

## **I.- INTRODUCCIÓN**

El presente Proyecto Fin de Carrera se encuentra enmarcado en una de las líneas de investigación que desarrolla el Área de Química Inorgánica de la Universidad Politécnica de Cartagena en colaboración con el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Murcia mediante la presentación de Comunicaciones a Congresos<sup>1,2,3</sup> y la publicación de trabajos científicos<sup>4,5</sup> que incluyen compuestos de níquel(II) con fosfatos, fosfonatos y fosfinatos.

### **I.1.- COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) CON LIGANDOS FÓSFORO-1,1-DITIOIATO**

Los ligandos del tipo fósforo-1,1-ditioiato (los cuales incluyen los ditiofosfatos monoamónicos  $S_2P(OR)_2^-$ , ditiofosfinatos  $S_2PR_2^-$  y ditiofosfonatos  $S_2P(OR')^-$ ) se han utilizado con efectividad como aditivos antioxidantes en aceites de lubricación, reactivos de extracción de disolventes para metales y como derivados de insecticidas. Los complejos de metales de transición con ligandos fósforo-1,1-ditioiato tienen también interés estructural ya que son posibles varios modos de enlace por parte del ligando, pudiendo éste comportarse como monodentado, bidentado total o parcialmente, puente e incluso bidentado puente. Los complejos de níquel con ligandos S,S-dadores son catalizadores activos en la oligomerización de olefinas<sup>6</sup>. Los dímeros disulfuro de 2,4-diaril-1,3-ditiofosfetano,  $(ArP(S)S)_2$ , donde  $Ar = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  y ferrocenil, reaccionan con alcoholes (ROH) para formar ácidos ditiofosfónicos, los cuales se pueden transformar fácilmente en las correspondientes sales de amonio<sup>7</sup>. Los dímeros disulfuro de 2,4-diaril-1,3-ditiofosfetano o el ditiofosfonato amónico reaccionan con complejos de oro(I) y platino(II) para dar complejos ditiofosfonato.

Nosotros hemos comprobado que los hidroxocomplejos  $[Ni(C_6F_5)_4(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$  reaccionan con dialquilditiofosfato y alquilarilditiofosfonato amónico ( $Ar = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) para dar derivados bis(pentafluorofenil) de níquel(II). Además, la reacción con ácidos alquilerrocenilditiofosfonato da los complejos monotiofosfato<sup>1</sup>.

### **I.2.- COMPLEJOS DE DITIOFOSFATO Y DITIOFOSFONATO DE NÍQUEL(II) QUE CONTIENEN EL MACROCICLO $[Ni([12]ANO N_3)]^{2+}$**

Los complejos de metales de transición con ligandos sulfuro son importantes a causa de sus diversas posibilidades de enlace y a su uso como modelos para interacciones biológicas metal-azufre<sup>8</sup>. Así, los ácidos dialquilditiofosfónico,  $HS(S)P(OR)_2$  (I) y

los ácidos alquilditiofosfónico  $\text{HS(S)PR}'(\text{OR})$  (**II**) son ligandos versátiles que tienen importantes aplicaciones, al igual que sus complejos metálicos<sup>9</sup>. La síntesis y química de (**I**) se ha estudiado con efectividad pero no así la de (**II**), que, a causa de las dificultades de síntesis, tiene pocos ejemplos publicados.

En Química de la Coordinación, los ditiofosfatos de los metales de transición son interesantes por su capacidad para formar estructuras mono-, bi- y polinucleares debido a las posibilidades de los ligandos ditiofosfato para dar diferentes funciones estructurales como ligandos terminal, puente o quelato<sup>10</sup>. En el caso del níquel(II) se ha investigado por difracción de rayos X complejos homoléticos de ditiofosfato plano cuadrados<sup>11-18</sup>. Estos ditiofosfatos de níquel(II) pueden coordinarse a una o dos moléculas dadoras adicionales formando aductos penta- y hexacoordinados, respectivamente<sup>19-22</sup>.

Nosotros hemos descrito<sup>4</sup> la síntesis simple *one-pot*, al igual que su caracterización espectroscópica y estructural, de nuevos complejos ditiofosfato y ditiofosfonato de níquel(II) pentacoordinado que contienen el fragmento  $[\text{Ni}([\text{12}]ano\text{N}_3)]^{2+}$ , donde  $([\text{12}]ano\text{N}_3)$  es 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclo-1-dodeceno  $([\text{12}]ano\text{N}_3\text{-mc1})$  y su 9-metil derivado  $([\text{12}]ano\text{N}_3\text{-mc2})$ . Estos compuestos son los primeros derivados pentacoordinados con estos ligandos y un ligando secundario diferente. Para ello se realizó la reacción entre el correspondiente ácido O,O'-dialquilditiofosfónico  $\text{HS(S)P(OR)}_2$  o ácido (4-metoxifenil)-O-alquilditiofosfónico y el precursor hidroxilo  $[\text{Ni}([\text{12}]ano\text{N}_3)(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$  en el alcohol apropiado ROH (R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr) como disolvente para dar  $[\text{Ni}([\text{12}]ano\text{N}_3)(\text{S}_2\text{P(OR)}_2)](\text{PF}_6)_2$  o  $[\text{Ni}([\text{12}]ano\text{N}_3)\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-CH}_3\text{OPh})(\text{OR})\}](\text{PF}_6)$ . Entre ellos se caracterizaron  $[\text{Ni}([\text{12}]ano\text{N}_3\text{-mc1})(\text{S}_2\text{P(OEt)}_2)](\text{PF}_6)$  y  $[\text{Ni}([\text{12}]ano\text{N}_3\text{-mc1})\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-CH}_3\text{OPh})(\text{O}^i\text{Pr})\}](\text{PF}_6)$  por medidas de difracción de rayos X de monocristal.

### I.3.- COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) PENTACOORDINADO CON DOBLE PUENTE DE LIGANDOS ÉSTER FOSFATO O FOSFINATO

Muchas enzimas, incluyendo aquellas que hidrolizan los ésteres fosfato utilizan dos iones metálicos en un mecanismo catalítico bifuncional<sup>23</sup>. Las fosfotriesterasas, por ejemplo, que hidrolizan triésteres fosfato y se emplean como insecticidas y agentes de guerra química, requieren cationes divalentes de la primera serie de transición como son  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{2+}$  para sus actividades<sup>24</sup>. El centro activo de esta importante

enzima consiste en un centro dinuclear que, en el caso de la forma nativa en la naturaleza, contiene dos átomos de zinc. El centro activo de Zn(II) dinuclear de fosfotriesterasa a partir de *Pseudomonas diminuta* se ha confirmado por estudios de RMN, EPR y difracción de rayos X, que han proporcionado relevantes datos concernientes a su estructura así como detalles acerca de su mecanismo de actuación<sup>25</sup>. Esta enzima cataliza, con gran efectividad, la hidrólisis de pesticidas organofosforados y agentes nerviosos inhibidores de la acetilcolinoesterasa<sup>26</sup>.

Metales no-redox activos tales como Ni(II) y Zn(II) tienen potencial interés como agentes hidrolíticos de ruptura y su reactividad en sistemas modelo puede servir para ruptura de moléculas de ADN funcional. Los complejos metálicos sintetizados pueden utilizarse como sistemas de modelo simple para enzimas hidrolíticos. Para este propósito, se han estudiado complejos dinucleares de Cu(II)<sup>27</sup>, Co(III)<sup>28</sup>, La(III)<sup>29</sup> o Zn(II)<sup>30</sup> con el fin de analizar la unión y activación de ésteres fosfato. Son de interés las fosfotriesterasas sustituidas de níquel(II), que tienen una actividad específica más alta que la enzima nativa de Zn(II)<sup>24</sup>. Sin embargo, son raros los complejos de níquel(II) sintetizados que hacen posible la hidrólisis de los ésteres fosfato<sup>31</sup>. Recientemente, para comprender mejor las reglas del mecanismo de la hidrólisis de los ésteres fosfato de iones metálicos, Yamaguchi *et al.* han publicado las actividades de hidrólisis de complejos dinucleares de Ni(II) y Cu(II) con hidroxio- o carboxilato-puente y han encontrado que las actividades de hidrólisis de los complejos dinucleares de Ni(II) son significativamente más altas que las de los mismos complejos de Cu(II) y Zn(II)<sup>32</sup>. Por otro lado, Cheng y colaboradores han preparado un complejo heterodinuclear de hierro(III)-níquel(II) con un puente difenilfosfato y un difenilfosfato terminal<sup>33</sup>.

No se han publicado complejos dinucleares pentacoordinados de níquel(II) puenteados por dos ligandos ésteres fosfato o fosfinato. Por ello, para aumentar nuestro conocimiento de los complejos hidroxio-puente de diníquel(II) hemos descrito la síntesis y caracterización<sup>5</sup> de complejos pentacoordinados dinucleares de níquel(II) conteniendo dos ligandos ésteres fosfato o fosfinato puente obtenidos desde complejos hidroxio-puente a partir de los complejos hidroxio dinucleares de níquel(II)  $[\text{Ni}(\text{Me}_3[12]\text{anoN}_3)(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_2]$  donde  $\text{Me}_3[12]\text{anoN}_3$  es 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclo-1-dodeceno y su 9-metil derivado  $(\text{Me}_4[12]\text{anoN}_3)$ <sup>34</sup> para promover la hidrólisis del éster fosfato. También aportamos un estudio de la conformación geométrica de la unidad puente y su relación con las interacciones magnéticas entre los iones níquel.

