

O MÉTODO DE ENUMERAÇÃO DE PÓLYA-REDFIELD EM MODELOS GEOMÉTRICOS DE MOLÉCULAS: UMA EXPLICAÇÃO AMIGÁVEL PARA ESTUDANTES

ROBERTO RIBEIRO PATERLINI

RESUMO. O método de enumeração de Pólya-Redfield é celebrado tanto no campo da Matemática quanto no da Química, quiçá também em outras áreas. Lemos em [6], pág. 56 e seguintes, que problemas de enumeração e catalogação de compostos em Química foram os principais incentivos para G. Pólya criar o seu método ([9]). Esse método já havia sido referido por J. H. Redfield ([11]) alguns anos antes, mas não foi notado de imediato porque usava uma linguagem pouco compreensível e com ausência de aplicações. Neste texto pretendemos explicar o método atuando diretamente na enumeração de compostos moleculares que usam figuras geométricas como modelo.

1. INTRODUÇÃO

Vejamos em que consiste o problema da enumeração de compostos moleculares exemplificando com uma situação significativa. Para isso tomamos o modelo hexagonal do benzeno, uma molécula constituída por seis átomos de carbono e seis de hidrogênio.

Desde tempos ancestrais é muito conhecida a goma de benjoim, extraída do benjoim, uma árvore oriental. Dessa goma foi obtido o benzeno, descoberto pela primeira vez pelo cientista britânico M. Faraday em 1825. Posteriormente, em 1834, o químico alemão E. Mitscherlich determinou sua fórmula molecular C_6H_6 . Entretanto, a geometria do benzeno (isto é, a forma com que os seis átomos de carbono e os seis átomos de hidrogênio se organizam no espaço) desafiou os químicos por algum tempo. Vários formatos foram propostos, até que, em 1865, o químico alemão F. A. Kekulé, interpretando um sonho no qual viu uma cobra abocanhando o próprio rabo, se decidiu pela forma hexagonal. Na Figura 1, desenho da esquerda, vemos uma representação dessa ideia.

Data de aceitação: 31 de maio de 2023.

Palavras chave. Método de Pólya-Redfield; modelos geométricos moleculares; enumeração de isômeros.

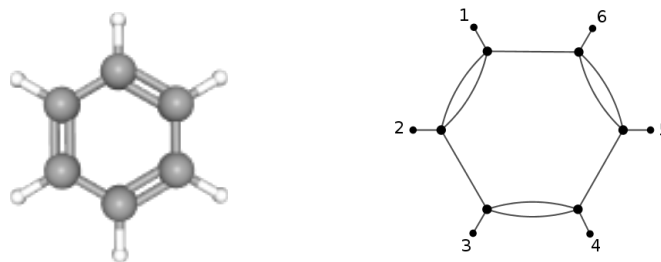


FIGURA 1. À esquerda, representação espacial do benzeno, obtida de [12]. À direita, desenho do esqueleto do anel benzênico.

Nesse modelo os átomos de carbono ocupam os seis vértices de um hexágono, cujas arestas representam as ligações de cada átomo de carbono com seus dois vizinhos. Cada um dos seis átomos de hidrogênio se liga a um dos átomos de carbono. Para completar a tetravalência do carbono, cada um desses átomos tem uma ligação dupla com um átomo de carbono vizinho, de modo que as ligações duplas se alternam nos seis lados do hexágono. Como o hidrogênio é monovalente, essa combinação se estabiliza, formando uma molécula.

O modelo de Kekulé é hoje chamado *modelo estático do benzeno*. Ele foi aperfeiçoado, pois posteriormente se descobriu o fenômeno da ressonância. Segundo essa propriedade, as ligações duplas se “movimentam” ao longo do anel, mantendo sempre a alternância, e nunca se fixando em nenhuma das duas posições. Esse é o *modelo ressonante do benzeno*.

Com o desenvolvimento da Química logo se percebeu que outros átomos ou radicais monovalentes podiam ocupar o lugar dos átomos de hidrogênio. Considera-se, assim, o chamado *esqueleto benzênico*, ou *anel benzênico*, como mostrado na Figura 1, desenho da direita. Ele consiste de um hexágono cujos vértices são ocupados por átomos de carbono, e seis *posições vacantes*, cada uma conectada a um átomo de carbono. Essas posições vacantes, que aqui etiquetamos com os números de 1 a 6, podem ser ocupadas por átomos monovalentes, como o cloro Cl , o bromo Br e o flúor F , além do já considerado hidrogênio H . Podem ser ocupadas também por radicais monovalentes, como o etil C_2H_5 e o metil CH_3 , ou por combinações mais complexas. Nesse contexto esses átomos e radicais são chamados *substituintes*. Na Figura 2 vemos dois exemplos. No primeiro, à esquerda, temos o composto 1,3-dibromo-2,4-diclorobenzeno, em que as posições vacantes do esqueleto do benzeno são ocupadas por dois átomos de hidrogênio, dois de cloro e dois de bromo. Portanto, sua fórmula é $C_6H_2Cl_2Br_2$. No segundo, à direita na mesma Figura, temos o composto 4-bromotolueno, com fórmula C_7H_7Br , no qual as posições vacantes são ocupadas por quatro átomos de hidrogênio, um de bromo, e por um radical metil CH_3 .

Vejam como são algumas das possíveis moléculas com quatro átomos de hidrogênio e dois de cloro, usando como modelo o anel benzênico. Temos seis posições para serem ocupadas por dois átomos de cloro, de modo que isso fornece $\binom{6}{2} = 15$ possibilidades (dois átomos de mesmo tipo são considerados indistinguíveis). As outras quatro posições vacantes são automaticamente ocupadas pelo hidrogênio. Cada uma



FIGURA 2. À esquerda, representação do 1,3-dibromo-2,4-diclorobenzeno. À direita, representação do 4-bromotolueno. Figuras obtidas de [12]. Correspondência das cores: cinza escuro para o carbono, branco para o hidrogênio, verde para o cloro, e vermelho para o bromo.

dessas possibilidades será chamada *configuração*. Vemos, na Figura 3, algumas dessas configurações. Observamos que, para destacar as simetrias e facilitar a listagem, nossos desenhos são planares e simétricos, mas essas moléculas são tridimensionais, em geral não são simétricas, e podem ser imaginadas “soltas no espaço”.

Nessas configurações é irrelevante a posição relativa dos átomos H e Cl confrontada com as ligações simples ou duplas dos átomos de carbono. Adotamos o modelo ressonante do anel benzênico, no qual as ligações duplas não estão fixadas. Assim sendo, examinando os desenhos da Figura 3, observamos que (a), (e) e (f) representam a mesma molécula, sendo que a diferença dos desenhos se deve apenas à relativa posição em que se coloca o observador. Do mesmo modo se vê que (b)=(d).

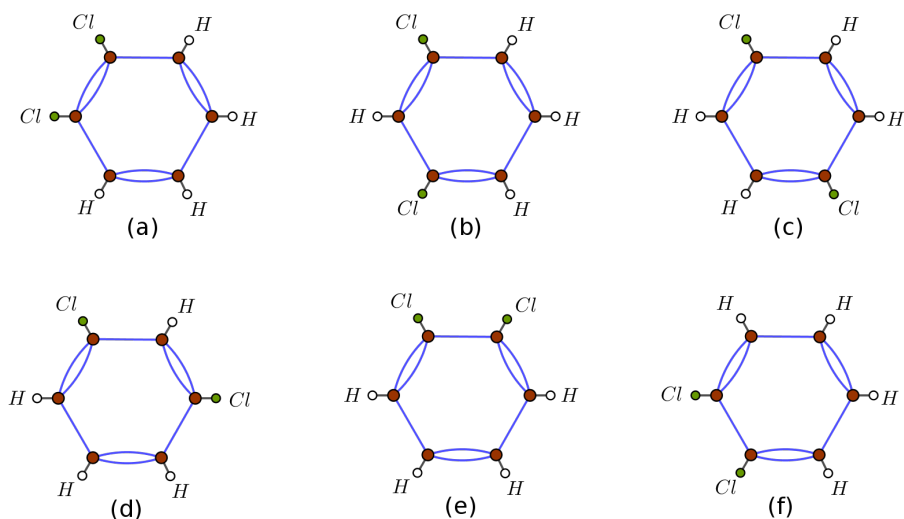


FIGURA 3. Algumas das 15 configurações $C_6H_4Cl_2$ com geometria hexagonal.

Se o estudante se der ao trabalho de desenhar as 15 configurações possíveis, verá que, essencialmente, elas descrevem apenas três moléculas, representadas pelas configurações (a), (b) e (c). Essas configurações são denominadas *padrões*.

Com essas ideias antecipamos teoricamente que devem existir três moléculas diferentes com fórmula $C_6H_4Cl_2$ e com geometria hexagonal. Para confrontar essa previsão com a realidade, podemos consultar compêndios de Química, ou, mais fácil, acessamos um repositório como [12]. Na caixa da página de entrada digitamos

$C_6H_4Cl_2$, e o sistema fornece uma lista de compostos, dos quais essencialmente três têm o formato hexagonal. Na Figura 4 vemos representações espaciais e os nomes dessas três moléculas.

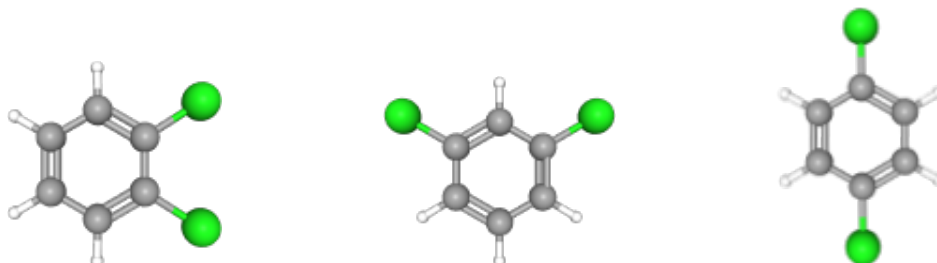


FIGURA 4. Da esquerda para a direita, representações do 1,2, do 1,3 e do 1,4-diclorobenzeno, respectivamente, os três isômeros com fórmula $C_6H_4Cl_2$ e com geometria hexagonal. Figuras obtidas de [12].

Neste texto chamamos de *isômeros geométricos*, ou, simplesmente, *isômeros*, moléculas que têm a mesma fórmula e o mesmo esqueleto geométrico, mas que apresentam propriedades químicas diferentes. A diferença entre elas se deve à variação do posicionamento dos átomos nas posições vacantes.

Do ponto de vista da Química, *o problema com que estamos lidando aqui é a contagem de possíveis isômeros*. Do ponto de vista da Matemática, é a *contagem de padrões*.

Para encerrar esta introdução observamos que nosso singelo exemplo não deve dar a entender que a contagem de isômeros pode sempre ser feita manualmente. O número de isômeros costuma crescer exponencialmente. Antecipando um cálculo que explicaremos mais adiante, suponhamos que seis substituintes estejam sendo considerados para as posições vacantes do anel benzênico. O total de configurações é $6^6 = 46.656$, e, depois de eliminadas as configurações repetidas, o número de padrões é 4.291. Atualmente a contagem e descrição desses padrões são feitas por aplicativos computacionais. Por isso é necessária uma abordagem algébrica do problema, de modo a propiciar a construção de algoritmos.

2. MOLÉCULAS COM O ESQUELETO DO ETENO

A ideia é descrever todos os procedimentos usando recursos da Álgebra. Examinemos de forma completa um exemplo bem simples. O *eteno* é um hidrocarboneto tipo alceno, formado por dois átomos de carbono com ligação dupla, e completado por quatro átomos de hidrogênio. Sua fórmula molecular é $H_2C=CH_2$, ou, mais simplesmente, C_2H_4 . É também chamado etileno. Na Figura 5 vemos duas representações do eteno, uma planar e outra espacial. Nossas representações não pretendem retratar as angulações entre os átomos e nem os comprimentos relativos das ligações, mas apenas destacar as características combinatórias.

