فصل اول

« تقارن و نظریه گروه »

مقدمه

تقارن اساس زیبایی و پایداری در بسیاری از ساختارهای طبیعی و ابداعات بشری است، مانند بسیاری از شاهکارهای مهندسی که درجه‌ای از تقارن سبب افزایش جذابیت آن‌ها می‌باشد. در شیمی نیز مفاهیم تقارن بسیار کاربردی و مفید می‌باشند. به عنوان نمونه می‌توان گفت از طریق تجزیه و تحلیل خواص تقارنی مولکول‌ها می‌توان طیف زیر قرمز (Infera Red) آن‌ها را پیش‌بینی کرد، همچون تعیین تعداد و انواع ارتعاش‌های کششی فعال در طیف زیر قرمز آن‌ها؛ و همچنین می‌توان انواع اوربیتال‌های مورد استفاده در پیوند را شرح داد، و تعدادی از خواص جانبی مولکول‌ها را بررسی کرد. و فعالیت نوری مولکول‌ها را با بکارگیری مفاهیم تقارن پیش‌بینی کرد.

در مجموع باید گفت مفاهیم تقارن در ساخت اوربیتال‌های مولکولی و نیز در تفسیر طیف الکترونی ترکیبات کوئوردیناسیون و طیف‌های ارتعاشی ترکیبات آلی فلزی می‌باشد.

عناصر و اعمال تقارن

همه مولکول‌ها را می‌توان برحسب تقارن آن‌ها تعریف کرد، حتی اگر فقط بگوئیم که آن‌ها هیچ تقارنی ندارند. برای بیان تقارن مولکول‌ها از ۵ عنصر تقارنی استفاده می‌شود که عبارتند از:

عنصر یکسانی (E)، صفحه‌های آئینه‌ای (σ)، محورهای چرخشی محض (C_n) محور چرخش مرکب (S_n) و مراکز وارونگی (i).

برای اینکه مولکولی عنصر تقارنی معینی را داشته باشد، باید شکل ظاهر آن بعد از عمل تقارن دقیقاً همانی باشد که قبل از عمل بود. اگر بعد از انجام یک عمل تقارن، مولکول حاصل به هر طریقی از مولکول اولیه متفاوت و قابل تشخیص باشد، در آنصورت آن عمل جزو اعمال تقارن مولکول نیست.

اولین عمل تقارن، عمل یکسانی (E) است که به منظور تکمیل مجموعه اعمال ریاضی گنجانده شده است. این عمل هیچ تغییری در مولکول ایجاد نمی‌کند. به عبارت دیگر هر مولکولی یک عمل یکسانی دارد حتی اگر هیچ تقارنی نداشته باشد.

عمل بعدی، عمل انعکاس (σ) موقعی وجود دارد که مولکول دارای صفحه‌ای باشد که آن را به دو قسمت یکسان تقسیم کند. به طوریکه هر نقطه به طور عمود از میان صفحه عبور کرده و به موقعیتی دقیقاً در همان فاصله از صفحه که در آغاز بود حرکت کند.

عمل چرخش (C_n) که چرخش متعارف نیز نامیده می‌شود مستلزم چرخش به اندازه $\frac{۳۶۰}{n}$ درجه حول محور چرخش است. بطوری که شکل مولکول از شکل اولیه‌اش قابل تشخیص نباشد. n مرتبه چرخش بوده و محورهای $C_۲$, $C_۳$, $C_۴$, $C_۵$ و $C_۶$ به ترتیب چرخش‌هایی به اندازه ۱۸۰° , ۱۲۰° , ۹۰° , ۷۲° و ۶۰° دارند.

نکته ۱: محور چرخش با بزرگترین مرتبه، محور اصلی انتخاب می‌شود که بالاترین مرتبه تقارن (بزرگترین n) و معمولاً به عنوان محور z در تطابق مولکول با محورهای مختصات کارتزین در نظر گرفته می‌شود.

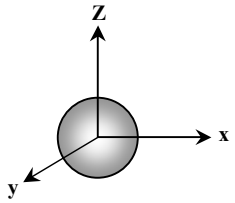
عمل وارونگی (i) به این صورت است که هر نقطه از مرکز تقارن مولکول عبور کند به موقعیتی مقابل موقعیت اولیه برسد به طوریکه فاصله‌اش از نقطه مرکزی برابر با فاصله‌ای باشد که در آغاز داشت.

عمل چرخش ـ انعکاس (S_n) که بعضاً چرخش نامتقارن یا چرخش مرکب نیز نامیده می‌شود ترکیبی از دو عمل تقارن است. مستلزم چرخش به اندازه $\frac{۳۶۰}{n}$ درجه و به دنبال آن انعکاس از صفحه عمود بر محور چرخش می‌باشد.

تقارن در اوربیتال‌های اتمی

۱ـ اوربیتال اتمی s:

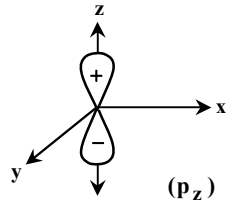
عناصر تقارنی اوربیتال s عبارتند از:



عناصر تقارنی اوربیتال S $\begin{cases} C_x, C_y, C_z & \text{(محورهای تقارن)} \\ \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz} & \text{(صفحات تقارن)} \end{cases}$

۲ـ اوربیتال‌های اتمی p:

عناصر تقارنی اوربیتال p_z عبارتند از:



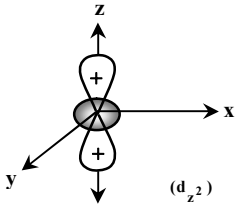
$P_z : \begin{cases} C_z & \text{(محور تقارن:)} \\ \sigma_{xz}, \sigma_{yz} & \text{(صفحات تقارن:)} \\ \sigma_{xy} & \text{(صفحه گرهی:)} \end{cases}$

به همین ترتیب در مورد اوربیتال‌های p_y و p_x داریم:

$$p_x : \begin{cases} C_x \\ \sigma_{xy}, \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{cases} \quad \text{صفحه گرهی:} \qquad , \quad p_y : \begin{cases} C_y \\ \sigma_{yz}, \sigma_{yx} \\ \sigma_{xz} \end{cases} \quad \text{صفحه گرهی:}$$

۳ـ اوربیتال‌های اتمی d:

عناصر تقارنی اوربیتال d_{z^2} عبارتند از:



$d_{z^2} : \begin{cases} i \rightarrow \text{gerade} \\ C_x, C_y, C_z \\ \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz} \end{cases}$

به همین ترتیب در مورد بقیه اوربیتال‌های d عناصر تقارنی عبارتند از:

$$d_{yz} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz}, \sigma_{xy} \end{cases} \quad \text{صفحات گرهی:} \qquad d_{xy} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz}, \sigma_{yz} \end{cases} \quad \text{صفحات گرهی:} \qquad d_{xz} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz}, \sigma_{xy} \end{cases} \quad \text{صفحات گرهی:} \qquad d_{x^2-y^2} : \begin{cases} i \rightarrow g \\ \sigma_{xy^2}, \sigma_{xz^2}, \sigma_{yz} \end{cases}$$

تقارن در اوربیتال‌های مولکولی

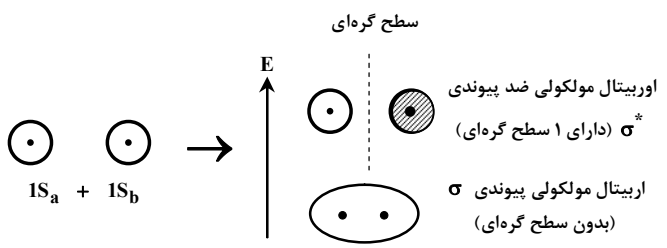
می‌دانیم که از همپوشانی اوربیتال‌های اتمی با یکدیگر در شرایط مناسب، اوربیتال‌های مولکولی به وجود می‌آید. شرایط لازم برای همپوشانی اوربیتال‌های اتمی عبارت‌است از:

۱ـ تقارن یکسان اوربیتال‌های اتمی، ۲ـ دارا بودن انرژی یکسان یا مشابه.

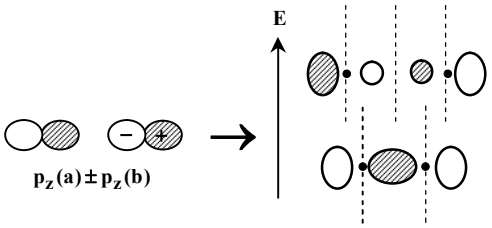
ما سه اوربیتال مولکولی پیوندی اصلی داریم (σ , π , Δ) که اینک به بررسی این اوربیتال‌های مولکولی می‌پردازیم:

۱ـ اوربیتال‌های مولکولی سیگما (σ):

از همپوشانی دو اوربیتال اتمی به طریق سر به سر یا انتها به انتها (end to end) یک اوربیتال پیوندی σ و یک اوربیتال ضد پیوندی σ^* به‌وجود می‌آید. توجه کنید که σ^* چون سطح گرهی دارد، انرژی آن بالاتر از اوربیتال σ است. کلاً تعداد صفحات گرهی اوربیتال‌های مولکولی ضد پیوندی همیشه یکی بیشتر از تعداد صفحات گرهی اوربیتال مولکولی مربوطه است.



هرچه تعداد صفحات گرهی اوربیتال بیشتر ← سطح انرژی اوربیتال بالاتر (ضمناً در این‌جا بر طبق قرارداد محوری که هسته‌ها را در برمی‌گیرد محور z است.) از همپوشانی ۲ اوربیتال Pz نیز ۲ اوربیتال مولکولی σ و σ^* بوجود می‌آید.



σ_u^* → ۳ = تعداد سطوح گره‌ای

σ_g → ۲ = تعداد سطوح گره‌ای

نکته۲: همیشه اوربیتال پیوندی σ نسبت به مرکز تقارن (i) متقارن بوده و در نتیجه با زیروند g به صورت σ_g نوشته می‌شود. اوربیتال ضد پیوندی σ^* نیز نسبت به مرکز تقارن (i) نامتقارن بوده و با زیر وند U به صورت σ_U^* نوشته می‌شود.

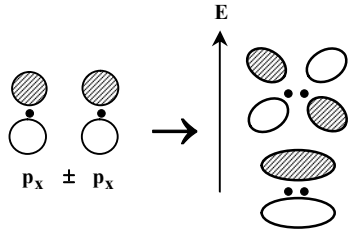
نکته۳: همپوشانی تک لپی منجر به ایجاد اوربیتال σ می‌شود.

