

# QUÍMICA INORGÁNICA AVANZADA

## INTRODUCCIÓN A LA SIMETRÍA MOLECULAR

### Aplicaciones de la simetría molecular

#### Orbitales atómicos

En un átomo libre: *simetría esférica*

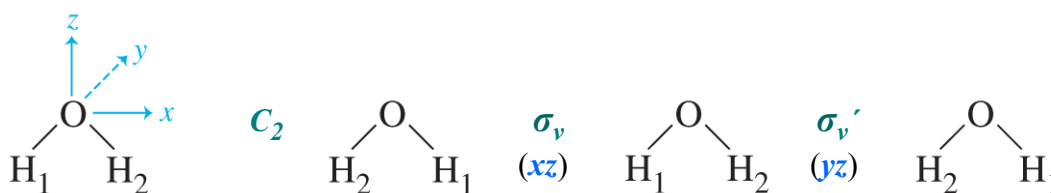
- orbitales  $np$  y  $nd$ : todos tienen la misma energía (degenerados)

En una molécula:

- orbitales  $s$ : totalmente simétricos con respecto a todas las operaciones de simetría  $\rightarrow$  permanecen sin cambio frente a la acción de **cualquier** operación de simetría de **cualquier** grupo puntual (todos los caracteres = 1): **A**, cuando se emplean para marcar orbitales u otras funciones del electrón se emplean minúsculas: **a**
- orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$  se transforman en un grupo puntual del mismo modo que un vector  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente
- orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ : se transforman según los productos binarios  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $x^2-y^2$  y  $z^2$ , respectivamente

Ejemplo:  $H_2O$ , grupo  $C_{2v}$

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



- el orbital  $p_z$  permanece sin cambio para todas las operaciones del grupo puntual  $C_{2v}$ : tiene simetría  **$a_1$**

Además:

- el orbital  $d_{z^2}$  no cambia con las operaciones del grupo puntual  $C_{2v}$
- el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , no aparece en forma explícita, por que cuando  $x^2$  y  $y^2$  tienen la misma simetría cualquier combinación de los mismo tiene la misma simetría
- en una simetría  $C_{2v}$  se **pierde totalmente** la degeneración de los orbitales  $d$

Ejemplo:  $\text{NH}_3$ , grupo  $C_{3v}$

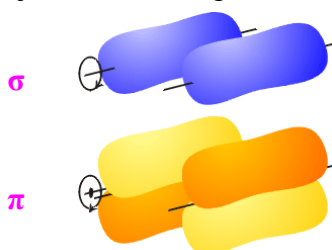
$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

- el orbital  $p_z$  tiene simetría única  $a_1$
- los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  pertenecen a la misma representación de simetría, son *degenerados*, en general  $E$  denota doble degeneración y  $T$  triple (se escribe entre paréntesis)
- la columna designada como  $E$  dan la degeneración de los orbitales

### Orbitales moleculares

Se designan consultando la tabla de caracteres del grupo de acuerdo a la simetría que presentan respecto a la rotación en torno al eje principal, en moléculas poliatómicas no lineales se considera la simetría con respecto al eje de determinado enlace

- moléculas diatómicas y lineales poliatómicas: los descriptores  $\sigma, \pi, \dots$  se basan en la simetría rotacional de los orbitales
- moléculas poliatómicas no lineales: los descriptores  $a, a_1, e_g, t_{2g}, \dots$  se basan en el comportamiento de los orbitales bajo todas las operaciones de simetría del grupo puntual molecular



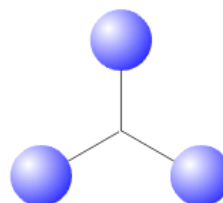
Los OM se construyen con orbitales atómicos o combinaciones de orbitales atómicos de la misma simetría:

Las combinaciones de OA que se usan para construir OM de una simetría dada se llaman *combinaciones lineales adaptadas por simetría (CLAS)*

Ejemplo:  $\text{NH}_3$  (grupo  $C_{3v}$ )

- los tres orbitales  $1s$  dan lugar a 3 orbitales **CLAS**, uno de los cuales es:

$$\phi_1 = \psi A_{1s} + \psi B_{1s} + \psi C_{1s}$$



Esta **CLAS** permanece sin cambios en una rotación  $C_3$  y en cualquier reflexión vertical caracteres:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 1 & 1 & 1 \end{array}$$

