

Tesi doctoral presentada per En/Na

David CASANOVA I CASAS

amb el títol

**"Mesures de forma i simetria en química:
algorismes i aplicaciones"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 28 de juny del 2006.

Facultat de Química
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



ÍNDIX

INTRODUCCIÓ	1
1. Motivacions	1
2. Objectius	3
3. Forma i simetria	3
4. Quiralitat	7
5. Referències	8
Capítol 1. MESURES DE SEMBLANÇA I DISSEMBLANÇA	9
1. Definició de les mesures de semblança i dissemblança	9
2. Mesures i índexs	11
3. Classificació general de les mesures	12
4. Antecedents històrics: mesures de quiralitat	17
5. Recull de mesures de semblança i/o dissemblança	18
6. Conclusions	53
7. Annex	55
8. Referències	58
Capítol 2. MESURES CONTÍNUES DE FORMA: CShM	61
1. Introducció a les Mesures Contínues de Forma	61
2. Metodologia de les CShM	62
3. Conclusions	78
4. Annexes	79
5. Referències	89

Capítol 3. ESTEREOQUÍMICA DELS POLÍEDRES DE SET VÈRTEXS 91

1. Introducció	91
2. Poliedres de referència de set vèrtexs i mapes de forma	95
3. Anàlisi estructural de les dades experimentals	99
4. Camins d'interconversió	113
5. Conclusions	115
6. Annexes.	118
7. Referències	126

Capítol 4. ESTEREOQUÍMICA DELS POLÍEDRES DE VUIT VÈRTEXS 129

1. Introducció	129
2. Poliedres de referència de vuit vèrtexs	129
3. Mapes de forma i camins d'interconversió	132
4. Estudi dels compostos de metalls de transició	133
5. Preferències estereoquímiques segons el lligand en complexos de metalls de transició	138
6. Poliedres amb enllaços a les arestes	144
7. Arquitectures supramoleculares octanuclears	148
8. Sòlids inorgànics	150
9. Conclusions	153
10. Annexes	155
11. Referències	160

Capítol 5. ESTUDI DEL CAMÍ DE REACCIÓ AMB L'ÚS DE LES CShM: TRANSFERÈNCIA DE PROTÓ ENTRE EL CATIÓ AMONI I L'ANIÓ

[Co(CO)₄]⁻	163
Annexes	173
Referències	178

Capítol 6. MESURES DE SIMETRIA	179
1. Introducció	179
2. Mesures Contínues de Simetria	179
3. Índex de Simetria	185
4. Relacions entre CSM i SI	188
5. Exemples d'aplicació dels SI	193
6. Conclusions	207
7. Annexes	208
8. Referències	217
Capítol 7. MESURES DE SIMETRIA ELECTRÒNICA: ESI	219
1. Introducció	219
2. Mancances de les mesures de tipus geomètric de la simetria molecular: CSM i SI	220
3. Característiques de la densitat electrònica	222
4. Definició de l'índex de simetria electrònica: ESI	225
5. Autosemblança molecular	228
6. Simetria d'inversió	233
7. Conclusions	254
8. Annexes	255
9. Referències	259
CONCLUSIONS	261
SUPORT INFORMÀTIC	265
1. Càlcul de les CShM, les CSM i els SI	265
2. Càlcul dels ESI	266
3. Referències	266

