

CAPÍTULO II

Búsqueda inicial

2.1. INTRODUCCIÓN A LOS COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN

Los complejos de los metales de transición, como son los que nos ocupan, siempre han tenido un interés especial para los químicos inorgánicos. Mientras que los complejos de los metales de los grupos representativos casi siempre son blancos, los complejos de estos metales que conforman parte principal del presente proyecto, adoptan todos los colores del arco iris. A los químicos nos fascina el hecho de que a veces es posible obtener compuestos con la misma fórmula, pero de diferentes colores.

La explicación inicial de esta multitud de complejos fue que, al igual que los compuestos orgánicos, los componentes de los complejos de transición formaban cadenas. Fue el químico Alfred Werner quien, durante una noche de insomnio en 1893, ideó el concepto de que los complejos de los metales de transición consistían en el ión de metal rodeado por otros iones y moléculas. Esta novedosa teoría fue aceptada en Alemania, pero tuvo una recepción hostil en el mundo de habla inglesa. Durante los años subsecuentes, Werner y sus alumnos prepararon varias series de compuestos de metales de transición en busca de pruebas a su teoría. A medida que se acumulaban las pruebas, la oposición se desintegró, y Werner recibió el Premio Nobel de Química en 1913 como reconocimiento a su aportación. Aunque Werner merece el crédito por idear esta teoría, debemos tener siempre presente que los trabajos de laboratorio en sí fueron realizados principalmente por sus alumnos investigadores. En particular, una de las pruebas más cruciales fue establecida por un joven estudiante inglés, Edith Humphrey.

Por lo general, los químicos restringimos el término *metal de transición* a algunos de los elementos del bloque *d*, pero no a todos. La definición comúnmente aceptada de *metal de transición* es un elemento que forma por lo menos un ión simple con un conjunto incompleto de electrones *d* exteriores. Esta definición excluye los elementos del grupo 12 – zinc, cadmio y mercurio- porque estos metales siempre mantienen una configuración electrónica d^0 . Los elementos del grupo 3 –escandio, itrio y lantano- también pueden

excluirse porque casi siempre exhiben el estado de oxidación +3, que tiene una configuración electrónica d^0 . Estos metales se parecen más a los elementos del bloque $4f$ en su química. También se excluyen los metales postactinoides. Éstos sí son realmente metales de transición, pero como son elementos radiactivos de corta vida es común estudiarlos junto con los metales actinoides.

Casi nunca encontramos un ión de un metal de transición “desnudo”, casi siempre el ión está unido por enlaces covalentes a otros iones y moléculas. Estos agrupamientos son los denominados complejos de metales, lo que hace tan rica a la química de los metales de transición.

La propuesta de Alfred Werner fue que los iones de metales no sólo tenían cierto valor de carga sino también un “poder de combinación” característico. Es decir, había un número específico de moléculas o iones con los que un metal de transición se combinaba. Ahora llamamos a ese número (o números) *número(s) de coordinación* del elemento (esta definición sólo es válida cuando la molécula o el ión comparte un solo par de electrones con el ión metálico). Las moléculas o iones que se unen de forma covalente con el ión de metal central se llaman *ligantes o ligandos*.

Una de las mejores ilustraciones del concepto la ofrece la serie de compuestos que se pueden preparar con platino (II) y amoníaco, iones cloruro e iones potasio. La clave para entender esta multiplicidad de complejos provino de mediciones de la conductividad eléctrica de sus soluciones. Por ejemplo, la presencia de tres iones en solución en un primer caso sólo puede explicarse si los dos iones de cloruro no están unidos de forma covalente al platino. En un segundo complejo, la presencia de dos iones muestra que sólo un ión cloruro es iónico y el otro debe formar parte de la esfera de coordinación del platino. Se pueden presentar argumentos similares para los demás compuestos. Aunque en las teorías de enlace se dan explicaciones mucho más profusas sobre el tema, por el momento podemos considerar que la formación de complejos es el resultado de la formación de enlaces covalentes coordinados, en los que el ión del metal actúa como ácido de Lewis, y los ligandos como bases de Lewis.

En cuanto a la estereoquímica de los complejos de metales de transición, destacar que tienen una amplia gama de formas. Con cuatro ligandos hay dos alternativas: tetraedro y cuadrado. Los tetraedros son más comunes en los metales de transición del período 4, y los complejos cuadrados son más abundantes entre las series de metales de transición de los períodos 5 y 6.

Hay algunos complejos simples con cinco ligandos, pero resulta interesante que, como en el caso de cuatro ligandos, estos complejos tienen dos estereoquímicas: bipirámide trigonal, como los compuestos de los grupos representativos, y pirámide de base cuadrada. La diferencia de energía entre estas dos configuraciones debe ser muy pequeña, porque el ión pentaclorocuprato(II) adopta ambas estructuras en la forma sólida; la preferencia depende de la identidad del catión.

El número más común de ligandos simples es seis, y casi todos estos complejos adoptan la estructura octaédrica. Ocurre por ejemplo para el ión hexafluorocobaltato(IV). Recordar que los complejos de cobalto suelen tener estados de oxidación del cobalto +2 y +3, por ello es preciso hablar de fluoruro para alcanzar el estado de oxidación más alto de +4.

Casi todos los ligandos, como el agua o el ión cloruro, ocupan un solo sitio de coordinación. Estas especies se llaman *monodentadas* (es decir, “con un solo diente”). Hay varias moléculas e iones que ocupan hasta dos sitios de enlaces; como ejemplos comunes podemos citar la molécula de 1,2-diaminoetano y el ión oxalato. Tales grupos se llaman ligandos *bidentados*. Es posible sintetizar ligandos más complejos que se unen a tres, cuatro, cinco y hasta seis sitios de coordinación. Estas especies son ligandos *tridentados*, *tetradentados*, *pentadentados* y *hexadentados*, respectivamente (en éstos casos, el número de coordinación del ión central (ácido de Lewis) no es igual al número de iones o de moléculas que se unen covalentemente a él). Todos los ligandos que forman más de una unión con un ión se llaman ligandos *quelantes* (del griego *chelos*, que significa “garra”).

Otra característica común a los metales de transición es su amplia gama de estados de oxidación. El estado de oxidación preferido depende mucho de la naturaleza del ligando, es decir, diversos tipos de ligandos estabilizan estados de oxidación bajos, normales o altos.

