

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



4. ESTEREOQUÍMICA DELS POLIEDRES DE VUIT VÈRTEXS

1. Introducció

En aquest capítol es pretén aprofitar la utilitat de les CShM (i les CSM) per realitzar un estudi detallat de les estructures de compostos químics amb àtoms octacoordinats i en general per estructures amb geometries associades a poliedres de vuit vèrtexs. La dificultat en l'anàlisi estereoquímica d'aquestes estructures s'ha fet pal·lès a al llarg dels estudis recollits dues dècades enrera.^[1-4] Revisions més recents se centren, bàsicament, en la descripció dels poliedres característics de vuit vèrtexs i analitzen un nombre limitat d'estructures experimentals.^[5, 6] Per això, sembla adequat realitzar una actualització del conjunt d'estructures amb aquesta estereoquímica, amb les eines que proporcionen les CShM i les CSM.^[7]

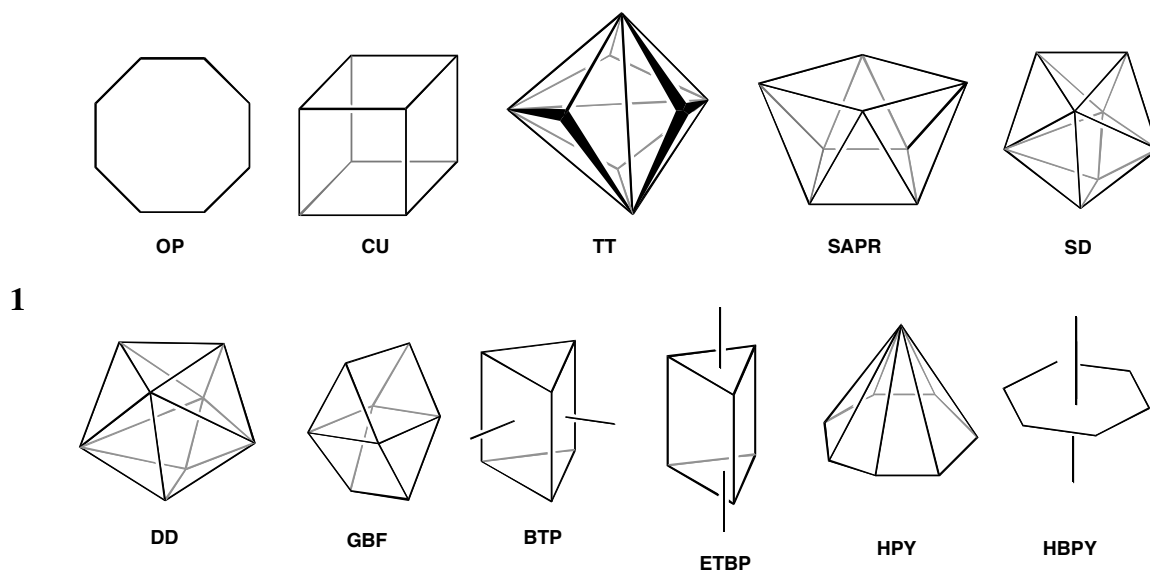
Primerament, es presenta el conjunt de poliedres ideals de vuit vèrtexs utilitzats per a l'estudi estereoquímic i la discussió dels criteris adoptats en l'elecció de les formes de referència. A partir d'aquí, es mostren els resultats de l'aplicació de la metodologia de les CShM per a diferents famílies d'estructures químiques experimentals amb vuit vèrtexs:

- a) poliedres de coordinació en compostos moleculars de metalls de transició, classificats tant per la configuració electrònica del metall com pel tipus de lligand;
- b) poliedres amb enllaços a les arestes, incloent estructures de tipus cubà, clústers metàl·lics i el realgar;
- c) arquitectures supramoleculares octanuclears de metalls de transició;
- d) poliedres de coordinació en estructures infinites de sòlids inorgànics.

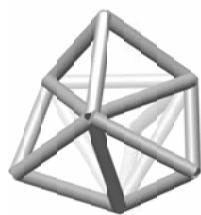
2. Poliedres de referència de vuit vèrtexs

El punt de partida per a l'anàlisi estructural dels compostos amb estructures polièdriques de vuit vèrtexs és l'elecció del conjunt de poliedres de referència. A l'hora de determinar els possibles poliedres de referència es trindran en compte tant els sòlids platònics com els poliedres arquimedians, els prismes i antiprismes, i els poliedres de Johnson.^[8, 9] Els

poliedres de Johnson són aquells que les seves cares són polígons regulars, excepte els platònics, arquimedians, prismes i antiprismes, i formen un conjunt de 92 poliedres.^[9, 10] Els poliedres de referència de vuit vèrtexs es mostren a **1**, on també s'indiquen les abreviatures que s'utilitzaran per a cadascun d'ells al llarg d'aquest treball. El nombre de poliedres de referència considerats és bastant gran, atesa la varietat d'estructures que poden presentar, en general, els compostos amb 8 vèrtexs, i pel fet d'haver obtingut exemples d'estructures químiques per a pràcticament tots ells (excepte per a la piràmide heptagonal). Les característiques principals de les formes ideals s'indiquen a la taula B.1 de l'annex.



L'octàgon regular (**OP**), el cub (**CU**) i el triaquistetraedre (**TT**) tenen formes que estan unívocament definides a partir de la seva simetria (D_{8h} , O_h i T_d respectivament) i, en el cas del **TT**, per la condició de ser el dual del tetraedre truncat. El triaquistetraedre té 12 cares i 18 arestes, i és un poliedre no convex. Presenta dos tipus de vèrtexs a diferents distàncies del centre geomètric; la relació entre aquestes dues distàncies és de 1.218. Aquest poliedre es pot descriure com un tetraedre amb les seves 4 cares cofiades (**2a**), com la superposició de dos tetraedres alternats amb la relació de mides indicada anteriorment (**2b**), o com un cub distorsionat (**2c**).



2a

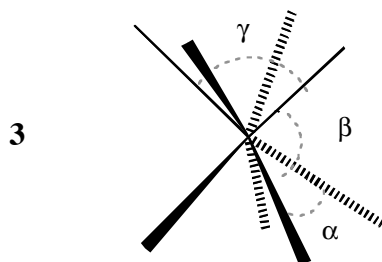


2b



2c

Altres poliedres estan unívocament definits si s'imposa que totes les seves cares siguin polígons regulars, com és el cas dels prismes i antiprismes regulars, així com dels poliedres de Johnson. Aquest és el cas de l'antiprisma quadrat (**SAPR**) que resulta d'aplicar el model d'esferes rígides. Té dotze distàncies L-L iguals ($d_{L-L} = 1.215 \cdot d_{M-L}$) i els angles entre el centre i les diferents parelles de vèrtexs són $\alpha = 74.85^\circ$, $\beta = 85.48^\circ$ i $\gamma = 119.52^\circ$ (**3**). En altres casos, les condicions de simetria fan que el poliedre no pugui ser esfèric (les distàncies del centre del poliedre als vèrtexs no són totes iguals), com en el del girobifastigi (**GBF**), del deltaedre de dotze cares (**SD**) i dels prismes triangulars bicofiat de Johnson (**BTP** i **ETBP**, anomenats prisma triangular biaugmentat i bipiràmide triangular elongada, respectivament). Per a aquests poliedres es consideraran dues versions amb la simetria considerada: un poliedre de Johnson no esfèric (que identifiquem amb el prefix **J-**) i un poliedre esfèric, format per arestes no equivalents (etiquetat amb el prefix **s-**). Com el seu nom indica, el deltaedre de dotze cares (**SD**) és un deltaedre convex format per dotze cares triangulars regulars i que també s'anomena dodecaedre siamès. El girobifastigi (**GBF**), un dels poliedres de Johnson, es pot descriure com la fusió de dos prismes triangulars per una de les cares quadrades, però girats 90° , de tal manera que els seus eixos trigonals siguin perpendiculars. Els poliedres **BTP** o **ETBP** es poden interpretar com a prismes triangulars als que s'han afegit dos vèrtexs. En el **BTP** s'afegeixen dos vèrtexs al centre de dues de les cares quadrades, i en l'**ETBP** s'afegeixen al centre de les dues cares triangulars.



El tercer grup de formes ideals està constituït per aquells poliedres als que s'imposa l'esfericitat (totes les distàncies dels vèrtexs al centre geomètric iguals) mentre es mantingui la simetria corresponent. Aquests són la bipiràmide hexagonal (**HBPY**), el dodecaedre triangular (**DD**, que és la versió esfèrica del deltaedre de dotze cares) i les versions esfèriques corresponents als prismes triangulars bicofiat de Johnson (**s-BTP** i **s-ETBP**). En el cas del dodecaedre triangular, l'esfericitat i la simetria no són suficients per obtenir una definició unívoca del poliedre i s'ha optat per la geometria que s'obté amb el model d'esferes rígides. El dodecaedre té la mateixa topologia i simetria (D_{2d}) que el **SD**, però mentre que el primer és un poliedre esfèric, el segon no. Per altra banda, les cares del **DD** són triangles no regulars, mentre el **SD** està format per cares que són triangles equilàters. La CShM relativa entre **DD** i **SD**, $S(\text{SD}, \text{DD}) = 2.85$, dóna una idea quantitativa de la diferència entre aquestes dues formes. En el cas de la piràmide heptagonal (**HPY**) s'imposa, de manera arbitrària, que si hi ha un àtom central, aquest es trobi al centre de la base heptagonal.

3. Mapes de forma i camins d'interconversió

Els *mapes de forma*^[11] i els *camins de mínima distorsió* corresponents a dues de les possibles estructures de referència que s'han indicat, serviran per analitzar l'estructura dels compostos amb vuit vèrtexs. Una altra de les eines que serà útil per a l'anàlisi estructural serà la *funció de desviació d'un camí*.^[12]

Les CShM entre els diferents poliedres de referència es mostren a la taula B.2 de l'annex. Les mesures respecte el cub i al dodecaedre s'han representat en front les mesures respecte l'antiprisma als corresponents mapes de forma (figura 4.1). En aquests dos mapes s'observa com el dodecaedre triangular (**DD**), el deltaedre de dotze cares (**SD**), l'antiprisma quadrat (**SAPR**) i el prisma triangular bicofiat (**BTP**) es troben molt propers entre ells. Per altra banda, el cub (**CU**) i el triaquistetraedre (**TT**) també es troben molt poc separats. La resta de distàncies entre els poliedres de referència és bastant més gran. En particular hi ha una sèrie d'estructures que estan considerablement separades de la resta: **HBPY**, **HPY**, **GBF**, **ETBP** i **OP**. Es pot veure que la diferència entre les versions esfèrica i de Johnson del prisma triangular bicofiat, **s-BTP** i **J-BTP**, no és menyspreable ($S = 1.439$). La diferència encara és major entre **J-ETBP** i **s-ETBP** ($S = 6.578$).