O *esqueleto do eteno* é um desenho formado com dois átomos de carbono com ligação dupla. Como a valência do carbono é 4, sobram, em cada átomo de carbono,

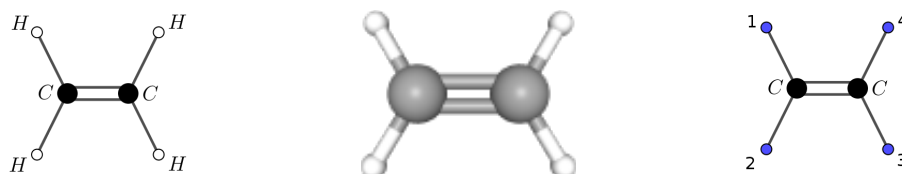


FIGURA 5. À esquerda, representação plana do eteno. No centro, representação espacial da mesma molécula, obtida em [12]. À direita, esqueleto do eteno com dois átomos fixos de carbono com ligação dupla e quatro posições vacantes etiquetadas com números.

duas posições vacantes. Temos assim quatro posições vacantes a serem ocupadas por átomos ou radicais monovalentes. Etiquetamos essas posições com os números 1, 2, 3 e 4, como mostrado na Figura 5, desenho da direita.

2.1. Configurações do esqueleto do eteno com hidrogênio e cloro. Começamos nosso estudo considerando as configurações obtidas colocando-se, no esqueleto do eteno, átomos de hidrogênio H ou de cloro Cl . Existem 2 possibilidades de escolha para cada uma das 4 posições vacantes, e as escolhas são independentes. Aplicando o Princípio Multiplicativo, contamos $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^4 = 16$ possibilidades de combinações, de modo que temos 16 configurações. Cada configuração pode ser descrita algebricamente como uma aplicação $E : \{1, 2, 3, 4\} \rightarrow \{H, Cl\}$ (e são usadas todas as aplicações possíveis). A Figura 6 exibe um desenho de cada configuração com a aplicação correspondente. A etiquetagem das posições vacantes segue a da Figura 5, desenho da direita.

Certamente que o estudante não encontrará dificuldade em nossa forma peculiar de escrever as aplicações E_i . Por exemplo, $E_6(1, 2, 3, 4) = (Cl, Cl, H, H)$ significa $E_6(1) = Cl$, $E_6(2) = Cl$, $E_6(3) = H$ e $E_6(4) = H$.

A primeira contagem que fizemos dessas configurações foi o seu total, quando obtivemos $2^4 = 16$ configurações. Uma contagem com mais detalhes pode ser feita através de um inventário:

- 1 configuração com 4 átomos de hidrogênio e 0 de cloro;
- 4 configurações com 3 átomos de hidrogênio e 1 de cloro;
- 6 configurações com 2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro;
- 4 configurações com 1 átomo de hidrogênio e 3 de cloro;
- 1 configuração com 0 átomos de hidrogênio e 4 de cloro.

Esse esquema é denominado *inventário das configurações*. Cada número de configurações pode ser calculado pelo binomial $\binom{4}{i}$, $0 \leq i \leq 4$, que fornece o número de possibilidades para i átomos de cloro ocuparem i casas vacantes. O estudante que já teve essa experiência sabe que esses números são os coeficientes da expansão do polinômio $(x + y)^4$.

Representando com a variável h o átomo de hidrogênio e com a variável c o átomo de cloro, denominamos, mais apropriadamente, *inventário das configurações*

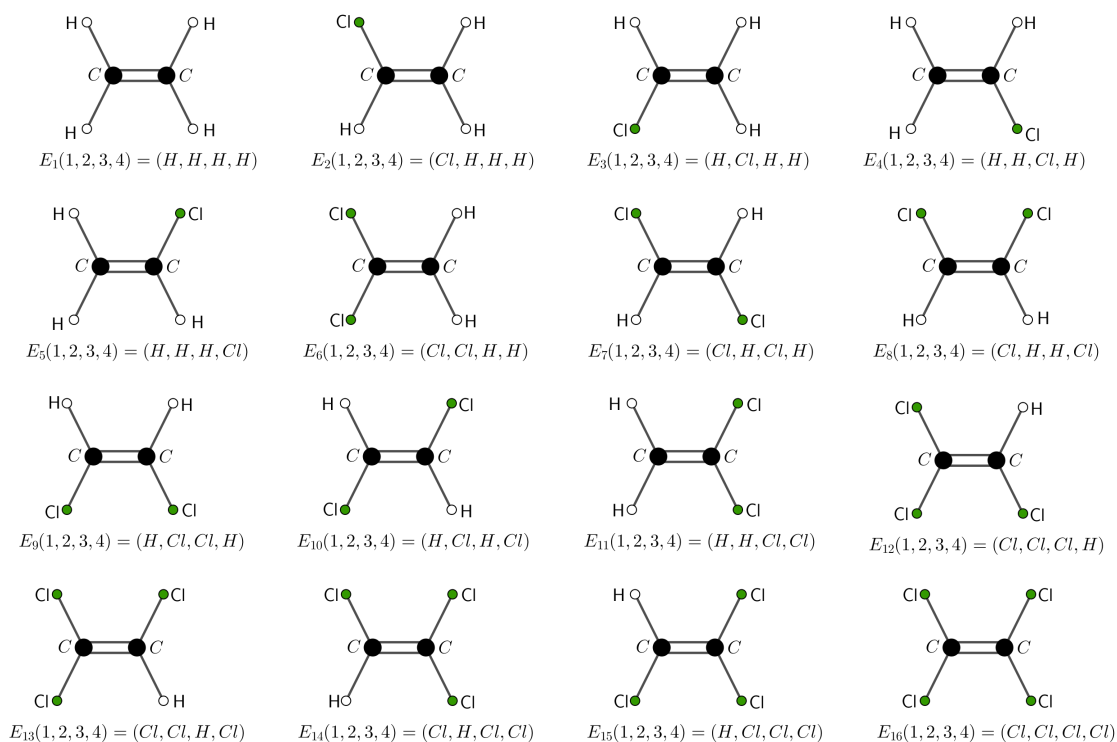


FIGURA 6. Desenhos das 16 configurações do esqueleto do eteno com hidrogênio H ou cloro Cl nas posições vacantes.

ao polinômio

$$(1) \quad (h + c)^4 = \binom{4}{0} h^4 + \binom{4}{1} h^3 c + \binom{4}{2} h^2 c^2 + \binom{4}{3} h c^3 + \binom{4}{4} c^4 \\ = h^4 + 4h^3 c + 6h^2 c^2 + 4h c^3 + c^4.$$

Uma forma de interpretar $(h + c)^4$ é: em cada posição vacante do esqueleto do eteno podemos escolher h ou c , daí temos a soma $h + c$ (em combinatória a conjunção “ou” é interpretada com adição). Por outro lado, a escolha nas quatro posições são independentes, daí temos o produto $(h + c) \cdot (h + c) \cdot (h + c) \cdot (h + c) = (h + c)^4$ (em combinatória escolhas independentes são interpretadas com multiplicação).

No polinômio (1) cada monômio tem um significado preciso. Por exemplo, $6h^2 c^2$ indica que existem 6 configurações do tipo $h^2 c^2 = h \cdot h \cdot c \cdot c$, em que o átomo de hidrogênio foi escolhido em duas casas e o de cloro em duas casas.

2.2. Isômeros do esqueleto do eteno com hidrogênio e cloro. Prosseguindo nossa investigação, verificamos que, se considerarmos que cada configuração deve representar uma molécula, então na listagem das 16 configurações existem muitas moléculas repetidas. Precisamos distinguir as configurações que correspondem à mesma molécula. Escrevemos $E_i \equiv E_j$ quando os desenhos de E_i e E_j podem ser movimentados no espaço e serem sobrepostos, resultando iguais. Nesse caso dizemos que E_i e E_j são *equivalentes*. Caso contrário, escrevemos $E_i \not\equiv E_j$, e dizemos que E_i e E_j são não equivalentes. Os dois átomos de carbono não são diferenciados. Assim

as configurações E_i , $1 \leq i \leq 16$ podem ser organizadas em *classes*, de modo que $E_i \equiv E_j$ quando E_i e E_j estão na mesma classe, e $E_i \not\equiv E_j$ quando não estão.

Lembrando que os desenhos da Figura 6 estão “soltos” no espaço, aplicamos a cada um movimentos que o façam coincidir com outra configuração. Nesse caso as duas configurações são equivalentes. Fazendo isso obtemos o inventário das classes:

Classe 1: E_1 (4 átomos de hidrogênio e 0 de cloro)

Classe 2: $E_2 \equiv E_3 \equiv E_4 \equiv E_5$ (3 átomos de hidrogênio e 1 de cloro)

Classe 3: $E_6 \equiv E_{11}$ (2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro)

Classe 4: $E_7 \equiv E_{10}$ (2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro)

Classe 5: $E_8 \equiv E_9$ (2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro)

Classe 6: $E_{12} \equiv E_{13} \equiv E_{14} \equiv E_{15}$ (1 átomo de hidrogênio e 3 de cloro)

Classe 7: E_{16} (0 átomos de hidrogênio e 4 de cloro)

Escolhemos uma configuração de cada classe para representá-la, e a configuração escolhida se diz ser um *padrão*. Existem assim sete padrões, que podem ser

$$E_1, E_2, E_6, E_7, E_8, E_{12}, E_{16}.$$

O inventário das classes nos sugere considerar o *inventário de padrões*, que consiste em traduzir o inventário das classes em um polinômio, como segue:

$$(2) \quad h^4 + h^3c + 3h^2c^2 + hc^3 + c^4.$$

No polinômio (2), o monômio h^3c nos diz que existe um único padrão com 3 átomos de hidrogênio e 1 de cloro (correspondente à classe 2), e o monômio $3h^2c^2$ nos diz que existem três padrões com 2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro (correspondentes às classes 3, 4 e 5). De modo análogo se interpretam os outros monômios.

Cada padrão (ou classe) corresponde a um possível isômero geométrico. O inventário de padrões (2) indica, por exemplo, que podem existir três moléculas diferentes com a fórmula $C_6H_2Cl_2$ e com geometria do esqueleto do eteno. Para as outras combinações o inventário prevê um único isômero.

Ao obter o inventário de padrões, alcançamos nosso objetivo para esse problema.

O total de isômeros possíveis é o número de classes ou padrões, e pode ser calculado somando-se os coeficientes de (2), que resulta ser 7, como já sabemos.

2.3. Procurando os isômeros previstos. Se estivermos interessados apenas nos aspectos matemáticos, não precisamos checar a existência dos isômeros previstos. Mas faremos isso dessa vez.

Abrimos o repositório [12], e na caixa da página de entrada digitamos as fórmulas de interesse, que são C_2H_4 , C_2H_3Cl , $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 e C_2Cl_4 . Nas listas de moléculas fornecidas pelo repositório procuramos aquelas que têm como base geométrica o esqueleto do eteno. Fizemos isso e pudemos colecionar os isômeros que correspondem aos padrões previstos. Seus nomes e representações espaciais são mostrados na Figura 7.

