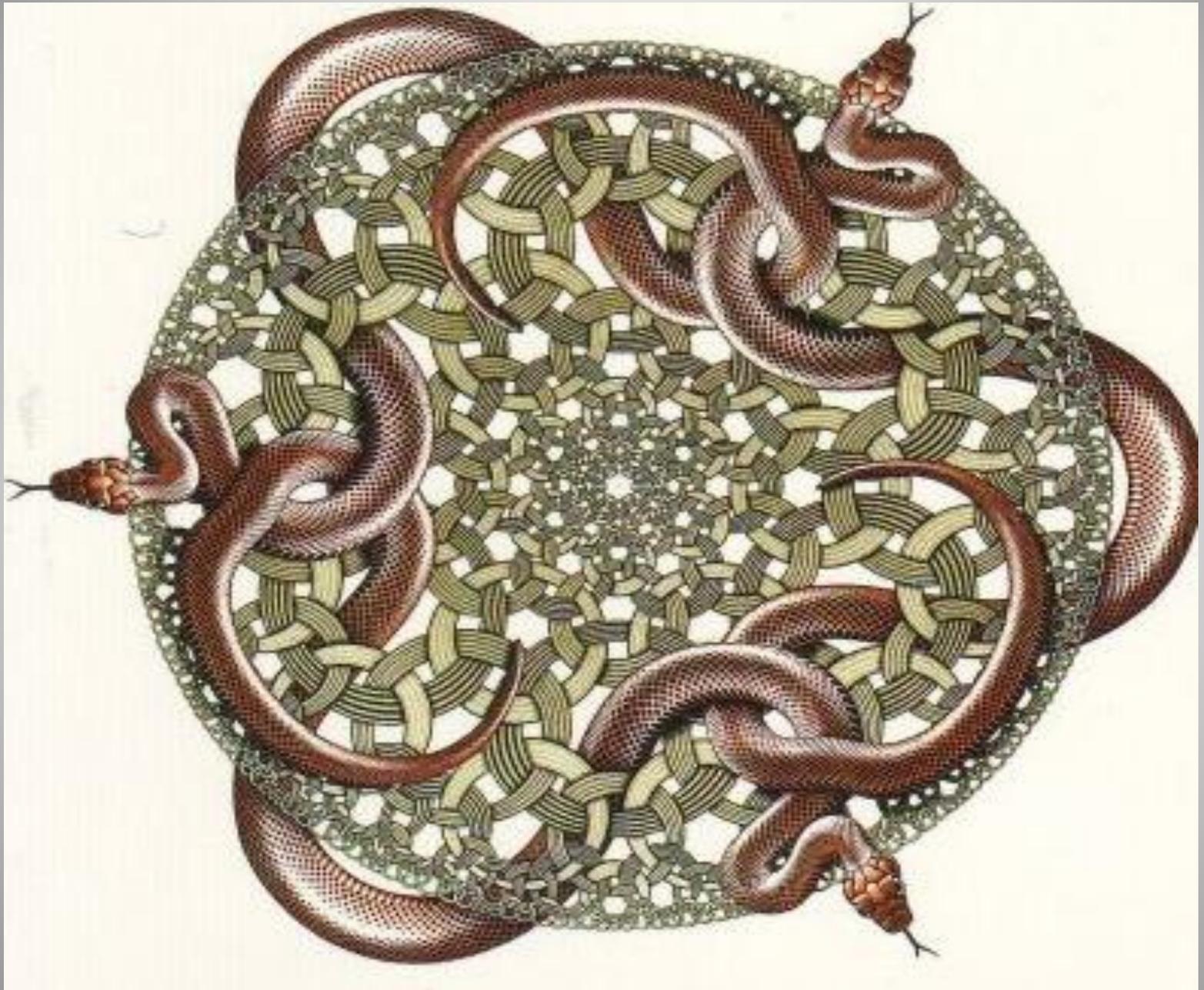


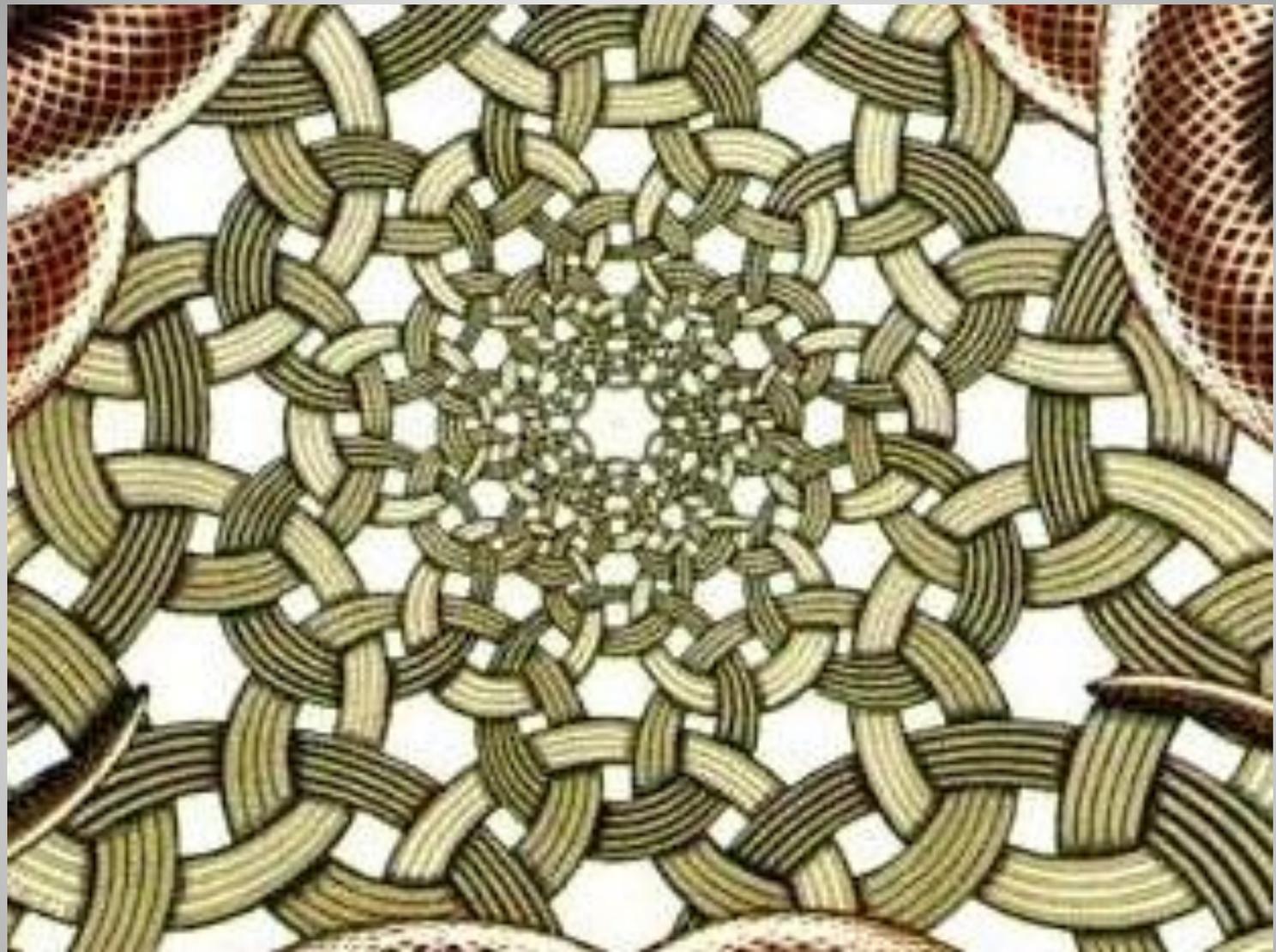
## ***VIAGGIO NELLA (A)SIMMETRIA***

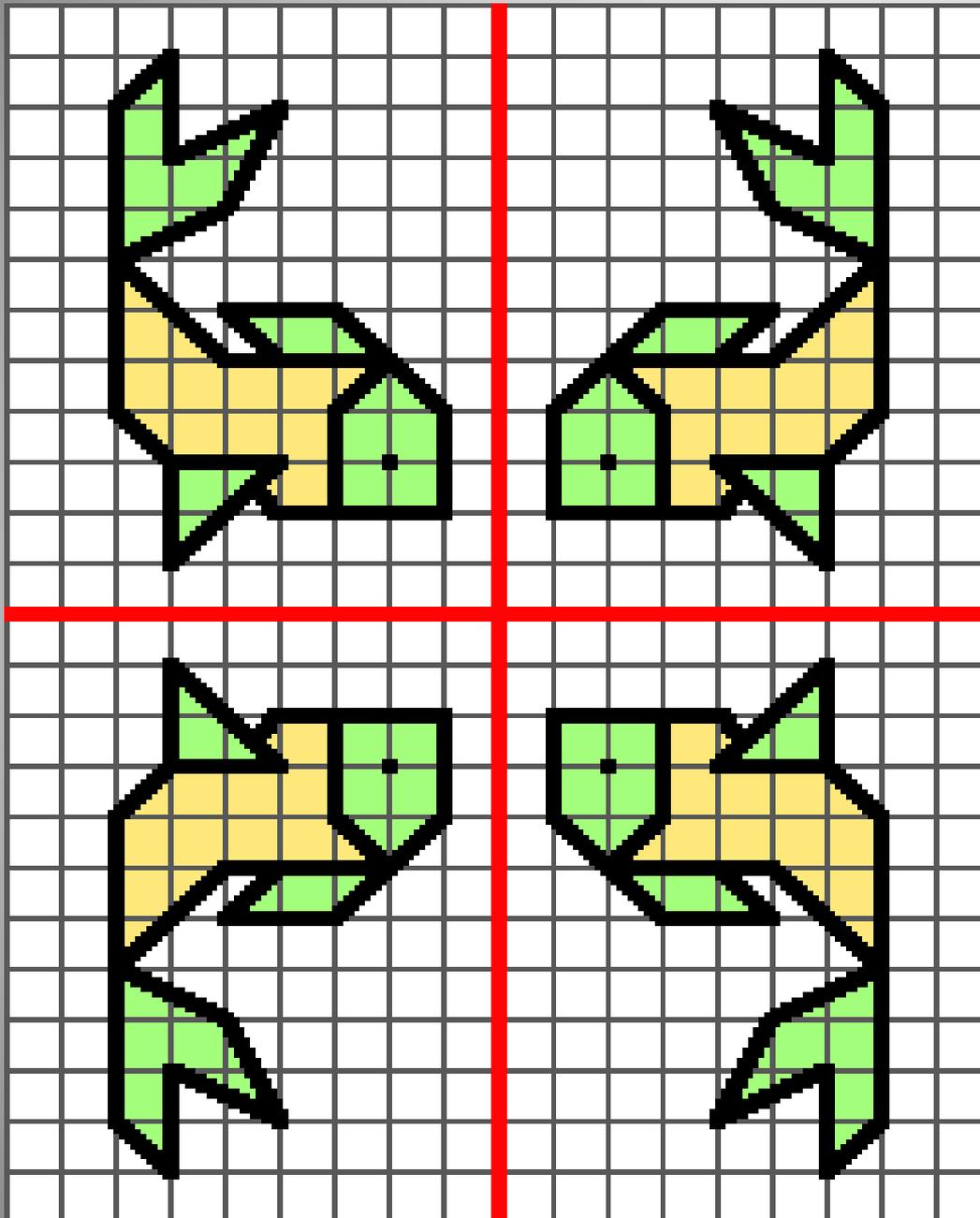
***La visione di un chimico :  
Simmetria e rottura di simmetria  
nelle molecole***

## **CHE COSA E' LA SIMMETRIA ?**

- 1** Corrispondenza precisa di forma o di posizione tra tutti gli elementi di una figura o di una struttura, posti da una parte e dall'altra rispetto a un centro o a un asse di riferimento
- 2** estens. Equilibrio armonico di forme, proporzioni e sim. tra le varie parti di un insieme: *nei giardini all'italiana tutte le piante sono disposte con s.*
- 3** BIOL Corrispondenza, nelle strutture o nell'aspetto di un organismo vivente, delle varie parti di esso rispetto a un asse o a un piano
- 4** MAT Proprietà di cui godono le figure geometriche, i cui punti corrispondenti sono situati da parti opposte e ad uguale distanza rispetto a un punto, a una retta, o a un piano
- 5** MINER Classificazione delle strutture dei cristalli basata sulla rispondenza rispetto a una linea, a un asse, a un piano: *gruppo, classe di s.*
- 6** MUS Rispondenza di note, frasi musicali o altri elementi della composizione, oppure fra parti diverse di essa







*Dopo che il bambino ha  
finito il suo disegno  
osserva subito che ...*

*1- I due pesci in alto si  
guardano*

*2- I due pesci in basso  
si guardano*

*3- I due pesci in basso  
sono rovesciati.*

# ***PARLIAMO DI MOLECOLE (PICCOLE)***

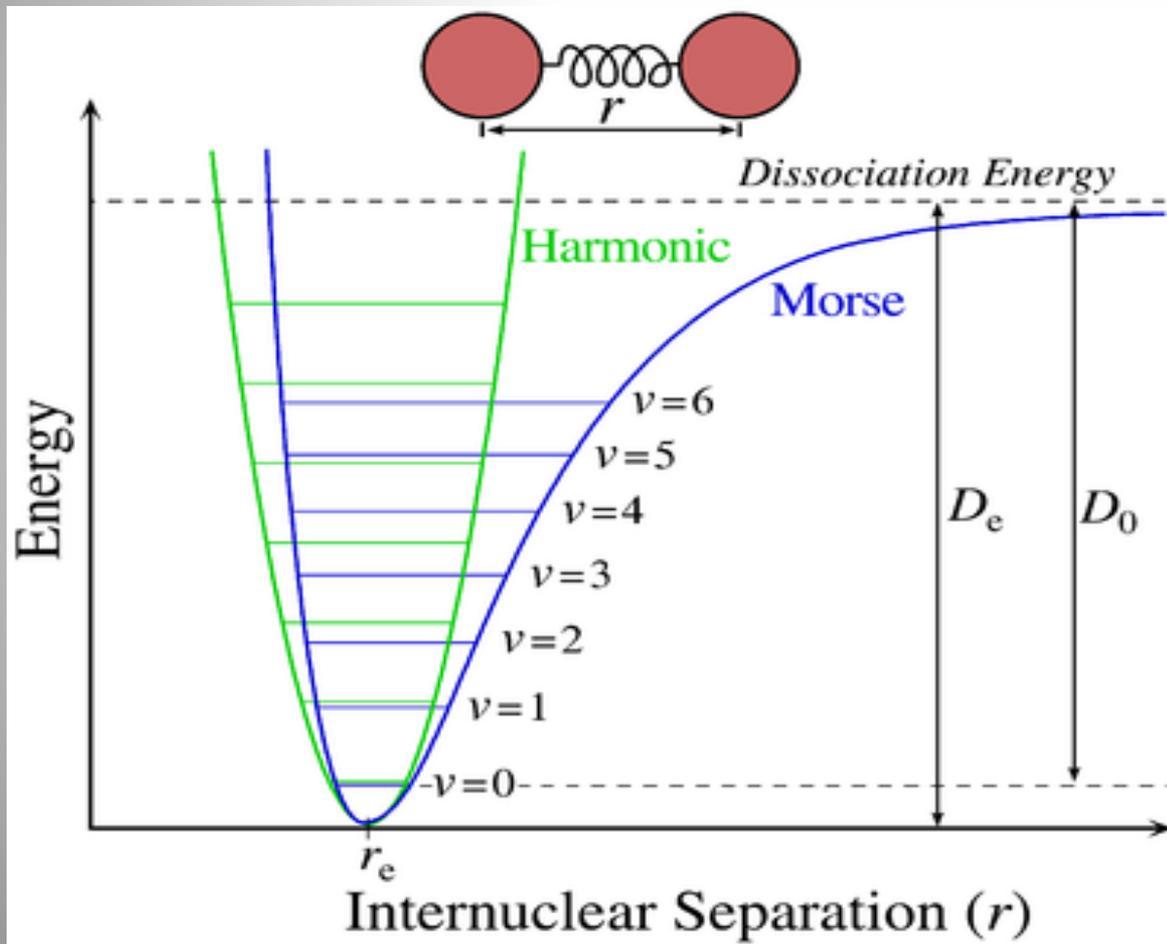
*(La simmetria nelle macromolecole - intese come corpi rigidi - è una questione del tutto diversa e riguarda solo la struttura quaternaria delle proteine)*

***Molecole come corpi rigidi →  
Struttura molecolare***

La **struttura** di una molecola è una idealizzazione delle posizioni che gli atomi assumono nello spazio 3D. Gli atomi sono “fermi” e dunque la molecola è “rigida”.

In realtà gli atomi si muovono continuamente, le molecole vibrano anche a 0K. Dunque la struttura istantanea di una molecola è prossima ma non coincide con quella idealizzata.

