



Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  [http://cat.creativecommons.org/?page\\_id=184](http://cat.creativecommons.org/?page_id=184)

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



Universitat Autònoma  
de Barcelona

## TESI DOCTORAL

Macrocicles que contenen la unitat 2,2'-bipiridina:  
síntesi i estudis de complexació

Silvia Jurado Hidalgo

Director: Dr. Lluís Escriche Martínez

PROGRAMA DE DOCTORAT EN QUÍMICA

Departament de Química

Facultat de Ciències

2015



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per Silvia Jurado Hidalgo.

Silvia Jurado Hidalgo

Vist i plau,

Dr. Lluís Escriche Martínez

Bellaterra, 2 de desembre de 2015



## **Agraïments**

Al Dr. Lluís Escriche i al Dr. Jaume Casabó, per haver-me acollit dins del seu grup d'investigació.

Als diferents serveis científico-tècnics que s'han fet servir per la realització d'aquest treball.

Al Dr. Carlos Jaime, de la Universitat Autònoma de Barcelona, i al Dr. Elies Molins de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, per les seves col·laboracions en el present treball.



Als meus pares, i a tu, Dani.





## Sumari

Llista d'abreujaments	11
<b>CAPÍTOL I: INTRODUCCIÓ</b>	<b>13</b>
<b>1 COMPOSTOS MACROCÍCLICS</b>	<b>17</b>
1.2 BREU RESSENYA HISTÒRICA	17
<b>2 LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR</b>	<b>21</b>
<b>3 ANTECEDENTS DEL GRUP DE RECERCA</b>	<b>23</b>
<b>4 ESTUDI BIBLIOGRÀFIC</b>	<b>27</b>
4.1 DESCRIPCIÓ DE L'ESTUDI	27
4.2 LA UNITAT 2-2'-BIPIRIDINA	27
4.3 MACROCICLES QUE INCORPOREN LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA	29
4.3.1 Azamacrocicles biperidínics	29
4.3.2 Oxamacrocicles biperidínics	31
4.3.3 Tiamacrocicles biperidínics	33
4.3.4 Altres macrocicles que incorporen la 2,2'-biperidina	34
4.3.4 Propietats i aplicacions	35
4.4 CONCLUSIONS DE L'ESTUDI BIBLIOGRÀFIC	36
<b>5 OBJECTIUS</b>	<b>37</b>
<b>CAPÍTOL II: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE L·LIGANDS</b>	<b>39</b>
<b>1 SÍNTESI DE MACROCICLES</b>	<b>43</b>
1.1 OBTENCIÓ DE MACROCICLES AMB PONTS TIOÈTER	45
<b>2 L·LIGANDS AMB LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA SUBSTITUÏDA EN LES POSICIONS 6,6'</b>	<b>46</b>
2.1 PRECURSORS. VIA 1	46
2.2 PRECURSORS. VIA 2	48

2.3	LLIGANDS L1 I L2	49
2.4	LLIGAND L3	50
2.5	ESTUDI PER RMN DELS LLIGANDS L1, L2 I L3	51
<b>CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS</b>		<b>63</b>
<b>1</b>	<b>COMPLEXOS AMB ELS LLIGANDS QUE INCORPOREN LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA SUBSTITUÏDA EN LES POSICIONS 6,6'</b>	<b>67</b>
1.1	CONSIDERACIONS INICIALS	67
1.2	COMPLEXOS DE Fe(II)	68
1.3	COMPLEXOS DE Cu(II)	110
1.4	COMPLEXOS DE Ni(II)	117
<b>CAPÍTOL IV: CONCLUSIONS</b>		<b>133</b>
<b>1</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>137</b>
1.1	CAPÍTOL II: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LLIGANDS	137
1.2	CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS	138
<b>CAPÍTOL V: EXPERIMENTAL</b>		<b>141</b>
<b>1</b>	<b>INSTRUMENTACIÓ I TÈCNiques EMPRADES</b>	<b>145</b>
<b>2</b>	<b>REACTIUS COMERCIALS I DISSOLVENTS</b>	<b>146</b>
<b>3</b>	<b>PRECAUCIONS</b>	<b>146</b>
<b>4</b>	<b>SÍNTESI DE LLIGANDS</b>	<b>147</b>
4.1	SÍNTESI DE PRECURSORS	147
4.1.1	2-Bromo-6-picolina	147
4.1.2	6,6'-Dimetil-2,2'-bipiridina	147
4.1.3	6,6'-bis[[trimetilsilil]metil]-2,2'-bipiridina	148
4.1.4	6,6'-Bis(bromometil)-2,2'-bipiridina	148
4.2	SÍNTESI DE LLIGANDS	149

	4.2.1	L1   L2	149
	4.2.2	L3	151
<b>5</b>	<b>SÍNTESI DE COMPLEXOS</b>		<b>152</b>
5.1	COMPLEXOS DE Fe(II)		152
	5.1.1	C1: $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	152
	5.1.2	C2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$	153
	5.1.3	C3: $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$	153
	5.1.4	C4: $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$	154
5.2	COMPLEXOS DE Cu(II)		154
	5.2.1	C5: $[\text{Cu}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	154
	5.2.2	C6: $[\text{Cu}(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$	155
5.3	COMPLEXOS DE Ni(II)		156
	5.3.1	C7: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	156
	5.3.2	C8: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$	156
	5.3.3	C9: $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$	157
	5.3.4	C10: $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$	157
	5.3.5	C11: $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	158
<b>APÈNDIX I: ESPECTRES</b>			<b>159</b>
<b>APÈNDIX II: DADES ESTRUCTURALS</b>			<b>197</b>



## Llista d'abreujaments

### En espectres d'infraroig (IR):

i	intensa	pi	poc intensa
im	intensitat mitja	mi	molt intensa

### En espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN):

s	singlet
d	doblet
t	triplet
dd	doble doblet
dt	doble triplet
m	multiplet
$^nJ_{AB}$	constant d'acoblament entre els àtoms A i B a n enllaços (n=1, 2, 3)
$^1H$	protó
NM	
$^{13}C$	carboni
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple-quantum coherence</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
NOE	<i>nuclear Overhauser effect</i>
NOESY	<i>nuclear Overhauser effect spectroscopy</i>
$\delta$	desplaçament químic
ppm	parts per milió
$CDCl_3$	cloroform deuterat
$CD_3CN$	acetonitril deuterat
$(CD_3)_2CO$	acetona deuterada

### En espectres electrònics (UV-VIS):

$\epsilon$	coeficient d'extinció molar
$\lambda$	longitud d'ona
nm	nanòmetres

### En espectroscòpia de masses:

IQ	ionització química
IE	impacte electrònic
ESI	<i>electrospray ionization</i>
$m/z$	relació massa/càrrega

Altres:

DMF	dimetil formamida	THF	tetrahidrofurà
Ph	grup fenil	PPh	fenilfosfina
PPh <sub>2</sub>	difenilfosfina	Me	grup metil
PVC	clorur de polivinil	Bipy	2,2'-bipiridina
Py	piridina		

# **CAPÍTOL I: INTRODUCCIÓ**





1	COMPOSTOS MACROCÍCLICS	17
1.2	BREU RESSENYA HISTÒRICA	17
2	LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	21
3	ANTECEDENTS DEL GRUP DE RECERCA	23
4	ESTUDI BIBLIOGRÀFIC	27
4.1	DESCRIPCIÓ DE L'ESTUDI	27
4.2	LA UNITAT 2-2'-BIPYRIDINA	27
4.3	MACROCICLES QUE INCORPOREN LA UNITAT 2,2'-BIPYRIDINA	29
4.3.1	AZAMACROCICLES BIPYRIDÍNICS	29
4.3.2	OXAMACROCICLES BIPYRIDÍNICS	31
4.3.3	TIAMACROCICLES BIPYRIDÍNICS	33
4.3.4	ALTRES MACROCICLES QUE INCORPOREN LA 2,2'-BIPYRIDINA	34
4.3.5	PROPIETATS I APLICACIONS	35
4.4	CONCLUSIONS DE L'ESTUDI BIBLIOGRÀFIC	36
5	OBJECTIUS	37



# 1 COMPOSTOS MACROCÍCLICS

Existeixen diferents definicions de macrocicle. Per exemple, la IUPAC defineix macrocicle com "una macromolècula cíclica o una porció cíclica macromolecular d'una molècula".<sup>1</sup> Però en química de coordinació s'acostuma a acotar més la definició de macrocicle, considerant-lo com una molècula cíclica de més de vuit baules, amb tres o més potencials àtoms donadors que es poden coordinar a un centre metàl·lic. És aquesta definició la que pren més rellevància pel present treball.

## 1.2 BREU RESSENYA HISTÒRICA

L'any 1967 en Charles Pedersen, que va rebre el premi Nobel de Química l'any 1987, va descobrir de manera fortuïta el primer èter corona sintètic. Va ser el *dibenzo-18-crown-6*, i el va aïllar com a subproducte d'una reacció quan volia sintetitzar un compost totalment diferent. Al poc temps, ja havia sintetitzat tota una família d'èters corona, donat que va veure que aquests formaven complexos estables amb ions d'elements alcalins, alcalinoterris i amb l'ió amoni.<sup>2</sup>

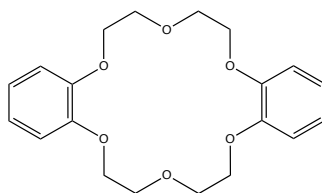


Figura 1. 1 *Dibenzo-18-crown-6*.

La selectivitat dels complexos formats pels èters corona i els cations dels metalls alcalins depèn, en bona mesura, de la grandària de l'anell macrocíclic. És a dir, com més encabit estigui el catió, més estable és el complex. Tot i que també hi ha altres efectes importants com poden ser les energies de solvatació i dessolvatació del mateix catió i altres efectes del solvent emprat.

---

<sup>1</sup> IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book).

<sup>2</sup> C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.

Avui en dia, es considera aquest descobriment l'inici de l'anomenada química dels compostos macrocíclics.

Els èters corona, també coneguts com a oxamacrocicles, i els seus complexos, es van fer servir en diferents àrees de la química i la bioquímica, produint notables avenços en el camp de la modelització biològica,<sup>3</sup> la catàlisi homogènia,<sup>4</sup> la síntesi orgànica<sup>5</sup> i la identificació (o separació) selectiva d'espècies iòniques i moleculars.<sup>6</sup>

Poc després dels primers treballs de Pedersen, Jean-Marie Lehn, va dissenyar uns receptors que poden considerar-se com els anàlegs tridimensionals dels èters corona i que va anomenar criptands.<sup>7</sup>

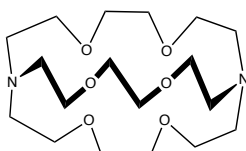


Figura I. 2 [2,2,2] criptand.

Lehn estava interessat en els processos que tenen lloc en el sistema nerviós, en particular, en el fet que els esdeveniments elèctrics en les cèl·lules nervioses depenen de canvis en la distribució de  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  a través de la membrana. En el mateix període, altres grups d'investigació van establir que alguns macrocicles antibiòtics naturals (nonactina i valinomicina) tenien habilitat complexant enfront metalls alcalins. Així doncs, quan Pedersen va publicar les propietats complexants dels èters corona, Lehn es va adonar que el reconeixement dels cations alcalins seria més eficient si el lligand tingués una cavitat esfèrica (3D), i no pas una cavitat circular (2D) com els èters corona, envoltant el catió.<sup>8</sup> Va ser aquesta idea la que va conduir a la síntesi del primer criptand (Figura I. 1).

<sup>3</sup> J. Rebek, R.V. Wattle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4853.

<sup>4</sup> J. M. Lehn, *Chem. Res.*, **1978**, 11, 49.

<sup>5</sup> S. T. Jolley, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.*, **1982**, 19, 3.

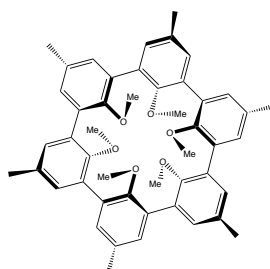
<sup>6</sup> E. Luboch, A. Cygam, J. F. Biernat, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 4101.

<sup>7</sup> (a) B. Dietrich, J. -M. Lehn, J. -P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 34, 2885-2888. (b) B. Dietrich, J. -M. Lehn, J. -P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 34, 2889-2892.

<sup>8</sup> J. -M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89-112.

Jean-Marie Lehn va rebre el premi Nobel de Química, junt amb Charles Pedersen, l'any 1987, tal com s'ha comentat anteriorment. Juntament amb ells, també va ser guardonat en Donald Cram.

En 1977, en Donald Cram va definir la relació amfitrió-hoste (host-guest).<sup>9</sup> També, va dissenyar uns receptors que eren rígids fins i tot, en solució, i que estaven preorganitzats, als que va anomenar esferands. El primer esferand<sup>10</sup> que va sintetitzar imposava una disposició octaèdrica dels oxígens dins la cavitat macrocíclica.



**Figura 1. 3** Esferand sintetitzat per Cram.

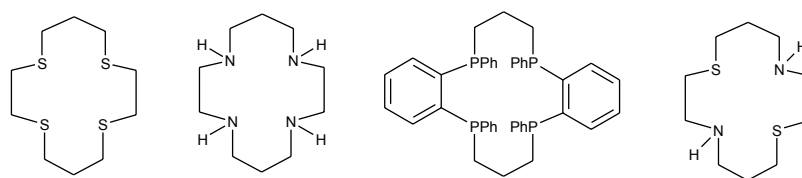
Paral·lelament al desenvolupament dels oxamacrocicles, molts investigadors es van proposar estendre l'àmbit d'acció de la química macrocíclica a ions metàl·lics de transició. El seu caràcter més tou, segons la teoria de Pearson,<sup>11</sup> obligava a substituir les funcions donadores de tipus èter per altres més afins, com ara les amines, els tioèters o el fòsfor.<sup>12</sup> Així, es van originar noves famílies de lligands macrocíclics com els azamacrocicles, els tiamacrocicles, els fosfamacrocicles o macrocicles amb conjunts donadors mixtes, tal com es mostra a la següent figura.

<sup>9</sup> E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madam, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2564-2571.

<sup>10</sup> D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 22, 6752-6754

<sup>11</sup> R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*. Nova York: Van Nostrand-Reinhold, **1973**.

<sup>12</sup> R. M. Izatt, J. J. Christensen, *Progress in macrocycle chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons, **1979**.



**Figura 1. 4** Exemples de tiamacrocicles, azamacrocicles, fosfamacrocicles i macrocicles amb conjunts donadors mixtes.

L'interès que motivava el desenvolupament d'aquests estudis era per una banda, la modelització de coneguts sistemes biològics que incorporen macrocicles naturals i metalls de transició, com els grups hemo, la clorofil·la o la vitamina B12; i per una altra, la detecció i/o transport selectiu de ions metàl·lics de transició.

Contràriament al que s'observa en el cas dels ions alcalins i alcalinoterris, la modulació del volum de la cavitat interna del macrocicle no és suficient per aconseguir la selectivitat entre els diferents ions dels metalls de transició, degut al seu gran nombre i a la petita variació del radi entre alguns d'ells.<sup>13</sup> No obstant això, els metalls de transició es caracteritzen per una major direccionalitat dels enllaços i una major variació del caràcter dur-tou, i són aquestes característiques les que permeten dissenyar macrocicles selectius a uns determinats cations metàl·lics.

Les propietats coordinants d'un macrocicle venen donades bàsicament per dos tipus d'efectes:

**1) Efectes electrònics:** controlats pel tipus d'àtoms donadors inclosos en el macrocicle. El caràcter coordinant (dur o tou) regula el tipus d'interacció entre el macrocicle i l'espècie coordinada.

**2) Efectes estructurals i configuracionals:** determinats per la mida de la cavitat macrocíclica, la seva rigidesa, i l'orientació dels diferents àtoms donadors del macrocicle. L'estratègia d'adaptació de l'estructura del lligand a la geometria del substrat és coneguda com preorganització del compost macrocíclic.

<sup>13</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 9<sup>a</sup> ed. Nova York: Interscience Publishers, 1984.

## 2 LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

En 1978, Jean-Marie Lehn va introduir el concepte modern de química supramolecular, definint-la com "química de les associacions moleculars i dels enllaços intermoleculars".<sup>8</sup> Al 2002, va donar-li un caràcter més funcional: "la química supramolecular té com a objectiu el desenvolupament de sistemes químics altament complexos a partir de la interacció dels seus components mitjançant forces intermoleculars no covalents".<sup>14</sup>

Inicialment, doncs, es va definir la química supramolecular en termes d'interaccions no covalents entre un amfitrió (o receptor) i un hoste (o substrat).<sup>15</sup> Tot i que, la química supramolecular moderna, no es centra només en els sistemes amfitrió-hoste.

Encara que avui en dia existeixen diferents definicions, es pot dir que la química supramolecular estudia com les molècules interactuen entre elles.

Es reconeixen tres funcionalitats bàsiques de les supramolècules: reconeixement molecular, transformació i transport.

**Reconeixement molecular:** s'entén per reconeixement molecular el fet que una molècula, denominada receptor, interaccioni més fortament amb algunes espècies químiques, denominades substrats, que amb d'altres. Aquesta interacció ha de ser selectiva i específica entre receptor i substrat.

La formació d'una entitat supramolecular no implica necessàriament el reconeixement químic. Perquè i hagi reconeixement químic entre el receptor i el substrat que formaran l'entitat supramolecular, s'han de donar certes condicions ben definides:<sup>16</sup>

- Complementarietat de formes i grandàries: és a dir, l'existència complementària de concavitats i convexitats en el receptor i el substrat. No sempre el receptor té una conformació adient en el seu estat fonamental per interaccionar amb el substrat, però moltes vegades pot modificar-la per adaptar-s'hi. Si la conformació en l'estat fonamental és l'adient, es diu que el receptor està preorganitzat. La preorganització és garantia d'una bona complementarietat.

<sup>14</sup> J. -M. Lehn, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, USA, **2002**, 4763-4768.

<sup>15</sup> J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, **2009**, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd.

<sup>16</sup> J. Casabó, *Memorias de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona*, Tercera época, **2004**.



- Complementarietat d'interaccions entre receptor i substrat: és a dir, centres positius i negatius, centres donadors i acceptors, àcids i bàsics, etc. El centres d'enllaç d'un bon receptor convergeixen vers els centres actius i complementaris del substrat.
- Superfície de contacte suficientment gran i centres d'interacció suficients entre el receptor i el substrat; alhora que les forces entre ambdós han de ser suficientment fortes.

**Transformació:** si el receptor, a més d'enllaçar-se amb el substrat, presenta centres reactius davant d'ell, la formació de la supramolècula pot induir reaccions químiques i transformacions específiques en el substrat.

**Transport:** un receptor pot fer el transport d'un substrat a través d'una membrana, quan s'enllacen generant una entitat supramolecular.

Les membranes de transport assistit són els dispositius bàsics més emprats en les aplicacions de les funcions supramoleculares. En el transport assistit per un receptor, en una membrana d'aquesta naturalesa, hi ha d'haver reconeixement químic del receptor envers el substrat, però l'enllaç entre els dos no pot ser gaire fort, ja que la supramolècula a de dissociar-se en una de les interfases per lliurar el substrat i deixar lliure el receptor dins la membrana per continuar el cicle de transport.

Tota aplicació de la química supramolecular està lligada a una o més d'aquestes funcionalitats bàsiques.

### 3 ANTECEDENTS DEL GRUP DE RECERCA

El nombre d'estudis realitzats dins del camp dels macrocicles amb àtoms donadors tous, com el sofre o el fòsfor,<sup>17</sup> és molt inferior en comparació amb els macrocicles que contenen àtoms donadors més durs com l'oxigen o el nitrogen. El motiu d'aquest baix nombre de publicacions relacionades amb tia- i fosfamacrocicles el podem atribuir al fet que per obtenir-los cal emprar tiols i fosfines, uns productes de difícil manipulació, tòxics i que s'oxiden fàcilment; especialment en el cas de les fosfines que, a més, en molts casos, són extremadament pirofòriques.

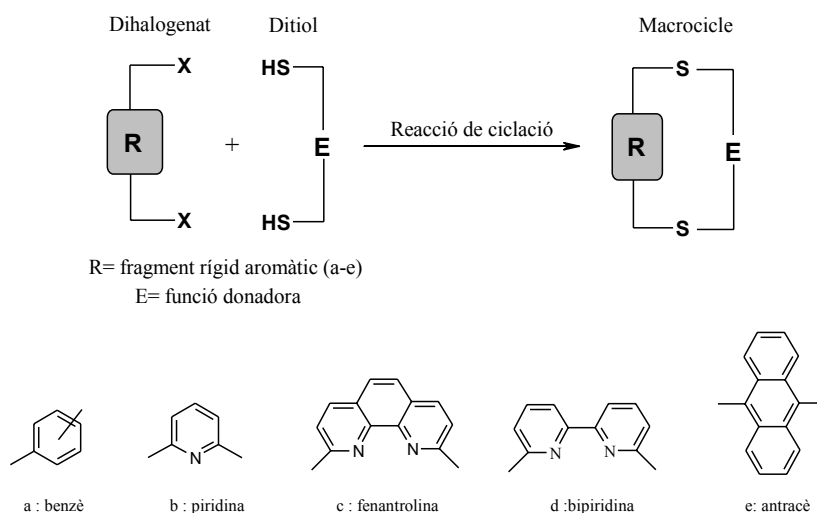
Una de les línies del grup de recerca, en el marc del qual s'ha desenvolupat aquest treball, és la síntesi i l'estudi de la capacitat complexant de macrocicles amb conjunts mixtes d'àtoms donadors. En termes generals, els lligands macrocíclics sintetitzats pel grup de recerca es poden dividir en dos grans blocs.

Els macrocicles englobats en el primer bloc,<sup>18</sup> presenten una estructura bàsica formada per dos ponts tioèter, un fragment aromàtic **R** i una funció donadora **E**, i s'obtenen per reaccions de

<sup>17</sup> (a) G. A. Melson, *Coordination Chemistry of macrocyclic compounds*, 1979, Nova York: Plenum Press. (b) A. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 1183.

<sup>18</sup> (a) J. Casabo, L. Mestres, Ll. Escriche, Ll.; F. Teixidor, C. Perez-Jimenez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 8, 1969-1971. (b) J. C. Lockhart, D. P. Mousley, M. N. S. Hill, N. P. Tomkinson, F. Teixidor, M. P. Almajano, Ll. Escriche, J. Casabo, R. Sillanpaa, R. Kivekas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 19, 2889-2897. (c) J. C. Lockhart, D. P. Mousley, G. A. Forsyth, F. Teixidor, M. P. Almajano, Ll. Escriche, J. Casabo, R. Sillanpaa, R. Kivekas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1994, 6, 1309-1316. (d) R. Kivekas, R. Sillanpaa, Ll. Escriche, M. P. Almajano, F. Teixidor, J. Casabo, *Acta Crystallogr.*, 1994, C50, 2047-2049. (e) Ll. Escriche, N. Lucena, J. Casabo, F. Teixidor, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Polyhedron*, 1995, 14, 649-654. (f) Ll. Escriche, M. P. Almajano, J. Casabo, F. Teixidor, J. C. Lockhart, G. A. Forsyth, R. Kivekas, M. Sundberg, *Polyhedron*, 1996, 15, 4203-4209. (g) Ll. Escriche, M. Sanz, J. Casabo, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 9, 1739-1743. (h) J. Casabo, Ll. Escriche, S. Alegret, C. Jaime, C. Perez-Jimenez, J. Rius, E. Molins, C. Miravittles, F. Teixidor, L. Mestres, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 1893-1898. (i) J. A. Muñoz, Ll. Escriche, J. Casabo, C. Perez-Jimenez, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 257, 99-104. (j) J. Rosell, Treball de Recerca: *Síntesi i estudi complexant de nous lligands macrocíclics piridínics que incorporen simultàniament centres coordinants de caràcter dur i tou*. Universitat Autònoma de Barcelona, 1998. (k) A. Rovira, Tesi Doctoral: *Síntesi i estudi complexant de nous tetratiomacrocíclics funcionalitzats i els seus derivats macrobíclics*. Universitat Autònoma de Barcelona, 1998. (l) V. Muns, Tesi Doctoral: *Síntesi, caracterització i estudi complexant de tiamacrocíclics 1-10-fenantrolínics, 2,2'-bipiridínics i 9,10-antracènics*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2001. (m) M. de Miguel, Tesi Doctoral: *Nous macrocicles amb nitrogen, sofre i fòsfor com a àtoms donadors. Preparació i estudi de les propietats complexants*. Universitat Autònoma de Barcelona, 2005. (n) M. Arca, A. Blake, J. Casabo, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, R. Kivekas, V. Muns, M. Schroder, G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 8, 1180-

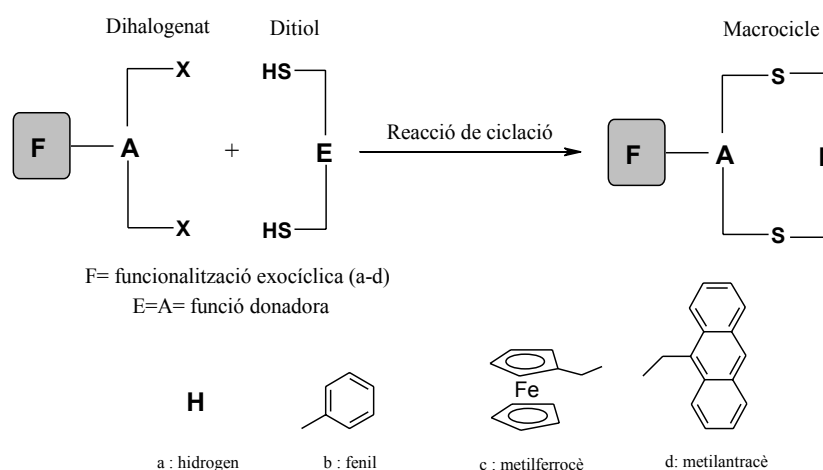
ciclació entre diferents ditiols i dihalogenats. La variació de la funció donadora **E** permet modular el caràcter dur-tou del macrocicle, i la modificació del fragment aromàtic **R** permet modular la rigidesa del macrocicle, i fins i tot, introduir alguna funció donadora addicional pròpia d'aquest fragment. Els estudis realitzats s'han centrat essencialment en cinc famílies de compostos classificades en funció de com el fragment rígid aromàtic **R**: de tipus benzènic, piridínic, fenantrolínic, bipiridínic o antracènic. Aquests macrocicles es troben representats l'Esquema I. 1.



**Esquema I. 1** Estructura bàsica dels lligands macrocíclics pertanyents al primer bloc.

1188. [o] LL. Escriche, J. Casabo, V. Muns, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Polyhedron*, **2006**, 25, 801-808. [p] J. Casabo, LL. Escriche, C. Perez-Jimenez, J. A. Muñoz, F. Teixidor, J. Bausells, A. Errachid, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 320, 63-68. [q] R. Kivekas, J. A. Muñoz, LL. Escriche, J. Casabo, R. Sillanpaa, *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 126-128. [r] A. Tamayo, C. Lodeiro, LL. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, P. González, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 22, 8105-8115. [s] A. Tamayo, LL. Escriche, C. Lodeiro, J. Ribas-Ariño, J. Ribas, B. Covelo, J. Casabó, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 19, 7621-7627. [t] A. Tamayo, J. Casabó, LL. Escriche, C. Lodeiro, B. Covelo, C. D. Brondino, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 3, 1140-1148. [u] M. Arca, G. Azimi, F. Demartin, F. A. Devillanova, LL. Escriche, A. Garau, F. Isaia, R. Kivekas, V. Lippolis, V. Muns, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 7, 2403-2412. [v] A. Blake, J. Casabó, F. A. Devillanova, LL. Escriche, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, R. Kivekas, V. Muns, M. Schroder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, **1999**, 7, 1085-1092.

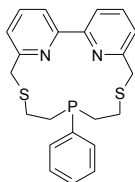
El macrocicles englobats en el segon bloc,<sup>19</sup> no contenen un fragment aromàtic intracíclic, sinó que es funcionalitzen exocíclicament, de manera que el macrocicles perden rigidesa però guanyen en adaptabilitat coordinant i simplicitat sintètica. Dins aquest grup de macrocicles s'han aconseguit sintetitzar diferents lligands que han mostrat interessants propietats electroquímiques o luminescents. Aquests macrocicles es troben representats l'Esquema I. 2.



**Esquema I. 2** Estructura bàsica dels lligands macrocíclics pertanyents al segon bloc.

<sup>19</sup> (a) J. A. Muñoz, Ll. Escriche, J. Casabo, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 947-949. (b) Ll. Escriche, A. Muñoz, R. Kivekas, R. Sillanpaa, J. Casabo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 12, 3258-3263. (c) M. Pla, Tesi Doctoral: *Síntesi i caracterització de macrocicles amb funcionalitzacions alifàtiques i electroquímicament actives*. Universitat Autònoma de Barcelona, **2004**. (d) J. Torrent-Burgues, M. Pla, Ll. Escriche, J. Casabó, A. Errachid, F. Sanz, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2006**, 301, 2, 585-593. (e) I. A. Marques de Oliveira, J. Torrent-Burgues, M. Pla, N. Zine, J. Bausells, Ll. Escriche, J. Casabó, A. Errachid, J. Samitier, *Analyt. Lett.*, **2006**, 39, 8, 1709-1720. (f) I. A. Marques de Oliveira, M. Pla, N. Zine, J. Bausells, Ll. Escriche, J. Casabó, A. Errachid, J. Samitier, *Mat. Sci. Eng. C*, **2006**, 26, 394-398. (g) A. Tamayo, Ll. Escriche, J. Casabó, B. Covelo, C. Lodeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2997-3004. (h) A. Tamayo, B. Pedras, C. Lodeiro, Ll. Escriche, J. Casabó, J. L. Capeiro, B. Covelo, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 19, 7818-7826. (i) A. Tamayo, J. Casabó, Ll. Escriche, P. González, C. Lodeiro, A. C. Rizzi, C. D. Brondino, M. C. G. Passegi, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 14, 5665-5672. (j) H. M. Santos, B. Pedras, A. Tamayo, J. Casabó, Ll. Escriche, B. Covelo, J. L. Caapelo, C. Lodeiro, *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12, 11, 1128-1134.

Es volen destacar particularment els macrocicles sintetitzats que incorporen la 2,2'-bipiridina com grup rígid intracíclic **R**.<sup>18[ol]</sup>



**Figura 1. 5** Lligand bipiridínic sintetitzat anteriorment dins del grup de recerca.

Es va poder sintetitzar amb un rendiment baix, el macrocicle que conté PPh com a funció donadora **E**, obtenint-se complexos amb diferents metalls de transició. A partir d'aquest macrocicle també es va poder estudiar el seu derivat oxidat, és a dir, el macrocicle que conté com a funció donadora **E** el grup P(O)Ph.

La continuació de l'estudi del caràcter complexant dels macrocicles que incorporen la 2,2'-bipiridina com a grup rígid intracíclic, és la motivació del present treball.

## 4 ESTUDI BIBLIOGRÀFIC

### 4.1 DESCRIPCIÓ DE L'ESTUDI

La present recerca bibliogràfica té dos objectius. En primer lloc, es pretén destacar breument aquells trets més remarcables de les propietats químiques de la unitat 2,2'-bipiridina, les quals determinaran la reactivitat i comportament posterior dels compostos que la continguin. En segon lloc, es pretén revisar la seva participació en el camp de la química macrocíclica.

### 4.2 LA UNITAT 2-2'-BIPIRIDINA

Les característiques químiques més remarcables de les bipiridines són les següents: el seu comportament com a base feble, originant usualment espècies monoprotonades,<sup>20</sup> la seva bona capacitat complexant i les propietats singulars fotoluminescents dels seus complexos; especialment el  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{+2}$ .<sup>21</sup> Els estudis sobre aquest darrer compost i els seus derivats es van iniciar a finals de la dècada dels seixanta del segle passat, quan Crosby i col·laboradors<sup>22</sup> van establir-ne les seves propietats luminescents. En 1972, Gafney i Adamson,<sup>23</sup> publicaven un estudi sobre la reactivitat de l'estat excitat triplet d'aquest complex. Es va estudiar l'activitat d'aquest complex com a fotosensibilitzador en el cicle catalític de generació d'hidrogen a partir de la reducció de l'aigua (Esquema I. 3),<sup>24</sup> on prenen part els següents components: el complex  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{+2}$  com a fotosensibilitzador per l'absorció de llum visible; el complex  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{+3}$  com a intermediari en la reducció de l'aigua mitjançant un emmagatzematge d'electrons via forma reduïda; la trietanolamina com a donador d'electrons pel procés de reducció i un catalitzador redox, platí col·loïdal, per facilitar la formació d'hidrogen.

A principis de la dècada dels vuitanta del segle passat, Rubistein i Bard<sup>25</sup> trobaven que la reducció de  $\text{PbO}_2$  per part de l'oxalat, en presència de  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{+2}$ , produïa una emissió

<sup>20</sup> W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem.*, **1969**, 12, 135.

<sup>21</sup> V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 211, 97.

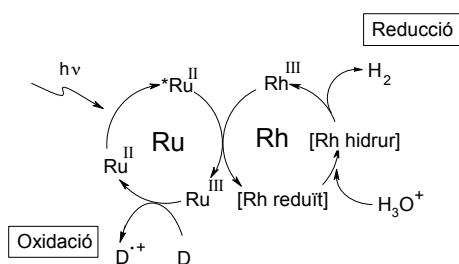
<sup>22</sup> (a) D. M. Klassen, G. A. Crosby, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 1498. (b) G. A. Crosby, R. J. Watts, D. H. W. Carstens, *Science*, **1970**, 170, 1195.

<sup>23</sup> H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 23, 8238.

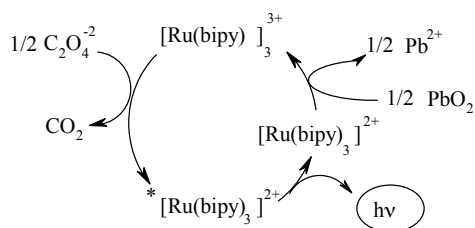
<sup>24</sup> M. Kirch, J. -M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, **1979**, 62, 1345.

<sup>25</sup> I. Rubistein, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 512.

lluminosa; es posava de manifest la seva capacitat per a convertir l'energia lliure d'una reacció que no és luminescent en llum, és a dir, la seva capacitat com a sensibilitzador d'emissió.



**Esquema I. 3** Generació d' $H_2O$  a partir de la reducció de l' $H_2O$ . [D: donador d'electrons (trietanolamina)].



**Esquema I. 4** Reducció de  $PbO_2$  per part de l'oxalat.

Balzani<sup>26</sup> en col·laboració amb Vögtle van assajar la construcció de dendrímers utilitzant la unitat  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ . A més, el fet que la llum pugui ser utilitzada per induir el moviment mecànic de les molècules, va portar a incloure la unitat  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  com a fotosensibilitzador en la construcció de màquines moleculars.<sup>27</sup>

<sup>26</sup> [a] H. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 63. [b] F. Vögtle, H. Plevoets, M. Nieger, G. C. Azellini, A. Credi, L. De Cola, V. De Marchis, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6290.

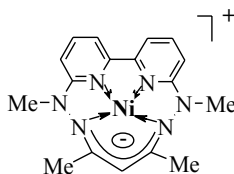
<sup>27</sup> [a] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2411. [b] P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 190.

### 4.3 MACROCILES QUE INCORPOREN LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA

Els primers macrocicles que incorporaven aquesta unitat es van sintetitzar l'any 1972, i eren sistemes de tipus èter i tioèter corona.<sup>28</sup> Posteriorment, a finals dels anys setanta, es va integrar en sistemes cíclics que contenien grups imina o amida. Els macrocicles que incorporen aquesta unitat es s'han classificat en aquest treball en funció dels àtoms donadors que, apart dels dos nitrògens bipiridínics, estan integrats en el macrocicle. Segons aquest criteri, es distingeix entre: azamacrocicles, oxamacrocicles, tiamacrocicles i altres macrocicles bipiridínics.

#### 4.3.1 Azamacrocicles bipiridínics

L'any 1978, Lewis i Wainwright<sup>29</sup> obtenien el complex de la **Figura I. 6**, per ciclació d'una  $\beta$ -diconona amb perclorat de 6,6'-di(n-metilhidrazino)-2,2'-bipiridilníquel (II).



**Figura I. 6** Complex obtingut per Lewis i Wainwright.

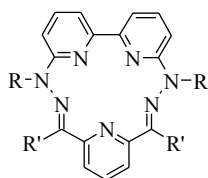
L'any 1980, Lewis, va començar a desenvolupar tota una sèrie de lligands macrocíclics que incorporaven la unitat 2,2'-bipiridina, posant de manifest la important correlació existent entre la mida de la cavitat macrocíclica i l'ió complexat.<sup>30</sup> Amb aquesta família de lligands es va obtenir (1984) el primer complex macrocíclic de Cr (III) amb coordinació 7 i el segon com a bipiràmide pentagonal.

<sup>28</sup> G. R. Newkome, A. Nayak, F. Fronczek, T. Kawato, H. C. R. Taylor, L. Meade, W. Mattice, *J. Am Chem. Soc.*, **1979**, 4472.

<sup>29</sup> J. Lewis, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 440.

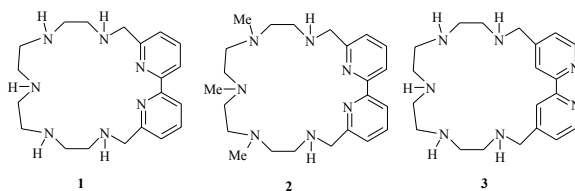
<sup>30</sup> (a) J. Lewis, T. D. O'Donoghue, Z. P. Haque, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1980**, 1664. (b) L. Y. Chung, E. C. Constable, M. S. Khan, J. Lewis, P. R. Raithby, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1425. (c) E. C. Constable, L. Y. Chung, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1719. (d) L. Y. Chung, E. C. Constable, A. R. Dale, M. S. Khan, M. C. Liptrot, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 1397.





**Figura 1. 7** Sèrie d'azamacrocicles biperidínics sintetitzats per Lewis.

Una altra família d'azamacrocicles biperidínics sintetitzats, que s'ha trobat a la bibliografia, són els que es poden veure a la Figura 1. 8. Amb els lligands 1 i 3 s'ha estudiat la seva capacitat complexant enfront Zn (II), Cd (II) i Pb (II),<sup>31</sup> en funció del grau de protonació dels complexos. El lligand 3 té definides dues zones separades d'enllaç: la cavitat macrocíclica i la unitat biperidínica externa. En els complexos de Zn (II) i Cd (II) d'aquest lligand, s'observa una translocació del metall al protonar el complex, passant de la cavitat macrocíclica a la unitat biperidínica externa.

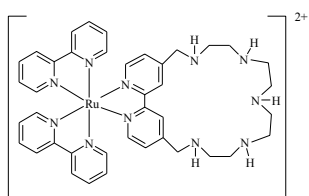


**Figura 1. 8** Família d'azamacrocicles biperidínics sintetitzats per Bianchi.

Amb el lligand 3 es va sintetitzar un nou quimiosensor soluble en aigua,<sup>32</sup>  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}]^{2+}$  on  $\text{L} = 3$ .

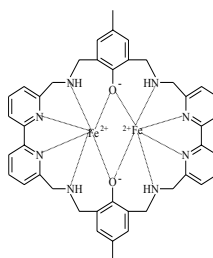
<sup>31</sup> (a) C. Lodeiro, A. J. Parola, F. Pina, A. Bianchi, C. Giorgi, A. Masotti, P. Paoletti, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2968. (b) P. Arranz, C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, S. Ciattini, P. Fornasari, C. Giorgi, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6383.

<sup>32</sup> C. Lodeiro, F. Pina, A. J. Parola, A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, S. Ciattini, C. Giorgi, A. Masotti, B. Valtancoli, J. Seixas de Melo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6813.



**Figura 1. 9** Quimiosensor sintetitzat per Bianchi.

Un altre macrocicle sintetitzat per Martell i col·laboradors,<sup>33</sup> forma un complex dinuclear amb Fe(II), actuant com a catalitzador en l'oxidació d'hidrocarburs amb oxigen molecular.



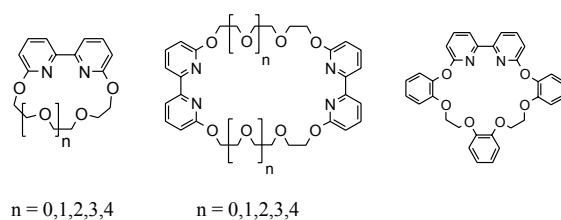
**Figura 1. 10** Complex dinuclear de Fe(II) sintetitzat per Martell.

#### 4.3.2 Oxamacrocicles biperidínics

La síntesi de macrocicles amb dos centres coordinants de característiques diferents, va portar a la inclusió de la 2,2'-bipy en els èters corona. Per una banda, la biperidina té afinitat coordinativa cap als metalls de transició, i per l'altra, els grups èters pels cations alcalins i/o alcalinoterris. Es van sintetitzar èters corona relativament grans per tal de coordinar dos metalls alhora i facilitar la interacció entre ells, amb l'objectiu de crear sistemes anàlegs als de les metal·loproteïnes.<sup>34</sup>

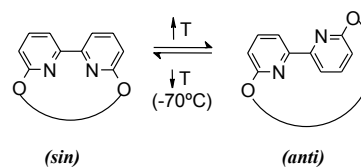
<sup>33</sup> Z. Wang, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chim. Acta.*, **2000**, 300-302, 378.

<sup>34</sup> G. R. Newkome, G. E. Kiefer, D. K. Kohli, Y. J. Xia, F. R. Fronczek, G. R. Baker, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 5105.



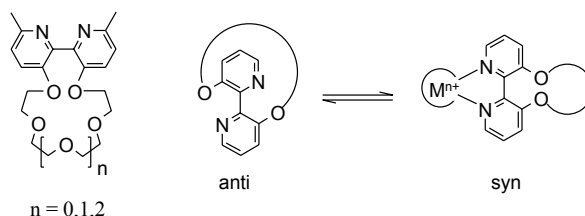
**Figura I. 11** Principals oxamacrocicles que incorporen la unitat 2,2'-bipiridina funcionalitzada en les posicions 6,6'.

Els estudis conformacionals realitzats amb aquests macrocicles van permetre comprovar la baixa capacitat complexant degut a la rigidesa introduïda pel fet de tenir l'oxigen directament enllaçat a la unitat aromàtica.



**Figura I. 12** Equilibri conformacional-

També es van sintetitzar lligands macrocíclics on els nitrògens de la bipyridina quedessin orientats exocíclicament. Aquest canvi permetia tenir els dos centres coordinants separats,<sup>35</sup> i a més, la coordinació de la bipyridina amb elements metàl·lics controla la llibertat conformacional de l'èter corona, la qual cosa es reflecteix en la disminució o augment de la capacitat coordinativa front ions alcalins [equilibri anti $\rightleftharpoons$ sin].<sup>36</sup>

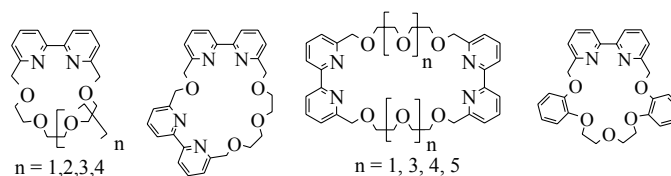


**Figura I. 13** Principals oxamacrocicles que incorporen la unitat 2,2'-bipiridina funcionalitzada en les posicions 3,3'.

<sup>35</sup> (a) J. Jr. Rebek, J. E. Trend, R. V. Wattley, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 15, 4333. (b) J. Jr. Rebek, R. V. Wattley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4853.

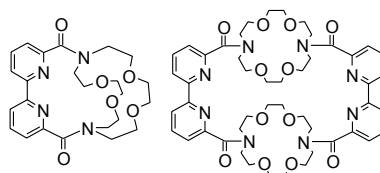
<sup>36</sup> F. C. J. M. Van Veggel, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2, 279.

Posteriorment es van sintetitzar macrocicles que incloïen grups metilè entre l'anell aromàtic i l'oxigen.



**Figura I. 14** Principals oxamacrocicles que intercalen la unitat  $-CH_2-$  entre l'oxigen i la unitat 2,2'-bipiridina.

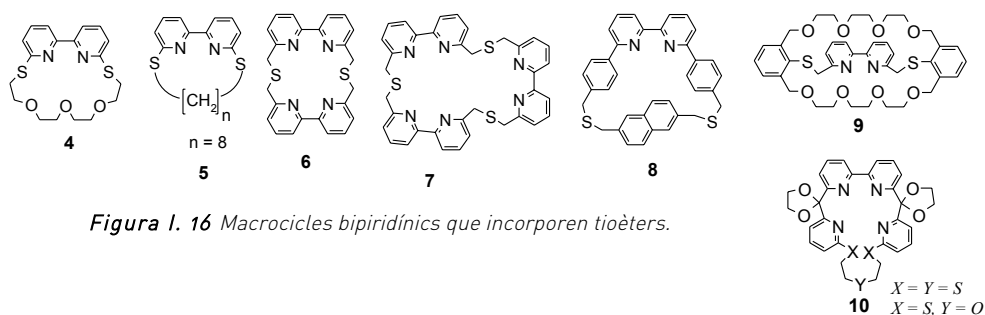
L'evolució d'aquesta família de macrocicles va portar a la síntesi de criptands i coronands, desenvolupats per Beer<sup>36</sup> com a sensors de ions alcalins.



**Figura I. 15** Criptands i coronands.

#### 4.3.3 Tiamacrocicles bipiridínics

Es coneixen pocs tiamacrocicles bipiridínics, en relació a les altres dues famílies ja esmentades. A l'igual que succeeix amb els oxamacrocicles bipiridínics, els tiamacrocicles amb heteroàtoms units directament a la unitat aromàtica han mostrat no tenir capacitat coordinativa, a més de donar rigidesa al sistema i disminuir la llibertat conformacional.



Els lligands 4 i 5, pràcticament no han pogut ser estudiats per ésser molt poc solubles.<sup>37</sup> Els lligands 6 i 10 es van fer servir per realitzar estudis conformacionals,<sup>38</sup> obtenint com a subproducte amb un 4% de rendiment el lligand 7. El compost 8 es va obtenir per a utilitzar-lo com a estabilitzador de color del PVC, mentre que el lligand 9 va ser estudiat com a sensor en ISE's i transportador en processos d'extracció de Ag (I).<sup>39</sup>

#### 4.3.4 Altres macrocicles que incorporen la 2,2'-biperidina

Possiblement, en el camp on les biperidines destaquen més, és en la síntesi de macrocicles funcionalitzats del tipus 11<sup>40</sup> (Figura I. 17) i més concretament en el camp dels criptands. Des que Jean-Marie Lehn va sintetitzar i estudiar les propietats coordinants dels criptands l'any 1968 (Figura I. 2), aquest camp es va anar desenvolupant fins arribar a sintetitzar criptands biperidínics, on els complexos amb cations lantànids i actínids van donar lloc a compostos amb propietats fotoluminescents excepcionals (lligand 13).<sup>41</sup>

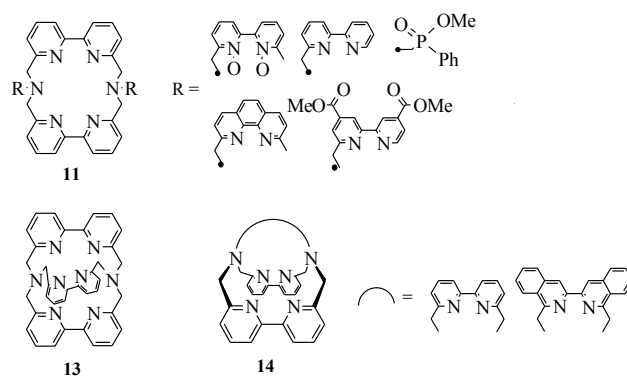
<sup>37</sup> [a] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vogtle, *Chem. Ber.*, **1978**, 111, 200. [b] G. R. Newkome, D. K. Kohli, *Heterocycles*, **1981**, 15, 2, 739. [c] H. Edan Katz, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2086.

<sup>38</sup> G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 970.

<sup>39</sup> T. Nabeshima, T. Aoki, Y. Yanot, *Tetrahedron Letters*, **1997**, 38, 48, 8323.

<sup>40</sup> G. R. Newkome, S. Pappalardo, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 4848.

<sup>41</sup> [a] Bodar-Houillon, F.; Marsura, A. *New. J. Chem.*, **1996**, 20, 1041. [b] Alpha, B.; Lehn, J. M.; Mathis, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 3, 266.



**Figura I. 17** Poliazamacrocicles funcionalitzats i criptands que incorporen la unitat 2,2'-bipiridina.

#### 4.3.5 Propietats i aplicacions

Els oxamacrocicles bipiridínics han estat estudiats com a models en processos de catàlisi enzimàtica.<sup>35bl, 36</sup> Els lligands desenvolupats per Beer i col·laboradors (Figura I. 15) també dins del camp dels èters corona, han mostrat ésser bons sistemes en membranes de transport.

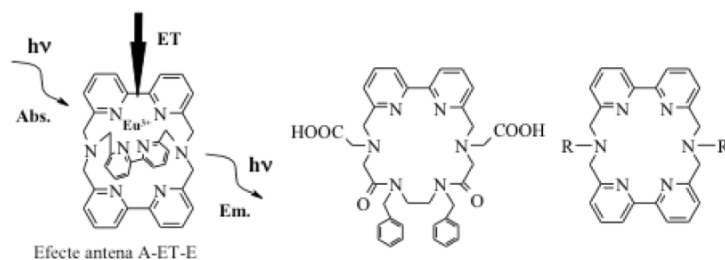
El fet que molts complexos derivats de les porfirines s'hagin usat com a catalitzadors d'epoxidacions, ha propiciat la síntesi i l'estudi de macrocicles bipiridínics anàlegs.<sup>42</sup>

Dins del camp de la bioquímica s'han utilitzat bipiridines cícliques en anàlisis d'enzims, creació de ribonucleases artificials, marcatge de biomolècules, fluorimmunoassaigs (FIA),<sup>43</sup> etc. Els lligands sintetitzats han estat especialment de gran importància per a la realització de FIA amb els cations  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Tb}^{3+}$ . Aquests ions han mostrat ésser uns bons emissors, a temperatura ambient, en dissolucions aquoses similars a les dissolucions fisiològiques, quan es troben encapsulats dins de lligands que incorporen grups cromòfors com 2,2'-bipiridina i/o 1,10-fenantrolina. La luminescència d'aquests complexos ve donada per l'efecte "antena", que es pot

<sup>42</sup> R. B. Hopkins, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 3, 171.