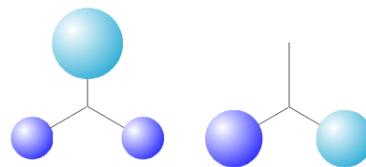
$\phi_1$  posee simetría  $A_1 \rightarrow a_1$

Las otras **CLAS** de los OA del H:

$$\phi_2 = 2\psi_{A_{1s}} - \psi_{B_{1s}} - \psi_{C_{1s}}$$

$$\phi_3 = \psi_{B_{1s}} - \psi_{C_{1s}}$$

- poseen simetría **E**



El N posee OA **2s** y **2p<sub>z</sub>** con la misma simetría **A<sub>1</sub>**, se construyen OM:

$$\Psi = c_1 \psi_{N_{2s}} + c_2 \psi_{N_{2p_z}} + c_3 \phi_1$$

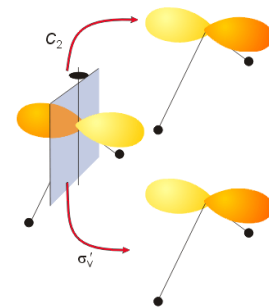
este OM posee simetría **A<sub>1</sub>** como sus componentes, se denomina orbital **a<sub>1</sub>**

Son posibles sólo estos OM, en orden creciente de energía: **1a<sub>1</sub>**, **2a<sub>1</sub>** y **3a<sub>1</sub>**

El N posee además OA **2p<sub>x</sub>** y **2p<sub>y</sub>** con simetría **E**, se construyen OM:

$$\Psi = c_4 \psi_{N_{2p_x}} + c_5 \phi_2$$

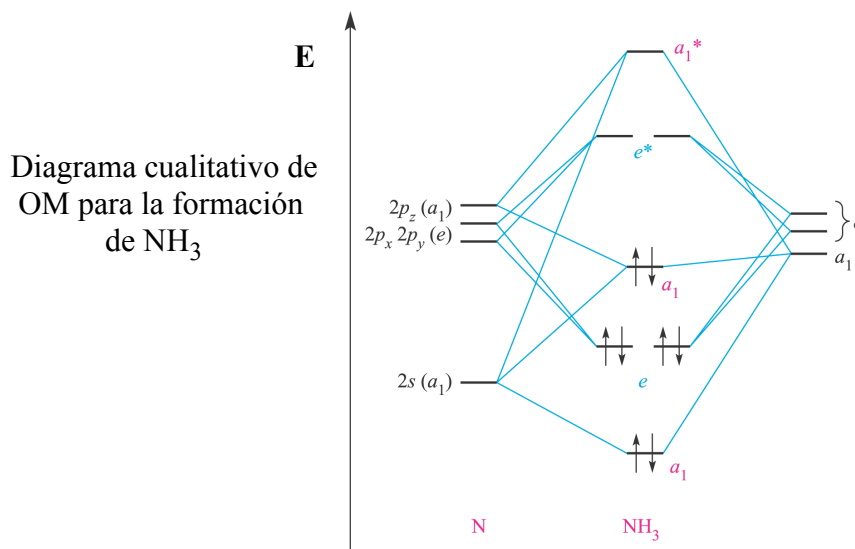
$$\Psi = c_6 \psi_{N_{2p_y}} + c_7 \phi_3$$



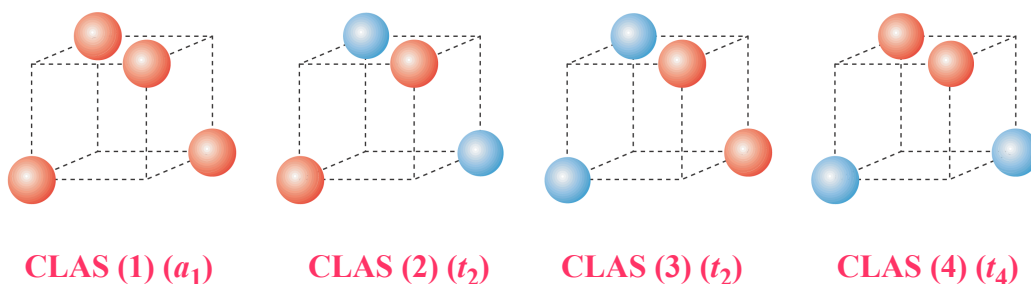
Estos OM poseen simetría **E<sub>1</sub>** como sus componentes, se denominan orbitales **e**

