

III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1.- APLICACIÓN DE LOS PROGRAMAS ESPECÍFICOS A LOS COMPUESTOS SELECCIONADOS

Como ya se expuso anteriormente, el Área de Química Inorgánica y el profesor Kessler han elaborado unos programas específicos aplicados al estudio de las conformaciones de anillos de n miembros. En este proyecto el valor de n siempre será 8 ya que sólo se utilizará para fragmentos con ese número de átomos. Al aplicar estos dos programas a los 87 compuestos y 138 fragmentos seleccionados, se obtienen los resultados que se recogen en el Apéndice 2.

Las coincidencias entre los programas son 112 (81.2%): 66 correspondientes a las resueltas con la máxima probabilidad; 34 para aquellas en las que aparece una segunda estructura probable y 12 en las que se necesitan tres e incluso más estructuras.

En un estudio similar, presentado también como Proyecto Fin de Carrera, para complejos dinucleares con doble puente de fosfonato, las coincidencias eran del 81.2%, valor igual al obtenido en nuestro caso para los fosfinatos. Los porcentajes para la resolución de ambos tipos de estructuras se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7.- Número de estructuras resueltas y porcentaje de coincidencias en función de la probabilidad

	Coincidencias, %	Prob. 1^a	Prob. 1^a- 2^a	Prob. 1^a- 2^a- 3^a
Puentes O-P-O (fosfinatos)	112 (81.2%)	66 (58.9%)	34 (30.4%)	12 (10.7%)
Puentes O-P-O (fosfonatos)	81.2%	42.6 %	48.0%	9.4%

En nuestro caso se resuelven con mayor porcentaje las que sólo necesitan un valor de probabilidad (58.9 frente a 42.6%), desciende cuando aparecen dos valores como probables (30.4 frente a 48.0%) y aumenta para tres o más configuraciones posibles (10.7 y 9.4%).

En otro estudio similar, realizado para el fragmento N-C-O en disposición cabeza-cola para 140 compuestos y 248 fragmentos, la coincidencia fue del 100%. Una posible explicación sería que la primera probabilidad resolvía el 77.2% de los casos, utilizándose la segunda en el 21.4% y la tercera sólo en el 1.4%, debido a que sus ángulos de torsión son muy similares a los de las configuraciones teóricas, lo que implica una menor deformación y una mayor facilidad para la discriminación de la estructura.

Las coincidencias más llamativas entre ambos programas, que permiten valorar muy positivamente al segundo de ellos, se manifiestan en los casos en los que es necesaria la utilización de más de una configuración, es decir, para aquellos que no se resuelven con probabilidad 1.00.

Hay 34 casos en los que la segunda probabilidad tiene un valor significativo.

En la Tabla 8 se recogen ordenados los 10 casos con valores más igualados:

Tabla 8.- Los diez casos con valores más igualados

Refcode	Profesor Kessler		Área Química Inorgánica	
	Prob. 1	Prob. 2	1 ^a	2 ^a
JUMKEH	TCC 0.5028	CC 0.4972	TCC5 81	CC4 82
RELLUP-1	C 0.5616	TC 0.4384	C8 69	TC5 69
XAWQAN-1	TC 0.5828	C 0.4172	TC4 77	C7 78
IFEJOS	C 0.5932	TBC 0.4068	C8 157	TBC1 157
HEQCAH-9	TCC 0.6510	CC 0.3490	TCC4 120	CC7 120
DPINRE-1	TC 0.7112	C 0.2888	TC8 72	C6 73
TIQMUB-3	TC 0.7643	C 0.2357	TC2 128	C8 129
NAGKAH	TC 0.8045	C 0.1955	TC5 78	C3 79
VACJOY-2	TCC 0.8445	B 0.1555	TCC5 129	B3 131
MEFKAJ	BB 0.8810	S 0.1190	BB4 54	S4 157

Se observa que los valores de las deformaciones son similares en ambos casos. Cuando el valor de la primera probabilidad empieza a predominar (ver MEFKAJ) los valores de las deformaciones comienzan a ser más diferentes.

Hay 12 casos en los que, al menos, la tercera probabilidad tiene un valor significativo: 8 de ellos son B, BB, S; 2 son TCC, CC, CR, 1 es TCC, BB, CC y 1 es TCC, S, CC.

Es de resaltar que una de ellas, la estructura de *refcode* HEQCAH-1, se resuelve mediante seis valores de probabilidad:

B	0.87621440
BB	0.11214969
S	0.01148844
CR	0.00007761
TCC	0.00006970
CC	0.00000016.

En la Tabla 9 se recogen los 12 casos ordenados por bloques:

Tabla 9.- Los doce casos ordenados por bloques

Refcode	Profesor Kessler			Área Química Inorgánica		
	Prob.1	Prob. 2	Prob. 3	1ª	2ª	3ª
GOPPAC-1	B 0.8915	BB 0.0983	S 0.0102	B1-4 158	BB1-4 160	S1-2 160
GOPPAC-2	B 0.8915	BB 0.0983	S 0.0102	B1-4 161	BB1-4 163	S1-2 164
GOPPAC01-1	B 0.8915	BB 0.0983	S 0.0102	B1-4 158	BB1-4 160	S1-2 161
GOPPAC01-2	B 0.8909	BB 0.0983	S 0.0108	B1-4 161	BB1-4 163	S1-2 164
HEQCAH-1	B 0.8762	BB 0.1121	S 0.0114*	B1 165	BB4 166	S3 168
RELLUP-2	B 0.8915	BB 0.0983	S 0.0102	B1-4 158	BB1-4 159	S1-4 161
TAVYOE	B 0.8915	BB 0.0983	S 0.0102	B1-4 152	BB1-4 153	S1-4 155
VACJIS	B 0.8915	BB 0.0983	S 0.0102	B1-4 155	BB1-4 57	S1-4 158
HEQCAH-3	TCC 0.7436	CC 0.1325	CR 0.1239	TCC1 51	CC1 54	CR1 56
HEQCAH-4	TCC 0.6090	CC 0.3624	CR 0.0286	TCC7 97	CC2 98	CR1 102
XAWQAN-4	TCC 0.8140	BB 0.1499	CC 0.0361	TCC5 132	BB2 134	CC4 134
VAQNAC	TCC 0.7172	S 0.2690	CC 0.0138	TCC4 131	S2 133	CC4 134

* Resuelto con más de tres probabilidades

Las discrepancias son un total de 26 (18.8%) y se recogen en la Tabla 10:

Tabla 10.- Las discrepancias

Refcode	Profesor Kessler			Área Química Inorgánica		
	Probabilidad 1	Probabilidad 2	Probabilidad 3	1ª	2ª	3ª
ACAWEG-4	TBC 1			BC13 92	TBC8 104	
ACAWEG-10	TBC 1			BC12 65	TBC9 95	
ACAWEG-11	TBC 1			BC12 65	TBC9 95	
HEQCAH-5	TBC 1			BC14 93	TBC11 118	
HEQCAH-8	TBC 1			BC14 113	TBC2 131	
XEPRUF-4	TBC 1			BC8 96	TBC12 122	
JORXUJ	TCC 1			CC8 34	TCC1 58	
NULZOJ	TCC 1			CC8 82	TCC8 94	
SIRCEB-2	TCC 1			CC8 66	TCC1 86	
ZAZZUV	TCC 1			CC8 62	TCC1 75	
ACAWEG-2	BC 1			CC7 154	TCC7 158	BC5 180
BUBQOE-1	BC 1			TBC10 80	BC13 114	
TIQMUB-1	BC 1			CC8 120	TCC8 128	BC4 152
XAWQAN-3	BC 1			BB4 119	S4 128	B1-141
XEPRUF-1	B 1			S1 77	B3 84	
XEPRUF-5	B 1			S1 74	B3 81	
KEGHAF	TCC 0.9363	S 0.0637		CC8 122	TCC8 123	S4 140
BUBQOE-2	TC 0.9765	C 0.0235		CC7 57	C5 63	TBC9 111
HEQCAH-2	CR 0.5412	C 0.4588		TCC1 51	CC1 54	CR1 56
WACROH-3	BB 0.5182	S 0.4818		S2 113	BB2 116	
XAPREL-2	B 0.9989	S 0.0011		B2 61	BB1 92	S1 127
XEPRUF-3	S 0.9231	B 0.0769		B2 78	BB1 96	S1-124
HEQCAH-10	TBC 0.9685	BC 0.0315		BC4 102	TBC1 117	
SIRCEB-3	B 0.8874	BB0.0978	S 0.0148	BC16 319	B2 357	S3 358
SIRCEB-4	B 0.8915	BB 0.0982	S 0.0103	BC16 357	B2 357	S3 358
TAVYUK	C 0.6633	TBC0.3336	TC 0.0031	C5 143	BC8 147	B2 163

En resumen, las discrepancias se pueden agrupar en:

- 6 casos en los que la conformación TBC con probabilidad 1.00 se resuelven como BC, ocupando la TBC el segundo lugar.
- 4 casos TCC con probabilidad 1.00 a los que se asigna esta conformación en segundo lugar, siendo la primera en todas ellas, la CC.
- 4 casos en los que la BC con probabilidad 1.00 se resuelven como CC, TBC o BB, ocupando la BC la segunda o tercera posición.
- 2 casos de configuración B, probabilidad 1.00, que se resuelven como S, ocupando la B el segundo puesto.
- 7 casos que se resuelven utilizando la segunda probabilidad. Las discrepancias son variadas, predominando aquellas en las que se altera el orden (por ejemplo, S, BB en lugar de BB, S). Uno de ellos tiene como valores 0.5182 y 0.4818 para BB y S y otro 0.5412 y 0.4588 para las configuraciones CR y C.
- 3 casos en los que se hace necesaria la tercera probabilidad. Dos de ellos son B, BB y S, resolviéndose como BC, B y S. El otro es C, TBC y TC, al que se le asignan las configuraciones C, BC y B, siendo sus valores de probabilidad 0.6633, 0.3336, y 0.0031, respectivamente.

III.2.- CRITERIOS UTILIZADOS

Una vez aplicados los programas específicos a los 87 compuestos seleccionados vamos a utilizar diversos criterios y a establecer posibles relaciones entre ellos: metales, conformaciones (estructura) y grado de deformación de las mismas.

III.2.1.- Metales

Cabe destacar la gran variedad de metales presentes en las conformaciones. Hay hasta un total de 33, de casi todos los grupos de la tabla periódica, la mayoría de ellos pertenecientes a las tres series de transición, lantánidos y actínidos.

Sobre fondo de color azul (ver Tabla en página siguiente) resaltan los elementos químicos que aparecen en las conformaciones de ocho miembros con puentes O–P–O de fosfinatos.