**La struttura media è quella che si ottiene mediando appunto le posizioni atomiche durante il periodo di tempo necessario per una completa (o le complete) vibrazione (i)..**



**Dalla posizione di equilibrio al massimo di elongazione, al massimo di contrazione e ritorno all'equilibrio**

***SUPPONIAMO (!!)***

***che la molecola sia un oggetto rigido***

***Esiste un criterio per decidere se due oggetti  
hanno ugual simmetria  
oppure che uno ha simmetria maggiore?***

***Come possiamo definire gli***

***ELEMENTI DI SIMMETRIA DI UN OGGETTO RIGIDO***

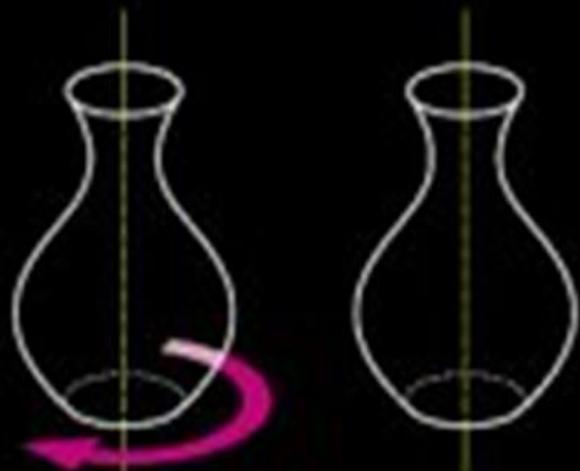
***Elemento di simmetria consente di eseguire un'operazione di trasformazione della molecola che produce una configurazione identica (indistinguibile) alla precedente.***