<sup>43</sup> C. Galaup, M. C. Carrié, J. Azéma, C. Picard, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 12, 1573.

definir com un procés de conversió de llum via A-ET-E (Absorció-Transferència d'Energia-Emissió), on el lligand absorbeix radiació i el catió metàl·lic l'emet.<sup>44</sup>



**Figura 1. 18** Lligands emprats en FIA (fluoroimmunoassaigs) gràcies a l'efecte "antena" produït per la 2,2'-bipiridina.

#### 4.4 CONCLUSIONS DE L'ESTUDI BIBLIOGRÀFIC

Tenint en compte l'estudi bibliogràfic realitzat, es poden extreure algunes conclusions importants, útils pel plantejament dels objectius del present treball:

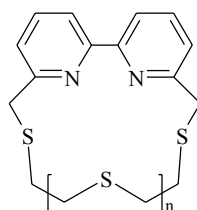
- Les reaccions de síntesi dels precursors bipiridínics acostumen a tenir uns rendiments baixos.
- Existeixen un nombre relativament reduït de tiamacrocicles bipiridínics.
- Dels tiamacrocicles bipiridínics existents, un bona part, tenen els heteroàtoms units directament a la unitat aromàtica, fet que disminueix la capacitat coordinativa del macrocicle, donant més rigidesa al sistema.
- Molts dels macrocicles bipiridínics han tingut aplicacions interessants en diferents camps (catàlisi, sistemes de transport, etc.).

<sup>44</sup> (a) N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolleta, I. Manet, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 14, 1501. (b) N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolleta, I. Manet, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 955.

## 5 OBJECTIUS

Partint de la motivació del present treball, comentada anteriorment, i tenint en compte, les conclusions extretes després de l'estudi bibliogràfic, s'estableixen els següents objectius pel present treball:

- Optimitzar el mètode d'obtenció dels precursors biperidínics.
- Sintetitzar macrocicles biperidínics que incorporin cadenes alifàtiques amb àtoms donadors de tipus tioèter, i amb diferent nombre de baules, tal com es mostra a la següent figura:<sup>45</sup>



*Figura I. 19* Esquema de l'estructura dels macrocicles que es volen sintetitzar.

- Assajar les propietats complexants dels macrocicles sintetitzats enfront a metalls de la primera sèrie de transició.

---

<sup>45</sup> En el moment de plantejar aquests objectius no es va trobar a la bibliografia cap macrocicle amb aquesta estructura proposada.





## **CAPÍTOL II: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LLIGANDS**

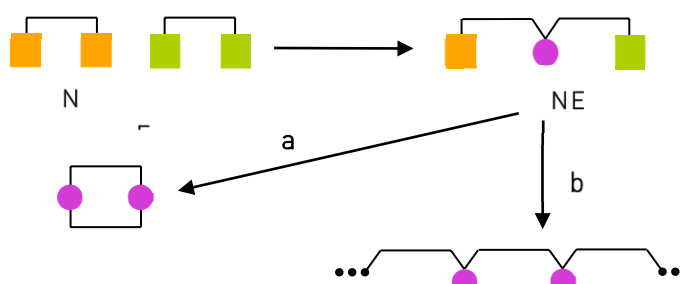


1	<u>SÍNTESI DE MACROCICLES</u>	43
1.1	OBTENCIÓ DE MACROCICLES AMB PONTS TIOÈTER.....	45
2	<u>LLIGANDS AMB LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA SUBSTITUÏDA EN LES POSICIONS 6,6'</u>	46
2.1	PRECURSORS. VIA 1.....	46
2.2	PRECURSORS. VIA 2.....	48
2.3	LLIGANDS L1 I L2.....	49
2.4	LLIGAND L3.....	50
2.5	ESTUDI PER RMN DELS LLIGANDS L1, L2 I L3 .....	51



## 1 SÍNTESI DE MACROCICLES

El procediment més habitual en la síntesi de macrocicles consisteix en fer reaccionar un compost difuncionalitzat amb grups nucleòfils (N en l'Esquema II.1), amb un compost difuncionalitzat amb grups electròfils (E). Per reacció d'un dels grups nucleòfils de N amb un dels grups electròfils de E s'obté l'intermedi NE, el qual pot reaccionar intramolecularment per a donar lloc a un compost macrocíclic (via "a" en l'Esquema II. 1), o intermolecularment per a donar lloc a compostos polimèrics (via "b").



Esquema II. 1 Reaccions de ciclació (a) i de polimerització (b).

Per tal d'obtenir els macrocicles amb rendiments acceptables cal emprar algun mètode de síntesi capaç d'afavorir la reacció intramolecular i minimitzar les reaccions intermoleculars de polimerització. Els mètodes usualment emprats són dos:

### A. Ús de tècniques d'alta dilució:

El concepte de tècnica d'alta dilució va ésser formulat i aplicat per primera vegada el 1912 per P. Ruggli en la formació d'amines cícliques.<sup>1</sup> Consisteix en l'addició simultània dels dos reactius en igual concentració sobre un gran volum de dissolvent de tal manera que la concentració de reactius en el si de la reacció no sigui superior a  $10^{-4}$  M.

L'únic estudi teòric sobre tècniques d'alta dilució ha estat realitzat pel grup de F. Vögtle amb l'objectiu de calcular els rendiments dels macrocicles dimèrics (1:1) i tetramèrics (2:2). En aquest

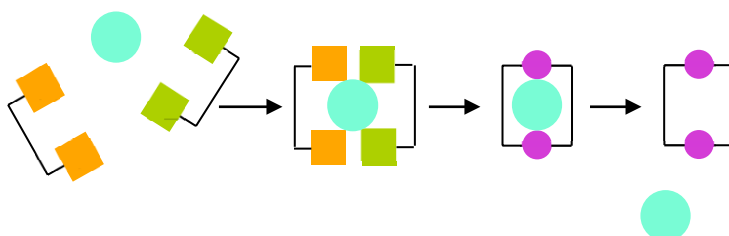
<sup>1</sup> P. Ruggli *Justus Liebigs, Ann. Chem.* **1912**, 392, 92-100.

estudi els investigadors van arribar a diverses conclusions interessants a l'hora de realitzar les ciclacions:<sup>2</sup>

- Els rendiments dels macrocicles 1+1 augmenten quan s'augmenta la dilució del procés.
- La tècnica de l'alta dilució no està restringida a cap tipus de mida d'anell.
- La formació de cicles 2+2 i 3+3 sempre està més desafavorida que el dímer a excepció que la formació del macrocicle 1+1 estigui restringida a causa d'algun impediment conformational.
- L'evolució de la reacció no depèn dels valors de les constants de velocitat de les reaccions a i b, sinó que depèn de la seva relació.
- La tècnica de l'alta dilució no és necessària en el cas que la constant de velocitat de la reacció de ciclació sigui molt més gran que la constant de velocitat dels processos d'oligomerització.
- És molt important que, durant tot el procés, les concentracions de reactius en el si de la solució siguin el més semblants possibles.

B. Us d'ions metàl·lics capaços d'actuar com emmotllador:

El fet d'introduir un ió metàl·lic abans o durant el pas de ciclació pot produir un augment espectacular en el rendiment del macrocicle desitjat, obtenint-se en alguns casos rendiments propers al 100%. Aquest efecte rep el nom d'efecte plantilla, i pot ser degut a una interacció d'aquest ió amb els reactius de partida o bé amb el producte cíclic format.



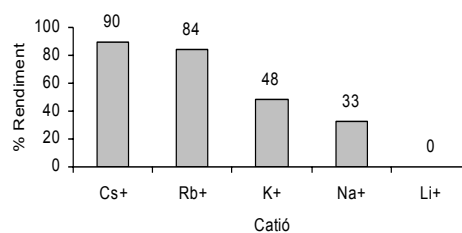
**Esquema II. 2** Etapes que es produeixen en les reaccions de ciclació amb efecte emmotllador.

<sup>2</sup> E. Hammerschmidt, H. Schluetter, F. Voegtle, *J. Chem. Res. (S)*, **1980**, 86-87.

### 1.1 OBTENCIÓ DE MACROCICLES AMB PONTS TIOÈTER

La majoria de mètodes de síntesi de tiamacrocicles coincideixen en emprar com a precursors un ditiol i un compost dihalogenat. L'any 1981 R. M. Kellogg i col. van descriure un nou mètode de síntesi que permetia obtenir tiamacrocicles amb rendiments molt elevats per ciclació de precursors ditiol- i dihalo- terminals mitjançant l'ús de DMF com a dissolvent i de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  com a base.<sup>3,4</sup>

La clau d'aquest mètode consisteix en la presència del catió  $\text{Cs}^+$  en el si de la reacció. La hipòtesi està basada en la pobre solvatació d'aquest catió. Així, la reacció  $\text{SN}_2$  té lloc a la "superfície" de l'altament polaritzable ió cesi, produint un augment de la nucleofília de l'ió tiolat format. A més a més, el catió també pot produir un efecte emmotllador, interaccionant sobre els diferents àtoms donadors dels reactius, provocant una preordenació que afavoreix la ciclació enfront del procés competitiu de polimerització.



**Gràfica II. 1** Rendiments de ciclació en funció del catió utilitzat.

Tal i com es pot veure a la Gràfica II. 1, els rendiments de ciclació milloren molt quan s'utilitza el catió  $\text{Cs}^+$ , enfront d'altre cations menys voluminosos.

<sup>3</sup> J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4481-4485.

<sup>4</sup> J. Buter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 466.



## 2 L·LIGANDS AMB LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA SUBSTITUÏDA EN LES POSICIONS 6,6'

### 2.1 PRECURSORS. VIA 1

El precursor d'aquests l·ligands és la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina. Per obtenir aquest precursor, s'ha seguit una ruta sintètica que consta de tres passos, seguint un procediment descrit a la bibliografia.<sup>5,6</sup>

En primer lloc, partint de la 2-amino-6-picolina generem la sal de diazoni, i mitjançant una reacció de desplaçament obtenim la 2-bromo-6-picolina. El segon pas, és la formació de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina a partir de la 2-bromo-6-picolina amb Pd/C com a catalitzador. Aquest pas requereix mantenir la mescla de reacció durant nou dies a reflux, i fer addicions diàries tant de catalitzador com de formiat sòdic. L'últim pas és una halogenació radicalària amb N-bromosuccinimida.

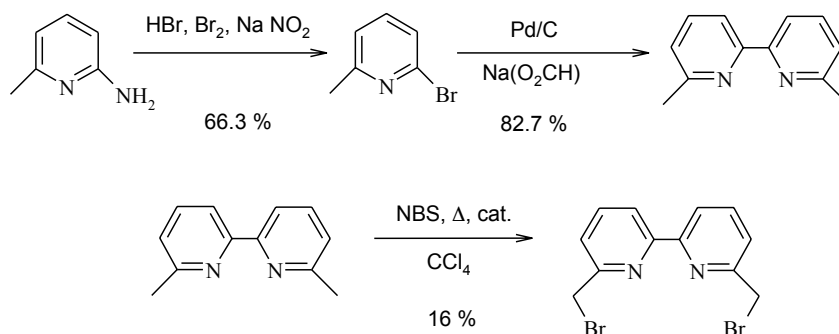
L'obtenció de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina està condicionada per tres factors. En primer lloc, l'obligació de treballar en petites quantitats, degut principalment a la dificultat en agitar quantitats més grans en la síntesi de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, ja que el cru de reacció és una pasta. En segon lloc, es troba el baix rendiment de l'última halogenació (16%), aquest ha estat el punt clau que ha dificultat l'obtenció d'aquest precursor. En cap dels assaigs realitzats en l'halogenació radicalària de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, s'ha aconseguit augmentar el rendiment. En aquesta reacció, la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina se separa en la primera fracció que precipita al fer una cristal·lització en cloroform. Les següents fraccions que precipiten són una mescla entre el producte de partida, espècies polibromades i la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina que no ha precipitat en la primera fracció; amb l'inconvenient posterior de la separació entre totes aquestes espècies. Aquesta separació s'ha provat de fer segons indica la bibliografia,<sup>6</sup> per cromatografia en columna de sílica, tot i això, no s'ha obtingut una separació prou satisfactòria. Aquesta problemàtica ha estat el tercer factor

---

<sup>5</sup> G. R. Newkome, D. C. Pantaleo, W. E. Puckett, P. L. Ziefle, W. A. Deutsch *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**, *43*, 1529-1531.

<sup>6</sup> Z. Wang, J. Reibenspies, R. J. Motekaitis, A. E. Martell *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, **1995**, 1511-1518.

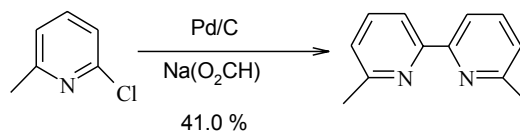
condicionant. Cal dir que, G. R. Newkome, ja havia descrit aquesta problemàtica en la separació dels productes bromats obtinguts.<sup>7</sup>



**Esquema II. 3** Síntesi de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina. Via 1.

Si es calcula el rendiment global d'aquesta ruta s'obté un 8.8%. Aquest punt, junt amb la dificultat de separació dels productes, ha estat un punt clau en el desenvolupament d'aquest treball.

També s'ha provat la síntesi de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina a partir de la 2-cloro-6-picolina, que és un producte comercial. Així, s'elimina un pas de la ruta sintètica i s'evita treballar amb quantitats considerables de Br<sub>2</sub>, eliminant el perill que això comporta. No obstant, es va obtenir un rendiment del 41% tot i haver augmentat el temps de reflux a 18 dies. Aquest rendiment és la meitat de l'obtingut en la reacció a partir de la 2-bromo-6-picolina en 9 dies de reflux. Aquest fet, junt amb la pitjor qualitat del clorur com a grup sortint, fan que aquesta no sigui una bona alternativa.



**Esquema II. 4** Síntesi de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina a partir de la 2-cloro-6-picolina.

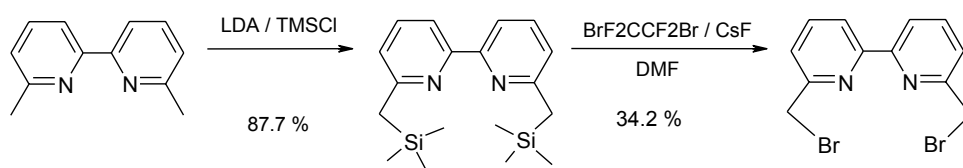
<sup>7</sup> G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kiefferr, V. K. Gupta, Y. Xia, M. Coreil, M. A. Hackney, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 4116-4120.

La caracterització d'aquests precursors per ressonància magnètica nuclear de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  coincideix amb les dades bibliogràfiques<sup>6</sup>. En l'anàlisi elemental realitzat a la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina, les dades experimentals no s'ajusten prou bé a les teòriques, sobre tot en l'anàlisi de carboni on el valor experimental és moderadament més baix que el teòric, segurament aquest tipus de compostos han de necessitar un ajust especial de les condicions experimentals, per obtenir uns millors resultats.

## 2.2 PRECURSORS. VIA 2

Donat el baix rendiment obtingut en l'última reacció de l'anterior via, es va assajar una nova ruta sintètica, per portar a terme la bromació, inspirada en la bibliografia,<sup>8</sup> però que no s'havia provat fins aleshores en les posicions 6,6' de la unitat bipiridínica.

En el primer pas, la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina es desprotona doblement mitjançant un lleuger excés de LDA. El dianió resultant reacciona amb TMSCl per donar la 6,6'-bis[[trimetilsilil]metil]-2,2'-bipiridina amb un 87.7% de rendiment.<sup>9</sup> El segon pas consisteix en l'intercanvi dels grups silil per bromurs mitjançant tractament amb 1,2-dibromotetrafluoroetà i fluorur de cesi en DMF (34.2%).



Esquema II. 5 Síntesi de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina. Via 2.

<sup>8</sup> (a) C. L. Fraser, N. R. Anastasi, J. J. S. Lamba *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 9314-9317. (b) S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 10048-10051. (c) R. Dorta, J. W. Shimon Linda, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3160-3167.

<sup>9</sup> Posteriorment a la realització del present treball, es va publicar la utilització de la 6,6'-bis[[trimetilsilil]metil]-2,2'-bipiridina, per formar el corresponent dicloroderivat. La 6,6'-bis[[trimetilsilil]metil]-2,2'-bipiridina no surt caracteritzada a l'esmentat article: B. Oelkers, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 5838-5848.

Com es pot veure, aquesta via per obtenir la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina és molt més eficient que l'anterior. Tot i efectuar-se la bromació en dos passos (enlloc d'un), s'obté un rendiment global del 30 % enfront del 16 % que s'obté amb l'halogenació radicalària (via 1).

Tot i això, es continua amb el problema de la separació dels productes.

### 2.3 L·LIGANDS L1<sup>10</sup> I L2

Aquests l·ligands provenen de la ciclació entre la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina i 3-tiopentan-1,5-ditiol, que és un producte comercial. Com que és una reacció entre un ditiol i un compost dihalogenat, es va intentar la reacció en medi DMF i utilitzant Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com a base.<sup>3</sup> En aquest punt, va aparèixer el problema de la insolubilitat de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina en DMF. Es va comprovar que en THF era més soluble, i es va optar per dissoldre la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina en THF, però mantenint la DMF com a dissolvent pel ditiol i també en el medi de reacció, per poder solubilitzar al màxim el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ja que en THF és insoluble. Per aquest motiu, el matrau de reacció es va escalfar a uns 50°C, així s'evitava que la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina precipités en el moment de ser addicionada. No es va escalfar a una temperatura superior per intentar reduir les polimeritzacions, tractant-se doncs, d'una situació de compromís.

Sota aquestes condicions es va provar de fer la ciclació utilitzant embuts d'addició de pressió compensada, ja que el volum que s'havia d'addicionar era força elevat degut a la moderada solubilitat de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina en THF, i per tant, no es podien fer servir altres mètodes automatitzats d'addició dels que disposaven.

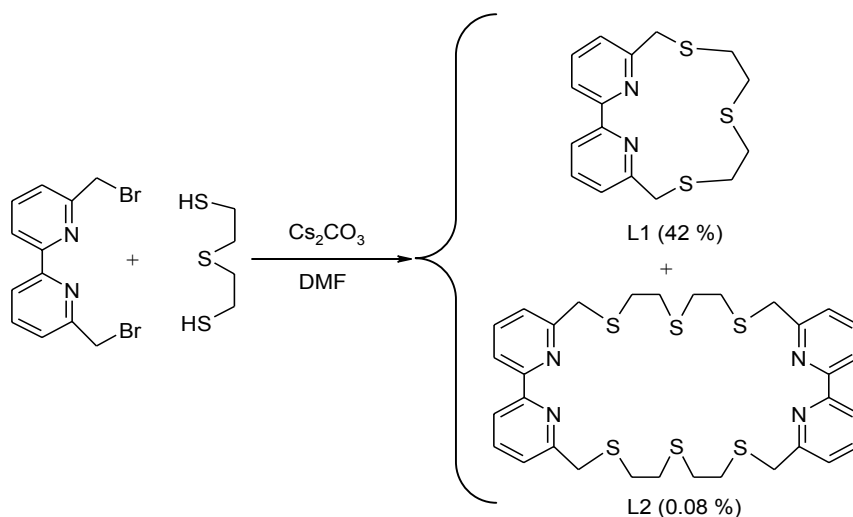
El resultat final de la reacció un cop evaporat el solvent i eliminat el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sobrant, va ser un oli que contenia una barreja de productes. Per aquest motiu es va realitzar una cromatografia en columna de sílica, podent separar així, el producte desitjat, **L1** (producte 1:1 de la ciclació) amb un 42% de rendiment. També es va poder aïllar una petita quantitat del producte 2:2 de la ciclació (**L2** amb un 0.08% de rendiment), que va permetre la seva caracterització (veure Esquema II. 6).

---

<sup>10</sup> Després de la realització d'aquest treball, va sortir publicat el següent article, on es descrivia la síntesi del l·ligand L1: G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5217.

La caracterització dels productes s'ha realitzat mitjançant l'anàlisi elemental i tècniques de ressonància magnètica nuclear. També s'ha realitzat l'espectre d'IR i de masses.

La diferenciació entre el producte 1:1 de la ciclació (**L1**) i el producte 2:2 (**L2**), es pot fer mitjançant l'espectroscòpia de masses. Aquesta es va realitzar per ionització química en plasma d'amoniac, i en tots dos casos es va trobar el pic molecular. Pel lligand **L1**, aquest es troba a  $m/e=335$ , i pel lligand **L2** a  $m/e= 669$ . Cal dir que també hi ha diferències en els espectres de  $^1\text{H-RMN}$  dels lligands **L1** i **L2**, aquestes es veuran més detalladament en l'apartat 2.5 d'aquest capítol.



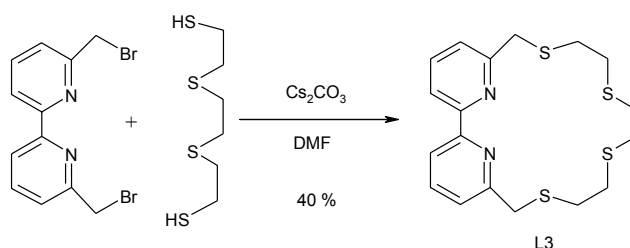
Esquema II. 6 Síntesi dels macrocicles **L1** i **L2**.

## 2.4 LLIGAND **L3**

Aquest lligand prové de la ciclació entre la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina i 3,6-ditiooctan-1,8-ditiol. Al tractar-se d'una ciclació entre un ditiol i el mateix compost dihalogenat utilitzat en la síntesi dels lligands **L1** i **L2**, es va seguir el mateix procediment experimental ja utilitzat, per fer aquesta ciclació.

Així doncs, la dissolució de 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina en THF i la dissolució del ditiol en DMF, es van addicionar lentament mitjançant embuts d'addició de pressió compensada, sobre una suspensió de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en DMF, escalfant el baló de reacció a uns  $50^\circ\text{C}$ .

L'oli obtingut en evaporar a sequedat el cru de reacció, mostrava una barreja de productes (macrocycle desitjat i altres espècies oligomèriques), per aquest motiu es va realitzar una cromatografia en columna de sílica. Així, es va poder separar el lligand **L3** amb un 40% de rendiment. En aquesta reacció de ciclació no s'ha detectat la formació d'altres cicles superiors.



*Esquema II. 7 Síntesi del macrocicle L3.*

La caracterització d'aquest lligand s'ha realitzat mitjançant l'anàlisi elemental i tècniques de ressonància magnètica nuclear. També s'ha realitzat l'espectre d'IR i de masses, observant-se en aquest, el pic molecular a  $m/e=394$ .

## 2.5 ESTUDI PER RMN DELS L·LIGANDS L1, L2 I L3

Els lligands tenen un eix de simetria ( $C_2$ ), fet que els divideix en dues parts. Els àtoms d'una part són homotòpics als de l'altra, fet que simplifica els espectres (apareixen només la meitat dels senyals). En el cas del **L2** hi ha dos eixos de simetria ( $C_2$ ) per tant només hi apareixen a l'espectre un quart dels senyals.

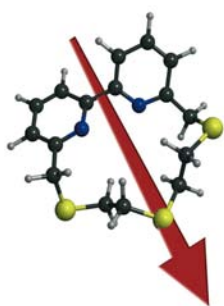


Figura II. 1 Eix de simetria en L1.

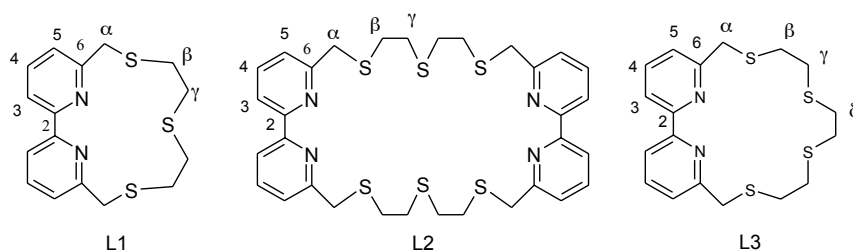


Figura II. 2 Codificació dels àtoms en els espectres de RMN.

En la zona alifàtica dels espectres de  $^1\text{H}$ -RMN dels macrocicles **L1**, **L2** i **L3** s'observen els següents senyals:

Taula II. 1 Senyals en la zona alifàtica dels espectres de  $^1\text{H}$ -RMN.

	L1	L2	L3
$\delta(\alpha)$	3.92 (s)	3.79 (s)	3.96 (s)
$\delta(\beta)$	2.89 (m)	2.61 (m)	2.63 (m)
$\delta(\gamma)$	-	-	2.26 (m)
$\delta(\delta)$	-	-	2.09 (s)

Els espectres  $^1\text{H}$ -RMN de **L1**, **L2** i **L3** mostren un singlet pels protons  $\alpha$ , centrats a 3.92, 3.79 i 3.96 ppm, respectivament. Un altre singlet apareix en l'espectre de **L3** pels protons  $\delta$  a 2.09

ppm. La resta de protons alifàtics ( $\beta$  i  $\gamma$ ) donen grups complexos de senyals al voltant de 2.89 and 2.61 ppm en els espectres de **L1** i **L2** respectivament, i dos grups complexos de senyals al voltant de 2.63 i 2.26 ppm en l'espectre de **L3** (la seva assignació s'ha fet a partir dels espectres hsqc i hmbc). Així doncs, és possible veure que l'espectre de protó de **L2** a la zona alifàtica és força similar a **L1**, però amb les senyals situades sensiblement a camps més alts.

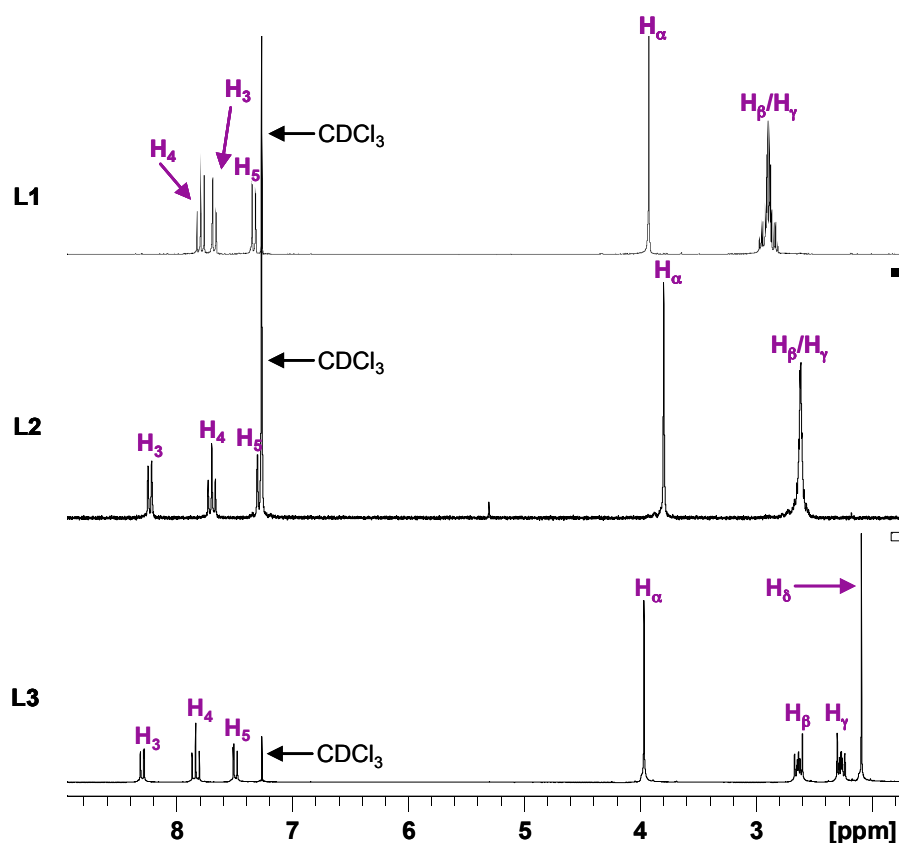
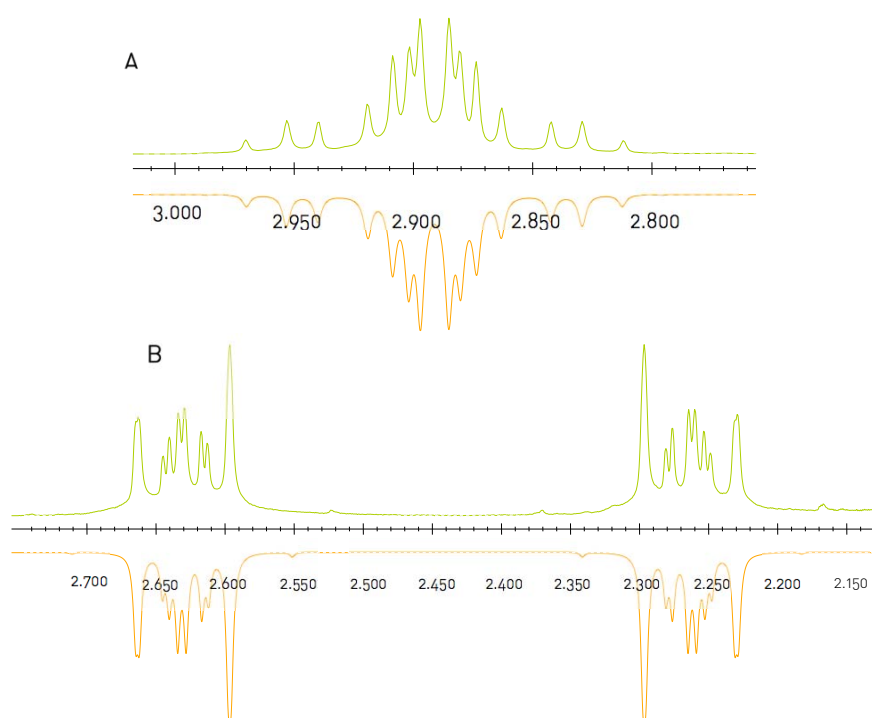


Figura II. 3 Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  dels lligands L1, L2 i L3.

Els dos protons units al carboni  $\beta$  són diastereotòpics entre sí, a l'igual que els protons units als carbonis  $\alpha$ ,  $\gamma$  i  $\delta$ . Tot i que, experimentalment mostren els mateixos desplaçaments químics



com a conseqüència de l'equilibri conformacional dels lligands. Amb la finalitat de conèixer els desplaçaments químics i les constants d'acoblament dels protons  $\beta$  i  $\gamma$  (que són els que surten com a multiplets), s'han dut a terme simulacions dels espectres dels lligands **L1** i **L3**. L'acoblament d'aquests protons defineix un sistema AA'BB'. La següent figura mostra l'espectre experimental i l'espectre simulat amb el programa gNMR.<sup>11</sup> La coincidència entre ells permet l'assignació dels valors buscats.



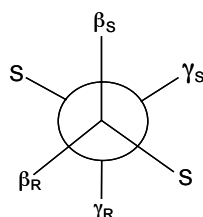
**Figura II. 4** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$ , experimental (verd, superior) i simulat (taronja, inferior). A: lligand L1. B: lligand L3.

<sup>11</sup> Ivorysoft Scientific Software; gNMR Version 5.0 per a Windows.

**Taula II. 1** Dades de RMN de  $^1\text{H}$ : desplaçaments químics ( $\delta$ ) en ppm i constants d'acoblament ( $^n\text{J}$ ) en Hz, calculats amb el programa gNMR, pels macrocicles L1 i L3.

	L1	L3
$\delta(\beta)$	2.86	2.63
$\delta(\gamma)$	2.92	2.27
$^2\text{J}(\beta\text{R}-\beta\text{S})$	-10.84	-10.26
$^2\text{J}(\gamma\text{R}-\gamma\text{S})$	-10.84	-9.03
$^3\text{J}(\beta\text{R}-\gamma\text{R})$	4.58	4.88
$^3\text{J}(\beta\text{S}-\gamma\text{S})$	4.58	4.88
$^3\text{J}(\beta\text{R}-\gamma\text{S})$	12.36	11.90
$^3\text{J}(\beta\text{S}-\gamma\text{R})$	12.36	11.90

Com que les constants d'acoblament geminals ( $^2\text{J}$ ) i les constants d'acoblament veïnals ( $^3\text{J}$ ) amb angles díedres propers a  $180^\circ$ , prenen valors clarament superiors a les constants d'acoblament veïnals amb angles díedres propers a  $30$  o  $60^\circ$ ,<sup>12</sup> podem conèixer la estereoquímica d'aquest fragment dels lligands L1 i L3. En tots dos casos els tioèters estan situats en *anti*.



**Figura II. 5** Conformació alternada del fragment - $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ - de L1 i L3.

En la zona aromàtica apareixen els protons de la unitat bipiridínica, aquesta zona està compresa entre 7 i 8.5 ppm, pels tres lligands (Figura II. 6). En L1, els protons  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_4$  i  $\text{H}_5$  surten en forma de doblet, triplet i doblet. En canvi, en el lligand L2, els mateixos protons surten com a doblet, triplet i doblet. També s'observa, com els protons  $\text{H}_3$  surten a desplaçaments químics inferiors en el lligand L1 respecte el lligand L2. A través de la diferent

<sup>12</sup> E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl i W. Simon *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. 3ª ed. Springer-Verlag. 1998, Barcelona.

posició d'aquests senyals aromàtics es poden distingir els lligands **L1** i **L2** (ja s'ha comentat anteriorment que aquesta diferenciació també s'ha fet mitjançant l'espectrometria de massa).

En el lligand **L3**, els protons  $H_3$ ,  $H_4$  i  $H_5$  apareixen com a doblet, triplet i doblet. Aquests desplaçaments químics són comparables als desplaçaments químics dels protons aromàtics del lligand **L2**. En canvi, en el lligand **L1** s'observa com els protons  $H_3$  pateixen un fort desplaçament a camps més alts (Taula II. 2). Aquest fet s'explica en funció de la diferent conformació que adopta la unitat bipyridínica en els macrocicles.

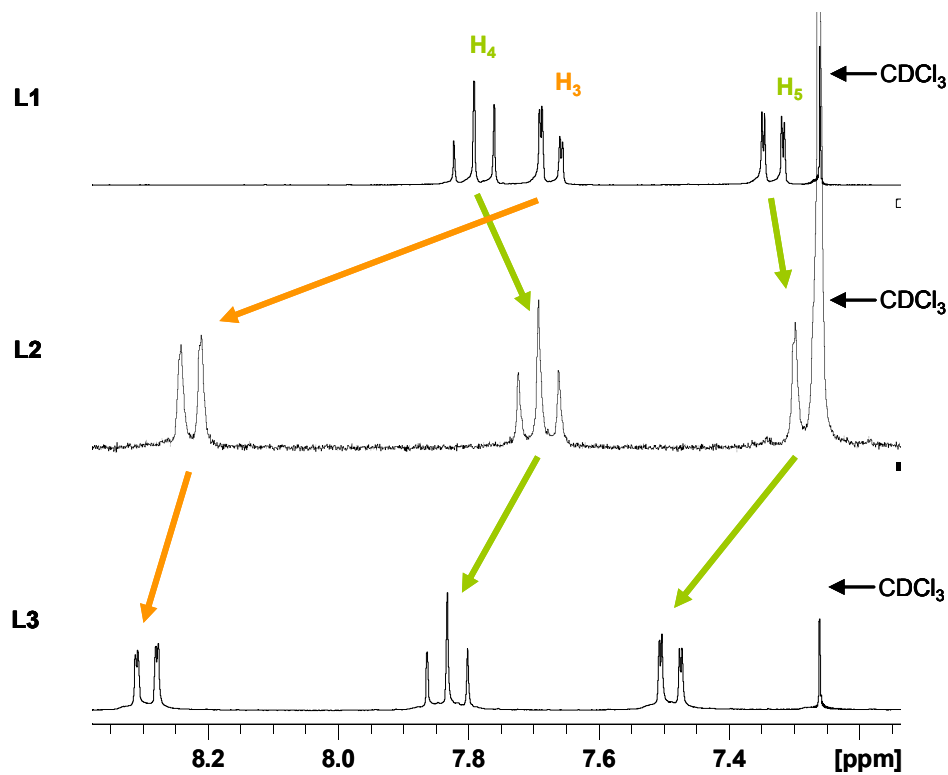


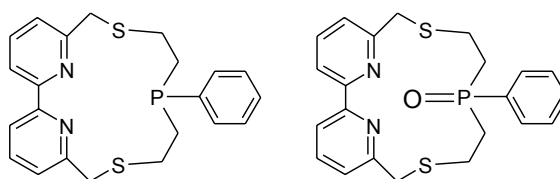
Figura II. 6 Zona aromàtica dels espectres de RMN<sup>1</sup>H dels lligands L1, L2 i L3.

**Taula II. 2** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) en ppm, dels protons aromàtics.

	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>
<b>L1</b>	7.67 (dd)	7.79 (t)	7.33 (dd)
<b>L2</b>	8.23 (d)	7.69 (t)	7.28 (d)
<b>L3</b>	8.29 (dd)	7.83 (t)	7.49 (dd)

Quan el macrocicle és relativament petit, la conformació adoptada per la unitat biperidínica és aproximadament *sin*, en canvi, quan la mida del macrocicle va augmentant es fa accessible la conformació *anti*. Per tant, l'augment en el desplaçament químic pel protó H<sub>3</sub> en els macrocicles **L2** i **L3** reflecteix l'augment de l'anisotropia magnètica que experimenten aquests protons pel fet de tenir a prop el nitrogen de l'anell piridínic adjacent.<sup>13,14</sup>

Anteriorment, en el grup de recerca s'havien sintetitzat els macrocicles biperidínics que es mostren a la Figura II. 7. Aquests lligands, al tenir la mateixa mida de la cavitat macrocíclica que **L1**, segueixen el mateix patró de senyals a la zona aromàtica.<sup>15</sup>

**Figura II. 7** Altres macrocicles biperidínics.

Per entendre millor el comportament conformacional d'aquests lligands que contenen la unitat biperidínica, s'ha portat a terme una cerca conformacional mitjançant el mètode Monte Carlo<sup>16</sup>, dels lligands **L1** i **L3**. D'aquesta cerca, s'han seleccionat els conformers *anti* i *sin*, més favorables, per cadascun dels lligands (Figura II. 8). Seguidament s'ha fet una optimització

<sup>13</sup> S. Castellano, H. Gunther, S. Ebersole, *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 4166-4176.

<sup>14</sup> T. M. Spotswood, C. I. Tanzer, *Aust. J. Chem.*, **1967**, 20, 1227-1242.

<sup>15</sup> L. Escriche, J. Casabo, V. Muns, R. Kivekaes, R. Sillanpää, *Polyhedron*, **2006**, 25, 801-808.

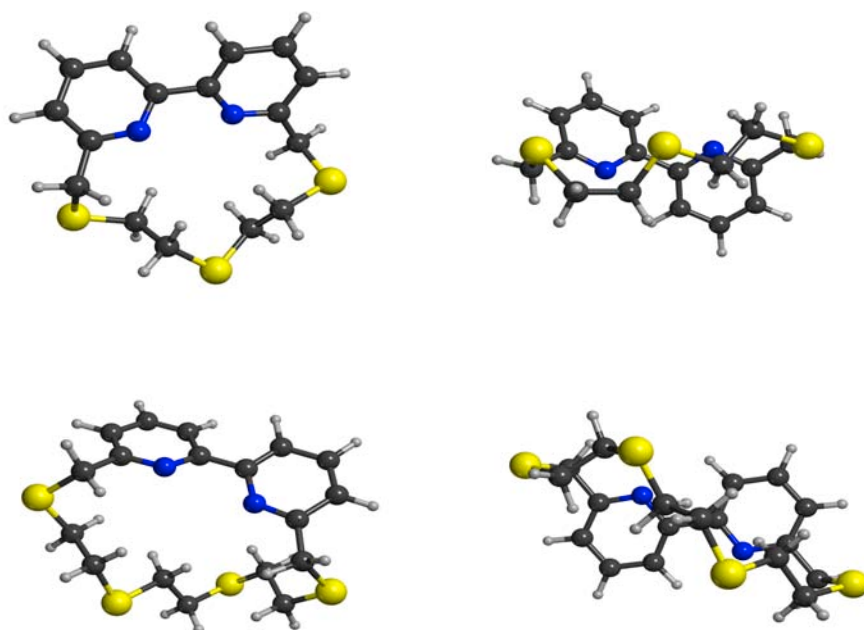
<sup>16</sup> Col·laboració amb el Prof. C. Jaime de la Universitat Autònoma de Barcelona.

d'energia *ab initio* d'aquestes conformacions trobades per **L1** i **L3**, amb la idea d'obtenir els conformers de més baixa energia.

La Taula II. 3 mostra les energies dels quatre conformers de la Figura II. 8. Aquests valors obtinguts concorden amb els resultats experimentals: el conformer més estable pel lligand **L1** és el *sin*, en canvi, el més estable pel lligand **L3** és l'*anti*.

*Taula II. 3 Energies dels conformers més estables dels lligands L1 i L3.*

	conformer <i>sin</i> Energia B3lyp (hartree/molècula)	conformer <i>anti</i> Energia B3lyp (hartree/molècula)
L1	-1902.44807604	-1902.44427571
L3	-2373.92346181	-2373.92946431



*Figura II. 8 Conformers sin i anti més estables pel lligand L1 (a dalt) i L3 (a baix).*

En el cas de **L1**, la diferència d'energia entre el conformer més estable (*sin*) i el conformer *anti* més estable és de 2.57 Kcal/mol. Això vol dir una relació de població de 100/1. Pel lligand **L3**, la diferència d'energia entre el conformer més estable (*anti*) i el conformer *sin* més estable és de 4.07 Kcal/mol, la qual cosa es pot traduir en una relació de població de 1000/1. Aquestes estimacions de les relacions de població, no són un indicador acurat de les relacions entre els conformers *sin* i *anti*, ja que hi han molts diferents conformers que contribueixen a les formes *sin* i *anti*. Per poder donar relacions de població més precises, caldria tenir en compte tots els possibles conformers, però això vol dir un volum de càlcul molt elevat. De totes formes, aquestes estimacions fetes són un bon indicador de les preferències conformacionals que tenen els dos lligands.

Aquestes diferències conformacionals expliquen doncs, els diferents patrons que s'observen en la zona aromàtica dels espectres de protó.

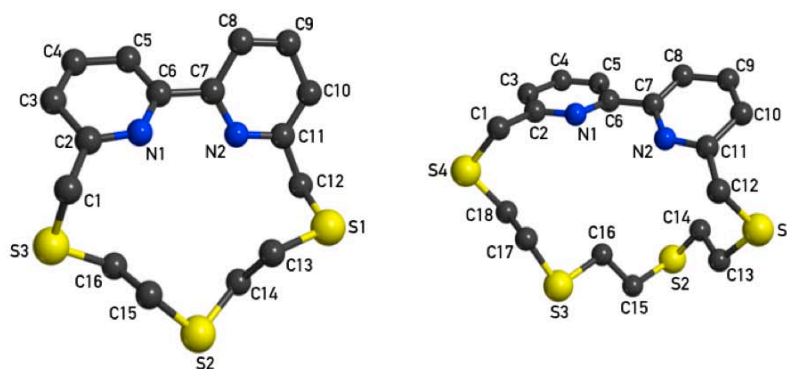


Figura II. 9 Numeració dels àtoms dels lligands L1 i L3.

Es pot observar (Figura II. 10), que en el conformer més estable de L1 (*sin*), l'angle de torsió N(1)-C(6)-C(7)-N(2) és 45.45° i pel conformer més estable de L3 (*anti*) és de 166.70°.

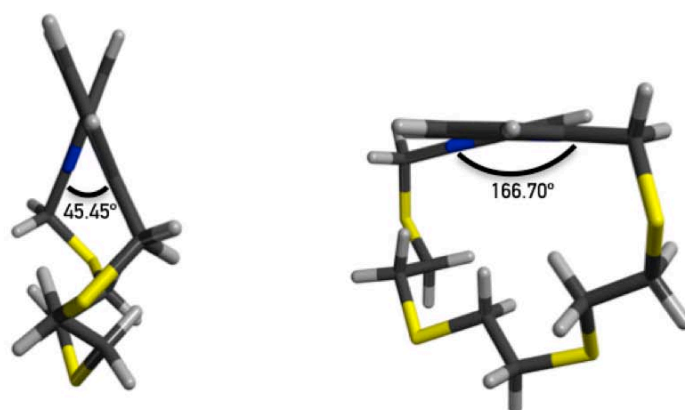


Figura II. 10 Angles de torsió  $N(1)-C(6)-C(7)-N(2)$  per **L1** i **L3**.

És conegut que les unitats C-C-S-C en els tioèters corona tenen certa preferència per les disposicions *gauche*, degut a que les repulsions entre els hidrògens terminals són pràcticament negligibles com a conseqüència de la distància C-S. Mentre que les unitats S-C-C-S són significativament més estables quan adopten una conformació *anti*, com a conseqüència de les interaccions lleugerament repulsives S...S (efecte repulsiu *gauche*). Tenint en compte aquestes preferències, els parells electrònics no compartits dels àtoms donadors de sofre, generalment adopten posicions exodentades apuntant cap enfora de la cavitat macrocíclica, maximitzant el nombre de disposicions *gauche* entorn dels enllaços C-S.<sup>17</sup>

Si es fa una inspecció dels lligands **L1** (*sin*) i **L3** (*anti*), es pot veure que tots els angles de torsió S-C-C-S adopten disposicions *anti*, prenent valors compresos entre  $153.41^\circ$  i  $176.13^\circ$  (en valor absolut). En canvi, tots dos lligands prefereixen adoptar disposicions *gauche* entorn els enllaços C-S, amb l'excepció dels angles de torsió al voltant dels enllaços C17-S3 i C15-S2 en el conformer més estable de **L3**, els quals prenen valors absoluts de  $179.15^\circ$  i  $178.40^\circ$ . Per tant, es pot dir, que es produeix un seguiment de la tendència general per aquest tipus d'enllaços.

<sup>17</sup> R. E. Wolf Jr., J. R. Hartman, J. M. E. Storey, B. M. Foxman and S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4328-4335.

**Taula II. 4** Angles de torsió de les cadenes alifàtiques dels lligands L1 i L3.

	L1	L3
C(11)-C(12)-S(1)-C(13)	71.82° <i>Gauche</i>	48.22° <i>Gauche</i>
C(12)-S(1)-C(13)-C(14)	66.54° <i>Gauche</i>	55.94° <i>Gauche</i>
S(1)-C(13)-C(14)-S(2)	159.83° <i>Anti</i>	166.70° <i>Anti</i>
C(13)-C(14)-S(2)-C(15)	74.24° <i>Gauche</i>	72.08° <i>Gauche</i>
C(14)-S(2)-C(15)-C(16)	69.66° <i>Gauche</i>	178.40° <i>Anti</i>
S(2)-C(15)-C(16)-S(3)	153.41° <i>Anti</i>	176.13° <i>Anti</i>
C(15)-C(16)-S(3)-C(1)	62.45° <i>Gauche</i>	-
C(16)-S(3)-C(1)-C(2)	74.20° <i>Gauche</i>	-
C(15)-C(16)-S(3)-C(17)	-	79.43° <i>Gauche</i>
C(16)-S(3)-C(17)-C(18)	-	179.15° <i>Anti</i>
S(3)-C(17)-C(18)-S(4)	-	174.06° <i>Anti</i>
C(17)-C(18)-S(4)-C(1)	-	84.80° <i>Gauche</i>
C(18)-S(4)-C(1)-C(2)	-	71.24° <i>Gauche</i>

En l'espectre de  $^{13}\text{C}$ -RMN dels lligands, els senyals estan agrupats en dues zones diferents, una compresa entre 119 i 161 ppm i l'altra entre 30 i 40 ppm. En la primera zona es troben els senyals corresponents als carbonis aromàtics de la unitat biperidínica. En la zona compresa entre 30 i 40 ppm trobem els carbonis alifàtics  $\text{C}\alpha$ ,  $\text{C}\beta$ ,  $\text{C}\gamma$  i  $\text{C}\delta$ .

**Taula II. 5** Assignació dels senyals [ppm] de RMN de  $^{13}\text{C}$  dels lligands L1, L2 i L3.

	$\text{C}\delta$	$\text{C}\beta$	$\text{C}\gamma$	$\text{C}\alpha$	$\text{C}_3$	$\text{C}_5$	$\text{C}_4$	$\text{C}_2$	$\text{C}_6$
L1	-	32.15	32.95	36.82	120.17	122.70	137.90	155.36	160.75
L2	-	31.25	31.77	37.65	119.26	123.01	137.65	155.21	158.19
L3	31.71	30.58	32.31	38.38	119.54	123.76	137.85	154.91	158.87



L'assignació d'aquests senyals s'ha realitzat mitjançant la realització d'espectres bidimensionals hsqc i hmhc. Els espectres hmhc han estat útils per a diferenciar els dos carbonis quaternaris. A continuació es mostra a mode d'exemple una ampliació de l'espectre hmhc del lligand **L1**.

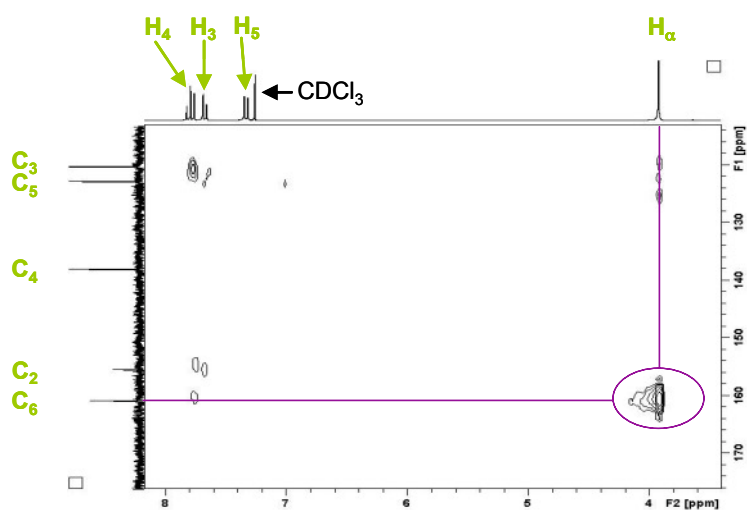


Figura II. 11 Ampliació espectre hmhc del lligand L1.