- *Ligandos que tienden a estabilizar estados de oxidación bajos.*- los dos ligandos comunes que favorecen especialmente a los metales en estados de oxidación bajos son la molécula de monóxido de carbono y el ión isoelectrónico cianuro. Por ejemplo, el hierro tiene número de oxidación 0 en el $\text{Fe}(\text{CO})_5$.
- *Ligandos que tienen a estabilizar estados de oxidación “normales”.*- casi todos los ligandos comunes, como el agua, amoníaco e iones halogenuro pertenecen a esta categoría. Por ejemplo, el hierro exhibe sus estados de oxidación comunes de +2 y +3 con agua. También hay muchos complejos de cianuro en estados de oxidación normales. Esto no es inesperado, ya que el ión es un pseudohalogenuro y por tanto puede comportarse como un ión halogenuro.
- *Ligandos que tienden a estabilizar estados de oxidación altos.*- al igual que los no metales, los metales de transición sólo adoptan números de oxidación altos cuando forman complejos con iones fluoruro y óxido. En el ión tetraoxoferrato (VI), los iones óxido estabilizan el estado de oxidación “anormal” +6 del hierro.

Otra característica importante para el estudio de este tipo de complejos es la isomería. Los isómeros pueden ser miembros de dos clases de isómeros comunes en química orgánica: estereoisómeros e isómeros estructurales. En el caso de los estereoisómeros, los enlaces con el ión del metal son idénticos, mientras que en los enlaces de los isómeros estructurales son diferentes. Los dos tipos de estereoisómeros inorgánicos son los geométricos (deben tener dos ligandos distintos A y B unidos a un mismo metal M) y ópticos (pares de complejos en los que un isómero es una imagen especular del otro que no puede superponerse a él), y tienen paralelo con los que se observan en química orgánica, excepto que en química inorgánica la isomería óptica es más común en el caso de un ión de metal en un entorno octaédrico, en lugar del entorno tetraédrico de los complejos de carbono orgánicos.

Para tener una idea de la importancia de la isomería en el comportamiento de determinados complejos de los metales de transición, y lo que es más importante, en su aplicación y utilidad, se describe a continuación un caso en el que estos complejos “salvan vidas”: es una idea errónea, pero común, que la investigación científica funciona igual que

la tecnología, donde se fijan metas y se encuentran las soluciones apropiadas. Sin embargo, en la ciencia hay tanto que desconocemos que aún nos apoyamos mucho en observar lo inesperado. Fue en 1965 cuando Barnett Rosenberg, de la Universidad del Estado de Michigan, estudiaba la rapidez del crecimiento bacteriano en presencia de campos eléctricos. Tanto él como sus coinvestigadores se sorprendieron al observar que las bacterias en los campos eléctricos crecían sin dividirse. El grupo dedicó un tiempo considerable a buscar las posibles causas de este fenómeno, como cambios de pH, cambios de temperatura y demás. Después de excluir todas las causas posibles, examinaron los electrodos que usaban para generar la carga eléctrica, los cuales eran de platino, un metal cuya reactividad extremadamente baja era “bien conocida”. No obstante, las pruebas demostraron que una parte del platino metálico se oxidaba, y eran los productos de oxidación –moléculas de diaminodicloroplatino(II) y diaminotetracloroplatino(IV)- los que causaban las anomalías en las bacterias. Además, sólo los isómeros geométricos *cis* eran activos. Esta actividad biológica de los complejos de platino era totalmente inesperada. En vista de que los complejos impedían la división celular, se probaron para ver si tenían actividad antitumoral, y el complejo *cis* diamindicloroplatino(II) les pareció realmente eficaz. Ahora el complejo se usa con el nombre de *cisplatino* para tratar el cáncer. El *cisplatino* tiene algunos efectos colaterales, y los químicos, ahora que conocen el potencial de los complejos de platino, buscan análogos más eficaces y menos tóxicos. La clave de la eficacia de éste complejo está en la capacidad de la unidad *cis*-(H₃N)₂Pt para unirse a las moléculas de ADN y evitar la síntesis ulterior de éste ácido. Los isómeros *trans* no exhiben actividad biológica, de forma que así queda demostrada la influencia de la isomería sobre el comportamiento químico de éstos complejos.

Se hace necesario también llegados a éste punto, realizar una breve descripción de los complejos organometálicos de los metales de transición. Aunque los complejos organometálicos de los grupos principales constituyen la mayor parte de la producción industrial, son los metales de transición los que forman la gama más variada de complejos organometálicos. Esto es consecuencia de:

1. La más amplia gama de estados de oxidación accesible a los metales de transición, en comparación con los metales de los grupos principales

2. La capacidad de los metales de transición, con sus orbitales d parcialmente ocupados, de actuar como donadores π hacia ligandos con orbitales moleculares antienlazantes π^* desocupados. Este proceso, como en el caso de los ligandos de carbonilo, quita densidad electrónica al metal y estabiliza el nuevo estado de oxidación, al mismo tiempo que fortalece la capacidad del ligando como donador σ por el proceso energético

El primer complejo organometálico de un metal de transición fue sintetizado por el químico danés W. C. Zeise en 1827. A la fecha, este compuesto se conoce todavía como *sal de Zeise*, y es muy fácil de sintetizar por reacción de tetracloroplatinato(II) de potasio con eteno gaseoso en disolución etanólica:

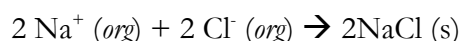
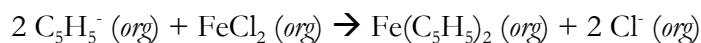
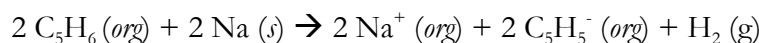


El ión $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ constituyó durante más de 125 años una considerable dificultad teórica para los químicos, pues no había explicación sencilla de la unión de la molécula de eteno con la de platino. No fue hasta principios de la década de 1950 cuando se comprendió que la molécula de eteno en posición lateral forma un enlace σ entre un orbital d desocupado del metal y el sistema π ocupado del doble enlace carbono-carbono, al mismo tiempo que se forma un enlace π entre un orbital d ocupado del metal y los orbitales π^* antienlazantes del doble enlace carbono-carbono. Esta unión sinérgica es, en cierta medida, análoga a la del enlace entre los metales y el monóxido de carbono.

Como ya se señaló anteriormente, se conocen complejos organometálicos desde principios del siglo XIX. Sin embargo, se produjo una revolución en éste campo en el año 1952 cuando se sintetizó un complejo de hierro y el ión ciclopentadienilo, C_5H_5^- (su abreviatura común es *Cp*). Se demostró que en éste complejo el ión de hierro está entre los dos anillos aromáticos como dentro de un *sándwich*; de hecho, a medida que se descubría un número cada vez mayor de estos complejos, se les describía como *complejos sándwich*.

