

CAPÍTULO IV

Estudio conformacional de complejos seleccionados

4.1. SELECCIÓN DE COMPLEJOS. OBJETIVO DEL ESTUDIO

En éste capítulo se pretende caracterizar mediante parámetros geométricos seleccionados la conformación de un grupo de complejos cargados, así como su orientación relativa respecto al contraión correspondiente, intentando obtener una conclusión final por la que se pueda **predecir la posición relativa del contraión respecto del metal correspondiente**.

El grupo que se estudiará el es formado por complejos homodinucleares plano-cuadrados de níquel con doble puente de azufre y con tetraetilamonio como contraión

En este caso sí tendremos en cuenta los “*Multiple hits*” de cada complejo. Recordemos lo indicado en el Capítulo III, en el que se citaba que en la unidad asimétrica de una estructura cristalina puede existir más de un ión complejo. Por lo tanto sus parámetros geométricos, como ángulos y distancias, pueden variar y debe recogerse los datos procedentes de esos *Multiple hits*.

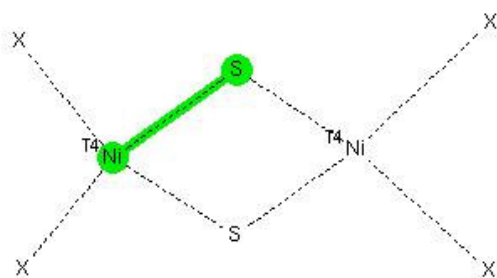
Los parámetros seleccionados para realizar el citado estudio conformacional son los siguientes:

- 1) **Distancia de enlace metal-átomo puente**
- 2) **Ángulo átomo puente-metal-átomo puente**
- 3) **Ángulo metal-átomo puente-metal**
- 4) **Distancia entre los átomos que forman el puente**
- 5) **Ángulo de torsión metal-átomo puente-metal-átomo puente**
- 6) **Distancia entre el átomo central del contraión y el metal del complejo más cercanos entre sí**
- 7) **Ángulos de torsión de los átomos puente, metal y átomo central del contraión más cercanos entre sí**

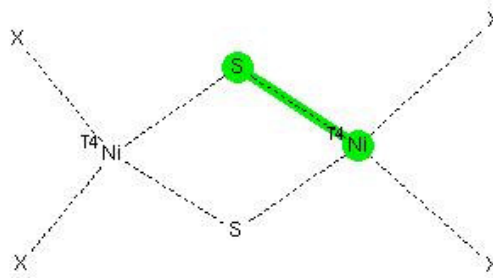
4.2. COMPLEJOS HOMIDINUCLEARES PLANO-CUADRADOS DE NÍQUEL CON DOBLE PUENTE DE AZUFRE Y CON TETRAETILAMONIO COMO CONTRAIÓN

4.2.1. Determinación de los parámetros geométricos

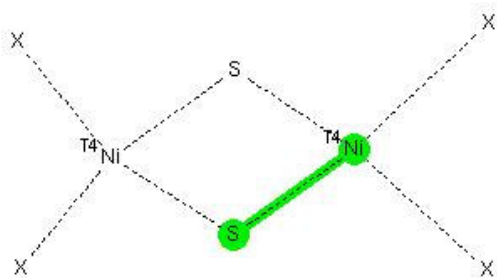
Gráficamente, los parámetros geométricos que se determinan son estos:



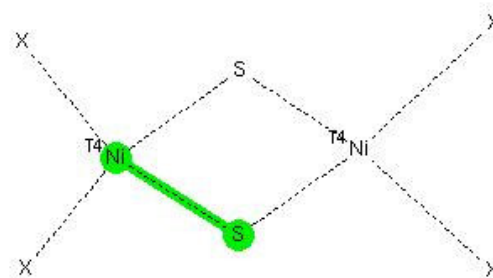
Distancia Ni-S (1) – (Å)



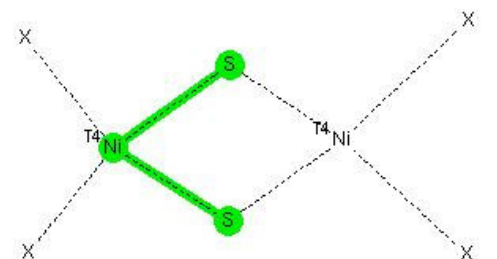
Distancia Ni-S (2) – (Å)



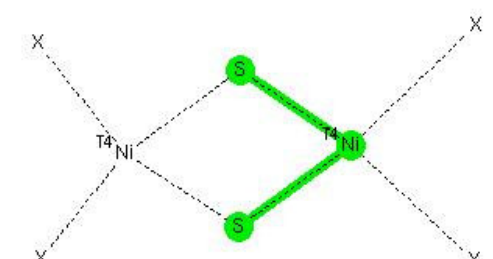
Distancia Ni-S (3) – (Å)



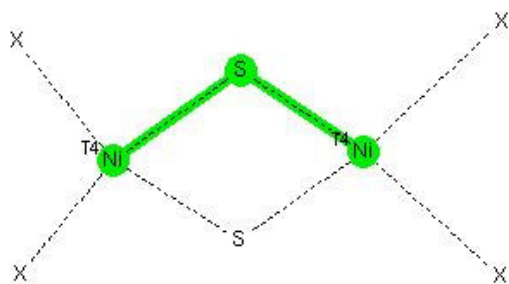
Distancia Ni-S (4) – (Å)



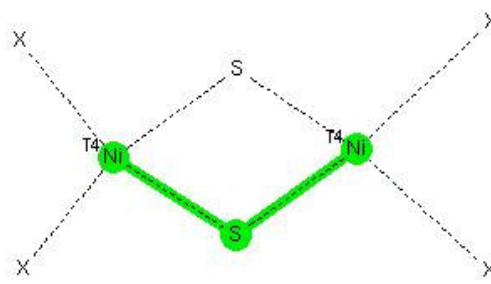
Ángulo S-Ni-S (1) – (grados)



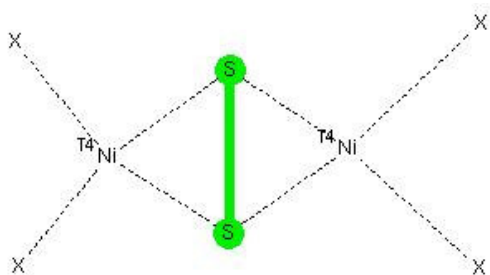
Ángulo S-Ni-S (2) – (grados)



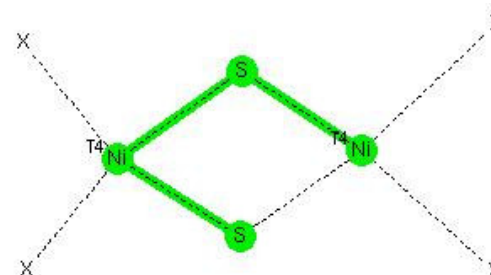
Ángulo Ni-S-Ni (1) – (grados)



Ángulo Ni-S-Ni (2) – (grados)



Distancia S-S – (Å)



Ángulo de torsión Ni-S-Ni-S – (grados)

El procedimiento para medir los tres últimos parámetros geométricos (distancia entre el átomo central del contraión y el metal del complejo, y los dos ángulos de torsión de los átomos puente, metal y átomo central del contraión) no puede realizarse directamente con *ConQuest*, ya que es necesario averiguar qué contraión es el más cercano al complejo en la estructura cristalina para realizar las medidas correspondientes.