***Due concetti fondamentali:***

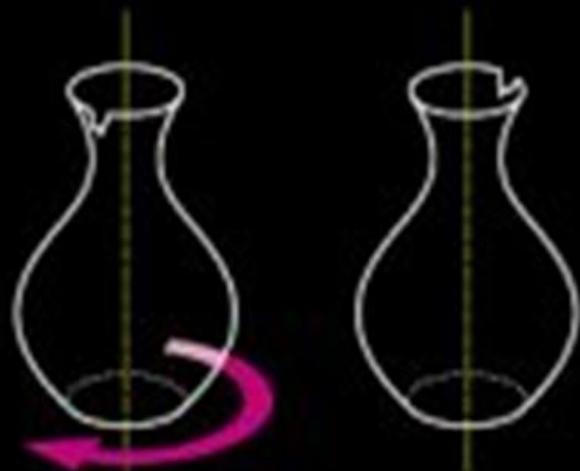
***1- Operazione di simmetria***

***2- Invarianza dell'oggetto sotto la specifica operazione di  $s$ .***

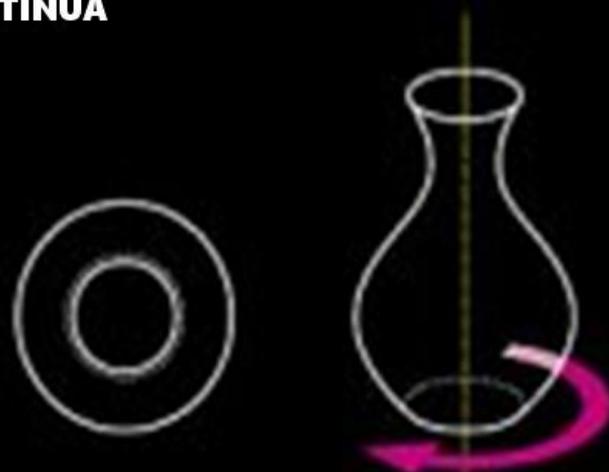
**INVARIANTE**



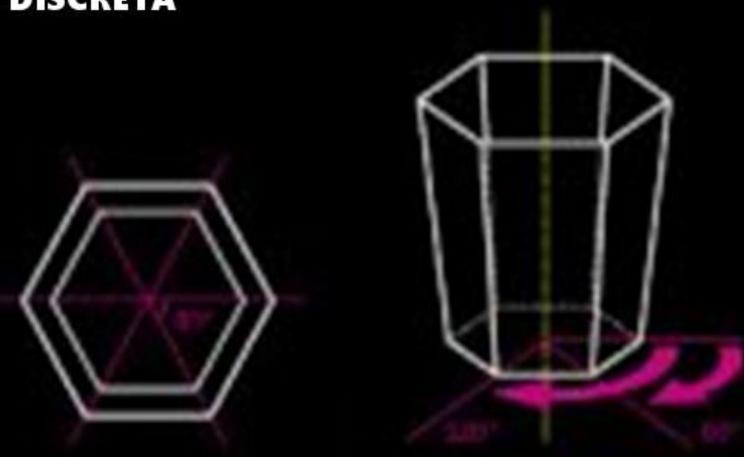
**NON INVARIANTE**

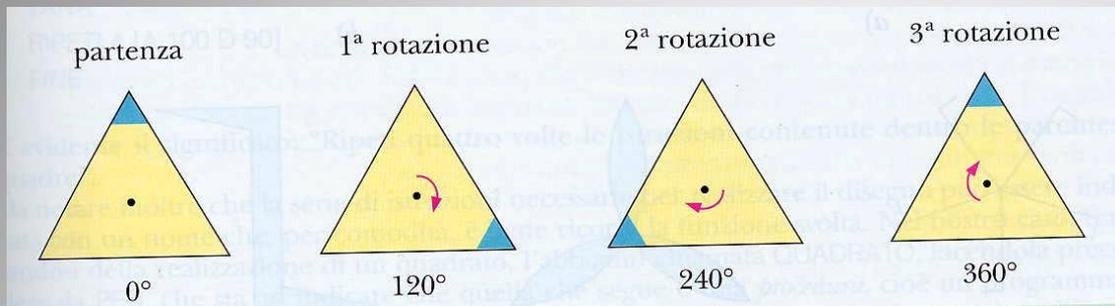


**SIMMETRIA CONTINUA**

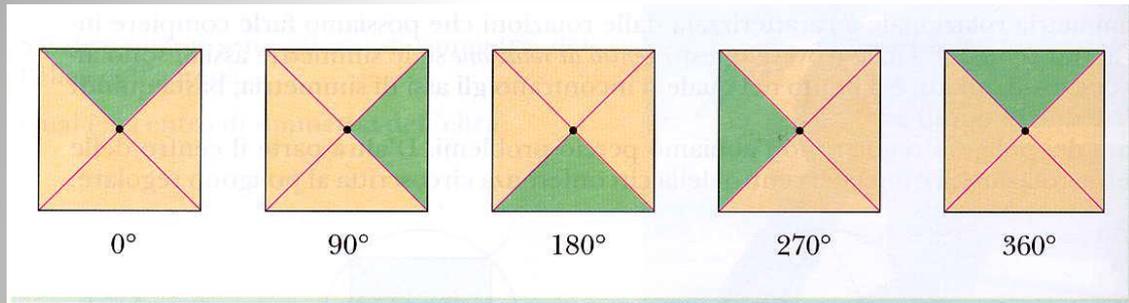


**SIMMETRIA DISCRETA**

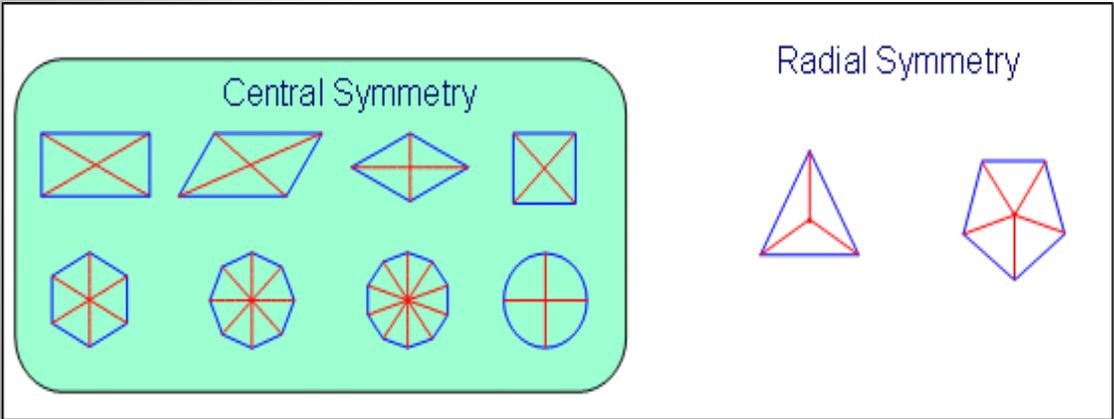




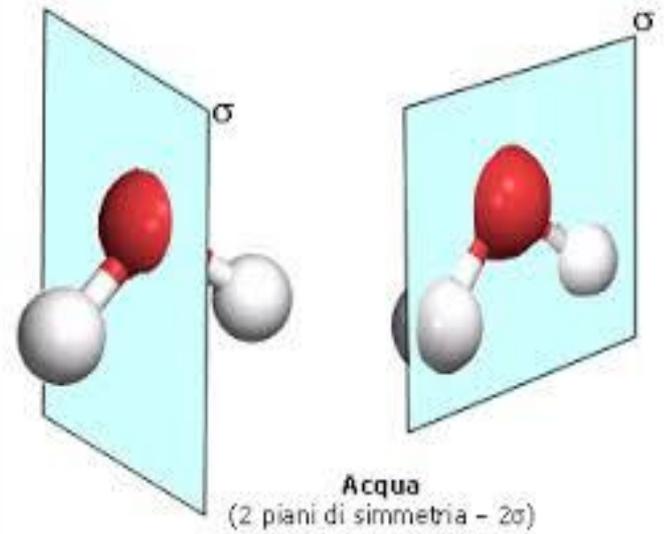
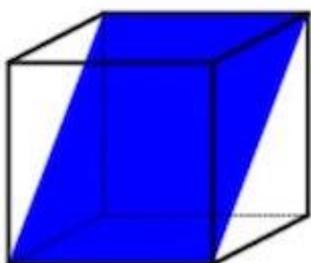
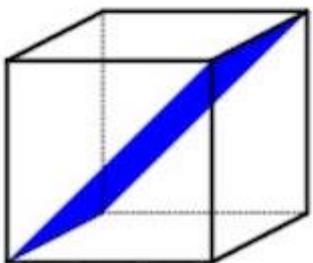
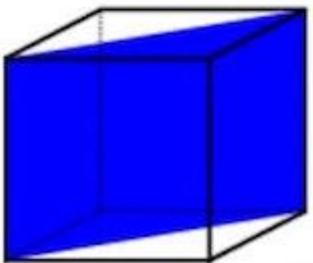
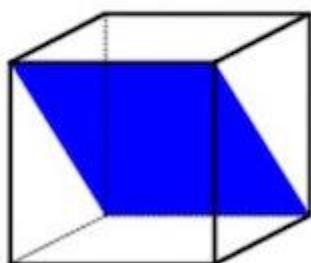
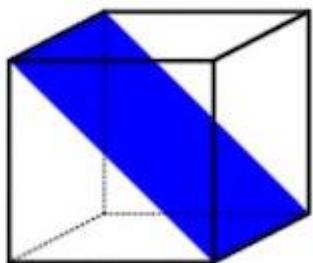
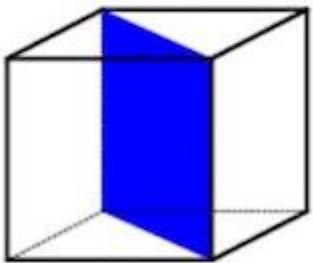
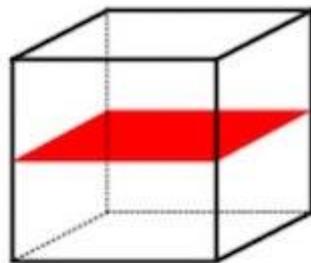
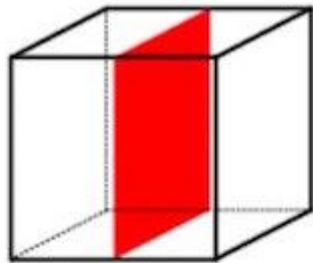
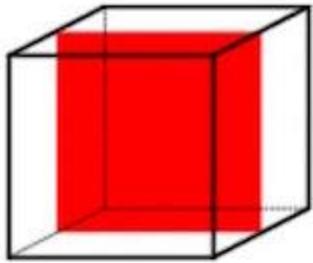
***Asse di rotazione  $C_3$***



***Asse di rotazione  $C_4$***



***Centro di  
inversione per  
simmetrie di  
ordine pari.***



*Gli assi di simmetria si indicano con  $C_n$  ( $n =$  ordine dell'asse). I piani con  $\sigma$  ( $\sigma_h$  se ortogonale all'asse di massimo  $n$ ,  $\sigma_v$  se contiene l'asse. Il centro di inversione con  $i$ . La combinazione di un asse  $C_n$  e di un piano  $\sigma_h$  è un'operazione di rototraslazione e si indica con  $S_h$ .*

*Dunque, una molecola è tanto più simmetrica quanto più numerosi sono i suoi elementi di simmetria e tanto più elevato è l'ordine dell'operazione di simmetria*

*(  $C_5 > C_4 > C_3 > C_2$  ).*

Gruppo puntuale	Operazioni di simmetria	Descrizione	Esempio 1	Esempio 2
$C_1$	$E$	nessuna simmetria, chirale	Bromoclorofluorometano $CHClBr$	Serina
$C_s$	$E \sigma_h$	solo piano di s.	Cloruro di tionile $CH_2SO$	Acido ipocloroso $HClO$
$C_i$	$E i$	centro di inversione		
$C_{\infty v}$	$E 2C_{\infty} \infty \sigma_v$	lineare	Acido fluoridrico $HF$	Ossido di diazoto $N_2O$
$D_{\infty h}$	$E 2C_{\infty} \infty \sigma_i i$ $2S_{\infty} \infty C_2$	lineare con centro di inversione	Ossigeno $O_2$	Anidride carbonica $CO_2$
$C_2$	$E C_2$	geometria a diedro	Perossido di idrogeno $H_2O_2$	Idrazina $NH_2NH_2$

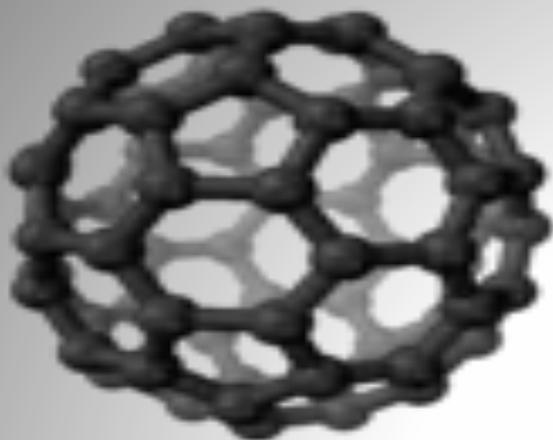
$C_3$	$E C_3$	elica, chirale	Trifenilfosfina $PPh_3$	
$C_{2h}$	$E C_2 i \sigma_h$	planare con centro di inversione	trans-1,2-dicloroetilene $CHCl=CHCl$	
$C_{3h}$	$E C_3 C_3^2 \sigma_h S_3$ $S_3^5$	elica	Acido borico $H_3BO_3$	
$C_{2v}$	$E C_2 \sigma_v(xz)$ $\sigma_v'(yz)$	angolare ( $H_2O$ ) o "ad altalena" ( $SF_4$ )	Acqua $H_2O$	Tetrafluoruro di zolfo $SF_4$
$C_{3v}$	$E 2C_3 3\sigma_v$	piramidale trigonale	Ammoniaca $NH_3$	Ossicloruro di fosforo $POCl_3$
