



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

**Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química**

Disciplina QUIM7007 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ELETRÔNICA

SIMETRIA MOLECULAR E GRUPOS DE SIMETRIA

Prof. Dr. João Batista Marques Novo

Sumário

Disciplina QUIM7007 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ELETRÔNICA.....	1
SIMETRIA MOLECULAR E GRUPOS DE SIMETRIA.....	1
Prof. Dr. João Batista Marques Novo.....	1
OPERAÇÕES DE SIMETRIA EM MOLÉCULAS.....	3
Simetria.....	3
Operação de simetria.....	3
Elemento de simetria.....	3
GRUPOS DE SIMETRIA.....	5
Subgrupos.....	5
Classe.....	5
GRUPOS PONTUAIS DE SIMETRIA.....	6
Projeções Estereográficas.....	6
Descrição dos grupos pontuais.....	6
Classificação das moléculas em grupos pontuais.....	9
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	10

OPERAÇÕES DE SIMETRIA EM MOLÉCULAS

Simetria

Do dicionário: “Geom: Propriedade duma configuração que é invariante sob transformações que não alteram as proporções métricas, mas alteram a posição de seus elementos constituintes”

Operação de simetria

É uma operação (ação) que move a molécula para uma orientação equivalente à original.

Elemento de simetria

É um ponto, linha ou plano com respeito à qual a operação de simetria é efetuada

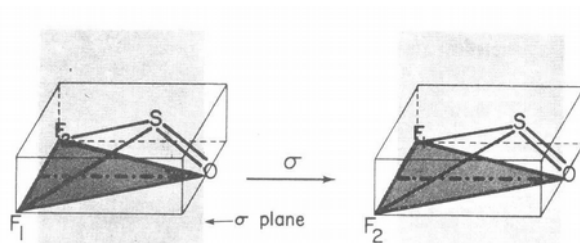
Observação: operação de simetria (ação) ≠ elemento de simetria (ente geométrico)

Cinco tipos de operações de simetria:

1. E = operação identidade (nada faz com a molécula)
2. σ = operação reflexão através de um plano.

Exemplo: plano de simetria no F_2SO

Observação: $\sigma^2 = \sigma \cdot \sigma = E$ e $\sigma^{-1} = \sigma$

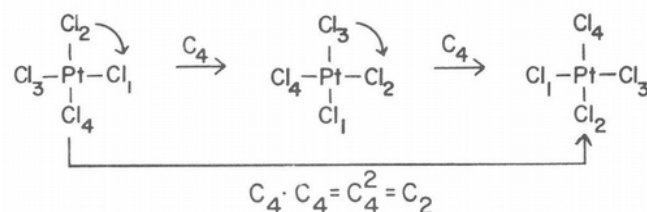


3. C_n = operação rotação de ângulo $2\pi/n$ sobre um eixo

Exemplo: eixo de rotação de ordem 4 no íon $[PtCl_4]^{2-}$

Observações:

$$C_4^4 = E; \quad C_4^{-1} \cdot C_4 = E; \quad C_4^{-1} = C_4^3$$



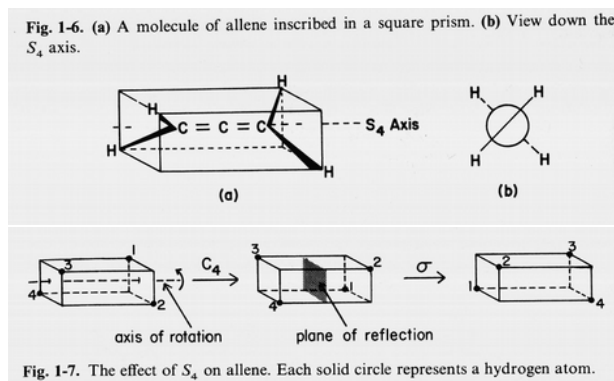
4. S_n = operação de rotação imprópria (rotação + reflexão através de plano perpendicular ao eixo de rotação)

Exemplo: aleno

Observação:

