

## CAPÍTULO III

### *Estudio iónico de los complejos*

#### 3.1. CONSIDERACIONES INICIALES PARA EL ESTUDIO IÓNICO

Una vez establecidos los metales y átomos dadores más frecuentes en complejos homodinucleares plano-cuadrados, el objetivo en este capítulo es estudiar el carácter iónico de esos complejos. Para ello se realizará una clasificación en complejos neutros, aniónicos y catiónicos, posteriormente se determinarán los contraiones más frecuentes que acompañan a los complejos cargados eléctricamente. En el caso de complejos catiónicos se determinarán los aniones con los que han sido cristalizados de manera más frecuente en las estructuras cristalinas presentes en la CSD, de manera análoga se establecerán las preferencias en cuanto a cationes para el caso de complejos aniónicos.

El objeto de este apartado es realizar un estudio estadístico en función del carácter iónico y del contraión de los grupos más significativos encontrados en el capítulo anterior. Dado que la búsqueda realizada en el Capítulo II se llevó a cabo utilizando restricciones geométricas, el resultado permite distinguir la presencia de varias unidades de complejos en la unidad asimétrica de la celda unidad. En esta fase del trabajo no utilizaremos esta información dado que lo que se pretende únicamente es realizar un análisis de la distribución de frecuencias en función del carácter iónico.

No obstante, a continuación se ofrece una explicación más detallada de esta característica de las búsquedas realizadas con el programa *ConQuest* en la CSD.

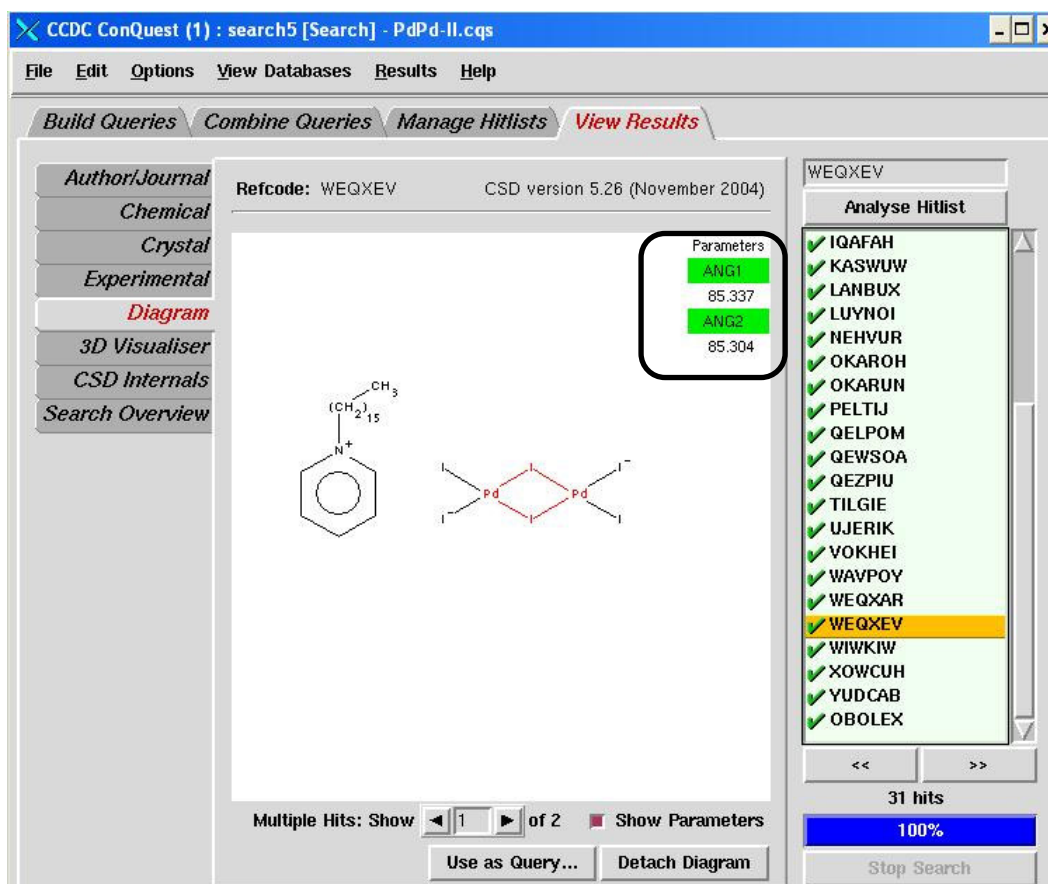
La base de datos nos ofrece unos resultados cuyo número, en ocasiones, es mayor al inicial, ya que para un mismo complejo (que aparece como un resultado individual), puede haber “MULTIPLE HITS”, que corresponden a las diferentes unidades de complejo (moléculas en el caso de complejos neutros o iones en el caso de complejos iónicos) en la unidad asimétrica. En estos casos  $Z' > 1$  y cada unidad presenta valores para los parámetros geométricos diferentes.



**Figura 3.1.** La barra “Multiple hits” indica que un complejo puede presentar diferentes estructuras

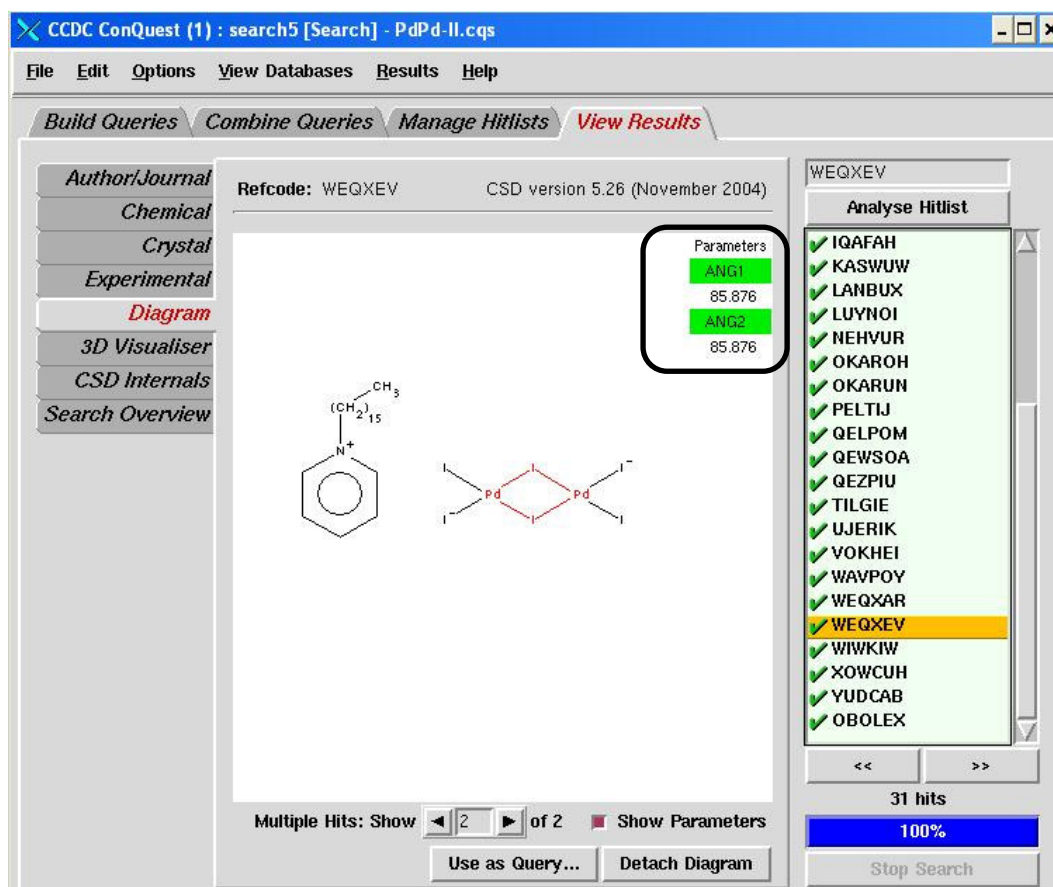
En las Tablas 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4. se muestran en la columna “TOTAL” los complejos encontrados (sin contar con el número de “Multiple hits” de cada uno de ellos). Los cálculos en torno a las proporciones de complejos aniónicos, catiónicos y neutros, se realizará por tanto atendiendo al valor absoluto.

