

# PC II

## Kinetik und Struktur

Kapitel 5

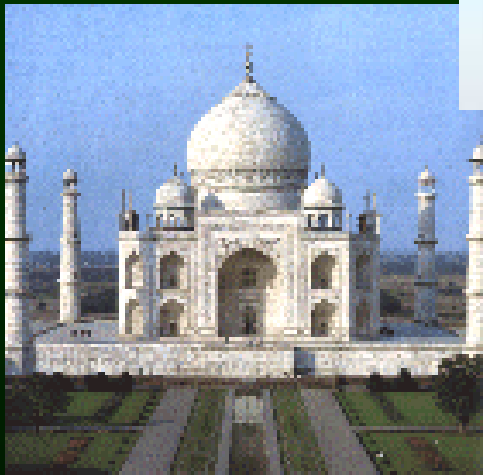
# Symmetrie



**Symmetrie – Wozu?**

**Symmetrieoperationen, Punktgruppen, Charakterentafeln  
Symmetrie von Molekülen, Orbitalen, Schwingungen**

# Was ist Symmetrie ?



# *Symmetrie - Anwendung & Nutzen!*

- **Integrale** - Wann sind bestimmte Integrale = 0 ?
- **Schwingungen von Molekülen**
- **IR, UV/VIS-Spektroskopie** - Auswahlregeln (Bandenzahl)
- **NMR-Spektroskopie** - Anzahl Resonanzen
- **MO-Theorie** der chemischen Bindung
- **Liganden**
- **Kristallographie** – Strukturanalyse (zusätzliche Symmetrieeoperation: Translation..)
- **Literatur verstehen** - Gebrauch von Symmetriesymbolen ist in der chemischen Literatur etabliert.

# Symmetrie und Erhaltungssätze

Homogenität der Zeit  $\rightarrow$

*Erhaltung der Energie*

( $t \rightarrow t_0 + t$  beeinflusst nicht die Bewegungsgleichungen)

Homogenität des Raums  $\rightarrow$

*Erhaltung des Impulses*

Isotropie des Raums  $\rightarrow$

*Erhaltung des Drehimpulses*

# Was ist Symmetrie und was sind Symmetrieoperationen ?

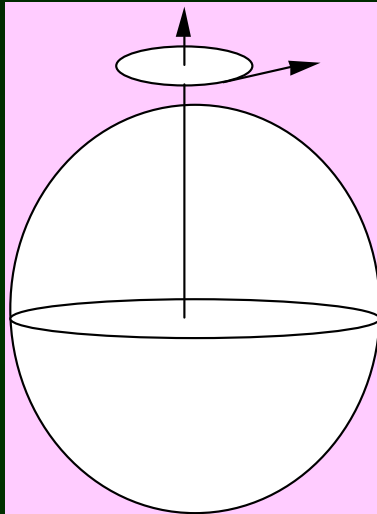
Eine Aktion, die das Objekt genauso aussehen läßt wie vor dieser Transformation, wird *Symmetrieoperation* genannt.

Typische Symmetrieoperationen sind **Spiegelung**, **Rotation**,  
und **Inversion**.

# Symmetrie - empirisch

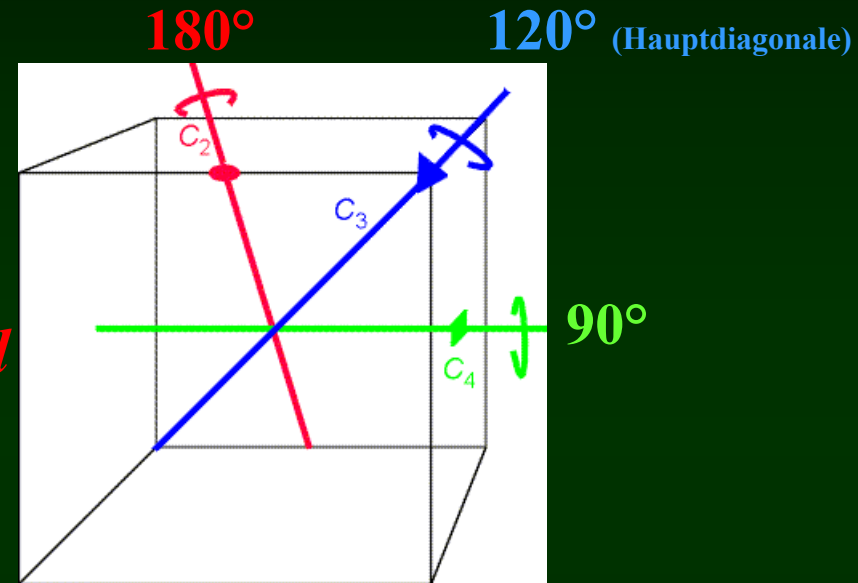
Körper zeigen unterschiedliche Symmetrieeigenschaften

*Kugel*



Jede Rotation um Achse bringt Kugel wieder auf Deckung mit sich selbst

*Würfel*



Ausgewählte Symmetrieelemente des Würfels (Rotationsachsen)

→ *geringere* Symmetrie als Kugel

*Systematische Behandlung: Gruppentheorie*

# Symmetrie

*Symmetrioperationen:*

**Drehung**

**Spiegelung**

**Inversion**

**zueinander**

**ueinander**

Zu jeder **Symmetrioperation** gibt es ein zugehöriges **Symmetrieelement**

**Punkt**

**Ebene**

**Achse**

→ zusätzlich noch weitere Symmetrioperationen

# Symmetrie

Zu jeder Symmetrieoperationen gibt es ein entsprechendes Symmetrieelement: eine **Ebene**, eine **Linie** oder einen **Punkt**. So erfolgt beispielsweise eine **Rotation** um eine **Achse**, eine **Spiegelung** an einer **Ebene** und eine **Inversion** an einem **Punkt**.

Einige Objekte sind „symmetrischer“ als andere: Eine Kugel ist symmetrischer als ein Würfel, da sie gleich aussieht nach Rotation um irgendeinen Winkel, während ein Würfel nur dann unverändert aussieht, wenn er um bestimmte Winkel ( $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ ) um genau festgelegte Achsen (zentrale Achse zwischen gegenüberliegenden Flächen, Hauptachsendiagonale und Mittenhalbierende gegenüberliegender Seiten) gedreht wird.

Auch Moleküle bleiben bei bestimmten Symmetrieoperationen unverändert.  
**NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CBrClF.**

**Wir klassifizieren die Moleküle nach ihrem *gemeinsamen Satz von Symmetrieelementen*.**

So können wir die oben beschriebenen molekularen und spektroskopischen Eigenschaften bestimmen.

# Symmetriesymbol gibt Strukturinformation

Ein Symbol wie etwa  $D_{4h}$  kann eine präzisere und eindeutigere Strukturinformation vermitteln, als dies mit vielen Worten möglich wäre. So erlaubt die Aussage, dass das  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion  $D_{4h}$ -Symmetrie besitzt, die Schlussfolgerungen, dass es

- a) planar gebaut ist,
- b) alle Ni-CN-Gruppen linear sind,
- c) die C-Ni-C-Winkel alle  $90^\circ$  betragen und
- d) die vier CN-Gruppen sowie die vier Ni-C-Bindungen streng äquivalent sind.

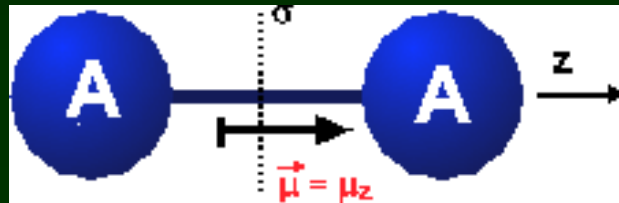
# Symmetrie und Eigenschaften

Die Symmetrie bestimmt die Eigenschaften der Materie.

Beispiel: *Elektrisches Dipolmoment* eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls:

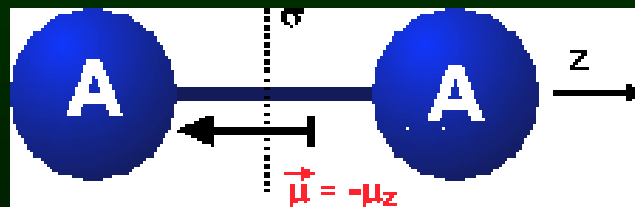
**Annahme:**

das Molekül A-A hat ein Dipolmoment  $\mu$  parallel zur positiven z-Achse:



**Symmetrieschlussfolgerung:**

A-A muss das gleiche Dipolmoment  $\mu$  in entgegengesetzter Richtung (-z) haben :



**Fazit:**

Das Molekül hat *kein Dipolmoment*, d.h.  $\mu_z = 0!$

# Symmetrie und Spektroskopie

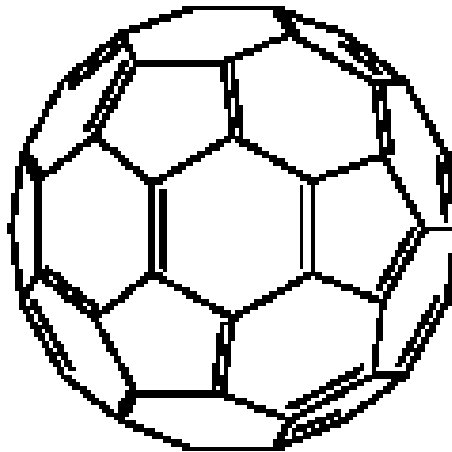
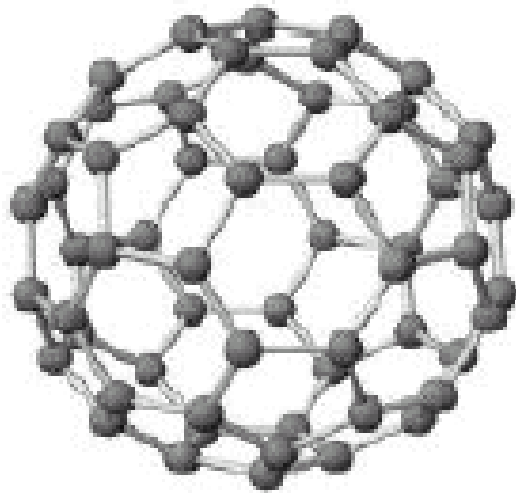
## Schlussfolgerung:

Das Molekül  $A_2$  besitzt kein Dipolmoment, d.h.  $\mu_z = 0!$

Vibration oder Rotation von homonuklearen zweiatomigen Molekülen können **nicht** mit Licht angeregt werden!

Die Atmosphäre ist durchsichtig und wir wissen warum!

# Symmetrie und Spektroskopie



$C_{60}$

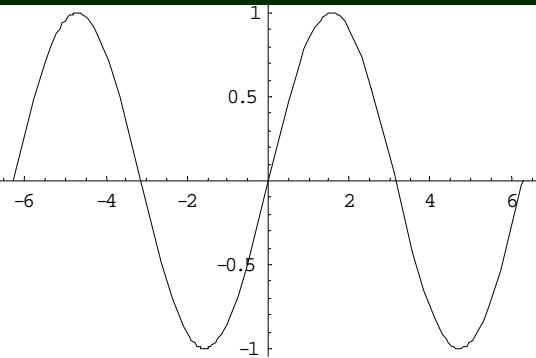


**Fullerene**  $C_{60}$

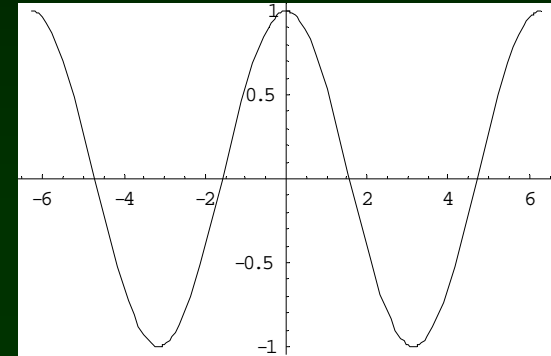
Nur 4 Schwingungsfrequenzen werden beobachtet,  
obwohl  $3N-6 = 3 \cdot 60 - 6 = 174$  Freiheitsgrade vorliegen! - Warum ?

# Symmetrie und Integrale

➤ Wenn wir die Symmetrie einer Funktion kennen, dann können wir sagen, ob das Integral Null oder ungleich Null ist (und uns damit viel Rechenarbeit sparen).



$$-\int_{-a}^{+a} \sin x \, dx = 0 \quad \int_0^{+\pi} \cos x \, dx = 0$$



Allgemein ist die (symmetrische) Integration über einer Funktion  $f(x)$ , die ungerade bezüglich eines Symmetriezentrums ist, gleich Null, z.B. gilt für  $f(x) = -f(-x)$  immer  $-\int_{-a}^{+a} f(x) \, dx = 0$

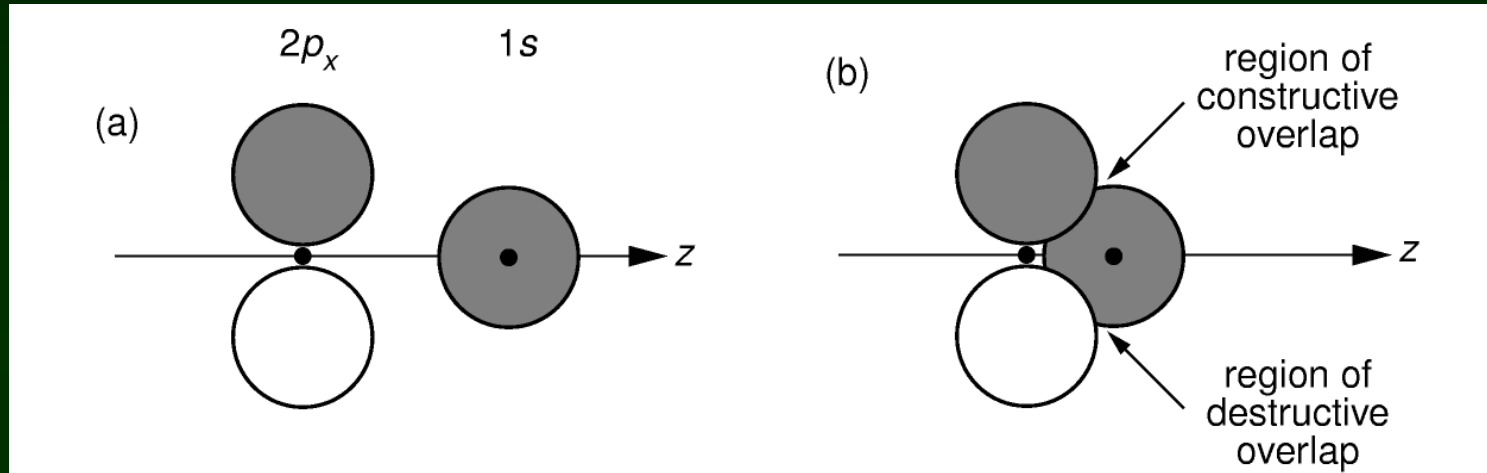
Dies gilt auch für das Produkt von Funktionen  
(gerade\*gerade = gerade; gerade\*ungerade = ungerade;  
ungerade\*gerade = ungerade; ungerade\*ungerade = gerade)

$$-\int_{-a}^{+a} (x^2) (\sin x) (\cos x) \, dx = 0, \quad \text{aber} \quad \int_a^{+a} (\sinh x)^2 (\sin x) (\tan x) \, dx \neq 0$$

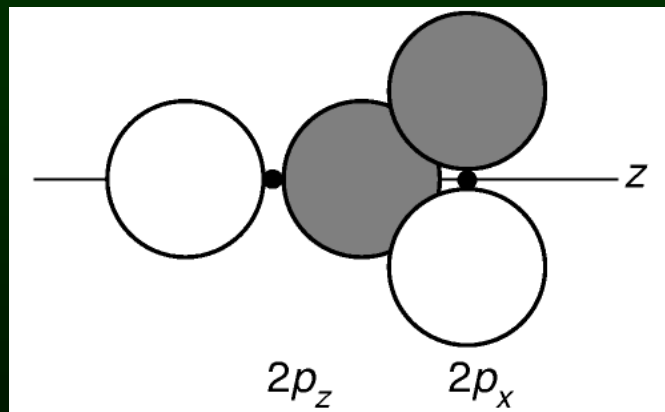
# Symmetrie und Atomorbitale

Diese Atomorbitale haben unterschiedliche Symmetrie (bezgl. der z-Achse) und können **NICHT** untereinander wechselwirken.

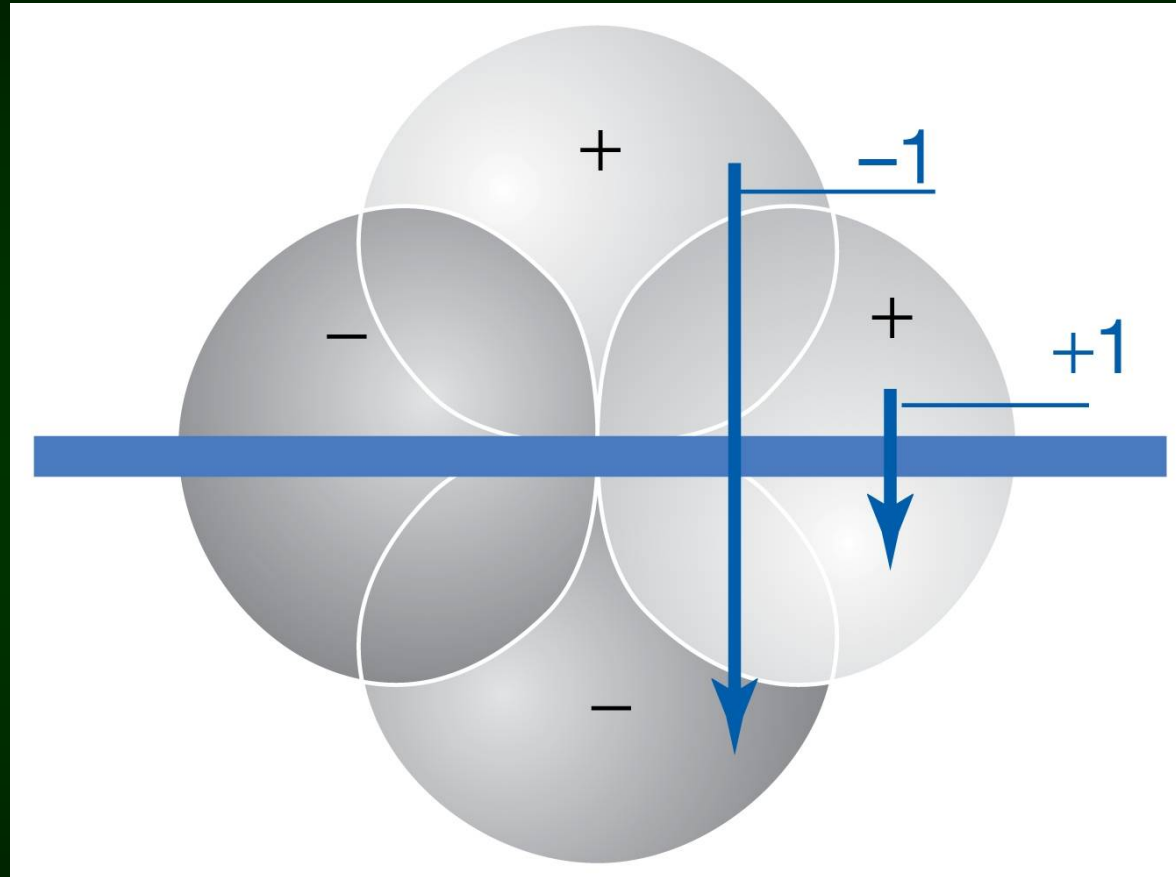
$s + p_x$



$p_z + p_x$



# Symmetrie und Atomorbitale

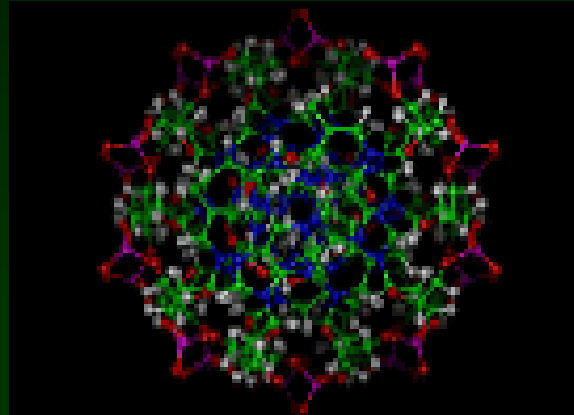


**Symmetrie zweier p-Orbitale bei Spiegelung an einer Ebene**

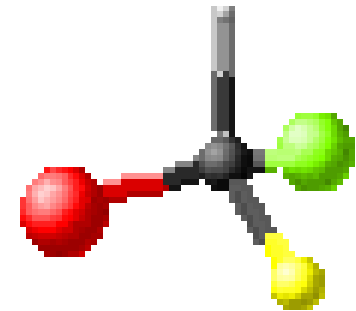
# I. Symmetrieoperationen und Symmetrieelemente: Identität, E



$C_3H_6O_3$



DNA

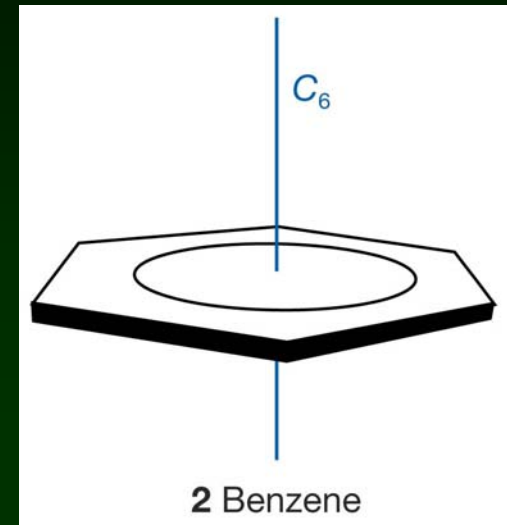
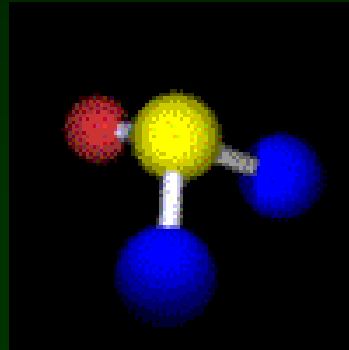
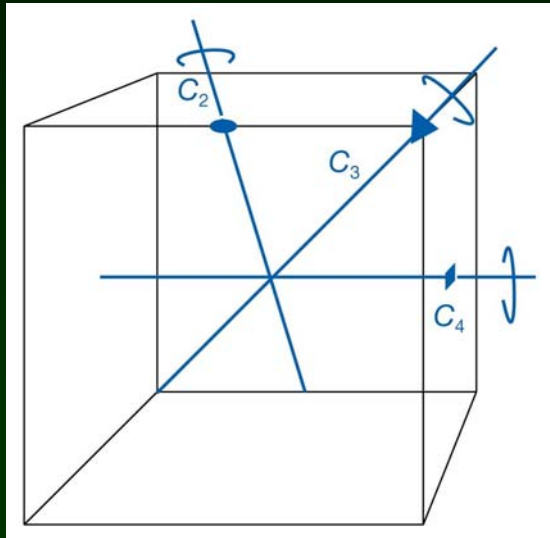


CHClBrF

Die Symmetrieoperation der **Identität**, Symbol **E**, besteht darin nichts zu tun (Rotation um  $0^\circ$ ): Jedes Objekt (Molekül) besitzt diese Symmetrieoperation.

