

# Poliedros y sus distorsiones en la descripción de la estructura molecular y en el diseño de edificios supramoleculares

## RESUMEN

**A**unque los químicos están muy familiarizados con los poliedros platónicos, especialmente el tetraedro y el octaedro, otros poliedros semiregulares gozan de mucha menos popularidad. En este artículo se muestra cómo aparecen poliedros interesantes en las estructuras moleculares y supramoleculares de diversos campos de la Química, y cómo un mejor conocimiento de la geometría de los diversos poliedros (como algunos de los 92 poliedros de Johnson) y de las relaciones existentes entre ellos puede ser de gran utilidad para la comprensión y el diseño de estructuras complejas. El reconocimiento de agrupaciones poliédricas dentro de una determinada estructura compleja, sin embargo, no siempre es fácil, por lo que se dan algunas ideas introductorias sobre el uso de las medidas de simetría continua de Avnir para el estudio sistemático de la estereoquímica en grandes familias de compuestos, realizados con ayuda de bases de datos estructurales.

*... e delectarassi cō varie questione de secretissima scientia.*

Fra Luca Pacioli, *De divina proportione* (1509)

## INTRODUCCION

Una de las idealizaciones más extendidas y útiles de una estructura molecular o supramolecular consiste en asociar las posiciones de un conjunto de átomos a los vértices de un poliedro convexo. Aunque ya Platón relacionaba poliedros regulares con los cuatro



Santiago Alvarez

Departament de Química Inorgànica y Centre de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona

*elementos* (cubo = tierra, octaedro = aire, tetraedro = fuego e icosaedro = agua) el uso que hacemos actualmente de los poliedros en química para representar la estructura molecular aparece cuando Van't Hoff y Le Bel proponen la estructura tetraédrica del carbono en las moléculas orgánicas, complementado poco después por la introducción del octaedro para los metales de transición por Alfred Werner. En la actualidad no podemos concebir la descripción estructural de sólidos inorgánicos, de boranos o carboranos, de clústers metálicos o de complejos de coordinación, sin recurrir a estos objetos geométricos. También en el siglo XX la química orgánica persiguió con ahínco la síntesis de moléculas poliédricas como el cubano o el dodecaedro. Más recientemente, la síntesis del buckminsterfullereno y el ensamblaje de arquitecturas supramoleculares complejas de alta simetría han redoblado el interés de los químicos por los poliedros. Sin embargo, frecuentemente nos encontramos con dos problemas de difícil resolución: (1) Cuando una estructura no coincide exactamente con un poliedro ideal, la descripción suele ser enormemente ambigua (hablamos de un octaedro "ligeramente distorsionado" o "fuertemente distorsionado"). (2) A menudo no es trivial escoger el poliedro que mejor

describe una estructura. Por ejemplo, la geometría de los ocho átomos de oxígeno coordinados al  $\text{Ca}^{2+}$  en la estructura del granate, se encuentra descrita<sup>1</sup> como un "cubo torcido", como un "antiprisma cuadrado distorsionado" o como un "dodecaedro distorsionado".

En este trabajo se pretende mostrar cómo el conocimiento de algunas nociones de geometría de poliedros puede ser de gran utilidad para facilitar la descripción de las estructuras de diferentes familias de moléculas, así como para diseñar estructuras complejas con formas deseadas. Para ello se ofrecerá una perspectiva de diferentes tipos de sistemas moleculares y supramoleculares en que las formas poliédricas están presentes. La última parte del artículo trata de las medidas de simetría continua como herramienta que permite decidir qué poliedro es el más adecuado como descriptor estereoquímico de una determinada estructura.

## FAMILIAS DE POLIEDROS

*...aperçut avec horreur l'horizon de sa pensée s'élargir confusément en cercles concentriques, à l'apparition matinale du rythmique pétrissage d'un sac icosaèdre, contre son parapet calcaire!*

*(¡vivió con horror ensancharse el horizonte de su pensamiento en círculos concéntricos ante la aparición matinal del rítmico golpeteo de un saco icosaedro contra su parapeto calcáreo!)*

Isidore Ducasse, *Les Chants de Maldoror* (Chant VI)

Los poliedros más fascinantes, los

platónicos (tetraedro, cubo, octaedro, dodecaedro e icosaedro), se caracterizan por tener todas sus caras formadas por polígonos regulares equivalentes, todos sus vértices equivalentes y todas sus aristas equivalentes, perteneciendo todos ellos a los grupos puntuales de mayor simetría, tetraédrico, octaédrico o icosaédrico. La fascinación por la simetría de estos poliedros es una constante a lo largo de la historia,<sup>2-4</sup> ya que se han documentado ejemplos de objetos con formas poliédricas regulares (Fig. 1) datados en 2000 A.C.<sup>5</sup> Es, sin embargo, de la Grecia clásica que hemos heredado el estudio sistemático de la geometría de los sólidos regulares.<sup>3</sup> El tetraedro, el octaedro y el cubo eran seguramente conocidos de los pitagóricos, hacia 480 A.C. A uno de ellos, Hipaso de Metaponto, se atribuye el haber desvelado los secretos del dodecaedro, razón por la cual fué arrojado al mar según la leyenda. Los cinco poliedros regulares se conocen como sólidos platónicos porque Platón los describe en detalle en el *Timeo* (uno de sus *Diálogos*, datado alrededor de 370 A.C.). Parece ser que el filósofo adquirió dichos conocimientos de Teeteto, de quien tenemos noticia fundamentalmente a partir del texto del mismo nombre escrito por Platón. Euclides (300 A.C.), en el libro XIII de los *Elementos*, completó la labor estableciendo los principios geométricos básicos de estos cinco poliedros.



La segunda familia de poliedros de alta simetría la forman los sólidos arquimedianos.<sup>6-9</sup> Esta serie de 15 poliedros se caracteriza por poseer también todos los vértices equivalentes y estar formadas sus caras

**Tabla 1.** Clasificación de diversas familias de poliedros convexos según la regularidad de sus caras y según la equivalencia de sus componentes: isoédricos (caras equivalentes), isogonales (vértices equivalentes) e isotoxales (aristas equivalentes).

Familia	caras regulares	isoédricos (caras)	isogonales (vértices)	isotoxales (aristas) <sup>a</sup>
Platónicos	4	4	4	4
Arquimedianos	4	-	4	b
Prismas	4	-	4	-
Antiprismas	4	-	4	-
Metaprismas	-	-	4	-
Bipirámides	c	4	-	-
Pirámides	d	-	-	-
Trapezoedros	-	4	-	-
Johnson	4	e	-	-
Catalan	-	4	-	f

(<sup>a</sup>) En poliedros de caras regulares, aunque las aristas no sean todas equivalentes, tienen todas la misma longitud. (<sup>b</sup>) Entre los poliedros arquimedianos sólo el cuboctaedro y el icosidodecaedro tienen todas las aristas equivalentes. (<sup>c</sup>) Sólo la bipirámide trigonal y la bipirámide pentagonal pueden tener caras regulares (la bipirámide cuadrada es de hecho un poliedro platónico) (<sup>d</sup>) Sólo la pirámide cuadrada y la pentagonal pueden tener todas las caras regulares. (<sup>e</sup>) De entre los sólidos de Johnson sólo cinco son isoédricos: la bipirámide trigonal (J12), la bipirámide pentagonal (J13), la bipirámide cuadrada giroelongada (J17), el prisma trigonal triaumentado (J51) y el disfenoido romo (J84). (<sup>f</sup>) Entre los poliedros de Catalan sólo el dodecaedro rómbico y el triacontaedro rómbico tienen todas las aristas equivalentes.

por polígonos regulares, si bien de más de un tipo. Sólo en dos de ellos son todas las aristas equivalentes. La inequivalencia de caras y aristas (Tabla 1) hace que se les llame también *semiregulares*. Todos ellos pertenecen a los mismos grupos puntuales de simetría que los poliedros platónicos, con los que guardan estrecha relación. Por ejemplo, los poliedros truncados pueden generarse a partir de sus predecesores substituyendo cada vértice por un triángulo equilátero. Un dato interesante es que dos poliedros arquimedianos, el *cubo romo* y el *dodecaedro romo* (también llamados *chatos*) son disimétricos y por lo tanto tienen dos enantiómeros cada uno. Los sólidos arquimedianos deben su nombre a haber sido descritos por Arquímedes (~200 A.C.), aunque sólo nos han llegado referencias de segunda mano (Herón de Alejandría y Papo de Alejandría) de sus escritos al respecto. De los clásicos griegos, la geometría de estos poliedros pasó al mundo musulmán a través de traducciones durante los siglos VIII a IX, destacando la descripción de poliedros platónicos y arquimedianos de Abu'l-Wafa (Bagdad, 940-988). La mayoría de

los poliedros arquimedianos fueron recuperados por artistas del Renacimiento, excepto el dodecaedro romo que fue descrito por Kepler. Entre ellos podemos destacar a Luca Pacioli, discípulo de Piero della Francesca, quien publicó *De Divina Proportione* (1509), obra en la que describe con detalle numerosos poliedros y las relaciones entre ellos, con unas ilustraciones clásicas atribuidas a Leonardo da Vinci. La edición revisada de 1538 del libro de Albrecht Dürer, *Underweysung der Messung*, contiene la primera representación del cuboctaedro truncado y del cubo romo. Por último, aún sin ser exhaustivos, no podemos dejar de mencionar la obra de Wenzel Jamnitzer, *Perspectiva Corporum Regularium* (1568), una auténtica orgía de poliedros.<sup>10</sup> No mucho más tarde, a principios del siglo XVII, se registran los primeros estudios sobre poliedros en China y Japón.<sup>11</sup>

Otros sólidos semiregulares son los prismas y antiprismas, en los que  $2n$  vértices son equivalentes y todas las caras están formadas por polígonos regulares. También tienen todos sus vértices equivalentes los

**Tabla 2.** Algunos poliedros de Johnson empleados para describir la esfera de coordinación de un metal, la estructura de un clúster metálico, un poliedro de ligandos en clúster o un agregado supramolecular, en orden creciente de número de vértices.

V	Poliedro	Ejemplo
5	J1 pirámide cuadrada	[CoH <sub>5</sub> ] <sup>4-</sup>
5	J12 bipirámide trigonal	[Mn(CO) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>
6	J2 pirámide pentagonal	[Cu(NCS) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>
7	J13 bipirámide pentagonal	[Ni(N <sub>5</sub> -macrociclo) <sub>2</sub> ]
7	J49 prisma trigonal aumentado	[W(CNBu) <sub>7</sub> ] <sup>2+</sup>
8	J26 girobifastigio	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
8	J50 prisma trigonal biaumentado	NbS <sub>3</sub> , MoAs <sub>2</sub>
8	J84 disenoide romo (dodecaedro siamés)	[Mo(CN) <sub>4</sub> (CNMe) <sub>4</sub> ]
9	J51 prisma trigonal triaumentado	Fe <sub>3</sub> C (cementita)
10	J86 esfenocorona	Nd en [Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OPR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
12	J27 ortobicúpula trigonal	M <sub>12</sub> en XM <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (β-Keggin)
16	J28 ortobicúpula cuadrada	C <sub>16</sub> en [Re <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>16</sub> ]
16	J85 antiprisma cuadrado romo	C <sub>16</sub> en [Ni <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> -CO) <sub>8</sub> (CO) <sub>8</sub> ]
18	J35 ortobicúpula trigonal elongada	C <sub>18</sub> en [Os <sub>6</sub> P(CO) <sub>18</sub> ] <sup>-</sup> ; M <sub>18</sub> en X <sub>2</sub> M <sub>18</sub> O <sub>62</sub>
18	J36 girobicúpula trigonal elongada	M <sub>18</sub> en X <sub>2</sub> M <sub>18</sub> O <sub>62</sub> (Dawson)
24	J37 girobicúpula tetragonal elongada	(μ <sub>3</sub> -O) <sub>24</sub> en [H <sub>7</sub> V <sub>18</sub> O <sub>42</sub> (X)] <sup>y-</sup>

metaprismas, figuras formadas por dos caras  $n$ -gonales paralelas giradas una respecto de la otra cualquier ángulo que no sea un múltiplo entero de  $\pi/n$  (múltiplos pares corresponderían al prisma, múltiplos impares al antiprisma). A diferencia de prismas y antiprismas, los metaprismas tienen caras que no son polígonos regulares. Mientras que los prismas pertenecen a los grupos puntuales de simetría  $D_{nh}$  y los antiprismas a los grupos  $D_{nd}$ , los metaprismas pertenecen a los grupos disimétricos  $D_n$  y son, por tanto, quirales.<sup>12</sup>

A pesar del atractivo de los poliedros *isogonales* (aquellos cuyos vértices son todos equivalentes), no existen poliedros platónicos o arquimedianos con 5, 7, 9, 10, 11, 14... vértices. Para números de vértices pares tenemos los prismas, pero para números impares de vértices debemos recurrir a poliedros no isogonales como las bipirámides o el conjunto de *poliedros de Johnson*.<sup>8,13</sup> Los poliedros de Johnson (enumerados de J1 a J92) son todos aquellos cuyas caras son polígonos regulares y cuyas aristas tienen todas la misma longitud, exceptuando los platónicos, los arquimedianos, los prismas y los

antiprismas. Zallenger demostró que existen tan sólo 92 poliedros en esta familia, de los cuales en la **Tabla 2** se recogen algunos ejemplos. Entre ellos se encuentran cinco parejas enantioméricas de poliedros quirales. Debe observarse aquí que entre los poliedros de Johnson aparecen dos pirámides y dos bipirámides, las únicas cuyas caras laterales pueden ser triángulos equiláteros. En nuestro pequeño catálogo de poliedros (**Tabla 1**) se incluye el caso más general de las pirámides y bipirámides cuyas caras laterales son triángulos isósceles.