Son posibles sólo estos OM, en orden creciente de energía: **1e**, **2e**

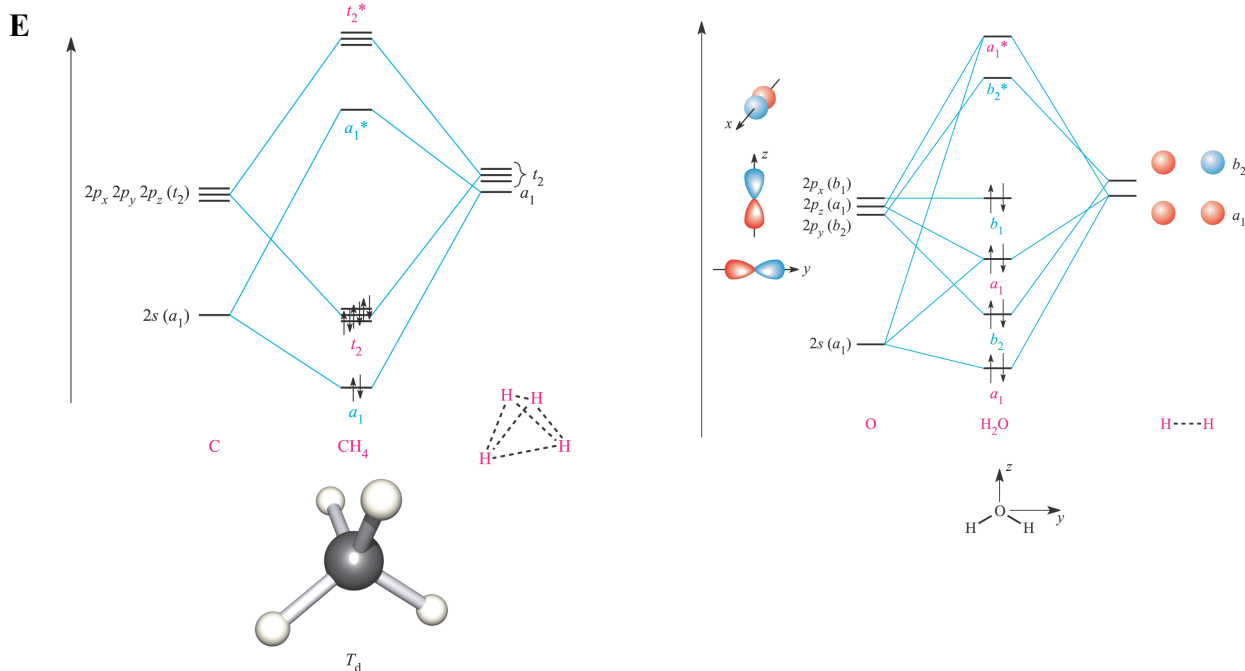
El **orden de energía de los OM** no se pueden calcular empleando simetría, se pueden analizar las energías relativas, considerando la energía de los OA y si los OM son enlazantes o antienlazantes



**CLAS** para los orbitales de metano:

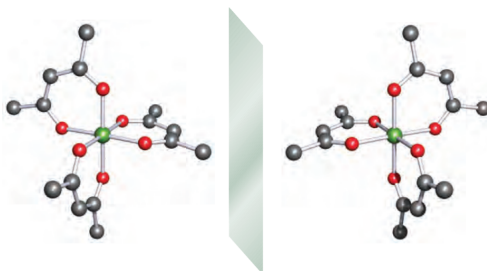


## Diagramas para otras moléculas



## Actividad óptica

Rotación del plano de luz polarizada. Los **objetos quirales** son **disimétricos** (ausencia de un eje de rotación impropio). Una molécula quiral no es superponible con su imagen especular, ejemplo **[C(acac)3]**:



- Grupos puntuales de moléculas **quirales**:  $C_1$  (asimétrico),  $C_n$  (disimétrico),  $D_n$  (disimétrico)
- Grupos puntuales de moléculas **quirales** (indicando los elementos de simetría que prohíben la quiralidad):  $C_s$  (plano de simetría),  $C_i$  (centro de simetría),  $D_{nh}$  (plano de simetría),  $D_{nd}$  (plano de simetría),  $S_n$  (eje impropio),  $T_d$  (plano de simetría),  $O_h$  (centro y plano de simetría),  $I_h$  (centro y plano de simetría),  $C_{nv}$  (plano de simetría)

## Momento dipolar

Algunos elementos de simetría prohíben la existencia de dipolos, las moléculas polares tienen **simetrías permitidas**.

