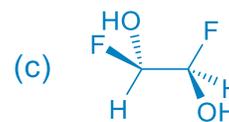
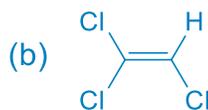
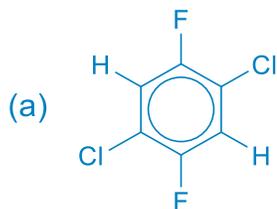


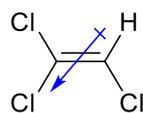
## 6 Symmetriellehre

### 6.1 Dipolmoment

Welche der folgenden Moleküle haben ein Dipolmoment?

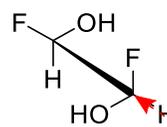
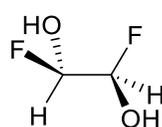


Moleküle mit Inversionszentrum haben nie ein Dipolmoment

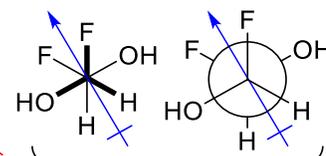


(a)

(b)



Verschiedene Darstellungen

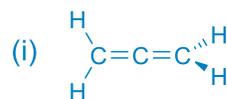
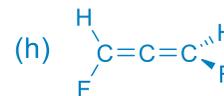
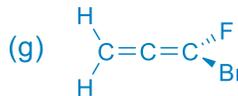
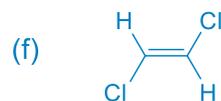
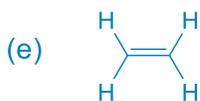
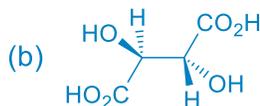


(c) --- Blickwinkel

Der Vektor des Dipolmoments in Molekül (c) geht sicher durch die Mitte der C–C Bindung. Die genaue Richtung auf der Ebene senkrecht zur C–C Bindung ist jedoch von der Konformation abhängig.

### 6.2 Symmetrieelemente und Punktgruppen

Bestimmen Sie die Symmetrieelemente und Punktgruppen folgender Verbindungen:



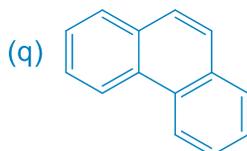
Cubane



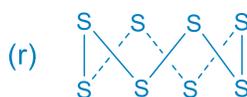
Ferrocen



(z. B. ZrF<sub>8</sub>)



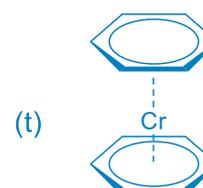
Phenanthren



Schwefel

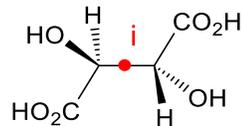
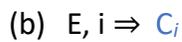
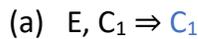