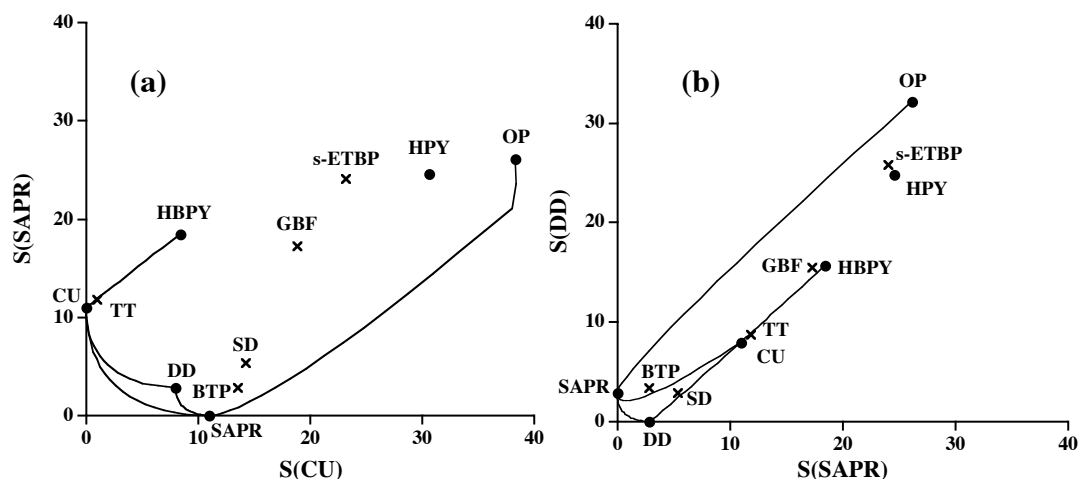


Figura 4.1. Mapes de forma cub/antiprisma (a) i antiprisma/dodecaedre (b), amb les posicions dels poliedres de referència (veure 1) i alguns dels camins d'interconversió.

Als mapes de la figura 4.1 també es representen alguns dels camins entre les diferents estructures de referència. Aquests camins es poden obtenir a partir d'un cert model molecular o a partir de la definició dels *camins de mínima distorsió*.^[12] Cal recordar que, per exemple, sobre el mapa **CU/SAPR** les estructures amb un valor de $S(\text{CU}) = 0$ o $S(\text{SAPR}) = 0$ es poden associar de manera unívoca a aquestes dues formes respectivament. Per altra banda, una estructura que ocupi la posició corresponent a un dels altres poliedres de referència no es pot associar de manera unívoca a aquesta geometria i, simplement, servirà d'indicació, ja que els mapes de forma són una projecció en dues dimensions del conjunt de graus de llibertat, i caldria en aquest cas verificar el valor de la mesura respecte cada poliedre. De la mateixa manera, el fet que el cub aparegui al camí entre el **DD** i la **HBPY** al mapa **DD/SAPR** (figura 4.1b) no significa necessàriament que la interconversió entre els dos poliedres passi a través del **CU**.

4. Estudi dels compostos de metalls de transició

S'ha fet una cerca a la CSD per als compostos amb metalls de transició octacoordinats (veure annex A). La distribució d'aquests compostos al llarg de les sèries dels metalls de transició es mostra a la figura 4.2. Es pot veure que l'octacoordinació és més habitual per als primers grups dels metalls de transició (grups 3-7) de la segona i tercera sèries o per als elements del grup del Zn. L'element que apareix més vegades com a metall octacoordinat en aquesta cerca és el Zr.

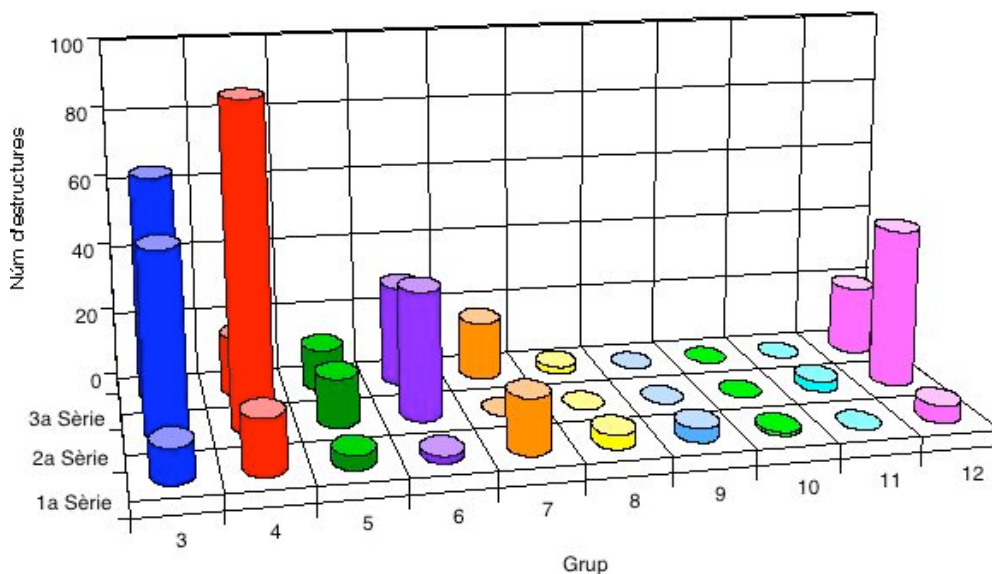


Figura 4.2. Distribució periòdica dels complexos de metalls de transició octacoordinats.

La representació dels 531 fragments al mapa de forma **DD/SAPR** (figura 4.3) dona una visió global de quin és la seva distribució geomètrica. Si es compara amb la figura 7.1, s'observa com la majoria d'estructures es troben a la zona del mapa on apareixen el **SAPR**, el **DD** i la **BTP**. També hi ha un bon nombre d'estructures que semblen estar disposades al llarg de la distorsió del **DD** al **CU** o a la **HBPY**. Es pot veure que no apareixen estructures properes a la piràmide heptagonal o a l'octàgon. Finalment s'observa que hi ha dues estructures que apareixen separades de la resta (a la zona dreta del mapa **SAPR/CU**), just al camí entre el **SAPR** i l'**OC**.

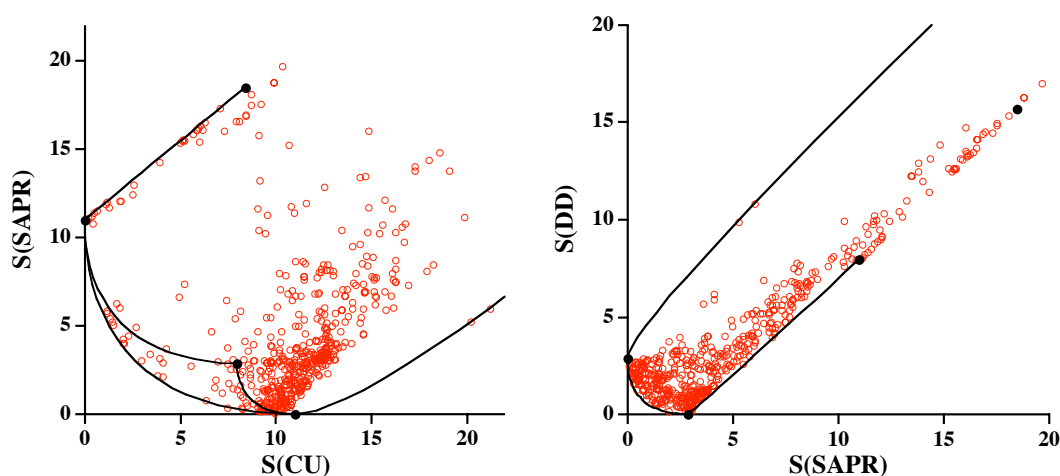


Figura 4.3. Representació dels complexos de metalls de transició octacoordinats en dos mapes de forma. També s'indiquen alguns camins d'interconversió rellevants.

Una de les conclusions que es pot extreure d'aquests mapes de forma és que moltes de les estructures no es poden descriure amb un sol poliedre de referència, i que, per tant, per a una anàlisi més acurada caldrà tenir en compte diferents mapes de forma, a més de les mesures respecte d'altres poliedres o de les desviacions respecte algun dels possibles camins d'interconversió.

Muertterties i Wright^[1] van classificar el conjunt de poliedres de coordinació amb vuit vèrtexs en dos grups: els *poliedres de baixa energia* (**DD**, **SAPT** i **BTP**) i les *estructures d'alta energia* (**ETBP**, **CU**, **HPY** i **HBPY**). Aquesta classificació és coherent amb els coeficients de repulsió electrostàtica calculats per Kepert,^[3] que indiquen que la repulsió entre lligands és inferior en els tres primers poliedres que per a la resta. S'ha realitzat un estudi a partir del model de solapament angular^[13] (AOM) (figura 4.4), que indica que les primeres estructures són les que aporten un millor entorn per als orbitals *d* del metall, deixant com a molt un orbital no enllaçant, mentre que per a la resta de formes hi ha dos orbitals *d* que per simetria no poden intervenir en l'enllaç metall-ligand i que per tant són no enllaçants. La distribució obtinguda pel conjunt de compostos octacoordinats sembla confirmar que el **DD**, el **SAPR** i la **BTP** estan energèticament afavorits, i per tant es farà referència a ells de manera genèrica com a *formes de baixa energia* sempre que es parli de compostos de coordinació.

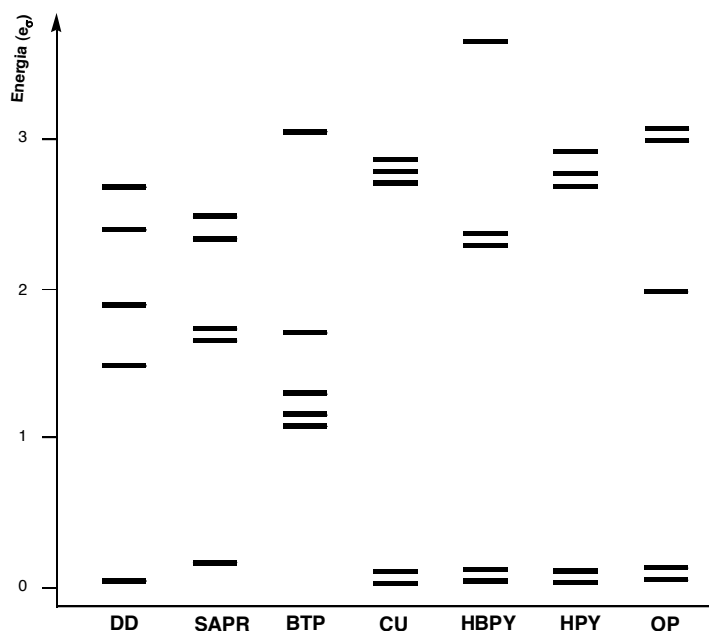


Figura 4.4. Diagrama d'energia (en unitats estàndard e_{σ}) dels orbitals *d* en els diferents entorns octacoordinats a partir del model de solapament angular (AOM) fins a segon ordre.