نکته۴: سایر حالاتی که اوربیتال‌های اتمی بر اثر همپوشانی می‌توانند اوربیتال σ (از نوع پیوندی و ضد پیوندی) درست کنند، عبارتند از:

$s \pm s$ ، $p_z \pm p_z$ ، $s \pm p_z$

$d_{z^2} \pm d_{z^2}$ ، $s \pm d_{z^2}$ ، $p_z \pm d_{z^2}$

۲ـ اوربیتال‌های مولکولی پای (π): از هم‌پوشانی دو اوربیتال اتمی به طریق پهلوبه‌پهلو یا side – to – side که یک همپوشانی دولپی می‌باشد، اوربیتال‌های مولکولی π و π^* به وجود می‌آید.



π_g^* → ۲ = تعداد صفحات گره‌ای

π_u → ۱ = تعداد صفحات گره‌ای

همیشه اوربیتال پیوندی π نسبت به مرکز تقارن (i) متقارن بوده و با زیروند u به صورت π_u نوشته می‌شود. اوربیتال ضد پیوندی π^* نیز که نسبت به مرکز تقارن (i) متقارن است، با زیروند g به صورت π_g^* یا π_g نوشته می‌شود.

نکته۵: همیشه π^* نسبت به i ← (π_g^*) متقارن است و U ← (π_U).

نکته۶: سایر اوربیتال‌هایی که بر اثر هم‌پوشانی جانبی با یکدیگر اوربیتال‌های π درست می‌کنند عبارتند از:

$p_x \pm p_x$ ، $p_x \pm d_{xz}$ ، $d_{xz} \pm d_{xz}$

$p_y \pm p_y$ ، $p_y \pm d_{yz}$ ، $d_{yz} \pm d_{yz}$

نکته۷: برای اوربیتال‌های از نوع π نیز همانند اوربیتال‌های از نوع σ، تعداد صفحات گرهی اوربیتال‌های مولکولی ضد پیوندی (π^*)، یکی بیشتر از تعداد صفحات گرهی اوربیتال‌های مولکولی پیوندی (π) است.

۳ـ اوربیتال‌های مولکولی دلتا (δ):

از هم‌پوشانی دو اوربیتال اتمی به طریق وجه به وجه (face – to – face) که یک هم‌پوشانی ۴ لپی محسوب می‌شود، اوربیتال‌های δ و δ^* به وجود می‌آیند. در عناصر سنگین‌تر بخصوص در فلزات واسطه، اوربیتال‌های $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ با محورهای z هم امتداد در دو صفحه موازی می‌توانند به‌هم نزدیک شده و به‌طور پهلو به پهلو ترکیب شده و اوربیتال‌های σ ایجاد کنند. البته همپوشانی $d_{x^2-y^2} \pm d_{x^2-y^2}$ در فلزات واسطه معمولاً برای تشکیل پیوند σ با لیگاندها به‌کار می‌رود و اوربیتال δ نمی‌دهد و فقط هم‌پوشانی اوربیتال‌های d_{xy} $(d_{xy} \pm d_{xy})$ اوربیتال δ می‌دهد. اوربیتال δ دارای دو صفحه گره‌ای و در نتیجه اوربیتال ضد پیوندی δ^* دارای سه صفحه گره‌ای می‌باشد. اوربیتال δ نسبت به i متقارن (g) است در نتیجه به صورت δ_g و اوربیتال ضد پیوندی δ^* نیز که نسبت به مرکز تقارن i نامتقارن است با زیروند u به صورت δ_u^* یا δ_u نوشته می‌شود.

مثال ۱: در مولکول اوزون کدام ترکیب نمایش اوربیتال مولکولی ضد پیوندی حاصل از اوربیتال اتمی $2p_y$ است؟

(۱) (۲) (۳) (۴)

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» به بررسی تک‌تک گزینه‌ها می‌پردازیم:

گزینه ۱ـ شکل مربوط به اوربیتال‌های اتمی p_y می‌باشد. ← گزینه صحیح

گزینه ۲ـ یک نمایش اوربیتال پیوندی است ← غلط

گزینه ۴ـ یک نمایش اوربیتال غیر پیوندی است ← غلط

فقط گزینه‌های ۱ و ۳ نمایش اوربیتال‌های ضد پیوندی‌اند. البته شکل ۳) مربوط به نمایش ضد پیوندی اوربیتال‌های p_z است ← غلط

تقارن در مولکول‌ها

همه مولکول‌ها را می‌توان بر حسب تقارن آن‌ها تعریف کرد حتی اگر فقط بگوئیم که آن‌ها هیچ تقارنی ندارند. مفاهیم تقارن می‌توانند در شیمی بسیار مفید واقع شوند. از طریق تجزیه و تحلیل خواص تقارنی مولکول‌ها می‌توان طیف IR را پیش‌بینی کرد، انواع اوربیتال‌های مورد استفاده در پیوند را شرح داد و تعدادی از خواص جانبی مولکول‌ها را مطالعه کرد. در این بخش ابتدا چهارعنصر اصلی تقارن معرفی شده سپس چگونگی طبقه‌بندی مولکول‌ها بر حسب تقارنی که دارند و نیز مثال‌هایی از کاربردهای تقارن همچون پیش‌بینی فعالیت نوری مولکول‌ها و ممان دو قطبی μ و...آورده خواهد شد.

عناصر تقارن عبارتند از: خط ـ نقطه ـ صفحه ـ محور غیر محض

اعمال تقارن عبارتند از: اعمالی که حول عناصر تقارن صورت بگیرد به طوری‌که تغییری حاصل نشود و شکل ظاهری دقیقاً مثل قبل شود. در جدول زیر اعمال تقارن حاصل از عناصر تقارنی آمده است:

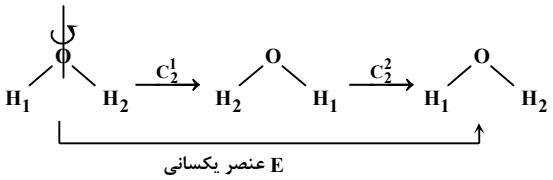
عناصر تقارن	خط	نقطه	صفحه	محور غیر محض
↓	↓	↓	↓	↓
اعمال تقارن:	چرخش حول خط	انعکاس	تصویر یا انعکاس	عمل مرکب از چرخش و انعکاس

معرفی عناصر و اعمال تقارن

الف) خط یا محور چرخشی C_n: محور چرخشی C_n^m خطی است که دارای چرخش $m\times\frac{\pi}{n}$ می‌باشد و با چرخش حول آن وضع جدید مولکول از وضع آغازی آن قابل تمیز نباشد. در این صورت n مرتبه محور چرخشی می‌باشد.

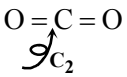
نکته ۸: توجه شود که: $C_1 = E$ و $C_n^n = E$

E = عنصر یکسانی یا همانی

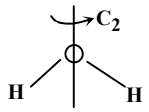


۱ـ محور چرخشی C_2:

الف) در مولکولهای خطی با دو سر یکسان عمود بر مرکز محور C_2 وجود دارد:

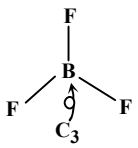


ب) در مولکولهای خمیده با دو سر یکسان، محور C_2 از اتم مرکزی و وسط دو اتم مقابل می‌گذرد.

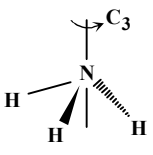


۲ـ محور چرخشی C_3:

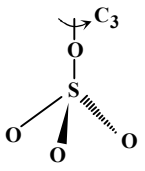
الف) در مولکولهای سه شاخه با سه رأس یکسان محور C_3 بر مرکز ثقل ۳ شاخه عمود است:



ب) در مولکولهای هرم مثلثی، محور C_3 از اتم رأس و مرکز ثقل مثلث قاعده می‌گذرد:



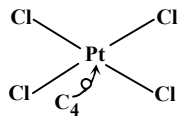
$SO_4^{-2} \Rightarrow$



آرایش T_d

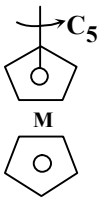
۳ـ محور چرخشی C_4:

در مولکولهای با ساختار مربعی یا ۴ شاخه با رئوس یکسان، عمود بر مرکز، محور C_4 عبور می‌کند:



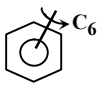
۴ـ محور چرخشی C_5:

در ۵ ضلعی‌های مسطح، عمود بر مرکز آن، محور C_5 داریم:

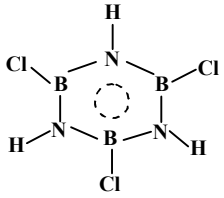


۵ـ محور چرخشی C_6:

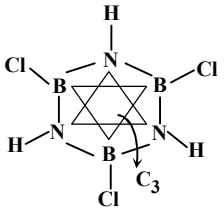
محور C_6، عمود بر مرکز شش ضلعی مسطح وجود دارد.



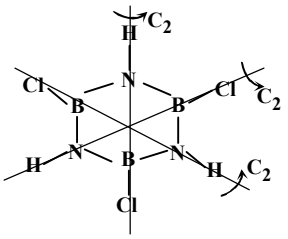
در بورازین یا بنزن معدنی مثالهایی از C_2 و C_3 را بررسی می‌کنیم:



برای پیدا کردن محور C_3، اتم‌های مشابه را بهم متصل می‌کنیم:
دو مثلث داریم که محور C_3 عمود بر مرکز مشترک آنها قرار می‌گیرد.



در بررسی محورهای C_2 باید گفت:
از هر دو پیوند خمیده با ۲ سر یکسان یک محور C_2 عبور می‌کند.



تذکر!: بعضی از عناصر تقارن یک عمل ایجاد می‌کنند (مانند E) و بعضی دیگر چند عمل (مانند C_3 که دارای ۳ عامل تقارنی C_3^1, C_3^2 و C_3^3 $(= E)$ است)، در نتیجه همیشه تعداد عناصر تقارن و اعمال تقارن الزاماً با هم برابری ندارند.

مولکولی که دارای چند محور تقارن است، محوری که مرتبه بالاتر (n) دارد، محور اصلی نامیده و هر چه محور آن مرتبه بالاتری داشته باشد سیستم متقارن‌تر است زیرا اعمال تقارن بیشتری ایجاد می‌کند. محور از درجه بالا را محور چرخش اصلی main rotation axis و بقیه محورهای چرخش را محور چرخش محض یا متناسب proper rotation axis می‌گوئیم. به استثنای سیستم اکتاهدرال O_h و تتراهدرال T_d که محور اصلی در آن‌ها محور C_3 می‌باشد.

یادآوری: تعداد عناصر تقارن تشکیل دهنده یک گروه را با h نشان داده و اصطلاحاً درجه گروه نامیده می‌شود.