Un criterio de clasificación de poliedros utilizado con cierta frecuencia en química incluye en una misma familia, la de los *deltaedros*, a todos aquellos cuyas caras están formadas por triángulos equiláteros. En ella se incluyen poliedros regulares como el tetraedro, el octaedro y el icosaedro, pero también sólidos irregulares como el *disenoide romo* (J84, también llamado *dodecaedro siamés* o *dodecaedro triangular*) que posee ocho vértices y resulta muy útil como descriptor de la estereoquímica de muchos compuestos octacoordinados de metales de transición.<sup>14</sup> Como este criterio de clasificación es ambiguo, ya

que reúne poliedros de diferentes características, evitaremos su uso en este artículo.

## POLIEDROS MOLECULARES SIMPLES

*No vull parlar-vos d'obsidians tallants ni de piràmides asteques... puríssims octàedres, secrets tetràedres li ofrenen la proporció encesa de les simetries*

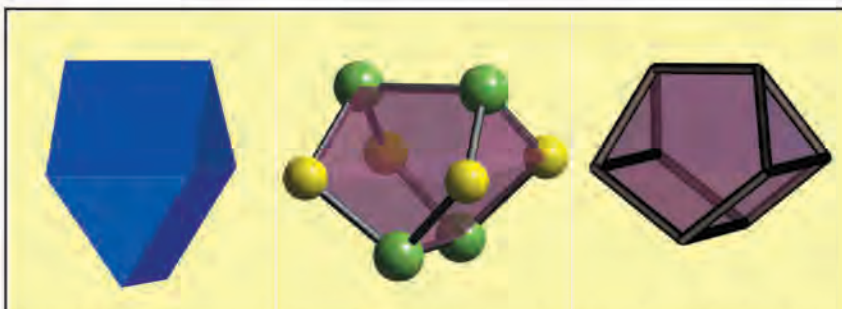
Angel Terrón, *El Elegido*, en *Libre del mercuri*, Edicions del Mall (1982)

En esta sección se presentan ejemplos de moléculas en las cuales un conjunto de átomos equivalentes presenta un esqueleto poliédrico. Los poliedros simples que nos interesan se podrían dividir en tres subclases: los *poliedros de enlace*, en los que cada vértice está ocupado por un átomo y cuyas aristas se corresponden con enlaces químicos (incluyendo enlaces deficientes de electrones como los que se encuentran en los boranos, carboranos o clústeres), los *poliedros deficientes de aristas*, en los que algunas aristas no se corresponden con enlaces químicos, aunque sus vértices definen el poliedro completo, y los *poliedros de coordinación*, cuyos vértices corresponden a los átomos enlazados a un átomo que ocupa el centro del poliedro.

**Poliedros de enlace** Entre este tipo de moléculas encontramos los boranos, los poliedranos o hidrocarburos poliédricos y los clústeres metálicos. La fascinación por la simplicidad asociada a una simetría elevada convirtió a los hidrocarburos poliédricos en objetivos largamente deseados de los químicos sintéticos,<sup>15</sup> de los cuales se han caracterizado estructuralmente en la actualidad tetraedranos (C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>), cubanos (C<sub>8</sub>R<sub>8</sub>, así como de otros elementos del grupo 14 con esqueletos Si<sub>8</sub>, Ge<sub>8</sub> o Sn<sub>8</sub>) y el dodecaedro (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>), a los que podríamos añadir el *buckminsterfullereno* (C<sub>60</sub>) que posee la estruc-



**Figura 2.** Comparación del enigmático poliedro dibujado por Dürer en *Melancholia* (reproducido con autorización, © Copyright The British Museum) con la estructura molecular del octaedrano,  $C_{12}H_{12}$ .



**Figura 3.** El girobifastigio (J26, izquierda) formado mediante fusión de dos prismas triangulares por una cara cuadrada, y dos representantes moleculares de dicho poliedro: la molécula  $As_4S_4$  del rejalgar (centro) y el esqueleto del octametilcunano ( $C_8Me_8$ , derecha). Las moléculas mostradas presentan todas las caras del poliedro aunque algunas aristas no corresponden a enlaces químicos.

tura de un poliedro arquimediano, el *icosaedro truncado*. En esta serie faltarían el octaedro y el icosaedro, que no esperamos que sean estables como moléculas neutras, de acuerdo con las reglas de Wade, pero sí se conocen los correspondientes boranos con estructuras de octaedro ( $B_6H_6^{2-}$ ) e icosaedro ( $B_{12}H_{12}^{2-}$ ).

Entre otros poliedros de factura similar encontramos el llamado octaedrano, de fórmula  $C_{12}H_{12}$ , que corresponde a un octaedro no regular (de simetría ideal  $D_{3d}$ ) formado por dos caras triangulares y seis pentagonales. En realidad este compuesto no es más que una versión molecular del enigmático poliedro incluido en 1514 por Dürer en su grabado titulado *Melancholia* (Fig. 2), con la única diferencia que las caras pentagonales en la estructura

molecular no son estrictamente planas. Un octaedrano isomérico hipotético mencionado por Wells<sup>16</sup> (simetría  $D_{2d}$ ), se caracteriza por poseer cuatro caras tetragonales y cuatro pentagonales, aunque no parece haber sido estructuralmente caracterizado hasta la fecha. Otros poliedranos conocidos<sup>17</sup> son el prisma ( $C_6H_6$ , un isómero del benceno y los análogos de Si, Ge y Sn) y el pentaprismano ( $C_{10}H_{10}$ ).

**Poliedros deficientes de aristas** Desde el punto de vista químico, una propiedad interesante de un poliedro es el número de aristas que se pueden eliminar sin que el poliedro pierda su estructura. Veamos algunos ejemplos de un poliedro de Johnson poco o nada utilizado por los químicos, el *girobifastigio* (J26, Fig. 3), un octaedro de

ocho vértices cuyas caras son cuadrados y triángulos. Este poliedro se puede encontrar en las moléculas de  $As_4S_4$  presentes en el rejalgar y en otras especies relacionadas como  $P_4(NR)_4$ ,  $(Te_4S_4)^{2+}$ ,  $Sb_4(SbR)_4$ ,  $(RSi)_4S_4$ , o los derivados del triciclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octano,  $(RC)_4(R_2C)_4$ . En todas estas moléculas es patente la forma del poliedro, a pesar de que sólo diez de las catorce aristas corresponden a enlaces químicos (Fig. 3). El mismo poliedro aparece en el *cuneano* o pentaciclo[3.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>6,8</sup>]octano (Fig. 3), si bien en este caso doce de las catorce aristas corresponden a enlaces carbono-carbono.

**Poliedros de coordinación** Los metales de transición y las tierras raras son los elementos que más variedad de poliedros de coordinación presentan, no sólo por el número de enlaces tan variable que pueden tener, sino también porque con un mismo número de enlaces pueden presentar geometrías muy diversas.<sup>13</sup> En este contexto, hay algunas preguntas clave que nos hacemos a menudo y para las cuales no tenemos más que respuestas parciales: Dados un ión metálico y un cierto *ligando*: (1) ¿Cuántos ligandos se coordinarán en torno al metal? (es decir, ¿cuál será el número de coordinación?). (2) ¿Qué disposición espacial tendrán esos ligandos alrededor del metal? (es decir, ¿cuál será el poliedro de coordinación del metal?). (3) ¿Qué efecto tiene la configuración electrónica del metal sobre la preferencia estereoquímica? (4) ¿Cómo y en qué casos pueden los ligandos imponer un determinado poliedro de coordinación al metal?

Los poliedros necesarios para describir el entorno de coordinación de los metales está limitado por sus números de coordinación, habitualmente entre 4 y 8, y raramente mayores de 12. Por ello los poliedros arquimedianos son de escasa utilidad en química de coordinación. Por otro lado, los poliedros platónicos, los prismas y las bipirámides siempre tienen un número par de

vértices, por lo que deberemos echar mano de poliedros de Johnson para describir compuestos con números de coordinación impares. Incluso para algunos números de coordinación pares (por ejemplo, 8 o 10) los poliedros regulares o semiregulares no describen adecuadamente una parte importante de las estructuras experimentales y se debe recurrir a poliedros como el *dodecaedro triangular* de ocho vértices (J84, también llamado *dodecaedro siamés* o *disfenoide romo*), o la *esfenocorona* de 10 vértices (J86) que describe la esfera de coordinación del átomo de As ( $\text{Li}_6\text{K}_4$ ) en  $\text{KLi}_8\text{As}$  o la del Nd en  $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OPR}_3)_2]$ .<sup>18</sup> Algunos poliedros de Johnson utilizados para describir la estereoquímica de la esfera de coordinación se recogen en la **Tabla 2**. La caracterización de los poliedros de coordinación de metales de transición mediante *medidas de simetría continua* es uno de los objetivos de investigación del autor, y más abajo se presentarán con más detalle tanto la metodología como algunos ejemplos.

