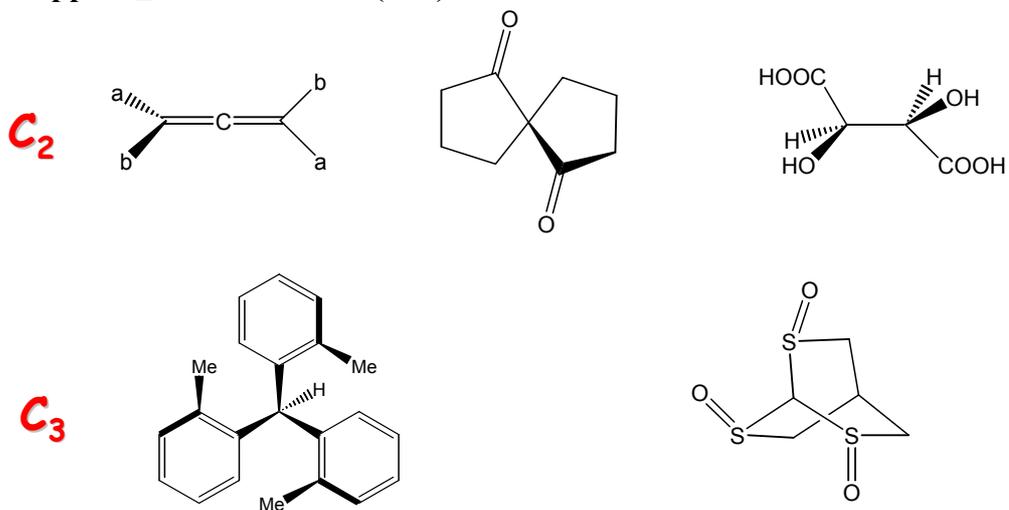
Esaminiamo ora i vari gruppi puntuali facendo alcuni esempi ed indicando gruppo per gruppo tutti gli elementi di simmetria presenti.

Gruppi puntuali con solo elementi di simmetria del primo ordine

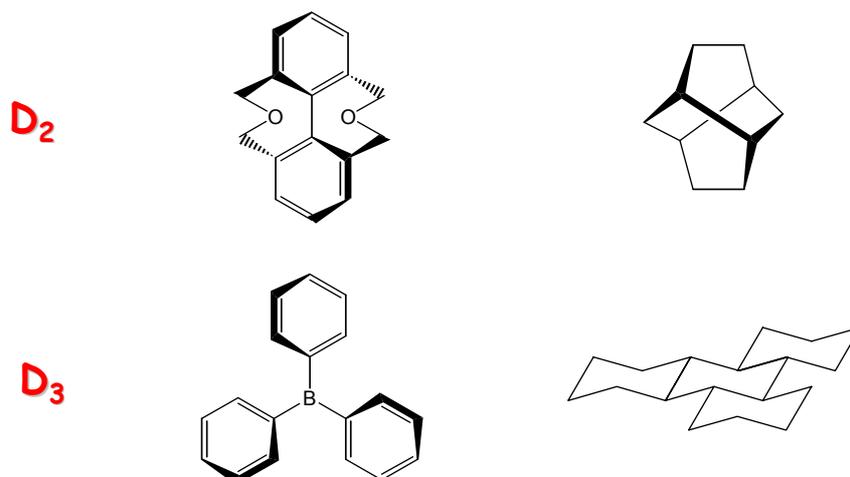
Gruppo C_1 Elementi 1 C_1 - Molecole asimmetriche