# **CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS**



<u>1</u>	<u>COMPLEXOS AMB ELS LLIGANDS QUE INCORPOREN LA UNITAT 2,2'-BIPYRIDINA</u>	
	<u>SUBSTITUÏDA EN LES POSICIONS 6,6'</u>	<u>67</u>
1.1	CONSIDERACIONS INICIALS	67
1.2	COMPLEXOS DE Fe(II)	68
1.3	COMPLEXOS DE Cu(II)	110
1.4	COMPLEXOS DE Ni(II)	117



# 1 COMPLEXOS AMB ELS L·LIGANDS QUE INCORPOREN LA UNITAT 2,2'-BIPIRIDINA SUBSTITUÏDA EN LES POSICIONS 6,6'

## 1.1 CONSIDERACIONS INICIALS

En aquest apartat es vol determinar el caràcter i la capacitat coordinant dels lligands macrocíclics sintetitzats i caracteritzats a l'anterior capítol, davant diferents ions metàl·lics de transició.

És un fet ben conegut que els lligands tioèter tenen una capacitat coordinant limitada i desplacen amb dificultat altres lligands presents a l'esfera de coordinació del catió metàl·lic, tot i que aquesta capacitat es veu incrementada considerablement en el cas que els àtoms de sofre de tipus tioèter s'organitzin en lligands quelatants o en sistemes macrocíclics.<sup>1</sup> Una manera de superar aquesta dificultat consisteix en utilitzar sals metàl·liques de partida que incorporin anions poc coordinants com el perclorat o com el tetrafluoroborat. L'ús d'aquestes sals permet establir amb més claredat l'efecte que té el lligand sobre l'ió metàl·lic, sense les interferències d'un contra-anió coordinant. En aquest treball, totes les sals metàl·liques emprades contenen perclorats com a contra-anions.

Els paràmetres que defineixen les propietats coordinants dels lligands macrocíclics són principalment: la natura dels àtoms donadors, la mida de la cavitat macrocíclica i la flexibilitat de la molècula.<sup>2</sup>

Els lligands estudiats [L1 i L3]<sup>3</sup> incorporen un mínim de cinc àtoms donadors. Si es vol aconseguir la interacció simultània de tots ells amb l'ió metàl·lic, s'han d'utilitzar ions metàl·lics que mostrin índexs de coordinació superior o igual a cinc. Per aquest motiu s'han triat els ions Fe(II), Ni(II) i Cu(II).

L'ió Ni(II) presenta una gran estabilitat davant processos redox, a més presenta una gran versatilitat coordinant, es coneixen complexos de níquel (II) hexacoordinats amb entorn

---

<sup>1</sup> S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 365-414.

<sup>2</sup> (a) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes* **1989** Cambridge University Press: Cambridge. (b) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, D. Sen, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 271-339.

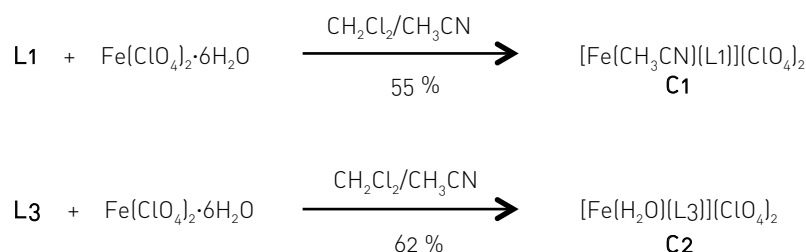
<sup>3</sup> Del lligand L2 no es va obtenir quantitat suficient per poder fer estudis de complexació.

octaèdric, pentacoordinats adoptant geometries de piràmide de base quadrada (SPY-5) o de bipiràmide trigonal (TBPY-5) i tetracoordinats amb geometries pla-quadrada o tetraèdrica; aprofitant aquestes característiques del Ni(II), es pretén establir l'hàbit coordinant dels lligands estudiats. Per l'ió Cu(II) també es coneixen complexos que presenten índexs de coordinació que van de quatre a sis, i el seu interès resideix en les seves propietats redox. Les propietats redox del Fe(II) també són interessants; d'aquest catió es coneixen grans quantitats de complexos, la majoria dels quals són octaèdrics.<sup>4</sup>

A continuació es presenten els resultats obtinguts agrupats en funció del catió metàl·lic emprat. En cada apartat s'inclouen els complexos amb els dos lligands estudiats.

## 1.2 COMPLEXOS DE Fe(II)

La reacció dels lligands **L1** i **L3** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> amb quantitats equimolars de Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en CH<sub>3</sub>CN, dóna lloc als corresponents complexos de Fe(II) (Esquema III. 1). A l'addicionar el catió metàl·lic sobre els lligands, les solucions resultants, canvien ràpidament de color i immediatament es produeix la precipitació dels sòlids. Quan la reacció es fa amb **L1** s'obté un sòlid vermell amb un 55 % de rendiment. En canvi el complex obtingut amb **L3** és de color taronja, amb un 62 % de rendiment.



Esquema III. 1 Reaccions d'obtenció dels complexos de Fe(II).

### Anàlisis Elementals i Espectres d'Infraroig

Les anàlisis elementals realitzades indiquen relacions metall : lligand : contra-anió, 1:1:2. També confirmen la presència de la molècula d'acetonitril i d'aigua, en **C1** i **C2** respectivament.

<sup>4</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, M. Bochmann, C. Murillo, *Advanced Inorganic Chemistry* 1998, John Wiley & Sons, 6th Ed.

Els espectres d'IR dels dos complexos han confirmat tant la presència del lligand en el complex, com la presència de l'anió perclorat. Mostrant bandes amples a 1070 (per **C1**) i 1106  $\text{cm}^{-1}$  (per **C2**) corresponents als perclorats.

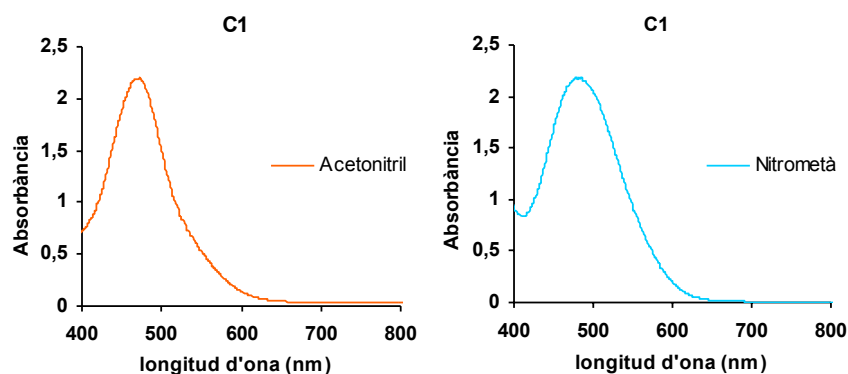
Tant les bandes entorn als 1100  $\text{cm}^{-1}$ , com les bandes entorn als 625  $\text{cm}^{-1}$ , s'assignen a diferents modes vibracionals de l'anió perclorat. La primera d'aquestes bandes vibracionals es desdobra quan el  $\text{ClO}_4^-$  està coordinat. Si aquest està coordinat de forma unidentada, aquest mode de vibració presenta dues bandes, i si està actuant com un lligand bidentat, presenta tres bandes, degut a la disminució de simetria a causa de la coordinació de l'ió perclorat.

Ara bé, l'equivalència dels quatre enllaços Cl-O amb una coordinació tetraèdrica hauria de mostrar una sola banda (a 1100  $\text{cm}^{-1}$ ), però en alguns complexos apareix desdoblada, fet que indica una pèrdua de simetria probablement a causa de la restricció rotacional imposada per les interaccions moleculars dins la xarxa cristal·lina.<sup>5</sup>

Amb aquestes dades, no es pot afirmar si la pèrdua de simetria en aquest cas es deguda a la coordinació del perclorat al metall o simplement a una restricció rotacional imposada per la xarxa cristal·lina.

#### Espectroscòpia Electrònica

Els espectres electrònics dels complexos han estat enregistrats en acetonitril i en nitrometà.



<sup>5</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 1997, New York. Ed. John Wiley & Sons.



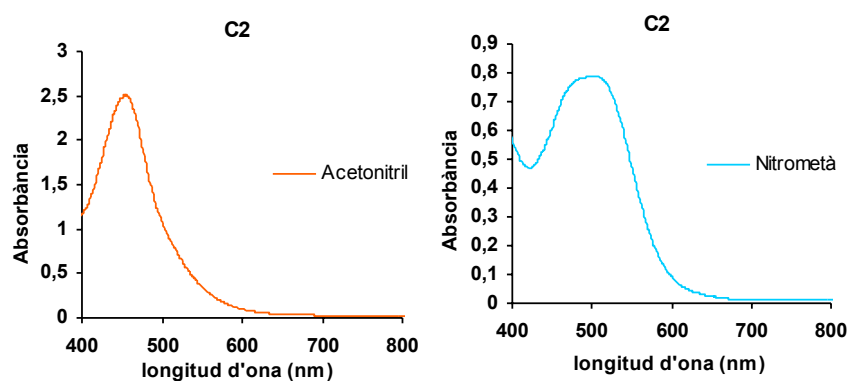


Figura III. 1 Espectres electrònics de C1 i C2.

Aquestes bandes observades corresponen a transferències de càrrega entre lligand i metall, ja que són molt intenses [Taula III. 1]. Donada la moderada solubilitat d'aquests complexos, no ha estat possible la preparació de solucions prou concentrades, per observar les possibles transicions d-d.

Taula III. 1 Dades espectroscòpiques dels dos complexos C1 i C2.

Dissolvent	C1		C2	
	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ )[L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	471 (2549)	478 (2183)	453 (979)	501 (788)

En l'apartat de consideracions inicials, ja s'ha comentat que una gran part dels complexos de ferro (II) que es coneixen, presenten un entorn octaèdric. Si es compara l'hàbit coordinant del lligand L1 amb un altre de les mateixes característiques sintetitzat anteriorment en el grup de recerca,<sup>6</sup> però amb la unitat 1,10-fenantrolina (Figura III. 2), enlloc de la unitat 2,2'-bipiridina; es comprova que al coordinar-se a Ni(II) i a Ru(II) ho fa de forma que permet un entorn octaèdric pel metall, d'aquests complexos es disposa de les estructures cristal·lines. En canvi, del

<sup>6</sup> V. Muns, *Tesi Doctoral: Síntesi, caracterització i comportament complexant de tiamacrocicles 1,10-fenantrolínics, 2,2'-bipiridínics i 9,10-antracèncics* 2001, Universitat Autònoma de Barcelona.

complex de Fe(II) amb el lligand fenantrolínic no es disposa de l'estructura cristal·lina, però es va proposar el mateix comportament que amb els altres metalls.

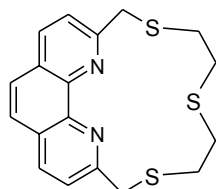


Figura III. 2 Lligand fenantrolínic.<sup>6</sup>

Tenint en compte aquests aspectes, a priori, caldria pensar en un *entorn octaèdric* pels dos complexos. Aquests complexos de Fe(II), amb configuració electrònica  $[Ar]d^6$ , poden ser d'espín alt o d'espín baix.

Pels complexos de Fe(II) *d'espín alt*, el terme fonamental  $^5D$  es desdobla en  $^5T_{2g}$  i  $^5E_g$  permetent només una transició per la regla de selecció d'espín, la  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$  ( $\nu_1$ ). Aquests complexos solen donar dissolucions verdoses amb una banda d'absorció cap a 900-1100 nm ( $\epsilon$  entre 5 i 9 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) assignable a la transició citada. Sovint aquesta banda es desdobla a causa de l'efecte distorsionant Jahn-Teller i aleshores es pot observar una petita banda al voltant de 1200 nm. Els complexos de Fe(II) d'espín alt són paramagnètics.<sup>7,8</sup>

Pels complexos de Fe(II) *d'espín baix*, el terme fonamental  $^1I$  es desdobla en un entorn octaèdric en els nivells  $^1A_{2g}$ ,  $^1E_g$ ,  $^1T_{2g}$ ,  $^1T_{1g}$  i  $^1A_{1g}$  on aquest darrer és el nivell fonamental. De les transicions  $\nu_1: ^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ ,  $\nu_2: ^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ ,  $\nu_3: ^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$  i  $\nu_4: ^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ ,  $\nu_3$  i  $\nu_4$  es solapen a les bandes de transferència de càrrega metall-lligand i per tant no s'observen.<sup>7,8</sup> Aquests compostos són diamagnètics i solen donar dissolucions vermelloses. En la Taula III. 2 es poden veure les bandes que apareixen en diferents tioèters corona:<sup>9</sup>

<sup>7</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 1984, Ed. Elsevier.

<sup>8</sup> Sutton, D. *Espectros electrònics de los complejos de los metales de transición*, 1975, Barcelona. Ed. Reverté.

<sup>9</sup> G. J. Grant, S. M. Isaac, W. N. Setzer, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 4284-4290.

Taula III. 2 Dades espectroscòpiques de diferents tioèters corona.

	$\lambda_1$ [nm] ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_2$ [nm] ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
<i>gauche</i> -[Fe(10S3) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	547 (62)	409 (75)
<i>meso</i> -[Fe(10S3) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	550 (62)	339 (61)
[Fe(20S6)] <sup>2+</sup>	548 (103)	415 (114)
[Fe(18S6)] <sup>2+</sup>	540 (25)	392 (41)

Pels lligands estudiats, que contenen una unitat biperidínica i funcions donadores tipus tioèter, esperariem grans desdoblaments del camp cristal·lí, per tant s'haurien d'haver format complexos diamagnètics d'espín baix.

#### Ressonància Magnètica Nuclear

Pel complex de **C1** ha estat possible l'enregistrament dels espectres de RMN. Aquest fet, indica que es tracta d'un compost *diamagnètic*. L'assignació dels senyals de <sup>1</sup>H i de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}RMN en CD<sub>3</sub>CN s'ha fet mitjançant experiments bidimensionals (COSY, HSQC i HMBC). La codificació emprada per fer la descripció dels espectres de RMN és la mateixa que en lligand L1 lliure (Figura II. 2).

L'espectre de <sup>1</sup>H-RMN presenta en la zona aromàtica els protons H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> i H<sub>5</sub> en forma de doblet, triplet i doblet. Aquesta zona esta compresa entre 7.5 i 8.5 ppm, és a dir, es produeix un desplaçament dels senyals a camps més baixos respecte les posicions del lligand **L1** lliure. També es produeix un canvi d'ubicació dels senyals dels protons H<sub>3</sub> respecte al lligand lliure, això és degut a la coordinació dels nitrògens biperidínics al centre metàl·lic.

Els protons  $\alpha$  també surten a camps més baixos respecte al lligand L1 lliure (singlet a 3.92 ppm, degut a l'equilibri conformacional del lligand). En **C1**, donat que la coordinació al ferro (II) fixa la conformació del lligand **L1**, aquests protons apareixen com a dos doblets centrats a 4.67 i 4.81 ppm (<sup>2</sup>J<sub>A-B</sub>=18.24 Hz), tal i com es pot veure en la simulació<sup>10</sup> d'aquest sistema AB (Figura III. 3). Per aquest mateix motiu, es produeix també una pèrdua d'equivalència química en els protons  $\beta$  i en els protons  $\gamma$ , apareixent en l'espectre com a quatre multiplets.

<sup>10</sup> Ivorysoft Scientific Software; gNMR Version 5.0 per a Windows.

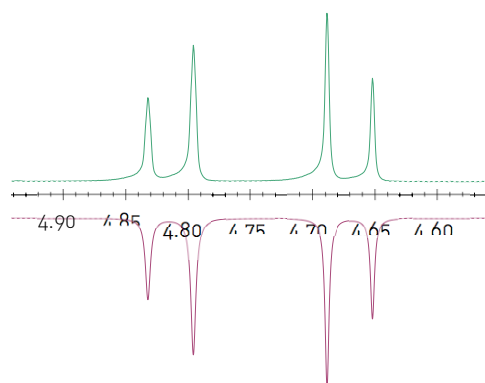


Figura III. 3 Espectre de  $^1\text{H}$ -RMN, experimental (verd, superior) i simulat (lila, inferior), pel complex C1.

La seva assignació es pot fer mitjançant els espectres bidimensionals hsqc i hmhc, que es mostren a la Figura III. 4.

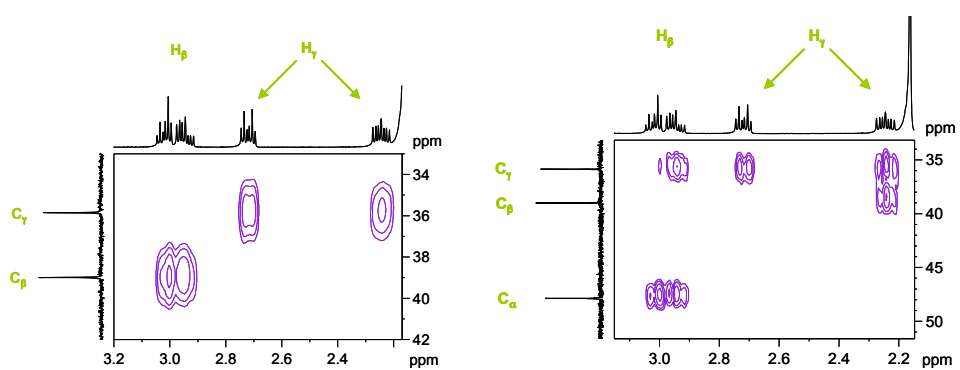
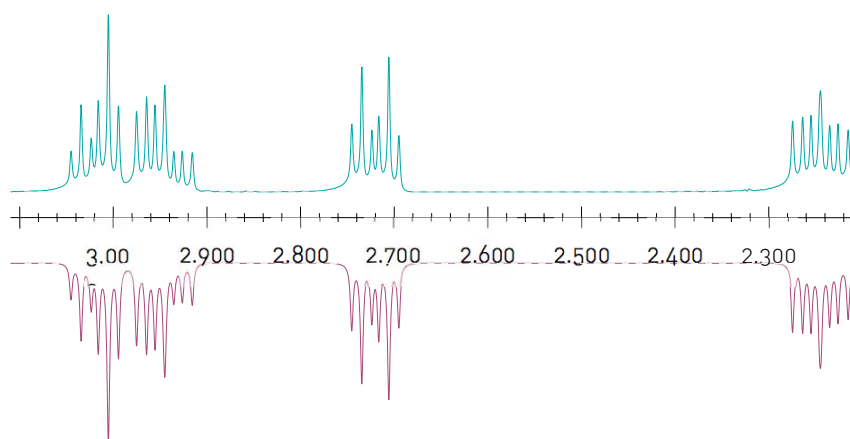


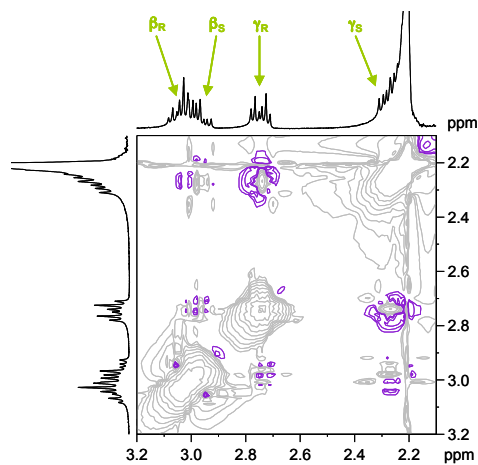
Figura III. 4 Ampliació espectre hsqc (esquerra) i hmhc (dreta) del complex C1.

L'acoblament d'aquests protons defineix un sistema AMXY (enfront del sistema AA'BB' existent al lligand **L1** per aquests protons). La Figura III. 5 mostra l'espectre experimental i l'espectre simulat amb el programa gNMR.<sup>10</sup>



**Figura III. 5** Espectres de RMN de  $^1\text{H}$ , experimental (verd, superior) i simulat (lila, inferior), pel complex C1.

Per assignar quins senyals són deguts a protons pro-R i quins als pro-S, en aquest sistema AMXY, ha estat necessari realitzar experiments de tipus NOESY.



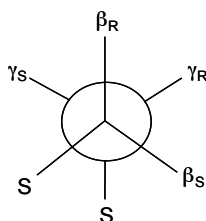
**Figura III. 6** Ampliació espectre NOESY del complex C1.

Els valors dels desplaçaments químics i de les constants d'acoblament calculades es mostren a la taula següent.

**Taula III. 3** Dades de RMN de  $^1\text{H}$ : desplaçaments químics ( $\delta$ ) en ppm i constants d'acoblament ( $^nJ$ ) en Hz, calculats amb el programa gNMR, pel complex C1.

C1	
$\delta(\gamma_S)$	2.25
$\delta(\gamma_R)$	2.72
$\delta(\beta_S)$	2.95
$\delta(\beta_R)$	3.02
$^2J(\gamma_S-\gamma_R)$	-14.45
$^2J(\beta_R-\beta_S)$	-14.56
$^3J(\beta_R-\gamma_S)$	5.18
$^3J(\beta_R-\gamma_R)$	5.37
$^3J(\beta_S-\gamma_R)$	5.37
$^3J(\beta_S-\gamma_S)$	10.09

A partir del valors de les constants d'acoblament, es pot conèixer l'estereoquímica d'aquest fragment del complex C1, on els heteroàtoms es troben situats en *gauche*.



**Figura III. 7**  
Conformació alternada del fragment  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  de C1.

A partir de l'experiment tipus Noesy també es pot diferenciar entre els protons  $\alpha$ , essent els  $\alpha_S$  els que surten a 4.67 i els  $\alpha_R$  a 4.81 ppm.

**Taula III. 4** Assignació dels senyals [ppm] de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex C1.

	<b>C<math>\gamma</math></b>	<b>C<math>\beta</math></b>	<b>C<math>\alpha</math></b>	<b>C<math>_3</math></b>	<b>C<math>_5</math></b>	<b>C<math>_4</math></b>	<b>C<math>_2</math></b>	<b>C<math>_6</math></b>
<b>C1</b>	35.84	38.98	47.86	123.41	124.70	138.84	159.93	165.86

Pel complex **C2** (complex de Fe(II) amb el lligand **L2**) no ha estat possible la realització d'experiments de ressonància magnètica nuclear, fet que reflexa el seu comportament paramagnètic.

#### Espectrometria de Masses

Els complexos **C1** i **C2** han estat caracteritzats per espectrometria de masses amb ionització per electropray.

L'elucidació de l'estructura de compostos inorgànics pot ser molt difícil en solució com a resultat de la formació de parells iònics, formació d'agregats o altres efectes del dissolvent. Un avantatge de la tècnica ESI-MS per a compostos inorgànics davant d'altres tècniques és el fet que la ionització es dugui a terme de manera suau, fet que permet que hi hagi un grau de fragmentació baix. Per tant, en molts casos és possible observar intactes els ions de les molècules corresponents a l'analít o molt poc fragmentats, facilitant la interpretació dels espectres obtinguts. La utilitat d'aquesta tècnica en els complexos de coordinació es deu a la seva capacitat de poder analitzar els sistemes en solució, podent-se analitzar igual de fàcilment tant substàncies diamagnètiques com paramagnètiques.<sup>11</sup>

També s'ha de tenir en compte que les reaccions electroquímiques que tenen lloc en la producció de les microgotetes carregades, poden alterar la composició de la solució, i per tant, els pics observats a l'espectre poden correspondre a ions que no són necessàriament els presents en la solució inicial dels complexos. A més, al transferir els ions des de la solució a la fase gasosa, poden tenir lloc més canvis i reordenaments, ja que els ions són transferits a un entorn molt diferent.<sup>12</sup>

<sup>11</sup> W. Henderson, J. S. McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools - Techniques - Tips*, John Wiley & Sons, Ltd., **2005**.

<sup>12</sup> L. Gianelli, V. Amendola, L. Fabbri, P. Pallavicini, G. G. Melleiro. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, 15, 2347-2353

Tot i com s'ha comentat l'electrospray és una tècnica de ionització tova, per complexos de coordinació amb metalls amb càrregues +2 o superiors, s'han d'esperar generalment certa fragmentació i un s espectres més complicats.<sup>11</sup>

Un fet conegut és que els lligands polidentats que són capaços de formar complexos estables en solució amb metalls de transició, permeten la transferència de ions amb càrregues múltiples a la fase gasosa ja que estan estabilitzats per les interaccions amb el lligand.

Cal esmentar que la determinació de la massa de les espècies iòniques bé condicionada per l'existència de diferents isòtops per un mateix element. L'abundància relativa dels isòtops de certs elements es fa més rellevant en el cas d'elements metàl·lics de transició així com halurs i altres heteroàtoms, tots ells habituals en complexos de coordinació.

Considerant tot el comentat fins aquest punt, es pot començar l'anàlisi comentant les característiques que tenen en comú els espectres de massa dels complexos **C1** i **C2** en acetoneitril.

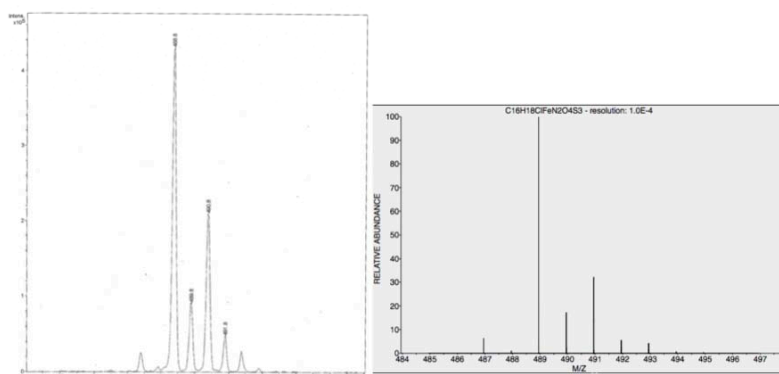
Els pics a  $m/z$  més elevades s'observen a  $m/z$  488.8 i 548.7 respectivament, que corresponen als cations monovalents  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)(\text{L}1)]^+$  i  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)(\text{L}3)]^+$ , formats per la interacció dels complexos amb els contraions. A  $m/z$  més baixes, els dos complexos mostren els pics corresponents als cations  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L})]^+$ ,  $[\text{L} + \text{H}]^+$  i  $[\text{Fe}(\text{L})]^{2+}$ . Cal destacar que en el catió  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L})]^+$  pels dos complexos, el cianur coordinat prové del dissolvent.

**Taula III. 5** Mostra dels pics observats en els espectres de ESI(+)-MS(IT) dels complexos C1 i C2.

	C1 m/z experimental (m/z simulat)	C2 m/z experimental (m/z simulat)
$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)(\text{L})]^+$	488.8 (488.9)	548.7 (548.9)
$[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L})]^+$	415.9 (416.0)	475.8(476.0)
$[\text{L} + \text{H}]^+$	335.0 (335.0)	394.9 (395.0)
$[\text{Fe}(\text{L})]^{2+}$	194.9 (389.9)	394.9 (395.0)

Totes les assignacions s'han fet en base a la coincidència de la distribució isotòpica observada i la calculada. A la següent figura es mostra, a mode d'exemple, la distribució observada i la calculada del pic a  $m/z$  488.8 assignat a l'ió  $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)(\text{L}1)]^+$ .





**Figura III. 8** Distribució isotòpica pel pic a  $m/z$  488.8 assignat a l'ió  $[Fe(L1)(ClO_4)]^+$ . A l'esquerra els valors experimentals i a la dreta els simulats.

Degut a la facilitat del trencament de la cadena alquíllica pels heteroàtoms<sup>13</sup> presents, també s'observa un pic per tots dos complexos a  $m/z$  166.9 i un altre per **C2** a 196.8. Si ens centrem en el pic a  $m/z$  166.9, s'observa que la separació entre els diferents pics isotòpics és de mitja unitat, cosa que ens indica que es tracta d'un ió doblement carregat, l'estequiometria del qual seria  $C_{16}H_{18}N_2S_3$ . Un cas similar es veu pel pic a 196.8 del **C2**, corresponent a una estequiometria de  $C_{18}H_{22}N_2S_4$ . Cal destacar que la diferència entre els pics 196.8 i 166.9 pel **C2** correspon a una pèrdua d'un fragment  $C_2H_4S$ .

També s'observen altres senyals assignats a fragments on s'ha produït el trencament de la cadena alquíllica però conservant la coordinació al ferro, aquest és el cas dels pics que apareixen a  $m/z$  150.4 i 301.9 per a tots dos complexos.

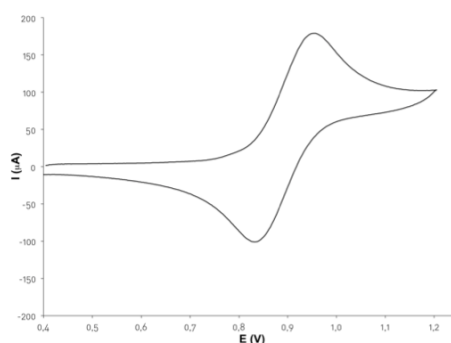
#### Voltamperometria Cíclica

Les propietats electroquímiques dels complexos **C1** i **C2** han estudiades mitjançant voltamperometria cíclica en  $CH_3CN$ .

<sup>13</sup> J. Seibj, *Massenspektrometrie*, Akademie Verlagsgesellschaft, 1970. Versió espanyola: J. Calderón, M. Stud, *Espectrometria de Masas*, Editorial Alhambra, 1973.

Tots els voltamperogrames cíclics del present treball han estat enregistrats en un parell *EG&G (Princeton Applied Research) potenciostat/galvanostat Model 273* emprant com a software de control el programa *PowerCV 2.35.1*. S'ha emprat una cel·la electroquímica convencional, formada per un elèctrode de treball de disc de carbó vitrificat (0.7 cm de diàmetre), un contra-elèctrode de fil de platí i un elèctrode de referència  $Ag^+/Ag$ . L'elèctrode de referència està format per una solució interna 1 mM d' $AgBF_4$  i 0.1 M de  $n-Bu_4NBF_4$  en  $CH_3CN$  i un pont salí de  $n-Bu_4NBF_4$  0.1 M en el mateix dissolvent. Les mesures s'han realitzat emprant solucions de  $n-Bu_4NBF_4$  (0.1 M) com electròlit inert i del compost a estudiar en  $CH_3CN$  (a no ser que s'indiqui algun dissolvent diferent). Totes les mesures s'han enregistrat a temperatura ambient i sota atmosfera de nitrogen. En tots els voltamperogrames cíclics s'ha usat el parell redox  $Fc^+/Fc$  del ferrocè com a referència externa.<sup>14</sup>

Pel complex **C1** s'observa el procés que es mostra a la **Figura III. 9**, amb un potencial de semiona  $E_{1/2} = 893$  mV, a una velocitat d'escombrat de  $100\text{mVs}^{-1}$ , i que s'assigna al parell  $Fe(III)/Fe(II)$ .

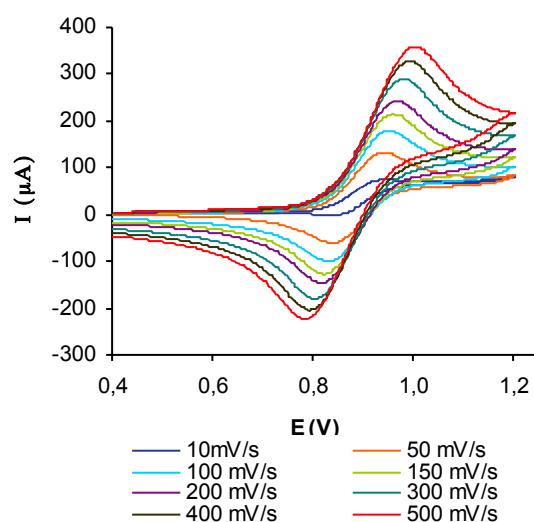


**Figura III. 9** Voltamperograma cíclic del C1 (10 mM en acetonitril). Velocitat d'escombrat:  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

De l'anterior experiment, també obtenim el valor de  $\Delta E_p = 123$  mV, per a una velocitat d'escombrat de  $100\text{ mVs}^{-1}$ .

<sup>14</sup> G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 461-466.

Els experiments realitzats a diferents velocitats d'escombrat, permeten estudiar millor el seu comportament (Figura III. 10).<sup>15</sup>



**Figura III. 10** Voltamperograma cíclic del complex C1 (10 mM en acetonitril).

Una de les primeres observacions que es poden fer es que a les velocitats estudiades, les intensitats són linealment proporcionals a l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat (Figura III. 11), fet que indica que el procés està controlat essencialment per difusió. Tot i això, un dels indicadors de que el procés electroquímic no és totalment reversible és el fet que el  $E_p^C$  es desplaça negativament en augmentar la velocitat d'escombrat, a l'igual que s'observa un desplaçament del  $E_p^A$  cap a potencials positius. És a dir, que s'observa una certa dependència del potencial en funció de la velocitat d'escombrat.

<sup>15</sup> P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2003.

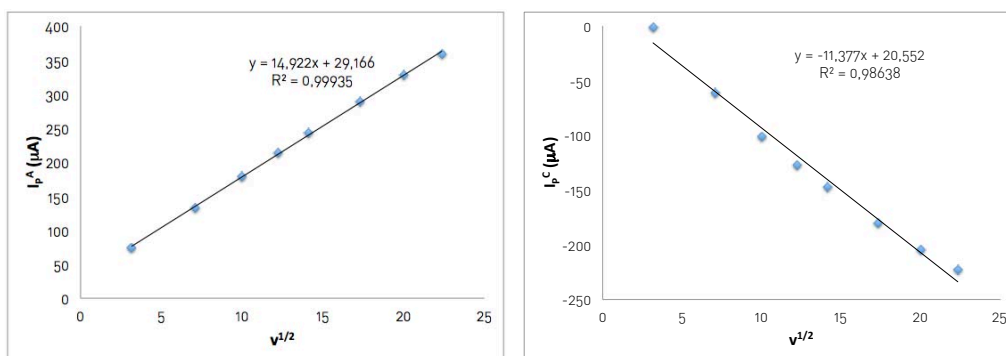


Figura III. 11 Representacions de  $I_p$  Vs  $V^{1/2}$ .

Tenint en compte tot el comentat anteriorment, es pot dir que es tracta d'un procés quasi-reversible. Els processos quasi-reversibles són aquells en que tant la transferència de masses com la transferència electrònica intervenen en el comportament electroquímic.<sup>16</sup>

Pel complex **C2** el voltamperograma obtingut es pot observar a la Figura III. 12.:

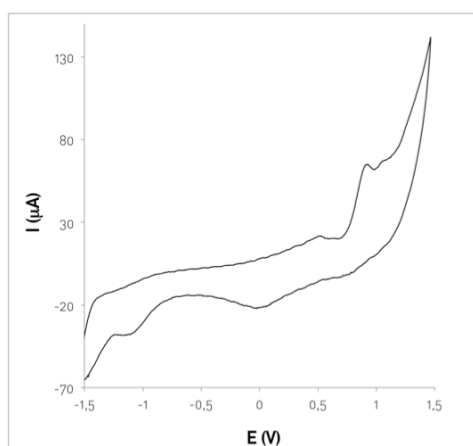


Figura III. 12 Voltamperograma cíclic del C2 [5 mM en acetonitril]. Velocitat d'escombrat:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

<sup>16</sup> A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2001.

S'observen processos d'oxidació a  $E_p^A$  de 512 mV i 923 mV, i processos de reducció a  $E_p^C$  de -29 mV i -1129 mV, tots ells irreversibles aparentment. Seria necessari un estudi més exhaustiu, per discernir si alguns d'aquests processos entraria dins del rang de semi-reversibilitat.

### Propostes estructurals pels complexos C1 i C2

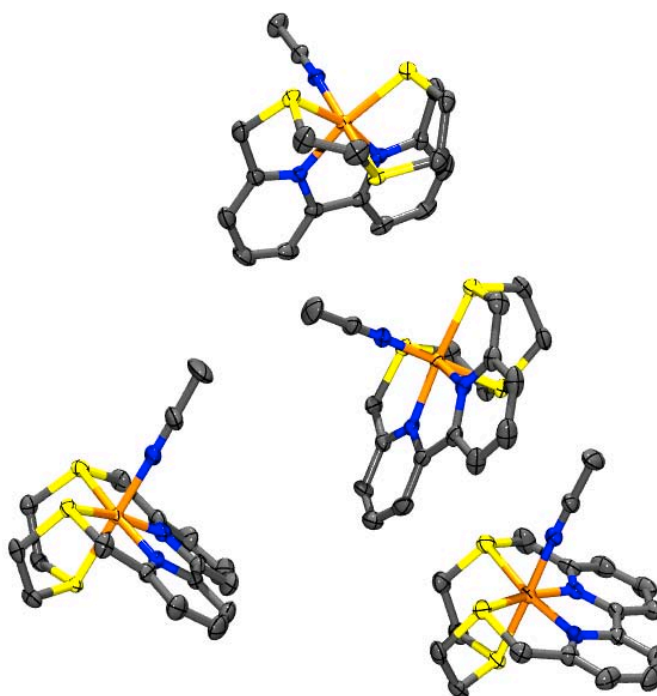
Amb els resultats obtinguts, es proposa un entorn octaèdric pel complex **C1**, on els cinc àtoms donadors del lligand estarien coordinats al metall, i la sisena posició de coordinació, estaria ocupada per una molècula d'acetonitril; fet que està en concordança amb els resultats de l'anàlisi elemental que indica la presència d'una molècula d'aquest solvent. **C1**, és doncs, un complex diamagnètic d'espín baix; aquest és un resultat coherent, ja que els lligands que contenen unitats biperidíniques i els que contenen funcions donadores tipus tioèter, acostumen a provocar grans desdoblaments del camp cristal·lí.

En canvi, **C2** és un compost paramagnètic. La possibilitat que sigui un compost octaèdric d'espín alt queda descartada ja que aquest tipus de lligand provoca un important desdoblament del camp cristal·lí i a més, si es tractés d'un complex octaèdric d'espín alt hauria de presentar una coloració verdosa i en canvi, seu color és taronja. Així doncs, s'hauria de considerar una altre entorn de coordinació que estigui d'acord amb el seu paramagnetisme.

L'obtenció de les estructures cristal·lines dels dos complexos va permetre en primer lloc, confirmar la proposta estructural feta pel complex **C1**, i en segon lloc, donar un explicació satisfactòria als resultats experimentals obtinguts anteriorment pel complex **C2**.

### Estructura cristal·lina del complex C1

Per difusió de cloroform en una dissolució del complex **C1** en acetonitril s'obté un monocristall apte per difracció de raigs X. La unitat asimètrica conté quatre ions complexos, vuit anions perclorat i un molècula de cloroform.



**Figura III. 13** Representació dels quatre ions complexos que formen la unitat asimètrica del complex C1. Els hidrògens, els contraions i la molècula de cloroform s'ometen per claredat.

Al comparar les distàncies d'enllaç i els angles (Taula III. 6), es pot veure com els quatre ions complexos són similars:

**Taula III. 6** Distàncies d'enllaç (Å) i angles (graus) seleccionats pels quatre cations  $[Fe(CH_3CN)(L1)]^{2+}$ .

Catió 1		Catió 2	
Fe(1)-N(1)	1.925(4)	Fe(2)-N(4)	1.910(4)
Fe(1)-N(2)	1.915(4)	Fe(2)-N(5)	1.919(4)
Fe(1)-N(3)	1.949(4)	Fe(2)-N(6)	1.931(4)
Fe(1)-S(1)	2.2780(13)	Fe(2)-S(4)	2.2338(14)
Fe(1)-S(2)	2.2528(13)	Fe(2)-S(5)	2.2406(14)

CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS

Fe(1)-S(3)	2.2634(13)	Fe(2)-S(6)	2.2413(13)
N(1)-Fe(1)-N(3)	91.22(16)	N(4)-Fe(2)-N(6)	89.89(17)
N(1)-Fe(1)-S(1)	168.21(12)	N(4)-Fe(2)-S(4)	169.12(13)
N(1)-Fe(1)-S(2)	88.98(12)	N(4)-Fe(2)-S(5)	87.17(12)
N(1)-Fe(1)-S(3)	85.74(12)	N(4)-Fe(2)-S(6)	87.34(13)
N(2)-Fe(1)-N(1)	81.92(16)	N(5)-Fe(2)-N(4)	83.02(17)
N(2)-Fe(1)-N(3)	91.34(16)	N(5)-Fe(2)-N(6)	90.87(17)
N(2)-Fe(1)-S(1)	86.35(12)	N(5)-Fe(2)-S(4)	86.28(13)
N(2)-Fe(1)-S(2)	88.63(12)	N(5)-Fe(2)-S(5)	89.06(12)
N(2)-Fe(1)-S(3)	167.46(12)	N(5)-Fe(2)-S(6)	170.35(13)
N(3)-Fe(1)-S(1)	90.32(12)	N(6)-Fe(2)-S(4)	92.24(13)
N(3)-Fe(1)-S(2)	179.79(13)	N(6)-Fe(2)-S(5)	177.04(13)
N(3)-Fe(1)-S(3)	91.16(12)	N(6)-Fe(2)-S(6)	88.76(13)
S(2)-Fe(1)-S(1)	89.47(5)	S(5)-Fe(2)-S(4)	90.71(5)
S(2)-Fe(1)-S(3)	88.91(5)	S(5)-Fe(2)-S(6)	90.82(5)
S(3)-Fe(1)-S(1)	105.92(5)	S(6)-Fe(2)-S(4)	103.37(5)
<b>Catió 3</b>		<b>Catió 4</b>	
Fe(3)-N(7)	1.920(4)	Fe(4)-N(10)	1.917(4)
Fe(3)-N(8)	1.930(4)	Fe(4)-N(11)	1.926(4)
Fe(3)-N(9)	1.935(4)	Fe(4)-N(12)	1.934(4)
Fe(3)-S(7)	2.2500(14)	Fe(4)-S(10)	2.2553(13)
Fe(3)-S(8)	2.2491(2)	Fe(4)-S(11)	2.2439(13)
Fe(3)-S(9)	2.2483(15)	Fe(4)-S(12)	2.2426(14)
N(7)-Fe(3)-N(9)	89.77(17)	N(10)-Fe(4)-N(12)	91.48(17)
N(7)-Fe(3)-S(7)	168.97(13)	N(10)-Fe(4)-S(10)	168.59(13)
N(7)-Fe(3)-S(8)	90.74(13)	N(10)-Fe(4)-S(11)	86.94(12)
N(7)-Fe(3)-S(9)	86.76(13)	N(10)-Fe(4)-S(12)	87.33(13)
N(8)-Fe(3)-N(7)	82.59(18)	N(11)-Fe(4)-N(10)	82.52(17)
N(8)-Fe(3)-N(9)	88.27(17)	N(11)-Fe(4)-N(12)	92.17(17)
N(8)-Fe(3)-S(7)	86.38(13)	N(11)-Fe(4)-S(10)	86.39(13)
N(8)-Fe(3)-S(8)	93.46(12)	N(11)-Fe(4)-S(11)	89.47(12)
N(8)-Fe(3)-S(9)	168.88(13)	N(11)-Fe(4)-S(12)	169.85(13)
N(9)-Fe(3)-S(7)	89.95(13)	N(12)-Fe(4)-S(10)	91.62(13)

N(9)-Fe(3)-S(8)	178.24(13)	N(12)-Fe(4)-S(11)	177.56(14)
N(9)-Fe(3)-S(9)	88.45(13)	N(12)-Fe(4)-S(12)	88.00(13)
S(8)-Fe(3)-S(7)	89.87(5)	S(11)-Fe(4)-S(10)	90.28(5)
S(8)-Fe(3)-S(9)	89.89(5)	S(11)-Fe(4)-S(12)	90.06(5)
S(9)-Fe(3)-S(7)	104.25(5)	S(12)-Fe(4)-S(10)	103.75(5)

A la Figura III. 14 es mostra l'entorn de coordinació d'un dels cations complexos.

La distorsió més gran de l'octaedre la veiem en l'angle S(3)-Fe(1)-S(1) amb valors entre  $103.37^\circ$  i  $105.92^\circ$  (pels quatre ions complexos que formen la unitat asimètrica), aquest fet és atribuïble a la rigidesa imposada per la coordinació simultània dels dos nitrògens bipiridínics i dos dels àtoms de sofre [S(1) i S(3)], formant tres anells quelats contigus de cinc membres cadascun. Aquests quatre àtoms donadors i l'ió metàl·lic són gaire bé coplanaris.

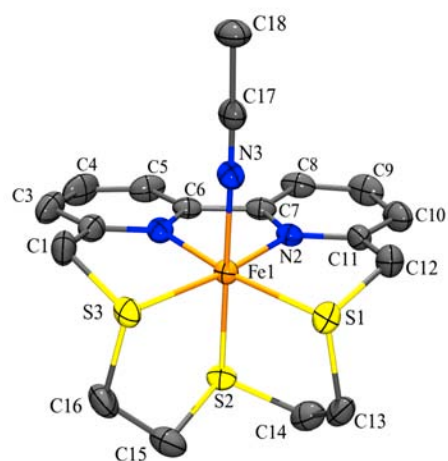
Les distàncies Fe-N(bip.) són lleugerament menors que la mitjana de les distàncies Fe-N(bip.) ( $1.97 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ) trobat mitjançant una cerca al *Cambridge Structural Database* (CSD)<sup>17</sup> (versió 5.36, maig 2015) entre complexos octaèdrics de Fe(II) que contenen lligands bipiridínics. En canvi, l'angle N(1)-Fe(1)-N(2) sí que és equiparable a la mitjana trobada en la cerca ( $81.3 \pm 0.8^\circ$ ). Les distàncies Fe-S estan dins del rang de les distàncies publicades per complexos de Fe(II) d'espín baix amb politiamacrocicles<sup>9, 18</sup> i azatiamacrocicles.<sup>19</sup>

<sup>17</sup> F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2002**, *B58*, 380-388.

<sup>18</sup> (a) K. Weighardt, H. J. Kueppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3067-3071. (b) H. J. Kueppers, K. Weighardt, B. Nuber, J. W. Weiss, E. Bill, A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3762-3769. (c) W. N. Setzer, E. L. Cacioppo, Q. Guo, G. J. Grant, D. D. Kim, J. L. Hubbard, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 2672-2681. (d) V. A. Grillo, L. R. Gahan, G. R. Hanson, T. W. Hambley, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 559-563. (e) F. E. Sowrey, P. J. Blower, J. C. Jeffery, E. J. MacLean, M. J. Went, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 832-836. (f) V. V. Pavlishchuk, I. A. Koval, E. Goreshnik, A. W. Addison, G. A. Van Albada, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 297-301. (g) T. W. Green, J. A. Krause Bauer, W. B. Connick *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Reports Online*, **2003**, *E59*, m953-m954. (h) G. R. Willey, J. Palin, M. T. Lakin, N. W. Alcock, *Transition Met. Chem.*, **1994**, *19*, 187-190.

<sup>19</sup> (a) C. Cairns, S. M. Nelson, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem., (1972-1999)* **1981**, 1965-1972. (b) V. A. Grillo, L. R. Gahan, G. R. Hanson, R. Stranger, T. W. Hambley, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, **1998**, 2341-2348. (c) C. A. Sharrad, L. R. Gahan, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 45-51. (d) U. Heinzel, A. Henke, R. Mattes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1997**, 501-508. (e) A. Igashira-Kamiyama, T. Konno, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2008**, *64*, m1519.



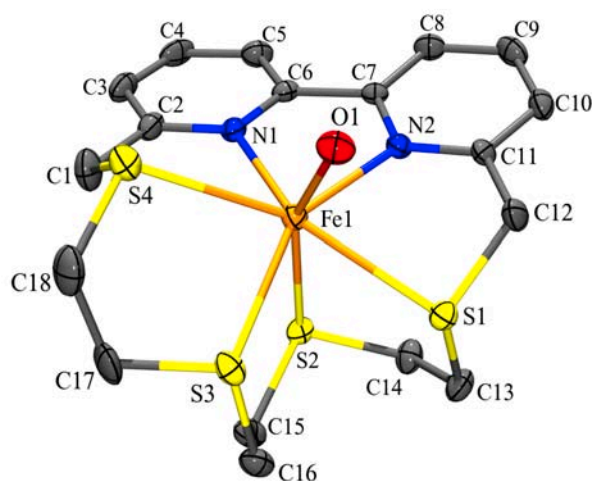


*Figura III. 14* Estructura del catió  $[Fe(CH_3CN)(L1)]^{2+}$ . Els hidrògens i els contraïns s'ometen per claredat.

#### Estructura cristal·lina del complex **C2**

Per difusió de  $CCl_4$  en una dissolució del complex **C2** en acetonitril, s'obtenen cristalls ròmbics de color taronja. Aquests, han permès l'obtenció de l'estructura cristal·lina mitjançant difracció de raigs X. La unitat asimètrica està formada per un únic ió complex i dos anions perclorats.

La Figura III. 15 mostra un entorn heptacoordinat pel ferro (II), on els sis àtoms donadors del lligand (els dos nitrògens bipiridínics i els quatre sofres tipus tioèter) i una molècula d'aigua estan coordinats al metall.



**Figura III. 15** Estructura del catió  $[Fe(H_2O)(L_3)]^{2+}$ . Els hidrògens i els contraions s'ometen per claredat.

**Taula III. 7** Distàncies d'enllaç (Å) i angles (graus) seleccionats pel catió  $[Fe(H_2O)(L_3)]^{2+}$ .

$[Fe(H_2O)(L_3)]^{2+}$			
Fe(1)-O(1)	2.1643(19)	N(1)-Fe(1)-S(1)	147.17(5)
Fe(1)-N(1)	2.1943(19)	N(1)-Fe(1)-S(2)	85.28(5)
Fe(1)-N(2)	2.2020(19)	N(1)-Fe(1)-S(3)	129.87(5)
Fe(1)-S(1)	2.7058(6)	N(1)-Fe(1)-S(4)	70.82(6)
Fe(1)-S(2)	2.5733(7)	N(2)-Fe(1)-S(1)	75.48(5)
Fe(1)-S(3)	2.6091(7)	N(2)-Fe(1)-S(2)	87.09(5)
Fe(1)-S(4)	2.7876(8)	N(2)-Fe(1)-S(3)	150.97(5)
O(1)-Fe(1)-N(1)	115.74(7)	N(2)-Fe(1)-S(4)	134.47(5)
O(1)-Fe(1)-N(2)	89.02(7)	S(1)-Fe(1)-S(2)	79.88(2)
O(1)-Fe(1)-S(1)	76.92(5)	S(1)-Fe(1)-S(3)	76.45(2)
O(1)-Fe(1)-S(2)	156.70(5)	S(1)-Fe(1)-S(4)	141.83(2)
O(1)-Fe(1)-S(3)	91.73(6)	S(2)-Fe(1)-S(3)	80.87(2)

O(1)-Fe(1)-S(4)	80.31(5)	S(2)-Fe(1)-S(4)	118.06(2)
N(1)-Fe(1)-N(2)	74.66(7)	S(3)-Fe(1)-S(4)	74.05(2)

Observant les dades de la Taula III. 7, es pot veure com les distàncies Fe-N(bip.) són aproximadament 0.2 Å més grans que en el complex **C1**, que és la diferència que s'observa quan es tracta d'un complex d'espín alt o d'un d'espín baix<sup>20</sup>. Les distàncies Fe-N(bip.) són similars a les que es troben a la bibliografia per complexos biperidínics de ferro (II) d'espín alt.<sup>21</sup> Per les distàncies Fe-S també s'observa que es produeix un increment, aquest és una conseqüència de la coordinació dels set àtoms donadors; per permetre la coordinació de tots ells, les distàncies d'enllaç s'han d'incrementar. La distància Fe-S més gran del complex **C2** és la corresponent a l'enllaç Fe(1)-S(1), que és de 2.7876(8) Å. Tot i ser aquesta distància molt elevada, no supera la distància més gran trobada a la bibliografia (2.801 Å).<sup>22</sup> En la cerca bibliogràfica realitzada s'han trobat alguns complexos amb grans distàncies Fe-S, sobretot quan entra en lloc factors com la rigidesa dels lligands.<sup>23</sup>

<sup>20</sup> *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, editado por J. D. Sauvage, 1999, John Wiley & Sons Ltd.