به مثال‌های زیر توجه فرمائید:

ابتدا محور اصلی را در مولکول‌های زیر تعیین کرده و سپس عناصر تقارنی نهفته و درجه گروه h را تعیین می‌کنیم.

h = تعداد عناصر تقارن تشکیل‌دهنده یک گروه

توجه شود که در محورهای C_n: $h = n$

$C_۱ \rightarrow$ اعمال تقارنی : $\{C_۱ \equiv E\} \Rightarrow h = ۱$

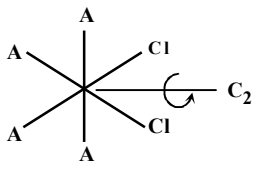
$$C_۲\begin{cases} C_۲^۱ = C_۲ \\ C_۲^۲ = E \end{cases} \rightarrow h = ۲$$

$$C_۳\begin{cases} C_۳^۱ = C_۳ \\ C_۳^۳ = E \end{cases} \rightarrow h = ۳$$

$$C_۴\begin{cases} C_۴^۱ = C_۴ \\ C_۴^۲ = C_۲ \\ C_۴^۳ \\ C_۴^۴ = E \end{cases} \rightarrow h = ۴$$

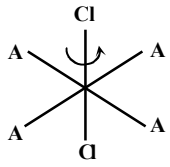
$C_۵ \Rightarrow \{C_۵^۱ , C_۵^۲ , C_۵^۳ , C_۵^۴ , C_۵^۵ = E\} \rightarrow h = ۵$

$C_۶ \Rightarrow \{C_۶^۱ , C_۶^۲ = C_۳ , C_۶^۳ = C_۲ , C_۶^۴ = C_۳^۲ , C_۶^۵ , C_۶^۶ = E\} \rightarrow h = ۶$



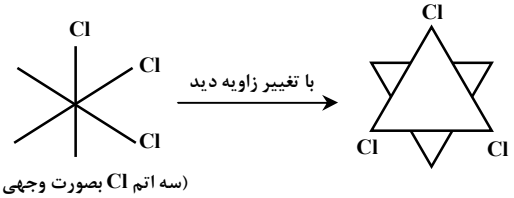
دو اتم C_1 به صورت **cis** قرار دارند.

$\rightarrow$ محور اصلی : $C_۲$ $\rightarrow$ اعمال تقارنی: $\{C_۲, \underbrace{C_۲^۲}_{E}\} = \{C_۲, E\} \rightarrow h = ۲$



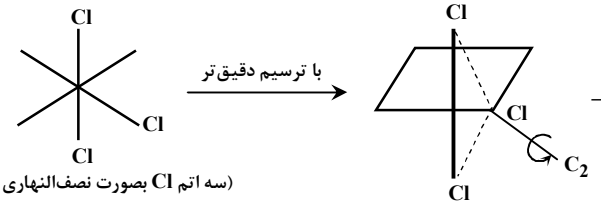
دو اتم **Cl** به صورت **trans** قرار دارند.

$\rightarrow$ محور اصلی : $C_۴$ $\rightarrow$ اعمال تقارنی: $\{C_۴, \underbrace{C_۴^۲}_{C^۲}, C_۴^۳, \underbrace{C_۴^۴}_{E}\} = \{C_۴, C_۲, C_۴^۳, E\} \rightarrow h = ۴$



(سه اتم **Cl** بصورت وجهی یا **facial** قرار دارند)

$\rightarrow$ محور اصلی : $C_۳$ $\rightarrow$ اعمال تقارنی: $\{C_۳ , C_۳^۲ , \underbrace{C_۳^۳}_{E}\} \rightarrow h = ۳$



(سه اتم **Cl** بصورت نصف‌النهاری یا کمربندی **meridional** قرار دارند)

$\rightarrow$ محور اصلی : $C_۲$ $\rightarrow \{C_۲ , E\} \rightarrow h = ۲$

تذکر۲: پس در یک جمع‌بندی ساده می‌توان گفت:

در مولکول هشت وجهی

اگر ۲ اتم ناهمنام (با بقیه اتم‌ها) داشته باشیم:

۱ـ اگر بصورت cis باشند $\Leftarrow$ محور اصلی $C_۲$ می‌باشد.

۲ـ اگر بصورت trans باشند $\Leftarrow$ محور اصلی $C_۴$ خواهد بود.

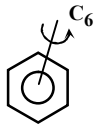
و اگر ۳ اتم ناهمنام (با بقیه اتم‌ها) داشته باشیم:

۱ـ اگر بصورت وجهی (Facial) وجهی باشند ⇐ محور اصلی C_3 می‌باشد.

۲ـ اگر بصورت نصف‌النهاری Meridional باشند ⇐ محور اصلی C_2 خواهد بود.

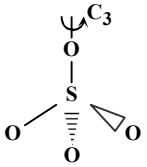
حال به سایر مثال‌ها توجه فرمائید:

→ C_6 محور اصلی:



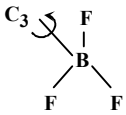
→ C_5 محور اصلی:

SO_4^{2-} —با رسم فضایی شکل→



→ C_3 محور اصلی : → آرایش تتراهدرال

BF_3 —با رسم فضایی شکل→



→ C_3 محور اصلی :

۲ـ صفحه تقارن: σ

کار عنصر تقارنی صفحه تقارن (σ) عمل انعکاس می‌باشد و به دو نوع σ_v و σ_h تقسیم می‌شود.

σ_v ($\sigma_{vertical}$): یا σ عمودی، صفحه‌ای است که دربرگیرنده محور اصلی می‌باشد.

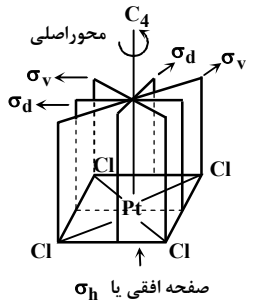
σ_h ($\sigma_{horizontal}$): یا σ افقی، صفحه‌ای است که عمود بر محور اصلی می‌باشد.

σ_d ($\sigma_{diagonal}$): یا σ قطری نوعی σ_v است با این تفاوت که دو C_2 عمود بر هم را نصف کرده و از تعداد اتم‌های کمتری نسبت به σ_v عادی عبور می‌کنند.

تذکر ۳:

$$\sigma^n = \begin{cases} E & \text{(اگر n زوج باشد)} \\ \sigma & \text{(اگر n فرد باشد)} \end{cases}$$

در شکل مقابل انواع صفحه‌ها نمایش داده شده‌اند:



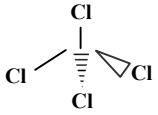
دقت کنید که فقط در موارد خاص بین صفحه‌های σ_v و σ_d تفاوت قائل می‌شویم مثلاً برای مولکول مقابل در حالت معمول می‌گوییم این مولکول دارای $(1\sigma_h - 4\sigma_v)$ می‌باشد.

(به‌جای اینکه بگوییم: $1\sigma_h - 2\sigma_v - 2\sigma_d$)

۳ـ مرکز تقارن: i

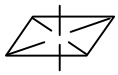
به مرکز تقارن یا مرکز وارونگی در مثال‌های زیر توجه فرمائید:

$(CoCl_4)^{2-}$:



بدون مرکز تقارن (i):

$(Co(NH_3)_6^{3+}$



دارای مرکز تقارن (i):

C_2H_6 (نپوشیده یا staggerd)

دارای مرکز تقارن (i):

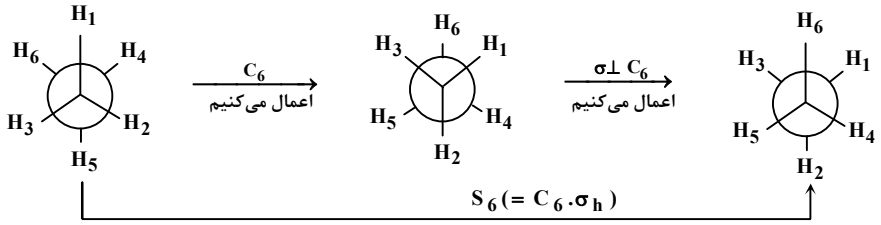
C_2H_6 (نپوشیده یا eclipsed)

بدون مرکز تقارن (i):

۴ـ محور دوران مرکب یا غیرمحض یا نامتعارف : S_n

این محور از دو عمل ترکیبی که باید تواماً وجود داشته باشند تشکیل شده است مانند عنصر S_n که از دو عمل همزمان C_n و σ عمود بر این محور C_n تشکیل شده است. یعنی: $S_n = C_n.\sigma_n$ یا $\sigma_n C_n$

به مثال زیر توجه فرمائید:

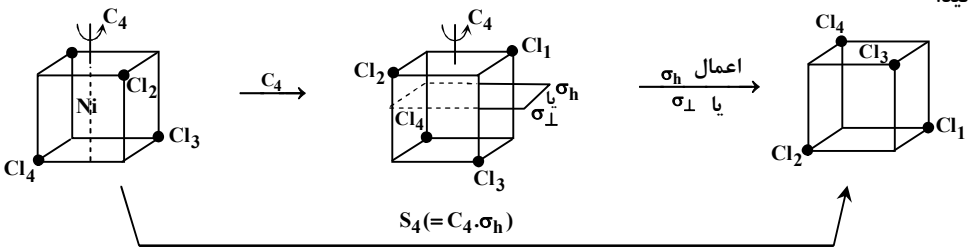


شماره‌ها چون فرضی هستند پس حالت اول و آخر کاملاً یکسان‌اند پس این مولکول محور غیرمحض از درجه ۶ دارد.

تقارن مکعبی: ساختارهای تتراهدرال و اکتاهدرال منظم و حتی ۱۲وجهی و نیز ۲۰وجهی داخل یک مکعب جا می‌گیرند و با اعمال تقارنی خارج نمی‌شوند لذا اصطلاحاً گفته می‌شود این ساختارها دارای تقارن مکعبی می‌باشند.

نکته ۹: اگر مولکولی C_n , σ_h را داشته باشد حتماً S_n دارد ولی ممکن است C_n و σ_h را نداشته باشد ولی S_{2n} داشته باشد. به طور مثال در یک مولکول ۴ وجهی با اینکه محور دوران C_4 و صفحه عمود بر آن وجود ندارد ترکیب این دو عمل تقارن S_4 را موجب می‌شود.

به مثال‌های زیر توجه فرمائید:



مثال ۲: مشخص کنید در S_4 چند عنصر تقارن نهفته است؟

پاسخ:

$$\left.\begin{aligned} S_4^1 &= C_4^1.\sigma_h^1 = S_4 \\ S_4^2 &= \underbrace{C_4^2}_{=C_2}.\underbrace{\sigma_h^2}_{=E} = C_2 \\ S_4^3 &= C_4^3.\underbrace{\sigma_h^3}_{=\sigma_h} = S_4^3 \\ S_4^4 &= \underbrace{C_4^4}_{=E}.\underbrace{\sigma_h^4}_{=E} = E \end{aligned}\right\} \quad S_4 : \{E, \underbrace{S_4^1}_{=2S_4}, S_4^3, C_2\} = \{E, 2S_4, C_2\} \quad (h=4)$$

نکته ۱۰: مادامیکه به عنصر E برسیم باید نوشتن حالت‌های مختلف را ادامه داد تا به تمام عناصر تقارنی نهفته در یک عنصر تقارنی دست یابیم.

