

## 10. Συμμετρία, Πολικότητα και Οπτική Ενεργότητα των μορίων

### Διδακτικοί στόχοι

Μετά την ολοκλήρωση της μελέτης του κεφαλαίου αυτού θα μπορείτε να ...

- ο προβλέπετε με βάση τη συμμετρία αν ένα μόριο έχει μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή
- ο προβλέπετε με βάση τη συμμετρία του αν ένα μόριο είναι οπτικά ενεργό

### Προαπαιτούμενες γνώσεις

Ευχέρεια στην εφαρμογή των διεργασιών συμμετρίας περιστροφής, στροφοκατοπτρισμού, κατοπτρισμού και αναστροφής. Γνώση των διεργασιών συμμετρίας που περιέχει κάθε ομάδα σημείου.

### 10.1 Συμμετρία και Πολικότητα των μορίων

Όταν στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση ενός μορίου τα φορτία που αναπτύσσονται στα άτομα δεν είναι ισοκαταμεμημένα στο χώρο, το μόριο έχει μια μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, η οποία είναι ένα διανυσματικό μέγεθος με συγκεκριμένο μέτρο και διεύθυνση στο χώρο σε σχέση με τα άτομα και τα στοιχεία συμμετρίας του μορίου. Όπως αποδεικνύεται στην παράγραφο 3 του Παραρτήματος III η ύπαρξη μόνιμης διπολικής ροπής σε ένα μόριο σχετίζεται άμεσα με τη συμμετρία του. Συγκεκριμένα αποδεικνύεται ότι:

*Για να έχει ένα μόριο μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή πρέπει στην ομάδα σημείου του μορίου να τουλάχιστον από τις καρτεσιανές συντεταγμένες  $x, y, z$  να φέρει το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ.*

Από μια απλή εξέταση των πινάκων χαρακτήρων των ομάδων σημείου προκύπτει ότι οι μόνες ομάδες στις οποίες μια τουλάχιστον από τις καρτεσιανές συντεταγμένες  $x, y, z$  φέρουν το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ είναι οι ομάδες σημείου  $C_1, C_s, C_n, C_{nv}$  και  $C_{\infty}$ . Συνεπώς:

*Μόνον τα μόρια που ανήκουν στις ομάδες  $C_1, C_s, C_n, C_{nv}$  και  $C_{\infty}$  έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή.*

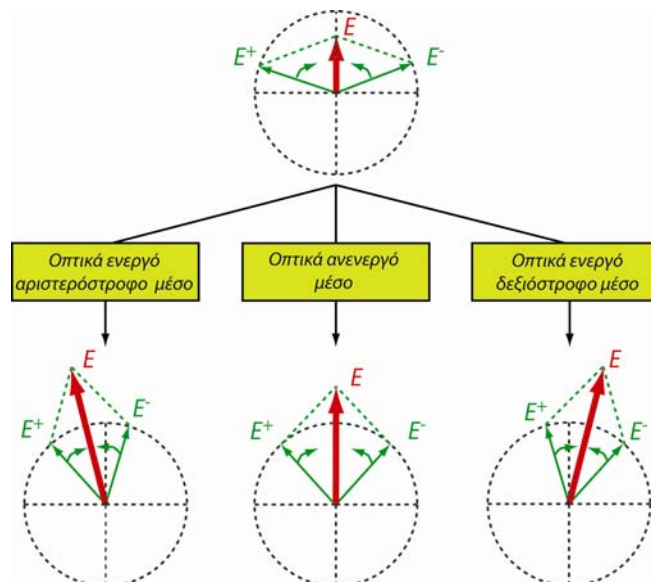
Με βάση τη συμμετρία του μορίου μπορεί να προβλεφθεί επίσης και η διεύθυνση του διανύσματος της μόνιμης ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Έτσι,