Este primer miembro establecido de la clase, el $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ cristalino de color naranja, se conoce comúnmente como *ferroceno*. En virtud de que el ión ciclopentadienilo tiene una carga negativa, nominalmente el hierro del ferroceno tiene un número de oxidación de +2. La ruta de carácter más general para llegar a los metallocenos (ferroceno,

niqueloceno, etc.) implica la formación del anión ciclopentadienilo por reacción de ciclopentadieno con sodio metálico en un disolvente orgánico polar (representado como *org*), seguida de la reacción del producto con el cloruro del metal. Esta secuencia se muestra a continuación para el ferroceno:



Pero lo común de los complejos organometálicos es que son volátiles y se descomponen en presencia de oxígeno o agua; sin embargo el ferroceno es muy estable, pues funde a 173°C y es térmicamente estable al menos hasta 500°C. Parte de la estabilidad es consecuencia de la aromaticidad de los seis electrones π de cada anillo de ciclopentadienilo; por tanto, este anillo es tan difícil de atacar como el del benceno. El ferroceno reacciona sólo con reactivos muy enérgicos, y aun éstos rara vez lo descomponen. Por ejemplo, el ácido nítrico oxida el ferroceno al ion ferricinio, $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2^+$, de color azul verdoso, pero deja intactos los anillos aromáticos.

A partir del descubrimiento del ferroceno, los complejos que contienen moléculas orgánicas ligadas por medio de sus sistemas π han llegado a ser cosa común. Por ejemplo, se conocen complejos de la molécula aromática más sencilla, el benceno, como el dihexahaptobencenocromo(0), $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2$. El mundo de los complejos organometálicos está repleto de sorpresas. Por ejemplo, el hierro forma un complejo con dos ligandos de ciclopentadienilo y dos ligandos de carbonilo, pero sólo uno de los anillos está unido de costado; el otro forma un enlace σ por medio de uno solo de los átomos de carbono de su anillo. Por tanto, la fórmula del complejo se escribe como sigue: $\text{Fe}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$.

2.2. CONDICIONES INICIALES DE LA BÚSQUEDA

Con el fin de seleccionar los complejos que serán objeto del estudio, se establecen una serie de criterios iniciales de búsqueda en la *Cambridge Structural Database (versión 5.26 con actualización de febrero 2005)* basados en las siguientes puntualizaciones:

- [1] La estructura de los complejos debe tener la siguiente forma:

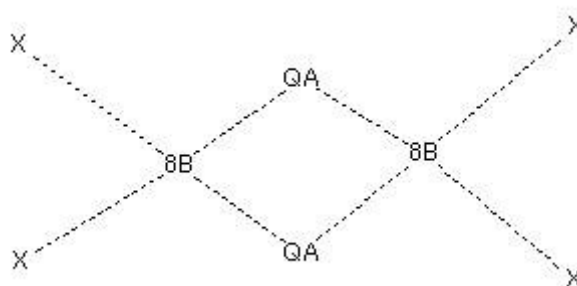


Figura 2.1. Estructura básica inicial de los complejos

Siendo “**8B**” uno de los metales indicados en la siguiente tabla (y que además debe ser tetracoordinado), “**QA**” uno de los elementos indicados en la misma tabla que actúa como ligando entre ambos metales, y “**X**” cualquier elemento de la tabla periódica.

METAL “8B”	LIGANDO “QA”
• <i>Níquel (Ni)</i>	• <i>Oxígeno (O)</i>
• <i>Paladio (Pd)</i>	• <i>Cloro (Cl)</i>
• <i>Platino (Pt)</i>	• <i>Bromo (Br)</i>
• <i>Cobalto (Co)</i>	• <i>Yodo (I)</i>
• <i>Rodio (Rh)</i>	• <i>Azufre (S)</i>
• <i>Iridio (Ir)</i>	• <i>Nitrógeno (N)</i>
• <i>Hierro (Fe)</i>	• <i>Fósforo (P)</i>
• <i>Rutenio (Ru)</i>	• <i>Cianuro (CN⁻)</i>
• <i>Osmio (Os)</i>	• <i>Tiocianato (SCN⁻)</i>

Tabla 2.1. Elementos químicos en los que se centra el estudio

[2] El objetivo principal de la búsqueda es el de encontrar complejos con la estructura anterior, y que a la vez sean **plano-cuadrados**. Tridimensionalmente esto implica que:

- a) los ángulos geométricos en el conjunto de átomos QA-8B-QA deben ser de 90° aproximadamente (con el objetivo de que estos átomos proporcionen una estructura “**cuadrada**” al complejo)

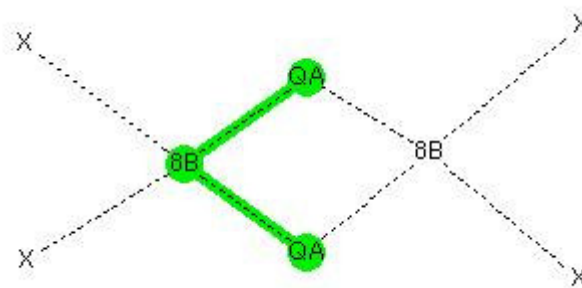


Figura 2.2. El ángulo de 90° marcado en verde

- b) los ángulos de torsión en el conjunto de átomos X-QA-QA-X debe ser de 0° aproximadamente (con el objetivo de que estos átomos proporcionen la estructura “**plana**” que buscamos para el complejo)

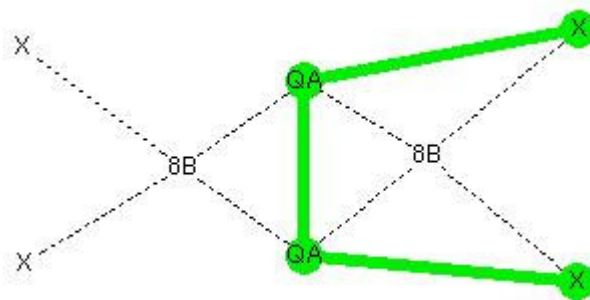


Figura 2.3. El ángulo de torsión de 0° marcado en verde

[3] Por último será necesario considerar todas las posibilidades. Es decir, el metal “8B” y el elemento “QA” no tienen porqué ser los mismos, sino que habrá diferentes combinaciones y éstos podrán repetirse.

2.3. PREPARACIÓN DE LA BÚSQUEDA EN LA CSD

Tomando como base todas las consideraciones citadas anteriormente, existen un total de **2025 combinaciones posibles** entre metales y puentes entre ellos. Esto implica la necesidad de preparar todas estas búsquedas para obtener resultados individuales.

Cada búsqueda se prepara en la *Cambridge Structural Database* aplicando los criterios anteriores a través del interface gráfico (programa *ConQuest*) que proporciona la base de datos.