◆ ◆ ◆ ◆

مثال ۳: در S_3 چند عنصر تقارنی نهفته است:

پاسخ:

$$\left.\begin{aligned} S_3^1 &= C_3^1.\sigma_h^1 = S_3^1 \\ S_3^2 &= C_3^2.\underbrace{\sigma_h^2}_{=E} = C_3^2 \\ S_3^3 &= \underbrace{C_3^3}_{=E}.\underbrace{\sigma_h^3}_{=\sigma_h} = \sigma_h \\ S_3^4 &= \underbrace{C_3^4}_{=C_3}.\underbrace{\sigma_h^4}_{=E} = C_3^1 \\ S_3^5 &= \underbrace{C_3^5}_{=C_3^2}.\underbrace{\sigma_h^5}_{=\sigma_h} = S_3^2 \\ S_3^6 &= \underbrace{C_3^6}_{=E}.\underbrace{\sigma_h^6}_{=E} = E \rightarrow \text{تا جایی‌که به عنصر E برسیم ادامه می‌دهیم} \end{aligned}\right\} \quad S_3 : \{E, 2C_3, 2S_3, \sigma_h\} \Rightarrow h = 6$$

پس در S_3 اعمال تقارنی عبارتند از: $\{E, 2C_3, 2S_3, \sigma_h\}$ و نیز $h = 6$ می‌باشد.

مثال ۴: در S_1 و S_2 چند عنصر تقارنی نهفته است؟

☑ **پاسخ:** عنصر تقارنی S_1 عبارتست از:

$S_1 = \underbrace{C_1}_{=E}.\sigma_h^1 = E.\sigma_h = \sigma_h \Rightarrow (S_1 = \sigma_h)$

پس نمی‌توان گفت در مولکولی S_1 داریم بلکه، S_1 معادل همان σ_h است.

عنصر تقارنی S_2 نیز عبارتست از:

$S_2 = C_2^1.\sigma_h = i \Rightarrow (S_2 = i)$

پس نمی‌توان گفت در مولکولی عنصر S_2 داریم بلکه، S_2 معادل همان i (مرکز تقارن) است.

در یک جمع‌بندی مختصر به نتایج زیر می‌رسیم:

$C_n \rightarrow h = n$	$S_n(n: \text{زوج}) \rightarrow h = n$
$C_n^n = E$	$S_n(n: \text{فرد}) \rightarrow h = 2n$
$\sigma^n(n: \text{زوج}) = E$	$S_1 = \sigma_h$
$\sigma^n(n: \text{فرد}) = \sigma$	$S_2 = i$
$i^n(n: \text{زوج}) = E$	$S_n^n(n: \text{فرد}) = \sigma_h$
$i^n(n: \text{فرد}) = i$	$S_n^{2n}(n: \text{فرد}) = E$
	$S_n^n(n: \text{زوج}) = E$

نکته ۱۱: محورهای S_2 با وارونگی (i) و محور S_1 با صفحه آیینه‌ای (σ) یکسان هستند که در این موارد به جای S_2 نماد i و به جای S_1 نماد σ ترجیح داده می‌شود.

مثال ۵: عمل تقارن S_4^2 با کدام عمل تقارن هم ارز است؟

۱) S_2^1 ۲) C_2^1 ۳) C_2^2 ۴) S_2^2

☑ **پاسخ:** گزینه «۲» زیرا گفتیم: $S_4^2 = C_4^2.\underbrace{\sigma_h^2}_{=E} = C_4^2.E = C_4^2 = C_2$

مثال ۶: عمل تقارن S_5^5 معادل کدام عمل تقارنی است؟

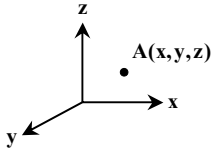
۱) C_2 ۲) E ۳) i ۴) σ_h

☑ **پاسخ:** گزینه «۴» زیرا: $S_5^5 = C_5^5.\sigma_h^5 = E.(\underbrace{\sigma_h^4}_{=E}.\sigma_h) = E.E.\sigma_h = \sigma_h$

مثال ۷: حاصل‌ضرب عمل‌های تقارن $C_2(x)C_2(y)$ به ترتیب از راست به چپ کدام‌اند؟

۱) $C_2(z)$ ۲) σ_{xz} ۳) i ۴) $S_2(z)$

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» زیرا با دقت در شکل زیر و انجام اعمال فوق بردار نقطه فرضی A:



$$\begin{cases} C_2(x)C_2(y) = C_2(z) \\ \sigma_{xz}\sigma_{yz} = C_2(z) \end{cases}$$

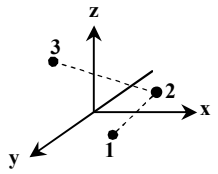
نکته ۱۲: هرگاه مولکولی دو محور چرخشی C_2 عمود بر هم داشته باشد حتماً محور چرخشی C_2 سوم عمود بر دو محور دیگر نیز وجود خواهد داشت.

$$\underbrace{C_2(x)C_2(y)[x,y,z]}_{\text{(x و z تغییر علامت داده و y ثابت می‌ماند)}} = \underbrace{C_2(x)[\bar{x},y,\bar{z}] = [\bar{x},\bar{y},z]}_{\text{(با اعمال } C_2(x) \text{ y و z تبدیل به } \bar{y} \text{ و } \bar{z} \text{ تغییر علامت داده و } \bar{x} \text{ تغییر نمی‌کند)}}$$

$$\underbrace{C_2(z)[x,y,z] = [\bar{x},\bar{y},z]}_{\text{(با اعمال } C_2(z) \text{، x و y تغییر کرده و z بدون تغییر می‌ماند)}}$$

مثال ۸: حاصل‌ضرب دو عمل تقارن $\sigma_{yz} \times \sigma_{xz}$ کدام است؟

۱) $C_2(x)$ ۲) $C_2(y)$ ۳) σ_{xy} ۴) $C_{2(z)}$



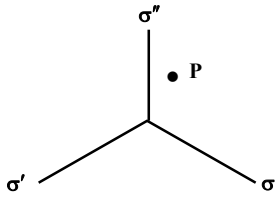
☑ **پاسخ:** گزینه «۴» برای درک بهتر به بررسی حاصل‌ضرب دو عمل تقارن می‌پردازیم:

$$(x,y,z) \xrightarrow{\sigma_{xz}} (x,-y,z) \xrightarrow{\sigma_{yz}} (-x,-y,z)$$

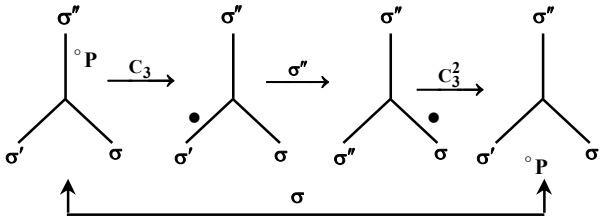
دقیقاً معادل $C_2(z)$ است.

مثال ۹: موقعیت نقطه P بعد از انجام عمل تقارن $C_3^2\sigma''C_3$ کدام است؟

۱) C_3
۲) σ''
۳) σ'
۴) σ



☑ **پاسخ:** گزینه «۴» توجه شود که اولاً ضرب اعمال تقارنی از سمت راست عمل می‌کند. ثانیاً محور چرخشی در خلاف جهت عقربه‌های ساعت در نظر گرفته می‌شود. به این ترتیب اعمال تقارنی را به ترتیب خواسته شده از سمت راست به چپ بر روی نقطه P انجام می‌دهیم:



می‌بینیم که حاصل ضرب اعمال فوق معادل عمل σ می‌باشد.

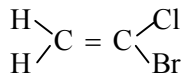
گروه نقطه‌ای و تعیین آن

مجموع اعمال تقارنی یک مولکول که تقارن کلی مولکول را توصیف می‌کند، به یک گروه نقطه‌ای نسبت داده می‌شود. با استفاده از نظریه گروه که عبارت از بررسی ریاضی خواص و رفتار گروه‌هاست؛ چندین خاصیت مولکول را می‌توان پیش‌بینی کرد.

انواع گروه‌های نقطه‌ای:

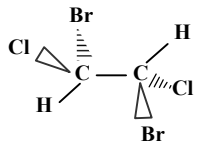
الف ــ گروه‌های نقطه‌ای کم تقارن: این گروه‌ها عبارتند از:

۱ـ C_S: فقط یک صفحه تقارن دارد. مثال:

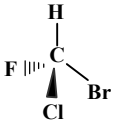


(σ: صفحه خود مولکول)

۲ـ C_i: فقط یک مرکز وارونگی (i) دارد. مثال:



۳ـ C_1: هیچ‌گونه عنصر تقارنی ندارد غیراز یکسانی یا (E). مثال:



ب ــ گروه‌های نقطه‌ای پر تقارن مکعبی: گروه‌های نقطه‌ای مکعبی عبارتند از گروههایی که تعداد محورهای چرخشی در آنها بیشتر از ۲ محور می‌باشد (محورهای با مرتبه $n > 2$) و اصولاً دارای اعمال تقارنی بسیاری می‌باشند. مهمترین این گروهها عبارتند از:

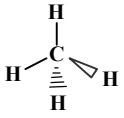
۱ـ گروه نقطه‌ای T: این گروه نقطه‌ای دارای ۴ محور C_3 می‌باشد.

۲ـ گروه نقطه‌ای T_h: این گروه نقطه‌ای دارای ۴ محور C_3 و نیز مرکز تقارن i می‌باشد.

۳ـ گروه نقطه‌ای T_d: مولکول‌های این گروه آرایش چهاروجهی دارند. و دارای ۲۴ عمل تقارنی می‌باشد. عناصر تقارنی این گروه نقطه‌ای عبارتند از: $\{8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d\}$

به طور کلی هر مولکولی که دارای این مجموعه از عناصر تقارنی باشد، اصطلاحاً می‌گوییم آن مولکول به گروه نقطه‌ای T_d تعلق دارد. مانند مولکول متان:

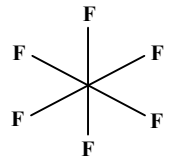
CH_4 :



۴ـ گروه نقطه‌ای O: این گروه نقطه‌ای دارای $3C_4$ و $4C_3$ می‌باشد.

