

## ELEMENTOS DE SIMETRIA

**Simetria**, uma ferramenta matemática e ao mesmo tempo um índice estético, é um meio privilegiado de descobrir algumas belezas da ciência, pois nos ajuda a apreciar a complexidade estrutural e a riqueza dessas entidades invisíveis aos olhos e conhecidas como moléculas.

Para especificar a classe de simetria das moléculas, uma notação de taquigrafia é usada. O tipo de simetria para o qual uma molécula (ou qualquer objeto) pertence é conhecida como seu *grupo pontual*. O grupo pontual de qualquer molécula "**A**" é o conjunto das operações de simetria que transformam **A** em uma molécula a qual seja sobreponível. Estas operações de simetria estão baseadas em elementos de simetria, e ambos (operações e elementos) são condições necessárias para definir simetria.

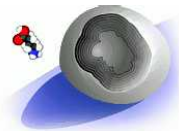
### 1.1 Elementos de Simetria e Operações de Simetria

A compreensão de operações de simetria requer a definição de elementos de simetria, e vice-versa. Conseqüentemente, na falta de um significado independente ambas devem ser consideradas junto.

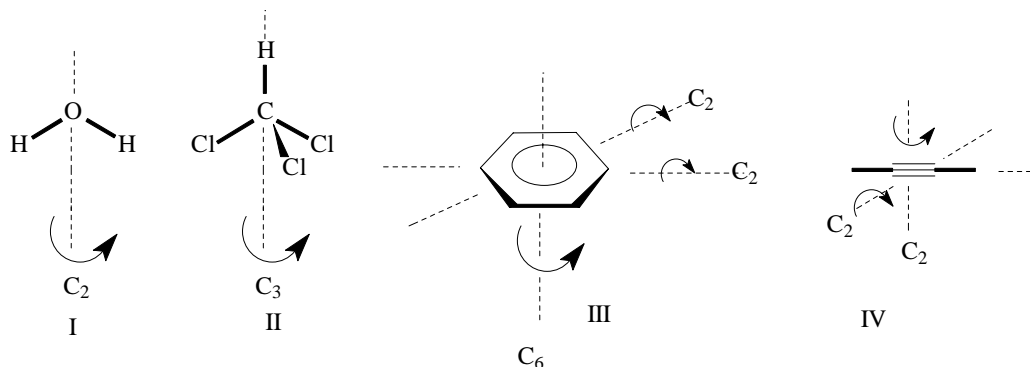
Elementos de simetria	Operações de simetria
Eixos de rotação ( $C_n$ )	Rotação ( $C_n$ )
Eixos de simetria ( $\sigma$ )	Reflexão ( $\sigma$ )
Centros de simetria ( $i$ ) (ou centro de inversão)	Inversão ( $i$ )
Eixo Rotação-reflexão ( $S_n$ ) (também chamado eixo espelho, ou eixos impróprios)	Rotação- reflexão ( $S_n$ )

A pseudo-operação de identidade não é consideradas aqui.

Uma molécula tem um eixo de simetria ( $C_n$ ) de ordem  $n$  ( $n$  eixos de simetria) se uma rotação de  $360^\circ/n$  ao redor deste eixo levar a um arranjo que não pode ser distinguido do original. Por exemplo, a molécula de água (I) tem dois eixo de simetria ( $C_2$ ), e o clorofórmio (II) tem um eixo  $C_3$ . Benzeno (III) tem um  $C_6$  eixo perpendicular para o plano da molécula e atravessando o centro geométrico, e seis eixos  $C_2$  adicionais que se cruzam no plano molecular.



Neste exemplo,  $C_6$  é o eixo que tem a ordem mais alta, e se torna o eixo principal. Um caso extremo é representado através de moléculas lineares como acetileno (IV)