1. Στα μόρια που ανήκουν στην ομάδα σημείου  $C_1$ , εφόσον όλες οι καρτεσιανές συντεταγμένες  $x, y, z$  φέρουν το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ  $A$ , όλες οι συνιστώσες είναι διάφορες του μηδενός και το διάνυσμα (της) διπολικής ροπής μπορεί να έχει οποιαδήποτε διεύθυνση.
2. Στα μόρια που ανήκουν στην ομάδα σημείου  $C_s$ , εφόσον μόνον οι καρτεσιανές συντεταγμένες  $x, y$  φέρουν το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ  $A'$ , το διάνυσμα διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στο επίπεδο  $xy$  και συνεπώς πάνω στο επίπεδο κατοπτρισμού.
3. Στα μόρια που ανήκουν στις ομάδες σημείου  $C_n$ , εφόσον μόνον η καρτεσιανή συντεταγμένη  $z$  φέρει το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ  $A$ , το διάνυσμα διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στον άξονα  $z$  και συνεπώς πάνω στον κύριο άξονα περιστροφής  $C_n$ .
4. Στα μόρια που ανήκουν στις ομάδες σημείου  $C_{nv}$  και  $C_{\infty}$ , εφόσον μόνον η καρτεσιανή συντεταγμένη  $z$  φέρει το ολικό συμμετρικό ΒΠΣ  $A_1$ , το διάνυσμα διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στον άξονα  $z$  και συνεπώς πάνω στον κύριο άξονα περιστροφής  $C_n$  ή  $C_{\infty}$  που συμπίπτει με την τομή των κατακόρυφων επιπέδων  $\sigma_v$ .

Τέλος, σημειώνεται ότι με βάση τη συμμετρία μπορούμε να προβλέψουμε αν ένα μόριο μπορεί να έχει ή όχι μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Το μέτρο και η φορά του διανύσματος της διπολικής ροπής εξαρτάται από το είδος και τη γεωμετρία των ατόμων στο μόριο και υπολογίζεται με κβαντοχημικές μεθόδους.

## 10.2 Συμμετρία και Οπτική Ενεργότητα των μορίων

Η οπτική ενεργότητα ενός μέσου συνίσταται στην ιδιότητά του να στρέφει το επίπεδο πόλωσης της επίπεδα-πολωμένης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η πόλωση της ακτινοβολίας αυτής επιτυγχάνεται με την υπέρθεση δύο κυκλικά-πολωμένων ακτινοβολιών ίσης συχνότητας τα διανύσματα του ηλεκτρικού πεδίου των οποίων,  $E^+$  και  $E^-$ , περιστρέφονται δεξιόστροφα και αριστερόστροφα αντίστοιχα. Σαν αποτέλεσμα το διάνυσμα  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου της υπέρθεσής τους πάλαιται σε επίπεδο που περιέχει την ευθεία διάδοσης, όπως φαίνεται στην κορυφή του Σχήματος 10.2α.



Σχήμα 10.2α Το επίπεδο πόλωσης μιας επίπεδα-πολωμένη ακτινοβολίας πριν (πάνω) και μετά τη διάδοσή της σε ανενεργό (κάτω κέντρο) και οπτικά ενεργά μέσα (κάτω δεξιά και αριστερά).

Όταν η ακτινοβολία διέρχεται από ένα οπτικά ενεργό μέσο ο δείκτης διάθλασης για τις δύο συνιστώσες κυκλικά-πολωμένες ακτινοβολίες είναι διαφορετικός ( $n^+ \neq n^-$ ) και η μία διαδίδεται με διαφορετική ταχύτητα από την άλλη. Αν  $n^+ > n^-$ , κατά την έξοδο της ακτινοβολίας από το μέσο, το  $E^+$  έχει διαγράψει μεγαλύτερη γωνία από το  $E^-$ . Συνεπώς, το  $E$  θα πάλαιται σε επίπεδο που έχει στραφεί προς τα δεξιά κατά μία γωνία  $\Delta\theta > 0$  και το μέσο καλείται *δεξιόστροφο* (Σχήμα 10.2α, κάτω δεξιά). Αντίθετα, αν  $n^- > n^+$ , κατά την έξοδο της ακτινοβολίας από το μέσο, το  $E^-$  έχει διαγράψει μεγαλύτερη γωνία από το  $E^+$  και έτσι το  $E$  πάλαιται σε επίπεδο που έχει στραφεί προς τα αριστερά κατά μία γωνία  $\Delta\theta < 0$  και το μέσο καλείται *αριστερόστροφο* (Σχήμα 10.2α, κάτω αριστερά). Τέλος όταν η ακτινοβολία διέρχεται από ένα οπτικά ανενεργό μέσο ο δείκτης διάθλασης για τις δύο κυκλικά-πολωμένες ακτινοβολίες είναι ίσος ( $n^+ = n^-$ ) και διαδίδονται με ίση ταχύτητα. Έτσι, κατά την έξοδο της ακτινοβολίας από το μέσο, τα  $E^+$  και  $E^-$  έχουν διαγράψει ίσες γωνίες και το  $E$  πάλαιται στο ίδιο επίπεδο ( $\Delta\theta = 0$ , Σχήμα 10.2α, κάτω κέντρο).