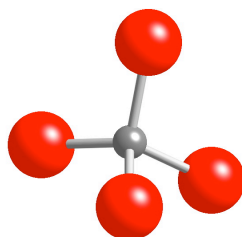
INTRODUCCIÓ

1. Motivacions

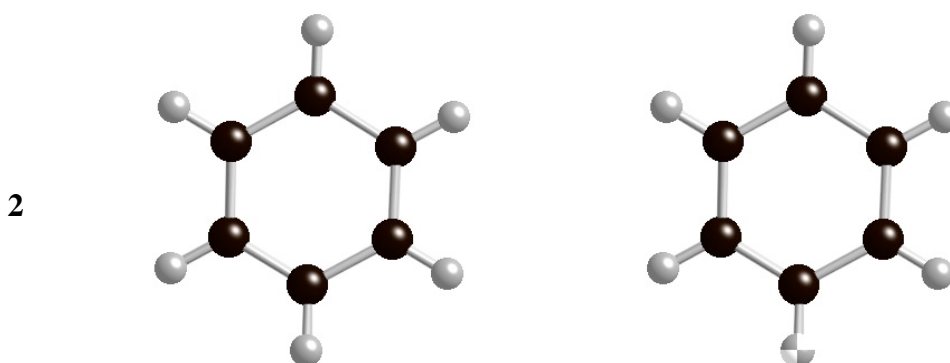
Un dels paradigmes més arrelats en el pensament científic és la consideració que la natura presenta, moltes vegades, un comportament que segueix de manera estricta unes lleis de simetria. La justificació més plausible d'aquest paradigma rau en els èxits obtinguts pel coneixement humà a partir d'aquestes lleis.^[1] Tot i això, sembla evident que el tractament dels fenòmens naturals en termes de *blanc o negre* (simètric o asimètric) pel que fa a les seves propietats de forma o simetria, pot resultar en certa manera restrictiu, cosa que pot derivar en una pèrdua d'informació en l'anàlisi i la interpretació de les observacions fenomenològiques.

Concretament, moltes de les propietats dels materials estan associades amb la simetria de la unitat generadora (el seu grup puntual) i amb la seva simetria d'empaquetament (el grup espacial). Mentre que el tractament de les relacions entre simetria i propietats del material s'ha realitzat, majoritàriament, en termes de grups de simetria exactes, sovint aquestes simetries són simplement aproximades. Aquestes simetries imperfectes es poden trobar tant a nivell molecular, a escales mesoscòpiques (petits agregats i clústers, cristalls líquids) com en objectes macroscòpics. En aquest sentit el problema recau en el fet que s'utilitza un llenguatge i unes eines basats en la definició d'una simetria exacta per al tractament d'objectes per als quals les propietats de simetria són, com a molt, només aproximades, si bé per la definició matemàtica i estricta de simetria, però, s'hauria de considerar aquests objectes com a no simètrics.

Un exemple que il·lustra de manera clara aquest fet és el grup fosfat (PO_4^{-3} , **1**). Ja a l'any 1974 Baur^[2] va mostrar que de 211 fragments PO_4^{-3} de sòlids inorgànics i de molècules orgàniques, malgrat que tots presentaven formes aproximadament tetraèdriques, cap d'ells contenia de manera estricta la simetria del grup del tetraedre.

1

Per altra banda, molt sovint es pot identificar en molècules de baixa simetria la presència de certes propietats associades a una simetria superior. Per exemple si es considera el cas de les molècules de benzè i del benzè monodeuterat (2). En el primer cas la simetria és D_{6h} , mentre que per a la molècula monodeuterada la simetria passa a ser C_{2v} . De totes maneres, per moltes propietats, com ara la densitat electrònica, sembla més natural tractar les el benzè monodeuterat partint de la simetria D_{6h} , considerant que es tracta d'un objecte que conté aquesta simetria en un grau elevat.



En molts casos, com l'esmentat anteriorment dels fosfats, per descriure les estructures dels compostos químics i les seves propietats de simetria, s'associa la seva estructura a poliedres de referència amb unes propietats de forma i/o simetria determinades. Aquesta idealització fa que una anàlisi acurada de la geometria molecular, que pretengui anar més enllà del llenguatge dual per a les propietats de forma i simetria, sovint requereixi d'alguns qualificatius com "*lleugerament* distorsionada", "*fortament* distorsionada", "*aproximadament* tetraèdric", ..., que pretenen descriure, tot i que de manera qualitativa, el grau amb què les estructures reals s'aparten de la forma (simetria) del poliedre de referència.

Ja en el text d'Atkins sobre química física apareix la frase: *alguns objectes són més simètrics que d'altres*.^[3] Aquesta frase fa pal·lesa una possible quantificació de les propietats de simetria, que també es pot generalitzar fàcilment a les propietats de forma.