A través de un ejemplo será más sencillo visualizar la preparación de cada búsqueda, de forma que el ejemplo que a continuación se describe será análogo para el resto de las búsquedas.

Para un **complejo plano-cuadrado homodinuclear con el níquel como metal y doble puente de oxígeno** la búsqueda se prepararía de la siguiente forma:

1º. En la pantalla “DRAW” del propio programa se da forma a la molécula “tipo” que se busca. Para ello, se insertan en la pantalla dos átomos de oxígeno y dos de níquel.

Para insertar los de oxígeno, basta con hacer clic en el botón “O” de la barra inferior:



Figura 2.4. Menú de inserción de los átomos más comunes

Para dibujar los cuatro átomos “indefinidos”, se pulsará sobre la misma barra anterior, en esta ocasión en el botón “Any” (“cualquiera”) y se distribuirán por la pantalla de dibujo para dar forma a nuestro complejo final.

Para los de níquel, es necesario buscarlos en el menú inferior “MORE/OTHER ELEMENTS...” y hacer clic en “SINGLE PICK/Ni/OK”.

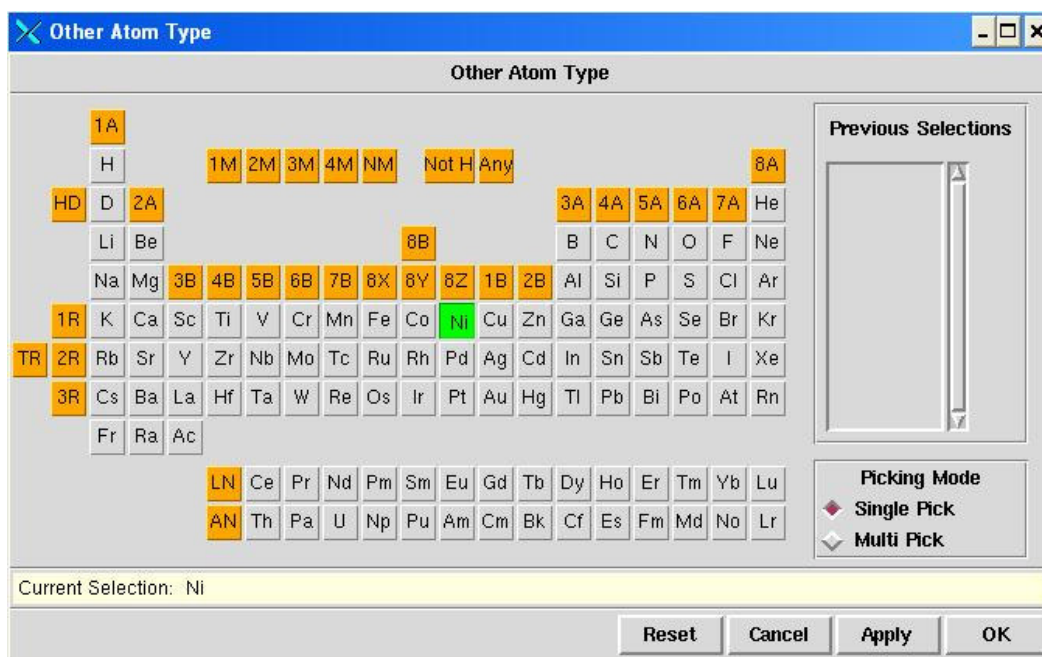


Figura 2.5. Tabla periódica para insertar átomos

Finalmente, se obtiene lo que se muestra en la Figura 2.6.

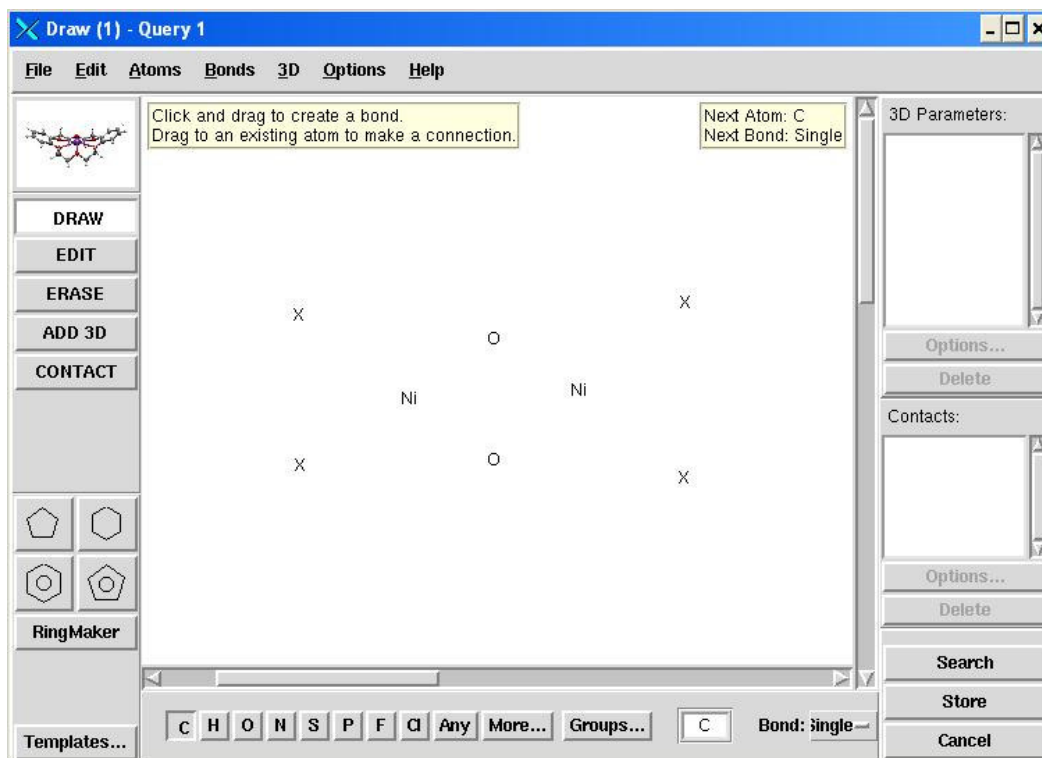


Figura 2.6. Molécula “tipo” sin enlazar

2°. Ya se han dispuesto cada uno de los átomos. Falta definir los enlaces entre ellos, de forma que serán del tipo “ANY” (esto se modifica en el menú “BOND” de la parte inferior), para que la búsqueda tenga en cuenta cualquier tipo de enlace.