Para ello, la aplicación *Mercury* será de gran ayuda.

Por ejemplo, para el complejo homodinuclear con geometría plano-cuadrada de níquel con doble puente de azufre y tetraetilamonio de contraión con *Refcode VUSFEU*, el procedimiento a seguir es el siguiente:

1º se exporta desde *ConQuest* en formato *.CIF la estructura del complejo seleccionado para poder estudiarla en *Mercury*

2º se etiquetan los átomos principales del complejo y de su contraión (mediante la secuencia de comandos *Picking mode / Label / Seleccionar átomos* en *Mercury*), y que formarán parte de los parámetros geométricos principales. En este caso se observa

en la Figura 4.1. el complejo principal (con dos cargas negativas) y los dos cationes tetraetilamonio que lo acompañan.

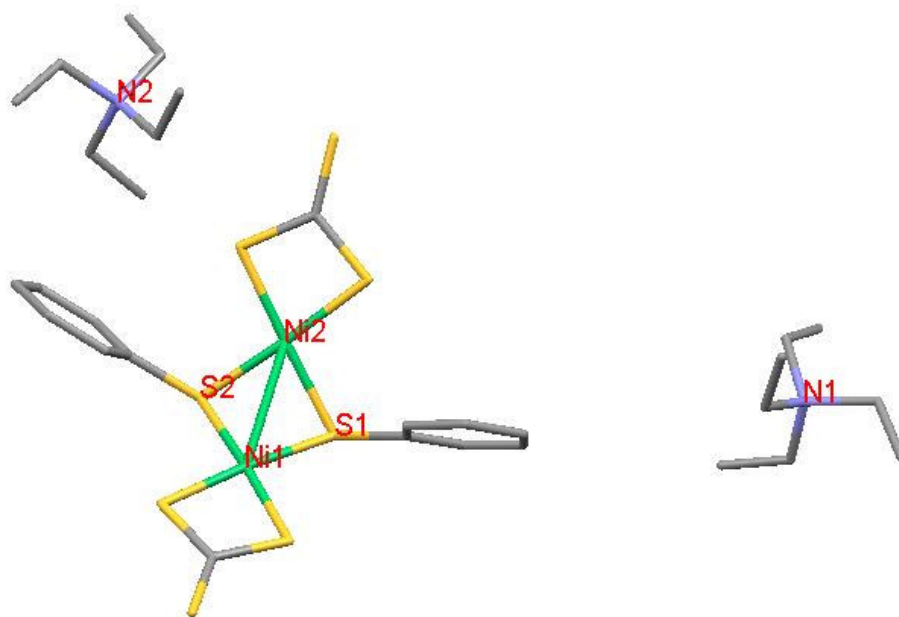


Figura 4.1. Átomos principales etiquetados del complejo aniónico y sus contraiones

3º se indica a *Mercury* que muestre los ejes de la celda unidad (Figura 4.2.) mediante el comando *Options / Show cell axes* y se amplía la celda unidad en la dirección en la que puedan existir más contraiones cercanos a los átomos metálicos del complejo en cuestión (Figura 4.3.) a través del menú *Calculate / Packing and Slicing / Pack / a,b,c*

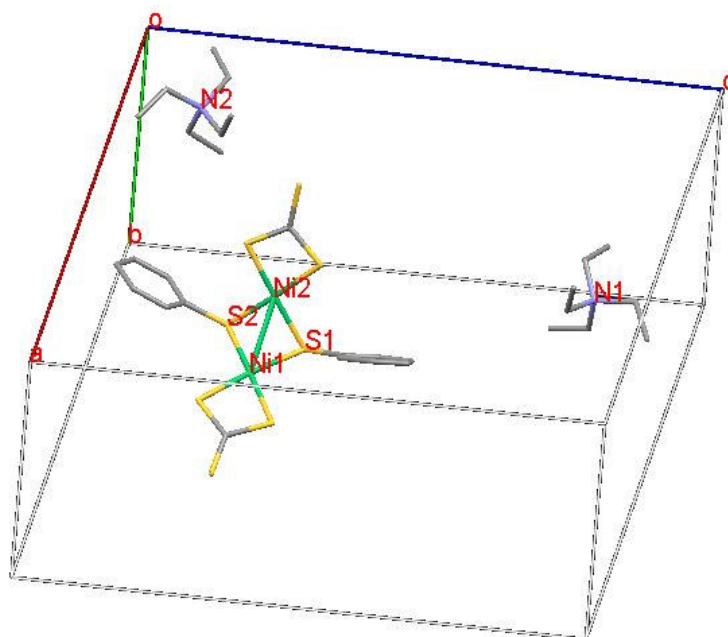


Figura 4.2. Ejes de la celda unidad para el complejo seleccionado

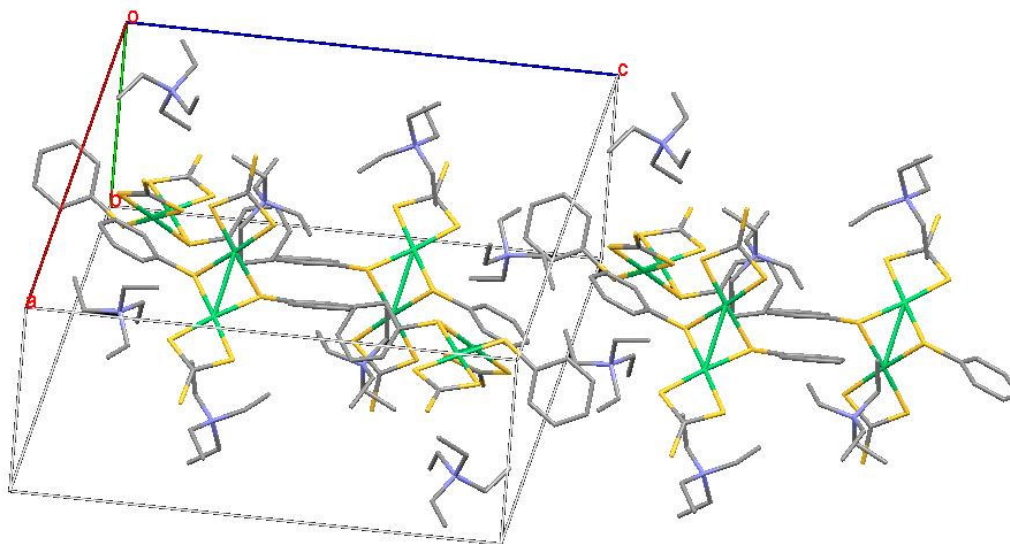


Figura 4.3. Celda unidad ampliada en dirección del eje *c*

4º a continuación se estudia detenidamente la estructura para averiguar qué cationes tetraetilamonio son los más cercanos al átomo metálico de níquel.

Los estilos *Wireframe* y *Capped Sticks* que ofrece *Mercury* para mostrar la estructura 3D pueden ser bastante útiles para identificar la distancia que se busca; además de las herramientas de medida de la aplicación, que permiten realizar mediciones de distancias, ángulos y otras propiedades geométricas de forma muy simple (figura 4.4.)