Entre los metales ausentes sobresalen wolframio, osmio, iridio, oro y mercurio. Sólo el wolframio aparece en el estudio realizado para anillos similares de fosfonatos, ya citados, como se puede ver en la Tabla con fondo verde en la página siguiente.

En los fosfinatos objeto de nuestro estudio hay compuestos de rutenio, rodio, paladio y plata, ausentes en los fosfonatos, así como un mayor número de lantánidos (7 frente a 3). Sin embargo, en los fosfonatos están presentes casi todos los metales de los grupos 1 y 2 de los que sólo el sodio aparece en los fosfinatos. En ambos casos, el único actínido es el uranio.

A diferencia con los fosfonatos, en los que había siete compuestos heterodinucleares, en los fosfinatos no hay un solo caso de estas características.

Tabla de los metales para el fragmento O–P–O (fosfinatos)

1																	18	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub		Uuq					
		* Lantánidos		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		# Actínidos		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Ek	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Tabla de los metales para el fragmento O–P–O (fosfonatos)

1																	18	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	#	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub		Uuq					
		* Lantánidos		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		# Actínidos		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Ek	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Tabla 11.- Metales, número de compuestos que presentan cada metal y porcentaje

METALES	NÚMERO DE COMPUESTOS	% DE COMPUESTOS	METALES	NÚMERO DE COMPUESTOS	% DE COMPUESTOS
Al	10	11.49	Mn	1	1.15
Cu	10	11.49	Ni	1	1.15
Sb	10	11.49	Pd	1	1.15
Sn	5	5.75	Pt	1	1.15
Ru	5	5.75	Ag	1	1.15
Mo	4	4.60	Zn	1	1.15
Ti	3	3.45	Na	1	1.15
V	3	3.45	In	1	1.15
Fe	3	3.45	Pb	1	1.15
Ga	3	3.45	Zr	1	1.15
U	3	3.45	Ce	1	1.15
Cr	2	2.30	Nd	1	1.15
Re	2	2.30	Eu	1	1.15
Co	2	2.30	Tb	1	1.15
Rh	2	2.30	Er	1	1.15
Cd	2	2.30	Yb	1	1.15
La	2	2.30			

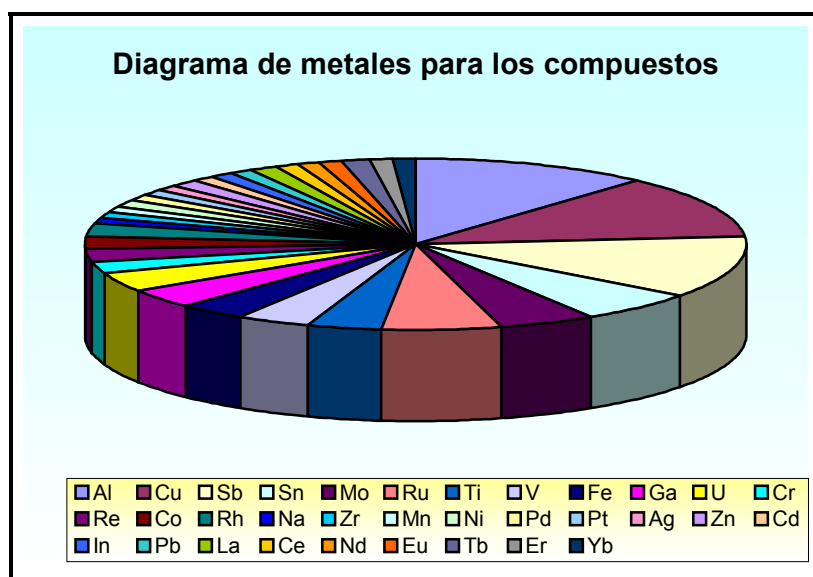
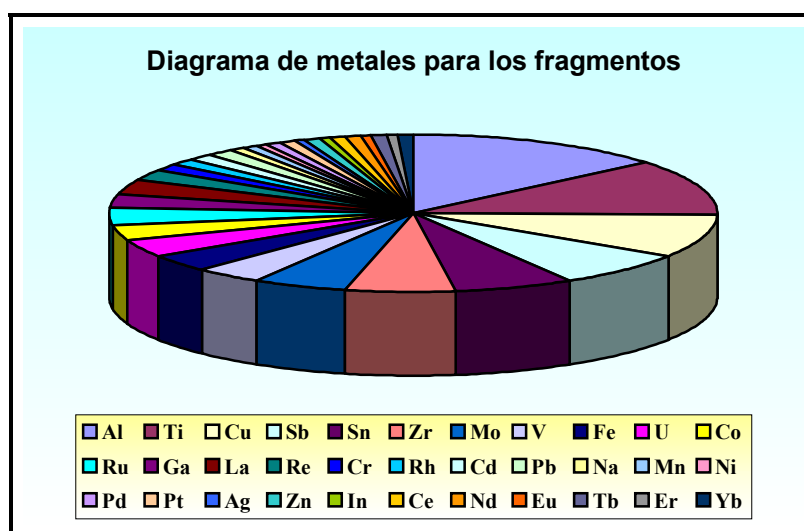


Tabla 12.- Número y porcentaje de fragmentos que presenta cada metal

METALES	NÚMERO DE FRAGMENTOS	% DE FRAGMENTOS	METALES	NÚMERO DE FRAGMENTOS	% DE FRAGMENTOS
Al	19	13.77	Cd	2	1.45
Ti	16	11.59	Pb	2	1.45
Cu	12	8.70	Na	1	0.72
Sb	10	7.25	Mn	1	0.72
Sn	9	6.52	Ni	1	0.72
Zr	8	5.80	Pd	1	0.72
Mo	7	5.07	Pt	1	0.72
V	5	3.62	Ag	1	0.72
Fe	5	3.62	Zn	1	0.72
U	5	3.62	In	1	0.72
Ru	5	3.62	Ce	1	0.72
Co	4	2.90	Nd	1	0.72
Ga	4	2.90	Eu	1	0.72
La	4	2.90	Tb	1	0.72
Re	3	2.17	Er	1	0.72
Cr	2	1.45	Yb	1	0.72
Rh	2	1.45			



En la Tabla 13 se refleja la cantidad y el porcentaje de los metales y fragmentos más abundantes. En ambos casos se manifiesta el predominio del aluminio que, al igual que el estaño, duplica el número de fragmentos respecto al de compuestos. El crecimiento más espectacular se da en el titanio que pasa a tener 16 fragmentos para sólo 3 compuestos (el zirconio tiene un único compuesto con 8 fragmentos).

Los 10 compuestos del antimonio son de un fragmento y algo parecido le ocurre al cobre (10 y 12), lo que los hace candidatos a la hora de realizar cualquier publicación por la ausencia de complicaciones derivadas del elevado número de fragmentos por compuesto. En el estudio realizado para los fosfonatos, ya citado, el cobre tiene un comportamiento similar: hay 19 compuestos (11.37%) y 23 fragmentos (4.78%).

Este hecho, confirmado también para los fosfatos (que se estudiarán en otro Proyecto Fin de Carrera), es lo que ha primado a la hora de elegir un elemento concreto para efectuar un trabajo en el Área de Química Inorgánica. Así, el cobre es el metal de transición que menos fragmentos por compuesto presenta y, además, su abundancia para las tres funciones mencionadas es adecuada para llevar a cabo el estudio a realizar.

Tabla 13.- Porcentaje de fragmentos *versus* metales

Compuestos (87)			Fragmentos (138)		
Aluminio	10	11.49%	Aluminio	19	13.77%
Antimonio	10	11.49%	Titanio	16	11.59%
Cobre	10	11.49%	Cobre	12	8.69%
Estaño	5	5.74%	Antimonio	10	7.24%
Molibdeno	4	4.59%	Estaño	9	6.52%
Rutenio	4	4.59%	Zirconio	8	5.79%

III.2.2.- Conformación.

En el Apéndice 2 se recogen las conformaciones que presentan los 138 fragmentos de los 87 compuestos seleccionados.

Al igual que en el estudio sobre los fosfonatos, existen fragmentos de las 10 configuraciones teóricas. La más abundante es *twist chair* con 36 fragmentos (26.09%), seguida de *boat* y *chair*, ambas con 25 (18.12% cada una). Las menos abundantes son *crown* y *chair chair*, ambas con un sólo fragmento (0.72% cada una).

Estos datos contrastan con los obtenidos para 492 fragmentos de fosfonato donde los más abundantes era *boat* con 16.46% del total, seguida de *chair* con 13.41% y *boat chair* con 13.21%. La de menos presencia, *sofa*, aparecía en un 5.89% de los casos. En los gráficos que se adjuntan en la página siguiente se puede observar mejor las grandes diferencias existentes entre ambos estudios.

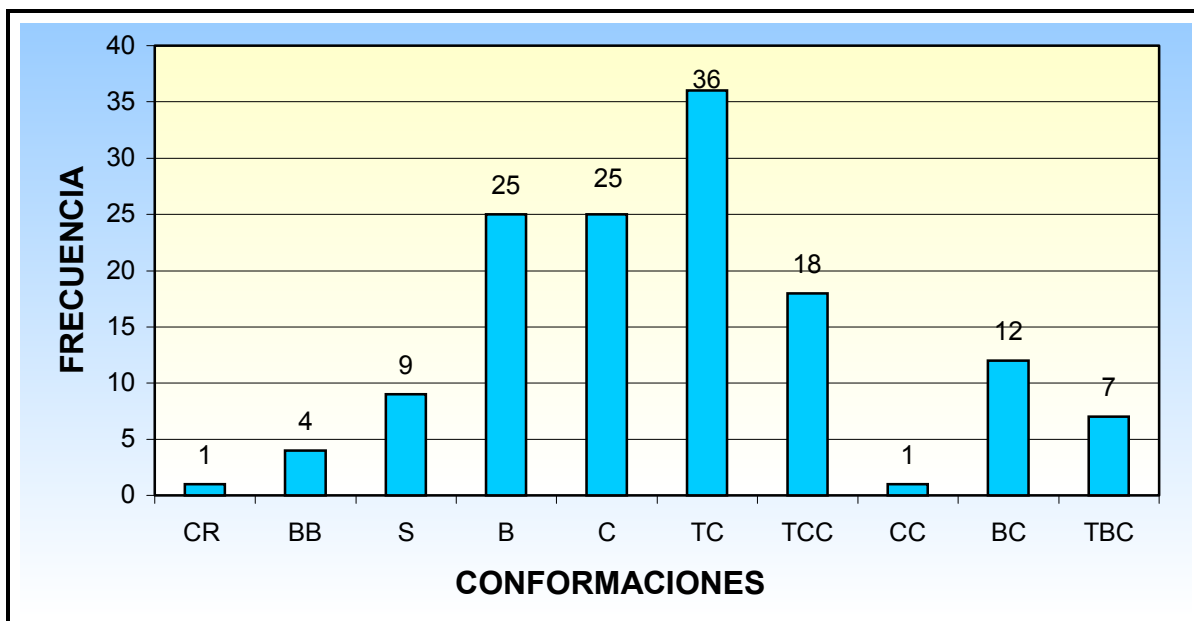
Como se señala en el apartado anterior, no coinciden los resultados obtenidos al aplicar a los 138 fragmentos seleccionados los dos programas específicos (la coincidencia es del 81.2%). En la Tabla 14 y en los Gráficos de las páginas siguientes se recogen las conformaciones más probables de todos los fragmentos para cada uno de los dos programas. Al comparar los datos obtenidos se observa que hay:

- coincidencia en la conformación *boat boat*.
- pequeña discrepancia en las configuraciones *chair*, *twist chair*, *sofa*, *boat*, *twist chair chair* y *boat chair* (la configuración *crown* sólo aparece en un solo fragmento, por lo que es irrelevante).
- gran discrepancia en las conformaciones *chair chair* y *twist boat chair*.