Figura 2.7. Asignación del tipo de enlace entre átomos del complejo

Posteriormente y una vez seleccionado el tipo de enlace, se unen los átomos, quedando como se indica en la Figura 2.8.

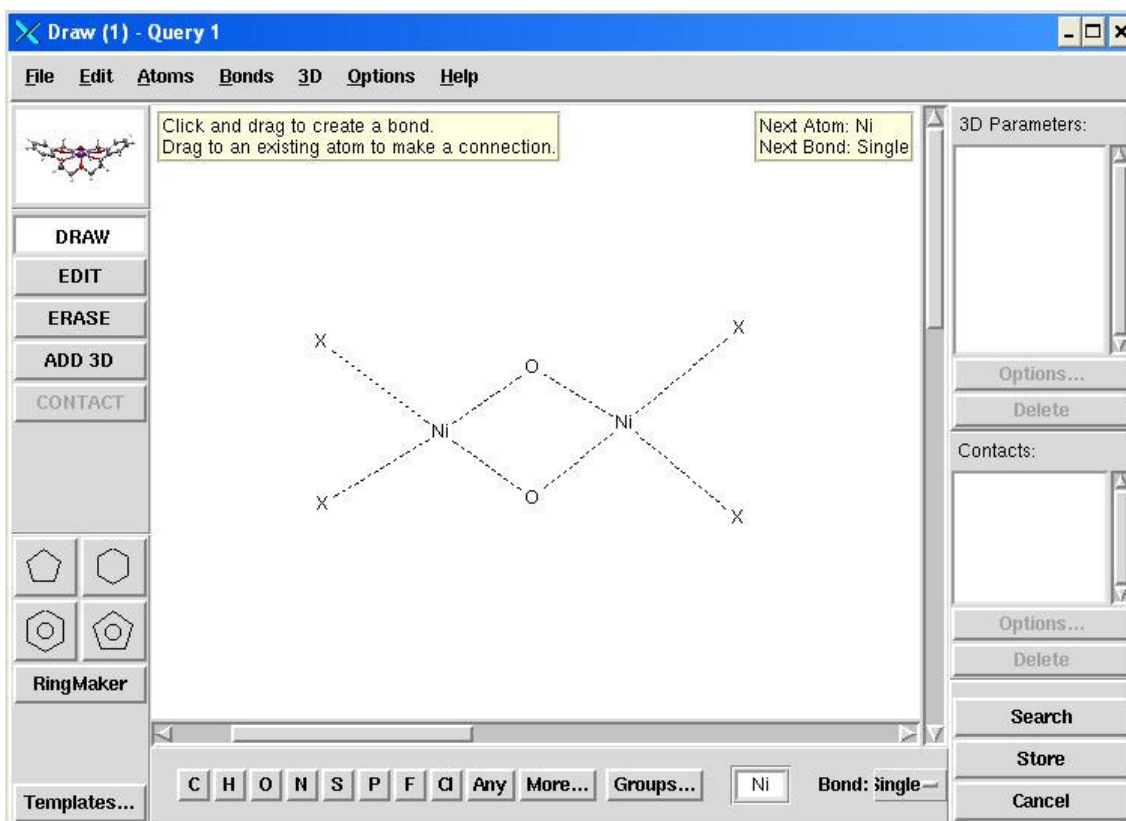


Figura 2.8. Átomos enlazados con enlace “tipo ANY”

3°. Se indica también que los átomos metálicos sean **tetracoordinados** a través de la orden “NUMBER OF BONDED ATOMS” del menú desplegable (Figura 2.9) que aparece al hacer clic sobre los átomos metálicos con el botón izquierdo, en donde estableceremos “4”.

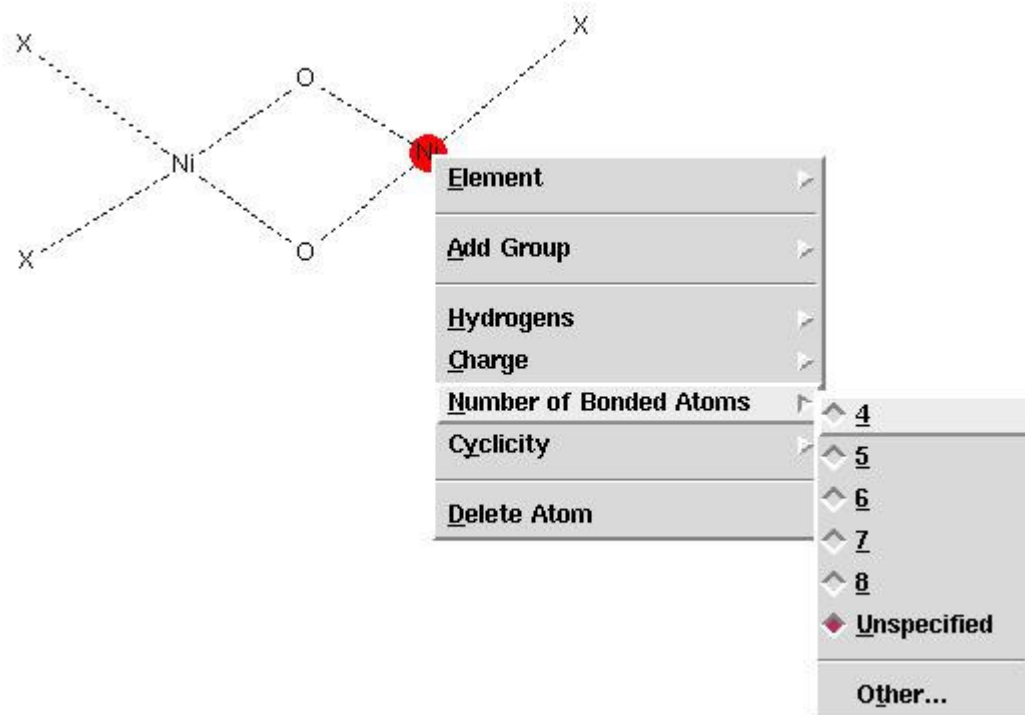


Figura 2.9. Menú desplegable en *ConQuest* para asignar número de coordinación 4 al átomo metálico

Quedando la molécula tal y como se indica en la Figura 2.10, con los átomos metálicos marcados con el superíndice “T4”.

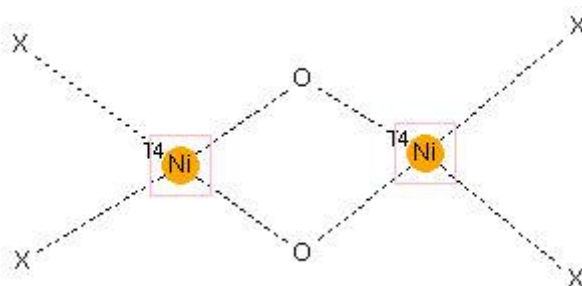


Figura 2.10. Átomos metálicos con número de coordinación 4 asignado (T4)

4°. Para determinar las características tridimensionales que se citaron en un principio (recordar que se desean obtener complejos plano-cuadrados), se asignan gráficamente algunas restricciones tridimensionales a la búsqueda.