## RELACIONES DE DUALIDAD, POLIEDROS COMPUESTOS Y POLIEDROS ANIDADOS

*Pero son notables, por así decirlo, dos emparejamientos de figuras de clases diversas opuestas: las masculinas, cubo y dodecaedro como primarias; las femeninas, octaedro e icosaedro como secundarias, a las que se añade una forma hermafrodita o célibe, el tetraedro, que se inscribe en sí mismo como las hembras se inscriben en los machos...*

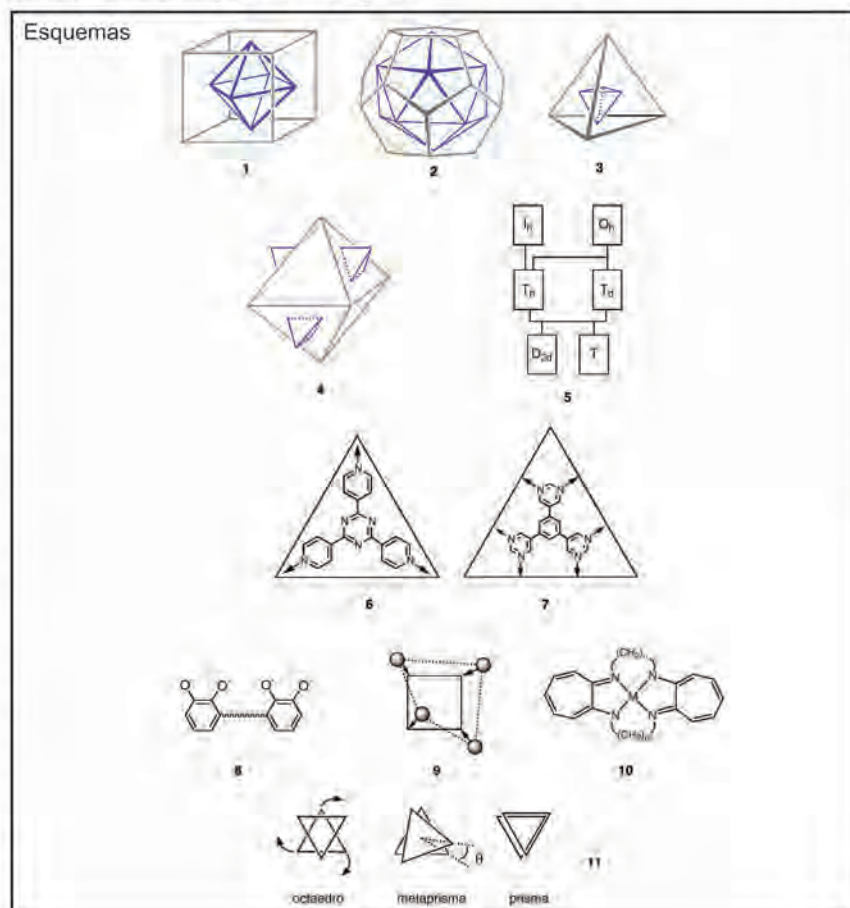
J. Kepler, *Mysterium Cosmographicum*

**Relaciones de dualidad** El aspecto que nos interesa aquí de los poliedros platónicos y arquimedianos es la relación que existe entre ellos, ya que nos resulta de gran utilidad para la comprensión de estructuras moleculares complejas, así como para el diseño de ensamblajes supramoleculares de alta

simetría. Nos ocuparemos en primer lugar de las relaciones de *dualidad*. Se dice que dos poliedros son duales (o recíprocos) si podemos generar uno substituyendo los centros de las caras del otro por vértices y viceversa. Entre los sólidos platónicos, el cubo y el octaedro son duales uno del otro (1), el icosaedro y el dodecaedro lo son entre sí (2) y el dual del tetraedro es otro tetraedro (3). Estas relaciones fueron ya puestas de manifiesto por Luca Pacioli en *De divina proportione*<sup>19</sup> y eran bien conocidas de Kepler, tal como se deduce de la cita que encabeza esta sección. Una propiedad importante de dos poliedros duales es que poseen necesariamente la misma simetría. De acuerdo con el teorema de Euler, dos poliedros duales tienen el mismo número de aristas. Aunque no entraremos en detalles sobre los duales de cada uno de los poliedros de interés químico, cabe mencionar que los duales de poliedros de una familia caen todos dentro de la misma familia. Los sólidos de Catalan y los trapezoedros se definen precisamente como duales de los sólidos arquimedianos y de

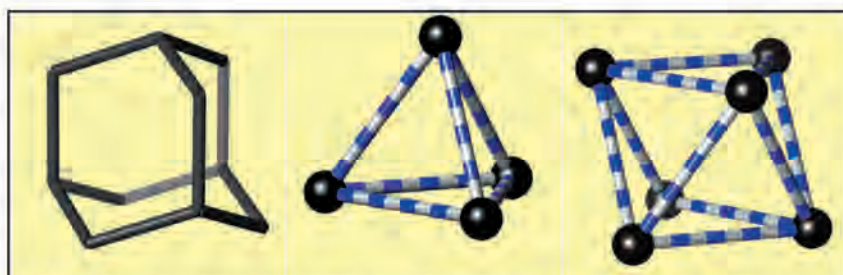
los antiprismas, respectivamente, aunque no insistiremos más sobre ellos por ser poliedros no regulares (**Tabla 1**).

**Poliedros compuestos** Un *poliedro compuesto* es aquél que se obtiene mediante la superposición de dos poliedros más simples con un centro común. Estrictamente, en un poliedro compuesto aparecen más vértices que en los componentes, resultantes de la intersección de sus caras (las intersecciones de las líneas de trazos en 4). No obstante, usaremos aquí el concepto de poliedro compuesto para referirnos sólo a los vértices de los componentes y a las relaciones estequiométricas y de simetría entre éstos. La simetría de un compuesto formado por dos poliedros duales es la del subgrupo común de máxima simetría. Así, el compuesto de un octaedro y un tetraedro (4) pertenece al grupo puntual de simetría  $T_d$ , un subgrupo del octaédrico ( $O_h$ ), mientras que la composición de un octaedro (o un cubo) y un icosaedro (o un dodecaedro) reducen la simetría del compuesto



hasta la del subgrupo común de  $O_h$  y  $T_d$ , el grupo  $T_h$  (las relaciones jerárquicas grupo-subgrupo para estos casos<sup>20</sup> se muestran en el **esquema 5**). Combinaciones de poliedros con simetría icosaédrica y tetraédrica sólo conservan las operaciones de simetría propias de un subgrupo común ( $T$  o  $D_{2d}$ ). Mencionemos de pasada que Gaudí diseñó ejemplos llamativos de poliedros compuestos para las torres de la Sagrada Familia en Barcelona, formados por un cubo y un octaedro que dan lugar a un octaedro truncado no regular.<sup>21</sup> Nótese que los vértices de algunos poliedros regulares o semiregulares pueden describirse por superposición de poliedros más simples. Así, los vértices de un cubo puede obtenerse mediante superposición de los de dos tetraedros idénticos, y los de un dodecaedro a partir de cinco tetraedros.

En química, el adamantano puede considerarse formado por dos agrupaciones de átomos de carbono, cuatro que forman un tetraedro y otros seis que forman un octaedro (**Fig. 4**). El resultado está relacionado con el compuesto esquematizado en **4** y tiene su misma simetría. El que un tetraedro y un octaedro coexistan en la misma molécula tiene que ver con el hecho de que el grupo puntual de simetría tetraédrico es un subgrupo del octaédrico (**5**). Un corolario que se puede extraer de este simple análisis geométrico es que el adamantano, adecuadamente sustituido, puede servir de unidad de construcción para edificios supramoleculares tridimensionales. Esta idea ha sido aplicada de forma elegante por O'Keeffe, Yaghi y colaboradores,<sup>22</sup> conectando el tetra-anión del ácido adamantano-1,3,5,7-tetracarboxílico con iones  $Cu^{II}$ . Este ión metálico tiende a formar estructuras dinucleares con cuatro grupos carboxilato actuando de puente (la estructura paradigmática es la del acetato de cobre). Por tanto, cada adamantano conecta tetraédricamente cuatro agrupaciones dinucleares, que a su vez ensamblan bidimensionalmente cuatro adamantanos, resultando en una red de tipo diamante



**Figura 4.** El adamantano como superposición de un tetraedro y un octaedro. Izquierda: esqueleto carbonado; centro: disposición tetraédrica de los carbonos terciarios, y derecha: disposición octaédrica de los carbonos secundarios.

**Tabla 3.** Poliedros generados al sustituir los centros de las aristas de un poliedro isotoxal por vértices.

Tetraedro	⇒	Octaedro
Octaedro	⇒	Cuboctaedro
Cubo	⇒	Cuboctaedro
Icosaedro	⇒	Icosidodecaedro
Dodecaedro	⇒	Icosidodecaedro
Cuboctaedro	⇒	Rombicuboctaedro distorsionado <sup>†</sup>
Icosidodecaedro	⇒	Rombicosidodecaedro distorsionado <sup>†</sup>

<sup>†</sup> V caras son rectángulos, siendo V el número de vértices del poliedro original.

con grandes cavidades. En cambio, no tenemos conocimiento<sup>23</sup> de la utilización de adamantano sustituido en sus carbonos secundarios como unidad octaédrica de construcción supramolecular. El análogo inorgánico del adamantano es el  $P_4O_6$ , un poliedro compuesto de un tetraedro  $P_4$  y un octaedro  $O_6$ .

Desde el punto de vista químico también tiene interés el poliedro generado substituyendo el centro de cada arista de otro poliedro por un vértice, ya que la relación entre ambos es la misma que hay entre la estructura de un grupo de átomos (por ejemplo en un clúster) y la de otro conjunto de átomos que ocupen las aristas (por ejemplo, los puentes haluro o carbonilo en clústers). Si  $V$ ,  $A$  y  $C$  son el número de vértices, aristas y caras de un poliedro, el poliedro generado a partir de sus aristas estará caracterizado por  $V' = A$ ,  $A' = 2A$  y  $C' = A + 2$ . Es fácil deducir cuál es la forma del poliedro resultante a partir de poliedros *isotoxales* (que tienen todas las aristas equivalentes), tal como se indica en la **Tabla 3**, con la salvedad de que a partir de poliedros arquimedianos resultan poliedros distorsionados (con caras rectangulares). Más abajo veremos alguna aplicación química de estas

relaciones.

### Ligandos y metales en clústeres

Johnson y colaboradores han observado que los ligandos carbonilo en clústeres de metales de transición forman también poliedros,<sup>24-26</sup> y han analizado diversos clústeres desde ese punto de vista, que han bautizado como *modelo del poliedro de los ligandos* (LPM). En esta sección se intenta mostrar las relaciones que existen entre la estructura del propio clúster y los poliedros que forman los ligandos, aprovechando las relaciones discutidas en las dos secciones anteriores. A partir de ellas es fácil establecer la estequiometría ideal de un clúster con un determinado poliedro metálico central. Por ejemplo, si un tetraedro  $M_4$  presenta cuatro puentes X (X puede ser un haluro, un calcogenuro o un alcóxido, por ejemplo) en los centros de sus caras, actuando como puentes  $\mu_3$  (es decir, enlazado cada uno a tres metales) los haluros formarán el poliedro dual, otro tetraedro. Puesto que el compuesto de dos tetraedros es un cubo, a tales compuestos de estequiometría  $M_4X_4$  se les suele llamar *cubanos*. Por otro lado, si el mismo tetraedro  $M_4$  tuviera cuatro puentes X en los cen-

tros de las aristas, tendríamos un compuesto de estequiometría  $M_4X_6$  formado por un tetraedro  $M_4$  y un octaedro  $X_6$  (Tabla 3). Añadiendo en cada caso un átomo X a cada metal en dirección radial tendríamos compuestos  $M_4X_8$  y  $M_4X_{10}$  formados por poliedros inscritos del tipo tetraedro tetraedro tetraedro y tetraedro octaedro tetraedro, respectivamente, donde el símbolo " " significa "inscrito en".