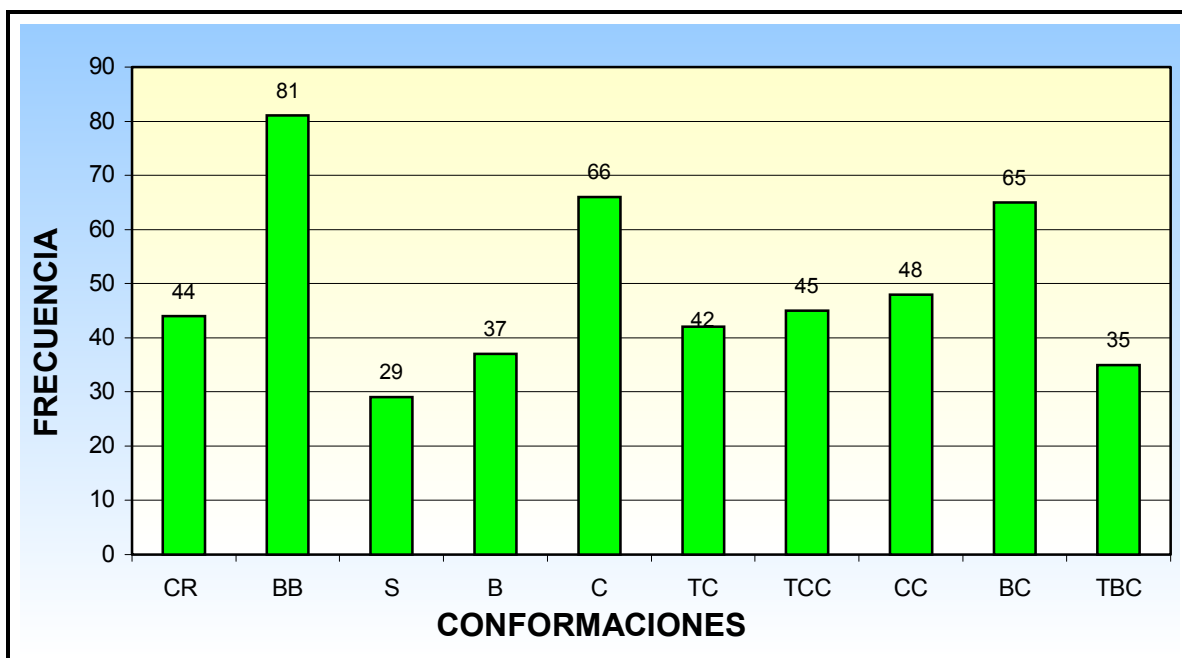
Tabla 14.- Número y porcentaje de la configuración más probable para cada uno de los 138 fragmentos seleccionados

	CR	BB	S	B	C	TC	TCC	CC	BC	TBC	Total
Prof. Kessler	1 0.72%	4 2.90%	9 6.52%	25 18.12%	25 18.12%	36 26.09%	18 13.04%	1 0.72%	12 8.70%	7 5.07%	138 100%
Área Q. In.	0 0%	4 2.90%	11 7.97%	22 15.94%	26 18.84%	34 24.64%	14 10.14%	9 6.52%	17 12.32%	1 0.72%	138 99.99%

Puente O–P–O (fosfinatos)

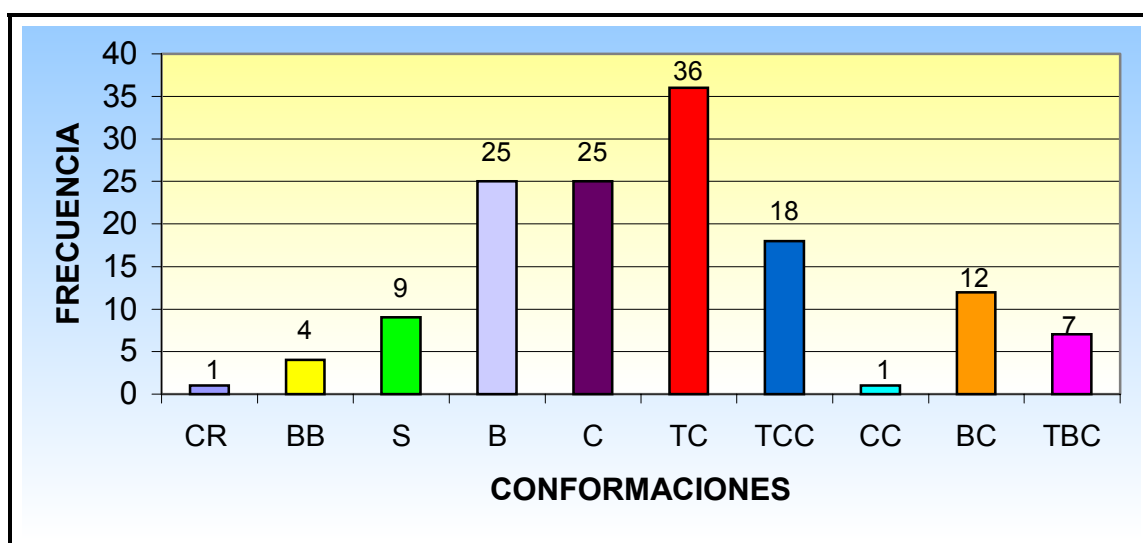


Puente O–P–O (fosfonatos)

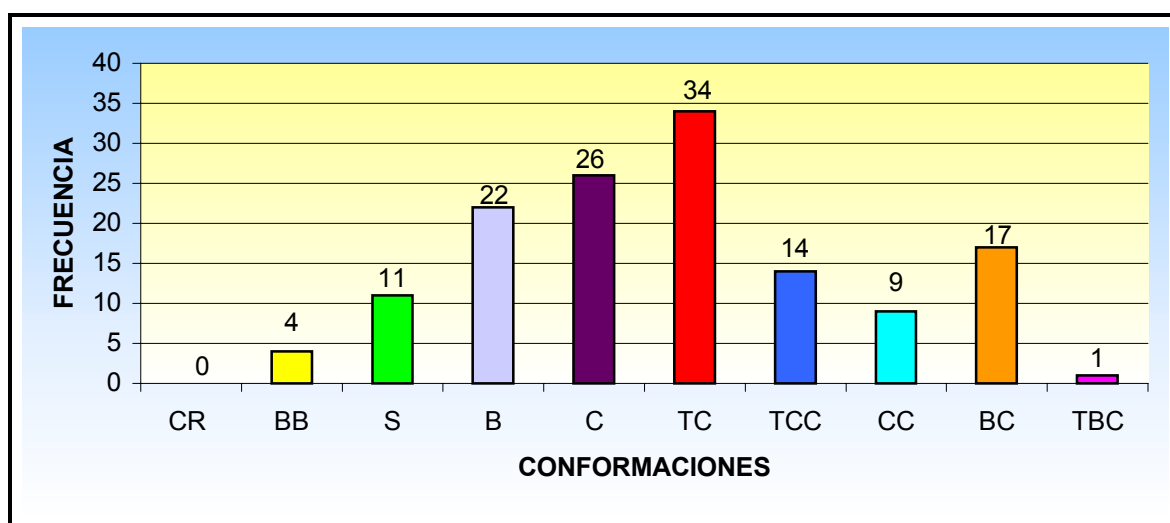


Además, como ya hemos visto anteriormente al presentar los datos, el programa del profesor Kessler no siempre asigna la máxima probabilidad a una sola conformación sino que llega a "repartirla" entre tres (en el caso del compuesto de *refcode* HECQAH hay una conformación que se resuelve con más de tres valores, como ya se ha señalado anteriormente), siendo ínfima la probabilidad encontrada para las otras cuatro conformaciones. Por ello, la diferencia entre estos resultados queda minimizada al observar que, en muchos casos, los valores de las deformaciones halladas para la segunda y tercera probabilidad varían muy poco respecto a los de primera.

Puente O–P–O (Profesor Kessler)



Puente O–P–O (Área de Química Inorgánica)



III.3.- DEFORMACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS

El número de fragmentos, 138, es adecuado para realizar el estudio de su deformación respecto a la de las 10 estructuras teóricas, por lo que no vamos a utilizar restricción alguna. Los *refcode* y la configuración más probable según el programa que permite medir las deformaciones se recogen en la Tabla 15 (página siguiente).

III.3.1.- Relación entre deformación y conformación

En la Tabla 16 (ver las páginas siguientes) se presentan los valores de las deformaciones de cada una de las 138 estructuras así como el valor medio de cada una de las configuraciones. El resumen de todos los datos anteriores se recoge en la Tabla 17:

	CR	BB	S	B	C	TC	TCC	CC	BC	TBC	Total
Def. media	0	81	80	108	60	61	97	88	123	80	81
Nº. estruct.	0	4	11	22	26	34	14	9	17	1	138

La deformación media de todas las estructuras es 81. Con los datos de las deformaciones recogidos en el capítulo II:

Variación de la deformación (°)	Intervalo de valores
0 → 5	0 → 14
6 → 10	15 → 28
11 → 15	29 → 42
16 → 20	43 → 56
21 → 25	57 → 71
26 → 30	72 → 85
31 → 35	86 → 99
36 → 40	100 → 113
41 → 45	114 → 127

podemos afirmar que, desde el punto de vista de la relación deformación-conformación, “la deformación media de todas las estructuras de complejos que sólo presentan un doble puente O–P–O de fosfinato es de 29 ° aproximadamente”.