Los cristales de  $[\text{Ni}(\text{Me}_3[12]\text{anoN}_3)\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ , **(a)**,  $[\text{Ni}(\text{Me}_3[12]\text{anoN}_3)\{\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ , **(b)**, y  $[\text{Ni}(\text{Me}_4[12]\text{anoN}_3)\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2\}_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , **(c)**, aptos para su estudio por difracción de rayos X, se hicieron crecer a partir de difusión líquida acetona/éter dietílico.

La estructura cristalina del catión de los complejos **(a)**, **(b)** y **(c)** se recoge, parcialmente, en las Figuras 1, 2 y 3, respectivamente, obtenidas desde el programa *Mercury* (que se comentará más adelante). En ellas se resalta el doble puente O–P–O que hay entre los átomos de níquel mientras que en el macrociclo, para mayor claridad, no figuran los grupos metilo así como se obvian también los grupos que van unidos a los otros dos oxígenos en el caso de los dos fosfatos (Figuras 1 y 2) y al fósforo en el caso del fosfinato (Figura 3), por los mismos motivos.

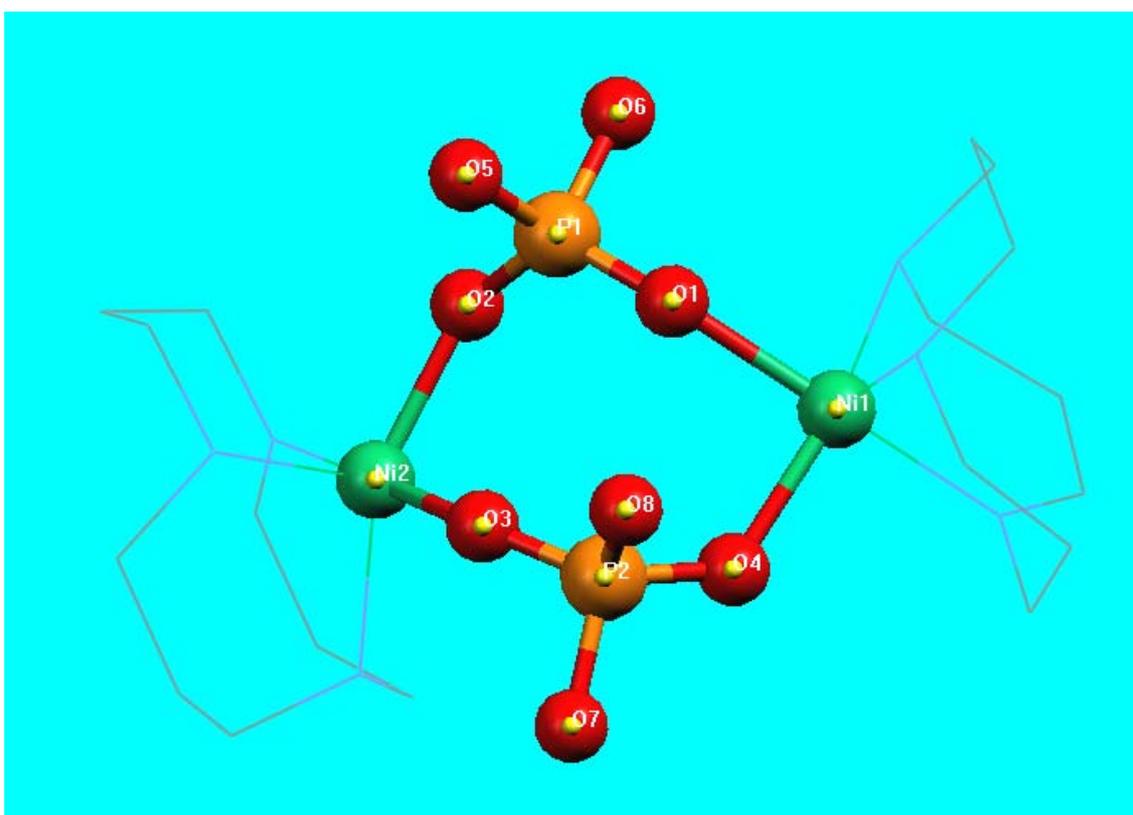


Figura 1.- Estructura (parcial) del catión del complejo (a)

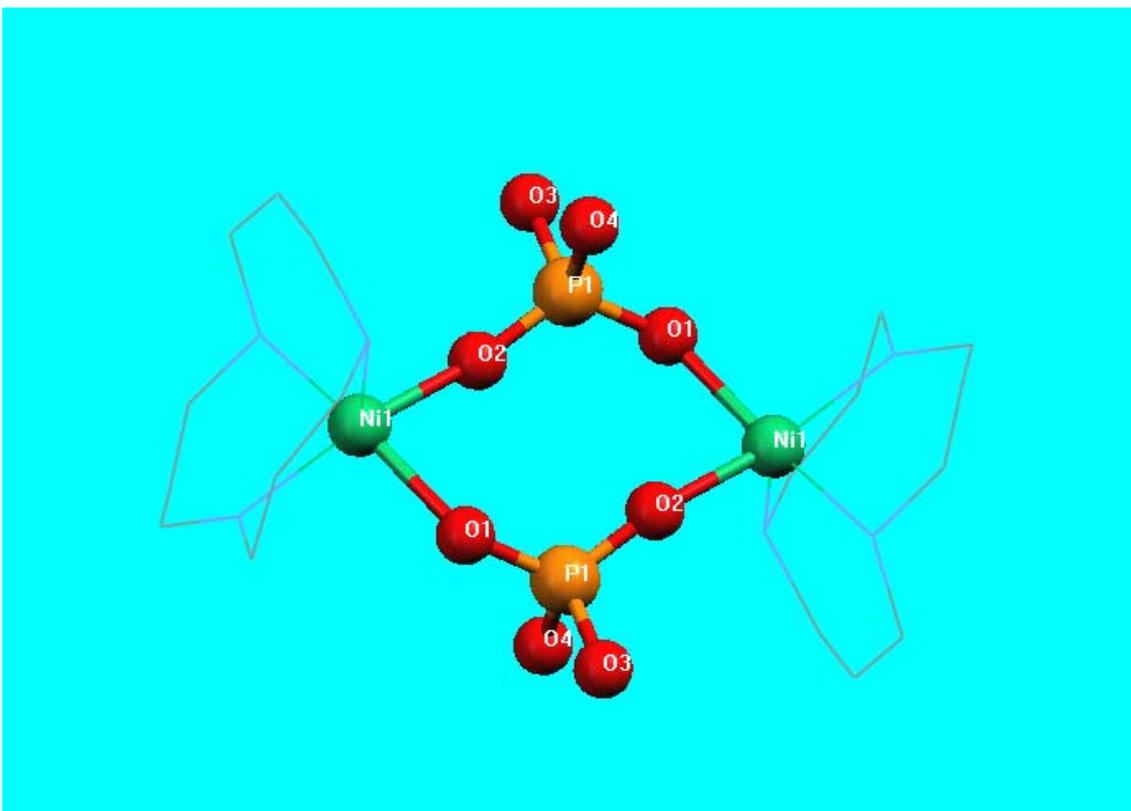


Figura 2.- Estructura (parcial) del catión del complejo (b)

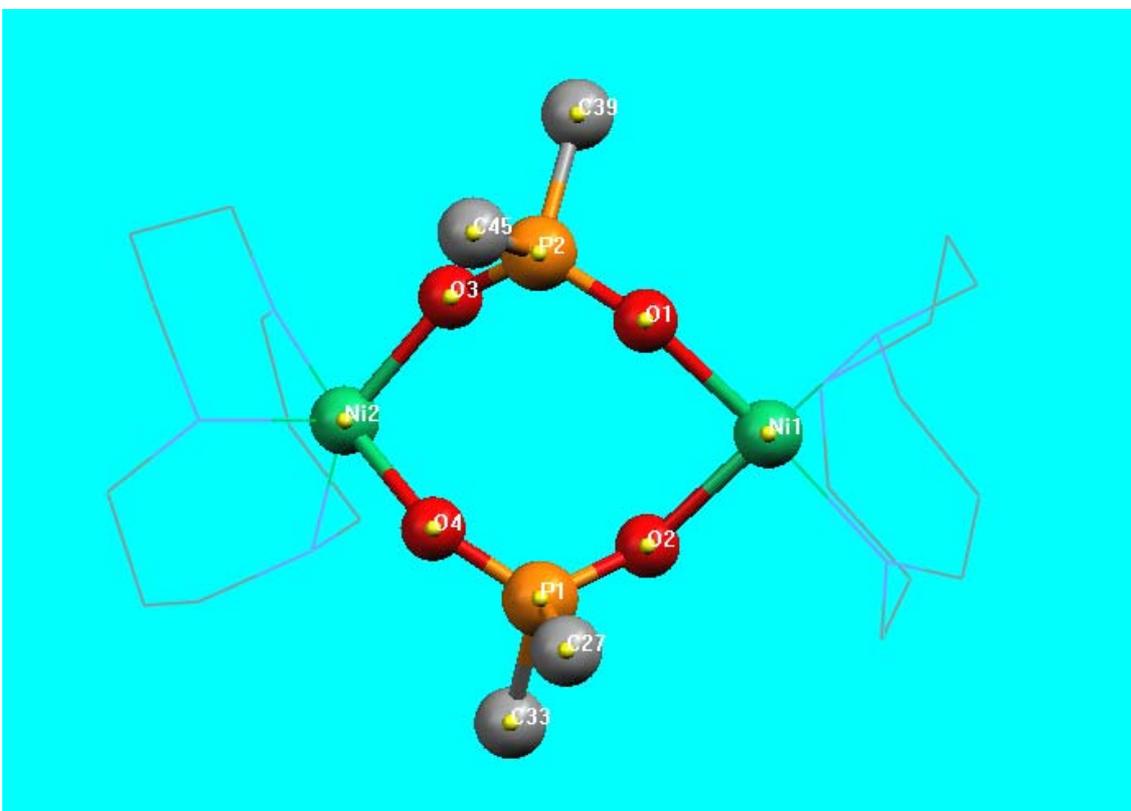


Figura 3.- Estructura (parcial) del catión del complejo (c)