Una molécula es **no polar** si tiene: centro de simetría,  $i$ , un momento dipolar perpendicular a cualquier plano de simetría o un momento dipolar perpendicular a cualquier eje de rotación.

- Grupos puntuales cuya **simetría permite** momentos dipolares:  $C_1$ ,  $C_n$ ,  $C_s$ ,  $C_{nv}$
- Grupos puntuales cuya **simetría prohíbe** momentos dipolares (elementos de simetría que prohíben la existencia del dipolo):  $C_i$  (centro de simetría),  $S_n$  (eje impropio),  $D_n$  ( $C_n + nC_2$ ),  $D_{nh}$  ( $C_n + nC_2$  y  $\sigma_h$ ),  $D_{nd}$  ( $C_n + nC_2$ ),  $T_d$  ( $4C_3 + 3C_2$ ),  $O_h$  ( $i$ ,  $C_n + nC_2$  y  $\sigma_h$ ),  $I_h$  ( $i$ ,  $C_n + nC_2$  y  $\sigma_h$ ).

## Interpretación de propiedades espectroscópicas de moléculas

Transiciones vibracionales (**IR** y **Raman**): una vibración tendrá actividad en el **IR** cuando cambie el **vector del momento dipolar** asociado a la vibración de la molécula (su modo normal pertenezca a una de las representaciones irreducibles que corresponden a los vectores x, y, z), un modo vibracional tendrá actividad Raman si tiene la misma simetría que un componente de la **polarizabilidad molecular**

Transiciones electrónicas

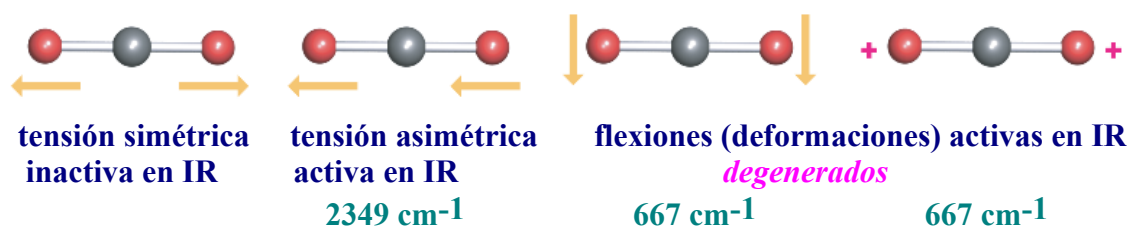
## Espectroscopia vibracional

Una molécula **N**-atómica posee **3N** grados de libertad dinámicos (existen **3N** formas diferentes, independientes en que pueden **moverse** los átomos de la molécula).

Para una molécula no lineal existen tres grados de traslación (a lo largo de 3 ejes mutuamente perpendiculares) y tres grados de libertad de rotación (alrededor de esos ejes): quedan **(3N-6)** grados de libertad vibracional.

Una molécula lineal tiene 2 grados de libertad de rotación: **(3N-5)** grados de libertad vibracional **(3N-6)** o **(3N-5) modos vibracionales**.

Ejemplo, el  $\text{CO}_2$  ( $D_{\infty h}$ ) tiene **(3N-5)**, **N=3**: **4 modos vibracionales**



La probabilidad de que ocurra una transición desde el estado fundamental vibracional de una molécula ( $\Psi_0$ ) a un estado excitado vibracionalmente ( $\Psi_i$ ) depende de la integral:

$$\int \psi_0 \mu_k \psi_i d\tau$$

-  $\mu_k$ : **vector del momento dipolar** de la molécula. Para que haya transición al menos una de las 3 integrales debe ser  $\neq 0$ .  $\Psi_0$  es siempre simétrica, por lo cual  $\mu_k$  y  $\Psi_i$  deben poseer la misma simetría para que su producto sea simétrico (+1). Tiene las mismas propiedades de simetría que el vector de traslación.