- notwendig für vollständige Beschreibung innerhalb der Gruppentheorie  
**E = neutrales Element**

## II. Symmetrieoperation: n-zählige Rotationsachse, $C_n$



Die n-zählige Rotation um eine n-fache Symmetrieachse,  $C_n$  entspricht einer Rotation um  $360^\circ/n$ . Die Operation  $C_1$  ist eine Rotation um  $360^\circ$ , was der Identity  $E$  entspricht.

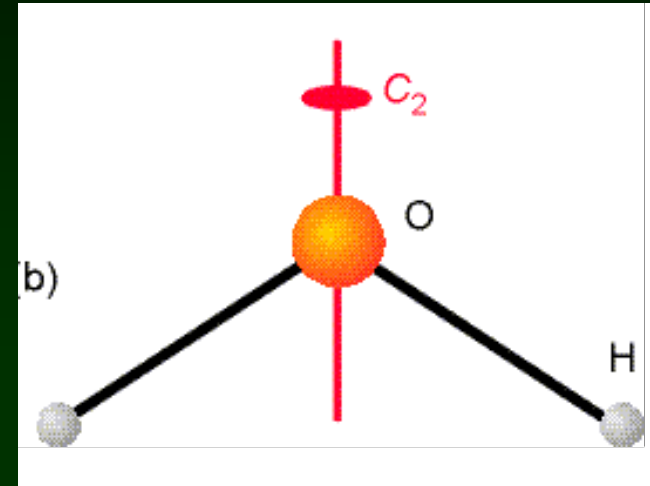
$C_6H_6$  Molekül hat eine sechszählige Achse  $C_6$  und 6 zweizählige  $C_2$ -Achsen.

Falls ein Molekül mehrere Rotations-Symmetrieachsen hat, dann wird die mit dem *größten*  $n$  **Hauptachse** genannt.

## II. Symmetrieoperation: n-zählige Rotationsachse, $C_n$

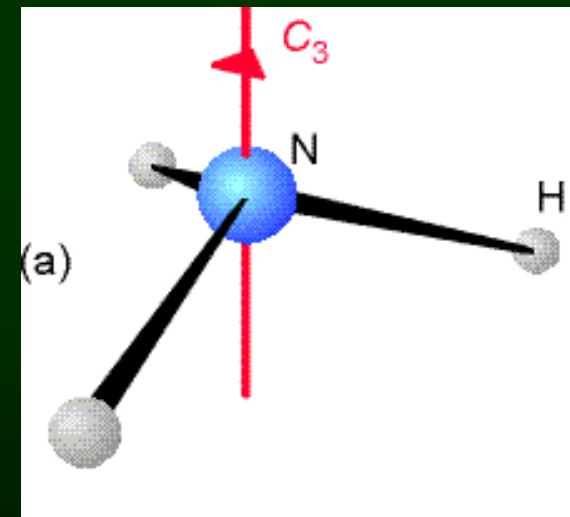
- $H_2O$  hat eine **zweizählige** Achse  
→  $C_2$ -Achse  $360^\circ/2 = 180^\circ$

Atome kommen bei Drehung um  $180^\circ$   
wieder zur **Deckung**



- $NH_3$  hat eine **dreizählige** Achse  
→  $C_3$ -Achse  $360^\circ/3 = 120^\circ$

Atome kommen bei Drehung um  $120^\circ$  ( $C_3$ )  
und  $240^\circ$  ( $C_3^2$ ) wieder zur **Deckung**

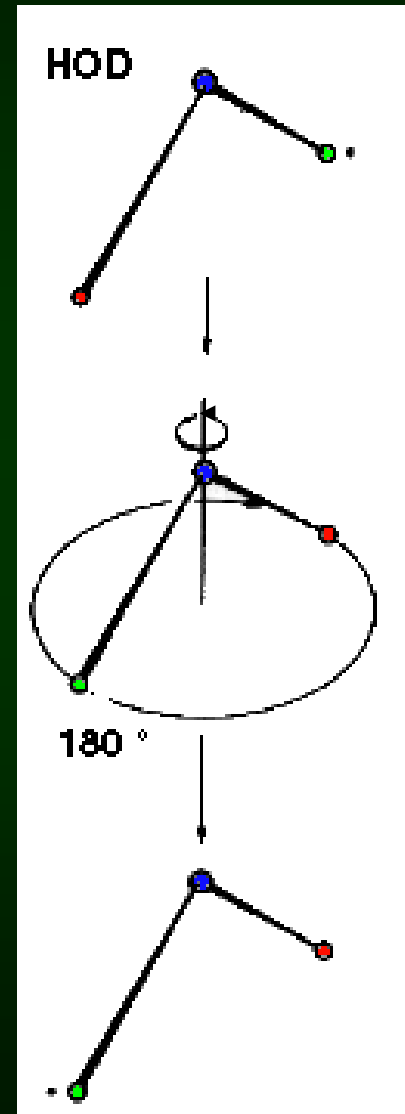
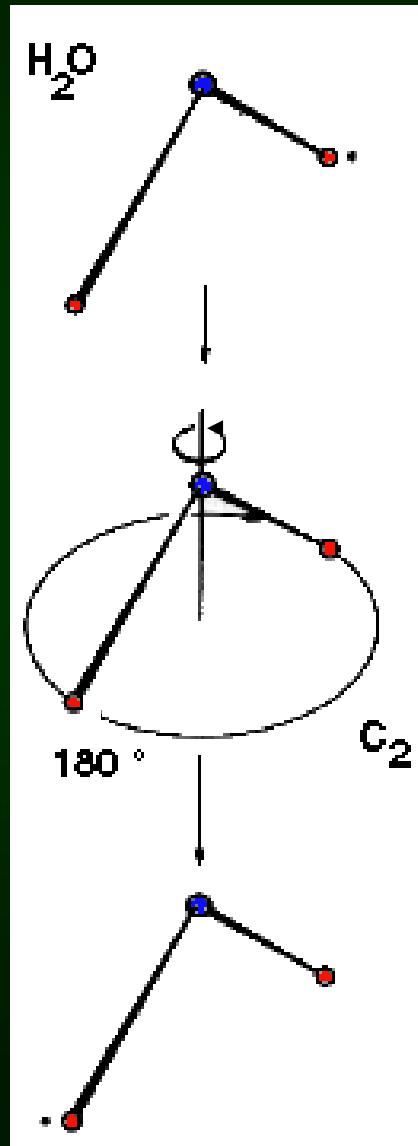


ebenso:  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  ..  $C_n$ -Achsen

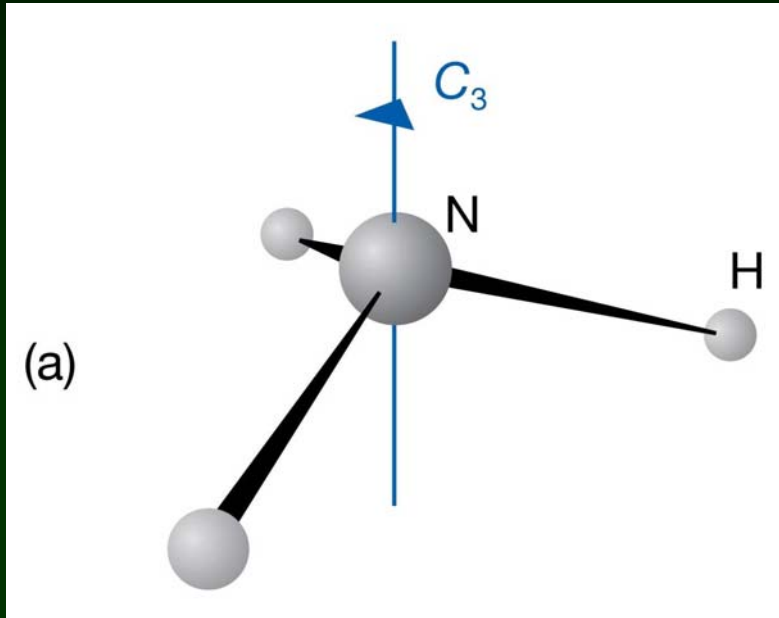
**Hauptachse: Achse höchster Zähligkeit: z-Achse**

# II. Symmetrieoperation: 2-fache Rotationsachse, $C_2$

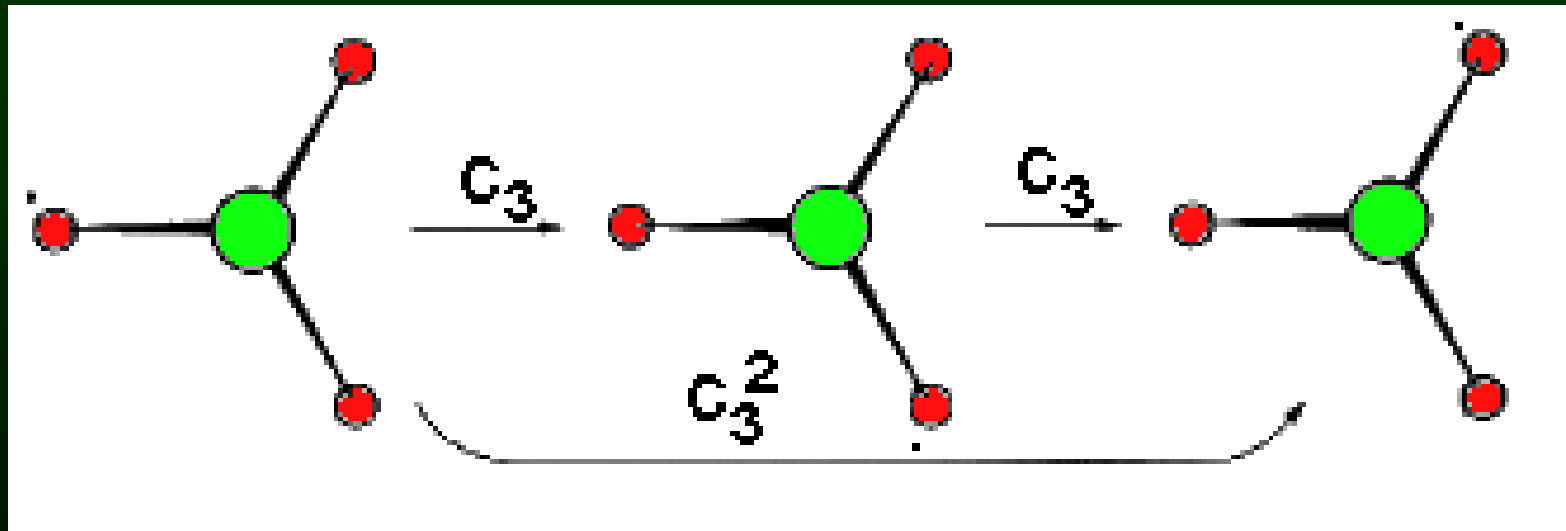
$C_2$



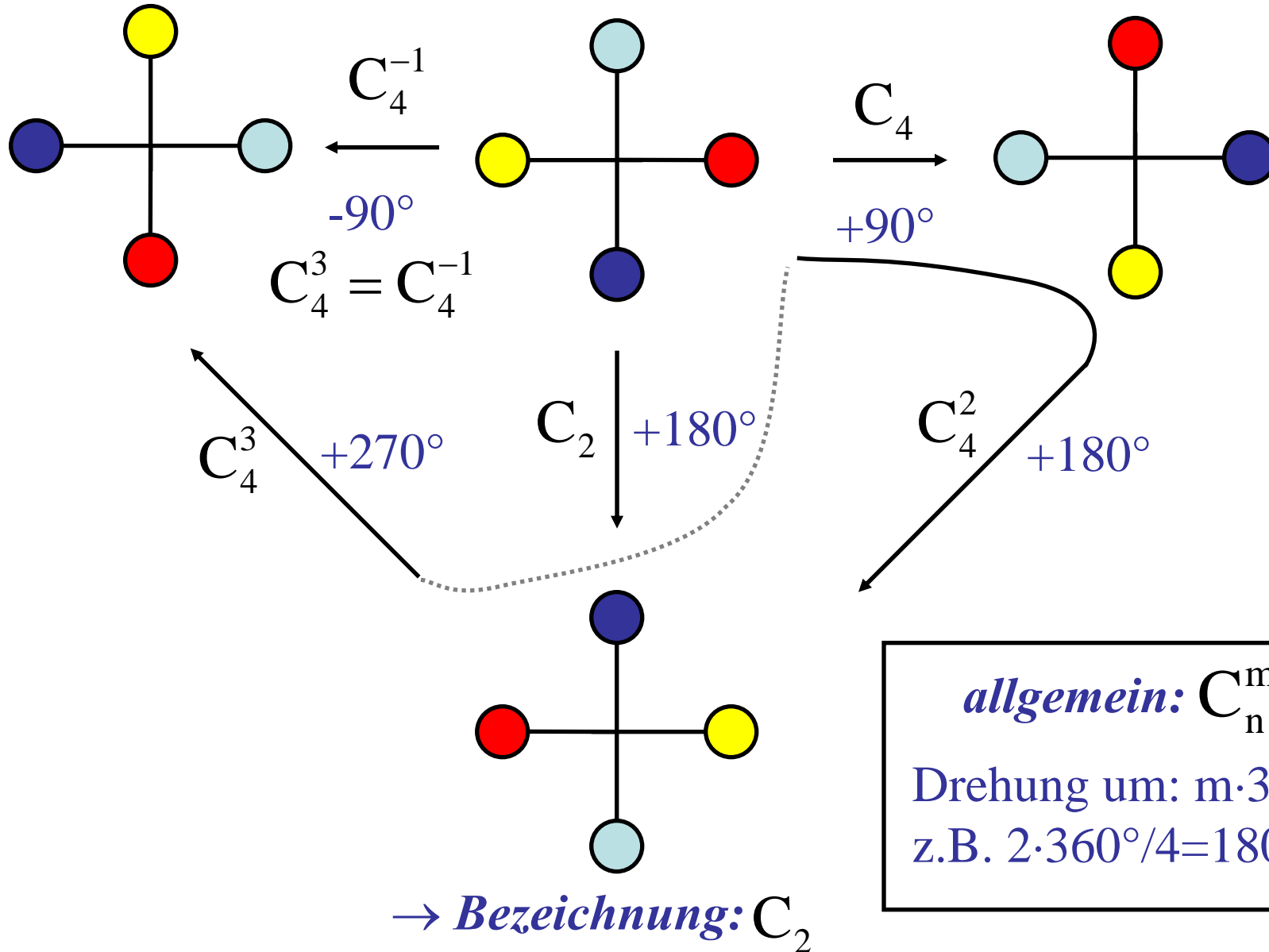
## II. Symmetrieoperation: 3-zählige Rotationsachse, $C_3$



$C_3$   
Ammoniak  $NH_3$



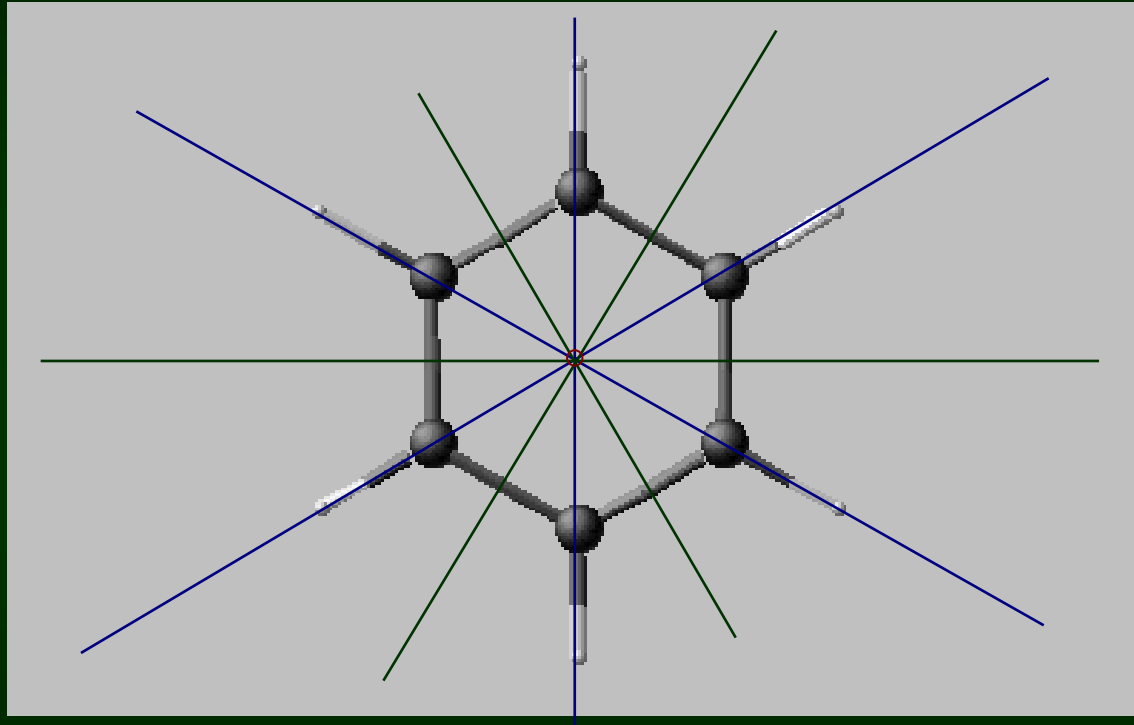
# Symmetrieoperation – Rotation $C_4$



**allgemein:**  $C_n^m$   
 Drehung um:  $m \cdot 360^\circ / n$   
 z.B.  $2 \cdot 360^\circ / 4 = 180^\circ = C_4^2$

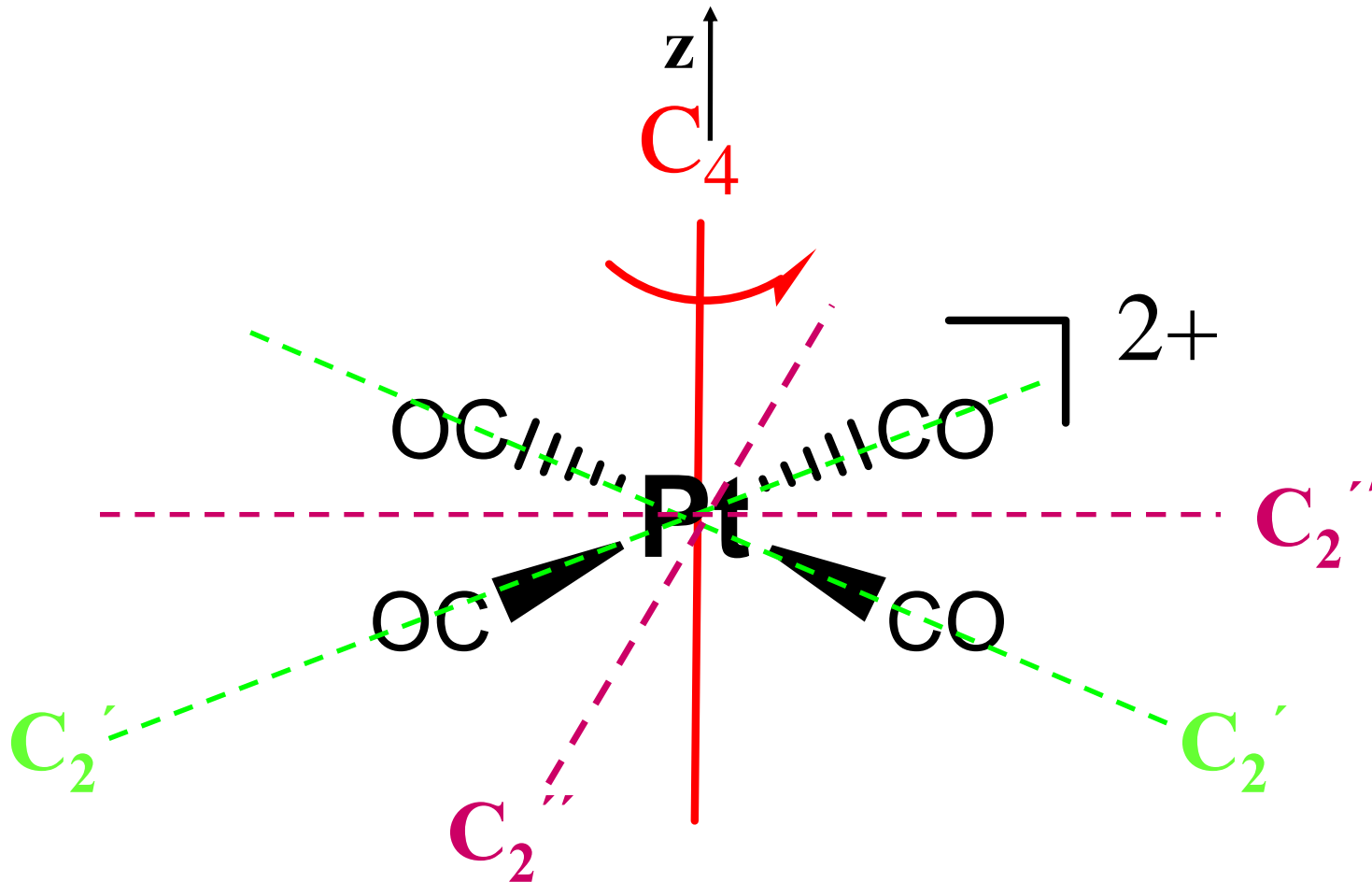
## II. Symmetrieoperationen: n-fache Rotationsachse, $C_6$