Alertamos que nem sempre encontramos em repositórios públicos todos os isômeros previstos na teoria. Pode ocorrer que a molécula não seja conhecida, ou não

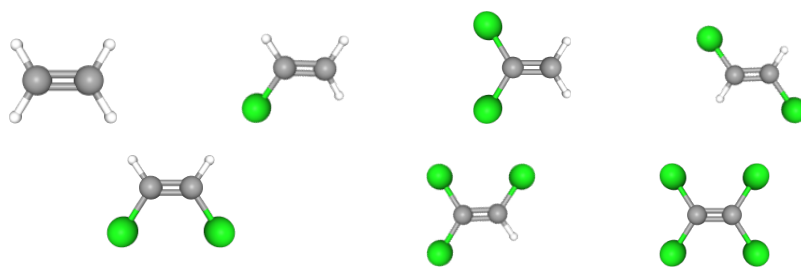


FIGURA 7. Na primeira linha, da esquerda para a direita, representações do eteno, do cloroeteno, do 1,1-dicloroeteno e do trans-1,2-dicloroeteno. Na segunda, do cis-1,2-dicloroeteno, do tricloroeteno e do tetracloroeteno.

existe de forma natural e não houve interesse ou possibilidade na sua síntese, ou, quem sabe, seja secreta.

3. ESTUDANDO MELHOR O ESQUELETO DO ETENO

Por tudo que vimos até agora ficou claro que precisamos de outra metodologia para calcular o inventário de padrões. Devemos obter um método algébrico para determinar as classes a partir de uma coleção de configurações. O estudante que conhece um pouco de Teoria dos Grupos certamente já viu como movimentos que conservam figuras formam um grupo. E é por aí que vamos começar.

3.1. O grupo de simetrias do esqueleto do eteno. O estudante pode notar que os movimentos que utilizamos para classificar as configurações da Figura 6 são essencialmente uma rotação de 180° no plano e duas rotações no espaço. Elas estão descritas na Figura 8. As duas rotações no espaço podem ser vistas também como reflexões no plano, uma com relação ao eixo horizontal de simetria, e a outra com relação ao eixo vertical.

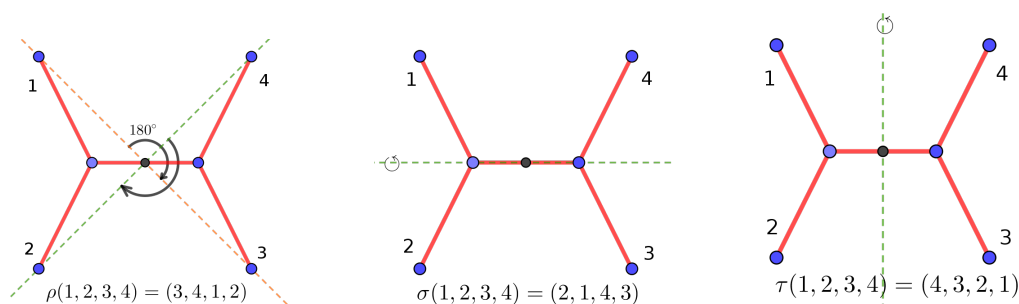


FIGURA 8. Movimentos do esqueleto do eteno correspondentes à rotação de 180° no plano e às duas rotações no espaço.

O movimento de rotação de 180° pode ser descrito pela aplicação $\rho(1, 2, 3, 4) = (3, 4, 1, 2)$, a reflexão em torno do eixo horizontal por $\sigma(1, 2, 3, 4) = (2, 1, 4, 3)$, e a reflexão em torno do eixo vertical por $\tau(1, 2, 3, 4) = (4, 3, 2, 1)$. Consideramos também o movimento neutro $e(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 3, 4)$, pois qualquer configuração deve ser equivalente a si mesma.

Notemos que e , ρ , σ e τ são bijeções de $\{1, 2, 3, 4\}$. Aplicações desse tipo são chamadas *permutações*. A composição $\rho \circ \sigma$ é igual a τ , pois

$$\rho \circ \sigma(1, 2, 3, 4) = \rho(2, 1, 4, 3) = (4, 3, 2, 1) = \tau(1, 2, 3, 4),$$

e temos também que $\sigma \circ \rho = \tau$.

Essas permutações, consideradas como um conjunto

$$D_2 = \{e, \rho, \sigma, \tau\},$$

formam um grupo com relação à operação de composição. Sua tabela de operações é

(3)

o	e	ρ	σ	τ
e	e	ρ	σ	τ
ρ	ρ	e	τ	σ
σ	σ	τ	e	ρ
τ	τ	σ	ρ	e

Como todo grupo, cada elemento de D_2 tem seu inverso, e o conjunto dos inversos é o próprio D_2 . Em particular, nesse grupo temos $e^{-1} = e$, $\rho^{-1} = \rho$, $\sigma^{-1} = \sigma$ e $\tau^{-1} = \tau$.

O grupo D_2 é chamado *grupo diedral de ordem 4*, e aqui o estamos considerando como o *grupo de simetrias* do esqueleto do eteno.

Observamos que uma figura geométrica pode ter vários grupos de simetria. Alertamos que a determinação do grupo de simetrias de um modelo geométrico molecular deve ser cuidadosamente conduzida. No caso em pauta, o esqueleto do eteno, dissemos acima que são os “movimentos que conservam o desenho da configuração”. Essa atitude constitui uma abstração. O desenho que adotamos para as configurações são planos e simétricos, mas as moléculas podem ter angulações no espaço. Se átomos diferentes ocuparem as posições vacantes, as distâncias podem não determinar uma figura tão simétrica como a que adotamos. Pode interessar incluir certos movimentos no grupo de simetria, e não incluir outros.

Alguns textos de Química trazem orientações para a determinação de grupos de simetrias de moléculas para diversas finalidades. No caso do esqueleto do eteno, no que concerne à enumeração de isômeros, seguimos as orientações de [6], pág. 63.

3.2. Como usar o grupo de simetrias. Ao classificar as configurações da Figura 6 usamos um método “visual”, mas agora o fazemos com uma técnica algébrica.

Na Subseção 2.2 aplicamos um movimento a E_3 para obter E_2 (ou o contrário), e escrevemos $E_2 \equiv E_3$. Podemos interpretar isso como a aplicação da reflexão σ a E_3 para obter E_2 (ou o contrário). A Figura 9 pode auxiliar na compreensão desse modo de proceder.

Algebricamente isso pode ser descrito como $E_3 \circ \sigma = E_2$. De fato,

$$E_3 \circ \sigma(1, 2, 3, 4) = E_3(2, 1, 4, 3) = (Cl, H, H, H) = E_2(1, 2, 3, 4).$$

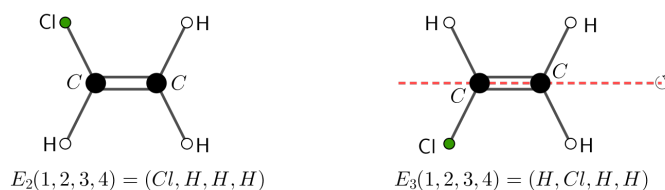


FIGURA 9. Aplicando a reflexão σ à configuração E_3 se obtém E_2 , ou vice-versa.

A relação $E_3 \circ \sigma = E_2$ também pode ser escrita como $E_3 = E_2 \circ \sigma^{-1}$. Como os inversos de $g \in D_2$ formam o próprio D_2 , aplicando a E_2 todos os elementos g de D_2 obtemos as configurações equivalentes a E_2 . Podemos fazer isso agora:

$$\begin{aligned}
 E_2 \circ e(1, 2, 3, 4) &= E_2(1, 2, 3, 4) \\
 E_2 \circ \rho(1, 2, 3, 4) &= E_2(3, 4, 1, 2) = (H, H, Cl, H) = E_4(1, 2, 3, 4) \\
 E_2 \circ \sigma(1, 2, 3, 4) &= E_2(2, 1, 4, 3) = (H, Cl, H, H) = E_3(1, 2, 3, 4) \\
 E_2 \circ \tau(1, 2, 3, 4) &= E_2(4, 3, 2, 1) = (H, H, H, Cl) = E_5(1, 2, 3, 4)
 \end{aligned}$$

de modo que $E_2 \equiv E_3 \equiv E_4 \equiv E_5$, como já sabemos.

De forma mais geral, aplicar os movimentos de um grupo de permutações \mathcal{G} a um conjunto \mathcal{E} de configurações é o mesmo que aplicar a seguinte ação de \mathcal{G} sobre \mathcal{E} :

$$(4) \quad \psi : \mathcal{G} \times \mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}, \quad \psi(g, E) = E \circ g^{-1} \text{ para todo } g \in \mathcal{G}, E \in \mathcal{E}.$$

Dado $E \in \mathcal{E}$, sua classe, também chamada de *órbita* de E , é o subconjunto de \mathcal{E}

$$\mathcal{O}_E = \{\psi(g, E) \mid g \in \mathcal{G}\} = \{E \circ g^{-1} \mid g \in \mathcal{G}\} = \{E \circ g \mid g \in \mathcal{G}\}.$$

O que obtivemos logo acima foi que $\mathcal{O}_{E_2} = \{E_2, E_3, E_4, E_5\}$. Podemos completar os cálculos e obter todas as órbitas. Em resumo temos:

$$\mathcal{O}_{E_6} = \{E_6, E_{11}\}, \text{ pois } E_6 \circ e = E_6, E_6 \circ \rho = E_{11}, E_6 \circ \sigma = E_6, \text{ e } E_6 \circ \tau = E_{11};$$

$$\mathcal{O}_{E_7} = \{E_7, E_{10}\}, \text{ pois } E_7 \circ e = E_7, E_7 \circ \rho = E_7, E_7 \circ \sigma = E_{10}, E_7 \circ \tau = E_{10};$$

$$\mathcal{O}_{E_8} = \{E_8, E_9\}, \text{ pois } E_8 \circ e = E_8, E_8 \circ \rho = E_9, E_8 \circ \sigma = E_9, E_8 \circ \tau = E_8;$$

$$\mathcal{O}_{E_{12}} = \{E_{12}, E_{13}, E_{14}, E_{15}\}, \text{ pois } E_{12} \circ e = E_{12}, E_{12} \circ \rho = E_{14}, E_{12} \circ \sigma = E_{13}, E_{12} \circ \tau = E_{15}.$$

Temos também $\mathcal{O}_{E_1} = \{E_1\}$ e $\mathcal{O}_{E_{16}} = \{E_{16}\}$, e aqui não são necessários cálculos, pois se E e F pertencem à mesma órbita, então o número de átomos H de E e o de F é o mesmo, assim como o de Cl .

Construímos o mesmo inventário de padrões, mas agora de forma totalmente algébrica:

Classe 1 ou órbita \mathcal{O}_{E_1} (4 átomos de hidrogênio e 0 de cloro);

Classe 2 ou órbita \mathcal{O}_{E_2} (3 átomos de hidrogênio e 1 de cloro);

Classe 3 ou órbita \mathcal{O}_{E_6} (2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro);

Classe 4 ou órbita \mathcal{O}_{E_7} (2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro);

Classe 5 ou órbita \mathcal{O}_{E_8} (2 átomos de hidrogênio e 2 de cloro);

Classe 6 ou órbita $\mathcal{O}_{E_{12}}$ (1 átomo de hidrogênio e 3 de cloro);

Classe 7 ou órbita $\mathcal{O}_{E_{16}}$ (0 átomos de hidrogênio e 4 de cloro).

obtendo novamente o inventário de padrões $h^4 + h^3c + 3h^2c^2 + hc^3 + c^4$.

No cálculo das órbitas o estudante pode ter perguntado se foram calculadas todas elas, e por que não calculamos a órbita de E_3 , por exemplo. Ocorre que, como $E_3 \in \mathcal{O}_{E_2}$, temos $\mathcal{O}_{E_3} = \mathcal{O}_{E_2}$. Por isso, depois de calcular \mathcal{O}_{E_2} , a próxima órbita a ser calculada é \mathcal{O}_{E_6} .