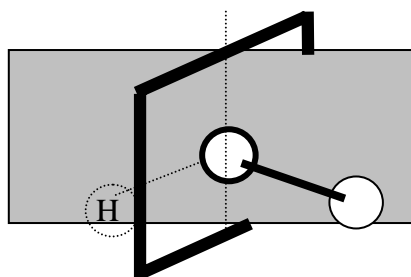


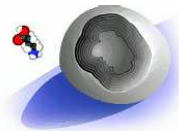
Eixo  $C_n$ , eixos que tem infinitas rotações ( $360^\circ/n$ ) sobre este eixo resultam em uma orientação indiscernível da original. Outro caso extremo, um único eixo  $C_1$ , nunca é considerado porque todas as moléculas possuem um número infinito de eixos  $C_1$ . Quando um plano divide uma molécula em duas metades simétricas ele é chamado de plano de simetria ( $\sigma$ ). Por definição  $\sigma$  é o plano especular que passa através da molécula de maneira que a reflexão dos átomos no plano forme um arranjo tridimensional indistinguível do original. A molécula de água (fig.V) tem dois planos de simetria que se interceptam no eixo  $C_2$ , clorofórmio tem 3 planos interceptados no  $C_3$  (contendo H-C-Cl).

Todas as moléculas planares tem uma gama de planos de simetria idêntico com os planos moleculares. Moléculas lineares têm um número infinito de planos  $\sigma$  e cruzam ao longo de  $C_n$ . Planos de simetria perpendicular ao eixo principal são chamados  $\sigma_h$  (h = horizontal), e os que contêm o eixo principal são  $\sigma_v$  (v = vertical).

Existe um centro de simetria ( $i$ ) para as moléculas onde cada átomo da molécula tenha um contraponto simétrico em relação a este centro.

Fig V



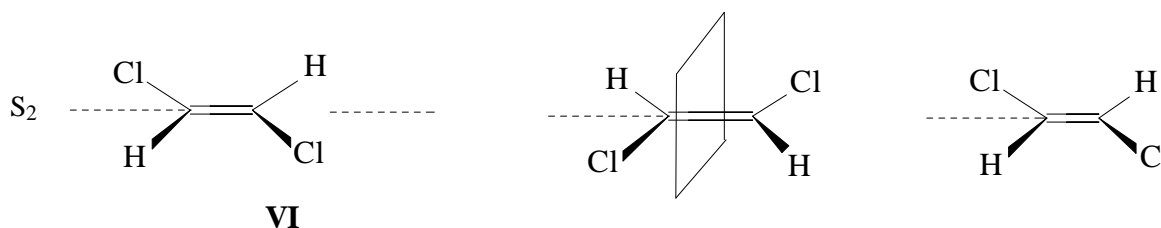


Em tais moléculas, inversão de todos os átomos com relação ao centro de simetria resulta novamente em uma estrutura tridimensional indistinguível da original. Não existe mais de um centro de simetria por molécula. Para o benzeno (III) o centro é o ponto de intersecção de  $C_6$  e dos  $6C_2$ .

A operação de simetria conhecida como **rotação-reflexão ( $S_n$ )** envolve duas manipulações

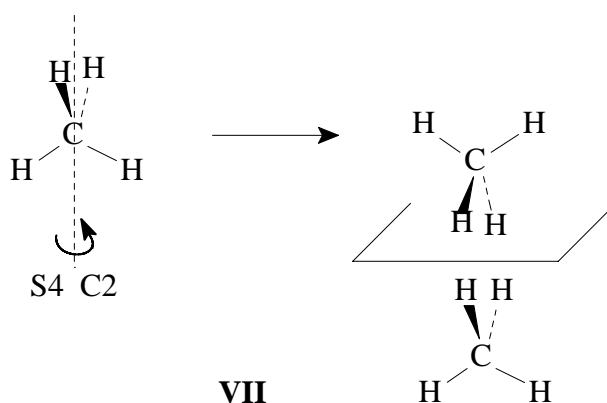
- 1) rotação de  $360^\circ/n$  sobre um eixo designado  **$S_n$** ,
- 2) seguida de reflexão por um plano perpendicular ao eixo  **$S_n$**  que atravessa a molécula (plano de simetria).

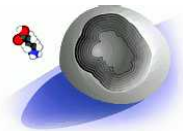
Estas operações foram consideradas separadamente como  **$C_n$**  e  **$s$** ; a combinação delas resulta em uma operação distinta. Moléculas que possuem um eixo impróprio  **$S_n$**  exibem simetria de reflexão, i.e., eles são sobreponíveis por



reflexão, ou seja, imagens especulares. Por exemplo, considere *trans*-dicloroetileno (**VI**), com rotação de  $180^\circ$  ao redor  **$S_2$**  seguidos por reflexão em um plano de reflexão, o que restabelece a orientação original.