Anthracen

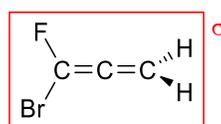
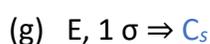
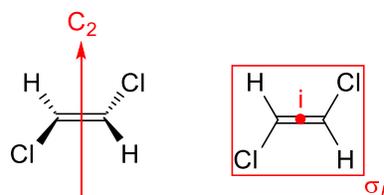
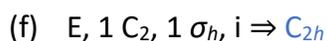
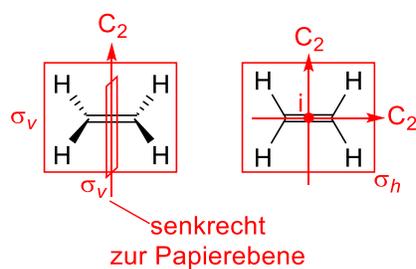
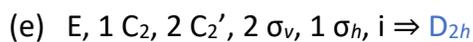
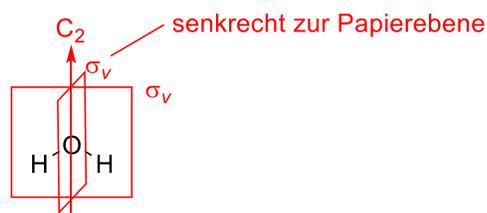
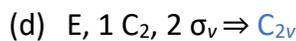
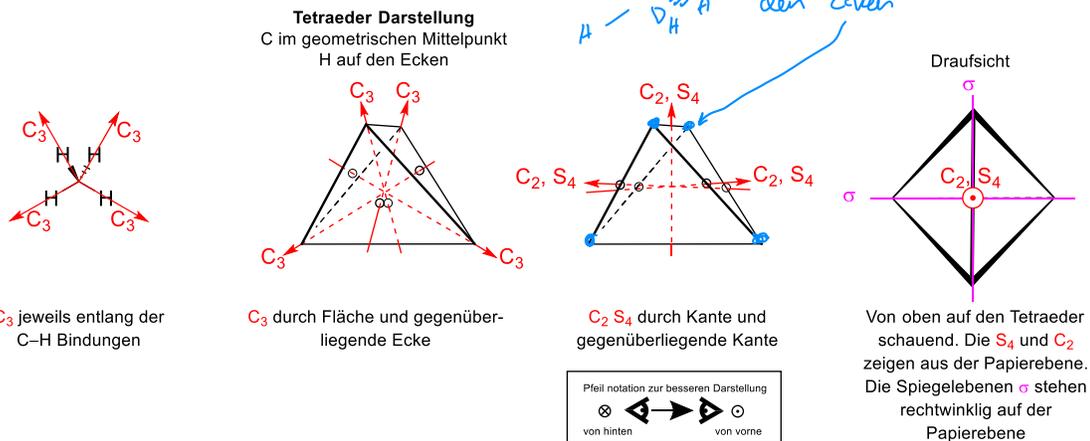
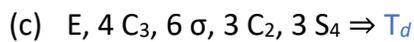


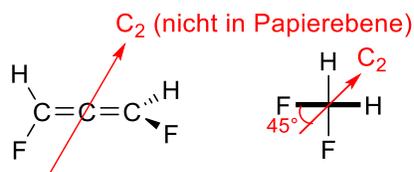
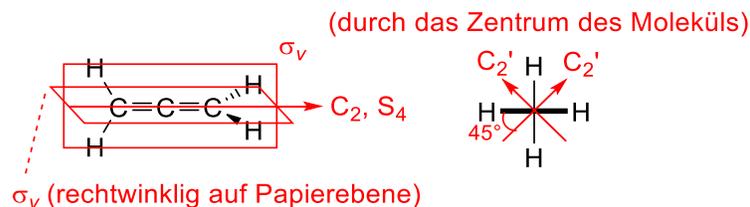
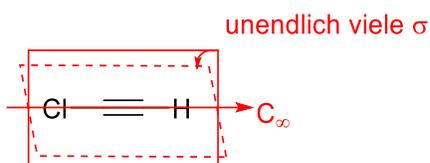
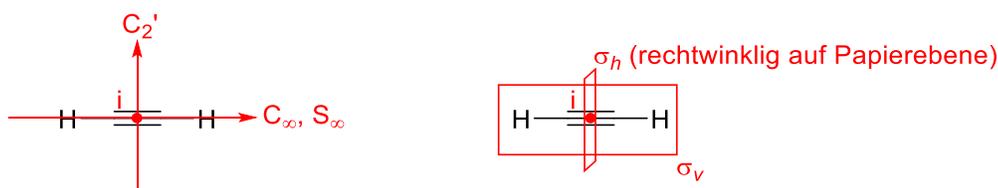
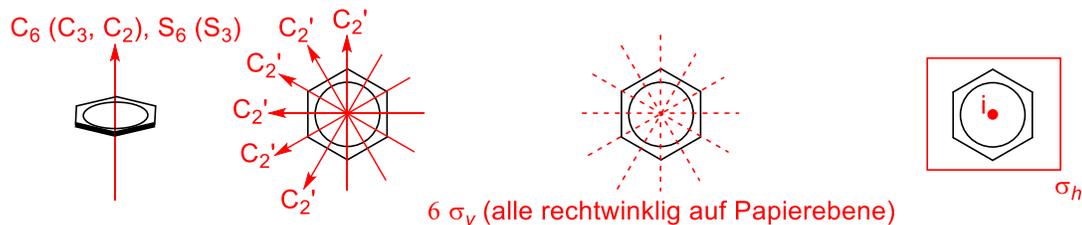
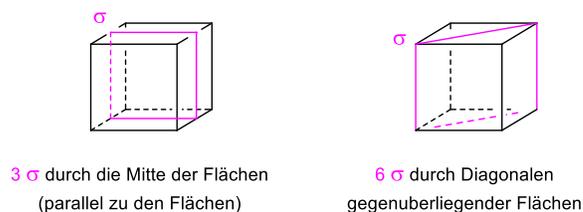
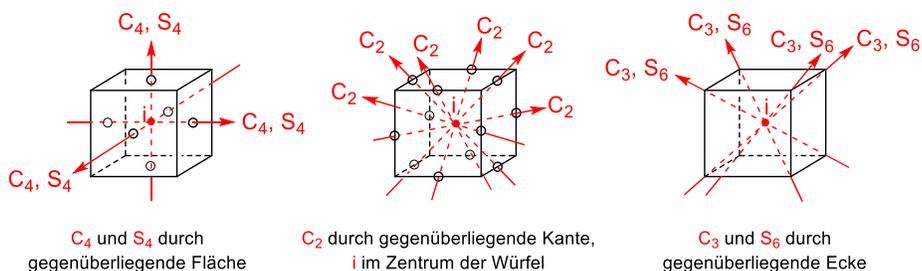
Bis(benzol)chrom