Em resumo, tendo o grupo de simetrias da molécula, podemos calcular o inventário de padrões usando manipulações algébricas. O estudante ficou talvez com a impressão de que aumentou o trabalho, e está certo. Mas o método algébrico é passível de ser programado para execução em computadores digitais. Além disso, estamos no caminho para aplicar o método de Pólya-Redfield, que trará uma grande economia de cálculo.

3.3. O Índice de Ciclos de D_2 . Continuamos nosso caminho para obter o polinômio inventário de padrões de forma mais direta. O que está faltando é uma conexão entre o grupo D_2 e os polinômios. Esse é o papel do *Índice de Ciclos*, uma ideia que apareceu em fins do Século XIX.

Inicialmente precisamos escrever os elementos de D_2 com uma notação especial, chamada *notação em ciclos disjuntos*. Um ciclo tem a forma $(a_1a_2a_3 \dots a_{k-1}a_k)$, indicando que $a_1 \rightarrow a_2$, $a_2 \rightarrow a_3$, ..., $a_{k-1} \rightarrow a_k$ e $a_k \rightarrow a_1$. Esse é um ciclo de comprimento k .

Uma permutação pode ser escrita como um ciclo ou um produto de ciclos disjuntos. Vejamos o caso da rotação $\rho(1, 2, 3, 4) = (3, 4, 1, 2)$. Como $1 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 1$, isso já nos dá um ciclo, e começamos escrevendo $\rho = (13) \dots$. Como $2 \rightarrow 4$ e $4 \rightarrow 2$, abrimos outro ciclo e completamos $\rho = (13)(24)$. Não importa qual elemento inicia um ciclo e nem a ordem dos ciclos. Assim ρ é o produto de dois ciclos de comprimento 2.

Escrevendo os elementos de D_2 como produtos de ciclos disjuntos, temos:

$$e = (1)(2)(3)(4), \quad \rho = (13)(24), \quad \sigma = (12)(34) \quad \text{e} \quad \tau = (14)(23).$$

A cada ciclo de comprimento k é associada a variável polinomial x_k do anel de polinômios $\mathbb{Q}[x_1, x_2, \dots, x_n]$, em que n é o comprimento do maior ciclo que pode comparecer nas permutações do grupo. Assim, seja g um elemento de um grupo de simetrias, escrito como um produto de ciclos disjuntos. Se um ciclo de comprimento k se repete j vezes em g , associamos a ele o produto $x_k x_k \dots x_k = x_k^j$. Se g tem ciclos de diferentes comprimentos k , tomamos o produto dos diversos x_k^j . Forma-se assim um monômio, que é chamado *tipo cíclico* de g . Os tipos cíclicos dos elementos do grupo D_2 são:

$$\begin{aligned} e &= (1)(2)(3)(4) \rightarrow x_1^4 \\ \rho &= (14)(23) \rightarrow x_2^2 \\ \sigma &= (12)(34) \rightarrow x_2^2 \\ \tau &= (13)(24) \rightarrow x_2^2 \end{aligned}$$

A média desses monômios é o *índice de ciclos* do grupo de simetrias. No nosso caso, o índice de ciclos de D_2 é

$$(5) \quad \iota_{D_2} = \frac{1}{4} (x_1^4 + 3x_2^2).$$

O índice de ciclos do grupo de simetrias é uma ponte entre o grupo e os polinômios. Vejamos como ele é usado.

3.4. O Inventário de Padrões de D_2 nas variáveis h e c . O método de enumeração de Pólya-Redfield preconiza que o inventário de padrões $\mathcal{I}[\mathcal{E}, D_2, \{h, c\}]$ de \mathcal{E} relativamente a D_2 nas variáveis h e c pode ser obtido substituindo-se, no índice de ciclos (5) de D_2 , cada variável x_i por $h^i + c^i$. Portanto x_i^j deve ser substituído por $(h^i + c^i)^j$.

Fazendo isso calculamos

$$(6) \quad \begin{aligned} \mathcal{I}[\mathcal{E}, D_2, \{h, c\}] &= \frac{1}{4} \{(h+c)^4 + 3(h^2+c^2)^2\} \\ &= h^4 + h^3c + 3h^2c^2 + hc^3 + c^4, \end{aligned}$$

e novamente obtemos o mesmo inventário de padrões, mas agora usando diretamente o grupo de simetrias.

Esse procedimento provém do Teorema de Pólya-Redfield. Demonstrações e mais detalhes sobre esse teorema podem ser estudados em [5], [7] e [15]. Vejamos algumas considerações indicativas de sua validade para a situação presente.

Um resultado de Teoria dos Grupos, um pouco mais antigo do que o método de enumeração de Pólya-Redfield, chamado Lema de Burnside, nos diz que podemos calcular o número de classes, isto é, de padrões, somando as cardinalidades dos conjuntos de configurações invariantes pelos elementos de D_2 , e dividindo a soma pelo número desses elementos. Mais detalhes sobre o Lema de Burnside podem ser consultados em [5], [7] e [15].

Uma configuração E_i , $1 \leq i \leq 16$, para ser invariante por $\rho = (13)(24)$, por exemplo, precisa ter o mesmo átomo nas posições vacantes 1 e 3, e o mesmo átomo nas posições vacantes 2 e 4. Um caso é a configuração E_7 , como se vê na Figura 10. A rotação ρ de 180° movimentam E_7 , mas, devido à sua configuração, o resultado ainda é E_7 .

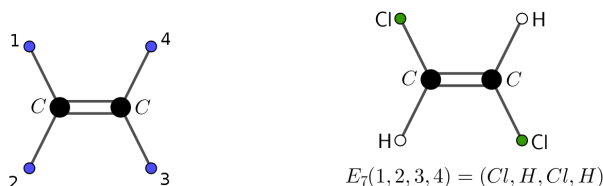


FIGURA 10. À esquerda, desenho para lembrar as etiquetas das posições vacantes do esqueleto do eteno. À direita, desenho da configuração E_7 .

Lembrando que $\rho^{-1} = \rho$, a forma algébrica de verificar isso é

$$E_7 \circ \rho^{-1}(1, 2, 3, 4) = E_7 \circ \rho(1, 2, 3, 4) = E_7(3, 4, 1, 2) = (Cl, H, Cl, H) = E_7(1, 2, 3, 4)$$

portanto $E_7 \circ \rho^{-1} = E_7$, e E_7 é invariante por ρ . Dizemos também que ρ fixa E_7 .

Dado qualquer grupo \mathcal{G} , e para todo $g \in \mathcal{G}$, indicamos por \mathcal{F}_g o conjunto das configurações invariantes por g . Tendo presente que

$$D_2 = \{e = (1)(2)(3)(4), \rho = (13)(24), \sigma = (12)(34), \tau = (14)(23)\},$$

e usando a Figura 6, o estudante poderá verificar a seguinte lista:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_e &= \text{todas as configurações;} \\ \mathcal{F}_\rho &= \{E_1, E_7, E_{10}, E_{16}\}; \\ \mathcal{F}_\sigma &= \{E_1, E_6, E_{11}, E_{16}\}; \\ \mathcal{F}_\tau &= \{E_1, E_8, E_9, E_{16}\}. \end{aligned}$$

Confrontando o Lema de Burnside com o nosso caso, temos

$$|\mathcal{E}/D_2| = \frac{1}{4} [|\mathcal{F}_e| + |\mathcal{F}_\rho| + |\mathcal{F}_\sigma| + |\mathcal{F}_\tau|] = \frac{1}{4} [16 + 4 + 4 + 4] = \frac{1}{4} 28 = 7$$

e o número de classes é 7, como já sabemos.

Observemos agora que, mesmo sem encontrar os elementos de \mathcal{F}_ρ , podemos antecipar que $|\mathcal{F}_\rho| = 4$, e, ao mesmo tempo, associar a ρ seu inventário de configurações invariantes. Conforme vimos, para que uma configuração seja invariante por ρ , ela precisa ter nas posições 1 e 3 o mesmo átomo, que pode ser H e H , ou Cl e Cl . Traduzimos essas possibilidades por $h \cdot h + c \cdot c = h^2 + c^2$. De forma independente, essa configuração precisa ter nas posições 2 e 4 o mesmo átomo, que pode ser H e H , ou Cl e Cl , e temos novamente $h^2 + c^2$. As possibilidades então são representadas pelo produto $(h^2 + c^2)(h^2 + c^2)$. Como esse produto é $h^4 + 2h^2c^2 + c^4$, ele nos dá a informação de que ρ fixa uma configuração com quatro átomos de hidrogênio, duas com dois átomos de hidrogênio e dois de cloro, e uma com quatro átomos de cloro. Em particular, ρ fixa quatro configurações. Dizemos que $(h^2 + c^2)^2 = h^4 + 2h^2c^2 + c^4$ é o *inventário das configurações invariantes* por ρ .

Não há como deixar de observar que o inventário de configurações invariantes por ρ pode ser obtido substituindo-se a variável x_2 de seu tipo cíclico por $h^2 + c^2$.

O mesmo procedimento pode ser feito com os outros elementos de D_2 , permitindo obter diretamente, para cada um, o inventário das configurações invariantes. A Tabela 1 mostra todo o panorama.

$g \in D_2$	config. invariantes	$t(g)$	inventário das config invariantes
$e = (1)(2)(3)(4)$	todas de \mathcal{E}	x_1^4	$(h + c)^4 = h^4 + 4h^3c + 6h^2c^2 + 4hc^3 + c^4$
$\rho = (13)(24)$	$E_i, i = 1, 7, 10, 16$	x_2^2	$(b^2 + c^2)^2 = h^4 + 2h^2c^2 + c^4$
$\sigma = (12)(34)$	$E_i, i = 1, 6, 11, 16$	x_2^2	$(b^2 + c^2)^2 = h^4 + 2h^2c^2 + c^4$
$\tau = (14)(23)$	$E_i, i = 1, 8, 9, 16$	x_2^2	$(b^2 + c^2)^2 = h^4 + 2h^2c^2 + c^4$

TABELA 1. Configurações invariantes e seus inventários. $t(g)$ é o tipo cíclico de g .

Só para sermos mais completos, para que uma configuração seja invariante pela identidade $e = (1)(2)(3)(4)$, ela precisa ter H ou Cl na posição 1, H ou Cl na posição 2, e o mesmo nas posições 3 e 4. Portanto, pode ser qualquer configuração. A representação polinomial para essas possibilidades é $h + c$ para a posição 1, e o mesmo nas outras posições. Como as possibilidades são independentes, o inventário de configurações invariantes de e é o produto $(h + c)^4$, o mesmo inventário de todas as configurações. Como o tipo cíclico de e é x_1^4 , vemos que esse inventário pode ser obtido diretamente substituindo x_1 por $h + c$.

O Teorema de Pólya-Redfield conecta os conjuntos invariantes com as classes, validando o procedimento descrito no início desta seção. Acompanhando as explicações dadas, o estudante não terá dificuldade em ver que o procedimento se aplica igualmente a esqueletos com qualquer número de posições vacantes, assim como para qualquer número de átomos ou radicais substituintes.

3.5. Isômeros do esqueleto do eteno com hidrogênio, cloro e flúor. Vejamos como calcular o inventário de padrões usando o método de Pólya-Redfield para o caso em que o esqueleto do eteno é completado por átomos de hidrogênio (H), cloro (Cl) e flúor (F).