As duas operações não têm nenhuma prioridade uma em relação a outra, e é aparente que  **$S_n$**  existe quando nem  **$C_n$**  nem  **$s$**  estão presentes. Por conveniência, um plano de espelho (fora da molécula) é freqüentemente usado em vez de um plano de reflexão, com resultados idênticos. Também podemos considerar a simetria de reflexão do carbono tetraédrico (**VII**); tem três  **$C_2$** , idênticos com três  **$S_4$** . Uma rotação de  $90^\circ$  sobre um  **$S_4$** , seguido ou precedido de reflexão em um plano de espelho (ou, corretamente, um plano de reflexão) restabelece a orientação original.





## 1.2 Grupos Pontuais

Um grupo de simetria é o conjunto de todas as operações de simetria que podem converter uma determinada molécula em orientações indistinguível do original. Então, é o conjunto de todos os elementos de simetria que uma determinada molécula possui. Embora o número de moléculas é quase infinito, as possíveis combinações de elementos de simetria e operações são relativamente diminutas. Estas combinações são chamadas Grupo pontual

Grupos pontuais podem ser classificados em dois grupos principais,

- a) **estruturas sem simetria de reflexão e**
- b) **estruturas que possuem simetria de reflexão.**

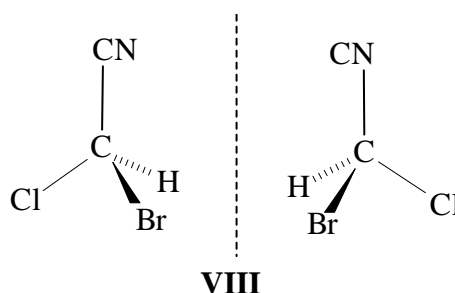
O leitor perceberá logo que tal classificação é fundamental para a compreensão da estereoquímica.

### Estruturas moleculares sem simetria de reflexão - estrutura quiral.

b.1) sem plano e sem eixo - são chamadas de **assimétricas**

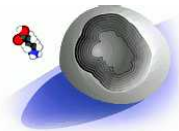
b.2) sem plano mas tendo eixo são chamadas de **dissimétricas**

Quiralidade (do grego "chier, " significa mão) é a propriedade exibida por uma estrutura molecular (ou qualquer objeto, p.ex., uma mão) que é não-sobreponível a sua imagem no espelho; isto também é chamado "handedness".

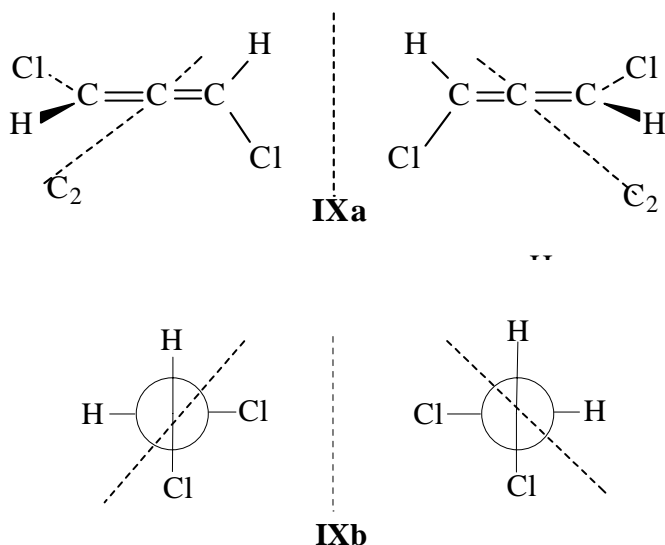


Nenhuma estrutura quiral pode ter um plano de simetria. Se um  $C_n$  ( $n > 1$ ) também está ausente, a esta estrutura faltam todos os elementos de simetria e é chamada **assimétrica** (grupo pontual  $C_1$ ).

Um átomo de carbono assimétrico (**VIII**) ilustra este grupo pontual.