La geometría de coordinación alrededor de los dos átomos de níquel es bipirámide trigonal distorsionada para **(a)** y pirámide cuadrada para **(b)** como se puede comprobar por el valor del parámetro  $\tau$  de Reedijk<sup>35</sup> ( $\tau = 0$  y  $1$  para estructuras pirámide cuadrada y bipirámide trigonal, respectivamente) que es de  $0.4$  y  $0.0$  para los complejos **(a)** y **(b)**. En el complejo **(c)** la geometría alrededor de cada átomo de níquel es muy diferente ( $\tau = 0.0$  para Ni1 y  $\tau = 0.4$  para Ni2).

Los macrociclos coordinados exhiben conformaciones tipo *chair* en los dos anillos de miembros que no contienen el enlace C=N en los complejos **(a)** y **(c)**, siendo ésta la conformación más frecuente en los complejos que tienen estos macrociclos<sup>36</sup>.

Los anillos de ocho miembros definidos por los átomos de níquel y los ligandos puente muestran conformaciones distorsionadas *twist boat*, *chair* y *boat boat*, en **(a)**, **(b)** y **(c)**, respectivamente, de acuerdo con la clasificación de Allen *et al*<sup>37</sup>. Los ángulos de torsión en los complejos tienen diferencias de  $20^\circ$  respecto a los valores de las conformaciones ideales. Hay que hacer notar que estas medidas se han llevado a cabo mediante los procedimientos que se van a describir en este Proyecto.

Las distancias Ni...Ni son  $4.863(1)$ ,  $5.424(1)$  y  $5.116(1)$  Å para **(a)**, **(b)** y **(c)**, respectivamente. Estas distancias tienen relación con el aplanamiento (*flattening*) del anillo de ocho miembros que constituye el núcleo del puente (los planos de mínimos cuadrados definidos por los anillos tienen un valor de *rms* de  $0.502$ ,  $0.097$  y  $0.419$  para **(a)**, **(b)** y **(c)**, respectivamente, donde el valor *rms* =  $0$  indica que se trata de una estructura completamente plana). La distancia para **(b)** es más larga que la reportada para aquellos que tienen el núcleo  $\{M_2(\mu\text{-fosfato})_2\}$  (la distancia M...M es  $4.189$  Å cuando  $M = Fe^{38}$  y varía en el rango de  $4.931$  a  $5.367$  Å cuando  $M = V^{39,40}$ ).

En cuanto a la distancia Ni-O, no hay tendencia alguna como se puede observar en la Tabla 1:

<b>Distancias (Å)</b>	<b>(a)</b>	<b>(b)</b>	<b>(c)</b>
Ni1-O1	2.034(3)	2.026(4)	2.025(3)
Ni1-O2	2.010(3)	2.032(4)	2.027(3)
Ni2-O3	2.021(3)		1.988(3)
Ni2-O4	2.022(3)		2.043(3)

**Tabla 1**

Considerando las características estructurales exhibidas por estos compuestos, las etapas de cambio magnético deben involucrar a los puentes fosfato/fosfinato (Ni–O–P–O–Ni) cuyas distancias se recogen en la Tabla 2. En este sentido es bien conocido que la transferencia de *spin* a través de los orbitales *s* y *p* del fósforo juega un importante papel en los mecanismos de cambio de muchos fosfatos de metales de transición, como se ha confirmado por estudios de  $^{31}\text{P}$  NMR<sup>41,42</sup>. Además, estos tipos de etapas de cambio favorecen generalmente el predominio de interacciones antiferromagnéticas.

Teniendo en cuenta los valores de los ángulos que corresponden a las etapas de cambio Ni–O–P–O–Ni y de acuerdo con las reglas de Goodenough<sup>43</sup>, es de esperar que las interacciones en los compuestos (a), (b) y (c) sean antiferromagnéticas, en buena concordancia con los resultados experimentales. La observancia de un más alto parámetro de cambio para el compuesto (b) que para el (a) y el (c) es consecuencia de una disposición más favorable de los puentes O–P–O, los cuales son prácticamente coplanares con los orbitales magnéticos  $d_{x^2-y^2}$  de los iones de níquel(II).

Compuesto	Átomos interaccionantes	Distancia Ni–Ni (Å)
(a)	Ni1–O1–P1–O2–Ni2	7.028
	Ni1–O4–P2–O3–Ni2	7.018
(b)	Ni1–O1–P1–O2–Ni2	7.014
(c)	Ni1–O1–P2–O3–Ni2	7.022
	Ni1–O2–P1–O4–Ni2	7.063

Tabla 2

#### I.4.- SIMETRÍA<sup>37,44,45,46</sup>

Generalmente las moléculas se describen mediante calificativos tales como *tetraédrica*, *octaédrica*, etc. en lugar de hacerlo mediante los llamados *grupos puntuales* pese a que éstos tienen una mayor precisión. No obstante, para nuestro estudio es más apropiado hacerlo por este segundo método. Se trata de una poderosa herramienta que es fundamental para comprender la relación existente entre estructura y espectroscopia. Así, es la fuente del conocimiento que tenemos de que una molécula o ion tetraédrico, de fórmula AB<sub>4</sub>, posee cuatro modos normales de vibración, todos activos en el Raman, pero sólo dos de ellos activos en el infrarrojo; por otra parte, cualquier molécula o ion

plano-cuadrado, con el mismo tipo de fórmula, debe tener siete modos normales de vibración, tres activos en el Raman, otros tres activos en el infrarrojo e inactivo el restante. Por esta razón, se puede fácilmente distinguir las estructuras tetraédricas de las plano-cuadradas mediante los espectros infrarrojo y Raman. En definitiva, el estudio de los elementos de simetría es un poderoso estímulo para tener un sentido tridimensional de la química y para la mejor comprensión de la literatura científica que, a veces, utiliza los símbolos de Schoenflies de grupos puntuales como  $C_{2v}$  o  $D_{3h}$ .

En el estudio de la simetría hay que tener en cuenta dos partes: las *operaciones de simetría* y los *elementos de simetría*. Una operación es de simetría si al aplicarla a una molécula o ion aislado la especie queda en una configuración indistinguible de la original y, por tanto, es superponible con ella. Si se considera, por ejemplo, una molécula de agua (Figura 4) y se gira  $180^\circ$  ( $\pi$  radianes) respecto de un eje situado en el plano molecular y que es bisectriz del ángulo HOH, la configuración resultante puede superponerse con la original. La rotación de esta molécula es una operación de simetría, y el elemento de simetría es el eje respecto del cual se ha realizado la rotación. Se dice que un eje es de orden  $n$  si la rotación de  $2\pi/n$  lleva a la molécula a una configuración superponible con la primitiva. El eje mostrado en la figura, que es el de máxima simetría para la molécula de agua, es un eje binario.

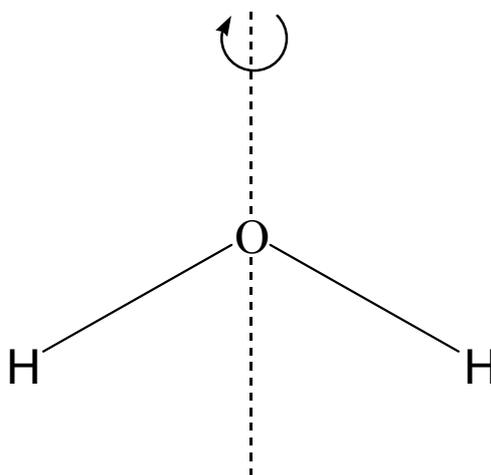


Figura 4.- Molécula de agua, H<sub>2</sub>O

Hay cinco tipos de operaciones de simetría posibles, a las que corresponden, respectivamente, cinco elementos de simetría básicos:

1.- Rotación (operación de simetría) respecto de un eje de simetría,  $C_n$ , de orden  $n$  (elemento de simetría).