La Figura 2.11. puede servir para ilustrar gráficamente la forma tridimensional y espacial de los complejos que se desean encontrar. Obsérvese en primer lugar, la medida de los ángulos geométricos –en color verde- (muy próxima a 90°), y también la de los dos ángulos de torsión formados en éste caso por cuatro átomos de bromo –en color azul- (muy próxima a 0°), lo que le confiere a la estructura del complejo la característica de “plano-cuadrado”.

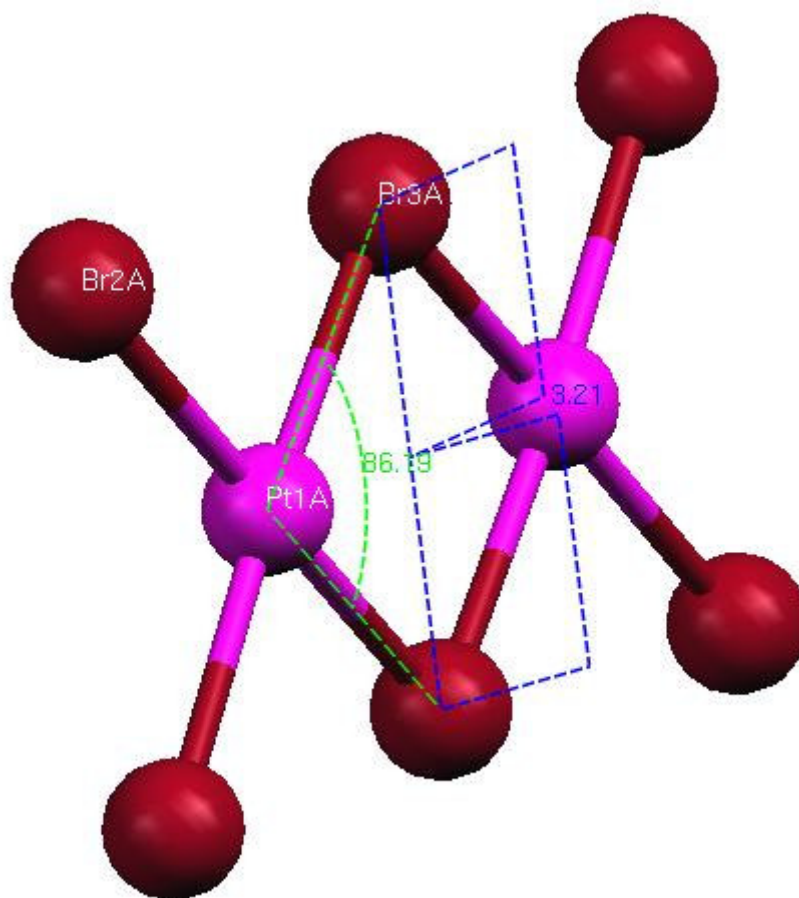


Figura 2.11. Aspecto 3D del complejo con *Refcode* ETABPT.

Obsérvese el metal Pt (color violeta) con ligandos de Br (color rojo).

Para ello, en la pantalla “DRAW” se insertan las cuatro condiciones a través de los menús que se muestran en las Figuras 2.12 y 2.13. La secuencia de comandos para acceder a estos menús es la siguiente: “3D → ADD CONSTRAINTS... → seleccionar los átomos en los que se va a definir el ángulo → DEFINE (el campo deseado, ya sea

ángulo o ángulo de torsión) → *OPTIONS...* → *establecer los valores deseados* → *OK* → *DONE*”

Las condiciones tridimensionales son éstas:

- a) **dos ángulos de 90° entre los átomos O-Ni-O**, tal y como muestra la Figura 2.12. Recordar que es necesario establecer esta condición a ambos lados de la molécula, es decir, en el grupo O-Ni-O de la izquierda, y en el grupo O-Ni-O de la derecha.

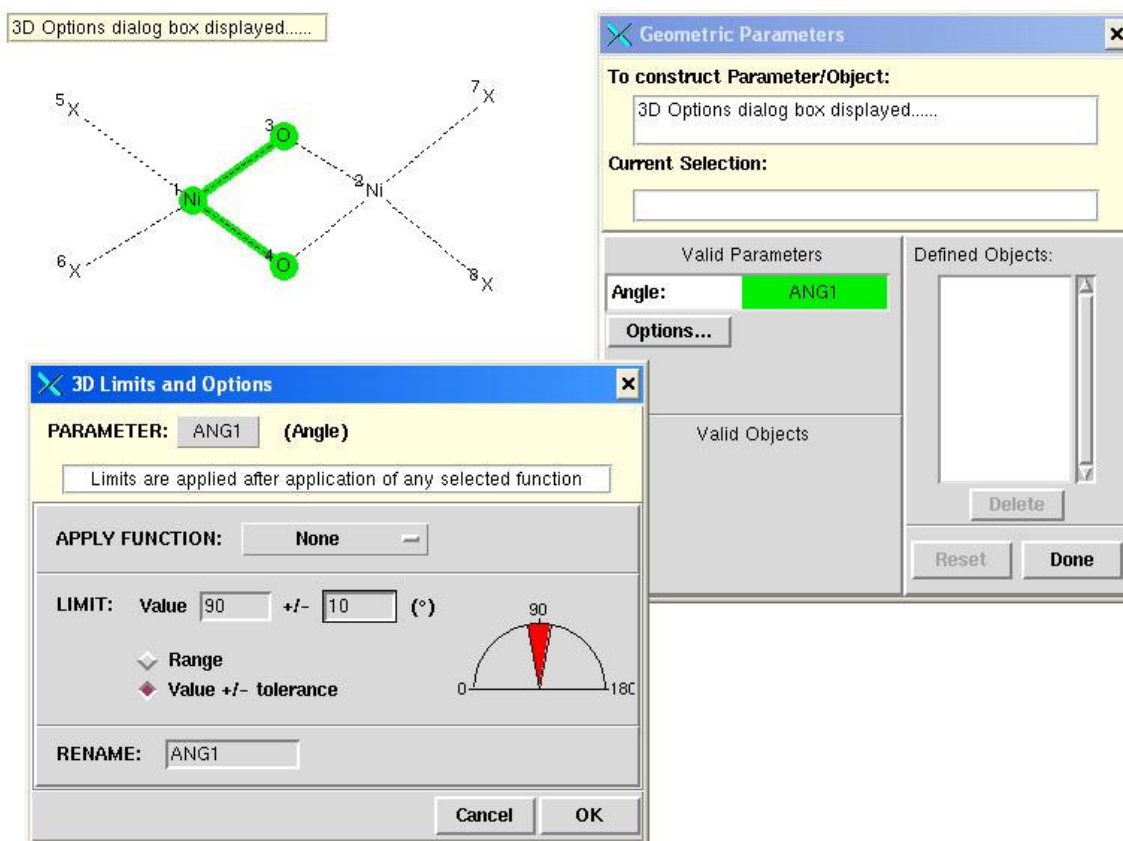


Figura 2.12. Menús para asignación de propiedades 3D (ángulos geométricos)