Por ejemplo, para el complejo planoc cuadrado formado por dos átomos de paladio unidos por puente de yodo, y con *Refcode* WEQXEV, existen dos estructuras posibles (dos “Multiple hits”). La Figura 3.2 muestra la primera de ellas, con los valores de los ángulos  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , correspondientes a  $85,337^\circ$  y  $85,304^\circ$  respectivamente.



**Figura 3.2.** Estructura 1 del complejo WEQXEV

La Figura 3.3. muestra una segunda estructura con los valores de los ángulos  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , correspondientes a  $85,876^\circ$  y  $85,876^\circ$  respectivamente.



**Figura 3.3.** Estructura 2 del complejo WEQXEV

### 3.2. PROPORCIONES IÓNICAS

Estudiando y analizando todos los complejos de los cuatro grupos seleccionados inicialmente y que podían conformar los conjuntos más significativos de este proyecto (homodinucleares de paladio y platino, y homodinucleares con puente de cloro y azufre) se obtienen los resultados que se acompañan a continuación.

En las siguientes tablas se presentan los complejos totales encontrados, distinguiendo entre aniónicos, catiónicos y neutros, además de los gráficos en los que se puede observar más fácilmente las proporciones existentes.

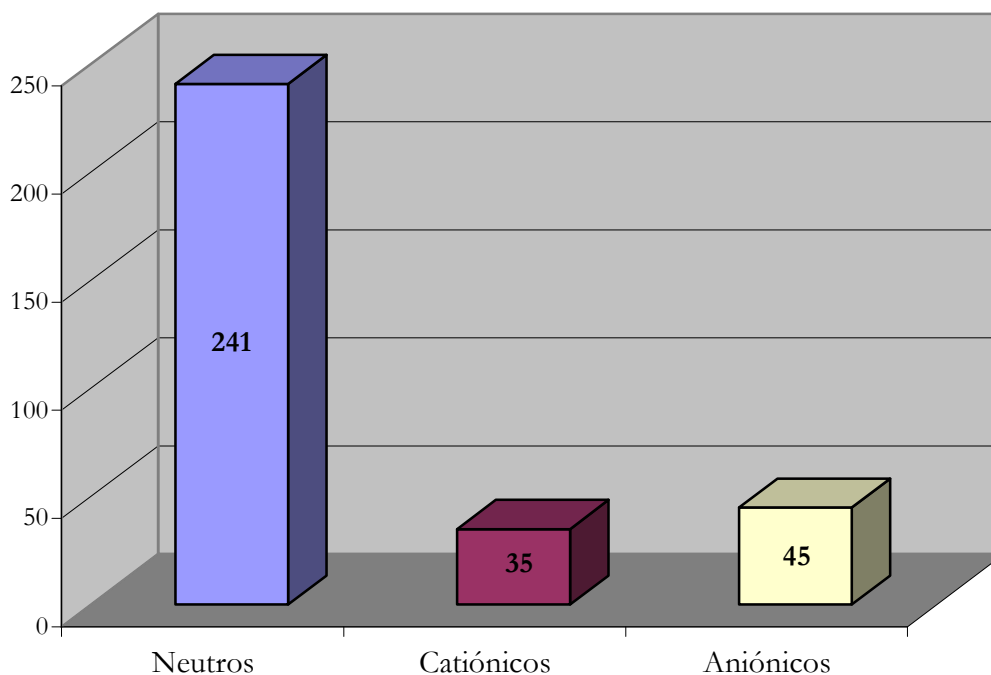
### 3.2.1. Complejos homodinucleares de paladio

	Total	Neutros	Catiónicos	Aniónicos
<b>COMPLEJOS TIPO #1</b> Metal: Pd-Pd Puente: O-O	9 100%	2 22,2%	6 66,7%	1 11,1%
<b>COMPLEJOS TIPO #2</b> Metal: Pd-Pd Puente: Cl-Cl	191 100%	154 80,6%	13 6,8%	24 12,6%
<b>COMPLEJOS TIPO #3</b> Metal: Pd-Pd Puente: Br-Br	26 100%	23 88,5%	0 0%	3 11,5%
<b>COMPLEJOS TIPO #4</b> Metal: Pd-Pd Puente: I-I	31 100%	20 64,5%	2 6,5%	9 29%
<b>COMPLEJOS TIPO #5</b> Metal: Pd-Pd Puente: S-S	38 100%	21 55,3%	10 26,3%	7 18,4%
<b>COMPLEJOS TIPO #6</b> Metal: Pd-Pd Puente: N-N	7 100%	5 71,4%	1 14,3%	1 14,3%
<b>COMPLEJOS TIPO #7</b> Metal: Pd-Pd Puente: P-P	2 100%	2 100%	0 0%	0 0%
<b>COMPLEJOS TIPO #8</b> Metal: Pd-Pd Puente: enlace mixto	17 100%	14 82,4%	3 17,6%	0 0%
<b>TOTAL COMPLEJOS ESTUDIADOS</b>	<b>321</b> <b>100%</b>	<b>241</b> <b>75,1%</b>	<b>35</b> <b>10,9%</b>	<b>45</b> <b>14%</b>

*Tabla 3.1.*

La mayor parte de los complejos de Pd son neutros, aproximadamente un 75% del total. Respecto a los complejos con carga el número de aniónicos es ligeramente superior a los catiónicos, con unos porcentajes del 15% y 10% respectivamente. En el siguiente gráfico se aprecian estos resultados con mayor claridad.

### COMPLEJOS HOMODINUCLEARES DE PALADIO Total: 321 complejos



*Gráfica 3.1.*

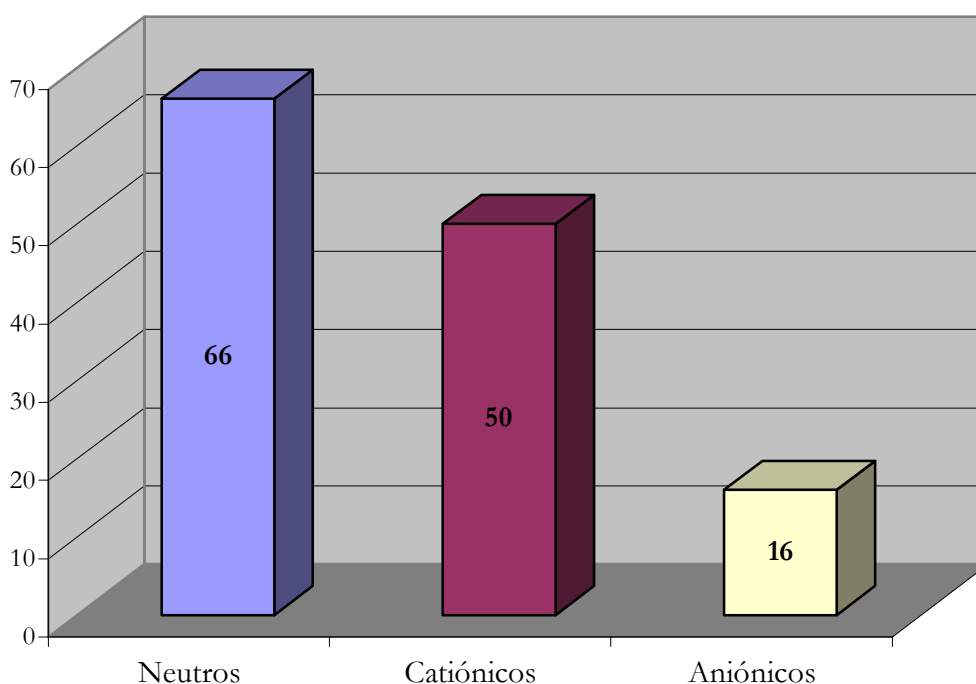
### 3.2.2. Complejos homodinucleares de platino