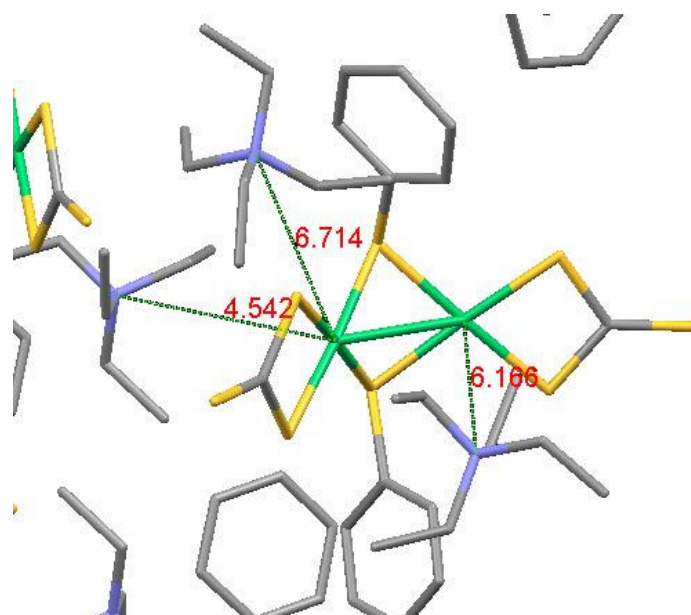


Figura 4.4. Distancias entre un átomo central del catión y un átomo metálico del complejo (secuencia de comandos *Picking Mode / Measure Distances / Seleccionar los dos átomos*)

5° una vez identificada la distancia más corta entre el átomo central del contraión y el átomo metálico del complejo, se ocultan el resto de átomos que aparecen en pantalla para tener una mayor comodidad a la hora de efectuar las medidas de los parámetros geométricos (Figura 4.5.). La secuencia de comandos es la que sigue: *Picking Mode / Select Atoms / Seleccionar los átomos que se desean ocultar / Display / Show-Hide / Atoms / Hide*

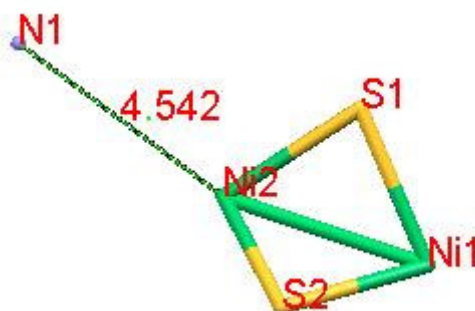


Figura 4.5. Átomos seleccionados para la medición de parámetros geométricos

6° el siguiente paso consiste en medir los ángulos de torsión τ_1 y τ_2 a través de la secuencia *Picking Mode / Measure Torsion / Seleccionar los átomos en el orden indicado anteriormente.*

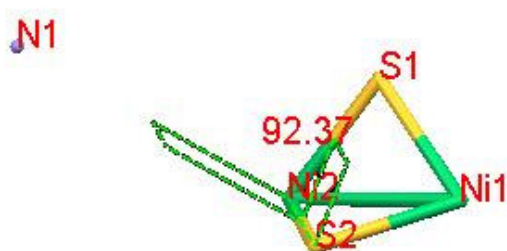


Figura 4.6. Ángulo de torsión τ_1

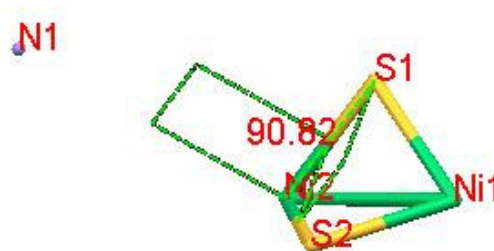
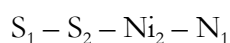
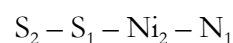


Figura 4.7. Ángulo de torsión τ_2



Tanto los valores obtenidos directamente con *ConQuest* como los obtenidos manualmente con *Mercury* se exportaron a *Excel* y se ordenaron en orden creciente y por intervalos debido al gran número de datos obtenidos, que son los que se adjuntan en la Tabla 4.1. junto a sus respectivos *Refcodes*.

Prop. Refcode	ÁNGULO S-Ni-S (1)	ÁNGULO S-Ni-S (2)	DISTANCIA Ni-S (1)	DISTANCIA Ni-S (2)	DISTANCIA Ni-S (3)	DISTANCIA Ni-S (4)	DISTANCIA S-S	ÁNGULO Ni-S-Ni (1)	ÁNGULO Ni-S-Ni (2)	ÁNGULO TORSIÓN Ni-S-Ni-S	DISTANCIA Ni-N ⁺	$\tau_1^{(*)}$	$\tau_2^{(*)}$
GIHHAG	84.756	84.756	2.190	2.216	2.190	2.216	2.970	95.244	95.244	0.000	Sin datos	N/A	N/A
GIHHAG10	84.756	84.756	2.190	2.216	2.190	2.216	2.970	95.244	95.244	0.000	Sin datos	N/A	N/A
MURQIZ	81.138	81.138	2.163	2.213	2.163	2.213	2.846	77.958	77.958	-46.825	4.602 4.874	101.57 87.61	-100.5 -122.3
PAFGEI	80.472	80.754	2.186	2.188	2.183	2.198	2.831	78.329	78.184	-46.579	4.66 5.21	94.1 114.7	-100.1 -80.8
PAXSOW	85.718	83.138	2.150	2.215	2.212	2.169	2.938	81.584	81.235	38.412	4.595	93.03	-99.6
PAXSOW	81.803	84.793	2.227	2.160	2.160	2.222	2.913	79.896	80.000	42.348	4.595	93.03	-99.6
TOCVEM											4.764 4.666 4.779	-87.22 80.30 82.00	80.4 -86.5 -87.9
TOCVEM	85.461	84.532	2.185	2.177	2.188	2.141	2.936	83.850	84.650	-33.530			
TOCVEM											4.764 4.666 4.779	-87.22 80.30 82.00	80.4 -86.5 -87.9
TOCVEM	82.740	83.037	2.168	2.191	2.196	2.231	2.908	78.665	77.233	-45.118			
TOCVEM											4.764 4.666 4.779	-87.22 80.30 82.00	80.4 -86.5 -87.9
TOCVEM	82.145	83.018	2.205	2.179	2.231	2.243	2.923	78.907	77.011	-45.199			
VUSFEU											4.542 5.404	92.37 -101.14	-90.82 117.59
VUSFEU	82.323	81.357	2.201	2.228	2.222	2.206	2.901	79.469	79.485	-43.764			
DAHBIY											4.782 5.457	91.33 85.44	-96.79 -104.72
DAHBIY	86.847	84.520	2.190	2.235	2.233	2.182	3.005	94.183	94.450	0.069			
DAHBIY											4.782 5.457	91.33 85.44	-96.79 -104.72
DAHBIY	88.161	84.670	2.156	2.246	2.232	2.180	3.016	93.720	93.446	-0.352			
LAHHUY											5.554	-118.00	91.19
LAHHUY	83.602	81.176	2.149	2.204	2.204	2.153	2.868	78.575	78.480	43.843			