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



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

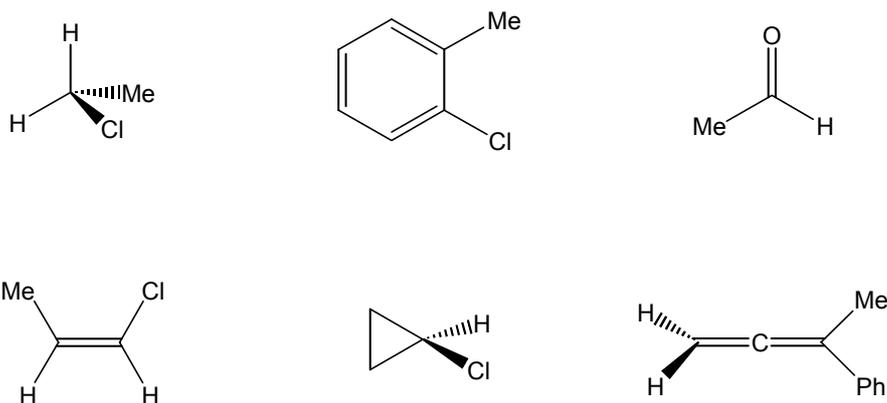


Ci sono un asse σ ed n assi C_2 perpendicolari al C_n che si intersecano tra di loro con angoli $180/n$.

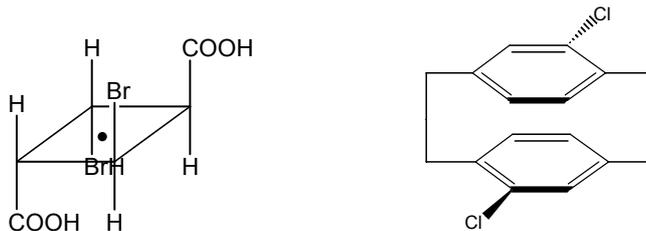
Ci sono altri gruppi puntuali privi di elementi di simmetria del secondo ordine. Sono però *point groups* speciali che riguardano molecole estremamente rare e particolari. Verranno discussi più avanti insieme alle molecole che appartengono ai gruppi puntuali dei solidi platonici.

Gruppi puntuali con elementi di simmetria del secondo ordine

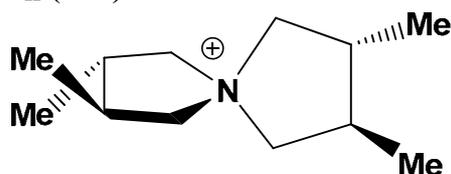
Gruppo C_s Elementi $s=S_1$ solo un piano



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



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

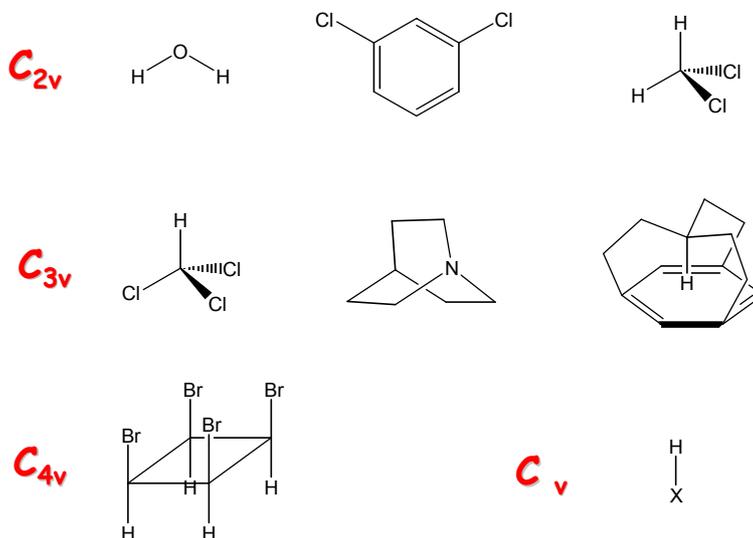


Lo spirano di McCasland visto prima e' uno dei pochissimi esempi.

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

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

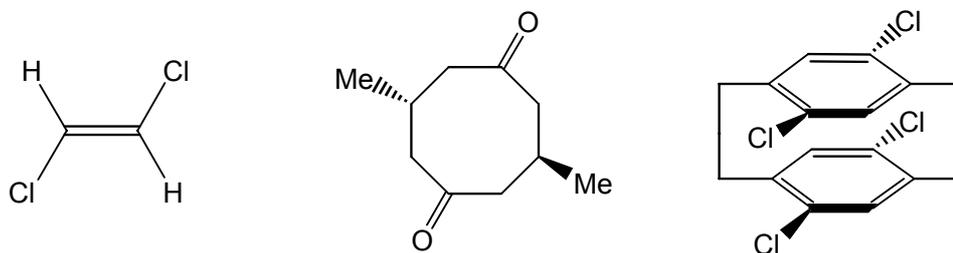
Simmetria di grandissima diffusione. Per $n=\infty$, le molecole sono coniche.