Tabla 15.- Refcode y configuración de los 138 fragmentos con un doble puente O-P-O de fosfinato

<i>Refcode</i>	<i>Configuración</i>	<i>Refcode</i>	<i>Configuración</i>	<i>Refcode</i>	<i>Configuración</i>
ACAWEG-1	S3 76	HEQCAH-7	BC11 127	TAVYOE	B1-4 152
ACAWEG-2	CC7 154	HEQCAH-8	BC14 113	TAVYUK	C5 143
ACAWEG-3	S3 76	HEQCAH-9	TCC4 120	TIQMUB-1	CC8 120
ACAWEG-4	BC13 92	HEQCAH-10	BC4 102	TIQMUB-2	BC15 120
ACAWEG-5	BC8 66	HOYKIP	TC2 61	TIQMUB-3	TC2 128
ACAWEG-6	B4 88	HOYKOV	TC4 68	TIRXUN	C4 25
ACAWEG-7	B2 88	HOYKUB	TC4 69	TIXKEQ	TCC4 109
ACAWEG-8	B2 88	HOYLAI	TC2 66	TIXLER	C5 49
ACAWEG-9	S1 76	HOYLEM	TC2 64	VACJIS	B1-4 155
ACAWEG-10	BC12 65	HOYLIQ	TC2 59	VACJOY-1	TC8 65
ACAWEG-11	BC12 65	HOYLOW	TC2 54	VACJOY-2	TCC5 129
ACAWEG-12	BC8 92	IFEJOS	C8 157	VAQNAC	TCC4 131
ADIBUK	TC5 21	JORXUJ	CC8 34	VEHMOK	TC8 56
ADICAR	TC6 40	JOSPUC	TC6 18	VEHNAX	S1 28
ADICEV	TC3 64	JOSPUC10	TC6 18	VELMEE	C8 104
ADICIZ	C3 52	JUMKEH	TCC5 81	WACRIB	TCC6 112
BICJAY	TC4 64	KEGHAF	CC8 122	WACROH-1	S2 127
BISCEL	TC8 58	LEHLOZ	B2 77	WACROH-2	BC4 103
BOWBIY	TCC1 62	LEYRUC	B3 67	WACROH-3	S2 113
BOXBIZ	C1 29	MEFKAJ	BB4 54	XAHHET	TC6 30
BUBQOE-1	TBC10 80	MEFKEN	S4 78	XAPREL-1	B2 61
BUBQOE-2	CC7 57	MPCTRE	TC4 154	XAPREL-2	B2 61
BUBQOE-3	C5 69	NAGKAH	TC5 78	XAPREL-3	BB1 98
CAJTOW	TC8 92	NAPRIF	TC5 62	XAWQAN-1	TC4 77
CLPSSB	TC4 60	NIMWAH	B3 113	XAWQAN-2	TC4 74
DBUPCU-1	C8 46	NIMWOV	B3 104	XAWQAN-3	BB4 119
DBUPCU-2	C5 49	NULZID	CC4 94	XAWQAN-4	TCC5 132
DPINRE-1	TC8 72	NULZOJ	CC8 82	XEPRUF-1	S1 77
DPINRE-2	TC4 56	PHACCR	B3 115	XEPRUF-2	BC12 81
DPPOPB10	C2 74	PHACCR01	B2 86	XEPRUF-3	B2 78
DPPOPB10	C5 35	PHBPMN	C2 50	XEPRUF-4	BC8 96
ECIGUS	C8 23	POWCOT	B2 85	XEPRUF-5	S1 74
GAWZAF-1	C8 21	QEDKAL	C5 42	XEPRUF-6	BC8 105
GAWZAF-2	C5 29	QOBKOH	TCC1 47	XEPRUF-7	S3 75
GIDMIP	C3 63	RELOJ-1	TC5 83	XEPRUF-8	S3 81
GOMPIH	TC4 65	RELOJ-2	TC5 72	XIKSIT	C4 79
GOPPAC-1	B1-4 158	RELLUP-1	C8 69	YEIYIV	TCC1 132
GOPPAC-2	B1-4 161	RELLUP-2	B1-4 158	YEJOB	TCC4 103
GOPPAC01-1	B1-4 158	RUQHUG	B4 81	YOMDOT	TC1 70
GOPPAC01-2	B1-4 161	SIRCEB-1	BB2 55	ZAZZUV	CC8 62
HEQCAH-1	B1-4 158	SIRCEB-2	CC8 66	ZIRMES	TC7 138
HEQCAH-2	B1-4 161	SIRCEB-3	BC16 319	ZOWMON	C2 68
HEQCAH-3	B1 165	SIRCEB-4	BC16 357	ZOZJUT	C5 95
HEQCAH-4	TCC1 51	SOSWIG	TC1 46	ZUHCAG	C5 38
HEQCAH-5	TCC1 51	SUZCUL	C1 11	ZUHCUA-1	TC4 45
HEQCAH-6	TCC7 97	TATYES	C2 80	ZUHCUA-2	C3 54

Tabla 16.- Valores de las deformaciones y valor medio para cada una de las configuraciones

ESTRUCTURAS	DEFORMACIONES
BB Deformación media → 81	154
	55
	98
	119
S Deformación media → 80	76
	76
	76
	28
	127
	113
	78
	77
	74
	75
81	
B Deformación media → 108	152
	88
	88
	88
	55
	77
	67
	61
	81
	113
	104
	115
	86
	78
	85
	158
	161
158	
158	
81	
161	
165	
TCC Deformación media → 97	120
	109
	129
	131
	81
	112
	62
	132
	47
	132
	103
	51
	51
97	

C Deformación media → 60	143
	25
	49
	157
	104
	52
	29
	69
	46
	49
	74
	35
	50
	23
	21
	42
	29
	63
	79
	69
68	
95	
38	
11	
80	
54	
CC Deformación media → 88	154
	20
	34
	122
	57
	94
	82
	62
	66
BC Deformación media → 123	127
	113
	92
	102
	120
	66
	65
	65
	92
	103
	81
	96
	105
	319
	357
93	
87	

	61
	128
	68
	69
	66
	64
	59
	65
	54
	21
	6
	40
	18
	64
	18
	64
	58
	30
	154
	78
	92
	62
	77
	60
	74
	72
	56
	83
	65
	72
	70
	138
	46
	45
TC Deformación media → 61	
TBC Deformación → 80	80

Las estructuras menos deformadas y, además, más abundantes, son *chair* y *twist chair*, con una deformación de 22° aproximadamente. Le siguen *sofa*, *twist boat chair* y *boat boat* con un valor de 29° (coincidente con el valor medio de toda la muestra). Un poco más deformadas son *chair chair* con 31° y *twist chair chair* con 35°. Finalmente, las más deformadas son *boat*, 38°, y *boat chair* con 44°.

Los valores son bastante parecidos a los obtenidos para los 83 compuestos de fosfonato que presentan un solo fragmento, como se puede observar en la Tabla 18:

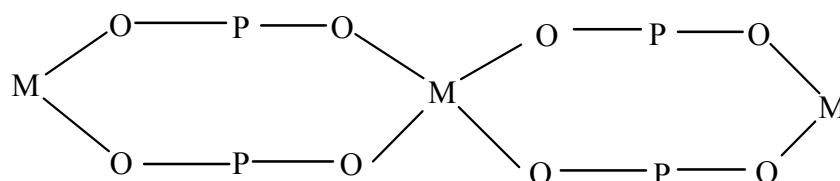
Tabla 18.- Deformación fosfonatos/fosfinatos

	CR	BB	S	B	C	TC	TCC	CC	BC	TBC	Total
Fosfonatos	-	59	88	-	56	55	103	111	118	61	73
Fosfinatos	-	81	80	108	60	61	97	88	123	80	81

Finalmente, para profundizar más en el estudio de los 87 compuestos seleccionados, indicamos cuál es la distribución de los mismos por fragmentos:

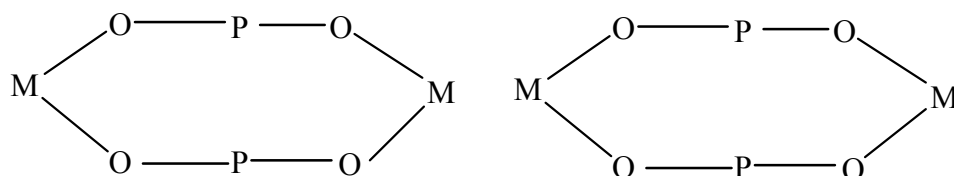
- 68 compuestos (78.2%) presentan un solo fragmento.
- 10 compuestos (11.5%) tienen dos fragmentos. Dentro de ellos hay dos grupos que representamos esquemáticamente:

* 1^{er} grupo



que contiene 4 compuestos de *refcode* DBUPCU y GAWZAF cuyo metal en ambos es el cobre, DPROPB10 (plomo) y VACJOY (estaño).

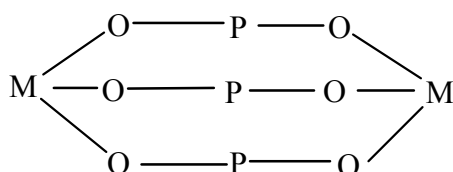
* 2^o grupo



que consta de 6 compuestos: DPINRE (renio), GOPPAC y GOPPAC01 (titanio), RELLOJ y RELLUP (vanadio) y ZUHCUA (galio).

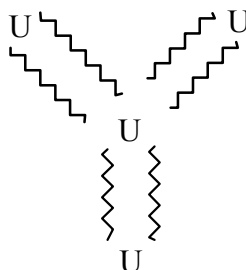
- 4 compuestos (4.6%) con tres fragmentos, distribuidos en tres grupos:

* 1^{er} grupo



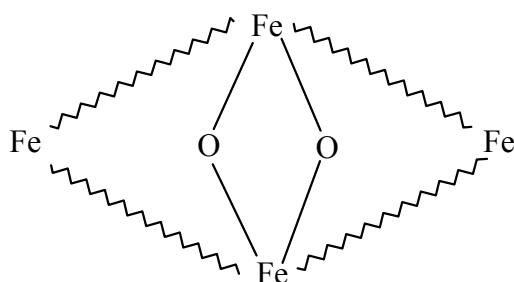
WACROH (cobalto) y XAPREL (lantano).

* 2^o grupo



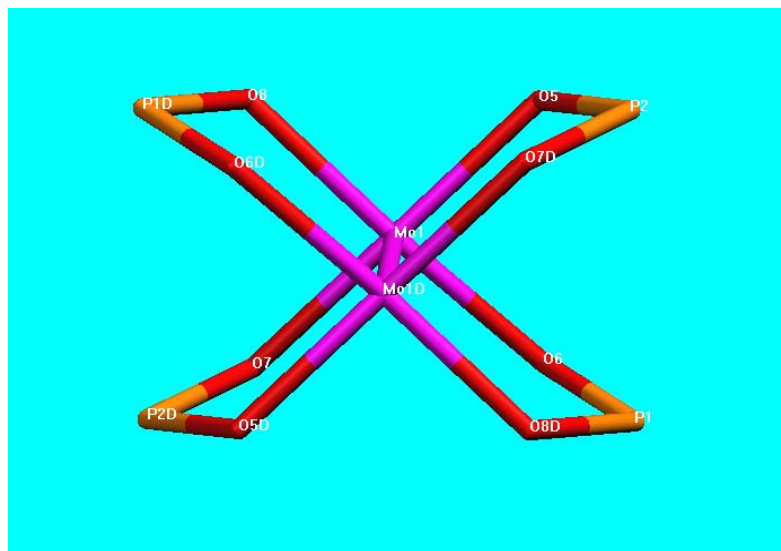
BUBQOE (uranio).