Die Symmetrieelemente, die in den Strukturen eingezeichnet sind, liegen in der Papierebene, ausser es ist anders spezifiziert.

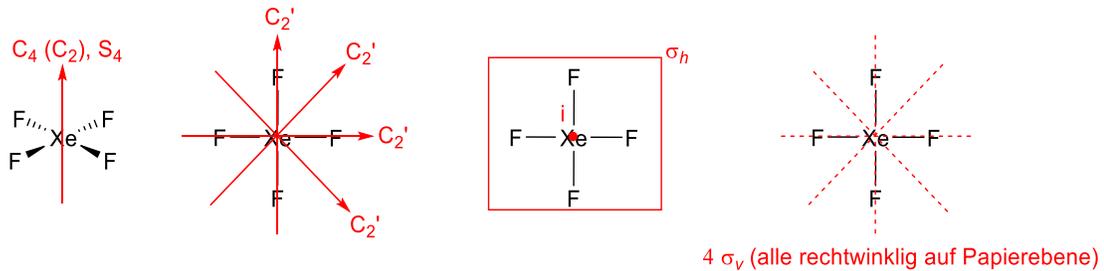


$i$  liegt genau in der Mitte auf der C-C Bindung

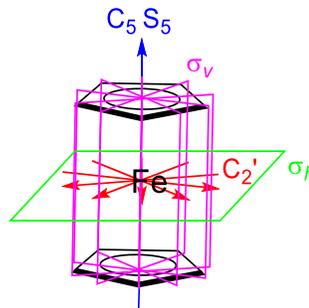


(h)  $E, 1 C_2 \Rightarrow C_2$ (i)  $E, 1 C_2, 2 C_2', 2 \sigma_v, 1 S_4 \Rightarrow D_{2d}$ (j)  $E, 1 C_\infty, \infty \sigma_v \Rightarrow C_\infty v$ (k)  $E, 1 C_\infty, \infty C_2', 1 \sigma_h, \infty \sigma_v, i, S_\infty \Rightarrow D_\infty h$ (l)  $E, C_6 (C_3, C_2), 6 C_2', 6 \sigma_v, \sigma_h, S_6 (S_3), i \Rightarrow D_{6h}$ (m)  $E, 3 C_4 (C_2), 4 C_3, 6 C_2, 9 \sigma, 3 S_4, 4 S_6, i \Rightarrow O_h$ 