Calculant les CShM de les estructures experimentals respecte els diferents poliedres de referència és possible, en la majoria de casos, assignar el poliedre que millor descriu l'esfera de coordinació de cadascun dels compostos. Per al conjunt d'estructures a les quals no s'ha pogut assignar, d'una manera clara, cap poliedre de referència, s'ha analitzat si aquestes es troben properes a algun dels possibles camins d'interconversió a partir de les mesures de les desviacions als diferents camins.

Tal com es pot veure a partir de les mesures relatives entre els poliedres de referència (taula B.2 de l'annex), la distància relativa entre les formes de baixa energia és considerablement petita comparada amb la distància amb la resta de poliedres. Per tant, el primer pas per a la classificació del conjunt d'estructures experimentals és intentar associar cadascuna de les estructures o bé amb els poliedres de baixa energia (**LE**) o amb algun dels altres poliedres de referència. El criteri seguit per a l'assignació a un grup determinat ha estat considerar valors de la mesura no superiors a 2.0. Les estructures no classificades, seguint aquest criteri, s'han analitzat per veure si es podien descriure a partir dels diferents camins d'interconversió, amb un marge de tolerància $\Delta(\text{camí}) \leq 0.5$. Les estructures en la regió de baixa energia es poden assignar a un dels tres poliedres a partir d'un criteri més restrictiu ($S(\text{poliedre}) \leq 0.7$) que l'anterior, o a un dels camins entre els tres poliedres (amb $\Delta(\text{camí}) \leq 0.3$). Un cop s'han classificat totes aquestes estructures, resta un 12.9% d'estructures no classificades en cap dels poliedres o camins d'interconversió. Evidentment, els criteris de tolerància que s'han emprat per a aquesta classificació són arbitraris i la porció d'estructures assignades a cada grup pot variar segons quina sigui l'elecció. De totes maneres, s'ha obtingut una visió qualitativa (figura 4.5) de la distribució de les estructures experimentals que no estarà massa afectada pels criteris numèrics escollits.

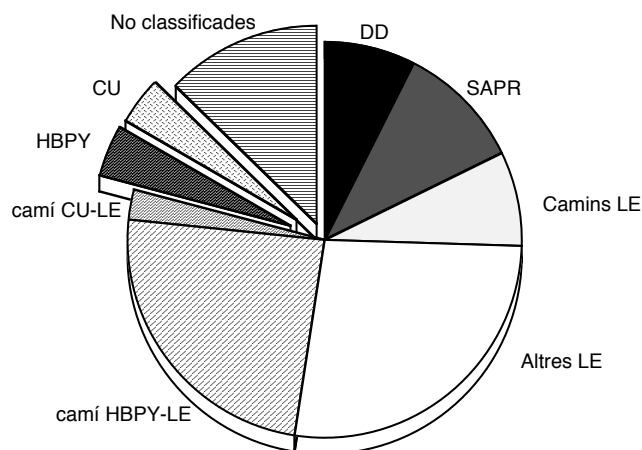


Figura 4.5. Distribució dels poliedres de vuit vèrtexs per als complexos de metalls de transició octacoordinats. **LE** es refereix al conjunt dels poliedres de baixa energia (**DD**, **SAPR** i **BTP**).

De la distribució de la figura 4.5 se'n poden extreure un seguit de conclusions:

- (i) Només un nombre relativament petit d'estructures es poden descriure de manera unívoca com a dodecaedre o com a antiprisma quadrat (7.5 i 10.4% respectivament), mentre que només s'ha obtingut un **BTP** amb el criteri d'assignació emprat.
- (ii) La majoria d'estructures analitzades es troben dins la zona de baixa energia, que compren geometries **DD**, **SAPR**, altres **LE** i els camins entre aquestes, i representen un 52.7% del total.
- (iii) Un gran nombre d'estructures es troben descrites a partir de la definició dels camins d'interconversió (24.1%).
- (iv) Un nombre petit, però no menyspreable, d'estructures es poden descriure com a cubs *gairebé perfectes* (3.8%) o com a bipiràmides hexagonals (4.1%).

També s'ha estudiat la distribució dels complexos octacoordinats segons la configuració electrònica del metall. Els resultats obtinguts venen a confirmar l'anàlisi feta per a la distribució dins la taula periòdica (figura 4.2). La configuració electrònica més habitual per a aquests compostos és la d^0 , tot i que també apareix un nombre considerable d'estructures amb les configuracions d^1 , d^2 i d^{10} . Per a la resta de configuracions el nombre d'estructures és petit. Les estructures amb configuracions entre d^0 i d^2 presenten un comportament estereoquímic similar, amb la majoria d'estructures a la zona corresponent a **SAPR**, **DD** i **BTP (LE)** i en els

seus camins d'interconversió, com es mostra a la figura 4.6a per als compostos d^0 . Per a aquest cas també apareixen algunes estructures amb una geometria de cub, que es corresponen als compostos $[Y^{III}L_2]$ i $[La^{III}L_2]$, on L és un lligand trípede^[14] o un lligand macrocíclic tetradentat.^[15] Moltes de les estructures es troben al camí d'interconversió **SAPR-DD**, cosa que es pot veure al mapa per als compostos d^1 (figura 4.6b). El comportament dels compostos d^{10} és diferent (figura 4.6c). Aproximadament la meitat d'estructures amb aquesta configuració es troben al camí **SAPR-CU**, el 26% es poden classificar com a bipiràmides hexagonals i no s'han observat estructures amb una geometria de dodecaedre.

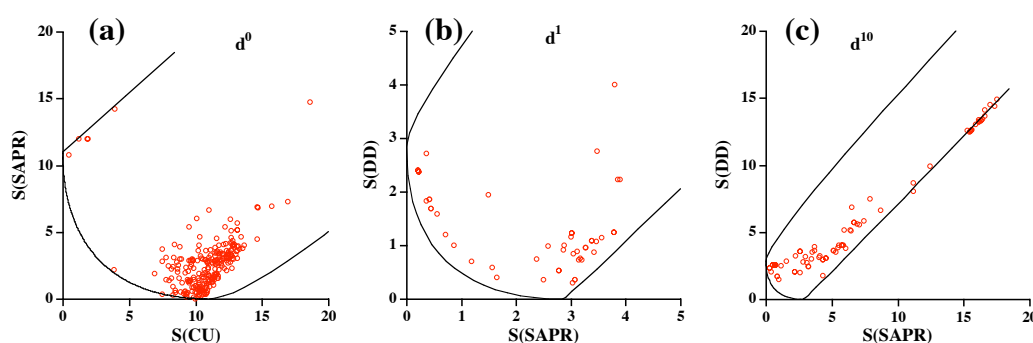


Figura 4.6. Mapes de forma per als complexos de metalls de transició octacoordinats amb diferents configuracions electròniques. Les línies al mapa Antiprisma/Cub (a) representen (d'esquerra a dreta) els camins **CU-HBPY**, **CU-SAPR** i **SAPR-OP**, mentre que als mapes Dodecaedre/Antiprisma (b i c) corresponen als camins **SAPR-OP**, **SAPR-DD** i **DD-HBPY** (veure figura 4.1).

5. Preferències estereoquímiques segons el lligand en complexos de metalls de transició

Un cop analitzada la distribució geomètrica dels complexos de metalls de transició octacoordinats i d'haver estudiat les preferències estructurals segons la configuració electrònica del metall, es mostra un estudi de la influència del lligand en l'estereoquímica d'aquests complexos.

5.1 Octaciano complexos de metalls de transició

La família d'octaciano complexos^[6] constitueix un bon exemple de la variabilitat estructural dels compostos octacoordinats en un cas en que no hi ha restriccions geomètriques degudes a la presència de lligands multidentats. S'ha estudiat un total de 59 estructures

corresponents a 53 compostos de Mo^{IV} , Mo^{V} , W^{IV} , W^{V} , Nb^{III} i Nb^{IV} . Al mapa de forma **SAPR/DD** (figura 4.7a), es pot veure que aquests compostos es troben distribuïts al llarg de tot el camí d'interconversió dels dos poliedres de referència, cosa que queda reflectida en l'estudi de la distribució de les desviacions del camí (figura 4.7b).

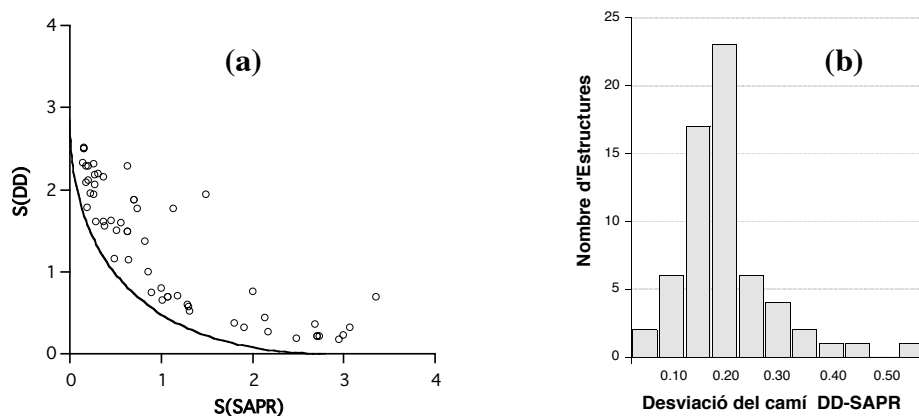
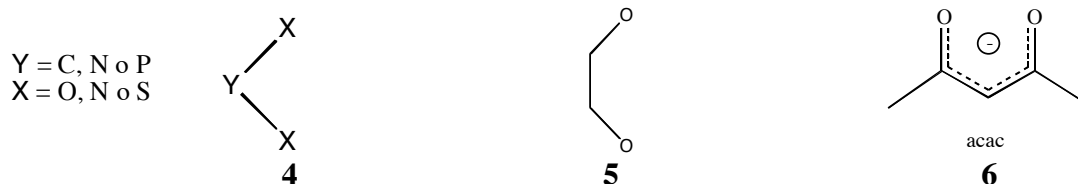


Figura 4.7. Mapa de forma **DD/SAPR** per als octaciano complexos (esquerra) i histograma de la funció de desviació del camí **DD-SAPR** (dreta) pels mateixos compostos.