Em cada uma das quatro posições vacantes do esqueleto do eteno temos 3 escolhas, de modo que o total de configurações é $3^4 = 81$. Desejamos calcular o inventário de padrões sob o mesmo grupo de simetrias D_2 :

$$D_2 = \{e = (1)(2)(3)(4), \rho = (13)(24), \sigma = (12)(34), \tau = (14)(23)\}.$$

Portanto o índice de ciclos continua o mesmo:

$$\iota_{D_2} = \frac{1}{4} (x_1^4 + 3x_2^2).$$

Associamos aos átomos H , Cl e F as variáveis h , c e f , respectivamente. Assim sendo, na fórmula do índice de ciclos substituímos $x_1 = h + f + c$ e $x_2 = h^2 + f^2 + c^2$. O inventário de padrões é

$$\begin{aligned} (7) \quad \mathcal{I}[\mathcal{E}, D_2, \{h, c, f\}] &= \frac{1}{4} \{(h + f + c)^4 + 3(h^2 + f^2 + c^2)^2\} \\ &= h^4 + f^4 + c^4 + h^3f + h^3c + hf^3 + f^3c + hc^3 + fc^3 + \\ &\quad + 3h^2f^2 + 3f^2c^2 + 3h^2c^2 + 3h^2fc + 3hf^2c + 3hfc^2. \end{aligned}$$

Examinando o monômio $3hf^2c$ desse inventário, por exemplo, vemos que existem 3 padrões com um átomo de hidrogênio, dois de flúor e um de cloro. Apresentamos esses isômeros na Figura 11.

Somando os coeficientes desse inventário, constatamos que são 27 os padrões, cada um representando uma possível molécula. Na verdade, essas 27 moléculas são conhecidas, e seus desenhos e propriedades podem ser verificadas no repositório público [12].

Observamos que a soma dos coeficientes de $\mathcal{I}[\mathcal{E}, D_2, \{h, c, f\}]$ pode ser obtida substituindo $h = 1$, $c = 1$ e $f = 1$. Outra forma é substituir, diretamente no índice de ciclos ι_{D_2} , $x_1 = h + c + f = 3$ e $x_2 = h^2 + c^2 + f^2 = 3$.

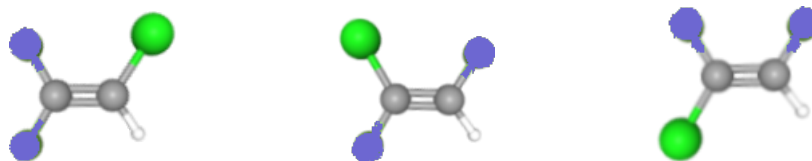


FIGURA 11. Da esquerda para a direita, representações do 1,1-difluorocloroeteno, do 1,2-difluoro-1-cloroeteno e do 1-cloro-1,2-difluoroeteno, respectivamente, os três isômeros geométricos com fórmula C_2HF_2Cl . Desenhos captados de [12].

3.6. Isômeros do esqueleto do eteno com hidrogênio, cloro, flúor e bromo.

Podemos calcular agora, pelo menos teoricamente, quantos são os isômeros formados pelo esqueleto do eteno completado com os átomos H (hidrogênio), F (flúor), Cl (cloro) e Br (bromo). Usaremos, para representá-los, as variáveis h , f , c e b , respectivamente. Na verdade, esse cálculo se aplica a quatro substituintes quaisquer.

O número de configurações é $4^4 = 256$. O grupo de simetrias é o mesmo grupo D_2 anterior, e seu índice de ciclos é dado por (5). Nessa fórmula fazemos as substituições $x_1 = h + f + c + b$ e $x_2 = h^2 + f^2 + c^2 + b^2$. Assim

$$\begin{aligned}
 (8) \quad & \mathcal{I}[\mathcal{E}, D_2, \{h, f, c, b\}] \\
 &= \frac{1}{4} \{ (h + f + c + b)^4 + 3(h^2 + f^2 + c^2 + b^2)^2 \} \\
 &= h^4 + f^4 + c^4 + b^4 + \\
 &\quad + h^3f + h^3c + h^3b + hf^3 + f^3c + f^3b + hc^3 + fc^3 + hb^3 + fb^3 + c^3b + cb^3 + \\
 &\quad + 3h^2f^2 + 3h^2c^2 + 3h^2b^2 + 3f^2c^2 + 3f^2b^2 + 3c^2b^2 + \\
 &\quad + 3h^2fc + 3h^2fb + 3h^2cb + 3hf^2c + 3f^2bc + 3hf^2b + \\
 &\quad + 3hfc^2 + 3hc^2b + 3fc^2b + 3hcb^2 + 3hfb^2 + 3fcb^2 + \\
 &\quad + 6hfc b.
 \end{aligned}$$

Somando os coeficientes de (8), ou fazendo $x_i = 4$ em (5), constatamos que existem 76 classes ou padrões.

O inventário (8) nos diz que existem 6 classes $hfc b$, que devem corresponder a seis moléculas com a fórmula $C_2HBrClF$. Uma delas está apresentada na Figura 12. Os outros dois desenhos da mesma Figura correspondem a dois dos três padrões do tipo hcb^2 . O estudante poderá desenhar por conta própria todos os padrões dos tipos $hfc b$ e hcb^2 .

4. RETOMANDO O ESTUDO DO ESQUELETO DO BENZENO

Fizemos, na Introdução, considerações sobre o esqueleto do benzeno. Vamos retomar esse estudo, agora inteiramente sob o ponto de vista algébrico. A primeira providência é a escolha do grupo de simetrias.

Como já observamos, a escolha das simetrias que devem ser aplicadas a um esqueleto molecular precisa ser bem criteriosa, e levar em conta as características dos possíveis compostos a serem estudados. Em Geometria, o grupo natural de simetrias

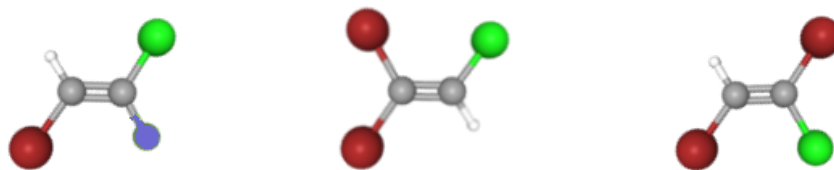


FIGURA 12. Da esquerda para a direita, representações do 2-bromo-1-cloro-1-fluoroeteno, com fórmula $C_2HBrClF$, do 1,1-dibromo-2-cloroeteno e do 1,2-dibromo-1-cloroeteno, ambos com fórmula C_2HBr_2Cl . Desenhos captados de [12].

do hexágono regular é o grupo diedral de 12 elementos, normalmente anotado pela sigla D_6 . Seguindo [2], pág. 1005, esse é o grupo que adotamos aqui.

Uma das simetrias básicas de D_6 é a rotação ρ de 60° em torno do centro do hexágono. Sua ação está descrita na Figura 13, desenho da esquerda, em que adotamos o sentido anti-horário. Essa rotação corresponde à permutação dos elementos do conjunto $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, definida por $\rho(1) = 2$, $\rho(2) = 3$, $\rho(3) = 4$, $\rho(4) = 5$, $\rho(5) = 6$ e $\rho(6) = 1$. Assim a representação de ρ em ciclos é $\rho = (123456)$.

As outras rotações, que também são simetrias do hexágono regular, são: $\rho^2 = (135)(246)$ (rotação de 120°), $\rho^3 = (14)(25)(36)$ (rotação de 180°), $\rho^4 = (153)(264)$ (rotação de 240°) e $\rho^5 = (165432)$ (rotação de 300°).

A identidade $e = (1)(2)(3)(4)(5)(6)$ também pode ser vista como uma rotação de 0° ou 360° .

Outra simetria de D_6 é a reflexão σ do plano em relação à mediatriz comum dos lados $\overline{12}$ e $\overline{45}$ do hexágono. Em termos de ciclos disjuntos podemos escrever $\sigma = (12)(36)(45)$. Na Figura 13, desenho da direita, vemos a ação de σ .

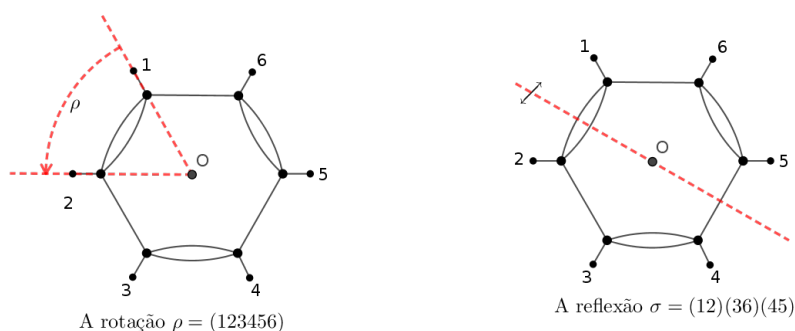


FIGURA 13. À esquerda, desenho do esqueleto do anel benzênico mostrando a ação da simetria de rotação ρ . No desenho da direita, vemos a reflexão σ .

Existem seis simetrias do esqueleto do benzeno que são reflexões: uma para cada mediatriz comum de lados opostos, e uma para cada reta que contém vértices opostos. Assim, além de σ , temos $\rho\sigma = (13)(2)(46)(5)$ (relativa à reta que passa por 2 e 5), $\rho^2\sigma = (14)(23)(56)$ (relativa à mediatriz comum por $\overline{23}$ e $\overline{56}$),

$\rho^3\sigma = (15)(24)(3)(6)$ (relativa à reta que passa por 3 e 6), $\rho^4\sigma = (16)(25)(34)$ (relativa à mediatriz comum por $\overline{16}$ e $\overline{34}$), e $\rho^5\sigma = (1)(26)(35)(4)$ (relativa à reta que passa por 1 e 4).

Formamos o conjunto

$$D_6 = \{e, \rho, \rho^2, \rho^3, \rho^4, \rho^5, \sigma, \rho\sigma, \rho^2\sigma, \rho^3\sigma, \rho^4\sigma, \rho^5\sigma\}$$

que satisfaz às condições: D_6 é gerado por ρ e σ , $\rho^6 = e$, $\sigma^2 = e$ e $\rho^5\sigma = \sigma\rho$. Essas condições definem D_6 como o grupo diedral de ordem 12, de acordo com [3], pág. 177.

Os tipos cíclicos dos elementos de D_6 estão descritos na Tabela 2.

	$g \in D_6$	$t(g)$
1.	$e = (1)(2)(3)(4)(5)(6)$	x_1^6
2.	$\rho = (123456)$	x_6^1
3.	$\rho^2 = (135)(246)$	x_3^2
4.	$\rho^3 = (14)(25)(36)$	x_2^3
5.	$\rho^4 = (153)(264)$	x_3^2
6.	$\rho^5 = (165432)$	x_6^1
7.	$\sigma = (12)(36)(45)$	x_2^3
8.	$\rho\sigma = (13)(2)(46)(5)$	$x_1^2x_2^2$
9.	$\rho^2\sigma = (14)(23)(56)$	x_2^3
10.	$\rho^3\sigma = (15)(24)(3)(6)$	$x_1^2x_2^2$
11.	$\rho^4\sigma = (16)(25)(34)$	x_2^3
12.	$\rho^5\sigma = (1)(26)(35)(4)$	$x_1^2x_2^2$

TABELA 2. Os tipos cíclicos $t(g)$ do grupo D_6 de simetrias do esqueleto do anel benzênico.