	Total	Neutros	Catiónicos	Aniónicos
<b>COMPLEJOS TIPO #9</b> Metal: Pt-Pt Puente: O-O	10 100%	4 40%	6 60%	0 0%
<b>COMPLEJOS TIPO #10</b> Metal: Pt-Pt Puente: Cl-Cl	34 100%	25 73,5%	4 11,8%	5 14,7%
<b>COMPLEJOS TIPO #11</b> Metal: Pt-Pt Puente: Br-Br	2 100%	0 0%	0 0%	2 100%
<b>COMPLEJOS TIPO #12</b> Metal: Pt-Pt Puente: I-I	12 100%	5 41,7%	3 25%	4 33,3%
<b>COMPLEJOS TIPO #13</b> Metal: Pt-Pt Puente: S-S	68 100%	26 38,2%	37 54,4%	5 7,4%
<b>COMPLEJOS TIPO #14</b> Metal: Pt-Pt Puente: N-N	2 100%	2 100%	0 0%	0 0%
<b>COMPLEJOS TIPO #15</b> Metal: Pt-Pt Puente: P-P	1 100%	1 100%	0 0%	0 0%
<b>COMPLEJOS TIPO #16</b> Metal: Pt-Pt Puente: enlace mixto	3 100%	3 100%	0 0%	0 0%
<b>TOTAL COMPLEJOS ESTUDIADOS</b>	<b>132</b> <b>100%</b>	<b>66</b> <b>50%</b>	<b>50</b> <b>37,9%</b>	<b>16</b> <b>12,1%</b>

Tabla 3.2.

En el caso del Pt la proporción de complejos neutros es del 50%, este valor es sensiblemente inferior a la que presenta el Pd. En los complejos con carga también aparecen diferencias respecto a los resultados obtenidos para el Pd, en el Pt la proporción de complejos con carga positiva es notablemente superior a la de complejos cargados negativamente, con unas proporciones de 40% y 13% respectivamente. Estos resultados se resumen en el siguiente gráfico.

### COMPLEJOS HOMODINUCLEARES DE PLATINO Total: 132 complejos



*Gráfica 3.2.*

### 3.2.3. Complejos homodinucleares con doble puente de cloro

	Total	Neutros	Catiónicos	Aniónicos
<b>COMPLEJOS TIPO #17</b> Metal: Ni-Ni Puente: Cl-Cl	4 100%	2 50%	0 0%	2 50%
<b>COMPLEJOS TIPO #18</b> (=complejo #2) Metal: Pd-Pd Puente: Cl-Cl	191 100%	154 80,6%	13 6,8%	24 12,6%
<b>COMPLEJOS TIPO #19</b> (=complejo #10) Metal: Pt-Pt Puente: Cl-Cl	34 100%	25 73,5%	4 11,8%	5 14,7%
<b>COMPLEJOS TIPO #20</b> Metal: Rh-Rh Puente: Cl-Cl	21 100%	20 95,2%	1 4,8%	0 0%
<b>COMPLEJOS TIPO #21</b> Metal: Ir-Ir Puente: Cl-Cl	3 100%	3 100%	0 0%	0 0%
<b>TOTAL COMPLEJOS ESTUDIADOS</b>	<b>253</b> <b>100%</b>	<b>204</b> <b>80,6%</b>	<b>18</b> <b>7,1%</b>	<b>31</b> <b>12,3%</b>

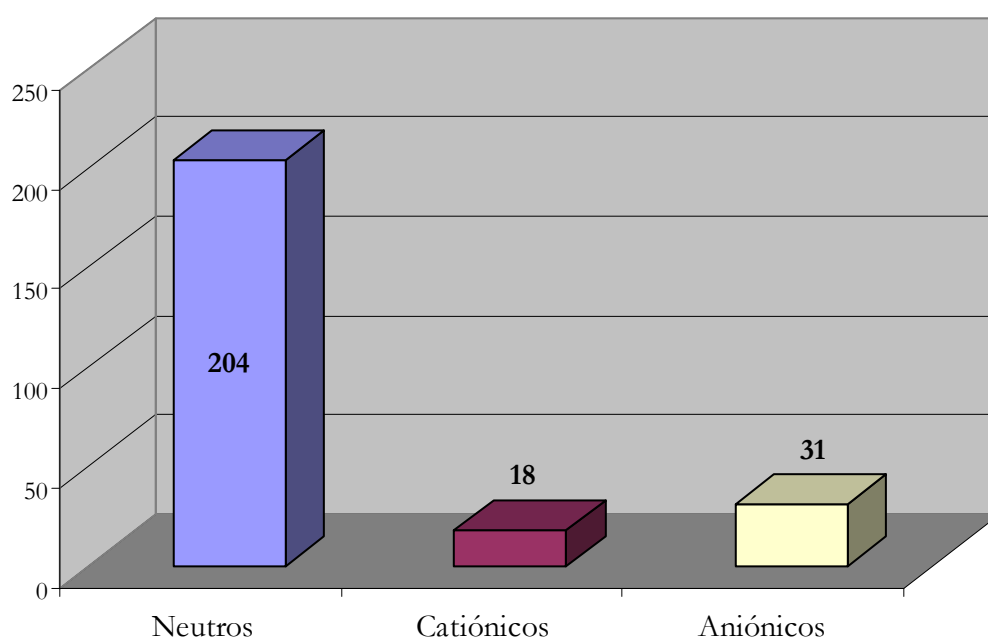
*Tabla 3.3.*



La característica más notable de los resultados obtenidos para complejos con puentes cloruro es la elevada proporción de complejos neutros, más del 80% del total. Por lo que se refiere a los complejos con carga la proporción de complejos con carga negativa es ligeramente superior a la de complejos catiónicos tal como se recoge en la Tabla 3.3 o en la siguiente gráfica.

### COMPLEJOS HOMODINUCLEARES CON DOBLE PUENTE DE CLORO

Total: 253 complejos



*Gráfica 3.3.*

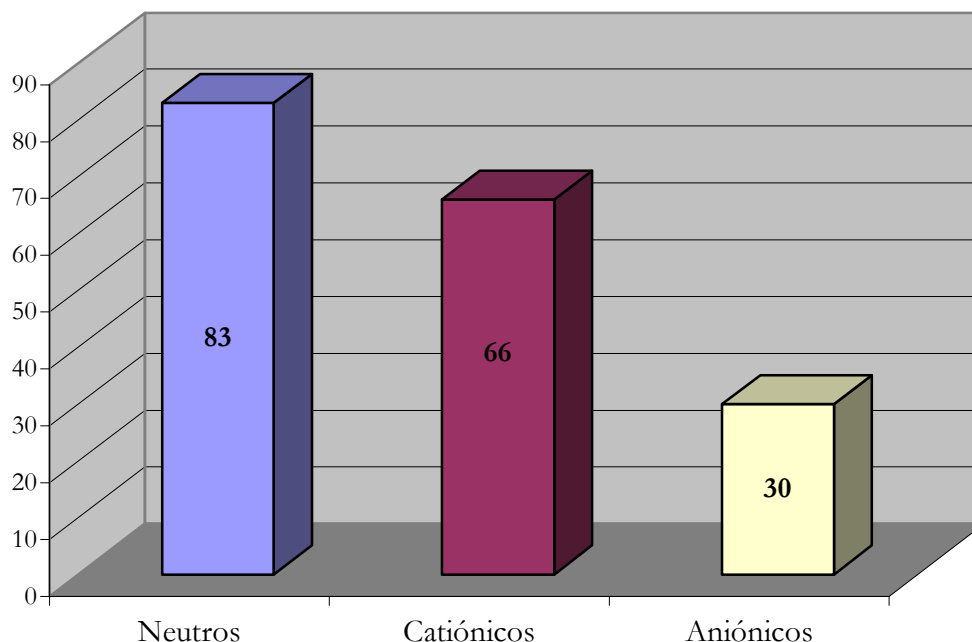
### 3.2.4. Complejos homodinucleares con doble puente de azufre