5.2 Lligands bidentats



S'han estudiat els complexos homolèptics dels lligands bidentats **4-6** de fórmula general $[\text{M}(\text{quel})_4]$, on *quel* = nitrat, ditiocarbamat, oxalat o β -dicetonat, per als quals s'han obtingut 12, 41, 7 i 77 estructures (en aquest últim cas amb metalls no necessàriament de transició), respectivament. El resultat del càlcul de les CShM es mostra al mapa **DD/SAPR** (figura 4.8).

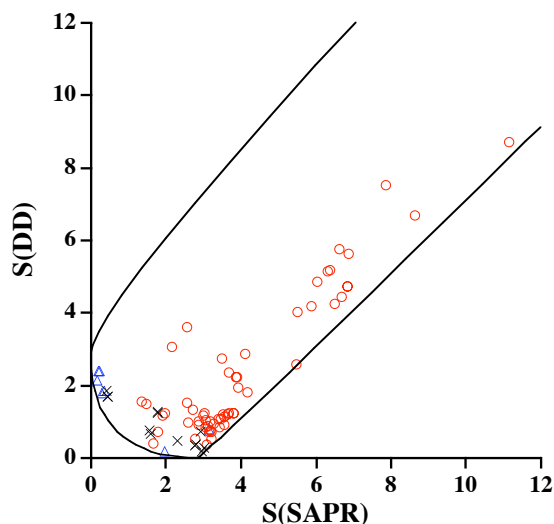
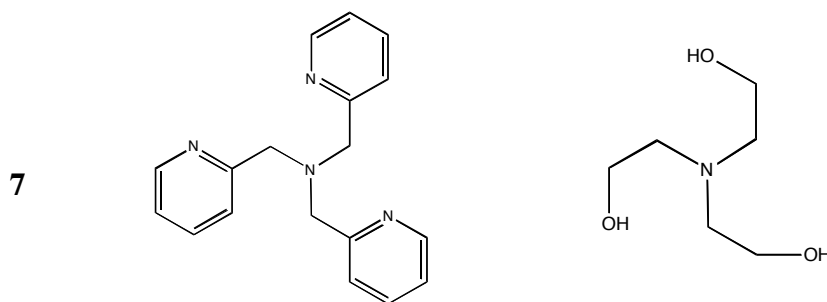


Figura 4.8. Mapa de forma per als complexos tetraquis(bidentat) relatiu al dodecaedre i a l'antiprisma quadrat. Les línies contínues es corresponen (d'esquerra a dreta i de dalt a baix) als camins de mínima distorsió **SAPR-OP**, **SAPR-DD** i **DD-CU-HBPY**. \circ : lligands bidentats amb un angle de mos petit (**4**); \times : lligands tipus oxalat (**5**); \triangle : β -dicetonat (**6**).

Els lligands bidentats amb mos més gran (β -dicetonat **6** i oxalat **5**, amb un mos normalitzat de 1.41 i 1.31, respectivament, per a metalls de la primera sèrie de transició) apareixen com a dodecaedres, antiprismes quadrats o amb geometries intermèdies. Els complexos amb lligands més petits (**4**), com el ditiocarbamat o el nitrat (amb un mos normalitzat de 1.21 i 0.96, respectivament) apareixen com a **DD**, tot i que, en molts casos, es troben distorsionats de manera significativa cap a la geometria de cub degut a la longitud (petita) de les arestes imposada pel lligand, i fins i tot en algun cas s'obté una geometria cúbica. Aquest és el cas de l'entorn de coordinació del Co en dos compostos nonanuclears,^[16] coordinats per la forma doblement desprotonada de la di-2-piridilcetona, $[(2-C_5H_5N)_2CO_2]^{2-}$, amb mesures de forma relatives al cub de 1.66 i 1.82.

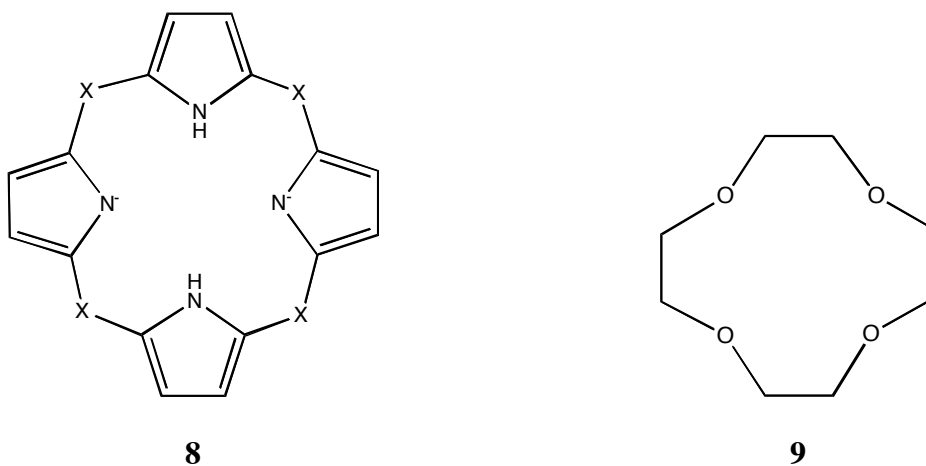
5.3 Lligands trípodés

Els complexos amb lligands trípodés, $[M(\text{trípode})_2]$, amb la topologia indicada a **7**, són relativament comuns (49 estructures trobades). La geometria més freqüent per a aquests compostos és la de **DD** (76%), però també apareix un nombre important d'estructures tipus **CU** (22%), segurament degut a que la simetria trigonal del lligand pot afavorir l'ocupació de 3 vèrtexs veïns del cub.



5.4 Complexos bis(macrocicle tetradentat)

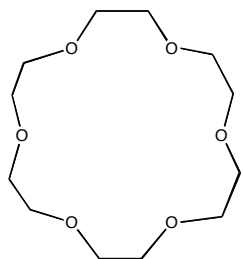
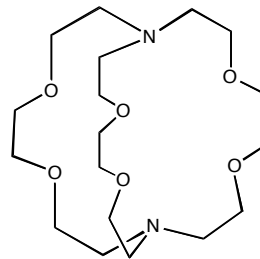
Els complexos amb dos lligands ftalocianat (**8**, X = N) o porfirinat (**8**, X = CH) en general tenen els 4 àtoms de nitrogen coplanars, cosa que fa que les seves estructures siguin de tipus *sandwich*, les quals s'esperaria que presentessin geometria cúbica (si la conformació dels lligands és eclipsada), d'antiprisma quadrat (conformació alternada) o metaprismàtica quadrada (per a angles de rotació intermedis). Les mesures contínues de forma respecte el **CU** i el **SAPR** d'aquests compostos indiquen que la majoria es troben molt propers al **SAPR**, algunes vegades lleugerament distorsionats per la rotació d'un dels macrocicles respecte l'eix tetragonal. Per al cas anàleg dels complexos amb dos lligands corona-O₄ (**9**), els resultats obtinguts són similars, tot i la major flexibilitat del lligand.



5.5 Complexos amb éters corona hexadentats

El lligand corona O₆ (**10**), en principi, pot ocupar 6 posicions coplanars de coordinació del metall, permetent la coordinació de dos lligands més a les posicions axials en una geometria de bipiràmide hexagonal. Els valors de CShM de les 16 estructures corresponents a

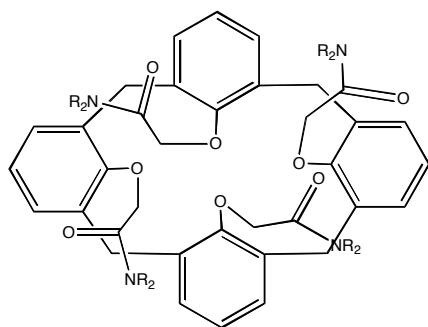
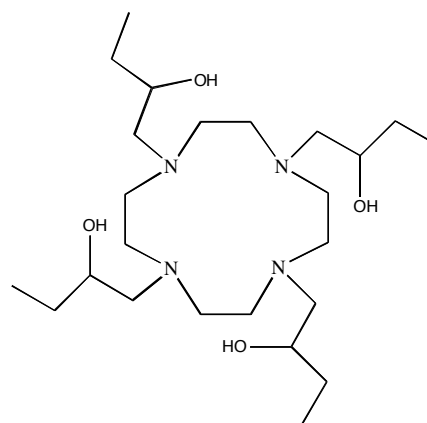
13 compostos de Hg^{II} i Cd^{II} analitzades mostren que la geometria afavorida és la **HBPY**. L'interval de valors de la mesura en què apareixen és relativament baix ($0.2 \leq S(\text{HBPY}) \leq 1.6$).

**10****11**

5.6 Lligands octadentats encapsuladors

La simetria triangular del lligand criptat(222) (**11**) és apropiada per a les geometries de **ETBP** o de **CU**. Perquè la geometria de coordinació tingui la forma de cub és necessària una disposició alternada entre els dos plans que contenen 3 oxigens cadascun. S'han trobat tres estructures corresponents a complexos de Hg^{II} , Cd^{II} i Mn^{II} amb aquest lligand^[17-19] i els tres presenten una geometria propera al cub, amb valors de CShM de 0.01^[19], 0.13^[18] i 1.09^[17] respectivament.

5.7 Lligands octadentats tentaculars

**12****13**

En aquesta família de lligands s'inclouen aquells que presenten un esquelet macrocíclic tetradentat i quatre tentacles amb un àtom donador cadascun. Algun dels exemples d'aquest

tipus de lligands són els calixarens (**12**) i derivats dels tetraaza macrocicles (**13**). Tots els compostos amb aquests lligands (9 estructures amb **12** i 27 amb el lligand **13**), fins i tot quan el metall no és de transició (terres rares, Na^+ , Pb^{2+} o Bi^{3+}), presenten geometries properes al camí d'interconversió entre el **CU** i el **SAPR** ($\Delta \leq 0.08$ per **13**, $0.08 \leq \Delta \leq 0.32$ per **12**).

A la la figura 4.9 es resumeix, d'una manera esquemàtica, el comportament de les famílies de complexos analitzades.