$C_6$



**Benzol: eine  $C_6$ -Achse und sechs  $C_2$ -Achsen**

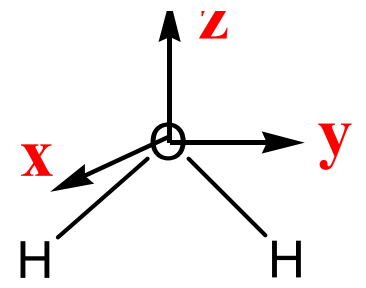
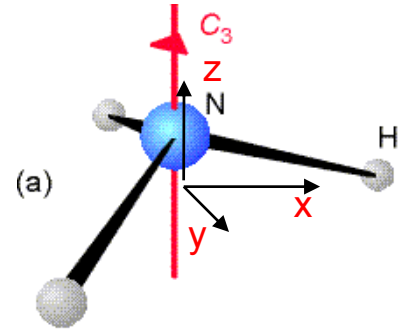
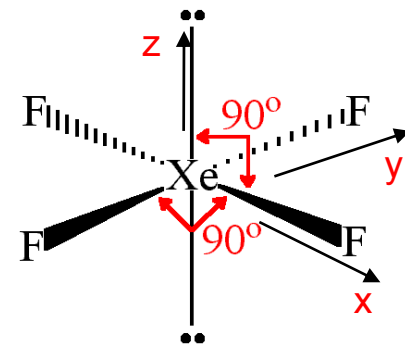
# Bezeichnung der Drehachsen



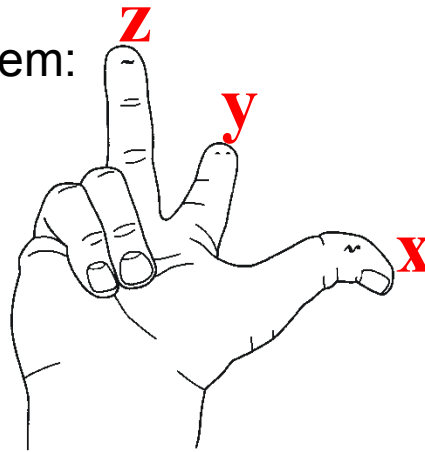
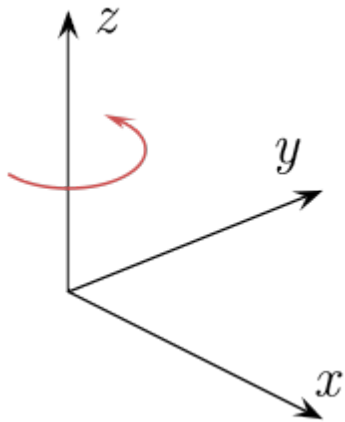
Hauptdrehachse:  $C_4 \rightarrow z$ -Achse

# Koordinatensystem

- Ursprung Zentralatom z.B.  $\text{CH}_4$  C-Atom
- Drehachse höchster Zähligkeit ist z-Achse  
*tetraedrische* Moleküle x,y,z Achsen colinear mit  $\text{C}_2$ -Achsen
- planare Moleküle
  - a) wenn z-Achse  $\perp$  auf Molekülebene ( $\text{XeF}_4$ ,  $\text{NH}_3$ )  
x-Achse beinhaltet größte Atomzahl (parallel einer Bindung)
  - b) wenn z-Achse in Ebene, dann  $x \perp$  auf Molekülebene ( $\text{H}_2\text{O}$ )

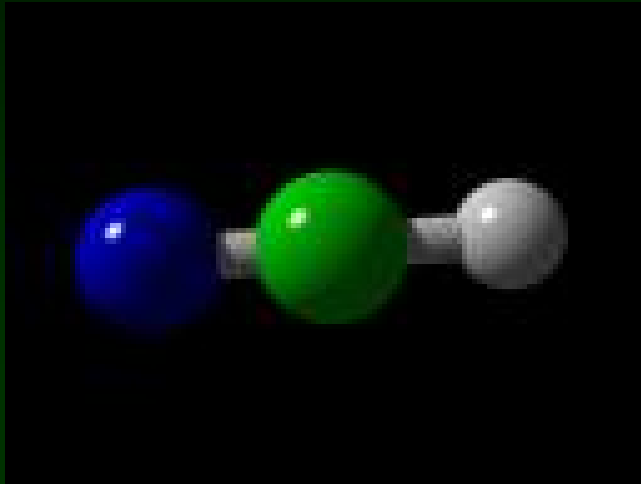


- rechtshändiges Koordinatensystem:

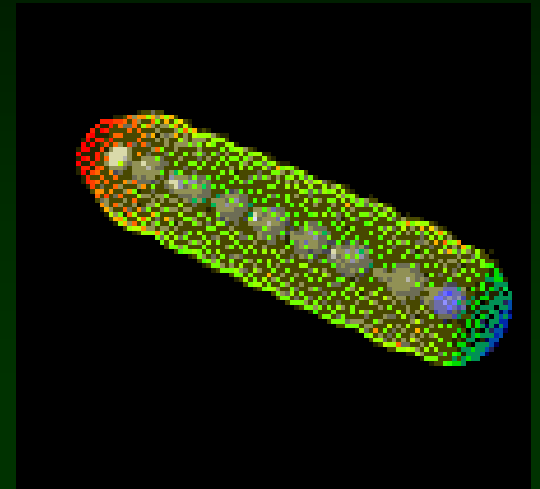


Bei der **positiven Drehrichtung** wird die positive x-Achse *auf kürzestem Wege* auf die positive y-Achse überführt (und diese bei einem räumlichen Koordinatensystem anschließend wiederum *auf kürzestem Wege* in die Richtung der positiven z-Achse).

## II. Symmetrieoperation: $\infty$ -zählige Rotation, $C_\infty$



HCN

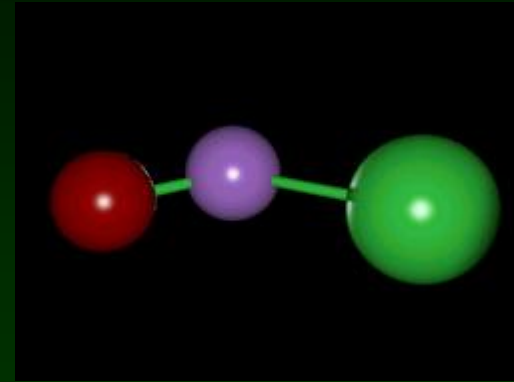


HC<sub>7</sub>N

Bei allen **linearen Moleküle** (also auch zweiatomige) ist die Molekülachse eine  $C_\infty$ -Achse, da jegliche Rotation um irgendeinen (d.h. unendlich viele) Winkel das Molekül unverändert lässt.

# III. Symmetrieoperation: Spiegelung, $\sigma$

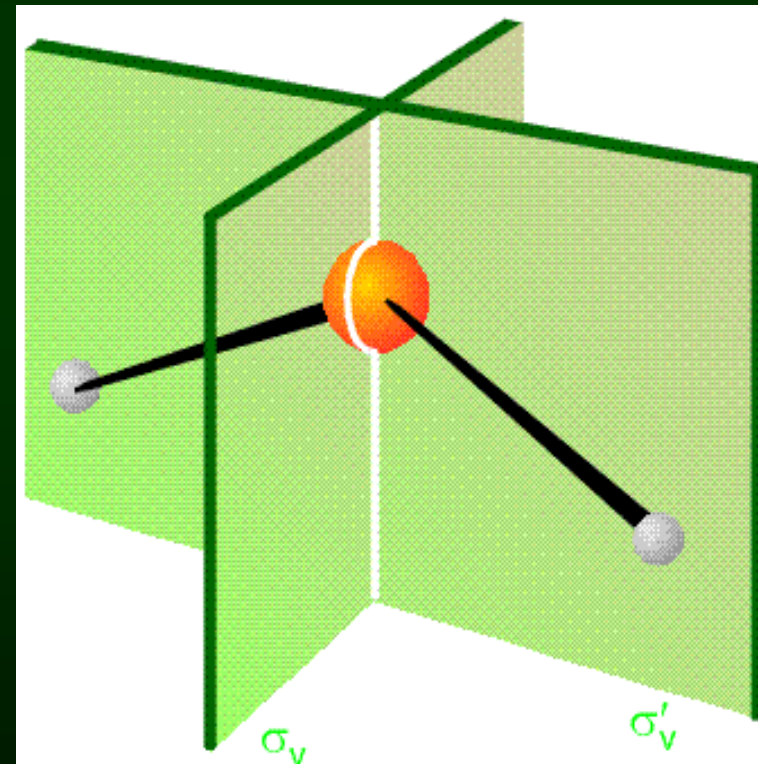
Die Spiegelung an einer Symmetrieebene wird durch  $\sigma$  beschrieben.



- Wasser  $\rightarrow$  2 Spiegelebenen
- stehen *senkrecht* aufeinander
- $\sigma_v$  and  $\sigma_v'$
- **Hauptdrehachse** (hier  $C_2$ -Achse) liegt *in* Spiegelebenen

Symmetrieelement: Ebene

Symmetrieoperation: Spiegelung

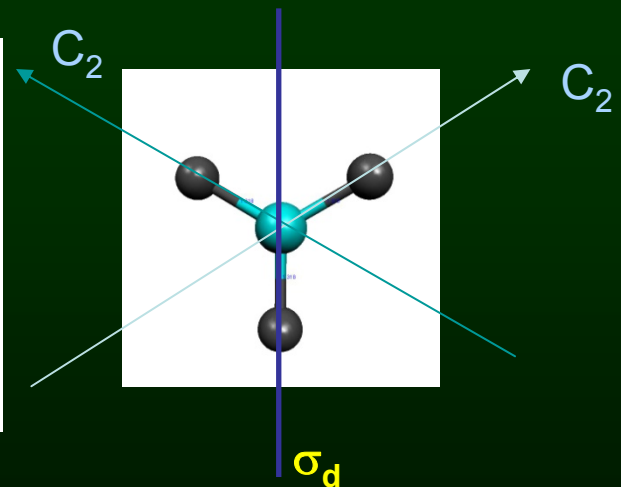
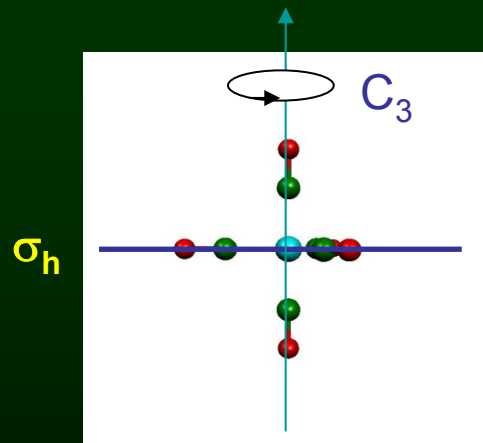
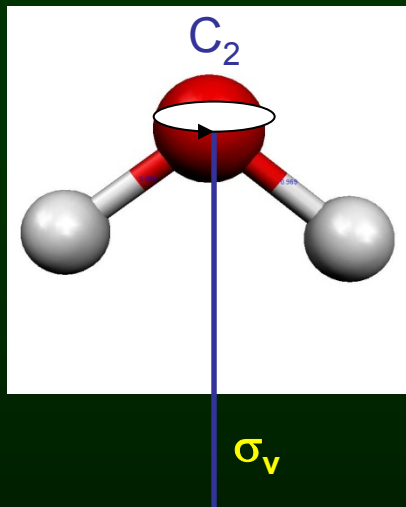


# Unterscheidung von Spiegelungen

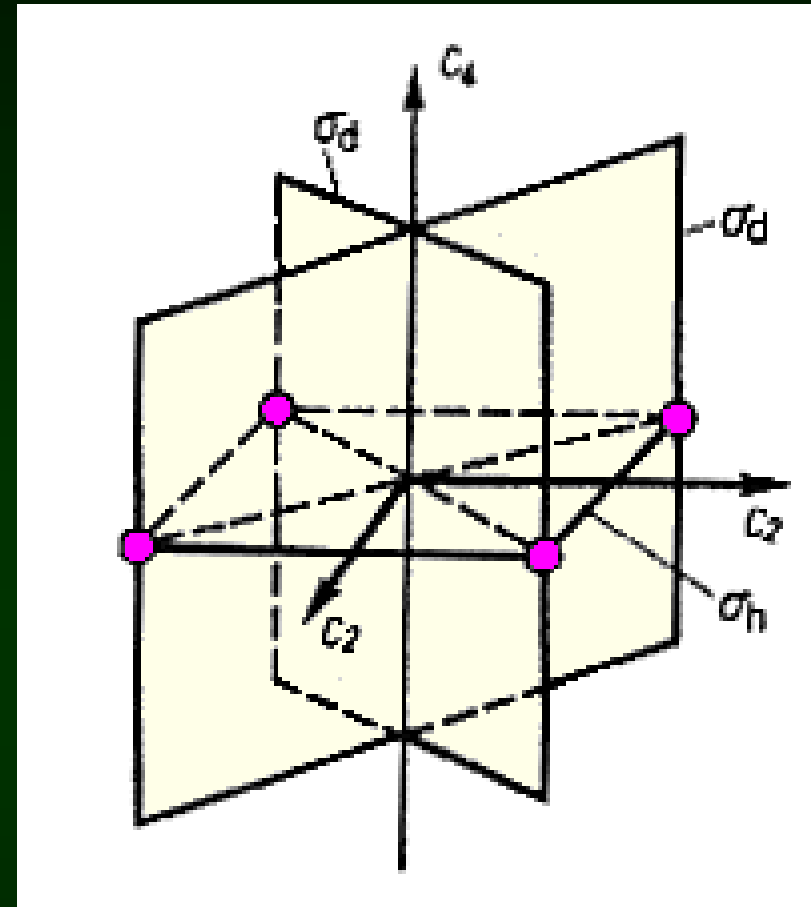
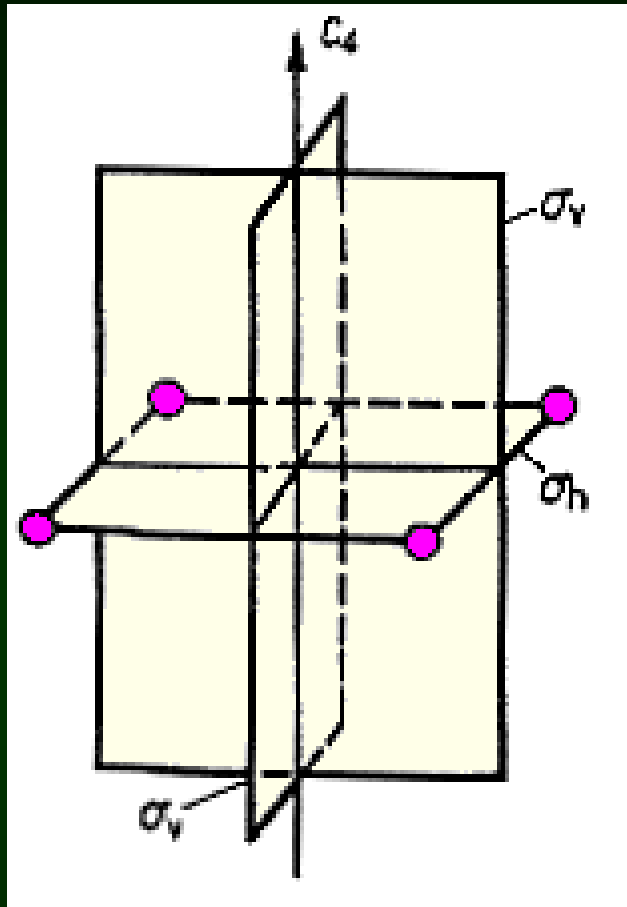
Spiegelung parallel zur Hauptdrehachse (vertikal):  $\sigma_v$

Spiegelung senkrecht zur Hauptdrehachse (horizontal):  $\sigma_h$

Besonderheit: Spiegelung in Diederenebene, also in der Winkelhalbierenden zweier  $C_2$ -Achsen:  $\sigma_d$

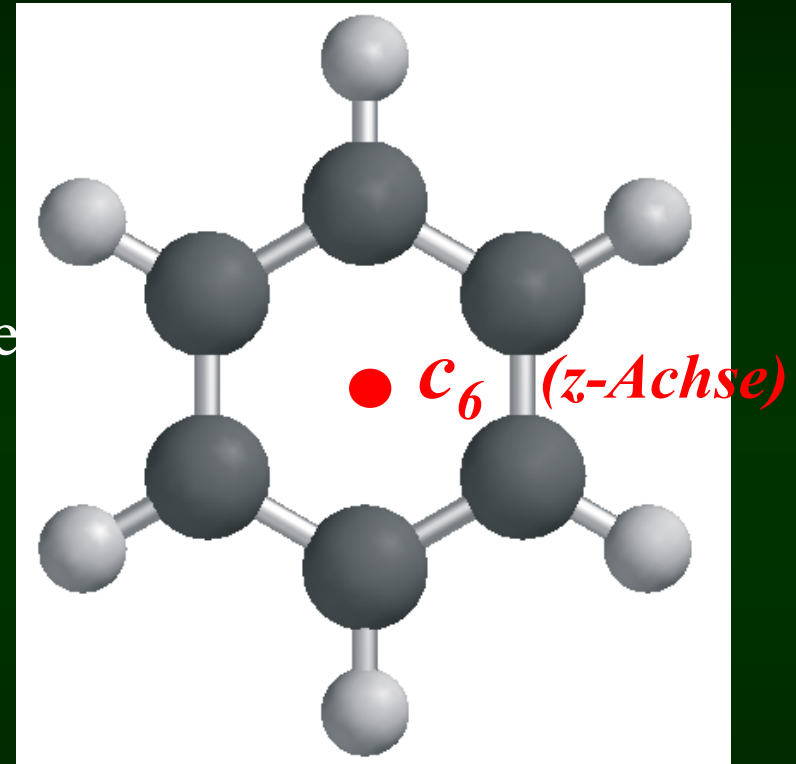
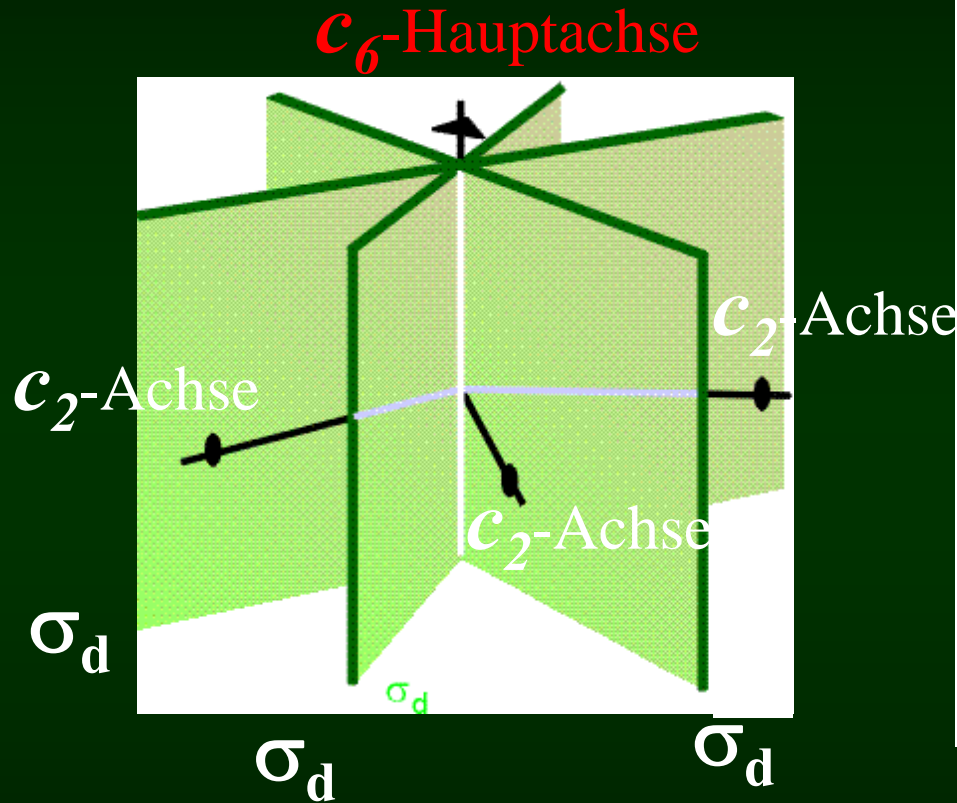


# III. Symmetrieoperation: Spiegelung, $\sigma$



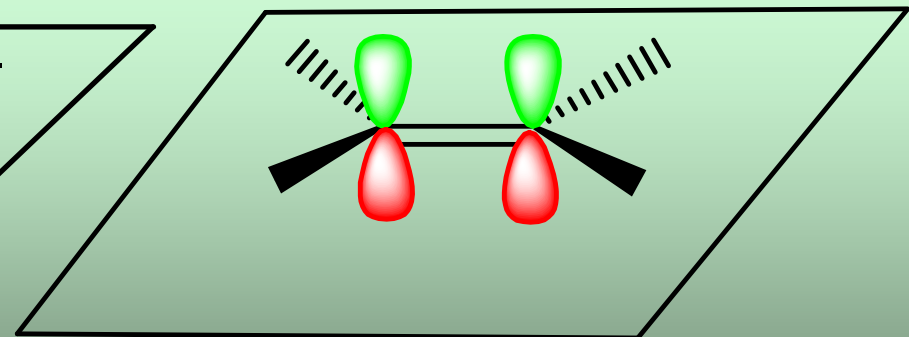
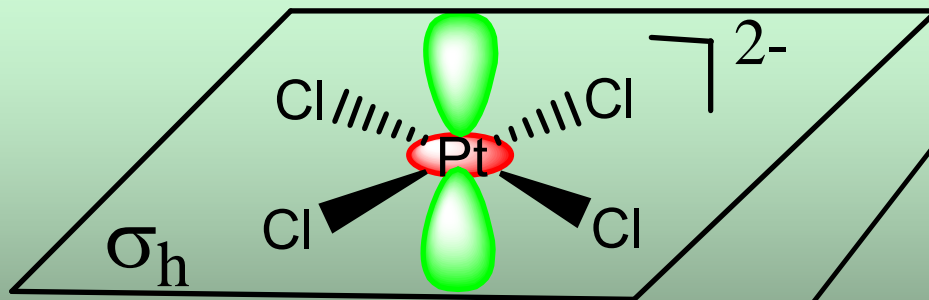
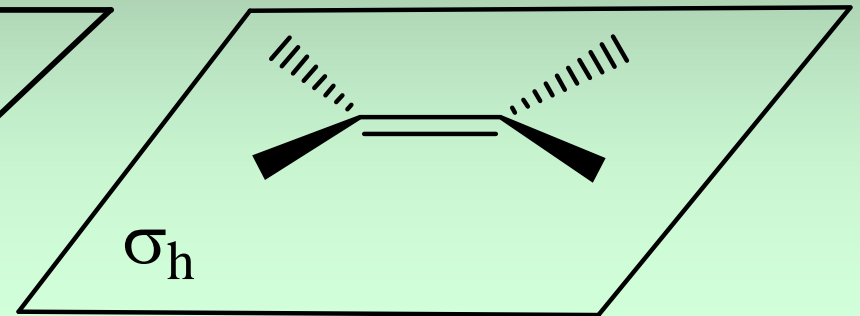
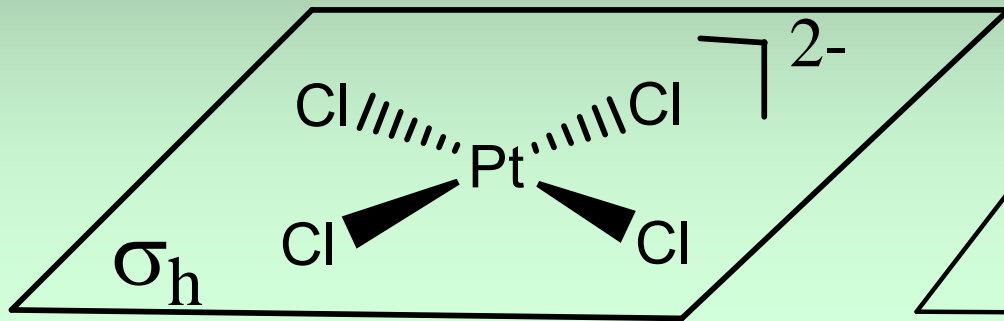
Die Lage der Spiegelebene relativ zur molekularen Hauptachse  $C_n$  wird durch einen Index gekennzeichnet.  $\sigma_h$  bezeichnet eine Ebene, die senkrecht zur Hauptachse liegt, also **h**orizontal.  $\sigma_v$  ist das Symbol für eine **v**ertikale Spiegelebene, die die Hauptachse enthält. Wenn diese Spiegelebene den Winkel zwischen einem Paar von  $C_2$ -Achsen halbiert, dann spricht man von einer **d**iagonalen Spiegelebene  $\sigma_d$ .