(n)  $E, C_4 (C_2), 4 C_2', S_4, \sigma_h, 4 \sigma_v, i \Rightarrow D_{4h}$

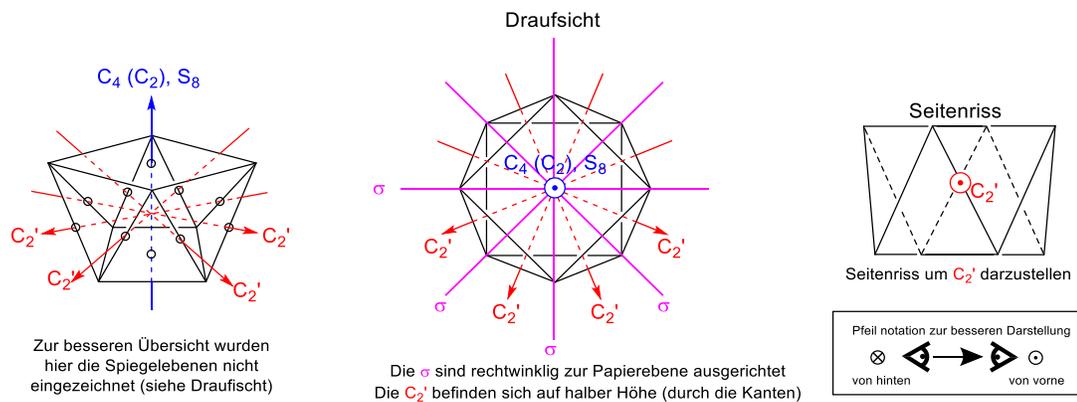


(o)  $E, C_5, 5 C_2', S_5, 5 \sigma_v, \sigma_h \Rightarrow D_{5h}$

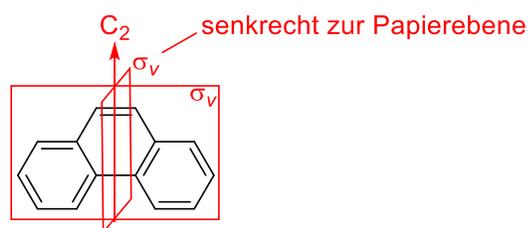


Anmerkung: Die  $\sigma$  Ebenen der  $D_{nd}$  Gruppen können auch als  $\sigma_d$  Ebenen bezeichnet werden, sobald sie die Hauptachse  $C_n$  enthalten und die Winkel zwischen den  $C_2$  Achsen halbieren.

(p)  $E, C_4 (C_2), 4 C_2', S_8, 4 \sigma \Rightarrow D_{4d}$

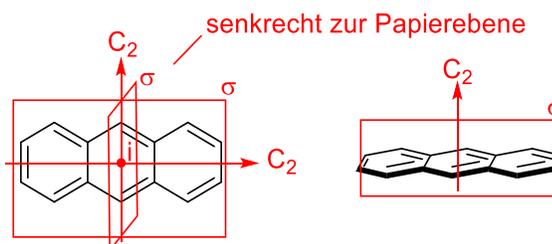


(q)  $E, C_2, 2 \sigma_v \Rightarrow C_{2v}$



(r)  $E, C_4, C_2, 4 C_2', S_8, 4 \sigma \Rightarrow D_{4d}$ , siehe Aufgabe (p)