Como ejemplo, la molécula de agua (Figura 4) posee un eje de simetría binario  $C_2$ , y la molécula plana  $BF_3$  un eje ternario  $C_3$ , perpendicular al plano molecular y tres ejes binarios  $C_2$  según cada enlace B-F (Figura 5):

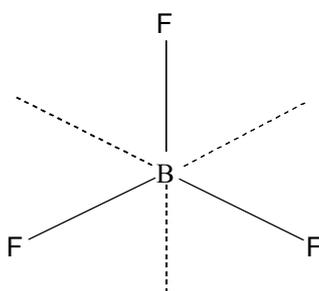


Figura 5.- Molécula plana  $BF_3$

2.- Reflexión respecto de un plano de simetría (plano especular),  $\sigma$ .

Si la reflexión de todas las partes de la molécula en un plano lleva a ésta a una configuración indistinguible, dicho plano es de simetría.

Así, la molécula de agua posee dos planos de simetría, conteniendo cada uno de ellos el eje  $C_2$  (el eje de simetría máxima). Reciben el nombre de *planos verticales* y se les asigna el subíndice  $v$ . El plano  $\sigma_v$  es perpendicular al plano de la molécula, denominado  $\sigma'_v$  (dando por supuesto que los átomos individuales son simétricos respecto del plano molecular). Como ejemplo, la molécula  $BF_3$  (Figura 5) tiene tres planos de simetría verticales que contienen el eje  $C_3$ .

3.- Reflexión respecto a un centro de simetría (centro de inversión),  $i$ .

Si la reflexión de todas las partes de la molécula respecto del centro de ella origina una configuración indistinguible, dicho centro es de simetría (o de inversión). Es el análogo, en tres dimensiones, del plano bidimensional de simetría. El ion plano  $[ICl_4]^-$

tiene un centro de simetría mientras que la molécula tetraédrica  $\text{CCl}_4$  no lo posee (Figura 6):

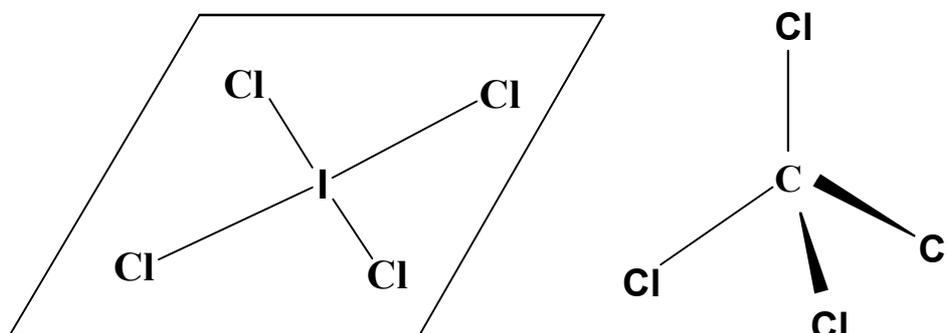


Figura 6.- Ion plano  $[\text{ICl}_4]^-$  y molécula tetraédrica  $\text{CCl}_4$

4.- Rotación respecto de un eje, seguida de una reflexión respecto de un plano perpendicular a dicho eje,  $S_n$ .

Si una rotación de  $2\pi/n$  respecto de un eje, seguida de la reflexión de un plano perpendicular a él da una configuración indistinguible, el eje es un eje de rotación-reflexión de orden  $n$ . En ocasiones dicho eje se denomina *eje rotacional impropio*, para distinguirlo del *eje rotacional simple* o *propio*.

Por ejemplo, la molécula  $\text{CH}_4$  tiene tres ejes  $S_4$  coincidentes con los tres ejes  $C_2$  que bisecan los ángulos HCH. En la Figura 7 se presenta la molécula vista desde uno de sus cuatro enlaces C-H. Estos elementos de simetría se deben estudiar, si es posible, con la ayuda de modelos moleculares.

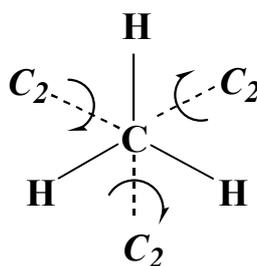


Figura 7.- Molécula  $\text{CH}_4$  vista desde uno de los enlaces C-H (se omite el H por claridad)

5.- Operación identidad,  $E$ .

La operación de rotación de  $2\pi$  radianes, equivalente a no hacer nada, es el elemento de simetría de la identidad y al aplicarlo, la molécula queda inalterada.

El motivo de su inclusión se debe a que el estudio de la simetría se mueve en el mundo abstracto de las matemáticas y, para que éste sea coherente, no se le puede obviar. Así, si consideramos el conjunto de los elementos de simetría de una molécula cualquiera observaremos que dichos elementos tienen estructura de grupo. La operación del grupo consistirá en aplicar sucesivamente las operaciones correspondientes a cada uno de los factores. El elemento neutro del grupo, E, será la identidad: la operación identidad transforma una molécula en ella misma. En la Figura 8 se ilustra, como ejemplo, el caso de la molécula de agua. El resto de las propiedades del grupo (asociativa y existencia de elemento inverso) es fácil de comprobar.

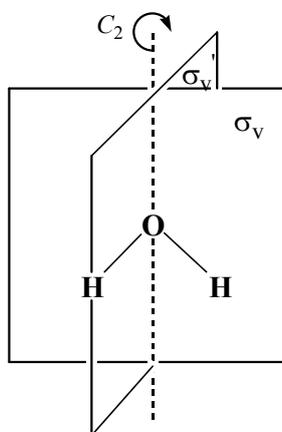


Figura 8.- Elementos de simetría de la molécula de agua

La molécula de agua y todas aquellas moléculas, objetos o conjuntos de puntos que posean las propiedades de simetría reflejadas en la Figura 8 y resumidas en la Tabla de multiplicación que se ofrece a continuación, se dice que pertenecen al grupo puntual de simetría  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
E	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_{v'}$	$\sigma_v$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$	E	$C_2$
$\sigma_{v'}$	$\sigma_{v'}$	$\sigma_v$	$C_2$	E

De la misma forma, cualquier molécula pertenece a un grupo puntual de simetría. Seguidamente vamos a estudiar los grupos más frecuentes en los compuestos que se

investigan en el Área de Química Inorgánica, así como los elementos de simetría que caracterizan a cada grupo mediante algún ejemplo aclaratorio.

### Grupos puntuales

El número y la naturaleza de los elementos de simetría de una molécula dada vienen determinados por su *grupo puntual* (o *grupo de simetría*), que tiene un símbolo del tipo  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $O_h$ ,  $T_d$ , etc. Cuando éstos se describen, se dividen en grupos  $C$ , grupos  $D$  y grupos espaciales.

Los grupos puntuales a los que se les asigna el símbolo  $C$  tienen un eje rotacional de simetría. Cuando se trata de un eje de orden 1, la molécula debe girarse  $360^\circ$  para que sea superponible con la configuración primitiva, el grupo puntual es  $C_1$  y equivale a decir que el único elemento de simetría es el que corresponde a la identidad,  $E$ . El compuesto  $\text{CHFClBr}$  (Figura 9) es un ejemplo de molécula perteneciente a este grupo:

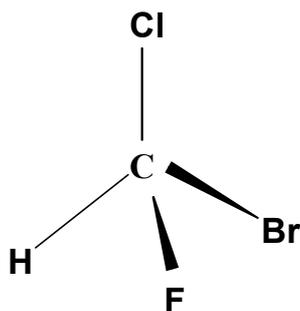


Figura 9.- Molécula  $\text{CHFClBr}$

Si además del elemento identidad  $E$ , que no volveremos a mencionar ya que lo tienen todas las moléculas, hay solamente un plano de simetría, el símbolo del grupo puntual es  $C_s$ , como sucede con los compuestos  $\text{HOCl}$  (Figura 10) o  $\text{SO}_2\text{ClF}$ :

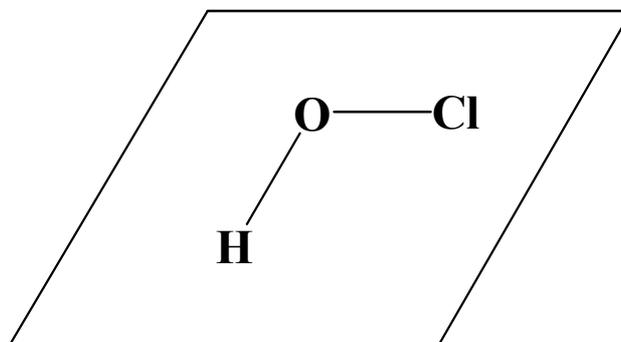


Figura 10.- Molécula  $\text{HOCl}$

Si hay solamente un centro de simetría, el símbolo es  $C_i$ , como es el caso de la configuración escalonada CHCIF.CHCIF.

Los grupos puntuales designados con el símbolo general  $C_n$  poseen un eje rotacional de simetría. Así, la molécula de peróxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , tiene una configuración de “libro abierto” con los átomos de oxígeno situados sobre el lomo y los átomos de hidrógeno en las páginas, como se observa en la Figura 11. El enlace O–O y el único elemento de simetría, el eje  $C_2$ , se encuentran en un plano, con un átomo de hidrógeno por encima del mismo y el otro átomo por debajo: el grupo puntual es  $C_2$ .