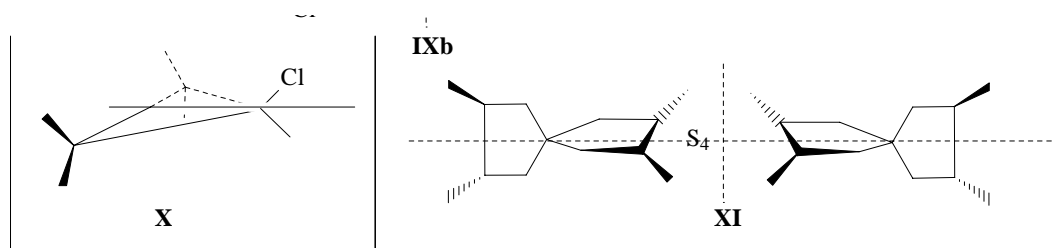
Moléculas que possuem simetria axial (um ou mais  $C_n$ ) pode ser dissimétricas mas não assimétricas. Esses que só têm um eixo de simetria constituem o grupo pontual  $C_n$ . Não é tão raro ter moléculas que pertençam ao grupo  $C_2$ , i.e., tenha um  $C_2$  como o único elemento de simetria. Dicloroaleno (**IX**) pertence a este grupo pontual: é claramente quiral (**IXa**), e a simetria  $C_2$  é vista melhor usando projeções de Newman (**IXb**).



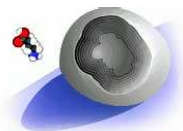
Moléculas que têm um eixo  $C_n$  principal e  $n$  eixos  $C_2$  em um plano perpendicular a  $C_n$  possuem simetria diédrica (grupo pontual  $D_n$ ).

São chamadas estruturas moleculares com simetria de reflexão não-dissimétrica ou aquiral, em lugar de o termo ambíguo "simétrico".

Moléculas com só um plano (nenhum  $C_n$ ) pertencem ao grupo pontual  $C_s$ , por exemplo, um derivado mono-substituído do ciclopropano como a estrutura **X**.



Alguns exemplos são conhecidos de moléculas que têm um eixo  $S_\infty$  mas nenhum plano de simetria (grupo pontual  $S_n$ ,  $n$  sendo igual). Não obstante, tais moléculas têm simetria de reflexão, obviamente, isto mostra que um plano de



simetria não é uma condição necessária para simetria de reflexão. A molécula de espirano, estrutura **XI**, tem um eixo  $S_4$  coincidente em um eixo  $C_2$ , mas nenhum plano de simetria. Uma rotação  $90^\circ$  ao longo de  $S_4$  a molécula tende ser sobreponível a sua imagem especular.

Moléculas com um eixo  $C_n$  e um plano  $\sigma_h$ , mas nenhum plano de  $\sigma_v$ , pertence a grupos  $C_{nh}$ . O trans-1,2-Dicloroetileno (**VI**, **XII**) é destes casos ( **$C_{2h}$** ).

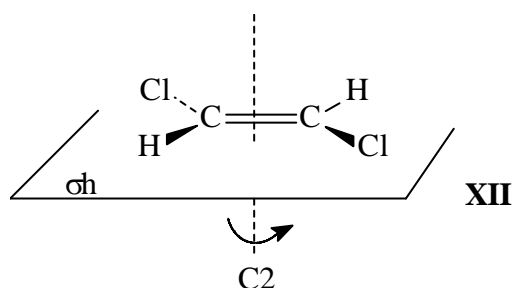
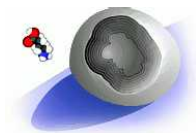


TABELA I - Principais Grupos Pontuais

<b>Grupos Quirais</b>		<b>Grupos Aquirais</b>	
Tipo de grupo	Elementos	Tipo de grupo	Elementos
$C_1$	Não contém elementos de simetria	$C_s$	$\sigma$
$C_n$	$C_n$ ( $n > 1$ ) dissimétrica	$S_n$	
$D_n$	$C_n$ , dissimétrica	$C_{nh}$ $D_{nh}$ $D_{nh}$ $T_d$ $O_h$ $K_h$	$\sigma_h, n\sigma_v$ $C_n \sigma_h$ $C_n, nC_2, n\sigma_v$ $C_n, nC_2, n\sigma_v, \sigma_h$ $4C_3, 3C_2, 6\sigma$ Todos elem simétricos



## 2 - Representações Moleculares

A Química, como uma ciência experimental e teórica, desenvolveu seu próprio idioma e simbolismo. Químicos trabalham assiduamente para desvendar as informações contidas em entidades como moléculas, íons e radicais.