$C_{4v}$	$E 2C_4 C_2 2\sigma_v$ $2\sigma_d$	piramidale quadrata	Ossitetrafluoruro di xeno $XeOF_4$	Pentafluoruro di bromo $BrF_5$
$C_{6v}$	$E 2C_6 2C_3 C_2$ $3\sigma_v 3\sigma_d$	piramidale esagonale	Benzene(esametilbenzene) cromo	
$D_2$	$E C_2(x) C_2(y)$ $C_2(z)$	"twist", chirale	Cicloesano (conformazione "twist") $C_6H_{12}$	

$D_3$	$E C_3(z) 3C_2$	tripla elica, chirale	Catione tris(Etilendiammina)cobalto(III) $[Co(en)_3]^{3+}$	
$D_{2h}$	$E C_2(z) C_2(y)$ $C_2(x) i \sigma(xy)$ $\sigma(xz) \sigma(yz)$	planare con centro di inversione	Etilene $C_2H_4$	Tetraossido di diazoto $N_2O_4$
$D_{3h}$	$E 2C_3 3C_2 \sigma_h$ $2S_3 3\sigma_v$	planare trigonale o bipiramidale trigonale	Trifluoruro di boro $BF_3$	Pentacloruro di fosforo $PCl_5$
$D_{4h}$	$E 2C_4 C_2 2C_2'$ $2C_2 i 2S_4 \sigma_h$ $2\sigma_v 2\sigma_d$	planare quadrata	Tetrafluoruro di xeno $XeF_4$	Anione octacloromolibdeno(III) $[MoCl_8]^{5-}$
$D_{5h}$	$E 2C_5 2C_5^2 5C_2$ $\sigma_h 2S_5 2S_5^3$ $5\sigma_v$	pentagonale	Rutocene $[Ru(C_5H_5)_2]$	$C_{70}$
$D_{6h}$	$E 2C_6 2C_3 C_2$ $3C_2' 3C_2'' i 2S_3$ $2S_6 \sigma_h 3\sigma_d 3\sigma_v$	esagonale	Benzene $C_6H_6$	dibenzenecromo $[Cr(C_6H_6)_2]$

$D_{8h}$	$E 2C_8 2C_4 2C_8^3 C_2$ $4C_2' 4C_2'' i 2S_8^3 2S_4$ $2S_8 \sigma_h 4\sigma_d 4\sigma_v$	ottagonale	Uranocene [U(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> ]	
$D_{2d}$	$E 2S_4 C_2 2C_2' 2\sigma_d$	"90° twist"	Propadiene C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Tetranitruro di tetrazolfo N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
$D_{3d}$	$E C_3 3C_2 i 2S_6 3\sigma_d$	"60° twist"	Etano (rotamero sfalsato) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Cicloesano (conformazione "a sedia") C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
$D_{4d}$	$E 2S_8 2C_4 2S_8^3 C_2$ $4C_2' 4\sigma_d$	"45° twist"	Decarbonile di manganese (rotamero sfalsato) [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]	Zolfo- $\alpha$ (rotamero sfalsato) S <sub>8</sub>
$D_{5d}$	$E 2C_5 2C_5^2 5C_2 i 3S_{10}^3$ $2S_{10} 5\sigma_d$	"36° twist"	Ferrocene (rotamero sfalsato) [Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	

$D_{6d}$	$E 2S_{12} 2C_6 2S_4 2C_3$ $2S_{12}^5 C_2 6C_2' 6\sigma_d$	"30° twist"	Dibenzenechromo (rotamero sfalsato) $[Cr(C_6H_6)_2]$	
$S_4$	$E S_4 C_2 S_4^3$	asse improprio $S_4$	Tetrafenilmetano $C(C_6H_5)_4$	12-corona-4
$S_6$	$E C_3 C_3^2 i S_6^5 S_6$	asse improprio $S_6$	[6,5]coronano	18-corona-6
$S_8$	$E S_8 C_4 S_8^3 C_2 S_8^5$ $C_4^3 S_8^7$	asse improprio $S_8$		
$S_{10}$	$E C_5 C_5^2 C_5^3 C_5^4 i$ $S_{10}^7 S_{10}^9 S_{10} S_{10}^3$	asse improprio $S_{10}$		