2. Objectius

Vista la problemàtica existent, la intenció d'aquest treball és mostrar que és possible tractar, i que en molts casos és convenient fer-ho, la simetria i la forma de les molècules (o dels objectes en general) com una propietat contínua, i per tant no necessàriament com una propietat dual que els objectes tenen o no. La definició d'alguna mesura amb una escala contínua d'aquestes propietats hauria d'aportar, en principi, una informació més rica en l'anàlisi de les propietats de forma i simetria dels objectes. D'aquesta manera, l'objectiu d'aquest treball és obtenir una metodologia que proporcioni aquestes mesures quantitatives i permeti recollir els detalls que es perden quan es considera la simetria (o la forma) com una propietat com a dual.

En aquest treball es descriuran el conjunt de funcions matemàtiques que pretenen resoldre aquest problema. Es veurà quin és el seu origen històric, alguns dels exemples existents a la literatura, així com el marc general que les engloba i que permet classificar-les. Un cop introduït el marc general d'aquestes mesures, el treball se centrarà en algunes de les funcions que estudien d'una manera contínua les propietats de forma i de simetria de compostos químics, així com les metodologies associades a cadascuna d'elles a més de la interpretació de la informació que aporten. També es mostraran algunes aplicacions d'aquestes funcions, concretament l'estudi de les estructures químiques descrites per poliedres de 7 i 8 vèrtexs, així com l'estudi del seguiment d'una reacció química. Finalment es farà una anàlisi de les propietats de simetria de densitats electròniques moleculars.

3. Forma i simetria

Dos dels conceptes fonamentals amb els que es tracta al llarg de tot el treball són els de forma i simetria. En aquest sentit és necessari recordar quins són els seus significats respectius per tenir present en tot moment de quin tipus de propietat es tracta en cada cas. D'aquesta manera, la definició habitual que apareix als diccionaris del terme *forma* diu:

Forma: *Aparença externa d'una cosa (en contraposició a la matèria de què és composta), conjunt de línies i de superfícies que en determinen el contorn.*^[4]

Aquesta definició no fa cap referència ni a la mida, ni a la posició, ni a l'orientació a

l'espai de l'objecte en qüestió. Així doncs, a l'hora de definir funcions matemàtiques per a l'estudi de les propietats de forma d'un determinat objecte, s'haurà de tenir en compte que la *forma* és un invariant sota traslacions, rotacions i canvis de mida de l'objecte en qüestió.

Per altra banda, en el llenguatge quotidià, la paraula simetria apareix amb més d'un significat. Aquest fet es fa explícit en les diferents definicions que recullen els diccionaris. En general simetria denota *la justa adaptació mútua de les parts o coses que formen un tot*, i es diu que alguna cosa és simètrica si està ben proporcionada, ben equilibrada. Aquesta definició àmplia de la paraula simetria no està restringida a objectes espacials i el seu significat és equivalent al de la paraula harmonia, més lligada a conceptes acústics i musicals que no pas espacials. Aquesta és una definició en certa manera abstracta, lligada a conceptes com el de bellesa.

La paraula simetria també s'utilitza per descriure exclusivament certes propietats geomètriques d'objectes tridimensionals. En aquest sentit es descriu simetria com *la correspondència de dimensions, forma i posició, respecte un punt, una línia o un pla, dels diferents elements d'un conjunt o de dos o més conjunts entre ells*. Aquesta definició sembla ser la més adequada al concepte de simetria en ciència. En el llenguatge matemàtic es defineix el terme simetria com: *propietat intrínseca d'un objecte matemàtic que fa que aquest romangui invariant sota cert tipus de transformacions (com són la rotació, la reflexió, la inversió, o altres operacions més abstractes)*. L'estudi matemàtic de la simetria es troba sistematitzat i formalitzat en una de les àrees més potents i *belles* de les matemàtiques anomenada *teoria de grups*.^[5]

Tot i que forma i simetria estan íntimament relacionats, és important tenir en compte les diferències entre aquestes dues propietats.^[6] Un exemple que pot ajudar a aquesta diferenciació són els tres poliedres arquimedians amb 24 vèrtexs de la figura 1. Tots ells tenen simetria octaèdrica (pertanyen al grup puntual O_h) o dit d'altra manera, tenen en comú el mateix conjunt d'elements de simetria, però difereixen en el número i el tipus de cares que els formen i, per tant, tenen formes diferents.