Πολλές χημικές ενώσεις είναι οπτικά ενεργές και συνεπώς στρέφουν το επίπεδο της επίπεδα-πολωμένης ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αναλύθηκε καταρχήν από τον Biot, ο οποίος μελέτησε την στροφική ικανότητα διαφόρων υλικών αλλά και την εξάρτηση της γωνίας στροφής από τη συχνότητα της ακτινοβολίας. Ο Pasteur, μαθητής του Biot, ο οποίος με αξιοθαύμαστη επιμονή και υπομονή διαχώρισε τους κρυστάλλους του οπτικά ανενεργού κρυσταλλικού άλατος νατρίου του τρυγικού οξέος σε κρυστάλλους δύο διαφορετικών μορφών και διαπίστωσε ότι οι δύο επιμέρους μορφές είναι οπτικά ενεργές και στρέφουν το επίπεδο του επίπεδα-πολωμένου φωτός σε αντίθετες γωνίες. Διαπίστωσε επίσης ότι οι κρυστάλλοι της μιας μορφής αποτελούν κατοπτρικά είδωλα των κρυστάλλων της άλλης. Τελικά, μέσα από την εργασία πολλών επιστημόνων, διαπιστώθηκε ότι, η αναγκαία και ικανή συνθήκη για να είναι μια χημική ουσία οπτικά ενεργή είναι το μόριό της να μην συμπίπτει με το κατοπτρικό του είδωλο. Η ιδιότητα αυτή των μορίων των οπτικά ενεργών ενώσεων καλείται *δισυμμετρικότητα* και τα μόρια *δισυμμετρικά*. Διαπιστώθηκε επίσης ότι, μια οπτικά ενεργή ουσία απαντάται σε δύο μορφές που καλούνται *εναντιομερή*, τα μόρια των οποίων