# Dieder-Spiegelebenen



diedrische Spiegelebenen  $\sigma_d$  schneiden  $C_2$ -Achsen senkrecht zur Hauptachse

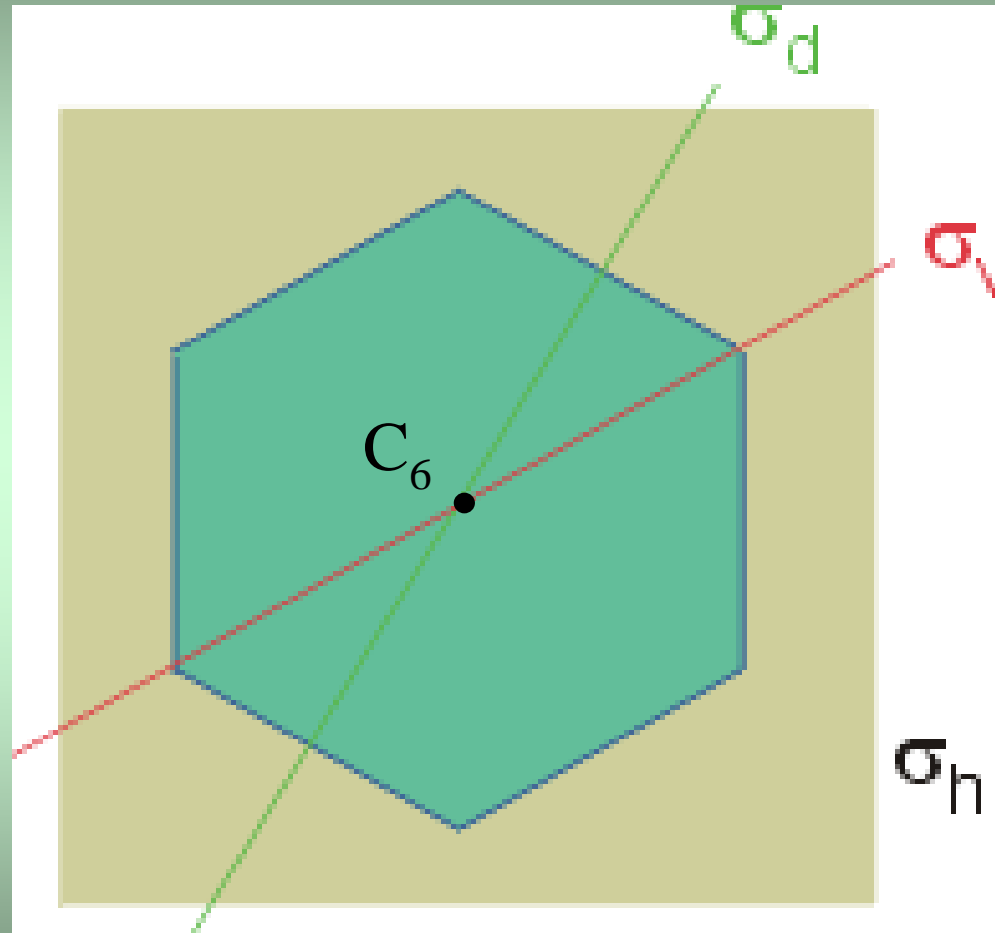
# Horizontale Spiegelebene



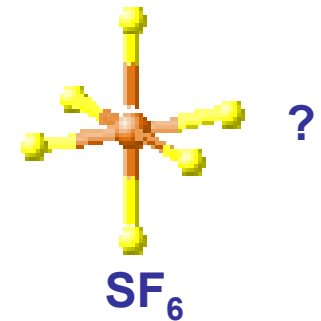
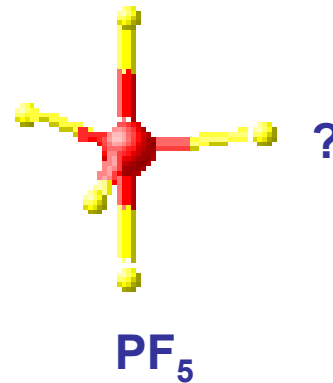
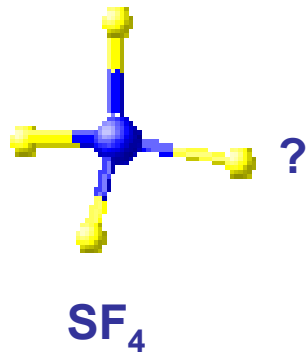
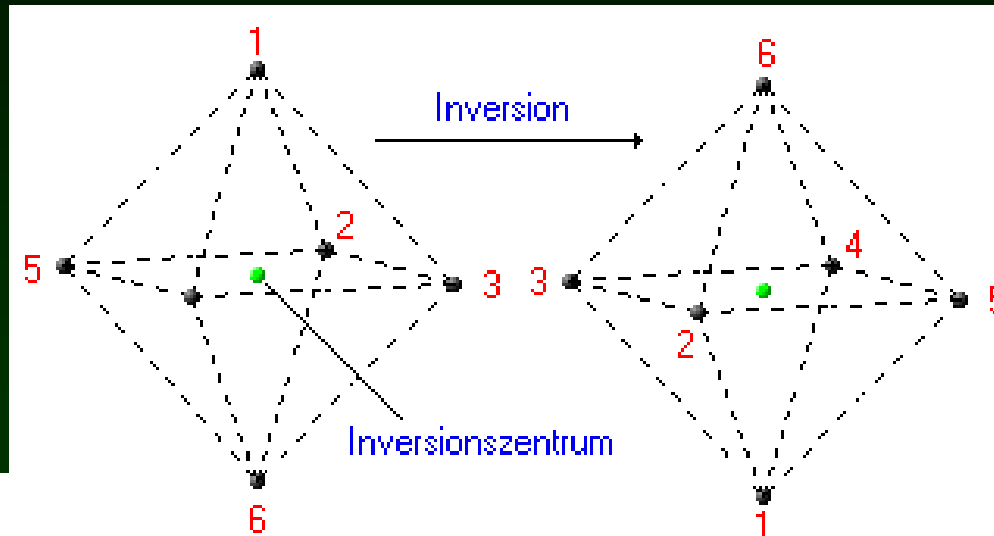
*$d_{z^2}$ -Orbital symmetrisch*

*$\pi$ -Orbital antisymmetrisch*

# Definition von Spiegelebenen: $\sigma_h$ , $\sigma_d$ , $\sigma_v$



# IV. Symmetrieoperationen: Inversion, $i$

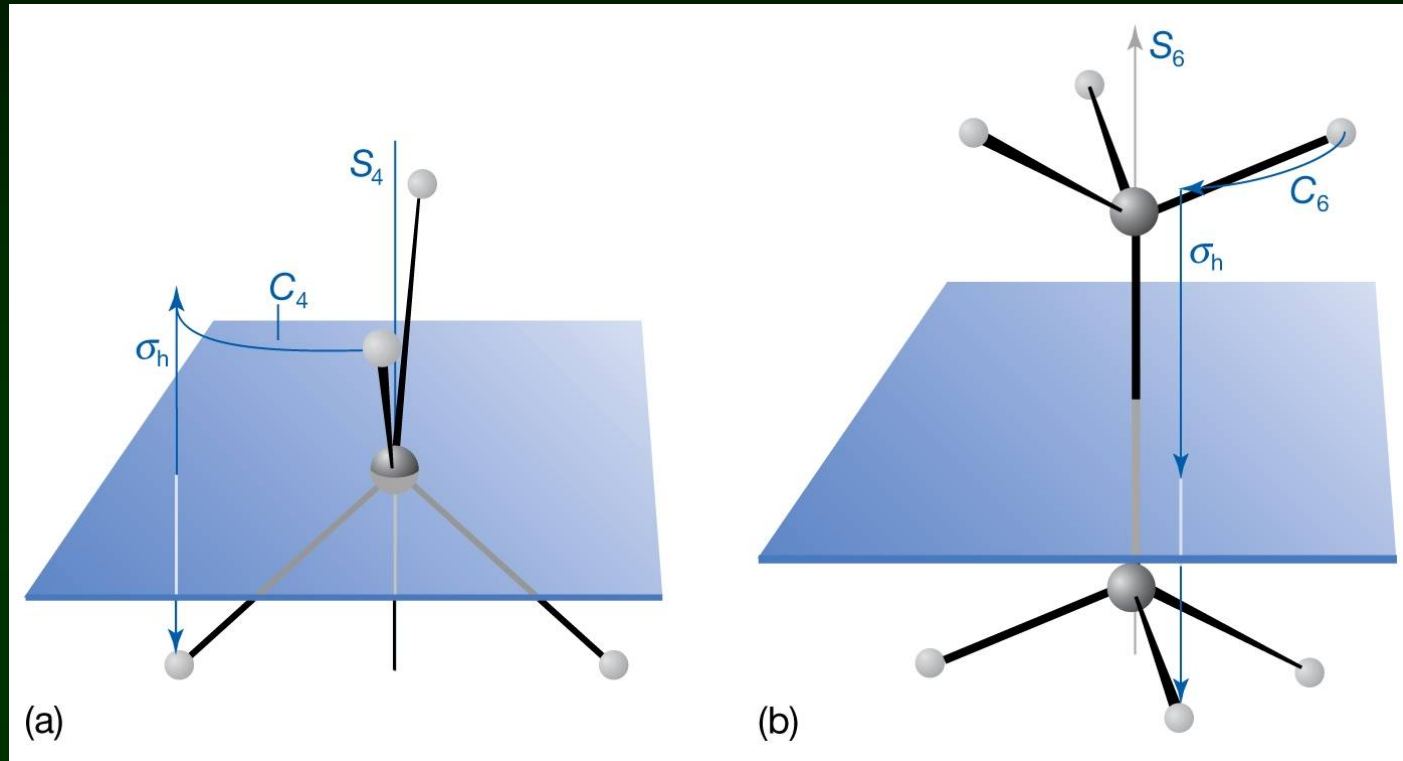


Die **Inversion** transformiert alle Koordinaten eines Objekts gemäß:

$$(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$$

Symmetrieelement ist der Punkt (das Inversionszentrum).

# V. Symmetrioperation: n-zählige Drehspiegelung, $S_n$



Methan  $\text{CH}_4$

Ethan  $\text{C}_2\text{H}_6$

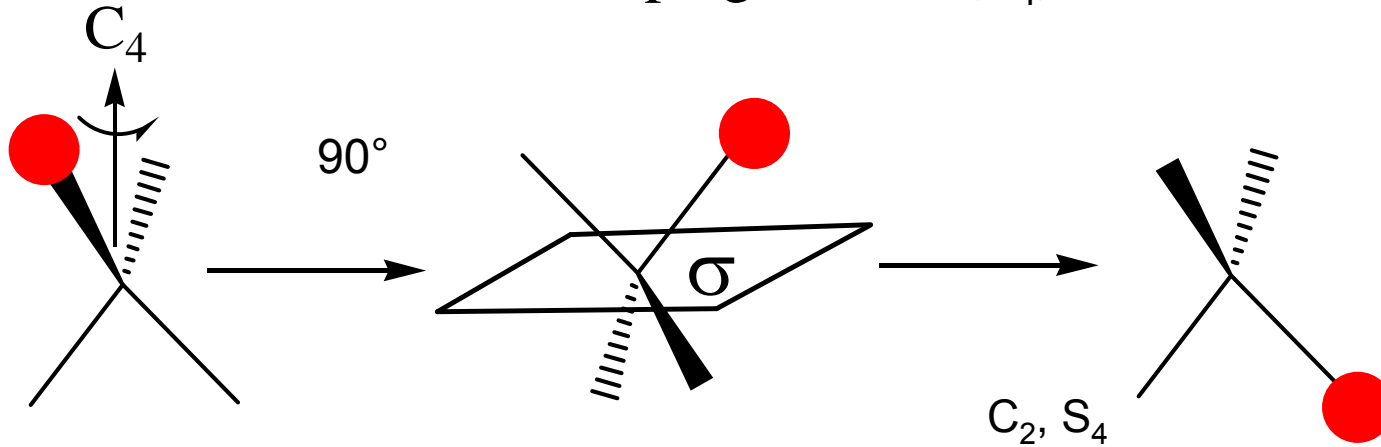
Die n-zählige Drehspiegelung setzt sich aus zwei Transformationen zusammen: Die erste Transformation ist eine Rotation um  $360^\circ/n$  und die zweite Transformation ist eine Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht zur Rotationsachse liegt. Dabei ist zu beachten, dass keine der Einzeloperationen für sich eine Symmetrioperation sein muss. Z.B. hat das  $\text{CH}_4$ -Molekül drei  $S_4$  Achsen.

# Symmetrieoperation: Drehspiegelachse

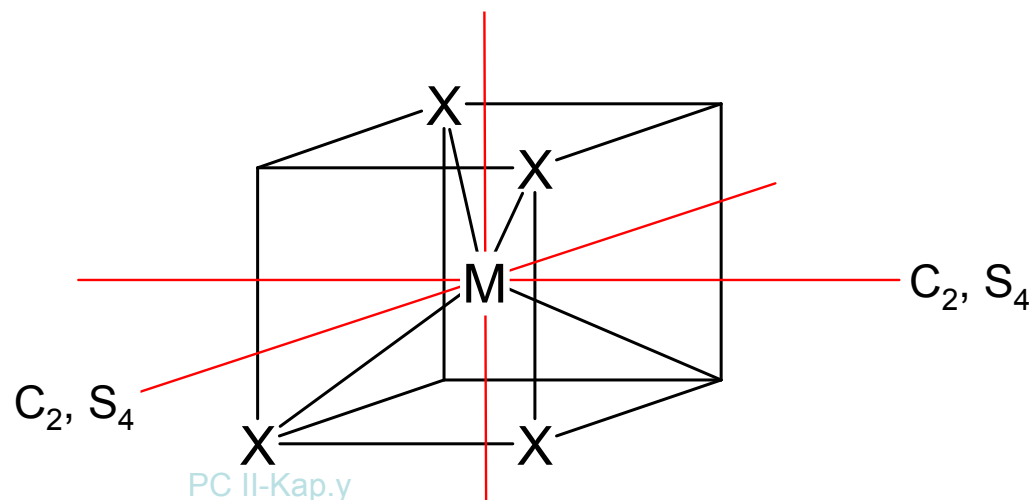
→ Kombination aus Drehachse und Spiegelung an Ebene  $\perp$  auf Drehachse

hier  $S_4$ -Drehspiegelachse: Kombination aus  $C_4$ -Achse und Spiegelebene  $\sigma$

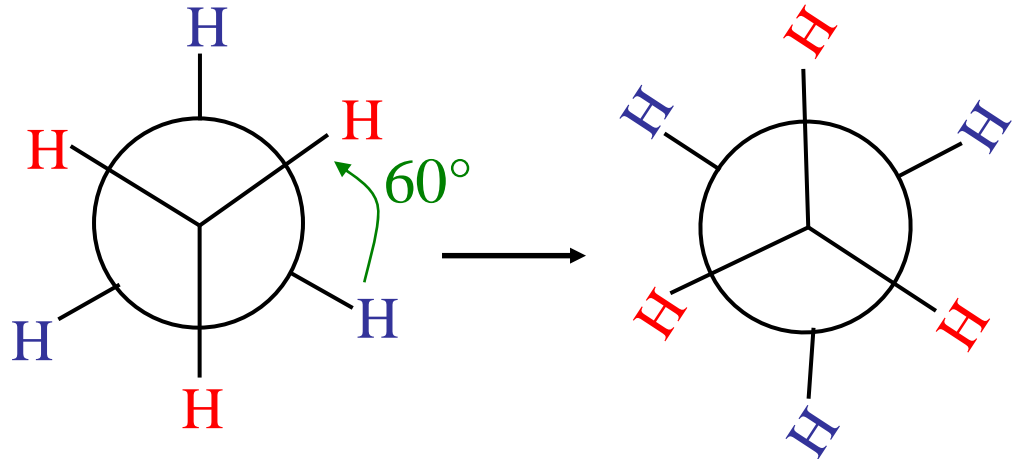
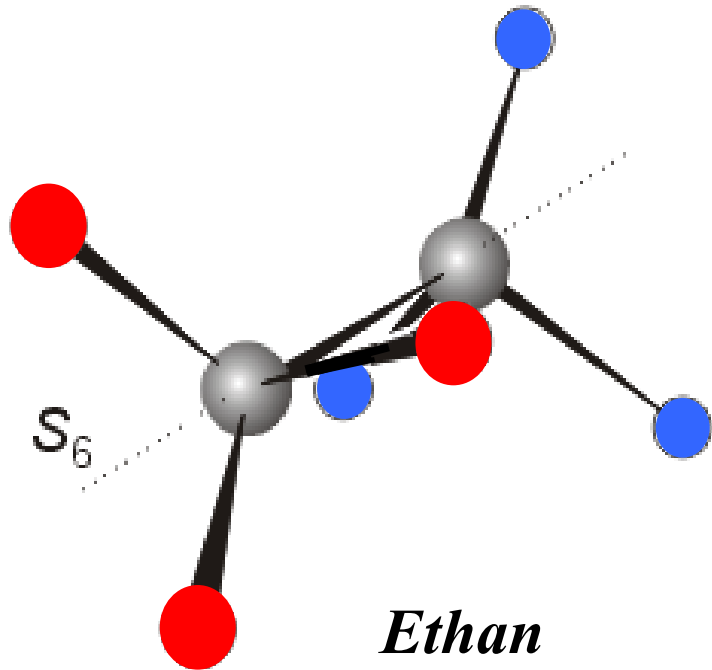
z.B. Methan hat eine Drehspiegelachse ( $S_4$ ):



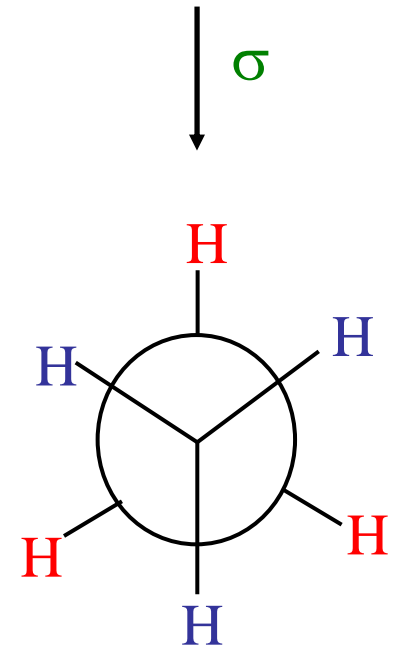
Tetraeder 3  $S_4$ -Achsen



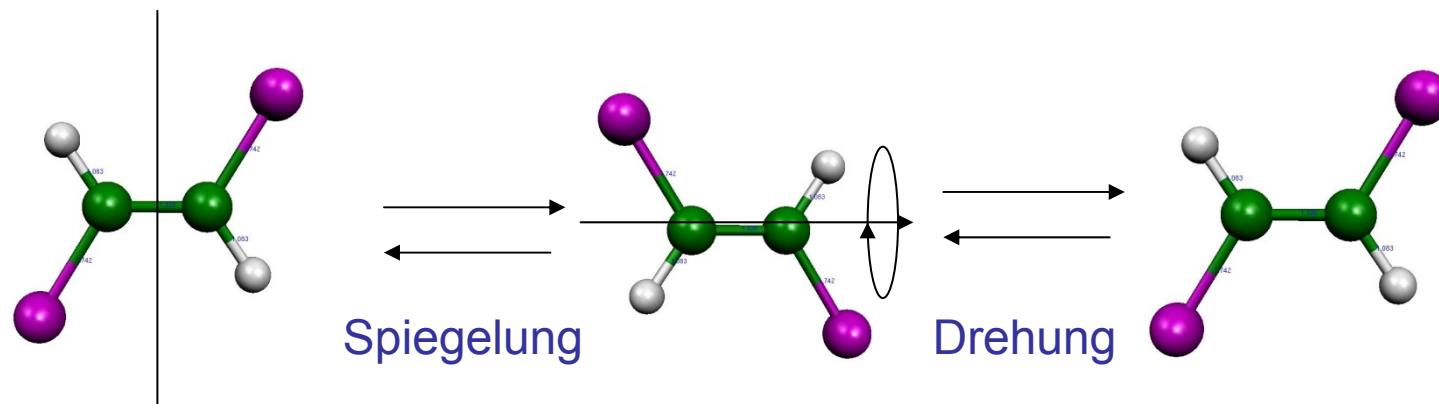
# $S_6$ -Drehspiegelachse



*Newman Projektion*



# Beispiel Drehspiegelung, $S_2$



trans-Dichlorethylen

Spiegelung mit anschließender Drehung - oder umgekehrt,  
Operationen sind vertauschbar !