(s)  $E, C_2, 2 C_2', 2 \sigma_v, 1 \sigma_h, i \Rightarrow D_{2h}$

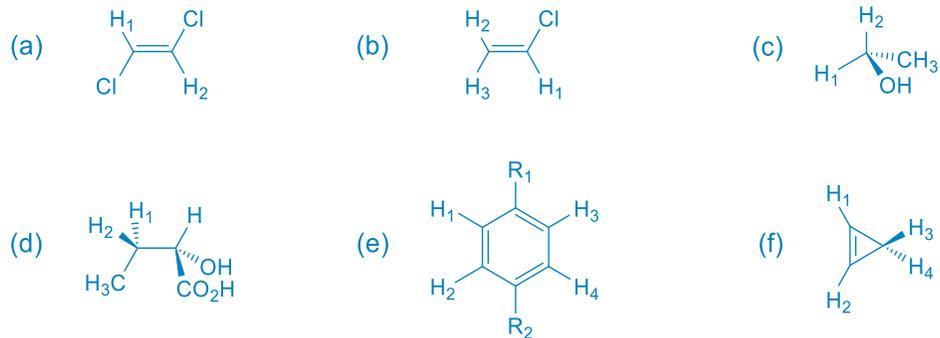


(t)  $E, C_6, C_3, C_2, 6 C_2', \sigma_h, 6 \sigma_v, i, S_3, S_6 \Rightarrow D_{6h}$ , siehe Aufgabe (I).

### 6.3 Topizität

Die Topizität beschreibt die Unterscheidbarkeit von Atomen oder Gruppen in einem Molekül zueinander, d.h. ihre Äquivalenz oder Nichtäquivalenz. Sie spielt in der Spektroskopie, insbesondere der NMR-Spektroskopie, eine besonders wichtige Rolle (siehe Analytik-Vorlesungen).

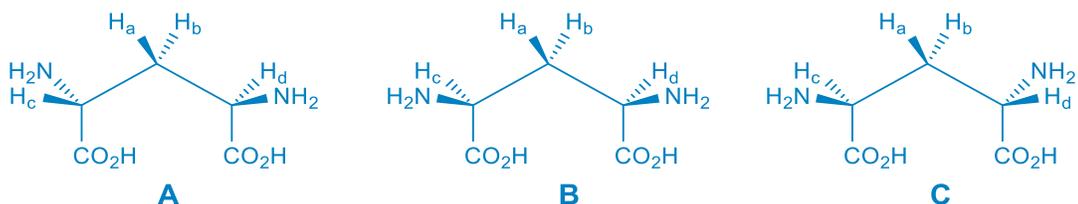
1. Geben Sie die Topizitäten aller nummerierten H-Atome zueinander an.



- (a) homotop  
 (b) H<sub>1</sub>:H<sub>2</sub> und H<sub>1</sub>:H<sub>3</sub> verschieden, H<sub>2</sub>:H<sub>3</sub> diastereotop  
 (c) H<sub>1</sub>:H<sub>2</sub> enantiotop  
 (d) H<sub>1</sub>:H<sub>2</sub> diastereotop  
 (e) H<sub>1</sub>:H<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>:H<sub>4</sub> homotop, Rest verschieden  
 (f) H<sub>1</sub>:H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>:H<sub>4</sub> homotop, Rest verschieden

2. Erledigen Sie die folgenden Aufgaben:

(a) Bestimmen Sie die Symmetrieelemente für die 2,4-Diaminoglutarisäuren **A**, **B** und **C** (ohne Berücksichtigung der Markierung (a, b, c, d) für die H-Atome).



**A** – C<sub>2</sub>, **B** – σ, **C** – C<sub>2</sub>

(b) Geben Sie jetzt die Topizitäten für die markierten Wasserstoffatome in **A**, **B** und **C** an.

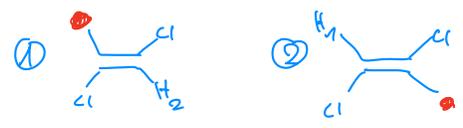
Molekül	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
H <sub>a</sub> zu H <sub>b</sub>	homotop	diastereotop	homotop
H <sub>a</sub> zu H <sub>c</sub>	verschieden	verschieden	verschieden
H <sub>b</sub> zu H <sub>c</sub>	verschieden	verschieden	verschieden
H <sub>c</sub> zu H <sub>d</sub>	homotop	enantiotop	homotop

(c) Geben Sie an, welche Moleküle chiral bzw. achiral sind und wie sich die Moleküle zueinander verhalten (*i* = identisch, *e* = enantiomer, *d* = diastereomer, *v* = verschieden).