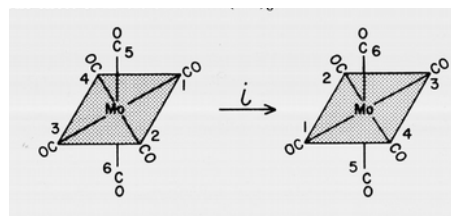
Inversa de S_n^m é S_n^{n-m} para n par
é S_n^{2-m} para n ímpar

$$S_4^{-1} = S_4^{4-1} = S_4^3$$



5. i = operação inversão (passagem de cada átomo através do centro da molécula e colocando-o no lado oposto da molécula)

Exemplo: $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$



São as **operações de simetria**, aplicadas a qualquer molécula, que possuem propriedades de **grupo matemático**.

GRUPOS DE SIMETRIA

As operações de simetria (e não os elementos de simetria) são os elementos do grupo matemático pois podem ser descritas por matrizes

Grupo é um conjunto matemático cujos elementos apresentam quatro propriedades:

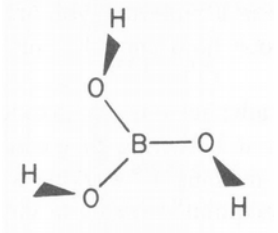
1. Existência de operador identidade E que comuta com todos os outros operadores e os deixa inalterados: $A \cdot E = E \cdot A = A$
2. O produto de dois operadores deve também ser membro do grupo
3. A multiplicação é associativa: $A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C$
4. Existe no grupo um inverso (ou recíproco) para cada operador. O produto de um operador e seu inverso é o operador identidade: $Z \cdot Z^{-1} = Z^{-1} \cdot Z = E$

Exemplo: H_3BO_3 pertence ao grupo C_3 com as operações E, C_3 , C_3^2

E segue as regras estabelecidas para grupo:

1. Existe operação identidade que comuta com as outras operações
 $E \cdot E = E$; $E \cdot C_3 = C_3$; $C_3 \cdot C_3 = C_3^2$
2. O produto de dois operadores deve gerar um elemento do grupo (ou seja, C_3^2 deve ser membro do grupo)

Temos a seguinte tabela de multiplicação para o grupo C_3 :



C_3	E	C_3	C_3^2
E	E	C_3	C_3^2
C_3	C_3	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	E	C_3

3. Propriedade associativa:

$$C_3 \cdot (C_3 \cdot C_3^2) = (C_3 \cdot C_3) \cdot C_3^2 \text{ etc...}$$

4. Existe o inverso de cada operação:

$$E \cdot E^{-1} = E \rightarrow E^{-1} = E$$

$$C_3 \cdot C_3^{-1} = E \rightarrow C_3^{-1} = C_3^2$$

$$C_3^2 \cdot (C_3^2)^{-1} = E \rightarrow (C_3^2)^{-1} = C_3$$

Conclusão: As 3 operações de simetria E, C_3 e C_3^2 formam um grupo matemático

Subgrupos

É um grupo dentro de um grupo maior

Classe

É um conjunto completo de operadores que são conjugados um dos outros. Exemplo: Se X e Y são conjugados, então estão relacionados por uma transformação de similaridade: $Z^{-1} \cdot X \cdot Z = Y$

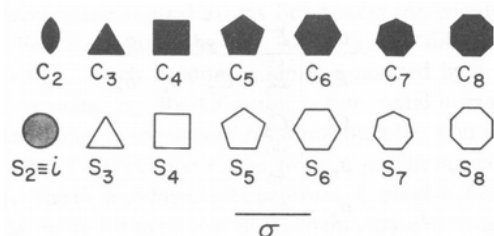
GRUPOS PONTUAIS DE SIMETRIA

São conjuntos de operações de simetria que obedecem às propriedades de grupo matemático. Pontuais porque pelo menos um ponto no espaço é invariante sob as operações de simetria.