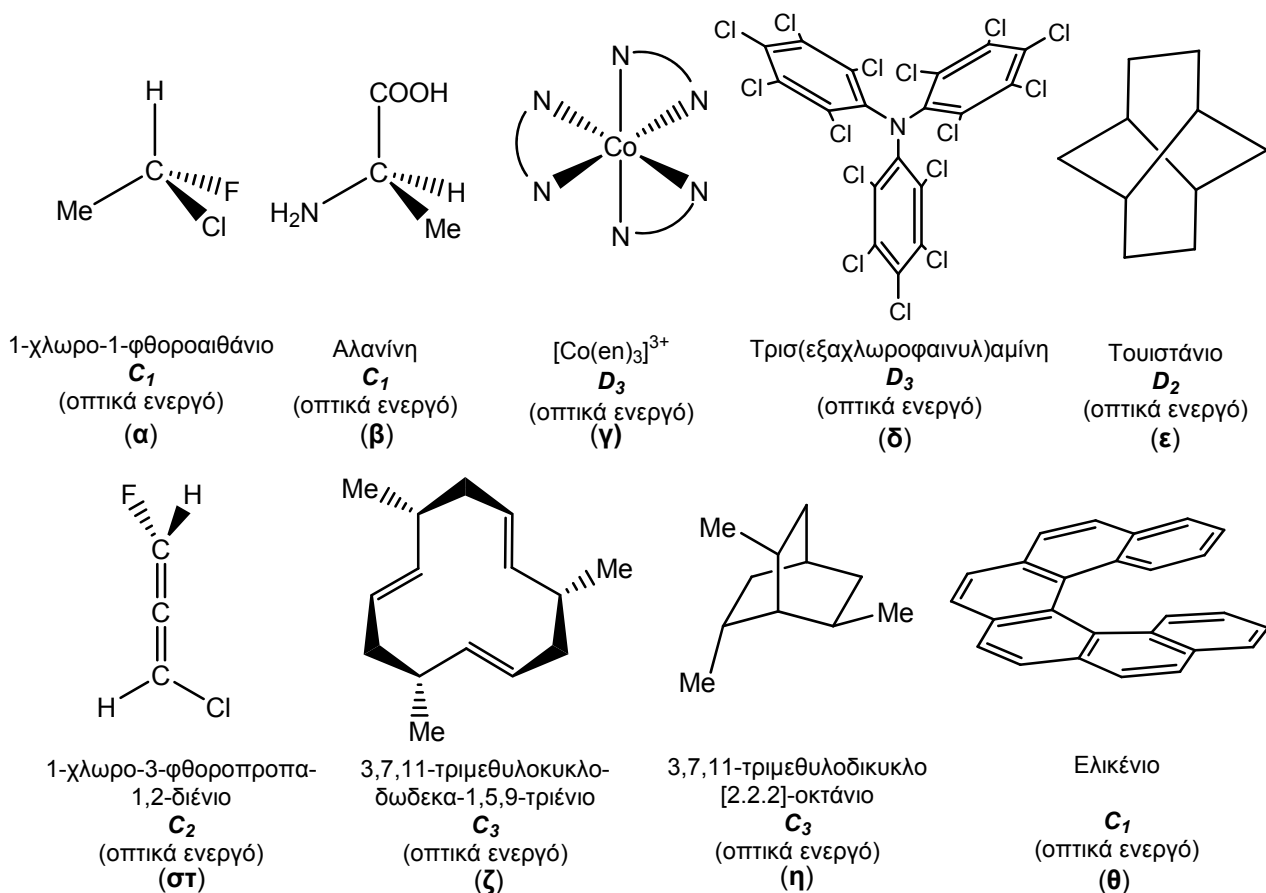
έχουν σχέση αντικειμένου – κατοπτρικού ειδώλου και στρέφουν το επίπεδο της επίπεδα-πολωμένης ακτινοβολίας κατά ίσες αλλά αντίθετες γωνίες.

Η συσχέτιση της οπτικής ενεργότητας με τη σχέση αντικειμένου – κατοπτρικού ειδώλου και τελικά τη δισυμμετρικότητα των μορίων, δηλώνει ότι η οπτική ενεργότητα πρέπει να έχει άμεση σχέση με τη συμμετρία των μορίων μιας χημικής ένωσης. Ποια όμως είναι η συγκεκριμένη ιδιότητα συμμετρίας ενός μορίου ώστε αυτό να είναι δισυμμετρικό και συνεπώς οπτικά ενεργό; Όπως αποδεικνύεται στην παράγραφο 4 του Παραρτήματος III ...

Η αναγκαία και ικανή συνθήκη για να είναι ένα μόριο οπτικά ενεργό είναι να μην έχει άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ .

Στο σημείο αυτό υπενθυμίζεται ότι  $S_1 = \sigma$  και  $S_2 = i$ . Συνεπώς και τα μόρια που έχουν επίπεδο συμμετρίας,  $\sigma$ , ή κέντρο συμμετρίας,  $i$ , είναι οπτικά ανενεργά. Από όλες τις ομάδες σημείου, οι μόνες που δεν έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , είναι οι ομάδες  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $O$ ,  $T$  και  $I$ . Παραδείγματα οπτικά ενεργών μορίων δίνονται στο Σχήμα 10.2β.