Tabla 4.1. Parámetros geométricos de complejos homodinucleares de níquel con geometría planocuadrada y doble puente de azufre, con tetraetilamonio como contraión

(*) .- las dos últimas columnas τ_1 y τ_2 corresponden a los ángulos de torsión formados por los siguientes átomos y en el orden que se cita:

- $\tau_1 \Rightarrow S_1-S_2-Ni-N^+$
(átomo puente 1 – átomo puente 2 – metal – átomo principal contraión)
- $\tau_2 \Rightarrow S_2-S_1-Ni-N^+$
(átomo puente 2 – átomo puente 1 – metal – átomo principal contraión)

También se observa en la tabla que existen algunos complejos en los que se indica que “no hay datos” y por tanto la medida de los ángulos de torsión correspondientes “no es aplicable”. Esto se debe a que la estructura tridimensional exportada a *Mercury* en formato *.CIF está incompleta, ya que se puede visualizar el complejo completo pero no sus contraiones correspondientes. Por tanto la medida de parámetros geométricos entre el complejo y su contraión es imposible de realizar.

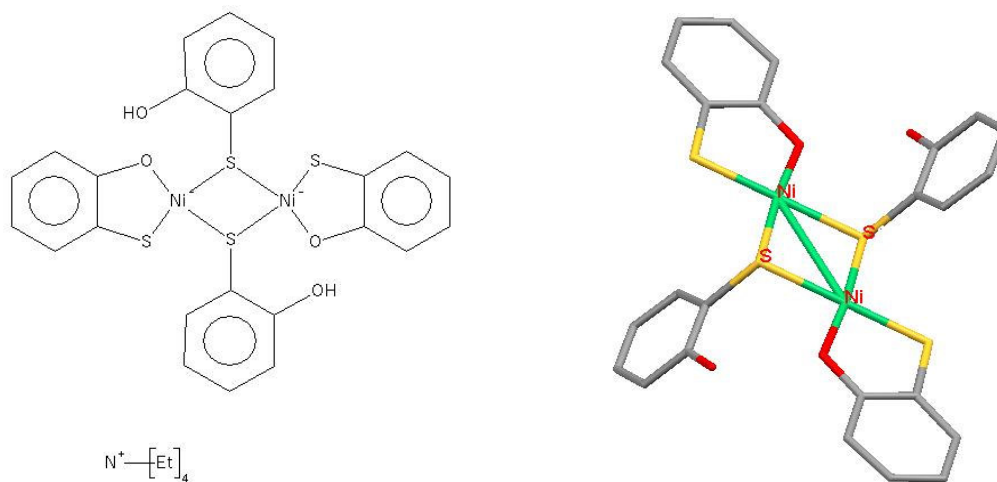
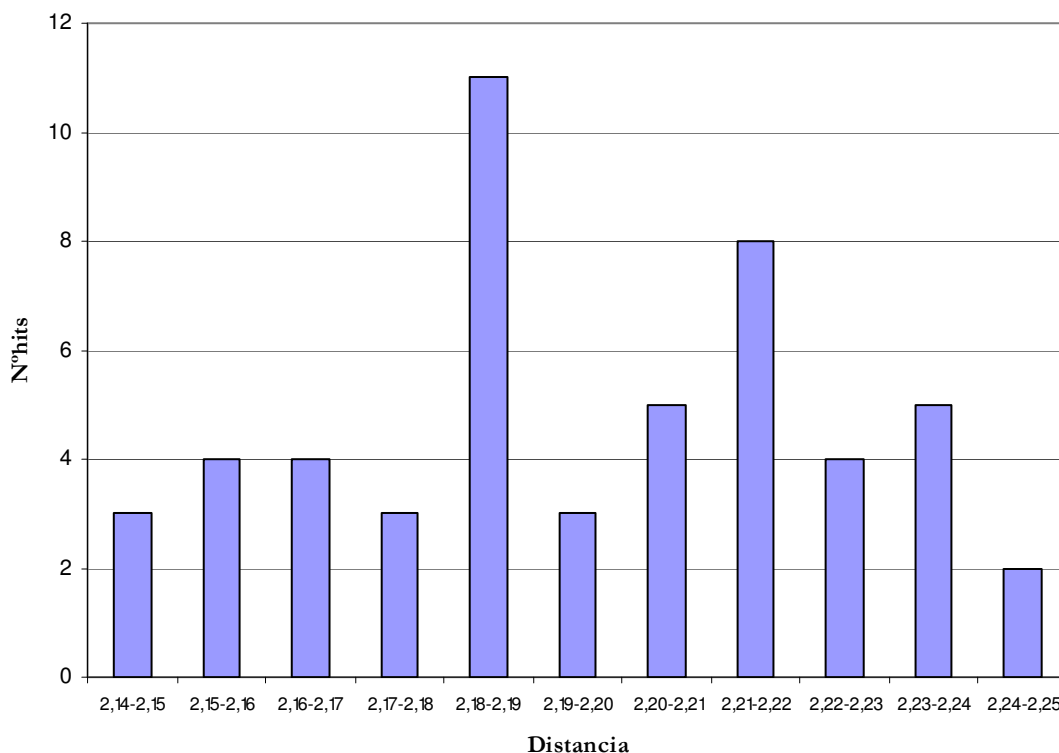


Figura 4.8. Estructura del complejo con *Refcode* GIHHAG en la que *ConQuest* (primera figura) muestra el contraión tetraetilamonio en el diagrama simple sin hacerlo en *Mercury*

Por último, se observa en la tabla que para un mismo complejo se obtiene más de un valor en las últimas tres columnas. La explicación se encuentra en que ese tipo de complejos tienen más de una carga, ya sea positiva o negativa, por lo que necesitan al mismo tiempo más de un contraión.

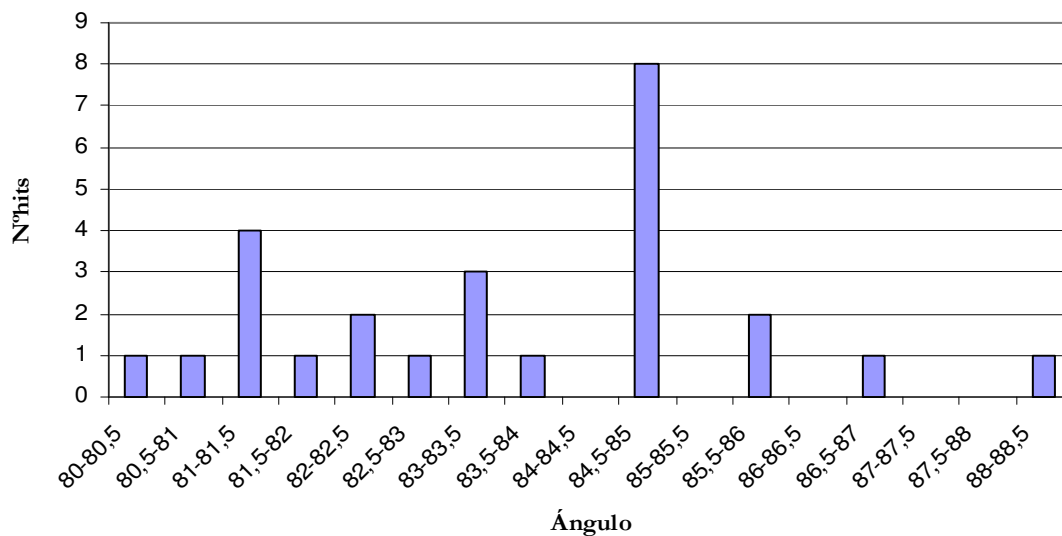
4.2.2. Resultados obtenidos. Análisis estadístico

Tal como se observa en la siguiente figura, la distancia Ni-S está comprendida en la mayor parte de los casos entre 2.14 y 2.25 Å con un valor medio de 2,196 Å. Todos los datos se encuentran por tanto en un estrecho intervalo de 0.1 Å con independencia del tipo de ligando puente o de los ligandos en posición *trans* a los átomos puente.