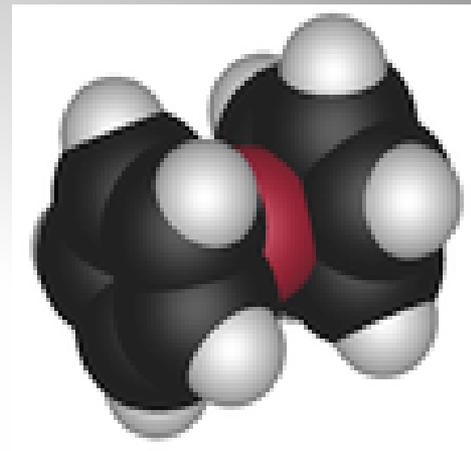
$T_d$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6S_4\ 6\sigma_d$ <b>24 OS</b>	tetraedrale	<b>Metano</b> $CH_4$	<b>Anidride fosforica</b> $P_4O_{10}$
$O_h$	$E\ 8C_3\ 6C_2\ 6C_4\ 3C_2\ i,$ $6S_4\ 8S_6\ 3\sigma_h\ 6\sigma_d$ <b>48 OS</b>	ottaedrale o cubico	<b>Cubano</b> $C_8H_8$	<b>Esafluoruro di zolfo</b> $SF_6$
$I_h$	$E\ 12C_5\ 12C_5^2\ 20C_3$ $15C_2\ i\ 12S_{10}\ 12S_{10}^3$ $20S_6\ 15\sigma$ <b>120 OS</b>	icosaedrale o dodecaedrale	<b>Buckminsterfullerene</b> $C_{60}$	<b>Anione dei dodecaborani</b> $[B_{12}H_{12}]^{2-}$



*C70*



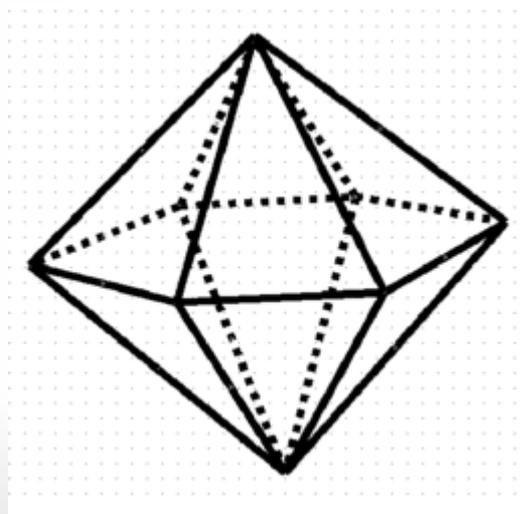
*RuCp2*



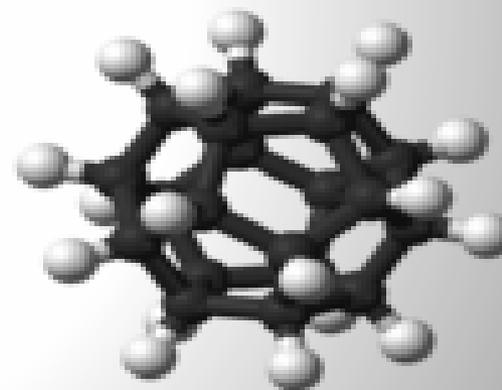
*FeCp2*



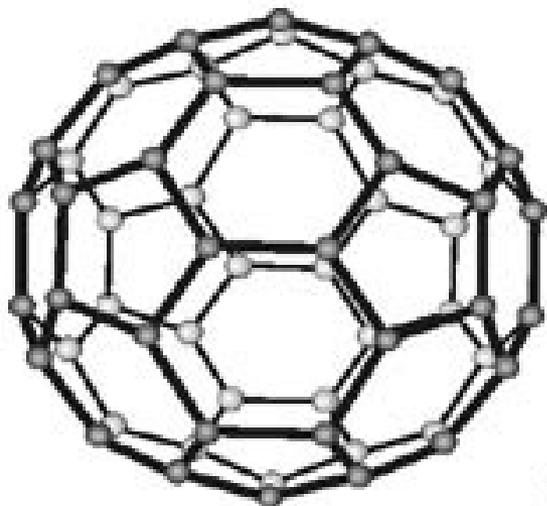
*C60*



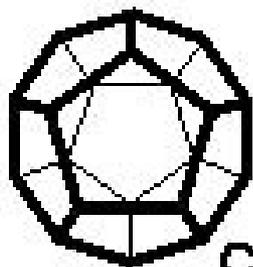
*Li7, Fantucci, 1977*



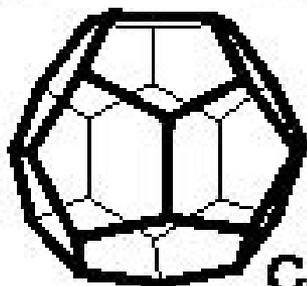
*Dodecano*



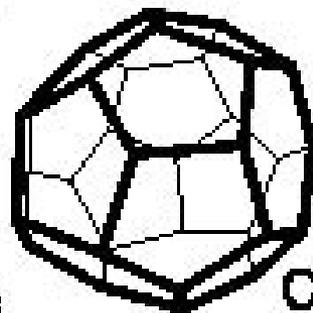
$C_{60}$



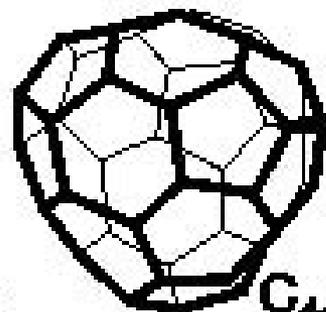
$C_{20}$



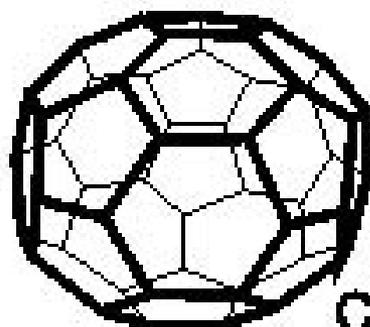
$C_{28}$



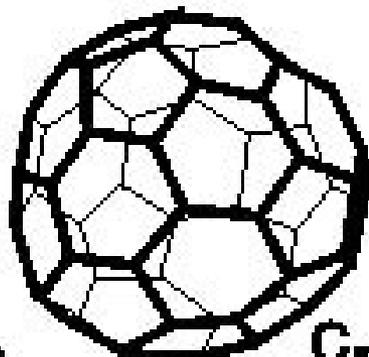
$C_{32}$



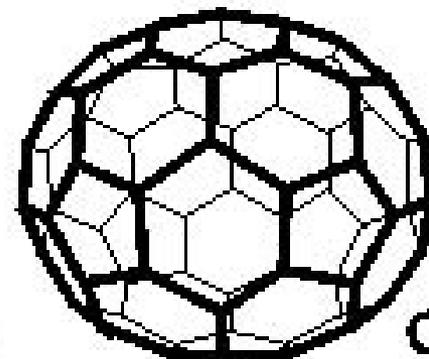
$C_{44}$



$C_{60}$



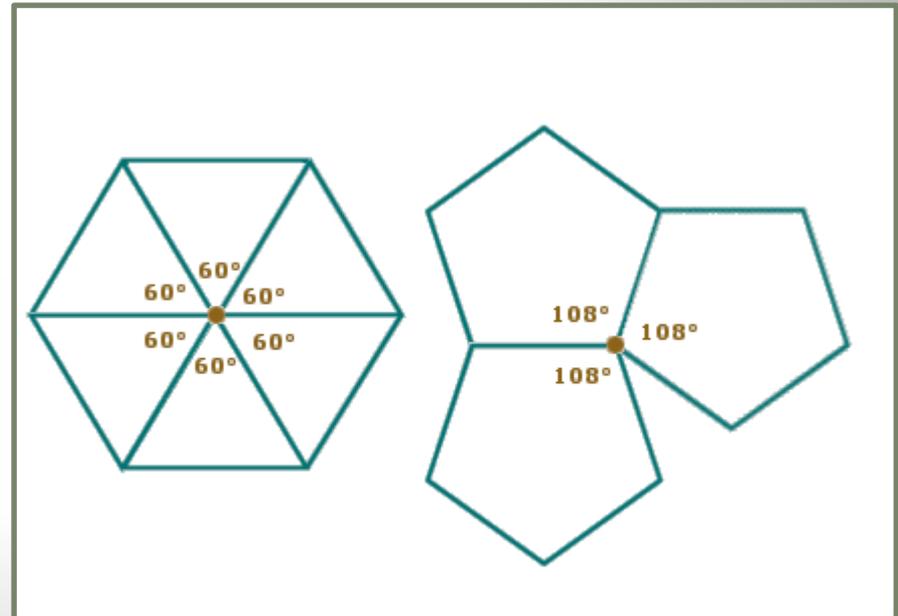
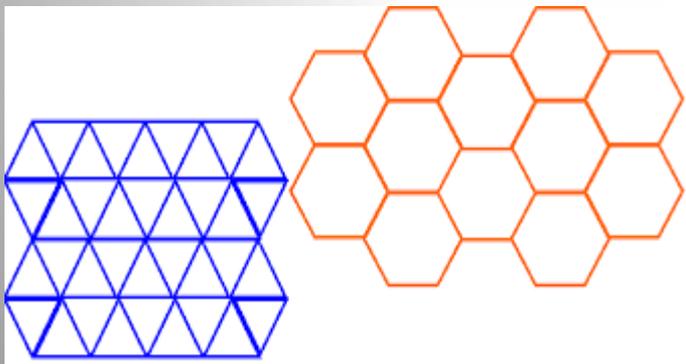
$C_{58}$