(Observação: Grupos espaciais em cristalografia: contém também as operações de translação, que são necessárias para descrever a periodicidade do retículo cristalino nas 3 dimensões do espaço)

Projeções Estereográficas

- Símbolos:



- Exemplo: H_2O , grupo C_{2v} , com as operações E , C_2 , σ_v , σ_v'

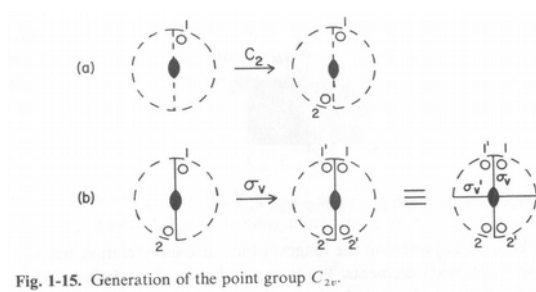
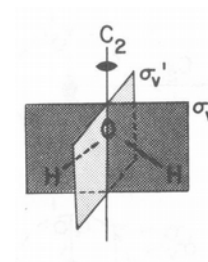


Fig. 1-15. Generation of the point group C_{2v} .

Table 1-3. Group Multiplication Table for the Point Group C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

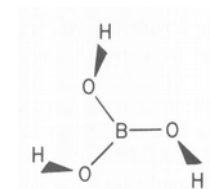
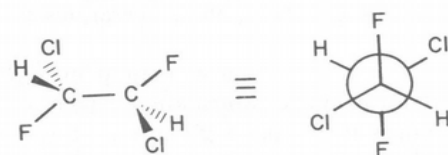
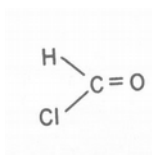
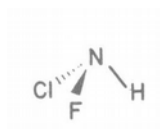
Descrição dos grupos pontuais

C_1 : E

C_s : σ

C_i : i

C_n : C_n



C_{nv} : $C_n + n\sigma_v$

C_{nh} : $C_n + \sigma_h$

D_n : $C_n + n C_2$ perpendiculares

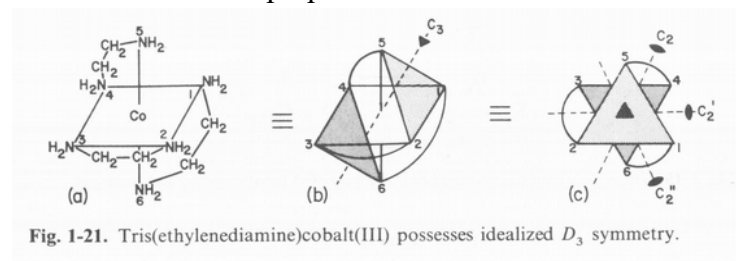
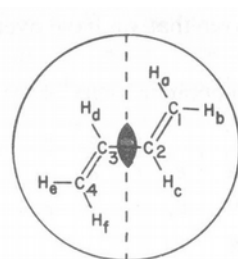
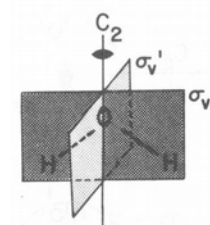
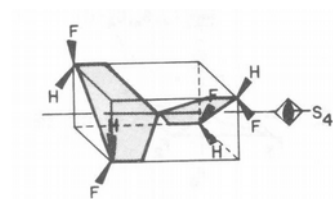
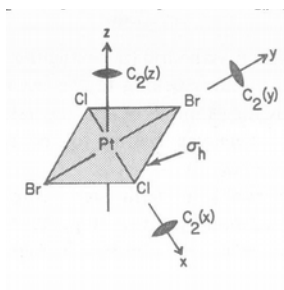
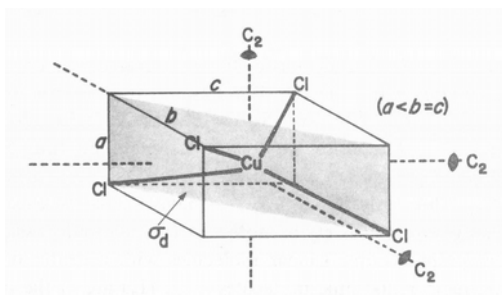


Fig. 1-21. Tris(ethylenediamine)cobalt(III) possesses idealized D_3 symmetry.