<sup>21</sup> (a) J. Sanchez Costa, K. Lappalainen, G. de Ruiter, M. Quesada, J. Tang, I. Mutikainen, U. Turpeinen, C. M. Grunert, P. Guetlich, H. Z. Lazar, J. Letard, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4079-4089. (b) S. M. Neville, B. A. Leita, D. A. Offerman, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. W. Chapman, G. J. Halder, K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1073-1085. (c) A. Ion, J. C. Moutet, E. Saint-Aman, G. Royal, S. Tingry, J. Pecaut, S. Menage, R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3632-3636. (d) Z. J. Zhong, J. Tao, Z. Yu, C. Dun, Y. Liu, X. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem.*, **1998**, 327-328.

<sup>22</sup> J. Lu, C. Lu, J. Yu, J. Xu, Y. Li, X. Zhang, T. Wang, Q. Yang, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 755-761.

<sup>23</sup> (a) C. Desroches, G. Pilet, P. A. Szilagyi, G. Molnar, S. A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 357-365. (b) P. A. Eldredge, K. S. Bose, D. E. Barber, R. F. Bryan, E. Sinn, A. Rheingold, B. A. Averill, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2365-2375. (c) O. A. Ileperuma, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 3042-3045. (d) W. Shi, M. Shafaei-Fallah, C. E. Anson, A. Rothenberger, *Dalton Trans.*, **2005**, 3909-3912. (e) B. A. Cowans, R. C. Haltiwanger, M. R. DuBois, *Organometallics*, **1987**, *6*, 995-1004. (f) S. G. Rosenfield, S. A. Swedberg, S. K. Arora, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2109-2114. (g) L. Escriche, J. Casabo, V. Muns, R. Kivekaes, R. Sillanpaae, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 801-808.

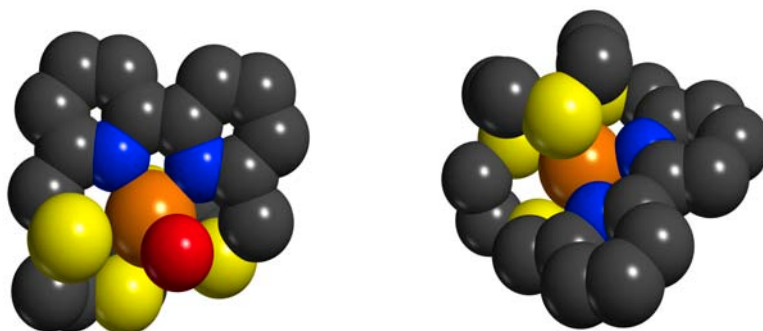
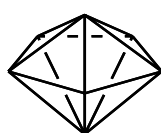


Figura III. 16 Representacions del catió complex  $[Fe(H_2O)(L_3)]^{2+}$ .

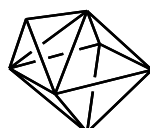
En l'empaquetament estructural també es pot observar com hi ha enllaços d'hidrogen entre els oxígens dels perclorats i els hidrògens de la molècula d'aigua coordinada.

En els complexos heptacoordinats, els tres poliedres més comuns, utilitzats per descriure l'entorn de coordinació al voltant de l'ió metàl·lic són (Figura III. 17): la bipiràmide pentagonal (PBPY-7), l'octaedre cofiat (COF-7) i el prisma trigonal cofiat per la cara quadrada (TPRS-7). Ja sigui a través d'una inspecció visual, o bé, mirant els angles i les distàncies d'enllaç (Taula III. 7), es fa difícil decidir quin és el poliedre més apropiat per descriure l'esfera de coordinació del complex **C2**.



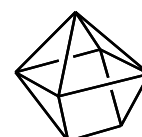
**PBPY-7**

$D_{5h}$



**COF-7**

$C_{3v}$



**TPRS-7**

$C_{2v}$

Figura III. 17 Poliedres més comuns utilitzats per descriure l'esfera de coordinació al voltant d'un metall heptacoordinat.

Avnir i col·laboradors van proposar que la simetria i la forma s'han de tractar com a propietats contínues i van definir les mesures contínues de simetria<sup>24</sup> (CSM) i les mesures contínues de forma<sup>25</sup> (CShM). Aquestes proporcionen uns paràmetres quantitius per a calibrar el grau de distorsió de les estructures químiques respecte a simetries o formes ideals, que no depenen de la mida ni de l'orientació de l'objecte. També permeten mesurar la desviació respecte a un camí de conversió entre dos poliedres ideals (camí de mínima distorsió). El conjunt d'eines que permeten realitzar aquest tipus d'anàlisi es troben integrades dins del programa informàtic *SHAPE*.<sup>26</sup>

Quan s'obté un valor de  $S(\text{poliedre}) < 1.0$  es considera que aquest poliedre ideal defineix correctament l'esfera de coordinació experimental (petites desviacions respecte la idealitat). En canvi, en la majoria dels casos, es troben desviacions significatives respecte tots els poliedres ideals. Generalment s'adopta el criteri d'assignar el poliedre que dóna un valor menor de CShM. Tot i que, en d'altres casos la millor descripció del poliedre de coordinació es fa com una geometria intermèdia al llarg del camí de conversió entre dos poliedres ideals.<sup>27</sup>

**Taula III. 8** Mesures contínues de forma relatives als poliedres ideals i als seus camins de conversió.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}_3)]^{2+}$			
S(PBPY-7)	4.52	S(PBPY-7→TPRS-7)	0.34
S(COF-7)	2.96	S(PBPY-7→COF-7)	0.32
S(TPRS-7)	1.82	S(COF-7→TPRS-7)	1.49

Amb els valors de CShM obtinguts, es pot dir que el poliedre que millor descriu l'esfera de coordinació de **C2** és el prisma trigonal cofiat per la cara quadrada (TPRS-7) i en menor mesura (ja que el valor calculat és més gran) l'octaedre cofiat. També s'ha comprovat que l'estructura de **C2** no recau al llarg d'algun dels camins de conversió entre els poliedres ideals. Però es pot

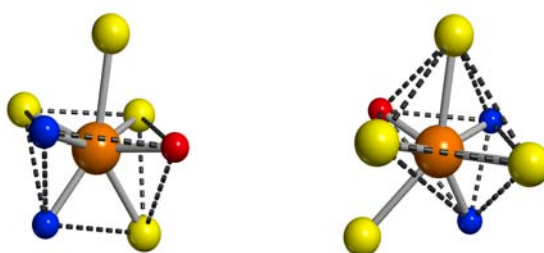
<sup>24</sup> H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7843-7851.

<sup>25</sup> (a) S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1693-1708. (b) D. Casanova, J. Cirera, M. Lluell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1755-1763.

<sup>26</sup> M. Lluell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky, D. Avnir *SHAPE v1.1b*, Barcelona **2004**.

<sup>27</sup> D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Álvarez, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1281-1295.

veure que dista el mateix del camí de conversió de PBPY-7 a TPRS-7, que del camí de PBPY-7 a COF-7. En canvi, es troba a una distància major del camí de COF-7 a TPRS-7.



*Figura III. 18 Exemples de poliedres superposats a l'estructura experimental de C2.*

Els tres poliedres ideals tenen energies força similars, i donat que, tot i estar més a prop d'una geometria TPRS-7, no s'ajusta perfectament a aquesta, la distribució dels orbitals moleculars permet el desaparellament dels electrons, donant lloc a un complex paramagnètic.<sup>28</sup>

S'ha fet una cerca al CSD<sup>17</sup> per veure quines són les estructures cristal·lines existents de complexos mononuclears de Fe(III) amb un entorn heptacoordinat. S'ha de dir, que s'ha trobat un nombre relativament reduït d'estructures amb aquestes característiques; la majoria d'aquests complexos estan formats per un lligand que aporta cinc àtoms donadors i les altres dues posicions de coordinació estan ocupades per lligands addicionals.

A continuació es pretén mostrar quin és l'entorn de coordinació d'aquests complexos trobats en la cerca, amb la finalitat de poder comparar la duresa d'aquest entorn amb la del complex **C2**.

El grup més nombrós dels complexos de Fe(III) heptacoordinats està format amb lligands del tipus **I** i **II** (Figura III. 19). Els entorns de coordinació d'aquests complexos està resumit a la Taula III. 9.

<sup>28</sup> R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muetterties, A. R. Rossi, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 511-522.

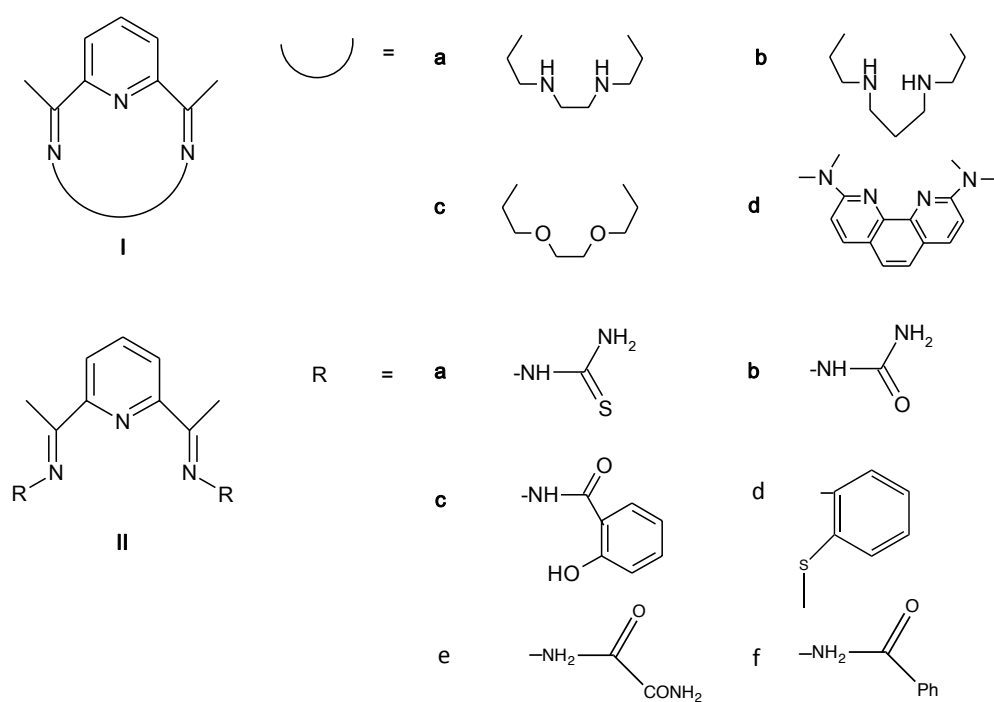


Figura III. 19 Lligands que formen complexos heptacoordinats de Fe(III).

Un altre tipus de complexos heptacoordinats de Fe(II) són els formats amb l'EDTA com a lligand, completant la coordinació amb una molècula d'aigua (entorn de coordinació: N2O5), i amb l'EDTA mono i diprotonat.<sup>29</sup> També s'han observat entorns d'aquest tipus en compostos on el Fe(III) interacciona amb èters corona (Taula III. 10).

<sup>29</sup> T. Mizuta, J. Wang, K. Miyoshi, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 230, 119-125.

**Taula III. 9** Entorns de coordinació de complexos heptacoordinats de Fe(III) amb lligands de tipus I i II.

	Entorn de coordinació
Ia, <sup>30</sup> Id, <sup>31</sup> Ic <sup>37(b)</sup>	N2O5
IIe <sup>32</sup>	N3O4
Ic <sup>33</sup>	N3O2C2
IIc, <sup>34</sup> II f <sup>35</sup>	N3O2Cl2
IIb <sup>36</sup>	N3O3Cl
IIa <sup>37</sup>	N5S2
Ia <sup>37</sup> , Ib <sup>38</sup>	N7
IId <sup>39</sup>	N3S2O2

S'ha trobat, un complex on el Fe(III) està coordinat a dues molècules d'àcid dipicolínic i a una molècula d'aigua (entorn de coordinació: N2O5)<sup>40</sup> i un altre amb dues molècules d'àcid dipicolínic i dues piridines (entorn de coordinació: N3O4).<sup>41</sup>

<sup>30</sup> [a] M. G. B. Drew, A. Hamid bin Othman, P. McIlroy, S. M. Nelson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1976**, B32, 1029-1031. [b] I. V. Korendovych, O. P. Kryatova, W. M. Reiff, E. V. Rybak-Akimova, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 4197. [c] T. S. Venkatakrishnan, S. Sahoo, N. Brefuel, C. Duhayon, C. Paulsen, A. L. Barra, S. Ramasesha, J. P. Sutter, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6047.

<sup>31</sup> [a] G. J. Palenik, D. W. Wester, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 864-870. [b] M. M. Bishop, J. Lewis, T. D. O'Donoghue, P. R. Raithby, J. N. Ramsden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem., (1972-1999)* **1980**, 1390-1396.

<sup>32</sup> G. Liu, F. W. Heinemann, I. Ivanovic-Burmazovic, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8825.

<sup>33</sup> [a] S. Hayami, Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayashi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3240-3242. [b] P. Guionneau, J. S. Costa, J. F. Letard, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **2004**, 60, 587-9.

<sup>34</sup> A. Bonardi, C. Carini, C. Merlo, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Tarasconi, F. Vitali, F. Cavatorta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem., (1972-1999)* **1990**, 2771-2777.

<sup>35</sup> A. K. Bar, C. Pichom, N. Godoi, C. Duhayon, S. Ramasesha, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17, 3616-3619.

<sup>36</sup> G. J. Palenik, D. W. Wester, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 864-870.

<sup>37</sup> G. Dessy, V. Fares, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, 10, 1025-1028.

<sup>38</sup> [a] M. G. B. Drew, A. H. Bin Othman, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem., (1972-1999)* **1976**, 1394-1399. [b] H. Wang, A. Grosjean, C. Sinito, A. Kaiba, C. Balde, C. Desplanches, J. F. Letard, P. Guionneau, *Cryst. Eng. Commun.*, **2015**, 17, 22, 4075-4079.

<sup>39</sup> J. Annaraj, S. Kim, M. S. Seo, Y. Lee, Y. Kim, S. Kim, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 1031.

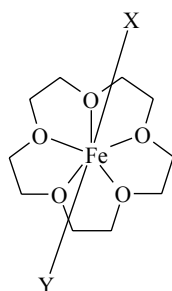
<sup>40</sup> P. Laine, A. Gourdon, J. Launay, J. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5150-5155.

<sup>41</sup> S. L. Jain, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, P. Bhattacharyya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 721-726.



**Taula III. 10** Entorns de coordinació de complexos heptacoordinats de Fe (III) amb èters corona.

Entorn de coordinació	
42	O7 (X = Y = H <sub>2</sub> O)
43	O6Cl (X = H <sub>2</sub> O; Y = Cl)
44	O5Br2 (X = Y = Br)



**Figura III. 20** Èter corona tipus.

A més, un altre complex que no es pot agrupar: amb un lligand quiral pentadentat bis(oxazolina) amb entorn N3O4<sup>45</sup>. I amb lligands bipyridínics, s'han trobat dos complexos amb entorns N2O5,<sup>46</sup> i un altre amb entorn N4O3.<sup>46(a)</sup>

Algunes referències més amb lligands piridínics amb entorns N7,<sup>47</sup> N5Br2 i N7,<sup>48</sup> N3O3Cl,<sup>49</sup> N4O3,<sup>50</sup> i N5O2.<sup>51</sup>

<sup>42</sup> (a) X. Hao, M. A. Siegler, S. Parkin, C. P. Brock, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 2225-2232. (b) T. Yamaguchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2008**, *62*, m1557.

<sup>43</sup> J. L. Atwood, P. C. Junk *Polyhedron*, **2000**, *19*, 85-91.

<sup>44</sup> S. B. Larson, S. H. Simonsen, J. N. Ramsden, J. J. Lagowski, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1990**, *C46*, 1930-1932.

<sup>45</sup> M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4630-4636.

<sup>46</sup> (a) T. Oliver, B. Plancq, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2289. (b) B. Plancq, T. Oliver, *Aust. J. Chem.*, **2012**, *65*, 1564. [c]

<sup>47</sup> E. L. Wong, G. Fang, C. Che, N. Zhu, *Chem Commun.*, **2005**, 4578-4580.

Finalment, únicament s'han trobat set complexos de ferro (II) heptacoordinats on la coordinació s'aconsegueix amb un únic lligand. Sis tenen un entorn de coordinació N7.<sup>52</sup> I un altre té un entorn N2O5.<sup>53</sup>

Com es pot veure, els entorns de coordinació trobats a la bibliografia per complexos mononuclears de ferro (II) heptacoordinats, són més durs que l'entorn al voltant del ferro (II) en el nostre complex: N2S4O. Es pot dir, que no s'ha trobat cap complex amb aquestes característiques a la bibliografia.

#### Trencament de l'enllaç C-C de l'acetonitril promogut pel complex C1

Una de les proves per obtenir un monocristall del complex C1 que fos apte per poder obtenir la seva estructura cristal·lina (difusió de cloroform en una dissolució del complex C1 en acetonitril), va donar lloc a uns cristalls, l'estructura cristal·lina dels quals mostra la formació d'un complex inesperat. S'observa com dos ions Fe(II) estan units per un pont ciano (Figura III. 21). La unitat asimètrica està formada per un únic ió complex, tres anions perclorats i un molècula de cloroform.

<sup>48</sup> M. Grau, J. England, R. T. M. De Rosales, H. S. Rzepa, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 11867.

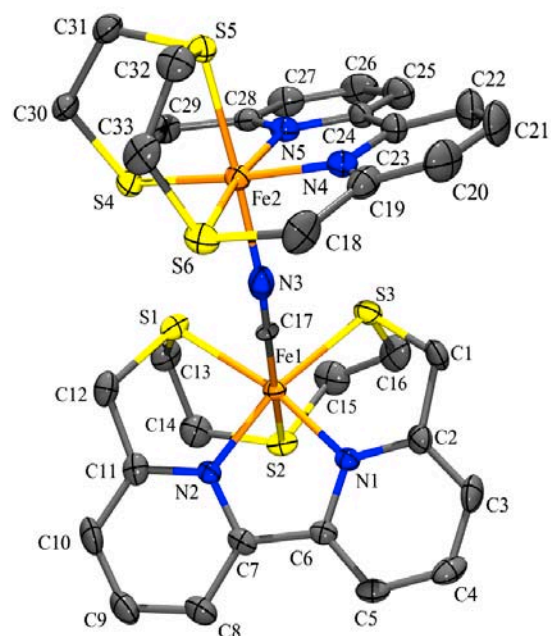
<sup>49</sup> D. Wester, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 6505-6506.

<sup>50</sup> (a) F. Oddo, E. Girgenti, C. Lebrun, C. Marchi-Delapierre, J. Pecaut, S. Menage, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 85. (b) Q. Zhang, J. D. Gorden, R. J. Beyers, C. R. Goldsmith, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9365.

<sup>51</sup> A. Lennartson, C. J. McKenzie, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 6767.

<sup>52</sup> (a) M. Di Vaira, F. Mani, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem., (1972-1999)* **1992**, 1127-1130. (b) X. Bu, W. Chen, Z. Zhang, R. Zhang, S. Kuang, T. Clifford, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 310, 110-114. (c) I. Morgenstern-Badarau, F. Lambert, J. Philippe Renault, M. Cesario, J. Marechal, F. Maseras, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 297, 338-350. (d) C. Brewer, G. Brewer, R. J. Butcher, E. E. Carpenter, L. Cuenca, A. M. Schmiedekamp, C. Viragh, *Dalton Trans.*, **2005**, 3617-3619. (e) D. G. Lonnon, D. C. Craig, S. B. Colbran, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 958-962. (f) G. Brewer, M. J. Olida, A. M. Schmiedekamp, C. Viragh, P. Y. Zavalij, *Dalton Trans.*, **2006**, 5617.

<sup>53</sup> A.O. Olatunde, J. M. Cox, M. D. Daddario, J. A. Sperryak, J. B. Benedict, J. R. Morrow, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 8311.



**Figura III. 21** Estructura del catió  $[\{Fe(L1)_2\}(\mu-CN)]^{3+}$ . Els hidrògens, els contraions i la molècula de cloroform s'ometen per claredat.

Cada ió Fe(II) té un entorn octaèdric, el Fe(1) està coordinat als cinc àtoms donadors del lligand L1 (dos nitrògens i tres sofres) i la sisena posició està ocupada per l'àtom de carboni del pont ciano. El Fe(2) està coordinat també als cinc àtoms donadors del lligand L1 i la sisena posició està ocupada per l'àtom de nitrogen del pont ciano.

**Taula III. 11** Distàncies d'enllaç (Å) i angles (graus) seleccionats pel catió  $[\{Fe_2(L1)_2\}(\mu-CN)]^{3+}$ .

$[\{Fe_2(L1)_2\}(\mu-CN)]^{3+}$			
Fe(1)-C(17)	1.890(4)	Fe(2)-N(3)	1.943(4)
Fe(1)-N(1)	1.915(3)	Fe(2)-N(4)	1.922(3)
Fe(1)-N(2)	1.917(3)	Fe(2)-N(5)	1.920(3)

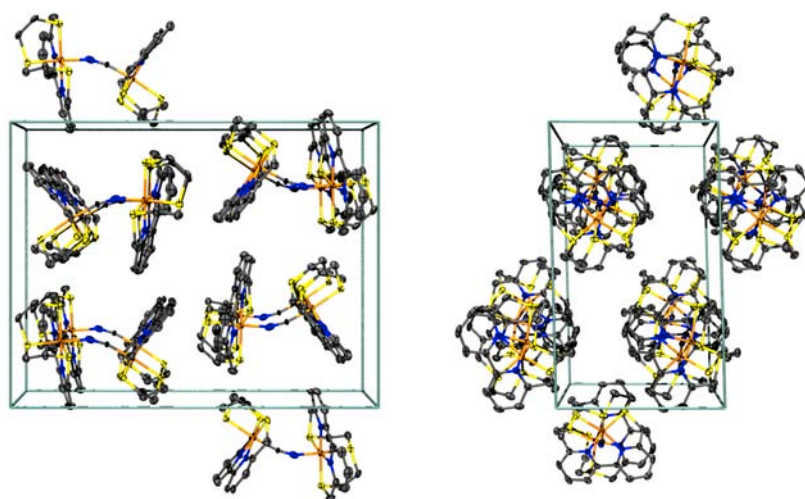
Fe(1)-S(1)	2.2621(12)	Fe(2)-S(4)	2.2421(12)
Fe(1)-S(2)	2.2607(11)	Fe(2)-S(5)	2.2523(11)
Fe(1)-S(3)	2.2559(12)	Fe(2)-S(6)	2.2386(12)
C(17)-Fe(1)-N(1)	91.63(14)	N(3)-Fe(2)-N(4)	93.81(14)
C(17)-Fe(1)-N(2)	94.99(14)	N(3)-Fe(2)-N(5)	86.96(14)
C(17)-Fe(1)-S(1)	87.68(12)	N(3)-Fe(2)-S(4)	85.53(11)
C(17)-Fe(1)-S(2)	174.34(12)	N(3)-Fe(2)-S(5)	175.05(11)
C(17)-Fe(1)-S(3)	87.58(12)	N(3)-Fe(2)-S(6)	92.39(11)
N(1)-Fe(1)-N(2)	82.00(14)	N(4)-Fe(2)-N(5)	82.15(15)
N(1)-Fe(1)-S(1)	168.17(10)	N(4)-Fe(2)-S(4)	169.42(11)
N(1)-Fe(1)-S(2)	92.69(9)	N(4)-Fe(2)-S(5)	90.36(10)
N(1)-Fe(1)-S(3)	86.26(10)	N(4)-Fe(2)-S(6)	87.31(11)
N(2)-Fe(1)-S(1)	86.30(10)	N(5)-Fe(2)-S(4)	87.27(11)
N(2)-Fe(1)-S(2)	89.24(9)	N(5)-Fe(2)-S(5)	90.97(10)
N(2)-Fe(1)-S(3)	168.04(11)	N(5)-Fe(2)-S(6)	169.37(11)
S(2)-Fe(1)-S(1)	88.83(4)	S(5)-Fe(2)-S(4)	89.88(4)
S(3)-Fe(1)-S(1)	105.50(5)	S(6)-Fe(2)-S(4)	103.26(5)
S(3)-Fe(1)-S(2)	89.06(4)	S(6)-Fe(2)-S(5)	90.47(4)

Observant els valors de la Taula III. 11 es pot veure que la distorsió més gran dels octàedres al voltant dels dos ions Fe(III) correspon als angles S(3)-Fe(1)-S(1) i S(6)-Fe(2)-S(4), amb valors de 105.50° i 103.26° respectivament. Aquest fet ja s'havia vist a l'estructura del complex **C1**.

Els àtoms N(1), N(2), S(1), S(3) i Fe(1) són pràcticament coplanaris, a l'igual que els àtoms N(4), N(5), S(4), S(6) i Fe(2). Les distàncies Fe-N(bip.) són també, lleugerament menors que el mitjana de les distàncies Fe-N(bip.) (1.99±0.06 Å) trobat a la bibliografia.<sup>17</sup> Les distàncies Fe-S estan dins del mateix rang que el complex **C1**.

L'angle de torsió Fe(2)-N(3)-C(17)-Fe(1) és de 17(3)° i la distància N(3)-C(17) de 1.152(5) Å, aquesta distància coincideix amb les trobades a la bibliografia.<sup>54</sup>

<sup>54</sup> (a) T. Lu, X. Zhuang, Y. Li, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4760-4761. (b) H. Nazakawa, T. Kawasaki, K. Miyoshi, C. H. Suresh, N. Koga, *Organometallics*, **2004**, 23, 117-126. (c) N. Mondal, M. K. Saha, S. Mitra, V. Gramlich, M. S. Fallah, *Polyhedron*, **2000**, 19, 1935-1939.



**Figura III. 22** A l'esquerra, vista en la direcció [100]; a la dreta, vista en la direcció [010].

Ja que no s'ha introduït cianur ni en la síntesi del complex **C1**, ni en les proves de cristal·lització, s'assumeix que el pont ciano obtingut prové del trencament de l'acetonitril.

L'activació dels enllaços C-C per part de complexos de metalls de transició, ha estat focus d'atenció durant les últimes dècades, especialment en el camp dels organonitrils.<sup>55</sup> Donat que els nitrils tenen enllaços R-C i C≡N relativament forts i també un parell lliure d'electrons sobre l'àtom de nitrogen, són compostos força utilitzats en complexos de metalls de transició, dels quals poden ser alliberats fàcilment donant lloc a complexos reactius i amb posicions de coordinació lliures.<sup>54 [b]</sup> És a dir, que els nitrils són generalment resistents al trencament dels enllaços C-C per part dels complexos de metalls de transició.

Tot i això, a la bibliografia es troben exemples de trencament de l'enllaç C-C dels nitrils per part de complexos de metalls de transició. Si ens centrem en l'acetonitril, que és l'organonitril més utilitzat, els casos descrits són més esporàdics, donada la seva energia d'enllaç C-C de 133 Kcalmol<sup>-1</sup>, que el fa força estable.<sup>55</sup> A la bibliografia es troben tant reaccions estequiomètriques, com catalítiques. I en molts dels casos descrits de trencament de l'enllaç C-C de l'acetonitril,

<sup>55</sup> L. Li, C. Wang, X. Zhang, X. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 859-863.

aquest es dona en condicions solvotèrmiques.<sup>55, 56, 60</sup> En d'altres, mitjançant reaccions fotoquímiques.<sup>62, 57, 54(b)</sup> I només uns quants mecanismes s'han descrit al respecte,<sup>55, 58</sup> destacant essencialment les addicions oxidatives.<sup>54(b), 59</sup> En diferents articles s'ha descrit el paper important que juga l'aigua en el trencament de l'acetonitril.<sup>55, 60</sup> En altres treballs s'han estudiat els factors que influeixen com el reductor orgànic, el solvent, temps de reacció, lligands quelatants, etc.<sup>61</sup>

Comparat amb KCN, NaCN i HCN, els quals alliberen ions cianurs que són tòxics, l'acetonitril és molt menys tòxic. Tot i això, fer servir l'acetonitril com agent cianant, encara és un repte.<sup>62</sup> Aquest resultat inesperat obtingut en el present treball, deixa la porta oberta a futures investigacions per tal d'establir les condicions exactes en les que es pot formar el complex trobat.

### Reactivitat del complex C1

La reacció del complex **C1** en acetona amb quantitats equimolars de bromur de tetrabutilamoni i de cianur de tetrabutilamoni (dissolts en acetona), dona lloc als complexos **C3** i **C4** respectivament (Esquema III. 2).

A l'addicionar la sal corresponent sobre el complex **C1**, les solucions resultants, canvien ràpidament de color i immediatament es produeix la precipitació dels sòlids. Quan la reacció es fa amb bromur de tetrabutilamoni s'obté un sòlid violeta amb un 77% de rendiment. En canvi el complex obtingut en la reacció amb cianur de tetrabutilamoni és de color rosa-vermell, amb un 19% de rendiment.

<sup>56</sup> (a) L. Li, L. Liu, Z. Ren, H. Li, Y. Zhang, J. Lang, *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 2751-2756. (b) L. Guo, S. Bai, Y. Li, L. Zheng, *Chem. Commun.*, **2009**, 2893-2895. (c) Y. Zhu, L. Qu, J. Zhang, G. Ge, Y. Li, H. Du, X. You, *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 1644-1647. (d) X. Zhang, Y. Zhao, W. Zhang, X. Chen, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2843-2846.

<sup>57</sup> H. Nazakawa, K. Kamata, M. Itazaki, *Chem. Commun.*, **2005**, 4004-4006.

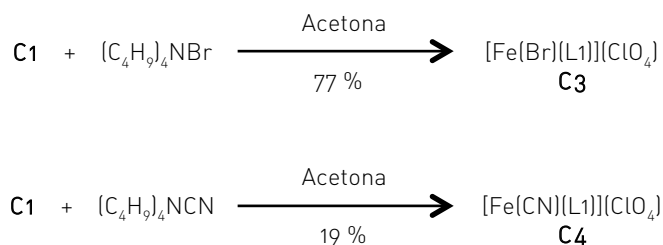
<sup>58</sup> F. Chen, T. Wang, N. Jiao, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8613-8661.

<sup>59</sup> (a) H. Xu, P. Williard, W. Bernskoetter, *Organometallics*, **2012**, 31, 1588-1590. (b) L. Souillart, N. Cramer, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 9410-9464.

<sup>60</sup> K. Zhou, C. Qin, X. Wang, L. Yan, K. Shao, Z. Su, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 10376-10379.

<sup>61</sup> (a) F. Xu, T. Tao, K. Zhanb, X. Wang, W. Huang, X. You, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 3631-3645. (b) F. Xu, W. Huang, X. You, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10652-10658.

<sup>62</sup> S. Zou, R. Li, H. Kobayashi, J. Liu, J. Fan, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1906-1908.



*Esquema III. 2* Reaccions d'obtenció dels complexos C3 i C4.

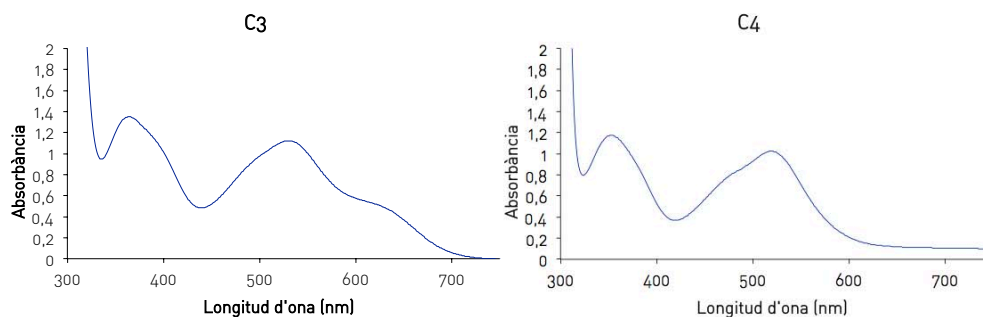
#### Anàlisi Elemental i Espectres d'Infraroig

Les anàlisis elementals realitzades indiquen relacions metall:ligand:contra-anió, 1:1:1. També confirmen la presència de bromur i de cianur, en **C3** i **C4** respectivament.

L'espectre d'IR de **C4** ha confirmat tant la presència del lligand en el complex, com la presència de l'anió perclorat. Mostrant una banda ampla a  $1079\text{ cm}^{-1}$  corresponents als perclorats. La banda a  $2107\text{ cm}^{-1}$  s'assigna a la vibració del grup ciano.

#### Espectroscòpia Electrònica

Els espectres dels complexos **C3** i **C4** han estat enregistrat en acetonitril.



*Figura III. 23* Espectres UV-Vis dels complexos C3 i C4.

En els dos casos les bandes observades corresponen a transferències de càrrega. A priori, a l'igual que pels complexos **C1** i **C2**, caldria esperar un entorn octaèdric entorn el ferro.

*Taula III. 12 Dades espectroscòpiques dels dos complexos C3 i C4.*

	<b>C3</b>	<b>C4</b>
$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	364 (2658)	353 (2334)
$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	530, esquena a 620 (2205)	520 (2034)

#### Ressonància Magnètica Nuclear

Pel complex **C3** no ha estat possible la realització d'experiments de ressonància magnètica nuclear.

En canvi, pel complex **C4** sí que s'han pogut enregistrar els espectres de RMN, tractant-se doncs, d'un compost diamagnètic. L'assignació dels senyals de <sup>1</sup>H i de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}RMN s'ha fet mitjançant experiments bidimensionals (COSY, HSQC, HMBC i NOESY). La codificació emprada per fer la descripció dels espectres de RMN és la mateixa que en lligand **L1** lliure (Figura II. 2).

En primer lloc es va provar de fer l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, els senyals de l'espectre resultant (veure apèndix) són força similar a les de l'espectre del complex **C1** en CD<sub>3</sub>CN. Però, donat que la solubilitat del complex **C4** en acetona és força petita i això limita la realització d'altres experiments com ara de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}RMN; es va optar per dissoldre el complex **C4** en CD<sub>3</sub>CN.

En l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN en CD<sub>3</sub>CN s'observa un diferència important respecte a l'espectre en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO i respecte a l'espectre del complex **C1** en CD<sub>3</sub>CN, es tracta dels protons  $\alpha$ . Recordem que en **C1** apareixen com a dos doblets centrats a 4.67 i 4.81 ppm (Figura III. 3), en canvi en el complex **C4** en CD<sub>3</sub>CN, els protons  $\alpha$  surten en forma de singlet a 4.57 ppm.

Es segueix per RMN l'addició d'una dissolució de cianur de tetrabutilamoni en CD<sub>3</sub>CN sobre una dissolució del complex **C1** en CD<sub>3</sub>CN (Figura III. 24). Al llarg de les addicions, apareix un precipitat, degut a la moderada solubilitat del complex **C4** que es va formant, aquest fet dificulta l'adquisició dels espectres. Tot i això, en arribar a un relació 1:1, s'observa la formació del complex **C4** (singlet a 4.57 ppm pels protons  $\alpha$ ), també s'observa l'aparició del lligand **L1** lliure (singlet a 3.92 ppm pels protons  $\alpha$ ) i la desaparició de totes les espècies intermèdies que s'havien format al llarg de la valoració.



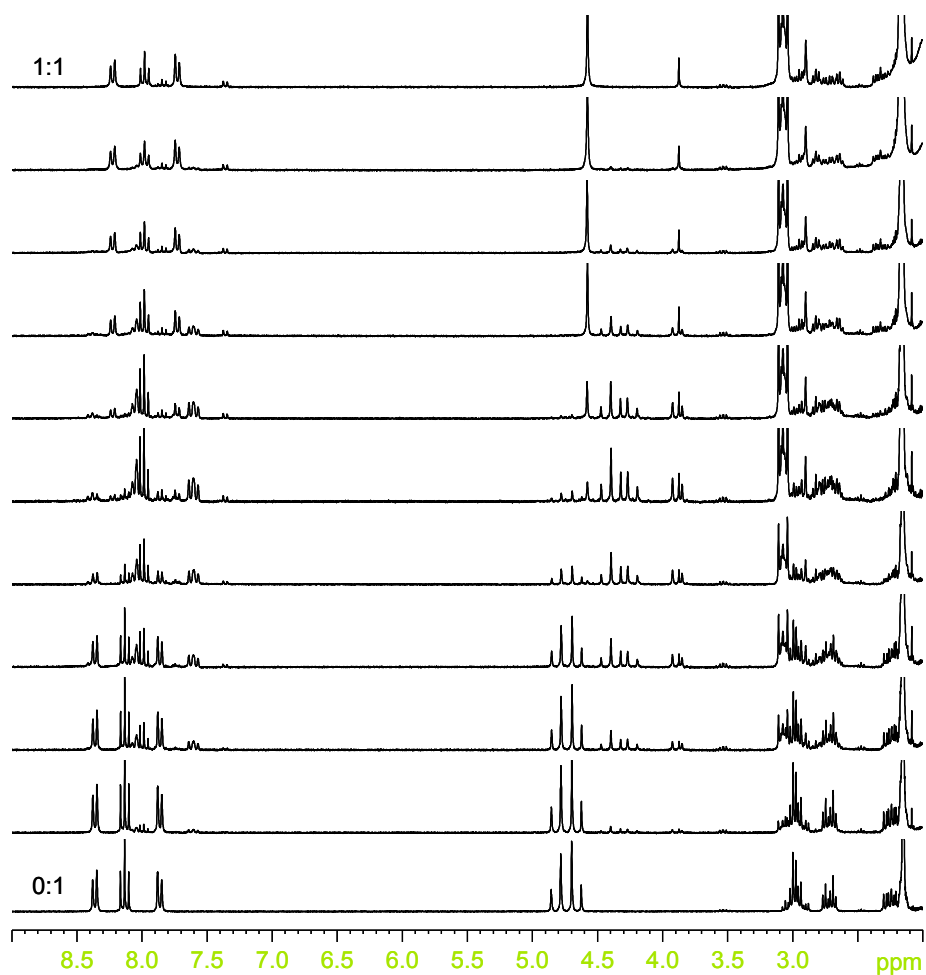
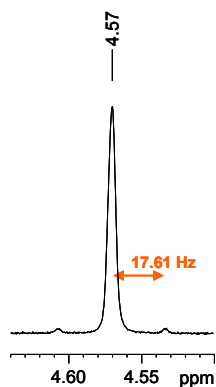


Figura III. 24 Addició de  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NCN}$  sobre el complex C1 en  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

La caracterització final del producte es va dur a terme en un espectrofotòmetre de més sensibilitat, donada la baixa solubilitat del producte. S'observa com el senyal dels protons  $\alpha$ , tot i aparentment ser un singlet (Figura III. 25), es tracta del límit d'un sistema AB, observant-se pràcticament com un sistema  $A_2$ . S'ha realitzat una simulació amb el programa gNMR,<sup>10</sup> els protons surten centrats a 4.57 i 4.58 ppm amb una constant d'acoblament,  $^2J_{A-B}=17.61$  Hz, del

mateix ordre que la calculada pel complex **C1**. Així doncs, el fenomen observat es deu a un efecte del dissolvent.



*Figura III. 25* Ampliació de l'espectre de RMN <sup>1</sup>H del complex **C4** en CD<sub>3</sub>CN.

En la zona aromàtica de l'espectre de <sup>1</sup>H-RMN en CD<sub>3</sub>CN del complex **C4** (entre 7.5 i 8.5 ppm) surten els protons H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub> i H<sub>5</sub> en forma de doblet, triplet i doblet.

Els protons β i els protons γ surten com a quatre multiplets definint un sistema AMXY a l'igual que en **C1**, la seva assignació es fa mitjançant espectres bidimensionals hsqc i hmhc. Per assignar quins senyals són deguts a protons pro-R i quins a protons pro-S, també ha estat necessari realitzar un experiment de tipus NOESY. En la Figura III. 26 es pot veure l'assignació d'aquests protons; a diferència de **C1**, el multiplet corresponent als protons β<sub>S</sub> és el que surt a desplaçaments químics més elevats.

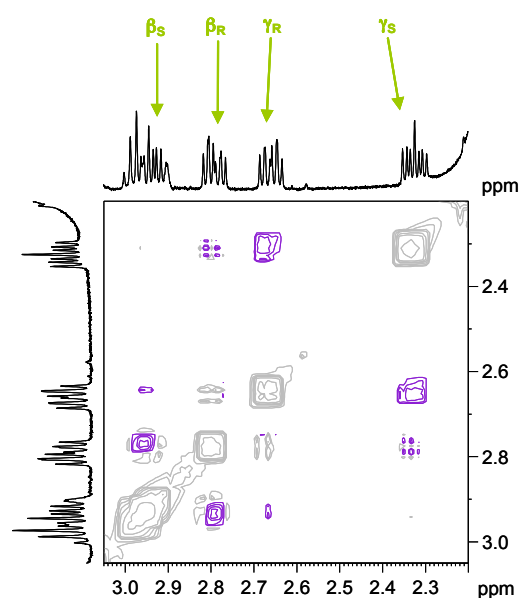


Figura III. 26 Amplificació espectre NOESY del complex C4.

### Espectrometria de Masses

Els complexos **C3** i **C4** també han estat caracteritzats per espectrometria de masses amb ionització per electrospray, a l'igual que els complexos **C1** i **C2**. El complex **C4** és el que menor fragmentació ha patit, comparant-lo tant amb **C1** com a **C2** i **C3**.

Els pics amb relació  $m/z$  més elevades s'observen a 470.8 i 415.9 respectivament, que corresponen als cations monovalents  $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{L1})]^+$  i  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L1})]^+$ . A diferència del que s'observava en els espectres de **C1** i **C2**, per **C3** i **C4** no s'observa cap senyal que s'associï a espècies on es produeixi la interacció dels contraions.

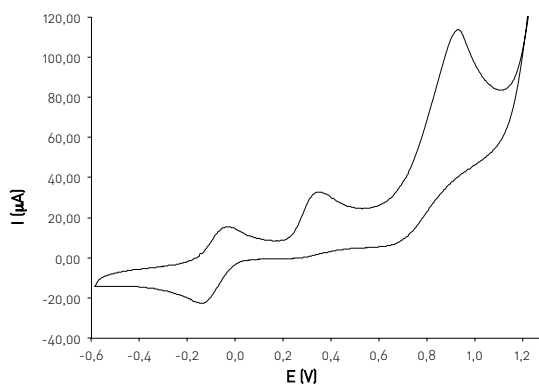
Pel complex **C3**, s'observen 4 senyals més amb intensitats relatives superiors al 20%: 415.9, 360.9, 301.9 i 149.9. El primer senyal, correspon al catió  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L1})]^+$ , també observat al complex **C1**, on el cianur coordinat prové del dissolvent. Els senyals a 301.9 i 149.9 també van ser observats als complexos **C1** i **C2**, i són assignats a trencaments de la cadena alquíllica però conservant la coordinació del ferro. Per últim, el pic a  $m/z$  360.9 també s'observa als complexos

**C1** i **C4**, però amb intensitats relatives molt petites. Aquest senyal es podria assignar a la pèrdua d'un fragment amb estequiometria  $C_2H_5$ , del lligand, és a dir, al catió  $[Fe(L1) - C_2H_5]^+$ .

#### Voltamperometria Cíclica

S'han realitzat estudis de voltamperometria cíclica pel complex **C3**. Les condicions experimentals emprades són les mateixes descrites pels complexos **C1** i **C2**.

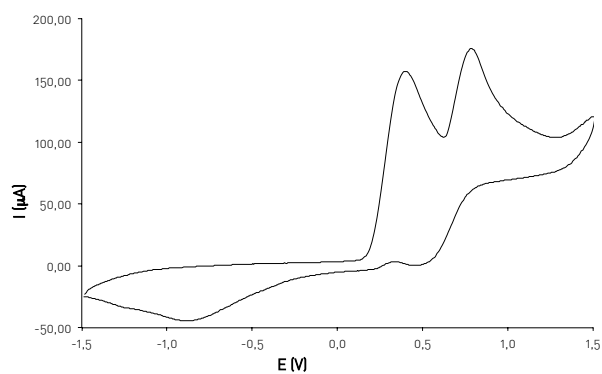
El voltamperograma obtingut es mostra a la Figura III. 27, on es poden observar diferents processos d'oxidació i de reducció. S'intueix una ona quasi-reversible a un potencial de semionia  $E_{1/2} = -88$  mV, seguida de processos irreversibles.



**Figura III. 27** Voltamperograma cíclic del **C3** (1.5 mM en acetonitril). Velocitat d'escombrat: 100 mVs<sup>-1</sup>.

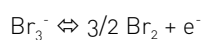
Segons referències bibliogràfiques, alguns d'aquests processos podrien atribuir-se a l'oxidació en dos passos del bromur a brom.<sup>63</sup> Per tal de comprovar-ho es fa una prova amb una dissolució de bromur de tetrabutilamoni, obtenint-se dos pics d'oxidació irreversibles, un a 402 mV i l'altre a 784 mV, tal com mostra la Figura III. 28.

<sup>63</sup> (a) M. Kádár, Z. Takáis, T. Karancsi, G. Farsang, *Electroanalysis*, **1999**, 11, 10-11. (b) M. Kádár, Z. Nagy, T. Karancsi, G. Farsang, *Electrochim. Acta*, **2001**, 3405-3414. (c) G. Allen, M. Buzzeo, C. Villagrán, C. Hardacre, R. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, 311-320. (d) A. Bard, T. Zawodzinski, A. Papandrew, **2015** *Technical Reports*, Stanford University.

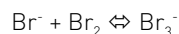


**Figura III. 28** Voltamperograma cíclic de  $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_4\text{NBr}$  en acetonitril. Velocitat d'escombrat:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

A la bibliografia abans citada, s'assignen aquests processos a les següents equacions:



On  $\text{Br}_3^-$  és el símbol d'un compost de coordinació format entre l'ió bromur que encara no ha reaccionat i el  $\text{Br}_2$  ja oxidat:



Així doncs, els processos d'oxidació a potencials de 356 mV i 930 mV del voltamperograma mostrat a la Figura III. 27 pel complex **C3**, es podrien assignar a aquests dos processos d'oxidació del bromur. I el procés quasi-reversible observat a un potencial de semionia  $E_{1/2} = -88 \text{ mV}$ , es podria assignar al parell  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$ , amb un valor de  $\Delta E_p = 111 \text{ mV}$ .

Davant la possibilitat que el solvent ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) estigués jugant un paper important en els processos observats, es va optar per preparar una solució del complex C3 en DMF i estudiar les seves propietats en aquest solvent.

Es van observar els mateixos processos que els que tenen lloc en  $\text{CH}_3\text{CN}$  entre  $-0.6$  i  $1.3 \text{ V}$ , descartant d'entrada la intervenció de l'acetonitril. El potencial de semionia pel primer procés

quasi-reversible observat és de  $E_{1/2} = -120$  mV i el valor de  $\Delta E_p = 104$  mV, tots dos per una velocitat de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

També es van realitzar experiments a diferents velocitats d'escombrat, tal com es mostra a la Figura III. 29.

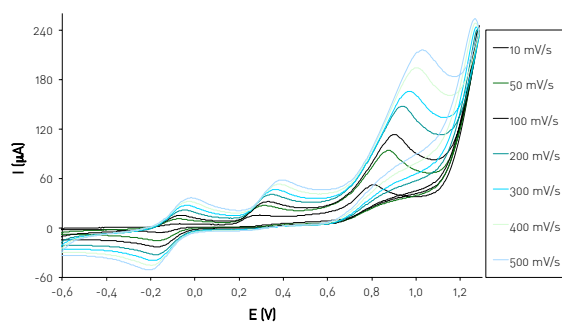


Figura III. 29 Voltamperograma cíclic del complex C3 (1.5 mM en DMF).

Si observem el procés redox pel Fe(III)/Fe(II) es pot dir que a les velocitats estudiades, les intensitats són linealment proporcionals a l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat (Figura III. 29), a l'igual que passava amb el complex C1. Indicant doncs, que el procés està essencialment controlat per la difusió de les espècies.

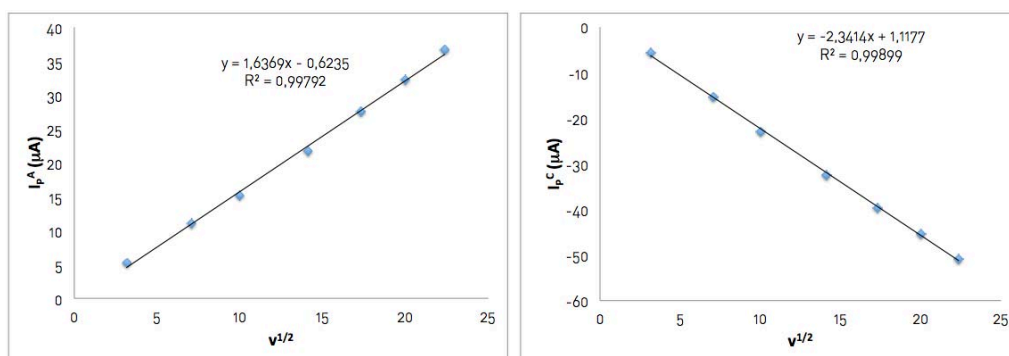


Figura III. 30 Representacions de  $I_p$  Vs  $V^{1/2}$ .