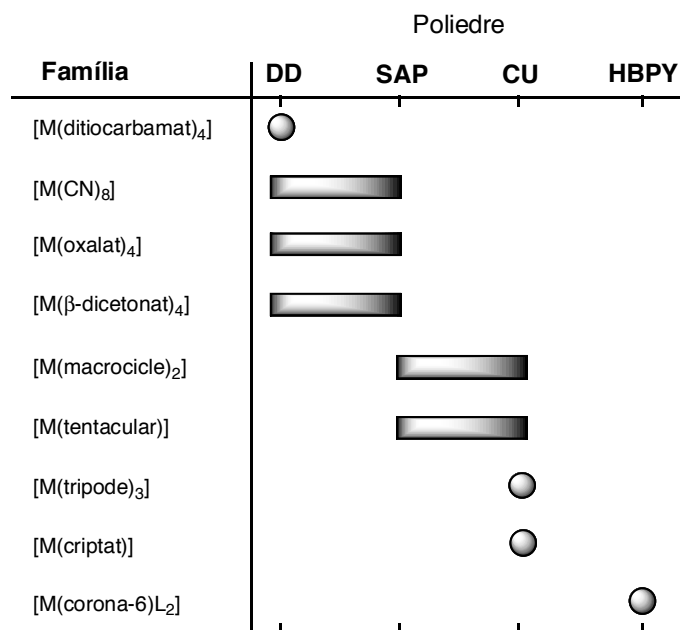


Figura 4.9. Poliedres preferits per les diferents famílies de complexos octacoordinats de metalls de transició, agrupats per lligands. El cercle indica el poliedre preferit, mentre que la barra indica que les estructures es troben pels dos poliedres dels extrems i per les geometries intermèdies al llarg del camí d'interconversió.

5.8 Estructures poc habituals

A més del conjunt d'estructures que d'alguna manera es poden associar a una determinada geometria de referència o als camins d'interconversió entre dos poliedres, l'anàlisi dels mapes de forma permet detectar casos especials. Dos casos interessants^[20] són els compostos $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_4]^{2-}$ i $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, que presenten geometries properes al girobifastigi (**GBF**). Tot i que la seva mesura respecte el **GBF** no és especialment petita (4.29 i 4.34 respectivament), distorsió que es fa evident en observar l'estructura molecular (figura 4.10), el fet que el **GBF** es trobi relativament allunyat de la resta de poliedres de referència (taula B.2 de l'annex) fa que se'ls pugui assignar aquesta forma com la més propera.

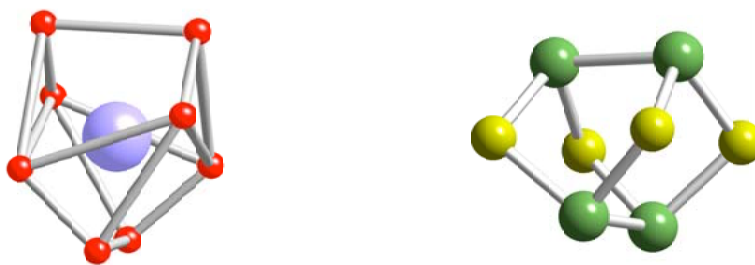


Figura 4.10. Estructures moleculars de $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ (esquerra) i As_4S_4 al realgar (dreta), on es pot veure que la seva forma s'aproxima a la del **GBF** (veure taula B.3 de l'annex).

La geometria octogonal no s'ha trobat per a l'esfera de coordinació de cap dels metalls de transició, però existeixen dues estructures que hi són relativament properes (punts més a la dreta de la figura 4.3a), corresponents als complexos $[\text{MAs}_8]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Nb}^{\text{V}}$ o Mo^{VI}),^[21] on el metall es troba al centre d'un anell no pla de As_8 . Les mesures de la desviació respecte el camí entre l'antiprisma quadrat i l'octàgon indiquen que aquestes dues estructures es troben, amb molta precisió, seguint aquesta distorsió ($\Delta \leq 0.001$ per als dos casos).

6. Poliedres amb enllaços a les arestes

En aquest apartat s'estudien les propietats estructurals d'aquells compostos en què, a diferència dels poliedres de coordinació, les arestes del poliedre es corresponen a enllaços químics.^[8] El cas més representatiu d'aquest tipus de compostos amb 8 vèrtexs és el conjunt d'estructures anomenades cubans,^[22] C_8H_8 , així com els seus derivats i anàlegs del grup 14 amb esquelets Si_8 , Ge_8 o Sn_8 . En aquest cas, totes les arestes estan ocupades per enllaços, però també es pot pensar en altres casos en què només una part de les arestes es corresponguin a enllaços químics. Els anomenarem *poliedres deficients en arestes* i un dels possibles exemples seria el poliedre As_4S_4 en el realgar, en el què només 10 de les 14 arestes del girobifastigi estan ocupades per enllaços As-S (figura 4.10, dreta).

6.1 Cubans

Els cubans formen una àmplia família de compostos que tenen l'alca C_8H_8 com a punt de partida, i en què els vèrtexs del poliedre que forma l'esquelet estan connectats a través de 12 enllaços químics. En un cub regular els angles entre les arestes són de 90° , mentre que els vèrtexs dels cubans estan ocupats per carbonis sp^3 , que prefereixen angles al voltant de 110° .

És raonable, doncs, demanar-se com de cúbics són realment els cubans. Abans d'això, cal distingir entre els homocubans, amb tots els vèrtexs ocupats pel mateix element, i els heterocubans, M_4X_4 , en els que els vèrtexs estan ocupats alternativament per àtoms metàl·lics M i altres elements X , com sofre o oxigen. S'ha trobat un total de 112 estructures d'homocubans E_8 amb $E = C, Al, Si$ o Sn . Els valors de les CShM respecte el cub, confirmen que aquestes estructures es poden considerar com a cubs pràcticament perfectes (les CShM no arriben en cap cas a 0.3 i en la majoria dels casos són inferiors a 0.05).

Entre els heterocubans M_4X_4 de metalls de transició, s'han estudiat un total de 171 oxocubans ($X = O$) i 239 tiocubans ($X = S$). Per a aquesta família apareixen distorsions importants respecte el cub. L'anàlisi amb les CShM indica la presència de dues distorsions principals respecte la geometria cúbica perfecta. A la primera distorsió, les subunitats M_4 i X_4 retenen la forma tetraèdrica, però els dos tetraedres tenen mides diferents, a diferència del que passa per al cub ideal, que es pot considerar com a unió de dos tetraedres amb la mateixa mida. Cal recordar que el triaquistetraedre (**TT**) es pot considerar com a dos tetraedres amb una relació de mides de 1.218 (veure **2b**). Si es representen les CShM relatives al **CU** i al **TT** s'obté una idea més acurada de quina és l'estereoquímica d'aquests compostos (figura 4.11), entre els quals apareix un gran nombre d'estructures properes al cub perfecte, però també un bon conjunt de cubs distorsionats. La distorsió corresponent al camí de mínima distorsió entre el **CU** i el **TT** (figura 4.11, línia contínua) serà la distorsió deguda al canvi de la relació de mides entre els dos tetraedres. A la figura 4.11 s'observa com moltes de les estructures es troben al llarg d'aquest camí, i que per tant la seva distorsió del cub es deu al fet de tenir dos tetraedres amb mides diferents. El segon tipus de distorsió es pot entendre representant la desviació de les estructures al camí **CU-TT** en funció de la mitja de les mesures respecte el tetraedre de les dues subunitats (M_4 i X_4) (figura 4.11, dreta). En aquesta gràfica es pot veure que existeix una bona correlació entre aquests dos paràmetres, cosa que indica que les distorsions que no es deuen a la diferent mida de les subunitats es poden entendre com a distorsions de les subunitats respecte el tetraedre ideal.

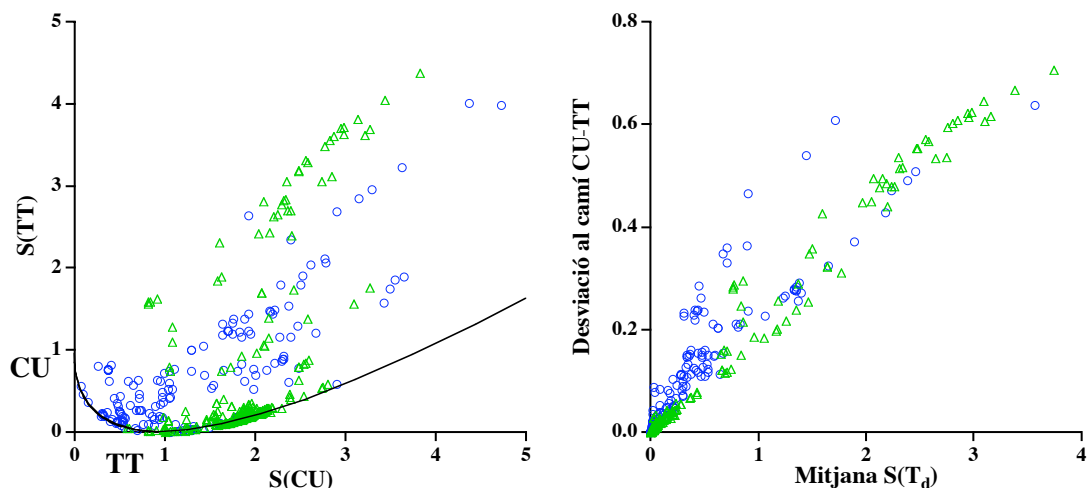


Figura 4.11. Mapa de forma dels heterocubans relatiu al **CU** i al **TT** (esquerra), per a grups M_4O_4 (cercles) i M_4S_4 (triangles), amb la distorsió deguda al canvi de la relació de mides dels dos tetraedres (línia) que va del **CU** fins al **TT** i continua fins a distorsions degudes a diferències de mida més importants entre les unitats tetraèdriques. A la dreta, relació entre la desviació al camí **CU-TT** i la tetraedricitat de les unitats M_4 i X_4 .

Un dels heterocubans amb un especial interès és la unitat Mn_4O_4 , que apareix al centre dels compostos Mn_{12} (*imants unimoleculares*), dels quals se n'han recuperat 28 estructures de la CSD. Una anàlisi de les CShM d'aquests centres en el mateix sentit que l'indicat anteriorment (figura 4.12), mostra clarament que la distorsió present respecte el cub ideal es deu més a la distorsió dels tetraedres (Mn_4 i O_4) que no pas a diferències entre les seves mides. Aquest tipus d'anàlisi pot ser útil pel disseny de nous compostos amb les mateixes propietats magnètiques, atès que l'anisotropia del centre indueix l'anisotropia del compost Mn_{12} , i aquest és un factor determinant per a les propietats de tunelat quàntic de l'spin del sistema.