# 6.3 Topizität

Ich mache es so:

- Ich erstelle 2 neue Moleküle, wobei ich jeweils 1 H austausche



- Sind die neuen Moleküle verschieden sind es auch die H's.

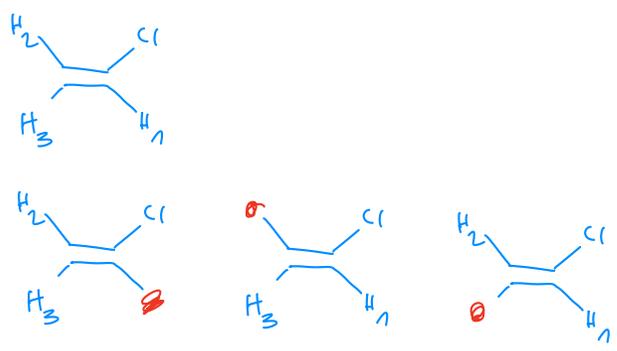
identisch  $\cong$  homotop

enantiomere  $\cong$  enantiotop

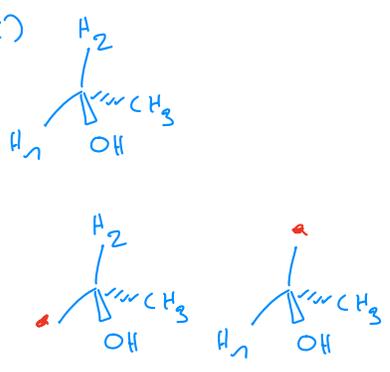
diastereomere  $\cong$  diastereotop

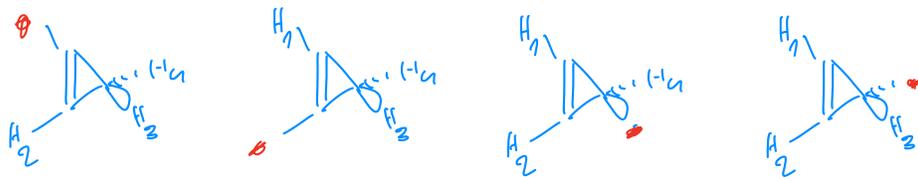
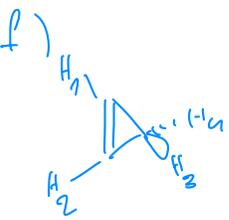
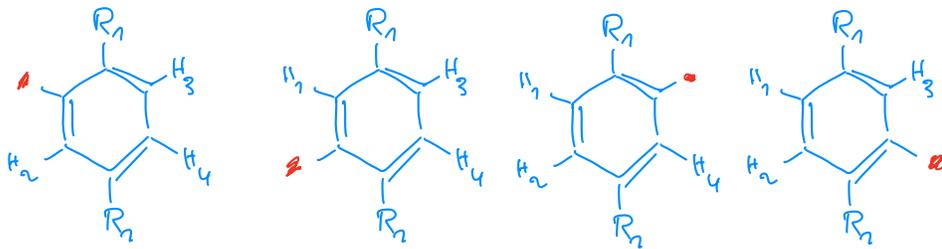
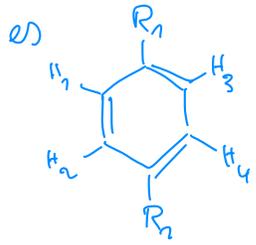
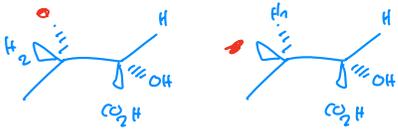
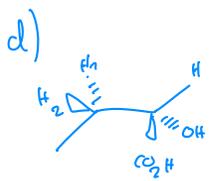
- Nur die H's austauschen die wir betrachten!

b)