O índice de ciclos de D_6 é a média dos tipos cíclicos de seus elementos:

$$\iota_{D_6} = \frac{1}{12} (x_1^6 + 3x_1^2x_2^2 + 4x_2^3 + 2x_3^2 + 2x_6).$$

A partir desses dados podemos calcular o inventário de padrões para qualquer número de variáveis. Por exemplo, se as variáveis forem h e c , representando os átomos H e Cl (ou dois substituintes quaisquer), pomos $x_i = h^i + c^i$ na fórmula do índice de ciclos. O método de Pólya-Redfield nos diz que o inventário de padrões é

(9)

$$\begin{aligned} & \mathcal{I}[\mathcal{E}, D_6, \{h, c\}] \\ &= \frac{1}{12} \{ (h+c)^6 + 3(h+c)^2(h^2+c^2)^2 + 4(h^2+c^2)^3 + 2(h^3+c^3)^2 + 2(h^6+c^6) \} \\ &= h^6 + h^5c + 3h^4c^2 + 3h^3c^3 + 3h^2c^4 + hc^5 + c^6. \end{aligned}$$

Vemos que existem 13 padrões, que podem corresponder (e correspondem) a 13 compostos diferentes. Em particular, o monômio $3h^4c^2$ nos informa que existem 3

padrões que correspondem à fórmula $C_6H_4Cl_2$, conforme adiantamos na Introdução. Na Figura 4 vemos os três isômeros correspondentes.

Por outro lado, se estivermos interessados nos substituintes H , Cl , F e Br podemos, como antes, usar as variáveis h , c , f e b , e substituir $x_i = h^i + c^i + f^i + b^i$ na fórmula do índice de ciclos. Obtemos a descrição de 430 padrões captados dentre $4^6 = 4.096$ configurações iniciais.

Se acrescentarmos dois radicais, temos seis substituintes. O total de configurações é $6^6 = 46.656$, e o total de padrões é 4.291.

4.1. **E se o grupo de simetrias for menor?** O grupo de rotações

$$R_6 = \{e, \rho, \rho^2, \rho^3, \rho^4, \rho^5\}$$

com $\rho = (123456)$ é um subgrupo de D_6 e, portanto, também é um grupo de simetrias do esqueleto do benzeno. O que acontece se ele for adotado nos cálculos?

A princípio, como \mathcal{R}_6 é menor do que D_6 , pode ocorrer que existam duas configurações que foram colocadas na mesma classe por D_6 não o sejam por \mathcal{R}_6 . Eventualmente isso pode acarretar uma quantidade maior de classes se usarmos R_6 em vez de D_6 . Assim as moléculas correspondentes foram consideradas diferentes em uma análise mas iguais em outra.

Examinando a Tabela 2 vemos que o índice de ciclos de R_6 é

$$\iota_{R_6} = \frac{1}{6} (x_1^6 + x_2^3 + 2x_3^2 + 2x_6).$$

Para as variáveis h e c o inventário de padrões é:

$$(10) \quad \mathcal{I}[\mathcal{E}, R_6, \{h, c\}] = h^6 + h^5c + 3h^4c^2 + 4h^3c^3 + 3h^2c^4 + hc^5 + c^6,$$

com 14 classes. Comparando com o inventário correspondente a D_6 dado em (9), vemos que aumentou uma classe. A diferença está no tipo h^3c^3 , que antes tinha três classes, e agora tem quatro.

Examinemos com mais detalhes. Vemos, na Figura 14, os desenhos de quatro configurações correspondentes às classes h^3c^3 . Como nenhuma rotação de R_6 leva um desenho sobre outro, esses desenhos representam os quatro padrões h^3c^3 do inventário $\mathcal{I}[\mathcal{E}, R_6, \{h, c\}]$. Entretanto, evidentemente, M_2 e M_4 são a mesma molécula, e a reflexão em relação à mediatriz dos lados $\overline{16}$ e $\overline{34}$ coloca M_2 e M_4 na mesma classe. Portanto os padrões que interessam são 3, e o grupo de simetrias correto a ser adotado para o esqueleto do benzeno é D_6 .

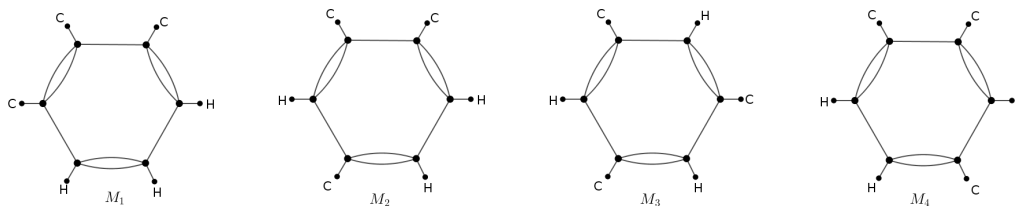


FIGURA 14. Representações de quatro classes do tipo h^3c^3 sob o grupo de simetrias R_6 .

5. ENUMERAÇÃO COM O ESQUELETO DO CUBANE

O *cubane* é um hidrocarboneto com fórmula C_8H_8 , em que os 8 átomos de carbono ocupam os vértices de um hexaedro isomorfo ao cubo. Por sua vez, os 8 átomos de hidrogênio se ligam, cada um, a um átomo de carbono. A Figura 15 traz uma representação obtida de [12]. O cubane é uma substância sólida cristalina, um dos hidrocarbonetos platônicos e, em 1964, foi sintetizado pela primeira vez por Philip Eaton e Thomas Cole [16].

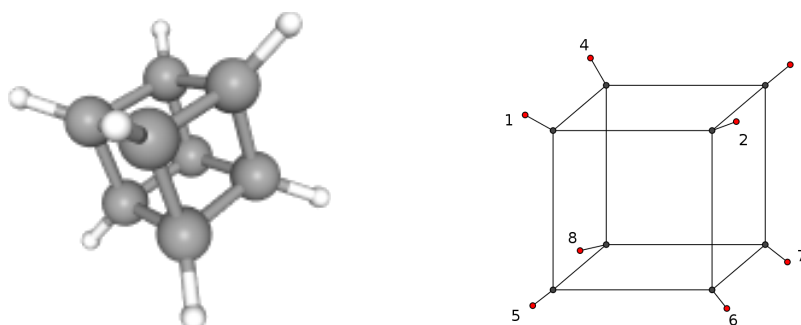


FIGURA 15. À esquerda, representação espacial do cubane, um hidrocarboneto com fórmula C_8H_8 . À direita, o esqueleto do cubane com as posições vacantes etiquetadas.

O *esqueleto do cubane* é uma figura formada por um cubo e mais oito posições vacantes. Os oito vértices do cubo representam oito átomos de carbono, e as arestas representam as ligações simples entre esses átomos. Cada uma das posições vacantes está representada por um ponto ligado a um átomo de carbono. Nomeamos esses pontos como 1, 2, 3, ..., 8, conforme a Figura 15.

Como antes, os átomos de carbono são indistinguíveis, e cada posição vacante pode ser ocupada por um átomo ou um radical monovalente, denominados substituintes.

Nas Figuras 16 e 17 vemos exemplos de compostos com a fórmula $C_8H_nCl_mBr_pF_q$, em que as posições vacantes no esqueleto do cubane são ocupadas por átomos monovalentes. As cores usadas são: cinza para o carbono C , branco para o hidrogênio (H) , verde para o cloro (Cl) , azul para o flúor (F) e vermelho para o bromo (Br) .

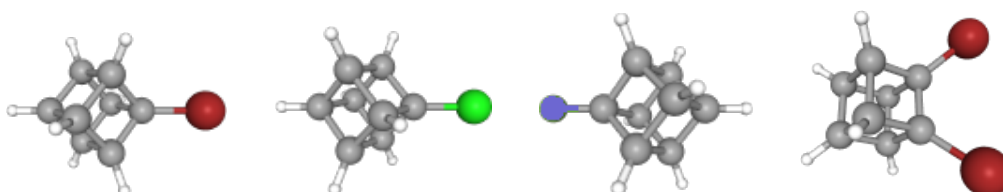


FIGURA 16. Da esquerda para a direita, representações do bromocubane C_8H_7Br , do clorocubane C_8H_7Cl , do 1-fluorocubane C_8H_7F e do dibromocubane $C_8H_6Br_2$. Desenhos adaptados de [12].

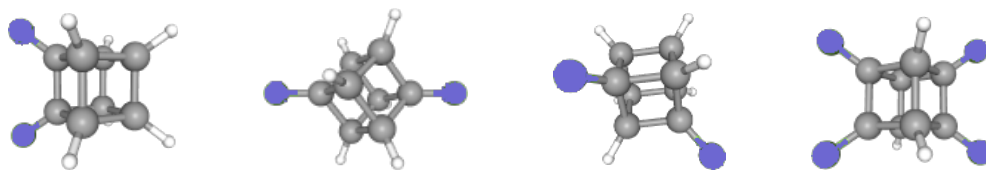


FIGURA 17. Da esquerda para a direita, representações do 1,2-difluorocubane, do 1,4-difluorocubane, e do 1,3-difluorocubane, os três com fórmula $C_8H_6F_2$, e do 1,2,4,7-tetrafluorocubane $C_8H_4F_4$. Desenhos adaptados de [12].

5.1. **O grupo \mathcal{O} de simetrias rotacionais do esqueleto do cubane.** Sabemos da Geometria que o cubo tem dois tipos de simetrias, rotações em torno de retas e reflexões relativas a planos, assim como composições desses dois tipos. Essas simetrias formam um grupo que costuma ser anotado por \mathcal{O}_h , e denominado grupo octaedral. As rotações formam o subgrupo \mathcal{O} , e é com ele que vamos iniciar nossa análise.

Para determinar o grupo \mathcal{O} das simetrias rotacionais, consideremos todos os eixos de simetria do cubo. A Figura 18 ilustra alguns deles. É possível identificar 24 simetrias rotacionais, que listamos a seguir.

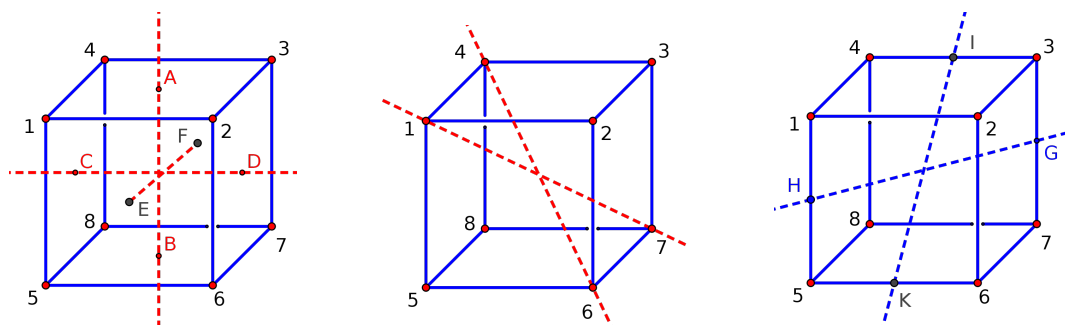


FIGURA 18. O cubo com alguns de seus eixos de rotação.

(a) Separamos a identidade $e = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)$.