Cuando se acepta, en la parte superior de la pantalla aparecen las condiciones establecidas. Es importante considerar lo siguiente: *para obtener un resultado de búsqueda amplio, hay que asignar el valor de 90° a los dos ángulos pero con una tolerancia de $\pm 10^\circ$.*

Destacar que el interface gráfico de *ConQuest* permite asignar tanto el ángulo geométrico como el de torsión de dos formas: estableciendo un rango (dos ángulos entre los que se debe encontrar el que buscamos); o bien a través de un valor fijo admitiendo cierta tolerancia, como es el caso aplicado anteriormente.

- b) **dos ángulos de torsión de valor 0° entre los átomos X-O-O-X**, tal y como muestra la Figura 2.13. Al igual que antes, esta propiedad tridimensional habrá que establecerla a ambos lados del complejo.

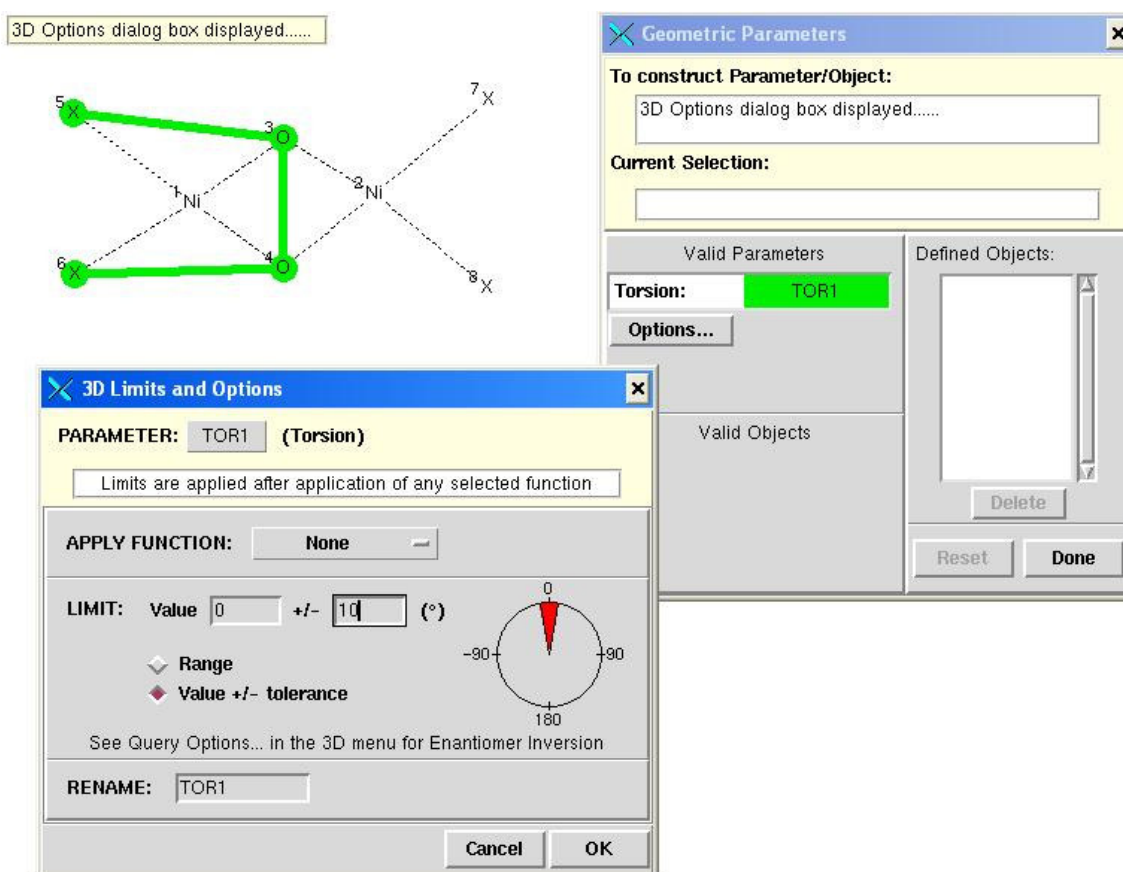


Figura 2.13. Menús para asignación de propiedades 3D (ángulos de torsión)

5°. Finalmente queda almacenar la búsqueda mediante el comando “STORE” de la parte inferior de la pantalla. La base de datos la nombrará “QUERY 1”.

6°. Por último, se accede a la pantalla de búsqueda de complejos pulsando sobre “SEARCH” para iniciar la búsqueda. En un principio no estableceremos ninguna restricción a la misma en la ventana “SEARCH SETUP”, pulsando directamente sobre “START SEARCH”.

7°. Una vez finalizada la búsqueda, la base de datos muestra una pantalla como la de la Figura 2.14.