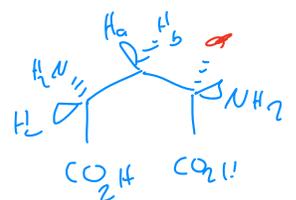
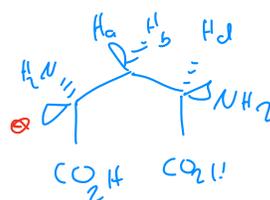
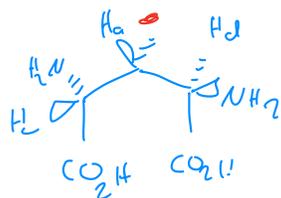
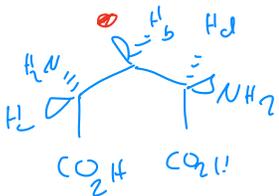
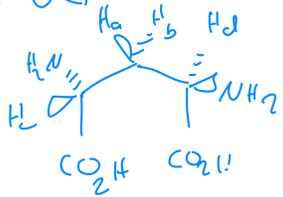


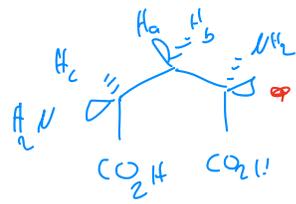
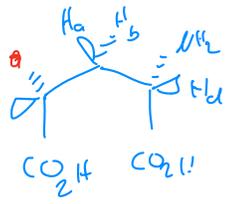
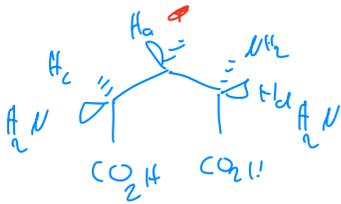
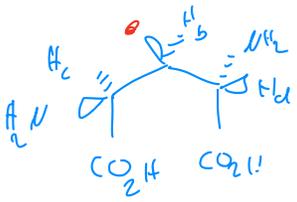
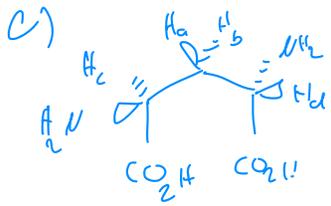
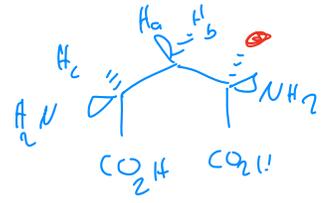
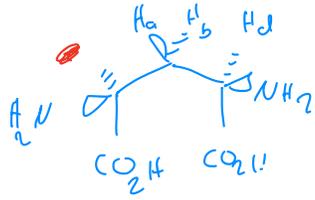
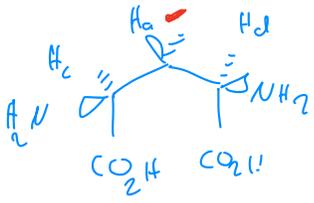
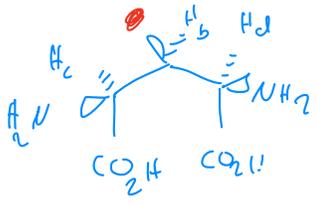
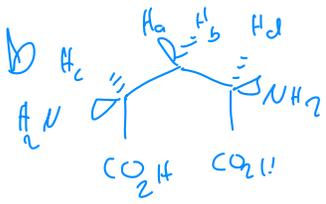
c)





2. a) beachte die NMR Ausrichtungen





Molekül	chiral	achiral	zu A	zu B	zu C
A	✓			d	e
B		✓			d
C	✓				

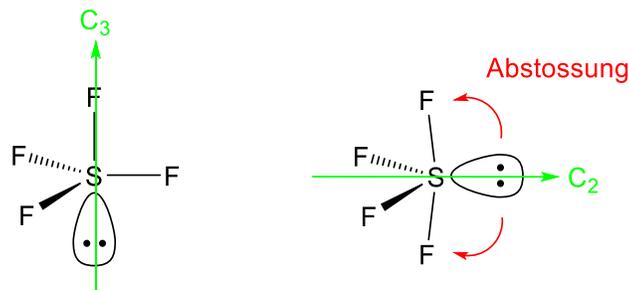
(d) Welche Moleküle besitzen ein Dipolmoment? (Bedenken Sie die freie Drehbarkeit um Einfachbindungen.)