En aquest cas també es veu una lleugera dependència dels potencials en funció de la velocitat d'escombrat.

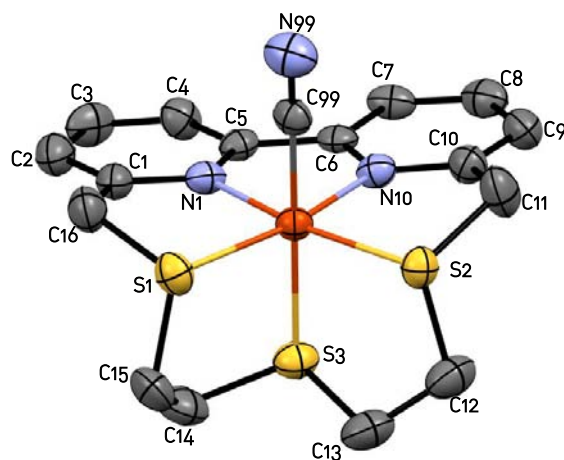
Propostes estructurals pels complexos C3 i C4

Amb els resultats obtinguts, es proposa un entorn octaèdric pel complex **C3**, on els cinc àtoms donadors del lligand estarien coordinats al metall, i la sisena posició de coordinació, estaria ocupada per un bromur; fet que està en concordança amb la RMN ja que és un complex d'espín alt. Pel complex **C4**, es proposa un entorn octaèdric també on la sisena posició de coordinació estaria ocupada per un cianur.

L'obtenció de l'estructura cristal·lina de **C4**, ha permès, confirmar la proposta estructural per a aquest complex.

Estructura cristal·lina del complex C4

La formació d'un monocristall, apte per realitzar difracció de raigs X, es va produir dins del tub de RMN, on estava dissolt el complex en CD<sub>3</sub>CN. La unitat asimètrica està formada per un ió complex, un anió perclorats i una molècula d'acetonitril.



*Figura III. 31 Estructura del catió [Fe(CN)(L1)]<sup>+</sup>. Els hidrògens i els contraions s'ometen per claredat.*

Es tracta d'un entorn octaèdric, on estan coordinats al ferro els cinc àtoms donadors del lligand **L1** (els dos nitrògens biperidínics i els tres sofres) i també l'anió cianur, enllaçat al ferro pel carboni. Es pot observar, com tant les distàncies Fe-N, com les Fe-S són similars a les del complex **C1**. També s'observa una desviació de l'octaedre en l'angle S(2)-Fe(1)-S(1) de 106.45°, fet atribuïble, igual que al complex **C1**, a la rigidesa imposada per la coordinació simultània dels dos nitrògens biperidínics i els àtoms de sofre (S(1) i S(2)), formant tres anells quelats contigus. Aquest quatre àtoms donadors, més l'ió metàl·lic són gaire bé coplanaris. Els C(11) i C(16) es situen per sobre d'aquest pla.

La distància del ferro amb el carboni del cianur és de 1.920Å, està dins del rang de les distàncies Fe-C(CN),  $1.91 \pm 0.04$  Å, per a complexos octaèdrics de ferro. Aquest valor ha estat calculat mitjançant una cerca al *Cambridge Structural Database* [CSD]<sup>17</sup> (versió 5.36, maig 2015).

**Taula III. 13** Distàncies d'enllaç (Å) i angles (graus) seleccionats pel catió [Fe(CN)(L1)]<sup>+</sup>.

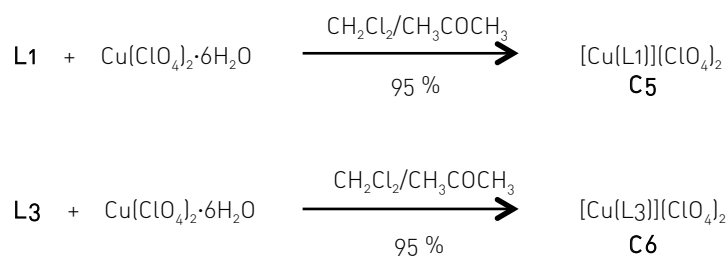
[Fe(CN)(L1)] <sup>+</sup>			
C(99)-Fe(1)	1.920(7)	C(99)-Fe(1)-S(2)	87.7(2)
Fe(1)-N(10)	1.920(5)	N(1)-Fe(1)-S(2)	167.32(18)
Fe(1)-N(1)	1.931(5)	N(10)-Fe(1)-S(1)	167.60(18)
Fe(1)-S(2)	2.241(2)	C(99)-Fe(1)-S(1)	87.0(2)
Fe(1)-S(1)	2.257(2)	N(1)-Fe(1)-S(1)	86.14(17)
Fe(1)-S(3)	2.286(2)	S(2)-Fe(1)-S(1)	106.45(7)
N(99)-C(99)-Fe(1)	177.2(6)	N(10)-Fe(1)-S(3)	91.55(17)
N(10)-Fe(1)-C(99)	93.6(3)	C(99)-Fe(1)-S(3)	173.5(2)
N(10)-Fe(1)-N(1)	81.5(2)	N(1)-Fe(1)-S(3)	90.10(17)
C(99)-Fe(1)-N(1)	94.5(3)	S(2)-Fe(1)-S(3)	88.72(7)
N(10)-Fe(1)-S(2)	85.94(17)	S(1)-Fe(1)-S(3)	88.81(8)



### 1.3 COMPLEXOS DE Cu(II)

La síntesi dels complexos de coure (II) s'ha dut a terme seguint procediments experimentals anàlegs als dels complexos de ferro tractat en l'apartat anterior. S'ha addicionat una dissolució de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en acetona, sobre una altra dissolució del lligand corresponent en clorur de metilè, amb una relació molar lligand:complex, 1:1.

Cal destacar que el rendiment en les dues reaccions ha estat molt elevat, d'un 95%. Quan la reacció es fa amb L1 s'obté un sòlid morat, i quan es fa amb L3, s'obté un sòlid verd fosc.



*Esquema III. 3 Reaccions d'obtenció dels complexos de Cu(II)*

#### Anàlisis Elementals i Espectres d'Infraroig

Les anàlisis elementals dels complexos de níquel amb els dos lligands estudiats indiquen relacions metall : lligand : contra-anió, 1:1:2.

Els espectres d'IR dels complexos de coure (II), a l'igual que en els complexos de Fe (II), han servit per confirmar tant la presència dels lligands, com la de l'anió perclorat.

#### Espectroscòpia Electrònica

Els espectres dels complexos de coure (II) han estat enregistrats en acetonitril i nitrometà .

*Taula III. 14 Dades espectroscòpiques dels dos complexos C5 i C6.*

Dissolvent	C5		C6	
	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$
$\lambda[\text{nm}]$ ( $\epsilon$ )[ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	566 (273)	562 (232)	617 (492)	610 (443)
$\lambda[\text{nm}]$ ( $\epsilon$ )[ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	885 (115)	868 (113)	--	--

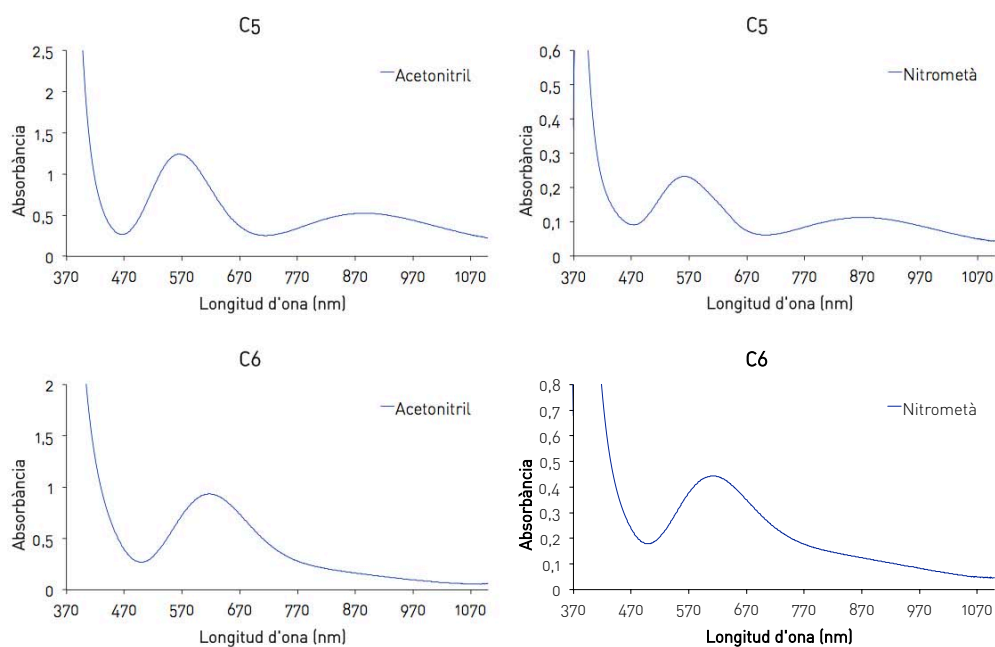


Figura III. 32 Espectres UV-Vis dels dos complexos de coure (II) sintetitzats.

Els espectres electrònics dels complexos de Cu (II) en dissolució, amb les geometries de coordinació més freqüents (octaèdrica, bipiràmide trigonal (TBPY-5) i piràmide de base quadrada (SPY-5)), es caracteritzen per mostrar tots ells bandes molt amples i de poca definició, que dificulten l'assignació estructural. A continuació es farà un resum de com haurien de ser els espectres electrònics en aquests entorns de coordinació, amb la finalitat d'intentar establir una relació amb els espectres dels complexos aquí tractats.

L'ió Cu (II), amb configuració electrònica  $[Ar]d^9$ , té un únic terme  $^2D$ , que en un entorn octaèdric es desdoblarà en nivells energètics  $^2E_g$  i  $^2T_{2g}$ , dels quals el primer és l'estat fonamental. Amb aquest diagrama energètic per a un octàedre perfecte s'hauria d'esperar una única transició d-d, la  $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g} (\nu_1)$ , que donaria lloc a espectres amb una banda entre 550 i 770 nm.<sup>7</sup>

Però, donat que el nivell energètic fonamental  $^2E_g$  té degeneració orbital, l'ió Cu (II) en un entorn octaèdric acostuma a presentar distorsions de la geometria ideal per efecte Jahn-Teller,<sup>7, 8</sup> provocant un desdoblament del nivell  $^2E_g$  en els nivells  $^2B_{1g}$  i  $^2A_{1g}$  i de  $^2T_{2g}$  en  $^2B_{2g}$  i  $^2E_g$ . És a dir, que per una distorsió tetragonal (geometria  $D_{4h}$ ) el nombre de transicions electròniques

augmenta, però aquestes tenen energies semblants, fet que provoca normalment que només s'observi una banda ampla que és l'envoltant de totes les altres.

Quan l'ió Cu (II) té un índex de coordinació igual a cinc, les geometries possibles són *bipiràmide trigonal* (TBPY-5) i *piràmide de base quadrada* (SPY-5). Per la TBPY-5, el terme fonamental  $^2D$  es desdobra en tres nivells  $^2A_1$ ,  $^2E'$  i  $^2E''$ , fent possible l'existència de dues transicions:  $\nu_1: ^2A_1 \rightarrow ^2E'$ , entre 910-990 nm i  $\nu_2: ^2A_1 \rightarrow ^2E''$ , entre 650-830 nm.

Per les regles de Laporte, la primera transició està permesa i la segona prohibida. Aquesta segona s'observa a una longitud d'ona propera a la primera, però és d'intensitat molt menor.

Per a un entorn de SPY-5, el terme  $^2D$  es desdobra en quatre nivells energètics fent possible l'existència de tres transicions; a l'igual que en un entorn octaèdric tetragonalment distorsionat, s'observa normalment un senyal ample que és l'envoltant dels diferents senyals.

Com es pot veure, en les geometries de coordinació més usuals de l'ió Cu(II) s'observa una banda ampla, la qual apareix en la mateixa regió de l'espectre i per això es fa difícil predir la geometria dels complexos a partir dels espectres electrònics. Només la presència de dues bandes, és un indicatiu d'una geometria pentacoordinada.

### Espectrometria de Masses

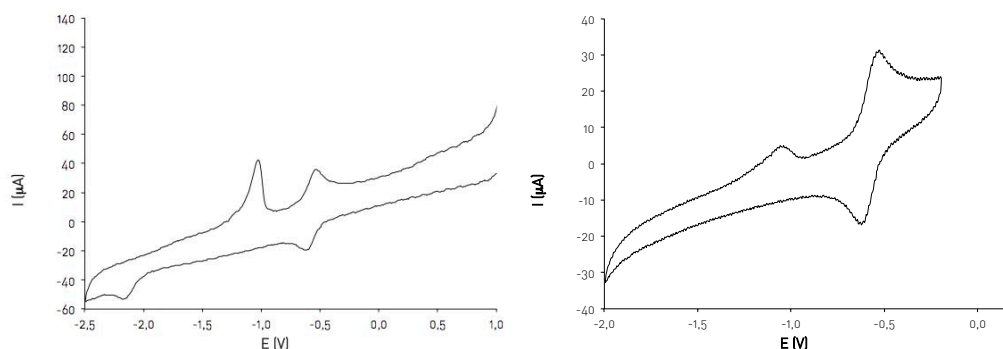
Els complexos **C5** i **C6** han estat caracteritzats per espectrometria de masses amb ionització per electropray. Els espectres obtinguts, a diferència dels espectres dels complexos **C1** i **C2**, són molt nets, és a dir, que no s'observa pràcticament fragmentació de l'analit.

Els pics base pels dos complexos s'assignen als cations divalents  $[Cu(L)]^{2+}$ . Pel complex **C5** surt a una relació  $m/z$  198.4, i pel complex **C6** a 228.4. En tots dos casos la diferència entre els pics de les distribucions isotòpiques corresponents és de 0.5, fet que indica que estem davant de ions amb càrrega +2. Les assignacions s'han fet en base a la coincidència de la distribució isotòpica observada i la calculada.

### Voltamperometria Cíclica

Les propietats electroquímiques del complex **C5** han estat estudiades mitjançant voltamperometria cíclica en  $CH_3CN$  (seguint les condicions experimentals descrites anteriorment).

Inicialment, es va provar amb una finestra ampla de potencials, començant a 0 V (0 V → límit finestra potencials positius → límit finestra potencials negatius), obtenint-se el voltamperograma de la **Figura III. 33**, on s'observa una primera oxidació irreversible a -1028 mV i procés redox quasi-reversible a potencials més elevats.

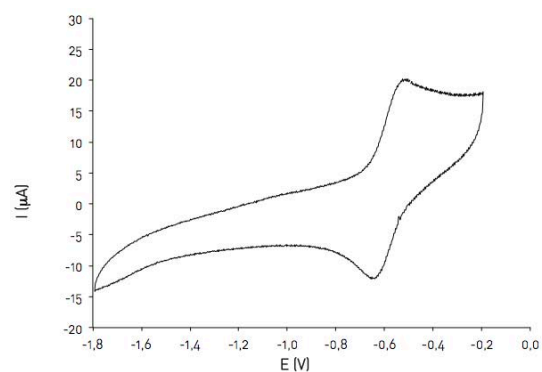


**Figura III. 33** Voltamperograma cíclic del C5 (1 mM en acetonitril), en diferents finestres de potencials. Velocitat d'escombrat: 100 mVs<sup>-1</sup>.

El potencial de semionia del procés quasi-reversible, a 100 mVs<sup>-1</sup>, és  $E_{1/2} = -573$  mV, amb un valor de  $\Delta E_p = 94$  mV. Encara que es tracta del segon procés observat, i que a priori es produeix un procés irreversible, es van fer diferents experiments per discernir a quines espècies es podrien correspondre aquestes ones.

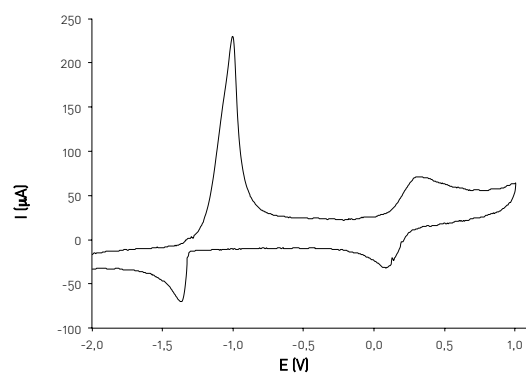
En els següents experiments realitzats, s'observa que el procés d'oxidació irreversible va disminuint amb el temps. Fins que després de 4 hores ja no s'observa.

Amb el temps, també s'observa una pèrdua del color lila de la solució inicial, passant a tenir un color marronós, cosa que també explica la pèrdua d'intensitat del procés quasi-reversible observat.



**Figura III. 34** Voltamperograma cíclic del C5 (1 mM en acetonitril), després de 4 hores. Velocitat d'escombrat:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

El procés d'oxidació irreversible es pensa que pot ser degut a l'oxidació de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ . Per tal de veure si és possible, es prepara una dissolució  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  d'aquesta espècie, per veure quin seria el seu voltamperograma de forma qualitativa.



**Figura III. 35** Voltamperograma cíclic de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ . Velocitat d'escombrat:  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

En la bibliografia,<sup>64</sup> els processos observats a potencials de -1370 mV i de -1005 mV s'han atribuït a la electrodeposició i separació del complex de Cu(I) i al Cu, respectivament. I els pics a 86 mV i 327 mV han estat atribuïts al parell Cu(II)/Cu(I).

Aquest fet es produeix, degut a la gran estabilitat del complex de Cu(I) amb acetonitril<sup>65</sup>

#### Propostes estructurals pels complexos **C5** i **C6**

L'espectre electrònic del **C5** presenta dues transicions d-d, aquest fet ens fa suposar un entorn pentacoordinat pel coure. Els cinc àtoms donadors del lligand, ocuparien les cinc posicions de coordinació entorn el metall. Aquesta hipòtesis està d'acord amb el resultat de l'anàlisi elemental, que no indica cap presència de molècules de solvent. En la bibliografia<sup>66</sup> es troben exemples en els que s'ha proposat un entorn pentacoordinat pel Cu (II) amb geometries situades entre bipiràmides trigonals i piràmides de base quadrada amb espectres electrònics similars als obtinguts pel complex **C5**.

*Taula III. 15 Dades espectroscòpiques de complexos de Cu(II) pentacoordinats.*

	$\lambda[\text{nm}]$ ( $\epsilon$ )[ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$\lambda[\text{nm}]$ ( $\epsilon$ )[ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
<b>[Cu(eee)(N-Melm)]<sup>2+</sup></b>	854 (146)	595 (254)
<b>[Cu(pdthx)]<sup>2+</sup></b>	925 (165)	610 (185)

L'espectre electrònic del complex **C6** presenta una sola banda ampla, tant en acetonitril com en nitrometà. Tal com s'ha comentat abans, la presència d'una sola banda en l'espectre electrònic no és suficient per assignar amb seguretat la geometria del complex; tot i això, al comparar aquests espectres amb d'altres de complexos octaèdrics de coure (II) trobats a la bibliografia,<sup>67</sup> es pot observar una similitud entre ells.

<sup>64</sup> R. M. Hernandez, L. Aiken, P. K. Baker, M. Kalaji, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 520, 53-63.

<sup>65</sup> M. Kholtoff, J. F. Coetzee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 1852-1958.

<sup>66</sup> (a) A. R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6730. (b) D. E. Nikles, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3210.

<sup>67</sup> (a) N. Atkinson, A. J. Blake, M. G. B. Drew, G. Forsyth, R. O. Gould, A. J. Lavery, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2993. (b) J. Rossell, *Síntesi i estudi complexant de nous lligands macrocíclics piridínics que incorporen simultàniament centres coordinants de caràcter dur i tou*, **1999**, Treball de recerca, U.A.B.

**Taula III. 16** Dades espectroscòpiques de complexos de Cu(II) octaèdrics.

	$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
[Cu([18]aneN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	612 (202)
[Cu(Me <sub>2</sub> [18]aneN <sub>2</sub> S <sub>4</sub> )](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	667 (503)
[Cu(NS5)](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	603 (163)

Aquestes bandes observades, que són les envoltants de les diferents transicions d-d, es troben en tots els casos molt a prop de bandes molt intenses degudes a transferències de càrrega entre el metall i el lligand. En tots aquests complexos, les estructures cristal·lines resoltes mitjançant difracció de raigs X ha mostrat una geometria octaèdrica entorn el coure (II).

Per aquest motiu, es proposa un entorn octaèdric pel complex **C6**. No podem afirmar però, si tots sis àtoms donadors del lligand (els dos nitrògens i els quatre sofres) estaran coordinats al coure, o bé, només cinc d'ells, ocupant la sisena posició de coordinació alguna molècula de solvent.

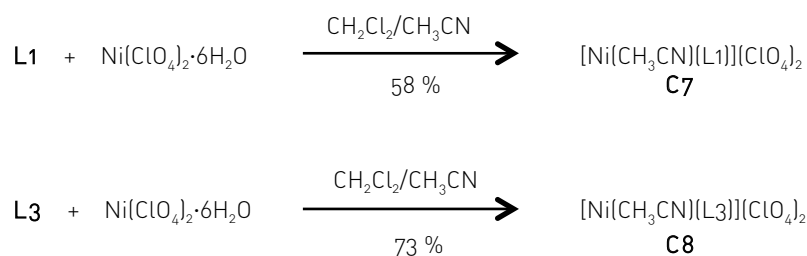
Durant la realització del present treball no es van poder obtenir les estructures cristal·lines dels complexos **C5** i **C6** per tal de poder confirmar les propostes estructurals realitzades. Tot i això, cal destacar que després de la realització de la part experimental d'aquest treball, i tal com s'ha comentat al capítol anterior, es va publicar<sup>68</sup> l'estructura cristal·lina del complex **C1**, on l'entorn de coordinació del Cu(II) és SPY-5, confirmant doncs, la proposta estructural feta en aquest treball.

<sup>68</sup> G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 5217.

### 1.4 COMPLEXOS DE Ni(II)

Els complexos de Ni(II) s'han sintetitzat afegint una dissolució de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en acetonitril, sobre una altra dissolució del lligand corresponent en clorur de metilè, amb una relació molar lligand : complex, 1:1.

Quan la reacció es fa amb **L1** s'obté un sòlid de color lila clar amb un rendiment del 58%. En canvi, quan la reacció es fa amb **L3**, el rendiment augmenta fins a un 73%, i el complex obtingut té un color blau cel.



*Esquema III. 4 Reaccions d'obtenció dels complexos de Ni(II)*

#### Anàlisi Elemental i Espectres d'Infraroig

Les anàlisis elementals dels complexos de níquel amb els dos lligands estudiats indiquen relacions metall : lligand : contra-anió, 1:1:2. També indiquen la presència d'una molècula d'acetonitril en cadascun dels complexos.

Els espectres d'IR han servit fonamentalment per a confirmar tant la presència del lligand en el complex, com la presència de l'anió perclorat.

#### Espectroscòpia Electrònica

Els espectres dels complexos de níquel (II) han estat enregistrats en acetonitril i en nitrometà. En tots els casos, s'observen clarament dues bandes (Figura III. 36), la primera entre 530 i 570 nm i la segona entre 830 i 890 nm. En els espectres enregistrats també s'observen algunes esqueses.



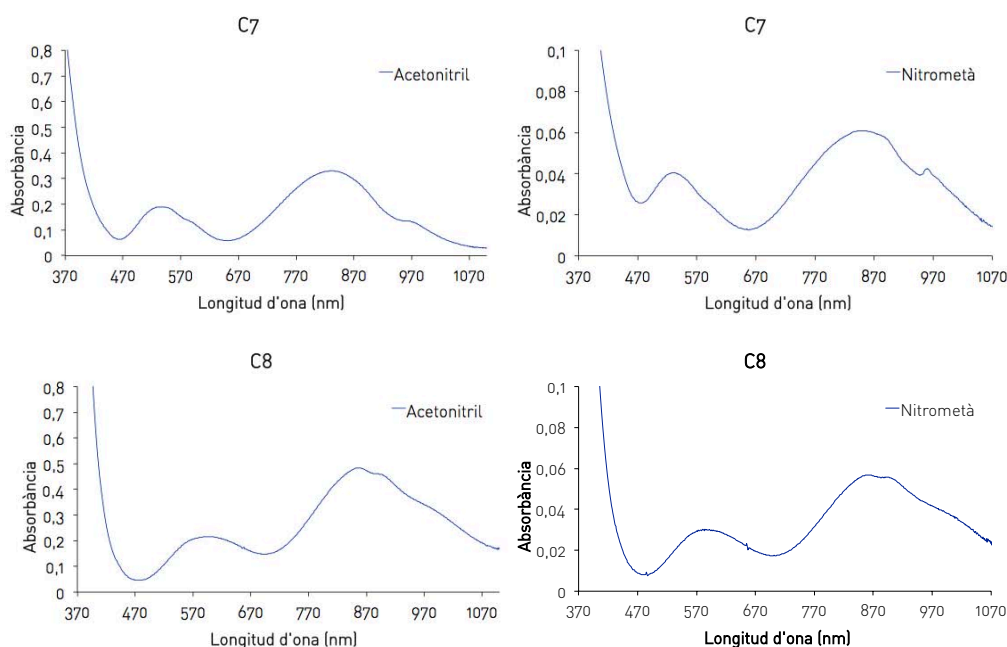


Figura III. 36 Espectres UV-Vis dels complexos de níquel (III) C7 i C8 .

Aquests espectres electrònics s'ajusten a un *entorn octaèdric* pel Ni (II); ja que pels complexos d'aquest ió (configuració electrònica  $[Ar]d^8$ ) amb geometria octaèdrica, es pot predir l'existència de tres transicions d-d permeses per les regles de spin; aquestes seran de poca intensitat ( $\epsilon$  entre 30 i 90  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).  $\nu_1$  ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ) entre 800 i 1400 nm,  $\nu_2$  ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F)) entre 500-900 nm, i  $\nu_3$  ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P)) entre 370-520 nm. Aquesta darrera transició  $\nu_3$ , no és observable en la majoria dels casos a causa del solapament amb les bandes de transferència de càrrega entre el metall i el lligant, les quals apareixen en la mateixa regió espectral i posseeixen valors de  $\epsilon$  superiors a les transicions d-d.<sup>7,8</sup> Considerant que la transició  $\nu_1$  es pot assignar el valor de  $\Delta_0$ , els valors observats són de 12005 i 11669  $\text{cm}^{-1}$  en acetonitril, i de 11765 i 11601  $\text{cm}^{-1}$  en nitrometà, pels complexos C7 i C8 respectivament, fet consistent amb les dades bibliogràfiques per als complexos de níquel (III) amb tioèters en entorn pseudo-octaèdric. També es pot observar que aquests valors són intermedis entre els trobats per  $[\text{Ni}(\text{[18]aneN}_6)]^{2+}$  i  $[\text{Ni}(\text{[18]aneS}_6)]^{2+}$ , que són

11200 i 12290  $\text{cm}^{-1}$  respectivament. ([18]aneN<sub>6</sub> i -S<sub>6</sub>=1,4,7,10,13,16-hexaaza- i 1,4,7,10,13,16-hexatiaciclooctadecà).<sup>69</sup>

En alguns espectres es pot observar una petita esquena cap a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , a la vessant de menor energia de la banda  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  ( $\nu_1$ ). W. Rosen i D. H. Busch donen dues possibles explicacions a aquest fet. Pot ser degut a una transició de l'estat fonamental a l'estat singlet de més baixa energia,  ${}^1E_g(D)$ , o bé causada per distorsions de la simetria octaèdrica provocades pel lligand.<sup>70</sup>

Taula III. 17 Dades espectroscòpiques dels dos complexos C7 i C8.

Dissolvent	C7		C8	
	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
$\lambda[\text{nm}]$ ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	833, esquena a 970 (77)	850 (61)	857, esquena a 900 (60)	862, esquena a 903 (57)
$\lambda[\text{nm}]$ ( $\epsilon$ )[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]	536, esquena a 591 (44)	530, esquena a 594 (41)	597 (27)	592 (30)

#### Espectrometria de Masses

El complex **C8** també ha estat caracteritzats per espectrometria de masses amb ionització per electrospray en acetonitril.

El pic base s'assigna al catió divalents [Ni(L3)]<sup>2+</sup> i surt a una relació m/z 225.9. La diferència entre els pics de la distribució isotòpica corresponent és de 0.5, fet que indica que estem davant d'un ió amb càrrega +2. Les assignacions s'han fet en base a la coincidència de la distribució isotòpica observada i la calculada. En aquest cas, tampoc s'observa cap senyal que s'associï a espècies on es produeixi la interacció dels contraions.

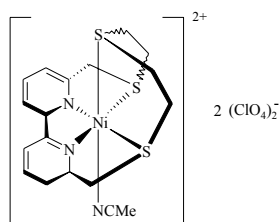
#### Propostes estructurals pels complexos C7 i C8

Amb les dades obtingudes, es proposa un entorn octaèdric entorn el Ni(II) pel complex **C7**, on els cinc àtoms donadors del lligand **L1** ocuparien cinc posicions de coordinació entorn el Ni(II); i la sisena posició de coordinació estaria ocupada per una molècula d'acetonitril. Aquest fet, està

<sup>69</sup> S. Cooper, S. C. Rawle, J. R. Hartmen, E. J. Hintsa, G. A. Adams, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 7, 1209-1214.

<sup>70</sup> (a) W. Rosen, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1970**, 262. (b) W. Rosen, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 4694.

d'acord amb el resultat de l'anàlisi elemental, que indica la presència d'una molècula d'aquest dissolvent.



**Figura III. 37** Proposta estructural pel complex C7.

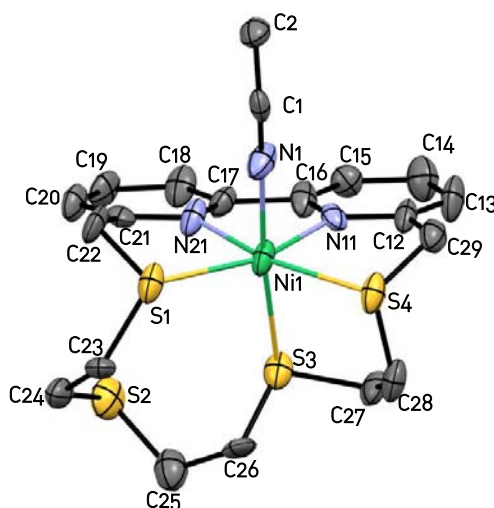
A més, si es comparen les dades obtingudes pel complex **C7** amb les trobades a la bibliografia<sup>71</sup> per un lligand amb les mateixes característiques però amb la unitat 1,10-fenantrolina (Figura III. 2), enlloc de la unitat 2,2'-bipiridina, es comprova que els resultats són força similars. Les dades espectroscòpiques d'aquest complex mesurades en acetonitril, presenten una gran similitud amb les obtingudes pel complex **C7**, presentant dues bandes:  $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ )[l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>] = 858, esquena a 970 (61), 542, esquena a 588 (36). L'estructura cristal·lina del complex de Ni (II) del lligand fenantrolínic, mostra una molècula d'acetonitril ocupant la sisena posició de coordinació.

Les dades obtingudes pel complex **C8** indiquen també, una geometria octaèdrica entorn el metall. Tot i que el lligand **L3** té sis àtoms donadors, en principi, es descarta la possibilitat que els sis àtoms donadors del lligand estiguin coordinats al metall, ja que mitjançant models moleculars s'ha vist que aquest no podria adoptar una geometria octaèdrica i a més, l'espectre electrònic és força similar a l'obtingut pel complex amb el lligand **L1**. Per tant, cal pensar que només cinc d'aquests (els dos nitrogenis i tres dels sofre) estan coordinats al níquel, i que la sisena posició de coordinació està ocupada per una molècula d'acetonitril, a l'igual que en el complex de Ni (II) amb el lligand **L1**.

<sup>71</sup> A. J. Blake, F. Demartin, F. A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, M. Schröder, G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3705-3712.

Estructura cristal·lina del complex C8

Per difusió de cloroform en una dissolució del complex C8 en acetonitril s'obté un monocristall blau apte per difracció de raigs X.



*Figura III. 38 Estructura del catió  $[Ni(CH_3CN)(L_3)]^{2+}$ . Els hidrògens i els contraions s'ometen per claredat.*

Com es pot veure a la Figura III. 38, la proposta estructural feta pel complex C8 és encertada. Es tracta d'un entorn de coordinació octaèdric, on cinc dels sis àtoms donadors del lligand estan coordinats al níquel (II), i la sisena posició de coordinació està ocupada per una molècula d'acetonitril. La unitat asimètrica està formada per un únic ió complex i dos anions perclorat. La distorsió més gran de l'octaedre la veiem en l'angle S(1)-Ni(1)-S(4) amb un valor de 113.8°.

*Taula III. 18 Distàncies d'enllaç (Å) i angles (graus) seleccionats pel catió  $[Ni(CH_3CN)(L_3)]^{2+}$ .*

$[Ni(CH_3CN)(L_3)]^{2+}$			
Ni(1)-S(1)	2.466(3)	S(3)-Ni(1)-S(4)	87.7(2)
Ni(1)-S(3)	2.471(3)	S(3)-Ni(1)-N(1)	167.32(18)
Ni(1)-S(1)	2.428(3)	S(10)-Ni(1)-N(11)	167.60(18)

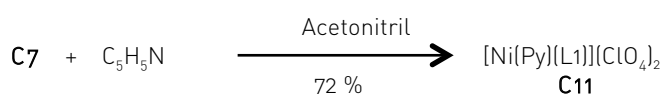
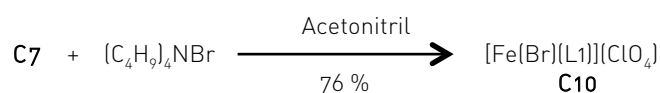
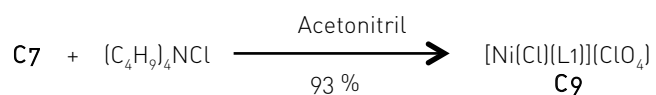
Ni(1)-N(1)	2.084(8)	S(3)-Ni(1)-N(21)	91.1(2)
Ni(1)-N(11)	2.035(8)	S(4)-Ni(1)-N(1)	89.4(3)
Ni(1)-N(21)	2.029(9)	S(4)-Ni(1)-N(11)	83.7(2)
S(1)-Ni(1)-S(3)	101.84(9)	S(4)-Ni(1)-N(21)	163.0(3)
S(1)-Ni(1)-S(4)	113.8(1)	N(1)-Ni(1)-N(11)	92.5(3)
S(1)-Ni(1)-N(1)	83.4(3)	N(1)-Ni(1)-N(21)	91.6(3)
S(1)-Ni(1)-N(11)	161.9(2)	N(11)-Ni(1)-N(21)	79.3(3)
S(1)-Ni(1)-N(21)	83.2(2)	Ni(1)-N(1)-C(1)	172.8(8)

### Reactivitat del complex C7

La reacció del complex **C7** en acetonitril amb quantitats equimolars de clorur de tetrabutilamoni i de bromur de tetrabutilamoni (dissolts en acetonitril), dóna lloc als complexos **C9** i **C10** respectivament.

A l'afegir la sal corresponent sobre el complex **C7**, les solucions resultants, canvien ràpidament de color i immediatament es produeix la precipitació dels sòlids. Quan la reacció amb clorur de tetrabutilamoni, s'obté un rendiment del 93 % i un sòlid verdós. Quan la reacció es fa amb bromur de tetrabutilamoni s'obté un 76% de rendiment i un sòlid també verdós.

La reacció del complex **C7** en acetonitril amb piridina dóna lloc al complex **C11**, amb un rendiment del 72%. El sòlid obtingut és d'un color rosa apagat.



*Esquema III. 5 Reaccions d'obtenció dels complexos C9, C10 i C11.*

### Anàlisis Elements i Espectres d'Infraroig

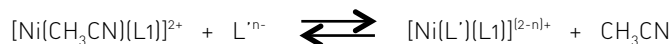
Amb els resultats de les anàlisis elementals i els espectres d'IR, es confirma la presència de clorur, bromur i piridina en els complexos, així com la presència de perclorats com a contra-anions en els tres complexos.

### Seguiment per Espectroscòpia Electrònica de la reactivitat del complex **C7**

S'ha fet un seguiment per espectroscòpia electrònica de les reaccions de substitució de la molècula coordinada d'acetonitril del complex **C7**, per diferents lligands aniónics i neutres:

$L' = Cl^-, Br^-, I^-, PPh_3, Piridina, Anilina, H_2O, Metilamina, Pirazina.$

S'ha de tenir en compte que la presència d'almenys un punt isobèstic, indica que només dues espècies estan involucrades en la reacció, d'acord amb el següent equilibri:<sup>72</sup>



on  $n = 0$  o  $-1$ .

### Substitució amb lligands aniónics

Es van preparar els experiments per fer addicions dels següents lligands:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ; fins a arribar a les relacions  $[L']/C7$  que es mostren a la següent taula:

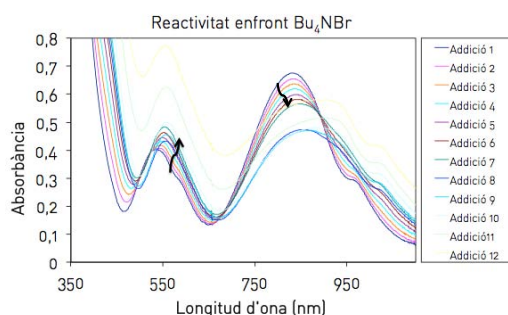
Taula III. 19 Relacions  $[L']/C7$

Addició	$[Cl^-]/C7$	$[Br^-]/C7$	$[I^-]/C7$
1	0.00	0.00	0.00
2	0.10	0.10	0.10
3	0.20	0.20	0.20
4	0.30	0.30	0.30
5	0.40	0.40	0.40
6	0.50	0.50	0.50
7	0.60	0.60	0.60
8	0.71	0.70	0.70
9	0.81	0.80	0.80
10	0.91	0.90	0.90
11	1.01	1.00	1.01

<sup>72</sup> A. J. Blake, J. Casabó, F. A. Devillanova, LL. Escriche, A. Garau, F. Isaia, V. Lippolis, R. Kivekas, V. Muns, M. Schröder, R. Sillanpaa, G. Verani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1085-1092.

12	1.11	1.10
----	------	------

En tots tres casos es va observar que a partir d'una determinada relació  $[L^-]/C7$ , els espectres començaven a ser més amples, degut a que apareixia precipitat en la cubeta. A mode d'exemple, es presenten en la següent figura totes les addicions realitzades en el seguiment de la reacció de **C7** amb bromur de tetrabutilamoni.



**Figura III. 39** Seguiment per UV-Vis de l'addició de  $Bu_4NBr$  sobre una dissolució del complex **C7** en acetonitril (9.95mM).

En el cas del  $Br^-$ , i tal com es pot veure a l'anterior figura, es pot arribar a una relació  $[Br^-]/C7 = 0.60$ , abans que precipiti el nou complex format (**C10**). Pel  $Cl^-$ , es pot arribar a una relació  $[Cl^-]/C7 = 0.60$ , a l'igual que pel  $Br^-$ , abans que precipiti el complex **C9**. I pel  $I^-$ , es pot arribar a una relació  $[I^-]/C7 = 0.5$ , abans que precipiti el complex **C12**.

Tot i que no s'han pogut enregistrar els espectres satisfactòriament fins a relacions  $[L^-]/C7 = 1$ , s'ha vist que aquestes reaccions de substitució per lligands aniónics són pràcticament quantitatives, desplaçant l'equilibri abans mostrat cap a la dreta. A més, la presència d'almenys un punt isobèstic en els tres casos indica que només hi ha dues espècies (absorbents) en dissolució.

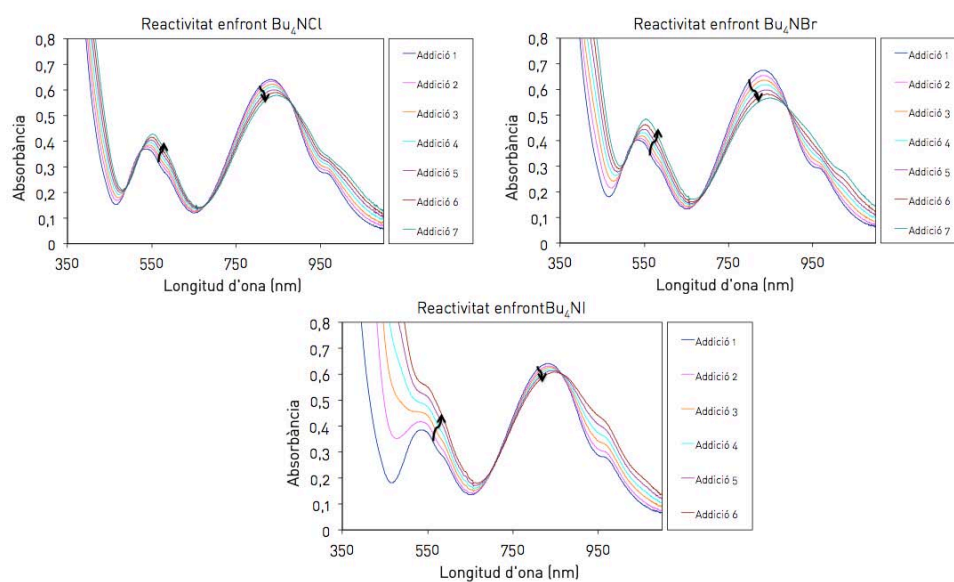


Figura III. 40 Seguiment per UV-Vis de l'addició de  $Bu_4NCl$ ,  $Bu_4NBr$  i  $Bu_4NI$  sobre una dissolució del complex C7 en acetonitril  $[C7]=10\text{ mM}$ ,  $9.95\text{ mM}$  i  $10\text{ mM}$ , respectivament).

A una determinada longitud d'ona, quan L' és aniónic, la relació entre  $[L^-]/C7$  i l'absorbància és lineal.

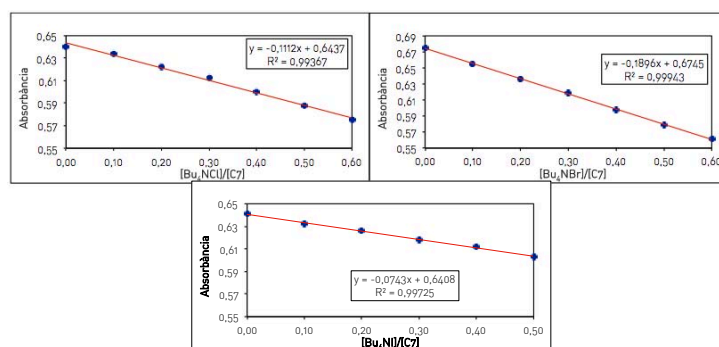


Figura III. 41 Absorbància Vs  $[L^-]/C7$  a una longitud d'ona de 834 nm.

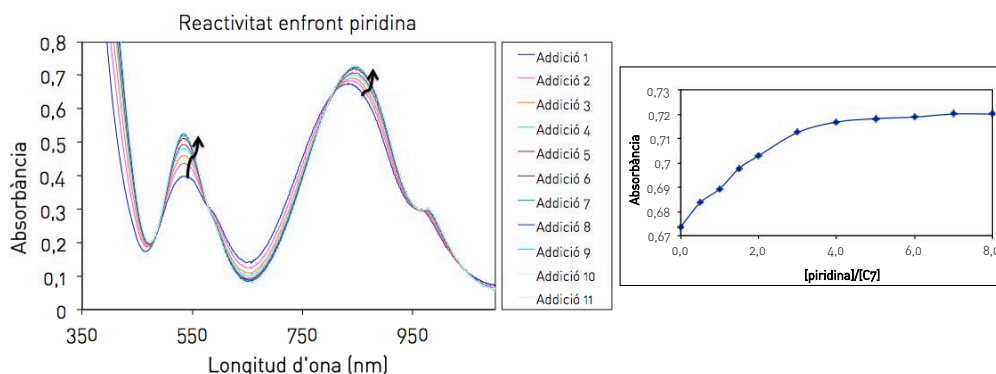


Els espectres dels tres complexos obtinguts (**C9**, **C10** i **C12**), s'ajusten a un entorn octaèdric pel Ni(II), a l'igual que el complex **C7** de partida.

#### Substitució amb lligands aniònics

Es va provar de fer el seguiment de les addicions dels següents lligands (L') neutres: PPh<sub>3</sub>, Piridina, Anilina, H<sub>2</sub>O, Metilamina, Pirazina.

De tots ells, la piridina va ser l'únic en el que es va poder fer un seguiment de la reacció per UV-Vis, de forma més adequada, ja que va ser l'únic en el que es van poder detectar punts isobèstics.



**Figura III. 42** Seguiment per UV-Vis de l'addició de Piridina sobre una dissolució del complex C7 en acetonitril (9.95mM), a l'esquerra. Addició / [L']/C7: 1/0.00; 2/0.50; 3/1.00; 4/1.50; 5/2.00; 6/3.00; 7/4.00; 8/5.00; 9/6.00; 10/7.00; 11/8.00. Absorbància Vs [L']/C7 a una longitud d'ona de 834 nm, a la dreta.

L'espectre del complex obtingut (**C11**), també s'ajusta a un entorn octaèdric pel Ni (II).

Per la metilamina, només es pot fer el seguiment adequat fins a una relació [metilamina]/C7 = 0.4. Per valors més elevats, els espectres mostren com si més espècies estiguessin intervenint en la reacció. La resta de lligands provats semblen no reaccionar amb el complex **C7**.

#### Espectrometria de Masses

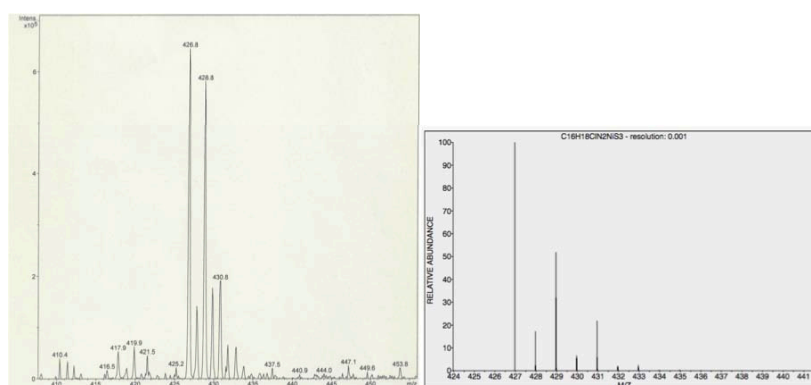
Els complexos **C9**, **C10** i **C11** també han estat caracteritzats per espectrometria de masses amb ionització per electrospray. En general, els tres complexos han patit poca fragmentació.

Pels complexos **C9** i **C10**, els pics amb relació m/z més elevades s'observen a 426.8 i 470.8 respectivament. Aquests pics corresponen als cations monovalents  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})]^+$  i  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})]^+$ . Pel complex **C9**, també s'observa un senyal a m/z 195.9, corresponent al cató divalent  $[\text{Ni}(\text{L1})]^{2+}$ .

Pel complex **C11**, no s'ha pogut confirmar la coordinació de la piridina a través de d'aquesta tècnica, ja que només s'ha obtingut el pic a m/z 195.9, que ha permès confirmar tan la presència del metall com la del lligand, tractant-se, com en el cas del complex **C9**, del catió divalent  $[\text{Ni}(\text{L1})]^{2+}$ .

A diferència dels complexos **C1** i **C2**, per **C9**, **C10** i **C11** no s'observa cap senyal que s'associï a espècies on es produeixi la interacció dels contraions.

Totes les assignacions s'han fet en base a la coincidència de la distribució isotòpica observada i la calculada. A la següent figura es mostra, a mode d'exemple, la distribució observada i la calculada del pic a m/z 426.8 assignat a l'ió  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})]^+$ .



**Figura III. 43** Distribució isotòpica pel pic a m/z 426.8 assignat a l'ió  $[\text{Ni}(\text{L1})(\text{Cl})]^+$ . A l'esquerra els valors experimentals i a la dreta els simulats.

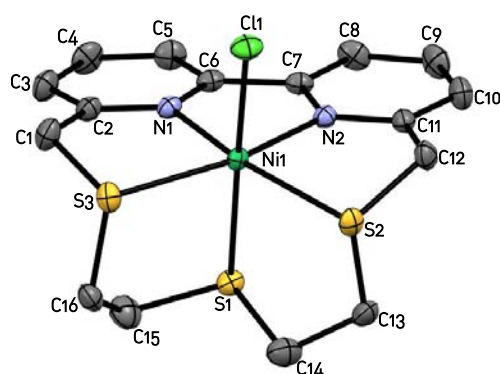
#### Propostes estructurals pels complexos **C9**, **C10** i **C11**

Amb els resultats obtinguts es proposen entorns octaèdrics entorn el Ni(II) pels tres complexos, on els cinc àtoms donadors del lligand estarien coordinats al metall, i la sisena posició de coordinació, estaria ocupada per un lligand cloro-, en **C9**; un lligand bromo-, en **C10** i per la piridina en el complex **C11**.

L'obtenció de les estructures cristal·lines dels tres complexos va permetre confirmar les propostes estructurals fetes pels complexos **C9**, **C10** i **C11**.

#### Estructura cristal·lina del complex **C9**

Per difusió de tetraclorur de carboni en una dissolució del complex **C9** en acetonitril, s'obté un monocristall verd apte per difracció de raigs X. La unitat asimètrica està formada per un únic complex i un anió perclorat.



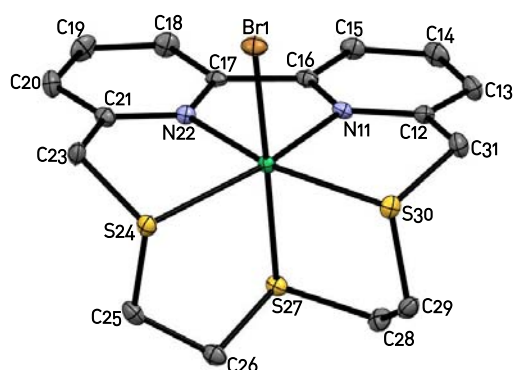
*Figura III. 44 Estructura del catió  $[Ni(Cl)(L1)]^+$ . Els hidrògens i els contraïns s'ometen per claredat.*

Es pot comprovar com el grup cloro- substitueix a la molècula d'acetonitril que estava coordinada en el complex **C7** seguint la proposta estructural feta per aquest complex.