# Zusammenfassung Symmetrieoperationen

**Symmetrieoperationen:**

Identität  $E$

n-zählige Rotation  $C_n$

Spiegelung  $\sigma$  ( $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_h$ )

Inversion  $i$

Drehspiegelung  $S_n$

**Mit Hilfe der 5 Symmetrieoperationen werden alle Moleküle klassifiziert.**

# Klassifizierung von Molekülen

Nomenklatur nach

- Schönfliess (Standard für Punktgruppen von Molekülen)
- Herman-Mauguin (Standard für Festkörper; Nomenklatur ineinander überführbar)

## Punktgruppenliste:

$C_1$ ;  $C_i$ ;  $C_s$ ;

$C_n$ ;  $C_{nv}$ ;  $C_{nh}$ ;

$D_n$ ;  $D_{nh}$ ;  $D_d$ ;

$S_n$ ;  $T$  und  $O$



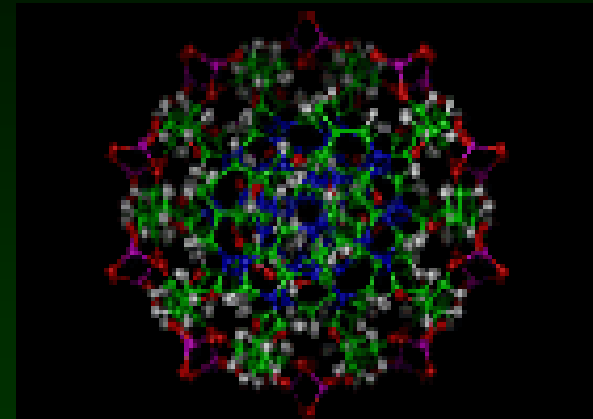
## Arthur Moritz Schönflies

\*17. April 1853 in Landsberg an der Warthe,  
Deutschland (jetzt Gorzów, Polen)  
+ 27. Mai 1928 in Frankfurt am Main

# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen $C_1$ , $C_i$ , $C_s$

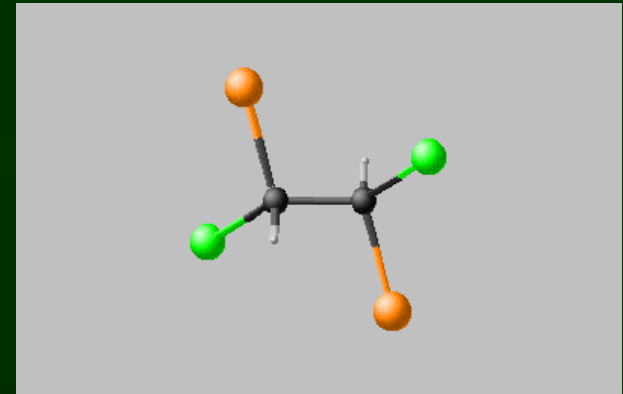
$C_1$ : Ein Molekül gehört zur  $C_1$ -Punktgruppe, wenn es *nur* das (Symmetrie-)Element der Identität  $E$  enthält.

Beispiel: [DNA](#).



$C_i$ : Ein Molekül gehört zur  $C_i$ -Punktgruppe, wenn es (nur) die beiden Operationen Identität  $E$  und Inversion  $i$  hat.

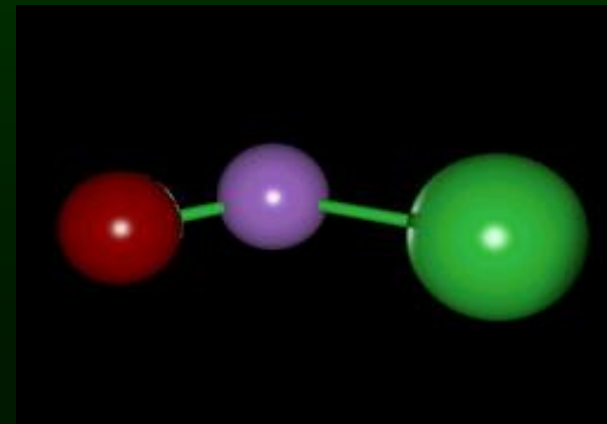
Beispiel:  $C_2H_2Br_2Cl_2$  (PDB, VRLM) .



$C_s$ : Ein Molekül gehört zur  $C_s$ -Punktgruppe, wenn es (nur) aus den beiden Elementen

Identität  $E$  und Spiegelebene  $\sigma$  besteht.

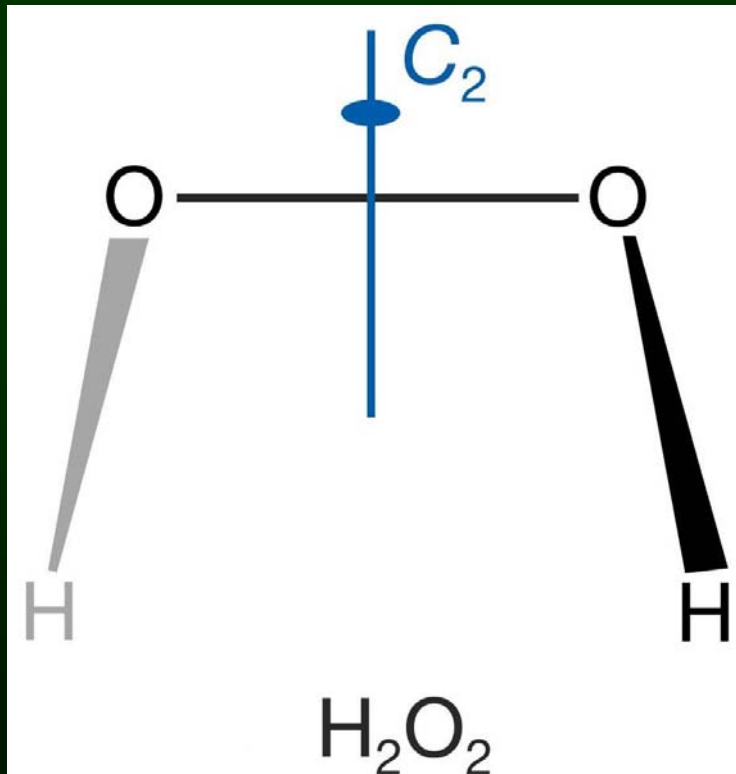
Beispiel:  $HDO$  oder [ClNO](#)



# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $C_n$

Ein Molekül gehört zur  $C_n$ -Punktgruppe, wenn es eine  $n$ -zählige Rotationsachse besitzt.

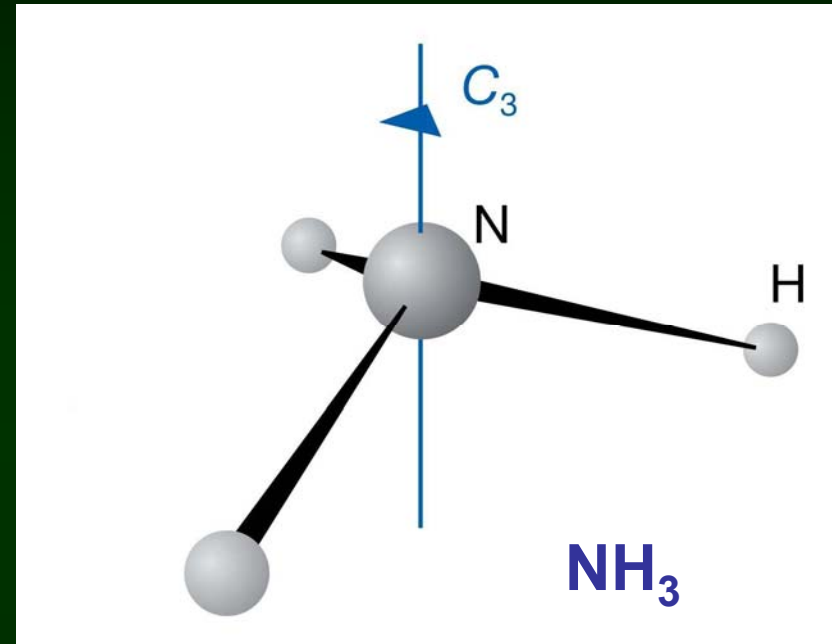
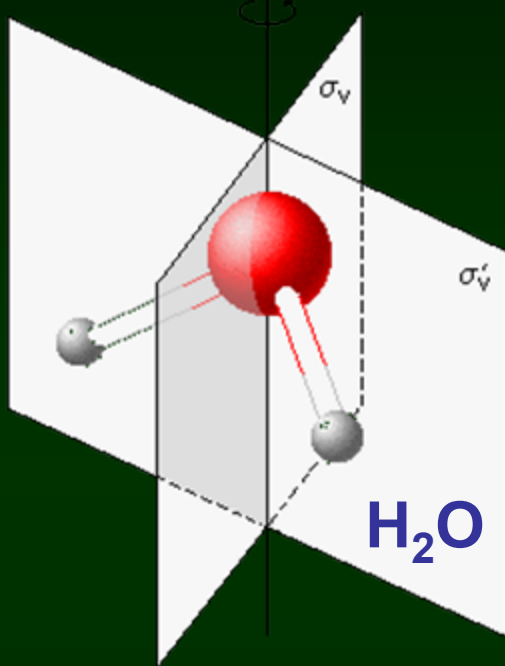
Beispiel:  
Gruppe  $C_2$



$H_2O_2$  gehört zur  $C_n$ -Punktgruppe, da es die (Symmetrie-)Elemente  $E$  und  $C_2$  hat.

# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $C_{nv}$

Ein Molekül gehört zur  $C_{nv}$ -Punktgruppe, wenn es neben der Identität  $E$  und einer  $C_n$ -Achse,  $n$  vertikale Spiegelebenen  $\sigma_v$  hat.



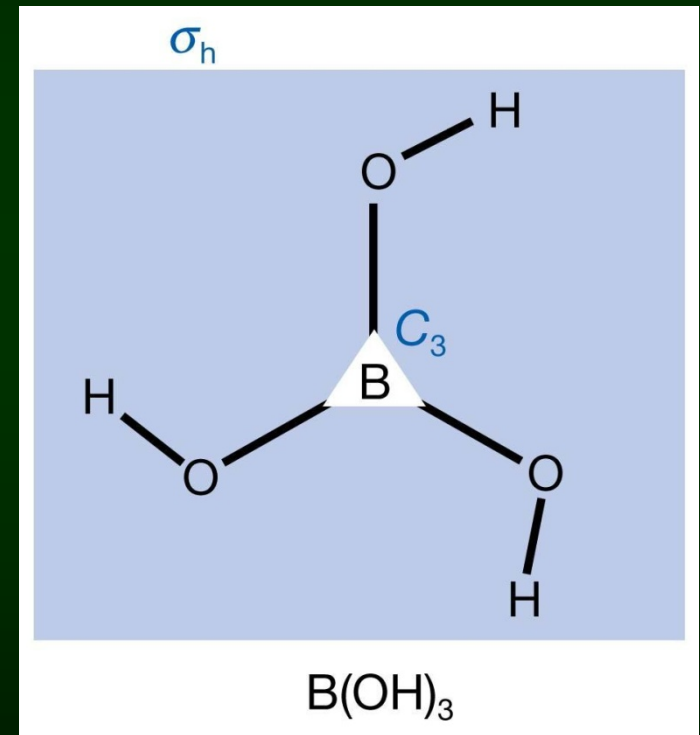
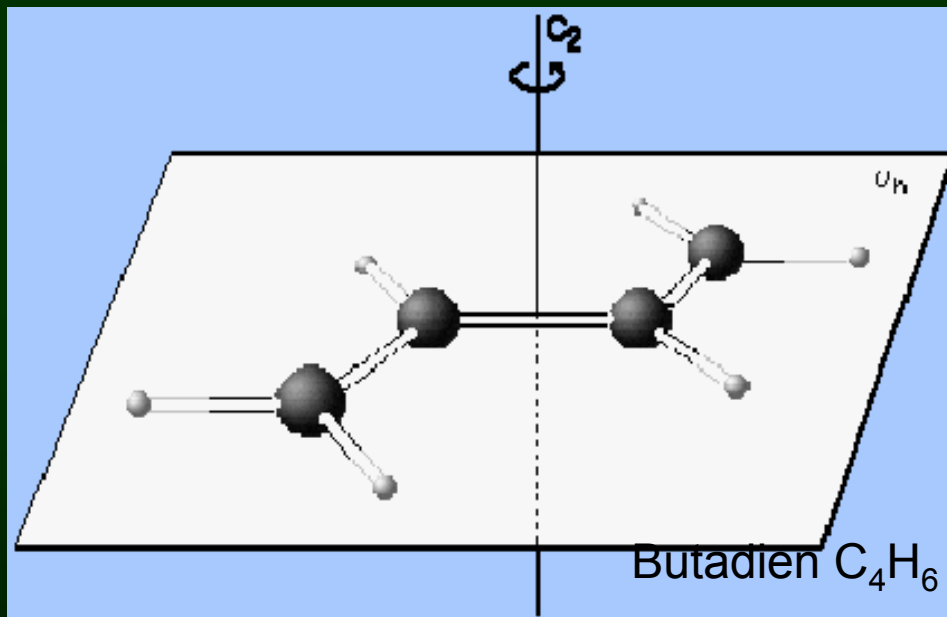
Beispiele:  $H_2O$  gehört zur  $C_{2v}$ -Gruppe, da es die Elemente  $E$ ,  $C_2$  und zwei vertikale Spiegelebenen ( $\sigma_v$  und  $\sigma'_v$ ) hat.

$NH_3$  gehört zur  $C_{3v}$ -Gruppe, da es die Elemente  $E$ ,  $C_3$  und drei vertikale Spiegelebenen  $\sigma_v$  hat.

Alle zweiatomigen *heteronuklearen* Moleküle gehören zur  $C_{\infty v}$ -Gruppe, da alle Rotationen um die internukleare Achse und alle Spiegelungen quer zu dieser Achse Symmetrieoperationen sind.

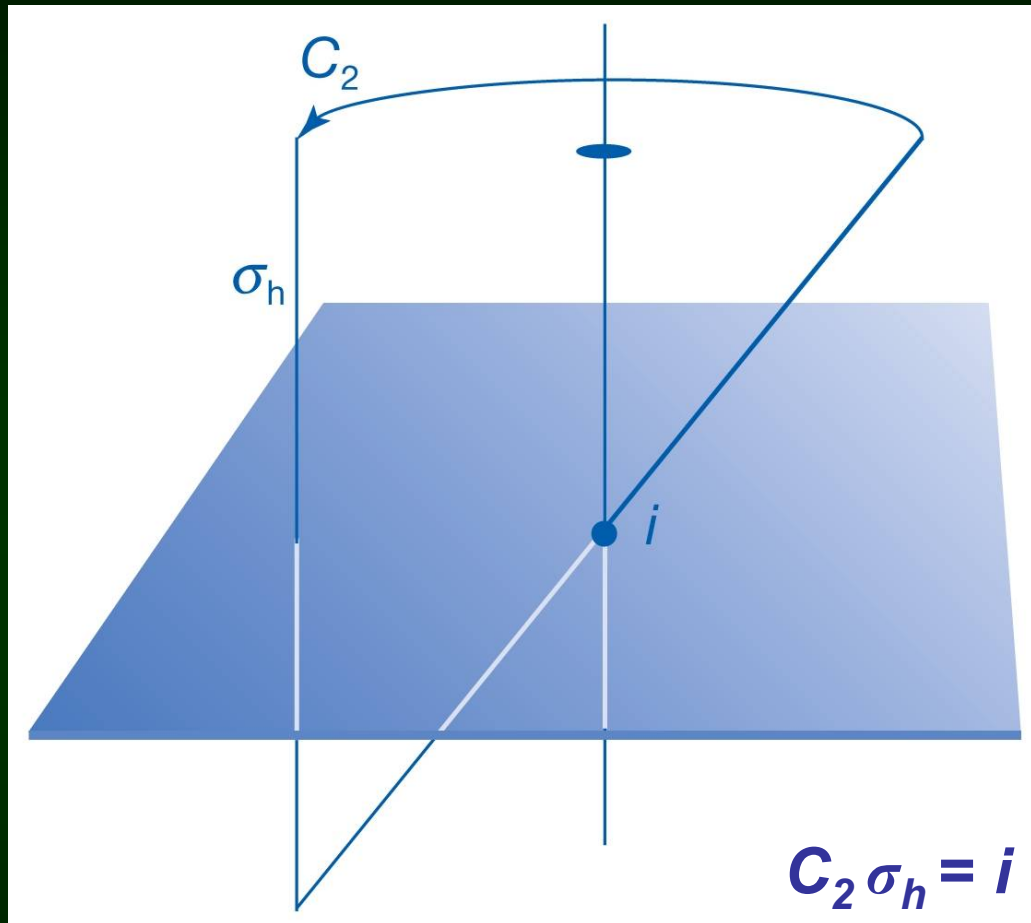
# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $C_{nh}$

Ein Molekül gehört zur  $C_{nh}$ -Punktgruppe, wenn es neben der Identität  $E$  und einer  $C_n$ -Achse zusätzlich eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  besitzt.



Beispiele: Butadien  $C_4H_6$  gehört zur  $C_{2h}$ -Gruppe,  $B(OH)_3$  zur  $C_{3h}$  Gruppe.

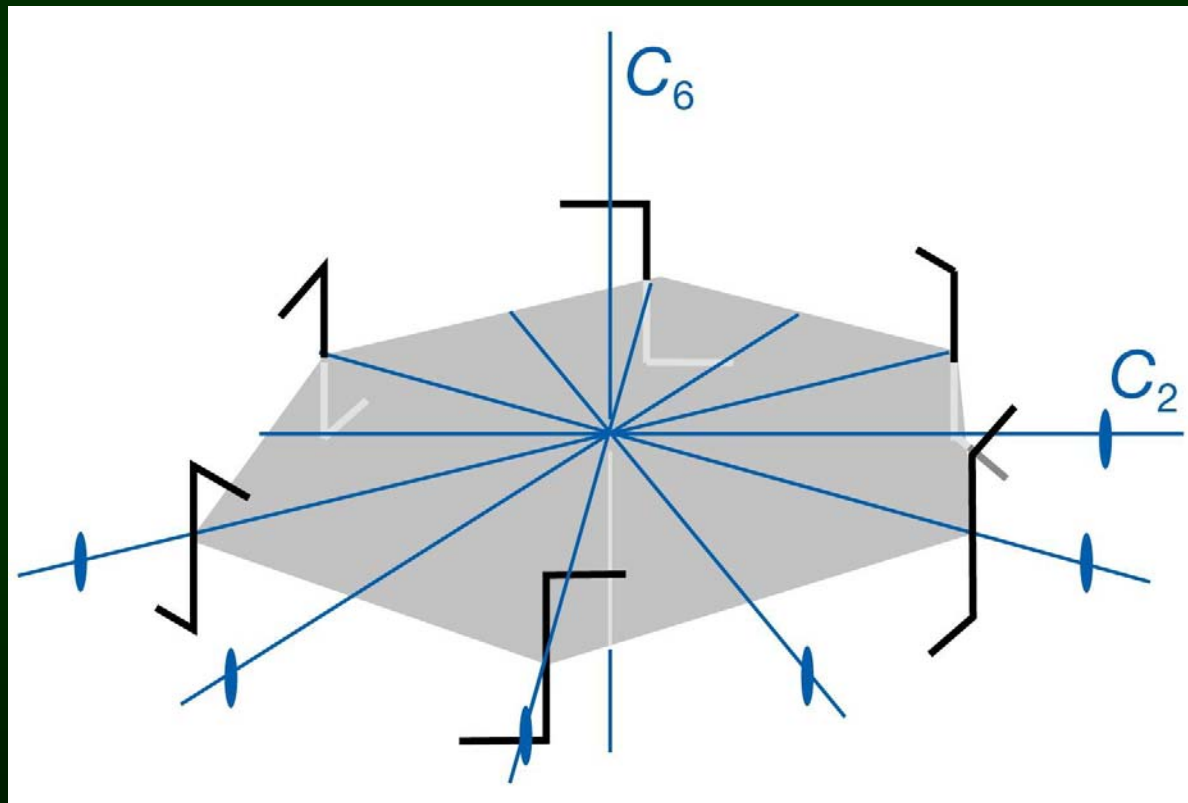
## Beziehung zwischen $C_2$ , $\sigma_h$ und Inversion $i$



Wenn eine  $C_2$  und  $\sigma_h$  Symmetrie besteht, dann gibt es auch eine Inversion. Daher besteht die  $C_{2h}$ -Gruppe aus einer  $C_2$ -Achse, einer horizontalen Spiegelebene  $\sigma_h$  und der Inversion  $i$ .

# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $D_n$

Ein Molekül gehört zur  $D_n$ -Punktgruppe, wenn es eine  $n$ -zählige Hauptachse  $C_n$  und  $n$  zweizählige Achsen senkrecht zu  $C_n$  aufweist.

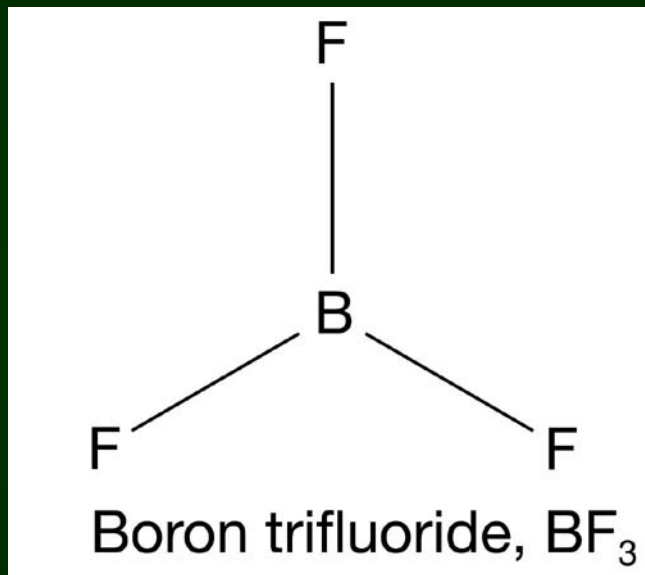


$D_6$  - Punktgruppe

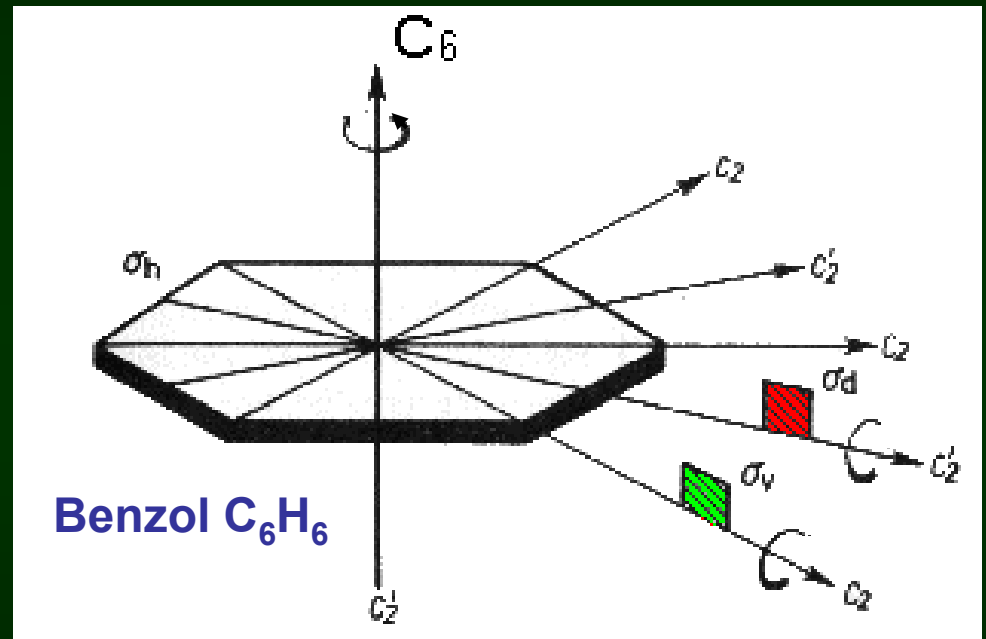
# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $D_{nh}$

Ein Molekül gehört zur  $D_{nh}$ -Punktgruppe, wenn es neben einer  $C_n$ -Operation noch eine horizontale Spiegelebene  $\sigma_h$  gibt.

Als Konsequenz haben diese Moleküle  $n$  senkrechte Symmetrieebenen  $\sigma_v$  im Winkel von  $360^\circ/2n$  zueinander.



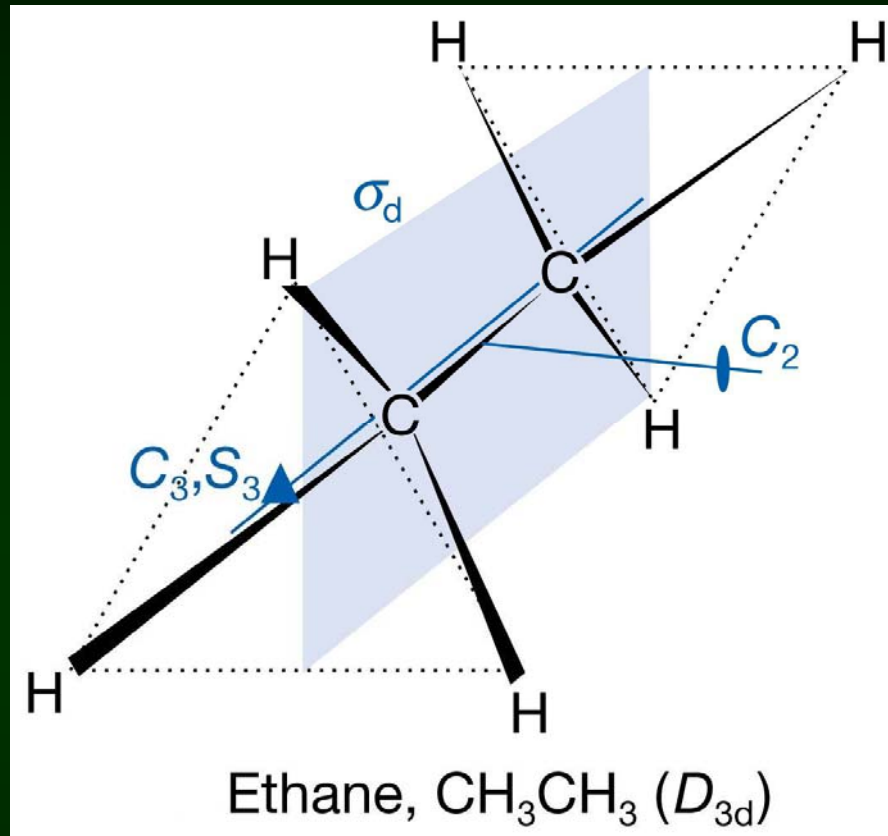
Beispiele:  $BF_3$  hat die Symmetrieelemente  $E$ ,  $C_3$ ,  $3 C_2$ , und  $\sigma_h$  und gehört daher zur  $D_{3h}$  Gruppe.



$C_6H_6$  hat die Elemente  $E$ ,  $C_6$ ,  $3 C_2$ ,  $3 C_2'$  und  $\sigma_h$  und gehört daher zur  $D_{6h}$ -Gruppe.

Alle zweiatomigen homonuklearen Moleküle, wie  $O_2$ ,  $N_2$  und andere, gehören zur  $D_{\infty h}$ -Gruppe. Andere Beispiele sind  $CO_2$  ( $D_{\infty h}$ ),  $C_2H_2$  ( $D_{\infty h}$ ).

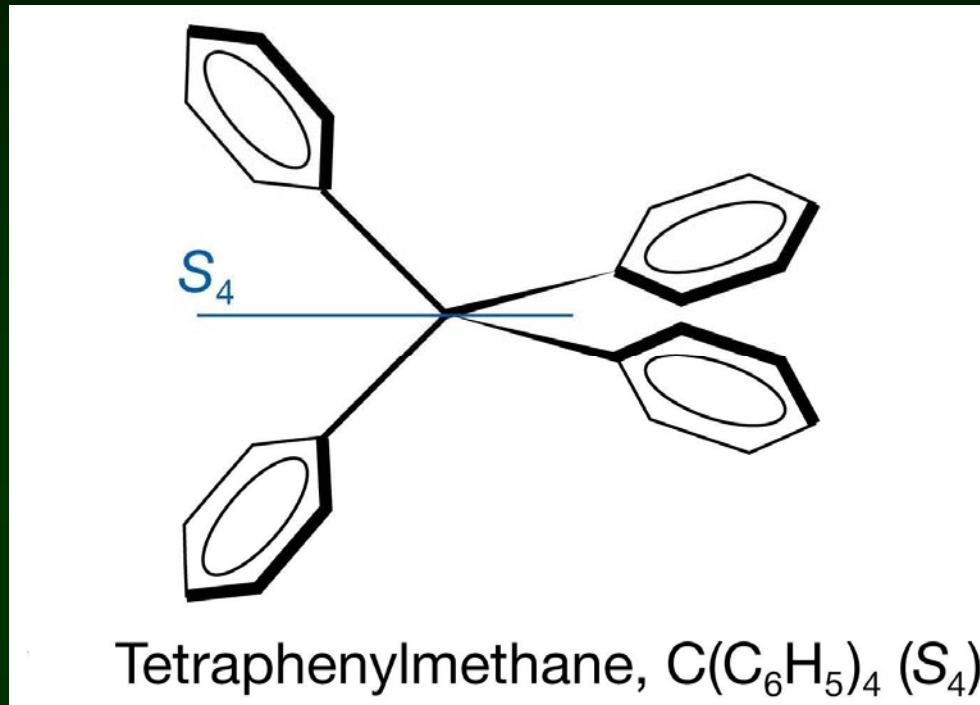
# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $D_{nd}$



Ein Molekül gehört zur  $D_{nd}$ -Punktgruppe, wenn es neben einer  $C_n$ -Operation noch eine Dieder-Spiegelebene  $\sigma_d$  gibt.

Examples: the twisted,  $90^\circ$  **allene** belongs to  $D_{2d}$  group, while the **staggered confirmation of ethane** belongs to  $D_{3d}$  group.

# Die molekularen Symmetrie-Punktgruppen: $S_n$



Ein Molekül gehört zur  $S_n$ -Punktgruppe, wenn es eine  $S_n$ -Achse gibt.

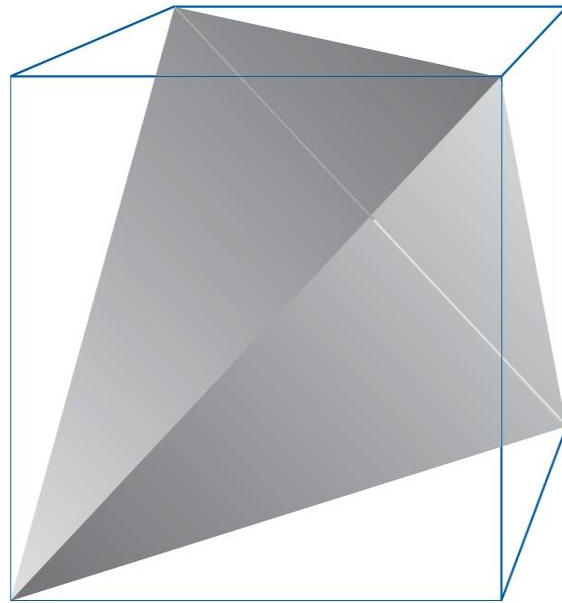
Beispiel: Tetraphenylmethan gehört zur Symmetriegruppe  $S_4$ .

Die Gruppe  $S_2$  entspricht  $C_i$ , und solche Moleküle werden unter  $C_i$  geführt.

# Die kubischen Gruppen: $T_d$ und $O_h$

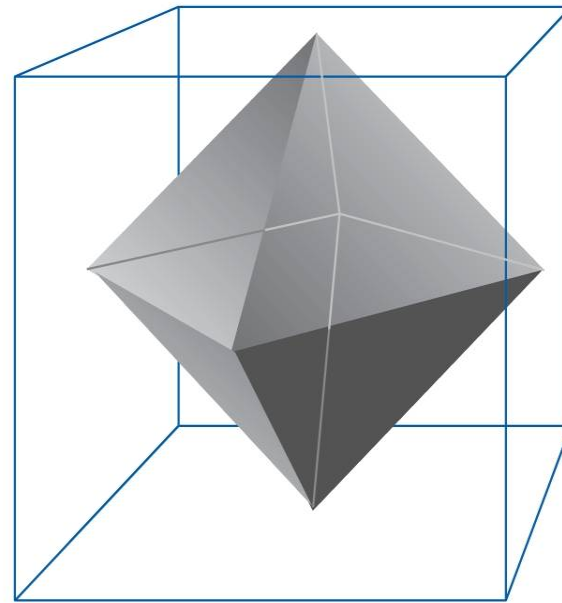
Es gibt viele wichtige Moleküle mit mehr als einer Hauptachse, wie beispielsweise  $\text{CH}_4$  oder  $\text{SF}_6$ . Die meisten gehören zur **kubischen Gruppe**, insbesondere zu den **Tetraeder Gruppen**  $T$ ,  $T_d$  und  $T_h$ , oder zu den **Oktaeder Gruppen**  $O$  und  $O_h$ .

Tetraedrische Moleküle



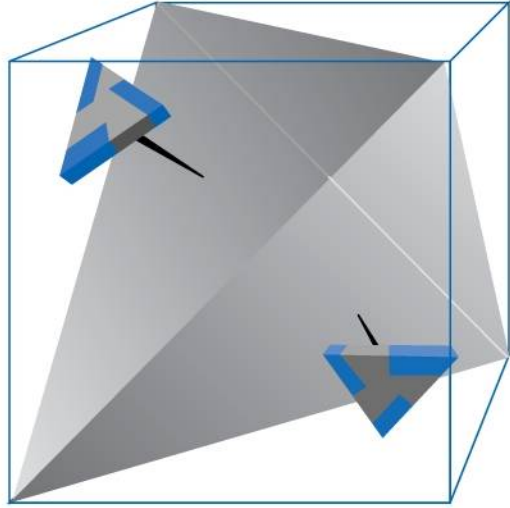
(a)  $\text{CH}_4$ :  $T_d$ -Gruppe

Oktaedrische Moleküle

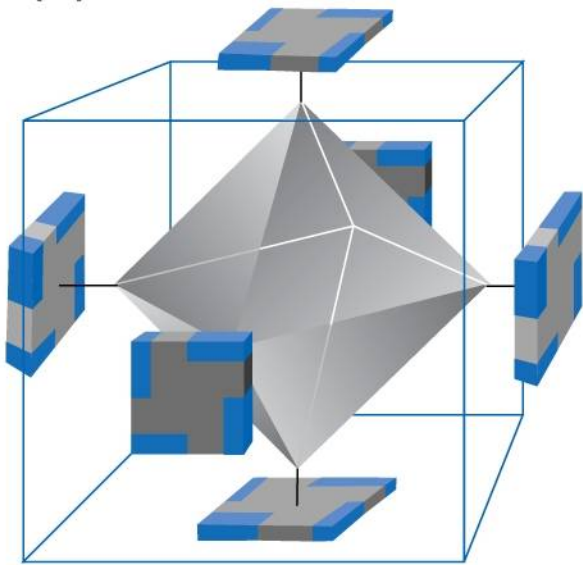


(b)  $\text{SF}_6$ :  $O_h$ -Gruppe

# Die kubischen Gruppen: $T$ und $O$



(a)  $T$



(b)  $O$

# Zusammenfassung der Klassifizierungen von Molekülen

Gruppen	Symmetrieelemente	Operationen (O)	Ordnung
<b>Nichtrotatorische Gruppe</b> $C_1$	kein Symmetrieelement: nichtaxiale Gruppe	E	1
$C_i$	Spezialfall der nichtaxialen Gruppe ( $n = 1$ ): $C_i$	E, $i$	2
$C_s$	Spezialfall nichtaxiale Gruppe $C_{nh} = C_2$ : nur eine Spiegelebene	E, $\sigma_h$	2
<b>zyklische Gruppe</b> $C_n$	n-zählige Rotationsachse	E, $C_n^1, \dots, C_n^{n-1}$	n
$S_{2n}$	2n-zählige Drehspiegelachse fällt mit $C_n$ zusammen	E, $S_{2n}, S_{2n}^2 (= C_{2n}^2 \sigma^n = C_n), \dots, S_{2n}^{2n-1}$	2n
$C_{nv}$	$C_n$ und n Spiegelebenen, deren Schnittgerade die Referenzachse ist	E, $C_n^1 \dots C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)} \dots \sigma_v^{(n)}$	2n
$C_{nh}$	$C_n$ und $\sigma_h \perp$ zur Referenzachse	E, $C_n^1 \dots C_n^{n-1}, \sigma_h C_n^1 = S_n^1 \dots S_n^{n-1}$	2n
<b>Diedergruppe</b> $D_n$	n-zählige Referenzachse $C_n$ und n 2-zählige Drehachsen $\perp$ dazu: $C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n)}$	E, $C_n^1 \dots C_n^{n-1}, nC_2 (\perp C_n)$	2n
$D_{nh}$	Symmetrieelemente von $D_n$ sowie eine Spiegelebene $\perp$ zu $C_n$	Alle O. $\in D_n$ und $\sigma_h, n\sigma_v$	4n
$D_{nd}$	Symmetrieelemente von $D_n$ sowie n Spiegelebenen, die $C_n$ enthalten und die Winkel zwischen den n $C_2^{(n)}$ halbieren	Alle O. $\in D_n$ und $S_{2n}^1, \dots, S_{2n}^{2n-1}, n\sigma_d$	4n
<b>Tetraedergruppe</b> $T_d$	4 $C_3$ durch die Ecken, 3 $C_2$ durch die Mittelpunkte jeweils gegenüberliegende Kanten, 6 $\sigma$ durch jeweils eine Kante und den Mittelpunkt, 3 $S_4$ kollinear mit $C_2$	Insgesamt 24 Operationen: E, $4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3S_4, 3S_4^3, 6\sigma_d$	24
<b>Oktaedergruppe</b> $O_h$	3 $C_4$ durch die Ecken, 4 $C_3$ durch die Mitten jeweils gegenüberliegender Flächen, 6 $C_2$ durch die Mitten gegenüberliegender Kanten, 3 $\sigma_h \perp$ zu $C_4$ , 3 $S_4$ kollinear zu $C_4$ , 4 $S_6$ kollinear zu $C_3$ , 6 $\sigma_d$ und $i$ .	Insgesamt 48 Operationen: E, $4C_3, 4C_3^2, 6C_2, 3C_4, 3C_4^3, 3C_2, i, 3S_4, 3S_4^3, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	48
<b>Ikosaedergruppe</b> $I_h$	Alle Symmetrieelemente eines Ikosaeders	E, $6C_5, 6C_5^2, 6C_5^3, 6C_5^4, 10C_3, 10C_3^2, 15C_2, i, 6S_{10}, 6S_{10}^3, 6S_{10}^7, 6S_{10}^9, 10S_6, 10S_6^5, 15\sigma$	120

# Kurze Zusammenfassung der Klassifizierungen von Molekülen

Symbol	Ordnung	Operation (english)
<b>(Nonrotational Groups)</b>		
$C_1$	1	E asymmetrisch
$C_s$	2	E, $\sigma_h$
$C_i$	2	E, i
<b>zyklische Gruppe (Single-Axis groups (n = 2, 3, ..., ∞))</b>		
$C_n$	n	E, $C_n, \dots, C_n^{n-1}$ dissymmetrisch
$C_{nv}$	2n	E, $C_n, \dots, C_n^{n-1}, n\sigma_v$ ( $n/2 \sigma_v$ und $n/2 \sigma_d$ für gerades n)
$C_{nh}$	2n	E, $C_n, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_h$
$S_{2n}$	2n	E, $S_{2n}, \dots, S_{2n}^{2n-1}$
$C_{\infty v}$		E, $C_{\infty}, \infty\sigma_v$ (noncentrosymmetric linear)
<b>Diedergruppe (Dihedral Groups (n = 2, 3, ..., ∞))</b>		
$D_n$	2n	E, $C_n, \dots, C_n^{n-1}, nC_2 (\perp C_n)$ dissymmetrisch
$D_{nd}$	4n	E, $C_n, \dots, C_n^{n-1}, S_{2n}, \dots, S_{2n}^{2n-1}, nC_2 (\perp C_n), n\sigma_d$
$D_{nh}$	4n	E, $C_n, \dots, C_n^{n-1}, nC_2 (\perp C_n), \sigma_h, n\sigma_v$
$D_{\infty h}$		E, $C_{\infty}, S_{\infty}, \infty C_2 (\perp C_{\infty}), \sigma_h, \infty\sigma_v, i$ (centrosymmetric linear)
<b>kubische Gruppen (Cubic Groups)</b>		
$T_d$	24	E, $4C_3, 4C_3^2, 3C_2, 3S_4, 3S_4^3, 6\sigma_d$ (tetrahedron)
$O_h$	48	E, $4C_3, 4C_3^2, 6C_2, 3C_4, 3C_4^3, 3C_2 (= C_4^2), i, 3S_4, 3S_4^3, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h, 6\sigma_d$ (octahedron)
$I_h$	120	E, $6C_5, 6C_5^2, 6C_5^3, 6C_5^4, 10C_3, 10C_3^2, 15C_2, i, 6S_{10}, 6S_{10}^3, 6S_{10}^7, 6S_{10}^9, 10S_6, 10S_6^5, 15\sigma$ (icosahedron, dodecahedron)
<b>Ordnung: Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen → z.B. <math>C_{2v}</math>: n = 2 → Ordnung = 2*2=4</b>		

## Symmetrieoperationen:

Identität  $E$

n-zählige Rotation  $C_n$

Spiegelung  $\sigma$  ( $\sigma_v$ ,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_h$ )

