

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



CONCLUSIONS

S'ha presentat el marc general de les mesures de semblança (o dissemblança) i també s'ha mostrat un recull estens de diferents mesures presents a la bibliografia. S'han indicat les maneres possibles de classificar el conjunt de mesures i/o índexs i s'han mostrat les eines que poden ajudar a comprendre la informació que cadascuna d'elles aporta a l'estudi de les propietats de forma, simetria o quiralitat moleculars.

A partir de la definició d'una de les possibles mesures emprades en la quantificació del contingut de forma respecte una certa estructura de referència, anomenada mesura contínua de forma (CShM),^[1] i del conjunt d'eines i propietats que d'aquesta se'n deriven, s'ha mostrat com aquestes permeten, d'una manera senzilla i eficient, realitzar estudis estructurals per certs grups de compostos. D'aquesta manera s'han realitzat estudis exhaustius de les propietats estructurals de compostos químics associats a poliedres de set^[2] i vuit^[3] vèrtexs. També s'ha presentat l'anàlisi geomètrica al llarg de la reacció de transferència de protó entre el catió amoni i l'anió $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.^[4]

S'ha realitzat un estudi de dues de les mesures de les propietats de simetria referents a les coordenades atòmiques de compostos químics, les CSM^[5] i l'SI. En aquest treball s'ha presentat per primera vegada aquesta segona mesura (l'índex de simetria). S'han definit i desenvolupat els elements característics d'aquestes dues mesures. També s'ha realitzat una comparació entre les dues mesures per interpretar la informació provinent de cadascuna. Els exemples presentats mostren prou clarament quines són les similituds i les diferències entre elles.

Dins el treball realitzat no s'hauria d'obviar el desenvolupament del programa informàtic *SHAPE*^[6] per al càlcul de les CShM, l'SI i les diferents variables introduïdes com són la desviació a un camí, la coordenada generalitzada d'interconversió, les constants i els angles de forma, etc. Totes elles fan possible un estudi estructural molt acurat d'un gran nombre d'estructures, que es poden tractar i manipular de manera eficient i amb un temps de càlcul més que acceptable. Un bon exemple d'això són els estudis realitzats corresponents als compostos de metalls de transició associats a poliedres amb 7 i 8 vèrtexs que s'han mostrat anteriorment, però també ho són altres treballs que s'han realitzat seguint la mateixa

metodologia i amb l'ús del mateix programa de càlcul (*SHAPE*) amb complexos tetra,^[7] penta^[8] i hexacoordinats^[1] de metalls de transició. M'agradaria destacar aquí, que per al cas dels complexos tetracoordinats^[7] es va treballar sobre un conjunt d'unes 13000 estructures obtingudes de la CSD,^[9] per les quals es feren mesures de forma corresponents a diferents estructures de referència, es mesuraren desviacions per alguns dels camins d'interconversió i s'establiren criteris per a una classificació estructural d'aquest grup de compostos inorgànics tan estens. Aquest exemple il·lustra d'una manera prou gràfica l'eficiència de la metodologia i del programa informàtic emprats.

Finalment s'ha mostrat una introducció a l'estudi de les propietats de simetria de la densitat electrònica molecular. S'han mostrat breument els aspectes teòrics associats a la metodologia de la mesura introduïda, l'ESI, així com les motivacions que portaren a la seva definició i desenvolupament. S'han mostrat alguns exemples de l'aplicació de l'ESI en l'estudi de la simetria d'inversió i també s'ha comparat la informació que aquest índex aporta amb les mesures corresponents a les propietats de simetria de les posicions atòmiques realitzades amb l'SI. Per aquests estudis ha estat necessari el desenvolupament d'un codi informàtic que permetés el càlcul de les integrals presents en l'expressió que defineix l'ESI.

El treball que aquí es presenta no pretén ser un punt i apart, i a partir d'ell es desprenen (o s'haurien de desprendre) un seguit d'estudis que completin i/o ampliïn els estudis realitzats. Les possibilitats futures dins aquest camp són múltiples i alguns dels estudis podrien anar encaminats en les direccions que s'indiquen a continuació:

- (i) Aplicació de les CShM i l'SI o les CSM a l'estudi de complexos de metalls de transició amb nombres de coordinació superiors a vuit, i en general a l'estudi estructural de compostos químics associats a poliedres amb nou o més vèrtexs.
- (ii) Estudis corresponents a diferents relacions estructura/propietat emprant alguna (o algunes) de les eines que aquí s'han mostrat.
- (iii) Desenvolupament de les mesures de les propietats de simetria amb l'SI que permeti realitzar mesures per a qualsevol element o conjunt d'elements de simetria per tal de definir d'una manera coherent una mesura respecte un grup puntal de simetria.

- (iv) Ampliació dels estudis de les propietats de simetria de la densitat electrònica a altres operacions de simetria (reflexió, rotacions pròpies i impròpies), així com dels algorismes i la implementació d'aquests en un codi informàtic que permeti el càlcul dels ESI de la manera més eficient possible.

Val a dir que molts d'aquests treballs ja s'estan duent a terme en l'actualitat i cal esperar que en un futur (no molt llunyà) han d'aparèixer els fruits d'aquests estudis que ajudaran a clarificà encara més tot el que aquí s'ha presentat.

Referències

- [1] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, 26, 996.
- [2] D. Casanova, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2003**, 9, 1281.
- [3] D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 11, 1479.
- [4] D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, a impressió.
- [5] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7843.
- [6] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Avnir, in *SHAPE*, v1.1b ed., Barcelona, **2004**.
- [7] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 190.
- [8] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, 8, 31.