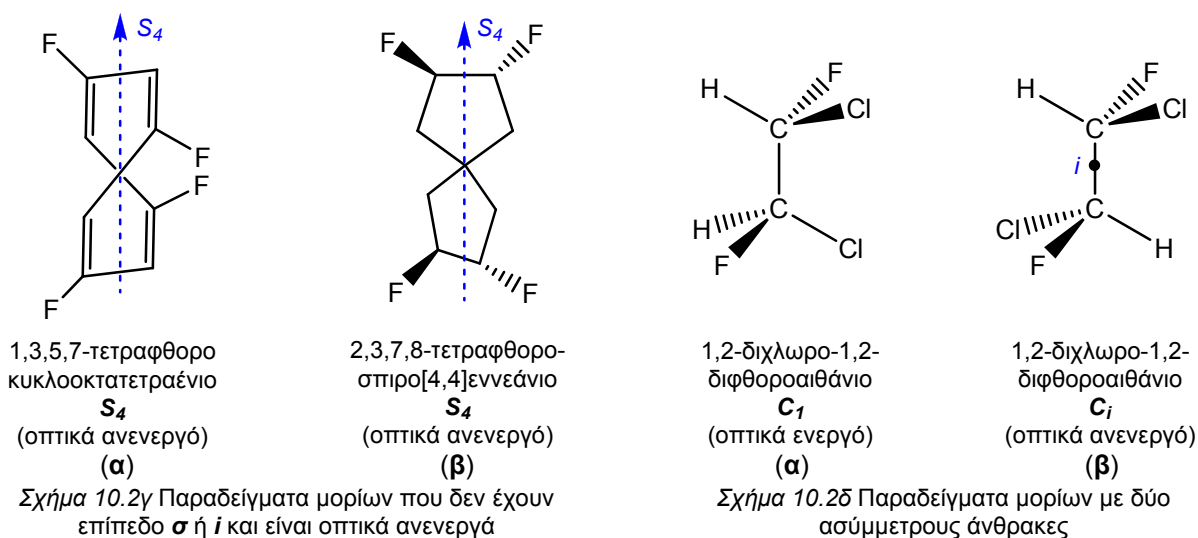
Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι, ενώ τα μόρια που έχουν επίπεδο κατοπτρισμού ή κέντρο συμμετρίας δεν είναι οπτικά ενεργά, το αντίστροφο δεν αληθεύει πάντα. Έτσι, τα μόρια που δεν έχουν επίπεδο συμμετρίας,  $\sigma$ , ή κέντρο συμμετρίας,  $i$ , δεν είναι απαραίτητα οπτικά ενεργά, καθόσον μπορεί να έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ , με  $n > 2$ . Για παράδειγμα τα μόρια που δίνονται στο Σχήμα 10.2γ δεν έχουν επίπεδο κατοπτρισμού ή κέντρο συμμετρίας αλλά δεν είναι οπτικά ενεργά καθώς έχουν άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_4$ .



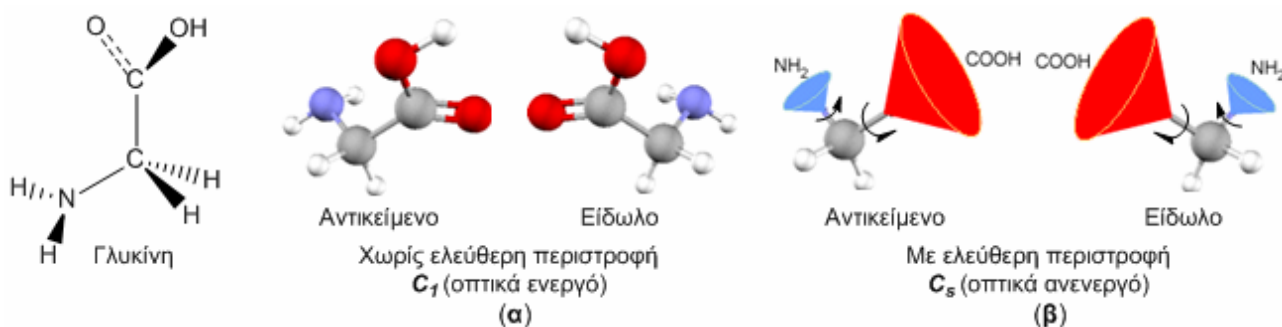
Σχήμα 10.2β Παραδείγματα μορίων με οπτική ενεργότητα

Τα μόρια (α) και (β) στο Σχήμα 10.2β αποτελούν παραδείγματα μορίων που περιέχουν ασύμμετρο άνθρακα ή στερεογονικό κέντρο, δηλαδή ένα άτομο άνθρακα με τα τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες. Η ύπαρξη ασύμμετρου ατόμου άνθρακα αποτελεί ένα βασικό κριτήριο οπτικής ενεργότητας των οργανικών ενώσεων. Πρέπει όμως να επισημανθεί ότι η οπτική ενεργότητα είναι μια ιδιότητα του μορίου και όχι ενός ή περισσότερων συγκεκριμένων ατόμων του. Έτσι για παράδειγμα στο Σχήμα 10.2δ δίνονται δύο δυνατές γεωμετρίες του 1,2-διχλωρο-1,2-διφθοροαιθανίου το οποίο έχει δύο ασύμμετρους άνθρακες. Η μορφή (α) είναι οπτικά ενεργή (ομάδα

σημείου  $C_1$ ), ενώ η μορφή (β) είναι οπτικά ανενεργή αφού έχει κέντρο συμμετρίας  $i$  (ομάδα σημείου  $C_i$ ). Τα μόρια με δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα που είναι οπτικά ανενεργά καλούνται *μεσομορφές*.