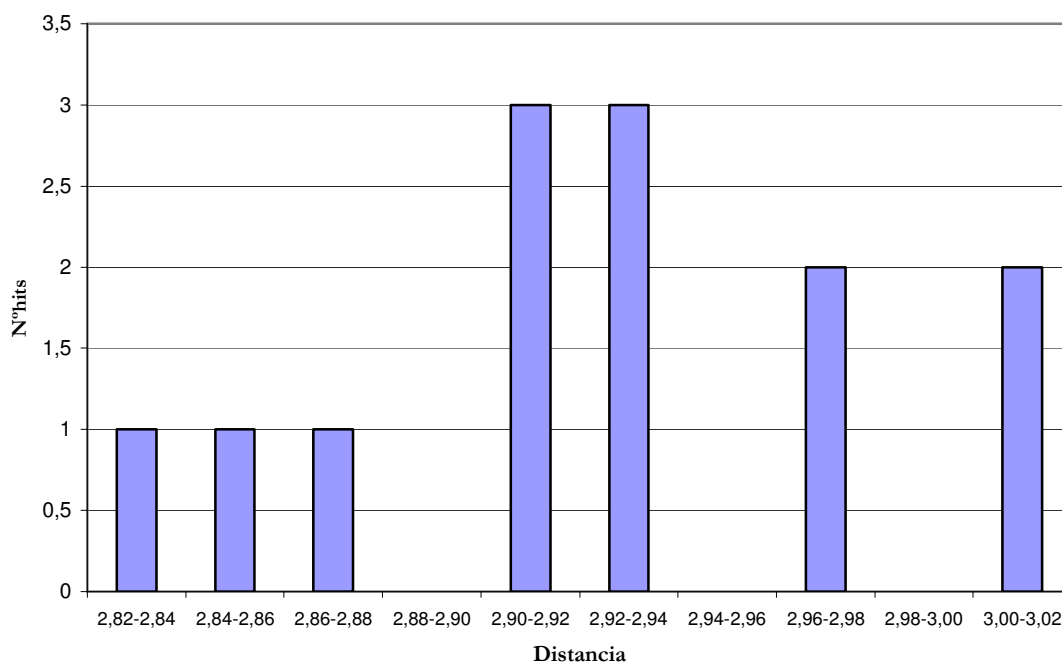
Gráfica 4.1. Distancia Ni-S

Los complejos seleccionados presentan un entorno de coordinación plano-cuadrado, por tanto cabe esperar un ángulo S-Ni-S próximo a 90°. Los resultados obtenidos son los que recogen la Gráfica 4.2. Los valores observados están comprendidos en el intervalo 80-89° con un valor medio de 83,868 °; la mayor parte de los datos presenta un valor próximo a los 85°.



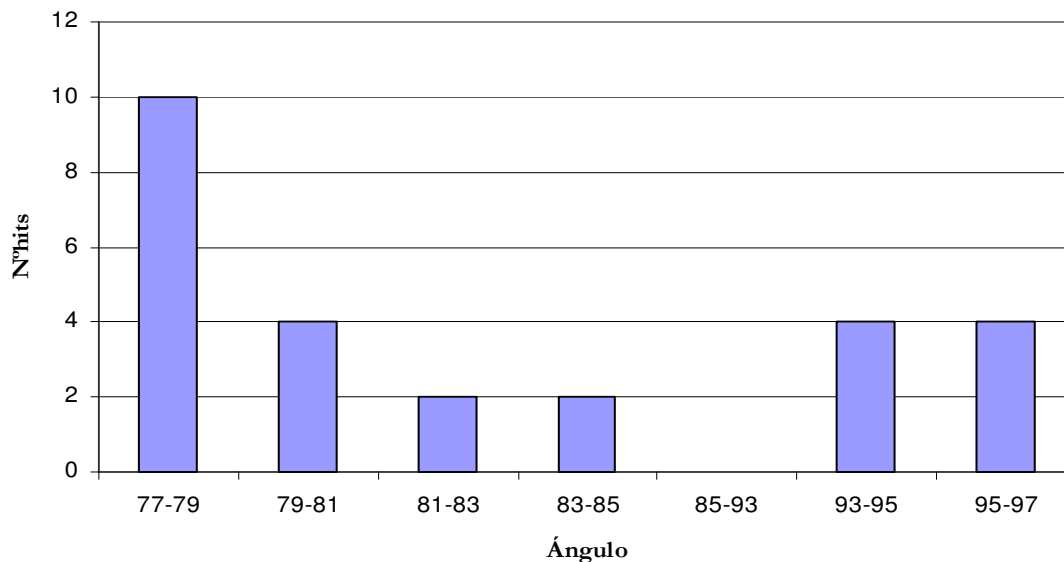
Gráfica 4.2. Ángulo S-Ni-S

Por lo que se refiere a la distancia $S \cdots S$, tal como se observa en la Gráfica 4.3. los valores se encuentran en torno a los 2,90 Å, encontrándose todos en un intervalo de 2,80-3,02 Å con un valor medio de 2,925 Å. El estrecho intervalo observado para este parámetro es un resultado predecible en base a los datos obtenidos en apartados anteriores: la distancia Ni-S tiene un intervalo de valores muy estrecho, lo mismo ocurre para el ángulo S-Ni-S, por tanto cabe esperar una dispersión baja para la distancia $S \cdots S$.