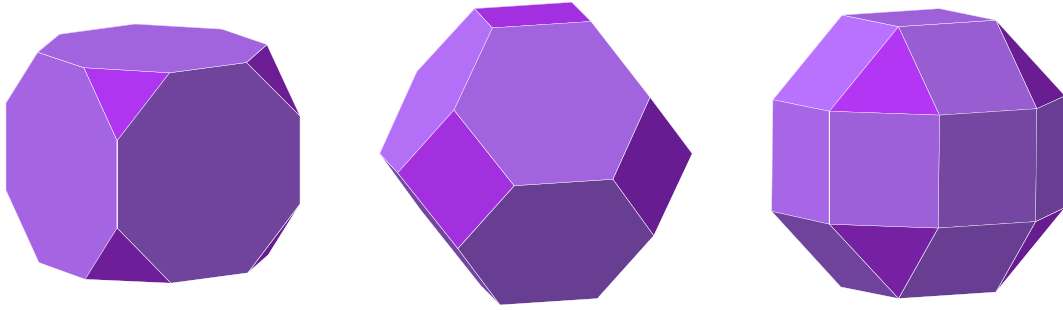


Figura 1. Tres poliedres arquimedians amb 24 vèrtexs i que pertanyen al mateix grup puntual de simetria (O_h), però que tenen formes diferents (d'esquerra a dreta): cub truncat, octaedre truncat i rombicuboctaedre.

Com a segon exemple que il·lustra la diferència entre forma i simetria es poden considerar els prismes triangulars de la figura 2. Tots ells tenen el mateix nombre de vèrtexs i la mateixa simetria (D_{3h}). Per altra banda, la relació entre les cares dels triangles i les arestes que els connecten són diferents. Aquesta relació és més gran que 1 en **a**, exactament 1 a **b** i **c** (i per tant les cares laterals són quadrats) i menys d'1 en **d**. Els prismes **b** i **c**, tot i que aparentment semblen diferents, només difereixen en la mida i l'orientació a l'espai. D'aquesta manera, es considera que a la figura 2 tenim tres formes diferents, tot i que tots els prismes tenen la mateixa simetria i les seves arestes tenen la mateixa topologia. De fet, és possible construir un nombre infinit de prismes triangulars només variant la relació entre les cares dels triangles i les arestes que els connecten, tots ells amb la mateixa simetria, però amb formes diferents.