Una transición será activa en **IR** si su modo normal pertenece a una de las representaciones irreducibles que corresponden a los vectores x, y, z.

**Regla de exclusión:** si una molécula tiene centro de inversión ninguno de sus modos vibracionales puede ser activo tanto para **IR** como para **Raman**, un modo podría ser inactivo en ambos.

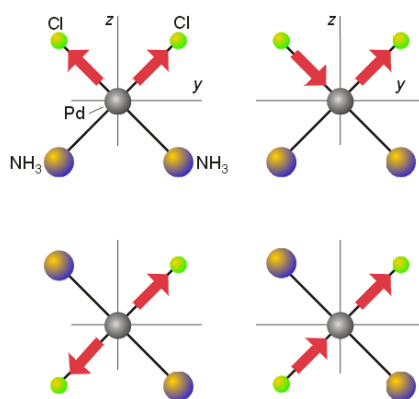
Ejemplo, modos vibracionales del complejo plano cuadrado, isómeros de  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

Para el isómero **cis**:  $C_{2v}$

- **tensión simétrica:** los vectores no cambian con cada operación de simetría del grupo:

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
1	1	1	1

esta vibración tiene simetría  $A_1$



- **tensión antisimétrica:**

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
1	-1	-1	1

esta vibración tiene simetría  $B_2$

Consultando la tabla de caracteres correspondiente, ambos modos vibracionales tienen la misma simetría que los desplazamientos  $z$  y  $y$ : **son activos en IR** y son **activos en Raman**.

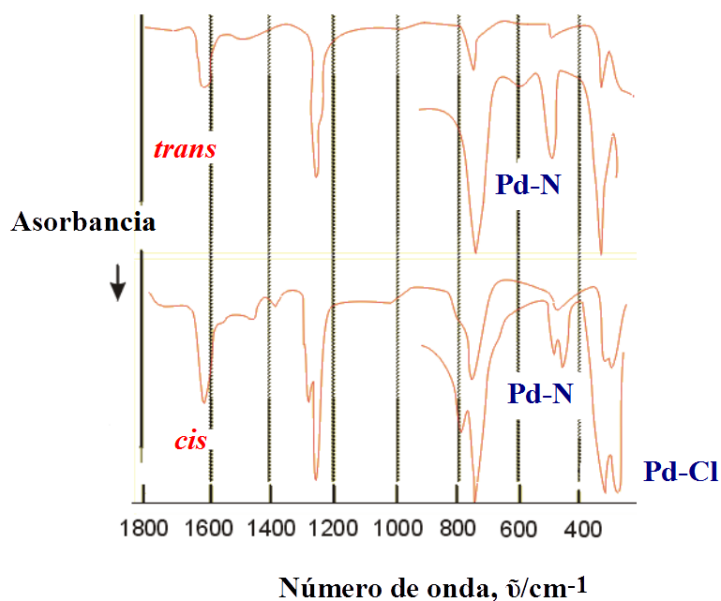
Para el isómero *trans*:  $D_{2h}$

Posee **centro de inversión**: no son activas en IR o no lo son en Raman.

- **tensión simétrica:** tiene simetría  $A_g$ , activa en Raman

- **tensión antisimétrica:** tiene simetría  $B_{2u}$ , activa en IR

### Espectros IR de los isómeros del complejo plano cuadrado $[PdCl_2(NH_3)_2]$



### Compuestos de coordinación

Poseen un átomo central está rodeado por un grupo de ligandos exteriores. La estructura de los complejos se pueden discutir en base a dos propiedades: número de coordinación y geometría de coordinación (**simetría del complejo**).