Si, en cambio, partimos de un octaedro  $M_6$  al que añadimos ocho ligandos X en los centros de sus caras tendríamos una estequiometría  $M_6X_8$  en que los ocho ligandos forman el poliedro dual del octaedro, un cubo. Este esqueleto puede complementarse con un ligando Y enlazado a cada metal en disposición radial, resultando en una estequiometría  $M_6X_8Y_6$  como la de  $[W_6S_8(PEt_3)_6]^{27}$  (Fig. 5). El complemento geométrico de esta extensa familia de clústeres se encuentra en el grupo de compuestos octanucleares<sup>28</sup> al que pertenece  $[Ni_8(\mu_4-PPh)_6(CO)_8]$ , en los que los átomos metálicos forman un cubo y los fosforos puente se colocan sobre los centros de sus caras, formando el octaedro dual. Si consideramos el mismo clúster  $M_6$ , pero con ligandos puente sobre las aristas (coordinación  $\mu_2$ ), la estequiometría resultante es  $M_6X_{12}$  y la disposición de los ligandos (Tabla 3) corresponde a un cubo octaedro circunscrito. Clústeres de composición  $[M_6X_{12}]$  aparecen en muchas fases sólidas (siendo X un halógeno o calcógeno y M = Sc, Y, Zr, Nb, Ta, Re, Tc, Pr, Gd, Er, Lu, Th),<sup>29-31</sup> y presentan precisamente este tipo de estructura, tal como se ilustra en la Fig. 5 para  $Zr_6Br_{12}$ . El último ejemplo de dualidad entre el poliedro del esqueleto metálico y el poliedro de los ligandos nos lo proporciona el anión  $[AsNi_{12}As_{20}]^{3-}$ , en el que el grupo  $Ni_{12}$  forma un icosaedro y los 20 puentes  $\mu_3$ -As adoptan la estructura del dodecaedro dual.<sup>32</sup> En la Tabla 4 se recogen algunos ejemplos de clústeres de diferente nuclearidad (número de átomos metálicos), con sus anidamientos y

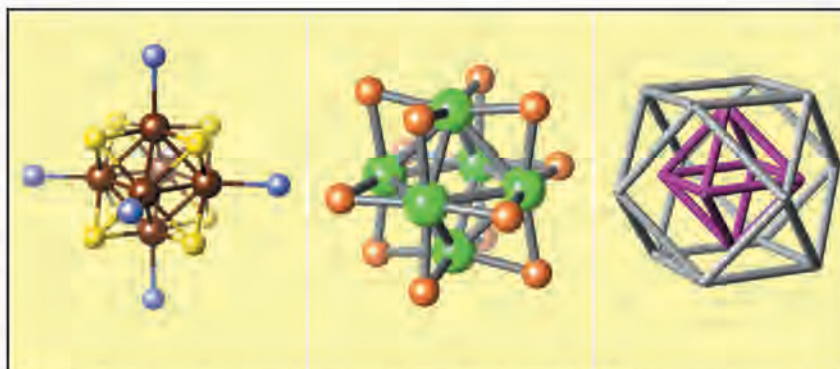


Figura 5. Izquierda: estructura del clúster  $[W_6S_8(PEt_3)_6]^{27}$  con un octaedro central de  $W_6$  circunscrito por un cubo  $S_8$  y un octaedro más externo de fosfinas. Derecha: estructura del clúster  $Zr_6Br_{12}$  con un octaedro central  $Zr_6$  y un cubo octaedro circunscrito de  $Br_{12}$ , junto con una representación idealizada de ambos poliedros.

Tabla 4. Algunos ejemplos de anidamiento del poliedro de enlace y poliedros de los ligandos en clústeres de metales de transición.

Compuesto	simetría	poliedros anidados †
$[W_6(\mu_3-S)_8(PEt_3)_6]$	$O_h$	octaedro $W_6$ cubo $S_8$ octaedro $P_6$
$[Ni_8(\mu_4-PPh)_6(CO)_8]$	$O_h$	cubo $Ni_8$ octaedro $P_6$
$[M_4(\mu_3-X)_4Y_4]$	$T_d$	tetraedro $M_4$ tetraedro $X_4$
$[M_4(\mu_2-X)_6]$	$T_d$	tetraedro $M_4$ octaedro $X_6$
$[AsNi_{12}(\mu_3-As)_{20}]^{3-}$	$I_h$	icosaedro $Ni_{12}$ dodecaedro $As_{20}$
$[Zr_6(\mu_2-Br)_{12}]$	$O_h$	octaedro $Zr_6$ cubo octaedro $Br_{12}$
$[Ru_3(CO)_{12}]$	$D_{3h}$	triángulo $Ru_3$ ortobicúpula trigonal o anticuboctaedro $C_{12}$
$[Os_6P(CO)_{12}]^-$	$D_{3h}$	prisma trigonal $Os_6$ ortobicúpula trigonal elongada $C_{12}$
$[Ni_8C(CO)_{22}]^{2-}$	$D_{4d}$	antiprisma tetragonal $Ni_8$ antiprisma cuadrado romo $C_{22}$
$[Re_4H_4(CO)_{16}]$	$D_{4h}$	cuadrado $Re_4$ ortobicúpula cuadrada $C_{16}$
$[Rh_6N(CO)_6(\mu-CO)_9]^-$	$D_{3h}$	prisma trigonal $Rh_6$ prisma trigonal triaumentado ( $\mu-CO$ ) <sub>9</sub>
$[Ir_6(CO)_{16}]$	$T_d$	octaedro $Ir_6$ tetraedro ( $\mu-CO$ ) <sub>4</sub> tetraedro truncado ( $CO$ ) <sub>12</sub>

† El símbolo " " significa "inscrito en".

simetrías. En general, el poliedro de los ligandos reproduce la simetría del poliedro de enlace, si bien el clúster  $[Ir_6(CO)_{16}]$  ofrece un ejemplo en que los dos tipos de carbonilos presentes forman poliedros con simetría menor que la del esqueleto metálico.

## POLIEDROS SUPRAMOLECULARES

De hecho, en química pasa lo mismo que en arquitectura, que los edificios "bellos", es decir, armoniosos y sencillos, son también los más sólidos. En una palabra, que es algo común a las moléculas, a

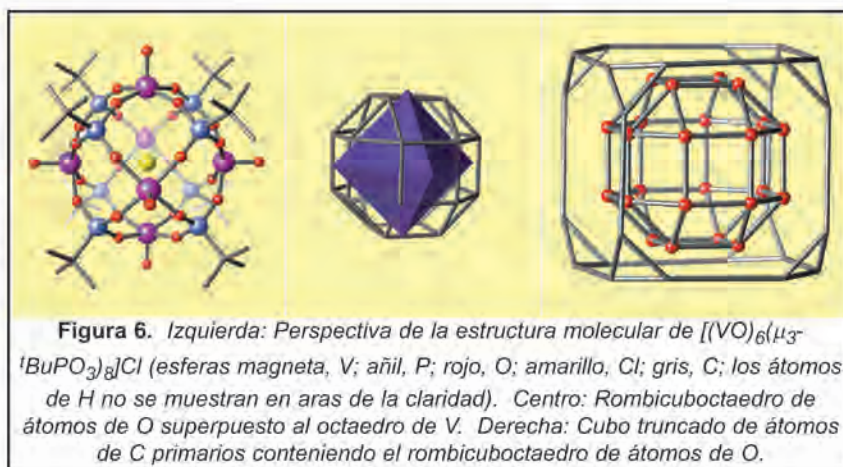
las cúpulas de las catedrales y a los arcos de los puentes.

Primo Levi: *El Sistema Periódico*, Alianza Editorial; Madrid, 1988

Es posiblemente en las arquitecturas supramoleculares donde se puede sacar mayor partido del conocimiento de las propiedades de los poliedros. Estos sistemas se organizan por autoensamblaje de un determinado número de moléculas o grupos, generalmente de dos o más tipos. Los diferentes componentes pueden asimilarse a los vértices, las aristas o las caras de uno

o más poliedros, por lo que existe una relación directa entre la estequiometría con que esos grupos participan en la reacción de autoensamblaje y los poliedros que pueden formar. Una propuesta de sistematización de los fragmentos que pueden formar un poliedro supramolecular desde el punto de vista geométrico lo proporciona el modelo de la *biblioteca molecular* de Stang,<sup>33</sup> que no reproduciremos aquí en aras de la brevedad. Dentro de las arquitecturas supramoleculares podríamos incluir los polioxometalatos, cuya rica variedad estructural resulta de la condensación de poliedros de coordinación de metales de transición a través de puentes oxo, y algunas de cuyas estructuras más características se describen habitualmente con nombres propios, sin explotar toda la información asociada a la organización poliédrica de los átomos metálicos. Por ejemplo, las estructuras de *Keggin*, con estequiometría  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ , en dos formas isoméricas  $\alpha$  y  $\beta$ , se corresponden con un cuboctaedro y una ortobicúpula trigonal (J27) y las de *Dawson*, de estequiometría  $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$ , cuyos átomos metálicos forman una ortobicúpula y una girobicúpula trigonales elongadas (J35 y J36). Veamos algunas estrategias de construcción de poliedros supramoleculares.

**Kepleratos** Un excelente ejemplo de cómo se superponen varios poliedros en una única estructura supramolecular lo proporciona el compuesto de fórmula  $[(\text{VO})_6(\mu_3\text{-}^i\text{BuPO}_3)_8]\text{Cl}$  preparado por Zubieta y colaboradores.<sup>34</sup> Esta molécula relativamente sencilla (**Fig. 6**) puede describirse mediante seis tipos diferentes de poliedros, de los cuales cinco son platónicos o arquimedianos. Por un lado, tenemos los poliedros de coordinación locales de cada átomo: tetraedros para fósforo y carbono, octaedro para el cloruro y pirámide cuadrada para el vanadio. Por otra parte, los diferentes grupos que forman la molécula se disponen formando un octaedro  $\text{V}_6$ , sendos cubos  $\text{P}_8$  y  $\text{C}_8$  del grupo fosfato y del



**Figura 6.** Izquierda: Perspectiva de la estructura molecular de  $[(\text{VO})_6(\mu_3\text{-}^i\text{BuPO}_3)_8]\text{Cl}$  (esferas magenta, V; azul, P; rojo, O; amarillo, Cl; gris, C; los átomos de H no se muestran en aras de la claridad). Centro: Rombicuboctaedro de átomos de O superpuesto al octaedro de V. Derecha: Cubo truncado de átomos de C primarios conteniendo el rombicuboctaedro de átomos de O.

carbono cuaternario, respectivamente, un rombicuboctaedro  $\text{O}_{24}$  de los grupos fosfonato y un cubo truncado  $\text{C}_{24}$  de los carbonos primarios. En esta organización supramolecular (**Fig. 6**) coexisten cuatro poliedros circunscritos que pertenecen al mismo grupo puntual de simetría,  $\text{O}_h$ .

Otro ensamblaje interesante es el que aparece<sup>35</sup> en la sal de tetrapropilamonio de  $[(\text{VO})_{12}(\mu_{12}\text{-OH})_8(\mu_3\text{-PhPO}_3)_8]^{4-}$ . Los ocho grupos fosfonato actúan de puentes entre tres vanadilos, como en el caso anterior, con una disposición cúbica de los átomos de fósforo, pero en este caso las pirámides cuadradas centradas en los átomos de V forman pares que comparten una arista basal, de modo que cada par de vanadilos está decorando una de las caras del cubo  $\text{P}_8$ , con la inusual simetría correspondiente al grupo  $\text{T}_h$  (subgrupo de  $\text{O}_h$ ). El conjunto de fósforo y vanadilos forma ni más ni menos que un dodecaedro. Merece la pena resaltar que la construcción de un dodecaedro a partir de un cubo mediante la adición de aristas sobre las caras, tal como se encuentra en esta molécula, es el método propuesto originalmente por Euclides. La organización de los grupos OH es similar a la de los vanadilos, pero girada  $90^\circ$ . ¿Cuál puede ser la geometría de los 24 oxígenos de los grupos fosfonato? Si cada fósforo está unido a tres oxígenos, simplemente estamos substituyendo cada vértice del cubo por un triángulo, generando el cubo truncado, también de simetría  $\text{T}_h$ . Aunque las posiciones exactas de

estos átomos de oxígeno presentan ligeras desviaciones respecto al cubo truncado regular, este poliedro arquimedianos ofrece una excelente descripción de su disposición espacial.

Entre los numerosos ejemplos de edificios supramoleculares que se encuentran en la química del molibdeno comentaremos aquí muy sucintamente un último ejemplo, el de la agrupación  $\text{Mo}_{132}$  en  $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{MeCO}_2)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$  preparado por A. Müller y colaboradores.<sup>36,37</sup> Aunque la estructura esferoidal de estos compuestos es de gran complejidad, sus componentes se organizan de forma sorprendentemente sencilla. Así, los átomos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  forman unidades pentagonales  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ , con un molibdeno central coordinado por siete átomos de oxígeno con geometría de bipirámide pentagonal. Esos doce molibdenos forman un icosaedro, mientras que los restantes molibdenos de las agrupaciones  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}$  forman un rombicosaedro truncado. Los átomos de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , por su parte, aparecen formando pares a lo largo de las aristas del icosaedro (30 aristas, 60 átomos metálicos en total). Dada la relación entre aristas del icosaedro y los vértices del poliedro circunscrito (**Tabla 3**), los centros de las 30 unidades  $\text{Mo}_2$  forman un icosidodecaedro. En resumen, la disposición de los átomos metálicos es un poliedro compuesto de un icosaedro  $\text{Mo}^{\text{VI}}_{12}$ , un rombicosaedro  $\text{Mo}^{\text{VI}}_{60}$  y un icosidodecaedro  $(\text{Mo}^{\text{V}}_2)_{30}$ . Müller ha llamado *keplera-*



tos a este tipo de compuestos<sup>38</sup> por su analogía con la cosmogonía propuesta por Kepler (*Mysterium Cosmographicum*), en que las órbitas de los planetas se asociaban a poliedros platónicos circunscritos.