Dnd: $C_n + nC_2 \text{ perp} + \sigma_d$

Dnh: $C_n + nC_2 \text{ perp} + \sigma_h$

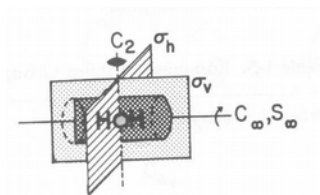
S_n : $S_{n \text{ par}}$
(Obs: $S_2=C_i$; $S_{n \text{ ímpar}}=C_{nh}$)



Grupos pontuais especiais:

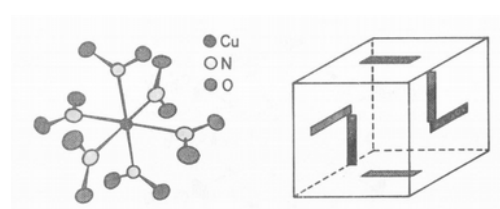
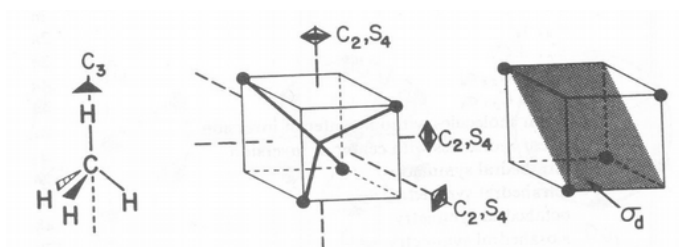
$D_{\infty h}$: $C_{\infty} + i$

$C_{\infty v}$: $C_{\infty} + \infty \sigma_v$

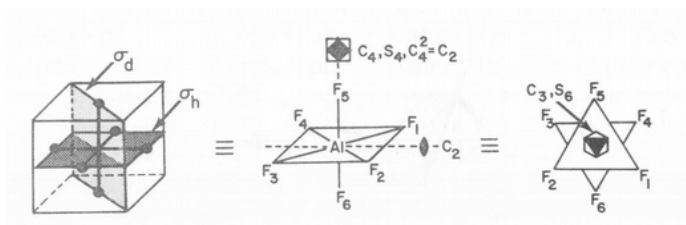


T_d : $E, C_3, C_2, S_4, \sigma_d$

T_h : $4C_3, 3C_2, S_6, \sigma, i$



O_h : $3C_4, 4C_3, 6C_2, 4S_6, 3S_4, 3\sigma_h, 6\sigma_d, i$



I_h : dodecaédrica (12 faces pentagonais) ou icosaédrica (20 faces triangulares)