Inversion  $i$

Drehspiegelung  $S_n$

## Punktgruppen:

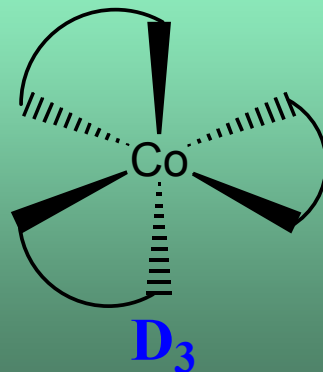
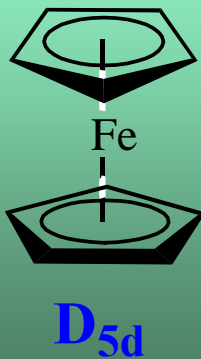
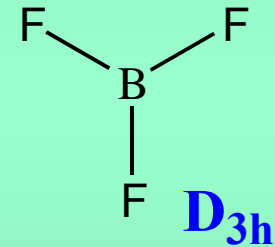
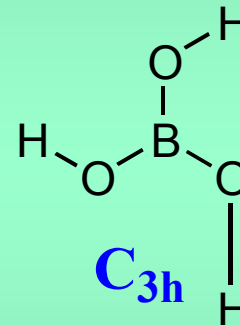
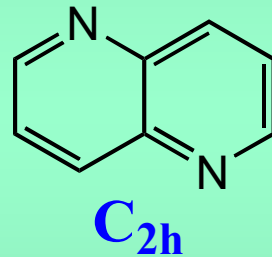
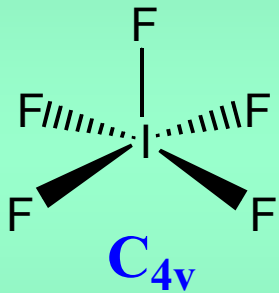
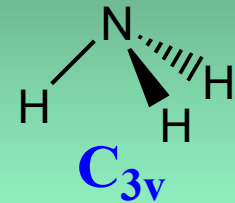
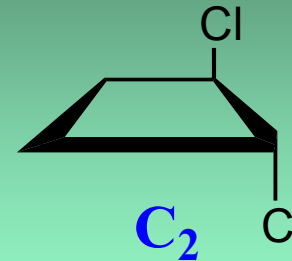
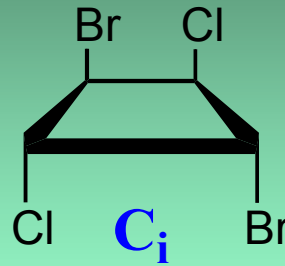
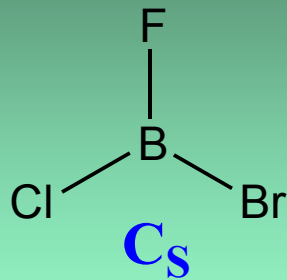
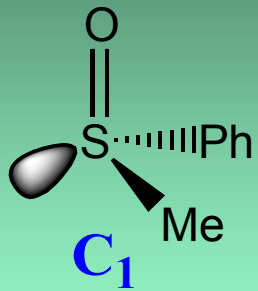
$C_1$ ,  $C_i$ ,  $C_s$

$C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $S_n$

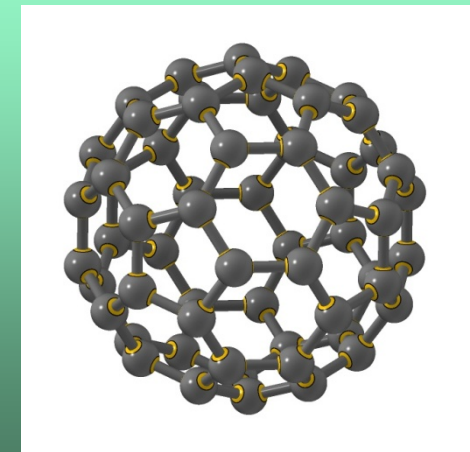
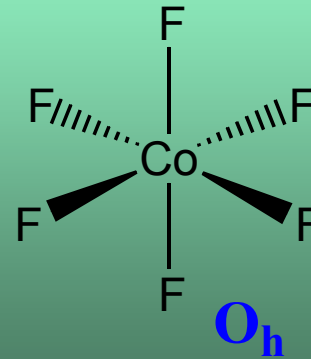
$D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$

$T$ ,  $O$ ,  $I$

# Beispiele für Punktgruppen



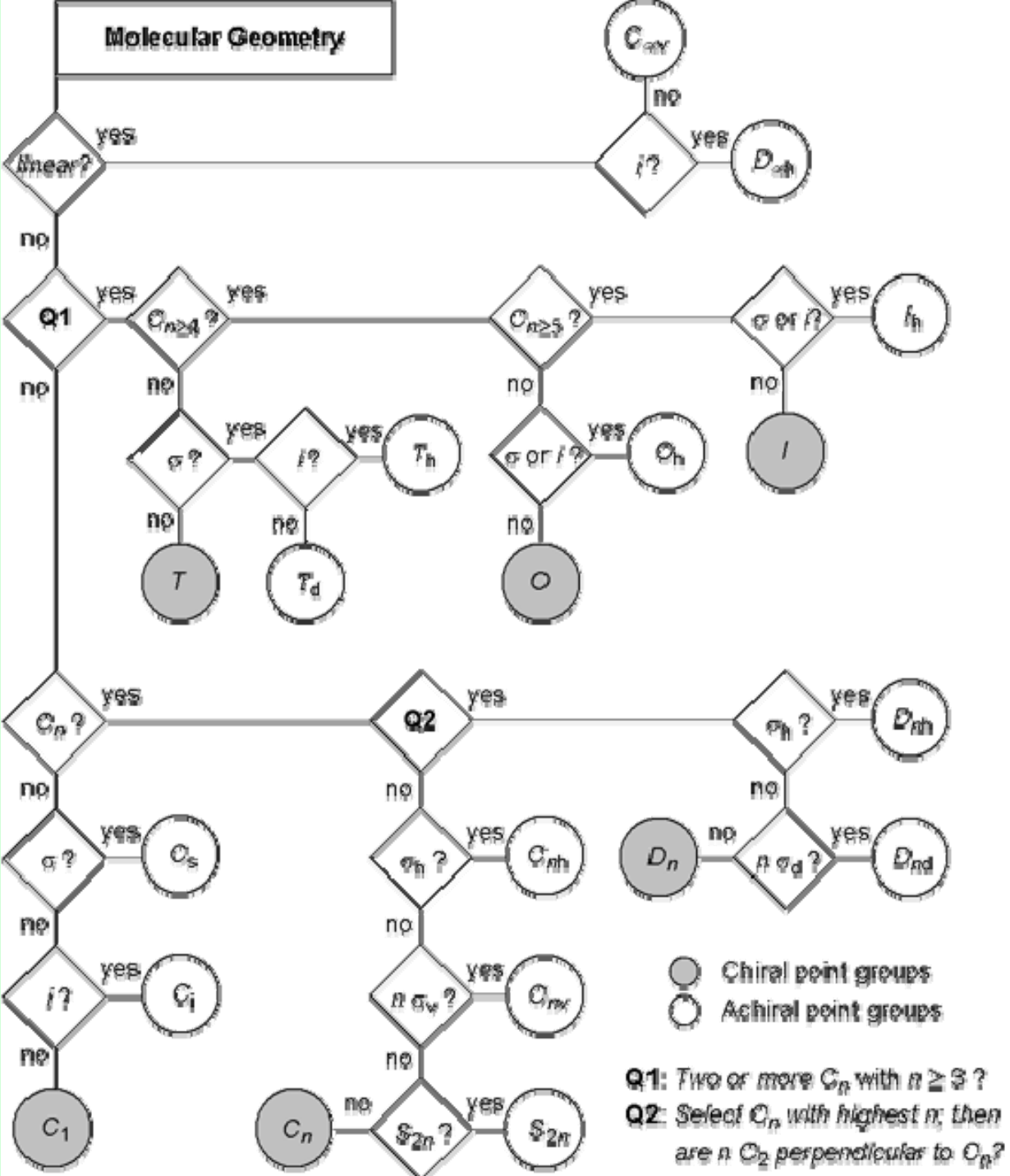
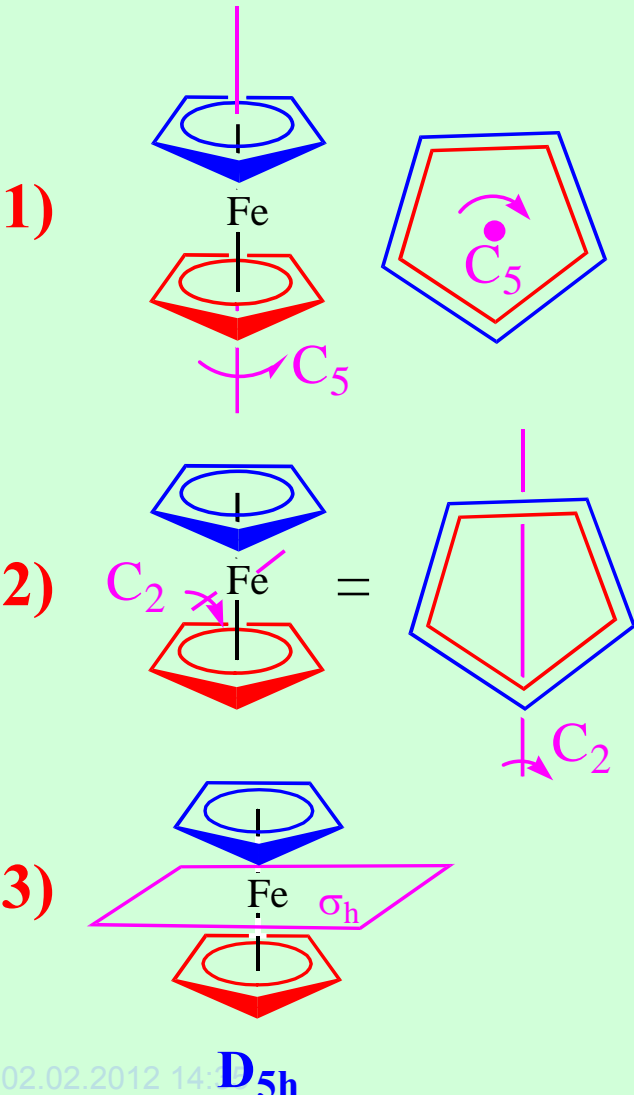
*chiral!*



$C_{60} I_h$

# Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls

Beispiel:  
Punktgruppe von Ferrocen ( $D_{5h}$ )



# Einige Konsequenzen der Molekülsymmetrie

Nach Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls können bereits einige Eigenschaften benannt werden:

## • Polarität

Polare Moleküle besitzen ein permanentes elektrisches Dipolmoment, wie z.B. **NaCl**, **O<sub>3</sub>**, **NH<sub>3</sub>**, etc.. Reine Rotationsübergänge können nur in polaren Molekülen stattfinden. Falls das Molekül zur **C<sub>n</sub>**-Gruppe ( $n > 1$ ), gehört, dann kann es KEINE KOMPONENTE des Dipolmoments senkrecht zur Symmetrieachse haben, sondern nur parallel zur Symmetrieachse. Das gleiche gilt für **C<sub>nv</sub>**-Moleküle. Moleküle, die zu **irgend einer anderen Gruppe**, außer **C<sub>s</sub>** gehören, haben überhaupt *kein* Dipolmoment, da bei ihnen Symmetrioperationen immer ein Ende des Moleküls ins andere transformieren.

**Nur C<sub>n</sub>-, C<sub>nv</sub>- oder C<sub>s</sub>-Moleküle haben ein permanentes Dipolmoment.**

## • Chiralität

Ein **chirales Molekül** darf *nicht* durch eine Spiegeltransformation in sich selbst überführt werden. Ein **achirales Molekül** wird durch eine Spiegeltransformation in sich selbst überführt.

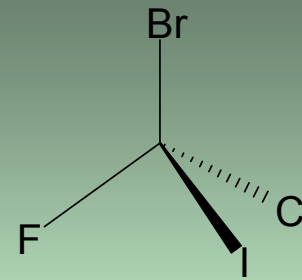
Ein **chirales Molekül** darf keine Drehspiegelachse **S<sub>n</sub>** haben. Moleküle mit Inversion *i* gehören zur **S<sub>2</sub>**-Gruppe und können daher *nicht* chiral sein. (Wg. **S<sub>1</sub>** =  $\sigma$ , sind Moleküle mit einer Spiegelebene achiral).

# Konsequenzen der Symmetrie

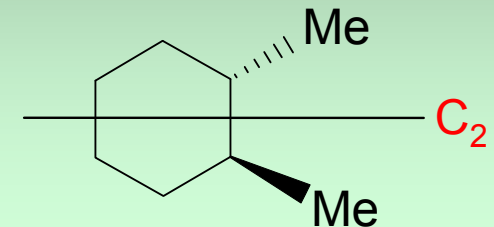
$$\Psi = \int \phi_1 \phi_2 \, d\tau = 0 \quad \text{falls } \phi_1 \phi_2 \text{ nicht symmetrisch ist.}$$

# Symmetrie & Chiralität

I) *asymmetrisch* = **chiral** - nur Identität E



II) *dissymmetrisch* = **chiral** - nur  $C_n$ -Achsen

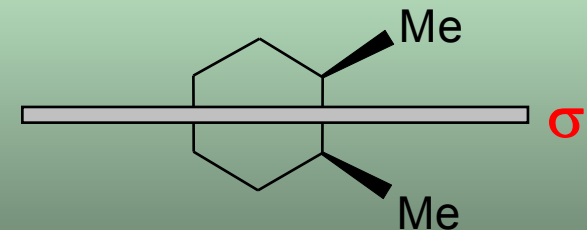


I) & II) identische *skalare* aber unterschiedliche *vektorielle Eigenschaften*

z.B. *Siedepunkt* (**skalar**)

Wechselwirkung mit polarisiertem Licht (**vektoriell**)

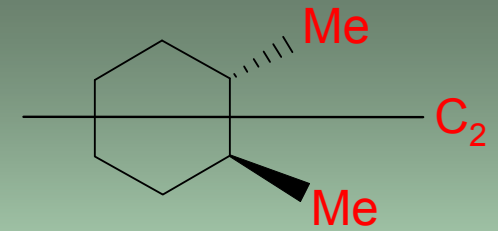
III) *symmetrisch* = *achiral* i,  $S_n$ ,  $\sigma$



identische *skalare* und *vektorielle* Eigenschaften

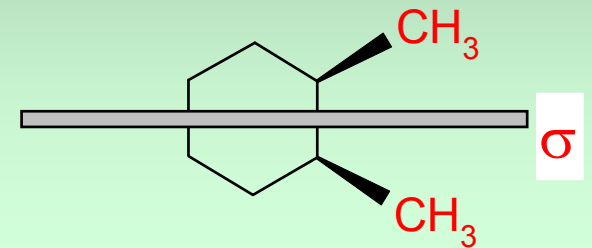
# NMR-Spektroskopie

*homotope Protonen (Kerne) C<sub>n</sub>-Achsen*



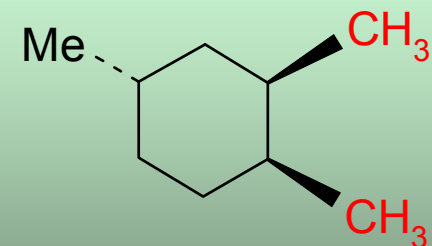
**gleiche** chemische Verschiebung **unabhängig** vom Lösungsmittel

*enantiotop Protonen (Kerne) σ*



**gleiche** chemische Verschiebung in **achiralem** Lösungsmittel  
**kann** in **chiralem** Lösungsmittel **unterschiedlich** sein

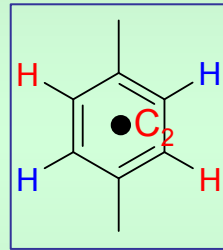
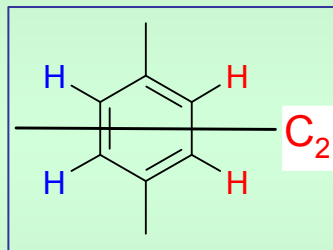
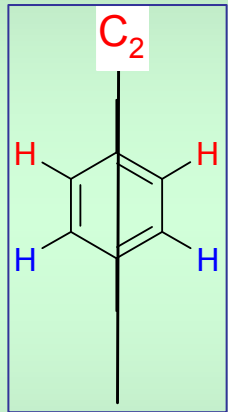
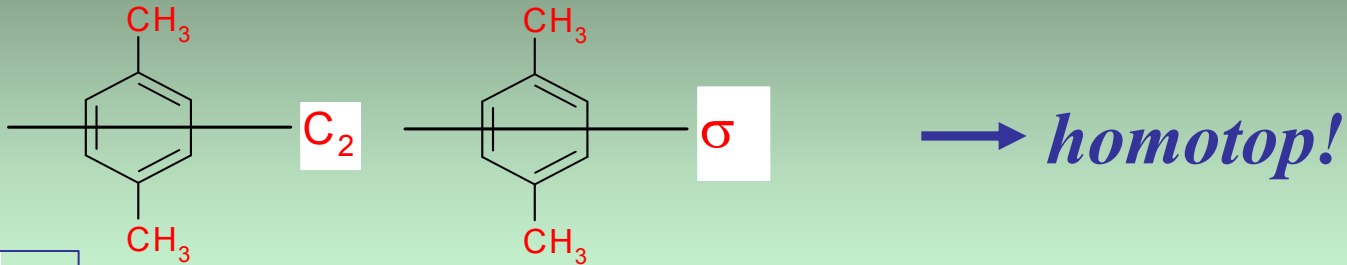
*diastereotop Protonen (Kerne)*  
keine Symmetrie



chemische Verschiebung **kann** in **a/chiralem** Lösungsmittel  
**unterschiedlich** sein (kann **zufällig** gleich sein)

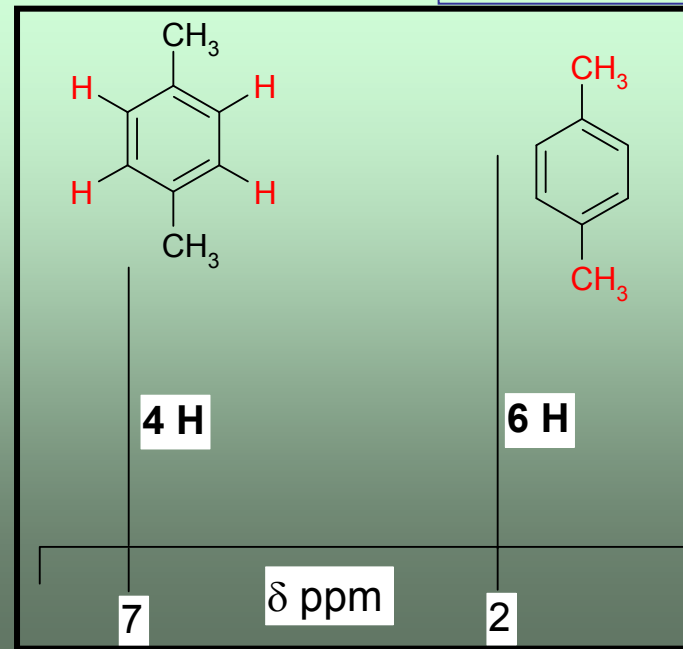
# NMR-Spektroskopie

wichtig hierbei: Zunächst auf **Homotopie** überprüfen!



$\rightarrow$  *homotop!* **1 Resonanz!**  
**koppeln nicht!**

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum



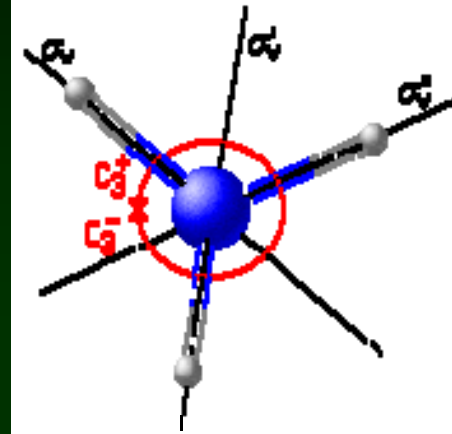
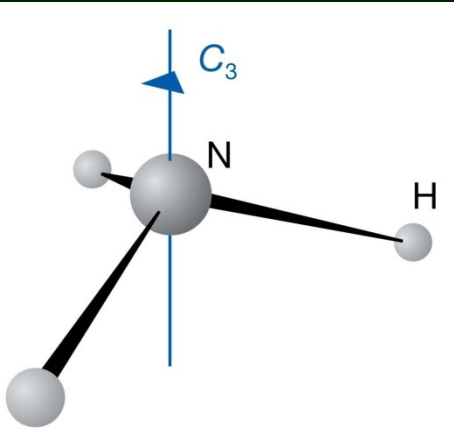
# Symmetrie-Klassifizierung der Moleküle

## Definition einer Gruppe

Wir haben die Moleküle nach ihrer Symmetrie klassifiziert und einer Gruppe zugeordnet. Nach der Gruppentheorie bilden die Symmetrieeoperationen eine Gruppe, wenn sie den folgenden Axiomen genügen:

- Wenn die Operationen **A** und **B** zur selben Gruppe gehören, dann gilt für  $A \cdot B = C$ , dass **C** ebenfalls eine Operation (ein Element) der selben Gruppe ist. Dabei kann  $A \cdot B \neq B \cdot A$  sein (dies ist dann eine nichtabelsche Gruppe).
- Eine der Operationen in der Gruppe ist die Identitätsoperation **E** (“die Eins”).  $A \cdot E = E \cdot A = A$ .
- Die Inverse (reziproke) jeder Operation ist auch eine Operation der Gruppe: wenn **A** zur Gruppe gehört, dann ist  $A^{-1}$  ebenfalls eine Operation der Gruppe. Es gilt:  $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$ .
- Die Multiplikation der Operationen ist assoziativ:  $A \cdot B \cdot C = (A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$ .