### La técnica del panelado: poliedros huecos

Fujita y colaboradores han empleado la técnica del *panelado* para construir poliedros supramoleculares,<sup>39</sup> consistente en utilizar ligandos multidentados que hagan las veces de caras del poliedro, coordinándose a metales que ocupan los vértices o las aristas. Así, el ligando **6** es un panel triangular, que puede enlazarse como ligando puente a tres metales situados en sus vértices. El ligando **7**, también triangular, se coordina a dos átomos metálicos en cada una de sus aristas. Con el primero de ellos se ha construido un octaedro de estequiometría  $M_6L_4$  (Fig. 7) donde M representa el fragmento Pd(en), mientras que con **7** han construido un complejo con estructura de bipirámide trigonal y estequiometría  $M_{18}L_6$ . Cuatro de las caras del octaedro  $M_6L_4$  de la Fig. 7 están ocupadas por el ligando, mientras que las otras cuatro están vacías, formando lo que llamaremos un *octaedro hueco*. La estrategia de panelado permite, pues, ensamblar un poliedro sin necesidad de utilizar tantos ligandos como caras tiene el poliedro ideal. Puesto que en ausencia de aristas el poliedro perdería su rigidez, la pregunta que surge es ¿cuál es el número mínimo de caras que necesitaremos para generar todos los vértices y todas las aristas?



Figura 7. Octaedro construido con sólo una parte de sus caras según la técnica de panelado, adaptado de la referencia <sup>39</sup> (reproducido con autorización de The Royal Society of Chemistry).

Tabla 5. Número de caras necesarias para generar poliedros platónicos huecos.

Poliedros	Caras†	Simetría
Tetraedro	3 <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>
Octaedro	4 <sub>3</sub>	T <sub>d</sub>
Cubo	4 <sub>4</sub>	D <sub>4h</sub>
Icosaedro	12 <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>
Dodecaedro	9 <sub>5</sub>	D <sub>3d</sub>

† El subíndice indica el orden de los polígonos que forman las caras. Por ejemplo, 4<sub>3</sub> significa cuatro caras triangulares.

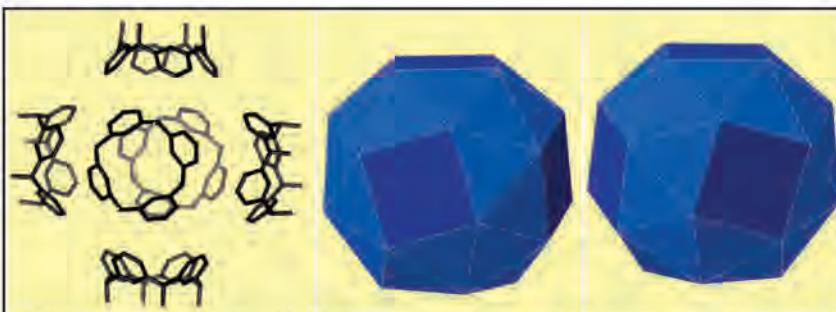


Figura 8. Representación de la disposición espacial de seis moléculas de calixareno, junto con el poliedro arquimediano que describe la agrupación supramolecular, el cubo romo, en sus dos formas enantioméricas. Cada molécula de calixareno se corresponde con uno de los cuadrados del poliedro ideal.

A modo de ejemplo, en la Tabla 5 se reseñan las características de los poliedros platónicos huecos. Si el poliedro tiene  $V$  vértices,  $a_m$  caras  $m$ -gonales y  $b_n$  caras  $n$ -gonales, necesitaremos  $V$  átomos metálicos,  $a$  ligandos poligonales  $m$ -tópicos (con  $m$  átomos dadores) (llamémosles X) y  $b$  ligandos poligonales  $n$ -tópicos (Y), por lo que la estequiometría del compuesto a preparar será  $M_VX_aY_b$ . No debe olvidarse, sin embargo, que cada metal puede coordinar más ligandos al exterior del poliedro, por lo que la estequiometría aquí mencionada corresponde sólo al esqueleto poliédrico. Algunos poliedros arquimedianos huecos se pueden construir de más de una forma. Así, el cuboctaedro puede obtenerse mediante dos esqueletos diferentes de estequiometrías  $M_{12}X_6$  y  $M_{12}Y_8$ , siendo X e Y ligandos tetra-, y tri-tópicos, respectivamente. Por otro lado, los poliedros arquimedianos huecos pueden construirse sin pérdida de simetría, mientras que los poliedros platónicos sólo pueden construirse incompletos al precio de una fuerte pérdida de simetría (Tabla 5). Los poliedros huecos tienen el interés añadido de que permiten la enla-

tración de moléculas anfitrión en su interior.

### Otras estrategias

Otra forma de construir poliedros supramoleculares, explorada con éxito por Raymond y colaboradores,<sup>40</sup> consiste en utilizar ligandos ditópicos bisquelatantes del tipo que se muestra en **8**, de forma que cada ligando se corresponde con una arista y cada grupo catecolato con un vértice, ya que se coordina de forma bidentada a un átomo metálico. Cuatro átomos metálicos y seis moléculas de ligando forman un tetraedro, ya que en cada vértice coinciden tres aristas, resultando en un metal hexacoordinado.

También sin metales se pueden ensamblar sistemas supramoleculares poliédricos, como en el compuesto preparado por MacGillivray y Atwood,<sup>41</sup> en el que seis moléculas de calixareno se unen mediante enlaces de hidrógeno, de manera que sus centros forman un octaedro (Fig. 8). No obstante, como cada unidad de calixareno tiene cuatro anillos bencénicos, los centros de los 24 anillos presentan una estructura de *cubo romo*, un sólido arquimediano quiral.

## CÓMO MEDIR DISTORSIONES DE UN POLIEDRO

*A ti, mar de los sueños angulares, flor de las cinco formas regulares, dodecaedro azul, arco sonoro.*

Rafael Alberti, *A la divina proporción, en A la pintura*, Alianza Editorial (2003)

### Medidas continuas de simetría

En los apartados anteriores hemos constatado la presencia de un amplio surtido de poliedros en diversos campos de la química. Sin embargo, el reconocimiento de un poliedro se puede hacer por simple inspección ocular sólo con esfuerzo y no siempre de forma clara. En particular, distorsiones de la forma ideal hacen difícil a menudo asignar el poliedro ideal más apropiado, usándose en la práctica descripciones cualitativas imprecisas como *ligeramente distorsionado* o *fuertemente distorsionado*. Se hace necesario, pues, disponer de una herramienta que nos permita responder a las siguientes preguntas: (a) ¿Cuál es el poliedro (o polígono) que describe mejor la geometría de un determinado grupo de átomos? (b) ¿Cuán lejos se encuentra la estructura real de un poliedro ideal? (c) Si nuestra estructura está distorsionada respecto a un poliedro ideal ¿podemos identificar a qué otro poliedro se aproxima? Para ese fin se pueden aplicar las *medidas continuas de simetría* (o medidas continuas de forma) propuestas por Avnir y colaboradores, abreviadas CSM.<sup>42,43</sup> En forma resumida, la metodología CSM permite buscar la figura de referencia predeterminada R que se parezca más a nuestra estructura problema P, representadas en 9 por un cuadrado de trazo continuo y por esferas, respectivamente. Una vez hecho esto, se buscan las distancias entre las posiciones atómicas equivalentes de ambas estructuras,  $q_k$ , a partir de las cuales se calcula la medida de forma (o simetría) mediante la siguiente expresión, donde K es un factor de normalización para hacer los valores independientes del tamaño de la molécula estudiada:

$$S(R) = \frac{\sum_{k=1}^N q_k^2}{K} \cdot 100 \quad [1]$$

Aunque a partir de aquí se hablará indistintamente de *simetría* y de *forma*, ambos conceptos no son siempre equivalentes. Por ejemplo, mientras que todas las bipirámides trigonales tienen la misma *simetría* ( $D_{3h}$ ), existen infinitas bipirámides que difieren entre sí en la relación entre las distancias del centro a los vértices ecuatoriales y a los axiales. De entre ellas, todas las que tienen la misma relación de distancias pueden hacerse coincidir mediante rotaciones y contracciones o expansiones isotrópicas, y decimos que tienen la misma *forma*. De entre todas la bipirámides podemos elegir como *forma* de referencia, por ejemplo, una en que las distancias de todos los vértices al centro sean idénticas, en cuyo caso los resultados de la ecuación 1 serán *medidas de forma*. Alternativamente podríamos elegir como poliedro de referencia aquella bipirámide que se parezca más a nuestra estructura problema, con la única condición de que tenga simetría  $D_{3h}$ , caso en que hablaremos de *medidas de simetría*. En cambio, si tomamos como poliedro de referencia un tetraedro regular, forma y simetría son equivalentes, ya que cualquier tetraedro regular posee la simetría  $T_d$  y todos ellos difieren entre sí solamente en tamaño y orientación en el espacio.

Con la definición de la **ecuación 1**, se puede demostrar que las medidas CSM deben tener valores entre 0 y 100. El valor resultante es cero si la estructura problema tiene exactamente la forma deseada y será

tanto mayor cuanto más distorsionada esté. En la práctica, nuestra experiencia en el análisis de estructuras experimentales de compuestos de metales de transición indica que los valores máximos dependen del tipo de moléculas que se estén estudiando, pero distorsiones muy fuertes alcanzan valores como mucho de 40 (**Tabla 6**), siendo las variaciones químicamente significativas del orden de 0,1 mientras que distorsiones importantes suelen ser aquellas con valores de S mayores que 3.<sup>44</sup> Una de las ventajas de esta definición es que todos los valores están en la misma escala, independientemente de la forma de referencia empleada y de su número de átomos, lo que nos permite comparar, por ejemplo, la desviación de una estructura respecto de diferentes formas ideales, o bien la desviación de diversas estructuras respecto a una misma forma.

### Mapas de simetría (o forma) y caminos de reacción

En el curso de nuestras investigaciones sobre la aplicación de las medidas continuas de simetría o forma a compuestos de metales de transición, hemos encontrado particularmente útil hacer gráficas de las medidas respecto a dos poliedros ideales con el mismo número de vértices (digamos P y T), que hemos llamado mapas de simetría o mapas de forma. En esos mapas, el límite inferior izquierdo lo marca siempre el camino de interconversión entre los dos poliedros de referencia, tal como ilustra el camino de Bailar de interconversión del octaedro y el prisma trigonal en un mapa para compuestos hexacoordinados (**Fig. 9**). En general, el

**Tabla 6.** Valores máximos de las medidas de simetría o forma encontrados en estructuras experimentales de compuestos de metales de transición.