Οι παραπάνω κανόνες που συνδέουν την οπτική ενεργότητα ενός μορίου με τη μη ταύτισή του με το κατοπτρικό του είδωλο (δισυμμετρία) ή την απουσία άξονα στροφοκατοπτρισμού, είναι γενικοί και εφαρμόζονται στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων. Ωστόσο, υπάρχουν μόρια που ενώ είναι δισυμμετρικά δεν παρουσιάζουν οπτική ενεργότητα λόγω της δυνατότητας εσωτερικών περιστροφών περί κάποιους δεσμούς ή εσωτερικών αναδιατάξεων. Ένα παράδειγμα αποτελεί το μόριο της γλυκίνης (Σχήμα 10.2ε). Η ομάδα σημείου του μορίου είναι η  $C_1$  και από την εξέταση του αντικείμενου και ειδώλου του μοριακού της μοντέλου (α) προκύπτει ότι δε συμπίπτουν, συνεπώς θα ανέμενε κανείς να είναι οπτικά ενεργό. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει. Αυτό συμβαίνει διότι οι ομάδες  $-NH_2$  και  $-COOH$  περιστρέφονται ελεύθερα και ταχύτατα γύρω από του δεσμούς C-N και C-C αντίστοιχα. Έτσι, ουσιαστικά μπορούμε να θεωρήσουμε στη θέση των δύο ομάδων δύο κώνους που προκύπτουν από την περιστροφή τους. Το σχήμα του μορίου που προκύπτει (β) έχει ένα επίπεδο κατοπτρισμού που συμπίπτει με την τριατομική ομάδα  $CH_2$ , ανήκει στην ομάδα  $C_s$ , ταυτίζεται με το κατοπτρικό του είδωλο και συνεπώς είναι οπτικά ανενεργό. Αυτό συμβαίνει στην πλειοψηφία των μορίων που παρόλο που ανήκουν στην ομάδα σημείου  $C_1$  είναι οπτικά ανενεργά λόγω ελεύθερων εσωτερικών περιστροφών περί απλούς δεσμούς.



Σχήμα 10.2ε Ελεύθερη περιστροφή των δεσμών C-NH<sub>2</sub> και C-COOH στο μόριο της γλυκίνης

Ένα άλλο παράδειγμα εξαίρεσης είναι οι τριτοταγείς αμίνες της μορφής  $NR_xR_yR_z$ , οι οποίες είναι οπτικά ανενεργές, παρόλο που τα μόρια τους ανήκουν στη ομάδα σημείου  $C_1$  και θα ανέμενε κανείς να είναι ενεργές. Αυτό συμβαίνει διότι τα μόριά τους αναδιατάσσονται ταχύτατα με μια εσωτερική αναστροφή τύπου ομπρέλας η οποία αλληλομετατρέπει το μόριο με το κατοπτρικό του είδωλο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.2στ.