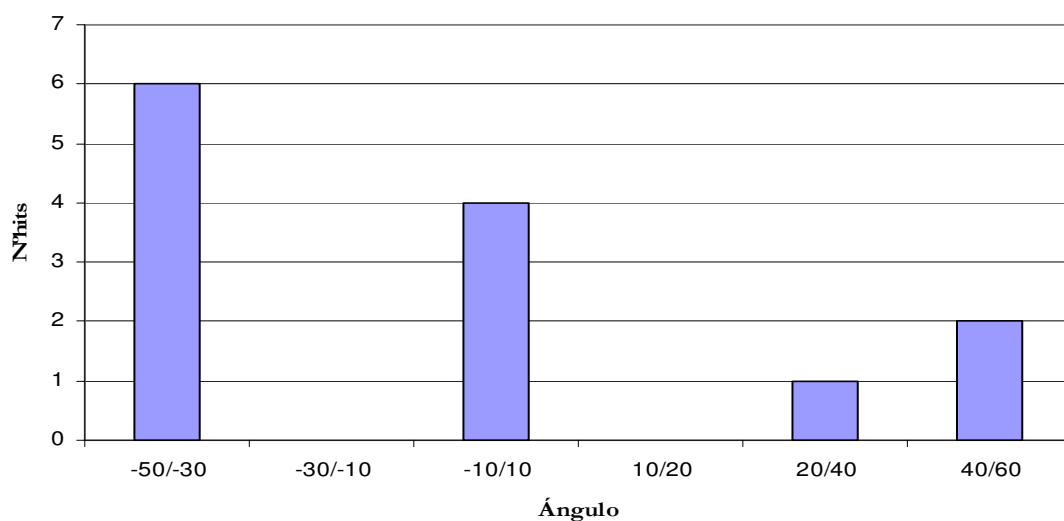
Gráfica 4.3. Distancia $S \cdots S$

Respecto al ángulo Ni-S-Ni, la dispersión en los valores de este parámetro es mayor que la observada en el ángulo S-Ni-S. Los valores oscilan entre 77 y 97° aunque mayoritariamente tienen un valor próximo a 80°; los resultados se resumen en la Gráfica 4.4.



Gráfica 4.4. Ángulo Ni-S-Ni

Por último, se ha estudiado el ángulo de torsión Ni-S-Ni-S. Este parámetro permite caracterizar la conformación del grupo de átomos formado por los dos metales y los dos átomos puente. Como se observa en la Gráfica 4.5, los valores encontrados pueden clasificarse en dos grupos claramente diferenciados.



Gráfica 4.5. Ángulo de torsión Ni-S-Ni-S

El primer grupo presenta ángulos de torsión con un valor comprendido entre -10° y 10° , corresponde a estructuras en las que esos 4 átomos están prácticamente en un plano. El segundo grupo posee ángulos de torsión con un valor absoluto entre 20° y 50° , corresponde a estructuras con una conformación tipo “bent”, es decir con una inclinación apreciable entre los planos de coordinación de ambos metales. En la Figura 4.9. se ilustra este tipo de conformación mediante la estructura de *Refcode* VUSFEU.

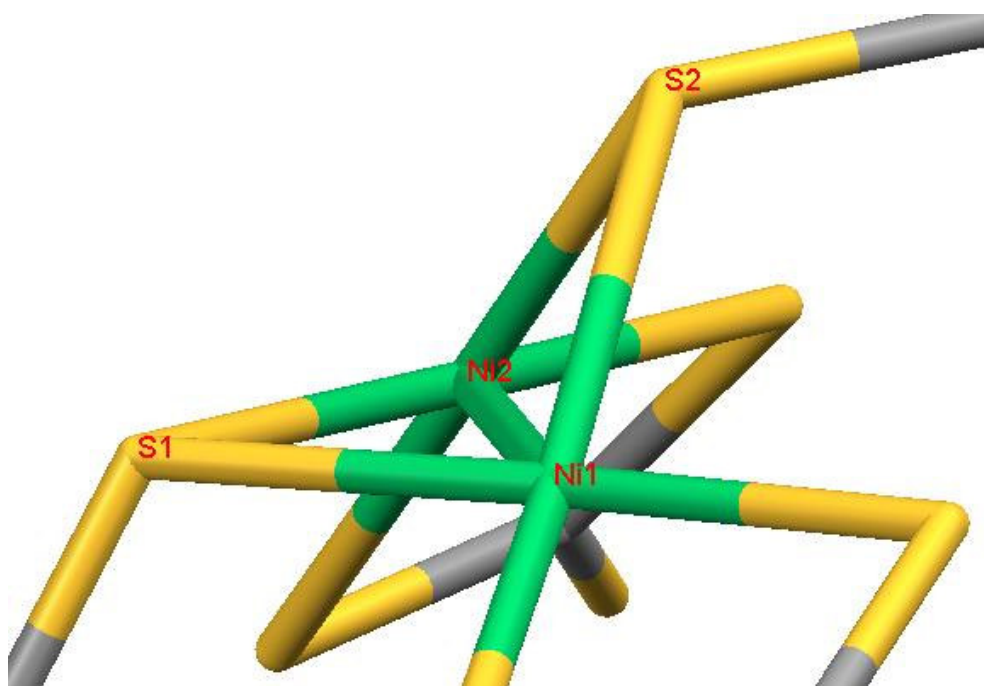


Figura 4.9. Conformación tipo “bent” del complejo con *Refcode* VUSFEU

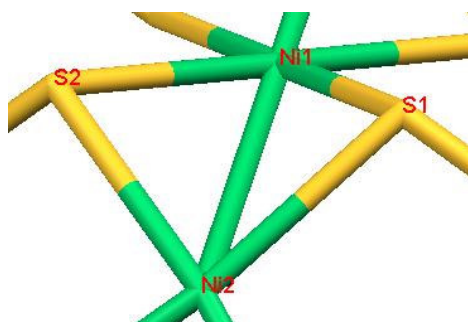


Figura 4.10. Conformación tipo “bent” del complejo con *Refcode* LAHHUY

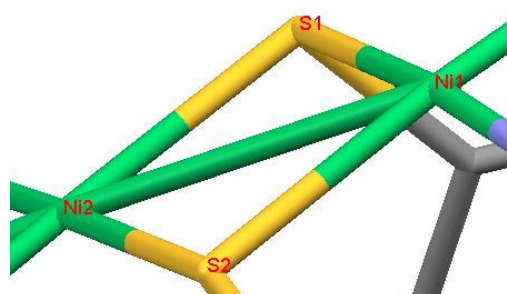
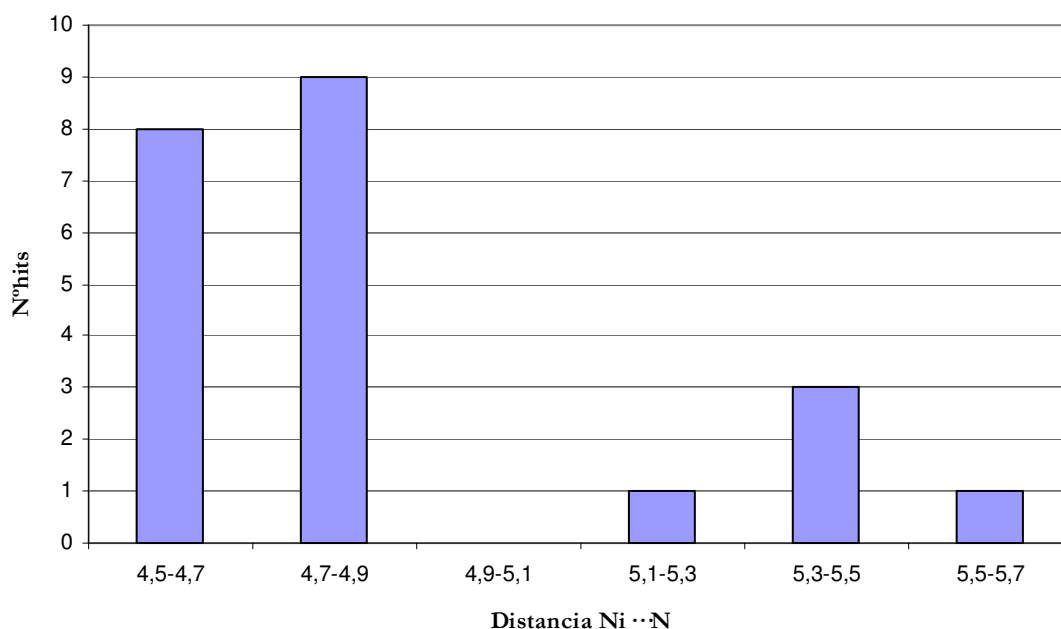


Figura 4.11. Conformación plana del complejo con *Refcode* DAHBIY

4.2.3. Estudio de la posición del contraión respecto al complejo metálico

Con objeto de caracterizar la posición relativa del catión tetrabutilamonio y el complejo de coordinación se han utilizado la distancia $\text{Ni} \cdots \text{N}$ y los ángulos de torsión impropios $\text{S} \cdots \text{S}-\text{Ni} \cdots \text{N}$.