۵ـ گروه نقطه‌ای O_h:

SF_6 :



مولکول‌های این گروه ساختار هشت وجهی دارند. و دارای ۴۸ عمل تقارنی به شرح زیر می‌باشند:

$$\{E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2\ (C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 6\sigma_d, 3\sigma_h\}$$

گروه‌های نقطه‌ای پرتقارن (و نه الزاماً مکعبی) دیگری هم وجود دارد که از اهمیت و فراوانی کمتری برخوردارند.

همچون گروه‌های Ih (بیست وجهی) مانند یون پایدار $B_{12}H_{12}^{2-}$ با مجموع ۱۲۰ عمل تقارنی که دارای $15C_2$ ، $20C_3$ ، $12C_2$ بوده و به ندرت در طبیعت یافت می‌شوند.

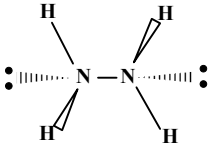
ج ـ گروه‌های نقطه‌ای محوری (axial): ین گروه‌ها به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱ـ گروه نقطه‌ای C_n: مولکول‌های با این گروه نقطه‌ای فقط دارای محور C_n و عنصر یکسانی (E) هستند.

بطور کلی گروه نقطه‌ای C_n دارای n عمل تقارنی و $h = n$ می‌باشد.

مثال ۱۰:

N_2H_4 :
(کنفورماسیون گوچ)



عناصر تقارن: $\{C_2, E\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای: $C_2\ (h = 2)$

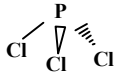
۲ـ گروه نقطه‌ای C_{nv}:

مولکول‌های با این گروه نقطه‌ای علاوه بر داشتن محور تقارن C_n دارای σ_v یا صفحه دربرگیرنده C_n هم هستند و دارای 2n عمل تقارنی می‌باشند. $(h = 2n)$.

مثال ۱۱:

H_2O : عناصر تقارن: $\{C_2, 2\sigma_v, E\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای: $C_{2v}\ (h = 4)$

PCl_3 :



عناصر تقارن: $\{C_3^1, C_3^2, 3\sigma_v, E\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای: $C_{3v}\ (h = 6)$

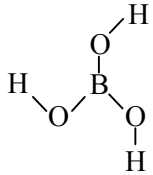
۳ـ گروه نقطه‌ای C_{nh}: ر مولکول‌های دارای این گروه نقطه‌ای علاوه بر داشتن محور C_n، یک صفحهٔ σ_h یا صفحه تقارنی عمود بر محور اصلی داریم. لازم به ذکر است که ممکن است در مولکول علاوه بر σ_h، صفحات σ_v هم داشته باشیم، اما چون σ_h مهم‌تر از σ_v است، باز گروه نقطه‌ای C_{nh} خواهد بود و نه C_{nv}.

در این گروه نقطه‌ای نیز $h = 2n$ می‌باشد.

مثال ۱۲:

N_2F_2 : عناصر تقارن: $\{C_2, \sigma_h, i, E\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای: $C_{2h}\ (h = 4)$

$B(OH)_3$:



عناصر تقارن: $\{2C_3, \sigma_h, 2S_3, E\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای: $C_{3h}\ (h = 6)$

تذکر ۴: در گروه‌های نقطه‌ای C_{nh} با مرتبهٔ زوج n، حتما مرکز تقارن (i) هم داریم.

۴ـ گروه نقطه‌ای S_n: در این گروه نقطه‌ای تنها یک محور S_{2n} منطبق بر محور C_n وجود دارد.

نکته ۱۳: در گروه نقطه‌ای S_n با n فرد، n عمل تقارن و با n زوج، 2n عمل تقارن وجود دارد.

نکته ۱۴: وقتی n فرد باشد $S_n^{2n} = E$ و در گروه S_n با گروه C_{nh} یکسان است. مانند S_4 که بجای آن C_{3h} بکار می‌رود و وقتی n زوج باشد گروه S_n صفحه انعکاس ندارد.

در یک گروه نقطه‌ای حاصلضرب هر عنصر با عنصر دیگری از مجموعه عناصر آن گروه نقطه‌ای و یا مجذور یک عنصر، عنصری می‌شود که قبلاً در گروه تعریف شده است و عنصری خارج از عناصر تقارنی آن گروه نقطه‌ای نخواهد شد. مثلاً در گروه نقطه‌ای C_{2h} داریم:

C_{2h} : عناصر تقارنی $= \{E, C_2, \sigma_h, i\}$

حال مثلاً حاصلضرب $C_2.\sigma_h$ را می‌خواهیم: $C_2.\sigma_h = S_2 = i$

پس می‌بینیم حاصلضرب آن‌ها، عنصر i می‌شود که قبلاً در این مجموعه تعریف شده است.

د ـ گروه‌های نقطه‌ای دو وجهی (D) یا Dihedral : اگر مولکول دارای محور C_n و نیز به تعداد n تا عنصر C_n عمود بر محور اصلی C_n باشد، آنگاه گروه نقطه‌ای دو وجهی یا D ایجاد می‌شود. به عبارت دیگر: $(D_h = C_n.nC_2 \perp)$

گروه‌های دو وجهی نیز همانند گروه‌های محوری به سه دسته تقسیم می‌شوند:

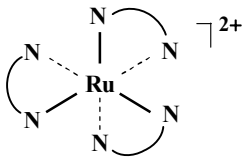
۱ـ گروه نقطه‌ای D_n : همان‌طور که گفتیم گروه نقطه‌ای D_n یعنی مولکول دارای C_n و $nC_2 \perp$ است. تعداد محورهای C_2 برابر با مرتبه محور اصلی یا n است. در این گروه $h = 2n$ می‌باشد و $2n$ عمل تقارنی وجود دارد.

نکته ۱۵: با این تعریف هیچ‌گاه گروه نقطه‌ای D_1 معنی ندارد زیرا:

$D_1 : C_1.1C_2 \perp \rightarrow$ عناصر تقارن $= \{E, C_2\}$

پس چون در آن‌صورت مولکول باید دارای عنصر C_2 هم باشد، در نتیجه گروه نقطه‌ای مولکول با توجه به عناصر آن C_2 خواهد بود و نه D_1 به این ترتیب گروه نقطه‌ای D_1 امکان وجود ندارد.

مثال ۱۳:



گروه نقطه‌ای $= D_3 = \{C_3^1 , C_3^2 , 3C_2\} \equiv \{E, 2C_3, 3C_2\}$

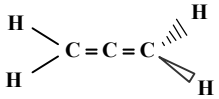
محورهای C_2 عمود بر محور اصلی C_3 می‌باشند.

یادآوری: منظور از $\overset{\frown}{N\ N}$ لیگاند $NH_2\,CH_2CN$ با NH_2 یا اتیلن دی آمین (en) می‌باشد.

۲ـ گروه نقطه‌ای D_{nd} : اگر در گروه نقطه‌ای D_n، صفحهٔ σ_d هم وارد شود، گروه نقطه‌ای تبدیل به D_{nd} می‌شود. این گروه نقطه‌ای دارای $4n$ عمل تقارنی و $h = 4n$ می‌باشد.

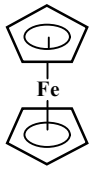
مثال ۱۴:

$CH_2 = C = CH_2$:



عناصر تقارن: $\{C_2, C_2', \sigma_d, E\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای $= D_{2d}$ $(h = 8)$

$Fe(C_5H_5)_2$(Staggerd) :



عناصر تقارن مؤثر $= \{5C_5 , 5C_2' , \sigma_d\} \rightarrow$ گروه نقطه‌ای $= D_{5d}$ $(h = 20)$

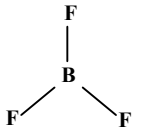
عنصر دیگر $= i$

یادآوری: در بعضی موارد مانند مثال فوق منظور از C_2' همان محور C_2 عمود بر محور اصلی می‌باشد.

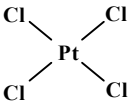
تذکر ۵: مهم‌ترین مسأله در گروه‌های نقطه‌ای D_{nd} دانستن این مطلب است که اگر n فرد باشد مولکول دارای مرکز تقارن (i) است.

تذکر ۶: در گروه نقطه‌ای D_{nd} تعداد صفحات σ_d برابر ۸ می‌باشد.

۳ـ گروه نقطه‌ای D_{nh} : اگر در گروه نقطه‌ای D_n، صفحهٔ σ_n داشته باشیم صرفنظر از اینکه صفحات دیگری داشته باشیم یا خیر، گروه نقطه‌ای به D_{nh} تبدیل می‌شود و همانطور که در C_{nh} هم گفتیم اینجا نیز باید گفت داشتن صفحهٔ σ_h از صفحات دیگر ارجح است.

BF_3 :  　　عناصر تقارن موثر در تعیین این گروه نقطه‌ای $= C_3, 3C_2', \sigma_h \rightarrow D_{3h}$ گروه نقطه‌ای $(h=12)$

D_{3h} کلیه عناصر تقارنی گروه نقطه‌ای $= \{2C_3, 3C_2', \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v, E\}$

$PtCl_4^{2-}$:  　　عناصر تقارن موثر در تعیین گروه نقطه‌ای $= C_4, 4C_2', \sigma_h \rightarrow D_{4h}$ گروه نقطه‌ای　　$(h=16)$

(D_{4h}) کلیه عناصر تقارنی این گروه نقطه‌ای $= \{2C_4, C_2, 4C_2', \sigma_h, 2S_4, i, 4\sigma_v, E\}$

تذکر ۷: در گروه‌های نقطه‌ای C_{nh} و D_{nh} اگر n زوج باشد ← مولکول دارای مرکز تقارن (i) می‌باشد.

در گروه‌های نقطه‌ای D_{nd} اگر n فرد باشد ← مولکول داری مرکز تقارن (i) می‌باشد.

هـ ـ گروه‌های نقطه‌ای خطی: در مولکولهای خطی دارای گروه نقطه‌ای خطی، بی‌نهایت عمل تقارن وجود دارد. در این گروه نقطه‌ای، اگر مرکز تقارن در مولکول وجود داشته باشد به گروه نقطه‌ای $D_{\infty h}$ و در غیر این صورت به گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$ متعلق بوده و دارای بی‌نهایت عمل تقارنی می‌باشد.