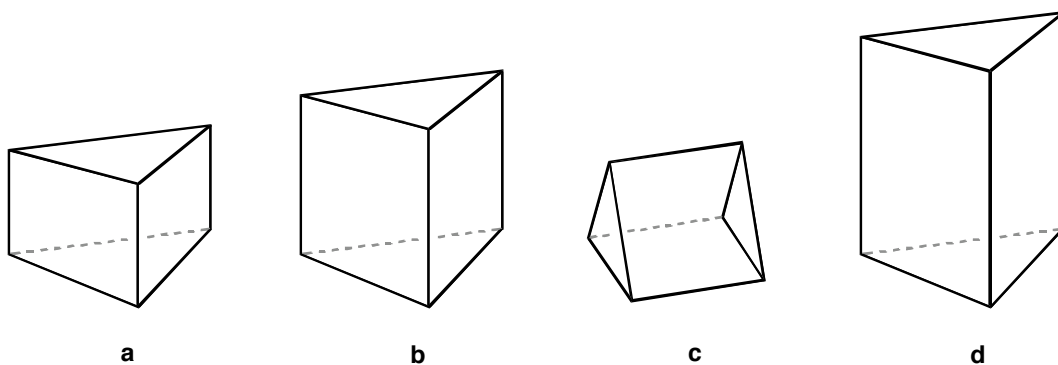
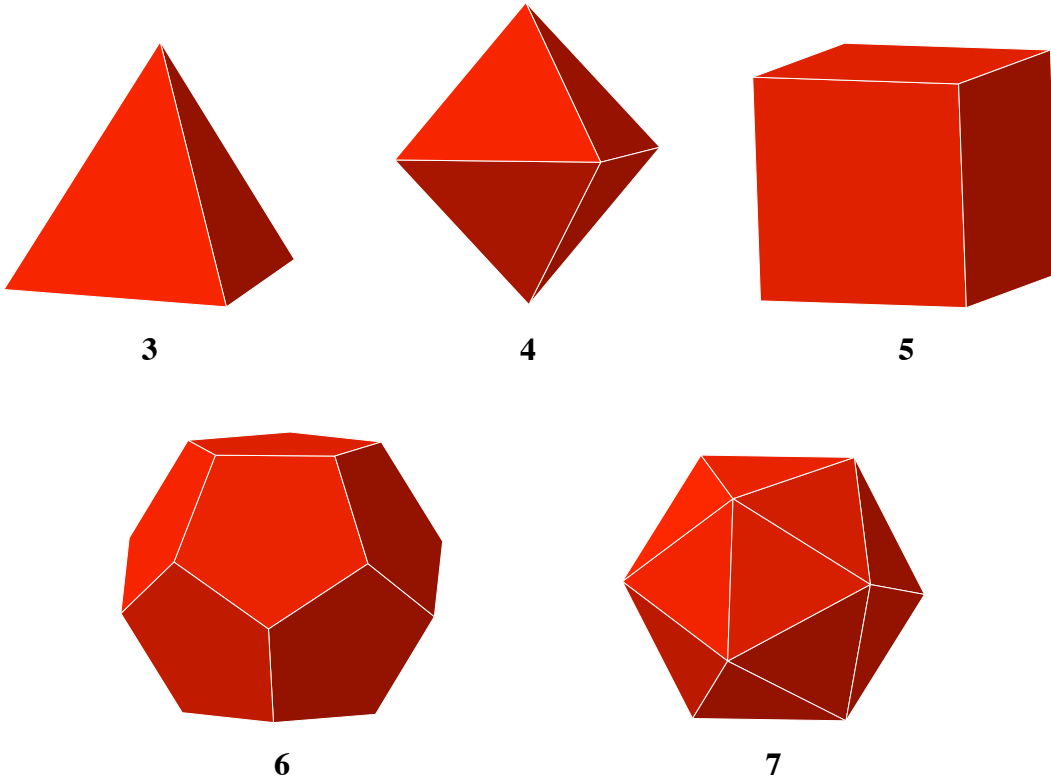


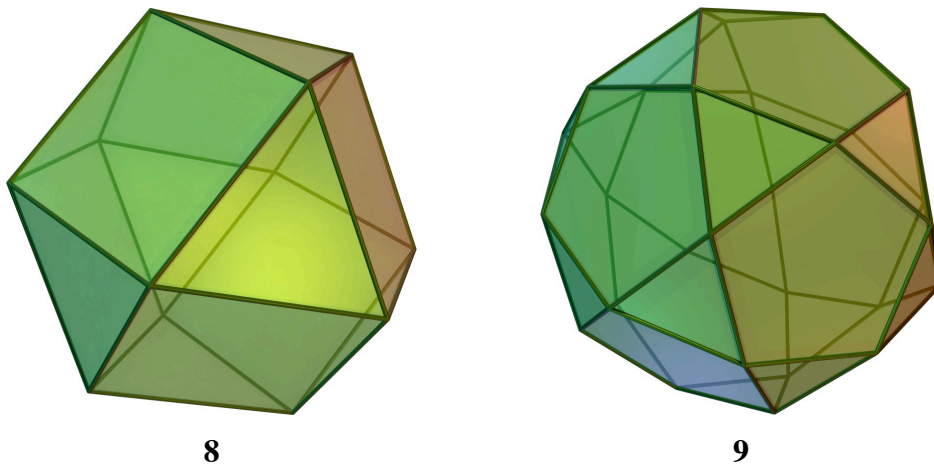
Figura 2. Prismes triangulars amb diferents orientacions i relacions entre arestes.