Estas informações devem ser armazenadas para preservação efetiva, transmissão rápida, e manipulação teórica fácil, conseqüentemente, a base para simbolismos químicos são evidenciados por vários tipos de representação química.

Foram desenvolvidos vários modelos para representar as estruturas tridimensionais das moléculas, como estudado pela estereoquímica e outros ramos da química estrutural. Estes modelos são representações convencionais e são de três tipos, tri -, bi -, e mono-dimensional.

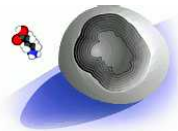
Representações tridimensionais de moléculas são chamadas modelos moleculares. Eles podem ou não ser escalar. Modelos de bola usam esferas, ou hemisférios e representam o volume de *van der Waals* em uma molécula.

Modelos *cavalete* representam somente o esqueleto da molécula (núcleos e ligações).

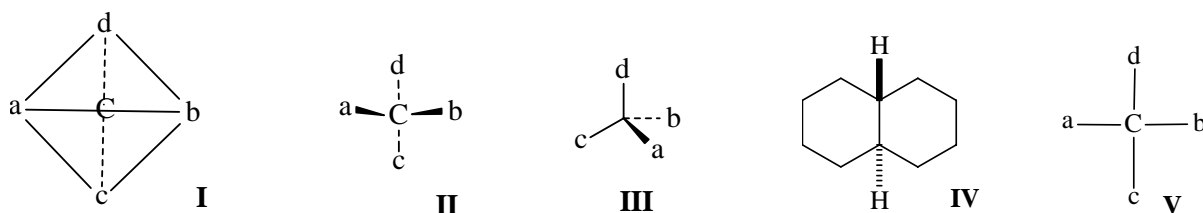
Representações mono-dimensionais de moléculas (e. g., Wiswesser notação de linha, WLN) foi desenvolvido para o armazenamento em computador e manipulação de estruturas moleculares.

O remanescente do capítulo é dedicado à representação bidimensional de estruturas espaciais. As convenções a ser apresentadas e comparadas fazem uso de símbolos e diagramas para descrever as propriedades estereoquímicas das moléculas tão fiel e completa quanto possível.

Por exemplo, considere um átomo de carbono ligado a quatro ligantes **a**, **b**, **c**, e **d** os quais ocupam o vértice de um tetraedro (I). Este modelo tetraédrico é raramente usado, pela razão óbvia que as ligações químicas não são aparentes. Porém, é útil introduzir um dos modelos freqüentemente mais usados, a representação de traço em forma de cunha (II, III). - Em tal esquema, ligações que apontam para o observador são simbolizados por um cunha, ligações que apontam em sentido oposto são indicadas por uma linha pontilhada, e ligações no plano do



papel por uma linha contínua. No caso de substituintes adjacentes a uma estrutura cíclica, uma linha espessa substitui normalmente a cunha (**IV**).