مثال ۱۵:

HCN :

$H-C\equiv N$　　گروه نقطه‌ای: $C_{\infty v}$

عناصر تقارن $= \{E, C_\infty, \infty\sigma_v, \cdots\}$

مثال ۱۶:

CO_2　$O=C=O$　　گروه نقطه‌ای: $D_{\infty h}$

عناصر تقارن $= \{E, C_\infty, \infty\sigma_v, i, \cdots\}$

نمودار تعیین گروه نقطه‌ای

در تعیین گروه نقطه‌ای مولکول‌های به طور خلاصه می‌توان گفت:

عنصر تقارنی مولکول‌های کم تقارن:

۱ـ اگر فقط i داشته باشند ← C_i

۲ـ اگر فقط E (بدون هیچ عنصر تقارن) ← C_1

۳ـ اگر فقط σ داشته باشند ← C_s

مولکول‌های پرتقارن:

۱ـ T_d　　۲ـ O_h　　۳ـ I_h

اگر مولکول دارای محور تقارن باشد:

محور از درجه بالاتر ← C_n:

۱ـ اگر هیچ عنصر دیگری غیر از C_n نداشته باشد ← C_n

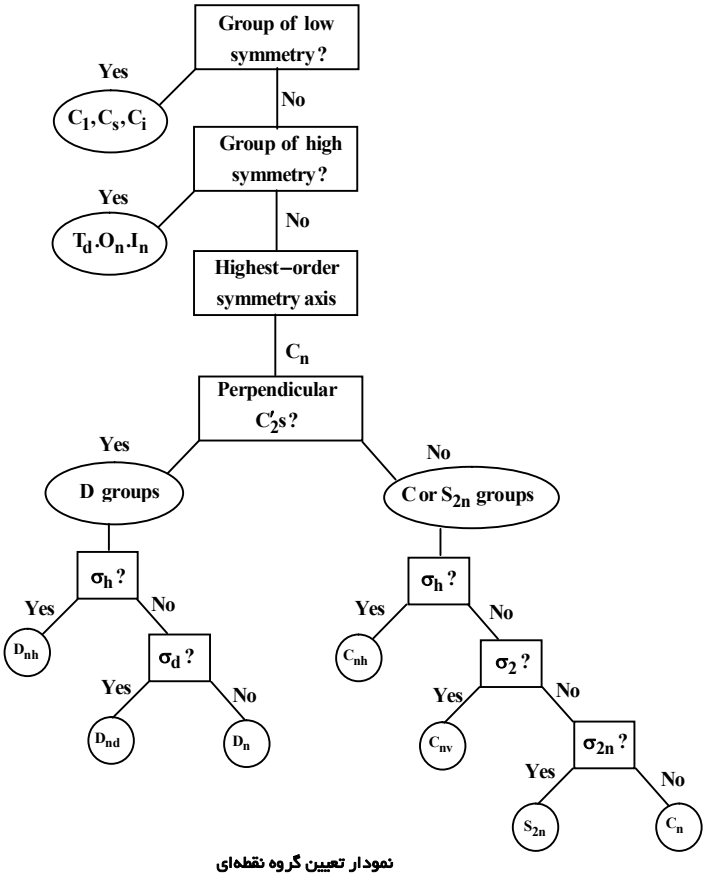
۲ـ اگر $\sigma_h(\sigma$ عمود بر $C_n)$ داشته باشد ← C_{nh}

۳ـ اگر $\sigma_v(\sigma$ دربرگیرند $C_n)$ داشته باشد ← C_{nv}

۴ـ اگر n تا محور C_2 عمود بر C_n (C_2') داشته باشد ← D_n

الف ـ اگر σ_h هم داشته باشد ← D_{nh}　　ب ـ اگر σ_d داشته باشد ← D_{nd}

این نمودار خلاصه‌ای از روش تعیین گروه‌های نقطه‌ای می‌باشد.

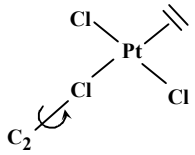


نمودار تعیین گروه نقطه‌ای

مثال ۱۷: گروه نقطه‌ای یون $[PtCl_3(C_2H_4)]$ نمک زایس zeiss کدام است؟

۱) C_{2v} ۲) D_{3h} ۳) D_2 ۴) C_{3v}

پاسخ: گزینه «۱»



با رسم ساختار مولکول می‌بینیم عناصر تقارنی عبارتند از E، C_2 و ۲ صفحه σ_v که صفحه مولکول و صفحه‌ای که محور از آن می‌گذرد می‌باشد.

در نتیجه گروه نقطه‌ای مولکول C_{2v} است.

مثال ۱۸: کدام مولکول دارای تقارن $D_{\infty h}$ است؟

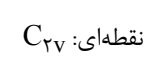
۱) $N_2O_2^{2-}$ ۲) CS_2 ۳) NO_2 ۴) O_3

پاسخ: گزینه «۲» گزینه‌ها را به ترتیب مورد بررسی قرار می‌دهیم:

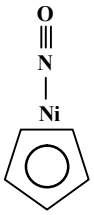
گزینه ۱ـ گروه نقطه‌ای: D_{2h}

گزینه ۲ـ $S=C=S$ گروه نقطه‌ای: $D_{\infty h}$ (مولکول دارای مرکز تقارن (i) و صفحه σ_h می‌باشد.)

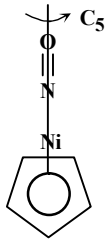
گزینه ۳ـ ← گروه نقطه‌ای: C_{2v}

گزینه۴ـ  (مانند OH_2) ← گروه نقطه‌ای: C_{2v}

مثال ۱۹: گروه نقطه‌ای ترکیب زیر کدام است؟



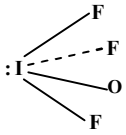
۱) C_3
۲) C_{3v}
۳) C_{5v}
۴) D_{5v}



☑ **پاسخ:** گزینه «۳» محور C_5 (در راستای محور $Ni-N$) کاملاً مشخص است ⇐ گزینه‌های ۱ و ۲ غلط
همچنین C_2 عمود هم نداریم ⇐ گزینه ۴ هم غلط
از طرفی صفحات σ_v حامل محور $Ni-N$ و عمود بر صفحهٔ حلقه نیز کاملاً مشخص است ⇐ گروه نقطه‌ای: C_{5v}

مثال ۲۰: گروه نقطه‌ای مولکول IOF_3 کدام است؟

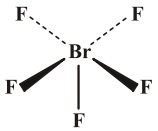
۱) C_s　　۲) C_2　　۳) D_{3h}　　۴) D_3



☑ **پاسخ:** گزینه «۱» مولکول IOF_3 فقط یک صفحه تقارن دارد و گروه نقطه‌ای آن C_s است.

مثال ۲۱: گروه نقطه‌ای مولکول BrF_5 کدام است؟

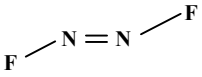
۱) C_{3h}　　۲) D_{3h}　　۳) C_{4v}　　۴) C_{4h}



☑ **پاسخ:** گزینه «۳» مولکول BrF_5 با ساختار هرم مربعی دارای گروه نقطه‌ای C_{4v} می‌باشد که محور C_4 از مرکز مربع و اتم F پایین می‌گذرد.

مثال ۲۲: گروه نقطه‌ای مولکول دی فلوئورودی آزن کدام است؟

۱) C_s　　۲) C_{2v}　　۳) C_{2h}　　۴) D_2



☑ **پاسخ:** گزینه «۳» مولکول دی‌فلوئورو دی آزن N_2F_2 دارای گروه نقطه‌ای C_{2h} می‌باشد.
محور C_2 عمود بر مرکز پیوند $N=N$ بوده و صفحه σ_h نیز در بر گیرنده مولکول می‌باشد.

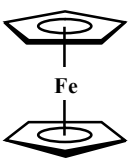
مثال ۲۳: گروه نقطه‌ای یون $Ru(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3^{2+}$ کدام است؟

۱) C_{3h}　　۲) O_h　　۳) D_{3v}　　۴) D_3

☑ **پاسخ:** گزینه «۴» باید توجه داشت که در این مورد گروه $NH_2CH_2CH_2NH_2$ همچون یک حلقه مسطح رفتار می‌کند و گروه نقطه‌ای این کاتیون D_3 می‌باشد.

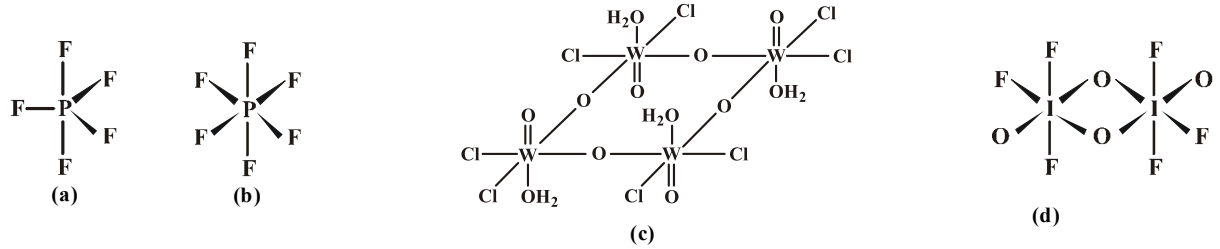
مثال ۲۴: گروه نقطه‌ای مولکول فروسن (staggered) $Fe(C_5H_5)_2$ کدام است؟

۱) C_{5h}　　۲) C_5　　۳) C_{10h}　　۴) D_{5d}



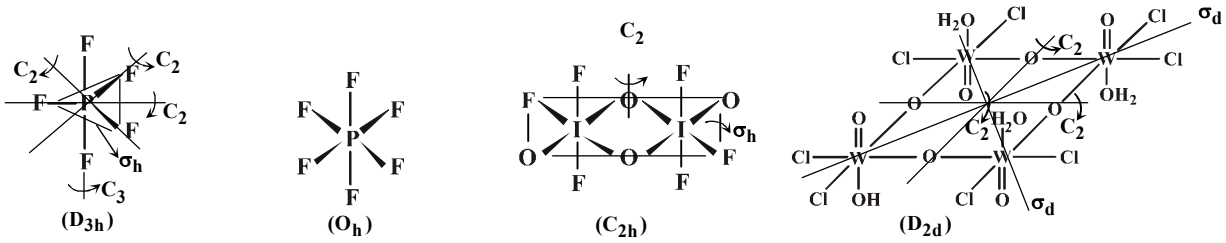
☑ **پاسخ:** گزینه «۴» با توجه به شکل مولکول در فرم staggered گروه نقطه‌ای مولکول D_{5d} می‌باشد.