Així, en general es diu que dos objectes tenen la mateixa forma si difereixen només en la mida, la posició o l'orientació en l'espai. Dit d'una altra manera, dos objectes tenen la mateixa forma si és possible superposar-los mitjançant una combinació d'una translació, una

rotació i un factor isotròpic d'escala. A partir dels dos exemples vistos, es pot concloure que el concepte de forma és més restrictiu que el de simetria. Tot i això hi ha alguns casos en els que forma i simetria són equivalents i aquests es corresponen precisament als poliedres platònics (3-7), ja que, per exemple tots els poliedres amb quatre vèrtexs amb simetria tetraèdrica tenen la mateixa forma i el mateix passa per l'octaedre, el cub, el dodecaedre i l'icosaedre.



Entre els poliedres arquimedians, només per al cuboctaedre (8) i per a l'icosidodecaedre (9) la forma i la simetria són equivalents.



4. Quiralitat

La quiralitat és una propietat estretament relacionada amb la simetria dels objectes i és un dels conceptes amb més relevància en diversos camps de la química i la bioquímica, associat a un ampli ventall de problemes que van des de l'origen de la vida fins als fàrmacs moderns.

En general, un objecte és quiral en l'espai tridimensional si, per traslacions i rotacions, no es pot superposar a la seva imatge especular, i per contraposició, els objectes aquirals són aquells que si que són superposables. Aquesta definició recorda la feta per Lord Kelvin del terme quiralitat, que ja dóna una idea de la naturalesa abstracta del concepte: “Anomeno qualsevol figura geomètrica, o grup de punts, *quiral*, i dic que té *quiralitat*, si la seva imatge en un mirall pla no es pot superposar a ella mateixa”.^[7]

El mot *quiralitat* té el seu origen en l'arrel grega *cheir*, o *cheiros* que significa *mà* i, de fet, la mà humana és un exemple evident d'un objecte quiral. És fàcil deduir que la quiralitat s'anul·la si s'introdueix un pla de simetria, tot i que en realitat, la presència de qualsevol eix impropri S_n , $n = 1, 2, 3, \dots$, elimina la presència de quiralitat.

A partir de la definició donada, s'intueix que la quiralitat és una característica general d'objectes i figures geomètriques, i no depèn de cap connexió amb el món material i les ciències naturals, tot i que aquesta relació sigui de gran importància.^[8] De tota manera, des del descobriment fet per Pasteur^[9] l'any 1848, la idea de quiralitat en ciència ha estat sovint associada a cristalls i molècules.

La química del carboni és un bon exemple per entendre la complexitat de la quiralitat. Els centres quirals només existeixen en carbonis piramidals, tetravalents i amb hibridació sp^3 , i mai per a carbonis sp^2 perfectament plans (tot i que molècules formades per només carbonis sp^2 poden ser quirals). El fet de tenir un carboni tetravalent no és suficient per obtenir quiralitat, i cal que no hi hagi cap parella de grups químics units al carboni que siguin idèntics.

5. Referències

- [1] I. Hargittai, *Symmetry: Unifying Human Understanding*, Pergamon Press, New York, **1986**; I. Hargittai, *Symmetry 2: Unifying Human Understanding*, Pergamon Press, Oxford, **1989**; H. Weyl, *Symmetry*, Princeton University Press, **1983**.
- [2] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1195.
- [3] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 7th ed., Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [4] *Gran Diccionari de la Llengua Catalan*, Enciclopèdia Catalana, S.A., **1999**.
- [5] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Dover Publications, New York, **1993**.
- [6] S. Alvarez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 2209; S. Alvarez, *An. Real Soc. Esp. Quim.* **2003**, 2, 29.
- [7] W. T. Kelvin, *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, C. J. Clay, London, **1904**.
- [8] M. Gardner, *The Ambidextrous Universe*, Basic Books, New York, **1964**.
- [9] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, 24, 442.