A, B und C besitzen ein Dipolmoment.

## 6.4 Spezielle Symmetrien

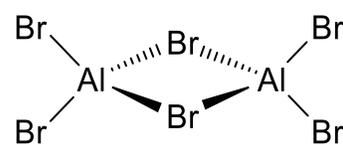
### 1. Warum hat SF<sub>4</sub> die Symmetrie C<sub>2v</sub> und nicht C<sub>3v</sub>?

SF<sub>4</sub> ist ein Molekül mit fünf "Struktur aktiven" Liganden am Schwefel. Das legt eine trigonal bipyramidale Struktur nahe und die Frage lautet, ob das freie Elektronenpaar eine axiale oder äquatoriale Position einnimmt. Man muss davon ausgehen, dass der Platzbedarf der unterschiedlichen Liganden nicht gleich gross ist. Das freie Elektronenpaar braucht mehr Platz und ist deswegen äquatorial positioniert (rechts). Dabei drückt es die axialen Fluoratome weg.



### 2. Wie kann man die D<sub>2h</sub> Symmetrie von AlBr<sub>3</sub> erklären?

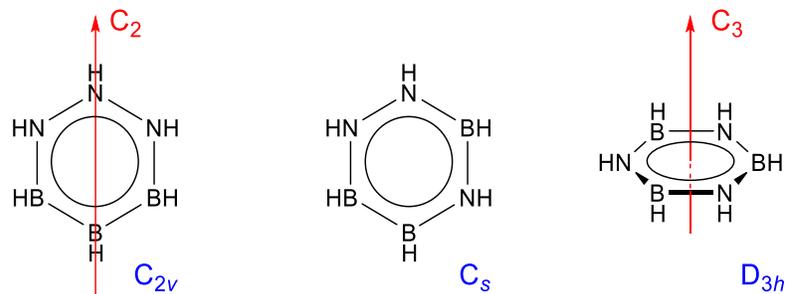
AlBr<sub>3</sub> ist eine amphotere Verbindung und bildet Lewis-Säure-Base Dimere.



*Jetzt hat das Al auch ein oktet, yay!*

### 3. Das sogenannte "anorganische Benzol" mit der Summenformel B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> hat die gleiche Struktur wie Benzol. Was sind die benzolähnliche Isomere von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>? Können Sie eine eindeutige Strukturzuweisung machen, wenn Sie wissen, dass eine D<sub>3h</sub> Symmetrie vorliegt?

Die elektronisch stabilste Anordnung mit abwechselnd Bor- und Stickstoffatomen im Ring ist auch die experimentell gefundene Struktur mit D<sub>3h</sub> Symmetrie. Alle anderen Anordnungen führen zu Molekülen, die anderen Punktgruppen angehören.



4. Warum kann man bei vielen vierfachkoordinierten Metallkomplexen leicht bestimmen, ob sie tetraedrische oder quadratisch planare Strukturen haben? (Denken Sie an die Topizitäten.)

Bei vierfach koordinierten Komplexen liegt meist eine tetraedrische oder eine quadratisch planare Geometrie vor. Bei der tetraedrischen Geometrie hat jeder Ligand drei geometrisch äquivalent angeordnete Nachbarn. Im quadratisch planaren Fall kann man zwischen zwei benachbarten und einem gegenüberliegenden Liganden unterscheiden. Das führt schon bei  $MA_2B_2$  Systemen zu zwei Stereoisomeren.



Bedeut unterschiedliche Liganden

5. Zeichnen Sie an dem gleichmässigen Tetraeder die  $C_2$  und  $S_4$  Achsen ein. Zeichnen Sie am gleichmässigen Oktaeder je eine  $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$  und  $S_6$  Achse ein.



Die kleinen Kreise in der Graphik zeigen, wo die Achsen durch die Flächen stossen oder Kanten kreuzen.