مثال ۲۵: گروه نقطه‌ای مولکول a، b، c و d به ترتیب کدام است؟

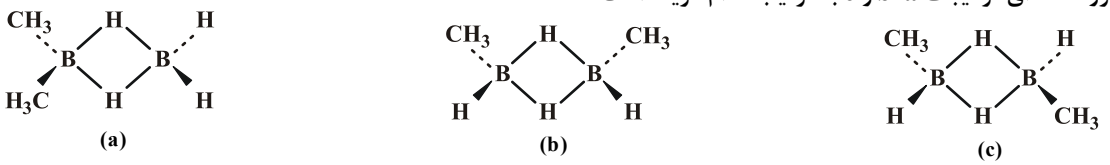


۱) $C_{2v} - C_{2h} - O_h - C_{3h}$ ۲) $C_{2v} - D_{2d} - D_{6h} - D_{3h}$ ۳) $C_{2h} - D_{2d} - O_h - D_{3h}$ ۴) $C_{2h} - C_{2v} - O_h - D_{3h}$

☑ **پاسخ:** گزینه «۳»

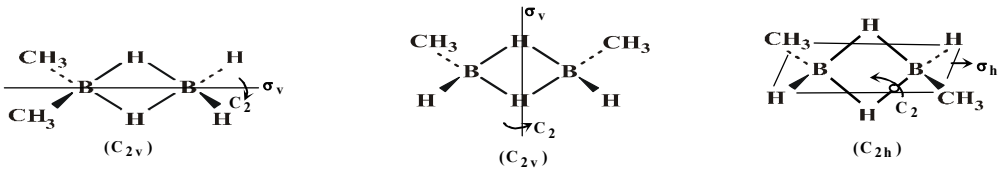


مثال ۲۶: گروه نقطه‌ای ترکیبات a، b و c به ترتیب کدام گزینه است؟



۱) $C_{2h} - C_{2v} - D_{2h}$ ۲) $C_{2v} - D_{2h} - D_{2v}$ ۳) $D_{2h} - D_{2v} - C_{2h}$ ۴) $C_{2h} - C_{2v} - C_{2v}$

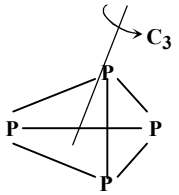
☑ **پاسخ:** گزینه «۴»



بررسی عمل‌های تقارنی گونه‌های چهاروجهی: چهاروجهی‌های منتظم نظیر CH_4 ، P_4 و As_4 به گروه نقطه‌ای T_d تعلق دارند.

عناصر تقارن این گونه‌ها عبارتند از:

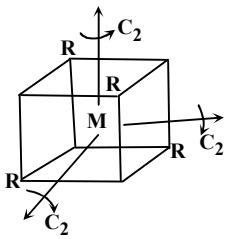
۱ـ چهار محور C_3:



هر کدام از این محورها از میان یک رأس و مرکز وجه مقابل آن عبور می‌کند و با داشتن ۴ صفحه مثلثی، $4C_3$ وجود دارد.

۲ـ سه محور C_2: با محاط کردن ۴ وجهی درون یک مکعب و ترسیم محورهای x ، y و z محورهای C_2 بر این سه محور منطبق می‌شود.

۳ـ سه محور C_4: این سه محور نیز منطبق بر محورهای C_2 می‌باشند.

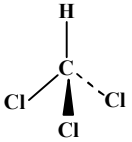


۴ـ شش صفحه σ_d: هر کدام از این صفحات دو رأس آرایش چهاروجهی را در بر دارد و خطی که دو رأس دیگر آرایش چهار وجهی را بهم وصل می‌نماید، قطع می‌کند.

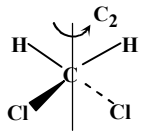
در گروه‌های شبه ۴ وجهی اگر سه گروه مشابه داشته باشیم، گروه نقطه‌ای C_{3v} خواهد بود:

$C_{3v} = \{E, 2C_3, 6\sigma_v\}$

$CHCl_3$:

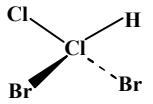


با داشتن ۲ دسته گروه مشابه، گروه نقطه‌ای به C_{2v} کاهش می‌یابد:

CH_2Cl_2 : 

$\{E, C_2, 2\sigma_v\} \equiv C_{2v}$

با کاهش گروه‌های مشابه تقارن به C_s تبدیل می‌شود:

$CHBrCl_2$: 

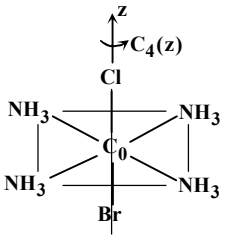
$C_s \equiv \{E, \sigma_v\}$

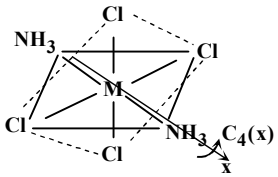
بررسی گونه‌های تقارنی در ترکیبات هشت وجهی: هشت وجهی منتظم به گروه نقطه‌ای O_h تعلق دارد که شامل عمل‌های تقارنی می‌باشد:

$3C_4 , 4C_3 , 6C_2 , i , \sigma_h , S_6 , S_4 , \cdots$

و دارای ۴۸ عمل تقارنی می‌باشد.

در گونه‌های شبه ۸ وجهی فقط باید وجود محورهای C_4 ، C_3 و C_2 بررسی شود:





۱ـ بررسی وجود محورهای C_4:

در هشت وجهی منتظم، سه محور C_4 روی محورهای دکارتی x ، y و z قرار دارد.

$C_4(x)$ عمود بر صفحه مربعی است.

برای تشخیص C_4 در گونه‌های شبه ۸ وجهی، ۲ لیگاند روی هر محور حذف می‌کنیم، در این حالت اگر ۴ لیگاند باقی مانده دارای آرایش مربعی یکسان باشند محور C_4 وجود دارد.

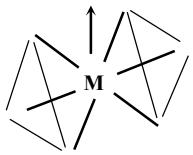
۲ـ وجود محورهای C_2:

وجود محورهای C_2 را روی محورهای اصلی و یا بین آنها باید بررسی نمود.

۳ـ بررسی محورهای C_3:

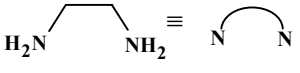
وجود محورهای C_3 در ۲ وجه مثلثی مقابل یکدیگر مورد بررسی قرار می‌گیرد:

در هشت‌وجهی منتظم از هر دو وجه متقابل یکدیگر یک محور C_3 می‌گذرد.



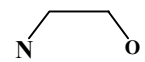
بررسی عمل‌های تقارنی در گونه‌های کی‌لیت کننده:

گروه‌های کی‌لیت دهنده باعث کاهش تقارن می‌شوند. این لیگاندها با داشتن ۲ محل اتصال، ساختار را همچون قفس در برمی‌گیرد.

$NH_2\ CH_2\ CH_2\ NH_2$: 

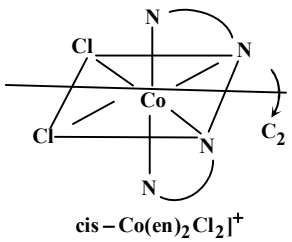
en = اتیلن دی آمین

گلایسین = gly $\rightarrow H_2NCH_2COO^-$

$ETA \rightarrow NH_2CH_2CH_2O^-$ 

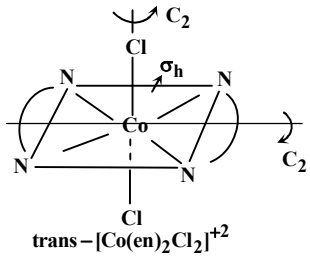
اگزالات = $OX^{-2} \rightarrow C_2O_4^{-2}$

مثال : C_2 : گروه نقطه‌ای



$cis-Co(en)_2Cl_2]^+$

این ترکیب به دلیل داشتن کی‌لیت، صفحات σ_v و σ_h ندارد.

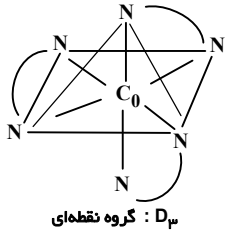


$trans-[Co(en)_2Cl_2]^{+2}$

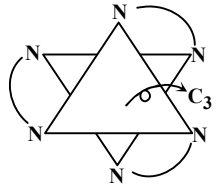
$D_{2h} \equiv \{E, C_2(z), 2C_2 \perp C_2(z), \sigma_h\}$: گروه نقطه‌ای

این ترکیب به دلیل داشتن کی‌لیت، صفحات σ_v و σ_h ندارد.

مثال‌های مهم: گروه‌های تریس کی‌لیت، شامل لیگاند کی‌لیت می‌باشند.

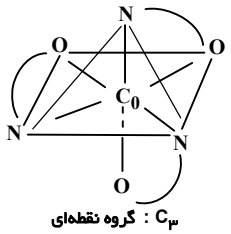


گروه نقطه‌ای : D_3

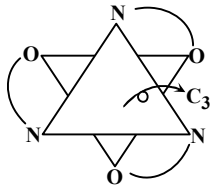


از بینابین این دو صفحه مثلثی، $3C_2$ عبور می‌کند.

دقت شود که در این ترکیبات صفحه‌های σ_v و σ_h نداریم، چون صفحات مثلثی معادل نیستند.



گروه نقطه‌ای : C_3



صفحات مشابه نداریم پس C_2 نداریم

نکته ۱۶:

$fac-Co(gly)_3 \rightarrow$ گروه نقطه‌ای : C_3

$mer-Co(gly)_3 \rightarrow$ گروه نقطه‌ای : C_1

مثال ۲۷: کدام یک از گونه‌های زیر دارای مرتبه تقارن بالاتری است؟

۱) $cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$

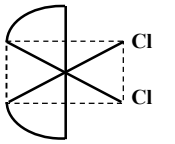
۲) $cis-[Co(en)_2Cl(NO_2)]^{2+}$

۳) $trans-[Co(en)_2Cl(NO_2)]^{2+}$

۴) $Co(en)_3^{3+}$

☑ **پاسخ:** گزینه «۴» ابتدا ساختارهای هر گزینه را رسم می‌کنیم.

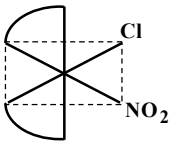
گزینه (۱) :



گروه نقطه‌ای: $C_2 : \{E, C_2\} \rightarrow h = 2$

$cis-[Co(en)_2Cl_2]^+$

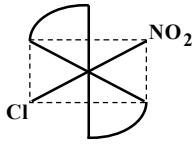
گزینه (۲) :



گروه نقطه‌ای: $C_1 : \{E\} \rightarrow h = 1$

$cis-[Co(en)_2Cl_2(NO)_2]^{2+}$

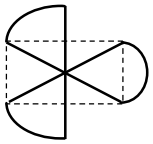
گزینه (۳) :



گروه نقطه‌ای: $C_{2v} : \{E, C_2, \sigma_v\} \rightarrow h = 4 (h = 2n : C_2v)$ در

$trans-[Co(en)_2Cl(NO_2)]^{2+}$

گزینه (۴) :



گروه نقطه‌ای: $D_3 : \{E, 2C_3, 3C_2\} \rightarrow h = 6$

$Co(en)_3^{3+}$

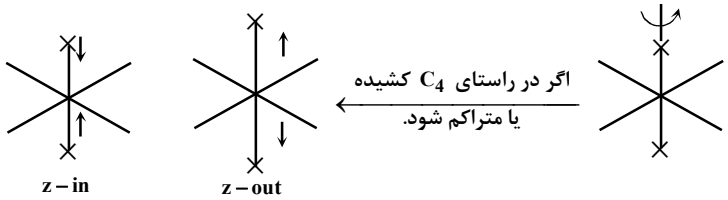
پس جواب گزینه ۴ می‌باشد با $h = 6$ دارای بالاترین مرتبه تقارنی می‌باشد.