$C_{70}$

***Nel mondo delle molecole sono numerosi gli esempi di specie a simmetria pentagonale.***

***Non così nei sistemi periodici .....***



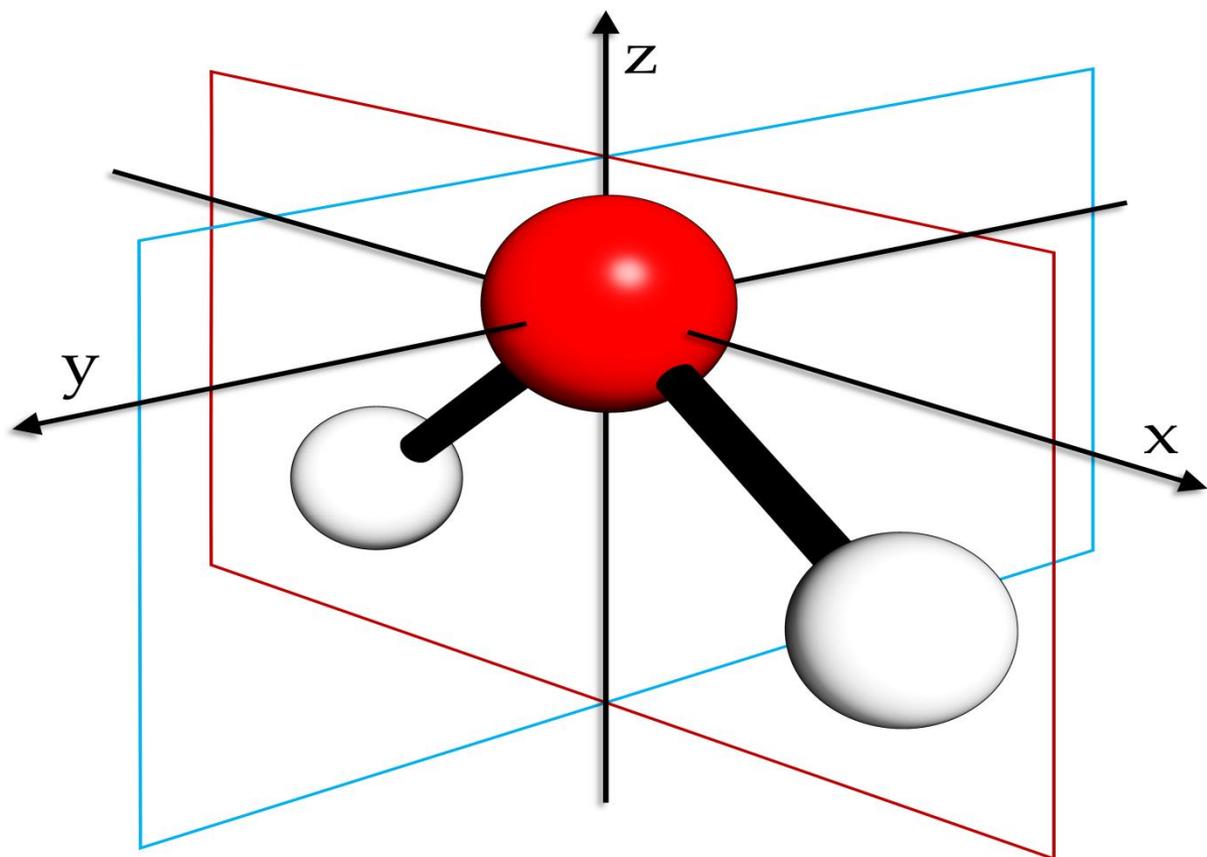
*Un esempio specifico.*

*Molecola  $H_2O$  : i due atomi di H sono etichettati  $H_1$  e  $H_2$  (!!! pura comodità), la molecola giace nel piano  $xz$ , l'asse  $z$  è bisettrice dell'angolo  $H_1OH_2$ , l'asse  $y$  è ortogonale al piano molecolare.*

*La molecola appartiene al gruppo  $C_{2v}$*

*L'asse binario coincide con l'asse  $z$ . I due piani  $\sigma_v$  sono i piani  $xz$  e  $yz$ , rispettivamente*

*DOMANDA: Come si trasformano le caratteristiche di  $H_2O$  sotto le operazioni del gruppo?*

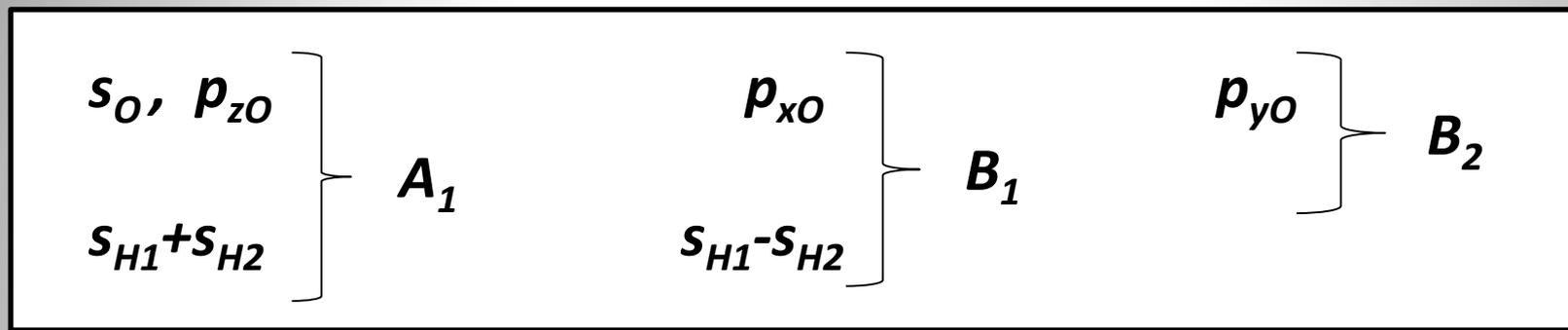


	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	$z$
$A_2$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>-1</b>	$R_z$
$B_1$	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	$x, R_y$
$B_2$	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	$y, R_x$

$O$	$O$	$O$	$O$	$O$
$H1$	$H1$	$H2$	$H1$	$H2$
$H2$	$H2$	$H1$	$H2$	$H1$
$H1+H2$	$H1+H2$	$H1+H2$	$H1+H2$	$H1+H2$
$H1-H2$	$H1-H2$	$-(H1-H2)$	$H1-H2$	$-(H1-H2)$
$H1+H2$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$H1-H2$	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>
$O$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>

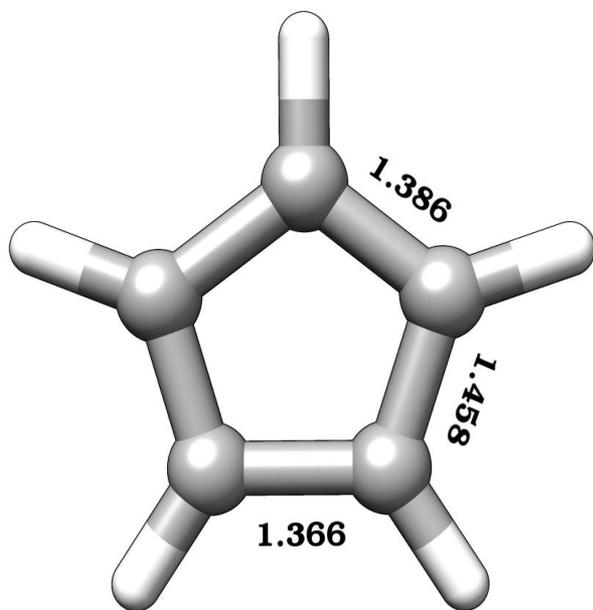
**Atomo O è una buona base: si trasforma sempre in se stesso.**  
**H1 o H2 NON sono buone basi**  
**H1+H2 o H1-H2 sono buone basi**