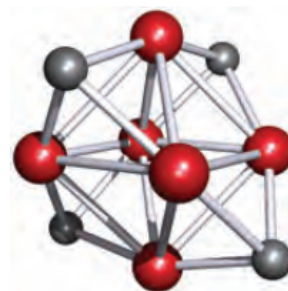
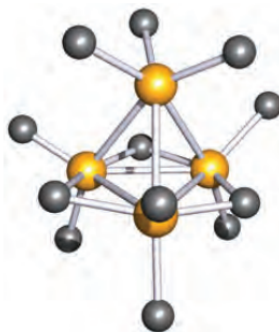
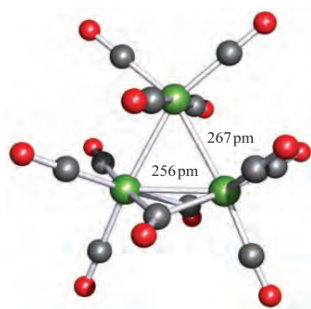
número de coordinación	arreglo	grupo puntual
2	lineal	$D_{\infty h}$
	angular	$C_{2v}$
3	trigonal plana	$D_{3h}$
	piramidal	$C_{3v}$
4	tetraédrico	$T_d$
	plano cuadrado	$D_{4h}$
5	trigonal bipiramidal	$D_{3h}$
	piramidal cuadrada	$C_{4v}$
6	octaédrico	$O_h$
	octaédrico distorsionado	$D_{2h}, D_{3d}, D_{3h}$
7	pentagonal bipiramidal	$D_{5h}$
	prisma trigonal rematado	$C_{2v}$
	octaédrico rematado	$C_{3v}$

## Complejos polimetálicos

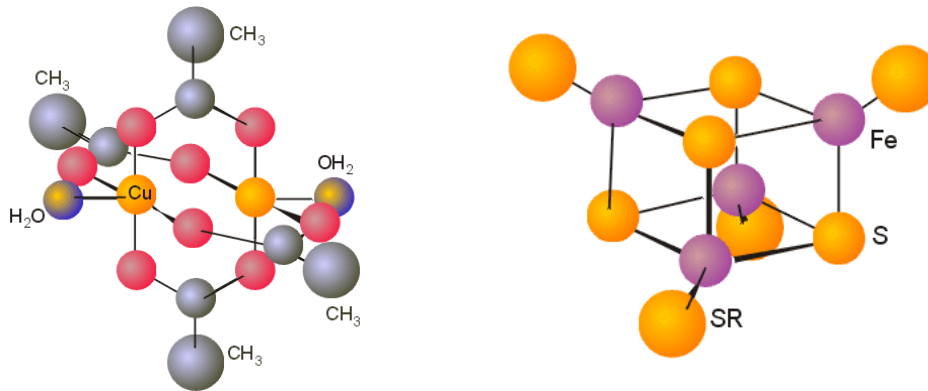
**Jaulas y cúmulos:** un conjunto de átomos define los vértices de un poliedro sin tener, generalmente, un átomo central. Sistema de enlaces que conecta directamente un átomo a sus vecinos en el mismo poliedro.

- enlaces directos M-M que forman estructuras triangulares o mayores → **cúmulos (clusters)**
- si no hay enlaces directos M-M → **jaulas**

Ejemplos: cúmulos de 3 ( $Fe_3(CO)_{12}$ ), 4 vértices ( $Co_4(CO)_{12}$ ) y 6 vértices ( $Ir_6(CO)_{16}$ ).



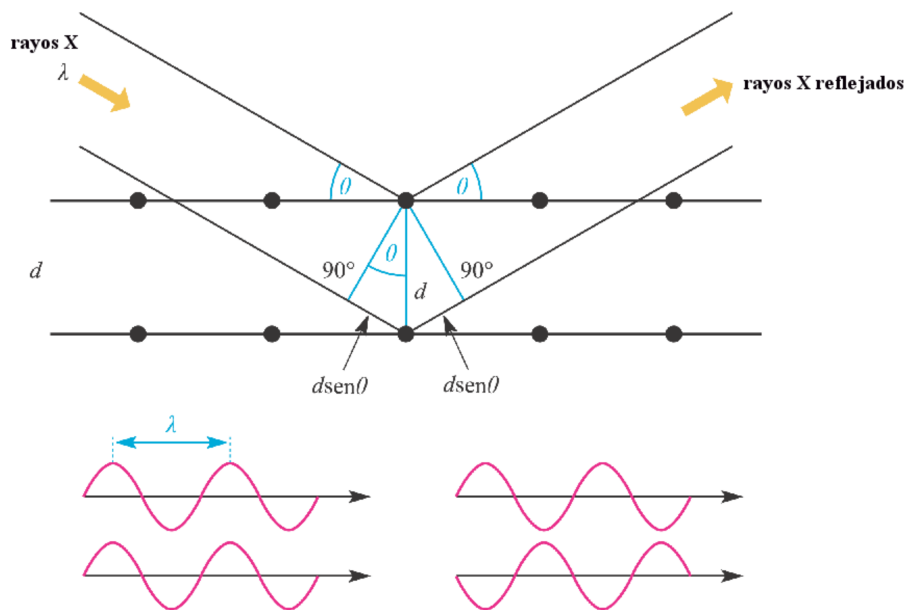
Ejemplos: jaulas  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)\text{Cu}(\text{OH}_2)]$  de simetría  $\approx D_{4h}$ . y  $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$  de simetría  $\approx D_{2d}$ .