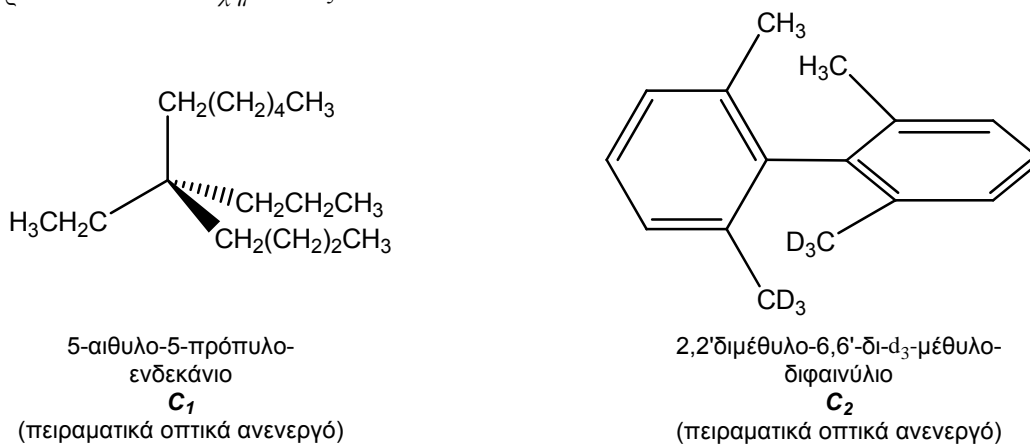


Σχήμα 10.2στ Εσωτερική αναστροφή τύπου ομπρέλας τριτοταγούς αμίνης

Συμπερασματικά, για να διαπιστωθεί αν ένα μόριο είναι οπτικά ενεργό πρέπει να ελεγχθούν τα παρακάτω:

1. Μη ύπαρξη άξονα στροφοκατοπτρισμού  $S_n$  ( $S_1 = \sigma$  και  $S_2 = i$ )
2. Μη δυνατότητα ελεύθερων περιστροφών ή εσωτερικών αναδιατάξεων του μορίου που αίρουν τη δισυμμετρικότητά του.

Τέλος, σε ειδικές περιπτώσεις, παρόλο που η συμμετρία του μορίου είναι τέτοια ώστε να προβλέπεται η οπτική ενεργότητα του (δισυμμετρικότητα – απουσία  $S_n$ ), η τιμή της γωνία στροφής του είναι πολύ μικρή ( $\Delta\theta \approx 0$ ), δε μπορεί να μετρηθεί πειραματικά και πρακτικά είναι οπτικά ανενεργό. Αυτό συμβαίνει σε μόρια στα οποία οι διαφορές των ομάδων (που) η παρουσία των οποίων δημιουργεί τη δισυμμετρικότητα είναι πολύ μικρές. Δύο παραδείγματα τέτοιων μορίων δίνονται στο Σχήμα 10.2ζ.



Σχήμα 10.2ζ Πειραματικά οπτικά ανενεργά δισυμμετρικά μόρια

## Σύνοψη

1. Για να έχει ένα μόριο μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή πρέπει στην ομάδα σημείου του μορίου μια τουλάχιστον από τις καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z να φέρει το ολικά συμμετρικό ΒΓΣ.
2. Μόνον τα μόρια που ανήκουν στις ομάδες  $C_1$ ,  $C_s$ ,  $C_n$ ,  $C_{nv}$  και  $C_{\infty v}$  έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή.
3. Όταν ένα μόριο έχει άξονα περιστροφής το διάνυσμα της διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στον άξονα.
4. Όταν ένα μόριο έχει επίπεδο κατοπτρισμού, το διάνυσμα διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στο επίπεδο.
5. Όταν ένα μόριο έχει άξονα περιστροφής και κατακόρυφα επίπεδα κατοπτρισμού, το διάνυσμα διπολικής ροπής θα βρίσκεται πάνω στον άξονα που συμπίπτει με την τομή των επιπέδων.
6. Η αναγκαία και ικανή συνθήκη για να είναι ένα μόριο οπτικά ενεργό είναι να έχει άξονα στροφοκατοπτρισμού,  $S_n$ .
7. Τα μόρια που έχουν επίπεδο συμμετρίας,  $\sigma$ , ή κέντρο συμμετρίας,  $i$ , είναι οπτικά ανενεργά.
8. Μόνον τα μόρια που ανήκουν στις ομάδες  $C_1$ ,  $C_n$  και  $D_n$  είναι οπτικά ενεργά.
9. Πολλές φορές η δυνατότητα ελεύθερων περιστροφών ή εσωτερικών αναδιατάξεων του μορίου ακυρώνουν τη δισυμμετρικότητά του.
10. Σε μόρια στα οποία οι διαφορές των ομάδων (εκείνων που) η παρουσία (τους) των οποίων δημιουργεί τη δισυμμετρικότητα είναι πολύ μικρές (π.χ.) μπορεί η γωνία στροφής να είναι πολύ μικρή για να ανιχνευτεί και έτσι να εμφανίζονται πειραματικά ως οπτικά ανενεργά.