* 3^{er} grupo



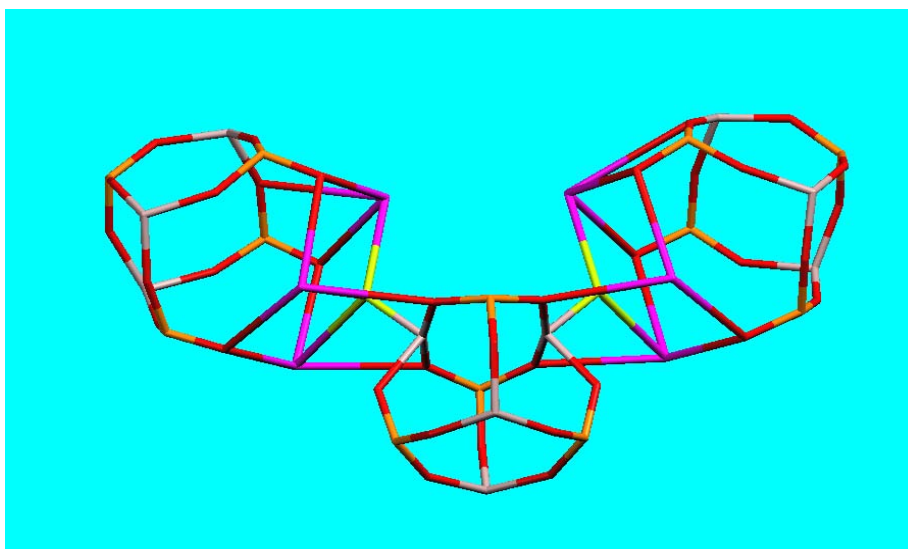
TIQMUB (hierro), constituido por 4 fragmentos, pero uno de ellos se repite.

- 2 compuestos (2.3%) de cuatro fragmentos. Uno de ellos, el compuesto de *ref-code* SIRCEB (molibdeno), es similar a los estudiados en un proyecto anterior realizado en el Área de Química Inorgánica para fosfatos, fosfonatos y fosfinatos con el fragmento N–C–O en disposición cabeza-cola, en los que los ángulos de torsión son muy elevados y la distancia metal-metal es pequeña. La distancia molibdeno-molibdeno para nuestro compuesto es 2.186 Å (más adelante se estudia este parámetro para todos los fragmentos). En la figura adjunta se observa con detalle este tipo de estructura:

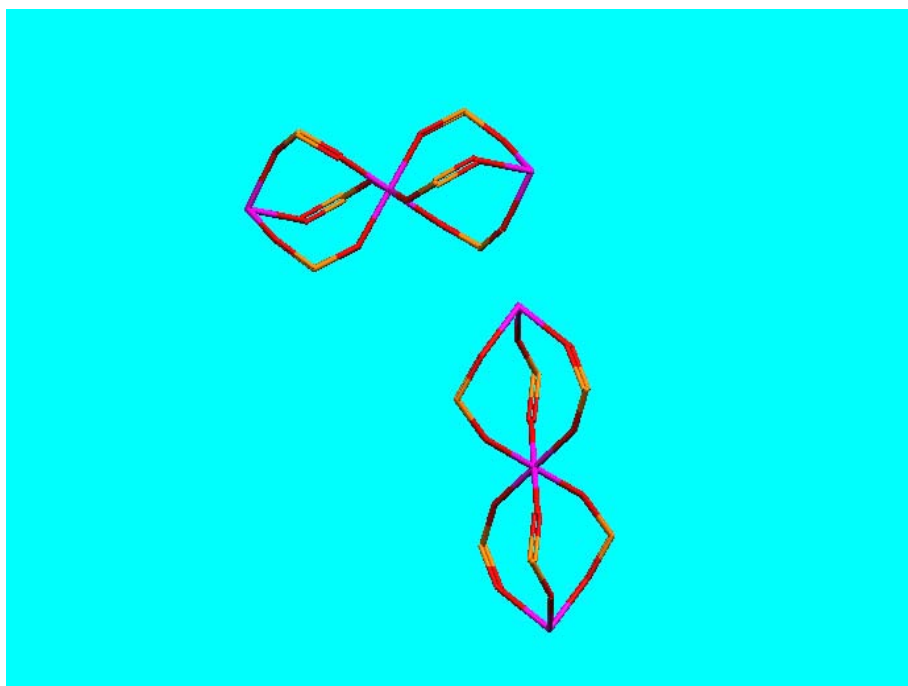


El otro compuesto, XAWQAN (estaño), está formado por dos agrupaciones en las que algunos fragmentos se repiten.

- 1 compuesto (1.1%) de ocho fragmentos de *refcode* XEPRUF (zirconio), similar al compuesto ACAWEG (titanio) de 12 fragmentos, que se estudia más adelante, pero con algunos fragmentos repetidos.
- 1 compuesto de diez fragmentos, HEQCAH (aluminio) formado por un conjunto de 3+4+3 fragmentos, como se observa en la figura:



- 1 compuesto (1.1%) de doce fragmentos, ACAWEG, ya citado, que es un doble agrupamiento, como se observa en la figura:



III.3.2.- Relación entre deformación y metales

Para este estudio, de la muestra de 33 metales tomaremos los más abundantes e indicaremos también el número de configuraciones:

- 10 de aluminio, 19 configuraciones
- 3 de titanio, 16
- 10 de cobre, 12
- 10 de antimonio, 10
- 5 de estaño, 9
- 1 de zirconio, 8
- 4 de molibdeno, 7

En total son 43 compuestos (49.4%) y 81 configuraciones (58.7%).

El aluminio presenta:

- 5 estructuras *twist chair* con un valor medio de 15°.
- 5 estructuras *boat chair* con una deformación muy parecida en todas ellas y con una deformación media de 38°.
- 4 estructuras *twist chair chair* con diferentes deformaciones y con una deformación media de 28°.
- 4 estructuras *chair* con una deformación media de 29°.
- 1 estructura *boat* con una deformación de 58°.

La deformación media de todas las estructuras de aluminio es de 29° aproximadamente.

El titanio presenta:

- 7 estructuras *boat* con una deformación media de 45°.
- 5 estructuras *boat chair* con una deformación media de 26°.
- 3 estructuras *sofa* con una deformación de 26° cada una.
- 1 estructura *chair chair* con una deformación de 55°.

La deformación media es de 36° aproximadamente.

El cobre presenta:

- 8 estructuras *chair* con deformaciones parecidas y un valor medio de 13°.
- 1 estructura *boat boat* con una deformación media de 20°.
- 1 estructura *twist chair* con una deformación media de 25°.
- 1 estructura *sofa* con una deformación media de 27°.
- 1 estructura *boat* con una deformación media de 29°.

La deformación media es de 17° aproximadamente.

El antimonio presenta:

- 3 estructuras *boat con* un valor medio de 44°.
- 2 estructuras *chair chair* con una deformación media de 17°.
- 2 estructuras *chair* con una deformación media de 36°.
- 2 estructuras *twist chair* con una deformación media de 61°.
- 1 estructura *twist chair chair* con una deformación media de 22°.

La deformación media es de 38° aproximadamente.

El estaño presenta:

- 4 estructuras *twist chair chair* con deformaciones parecidas y un valor medio de 25°.
- 3 estructuras *twist chair* con una deformación media de 29°.
- 1 estructura *boat boat* con una deformación media de 42°.
- 1 estructura *boat* con una deformación media de 55°.

La deformación media es de 32° aproximadamente.

El zirconio presenta:

- 4 estructuras *sofa* con deformaciones parecidas y un valor medio de 32°.
- 3 estructuras *boat chair* con una deformación media de 33°.
- 1 estructura *boat* con una deformación media de 27°.

La deformación media es de 32° aproximadamente.

El molibdeno presenta:

- 2 estructuras *boat chair* con un valor medio de 64°.
- 1 estructura *chair* con una deformación media de 17°.
- 1 estructura *boat boat* con una deformación media de 20°.
- 1 estructura *twist chair* con una deformación media de 22°.
- 1 estructura *chair chair* con una deformación media de 23°.
- 1 estructura *twist chair chair* con una deformación media de 39°.

La deformación media es de 36° aproximadamente.

El cobre es el metal que presenta la menor deformación media, 17°, variando entre 13 y 29° para las cinco configuraciones diferentes. Los otros seis metales estudiados tienen deformaciones medias bastantes más elevadas, pero parecidas: desde 29° para el aluminio hasta 38° para el antimonio.

La configuración más abundante y menos deformada es la *chair*. La *boat* es la que está presente en mayor número de metales (sólo falta en el molibdeno) y, además, es la que tiene mayor deformación. En la muestra están presentes todas las configuraciones salvo la *crown* y la *twist boat chair*. En la Tabla 19 se pueden observar estos datos así como el intervalo de variación de las deformaciones para cada configuración.

Tabla 19.- Intervalo de variación de las deformaciones para cada configuración

deformación	configuración	número de configuraciones	intervalo de deformación	número de metales
21°	<i>chair</i>	15	13 → 36	4
27°	<i>twist chair</i>	12	15 → 61	5
27°	<i>boat boat</i>	3	20 → 42	3
28°	<i>chair chair</i>	4	17 → 55	3
29°	<i>twist chair chair</i>	10	22 → 39	3
29°	<i>sofa</i>	8	26 → 32	3
32°	<i>boat chair</i>	15	26 → 64	4
44°	<i>boat</i>	14	27 → 58	6

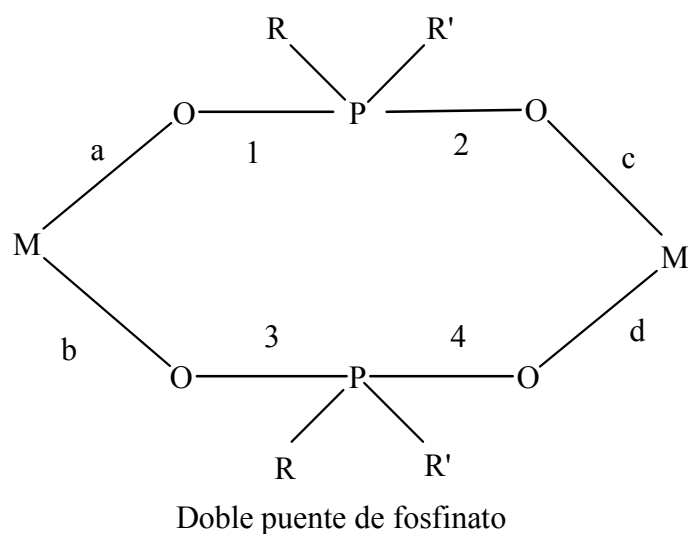
De la totalidad de la muestra, es decir, los 138 fragmentos, las estructuras menos deformadas son las que tienen una sola configuración por metal. Así, los compuestos de *refcode* SUZCUL, ECIGUS y VEHNAX tienen una deformación 4°, 8° y 10°, respectivamente. La más deformada, SIRCEB-4, presenta un grado de deformación tan elevado que nos debemos conformar con poder asignarle una de las 10 configuraciones teóricas.