(b) Rotações em torno dos eixos que passam pelos centros de faces opostas. São três eixos:

(b1) Sejam A o centro da face 1234 e B o da face 5678. As rotações em torno do eixo \overleftrightarrow{AB} , de ângulos $\pi/2$, π e $3\pi/2$ são, respectivamente:

$$\alpha_1 = (1234)(5678), \quad \alpha_2 = (13)(24)(57)(68), \quad \alpha_3 = (1432)(5876).$$

(b2) Sejam C o centro da face 1485 e D o da face 2376. As rotações em torno do eixo \overleftrightarrow{CD} , de ângulos $\pi/2$, π e $3\pi/2$ são, respectivamente:

$$\alpha_4 = (1485)(2376), \quad \alpha_5 = (18)(27)(36)(45), \quad \alpha_6 = (1584)(2673).$$

(b3) Sejam E o centro da face 1265 e F o da face 4378. As rotações em torno do eixo \overleftrightarrow{EF} , de ângulos $\pi/2$, π e $3\pi/2$ são, respectivamente:

$$\alpha_7 = (1562)(3487), \quad \alpha_8 = (16)(25)(38)(47), \quad \alpha_9 = (1265)(3784).$$

(c) Rotações em torno dos eixos que passam pelos pares de vértices opostos. São quatro eixos:

(c1) Eixo $\overleftrightarrow{17}$. Esse eixo é a mediatriz dos triângulos equiláteros 254 e 368 (reta perpendicular ao plano do triângulo pelo seu centro). A rotação de $2\pi/3$ gira o triângulo 254, gerando o ciclo (254), e gira o triângulo 368, gerando o ciclo (368). Isso dá a permutação α_{10} abaixo. A rotação de $4\pi/3$ gira o triângulo 254, gerando o ciclo (245), e gira o triângulo 368, gerando o ciclo (386). Isso dá a permutação α_{11} abaixo.

$$\alpha_{10} = (1)(254)(368)(7), \quad \alpha_{11} = (1)(245)(386)(7).$$

(c2) Eixo $\overleftrightarrow{28}$. A rotação de $2\pi/3$ gira o triângulo 163, gerando o ciclo (163), e gira o triângulo 457, gerando o ciclo (457). Isso dá a permutação α_{12} abaixo. A rotação de $4\pi/3$ gira o triângulo 163, gerando o ciclo (136), e gira o triângulo 457, gerando o ciclo (475). Isso dá a permutação α_{13} abaixo.

$$\alpha_{12} = (163)(2)(457)(8), \quad \alpha_{13} = (136)(2)(475)(8).$$

(c3) Eixo $\overleftrightarrow{35}$. A rotação de $2\pi/3$ gira o triângulo 168, gerando o ciclo (168), e gira o triângulo 274, gerando o ciclo (274). Isso dá a permutação α_{14} abaixo. A rotação de $4\pi/3$ gira o triângulo 168, gerando o ciclo (186), e gira o triângulo 274, gerando o ciclo (247). Isso dá a permutação α_{15} abaixo.

$$\alpha_{14} = (168)(274)(3)(5), \quad \alpha_{15} = (186)(247)(3)(5).$$

(c4) Eixo $\overleftrightarrow{46}$. A rotação de $2\pi/3$ gira o triângulo 183, gerando o ciclo (183), e gira o triângulo 257, gerando o ciclo (257). Isso dá a permutação α_{16} abaixo. A rotação de $4\pi/3$ gira o triângulo 183, gerando o ciclo (138), e gira o triângulo 257, gerando o ciclo (275). Isso dá a permutação α_{17} abaixo.

$$\alpha_{16} = (183)(257)(4)(6), \quad \alpha_{17} = (138)(275)(4)(6).$$

(d) Rotações em torno dos seis eixos que passam pelos pontos médios de pares de arestas opostas. São eles:

(d1) Sejam H o ponto médio de 15 e G o de 37. Consideremos uma rotação (do espaço) de ângulo π em torno do eixo \overleftrightarrow{GH} . Esse eixo liga os pontos médios dos lados opostos 15 e 37 do retângulo 1375, o que gera a permutação (15)(37). Ainda, é perpendicular ao plano do retângulo 2684, e, considerando as diagonais 28 e 46 desse retângulo, gera a permutação (28)(46). Isso dá a permutação:

$$\alpha_{18} = (15)(28)(37)(46).$$

(d2) Consideremos o eixo que passa pelo ponto médio de 26 e o de 48. Isso dá a permutação:

$$\alpha_{19} = (17)(26)(35)(48).$$

(d3) Consideremos o eixo que passa pelo ponto médio de 23 e o de 58. Isso dá a permutação:

$$\alpha_{20} = (17)(23)(46)(58).$$

(d4) Consideremos o eixo que passa pelo ponto médio de 14 e o de 67. Isso dá a permutação:

$$\alpha_{21} = (14)(28)(35)(67).$$

(d5) Consideremos o eixo que passa pelo ponto médio de 34 e o de 56. Isso dá a permutação:

$$\alpha_{22} = (17)(28)(34)(56).$$

(d6) Consideremos o eixo que passa pelo ponto médio de 12 e o de 78. Isso dá a permutação:

$$\alpha_{23} = (12)(35)(46)(78).$$

Obtivemos assim $\mathcal{O} = \{e, \alpha_1, \dots, \alpha_{23}\}$, que é um grupo em relação à operação de composição. Para mais detalhes confira [8], pág. 221.

5.2. O Índice de ciclos de \mathcal{O} . Os tipos cíclicos dos elementos de \mathcal{O} estão na Tabela 3. O índice de ciclos de \mathcal{O} é então:

$$(11) \quad \iota_{\mathcal{O}} = \frac{1}{24} (x_1^8 + 8x_1^2x_3^2 + 9x_2^4 + 6x_4^2).$$

5.3. O inventário de padrões do esqueleto do cubane. Vejamos o inventário de padrões considerando-se apenas dois substituintes: o hidrogênio H e o flúor F , representados, respectivamente, pelas variáveis h e f . O número total de configurações é $2^8 = 256$.

Para obter o inventário de padrões aplicamos o método de Pólya-Redfield:

$$(12) \quad \begin{aligned} \mathcal{I}[\mathcal{E}, \mathcal{O}, \{h, f\}] &= \frac{1}{24} [(h+f)^8 + 8(h+f)^2(h^3+f^3)^2 + 9(h^2+f^2)^4 + 6(h^4+f^4)^2] \\ &= h^8 + h^7f + \boxed{3h^6f^2} + 3h^5f^3 + \boxed{7h^4f^4} + 3h^3f^5 + 3h^2f^6 + hf^7 + f^8. \end{aligned}$$

Somando os coeficientes vemos que existem 23 padrões. Como destacado, existem 3 classes h^6f^2 , que correspondem a três isômeros $C_8H_6F_2$. Esses três compostos estão representados na Figura 17.

Na expressão (12) destacamos ainda que existem 7 classes h^4f^4 . Faremos comentários mais detalhados sobre isso na Subseção 5.4.

Para termos uma ideia de como cresce o número de padrões, se tivermos quatro substituintes para o esqueleto do cubane, o número de configurações é $4^8 = 65.536$, e o número de padrões é 2.916. Se tivermos seis substituintes, o número de configurações é $6^8 = 1.679.616$, e o número de padrões é 70.911.

	$\alpha \in \mathcal{O}$	$t(g)$	$j \circ \alpha$	$t(g)$
1.	$e = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)$	x_1^8	$j \circ e = j = (17)(28)(35)(46)$	x_2^4
2.	$\alpha_1 = (1234)(5678)$	x_4^2	$j \circ \alpha_1 = (1836)(2547)$	x_4^2
3.	$\alpha_2 = (13)(24)(57)(68)$	x_2^4	$j \circ \alpha_2 = (15)(26)(37)(48)$	x_2^4
4.	$\alpha_3 = (1432)(5876)$	x_4^2	$j \circ \alpha_3 = (1638)(2745)$	x_4^2
5.	$\alpha_4 = (1485)(2376)$	x_4^2	$j \circ \alpha_4 = (1683)(2574)$	x_4^2
6.	$\alpha_5 = (18)(27)(36)(45)$	x_2^4	$j \circ \alpha_5 = (12)(34)(56)(78)$	x_2^4
7.	$\alpha_6 = (1584)(2673)$	x_4^2	$j \circ \alpha_6 = (1386)(2475)$	x_4^2
8.	$\alpha_7 = (1562)(3487)$	x_4^2	$j \circ \alpha_7 = (1368)(2754)$	x_4^2
9.	$\alpha_8 = (16)(25)(38)(47)$	x_2^4	$j \circ \alpha_8 = (14)(23)(58)(67)$	x_2^4
10.	$\alpha_9 = (1265)(3784)$	x_4^2	$j \circ \alpha_9 = (1863)(2457)$	x_4^2
11.	$\alpha_{10} = (1)(254)(368)(7)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{10} = (17)(234856)$	$x_2^1 x_6^1$
12.	$\alpha_{11} = (1)(245)(386)(7)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{11} = (17)(265843)$	$x_2^1 x_6^1$
13.	$\alpha_{12} = (163)(2)(457)(8)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{12} = (143765)(28)$	$x_2^1 x_6^1$
14.	$\alpha_{13} = (136)(2)(475)(8)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{13} = (156734)(28)$	$x_2^1 x_6^1$
15.	$\alpha_{14} = (168)(274)(3)(5)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{14} = (148762)(35)$	$x_2^1 x_6^1$
16.	$\alpha_{15} = (186)(247)(3)(5)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{15} = (126784)(35)$	$x_2^1 x_6^1$
17.	$\alpha_{16} = (183)(257)(4)(6)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{16} = (123785)(46)$	$x_2^1 x_6^1$
18.	$\alpha_{17} = (138)(275)(4)(6)$	$x_1^2 x_3^2$	$j \circ \alpha_{17} = (158732)(46)$	$x_2^1 x_6^1$
19.	$\alpha_{18} = (15)(28)(37)(46)$	x_2^4	$j \circ \alpha_{18} = (13)(2)(4)(57)(6)(8)$	$x_1^4 x_2^2$
20.	$\alpha_{19} = (17)(26)(35)(48)$	x_2^4	$j \circ \alpha_{19} = (1)(24)(3)(5)(68)(7)$	$x_1^4 x_2^2$
21.	$\alpha_{20} = (17)(23)(46)(58)$	x_2^4	$j \circ \alpha_{20} = (1)(25)(38)(4)(6)(7)$	$x_1^4 x_2^2$
22.	$\alpha_{21} = (14)(28)(35)(67)$	x_2^4	$j \circ \alpha_{21} = (16)(2)(3)(47)(5)(8)$	$x_1^4 x_2^2$
23.	$\alpha_{22} = (17)(28)(34)(56)$	x_2^4	$j \circ \alpha_{22} = (1)(2)(36)(45)(7)(8)$	$x_1^4 x_2^2$
24.	$\alpha_{23} = (12)(35)(46)(78)$	x_2^4	$j \circ \alpha_{23} = (18)(27)(3)(4)(5)(6)$	$x_1^4 x_2^2$

TABELA 3. Tipos cíclicos das rotações $\alpha \in \mathcal{O}$ e das simetrias indiretas $j \circ \alpha$.

5.4. **Ação do grupo octaedral \mathcal{O}_h no esqueleto do cubane.** O grupo completo de simetrias do cubo é o grupo octaedral \mathcal{O}_h , que inclui as rotações, já consideradas, as reflexões em relação aos planos de simetria, assim como composições desses dois tipos. Não detalharemos a construção dessas simetrias, mas vejamos como podemos listá-las.

Uma forma simples de listar os elementos de $\mathcal{O}_h - \mathcal{O}$, denominadas simetrias indiretas, consiste em considerar a inversão de \mathbb{R}^3 $j : x \rightarrow -x$. Como simetria do cubo essa permutação pode ser escrita na forma $j = (17)(28)(35)(46)$. Calculamos os produtos $j \circ \alpha$ para todo $\alpha \in \mathcal{O}$, obtendo o conjunto $j\mathcal{O}$, a classe lateral de \mathcal{O} determinada por j . O grupo octaedral é então dado por $\mathcal{O}_h = \mathcal{O} \cup j\mathcal{O}$. A Tabela 3 traz a lista dessas simetrias, assim como seus tipos cíclicos. Para mais detalhes confira o Teorema 4.5.1, pág. 240, de [8].