Número de coordinación	Medida	Máximo
4	Cuadrado	40
	Tetraedro	38
5	Bipirámide trigonal	15
	Octaedro	23
6	Prisma trigonal	21
	Octaedro aumentado	19
	Prisma trigonal aumentado	21
7	Bipirámide pentagonal	20

camino de interconversión entre dos poliedros P y T se puede aproximar por una expresión del tipo

$$\sqrt{S_X(P)} + \sqrt{S_X(T)} = k_{PT} \quad [2]$$

donde X indica cualquier estructura a lo largo del camino,  $S_X(P)$  y  $S_X(T)$  sus medidas de forma o simetría respecto a los dos poliedros, y  $k_{PT}$  es una constante para cada par de poliedros, la *constante de simetría* (o de forma). Recientemente se ha deducido una expresión analítica exacta para esos caminos,<sup>45</sup> aunque viene definida por la misma constante de simetría. Ello nos permite (a) detectar fácilmente aquellas estructuras que se encuentran a lo largo de un camino de interconversión, (b) obtener una descripción cuantitativa de cuánto se aleja una estructura del camino y (c) obtener geometrías de moléculas hipotéticas a lo largo del camino. Además del camino de interconversión podemos representar en un mapa otras distorsiones, tal como hemos hecho en la Fig. 9 para los compuestos hexacoordinados, donde se puede observar que cada distorsión ocupa una región específica del mapa. Fuera del camino de interconversión la posición de una estructura en el mapa no identifica unívocamente la distorsión que presenta, aunque la experiencia obtenida del análisis de un gran número de estructuras experimentales nos dice que en la mayoría de los casos sí proporciona indicios fiables de la distorsión que presenta una estructura.

## MEDIDAS DE FORMA DE POLIEDROS DE COORDINACIÓN

*Iluita amb el temps i amb l'espai, desafia tactes, mirades... Mes venç l'harmonia: cares més vèrtexs, arestes més dos.*

David Jou, *Cristall, en Joc d'ombres, Columna* (1988)

**Metales tetraacoordinados** El análisis de las medidas continuas de simetría de más de 13000 estructuras de compuestos de me-

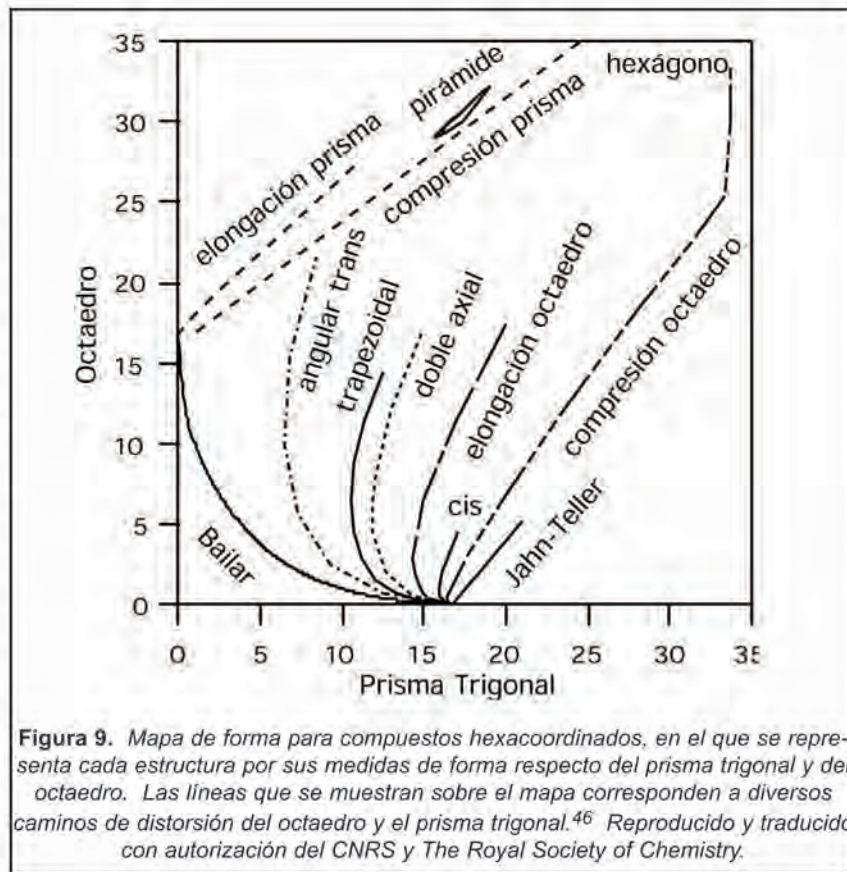


Figura 9. Mapa de forma para compuestos hexacoordinados, en el que se representa cada estructura por sus medidas de forma respecto del prisma trigonal y del octaedro. Las líneas que se muestran sobre el mapa corresponden a diversos caminos de distorsión del octaedro y el prisma trigonal.<sup>46</sup> Reproducido y traducido con autorización del CNRS y The Royal Society of Chemistry.

tales de transición tetraacoordinados<sup>47</sup> ha mostrado que la mayoría (un 72%) se pueden describir como plano-cuadradas, una porción importante (23%) como tetraédricas y otro pequeño grupo (3%) como estructuras intermedias entre el tetraedro y el cuadrado, mientras que el restante 2% se alejan sensiblemente de ambas figuras ideales. Las preferencias estereoquímicas aparecen claramente diferenciadas según la configuración electrónica del metal central. Así, los de configuraciones  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^5$  y  $d^{10}$  prefieren la geometría tetraédrica, los de configuraciones  $d^8$  y  $d^9$  muestran una fuerte preferencia por la geometría plano-cuadrada, los  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$  y  $d^7$  aparecen tanto con estructuras tetraédricas como plano-cuadradas, y una fracción importante de los compuestos  $d^9$  se encuentran con estructuras intermedias entre la tetraédrica y la plano-cuadrada. Para las configuraciones  $d^3$ ,  $d^6$  y  $d^{10}$ , aparece un número importante de estructuras que no pueden describirse adecuadamente ni como tetraédricas, ni como plano-cuadradas, ni como intermedias.

Es posible también definir como una

forma de referencia el *caballete* (un octaedro con dos vértices vecinos desocupados), lo que ha permitido detectar un número pequeño pero significativo (0.7 %) de compuestos cuya estructura se describe mucho mejor con esta forma que como un tetraedro o un cuadrado distorsionados. Sorprendentemente, se encontraron numerosos compuestos de  $Hg^{II}$  tetraacoordinados con estructura de *caballete*, cuando para un ión de configuración electrónica  $d^{10}$  esperaríamos un entorno tetraédrico. Un análisis más detallado de estas estructuras indica que en realidad el ión mercurio es dicoordinado lineal, *con contactos* a dos de los supuestos ligandos a distancias sensiblemente más largas que la suma de radios atómicos. Al revés, un complejo tetraacoordinado de un ión  $d^8$ , el anión  $[RuH_4]^{4-}$  en su sal de  $Mg^{48}$  posee una estructura de *caballete* cuando esperaríamos que fuese plano-cuadrado. Una inspección más detallada de dicha estructura cristalina nos muestra que en las dos posiciones vacantes del hipotético octaedro del que se deriva el *caballete* se encuentran sendos átomos de rutenio de

aniones vecinos. Las distancias Ru...Ru de 3.24 Å, comunes entre clústeres de Ru, nos llevan a proponer que en dicho compuesto no existen aniones discretos, sino cadenas aniónicas, lo cual estaría en concordancia con la regla de los 18 electrones.

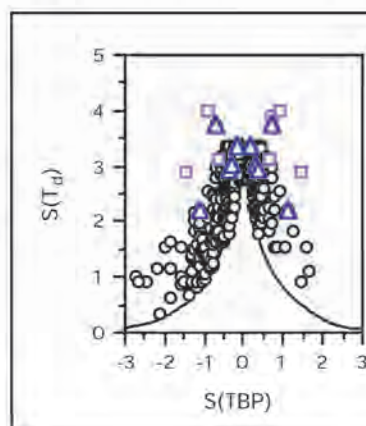
También se ha estudiado el efecto de ligandos bi-, tri- y tetradentados sobre las preferencias estereoquímicas de los metales de transición tetracoordinados. Se ha visto que los ligandos bidentados con *bocado normalizado* (el cociente entre la distancia entre los dos átomos dadores y la distancia metal-dador) pequeño (ditiocarbamatos y difosfinometanos como el dpmm) forman sólo complejos plano-cuadrados, mientras que ligandos bidentados con bocados más grandes (etilendiamina, bipyridina o ditiolatos) pueden adaptarse tanto a esferas de coordinación cuadradas como tetraédricas. En cuanto a los ligandos tridentados, los de tipo *meridional* (como la terpiridina) no se han encontrado en conformación tetraédrica, mientras que los de tipo *facial* (como el trispirazoliborato o el triazacilononano) aparecen sólo en dicha conformación. Ligandos trípode tetradentados sólo dan complejos tetraédricos, si bien con distorsiones de tipo *paraguas* muy marcadas. Por último, los ligandos macrocíclicos tetradentados fuerzan la coordinación plano-cuadrada incluso para iones  $d^{10}$  como el  $Zn^{II}$  si son rígidos como las porfirinas o ftalocianinas, mientras que ligandos más flexibles como el *cyclam* (1,4,8,11-tetraazacicotetradecano) permiten estructuras distorsionadas hacia el tetraedro. Una adecuada manipulación de la flexibilidad de ligandos macrocíclicos tetradentados ha permitido a Lippard y colaboradores<sup>49</sup> obtener estructuras con grados de distorsión variable entre el cuadrado y el tetraedro a medida que aumentan la longitud de la cadena alifática en los ligandos tropocoronando que se muestran en 10.

**Metales pentacoordinados** Las estructuras analizadas de complejos *homolépticos* (aquellos que

tienen todos los ligandos iguales) pentacoordinados de metales de transición aparecen dispuestas a lo largo del camino de pseudorotación de Berry,<sup>50</sup> del que se ha podido demostrar que es un camino de mínima distorsión de la bipirámide trigonal a la pirámide cuadrada.<sup>45</sup> El parámetro angular  $\tau$  propuesto por Reedijk y colaboradores<sup>51</sup> (definido como  $\tau = (\alpha - \beta)/60$ , donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los dos ángulos de enlace mayores alrededor del metal central) es frecuentemente utilizado para identificar la posición de una estructura pentacoordinada a lo largo del camino de Berry, ya que este parámetro vale 1 para la bipirámide trigonal y 0 para una pirámide tetragonal. La medida de forma de bipirámide trigonal,  $S(TBP)$ , ha mostrado ser también un buen parámetro para describir el camino de Berry, adoptando valores de entre 0 para la bipirámide trigonal y 5,37 para la pirámide cuadrada. A diferencia del parámetro angular, sin embargo,  $S(TBP)$  permite discriminar diferentes pirámides cuadradas según la desviación del átomo central de la base de la pirámide. También permite detectar distorsiones de la bipirámide trigonal de tipo paraguas, como las favorecidas por ligandos trípode. Aunque en conjunto  $S(TBP)$  es un descriptor estereoquímico más rico que el parámetro angular  $\tau$ , el uso conjunto de  $S(TBP)$  y la medida de forma de pirámide cuadrada en un mapa de simetría (trabajo en desarrollo actualmente), seguramente permitirá una mejor descripción de la estereoquímica de los compuestos pentacoordinados.

Una aplicación interesante de las

medidas de bipirámide trigonal es la que se ha hecho para estudiar las estructuras de compuestos de estaño con esfera de coordinación  $XSnR_3O$ . Estas estructuras se encuentran a lo largo del camino  $S_N2$  de sustitución nucleofílica de X por O (o viceversa) y constituyen uno de los ejemplos clásicos de correlaciones estructurales.<sup>52</sup> En esta familia se incluyen tanto moléculas pentacoordinadas con composición  $XSnOR_3$  como moléculas tetracoordinadas  $SnR_3O$  con un contacto a un átomo X y moléculas tetracoordinadas  $XSnR_3$  con un contacto a un átomo de O. Los parámetros estructurales que nos interesan son el promedio de los ángulos X-Sn-C ( $\omega$ ), las distancias X-Sn y Sn-O, y la separación del átomo de Sn del plano  $C_3$  ( $h$ , definida como positiva cuando  $\omega$  es mayor que  $90^\circ$ ). Dichos parámetros muestran una excelente correlación con  $S(TBP)$ , por lo que la medida de forma permite describir el camino  $S_N2$  mediante un solo parámetro en esta familia de compuestos. Más aún, en las fases iniciales (o finales) del camino  $S_N2$  lo que en realidad tenemos es una molécula tetraédrica con un grupo entrante (o saliente) a larga distancia, por lo que la correspondiente medida de tetraedricidad varía en sentido inverso que la de bipirámide trigonal, proporcionando una forma simple y elegante de describir el proceso tetraedro  $\Rightarrow$  bipirámide trigonal  $\Rightarrow$  tetraedro (Fig. 10). Además, la comparación de ambas medidas de forma nos proporciona un criterio para decidir en cada caso si es más correcto describir el grupo  $XSnR_3O$  como una molécula tetracoordinada con



**Figura 10.** Evolución del carácter tetraédrico del fragmento  $SnC_3O$  o  $XSnC_3$  en función del carácter de bipirámide trigonal del grupo  $XSnOC_3$  marcando el camino de sustitución nucleofílica  $S_N2$ . Valores negativos de  $S(TBP)$  corresponden a los fragmentos  $XSnC_3$ , valores positivos a  $SnC_3O$ . Los cuadrados y triángulos corresponden a estructuras cuyos parámetros geométricos se desvían sensiblemente del camino  $S_N2$ .<sup>50</sup> Reproducido con autorización de The Royal Society of Chemistry.

un contacto intermolecular, o como una molécula pentacoordinada.