Es curioso el hecho de que los compuestos de *refcode* HOYKIP, HOYKUV, HOYLAI, HOYLEM, HOYLIQ y HOYLOW, correspondientes a compuestos similares en los que los metales son cerio, neodimio, europio, terbio, erbio e iterbio, respectivamente, presentan la configuración *twist chair* con deformaciones que varían entre 20° y 24°.

III.4.- DISTANCIAS DE ENLACE

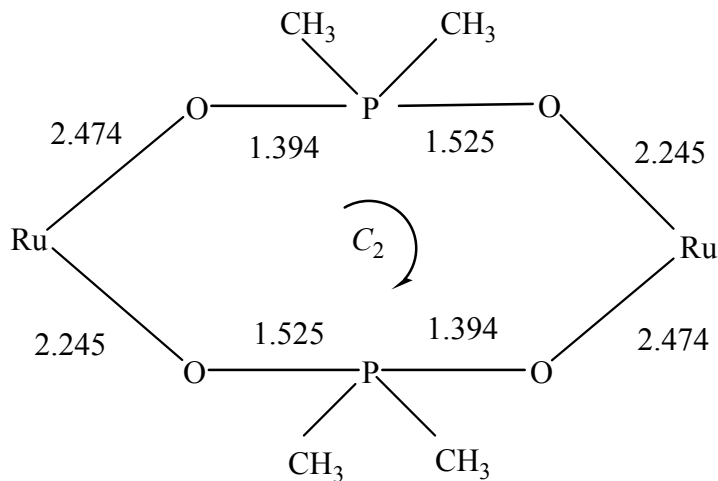
En el Apéndice 3 se recogen las cuatro distancias P–O, las cuatro distancias M–O y la distancia M–M de los 138 fragmentos correspondientes a los 87 compuestos dinucleares con doble puente O–P–O de fosfinato.

Las medidas se han realizado con la ayuda del programa *Mercury* y la posición de cada una de las distancias tiene el orden del esquema:



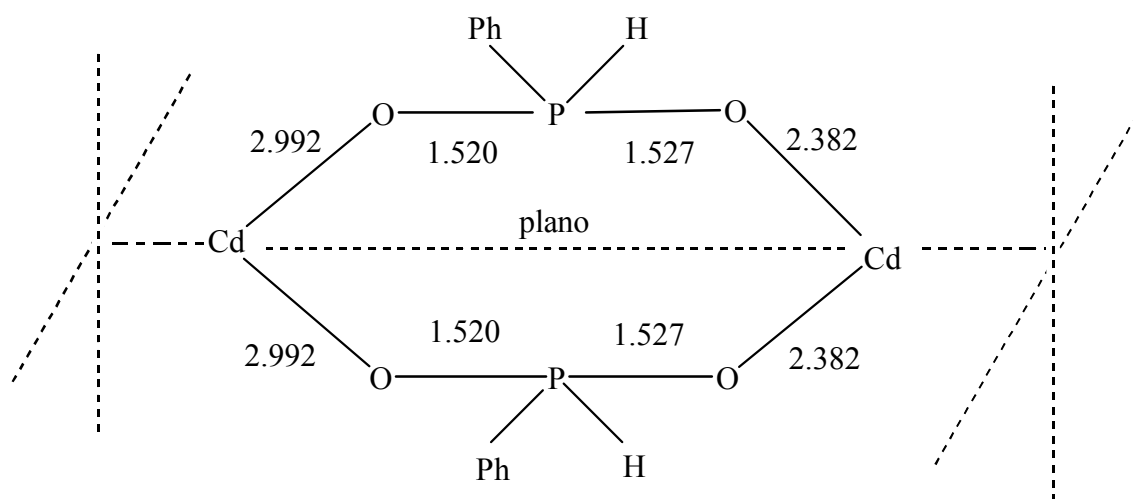
Del estudio de las distancias P–O y M–O de todos los fragmentos se desprende que:

- Hay 67 (49%) que presentan un eje C_2 perpendicular al anillo de ocho miembros, tal y como se refleja en el esquema para el compuesto de *refcode* NULZID, cuyas distancias se señalan:



De ellos, 29 son *twist chair*, 21 *chair*, 10 *boat*, 5 *twist chair chair* y una *sofa* y otra *chair chair*.

- Hay 8 fragmentos que tienen un plano perpendicular al anillo que pasa por los dos metales. El compuesto de *refcode* ACAWEG tiene 5 de sus 12 fragmentos en estas condiciones. Además, tiene otros 4 más, ligeramente deformados, todos de configuración *boat chair*. En el esquema se recogen los datos del compuesto JOSPUC10.



La distribución por configuraciones es: 3 *sofa*, 2 *boat*, 2 *twist chair* y 1 *chair chair*.

- Los compuestos de refcode BISCEL, MPCTRE y XIKSIT tienen iguales las cuatro distancias P–O y las cuatro M–O, por lo que podrían colocarse en cualquiera de los dos grupos anteriores. Los dos primeros son *twist chair* y el último, *crown*.
- Hay 5 fragmentos en los que las distancias P–O y M–O son iguales dos a dos, pero no entran en los grupos anteriores. Estos compuestos no presentan elemento de simetría alguno.
- El resto de fragmentos, 55 (40%), no presentan valores repetidos, probablemente debido a las deformaciones. De ellos 20 son *boat chair*, 10 *boat* y 10 *twist chair chair*.

III.4.1.- Distancia metal-metal

Las distancias y conformaciones más probables de los fragmentos correspondientes a los siete metales más abundantes se recogen en la Tabla 20, ordenada según el valor creciente de la distancia (se indica, además, el número de compuestos y el de fragmentos). Hay dos hechos dignos de resaltar:

- el antimonio es el único metal que tiene un solo fragmento por compuesto.
- el zirconio sólo presenta un compuesto, que tiene 8 fragmentos.

La distancia más baja es 2.186 Å (molibdeno) correspondiente al compuesto de *refcode* SIRCEB y la más alta 5.599 Å (estaño), NAGKAH. La distancia media de las estructuras es 4.476 Å.

Tabla 20.- Distancias y conformaciones para los metales seleccionados

Aluminio 10/19	Titanio 3/16	Cobre 10/12	Antimonio 10/10	Estaño 5/9	Zirconio 1/8	Molibdeno 4/7
4.232 TC	3.413 B	3.711 B	3.014 C	3.273 B	4.986 B	2.186 BB
4.592 C	3.482 B	4.154 S	3.019 B	3.928 TCC	4.986 BC	2.186 BC
4.670 C	3.414 B	4.287 BB	3.599 TCC	3.937 TCC	4.986 BC	2.186 BC
4.765 C	3.481 B	4.938 C	3.690 CC	5.175 TC	4.986 BC	2.186 CC
4.883 B	4.713 B	4.939 C	3.720 B	3.927 TCC	4.986 S	3.704 TCC
4.883 BC	4.713 B	5.028 C	3.729 B	3.938 TC	4.986 S	5.376 TC
4.883 BC	4.713 BC	5.041 C	4.076 C	3.949 BB	4.986 S	5.427 C
4.883 BC	4.713 BC	5.125 C	4.971 TC	5.318 TC	4.986 S	
4.883 BC	4.713 BC	5.181 C	5.046 C	5.599 TC		
4.883 BC	4.713 BC	5.199 C	5.047 TC			
4.883 TCC	4.713 BC	5.218 C				
4.883 TCC	4.713 BC	5.483 C				
4.883 TCC	4.713 CC					
4.883 TCC	4.713 S					
4.990 C	4.713 S					
5.071 TC	4.713 S					
5.232 TC						
5.238 TC						
5.261 TC						
4.894*	3.869*	4.818*	3.991	4.338	4.986*	4.173*
---	---	4.973**	5.122**	5.186**	---	---

* Para el cálculo de la distancia media de cada metal sólo se ha tomado un valor en el caso de los compuestos con más de un fragmento que presentan una sola distancia.

** Distancia metal-metal para fosfonatos.

En los únicos metales comparables en los estudios de fosfonatos y fosfinatos sólo es el cobre el que mantiene una distancia media metal-metal bastante similar en ambos.

III.4.2.- Distancias metal-metal *versus* conformaciones

Se da la paradoja de que las distancias más similares se dan en los compuestos que tienen mayor número de fragmentos. Así en los complejos de *refcode*:

- ACAWEG (12 fragmentos), la distancia Ti–Ti es 4.713 Å y tiene conformaciones *sofa* (3), *boat* (2), *chair chair* (1) y *boat chair* (6).
- HEQCAH (10 fragmentos), la distancia Al–Al es 4.883 Å y tiene conformaciones *boat* (1), *twist chair chair* (4) y *boat chair* (5).
- XEPRUF (8 fragmentos), la distancia Zr–Zr es 4.986 Å y tiene conformaciones *sofa* (4), *boat* (1) y *boat chair* (3).

De la observación de estos datos obtenemos las siguientes conclusiones:

- Distancias metal-metal similares (ya advertido anteriormente).
- Los compuestos de titanio y zirconio presentan las configuraciones *sofa*, *boat* y *boat chair*; el aluminio no tiene la *sofa* y sí la *twist chair chair*. En todos están ausentes las configuraciones *chair* y *twist chair*, muy abundantes en otros compuestos.