	Total	Neutros	Catiónicos	Aniónicos
<b>COMPLEJOS TIPO #22</b> Metal: Ni-Ni Puente: S-S	60 100%	24 40%	18 30%	18 30%
<b>COMPLEJOS TIPO #23</b> (=complejo #5) Metal: Pd-Pd Puente: S-S	38 100%	21 55,3%	10 26,3%	7 18,4%
<b>COMPLEJOS TIPO #24</b> (=complejo #13) Metal: Pt-Pt Puente: S-S	68 100%	26 38,2%	37 54,4%	5 7,4%
<b>COMPLEJOS TIPO #25</b> Metal: Rh-Rh Puente: S-S	10 100%	9 90%	1 10%	0 0%
<b>COMPLEJOS TIPO #26</b> Metal: Ir-Ir Puente: S-S	3 100%	3 100%	0 0%	0 0%
<b>TOTAL COMPLEJOS ESTUDIADOS</b>	<b>179</b> <b>100%</b>	<b>83</b> <b>46,4%</b>	<b>66</b> <b>36,9%</b>	<b>30</b> <b>16,7%</b>

**Tabla 3.4.**

En el caso de complejos homodinucleares con puentes de azufre la característica más relevante es que la proporción de complejos neutros es mucho menor que en la obtenida en el caso de los puentes de Cl. A diferencia del caso anterior, cuando los puentes son azufre menos de la mitad de los complejos son neutros, concretamente un 46%. En los complejos iónicos la proporción de complejos catiónicos es notablemente superior a la de aniónicos, aproximadamente 40% y 17% respectivamente. Estas proporciones son similares a las obtenidas para el estudio de los complejos de Pt independientemente del tipo de puente, esto se debe a que más de la mitad de los complejos de Pt encontrados tienen puentes de S.

**COMPLEJOS HOMODINUCLEARES  
CON DOBLE PUENTE DE AZUFRE  
Total: 179 complejos**



*Gráfica 3.4.*

### 3.3. ANÁLISIS IÓNICO

Como se observa en las gráficas anteriores, los complejos planocuadrados homodinucleares más abundantes son los neutros, a los que le siguen los aniónicos y finalmente los catiónicos.

A continuación, se centra el estudio en observar qué cationes son los más comunes en los complejos aniónicos, y qué aniones son los más comunes en los catiónicos. Para ello, se estudia individualmente cada complejo así como su tipología iónica, citando en cada caso, el ión (catión si el complejo es de tipo aniónico; anión si el complejo es de tipo catiónico) correspondiente, tal y como se muestra en las tablas que se adjuntan en el ANEXO III de este proyecto.

Tras haber realizado un estudio detenido de las tablas, se indican los iones encontrados en los cuatro grupos estudiados.

### 3.3.1. Iones en complejos homodinucleares de paladio

CATIONES	Nº de complejos con este catión
$C_{16}H_{36}N^+$	7
$C_{28}H_{48}Cl_3Pd_2^+$	1
$C_{13}H_{21}O^+$	1
$K^+$	1
$Na^+$	2
$C_{24}H_{20}P^+$	7
$C_{38}H_{28}N^+$	2
$C_{25}H_{22}P^+$	1
$C_9H_{16}ClN_4O_2Pd^+$	1
$C_{24}H_{20}As^+$	3
$C_{36}H_{30}NP_2^+$	1
$C_{21}H_{20}OP^+$	1
$H_3O^+$	1
$C_{22}H_{17}N_2O_2^+$	1
$C_8H_{20}N^+$	4
$C_{44}H_{56}AgN_4^+$	1
$C_{24}H_{30}AsNP^+$	1
$C_8H_{11}N_4O_2^+$	1
$C_{14}H_{19}NO_3P^+$	1
$C_{12}H_{28}N^+$	1
$C_{19}H_{18}NO_2^+$	2
$C_{19}H_{18}P^+$	1
$C_{22}H_{34}N_2^{2+}$	1
$C_{19}H_{34}N^+$	1
$C_{21}H_{38}N^+$	1
$C_{13}H_{30}P^+$	1

*Tabla 3.5.*

ANIONES	Nº de complejos con este anión
$BF_4^-$	13
$NO_3^-$	1
$CF_3O_3S^-$	3
$F_6P^-$	2
$ClO_4^-$	5
$SO_4^{2-}$	1
$AlCl_4^-$	1
$HSO_4^-$	1
$C_{42}H_{45}B_{11}I^-$	1
$C_{35}H_{37}BaI^-$	1
$Cl^-$	3
$C_{24}H_{20}B^-$	3

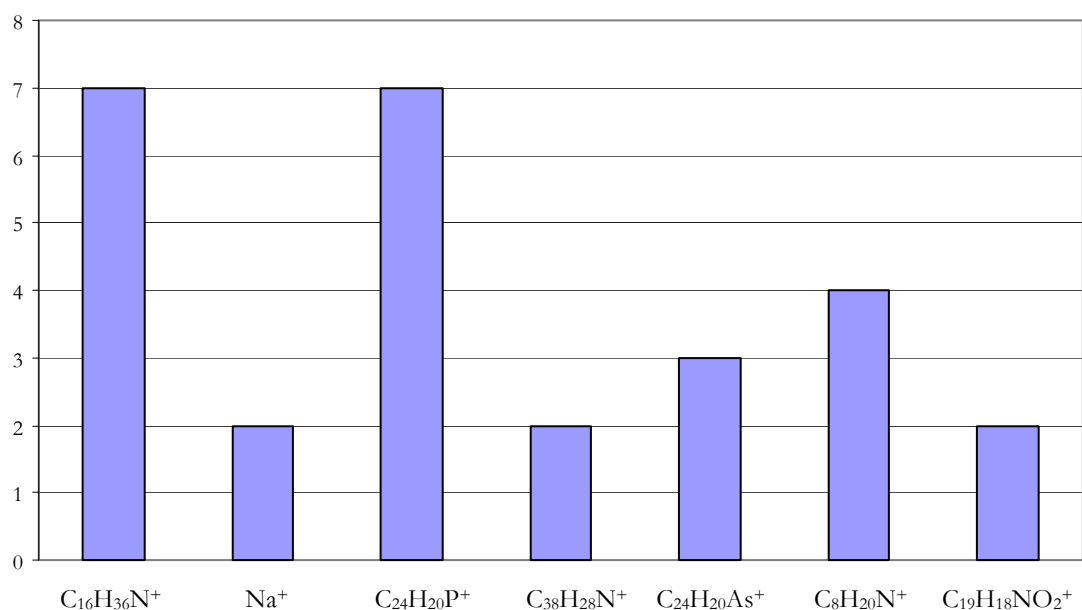
*Tabla 3.6.*

Como se observa en la tabla anterior los cationes más frecuentes que acompañan a complejos homodinucleares de Pd aniónicos tienen como característica común un elevado volumen así como una carga eléctrica de +1. Los cationes más frecuentes son tetrabutilamonio, tetraetilamonio, tetrafenilfosfonio y tetrafenilarsenio.