K_h : átomos com simetria esférica

Exercícios: Harris, Cap.1: 1-4 e 1-7

Classificação das moléculas em grupos pontuais

- Fluxograma de grupo pontual

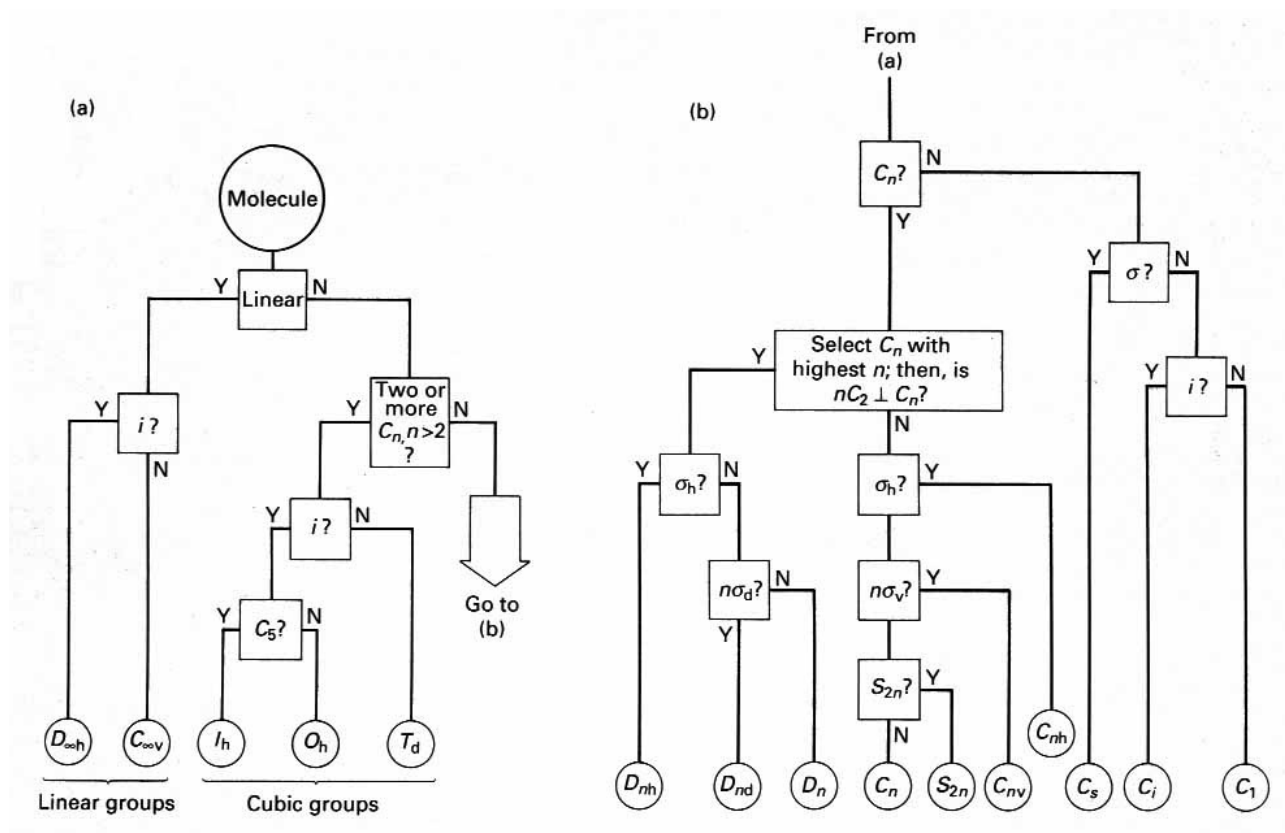
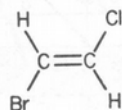


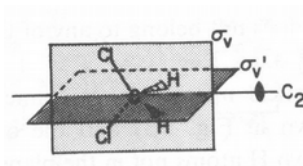
Figure 3.15
Shriver, Atkins, and Langford: *INORGANIC CHEMISTRY*, second edition
© 1990, 1994 D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford
W. H. Freeman and Company

- Exemplos:

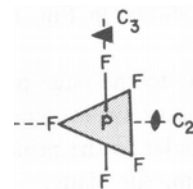
1. Trans-1-bromo-2-cloroetileno:



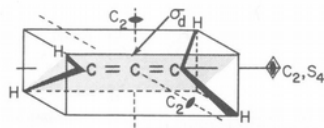
2. Diclorometano:



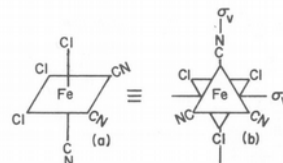
3. Pentafluoreto de fósforo:



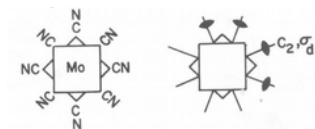
4. Aleno:



5. Fac-triclorotricianoferrato(III):



6. Octacianomolibdato(IV):



7. $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$



Respostas: 1. C_s 2. C_{2v} 3. D_{3h} 4. D_{2d} 5. C_{3v} 6. D_{4d} 7. O_h

Exercícios: Harris, Cap1, 1.10

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Daniel C. Harris and Michael D. Bertolucci, Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy, Dover, 1989.