Para la totalidad de los fragmentos, la relación entre metal y conformación (Tabla 21) se puede resumir así:

- aluminio (19 fragmentos) tiene cinco configuraciones distintas; una *boat* y cinco *boat chair* que tienen igual distancia metal-metal, cuatro *chair* con distancias parecidas, cinco *twist chair* con distancias diferentes y cuatro *twist chair chair* del mismo valor.
- El titanio (16) tiene cuatro conformaciones diferentes: seis *boat* de distancias muy parecidas dos a dos y cinco configuraciones *boat chair* con la misma distancia metal-metal, una *chair chair* y tres *sofa*, con idéntica distancia entre ellas por pertenecer al mismo compuesto.
- El cobre (12) presenta cuatro conformaciones distintas donde nueve de ellas son *chair*, todas de distancias altas y muy parecidas, y una *boat*, otra *sofa* y otra *boat boat*, de distancias bajas y similares.
- El antimonio (10) tiene cinco configuraciones distintas: tres *boat*, tres *chair*, una *chair chair*, dos *twist chair* y una *twist chair chair*, con distancias muy diferentes.
- El estaño (9) presenta cuatro configuraciones diferentes: una *boat*, una *boat boat*, cuatro *twist chair* con distancias muy variadas y tres *twist chair chair* con distancias parecidas y bajas.
- El zirconio (8) tiene tres configuraciones diferentes: una *boat*, tres *boat chair* y cuatro *sofa* con idénticas distancias, ya que sólo presenta un compuesto.

- El molibdeno (7) tiene seis configuraciones diferentes: una *boat boat*, dos *boat chair* y una *chair chair* con distancias iguales y una *chair* cuya distancia es el valor más alto en este metal, una *twist chair* y una *twist chair chair*.

Si tenemos en cuenta el valor numérico de la distancia metal-metal el resumen es:

- En el aluminio (10 compuestos y 19 fragmentos), la distancia Al–Al varía entre 4.232 y 5.261 Å, siendo su valor medio 4.894 Å. Es de resaltar que 10 de los fragmentos pertenecen a un solo compuesto (HEQCAH) cuya distancia es, precisamente, casi el valor medio: 4.883 Å. Si excluimos a este compuesto, que presenta 1 conformación B, 5 BC y 4 TCC, los restantes compuestos tienen configuraciones *chair* para las distancias más bajas (4.592 a 4.765 Å) y *twist chair* para las más altas (5.071 a 5.261 Å), con las excepciones de NAPRIF, 4.232 Å para *twist chair* y de ADICIZ, 4.990 Å para *chair*.
- En el titanio hay sólo 3 compuestos pero 16 fragmentos. Uno de ellos, ACAWEG, con distancia 4.713 Å, presenta 12 fragmentos: 2 B, 6 BC, 4 S y 1 CC. Los otros compuestos tienen una distancia más baja (varía entre 3.413 y 3.481 Å) para sus 4 estructuras *boat*.
- El cobre es, junto con el antimonio, uno de los metales que presenta una menor relación fragmento/compuesto, 12/10. Las distancias varían entre 3.711 Å para la única estructura *boat* y 5.483 Å para una de las 9 estructuras *chair*, todas ellas de distancias elevadas: entre 4.938 Å y el citado valor. Estas distancias para las conformaciones *chair* son mayores que las que se daban en el aluminio. El cobre no presenta ninguna configuración *twist chair* para poder compararlo. La única estructura *sofa* tiene una distancia de 4.154 Å, menor que la correspondiente a titanio, 4.713 Å. Finalmente, tiene una estructura *boat boat* de 4.287 Å.
- El antimonio es el único metal que presenta el mismo número de compuestos que de fragmentos: 10. Los valores de las distancias varían entre 3.014 Å para una *chair* hasta 5.047 Å para una de las dos *twist chair*, siendo el valor medio de todas ellas 3.991 Å. Hay otras dos estructuras *chair*, una de 4.076 Å y otra de 5.046 Å lo que, añadido a lo ya visto para otros metales, indica que esta configuración presenta distancias muy diferentes. Hay también tres estructuras *boat* de valores bajos, entre 3.019 y 3.720 Å. En el titanio también había configuraciones *boat* con valores bajos (de 3.413 a 3.481 Å), pero también altos, 4.713 Å. El aluminio tiene una *boat* de 4.883 Å. La *twist chair chair* que presenta el antimonio es de valor bajo, 3.599 Å, mucho menor que el de 4.883 Å para el aluminio, que tiene cuatro con distancias iguales. Tiene una *chair chair*, la primera que aparece en este apartado, de valor 3.690 Å. Las dos *twist chair* son de valores altos, al igual que todas las que quedan por estudiar (excepto una de estaño de 3.938 Å), por lo que podemos afirmar que a excepción de ésta y la de aluminio ya citada, todas las distancias en las *twist chair* son muy altas: desde 4.971 Å en el antimonio a 5.559 Å en el estaño.
- El estaño presenta distancias muy variadas, entre 3.273 Å para una *boat* hasta la ya citada *twist chair* de 5.559 Å, siendo el valor medio de sus nueve configura-

ciones 4.338 Å. Las 3 TCC son de distancias bajas, de valores muy similares y próximos a 3.930 Å. Todas las *twist chair chair* estudiadas son de valores bajos (la de molibdeno es de 3.704 Å) a excepción de las cuatro de aluminio que tienen un valor de 4.883 Å. La única *boat boat* que presenta mide 3.949 Å, valor similar a la de cobre (4.287 Å), pero muy distante de la de molibdeno, 2.186 Å.

- El zirconio tiene un solo compuesto con 8 fragmentos. La distancia es 4.986 Å para todos ellos y hay 1 B, 3 BC y 4 S. Estas últimas tienen un valor similar a las tres de titanio, 4.713 Å.
- El molibdeno tiene una estructura digna de mención, la de *refcode* SIRCEB, ya citada anteriormente, con cuatro fragmentos de distancia metal-metal 2.186 Å, la más baja con diferencia de todas las distancias medidas. La estructura de este compuesto es similar a la de otros estudiados para anillos de 8 miembros con el fragmento N–C–O en disposición cabeza-cola. En realidad, cada fragmento, más que un anillo de 8 miembros sería dos anillos de 5 miembros que tienen en común la distancia metal-metal.

El bajo número de elementos de la muestra no permite extraer conclusiones claras pero sí esbozar tendencias:

- La configuración *chair*, mayoritaria, presenta distancias muy diferentes.
- La configuración *twist chair* tiene, en general, distancias altas o muy altas.
- La configuración *twist chair chair* tiene distancias bajas si se exceptúa el fragmento de aluminio.

Si en el estudio introducimos, además, el grado de deformación observamos que:

- La conformación *chair*, que es la más abundante, presenta valores diferentes para el aluminio (de 52 a 104, valor medio 82 (29°)) que para el cobre (de 21 a 70, valor medio 39 (14°)). El antimonio tiene tres fragmentos de valores muy diferentes y el molibdeno sólo uno de 49 (17°). El resto de metales estudiados no tiene esta configuración. El valor medio para la conformación *chair* es 57 (20°).
- La configuración *boat chair* está presente en cuatro metales: el aluminio, titanio y zirconio, con valores de deformaciones muy parecidos: 104, 78 y 94, respectivamente, y el molibdeno, que tiene dos estructuras muy deformadas: 319 y 357 (se trata de un caso excepcional, ya que el siguiente valor más alto de deformación para la muestra estudiada es 165). El valor medio de la deformación para la *boat chair*, excluyendo a las dos del molibdeno es de 91 (32°).
- La configuración *boat* está presente en todos los metales estudiados excepto en el molibdeno. El elemento que más tiene es el titanio, cuyos valores varían entre 88 y 161, valor medio, 136 (48°). El resto de estructuras también están muy deformadas, siendo los valores más bajos 78 para la de zirconio y 81 para la de cobre. El estaño tiene una sola de valor 155 y el aluminio otra de 165. El antimonio tiene tres que varían entre 104 y 152. El valor medio de la deformación es 128 (45°).

- Las cinco configuraciones *twist chair* para el aluminio varían entre 21 y 64, valor medio 43 (15°). Las restantes configuraciones de antimonio (2), estaño (4) y molibdeno (1) presentan valores muy similares, entre 58 y 78. El valor medio para todas las estructuras es 58 (20°).
- Las cuatro configuraciones *twist chair chair* para el aluminio varían entre 51 y 120, valor medio 80 (28°) y las tres de estaño entre 81 y 132, valor medio, 114 (40°). Además presenta una de antimonio (62) y otra de molibdeno (109). El valor medio de todas las estructuras es 92 (33°).
- Las ocho estructuras *sofa* (4 de zirconio, 3 de titanio y 1 de cobre) tienen los valores de deformaciones más regulares de todo el estudio variando entre 74 y 85. El valor medio es de 77 (27°).
- La *boat boat* presenta sólo tres estructuras: cobre (54), molibdeno (55) y estaño (119). Dado el bajo número de elementos de la muestra, no podemos extraer conclusiones.
- La *chair chair* también presenta tres estructuras: antimonio (62), molibdeno (66) y titanio (154). Tampoco damos conclusión alguna.

Como resumen de todo lo anterior mostramos la Tabla 21 en la que, entre paréntesis, se recoge el número de conformaciones presentes en el estudio:

	Al(19)	Ti(16)	Cu(12)	Sb(10)	Sn(9)	Zr(8)	Mo(7)	Valor medio def.	Deform. (°)
C (17)	82 (4)	-	39 (9)	80 (3)	-	-	49 (1)	57	20
BC (16)	104 (5)	78 (6)	-	-	-	94 (3)	338 (2)	91*	32
B (13)	165 (1)	136 (6)	81 (1)	123 (3)	155 (1)	78 (1)	-	128	45
TC (12)	43 (5)	-	-	63 (2)	73 (4)	-	58 (1)	58	20
TCC (9)	80 (4)	-	-	62 (1)	114 (3)	-	109 (1)	92	33
S (8)	-	76 (3)	78 (1)	-	-	78 (4)	-	77	27
BB (3)	-	-	54 (1)	-	119 (1)	-	55 (1)	--	--
CC (3)	-	154 (1)	-	62 (1)	-	-	66 (1)	--	--
Valor medio def.	82	104	47	86	101	84	145 (66)*	--	--
Deform. (°)	29°	36°	16°	30°	35°	30°	51° (23°)*	--	--

* Se excluyen los dos valores excepcionalmente altos de molibdeno

La conclusión más importante es que la estructura más abundante es la *chair* que, además, es la menos deformada, 20°. El metal que presenta menor deformación es el cobre, 16°, siendo también la configuración *chair* la más abundante en este metal.

III.4.3.- Distancias P–O

Para realizar el estudio de las distancias P–O utilizaremos los datos de Allen *et al.*⁵⁵ que, para compuestos con funciones similares a la nuestra, asigna a la distancia P=O un valor medio de 1.500 Å y la distancia P–O un valor medio de 1.585 Å.

Las distancias de los compuestos seleccionados se recogen en la Tabla 22 (ver página siguiente).