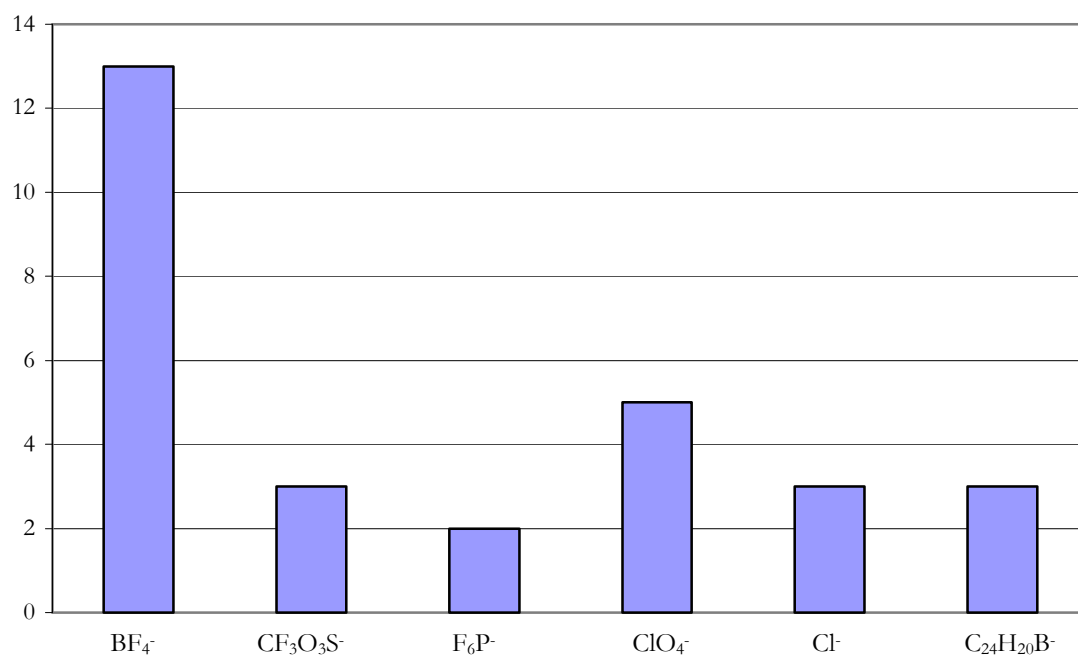
Por lo que se refiere a los complejos homodinucleares de Pd catiónicos el anión más frecuente es el tetrafenilborato (un anión muy voluminoso) y en menor medida el perclorato.

En general, los complejos iónicos con dos centros metálicos son iones voluminosos que necesitan un contraión también de volumen elevado para estabilizar la red cristalina, de ahí la preferencia por contraiones voluminosos, tanto cationes como aniones para cristalizar estos complejos. Estos resultados se resumen con mayor claridad en las gráficas siguientes.

**CATIONES MÁS COMUNES EN LOS  
COMPLEJOS HOMODINUCLEARES DE PALADIO**



**Gráfica 3.5.**

**ANIONES MÁS COMUNES EN LOS  
COMPLEJOS HOMODINULEARES DE PALADIO****Gráfica 3.6.**

### 3.3.2. Iones en complejos homodinucleares de platino

CATIONES	Nº de complejos con este catión
$K^+$	1
$C_{25}H_{22}P^+$	2
$C_8H_{20}N^+$	2
$C_9H_{18}N_3^+$	1
$C_{16}H_{36}N^+$	8
$C_9H_{23}IN_3Pt^+$	1
$C_{22}H_{38}N_6Pt_2^{2+}$	1

*Tabla 3.7.*

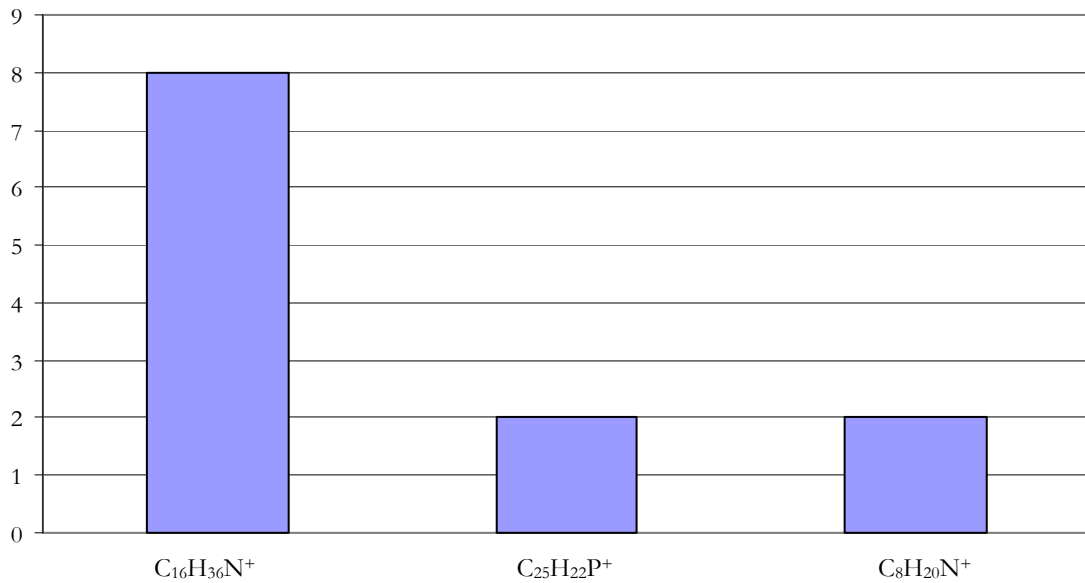
ANIONES	Nº de complejos con este anión
$BF_4^-$	6
$NO_3^-$	4
$CF_3O_3S^-$	3
$F_6P^-$	17
$ClO_4^-$	6
$Cl^-$	4
$C_{24}H_{20}B^-$	2
$C_{32}H_{12}BF_{24}^-$	2
$F_{11}Sb_2^-$	2
$F_6Sb^-$	1
$CdCl_4^{2-}$	1
$Br^-$	2
$C_{12}H_{10}OPS^-$	1
$OH^-$	1

*Tabla 3.8.*

Por lo que se refiere a los complejos dinucleares de platino, en el caso de los complejos aniónicos, el catión con el que aparece más frecuentemente cristalizado es el n-tetrabutilamonio de manera análoga a lo que se observa en el caso del paladio. Otros cationes que se utilizan son el tetraetilamonio y el benciltrifenilfosfonio, en todos los casos la característica común es un volumen elevado necesario para cristalizar complejos aniónicos de volumen considerable.

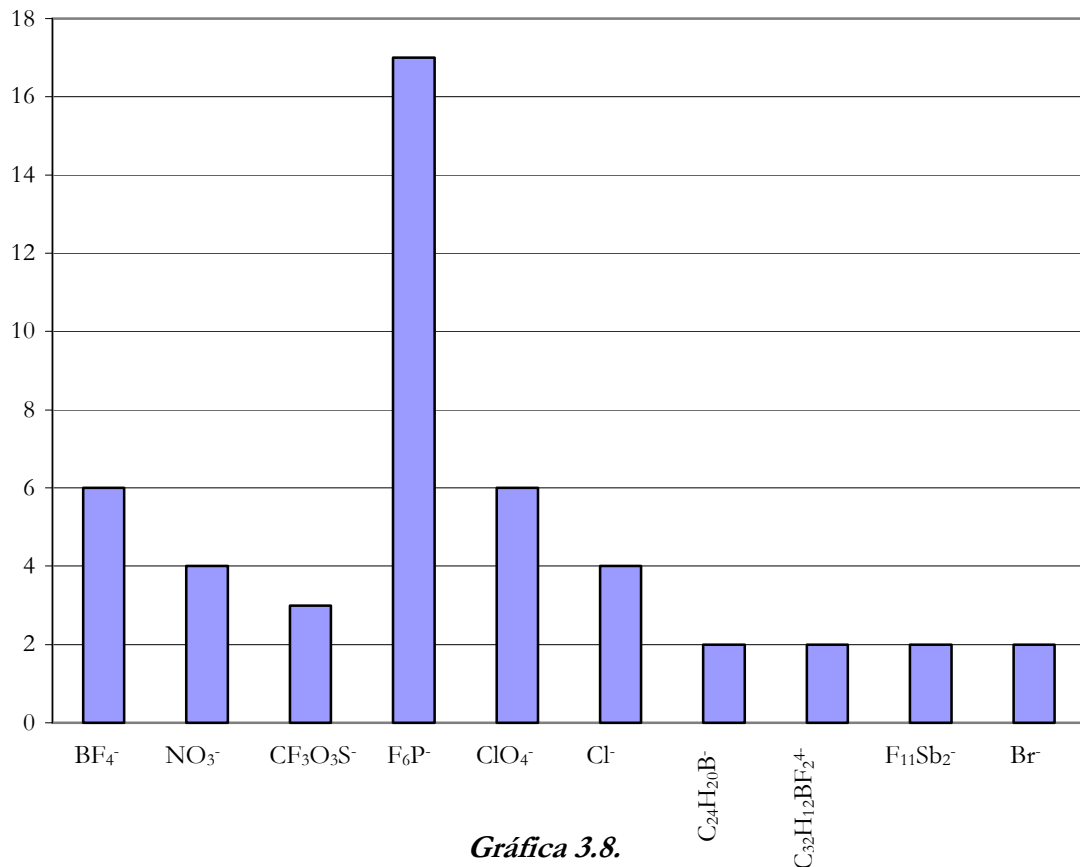
Respecto a los complejos catiónicos el anión más frecuente en el estudio realizado es el hexafluorofosfato y en menor medida tetrafluoroborato y perclorato. Estos resultados se aprecian con claridad en las siguientes gráficas.