***Altre buone basi per  $C_{2v}$  possono essere***

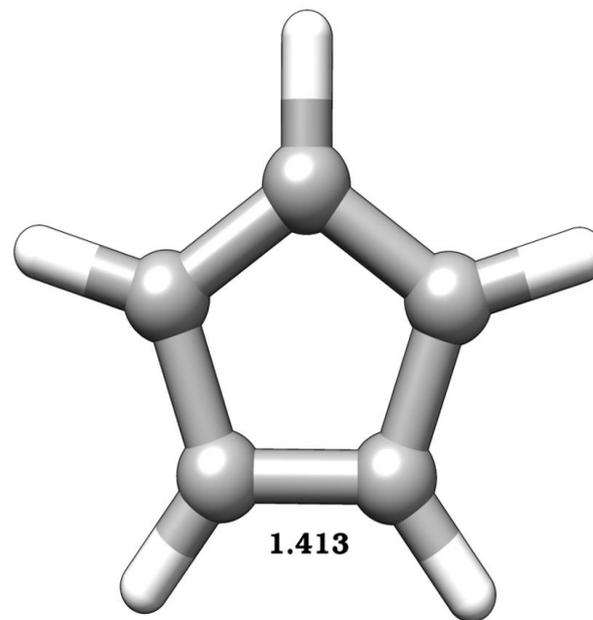


***Il momento di dipolo è un vettore, le sue componenti si trasformano come  $x, y, z$ , cioè come  $B_1, B_2$  e  $A_1$***

# *Esempio di molecola $C_5H_5$*



*$C_5H_5$  radicale*  
 *$C_{2v}$ , 4 OS*



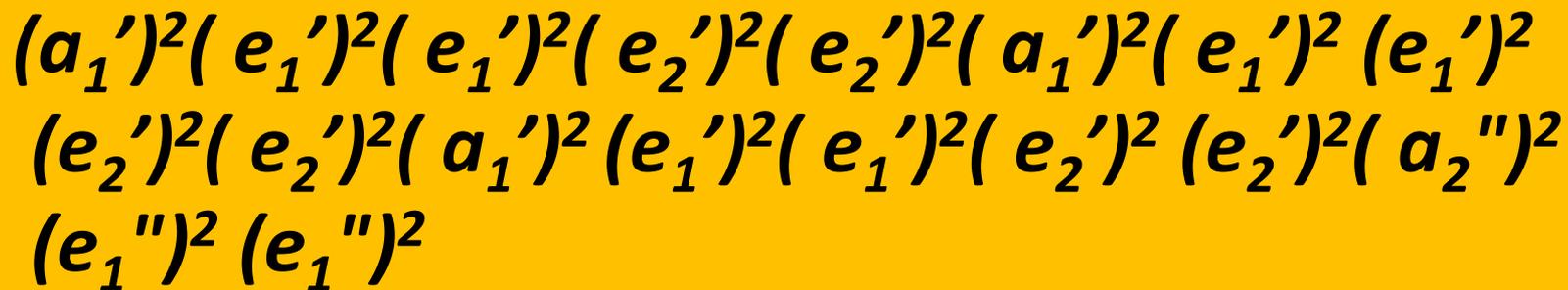
*$C_5H_5$  anione*  
 *$D_{5h}$ , 20 OS*

***Un problema specifico per le molecole (piccole)***

***Perché l'aggiunta di un elettrone ( 1/25) può cambiare così drasticamente la simmetria della molecola?***

***La risposta è: LA SIMMETRIA DELLA MOLECOLA NON E' SOLO DETERMINATA DAL NUMERO E TIPO DI ATOMI E LEGAMI MA ANCHE DALLA SIMMETRIA INTERNA DELLA FUNZIONE D'ONDA E DUNQUE DELLA DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEGLI ELETTRONI***

## *La configurazione elettronica di $C_5H_5^-$*



*Breve commento sulle rappresentazioni irriducibili di questo gruppo di simmetria.*

$D_{5h}$	E	$2C_5$	$2(C_5)^2$	$5C'_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2(S_5)^3$	$5\sigma_v$		
$A'_1$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2, z^2$
$A'_2$	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	$R_z$	-
$E'_1$	+2	+2cos(72)	+2cos(144)	0	+2	+2cos(72)	+2cos(144)	0	(x, y)	-
$E'_2$	+2	+2cos(144)	+2cos(72)	0	+2	+2cos(144)	+2cos(72)	0	-	$(x^2-y^2, xy)$
$A''_1$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-	-
$A''_2$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	z	-
$E''_1$	+2	+2cos(72)	+2cos(144)	0	-2	-2cos(72)	-2cos(144)	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E''_2$	+2	+2cos(144)	+2cos(72)	0	-2	-2cos(144)	-2cos(72)	0	-	-

*Le rappresentazioni  $E_1'$ ,  $E_1''$ ,  $E_2'$ ,  $E_2''$  sono rappresentazioni degeneri cui sono associate basi quali  $(x, y)$ ,  $(x^2 - y^2, xy)$ ,  $(R_x, R_y)$  e  $(xz, yz)$ . Questo significa semplicemente che esistono delle coppie di funzioni che sotto le operazioni di simmetria si trasformano solo tra di loro. Queste coppie rappresentano anche spazi o sottospazi delle coordinate che sono EQUIVALENTI*

*I due OM a più alta energia  $(e_1'')$ <sup>2</sup>  $(e_1''')$ <sup>2</sup> sono degeneri:*



*E dunque le due “basi” di  $E_1$ ” sono ugualmente popolate. Ma quando viene rimosso l’elettrone in eccesso dell’anione per produrre il radicale, le due “basi” hanno popolazioni diverse. Dunque **LA FUNZIONE D’ONDA HA SIMMETRIA INFERIORE ALLA SIMMETRIA DEI NUCLEI ATOMICI**. Quindi la molecola **DEVE** distorcersi.*

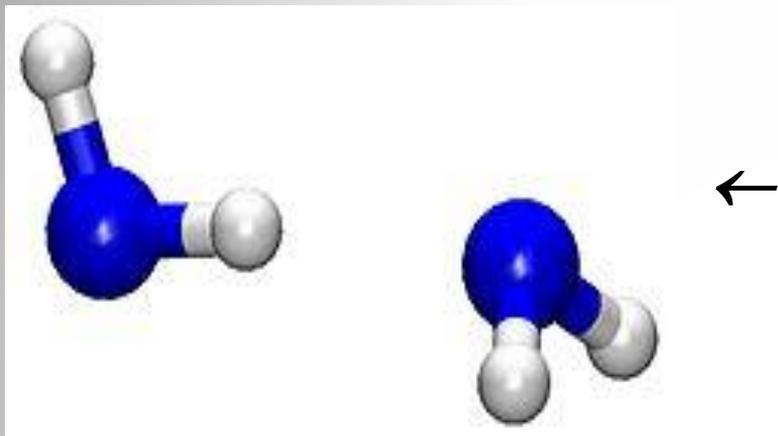
***La distorsione deve avere ampiezza tale da rimuove completamente la degenerazione (ad es. il gruppo  $C_{2v}$  non ha rappresentazioni degeneri)***

	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	linear, rotations	quadratic
$A_1$	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

*Il fenomeno qui descritto è una conseguenza del cosiddetto “Teorema di Jahn-Teller” che deve essere considerato la causa prima della rottura di simmetria nelle molecole altamente simmetriche.*

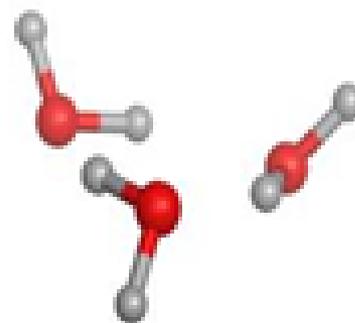
*L'effetto Jahn-Teller non si presenta mai nelle macromolecole (biomolecole) a causa del fatto che esse hanno di per se bassa o nulla simmetria, che quindi non può essere alterata dall'aggiunta o rimozione di un elettrone.*

**Tutto quanto detto vale per molecole isolate.  
Per molecole interagenti, la simmetria in generale varia.**

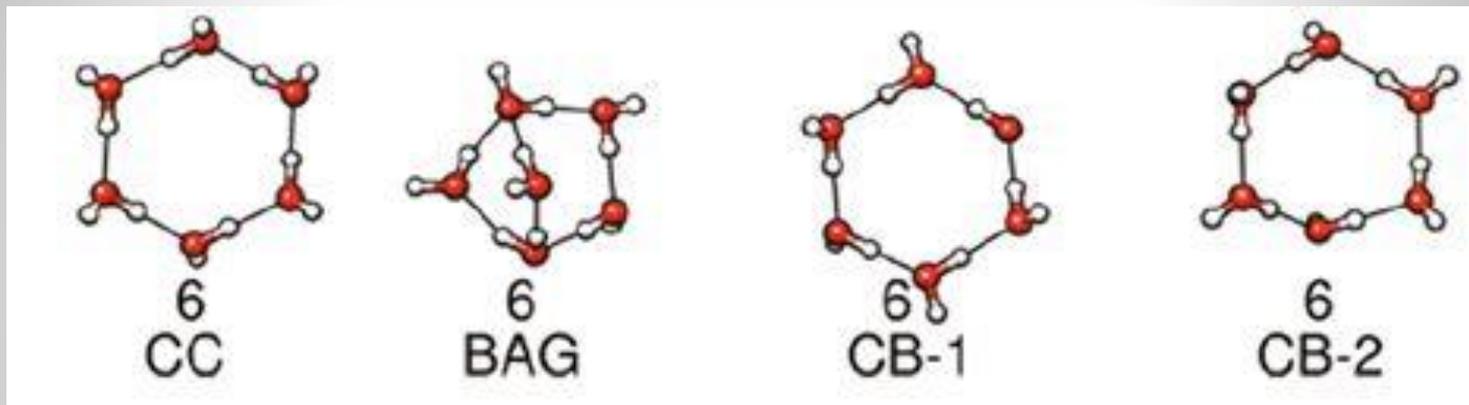


**La simmetria diminuisce  
da  $C_{2v}$  a  $C_s$**

**Anche per il trimer, la simmetria  
globale è più bassa della simmetria  
del monomero. Tuttavia, gli atomi  
di ossigeno si dispongono a  
triangolo equilatero (!!)**