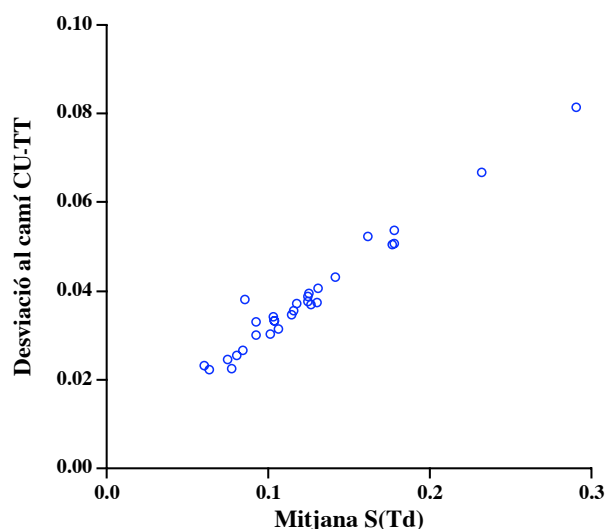


Figura 4.12. Desviació del grup Mn_4O_4 dels compostos de l'imant molecular Mn_{12} respecte el camí d'interconversió **CU-TT**, com a funció de la mitjana de mesures de forma respecte el tetraedre dels fragments Mn_4 i O_4 .

6.2 Girobifastigis

El girobifastigi és un poliedre de Johnson de vuit vèrtexs (**GBF**, **1**) i catorze arestes. En la cerca duta a terme, s'ha trobat una estructura amb catorze enllaços connectant vuit àtoms i amb una geometria molt propera a la del **GBF**, corresponent a $[Cu_8(AsSiMe_3)_4]^{[23]}$ en què els lligands de trimetilsililarseniur estan cofiant les cares quadrades del girobifastigi, actuant com a ponts μ_4 . A més d'aquest compost, s'han identificat dues versions de girobifastigis deficientes en arestes (taula B.3 de l'annex). Un girobifastigi amb 10 enllaços-aresta es troba en les molècules As_4S_4 en el realgar i també en espècies com $P_4(NR)_4^{[24]}$, $(Te_4S_4)^{2+}$,^[25] $Sb(SbR)_4$ o els derivats de triciclo[3.3.0.0^{3,7}]octà (**14**) (dels quals s'han trobat 16 estructures amb valors de CShM entre 8.6 i 9.8, i sempre menors que les mesures respecte altres poliedres de referència). L'altra versió té dotze de les catorze arestes formades per enllaços, com en el cas del falcà (pentaciclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]octà (**15**), $S(GBF) = 8.8$)^[26] (figura 4.13). En totes aquestes molècules, el fet que algunes de les arestes siguin enllaços químics (per tant, distàncies curtes) i d'altres no (distàncies més llargues), significa una pèrdua de la regularitat del poliedre, cosa que fa que s'obtinguin valors de CShM relativament grans respecte el girobifastigi de referència.

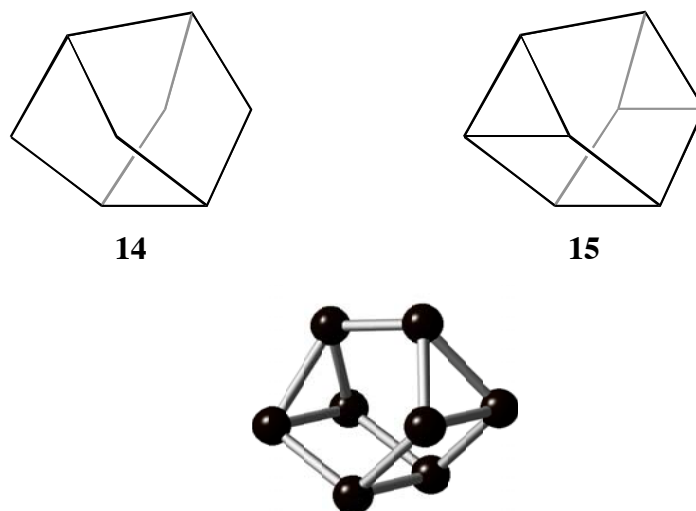


Figura 4.13. Esquelet de carboni del falcà o pentaciclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]octà amb geometria de tipus girobifastigi, tal i com es troba en l'octametil derivat.

6.3 Antiprismes quadrats

La geometria corresponent al **SAPR** apareix de manera molt propera a la idealitat per al clúster Ga₈(fluoren-9-il)₈^[27] amb les seves 16 arestes formades per enllaços Ga-Ga. La seva desviació (petita) respecte el **SAPR** ideal ($S(\text{SAPR}) = 0.22$) reflecteix la diferència entre les distàncies corresponents als enllaços de les cares quadrades (2.516(5) Å) i les corresponents als enllaços que uneixen les dues cares (2.713(5) Å). Tot i que l'antiprisma quadrat no és una forma habitual per als clústers de metalls de transició, les CShM han permès identificar, de manera senzilla, tres exemples amb una forma de **SAPR** quasi perfecta, corresponents a agrupacions [Ni₈]^[28], [Ru₈]^[29] i [Co₈]^[30], que presenten unes CShM respecte el **SAPR** de 0.14, 0.12 i 0.36 respectivament.

7. Arquitectures supramoleculares octanuclears

En aquest cas s'han estudiat les estructures dels compostos amb vuit metalls de transició a la fórmula química obtingudes de la CSD. Per a aquestes s'ha trobat una major diversitat estructural que l'obtinguda per als complexos octacoordinats de metalls de transició, cosa que revela el mapa de forma **SAPR/CU** (figura 4.14) i que es pot veure comparant l'escala d'aquest mapa amb els mapes de la figura 4.3. Un bon exemple d'això és el fet d'haver obtingut una estructura quasi lineal, que correspon al tetràmer de valència mixta de dímers de Pt amb ponts acetamida, en el qual el valor de CShM respecte una cadena regular de 8 àtoms

és només de 0.55. La distorsió present es deu a l'alternança en les distàncies Pt-Pt i a una certa desviació en ziga-zaga respecte la linealitat.

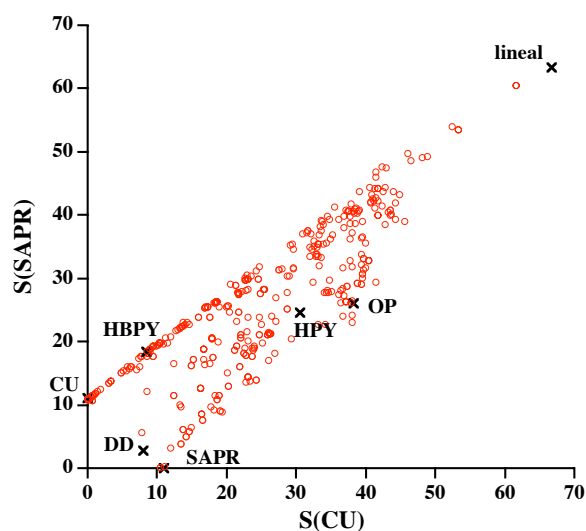


Figura 4.14. Mapa de forma respecte el cub i l'antiprisma quadrat dels compostos octanuclears de metalls de transició. Els cercles es corresponen a les estructures experimentals (obtingudes de la CSD), mentre que les creus indiquen els diferents poliedres de referència amb vuit vèrtexs.

També s'ha identificat l'estructura molecular que millor s'aproxima a un **GBF** ideal (taula B.3 de l'annex), $[\text{Mn}_8\text{Sb}_4(\mu\text{-EtO})_{20}]^{[31]}$ ($S(\text{GBF}) = 0.33$), així com diferents estructures M_8 octogonals, com per exemple el grup Cr_8 en el compost $[\text{Cr}_8\text{F}_8(\text{pivalat})_{16}]^{[32]}$ (figura 4.15). També apareixen estructures amb geometries corresponents al **SAPR** i al **DD** amb diferents graus de distorsió. Un altre cas interessant de composts octanuclears és el del cofactor Fe-Mo a la nitrogenasa, que forma el clúster $\text{Fe}_7\text{Mo}^{[33]}$ amb una geometria molt propera al **J-ETBP**, amb $S(\text{J-ETBP}) = 0.02$.

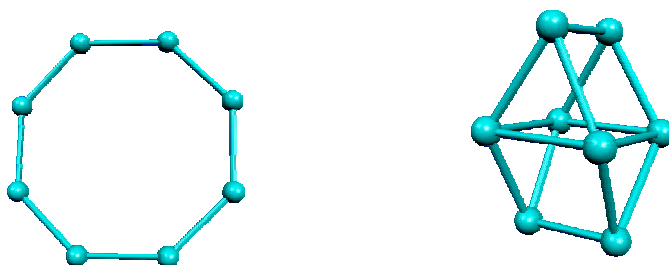


Figura 4.15. Arquitectura supramolecular amb una forma octogonal del grup Cr_8 en $[\text{Cr}_8\text{F}_8(\text{pivalato})_{16}]$ (esquerra) i girobifastigi Mn_8 en $[\text{Mn}_8\text{Sb}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-EtO})_{20}]$ (dreta).

8. Sòlids inorgànics

En aquesta secció es presenta una anàlisi geomètrica d'un conjunt d'estructures de sòlids estesos. Tal i com era d'esperar, per a les estructures en què els cations ocupen les posicions cristal·logràfiques amb una simetria cúbica, com és el cas de l'estructura de fluorita, les CShM respecte el cub són zero (dins la precisió numèrica considerada), com es pot veure a la taula B.4 de l'annex per als compostos CsCl, NaI, CaF₂, ScH, UO₂ i ThO₂.