**CATIONES MÁS COMUNES EN LOS COMPLEJOS HOMODINULEARES DE PLATINO**



**Gráfica 3.7.**

**ANIONES MÁS COMUNES EN LOS COMPLEJOS HOMODINULEARES DE PLATINO**



**Gráfica 3.8.**



### 3.3.3. Iones en complejos homodinucleares con doble puente de cloro

CATIONES	Nº de complejos con este catión
$C_{28}H_{48}Cl_3Pd_2^+$	1
$C_{13}H_{21}O^+$	1
$K^+$	1
$Na^+$	2
$C_{24}H_{20}P^+$	3
$C_{16}H_{36}N^+$	7
$C_{38}H_{28}N^+$	2
$C_{25}H_{22}P^+$	2
$C_9H_{16}ClN_4O_2Pd^+$	1
$C_{24}H_{20}As^+$	2
$C_{36}H_{30}NP_2^+$	1
$C_{21}H_{20}OP^+$	1
$H_3O^+$	1
$C_{22}H_{17}N_2O_2^+$	1
$C_8H_{20}N^+$	2
$C_{44}H_{56}AgN_4^+$	1
$C_9H_{18}N_3^+$	1
$C_{13}H_{22}N^+$	1

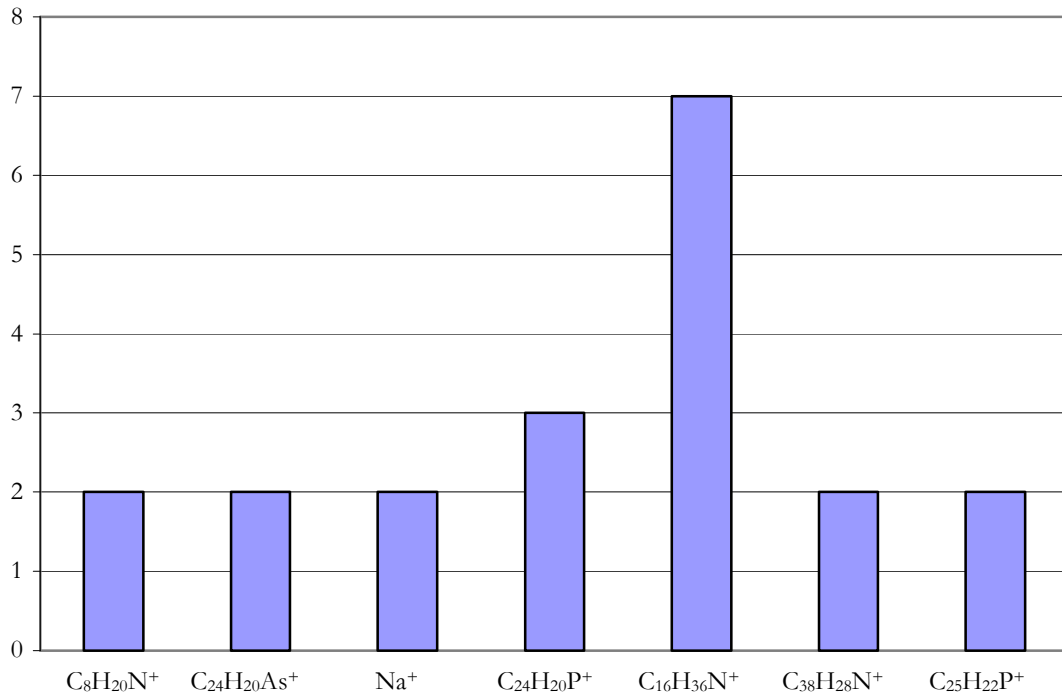
**Tabla 3.9.**

ANIONES	Nº de complejos con este anión
$F_6P^-$	2
$BF_4^-$	5
$ClO_4^-$	3
$SO_4^{2-}$	1
$AlCl_4^-$	1
$HSO_4^-$	1
$CF_3O_3S^-$	1
$C_{32}H_{12}BF_{24}^-$	1
$F_{11}Sb_2^-$	2
$F_6Sb^-$	1
$C_{24}H_{20}B^-$	1

**Tabla 3.10.**

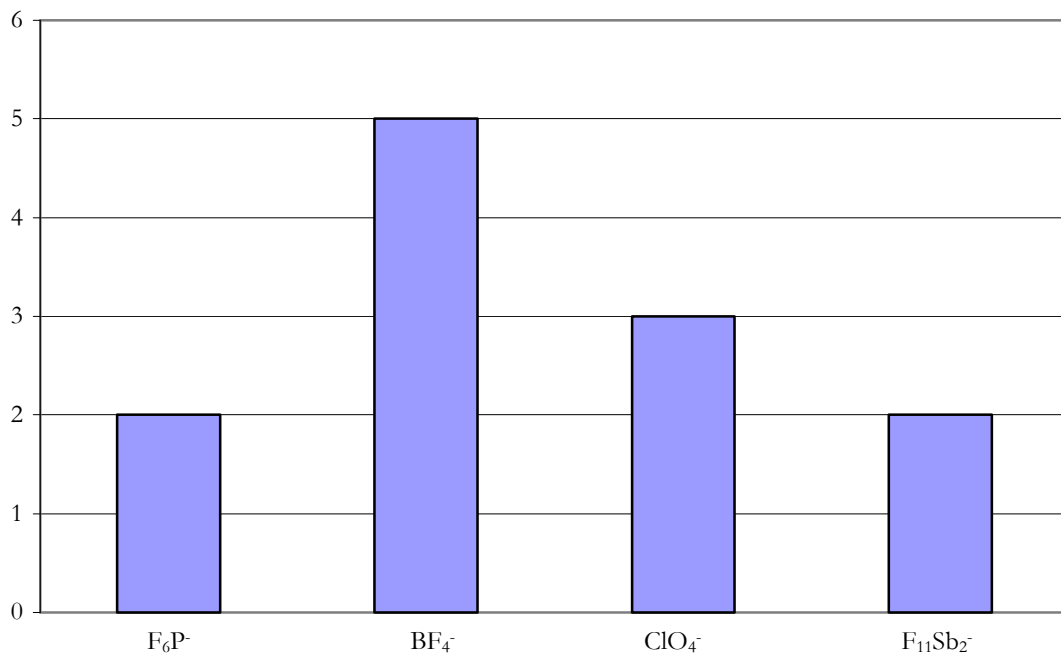
Cuando se estudian los complejos con puentes de cloro los resultados muestran la preferencia por contraiones voluminosos tales como tetrabutilamonio o tetrafenilfosfonio en cationes o tetrafluoroborato y perclorato en el caso de aniones.