Los valores de la distancia $\text{Ni} \cdots \text{N}$ entre el átomo metálico y el catión más próximo se muestran agrupados en dos grupos. Los resultados se resumen en la gráfica siguiente en la que se observa que las distancias obtenidas se agrupan en dos intervalos claramente diferenciados: 4.6-4.9 Å y 5.2-5.6 Å.

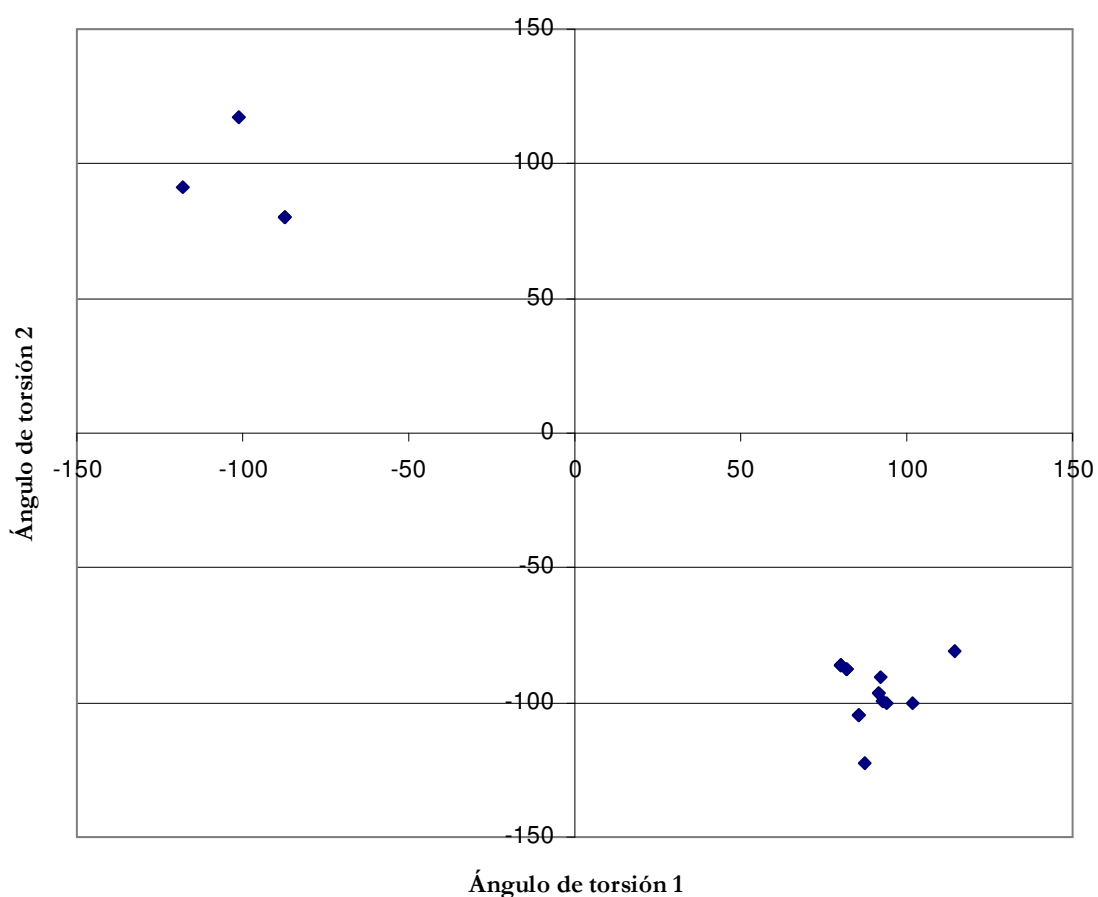


Gráfica 4.6. Distancias $\text{Ni} \cdots \text{N}$

Además de la distancia $\text{N} \cdots \text{Ni}$ es necesario caracterizar la posición del catión respecto al plano de coordinación del metal. Para ello un método relativamente sencillo consiste en utilizar los ángulos de torsión impropios $\text{S}_1-\text{S}_2-\text{Ni}-\text{N}$ y $\text{S}_2-\text{S}_1-\text{Ni}-\text{N}$. Un diagrama de dispersión de estas dos variables permite visualizar la posición del catión respecto a un plano de referencia definido por los dos átomos puente y el metal (que coincide esencialmente con el plano de coordinación del metal en complejos plano-cuadrados).

Cuando los dos ángulos de torsión tienen el mismo valor absoluto el átomo de N del catión se sitúa sobre la vertical de la línea que une el metal con el punto medio del enlace S··S, si no se cumple esta condición la proyección del centro del catión se aparta de esa línea.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica, la mayor parte de las estructuras presenta un valor similar en valor absoluto para ambos ángulos de torsión. En algunos casos la proyección del catión se aparta de la línea descrita, siendo la mayor desviación correspondiente a uno de los dos contraiones de la estructura con *Refcode* **MURQUIZ**, que presenta un valor de $|\tau_1| - |\tau_2| = 34,69^\circ$.



Gráfica 4.7. Dispersión ángulos de torsión τ_1 y τ_2

En las siguientes figuras se ilustran los dos tipos de posiciones relativas encontradas para ambos iones, el complejo de coordinación y el catión tetrabutilamonio.