S'observa el mateix fenomen descrit anteriorment en aquest treball per altres estructures cristal·lines de complexos amb el lligand **L1**: la rigidesa imposada per la coordinació simultània dels dos nitrògens biperidínics i els àtoms de sofre, formant tres anells quelats de cinc membres cadascun, fa distorsionar l'octaedre. Aquests quatre àtoms donadors (N(1), N(2), S(2) i S(3)) i l'ió metàl·lic són gaire bé coplanaris. Els C(1) i C(12) se situen per sobre d'aquest pla. Aquesta distorsió es veu clarament amb el valor de l'angle S(3)-Ni(1)-S(2), que és de 112.86°. La Taula III. 20 i la Taula III. 21, mostren les distàncies i els angles seleccionats per aquesta estructura.

Estructura cristal·lina del complex **C10**

Per difusió d'èter en una dissolució del complex **C10** en nitrometà, s'obtenen monocristalls verds aptes per difracció de raigs X. La unitat asimètrica està formada per un únic ió complex i un anió perclorat.



*Figura III. 45 Estructura del catió  $[Ni(Br)(L1)]^+$ . Els hidrògens i els contraions s'ometen per claredat.*

La distorsió de l'octaedre reflectida en l'angle S(24)-Ni(1)-S(30) de  $112.54^\circ$ , és comparable amb la del complex **C9**. En aquest cas, tres àtoms donadors N(11), N(22) i S(30), i l'ió metàl·lic són gaire bé coplanaris; i l'àtom S(24) es situa per sota del pla format pels anteriors. Els C(23) i C(31) se situen per sobre d'aquest pla. La Taula III. 20 i la Taula III. 21, mostren les distàncies i els angles seleccionats per aquesta estructura.

Estructura cristal·lina del complex **C11**

Per difusió d'èter en una dissolució del complex **C11** en acetonitril, s'obtenen monocristalls de color rosa aptes per difracció de raigs X. La unitat asimètrica està formada per un únic ió complex i dos anions perclorats.

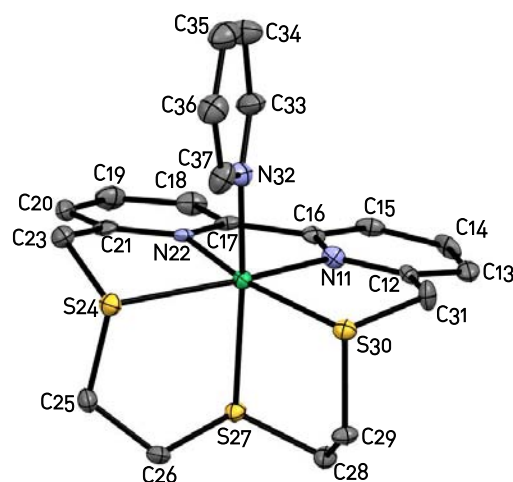


Figura III. 46 Estructura del catió  $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})]^{2+}$ . Els hidrògens i els contraïns s'ometen per claredat.

L'angle  $\text{S}(24)\text{-Ni}(1)\text{-S}(30)$  de  $112.77^\circ$ , és comparable amb la dels complexos **C9** i **C10**. L'angle de torsió entre els dos anells bipyridínics és de  $1.0^\circ$ , que és menor que el que es troba per **C9**, que és de  $4.0^\circ$ , i que el que es troba per **C10**, que és de  $3.7^\circ$ . El pla que conté l'anell piridínic forma un angle de  $82.84^\circ$  amb el pla que conté els àtoms  $\text{N}(11)$ ,  $\text{C}(16)$ ,  $\text{C}(17)$  i  $\text{N}(22)$ . La Taula III. 20 i la Taula III. 21, mostren les distàncies i els angles seleccionats per aquesta estructura.

Taula III. 20 Distàncies d'enllaç (Å) seleccionades pels cations  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})]^+$  i  $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})]^{2+}$ .

$[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})]^+$			$[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})]^+$			$[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})]^{2+}$		
Ni1	Cl1	2.3607(9)	Ni1	Br1	2.5161(6)	Ni1	S24	2.425(1)
Ni1	S1	2.4133(9)	Ni1	S24	2.4344(9)	Ni1	S27	2.427(1)
Ni1	S2	2.4407(8)	Ni1	S27	2.4103(8)	Ni1	S30	2.425(1)
Ni1	S3	2.4195(9)	Ni1	S30	2.4158(9)	Ni1	N11	2.028(4)
Ni1	N1	2.029(2)	Ni1	N11	2.026(2)	Ni1	N22	2.033(4)
Ni1	N2	2.014(3)	Ni1	N22	2.019(2)	Ni1	N32	2.073(4)

Taula III. 21 Angles (graus) seleccionats pels cations  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})]^+$  i  $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})]^{2+}$ .

$[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L1})]^+$				$[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})]^+$				$[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})]^{2+}$			
Cl1	Ni1	S1	173.46(3)	Br1	Ni1	S24	90.01(2)	S24	Ni1	S27	86.00(4)
Cl1	Ni1	S2	89.62(3)	Br1	Ni1	S27	174.19(2)	S24	Ni1	S30	112.77(5)
Cl1	Ni1	S3	91.17(3)	Br1	Ni1	S30	90.66(2)	S24	Ni1	N11	161.6(1)
Cl1	Ni1	N1	98.36(7)	Br1	Ni1	N11	97.03(6)	S24	Ni1	N22	83.3(1)
Cl1	Ni1	N2	93.22(7)	Br1	Ni1	N22	91.85(6)	S24	Ni1	N32	87.6(1)
S1	Ni1	S2	85.76(3)	S24	Ni1	S27	86.10(2)	S27	Ni1	S30	87.23(4)
S1	Ni1	S3	86.37(3)	S24	Ni1	S30	112.54(2)	S27	Ni1	N11	88.1(1)
S1	Ni1	N1	87.41(7)	S24	Ni1	N11	161.80(6)	S27	Ni1	N22	90.4(1)
S1	Ni1	N2	90.83(7)	S24	Ni1	N22	83.30(6)	S27	Ni1	N32	171.4(1)
S2	Ni1	S3	112.86(3)	S27	Ni1	S30	86.86(2)	S30	Ni1	N11	84.3(1)
S2	Ni1	N1	161.57(7)	S27	Ni1	N11	87.96(6)	S30	Ni1	N22	163.5(1)
S2	Ni1	N2	83.12(7)	S27	Ni1	N22	91.98(6)	S30	Ni1	N32	89.9(1)
S3	Ni1	N1	83.72(7)	S30	Ni1	N11	84.25(6)	N11	Ni1	N22	79.4(1)
S3	Ni1	N2	163.47(7)	S30	Ni1	N22	163.97(6)	N11	Ni1	N32	99.7(2)
N1	Ni1	N2	79.9(1)	N11	Ni1	N22	79.73(8)	N22	Ni1	N32	94.6(1)

S'ha demostrat que la molècula d'acetonitril coordinada en el complex **C7**, pot ser relativament fàcilment substituïda per donar lloc a nous complexos octaèdrics de Ni(II), en els que el metall sempre es manté encapsulat dins de la cavitat coordinant imposada pel lligand **L1**.



## **CAPÍTOL IV: CONCLUSIONS**





1	CONCLUSIONS	137
1.1	CAPÍTOL II: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE LLIGANDS	137
1.2	CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS	138



# 1 CONCLUSIONS

## 1.1 CAPÍTOL II: SINTESI I CARACTERITZACIÓ DE L·LIGANDS

- S'ha sintetitzat la 2-bromo-6-picolina seguint els procediments descrits a la bibliografia, sense millorar-ne el rendiment.
- S'ha sintetitzat la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina a partir de la 2-bromo-6-picolina, millorant el rendiment descrit a la bibliografia, arribant fins a un 82.7 % enfront del 50 % descrit.<sup>1</sup>
- La via alternativa provada per a l'obtenció de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina a partir de la 2-cloro-6-picolina, que és un producte comercial, té com a avantatges: l'eliminació d'un pas de la ruta sintètica, i el fet de no haver de treballar amb quantitats considerables de Br<sub>2</sub>, amb el perill que això comporta. Aquesta via presenta dues desavantatges importants: un rendiment la meitat que l'obtingut en la reacció a partir de la 2-bromo-6-picolina, i una durada de l'experiment el doble de la que té la reacció a partir de la 2-bromo-6-picolina. Per tant, es conclou que no és una bona alternativa.
- L'obtenció de la de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina a partir de l'halogenació amb NBS de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, presenta dificultats importants, entre elles, la difícil separació dels productes bromats obtinguts.
- El rendiment global de l'obtenció de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina a partir de la 2-amino-6-picolina (mitjançant la bromació amb NBS de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina), és el mateix, que l'obtingut anteriorment dins del grup de recerca.<sup>2</sup>
- La segona ruta sintètica assajada per a l'obtenció de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina a partir de la 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina, en dos passos, i que passa per la formació de la 6,6'-bis(trimetilsilil)metil]-2,2'-bipiridina, és molt més eficient que l'anterior ruta sintètica utilitzada. Tot i efectuar-se la bromació en dos passos (enlloc d'un), s'obté un rendiment global del 30 % enfront del 16 % que s'obté amb l'halogenació amb NBS.

Aquesta ruta, inspirada en la bibliografia, no s'havia provat fins aleshores en les posicions 6,6' de la unitat bipiridinica.

---

<sup>1</sup> G. R. Newkome, W. E. Puckett, G. E. Kieffr, V. K. Gupta, Y. Xia, M. Coreil, M. A. Hackney, *J. Org. Chem.*, **1982**, *47*, 4116-4120.

<sup>2</sup> Ll. Escriche, J. Casabo, V. Muns, R. Kivekas, R. Sillanpaa, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 801-808.

- Es pot obtenir el lligand **L1** a partir de la ciclació de la 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina i del 3-tiopentan-1,5-ditiol, amb un rendiment del 42%.<sup>3</sup>
- El lligand **L2**, s'obté com a subproducte de la reacció en la ciclació de **L1**.
- La 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina és poc soluble en DMF, fet que dificulta l'aplicació de les condicions de ciclació descrites per Kellogg<sup>4</sup> per la ciclació del lligand **L1**. Es van modificar les condicions de reacció, per tal d'obtenir el lligand **L1** de forma satisfactòria.
- El lligand **L3** es sintetitza seguint el mateix procediment utilitzat per **L1**.
- El lligand **L1**, presenta un desplaçament químic inferior dels protons H3 aromàtics respecte el desplaçament que mostren els mateixos protons pels lligands **L2** i **L3**. Aquest fet s'explica en funció de la diferent conformació que adopta la unitat bipiridínica en els macrocicles.
- La cerca conformacional mitjançant el mètode Monte Carlo,<sup>5</sup> realitzada pels lligands **L1** i **L3**, mostren les preferències conformacionals dels dos lligands, explicant els diferents patrons observats en la zona aromàtica dels espectres de protó.

### 1.2 CAPÍTOL III: SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS

- Els complexos **C1** i **C2** es poden obtenir a partir de la reacció dels lligands **L1** i **L3** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  amb quantitats equimolars de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .
- L'estructura cristal·lina del complex **C2**, mostra un entorn heptacoordinat pel Fe (II) on els sis àtoms donadors del lligand (els dos nitrògens bipiridínics i els quatre sofre tipus tioèter) i una molècula d'aigua estan coordinats al metall. A la bibliografia, no s'han trobat complexos mononuclears de Fe (II) amb un entorn tan tou com aquest ( $\text{N}_2\text{S}_4\text{O}$ ).
- La substitució de la molècula de  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordinada del complex **C1**, es presenta com un mètode d'obtenció de nous complexos de Fe (II). D'aquesta forma, s'han obtingut els complexos **C3** i **C4**.

<sup>3</sup> Després de la realització de la part experimental d'aquest treball, va sortir publicada la síntesi del lligand **L1**, a partir de la 6,6'-bis(clorometil)-2,2'-bipiridina, amb un rendiment del 24%: G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5217.

<sup>4</sup> J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 4481-4485.

<sup>5</sup> Col·laboració amb el Prof. C. Jaime de la Universitat Autònoma de Barcelona.

- El lligand **L1** afavoreix els entorns octaèdrics al voltant del Fe (II). Així ho demostren les estructures cristal·lines obtingudes pels complexos **C1** i **C4**, així com els resultats experimentals obtinguts pel complex **C3**.
- A partir del complex **C1**, s'ha obtingut una estructura cristal·lina que mostra un ió complex on hi ha dos Fe (II) que estan units entre sí a través d'un pont ciano. Cada Fe (II) està coordinat a un lligand **L1**. Es postula que el pont ciano prové del trencament del CH<sub>3</sub>CN promogut pel complex **C1**. Caldrien futures investigacions per tal d'establir les condicions exactes en les que es pot formar el complex trobat.
- Els complexos **C5** i **C6** es poden obtenir a partir de la reacció dels lligands **L1** i **L3** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> amb quantitats equimolars de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.
- En funció dels resultats experimentals obtinguts pel complex **C5**, es proposa un entorn pentacoordinat pel Cu (II), on els cinc àtoms donadors del lligand estarien coordinats al coure.
- En funció dels resultats experimentals obtinguts pel complex **C6**, es proposa un entorn octaèdric entorn el coure.
- Els complexos **C7** i **C8** es poden obtenir a partir de la reacció dels lligands **L1** i **L3** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> amb quantitats equimolars de Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en CH<sub>3</sub>CN.
- La substitució de la molècula de CH<sub>3</sub>CN coordinada del complex **C7**, es presenta com un mètode d'obtenció de nous complexos octaèdrics de Ni (II). D'aquesta forma, s'han obtingut els complexos **C9**, **C10**, **C11** i **C12** (aquest últim no s'ha aïllat).
- En tots els complexos sintetitzats, el Ni (II) té un entorn octaèdric, ja siguin complexos amb el lligand **L1** o amb **L3**. Així o demostren les estructures cristal·lines obtingudes pels complexos **C8**, **C9**, **C10** i **C11**, així com els resultats experimentals obtinguts pels complexos **C7** i **C12**.



## **CAPÍTOL V: EXPERIMENTAL**





1	<u>INSTRUMENTACIÓ I TÈCNiques EMPRADES</u>	145
2	<u>REACTIUS COMERCIALS I DISSOLVENTS</u>	146
3	<u>PRECAUCIONS</u>	146
4	<u>SÍNTESI DE LLIGANDS</u>	147
4.1	SÍNTESI DE PRECURSORS	147
4.1.1	2-Bromo-6-picolina	147
4.1.2	6,6'-Dimetil-2,2'-bipiridina <sup>5,6</sup>	147
4.1.3	6,6'-bis[[trimetilsilil]metil]-2,2'-bipiridina	148
4.1.4	6,6'-Bis(bromometil)-2,2'-bipiridina	148
4.2	SÍNTESI DE LLIGANDS	149
4.2.1	L1 I L2	149
4.2.2	L3	151
5	<u>SÍNTESI DE COMPLEXOS</u>	152
5.1	COMPLEXOS DE Fe(II)	152
5.1.1	C1: $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	152
5.1.2	C2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$	153
5.1.3	C3: $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$	153
5.1.4	C4: $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$	154
5.2	COMPLEXOS DE Cu(II)	154
5.2.1	C5: $[\text{Cu}(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	154
5.2.2	C6: $[\text{Cu}(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$	155
5.3	COMPLEXOS DE Ni(II)	156
5.3.1	C7: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$	156

5.3.2	C8: [Ni(CH <sub>3</sub> CN)(L3)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	156
5.3.3	C9: [Ni(Cl)(L1)](ClO <sub>4</sub> )	157
5.3.4	C10: [Ni(Br)(L1)](ClO <sub>4</sub> )	157
5.3.5	C11: [Ni(Py)(L1)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	158

## 1 INSTRUMENTACIÓ I TÈCNiques EMPRADES

Les anàlisis elementals s'han realitzat en el Servei d'Anàlisi Química (SAQ) de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant un aparell *Carlo Erba EA-1180*.

Els espectres I.R. s'han realitzat en pastilla de KBr, utilitzant un espectrofotòmetre *IR-FT Perkin Elmer 2000* de la Unitat de Química Inorgànica de la UAB. També s'ha emprat l'espectrofotòmetre *Bruker TENSOR (ATR-FT-IR)* del Servei d'Anàlisi Química (SAQ) de la UAB.

Els espectres electrònics han estat realitzats al Servei d'Anàlisi Química (SAQ) en un espectrofotòmetre *UV-Vis HP 8453* amb cubetes de quars d'un centímetre de camí òptic.

Els espectres de masses d'impacte electrònic (amb metanol com a dissolvent) i de ionització química en plasma d'amoníac, s'han enregistrat utilitzant un aparell *HP 298s GC/MS System*. I els espectres de masses ESI(+)-IT s'han realitzat a un espectròmetre *API 150 (Applied Biosystems)*, tots dos pertanyents al Servei d'Anàlisi Química (SAQ).

Els espectres de RMN s'han enregistrat en un aparell Bruker AC-250 MHz del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat Autònoma de Barcelona (o de 500 MHz quan ha estat necessari), utilitzant TMS com a referència interna amb els nuclis de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ . Els espectres de  $^{13}\text{C}$  s'han enregistrat amb desacoblament de  $^1\text{H}$ .

Les estructures cristal·lines han estat resoltes mitjançant difracció de Raig X. Les dels complexos C1, C2,  $[\{\text{Fe}(\text{L}1)\}\{\mu\text{-CN}\}](\text{ClO}_4)_3$  i C9, s'han obtingut amb un difractòmetre *RIGAKU AFC5S* de la Universitat de Turku<sup>1</sup>. La del complex C4 en un difractòmetre *Enraf-Nonius CAD4*, de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)<sup>2</sup>. I la dels complexos C8, C10 i C11 en un difractòmetre *Bruker X8 KappaAPEXII* de la *Universidad de Santiago de Compostela*.

L'anàlisi conformacional dels lligands<sup>3</sup> pel mètode Monte Carlo es va realitzar amb Macromodel 5 i el camp de forces MM3\* en fase gasosa. Cadascuna es va dur a terme a 10000 passos on es giraven aleatòriament tots els angles de torsió de la cadena alifàtica. Tant per L1 com per L3 l'anàlisi conformacional es va començar des de la conformació *sin* i la conformació *anti*. En l'anàlisi de "L1 *anti*" es va fixar una restricció a  $180^\circ \pm 30^\circ$  (1000 kJ/mol·deg<sup>2</sup>) per l'angle diedre entre els dos nitrogens biperidínics; en l'anàlisi de "L3 *sin*" la restricció es va fixar a  $0^\circ$

---

<sup>1</sup> Col·laboració amb el Prof. R. Kivekäs i Prof. E. Sillanpää.

<sup>2</sup> Col·laboració amb el Prof. E. Molins.

<sup>3</sup> Col·laboració amb el Prof. C. Jaime de la Universitat Autònoma de Barcelona.

+/- 30° (1000 kJ/mol-deg<sup>2</sup>). Després es va fer una optimització d'energia, utilitzant Gaussian 98, de les cinc estructures més estables de cada cerca conformacional. L'optimització s'ha dut a terme utilitzant el mètode DFT B3LYP amb la base STO-3G.

## 2 REACTIUS COMERCIALS I DISSOLVENTS

Els reactius i dissolvents comercials han estat adquirits a les cases Fluka, Panreac, Sharlau, SDS i Aldrich. Cap d'ells ha necessitat tractament previ a la seva utilització, a excepció dels dissolvents que s'han fet servir en síntesis en els que s'havia d'evitar la presència d'aigua. En aquests casos els dissolvents s'han assecat mitjançant les tècniques habituals i s'han destil·lat en atmosfera de nitrogen.<sup>4</sup> La seva conservació s'ha realitzat emprant tamís molecular de 3 i 4 Å.

## 3 PRECAUCIONS

Els derivats orgànics halogenats i especialment els derivats dihalogenats són compostos irritants per inhalació i per contacte amb la pell; per aquesta raó, la seva manipulació ha de fer-se amb la vestimenta adequada (guants, mascareta,...) i sempre dins vitrines.

Els tiols són compostos tòxics, d'olor desagradable, que també cal manipular a la vitrina.

Les sals que contenen anions perclorat són explosives, especialment si estan seques i se sotmeten a fricció, de manera que s'han de manipular amb compte encara que es treballi amb petites quantitats.

---

<sup>4</sup> A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemist's Companion*, 1972, John Wiley & Sons.

## 4 SÍNTESI DE LLIGANDS

### 4.1 SÍNTESI DE PRECURSORS

#### 4.1.1 2-Bromo-6-picolina<sup>5,6</sup>

A una dissolució fortament agitada d'aminopicolina (55.68 g, 404.6 mmol) en 196ml de HBr al 98%, s'afegeix gota a gota 77 ml de Br<sub>2</sub>, seguit per una lenta addició d'una dissolució de nitrit sòdic (89.95 g, 1.3 mol) en 140ml d'aigua. Cal mantenir la temperatura al voltant de 0°C al llarg de tota l'addició. Un cop finalitzada es porta a pH>11 amb una dissolució aquosa d'hidròxid sòdic. Es deixa agitant tota la nit. Al dia següent es fan 5 extraccions amb 100ml de clorur de metilè. S'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un oli vermellós. Aquest oli es destil·la a 110°C al buit en un bany de silicona a 130°C, obtenint-se un oli groc transparent corresponent al producte desitjat (57.55 g, rendiment: 66.3 %).

#### Caracterització:

**Ressonància Magnètica Nuclear: <sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm): 2.52 (s, CH<sub>3</sub>, 3H); 7.10 (d, H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>J<sub>5-4</sub>=7.7Hz, 1H); 7.27 (d, H<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub>=7.7Hz, 1H); 7.43 (t, H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>J<sub>4-5</sub>=<sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=7.7Hz, 1H). **<sup>13</sup>C-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm): 23.78 (CH<sub>3</sub>); 121.80 (C<sub>5</sub>); 124.62 (C<sub>3</sub>); 138.28 (C<sub>4</sub>); 140.87 (C<sub>6</sub>); 159.55 (C<sub>2</sub>).

#### 4.1.2 6,6'-Dimetil-2,2'-bipiridina<sup>5,6</sup>

Una mescla de 2-bromo-6-picolina (23.89 g, 138.9 mmols), format de sodi (11.84 g, 174.1 mmol), 5 g de Pd/C al 10 %, clorur de benziltriethylamoní monohidratat (4.51 g 17.8 mmol), 12.2 ml d'una solució 10M d'hidròxid de sodi i 35 ml d'aigua, es reflueix durant 9 dies. Cada dia s'addicionen 0.052g de Pd/C al 10 % i 0.52 g de format de sodi (7.65 mmol). El cru de reacció es filtra i es fan 5 extraccions amb 100ml de clorur de metilè de la pasta que s'obté. S'asseca amb sulfat magnèsic anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un oli de color marró que cristal·litza a

<sup>5</sup> (a) G. R. Newcome, D. C. Pantaleo, W. E. Puckett, P. L. Ziefle, W. A. Deutsch, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 1529. (b) G. R. Newcome, W. E. Puckett, G. E. Kiefefr, V. K. Gupta, Y. Xia, M. Coreil, M. A. Hackney, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 4116-4120.

<sup>6</sup> Z. Wang, J. Reibenspies, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1995**, 1511.

temperatura ambient. Es fa una recristal·lització amb èter de petroli obtenint-se un sòlid blanc (10.58 g, rendiment: 82.7 %).

#### Caracterització:

**Ressonància Magnètica Nuclear:**  $^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 2.62 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H); 7.14 (d,  $\text{H}_{5,5'}$ ,  $^3J_{5-4}=7.7\text{Hz}$ , 2H); 7.68 (t,  $\text{H}_{4,4'}$ ,  $^3J_{3-4}=^3J_{4-5}=7.7\text{Hz}$ , 2H); 8.18 (d,  $\text{H}_{3,3'}$ ,  $^3J_{4-3}=7.7\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 24.64 ( $\text{CH}_3$ ); 118.13 ( $\text{C}_3$ ); 129.99 ( $\text{C}_5$ ); 136.94 ( $\text{C}_4$ ); 155.92 ( $\text{C}_2$ ); 157.81 ( $\text{C}_6$ ).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2924 (im), 1985 (pi), 1806 (pi), 1574 (mi), 1440 (mi), 1255 (im), 786 (mi), 634 (im), 421 (pi).

#### **4.1.3 6,6'-bis(trimetilsilil)metil]-2,2'-bipiridina**

Sota atmosfera de nitrogen, es refreda a  $-78^\circ\text{C}$  una dissolució de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.50 g, 2.7 mmol) en THF sec (10 ml). S'afegeix una solució 2 M de LDA (3 ml, 6 mmol), i la barreja marró s'agita durant 40 minuts a  $-78^\circ\text{C}$ . A continuació es puja la temperatura a  $-10^\circ\text{C}$  durant 40 minuts més, i es torna a refredar a  $-78^\circ\text{C}$  abans de l'addició del TMSCl (0.85 ml, 6.5 mmol). La mescla es va desactivar després d'un minut mitjançant l'addició d'etanol (2 ml) i es va abocar en un embut de separació que contenia una solució aquosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$ , deixant que arribés a temperatura ambient. Es realitzen extraccions amb EtOAc i les capes orgàniques combinades s'assequen sobre  $\text{MgSO}_4$  i s'evaporen al buit. EL producte es va cromatografia sobre sílice gel desactivada (20 % EtOAc/hexà) obtenint-se el compost desitjat com a sòlid blanc (0.78 g, rendiment: 87.7%).

#### Caracterització:

**Ressonància Magnètica Nuclear:**  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 0.00 (s,  $-\text{SiCH}_3$ , 18H); 2.33 (6.86 (d,  $\text{H}_{5,5'}$ ,  $^3J_{5-4}=7.7\text{Hz}$ , 2H); 7.53 (t,  $\text{H}_{4,4'}$ ,  $^3J_{5-4}=7.7$ , 2H); 8.04 (d,  $\text{H}_{3,3'}$ ,  $^3J_{3-4}=7.7\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): -1.42 ( $\text{CH}_3$ ); 30.07 ( $\text{CH}_2$ ); 116.77 ( $\text{C}_3$ ); 122.22 ( $\text{C}_5$ ); 136.92 ( $\text{C}_4$ ); 156.16 ( $\text{C}_2$ ); 160.79 ( $\text{C}_6$ ).

#### **4.1.4 6,6'-Bis(bromometil)-2,2'-bipiridina**

**Via 1:** Una dissolució de 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina (2.44 g, 13.2 mmol), N-bromosuccinimida (4.76 g, 26.5 mmol) i peròxid de benzoil (300 mg) en 132 ml de  $\text{CCl}_4$  sec i desoxigenat, es reflueix durant una hora. Llavors, s'addiciona més N-bromosuccinimida (0.238 g, 1.32 mmol) i peròxid de benzoil (250 mg). La mescla es reflueix durant 18 hores més, després es filtra per eliminar la

succinimida. La dissolució de  $\text{CCl}_4$  es concentra fins a uns 10 mil·lilitres, es refreda a  $5^\circ\text{C}$  precipitant un sòlid marró que es recristal·litza en  $\text{CHCl}_3$  obtenint-se el producte desitjat en forma de sòlid blanc (0.1 g, rendiment: 16 %).

**Via 2:** A una solució de 6,6'-bis[[trimetilsilil]metil]-2,2'-bipiridina (0.78 g, 2.38 mmol) en DMF (25 ml), se li afegeix 1,2-dibromotetrafluoroetano (2.47 g, 2.47 mmol) seguit de CsF (1.45 g, 9.52 mmol). La solució s'agita durant 3 h i després s'addiciona sobre una barreja de EtOAc/ $\text{H}_2\text{O}$  (300 ml, relació 1/1), seguit d'extraccions addicionals de la capa aquosa (2 x 70 ml EtOAc). Les fases orgàniques combinades es van rentar amb aigua (2 x 70 ml), després amb 200 ml d'una solució saturada de NaCl. S'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre, es filtra i s'evapora al buit. El producte s'obté com un sòlid blanc (0.28 g, rendiment: 34.2 %).

#### **Caracterització:**

**Anàlisi elemental:** del compost amb fórmula molecular  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$  (P.M.=340g/mol).  
%*Experimental* [%*Teòric*]: N: 7.92 (8.20); C: 37.97 (42.40); H: 2.69 (2.90).

**Ressonància Magnètica Nuclear:**  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 4.63 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H); 7.47 (dd,  $\text{H}_{5,5}$ ,  $^3\text{J}_{5-4}=7.8\text{Hz}$ ,  $^4\text{J}_{5-3}=1.0\text{Hz}$ , 2H); 7.83 (t,  $\text{H}_{4,4}$ ,  $^3\text{J}_{3-4}=^3\text{J}_{4-5}=7.8\text{Hz}$ , 2H); 8.39 (dd,  $\text{H}_{3,3}$ ,  $^3\text{J}_{4-3}=7.8\text{Hz}$ ,  $^4\text{J}_{3-5}=1.0\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 34.06 ( $\text{CH}_2$ ); 120.50 ( $\text{C}_3$ ); 123.52 ( $\text{C}_5$ ); 137.90 ( $\text{C}_4$ ); 155.49 ( $\text{C}_2$ ); 156.24 ( $\text{C}_6$ ).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2974 (pi), 2002 (pi), 1580 (mi), 1440 (mi), 1202 (mi), 1081 (im), 993 (im), 808 (mi), 750 (mi), 634 (mi), 581 (mi), 421 (im).

**Espectroscòpia de masses:** va ser realitzada per impacte electrònic. Com a conseqüència de la presència dels àtoms de brom, els pics observats presenten una distribució isotòpica característica. Entre parèntesis s'indica l'abundància relativa, i entre cometes, els pics observats que pertanyen a un mateix grup de senyals: "343, 341, 339" [14.6, 27.9, 14.1], "263, 261" [100.0, 97.7], 182 [82.8], 154 [16.4], 142 [19.2], 91 [42.7].

## **4.2 SÍNTESI DE LLIGANDS**

### **4.2.1 L1L2**

La síntesi d'aquest lligand es duu a terme sota atmosfera de nitrogen i amb dissolvents secs i desoxigenats.



En un baló de tres boques de 1000ml es prepara una suspensió de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.8 g, 5.5 mmol) en 600 ml de DMF. Es dissolen 0.83 g (5.4 mmol) de 3-tiopentan-1,5-ditiol en 172 ml de DMF. Es prepara una altra dissolució de 1.93 g (5.3 mmol) de 6,6'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina en 172 ml de THF. S'addicionen, gota a gota, mitjançant dos embuts d'addició de pressió compensada els dos precursors sobre la suspensió de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , fortament agitada i submergida en un bany d'aigua a 50°C. Un cop ha finalitzat l'addició, es deixa agitant durant 48 hores. S'evapora el dissolvent, obtenint-se un oli marró i un sòlid blanc, que es dissolen en la mínima quantitat de cloroform. Es filtra per eliminar el sòlid, s'extreu un cop amb una solució de NaOH i dues vegades amb una solució de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . S'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre. En evaporar el dissolvent, s'obté un oli que es cromatografia en una columna de sílica amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a eluent, obtenint-se així el producte desitjat (producte 1:1 de la ciclació), en forma de sòlid blanc (0.78 g, rendiment: 42 %).

De les últimes fraccions de la columna realitzada es va poder aïllar el producte de ciclació 2:2, **L2**, com a producte secundari de la reacció. La petita quantitat aïllada d'aquest cicle va ser suficient per caracteritzar-lo (1.5 mg, rendiment 0.08 %).

#### Caracterització de L1:

**Anàlisi elemental:** del compost amb fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3$  (P.M.=334g/mol).  
%*Experimental* (%*Teòric*): N: 9.39 (8.37); C: 56.89 (57.50); H: 5.43 (5.40); S: 28.35 (28.70).

**Ressonància Magnètica Nuclear:  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm): 2.89 (m,  $\text{H}_2/\text{H}_{2'}$ , 8H); 3.92 (s,  $\text{H}_{2''}$ , 4H); 7.33 (dd,  $\text{H}_{5,5'}$ ,  $^3\text{J}_{5-4}=7.7\text{Hz}$ ,  $^4\text{J}_{5-3}=1.0\text{Hz}$ , 2H); 7.67 (dd,  $\text{H}_{3,3'}$ ,  $^3\text{J}_{3-4}=7.7$ ,  $^4\text{J}_{3-5}=1.0\text{Hz}$ , 2H); 7.79 (t,  $\text{H}_{4,4'}$ ,  $^3\text{J}_{4-5}=^3\text{J}_{4-3}=7.7\text{Hz}$ , 2H).  **$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm): 32.15 ( $\text{C}_6$ ); 32.95 ( $\text{C}_1$ ); 36.82 ( $\text{C}_2$ ); 120.17 ( $\text{C}_3$ ); 122.70 ( $\text{C}_5$ ); 137.90 ( $\text{C}_4$ ); 155.36 ( $\text{C}_2$ ); 160.75 ( $\text{C}_6$ ).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 3059 (m), 2924 (p), 1584 (im), 1569 (m), 1446 (im), 1419 (m), 1179 (im), 803 (m), 750 (m).

**Espectroscòpia de masses:** va ser realitzada per ionització química en plasma d'amoniac. Entre parèntesis s'indica l'abundància relativa: 335 (100.0); 248 (0.9), 243 (1.1), 217 (3.1), 185 (0.8).

#### Caracterització de L2:

**Anàlisi elemental:** del compost amb fórmula molecular  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}_6$  (P.M.=668g/mol).  
%*Experimental* (%*Teòric*): N: 14.42 (8.37); C: 54.50 (57.50); H: 5.44 (5.40); S: 28.35 (28.70).

**Ressonància Magnètica Nuclear:  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm): 2.61 (m,  $\text{H}_2/\text{H}_{2'}$ , 16H); 3.79 (s,  $\text{H}_{2''}$ , 8H); 7.28 (d,  $\text{H}_{5,5'}$ ,  $^3\text{J}_{5-4}=7.7\text{Hz}$ , 4H); 7.69 (t,  $\text{H}_{4,4'}$ ,  $^3\text{J}_{4-5}=^3\text{J}_{4-3}=7.7\text{Hz}$ , 4H); 8.23 (d,  $\text{H}_{3,3'}$ ,  $^3\text{J}_{3-4}=7.7\text{Hz}$ ,

4H).  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 31.25 ( $\text{C}_6$ ); 31.77 ( $\text{C}_1$ ); 37.65 ( $\text{C}_2$ ); 119.26 ( $\text{C}_3$ ); 123.01 ( $\text{C}_5$ ); 137.65 ( $\text{C}_4$ ); 158.19 ( $\text{C}_2$ ).

**Espectroscòpia de masses:** va ser realitzada per ionització química en plasma d'amoniac. Entre parèntesis s'indica l'abundància relativa: 669 (14.9), 551 (7.6), 429 (16.4), 394 (16.6), 368 (53.6), 335 (60.3), 309 (64.1), 275 (17.7), 249 (100.0), 216 (28.4), 184 (28.0).

#### 4.2.2 L3

La síntesi d'aquest lligand es duu a terme sota atmosfera de nitrogen i amb dissolvents secs i desoxigenats.

En un baló de tres boques de 1000ml es prepara una suspensió de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.29 g, 3.94 mmol) en 600 ml de DMF. Es dissolen 0.85 g (3.96 mmol) de 3,6-ditiooctan-1,8-ditiol en 200ml de DMF. Es prepara una altra dissolució de 1.45 g (3.93 mmol) de 6,6'-bis[bromometil]-2,2'-bipiridina en 200 ml de THF. S'addicionen, gota a gota, mitjançant dos embuts d'addició de pressió compensada els dos precursors sobre la suspensió de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , fortament agitada i submergida en un bany d'aigua a 50°C. Un cop ha finalitzat l'addició, es deixa agitant durant 48 hores. S'evapora el dissolvent, obtenint-se un oli marró i un sòlid blanc, que es dissolen en la mínima quantitat de cloroform. Es filtra per eliminar el sòlid, s'extrau un cop amb una solució de NaOH i dues vegades amb una solució de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . S'asseca la fase orgànica amb sulfat magnèsic anhidre. Després d'eliminar el dissolvent, s'obté un oli que es cromatografia en una columna de sílica amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a eluent, obtenint-se així el producte desitjat (producte 1:1 de la ciclació), en forma de sòlid blanc (0.62 g, rendiment: 40 %).

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** del compost amb fórmula molecular  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4$  (P.M.=394g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 6.95 (7.10); C: 54.09 (54.78); H: 5.63 (5.62); S: 32.48 (32.50).

**Ressonància Magnètica Nuclear:**  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 2.09 (s,  $\text{H}_{2a}$ , 4H); 2.26 (m,  $\text{H}_{2b}$ , 4H); 2.63 (m,  $\text{H}_{2c}$ , 4H); 3.96 (s,  $\text{H}_{2d}$ , 4H); 7.49 (dd,  $\text{H}_{5,5'}$ ,  $^3J_{5-4}=7.7\text{Hz}$ ,  $^4J_{5-3}=0.9\text{Hz}$ , 2H); 7.83 (t,  $\text{H}_{4,4'}$ ,  $^3J_{5-4}=^3J_{4-3}=7.7$ , 2H); 8.29 (dd,  $\text{H}_{3,3'}$ ,  $^3J_{3-4}=7.7\text{Hz}$ ,  $^4J_{3-5}=0.9\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm): 30.58 ( $\text{C}_2$ ), 31.71 ( $\text{C}_6$ ); 32.31 ( $\text{C}_1$ ); 38.38 ( $\text{C}_2$ ); 119.54 ( $\text{C}_3$ ); 123.76 ( $\text{C}_5$ ); 137.85 ( $\text{C}_4$ ); 154.91 ( $\text{C}_2$ ); 158.87 ( $\text{C}_6$ ).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2916 (pi), 1569 (mi), 1437 (mi), 1265 (pi), 1204 (pi), 1078 (pi), 991 (pi), 803 (li), 750 (li), 634 (im).

**Espectroscòpia de masses:** va ser realitzada per ionització química en plasma d'amoníac. Entre parèntesis s'indica l'abundància relativa: 394 (100.0), 380 (0.8), 366 (0.8), 334 (3.1), 308 (2.3), 274 (3.7), 248 (2.7), 214 (3.7).

## 5 SÍNTESI DE COMPLEXOS

### 5.1 COMPLEXOS DE Fe(II)

#### 5.1.1 C1: $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$

S'addiciona una dissolució de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (80 mg, 0.30 mmol) en 3 ml d'acetonitril, a una altra del lligand **L1** (100 mg, 0.30 mmol) en 3 ml de clorur de metilè. La solució resultant pren un color vermell intens. Es deixa agitant durant tres hores i s'observa l'aparició d'un sòlid vermell. Es filtra i es renta amb èter etílic (103 mg, rendiment: 55 %). Per difusió de cloroform en una dissolució del complex **C1** en acetonitril s'obté un monocristall apte per difracció de raigs X.

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M.=630g/mol).  
%*Experimental* (%*Teòric*): N: 6.38 (6.67); C: 34.07 (34.30); H: 3.19 (3.38); S: 14.78 (15.26).

**Ressonància Magnètica Nuclear:**  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): seguint la numeració del lligand lliure:  $\delta$  (ppm): 2.26 (m,  $\text{H}_{\text{F}}$ , 2H); 2.72 (dt,  $\text{H}_{\text{F}}$ ,  $^2\text{J}_{\text{F-F}}=14.5\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{F-H}}=5.3, 2\text{H}$ ); 2.98 (m,  $\text{H}_{2\text{H}}$ , 4H); 4.66 (d,  $\text{H}_{\text{H}}$ ,  $^2\text{J}_{\text{H-H}}=18.4\text{Hz}$ , 2H); 4.82 (d,  $\text{H}_{\text{H}}$ ,  $^2\text{J}_{\text{H-H}}=18.4\text{Hz}$ , 2H); 7.86 (d,  $\text{H}^{5,5}$ ,  $^3\text{J}_{5-4}=7.9\text{Hz}$ , 2H); 8.13 (t,  $\text{H}^{4,4}$ ,  $^3\text{J}_{4-3}=^3\text{J}_{3-4}=7.9\text{Hz}$ , 2H); 8.36 (d,  $\text{H}_{3,3}$ ,  $^3\text{J}_{3-4}=7.9\text{Hz}$ , 2H).  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): seguint la numeració del lligand lliure:  $\delta$  (ppm): 35.95 ( $\text{C}_1$ ); 39.08 ( $\text{C}_1$ ); 47.97 ( $\text{C}_1$ ); 123.49 ( $\text{C}_3$ ); 124.77 ( $\text{C}_5$ ); 138.94 ( $\text{C}_4$ ); 160.03 ( $\text{C}_2$ ); 165.93 ( $\text{C}_6$ ).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2922 (pi), 1601 (pi), 1559 (pi), 1472 (pi), 1424 (im), 1387 (pi), 1089 (mi), 773 (im), 627 (i).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda = 471\text{ nm}$  ( $\epsilon = 2549\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 478 (2183).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 488.8$  (23)  $[\text{Fe}(\text{L1})(\text{ClO}_4)]^+$ , 415.9 (27)  $[\text{Fe}(\text{L1})(\text{CN})]^+$ , 335.0 (49)  $[\text{L1} + \text{H}]^+$ , 194.9 (10)  $[\text{Fe}(\text{L1})]^{2+}$ .

**Propietats:** soluble en acetonitril i nitrometà; moderadament soluble en acetona i en aigua; insoluble en èter etílic i hexà.

#### 5.1.2 C2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_2$

S'addiciona una dissolució de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (70 mg, 0.27 mmol) en 2 ml d'acetonitril, a una altra del lligand **L2** (100 mg, 0.25 mmol) en 2 ml de clorur de metilè. La solució resultant es torna taronja i immediatament precipita un sòlid del mateix color. Es deixa agitant durant una hora, es filtra i es renta amb èter etílic (101 mg, rendiment: 62 %). Per difusió de  $\text{CCl}_4$  en una dissolució del complex **C2** en acetonitril, s'obtenen cristalls ròmbics de color taronja aptes per difracció de raigs X.

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M.=667g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 4.07 (4.20); C: 32.63 (32.39); H: 3.44 (3.62); S: 19.12 (19.22).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 3415(im), 1600 (i), 1574 (im), 1480 (pi), 1462 (pi), 1437 (i), 1180 (pi), 1106 (mi), 796 (im), 624 (mi).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\lambda = [\text{CH}_3\text{CN}]$  453 nm ( $\epsilon = 979 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );  $[\text{CH}_3\text{NO}_2]$  478 (2183).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 548.7$  (74)  $[\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{ClO}_4)]^+$ , 475.9 (35)  $[\text{Fe}(\text{L}_3)(\text{CN})]^+$ , 395.0 (100)  $[\text{L}_3 + \text{H}]^+$ , 224.9 (20)  $[\text{Fe}(\text{L}_3)]^{2+}$ .

**Propietats:** soluble en acetonitril i nitrometà; insoluble en èter etílic i hexà.

#### 5.1.3 C3: $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{L}_1)](\text{ClO}_4)$

S'addiciona una dissolució de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  (56.2 mg, 0.084 mmol) en 2 ml d'acetona, a una altra del complex **C1** (52.7 mg, 0.084 mmol) en 34 ml d'acetona. La solució canvia immediatament a violeta, precipitant un sòlid del mateix color. Es filtra i es renta amb èter (36.9 mg, rendiment: 77.1 %).

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Fe}(\text{Br})(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)$  (P.M.=569.7 g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 4.71 (4.92); C: 35.91 (33.73); H: 3.50 (3.18); S: 16.13 (16.88).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\lambda = [\text{CH}_3\text{CN}]$  364 nm ( $\epsilon = 2658 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 530 (2205), esquena a 650 nm.

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 470.8$  (100) [Fe(Br)(L1)]<sup>+</sup>, 415.9 (40) [Fe(CN)(L1)]<sup>+</sup>.

**Propietats:** soluble en acetonitril, nitrometà, DMSO i DMF; poc soluble en clorur de metilè; insoluble en acetona i èter etílic.

#### 5.1.4 C4: [Fe(CN)(L1)](ClO<sub>4</sub>)

S'addiciona una dissolució de [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>4</sub>NCN (23.2 mg, 0.082 mmol) en 3 ml d'acetona, a una altra del complex **C1** (51.5 mg, 0.082 mmol) en 42 ml d'acetona. La solució canvia de vermella a rosa-vermellós, precipitant un sòlid del mateix color. Es filtra i es renta amb èter (8.2 mg, rendiment: 19.4 %). En el tub de RMN es van formar cristalls aptes per difracció de raigs X.

##### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per [Fe(CN)[C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>]](ClO<sub>4</sub>) (P.M.= 515.8 g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 8.11 (8.14); C: 38.56 (39.58); H: 3.44 (3.52); S: 17.26 (18.65).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en cm<sup>-1</sup>: 2978 (pi), 2107 (pi), 1601 (pi), 1469 (pi), 1424 (im), 1383 (pi), 1079 (mi), 777 (im), 621 (i).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\lambda =$  [CH<sub>3</sub>CN] 353 nm ( $\epsilon = 2334 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 520 (2034).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 451.9$  (100) [Fe(CN)(L1)]<sup>+</sup>.

**Propietats:** Soluble en acetona; poc soluble en etanol.

## 5.2 COMPLEXOS DE CU(II)

### 5.2.1 C5: [Cu(L1)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

S'addiciona una dissolució de Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (120 mg, 0.32 mmol) en 2 ml d'acetona, a una altra del lligand **L1** (100 mg, 0.30 mmol) en 2 ml de clorur de metilè. La solució resultant pren un color morat, i ràpidament s'observa l'aparició d'un precipitat del mateix color. Es deixa agitant durant una hora, es filtra i es renta amb èter etílic; s'observa que les aigües mares no tenen color (180 mg, rendiment: 95%).

##### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M. = 663 g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 4.54 (4.69); C: 31.58 (32.19); H: 2.90 (3.04); S: 15.88 (16.11).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 3019 (pi), 1595 (pi), 1572 (pi), 1481 (pi), 1433 (pi), 1093 (mi), 790 (pi), 626 (im).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda = 566 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 273 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 885 (115);  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 562 (232), 868 (113).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 198.4$  (100)  $[\text{Cu}(\text{L1})]^{+2}$ .

**Propietats:** soluble en acetonitril i nitrometà; insoluble en acetona, clorur de metilè, metanol i toluè.

### 5.2.2 C6: $[\text{Cu}(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$

S'addiciona una dissolució de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (90 mg, 0.24 mmol) en 2 ml d'acetona, a una altra del lligand L3 (100 mg, 0.25 mmol) en 2 ml de clorur de metilè. La solució resultant pren un color verd fosc, i ràpidament, s'observa l'aparició d'un precipitat del mateix color. Es deixa agitant durant una hora, es filtra i es renta amb èter etílic (150 mg, rendiment: 95 %).

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M. = 657 g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 4.07 (4.26); C: 33.15 (32.90); H: 3.03 (3.38); S: 19.47 (19.52).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2918 (pi), 1596 (pi), 1572 (pi), 1470 (pi), 1402(pi), 1090 (mi), 792 (im), 626 (i).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda = 617 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 492 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ );  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 610 (443).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 228.4$  (100)  $[\text{Cu}(\text{L3})]^{+2}$ .

**Propietats:** soluble en acetonitril i nitrometà; moderadament soluble en acetona i metanol; insoluble en èter etílic, hexà i toluè.

### 5.3 COMPLEXOS DE Ni(II)

#### 5.3.1 C7: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$

S'addiciona una dissolució de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (57 mg, 0.16 mmol) en 2 ml d'acetonitril, a una altra del lligand **L1** (52 mg, 0.16 mmol) en 2 ml de clorur de metilè. La solució resultant pren un color violeta intens. Es deixa agitant durant dues hores i s'observa l'aparició d'un precipitat lila clar. Es filtra i es renta amb èter etílic (61 mg, rendiment: 58 %).

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M. = 663 g/mol).  
%*Experimental* (%*Teòric*): N: 6.63 (6.63); C: 34.30 (34.14); H: 3.01 (3.34); S: 14.63 (15.19).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2913 (pi), 1596 (pi), 1574 (pi), 1469 (pi), 1426 (im), 1388 (pi), 1144 (mi), 1090 (mi), 781 (im), 637 (im), 626 (im).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda = 536$  nm, esquena a 591 ( $\epsilon = 44 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 833, esquena a 970 (77);  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 530, esquena a 594 (41), 850 (61).

**Propietats:** soluble en acetonitril i nitrometà; moderadament soluble en metanol; poc soluble en clorur de metilè i acetona; insoluble en cloroform, èter etílic i hexà.

#### 5.3.2 C8: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$

S'addiciona una dissolució de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (90 mg, 0.25 mmol) en 2 ml d'acetonitril, a una altra del lligand **L3** (100 mg, 0.25 mmol) en 2 ml de clorur de metilè. La solució resultant pren un color blau-verd. Es deixa agitant durant una hora i s'observa l'aparició d'un precipitat blau cel. Es filtra i es renta amb èter etílic (127 mg, rendiment: 73 %). Per difusió de cloroform en una dissolució del complex **C8** en acetonitril, s'obté un monocristall blau apte per difracció de raigs X.

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_4)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M. = 693 g/mol).  
%*Experimental* (%*Teòric*): N: 5.93 (6.06); C: 34.86 (34.65); H: 3.29 (3.63); S: 18.32 (18.50).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2901 (pi), 1595 (im), 1573 (im), 1468 (im), 1424 (im), 1267 (pi), 1088 (mi), 786 (im), 626 (i).

**Espectroscòpia electrònica:**  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\lambda = 597 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 271 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 857, esquena a 900 (60);  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 592 (30), 862, esquena a 903 (57).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 225.9$  (100)  $[\text{Ni}(\text{L}3)]^{2+}$ .

**Propietats:** soluble en acetonitril i nitrometà; insoluble en èter etílic, hexà i toluè.

### 5.3.3 C9: $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L}1)](\text{ClO}_4)$

S'addiciona una dissolució de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$  (15 mg, 0.053 mmol) en 1 ml d'acetonitril, a una altra del complex **C7** (35.3 mg, 0.053 mmol) en 4 ml d'acetonitril. La solució canvia de violeta a verdosa, precipitant un sòlid del mateix color. S'addiciona èter, es filtra i es renta amb èter (26 mg, rendiment: 93 %). Per difusió de tetraclorur de carboni en una dissolució del complex **C9** en acetonitril, s'obté un monocristall verd apte per difracció de raigs X.