**CATIONES MÁS COMUNES EN LOS  
COMPLEJOS HOMODINULEARES CON DOBLE PUENTE DE CLORO**



**Gráfica 3.9.**

**ANIONES MÁS COMUNES EN LOS  
COMPLEJOS HOMODINULEARES CON DOBLE PUENTE DE CLORO**



**Gráfica 3.10.**

### 3.3.4. Iones en complejos homodinucleares con doble puente de azufre

CATIONES	Nº de complejos con este catión
$C_{16}H_{36}N^+$	5
$C_{24}H_{20}As^+$	2
$C_8H_{20}N^+$	11
$C_{24}H_{20}P^+$	9
$C_{12}H_{30}ClN_4Ni^+$	1
$C_{25}H_{22}P^+$	1
$C_4H_{12}N^+$	1

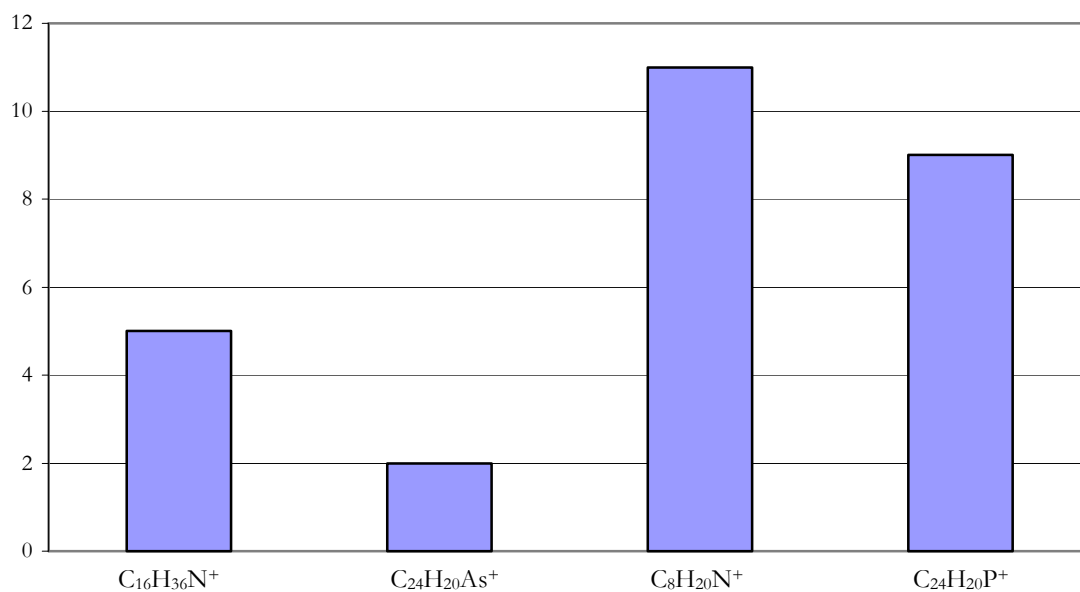
*Tabla 3.11.*

ANIONES	Nº de complejos con este anión
$BF_4^-$	7
$NO_3^-$	3
$CF_3O_3S^-$	1
$F_6P^-$	21
$ClO_4^-$	12
$Cl^-$	9
$C_{24}H_{20}B^-$	6
$Br^-$	5
$CdCl_4^{2-}$	1
$C_{12}H_{10}OPS^-$	1
$HO^-$	1

*Tabla 3.12.*

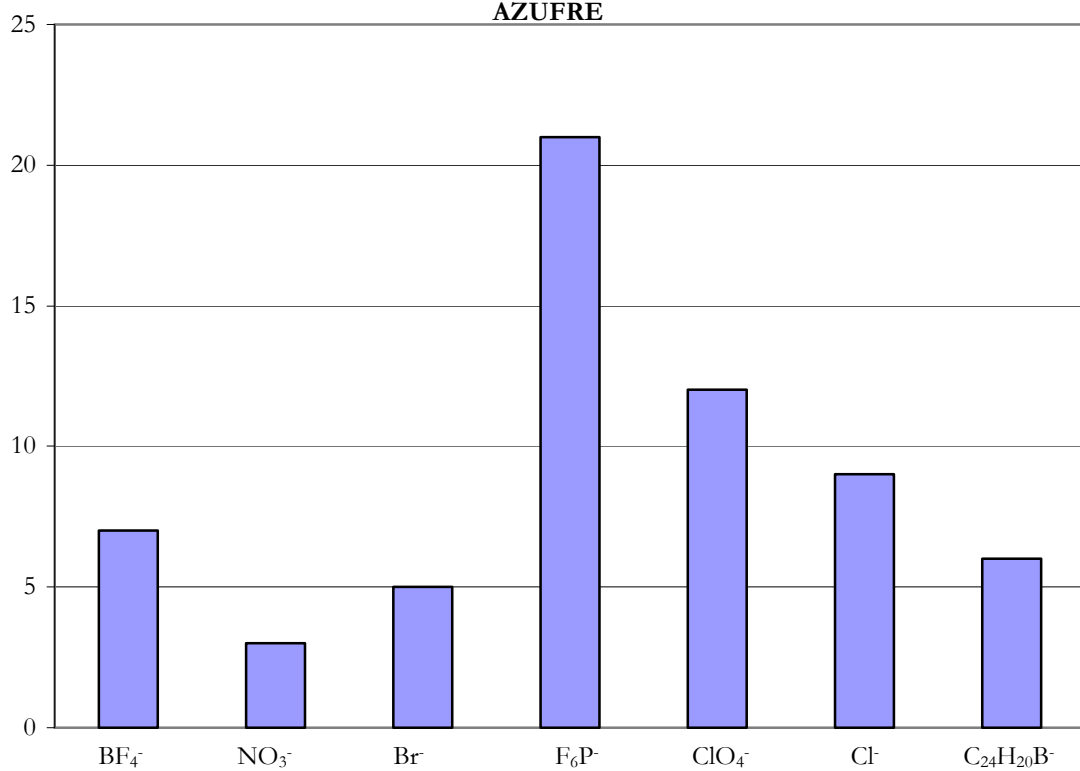
En el caso de complejos con puentes de azufre los resultados obtenidos están en concordancia con los observados en apartados anteriores. Contraiones voluminosos son los preferidos para cristalizar estos complejos: tetraetilamonio y tetrafenilfosfonio respecto a cationes; hexafluorofosfato o perclorato en cuanto a aniones.

**CATIONES MÁS COMUNES EN LOS  
COMPLEJOS HOMODINULEARES CON DOBLE PUENTE DE AZUFRE**



*Gráfica 3.11.*

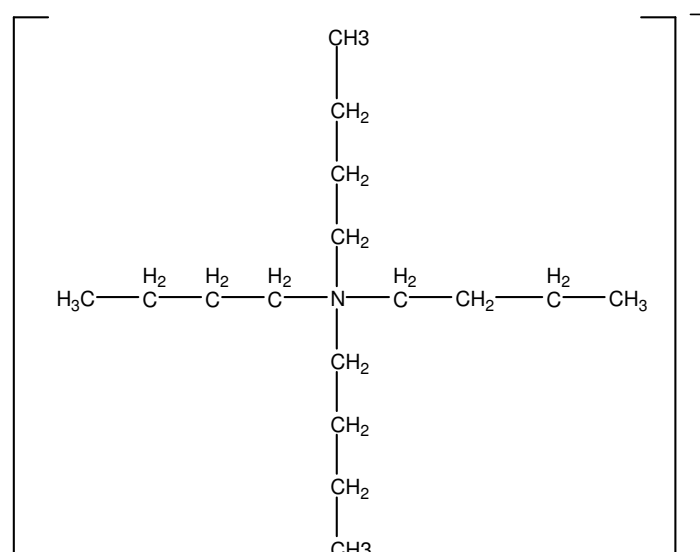
**ANIONES MÁS COMUNES EN LOS  
COMPLEJOS HOMODINULEARES CON DOBLE PUENTE DE  
AZUFRE**