En la majoria dels casos, l'estudi d'aquests compostos amb les CShM coincideix amb la classificació geomètrica introduïda per Lippard.^[2] Per altra banda, la descripció que apareix a la bibliografia per a algunes estructures, sembla no ser la més adequada després d'una anàlisi emprant les mesures contínues de forma. Aquest és el cas del ZrF₄ i del ZrOCl₂·8H₂O, per als quals s'havia proposat una geometria d'antiprisma quadrat, mentre que les mesures de forma respecte el **DD** (0.60 i 0.63 respectivament) són sensiblement menors que les corresponents al **SAPR** (2.49 i 2.23 respectivament). Un altre cas interessant és el del HfF₄·3H₂O, que havia estat classificat com a antiprisma quadrat, mentre que les mesures de forma ($S(\text{SAPR}) = 1.03$ i $S(\text{DD}) = 1.85$) conjuntament amb la mesura de la desviació al camí d'interconversió **SAPR-DD** ($\Delta = 0.005$), indiquen que la manera més adequada de descriure la seva geometria és com a pràcticament intermèdia entre els dos poliedres i just al camí d'interconversió. És fàcil trobar estructures amb una geometria de coordinació de **BTP** per als compostos sòlids (taula B.4 de l'annex), tot i que apareixen amb distorsions significatives degudes a l'existència d'enllaços entre alguns dels vèrtexs. Per exemple, en el CrAs₂, on els àtoms d'arsenic formen capes (As⁰)₈ d'hexàgons fusionats i cadenes (As⁻)₈. Això fa que hi hagi tres arestes del poliedre de coordinació **BTP** força diferents (figura 4.16): les arestes de cares triangulars cofiants que es corresponen a enllaços As-As (2.69-2.72 Å), les arestes de les cares tetragonals unides per ponts As₃ (3.27 Å) i les arestes corresponents a les bases del prisma triangular, que es corresponen a parells As···As no enllaçats (3.66 Å). La distorsió que en resulta respecte el poliedre de Johnson es reflecteix en la seva mesura $S(\text{J-BTP})$ de 2.71.

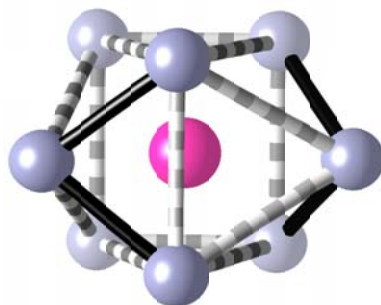


Figura 4.16. Esfera de coordinació tipus **BTP** del Cr en CrAs_2 . Els cilindres en negre corresponen a enllaços químics, mentre que els discontinus només es mostren per facilitar la visualització del poliedre de coordinació.

Una de les estructures de vuit vèrtexs no habitual que apareix per als sòlids estesos és l'**ETBP** (prisma triangular amb dos vèrtexs addicionals als centres de les cares triangulars), com per exemple al ReB_2 . El valor, relativament elevat de CShM trobat per l'esfera de coordinació del Re respecte el poliedre de Johnson ($S(\text{J-ETBP}) = 6.86$) es deu al fet que en aquesta estructura totes les distàncies Re-B són iguals (taula B.4 de l'annex), cosa que fa que sigui molt més propera a la versió esfèrica del poliedre ($S(\text{s-ETBP}) = 0.03$).

El compost Y_2TiO_7 , on l'itri està coordinat per vuit oxigens, és un exemple clar de com la combinació de les mesures de forma i les mesures de desviació d'un camí d'interconversió poden ser de gran utilitat per descriure el poliedre de coordinació d'un compost. Les mesures de forma més petites s'obtenen respecte el cub (2.10) i la bipiràmide hexagonal (2.93). Aquests valors són massa grans com per assignar unívocament l'estructura a una de les dues formes. En canvi, la mesura de la funció de desviació respecte el camí **CU-HBPY** ($\Delta = 0.08$) indica que aquesta és una estructura intermèdia del camí d'interconversió entre ambdós poliedres.

Un altre exemple de la utilitat de les CShM s'aprecia en el cas de les estructures dels granats, compostos estudiats per O'Keefe i Hyde.^[34] Els compostos anomenats granats tenen una fórmula general $\text{A}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$, on A^{II} pot ser Ca, Sc, Mg, Fe o Mn, i M^{III} pot ser Al, Cr o Fe. A la bibliografia, la geometria de coordinació dels ions A^{II} als granats apareix descrita per diferents autors com a “cub oblic”, “antiprisma quadrat distorsionat” o “dodecaedre distorsionat”. Les CShM aporten una visió més clara de la situació. S'ha analitzat la geometria de coordinació d'un conjunt de granats (la majoria amb $\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}$): grossular,

uvarovita, andratita, caotita, majorita, pirop ($A^{\text{II}} = \text{Mg}$), espessartina ($A^{\text{II}} = \text{Mn}$) i un granat de Sc. En cap dels casos estudiats, la geometria del centre AO_8 s'ha pogut assignar de manera clara a un dels poliedres de referència, trobant-se els valors de les mesures respecte el **CU**, el **SAPR** i el **DD** entre 2.4 i 4.7 (taula B.5 de l'annex). En la majoria de casos s'obté un valor bastant petit de la desviació del camí **CU-SAPR** (el valor més gran de la desviació és de 0.14), cosa que indica que aquestes estructures, en general, es troben ben descrites com a estructures intermèdies en el camí entre el cub i l'antiprisma quadrat i, per tant, s'haurien d'anomenar *metaprismes quadrats*. Cal destacar que el conjunt de granats analitzats es troben tots, pràcticament, a la mateixa distància del cub ideal (taula B.5 de l'annex). Una altra observació interessant per als casos de l'andratita i el grossular,^[35] per als quals la difracció de raigs X s'ha realitzat a diferents temperatures, és que els metaprismes AO_8 presenten una certa rotació al voltant de l'eix tetragonal que augmenta amb la temperatura, cosa que fa que a temperatures més altes aparegui una major distorsió respecte la geometria cúbica (figura 4.17).

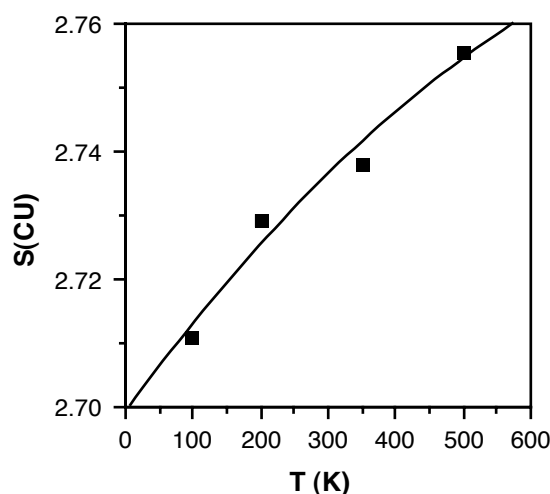


Figura 4.17. Mesures de forma l'andradita respecte el cub en funció de la temperatura per a l'entorn del Ca^{II} en l'andradita.

9. Conclusions

S'han considerat onze poliedres de referència amb vuit vèrtexs en l'estudi estereoquímic d'una gran diversitat d'estructures moleculars i subestructures de sòlids estesos. En l'espai de les formes s'obté una regió en què apareixen agrupats alguns dels poliedres de referència: **DD**, **SD**, **SAPR** i **BTP**, aquests són els poliedres anomenats per Muetterties de baixa energia. En

una altra regió s'obtenen el **CU** i el **TT**, mentre que tota la resta de poliedres de referència apareixen separats tant d'aquestes dues regions com de la resta: **HBPY**, **GBF**, **EBTP**, **HPY** i **OP**.

Per a alguns dels poliedres no hi ha una definició unívoca d'idealitat. En aquests casos s'han considerat dues alternatives a l'hora d'escollir el poliedre de referència: els poliedres de Johnson (amb totes les arestes amb igual longitud, però diferents distàncies entre el centre i els vèrtexs) i els poliedres esfèrics (amb totes les distàncies centre-vèrtex iguals, però no amb totes les arestes iguals). A partir de l'anàlisi feta per a diferents famílies de compostos, s'arriba a la conclusió que els poliedres de Johnson semblen més adequats per a la descripció de les geometries de clústers i d'arquitectures supramoleculares, mentre que els corresponents esfèrics descriuen millor les esferes de coordinació atòmiques.

L'anàlisi de les estructures experimentals de compostos de coordinació de metalls de transició indica que l'octacoordinació és més comuna als primers grups de la segona i la tercera sèries de transició a més del Zn i el Cd. La seva distribució estereoquímica està dominada pels poliedres de baixa energia (**DD**, **BTP** i **SAPR**) i per les geometries al llarg del camí entre aquesta regió (**LE**) i la **HBPY**. Un nombre petit, però significatiu, d'estructures es corresponen al cub (3.8%) o a la bipiràmide hexagonal (4.1%). Les preferències estereoquímiques són diferents segons si la configuració electrònica del metall és entre d^0 i d^2 , en què la majoria d'estructures apareixen en la zona **LE**, algunes d'elles clarament sobre el camí **SAPR-DD**, o si la configuració és d^{10} , en què no apareix la geometria de **DD**. Per a alguns dels complexos octacoordinats s'ha fet una anàlisi de la influència del lligand sobre la geometria de coordinació, i les preferències estereoquímiques obtingudes es mostren a la figura 4.9.

Mentre que els homocubans de C, Al, Si o Sn són molt propers al cub perfecte, per als heterocubans M_4X_4 s'han observat distorsions importants que s'han pogut atribuir a la diferència de mides dels tetraedres M_4 i X_4 o a una desviació d'un o dels dos components respecte la forma tetraèdrica.

L'estudi de les mesures de forma de les esferes de coordinació d'àtoms metàl·lics en sòlids ha permès detectar, en alguns casos, assignacions prèvies imprecises dels poliedres de coordinació. Com a exemple de la utilitat de la funció de desviació a un camí, s'ha vist com

l'esfera de coordinació de l'àtom d'Y en $Y_2Ti_2O_7$ es troba al llarg del camí entre el **CU** i la **HBPY**, a una distància similar respecte els dos poliedres de referència. De la mateixa manera, l'entorn de coordinació dels ions divalents als granats es pot descriure com a metaprisma quadrat (entre el **CU** i el **SAPR**).

En resum, s'ha comprovat com amb les mesures contínues de forma i les funcions de desviació és possible descriure les estructures corresponents a una gran varietat de sistemes químics amb vuit vèrtexs d'una manera acurada. També s'ha vist que aquest mètode d'anàlisi permet detectar fàcilment estructures amb una geometria no habitual. Aquest és el cas de les estructures que s'han descrit com a **GBF**, tant en compostos de coordinació, $[Ce(NO_3)_2Cl_4]^{2-}$ i $[Cd(NO_3)_4]^{2-}$, en l'estructura realgar de As_4S_4 , o en les estructures supramoleculares (Mn_8) i en clústers (Cu_8). De la mateixa manera s'ha identificat un grup Cr_8 amb geometria octogonal i dues geometries $[MA_8]^{n-}$ al camí **SAPR-OP**, així com l'estructura **ETBP** quasi perfecta del clúster Fe_7Mo de la nitrogenasa.

10. Annexes

Annex A. Cerca d'estructures a la CSD (Cambridge Structural Database)

El conjunt d'estructures analitzades s'han obtingut de la versió 5.25 de la base de dades CSD. S'han recuperat els complexos de metalls dels grups periòdics 3-12 i definits a la CSD com a octacoordinats, per als quals s'han fixat una sèrie de restriccions:

- (i) No s'han considerat lligands π enllaçats al metall.
- (ii) No s'han considerat aquelles estructures que presenten desordre o un valor de R superior al 10%.
- (iii) Com a àtoms donadors s'han considerat tots els elements dels grups 14-17 i l'hidrogen.