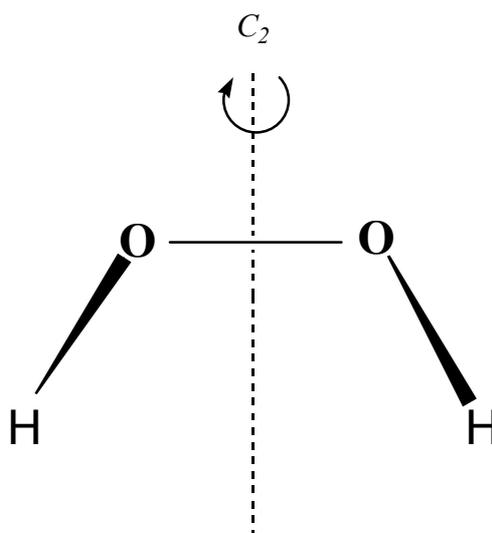


Figura 11.- Molécula  $H_2O_2$

Si además de un eje rotacional  $C_n$ , una molécula tiene también  $n$  planos verticales de simetría, es decir, planos que contienen el eje  $C_n$ , el grupo puntual es  $C_{nv}$ . Es el caso de la molécula de agua (Figuras 4 y 8) y de  $CH_2Cl_2$  (Figura 12), que pertenecen al grupo  $C_{2v}$ :

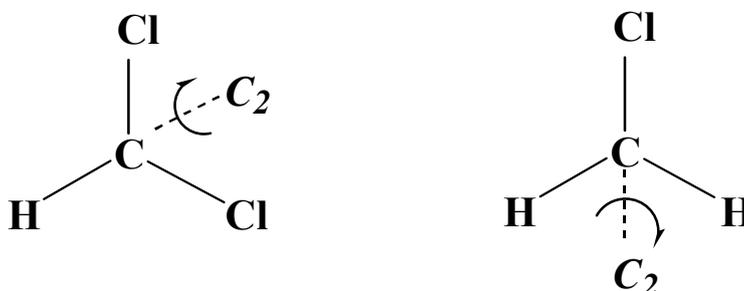


Figura 12. -Molécula  $CH_2Cl_2$ , vista desde el enlace C–H y C–Cl (se omiten H y Cl respectivamente)



Las moléculas lineales asimétricas HCl, HCN y OCS pertenecen al grupo puntual  $C_{\infty v}$ : poseen un eje  $C_{\infty}$  (en la dirección de la molécula) e infinitos planos verticales que lo contienen.

Si además del eje rotacional  $C_n$  hay un plano de simetría perpendicular al eje  $C_n$  (un *plano horizontal*, cuyo símbolo es  $\sigma_h$ ), el grupo puntual es  $C_{nh}$ .

El compuesto *trans*-CHCl=CHCl (Figura 15) pertenece al grupo puntual  $C_{2h}$  ya que tiene un eje  $C_2$  perpendicular al plano del papel, que es el plano de simetría:

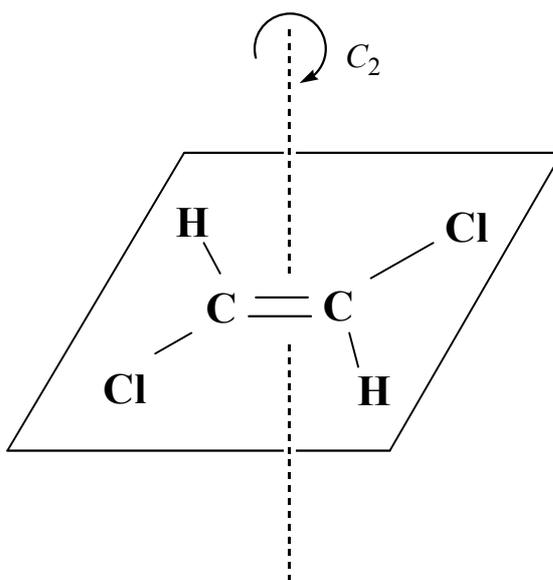


Figura 15.- Molécula de *trans*-1,2-dicloroeteno

El ácido bórico,  $B(OH)_3$ , molécula plana (Figura 16), pertenece al grupo puntual  $C_{3h}$  ya que tiene un eje  $C_3$  perpendicular al plano de simetría:

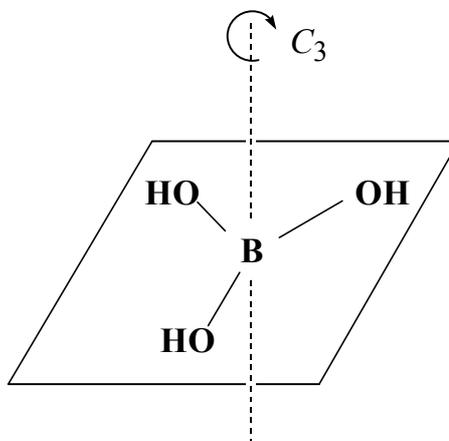


Figura 16.- Molécula de ácido bórico

Una molécula que posea un eje de simetría  $C_n$  y  $n$  ejes  $C_2$  perpendiculares al eje  $C_n$  pertenece al grupo puntual  $D_n$ . Aunque este grupo no es muy corriente, un ejemplo de especie perteneciente al grupo puntual  $D_3$  es el ion  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , donde **en** = etilendiamina o 1,2-diaminoetano.

Si además del eje  $C_n$  y de los  $n$  ejes  $C_2$  perpendiculares a él, una molécula tiene un plano de simetría horizontal (es decir, un plano perpendicular al eje  $C_n$ ), entonces pertenece al grupo puntual  $D_{nh}$ . Debemos resaltar que las moléculas de este tipo tienen también  $n$  planos de simetría verticales y un centro de simetría, pero es el reconocimiento del plano de simetría horizontal el que importa a la hora de asignarlas al grupo puntual  $D_{nh}$ . Ejemplos de especies pertenecientes a estos grupos puntuales son:

- a) Diborano,  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $D_{2h}$ ) (Figura 17): tiene un plano horizontal, el de la molécula, un eje  $C_2$  perpendicular a dicho plano y dos ejes  $C_2$  perpendiculares al anterior y, por tanto, contenidos en el plano:

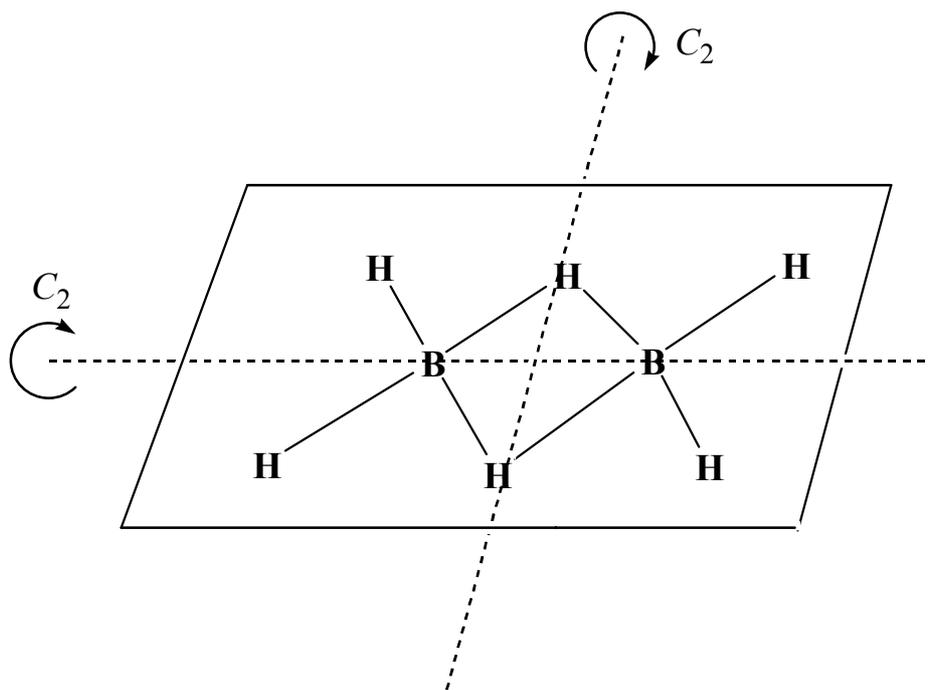
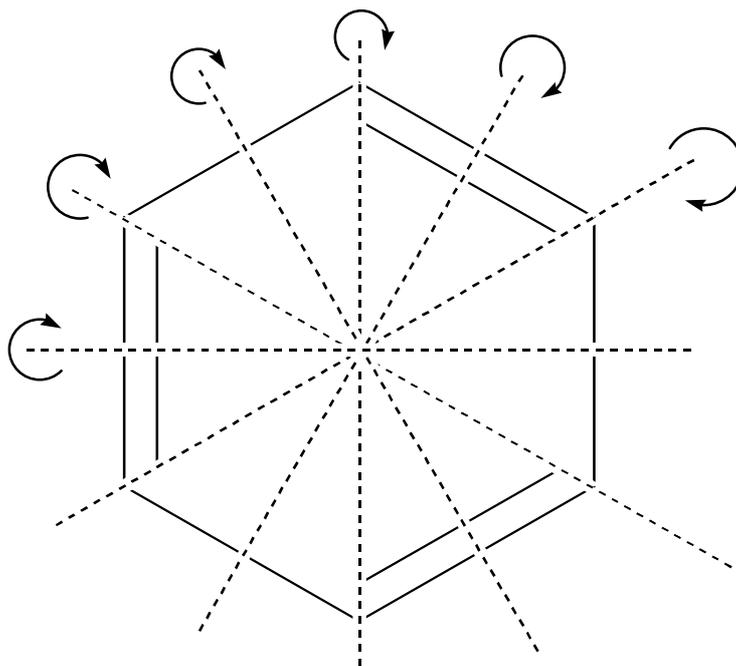