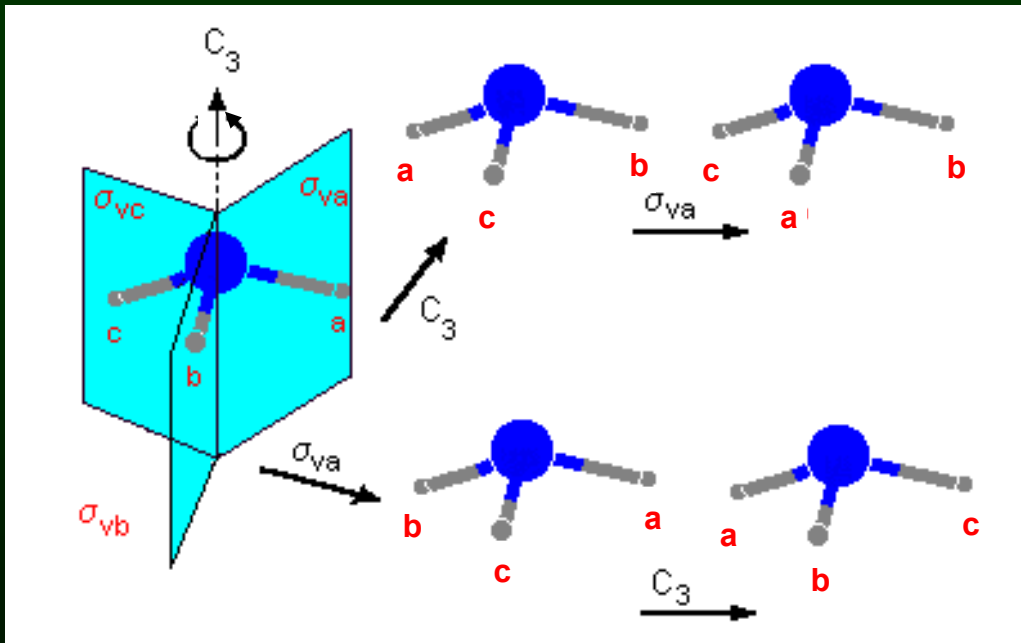
# Gruppen-Multiplikationstabelle - Beispiel NH<sub>3</sub>



Dies sind alle  
Symmetrieeoperationen des  
NH<sub>3</sub>-Moleküls:

**E, C<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub><sup>-</sup>, σ<sub>v</sub>, σ<sub>v</sub><sup>'</sup>, σ<sub>v</sub><sup>''</sup>**

Wir wollen zeigen, dass sie  
eine Gruppe bilden:



$$C_3^+ C_3^- = E$$

$$\sigma_{va} C_3 = \sigma_{vb}$$

$$C_3 \sigma_{va} = \sigma_{vc}$$

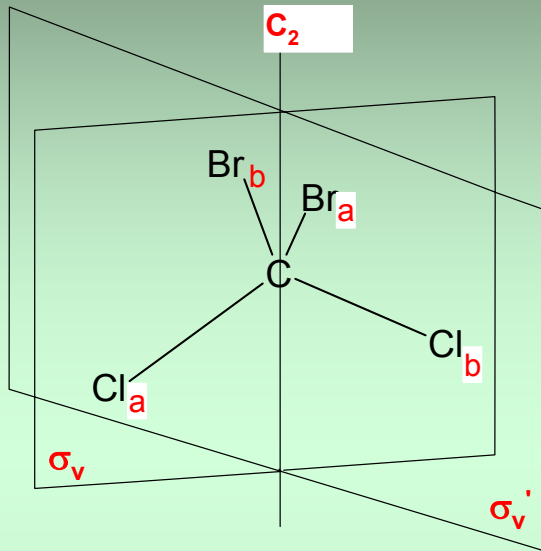
# Multiplikation Tabelle: $C_{3v}$ Gruppe

$C_{3v}$	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
E	E	$C_3^+$	$C_3^-$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$C_3^+$	$C_3^+$	$C_3^-$	E	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$
$C_3^-$	$C_3^-$	E	$C_3^+$	$\sigma_v''$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	E	$C_3^-$	$C_3^+$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$\sigma_v''$	$C_3^+$	E	$C_3^-$
$\sigma_v''$	$\sigma_v''$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_3^-$	$C_3^+$	E

Die Gesamtzahl der Operationen in einer Gruppe wird Gruppenordnung genannt.  
Die Ordnung von  $C_{3v}$  ist 6.

Jede Punktgruppe ist charakterisiert durch ihre eigene Multiplikationstabelle.

# Symmetrieoperationen - Gruppentheorie



$$[E] \begin{bmatrix} \text{Br}_a \\ \text{Br}_b \\ \text{Cl}_a \\ \text{Cl}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Br}_a \\ \text{Br}_b \\ \text{Cl}_a \\ \text{Cl}_b \end{bmatrix}$$

$$[\sigma_v] \begin{bmatrix} \text{Br}_a \\ \text{Br}_b \\ \text{Cl}_a \\ \text{Cl}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Br}_b \\ \text{Br}_a \\ \text{Cl}_a \\ \text{Cl}_b \end{bmatrix}$$

$$[C_2] \begin{bmatrix} \text{Br}_a \\ \text{Br}_b \\ \text{Cl}_a \\ \text{Cl}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Br}_b \\ \text{Br}_a \\ \text{Cl}_b \\ \text{Cl}_a \end{bmatrix}$$

$$[\sigma_{v'}] \begin{bmatrix} \text{Br}_a \\ \text{Br}_b \\ \text{Cl}_a \\ \text{Cl}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Br}_a \\ \text{Br}_b \\ \text{Cl}_b \\ \text{Cl}_a \end{bmatrix}$$

→ [E], [C<sub>2</sub>], [σ<sub>v</sub>], [σ<sub>v</sub><sup>′</sup>] Matrizen

# Matrixdarstellung der Symmetrieoperationen

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

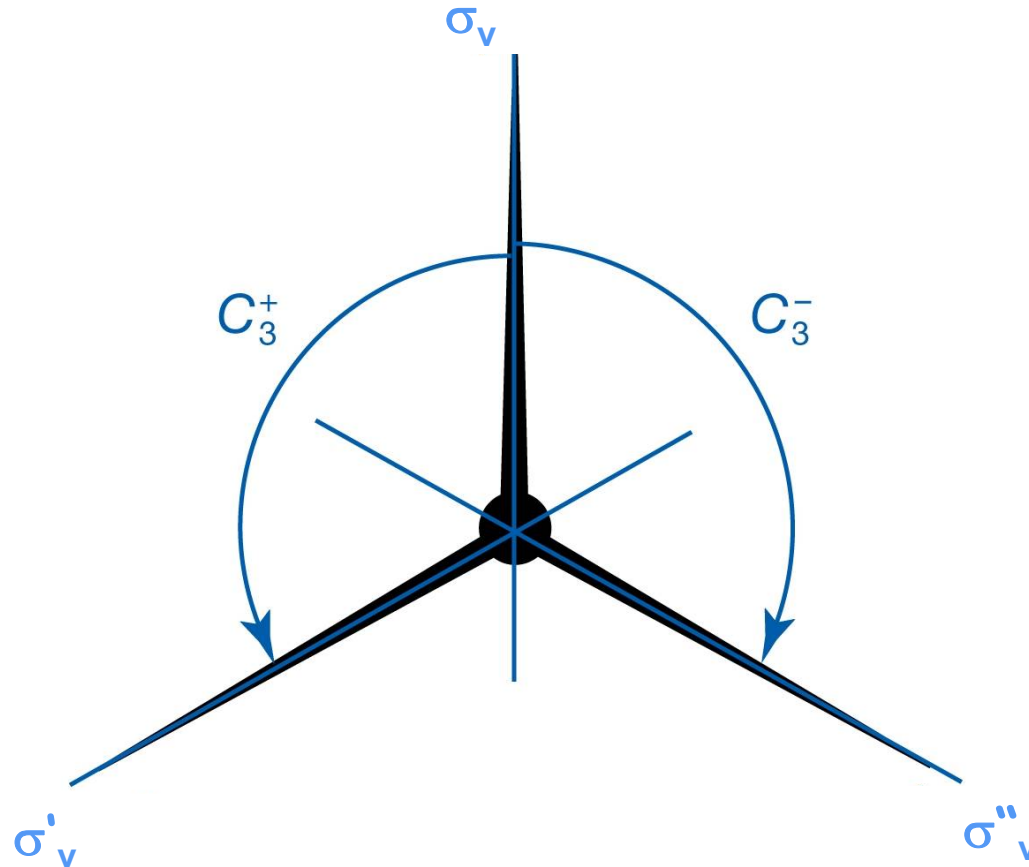
$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

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

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Es gibt beliebig viele Darstellungen

# Klasse von Symmetrieoperationen: $C_{3v}$



**Punktgruppe  $C_{3v}$ : 6 Symmetrieoperationen  $\rightarrow$  3 Klassen**

**E**

**$C_3^1=C_3^+$ ,  $C_3^2=C_3^-$ ,**

**$\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$**

# Charaktertafel - Beispiel Punktgruppe $C_{2v}$

Symmetrieoperation  $R$  (jede ist eine Klasse)

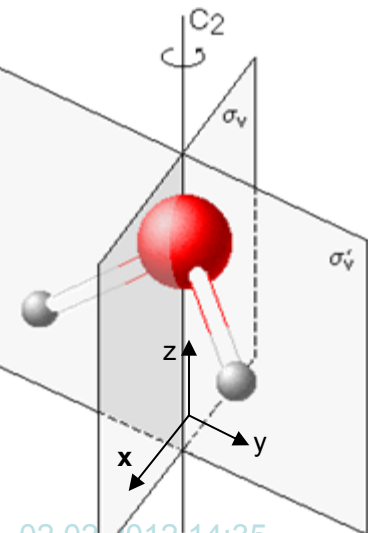
Schönflies Symbol

$g$ : Anzahl Operationen in einer Klasse (hier jeweils 1)

Gesamtzahl der Operationen

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$z^2, x^2, y^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

MULLIKEN  
Symbole  $\Gamma$

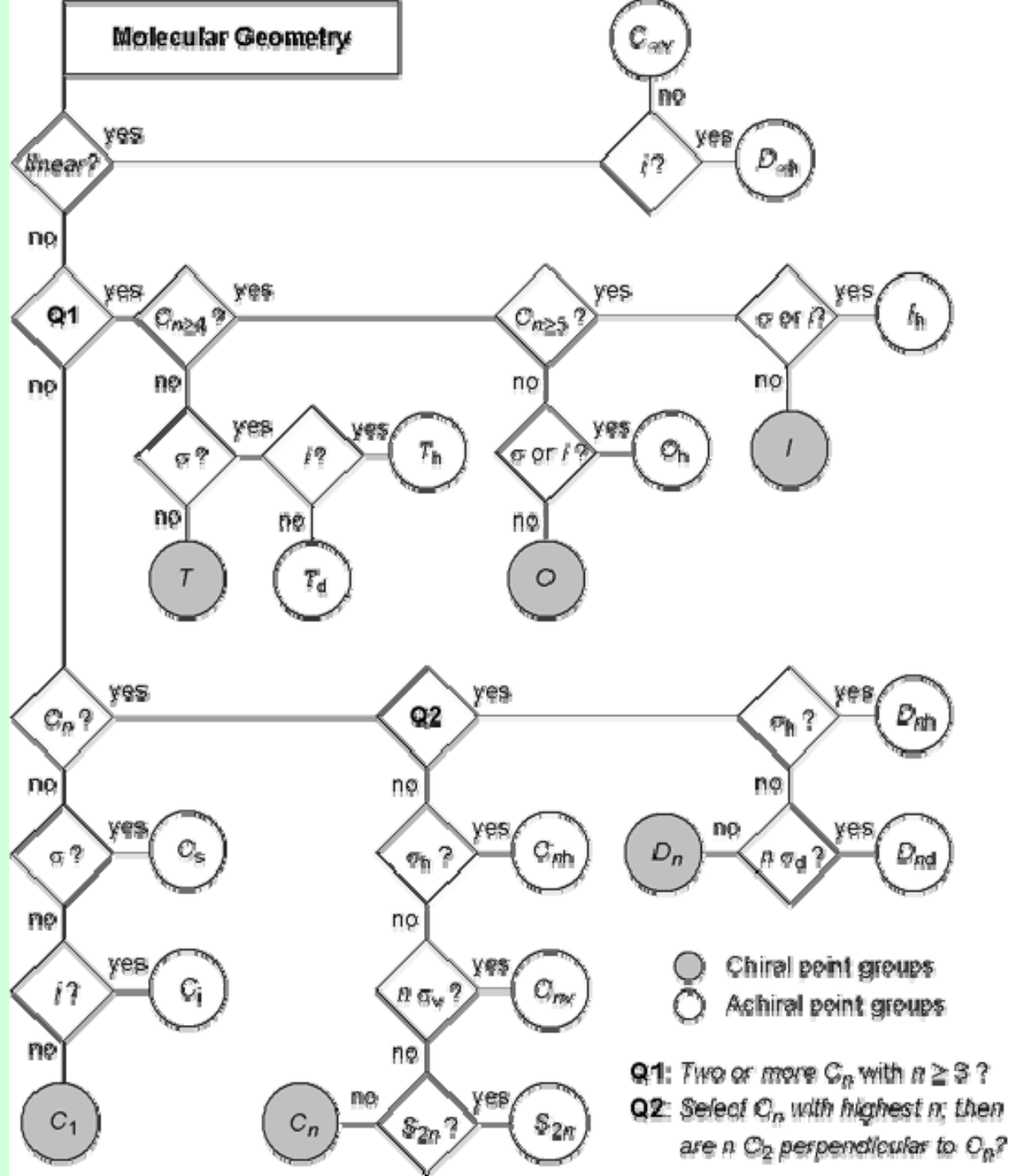
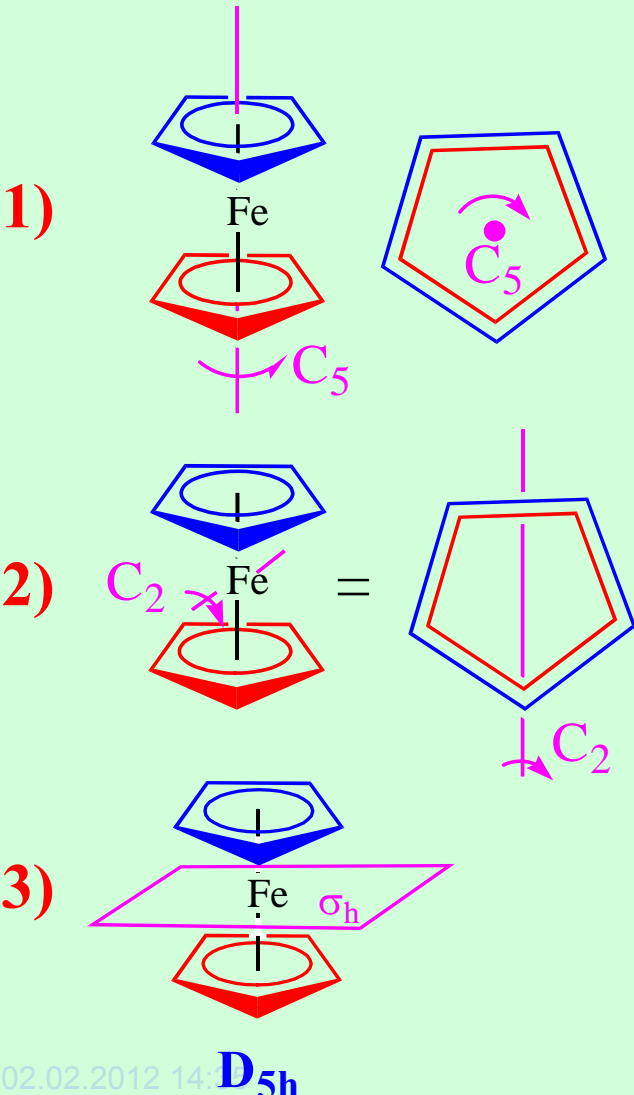


Der Charakter  $\chi_i(\mathbf{R})$  eines Elements ist die Spur der Matrix für dieses Element.

Transformation der kartesischen Koordinaten  $x, y, z$  und Rotationen  $R_i$  und lineare Fkt. dieser Koordinaten (rechts entspr. quadr. Fkt.).

# Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls

Beispiel:  
Punktgruppe von Ferrocen ( $D_{5h}$ )



# Charaktertafel - Beispiel Punktgruppe $C_{3v}$

Symmetrieoperation  $R$  (jede ist eine Klasse)

Schönflies Symbol

$g$ : Anzahl Operationen in einer Klasse

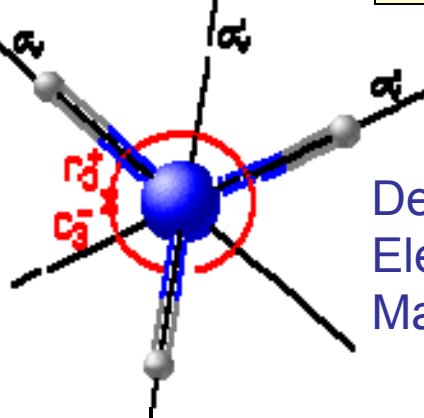
Gesamtzahl der Operationen

$C_{3v}$	$E$	$2 C_3$	$3 \sigma_v$	$h = 6$ (lineare Fkt.)	(quadr. Fkt.)
$A_1$	1	1	1	$z$	$z^2, x^2+y^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x,y), (R_x, R_y)$	$xy, (x^2-y^2), (xz,yz)$

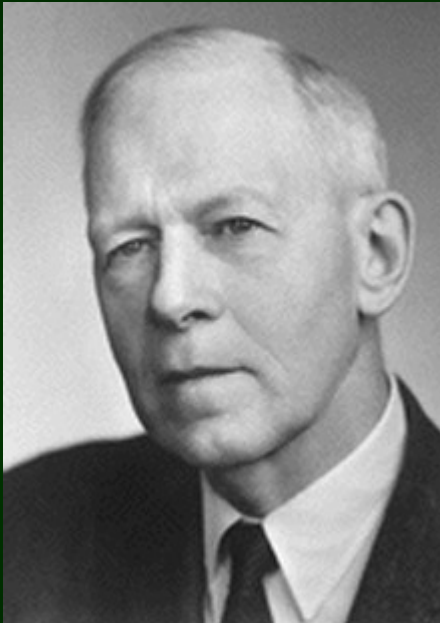
MULLIKEN Symbole  $\Gamma_i$

Der Charakter  $\chi_i(\mathbf{R})$  eines Elements ist die Spur der Matrix für dieses Element.

Transformation der kartesischen Koordinaten  $x,y,z$  und Rotationen  $R_i$  und lineare Funktionen dieser Koordinaten (rechts entspr. quadr. Fkt.).



# Robert Sanderson Mulliken



**\* 7. Juni 1896 in Newburyport, MA (USA)  
+ 31. Oktober 1986 in Arlington, VA (USA)**

**Nobelpreis für Chemie 1966**

# MULLIKEN Symbole

1. Die Dimension der Charaktere ist durch einen der Buchstaben gekennzeichnet:

In der Vibrationsspektroskopie ersetzt F das T. Die häufigsten Gruppen  $C_{nv}$ ,  $D_{nh}$  und  $D_{nd}$  haben nur Charaktere der Dimension 1 und 2.

2. Die eindimensionalen Charaktere sind A oder B, abhängig vom Wert von  $\chi(C_n)$ , wobei  $C_n$  die Hauptrotationsachse ist.

A und B geben also an, ob sich das Vorzeichen ändert (B) oder gleich bleibt (A).

Dimension	Mulliken-Symbol
1	A oder B
2	E
3	T
4	G
5	H

$\chi(C_n)$	Symbol
+1	A
-1	B

# MULLIKEN Symbole (Indices)

Die Indices spiegeln eine weitere Symmetrieklassifizierung wider:

- Falls das Molekül eine  $C_2$ -Achse oder eine Spiegelebene  $\sigma$  oder  $\sigma_d$  senkrecht zur Hauptachse  $C_n$  hat, dann ändert sich das Vorzeichen einer Funktion bzw. bleibt erhalten und wird als antisymmetrisch bzw. symmetrisch bezeichnet. Analoge Indices gibt es für E und T, aber die Regeln sind komplizierter.
- Abhängig von der Operation der Inversion  $i$ , erhält das Mulliken-Symbol den Index g für *gerade* und u für *ungerade*.
- Abhängig vom Verhalten einer Funktion bei Spiegelung an einer horizontalen Ebene erhält das Mulliken-Symbol einen oder zwei Striche.
- zusätzliche Unterscheidungen bzgl. Drehungen und Spiegelungen (Indices 1,2,3,...):

Funktion	Index
Vorzeichen bleibt	1
Vorzeichenänderung	2

$\chi(i)$	Index
+1	g
-1	u

$\chi(\sigma_h)$	Kennzeichnung
+1	'
-1	"

1
2
3

# Charaktertabelle der Punktgruppen $C_2$ und $C_{2v}$

Falls das Molekül eine  $C_2$ -Achse oder eine Spiegelebene  $\sigma$  oder  $\sigma_d$  senkrecht zur Hauptachse  $C_n$  hat, dann ändert sich das Vorzeichen einer Funktion bzw. bleibt erhalten

$C_2$	E	$C_2$	$h = 2$ ; lineare Fkt.	quadratische Fkt.
A	1	1	$T_z; R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy$
B	1	-1	$T_x; T_y; R_x; R_y$	$xz; yz$

Funktion	Index
Vorzeichen bleibt	1
Vorzeichenänderung	2

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, z^2, x^2, y^2$	
$A_2$	1	1	-1	-1	$xy$	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, xz$	$R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, yz$	$R_x$

# Regeln (Beispiel $C_{3v}$ )

$$h = \sum_i \chi_i(E)^2 = 1^2 + 1^2 + 2^2$$

$$\sum_R g_R \chi_i(R)^2 = h$$

$$= 1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 1^2 + 3 \cdot (-1)^2$$

$$= 1 \cdot 2^2 + 2 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot 0^2$$

$\Gamma_i$

$C_{3v}$	E	2 $C_3$	3 $\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

R  
g

$$\sum_R g_R \chi_i(R) \cdot \chi_k(R) = h \delta_{ik}$$

Beispiele  $A_2 \cdot E = 1 \cdot 1 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot 0 = 0$

$A_1 \cdot A_2 = 1 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) = 0$

Genau so verhalten sich orthogonale Vektoren! Daher ist jeder Vektor so darstellbar:

reduzible Darstellung  $\chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R)$

irreduzible Darstellung  $a_i = 1/h \sum_R g_R \chi_i(R) \chi(R)$

# Ausreduzieren

reduzible Darstellung:  $\chi(\mathbf{R}) = \sum_i a_i \chi_i(\mathbf{R})$

irreduzible Darstellung

Koeffizienten für irreduzible Darstellung:

irreduzible Darstellung

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\mathbf{R}} g_{\mathbf{R}} \chi_i(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})$$

reduzible Darstellung