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)$  (P.M. = 528.12 g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 5.11 (5.30); C: 34.50 (36.39); H: 3.23 (3.44); S: 16.30 (18.22).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 426.8$  (100)  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L}1)]^+$ , 195.9 (60.8)  $[\text{Ni}(\text{L}1)]^{2+}$ .

**Propietats:** molt poc soluble en acetonitril; insoluble en tetraclorur de carboni i èter etílic.

### 5.3.4 C10: $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L}1)](\text{ClO}_4)$

S'addiciona una dissolució de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$  (17 mg, 0.053 mmol) en 1 ml d'acetonitril, a una altra del complex **C7** (35 mg, 0.053 mmol) en 3 ml d'acetonitril. La solució pren immediatament un color verd, un sòlid del mateix color. S'agita, es filtra i es renta amb èter etílic (23 mg, rendiment: 76 %). Per difusió d'èter en una dissolució del complex **C10** en nitrometà, s'obtenen monocristalls verds aptes per difracció de raigs X.

#### Caracterització:

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)$  (P.M. = 572.57 g/mol). %*Experimental* (%*Teòric*): N: 5.13 (4.89); C: 34.00 (33.56); H: 3.10 (3.17); S: 16.47 (16.80).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2962 (pi), 2888 (pi), 1593 (pi), 1567 (pi), 1467 (pi), 1423 (im), 1788 (im), 1075 (mi), 779 (mi), 755 (im), 619 (im).



**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 470.8$  (63.5)  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})]^+$ .

**Propietats:** soluble en nitrometà; insoluble en metanol, èter etílic i acetonitril.

#### 5.3.5 **C11: $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$**

S'addiciona piridina (94 mg, 1.2 mmol) poc a poc i amb agitació, a una altra del complex **C7** (40 mg, 0.060 mmol) en 4 ml d'acetonitril. S'acaba d'arrossegar la piridina amb 2 ml d'acetonitril addicionals. La solució violeta inicial pren un color granat. Es deixa agitant, s'evapora al buit fins que apareix un precipitat de color rosa apagat. Es filtra i es renta amb èter etílic (29 mg, rendiment: 72 %). Per difusió d'èter en una dissolució del complex **C11** en acetonitril, s'obtenen monocristalls de color rosa aptes per difracció de raigs X.

#### **Caracterització:**

**Anàlisi elemental:** calculat per  $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3)](\text{ClO}_4)_2$  (P.M. = 671.21 g/mol).  
*%Experimental (%Teòric):* N: 6.33 (6.26); C: 37.41 (37.58); H: 3.24 (3.45); S: 14.11 (14.33).

**Espectroscòpia d'Infraroig:** les bandes més característiques són, en  $\text{cm}^{-1}$ : 2913 (pi), 1595 (pi), 1569 (pi), 1475 (pi), 1431 (im), 1063 (mi), 794 (mi), 758 (im), 699 (im), 619 (mi).

**Espectroscòpia de masses:** ESI(+)-MS. Entre parèntesis s'indica la intensitat relativa:  $m/z = 195.9$  (100)  $[\text{N}(\text{L1})]^{2+}$ .

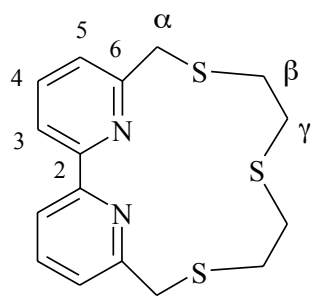
**Propietats:** soluble en nitrometà i acetonitril; insoluble en nitrometà, èter etílic i clorur de metilè.

## **APÈNDIX I: ESPECTRES**

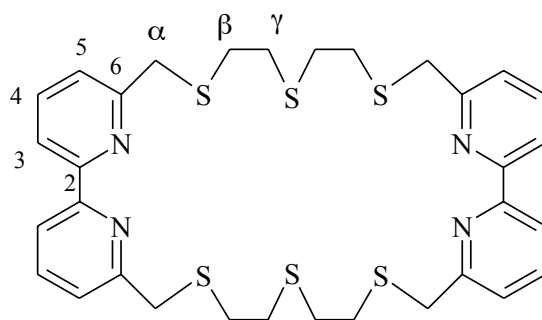


1	PRECURSORS	164
1.1	2-BROMO-6-PICOLINA	164
1.2	6,6'-DIMETIL-2,2'-BIPIRIDINA	165
1.3	6,6'-BIS(BROMOMETIL)-2,2'-BIPIRIDINA	166
2	LLIGANDS	168
2.1	L1	168
2.2	L2	172
2.3	L3	173
3	COMPLEXOS	177
3.1	C1: [Fe(CH <sub>3</sub> CN)(L1)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	177
3.2	C2: [Fe(H <sub>2</sub> O)(L3)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	180
3.3	C3: [Fe(BR)(L1)](ClO <sub>4</sub> )	182
3.4	C4: [Fe(CN)(L1)](ClO <sub>4</sub> )	183
3.5	C5: [Cu(L1)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	187
3.6	C6: [Cu(L3)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	189
3.7	C7: [Ni(CH <sub>3</sub> CN)(L1)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	190
3.8	C8: [Ni(CH <sub>3</sub> CN)(L3)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	191
3.9	C9: [Ni(CL)(L1)](ClO <sub>4</sub> )	193
3.10	C10: [Ni(BR)(L1)](ClO <sub>4</sub> )	193
3.11	C11: [Ni(Py)(L1)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	194

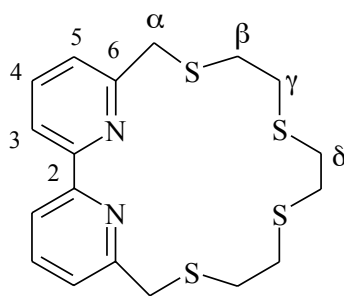




L1



L2

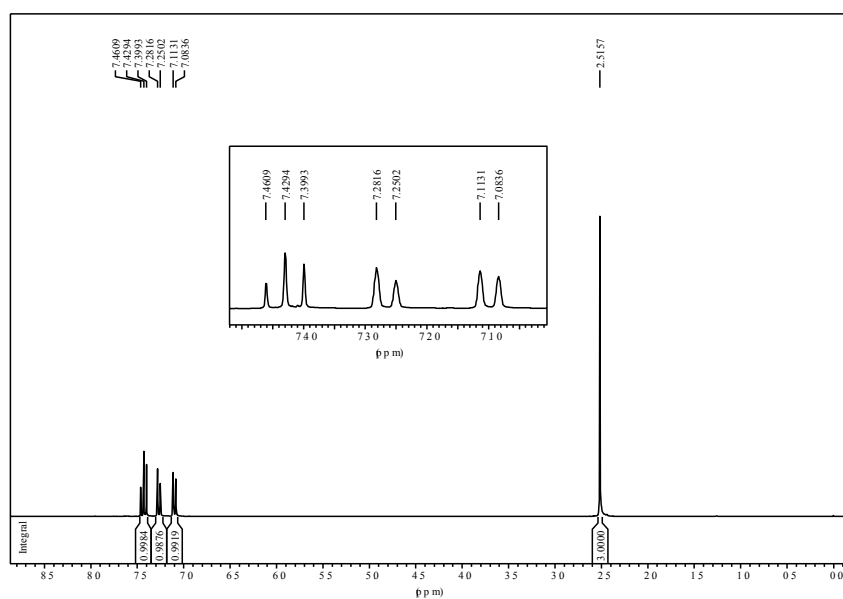


L3

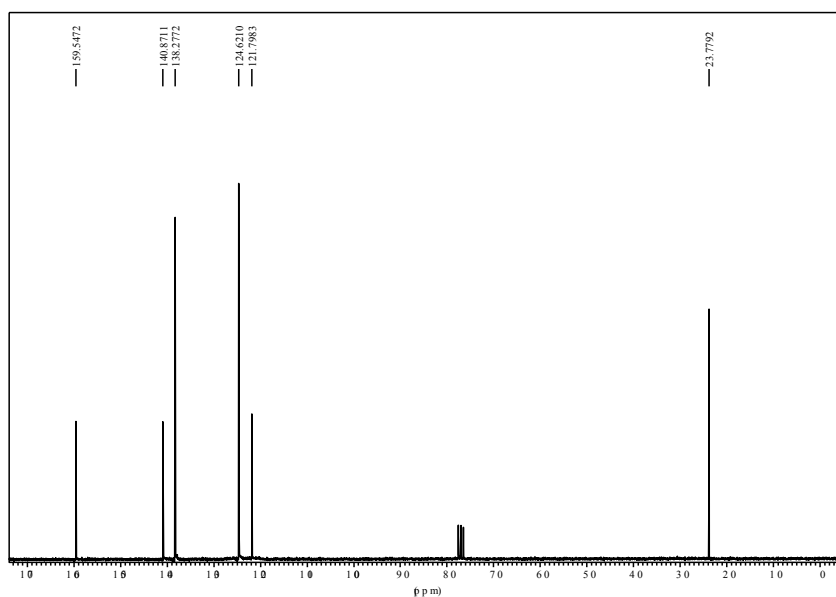
## 1 PRECURSORS

### 1.1 2-Bromo-6-picolina

Espectres de RMN:  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )

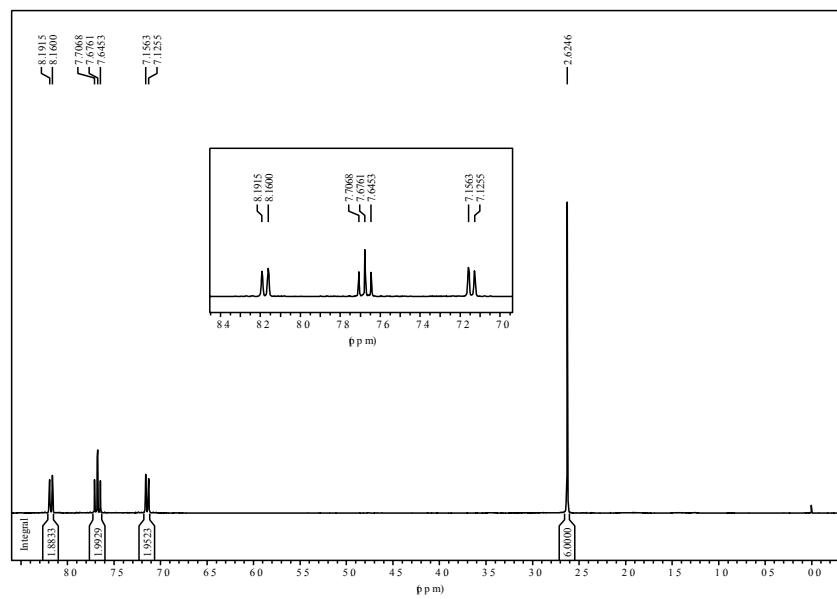


$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )

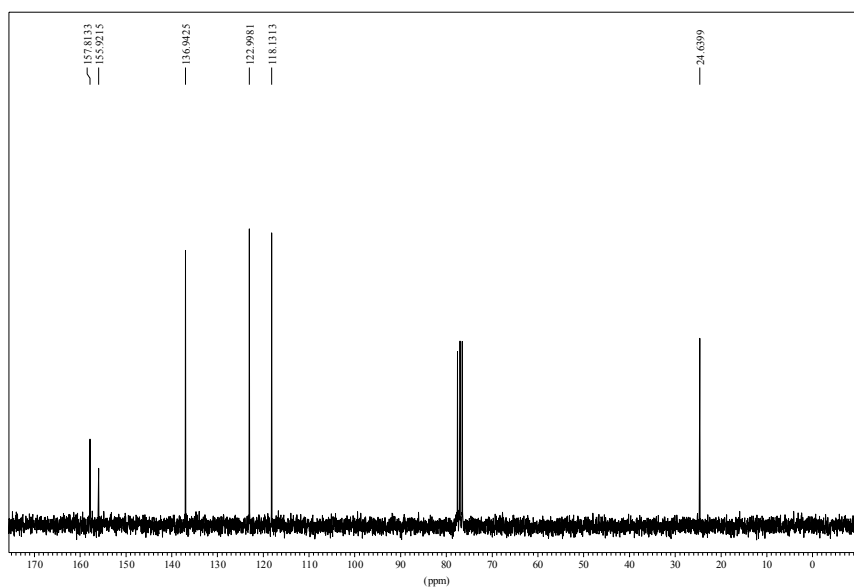


### 1.2 6,6'-Dimetil-2,2'-bipiridina

Espectres de RMN: <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>)



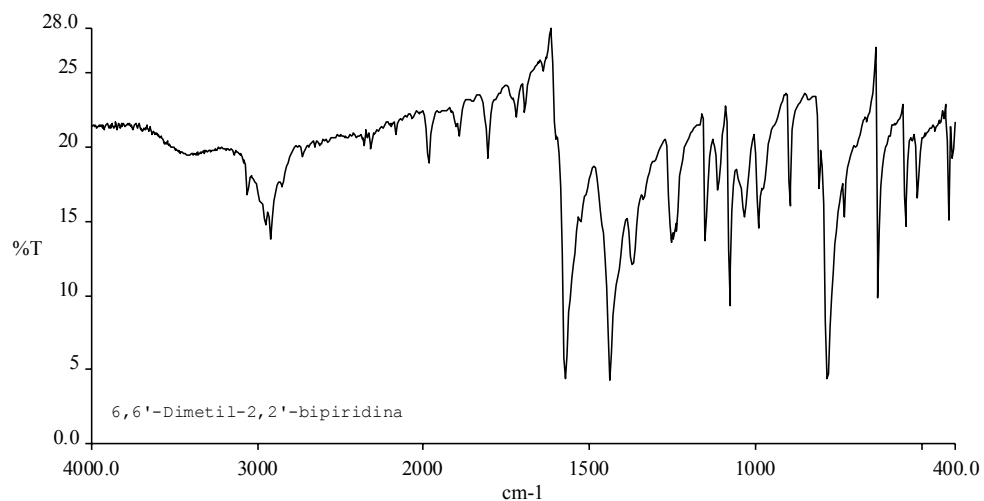
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>)





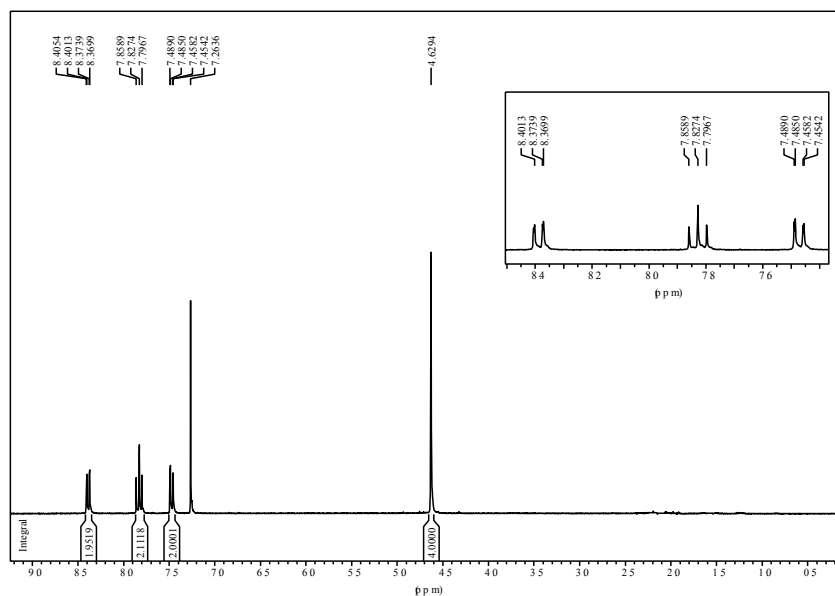
## APÈNDIX I: ESPECTRES

Espectre d'IR:

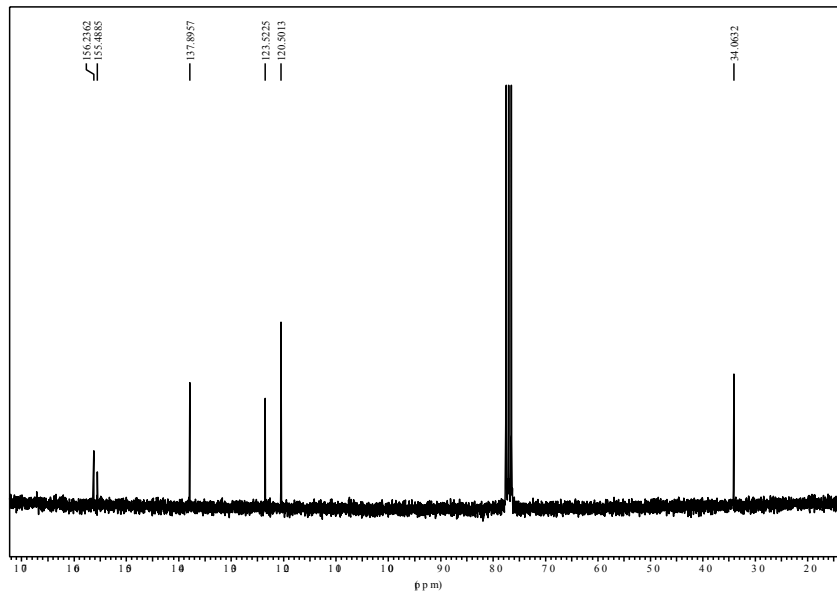


### 1.3 6,6'-Bis(bromometil)-2,2'-bipiridina

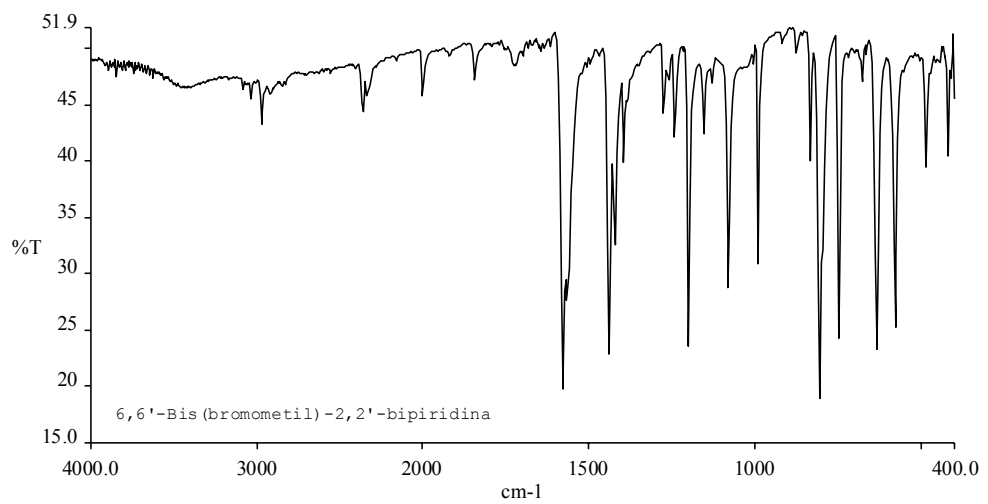
Espectres de RMN: <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>)



$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )

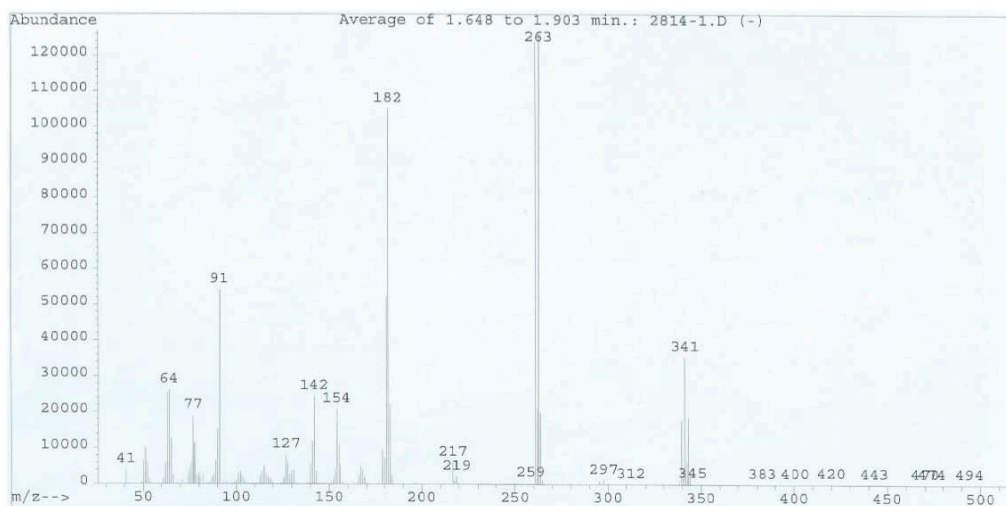


Espectre d'IR:



## APÈNDIX I: ESPECTRES

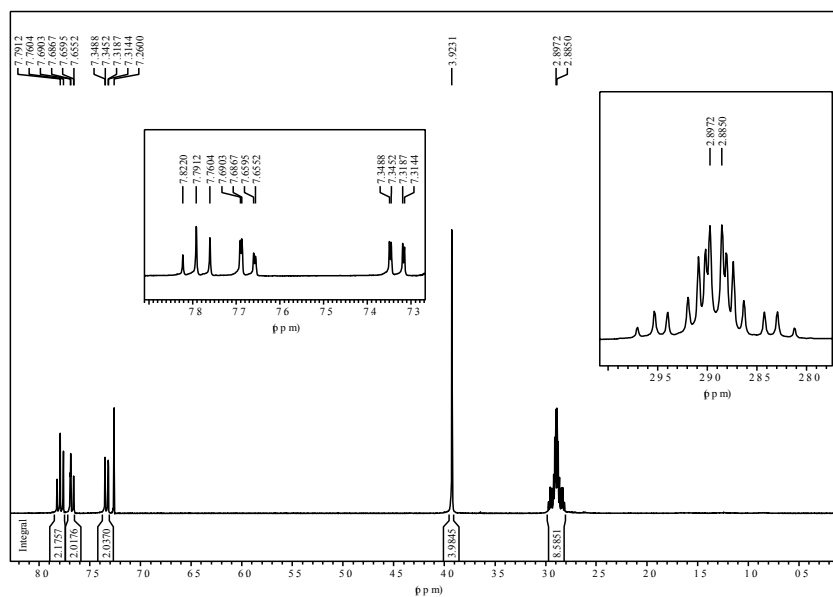
### Espectre de masses (IE):



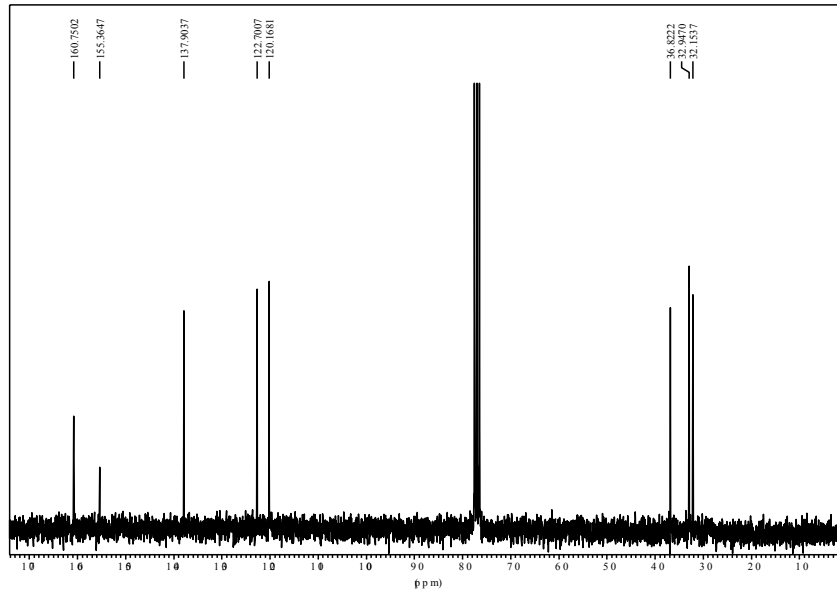
## 2 LLIGANDS

### 2.1 L1

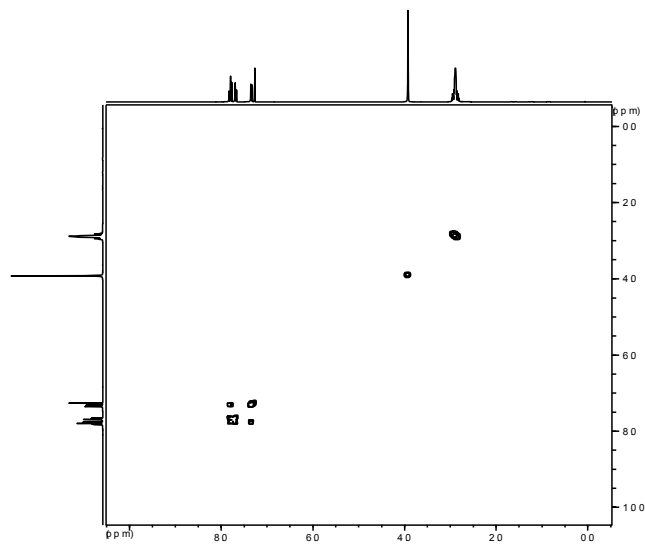
#### Espectres de RMN: $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )

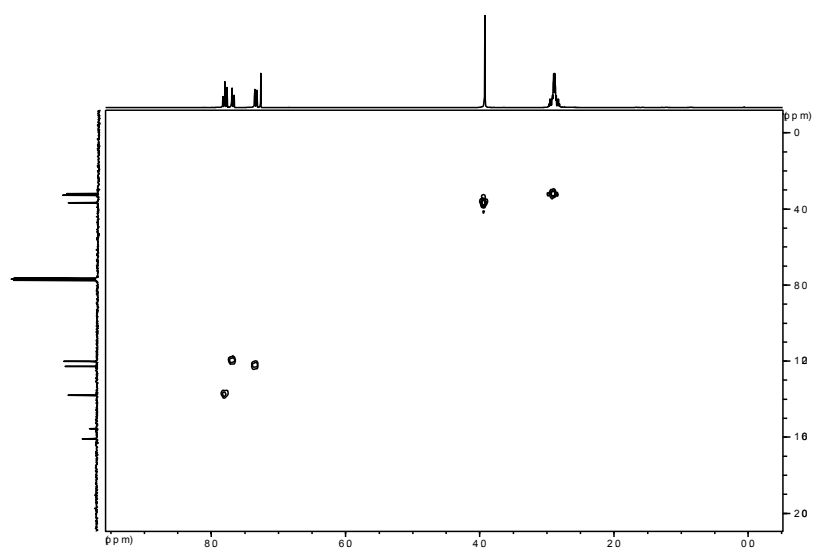


COSY ( $\text{CDCl}_3$ )

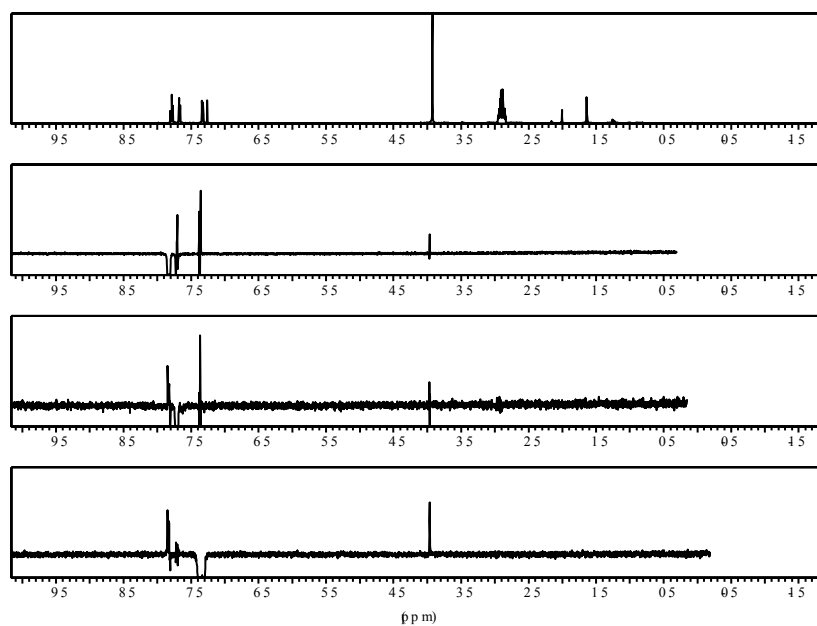


## APÈNDIX I: ESPECTRES

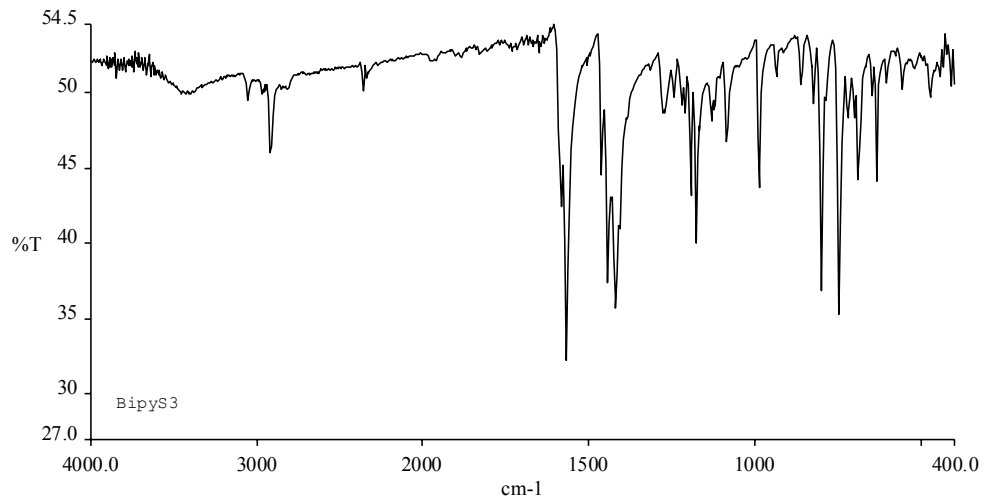
HMQC (CDCl<sub>3</sub>)



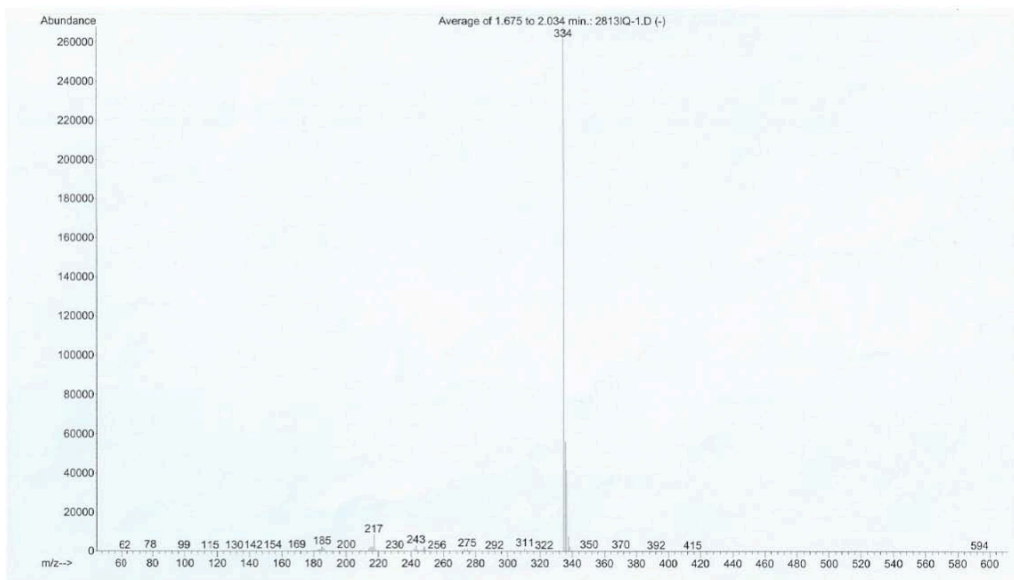
Experiments NOE



Espectre d'IR:



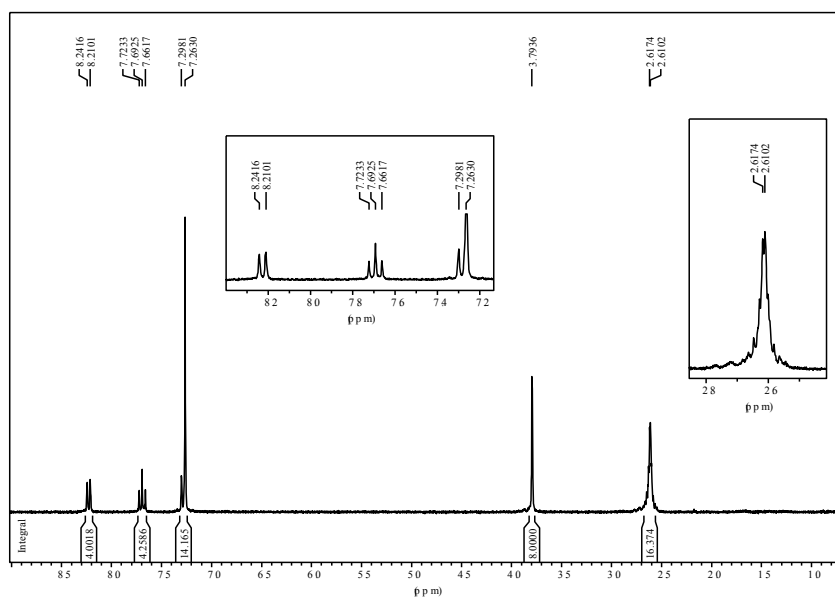
Espectre de masses (IQ):



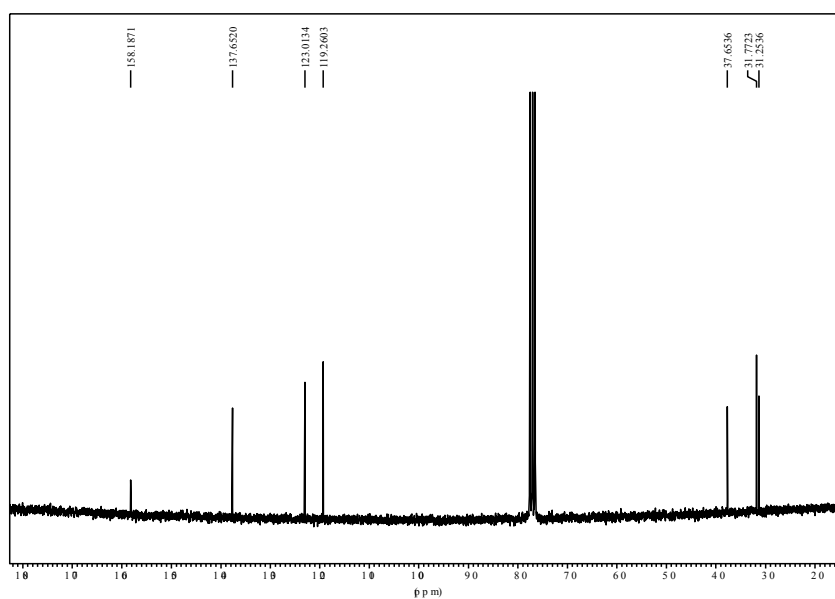
## APÈNDIX I: ESPECTRES

### 2.2 L2

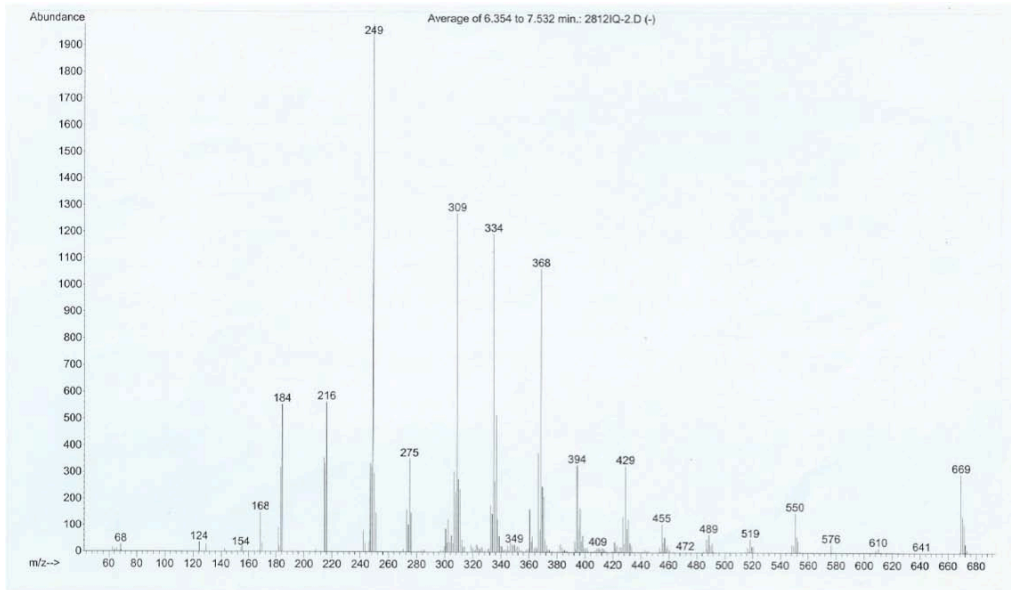
Espectres de RMN:  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )



$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )

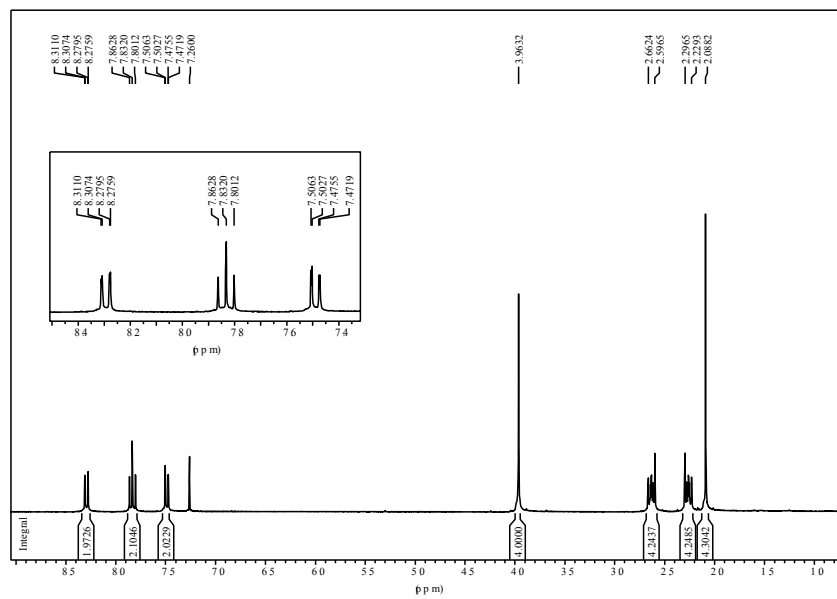


Espectre de masses (IQ):



2.3 L3

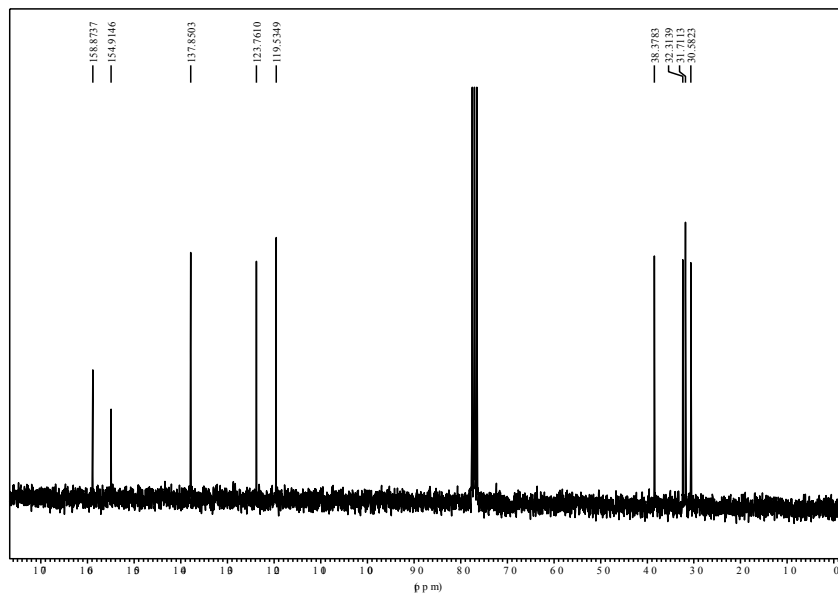
Espectres de RMN: 1H-RMN (CDCl<sub>3</sub>)



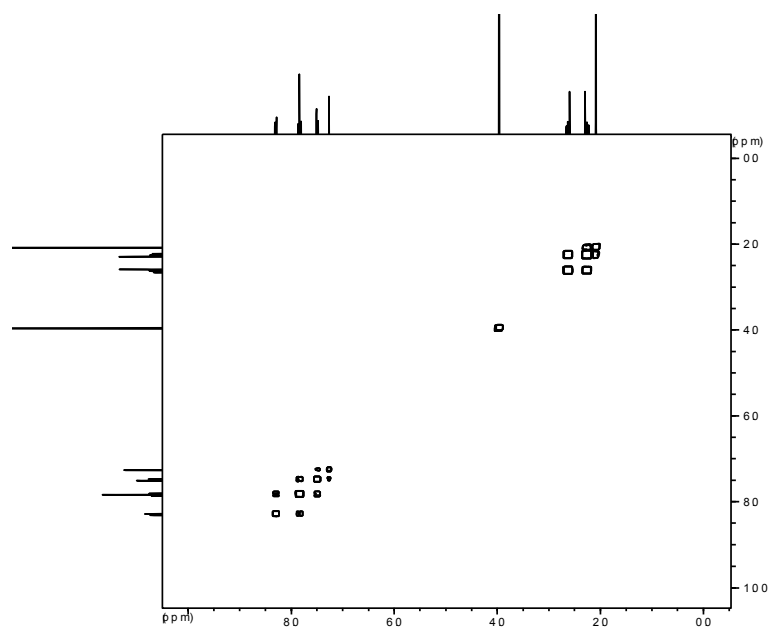


# APÈNDIX I: ESPECTRES

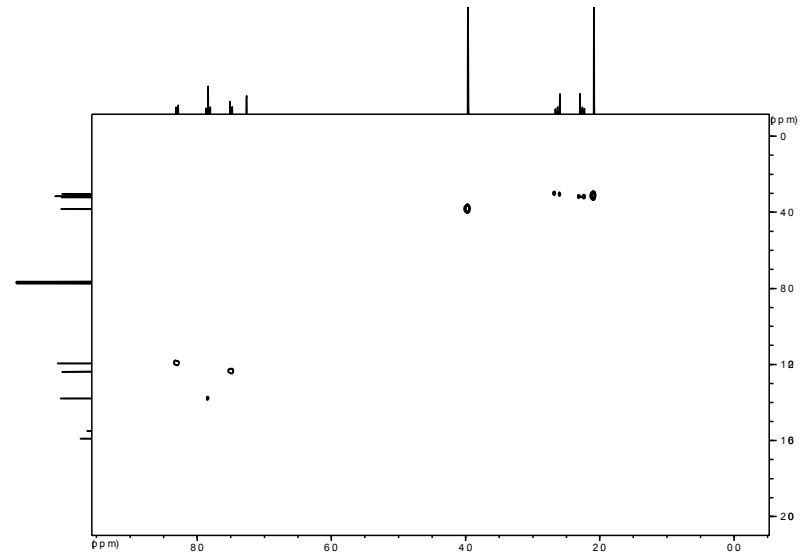
$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )



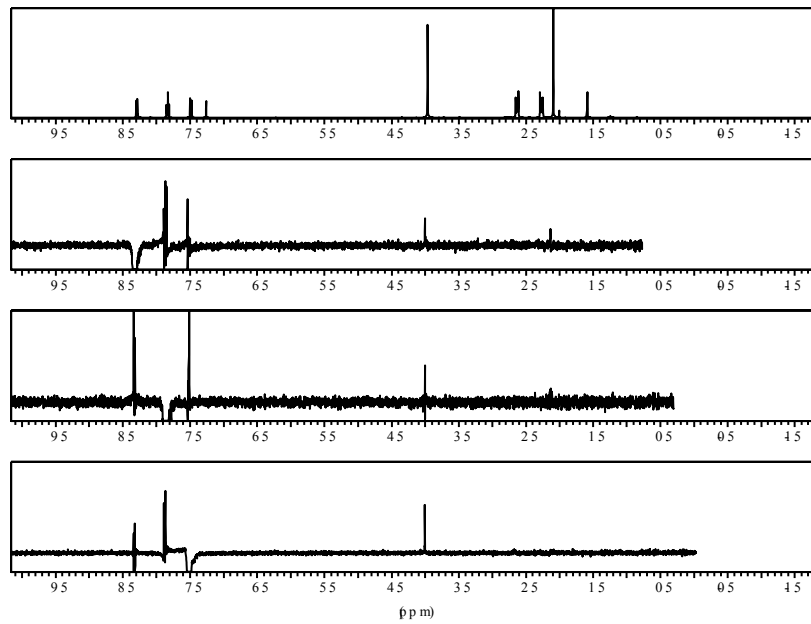
COSY ( $\text{CDCl}_3$ )



HMQC (CDCl<sub>3</sub>)

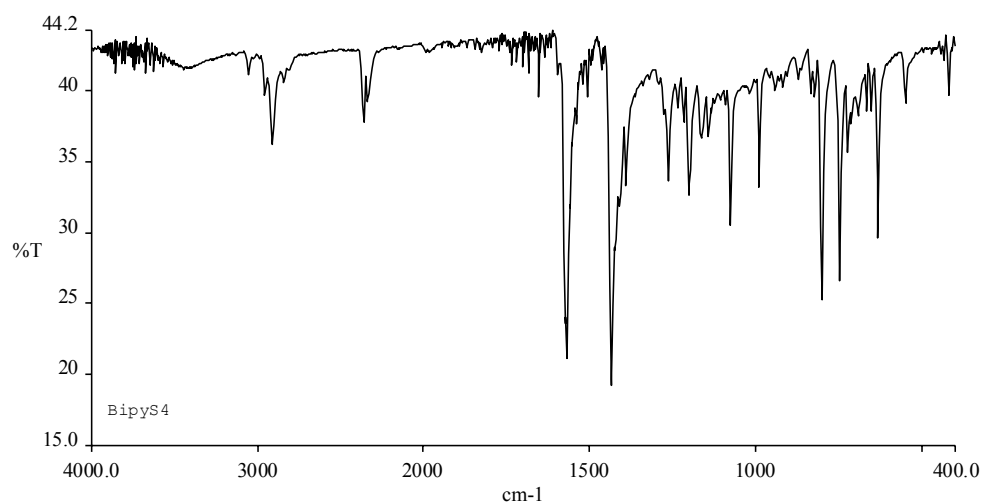


Experiments NOE

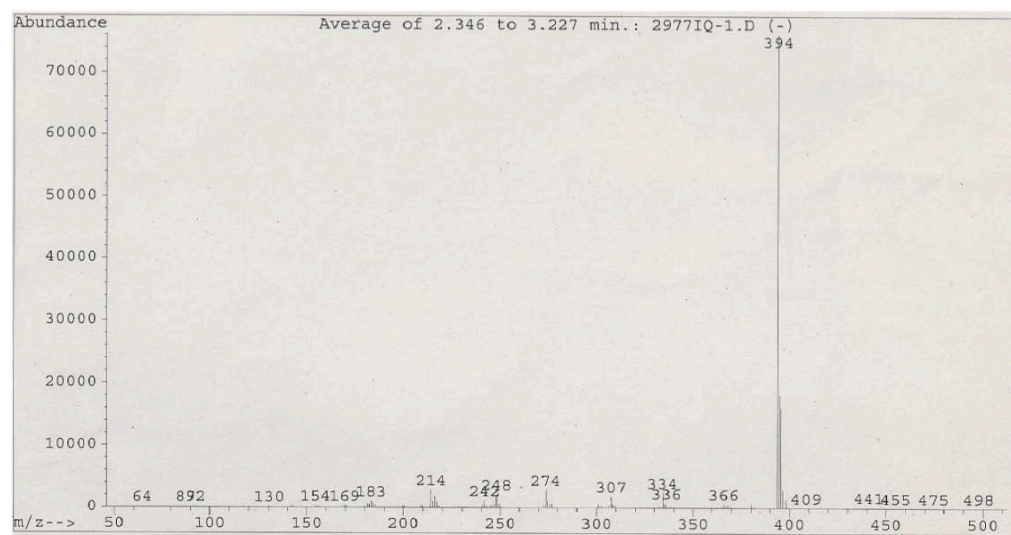


## APÈNDIX I: ESPECTRES

Espectre d'IR:



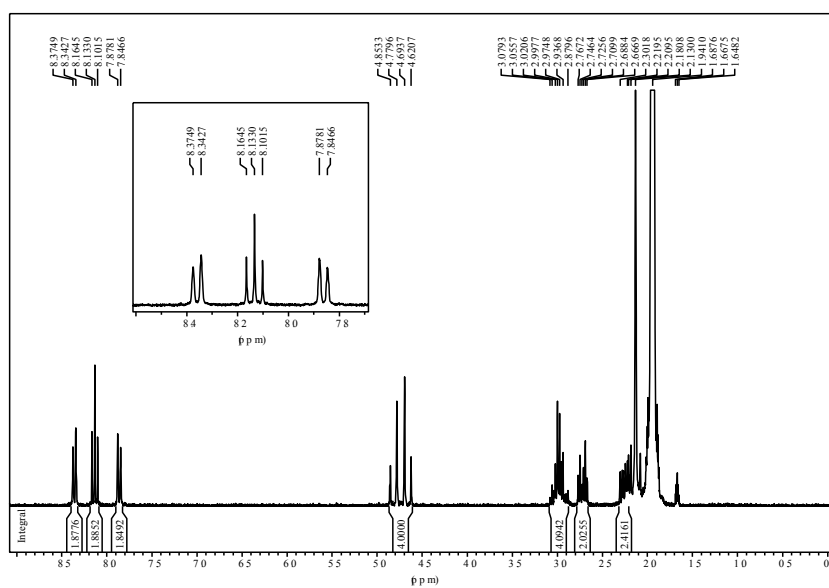
Espectre de masses (IQ):