## Cristalografía

La simetría de los cristales no sólo incluye la *simetría de grupo puntual* individual de las moléculas que los forman. Un **crystal tridimensional** es un apilamiento ordenado de celdas unitarias, se debe considerar la *simetría traslacional* de las moléculas en el cristal. La estructura cristalina se determina mediante **difracción de rayos X**. La asignación definitiva del cristal a un sistema cristalino se basa en la *simetría del cristal*.

Ley de **Bragg**



Los patrones de difracción se pueden describir en términos de **ordenamientos tridimensionales: puntos de la red cristalina**.






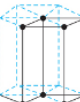








**Celda unitaria** es el ordenamiento más sencillo de puntos a partir de los cuales puede crearse un cristal. Puede tener una de las siete (7) formas fundamentales: **sistemas cristalinos**. Sólo son posibles catorce (14) redes cristalinas espaciales para los siete sistemas de cristales: **redes cristalinas de Bravais**.

Los **Sistemas cristalinos** se construyen a partir de **paralelepípedos con seis lados** en pares paralelos. Cada sistema tiene ciertas relaciones entre los bordes de las celdas unitarias y los ángulos para cada sistema, son posibles los sistemas: **Cúbico, Tetragonal, Hexagonal, Trigonal**



## (romboédrica), Ortorrómbico, Monoclínico y Triclínico

Cada sistema tiene ciertas relaciones entre los bordes de las celdas unitarias y los ángulos para cada sistema. Son posibles las redes: **P**: primitiva, **I**: centrada en el cuerpo, **F**: centrada en las caras, **C**: centrada en las caras en un conjunto de caras, **R**: romboédrica

		<b>P</b>	<b>I</b>	<b>F</b>	<b>C</b>
<b>Cúbico</b>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Tetragonal</b>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Hexagonal</b>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$				
<b>Trigonal</b>	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		<b>R</b>		
<b>Ortorrómbico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Monoclínico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$				
<b>Triclínico</b>	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

## Simetría característica

- **Cúbico**: cuatro ejes orden 3,  $C_3$  cada uno inclinado a  $54^\circ 4'$  con respecto a los ejes de la celda (paralelos a las diagonales del cuerpo de la celda unitaria).
- **Tetragonal**: eje de orden 4,  $C_4$  sobre el eje z únicamente.
- **Hexagonal**: eje de orden 3,  $C_3$  y eje de orden 6,  $C_6$  sobre sobre el eje z.
- **Trigonal**: eje de orden 3,  $C_3$  sobre sobre el eje z únicamente.
- **Ortorrómbica**: ejes de orden 2,  $C_2$  en tres direcciones mutuamente perpendiculares.
- **Monoclínica**: eje de orden 2,  $C_2$  o  $C_2'$  únicamente en una dirección (eje y).
- **Triclínica**: simetría única exclusivamente, identidad o centro de inversión.

Algunos elementos de simetría de grupos puntuales moleculares pueden presentarse en las redes tridimensionales.

**Notación de Schoenflies**: preferida por químicos estructurales y espectroscopistas para el estudio de moléculas aisladas.

**Notación de Hermann-Mauguin (Sistema internacional)**: preferido por cristalógrafos que trabajan con redes tridimensionales.

### Elementos de simetría observados en redes tridimensionales:

- centro de inversión
- $n$ : eje rotacional ( $n = 1, 2, 3, 4$  y  $6$ )
- $m$ : plano especular
- $n/m$ : plano especular perpendicular al eje principal
- eje de **inversión rotacional** ( $\bar{n}$ ): es el enésimo eje de rotación seguido por la inversión
- plano **de desplazamiento**

- eje *helicoidal* (de *tornillo*)

**Plano de deslizamiento:** una traslación seguida por una reflexión en un plano paralelo al eje de traslación. El desplazamiento puede ser sobre:

- un eje: *a*, *b* o *c*,

- una cara: *d*

Cuando el plano de deslizamiento es perpendicular a un eje:

- principal *n/a*, *n/b*, *n/c*

- en forma de tornillo *n1/a*, *n1/b*, *n1/c*, ...