De la observación de las mismas podemos deducir, para las cuatro distancias correspondientes a cada fragmento, que en el:

- aluminio dos de los compuestos tienen las cuatro distancias iguales (1.507 y 1.513 Å) y las de los fragmentos restantes son similares. Sus valores varían entre 1.491 y 1.531 Å, con un valor medio de 1.516 Å.
- titanio todas son muy parecidas, lo que se refleja en el estrecho intervalo de variación: 1.512 → 1.526 Å. Valor medio, 1.520 Å.
- cobre hay tres fragmentos con distancias muy bajas (1.433, 1.437 y 1.448 Å). Otro fragmento tiene distancias iguales dos a dos, una de valor bajo (1.467 Å) y otra de 1.521 Å. Los restantes fragmentos tienen valores medios muy similares, entre 1.505 y 1.515 Å. El valor medio para todas las distancias es 1.491 Å.
- antimonio las distancias son parecidas y algo más altas que las anteriores, variando entre 1.521 y 1.551 Å, con un valor medio de 1.538 Å.
- estaño tiene distancias que varían gradualmente entre 1.508 y 1.539 Å, con un valor medio de 1.513 Å.
- zirconio todas las distancias son bastante parecidas (puede influir el hecho de que se trata de un solo compuesto con 8 fragmentos). El intervalo de variación es pequeño: 1.516 → 1.532 Å, y el valor medio, 1.525 Å.
- molibdeno tiene cuatro fragmentos con la misma distancia, 1.598 Å (el valor más elevado, con mucho, de todos los medidos), pertenecientes al compuesto de *refcode* SIRCEB, y tres fragmentos de distancias medias variadas: 1.477, 1.494 y 1.512 Å. El valor medio es 1.553 Å.

De todo lo anterior deducimos que el orden de mayor a menor distancia P–O es: molibdeno >> antimonio > zirconio > titanio > aluminio > estaño >> cobre.

El molibdeno es el único metal que presenta las distancias con un valor intermedio entre las correspondientes al enlace P=O (1.500 Å) y al P–O (1.585 Å). Los demás compuestos tienen las distancias más cercanas al doble enlace.

Tabla 22.- Distancias P–O

Aluminio		Titanio		Cobre		Antimonio		Estaño		Zirconio		Molibdeno	
1.538	1.541	1.516	1.509	1.510	1.523	1.542	1.546	1.533	1.530	1.536	1.547	1.593	1.595
1.541	1.538	1.509	1.516	1.518	1.508	1.546	1.542	1.530	1.533	1.517	1.528	1.602	1.603
1.514	1.509	1.518	1.516	1.446	1.450	1.530	1.539	1.523	1.520	1.531	1.533	1.603	1.593
1.509	1.514	1.516	1.518	1.426	1.424	1.539	1.530	1.519	1.520	1.516	1.515	1.595	1.602
1.513	1.513	1.509	1.517	1.434	1.462	1.539	1.547	1.509	1.513	1.523	1.523	1.603	1.593
1.513	1.513	1.517	1.509	1.432	1.463	1.547	1.539	1.513	1.509	1.503	1.515	1.595	1.602
1.512	1.505	1.517	1.517	1.507	1.522	1.549	1.528	1.552	1.550	1.531	1.523	1.603	1.602
1.505	1.512	1.517	1.517	1.522	1.507	1.531	1.526	1.521	1.532	1.516	1.503	1.595	1.593
1.528	1.523	1.508	1.508	1.521	1.521	1.528	1.525	1.503	1.503	1.535	1.547	1.518	1.516
1.523	1.528	1.544	1.544	1.508	1.508	1.518	1.513	1.523	1.523	1.512	1.528	1.505	1.510
1.549	1.533	1.506	1.501	1.521	1.507	1.533	1.526	1.508	1.478	1.536	1.535	1.487	1.466
1.523	1.521	1.534	1.532	1.507	1.521	1.522	1.523	1.519	1.496	1.517	1.512	1.466	1.487
1.521	1.523	1.508	1.508	1.521	1.467	1.546	1.536	1.516	1.515	1.528	1.512	1.486	1.501
1.533	1.549	1.544	1.544	1.467	1.521	1.536	1.546	1.528	1.472	1.547	1.535	1.501	1.486
1.523	1.533	1.506	1.510	1.503	1.506	1.543	1.539	1.484	1.492	1.512	1.517		
1.533	1.523	1.534	1.526	1.506	1.503	1.539	1.543	1.492	1.484	1.535	1.536		
1.534	1.523	1.501	1.523	1.519	1.498	1.552	1.552	1.496	1.512				
1.480	1.482	1.532	1.510	1.498	1.519	1.550	1.550	1.512	1.496				
1.522	1.542	1.508	1.508	1.518	1.496	1.539	1.552						
1.496	1.482	1.544	1.544	1.496	1.518	1.552	1.539						
1.517	1.523	1.544	1.508	1.431	1.435								
1.521	1.542	1.508	1.544	1.435	1.431								
1.548	1.532	1.544	1.544	1.511	1.487								
1.496	1.480	1.508	1.508	1.487	1.511								
1.517	1.534	1.544	1.544										
1.518	1.532	1.508	1.508										
1.521	1.552	1.526	1.532										
1.518	1.548	1.510	1.501										
1.491	1.494	1.532	1.534										
1.494	1.491	1.501	1.506										
1.501	1.495	1.526	1.534										
1.495	1.501	1.510	1.506										
1.512	1.508												
1.508	1.512												
1.502	1.506												
1.506	1.502												
1.507	1.507												
1.507	1.507												

III.4.4.- Distancias M–O

Las distancias de los compuestos seleccionados se recogen en la Tabla 23 (ver página siguiente).

De la observación de las mismas podemos deducir, para las cuatro distancias correspondientes a cada fragmento, que en el:

- aluminio son muy similares. Sus valores varían entre 1.772 y 1.908 Å, con un valor medio de 1.802 Å.
- titanio todas son muy parecidas, lo que se refleja en el estrecho intervalo de variación: 1.973 → 2.038 Å. Valor medio, 1.992 Å.
- cobre las distancias son muy diferentes dos a dos. El intervalo de variación es muy amplio: 1.823 → 2.157 Å. Valor medio, 1.954 Å.
- antimonio los valores son, con alguna excepción, bastante parecidos. El intervalo varía entre 1.893 y 2.184 Å, con un valor medio de 2.054 Å.
- estaño todos los valores son muy altos. El intervalo oscila entre 2.079 y 2.219 Å, con un valor medio de 2.122 Å.
- zirconio todos los valores son prácticamente iguales (puede influir, de nuevo, el hecho de que se trata de un solo compuesto con 8 fragmentos). El intervalo de variación es pequeño: 2.098 → 2.104 Å, y el valor medio, 2.102 Å.
- molibdeno los cuatro fragmentos de uno de los compuestos son casi iguales (1.991 Å). Los otros tres, correspondientes a tres compuestos distintos, son diferentes y más altos: 2.067 → 2.195 Å. El valor medio es 2.059 Å.

De todo lo anterior deducimos que el orden de mayor a menor distancia M-O es:
estaño > zirconio > molibdeno > antimonio > titanio > cobre > aluminio.

En el estudio correspondiente a los fosfonatos se obtuvieron los siguientes datos:

- estaño, 2.143 Å (ahora 2.122 Å, valor muy parecido)
- cobre 2.077 Å, valor mucho mayor que en los fosfinatos: 1.954 Å
- antimonio: 2.016 Å, menor que en los fosfinatos, 2.054 Å.

Conclusión: en los tres metales que podemos comparar entre fosfonatos y fosfinatos, la distancia M–O se mantiene para el estaño, baja fuertemente para el cobre y sube ligeramente para el antimonio.

Tabla 23.- Distancias M–O

Aluminio		Titanio		Cobre		Antimonio		Estaño		Zirconio		Molibdeno	
1.730	1.715	2.040	2.036	1.918	1.730	2.132	2.100	2.115	2.162	2.058	2.147	1.988	1.998
1.715	1.730	2.036	2.040	1.930	1.715	2.100	2.132	2.162	2.115	2.073	2.126	1.988	1.990
1.741	1.708	2.023	2.023	1.999	1.741	2.214	2.113	2.127	2.091	2.070	2.149	1.988	1.990
1.708	1.741	2.041	2.041	2.010	1.708	2.113	2.114	2.039	2.120	2.061	2.117	1.988	1.988
1.755	1.777	2.040	2.040	2.014	1.755	2.004	2.014	2.101	2.144	2.067	2.148	1.988	1.990
1.777	1.755	2.036	2.036	1.986	1.777	2.014	2.004	2.144	2.101	2.061	2.117	1.998	1.988
1.781	1.795	2.023	2.041	1.918	1.781	2.085	2.070	2.056	2.104	2.070	2.149	1.988	1.998
1.795	1.781	2.041	2.023	1.916	1.795	2.098	2.119	2.082	2.075	2.067	2.148	1.998	1.988
1.889	1.889	2.014	1.933	1.918	1.889	2.152	2.194	2.109	2.105	2.073	2.140	2.195	2.206
1.889	1.889	2.016	1.934	1.926	1.889	2.170	2.155	2.105	2.109	2.073	2.126	2.184	2.195
1.770	1.889	2.027	1.940	1.945	1.770	2.140	2.215	2.078	2.103	2.058	2.147	2.104	2.271
1.775	1.870	2.034	1.940	1.931	1.775	2.170	2.213	2.178	2.122	2.073	2.140	2.271	2.104
1.870	1.775	2.014	1.933	1.955	2.311	1.775	2.014	2.094	2.089	2.126	2.073	2.047	2.088
1.889	1.770	2.015	1.935	2.311	1.955	1.770	2.015	2.123	2.154	2.140	2.073	2.088	2.047
1.779	1.775	2.027	1.940	1.931	1.951	1.775	2.027	2.113	2.110	2.140	2.073		
1.775	1.779	2.016	1.940	1.951	1.931	1.779	2.016	2.110	2.113	2.147	2.058		
1.743	1.739	2.034	1.940	1.939	1.764	2.026	2.011	2.210	2.229				
1.762	1.763	2.016	1.940	1.964	1.939	2.026	2.011	2.229	2.210				
1.734	1.763	2.016	1.934	1.931	1.984	2.004	1.999						
1.727	1.757	2.015	1.935	1.984	1.931	1.999	2.004						
1.762	1.752	1.932	2.016	2.119	2.131								
1.748	1.727	1.932	2.014	2.131	2.119								
1.756	1.762	1.932	2.014	1.979	2.336								
1.739	1.743	1.934	2.015	2.336	1.979								
1.762	1.763	1.932	2.016										
1.743	1.739	1.934	2.015										
1.752	1.763	1.941	2.016										
1.734	1.756	1.941	2.034										
1.860	1.943	1.9471	2.034										
1.943	1.860	1.937	2.027										
1.927	1.839	1.941	2.016										
1.839	1.927	1.937	2.027										
1.889	1.906												
1.906	1.889												
1.896	1.891												
1.891	1.896												
1.900	1.917												
1.917	1.900												