Figura 17.- Molécula de diborano

- b)  $\text{BCl}_3$  ( $D_{3h}$ ),  
 c)  $[\text{BrF}_4]^-$  ( $D_{4h}$ ) y  
 d) Benceno,  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $D_{6h}$ ) (Figura 18), que tiene un plano de simetría, el de la molécula, un eje  $C_6$  perpendicular al mismo y seis ejes  $C_2$  perpendiculares al anterior:



**Figura 18.- Molécula de benceno**

Una molécula lineal simétrica como  $\text{CO}_2$  o  $\text{Cl}_2$  pertenece al grupo puntual  $D_{\infty h}$ : tiene un eje  $C_1$  perpendicular al plano que contiene a la molécula e infinitos ejes  $C_2$  perpendiculares al  $C_1$ .

Si además de un eje de simetría  $C_n$  y  $n$  ejes binarios  $C_2$  perpendiculares a él, hay  $n$  planos de simetría que contienen el eje  $C_n$  y bisecan los ángulos formados por los ejes  $C_2$  (planos diedros,  $\sigma_d$ ), el grupo puntual es  $D_{nd}$ . Las conformaciones *boat boat* (BB) y *boat* (B) del ciclooctano (que se estudian más adelante) son  $D_{2d}$  ya que tienen un eje  $C_2$  perpendicular al plano del papel, dos planos, perpendiculares entre sí, que contienen al eje  $C_2$  y dos ejes  $C_2$  que bisecan a los dos planos. Asimismo, la configuración *crown* (C) es  $D_{4d}$  pues tiene un eje  $C_4$  perpendicular al plano del papel, cuatro planos perpendiculares entre sí, dos a dos, que contienen a dicho eje  $C_4$  y 4 planos  $C_2$  perpendiculares al eje  $C_4$ .

Finalmente, hay unos cuantos grupos puntuales especiales a los que pertenecen las moléculas con un alto grado de simetría.

Así, el tetraedro regular, ya estudiado en el caso del metano,  $\text{CH}_4$ , pertenece al grupo puntual  $T_d$  el cual tiene un conjunto de cuatro ejes  $C_3$ , otro conjunto de tres ejes  $S_4$  y un tercer conjunto de seis planos de simetría diedros (los ejes  $S_4$  son coincidentes con los ejes  $C_2$  que bisecan los ángulos HCH). Para mayor claridad véase la Figura 19 en la que los átomos que descansan en el plano del papel se marcan con un círculo blanco y los que están fuera con uno negro. La operación de simetría que se describe es la  $S_4$ , es

decir, rotación de  $2\pi/4 = 90^\circ$  seguida de reflexión respecto al plano perpendicular (que pasa por el centro de la molécula y punto de corte de ambos elementos de simetría):

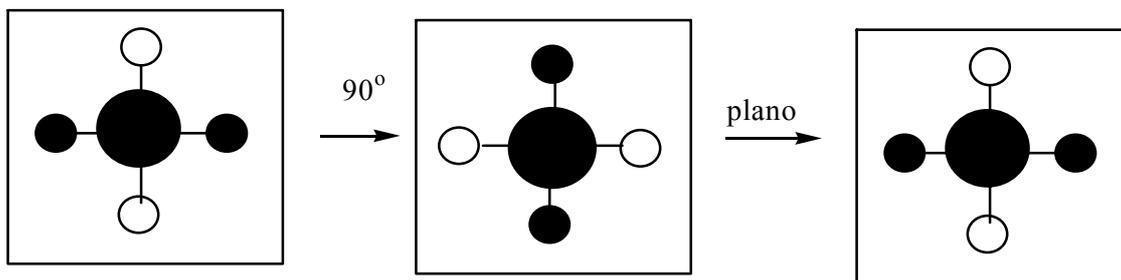


Figura 19.- Operación de simetría  $S_4$  aplicada al  $\text{CH}_4$

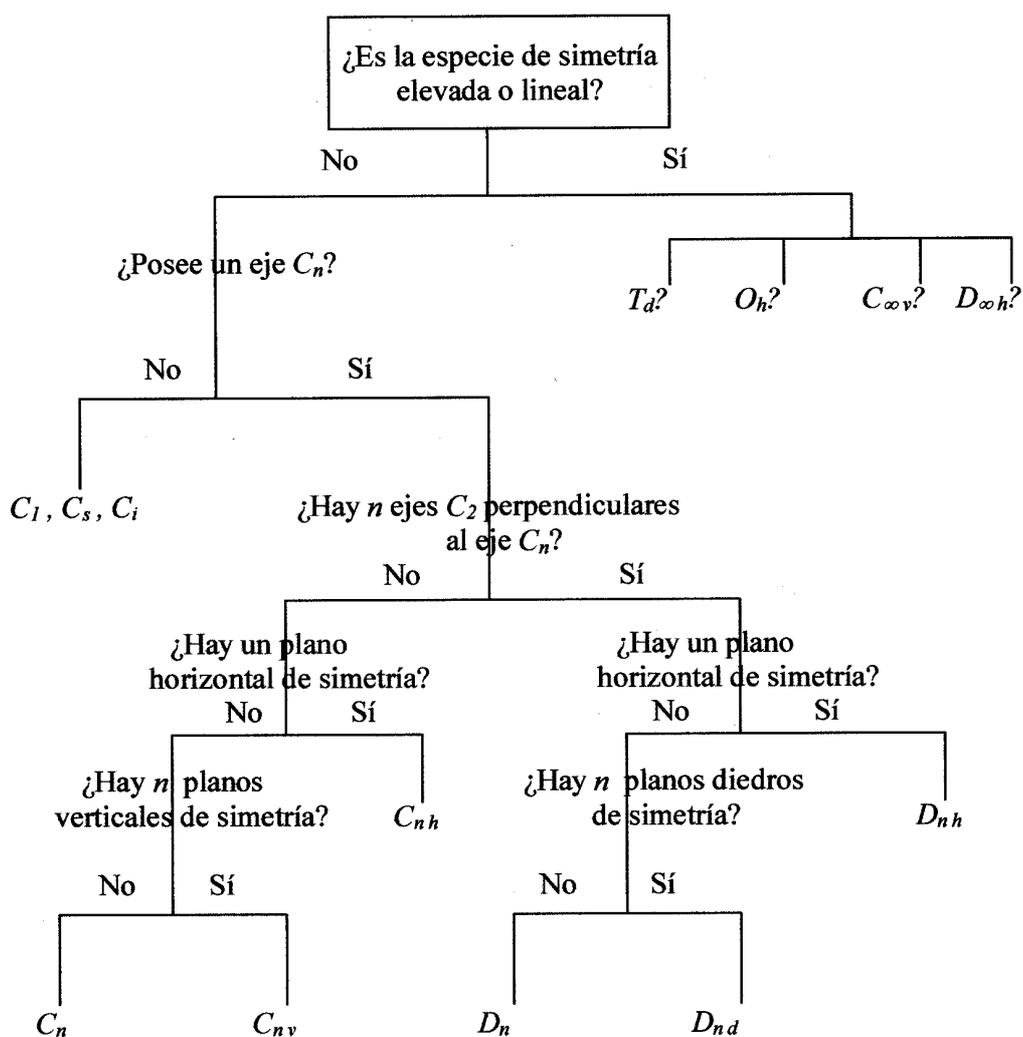
El cubo y el octaedro regular ( $\text{SF}_6$ , por ejemplo) pertenecen al grupo puntual  $O_h$  que contiene un elevado número de elementos de simetría: 9 planos, 3 ejes  $C_4$  (que son también  $S_4$ ), 4 ejes  $C_3$ , 6 ejes  $C_2$  y un centro de simetría. Tres de los planos pasan por la mitad de las aristas situadas en caras opuestas y cada uno contiene un eje  $C_4$ , que también es  $C_2$ . Los otros seis planos pasan por las diagonales de las caras paralelas y cada uno contiene un eje  $C_2$  que pasa por el centro de simetría. Finalmente, posee 4 ejes  $C_3$  que coinciden con las diagonales trazadas desde vértices opuestos, pasando también por el centro de simetría.

Existen otros muchos grupos puntuales, algunos de los cuales se recogen en la página siguiente junto a sus elementos de simetría.