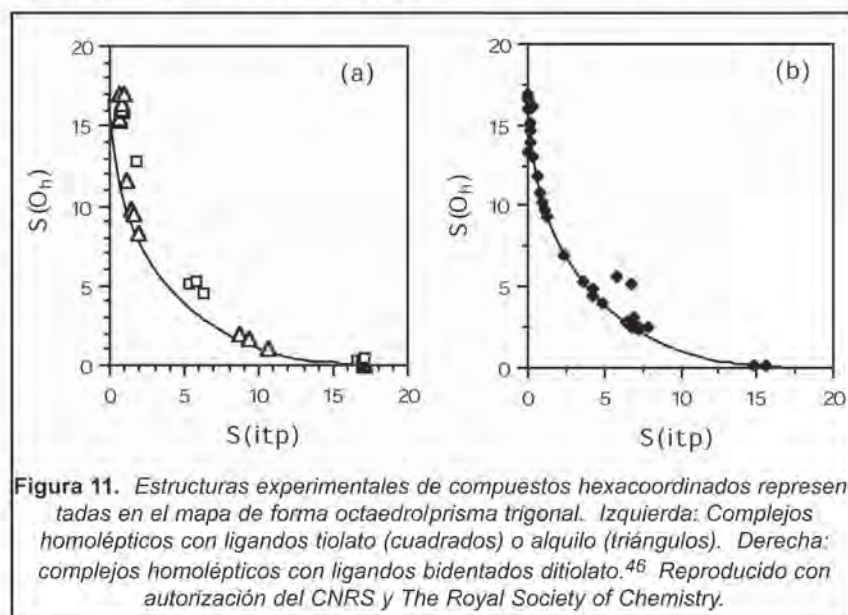
Complejos con ligandos tetradentados trípode, del tipo  $[M(\text{trípode})X]$ , muestran dos tipos de distorsiones diferentes de la bipirámide trigonal, que se pueden identificar fácilmente mediante las medidas de forma. Uno de ellos es una distorsión de tipo paraguas, caracterizada por un aumento del valor de  $S(\text{TBP})$  del grupo  $\text{MN}_4\text{X}$  y una disminución del valor de  $S(\text{T}_d)$  del grupo  $\text{MN}_3\text{X}$  en el que se omite el átomo pivotal N del ligando trípode. El otro tipo de distorsión, presente en algunos compuestos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , presenta una distorsión de los dadores ecuatoriales que adoptan una disposición de T, un camino diferente al de Berry que lleva de la bipirámide trigonal a una pirámide cuadrada, caracterizado por un aumento de los valores de ambas medidas de forma. El análisis de otras familias de compuestos pentacoordinados,  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{X}]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{X}]^+$ ,  $[\text{M}(\text{dppe})_2\text{X}]^{n+}$  y  $[\text{M}(\text{terpy})\text{X}_2]$ , indica que éstas presentan distorsiones de la bipirámide trigonal que no pueden describirse mediante el camino de Berry. En estos casos, la deformación de la bipirámide trigonal hacia una pirámide cuadrada se produce mediante dos caminos alternativos. Los compuestos de los ligandos bidentados bipy y phen se encuentran preferentemente a lo largo de un camino de simetría  $\text{C}_s$  en el cual el ligando monodentado X pasa a ocupar una posición de coordinación basal de la pirámide cuadrada, mientras que los complejos de la difosfina dppe aparecen mayoritariamente a lo largo de un camino de simetría  $\text{C}_{2v}$  en el que el ligando monodentado ocupa la posición axial de la pirámide cuadrada. Los complejos con el ligando tridentado terpiridina, por su parte, se encuentran a lo largo de ambos caminos indistintamente.

**Metales hexacoordinados** En la química de los metales de transición el poliedro más ubicuo es probablemente el octaedro, cuyos vértices ocupan los átomos dadores en un complejo hexacoordinado  $\text{ML}_6$ .

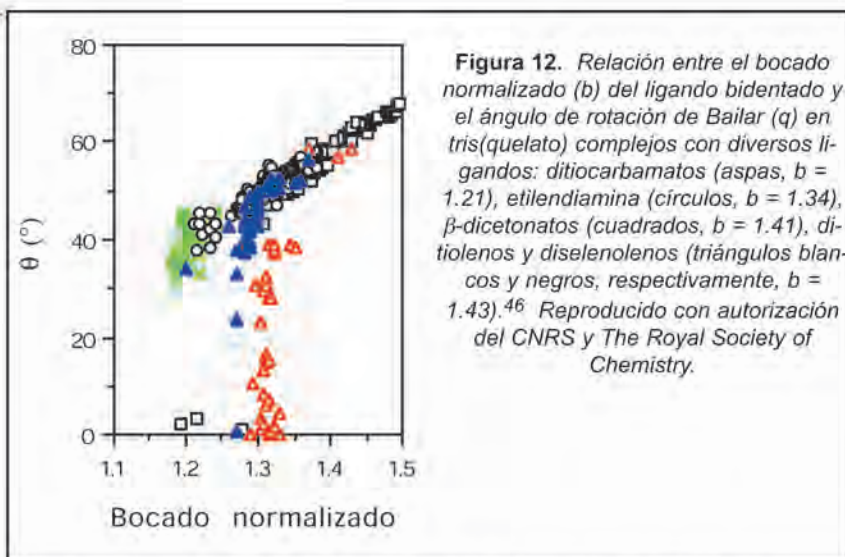
Como alternativa al octaedro, el poliedro de seis vértices más interesante es el prisma trigonal. Aparte del interés fundamental que plantea la elección estereoquímica entre el octaedro y el prisma trigonal, la interconversión del octaedro y el prisma trigonal, o *rotación de Bailar*,<sup>53</sup> se ha propuesto como camino de reacción para la racemización de tris(quelato) complejos. Un resultado interesante del análisis de las estructuras experimentales de complejos hexacoordinados<sup>46</sup> es que algunas familias de complejos aparecen como puntos a lo largo del camino de Bailar mostrado en la **Fig. 9**, correspondientes a geometrías de metaprismas trigonales. Esto sucede para los complejos homolépticos con ligandos monodentados como tiolatos o alquilos, pero también para los de ligandos bidentados ditioleno (**Fig. 11**). Como quiera que los metaprismas trigonales resultantes pertenecen al grupo puntual de simetría  $\text{D}_3$ , esas estructuras son quirales, a diferencia de los octaedros y prismas trigonales perfectos (simetría  $\text{O}_h$  o  $\text{D}_{3h}$ , respectivamente) que son aquirales.

El que complejos de tipo  $[\text{MR}_6]$ , por ejemplo, sean quirales,<sup>12,54</sup> ha pasado inadvertido hasta ahora, estando muy extendida la idea de que para que un complejo hexacoordinado sea quiral ha de tener seis ligandos diferentes o bien ligandos bidentados. Al hilo de estos

estudios, hemos podido constatar<sup>55</sup> que la quiralidad en tris(quelato) complejos está asociada únicamente a la primera esfera de coordinación del metal. ¿Por qué asociamos entonces quiralidad a ligandos bidentados? Si caracterizamos un ligando bidentado más o menos rígido por su bocado normalizado, podemos ver que existe una relación entre éste y el ángulo de rotación de Bailar, tal como se muestra en la **Fig. 12** ( $\theta$  puede valer entre  $-60^\circ$  y  $60^\circ$ : un valor de  $\pm 60^\circ$  corresponde a un octaedro, un valor de  $0^\circ$  a un prisma trigonal y cualquier otro valor a un metaprisma, ver **11**). Puesto que el ángulo de enlace ideal en un octaedro es de  $90^\circ$ , mientras que en un prisma trigonal es de  $81,8^\circ$ , ligandos con bocado pequeño (como los ditiocarbamatos) favorecen la geometría prismático trigonal, mientras que ligandos con bocado más grande (como los  $\beta$ -dicetonatos) favorecen la geometría octaédrica. Es interesante observar que existe una colección de estructuras que se desvían del comportamiento general, de manera que sus ángulos de Bailar varían sensiblemente a pesar de que tienen aproximadamente el mismo bocado (alrededor de 1,3). La mayoría de ellos son ditioleno complejos de metales con configuración electrónica entre  $d^0$  y  $d^2$ . En resumen, la **Fig. 12** nos dice que los complejos de iones  $d^0$  a  $d^2$  tienen una clara preferencia por la estructura de prisma trigonal. Otras con-



**Figura 11.** Estructuras experimentales de compuestos hexacoordinados representadas en el mapa de forma octaedro/prisma trigonal. Izquierda: Complejos homolépticos con ligandos tiolato (cuadrados) o alquilo (triángulos). Derecha: complejos homolépticos con ligandos bidentados ditiolato.<sup>46</sup> Reproducido con autorización del CNRS y The Royal Society of Chemistry.



**Figura 12.** Relación entre el bocado normalizado ( $b$ ) del ligando bidentado y el ángulo de rotación de Bailar ( $q$ ) en tris(quelato) complejos con diversos ligandos: ditiocarbamatos (aspas,  $b = 1.21$ ), etilendiamina (círculos,  $b = 1.34$ ),  $\beta$ -dicetonatos (cuadrados,  $b = 1.41$ ), ditiolenos y diselenolenos (triángulos blancos y negros, respectivamente,  $b = 1.43$ ).<sup>46</sup> Reproducido con autorización del CNRS y The Royal Society of Chemistry.

figuraciones prefieren la estructura octaédrica, pero el bocado del ligando bidentado impone una distorsión de Bailar hacia un metaprisma trigonal (obsérvese que en estos casos nunca se llega a  $\theta = 0^\circ$ ), responsable de la quiralidad de la esfera de coordinación. Una consecuencia del efecto estereoquímico del bocado de los ligandos bidentados es la correlación que se ha encontrado en compuestos con transición de spin (*spin crossover*) entre simetría molecular y otras propiedades físicas como momento magnético, presión aplicada, temperatura o densidad.<sup>56</sup>

Otra familia de compuestos que ha merecido nuestra atención es la de los complejos con *ligandos encapsuladores*, ligandos hexadentados policíclicos con forma de jaula, que supuestamente deben favorecer una coordinación prismático-trigonal del metal central. Sin embargo, la representación de sus estructuras en el mapa de forma muestra claramente que se comportan igual que los compuestos con tres ligandos bidentados independientes. Dicho de otra forma, los ligandos encapsuladores son bastante más flexibles de lo que parecen a simple vista, lo que les permite adaptarse sin demasiados problemas a cualquier geometría a lo largo del camino de Bailar.