El procedimiento para observar que lo citado anteriormente se cumple, se basa en crear en Mercury un plano que contenga los átomos S1, S2 y Ni, tal y como se muestra en la Figura 4.12. utilizando la secuencia *Calculate / Planes / New Plane...* / *Picked Atom / Seleccionar los tres átomos contenidos en el plano / OK*

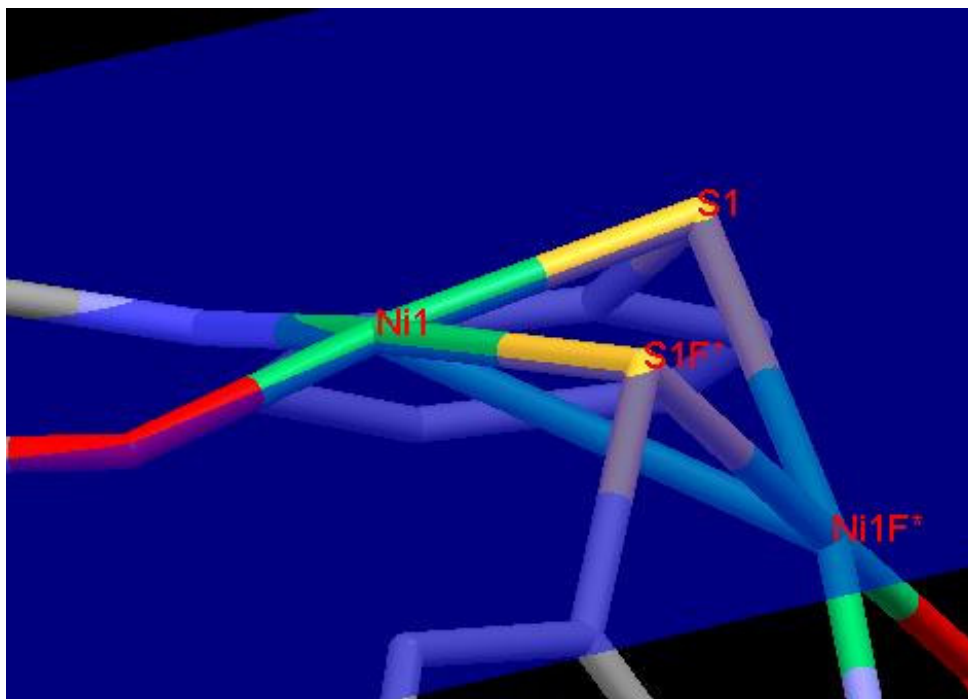


Figura 4.12. Plano con los átomos S₁, S₂ y Ni del complejo con *Refcode* MURQIZ

Posteriormente se gira el complejo para visualizarlo desde una perspectiva superior o inferior al mismo –**el plano debe quedar posicionado de manera totalmente frontal a nuestro punto de visualización**- y observar si el átomo central del contraión se encuentra o no en línea con el átomo metálico.

En este caso, y como se observa en las Figuras 4.13. y 4.14, en las que se dan dos perspectivas diferentes de una misma situación, el átomo de nitrógeno del tetraetilamonio está aproximadamente en la misma línea que el átomo metálico de níquel del complejo, y como consecuencia sus ángulos de torsión τ_1 y τ_2 son muy parecidos en valor absoluto:

$$|\tau_1| = 101,57^\circ$$

$$|\tau_2| = 100,5^\circ$$

$$|\tau_1| - |\tau_2| = 1,07^\circ$$

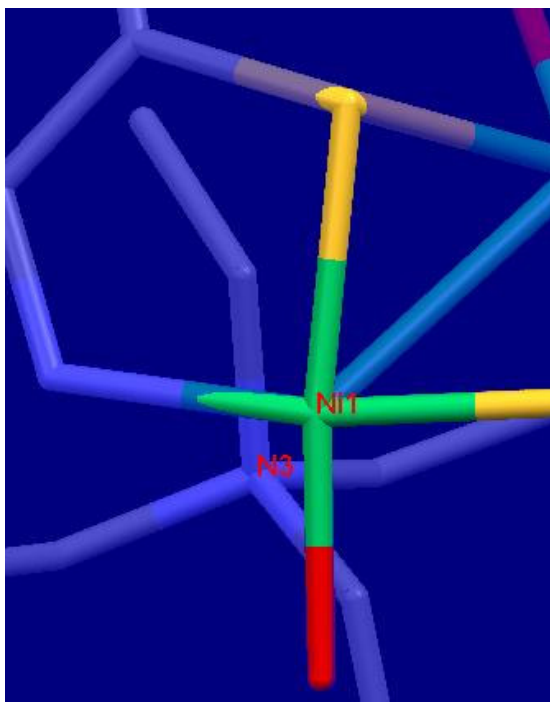


Figura 4.13. El átomo del catión tetraetilamonio, en línea con el átomo de níquel del complejo con *Refcode* MURQIZ

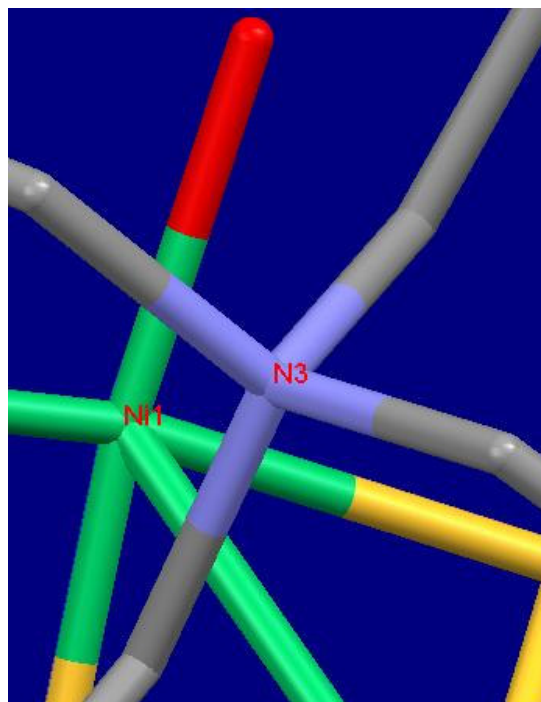


Figura 4.14. El átomo del catión tetraetilamonio, en línea con el átomo de níquel del complejo con *Refcode* MURQIZ

En cambio, cuando la diferencia entre los valores absolutos de los ángulos de torsión es muy grande, el átomo central del contraión se desvía bastante de la línea seguida en perpendicular desde el átomo metálico del complejo, como es el caso del que se muestra a continuación y en el que $|\tau_1| - |\tau_2| = 26,81^\circ$

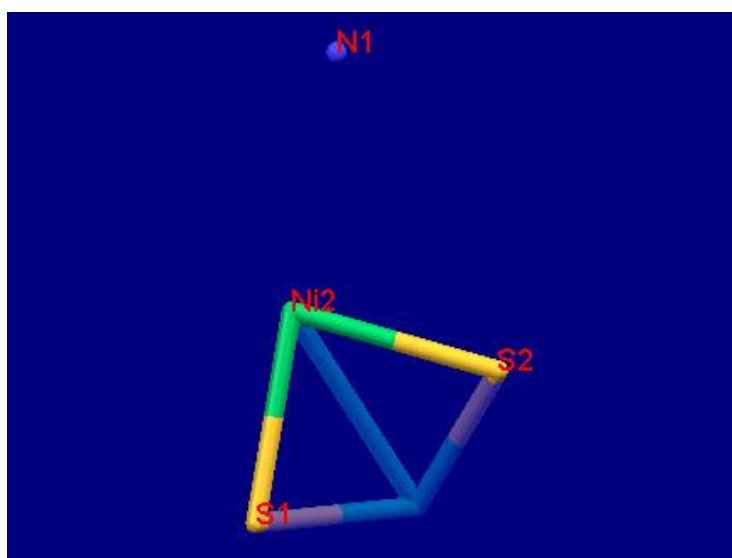


Figura 4.15. El átomo de nitrógeno del catión tetraetilamonio no se encuentra en línea con el átomo metálico de níquel del complejo con *Refcode* LAHHUY