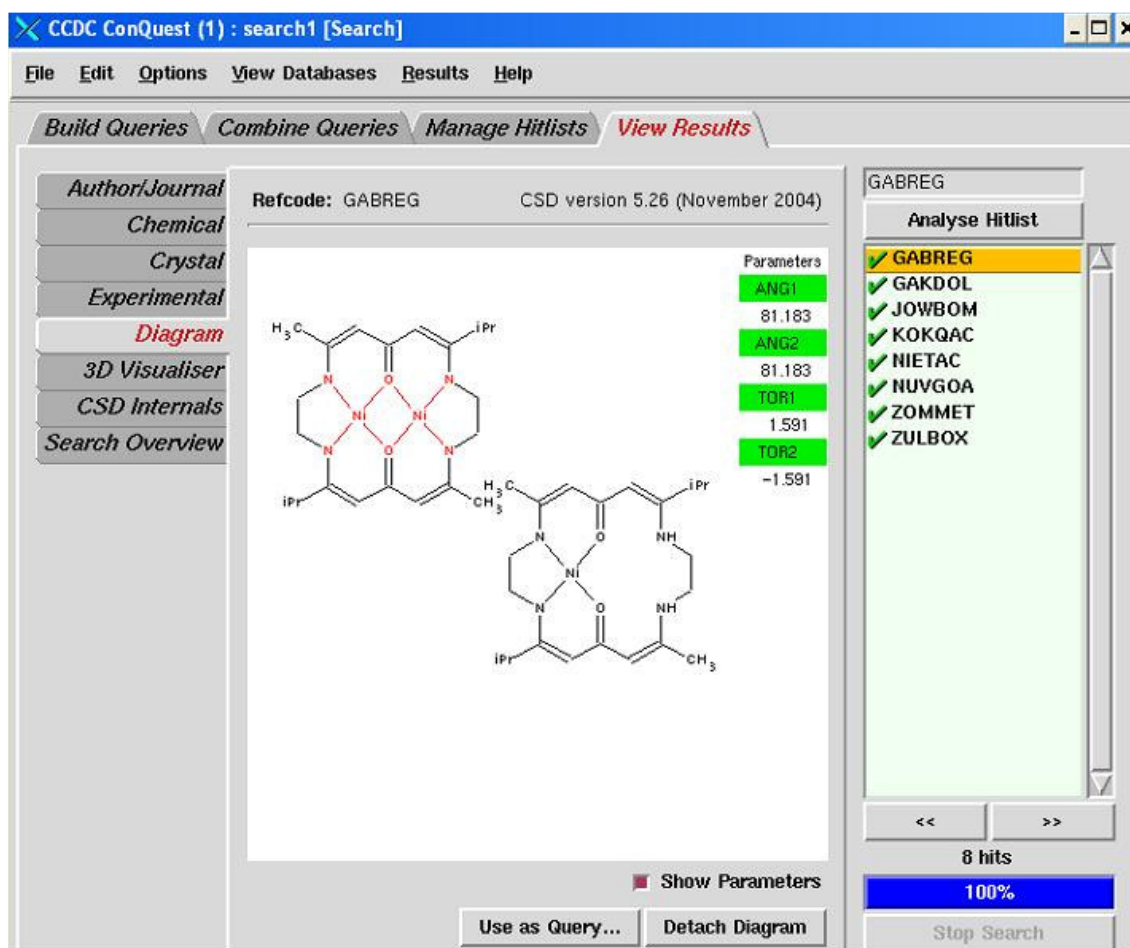


Figura 2.14. Pantalla con los resultados de la búsqueda

En ella se puede visualizar:

- **Derecha.**- listado de los complejos encontrados con su código de referencia ó *Refcode* asignado por la base de datos. En la parte inferior de esta columna proporciona el total de complejos encontrados, así como la progresión en tanto por ciento de la búsqueda seleccionada (barra azul).
- **Centro.**- diagrama del complejo seleccionado con los valores de los ángulos que se establecieron en el criterio de búsqueda. En nuestro caso, los valores de ambos ángulos geométricos deben encontrarse entre 80° y 100° ya que se impuso la condición de $90^\circ \pm 10^\circ$; y los de torsión entre -10° y 10° ya que se impuso la condición de $0^\circ \pm 10^\circ$.
- **Izquierda.**- menú con información química, cristalográfica, analítica, tridimensional, bibliográfica e histórica del complejo seleccionado

Una vez visto cómo se realiza una búsqueda, se aplica el procedimiento a todos los casos posibles que se pueden dar (recordar que eran **2025** casos, por lo que se tendrán que preparar 2025 búsquedas).

2.4. RESULTADOS OBTENIDOS

Una vez preparadas las búsquedas y anotados los resultados de los complejos encontrados, se obtiene la tabla que aparece a continuación.

METAL PUENTE	Ni-Ni	Pd-Pd	Pt-Pt	Rh-Rh	Ir-Ir	Total
O-O	8	9	10	0	0	27
O-Cl	0	2	0	0	0	2
O-Br	0	1	0	0	0	1
Cl-Cl	4	191	34	21	3	253
Br-Br	0	26	2	0	0	28
I-I	0	31	12	0	1	44
S-O	0	1	0	0	0	1
S-Cl	0	8	1	4	0	13
S-S	60	38	68	10	3	179
N-O	0	3	0	0	0	3
N-N	0	7	2	1	0	10
P-Cl	0	2	2	0	0	4
P-P	0	2	1	0	0	3
Total	72	321	132	36	7	

Tabla 2.2. Complejos encontrados tras la búsqueda inicial

Las estructuras plano-cuadradas son comunes para complejos de iones metálicos con una configuración electrónica d^8 como Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} ó Ni^{2+} . En el caso de iones d^8 de la 2ª y 3ª serie de transición con número de coordinación 4 la geometría preferida es casi invariablemente la plano-cuadrada.

La presencia de estructuras cristalinas en la CSD puede considerarse como un indicador de las características geométricas de los entornos de coordinación metálicos. Como se puede observar en la tabla anterior los elementos con mayor tendencia a formar complejos plano-cuadrados son Pd y Pt. Estos metales muestran preferencia por los halógenos y por átomos dadores pesados como el S. La fuerte tendencia del S a formar anillos de cuatro miembros se puede explicar por los enlaces deslocalizados que se originan del solapamiento de los orbitales metálicos llenos d_{xz} y d_{yz} con orbitales vacíos d en el azufre.

Otros metales con tendencia a formar complejos dinucleares con geometría plano-cuadrada, tal como se observa en la Tabla 2.2. son Ni, Rh e Ir. Por lo que se refiere a los átomos coordinados a los metales como se deduce de la Tabla 2.2., los más favorables para esta geometría son los halógenos Cl, Br e I así como el S.

La Tabla 2.2. contiene los resultados más significativos, es decir, se han obviado aquellas búsquedas en las que el resultado fuera nulo. Los resultados completos pueden consultarse en los ANEXOS I y II de este proyecto. En el primero de ellos se encuentran detalladas las 2025 búsquedas, mientras que en el segundo se presentan los *Refcodes* de todos los complejos encontrados para su posterior utilización.

En cuanto a los complejos heterodinucleares, se ha observado que no son tan abundantes como los homodinucleares:

- 1 complejo Pd-Pt/Cl-Cl con *Refcode* **JOGCIR**
- 3 complejos Ni-Pd/S-S con *Refcodes* **EROPEG**, **HUKMUV** y **WUNRAY**
- 1 complejo Pd-Pt/S-S con *Refcode* **CENROC**

En la Tabla 2.2. se encuentran seleccionados en color verde los cuatro grupos que centrarán el estudio en posteriores capítulos, al ser los más numerosos y representativos.