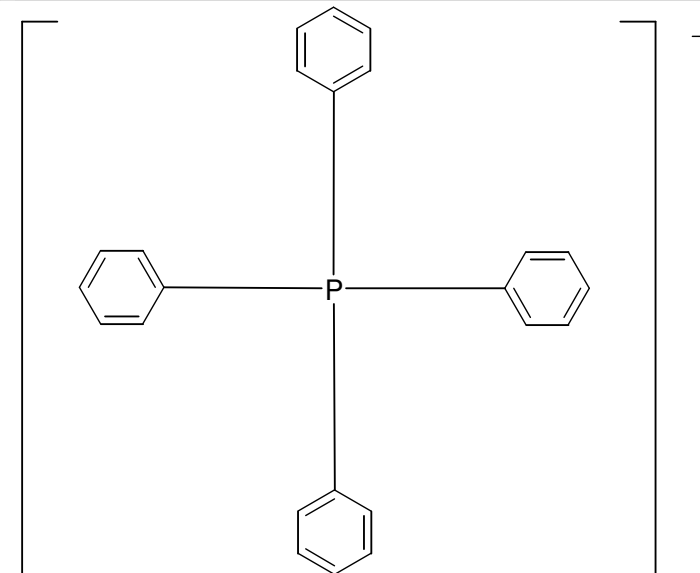


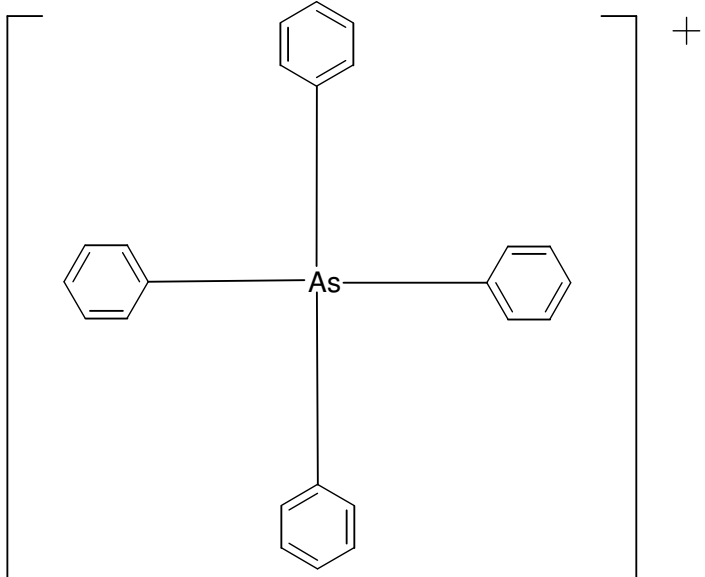
*Gráfica 3.12.*

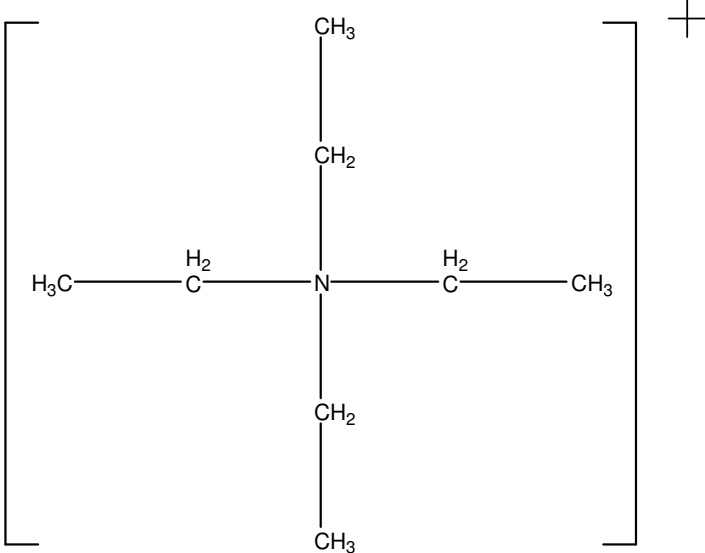
### 3.3.5. Iones más comunes en los complejos obtenidos

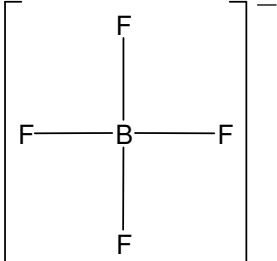
Para finalizar el Capítulo III se recogen en este apartado las fórmulas desarrolladas de los cationes y aniones más frecuentes que aparecen como contraiones en las estructuras cristalinas de los complejos con carga eléctrica estudiados en las secciones anteriores.

Nombre y fórmula	Diagrama
<p><b>Tetrabutiamonio</b></p> <p><math>C_{16}H_{36}N^+</math></p>	

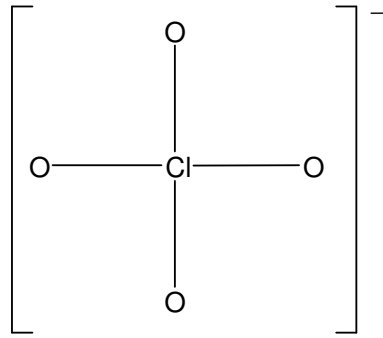
Nombre y fórmula	Diagrama
<p><b>Tetrafenilfosfonio</b></p> <p><math>C_{24}H_{20}P^+</math></p>	

Nombre y fórmula	Diagrama
<b>Tetrafenilarsonio</b>  $C_{24}H_{20}As^+$	 <p>The diagram shows the tetraphenylarsonium ion, <math>AsPh_4^+</math>. It consists of a central Arsenic (As) atom bonded to four phenyl rings. The phenyl rings are arranged in a cross shape: one at the top, one at the bottom, one to the left, and one to the right. The entire structure is enclosed in large square brackets with a positive charge (+) to the upper right.</p>

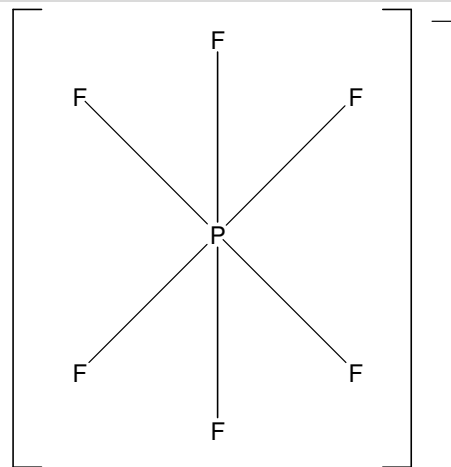
Nombre y fórmula	Diagrama
<b>Tetraetilamonio</b>  $C_8H_{20}N^+$	 <p>The diagram shows the tetraethylammonium ion, <math>NEt_4^+</math>. It consists of a central Nitrogen (N) atom bonded to four ethyl groups. The ethyl groups are arranged in a cross shape: one pointing up (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), one pointing down (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), one pointing left (H<sub>3</sub>C-C), and one pointing right (C-CH<sub>3</sub>). The entire structure is enclosed in large square brackets with a positive charge (+) to the upper right.</p>

Nombre y fórmula	Diagrama
<b>Tetrafluoroborato</b>  $BF_4^-$	 <p>The diagram shows the tetrafluoroborate ion, <math>BF_4^-</math>. It consists of a central Boron (B) atom bonded to four Fluorine (F) atoms. The fluorine atoms are arranged in a cross shape: one at the top, one at the bottom, one to the left, and one to the right. The entire structure is enclosed in large square brackets with a negative charge (-) to the upper right.</p>

Nombre y fórmula	Diagrama
------------------	----------

**Perclorato**

Nombre y fórmula	Diagrama
------------------	----------

**Hexafluorofosfato**

Nombre y fórmula	Diagrama
------------------	----------

**Tetrafenilborato**