Grupos puntuales	Elementos de simetría												
$C_1$	$E$												
$C_s = C_h$	$E$	$\sigma_h$											
$C_i = S_2$	$E$	$i$											
$C_2$	$E$	$C_2$											
$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$										
$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$									
$C_5$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$								
$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$							
$C_7$	$E$	$C_7$	$C_7^2$	$C_7^3$	$C_7^4$	$C_7^5$	$C_7^6$						
$C_8$	$E$	$C_8$	$C_4$	$C_8^3$	$C_2$	$C_8^5$	$C_4^3$	$C_8^7$					
$D_2$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$									
$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$										
$D_4$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$								
$D_5$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$									
$D_6$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$							
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$									
$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$										
$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$								
$C_{5v}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$									
$C_{6v}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$							
$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$									
$C_{3h}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$							
$C_{4h}$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$i$	$S_4^3$	$\sigma_h$	$S_4$					
$C_{5h}$	$E$	$C_5$	$C_5^3$	$C_5^4$	$\sigma_h$	$S_5$	$S_5^7$	$S_5^3$	$S_5^9$				
$C_{6h}$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$	$i$	$S_3^5$	$S_6^5$	$\sigma_h$	$S_6$	$S_3$	
$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$					
$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$							
$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
$D_{5h}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$					
$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$								
$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$							
$D_{4d}$	$E$	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	$C_2$	$4C_2'$	$4\sigma_e$						
$D_{5d}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$i$	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$					
$D_{6d}$	$E$	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	$C_2$	$6C_2'$	$6\sigma_d$				
$S_4$	$E$	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$									
$S_6$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$i$	$S_6^5$	$S_6$							
$S_8$	$E$	$S_8$	$C_4$	$S_8^3$	$C_2$	$S_8^5$	$C_4^3$	$S_8^7$					
$T$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$									
$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$								
$T_h$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$i$	$4S_6$	$4S_6^2$	$3\sigma_d$					
$O$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$								
$Oh$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$			
$I$	$E$	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$								
$I_h$	$E$	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$i$	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	$15\sigma$			
$C_{\infty v}$	$E$	$C_2$	$2C_{\infty\phi}$	.....	$\infty\sigma_v$								
$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty\phi}$	.....	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty\phi}$	.....	$\infty C_2$					

Para concluir, en la Figura 20 se expone un esquema que permite la deducción de grupos puntuales de moléculas e iones.

Figura 20



## I.5.- ANGULOS DE TORSIÓN

Frecuentemente, en la discusión de estructuras, son importantes los ángulos *interplanares* o *diedros*. Éstos son los ángulos formados entre las normales a dos planos. Como ejemplo, en la Figura 21 se consideran los planos (1), definido por los átomos 1, 2, 3 y 4, (2) definido por los átomos 1, 4, 5 y 8, y (3), definido por 5, 6, 7 y 8.

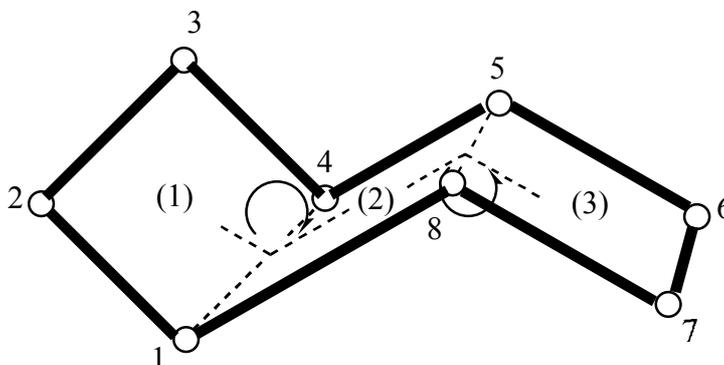


Figura 21

Un ángulo de *torsión* es un caso especial de ángulo diedro. Como se muestra en la Figura 22, el ángulo de torsión para los átomos 1, 2, 3, 4 es básicamente el ángulo entre los planos definidos por los átomos 1, 2, 3 y 2, 3, 4.

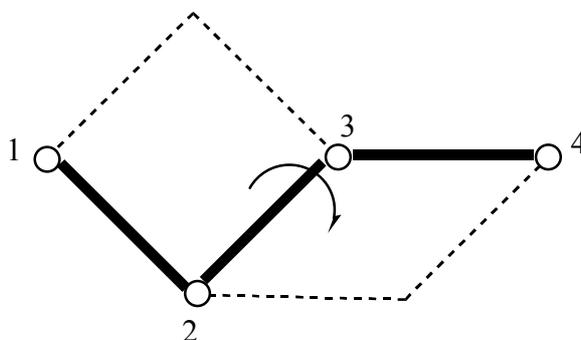


Figura 22

Alternativamente, se puede considerar como el ángulo entre los enlaces 1-2 y 3-4 proyectado sobre el plano normal al enlace 2-3, con el enlace 1-2 orientado hacia el observador (*proyección de Newman*). El ángulo de torsión es entonces el ángulo medido desde el átomo 1 hasta el átomo 4. Si está en el sentido de las agujas del reloj tiene signo positivo; en contra de las agujas del reloj, negativo. Este signo no cambia si la medi-

da se hace desde 4, 3, 2, 1 pero el ángulo de torsión tiene sentido contrario para la imagen especular del grupo.

Si los átomos no están colocados de forma consecutiva en la estructura se denomina ángulo de torsión *impropio*. Como ejemplo, en la Figura 23, se muestra una estructura plana de seis átomos en la que se observan los dos casos mediante los ángulos de torsión 1, 2, 3, 4 y 1, 2, 5, 6.

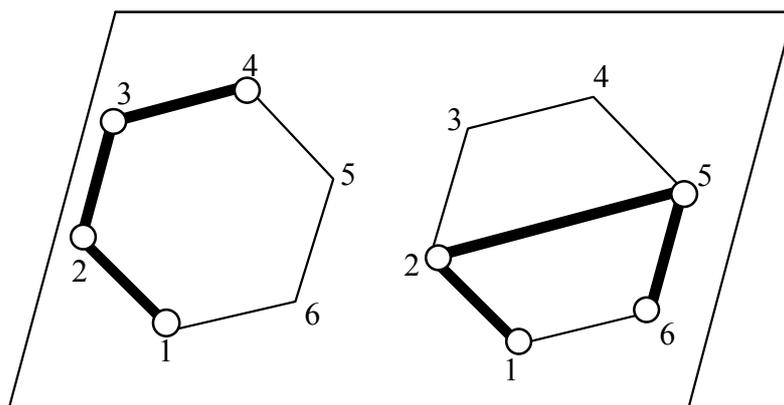
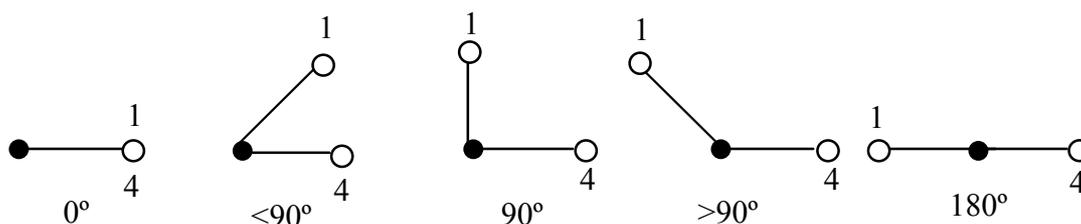


Figura 23

Coloquialmente, el ángulo de torsión 1, 2, 3, 4 se mide como el ángulo que hay que girar alrededor del enlace 2–3 para que el átomo 1 eclipse al átomo 4.

Visto desde el eje formado por los átomos 2 y 3, es decir, desde el enlace 2–3, que representamos por un círculo, ●, los posibles casos para valores positivos son:



Como veremos a continuación un objetivo de este proyecto va a ser intentar clasificar por su estructura los compuestos estudiados. Como criterio utilizaremos la similitud de cada una de ellas con las 10 conformaciones canónicas del ciclooctano. Esta comparación se realizará, precisamente, mediante los ángulos de torsión.

En la Tabla 3 se recogen las 10 conformaciones del ciclooctano y sus ángulos de torsión característicos  $\tau_1$ - $\tau_8$ <sup>47</sup> medidos en grados.

Tabla 3.- Ángulos de torsión para las 10 conformaciones del ciclooctano

Conformación	CR	BB	S	B	C	TC	TCC	CC	BC	TBC
$\tau_1$	87.5	52.5	64.9	-73.5	119.9	37.3	56.2	66.0	65.0	88.0
$\tau_2$	-87.5	52.5	37.6	0.0	-76.2	-109.3	-82.4	-105.2	44.7	-93.2
$\tau_3$	87.5	-52.5	-64.9	73.5	0.0	109.3	114.6	105.2	-102.2	51.9
$\tau_4$	-87.5	-52.5	-37.6	0.0	76.2	-37.3	-82.4	-66.0	65.0	44.8
$\tau_5$	87.5	52.5	64.9	-73.5	-119.9	-37.3	56.2	66.0	-65.0	-115.6
$\tau_6$	-87.5	52.5	37.6	0.0	76.2	109.3	-82.4	-105.2	102.2	44.8
$\tau_7$	87.5	-52.5	-64.9	73.5	0.0	-109.3	114.6	105.2	44.7	51.9
$\tau_8$	-87.5	-52.5	-37.6	0.0	-76.2	37.3	-82.4	-66.0	-65.0	-93.2
Simetría	$D_{4d}$	$D_{2d}$	$S_4$	$D_{2d}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$D_2$	$C_{2v}$	$C_s$	$C_2$

CR: *crown*

BB: *boat boat*

S: *sofa*

B: *boat*

C: *chair*

TC: *twist chair*

TCC: *twist chair chair*

CC: *chair chair*

BC: *boat chair*

TBC: *twist boat chair*

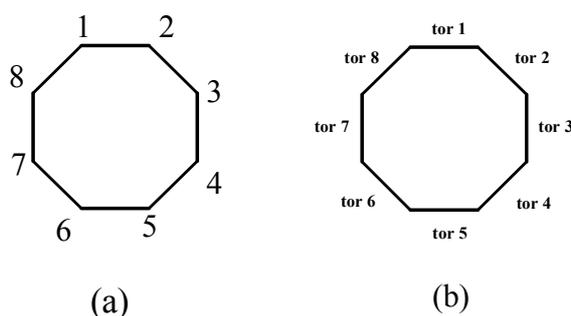
En el Apéndice 1 se recogen los valores de los 8 ángulos de torsión de todas las conformaciones utilizadas en el presente proyecto.