Somando os tipos cíclicos das simetrias indiretas, temos $6x_1^4 x_2^2 + 4x_2^4 + 8x_2 x_6 + 6x_4^2$. Adicionando aos tipos cíclicos de \mathcal{O} e tirando a média, o índice de ciclos de \mathcal{O}_h é:

$$(13) \quad \iota_{\mathcal{O}_h} = \frac{1}{48} (x_1^8 + 8x_1^2x_3^2 + 6x_1^4x_2^2 + 13x_2^4 + 8x_2x_6 + 12x_4^2).$$

Aplicamos agora o método de Pólya-Redfield para obter o inventário de padrões nas variáveis h e f :

$$(14) \quad \mathcal{I}[\mathcal{E}, \mathcal{O}_h, \{h, f\}] \\ = h^8 + h^7f + 3h^6f^2 + 3h^5f^3 + \boxed{6h^4f^4} + 3h^3f^5 + 3h^2f^6 + hf^7 + f^8.$$

Somando os coeficientes vemos que existem 22 padrões, um a menos do que quando consideramos apenas as rotações. É justamente uma classe do tipo h^4f^4 . Vejamos com mais detalhes o que isso significa.

Não é difícil desenhar as 7 configurações do tipo h^4f^4 não equivalentes pela ação das rotações. Acompanhando a Figura 19, começamos com a configuração C_1 , em que os quatro átomos de flúor ocupam os vértices 1, 2, 5 e 6 de uma face. Em seguida, retiramos o átomo F de 6, e vemos que ele tem quatro possíveis casas para ocupar, e obtemos assim as configurações C_2 , C_3 , C_4 e C_5 . Prosseguindo, da configuração C_1 retiramos os átomos F de 6 e 2, e as únicas casas que agora podem ocupar é 3 e 7, e temos C_6 . Finalmente, na configuração C_7 , os átomos F ocupam arestas diferentes.

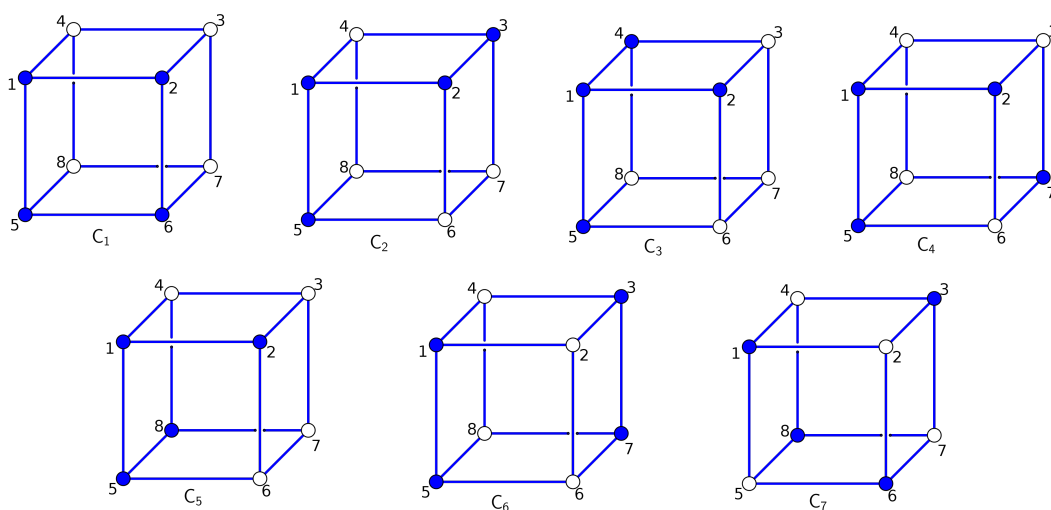
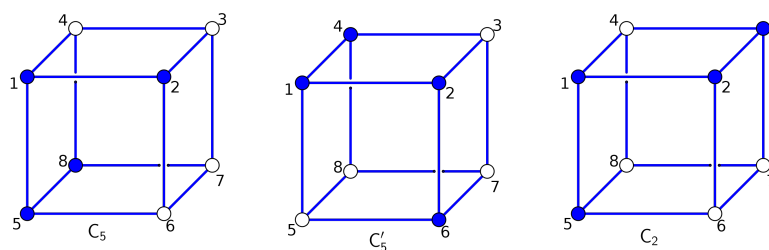


FIGURA 19. Nos desenhos C_1 - C_7 , representantes das 7 classes h^4f^4 relativas a \mathcal{O} . Excetuando a classe C_5 , as restantes representam as seis classes relativas a \mathcal{O}_h .

Dos sete representantes das classes h^4f^4 relativas a \mathcal{O} , sabemos que existem dois que são equivalentes por alguma simetria indireta. Examinando os desenhos, desconfiamos que sejam C_2 e C_5 , pois ambos têm dois L's seguidos de átomos F , mas esses dois L's se desenvolvem em sentidos diferentes. Para confirmar isso, rotacionamos C_5 por $\alpha_9 = (1265)(3784)$, obtendo a configuração equivalente C'_5 , e esta, por sua vez, é equivalente a C_2 pela reflexão em relação ao plano mediador da aresta $\overline{12}$. A Figura 20 pode facilitar esse exame.

FIGURA 20. Desenhos das configurações C_5 , C_5' e C_2 .

Não há como deixar de observar, na Figura 20, que C_5' e C_2 são figuras especulares. Portanto, C_2 e C_5 são enantiomorfos. Consequentemente, os possíveis isômeros são quirais. Vemos assim que, se a pesquisa de isômeros visa diferenciar e enumerar moléculas quirais, então deve ser usado apenas o grupo das simetrias rotacionais \mathcal{O} . Caso contrário, se não interessa diferenciar essas moléculas, então pode ser usado o grupo octaedral \mathcal{O}_h das simetrias completas do cubo.

6. CONCLUSÃO

Apresentamos neste texto a versão mais simples do método de enumeração de Pólya-Redfield. Vimos como essa versão se aplica à contagem de isômeros de compostos moleculares cujo esqueleto básico é uma figura geométrica com simetrias. Estudamos três exemplos, mas muitos outros podem ser considerados. O artigo [14] indica vários compostos moleculares que o estudante pode pesquisar.

Nos textos de Matemática especializados em Combinatória, esse método é correntemente utilizado na contagem de padrões de colorações. Nessas situações o nosso conjunto $\mathcal{A} = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$ de substituintes (átomos ou radicais monovalentes) é trocado por um conjunto $\mathcal{C} = \{c_1, c_2, \dots, c_m\}$ de cores. Citando alguns exemplos, podemos colorir as casas de um tabuleiro, contas de colares, os vértices ou os lados de polígonos regulares, os vértices ou arestas ou faces de poliedros, tais como os poliedros de Platão. Em todos esses casos, depois de determinado o grupo de simetria e seu índice de ciclos, o método fornece diretamente o inventário de padrões.

Existem fórmulas para o índice de ciclos dos grupos cíclicos C_n e para os grupos diedrais D_n . Para outros grupos de permutações existem técnicas que ajudam no cálculo do índice de ciclos. Mais detalhes e exemplos podem ser vistos na literatura, por exemplo, em [7].

A literatura especializada costuma apresentar versões mais completas e gerais do método. A versão mais conhecida é a que usa uma aplicação peso $w : \mathcal{A} \rightarrow \mathcal{R}$, em que \mathcal{R} é um anel comutativo contendo os racionais.

A versão com pesos permite substituir outros polinômios no índice de ciclos, em vez de usar $x_i = a_1^i + a_2^i + \dots + a_m^i$, como fizemos. Pode-se assim obter o inventário de padrões nas mais diversas situações. Um caso importante é a classificação de grafos. Resultados e exemplos podem ser vistos em [7], a partir da pág. 71, e em [15], a partir da pág. 186.

Outra versão, às vezes denominada $\mathcal{G} \times \mathcal{H}$, admite, além da ação de um grupo \mathcal{G} , já considerada, outra ação de um grupo \mathcal{H} no conjunto contra-domínio \mathcal{A} (ou \mathcal{C})

das configurações $E : I_n \rightarrow \mathcal{A}$. Para um estudo dessa versão e aplicações, confira [15] a partir da pág. 191.

O método de enumeração de Pólya-Redfield é um dos recursos matemáticos mais importantes no ramo da Química denominado Química Combinatória, conforme relata [10]. Em seu texto [9] (1937), Pólya explica como usar o método para enumerar os isômeros de compostos cujas moléculas têm como modelo geométrico o esqueleto do benzeno. Pólya tratou também da enumeração de alcanos, cujo modelo são grafos tipo árvores, e publicou um pequeno texto em separado sobre esse problema para consumo dos químicos. Os autores de [10] listam várias situações em que problemas de enumeração de compostos moleculares são resolvidos com o método de Pólya-Redfield.

REFERÊNCIAS

- [1] Alan Tucker. *Polya's Enumeration Formula by Example*. Mathematics Magazine, 47, 5, 248-256, 1974.
- [2] Alexandru T. Balaban. *Symmetry in Chemical Structures and Reactions*. Comp. & Maths. with Appls. Vol. 12B, Nos. 3/4, pp. 999-1020, 1986.
- [3] Arnaldo Garcia e Yves Lequain. *Elementos de Álgebra*. 3^a ed. Rio de Janeiro: IMPA, 2005.
- [4] Chung Laung Liu. *Introduction to Combinatorial Mathematics*. New York: McGraw-Hill, 1968.
- [5] Débora V. Ramos Barbosa Cassimiro. *Teoria Enumerativa de Pólya*. Dissertação. Recife: UFPE, 2017.
- [6] Douglas Jay Klein, D. Babić e Nenad Trinajstić. *Enumeration in Chemistry*. In: Hinchliffe, A. Chemical Modelling: Applications and Theory. Volume 2, Capítulo 2. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 56-95, 2002.
- [7] Eduardo Bovo. *O Teorema de Enumeração de Pólya, Generalizações e Aplicações*. Dissertação. Campinas: UNICAMP, 2005.
- [8] Friedrich M. Goodman. *Algebra Abstract and Concrete*. IowaCity: SemiSimple Press, 2015. Disponível em <http://www.math.uiowa.edu/~goodman>. Consultado em janeiro de 2024.
- [9] George Pólya. *Kombinatorische Anzahlbestimmungen Fur Gruppen, Graphen Und Chemische Verbindungen*. Acta Math., 68 (1), 145-254, 1937.
- [10] Jean-Loup Faulon, Donald P. Visco Jr. e Diana Roe. *Sandia Report: Enumerating Molecules*. Albuquerque, N. Mexico: Sandia National Laboratories, 2004.
- [11] John Howard Redfield. *The Theory of Group-Reduced Distributions*. Am. J. Math., 49 (3), 433-455, 1927.
- [12] PubChem. *Explore Chemistry*. Figuras e informações de elementos químicos. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Consultado em janeiro de 2024. Esse repositório permite acesso gratuito e é uma cortesia da *National Library of Medicine* do governo dos Estados Unidos da América do Norte.
- [13] Ralph Peter Grimaldi. *Discrete and Combinatorial Mathematics, An Applied Introduction*. 5^a ed. Boston: Pearson Education, 2004.
- [14] Roberto Ribeiro Paterlini. *As figuras geométricas e modelos de moléculas*. PMO, v. 11 n. 1, 2023, p. 65-80 https://pmo.sbm.org.br/wp-content/uploads/sites/5/sites/5/2023/02/art5_vol11_SBM_PMO_2023.pdf Consultado em janeiro de 2024.
- [15] Sóstenes Lins. *Princípios de Enumeração*. 13^o Colóquio Brasileiro de Matemática. Rio de Janeiro, IMPA, 1981.
- [16] Wikipedia. *Cubane*. <https://en.wikipedia.org/wiki/Cubane> Consultado em 3 de junho de 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
ROD. WASHINGTON LUIS, KM 235 - SP-310
SÃO CARLOS, SP
13565-905
E-mail address: paterlini@ufscar.br