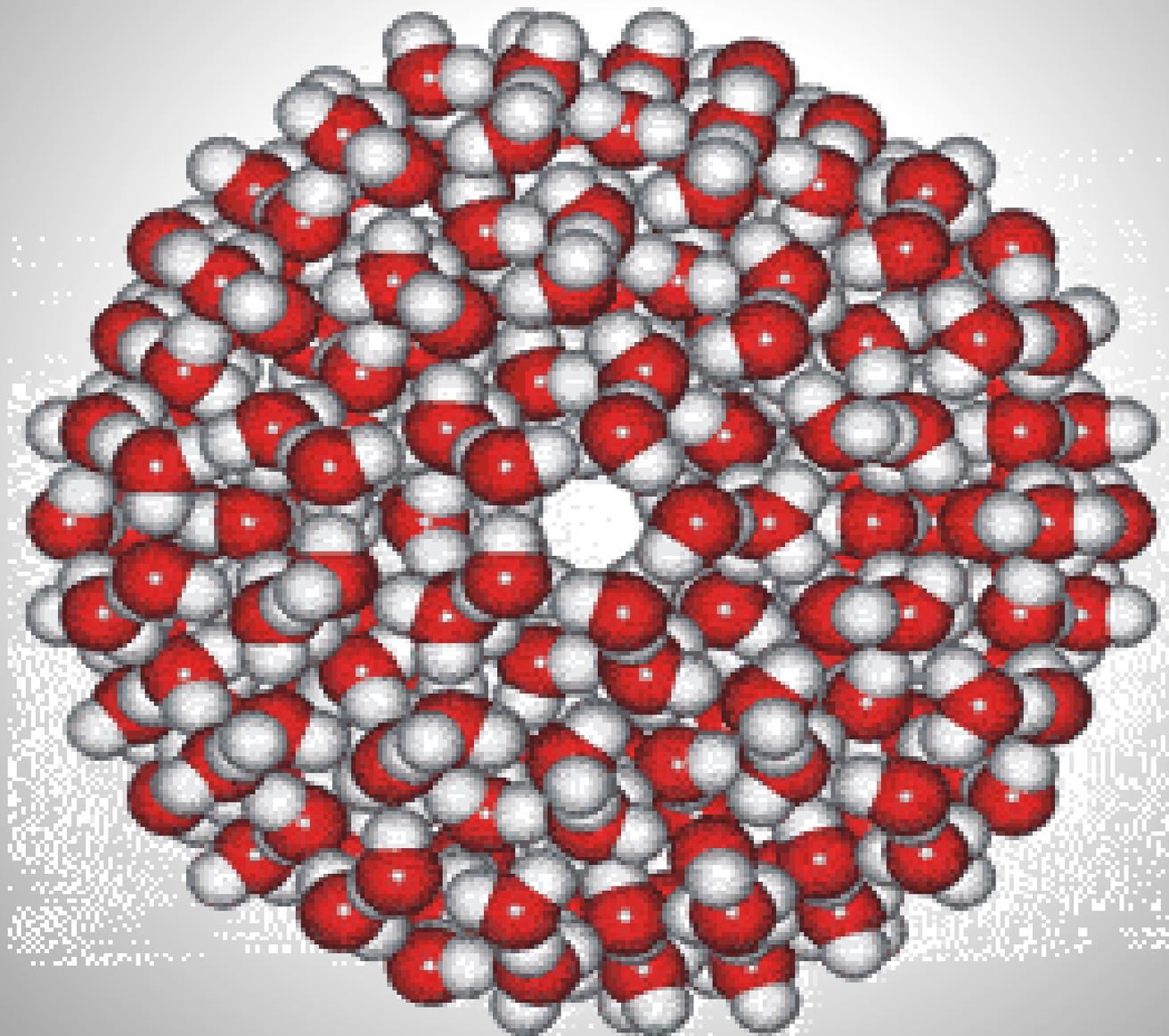


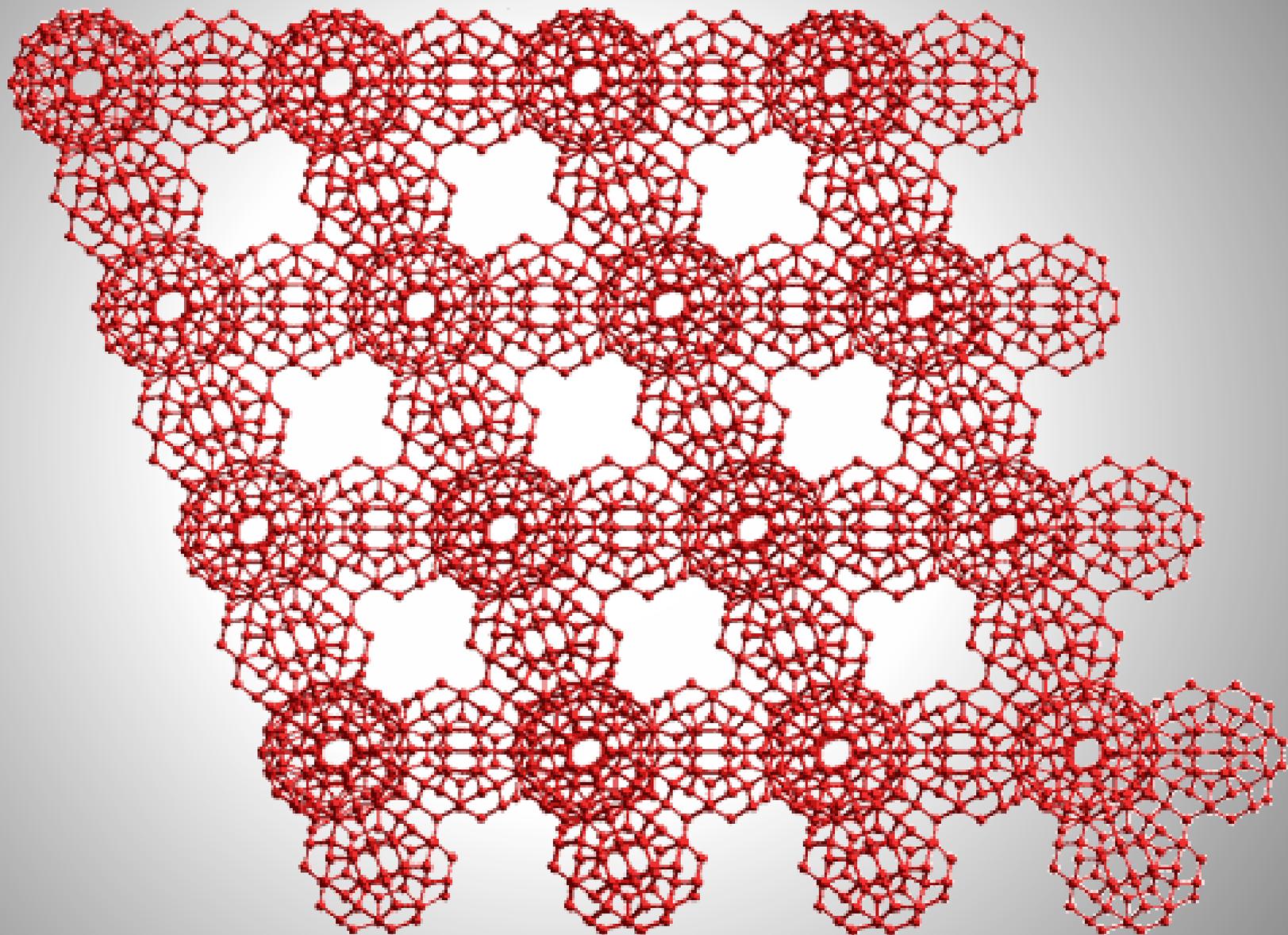
*Esamero: inizia a comparire una simmetria piuttosto elevata.*



**CONCLUSIONE.** *Se non ci sono ragioni fisiche specifiche, i sistemi molecolari tendono ad assumere le forme max simmetriche. Se le molecole hanno bassa o nulla simmetria, esse si organizzano in forme SUPRAMOLECOLARI per rendere massima la simmetria del complesso (vedi struttura quaternaria delle proteine).*

$(\text{H}_2\text{O})_{280}$   
**ICOSAEDRO**





***LA SIMMETRIA E' LEGGE DI NATURA,***

***LA SIMMETRIA E' NECESSARIA***

***MAX SIMMETRIA E' MAX STABILITA'***

*Grazie*