Debido a la reflexión durante la operación, cualquier molécula quiral producirá un enantiómero de quiralidad opuesta. Para que haya plano de deslizamiento en un cristal de un compuesto quiral deben estar presentes ambos enantiómeros (*mezcla racémica*).

**Eje helicoidal (*n*<sub>1</sub>):** combina la simetría rotacional de un eje con una traslación a lo largo de dicho eje. Ejemplo: **2<sub>1</sub>**: eje de tornillo simple de tipo doble.

Una molécula quiral mantiene su sentido original.

## Grupos puntuales cristalográficos

	notación de <b>Schoenflies</b> ( <i>Internacional</i> )
<b>Cúbico</b>	<b>T</b> ( <b>23</b> ), <b>T<sub>h</sub></b> ( <b>m3</b> ), <b>O</b> ( <b>432</b> ), <b>T<sub>d</sub></b> ( <b><math>\bar{4}3m</math></b> ), <b>O<sub>h</sub></b> ( <b>m3m</b> )
<b>Tetragonal</b>	<b>C<sub>4</sub></b> ( <b>4</b> ), <b>S<sub>4</sub></b> ( <b><math>\bar{4}</math></b> ), <b>C<sub>4h</sub></b> ( <b>4/m</b> ), <b>D<sub>4</sub></b> ( <b>422</b> ), <b>C<sub>4v</sub></b> ( <b>4mm</b> ), <b>D<sub>2d</sub></b> ( <b><math>\bar{4}2m</math></b> ), <b>D<sub>4h</sub></b> ( <b>4/mmm</b> )
<b>Hexagonal</b>	<b>C<sub>6</sub></b> ( <b>6</b> ), <b>C<sub>3h</sub></b> ( <b><math>\bar{6}</math></b> ), <b>C<sub>6h</sub></b> ( <b>6/m</b> ), <b>D<sub>6</sub></b> ( <b>622</b> ), <b>C<sub>6v</sub></b> ( <b>6mm</b> ), <b>D<sub>3h</sub></b> ( <b><math>\bar{6}m2</math></b> ), <b>D<sub>6h</sub></b> ( <b>6/mmm</b> )
<b>Trigonal</b>	<b>C<sub>3</sub></b> ( <b>3</b> ), <b>C<sub>3i</sub></b> ( <b><math>\bar{3}</math></b> ), <b>D<sub>3</sub></b> ( <b>32</b> ), <b>C<sub>3v</sub></b> ( <b>3m</b> ), <b>D<sub>3d</sub></b> ( <b><math>\bar{3}m</math></b> )
<b>Ortorrómico</b>	<b>D<sub>2</sub></b> ( <b>222</b> ), <b>C<sub>2v</sub></b> ( <b>mm2</b> ), <b>D<sub>2h</sub></b> ( <b>mmm</b> )
<b>Monoclínico</b>	<b>C<sub>2</sub></b> ( <b>2</b> ), <b>C<sub>s</sub></b> ( <b>m</b> ), <b>C<sub>2h</sub></b> ( <b>2/m</b> )
<b>Triclínico</b>	<b>C<sub>1</sub></b> ( <b>1</b> ), <b>C<sub>i</sub></b> ( <b><math>\bar{1}</math></b> )

## Grupos espaciales

Conjunto completo de operaciones de simetría de un cristal. El número de grupos espaciales se limita a **230**. Para dilucidar una estructura hay que asignar un grupo espacial. Todas las formas de simetría traslacional crean espacios vacíos en el patrón de difracción, *ausencias sistemáticas*.

Ejemplo: si una sustancia es monoclinica **P2<sub>1</sub>/c**

- estructura pertenece al sistema de cristales monoclinicos

- red cristalina de Bravais *primitiva*

- tiene un eje de tornillo doble y un plano de deslizamiento perpendicular a este eje

Para que esto sea posible debe tener además un centro de inversión.