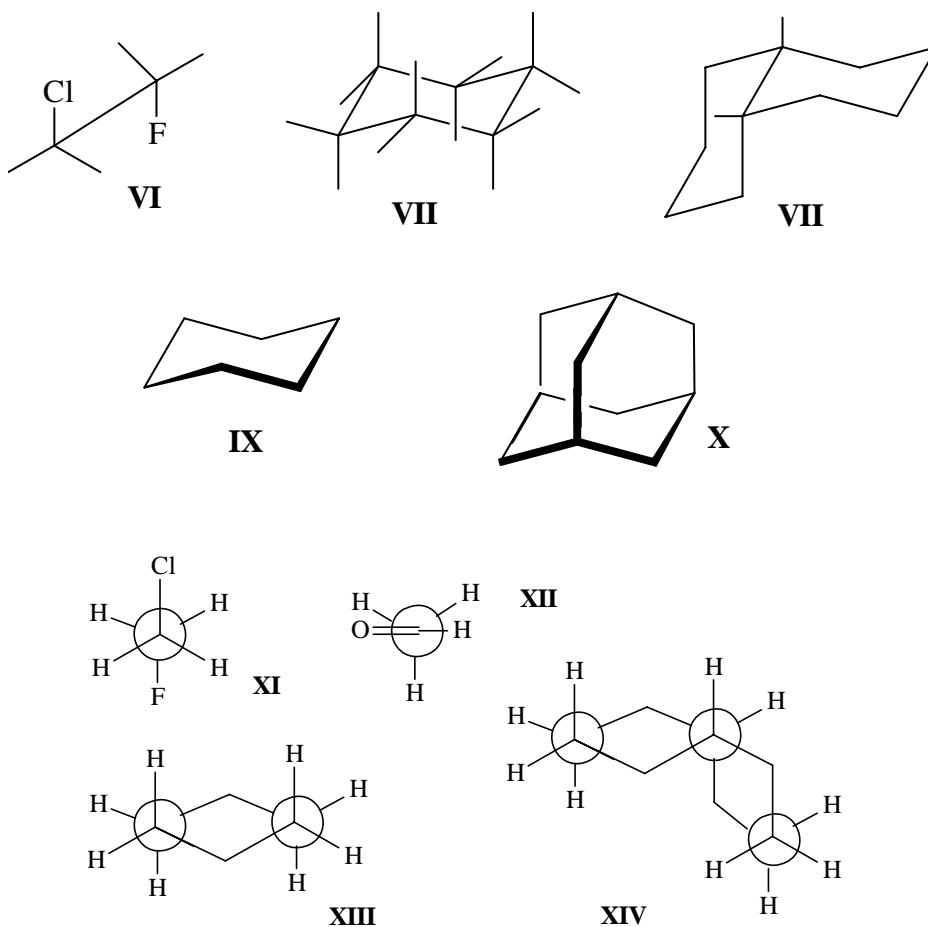
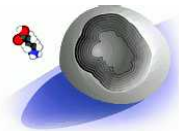
As ligações que unem dois átomos em uma cadeia ou um ciclo, são representadas por uma linha em zig-zag porque não há nenhum modo para saber qual dos dois átomos está mais distante do observador.

Uma simplificação da representação de traço-cunha é a projeção de Fischer. Todas as ligações são linhas sólidas, com a compreensão que ligações horizontais apontam para o observador e ligações verticais apontam para trás. O átomo de carbono tetraédrico central é omitido.

Na projeção de Fischer, estrutura **II** se torna estrutura **V**, mas esta projeção requer que a representação seja primeiro indicada pelas linhas cheias (cunhas) na horizontal e pontilhadas na vertical (atrás do plano)

A representação de perspectiva é um dos modos mais convenientes de desenhar moléculas no espaço. Por exemplo, considere 1-cloro-2-fluor-etano (**VI**). A molécula é considerada como "congelada" em uma determinada conformação, e a estrutura **VI** carrega a informação relativa à disposição relativa no espaço dos vários átomos. Representações em perspectiva são notoriamente úteis para moléculas grandes, em particular, sistemas cíclicos. Na estrutura em perspectiva do cicloexano (**VII**) e *cis*-decalina (**VIII**), as ligações C-H foram indicadas, mas os átomos de hidrogênio foram omitidos. Frequentemente, o uso combinado de cunha, linhas espessas, e perspectiva, como a mostrada para cicloexano (**IX**) e adamantano (**X**), aumenta o efeito de perspectiva, e, o impacto do desenho da estrutura.

Da mesma maneira que a projeção de Fischer é uma projeção planar da representação de traço-cunha, a representação de **Newman** é considerada a projeção planar das estruturas em perspectivas.



### 3 - Fundamentos Eletrônicos da Estrutura Molecular

Estrutura molecular pode ser discutido em termos de distância intramolecular entre dois átomos A e B

A e B são <b>adjacentes</b>	A e B são <b>geminais</b>	A e B são <b>vicinais</b>
1 ligação - 1 dimensão	2 ligação 2 dimensões Ângulo	3 ligação 3 dimensões Ângulo e ângulo diedro
<i>Monodimensional</i>	<i>Bidimensional</i>	<i>Tridimensional</i>

**Comprimento Ligação**  
**Ângulo de Ligação**  
**Ângulo Diedro**