**Metales heptacoordinados** No existiendo ningún poliedro platónico o arquimediano con siete vértices,

para describir la esfera de coordinación de complejos heptacoordinados debemos recurrir a poliedros como la bipirámide pentagonal (J13), el octaedro aumentado, el prisma trigonal aumentado (J49) o la pirámide hexagonal, a los que podemos sumar el correspondiente polígono regular, el heptágono. El análisis de las medidas continuas de forma de un millar de compuestos heptacoordinados de metales de transición respecto de dichos poliedros<sup>57</sup> ha permitido extraer algunas conclusiones sobre sus preferencias estereoquímicas. Así, la heptacoordinación entre los metales de transición se encuentra mayoritariamente para aquellos de configuraciones electrónicas entre  $d^0$  y  $d^4$ , con la excepción de los de la primera serie de transición, Zn o Cd con ligandos N- u O-dadores. Los dos poliedros ideales más esféricos, el octaedro aumentado y el prisma trigonal aumentado, son muy próximos entre sí, según indica la constante de forma  $k_{PT}$  para la interconversión de estos poliedros (ec. 2). Por ello no debe sorprender que sólo alrededor de un tercio de las estructuras analizadas se pueda describir de forma aproximada con uno de los tres poliedros considerados, siendo la bipirámide pentagonal la estructura más frecuente. Sin embargo, si se adopta el criterio de atribuir a una estructura el poliedro ideal más próximo, se puede asignar sin problemas la estereoquímica de la mayoría de compuestos. En otros casos se ha observado que la mejor descripción de la esfera de

coordinación es como una geometría intermedia en el camino de interconversión de dos poliedros ideales. No se han encontrado compuestos heptacoordinados con una esfera de coordinación heptagonal, y sólo un compuesto con estructura de pirámide hexagonal.

Se estudiaron también las estructuras favorecidas por diversos tipos de ligandos. En el caso de complejos homolépticos con ligandos monodentados, en los que presumiblemente no existen restricciones impuestas por la geometría de los ligandos, no aparece un patrón claro de preferencia estereoquímica entre los tres poliedros considerados, ni agrupando los complejos por tipos de ligandos ni haciéndolo por configuración electrónica del metal. En cuanto a los compuestos con ligandos monodentados mixtos, se ha visto que los complejos  $[M(PR_3)_3X_4]$ , donde X es un haluro, pueden aparecer como octaedro aumentado o como prisma trigonal aumentado, o como estructuras intermedias, pero no como bipirámides pentagonales. Por el contrario, los tetrahidrofurano complejos  $[M(thf)_5L_2]$  ( $M = Y, La$ ) y los oxocomplejos  $[MOL_6]$  prefieren la bipirámide pentagonal, en el último caso con el ligando oxo ocupando una posición axial. Es interesante también resaltar que entre los sitios metálicos heptacoordinados en metalobiomoléculas (de Mn, Cd o Mo), las estructuras conocidas se alinean a lo largo de los caminos de interconversión entre la bipirámide pentagonal y el octaedro aumentado o el prisma trigonal aumentado, pero ninguna de ellas se encuentra cerca de estos dos últimos poliedros.

La presencia de uno o dos ligandos bidentados con bocado normalizado pequeño (ditiocarbamatos, carboxilatos, nitrato) favorece la forma de bipirámide pentagonal, en la que los ligandos bidentados ocupan aristas ecuatoriales. Entre los ligandos tridentados analizados, ni el triazacilonano ni el tris(pirazolil)borato presentan una clara preferencia estereoquímica, dando lugar a una variedad de poliedros de coordinación. Los éteres corona pen-

tadentados 15-corona-5 favorecen claramente la estructura de bípíramide pentagonal, colocándose el éter corona en el plano ecuatorial. Los éteres análogos hexadentados, 18-corona-6, en cambio, favorecen la estructura de pirámide hexagonal en complejos de metales alcalinos, así como en el único complejo de un metal de transición que se ha encontrado con dichos ligandos.

## A MODO DE CONCLUSIÓN

*Me he servido de estos cuerpos en mi nueva perspectiva, pues poseen numerosos salientes, lados, ángulos y puntas, vueltos hacia el interior o el exterior, para incitar a los jóvenes que debutan en este arte, a reflexionar con celo en las posibilidades de aplicación a toda clase de objetos.*

Wenzel Jamnitzer, *Perspectiva corporum regularium*, Siruela (1993)

En las primeras secciones se han mostrado algunas generalidades de la geometría de los poliedros regu-

lares y semiregulares, las relaciones entre ellos y el amplio abanico de estructuras químicas que pueden representarse por uno o varios poliedros anidados. En la segunda parte se han introducido los conceptos de medidas continuas de simetría y de forma, así como los mapas de simetría o forma, y se ha presentado un resumen de su aplicación al estudio de la estereoquímica de las esferas de coordinación de metales de transición. En el futuro inmediato, el desarrollo de programas de clasificación automática de formas moleculares, así como la aplicación de estas técnicas a otras áreas de la química aquí comentadas, habrán de contribuir a un mejor conocimiento y una más fácil sistematización de sus características estereoquímicas.

## AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a David Avnir y Mark Pinsky el haberle facilitado los programas de cálculo de medidas continuas de simetría y forma

desarrollados en la Universidad de Jerusalén; a Miquel Lluell, Pere Alemany, David Casanova y Jordi Cirera su entusiasta colaboración en el desarrollo de nuevos programas de cálculo de medidas de forma a partir de bases de datos estructurales, así como por el trabajo de aplicación a numerosas familias de compuestos de metales de transición; a Jaume Sastre la traducción de la cita de Kepler. El estudio sistemático de poliedros aquí presentado ha sido posible gracias a la concesión de una *Distinció de la Generalitat de Catalunya per a la Promoció de la Recerca Universitària* y ha contado con la financiación de la Dirección General de Investigación (MCyT), proyecto BQU2002-04033-C02-01, y de la Comissió Interdepartamental de Ciència i Tecnologia (CIRIT), ayuda 2001SGR-0044. Figuras de poliedros han sido generadas con los programas Poly Pro de Pedagogy Software (<http://www.peda.com/polypro>) y Crystal Maker 6.1 (<http://www.crystalmaker.co.uk>).

## REFERENCIAS

- (1) O'Keeffe, M.; Hyde, B. G. *Crystal Structures. I. Patterns and Symmetry*; Mineralogical Society of America: Washington, D. C., 1996.
- (2) Emmer, M. En *The Visual Mind: Art and Mathematics*; Emmer, M., Ed.; The MIT Press: Cambridge, Massachusetts, 1993.
- (3) Artmann, B. En *In Eves' Circles*; Milo, J., Ed.; The Mathematical Association of America: Washington, DC, 1994.
- (4) Tomlow, J. En *Beyond the Cube. The Architecture of Space Frames and Polyhedra*; Gabriel, J. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997; pp 1-34.
- (5) Marshall, D. N. *Proc. Soc. Antiquaries Scotland* **1976-7**, 180, 40.
- (6) Cundy, H. M.; Rollett, A. P. *Mathematical Models*; 2nd ed.; Oxford University Press: London, 1961.
- (7) Holden, A. *Shapes, Space and Symmetry*; Columbia University Press: New York, 1971.
- (8) Cromwell, P. R. *Polyhedra*; Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- (9) MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1018.
- (10) Jamnitzer, W. *Perspectiva Corporum Regularium*; Siruela: Madrid, 1993.
- (11) Kobayashi, T. En *Symmetry 2000*; Hargittai, I., Laurent, T. C., Eds.; Portland Press: Londres, 2002; Vol. 1.
- (12) Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1499.
- (13) Kepert, D. L. *Inorganic Stereochemistry*; Springer Verlag: New York, 1982.
- (14) Casanova, D.; Alemany, P.; Alvarez, S. **2003**, manuscrito en preparación.
- (15) Nickon, A.; Silversmith, E. F. *Organic Chemistry, the Name Game*; Pergamon Press: New York, 1987.
- (16) Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*; 5th ed.; Clarendon Press: Oxford, 1984.
- (17) Rassat, A. *Chirality* **2001**, 13, 395.
- (18) Ovchinnikov, V. A.; Timoshenko, T. P.; Amirkhanov, V. M.; Sieler, J.; Skopenko, V. V. Z. *Naturforsch., Teil B* **2000**, 55, 262.
- (19) Pacioli, L. *La divina proporción*; Ediciones Akal: Torrejón de Ardoz, 1991.
- (20) Salthouse, J. A.; Ware, M. J. *Point Group Character Tables and Related Data*; Cambridge University Press: Cambridge, 1972.
- (21) Alsina, C. En Gaudí, *explorando la forma*; Giralt-Miracle, D., Ed.; Lunweg: Barcelona, 2002.
- (22) Chen, B.; Eddaoudi, M.; Reineke, T. M.; Kampf, J. W.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11559.
- (23) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8239.

## REFERENCIAS

- (24) Benfield, R. E.; Johnson, B. F. G. *Transition Metal Chem.* **1981**, *6*, 131.
- (25) Johnson, B. F. G. *Polyhedron* **1993**, *12*, 977.
- (26) Sironi, A. En *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999; Vol. 2, pp 937-959.
- (27) Saito, T.; Yoshikawa, A.; Yamagata, T.; Imoto, H.; Unoura, K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3588.
- (28) Gautier, R.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. En *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: New York, 1999; Vol. 3, pp 1643-1663.
- (29) Cotton, F. A.; Hughbanks, T.; Runyan, C. E. J.; Wojtczak, W. A. En *Early Transition Metal Clusters with  $\pi$ -Donor Ligands*; Chisholm, M. H., Ed.; VCH: New York, 1995; pp 1-26.
- (30) Svensson, G.; Köhler, J.; Simon, A. En *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: New York, 1999; Vol. 3, pp 1509-1550.
- (31) Bronger, W. En *Metal Clusters in Chemistry*; Braunstein, P., Oro, L. A., Raithby, P. R., Eds.; Wiley-VCH: New York, 1999; Vol. 3, pp 1591-1611.
- (32) Moses, M. J.; Fetting, J. C.; Eichhorn, B. W. *Science* **2003**, *300*, 778.
- (33) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853.
- (34) Salta, J.; Chen, Q.; Chang, Y.-D.; Zubieta, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 757.
- (35) Huan, G.; Day, V. W.; Jacobson, A. J.; Goshom, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
- (36) Müller, A.; Sarkar, S.; Shah, S. Q. N.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Sarkar, S.; Kogerler, P.; Hauptfleisch, B.; Trautwein, A. X.; Schunemann, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238.
- (37) Müller, A.; Kögerler, P.; Kuhlmann, C. *Chem. Commun.* **1999**, 1347.
- (38) Müller, A.; Kögerler, P.; Dress, A. W. M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 193.
- (39) Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusukawa, T.; Biradha, K. *Chem. Commun.* **2001**, 509.
- (40) Caulder, D. L.; Raymond, K. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1185.
- (41) MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Nature (London)* **1997**, *389*, 469.
- (42) Avnir, D.; Katzenelson, O.; Keinan, S.; Pinsky, M.; Pinto, Y.; Salomon, Y.; Zabrodsky Hel-Or, H. En *Concepts in Chemistry: A Contemporary Challenge*; Rouvray, D. H., Ed.; Research Studies Press Ltd.: Taunton, England, 1997; Capítulo 9, pp 283-324.
- (43) Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843.
- (44) Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8278 (Erratum: **1994**, *116*, 656).
- (45) Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. **2003**, pendiente de publicación.
- (46) Alvarez, S.; Avnir, D.; Llunell, M.; Pinsky, M. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- (47) Cirera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. **2003**, *Chem. Eur. J.*, en prensa.
- (48) Bonhomme, F.; Yvon, K.; Triscone, G.; Jansen, K.; Auffermann, G.; Mueller, P.; Brönger, W.; Fischer, P. *J. Alloys Compounds* **1992**, *178*, 161.
- (49) Doerr, L. H.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2554.
- (50) Alvarez, S.; Llunell, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3228.
- (51) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- (52) Bürgi, H.-B.; Dunitz, J. D. *Structure Correlation*; VCH: Weinheim, 1994; Vols. 1 and 2.
- (53) Bailar, J. C., Jr. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 165.
- (54) Alemany, P.; Alvarez, S.; Avnir, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1952.
- (55) Alvarez, S.; Pinsky, M.; Llunell, M.; Avnir, D. *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 179.
- (56) Alvarez, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6795.
- (57) Casanova, D.; Alemany, P.; Bofill, J. M.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1281.