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

Anche questa e' una simmetria molto diffusa.

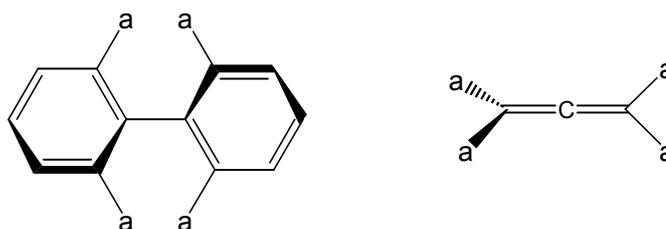
C_{2h}



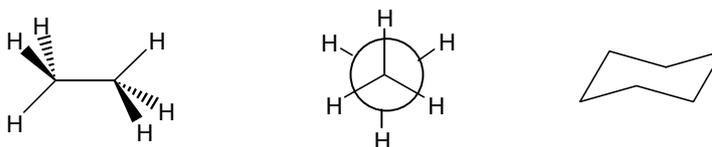
Gruppo D_{nd} Elementi $1 C_n + nC_2 + n\sigma_d$ per n =dispari c'è anche i

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

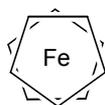
D_{2d}



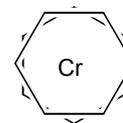
D_{3d}



D_{5d}

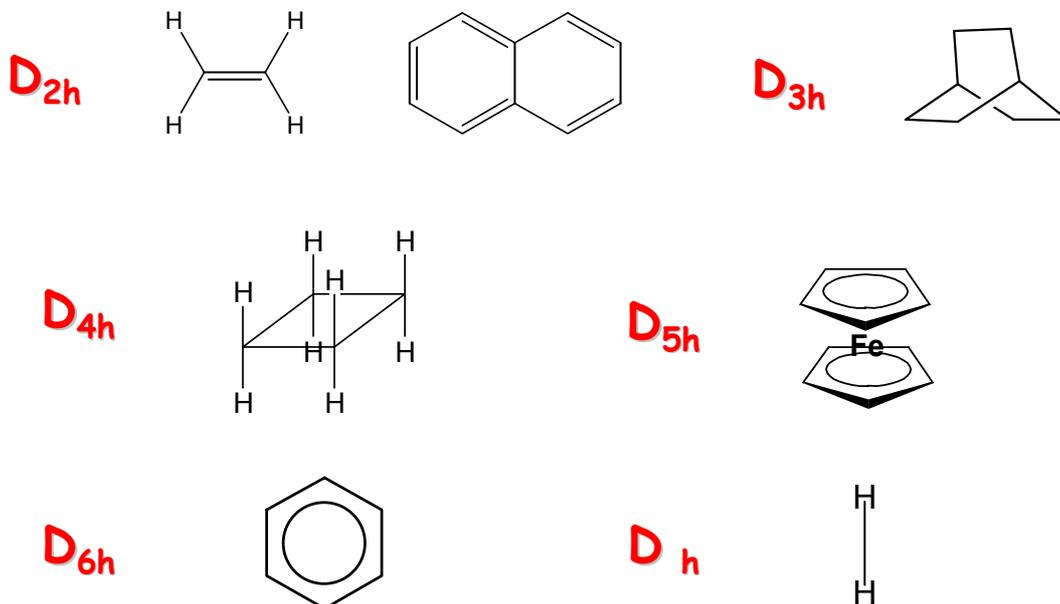


D_{6d}



Gruppo D_{nh} Elementi $1 C_n + n C_2 + n \sigma_v + \sigma_h$ Gruppo ad altissima simmetria