Sota aquestes condicions s'ha obtingut un total de 531 fragments cristal·logràficament independents corresponents a 501 compostos.

Annex B. Taules

Taula B.1. Noms, abreviatures i característiques principals dels poliedres ideals de vuit vèrtexs utilitzats en aquest treball. El prefix J- es refereix als poliedres de Johnson, i el prefix s- es refereix a la versió esfèrica del poliedre.

Forma Ideal	Abreviatura	Simetria	Cares Regulars	Cares Equiv.	Esfericitat	Arestes Equiv.
Octàgon	OP	D_{8h}	-	-	si	si
Cub	CU	O_h	si	si	si	si
Triaquistetraedre	TT	T_d	no	si	no	no
Antiprisma Quadrat	SAPR	D_{4d}	si	no	si	si
Deltaedre de 12 cares	J-SD	T_d	si	si	no	si
Dodecaedre Triangular	DD	D_{2d}	no	no	imposat	no
Girobifastigi	J-GBF	D_{2d}	si	no	no	si
Prisma Triangular Biaugmentat	J-BTP	C_{2v}	si	no	no	no
Prisma Triangular Biaugmentat	s-BTP	C_{2v}	no	no	imposat	no
Bipiràmide Elongada Triangular	J-ETBP	D_{3h}	si	no	no	no
Prisma Triangular Ext-bicofiat	s-ETBP	D_{3h}	no	no	imposat	no
Piràmide Heptagonal	HPY	D_{7h}	no	no	imposat	no
Bipiràmide Hexagonal	HBPY	D_{6h}	no	no	imposat	no

Taula B.2. Mesures de forma entre els poliedres de referència de 8 vèrtexs.

	SD	SAPR	J-BTP	CU	TT	HBPY	GBF	J-ETBP	HPY	OP
DD	2.847	2.848	3.361	7.952	8.686	15.678	15.461	30.496	24.794	32.135
SD	0	5.362	3.002	14.257	12.669	19.555	10.049	25.962	27.215	30.131
SAPR		0	2.843	10.989	11.838	18.458	17.259	28.515	24.535	26.120
J-BTP			0	13.507	13.073	18.594	13.674	24.959	25.397	28.258
CU				0	0.953	8.395	18.811	25.086	30.612	38.311
TT					0	9.260	19.536	25.675	29.983	38.883
HBPY						0	11.014	27.195	23.666	32.421
GBF							0	25.274	27.472	35.766
J-ETBP								0	26.937	34.936
HPY									0	22.809
OP										0

Taula B.3. Girobifastigis identificats amb valors petits de S(GBF) en comparació a altres poliedres de referència.

Refcode	Compost	Poliedre	enllaços aresta	S(GBF)
Esfères de coordinació				
BEJFAX	[Ce(NO ₃) ₂ Cl ₄] ²⁻	Ce@O ₄ Cl ₄	0	4.24
IDAWOZ	[Cd(NO ₃) ₄] ²⁻	Cd@O ₈	0	4.39
Poliedres amb arestes-enllaç				
EBUNOE	[Cu ₈ (AsSiMe ₃) ₄]	Cu ₈	14	0.67
	Realgar	As ₄ S ₄	10	8.44
	para-realgar	As ₄ S ₄	10	8.36
	P ₄ S ₄	P ₄ S ₄	10	8.72
CEPLOY	P ₄ (Nt-Bu) ₄	P ₄ N ₄	10	8.92
GEJMOX	S ₄ Te ₄ ²⁺	S ₄ Te ₄	10	8.24
NOYWAZ	C ₈ H ₈ O ₂	C ₈	10	8.69
RESRUC	<i>falcà</i> , C ₈ Me ₈	C ₈	12	8.78
Arquitectures Supramoleculares				
YUBLAI	[Mn ₈ Sb ₄ (μ-O) ₄ (μ-EtO) ₂₀]	Mn ₈	0	0.33

Taula B.4. Mesures de forma del poliedre més proper per a àtoms octacoordinats en sòlids estesos.

Àtom	Compost	CShM	Àtom	Compost	CShM
<i>Cub: CU</i>			<i>Prisma Triangular Bicofiat: J-BTP (s-BTP)</i>		
Cs	CsCl	0.00	C	Fe ₃ C	0.26 (0.83)
Na	NaI	0.00	Ta	TaAs ₂	2.53, 2,68 (1.69)
Ca	CaF ₂	0.00	Mo	MoAs ₂	2.63 (1.83)
Sc	ScH ₂	0.00	Os	OsGe ₂	2.64 (1.87)
U	UO ₂	0.00	Cr	CrAs ₂	2.71 (1.78)
Th	ThO ₂	0.00	V	VP ₂	2.78 (1.95)
<i>Piràmide Triangular Elongada: s-ETBP</i>			Cr	CrP ₂	2.93 (2.07)
Re	ReB ₂	0.03	W	WP ₂	3.09 (2.16)
<i>Dodecaedre: DD</i>			<i>Antiprisma Quadrat: SAPR</i>		
Zr	ZrF ₄	0.60	Zr	Zr(IO ₃) ₄	0.08
Zr	ZrOCl ₂ (H ₂ O) ₈	0.63	Ta	Na ₃ TaF ₈	0.14
Zr	Li ₆ BeF ₄ ZrF ₈	0.89	Hf	HfF ₄	0.22
Zr	Zr(SO ₄) ₂ ·5H ₂ O	0.91	Re	K ₂ ReF ₈	0.27
Os	Os ₄ Sn ₁₇	1.35	Cu	CuAl ₂	0.34
Zr	ZrSiO ₄	1.67	Nb	NbSn ₂	0.42
Ti	Ti(NO ₃) ₄	2.00	Rh	RhSn ₃	0.45
<i>Deltaedre 12 cares: SD</i>			Co	CoIn ₂	0.76
C	ScC ₃	0.51	Zr	K ₂ ZrF ₆	0.83
			Hf	HfF ₄ ·3H ₂ O	1.03
			Hf	HfGe ₂	2.89

Taula B.5. Mesures de forma i funcions de desviació per a les esferes de coordinació dels ions Ca^{2+} o Sc^{2+} en granats.

Granat	Cub	Antiprisma Quadrat	Dodecaedre	$\Delta(\text{CU, SAPR})$	$\Delta(\text{CU, DD})$
Andradita	2.73	3.28	3.05	0.03	0.20
Grossular	2.87	3.36	3.12	0.05	0.22
Kaotita	2.56	4.72	3.82	0.12	0.25
Uvarovita	2.84	3.27	3.08	0.04	0.21
Pirop	2.64	3.41	3.04	0.03	0.18
Majorita	3.34	3.95	3.28	0.14	0.34
	3.15	3.53	3.26	0.09	0.30
granat d'Sc	2.42	3.44	3.01	0.01	0.16

11. Referències

- [1] E. L. Muetterties, C. M. Wright, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1967**, *21*, 109.
- [2] S. J. Lippard, *Progr. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 109.
- [3] D. L. Kepert, *Adv. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 179.
- [4] J. K. Burdett, R. Hoffmann, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2553; D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**.
- [5] D. L. Keppert, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford, **1987**; B. W. Clare, D. L. Kepert, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Wiley, Chichester, **1994**.
- [6] J. G. Leipoldt, J. S. Basson, A. Roodt, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 241.
- [7] D. Casanova, M. Lluell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *11*, 1479.
- [8] S. Alvarez, *An. Real Soc. Esp. Quím.* **2003**, *99*, 29.
- [9] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2005**, *13*, 2209.
- [10] P. R. Cromwell, *Polyhedra*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [11] S. Alvarez, Avnir D., M. Lluell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- [12] D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755.
- [13] E. M. Larsen, G. N. LaMar, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 633; J. K. Burdett, *Molecular Shapes*, New York, **1980**.
- [14] J. Liu, Z. Song, L. Wang, J. Zhuang, X. Huang, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 90; A. A. Naiini, V. Young, J. G. Verkade, *Polyhedron* **1995**, *14*, 393; R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M.- Latour, J. Pecaut, *Chem. Commun.* **1999**, 209.
- [15] Z. Wang, K. Sakata, M. Hashimoto, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4451.
- [16] G.S. Papaefstathiou, S.P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardía, X. Solans, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 884; A. Tsohos, S. Dionyssopoulou, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, E.G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 983.
- [17] J. Pickardt, G.-T. Gong, I. Hoffmeister, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, *50*, 993.
- [18] J. Pickardt, B. Kuhn, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 1031.
- [19] K. S. Hagen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 764.
- [20] A. Brandt, Y. M. Kiselev, L. I. Martynenko, *Zh. Neorg. Khim.* **1981**, *26*, 2950; U. Rajalingam, P.A.W. Dean, H.A. Jenkins, M. Jennings, J. M. Hook, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1330.
- [21] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 353; B. W. Eichhorn, S. P. Mattamana, D. R. Gardner, J. C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9708.
- [22] A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry, The Name Game*, Pergamon Press, New York, **1987**.
- [23] J. Besinger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, *627*, 1487.
- [24] D. DuBois, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Chem. Commun.* **1984**, 488.
- [25] R. Faggiani, R.J. Gillespie, J. E. Verkis, *Chem. Commun.* **1988**, 902.
- [26] H. Irganginger, S. Strack, R. Gleiter, S. Brand, *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1145.
- [27] A. Schenpf, G. Stosser, H. Schnockel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2000**, *626*, 1676.
- [28] A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Perego, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 117.

- [29] L. M. Bullock, J. S. Field, R. J. Haines, E. Minshall, M. H. Moore, F. Mulla, D. N. Smit, L. M. Steer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, 429.
- [30] V. G. Albano, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**.
- [31] U. Bemm, R. Norrestam, M. Nygren, G. Westin, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2367.
- [32] N. V. Gerbeleu, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, A. S. Batasanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1990**, 313, 1459.
- [33] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schimid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, 197, 1696.
- [34] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures. I. Patterns and Symmetry*, BookCrafters, Inc. ed., Mineralogical Society of America, Washington D.C., **1996**.
- [35] T. Ambruster, C. A. Geiger, *Eur. J. Miner.* **1993**, 5, 59; C. A. Geiger, T. Ambruster, *Am. Miner.* **1997**, 82, 740; U. Roderhorst, C. A. Geiger, T. Ambruster, *Am. Miner.* **2002**, 87, 542.