## I.6.- USO DE MAPAS POLARES EN ANÁLISIS CONFORMACIONAL

El análisis de los signos de los ángulos de torsión se aplica desde hace mucho tiempo al análisis conformacional de sistemas de anillos pequeños y medianos<sup>48</sup> y para la interpretación de la estereoselectividad en las reacciones de compuestos de estos mismos anillos<sup>49</sup>. Cuando esto se combina con el uso de mapas diédricos<sup>50</sup>, tenemos un método simple y poderoso para comparar las conformaciones de cualquier anillo. La totalidad de los ángulos de torsión formados por los átomos de los anillos siempre definirá especialmente la conformación del anillo. Este procedimiento es particularmente efectivo cuando se aplica a sistemas de anillos grandes como es nuestro caso.

### I.6.1.- Ángulos de torsión endocíclicos

Como ejemplo vamos a utilizar el ciclooctano no sustituido considerando solamente los ángulos de torsión endocíclicos, es decir, aquellos ángulos de torsión que implican a los átomos de carbono del anillo. Cuando este procedimiento se extienda a anillos heterocíclicos (nuestros complejos lo son) sólo se seguirá considerando los ángulos de torsión endocíclicos. Si se numeran los átomos como se muestra en la Figura 24 (a), entonces se define como ángulo de torsión (denominado **tor 1**, Figura 24 (b)) el formado entre los planos 8-1-2 y 1-2-3:



**Figura 24.- Numeración de los átomos (a) y ángulos de torsión (b) en el ciclooctano**

Los ángulos de torsión pueden obtenerse examinando un modelo molecular de ciclooctano, por datos de cristalografía de rayos X o por cálculos de mecánica molecular. Los átomos se numeran arbitrariamente en el sentido de las agujas del reloj, pero esto no afecta al análisis subsecuente.

El signo de los ángulos de torsión se determina mediante la proyección de Newman. La ambigüedad que surge en algunos casos para ángulos de torsión de  $\pm 180^\circ$  no la vamos a desarrollar por no aparecer estos valores en nuestro estudio (el mayor valor es  $\pm 119.9^\circ$  en la conformación *chair*).

### I.6.2.- Mapas Polares de Ángulos de Torsión

Hay varios métodos para tabular o exponer ángulos de torsión. Una posibilidad es una simple tabla, similar a la anterior Tabla 3 que recoge los ángulos de torsión para las 10 conformaciones del ciclooctano. No obstante, cualquier simetría molecular no es obvia en esta tabulación y esto dificulta la comparación de conformaciones que estén numeradas desde diferentes puntos de partida.

Se ha observado que las representaciones gráficas de los signos de los ángulos de torsión contienen elementos de simetría de la molécula<sup>48,49,51</sup>. En la Figura 25 se re-

presentan los signos de las conformaciones *chair* y *boat* del ciclohexano y en la Figura 26 los de la [3434] conformación I del ciclotetradecano. Los ángulos de torsión de estas tres conformaciones se recogen en la Tabla 4:

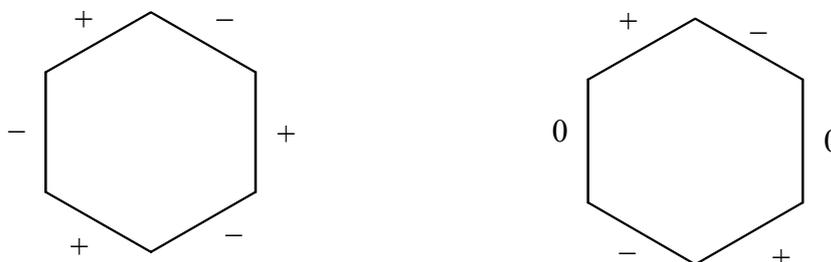


Figura 25.- Representación de signos de las configuraciones *chair* y *boat* del ciclohexano

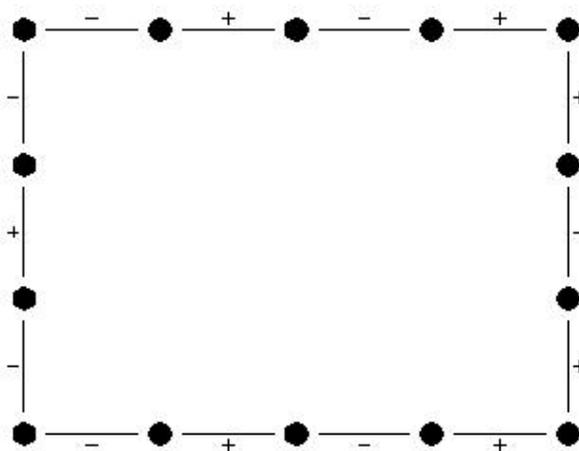


Figura 26.- Representación de signos de la configuración [3434] del ciclotetradecano

Ciclohexano						
	tor 1	tor 2	tor 3	tor 4	tor 5	tor 6
<i>chair</i>	60°	-60°	60°	-60°	60°	-60°
<i>boat</i>	60°	-60°	0°	60°	-60°	0°

tor 1	tor 2	tor 3	tor 4	tor 5	tor 6	tor 7	tor 8	tor 9	tor 10	tor 11	tor 12	tor 13	tor 14
-180°	60°	60°	-180°	60°	60°	-180°	180°	-60°	-60°	180°	-60°	-60°	180°

Tabla 4.- Ángulos de torsión de las conformaciones *chair* y *boat* del ciclohexano y de [3434] conformación I del ciclotetradecano

Generalmente, para anillos pequeños sólo se necesita el signo del ángulo de torsión para determinar inequívocamente la simetría de una conformación. Es obvio que esto no ocurre con anillos grandes, que tienen varios ángulos de torsión con el mismo signo pero muy diferentes magnitudes. Si añadimos los signos y la magnitud de los ángulos de torsión a los dibujos planares, nosotros vemos información adicional.

Aunque son informativas, estas informaciones son difíciles de trabajar (por ejemplo, para identificar el inicio de la serie de signos en las representaciones). Para evitar algunos problemas asociados a la añadidura de ángulos de torsión a las representaciones planares, dispondremos una exposición gráfica de ángulos de torsión *versus* enlaces. De esta manera se obtiene una gráfica lineal en la que los elementos de simetría no son obvios. Los modelos que surgen son muy sugestivos pero no permiten comparar dos conformaciones.

El primer uso de un mapa polar de ángulos de torsión fue realizado por Ogura *et al.* en su ilustración de la conformación de la oleanodomicina a partir de datos de rayos X<sup>50</sup>. Este grupo también utilizó los mapas polares para describir la conformación de otros antibióticos macrocíclicos de 14 miembros<sup>52</sup>.

## I.7.- OBJETIVOS Y ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO

Los objetivos a alcanzar en el presente Proyecto son:

1.- Utilizar la base de datos CSD para realizar una búsqueda sin restricciones de todos los compuestos dinucleares que presenten doble puente con ligandos O–P–O.

Entre los compuestos anteriores, utilizando los programas *ConQuest* y *Mercury*:

2.- Separar las estructuras que presenten doble puente de fosfato de las que lo exhiben con la función fosfinato o fosfonato.

3.- Utilizar programas específicos que ayuden a realizar el estudio de las estructuras seleccionadas.

4.- Determinar qué metal o metales constituyen los anillos de 8 miembros.

5.- Establecer cuál es la configuración más probable que presenta cada estructura, midiendo, además, su grado de deformación respecto a los valores teóricos del ciclooctano.

En los compuestos que presentan un sólo fragmento:

6.- Medir las distancias metal-oxígeno (cuatro por anillo) y la distancia metal-metal.

7.- Medir las distancias P–O (ocho por anillo).

8.- Relacionar todos los criterios citados anteriormente y extraer, entre otras, conclusiones de tipo químico.

La estructuración del trabajo a realizar queda reflejada en la lectura de los objetivos a conseguir y se puede resumir así:

- buscar sin restricción las estructuras en la CSD.
- separar los fosfatos de la totalidad de las funciones buscadas.
- medir diversos parámetros de tipo químico y estructural.
- determinar la configuración de cada anillo de 8 miembros que más se aproxime a una de las 10 teóricamente posibles en el ciclooctano.
- relacionar los diversos criterios.
- obtener conclusiones.