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



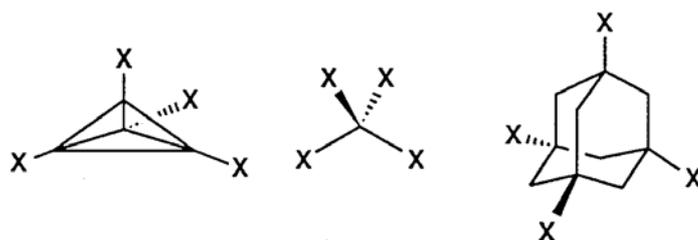
Gruppi puntuali speciali: i solidi platonici

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

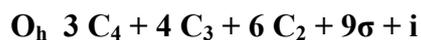
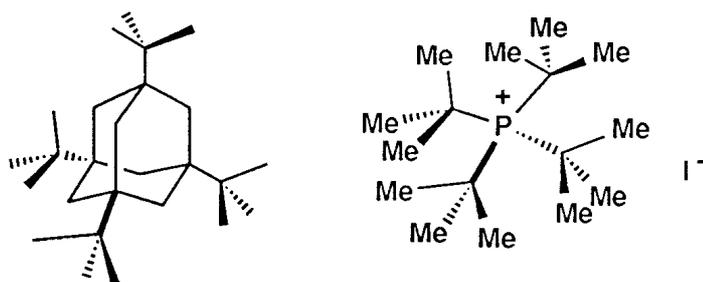
T_d

$4 C_3 + 3 C_2 + 6 \sigma$

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

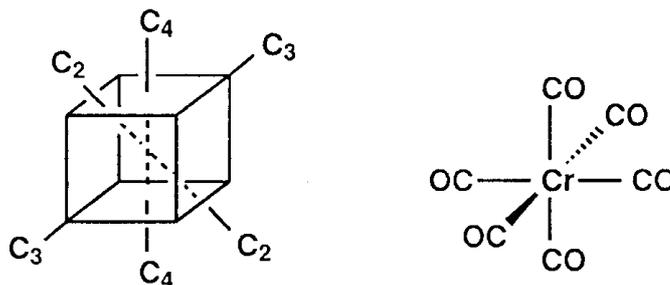


Se da una struttura T_d elimino i sei piani e mantengo gli assi, ottengo una molecola dissimmetrica del cui gruppo puntuale fanno parte solo elementi di simmetria del primo ordine. La sua simmetria sarà T con i soli quattro assi C_3 e i tre assi C_2 . Ciò si può ottenere per esempio sostituendo agli idrogeni metinici quattro metili che però non sono né sfalsati né eclissati, ma tutti ruotati di un certo angolo e nella stessa direzione. Il tetraterbutilfosfonio ioduro e il tetratrimetilsililsilano sono esempi realmente sintetizzati di tali molecole.



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

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



Non sono noti esempi di molecole O, cioè di molecole ottaedriche dissimmetriche.

E' invece nota una molecola dodecaedrica a simmetria I_h chiamata appunto dodecaedrano, preparata da Paquette con un lavoro di anni. Questa molecola possiede una pletera di elementi di simmetria, (6 C_s, 10 C₃, 15 C₂, 15 σ, i), che non staremo ad illustrare.

Per finire il discorso sui solidi platonici e la loro simmetria, ricordo che la sfera e' classificata K_h possedendo infiniti piani ed infiniti assi di ordine infinito, nonché l'ovvio centro di inversione. Per due articoli sull'argomento affascinante delle molecole ad alta simmetria, ma prive di elementi di simmetria del secondo ordine si veda: Farina & Morandi, *Tetrahedron* 1974, 30, 1819 e Nakazaki, *Top. Stereochem.* 1984, 15, 199.

Gruppi Puntuali Principali

Gruppi Chirali		Gruppi Achirali	
Tipo di gruppo	Elementi	Tipo di gruppo	Elementi
C ₁	Nessun elemento di simmetria (asimmetrico)	C _s	σ
C _n	C _n (n > 1) (dissimmetrico)	S _n	S _n (n pari)
D _n	C _n n C ₂ (dissimmetrico)	C _{nv}	C _n , n σ _v
		C _{nh}	C _n , σ _h
		D _{nd}	C _n , n C ₂ , n σ _n
		D _{nh}	C _n , n C ₂ , n σ _v , σ _h
		T _d	4 C ₃ , 3 C ₂ , 6 σ
		O _h	
		K _h	Tutti gli elementi di simmetria