انحراف (Distortion) در گروه‌های O_h و T_d :

انحراف یا واپیچش به معنی کشیده شدن یا متراکم شدن و در نتیجه خارج شدن مولکول از شکل عمومی آن می‌باشد. که در اینجا انحراف در مولکول‌های با گروه نقطه‌ای O_h و T_d را بررسی می‌کنیم.

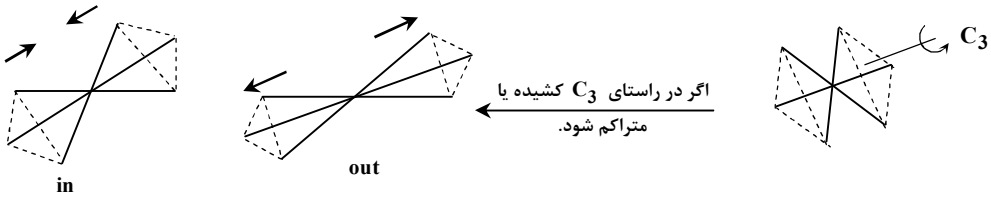
۱ـ انحراف در کمپلکس‌های هشت وجهی:

الف ـ اگر انحراف در راستای محور C_4 (انحراف تتراگونالی صورت $z-in$ و $z-out$) باشد گروه نقطه‌ای D_{4h} می‌شود.



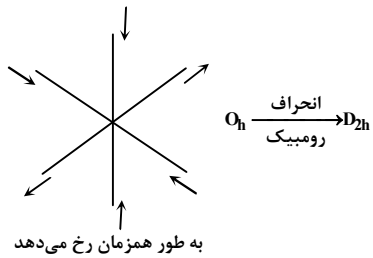
(گروه نقطه‌ای هر دو D_{4h})

ب ـ اگر انحراف در راستای محور C_3 (انحراف تتری‌گونالی) باشد گروه نقطه‌ای D_{3d} می‌شود.



(گروه نقطه‌ای هر دو D_{3d})

ج ـ اگر واپیچش یا انحراف رومبیک باشد، یعنی محورهای C_3 و C_4 از بین رفته و در راستای ۲ محور به طور همزمان کشیده و در راستای دو محور دیگر فشرده می‌شوند در نتیجه گروه نقطه‌ای D_{2h} می‌شود.



مثال ۲۸: کدام‌یک از گونه‌های زیر دارای تقارن O_h می‌باشد؟

۱) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$　　۲) $[Pt(CN)_6]^{2-}$　　۳) $[Cr(en)_3]^{3+}$　　۴) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

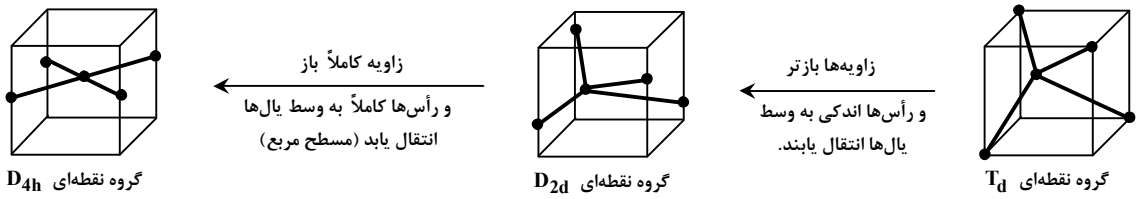
☑ **پاسخ:** گزینه «۴» در ترکیب $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ به علت وجود اثر یان ـ تلر و کشیدگی محور z آن، گروه نقطه‌ای این ترکیب از O_h به D_{4h} تغییر می‌کند. گروه نقطه‌ای $[Pt(CN)_6]^{2-}$ نیز که دارای ساختار مسطح مربعی است، D_{4h} می‌باشد. گروه نقطه‌ای ترکیب $[Cr(en)_3]^{3+}$ نیز D_3 بوده و فقط ترکیب $[Fe(CN)_6]^{4-}$ با ساختار هشت‌وجهی منتظم O_h می‌باشد.

۲ـ انحراف در کمپلس‌های چهار وجهی یا انحراف بیفنوئیدی:

الف) با اندکی باز شدن زوایا، گروه نقطه‌ای از T_d به D_{2d} تغییر می‌کند.

ب) با باز شدن زیاد زوایا تا حدی‌که چهاروجهی به مربع تبدیل شود،گروه نقطه‌ای مولکول به گروه نقطه‌ای D_{4h} تبدیل می‌شود.

برای نمایش این شکل از انحراف چهاروجهی را محاط در مکعب در نظر می‌گیریم:



مثال ۲۹: گروه نقطه‌ای حاصل از ساده‌ترین واپیچش (Distortion) در تقارن اکتاهدرال کدام است؟

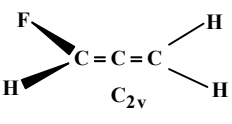
۱) C_{2v}　　۲) D_{3h}　　۳) C_{3v}　　۴) D_{4h}

☑ **پاسخ:** گزینه «۴» ساده‌ترین انحراف در تقارن O_h، انحراف تتراگونالی (در راستای محور C_4) است که در آن صورت گروه نقطه‌ای D_{4h} می‌شود.

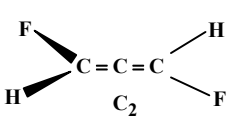
کاربرد گروه‌های تقارن

۱ـ تعیین فعالیت نوری و کایرالیته:

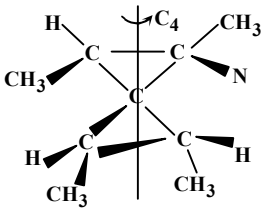
مولکولی که دارای محور تقارن S_n نباشد فعال نوری می‌باشد. با توجه به این که $S_1 = \sigma$ و $S_2 = i$ است، هر مولکولی که صفحه یا مرکز تقارن داشته باشد از نظر نوری فعال نخواهد بود.



۱ و ۱ – دی فلوئورو آلن
(غیر فعال نوری)



۱ و ۳– دی فلوئورو آلن
(فعال نوری)



مولکول تتراستیل اسپیروپنتان اگر چه فاقد صفحه تقارن σ یا مرکز تقارن i است ولی بعلت داشتن محور S_4 فعالیت نوری ندارد.

مولکولهایی با گروههای نقطه‌ای D_{nh} و D_{nd} و گروههای مکعبی T_d, C_n, O_n و I نمی‌توانند کایرال باشند.

۲ـ تعیین μ یا ممان دو قطبی مولکول: هر مولکولی که گروه نقطه‌ای آن C_1 ، C_s ، C_n و C_{nv} باشد یا فقط دارای σ_v باشد، در این صورت این مولکول دارای ممان دو قطبی الکتریکی دائمی $(\mu \neq 0)$ است.

در گروه‌های نقطه‌ای C_n و C_{nv} ممان دو قطبی در امتداد محور C_n است و در C_s، ممان دو قطبی در صفحه تقارن قرار می‌گیرد و در گروه نقطه‌ای C_1، ممان دو قطبی می‌تواند در هر جهتی قرار گیرد.

مثال :

H_2O : گروه نقطه‌ای: $C_{2v} \rightarrow \mu \neq 0$

NH_3 : گروه نقطه‌ای: $C_{3v} \rightarrow \mu \neq 0$

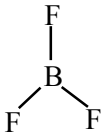
$S(CH_3)_2$: گروه نقطه‌ای: $C_{2v} \rightarrow \mu \neq 0$

به عبارت دیگر مولکول‌های غیر قطبی به گروه‌های نقطه‌ای زیر مربوط می‌باشند:

الف ـ هر گروهی که مرکز تقارن (i) دارد.

ب ـ همه گروه‌های D (D_{nd}, D_{nh}, D_n)

مثال:

B_3F :  گروه نقطه‌ای: $D_{3h} \rightarrow \mu = 0$

ج ـ گروه‌های مکعبی I, T_d, O_h

مثال ۳۰: کدام ترکیب زیر قطبی و فعال نوری است؟

(۱) (۲) (۳) (۴)

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» به بررسی تک‌تک گزینه‌ها می‌پردازیم:

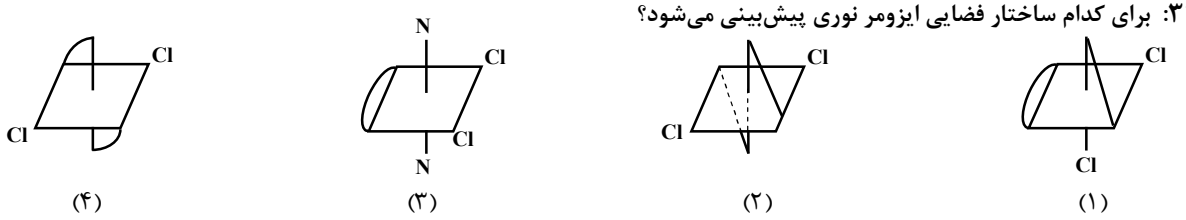
گزینه ۱ـ گروه نقطه‌ای: $C_2 \leftarrow \mu \neq 0$ قطبی و فعال نوری ← گزینه صحیح

گزینه ۲ـ گروه نقطه‌ای: $D_{4}h \leftarrow 0$ غیر قطبی $\mu = 0$ و غیر فعال نوری

گزینه ۳ـ گروه نقطه‌ای: $D_{2h} \leftarrow$ فعالیت نوری ندارد و غیر قطبی $\mu = 0$

گزینه ۴ـ گروه نقطه‌ای: $D_{2h} \leftarrow$ فعالیت نوری ندارد.

مثال ۳۱: برای کدام ساختار فضایی ایزومر نوری پیش‌بینی می‌شود؟



(۱) (۲) (۳) (۴)

☑ **پاسخ:** گزینه «۱» در بررسی گزینه‌ها داریم:

گزینه ۱ـ بدون هیچ عنصر تقارنی ⇐ گروه نقطه‌ای C_1 (و بدون i و σ) ⇐ فعال نوری ⇐ گزینه صحیح

گزینه ۲ـ D_{2h}

گزینه ۳ـ C_{2v}

گزینه ۴ـ D_{2h}