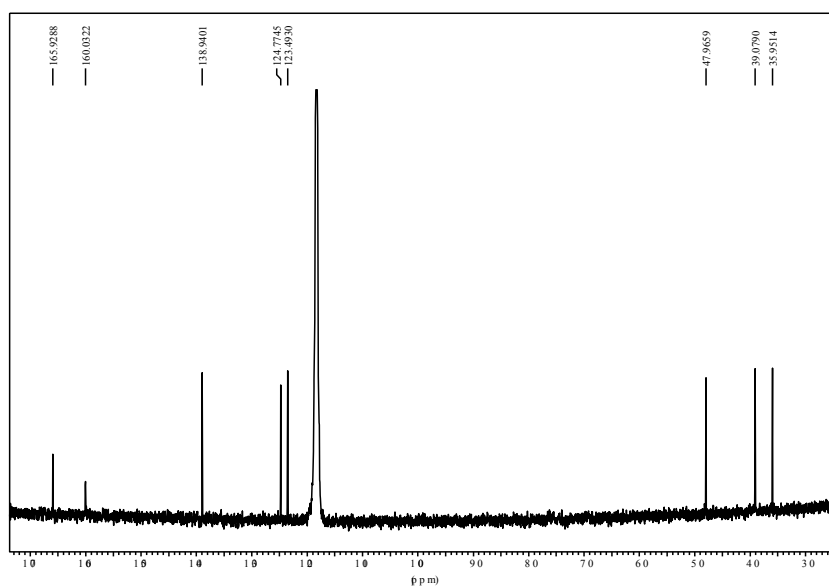
### 3 COMPLEXOS

#### 3.1 C1: $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$

Espectres de RMN: 1H-RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

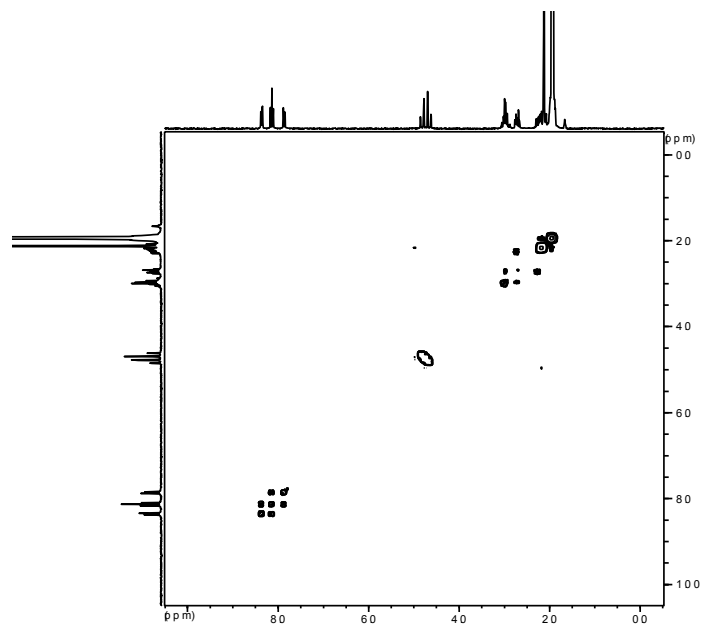


$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

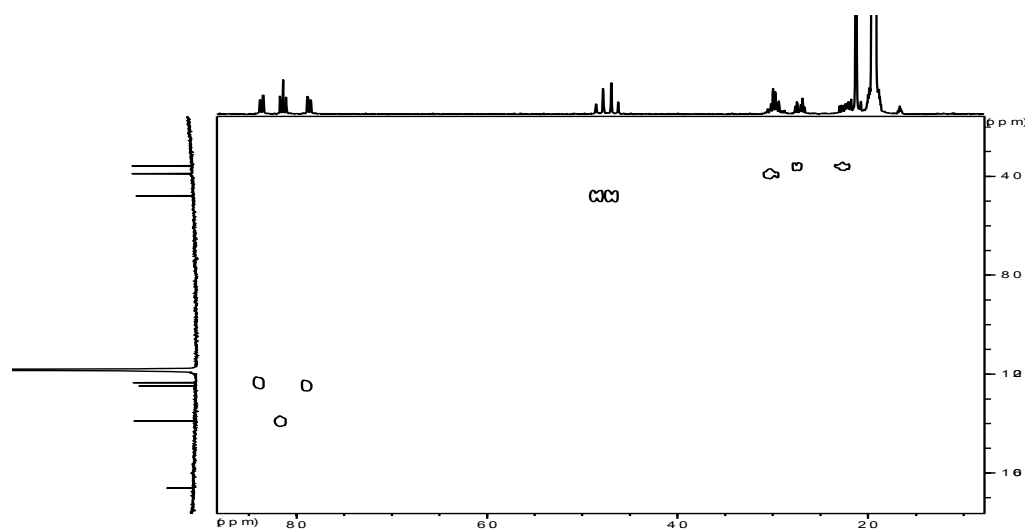


APÈNDIX I: ESPECTRES

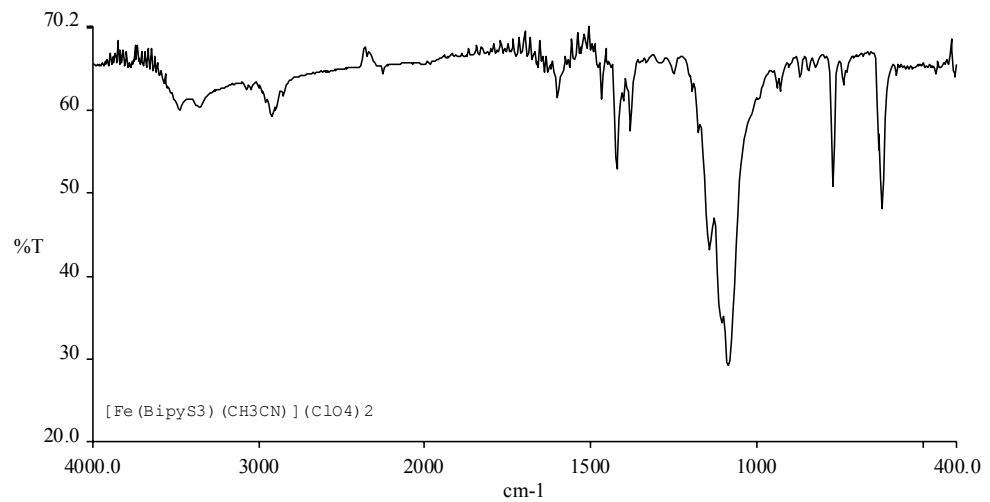
COSY (CD<sub>3</sub>CN)



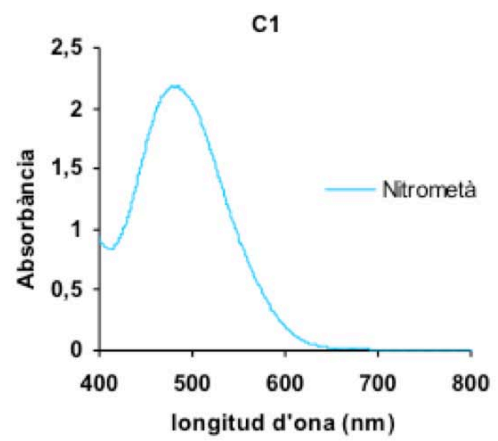
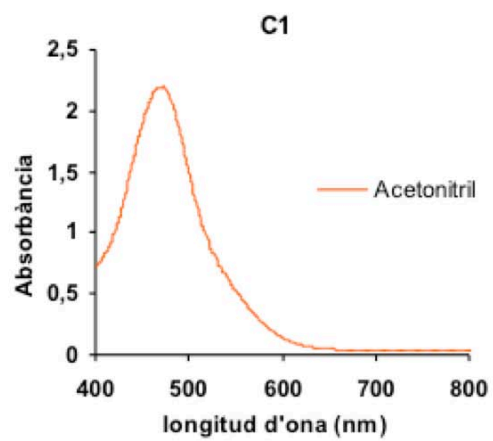
HMQC (CD<sub>3</sub>CN)



Espectre d'IR:

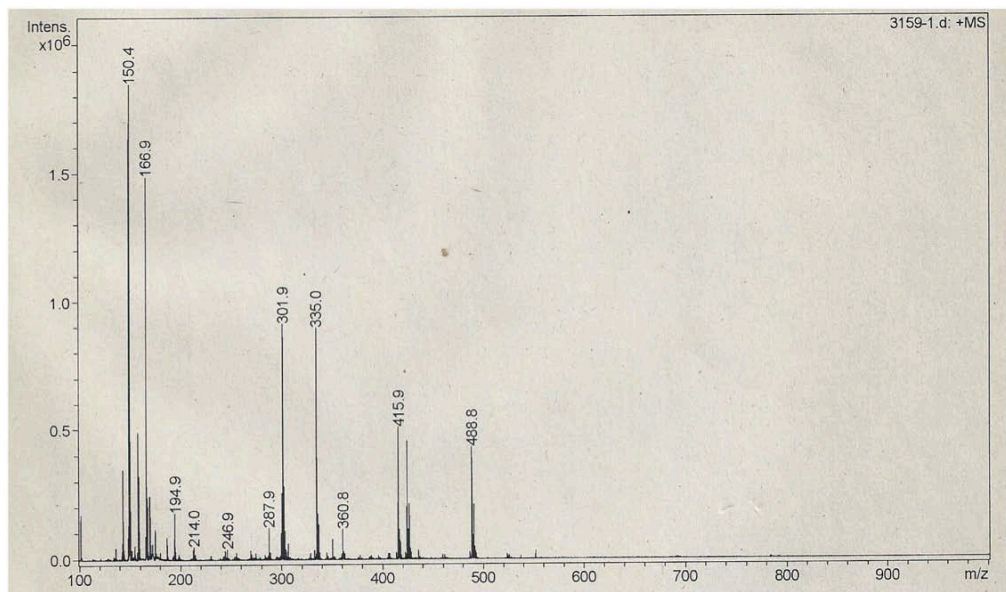


Espectres electrònics:



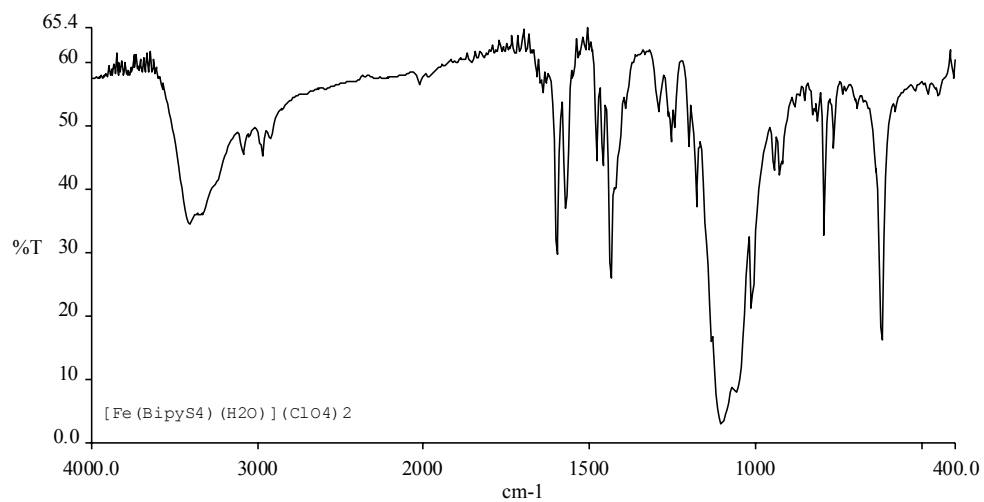
## APÈNDIX I: ESPECTRES

Espectre de masses (ESI):

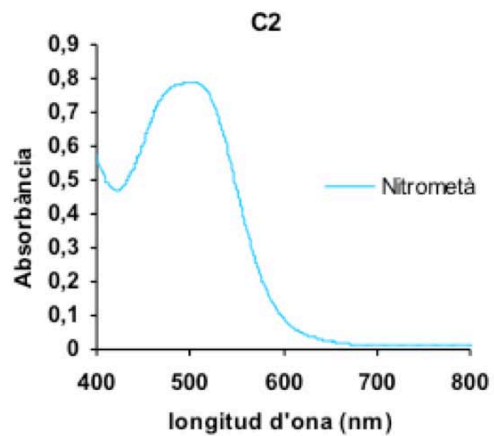
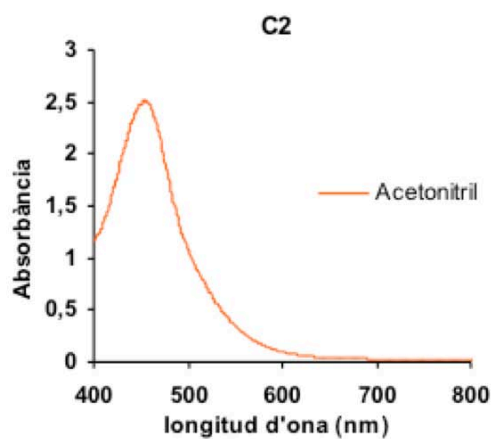


### 3.2 C2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_2$

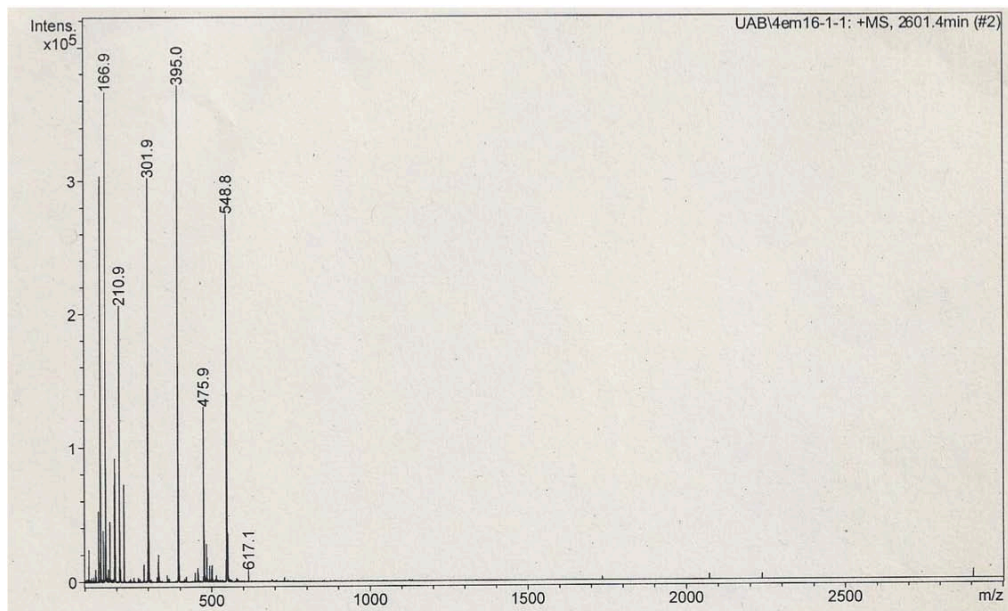
Espectre d'IR:



Espectres electrònics:



Espectre de masses (ESI):

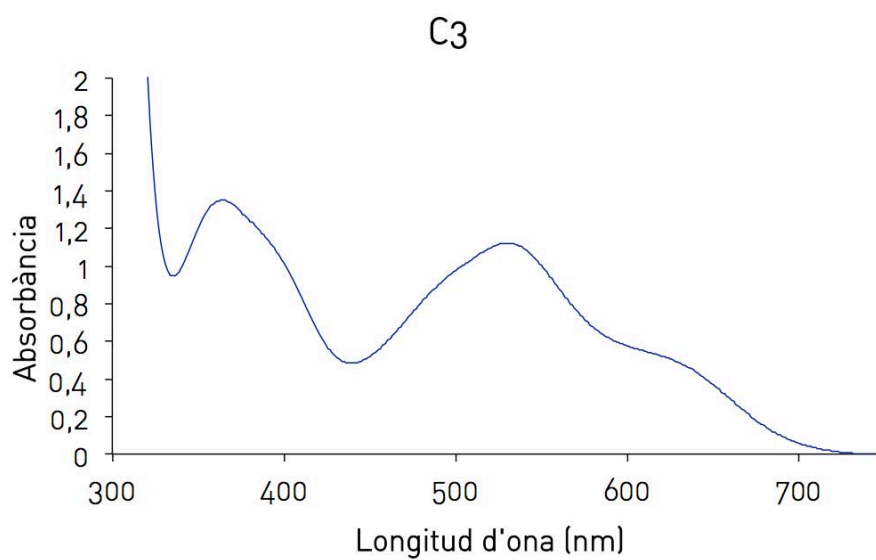




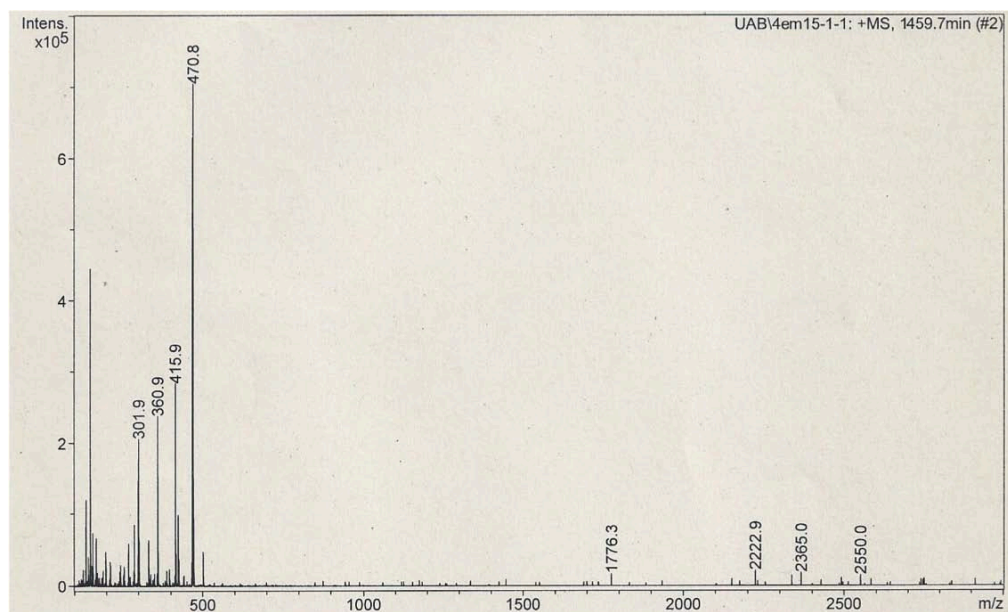
## APÈNDIX I: ESPECTRES

### 3.3 C3: [Fe(Br)(L1)](ClO<sub>4</sub>)

Espectre electrònic: (CH<sub>3</sub>CN)

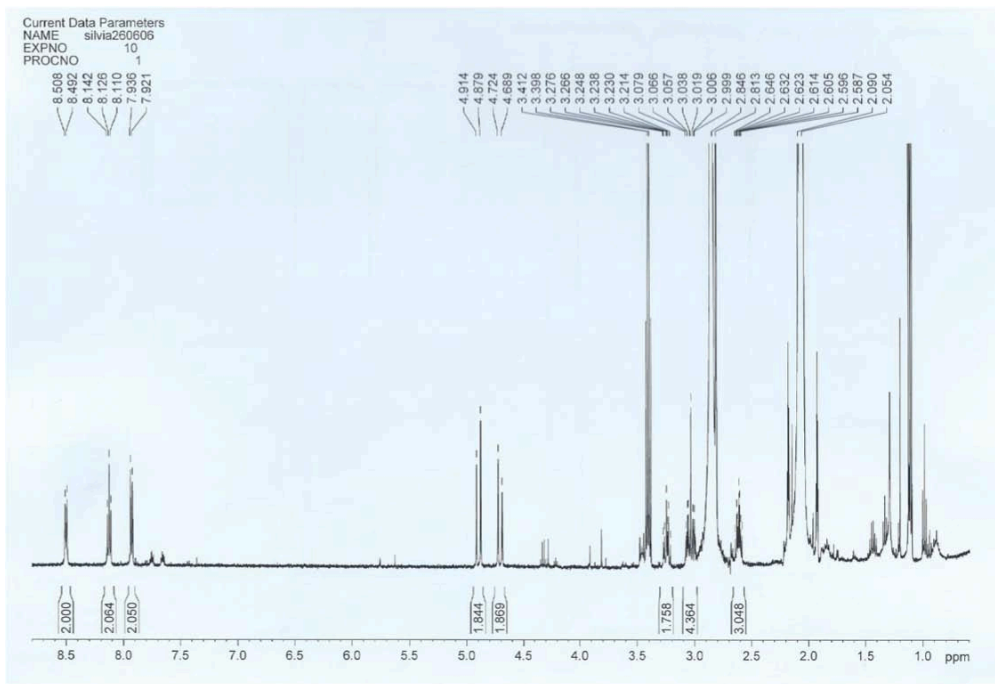


Espectre de masses [ESI]:

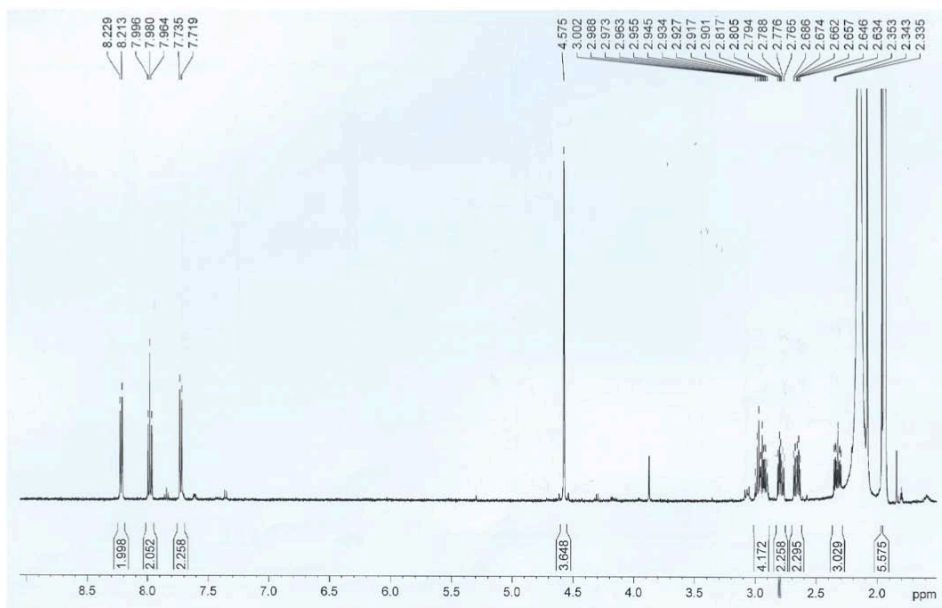


### 3.4 C4: [Fe(CN)(L1)](ClO<sub>4</sub>)

Espectres de RMN: <sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

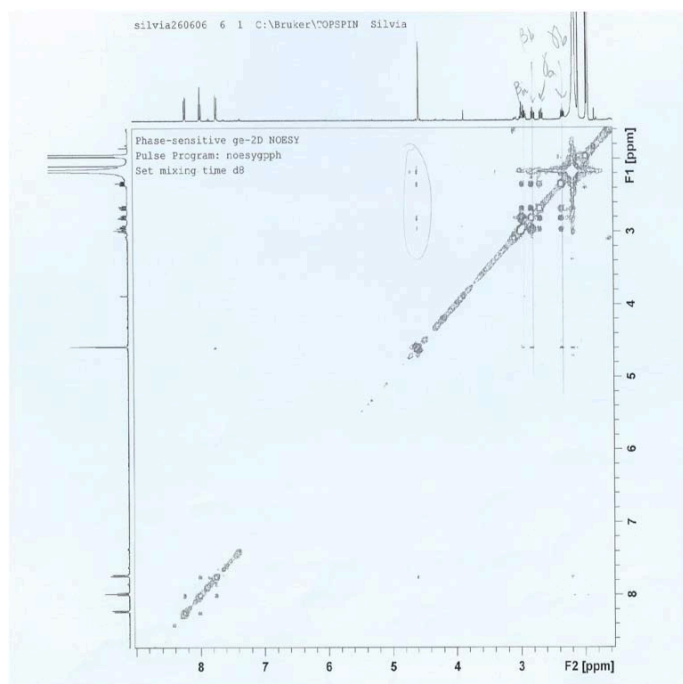


<sup>1</sup>H-RMN (CD<sub>3</sub>CN)

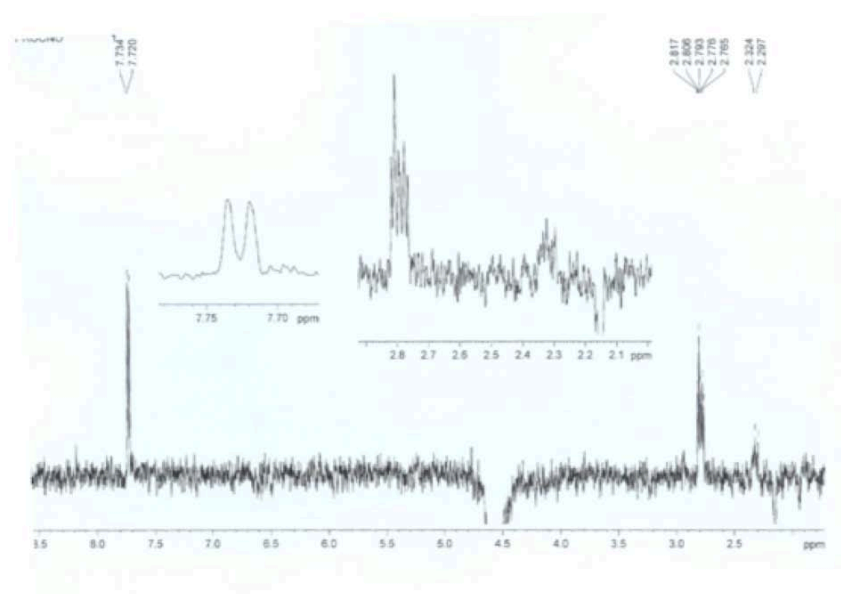


## APÈNDIX I: ESPECTRES

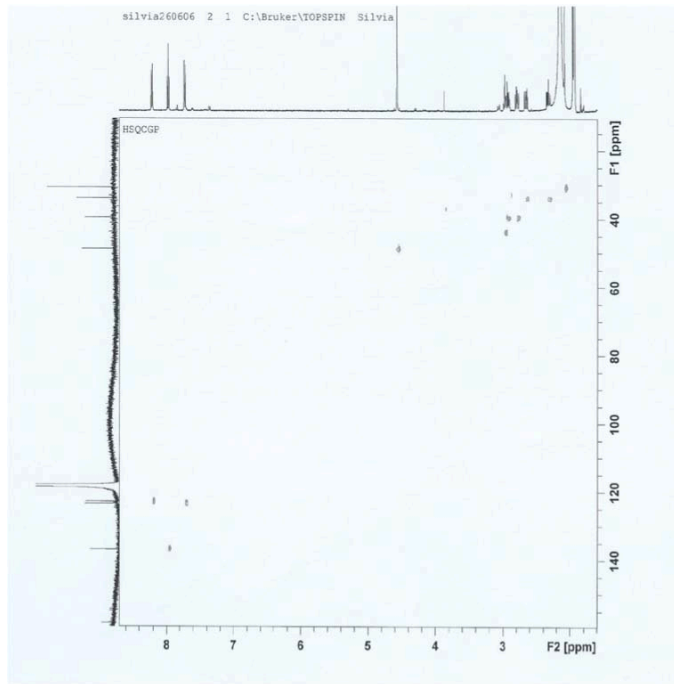
### NOESY (CD<sub>3</sub>CN)



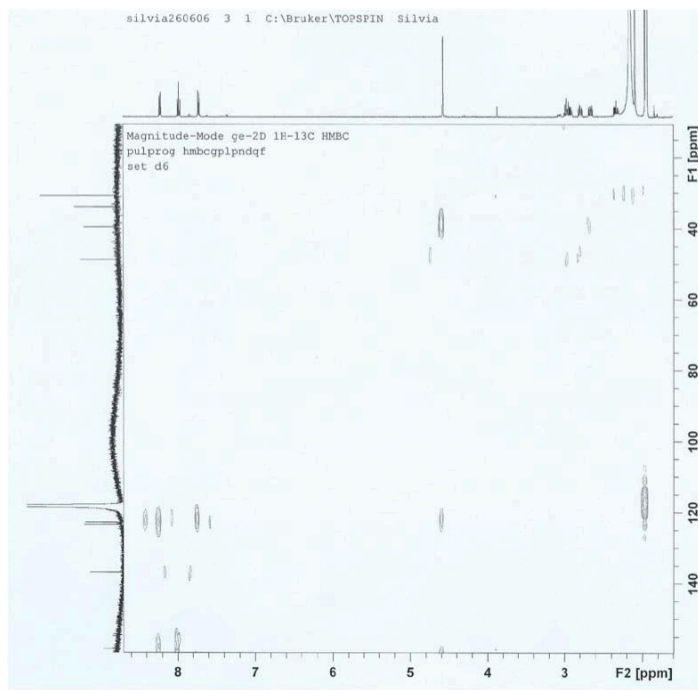
### NOE (CD<sub>3</sub>CN)



HSQC (CD<sub>3</sub>CN)

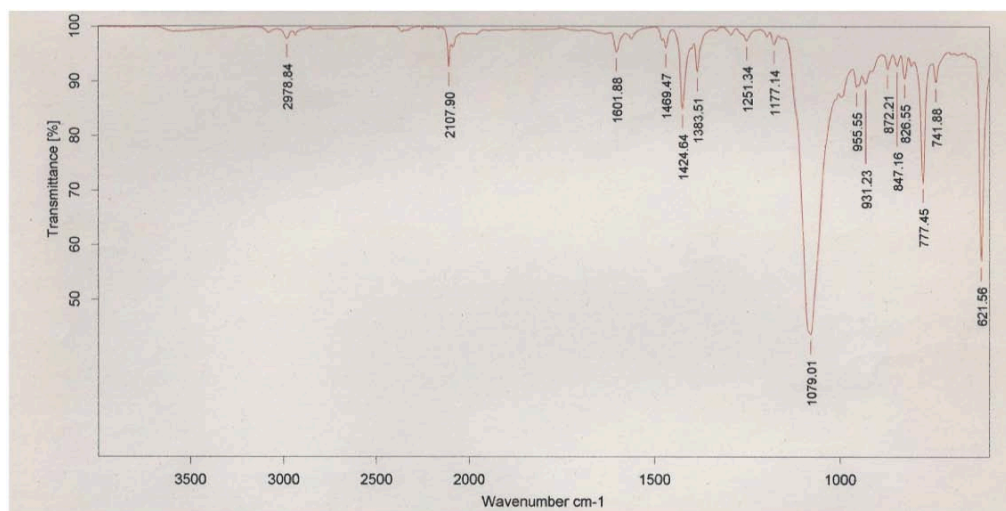


HMBQC (CD<sub>3</sub>CN)

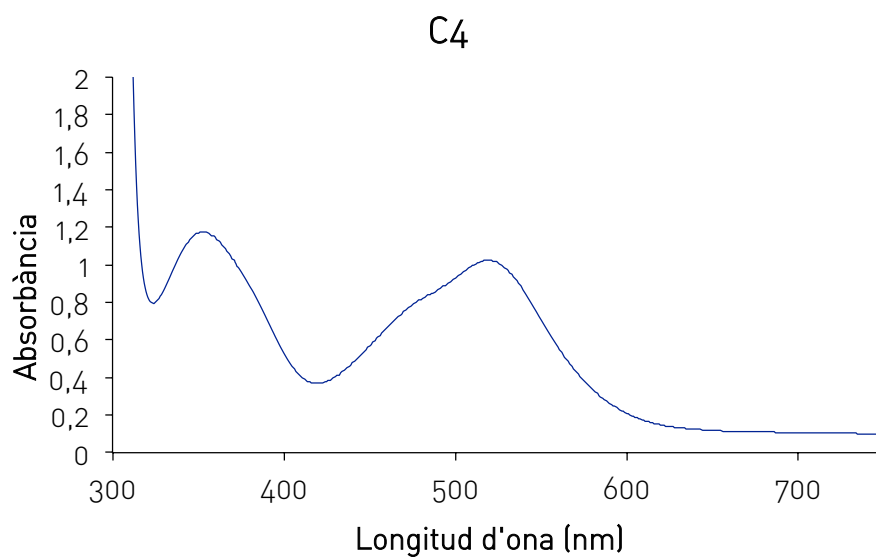


## APÈNDIX I: ESPECTRES

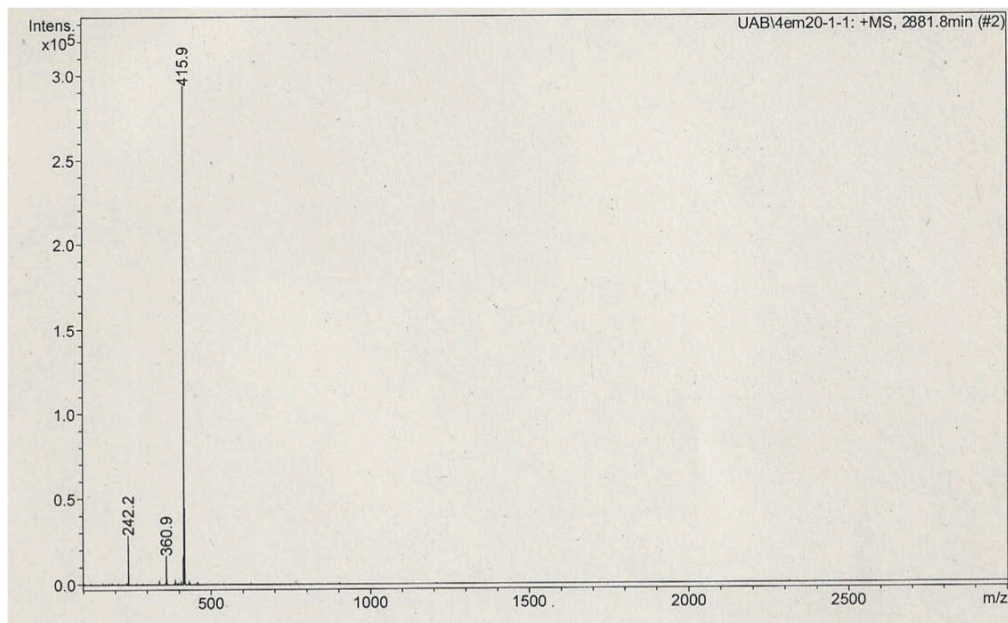
Espectre d'IR:



Espectres electrònics:

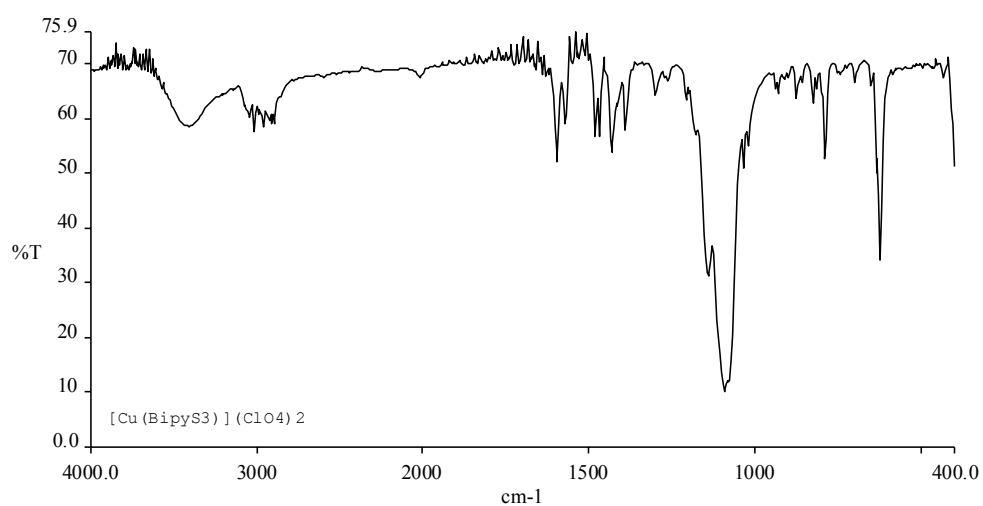


Espectre de masses (ESI):



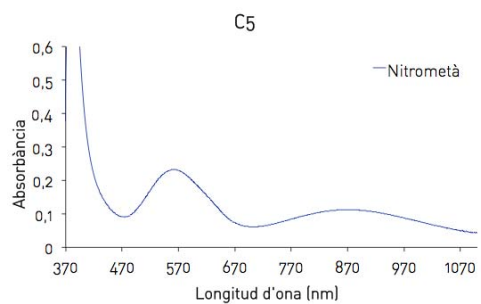
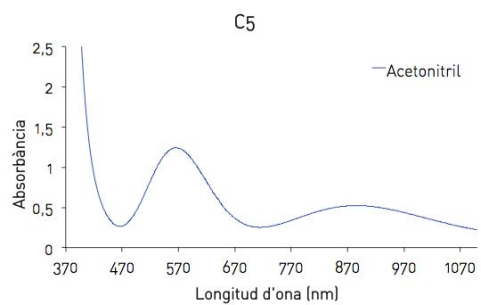
### 3.5 C5: [Cu(L1)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Espectre d'IR:

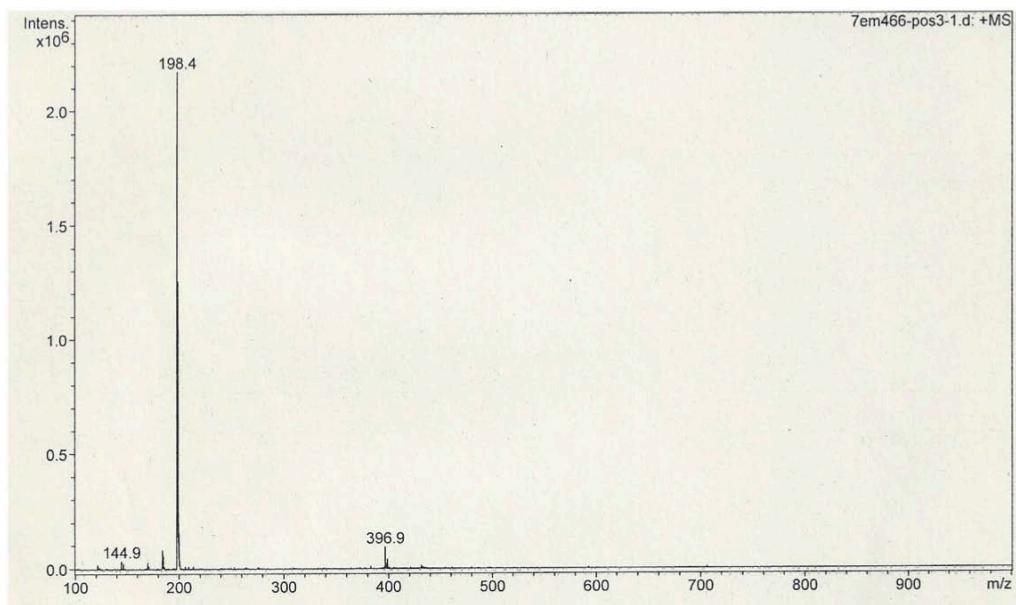


## APÈNDIX I: ESPECTRES

### Espectres electrònics:

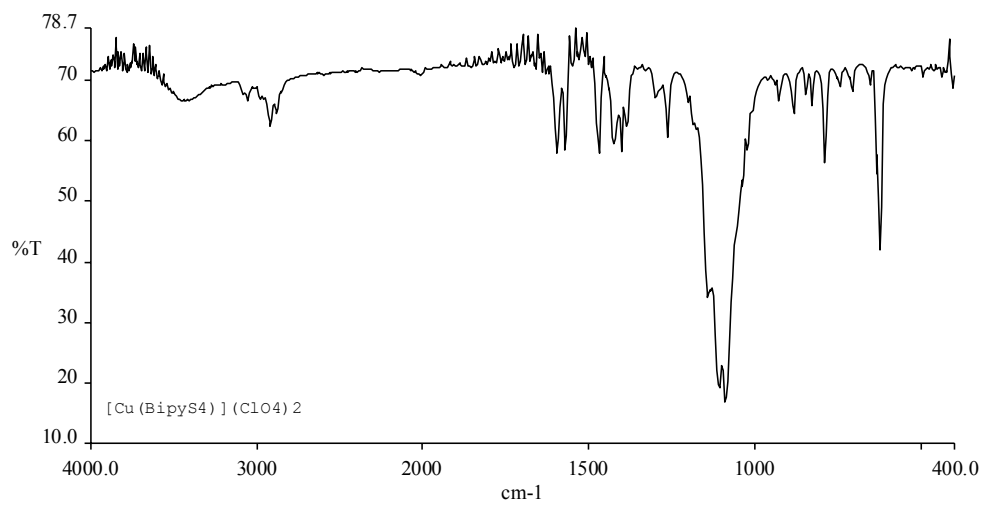


### Espectre de masses (ESI):

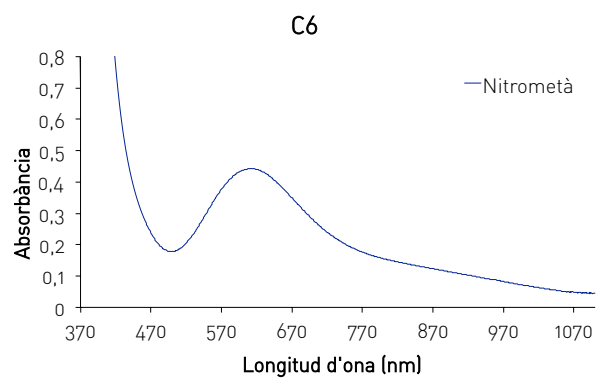
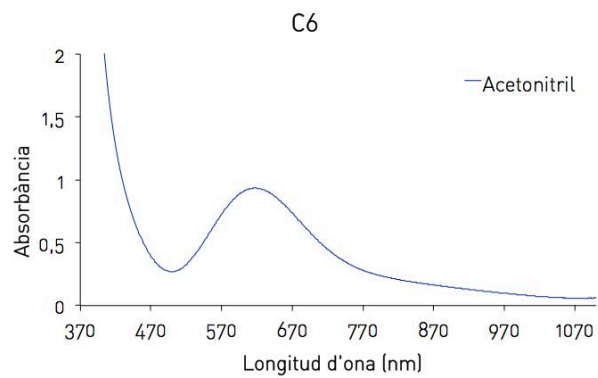


### 3.6 C6: [Cu(L3)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Espectre d'IR:



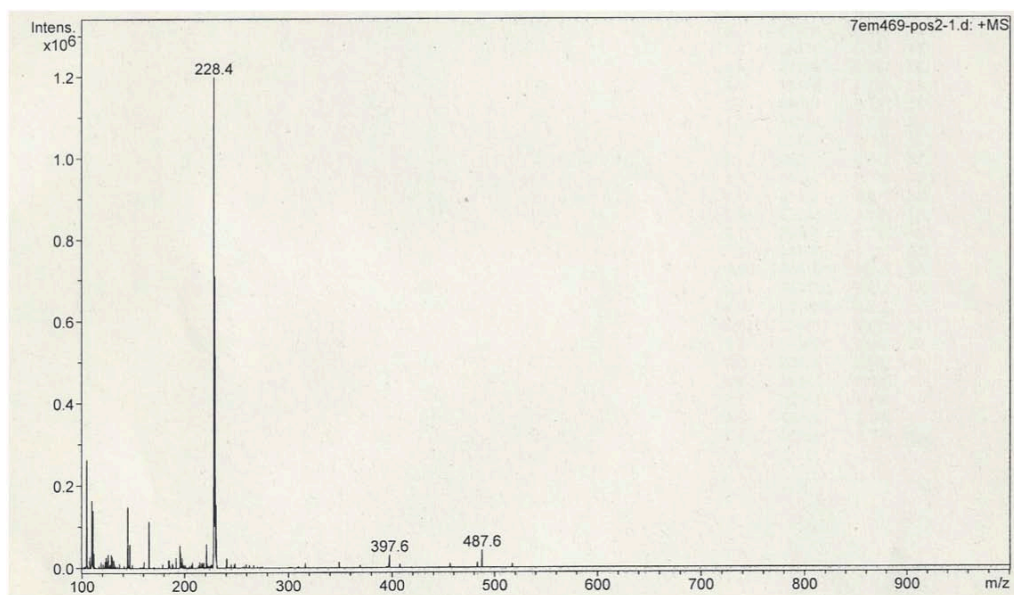
Espectres electrònics:





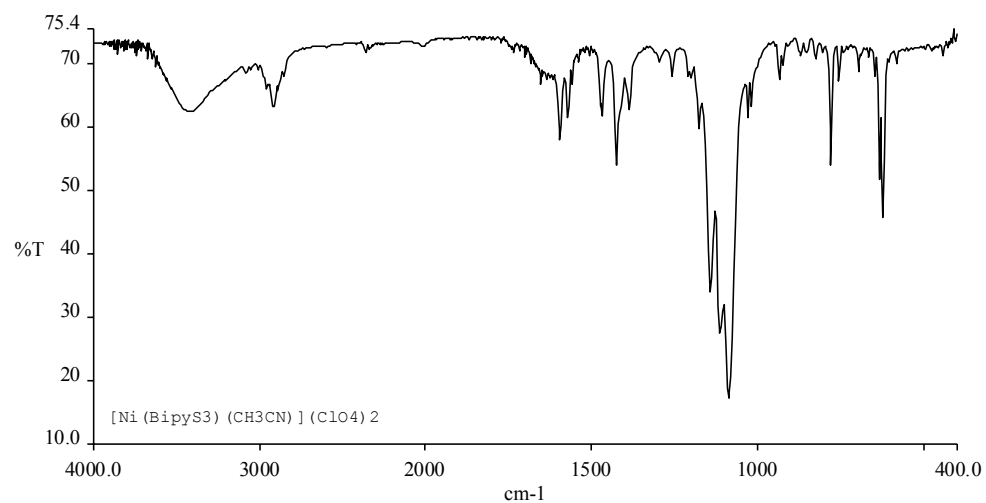
## APÈNDIX I: ESPECTRES

Espectre de masses (ESI):

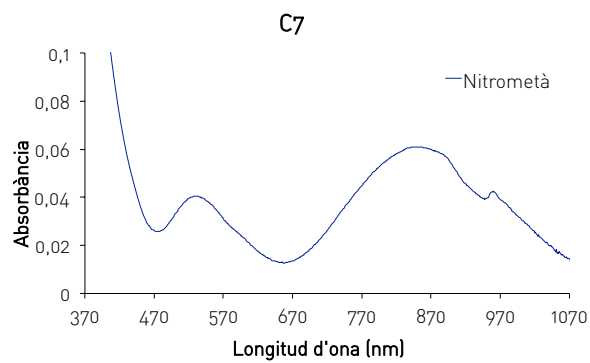
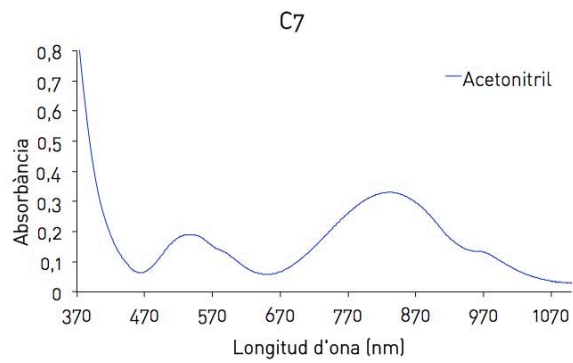


### 3.7 C7: [Ni(CH<sub>3</sub>CN)(L1)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Espectre d'IR:

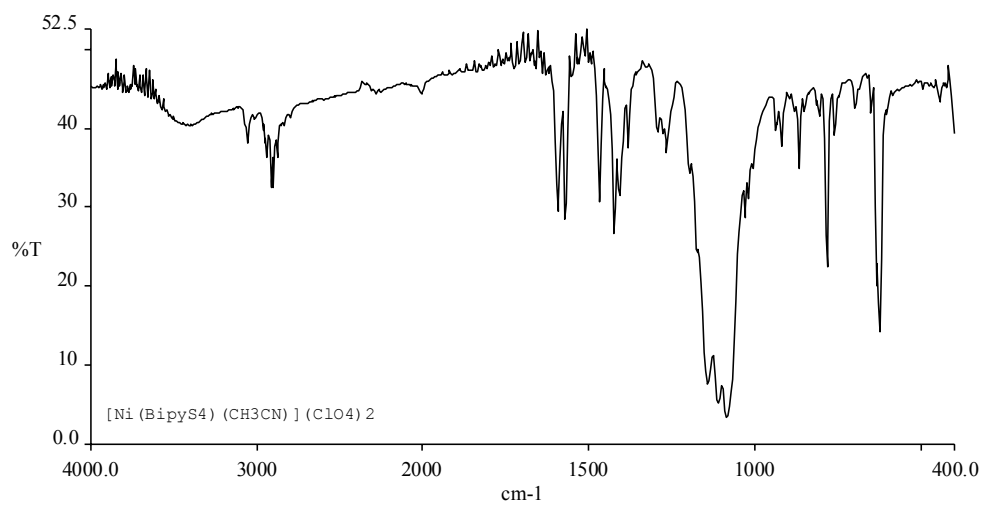


Espectres electrònics:



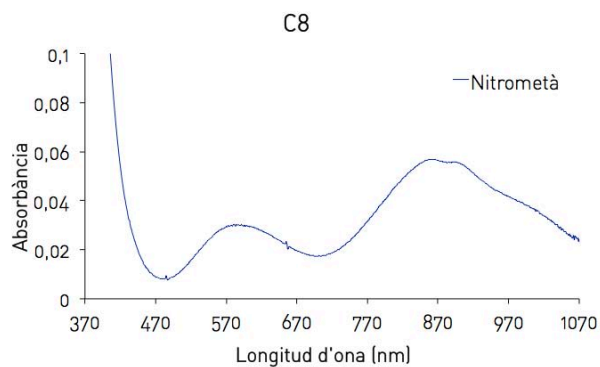
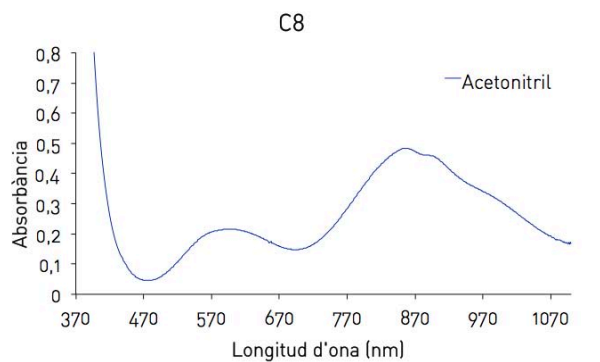
### 3.8 C8: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_2$

Espectre d'IR:

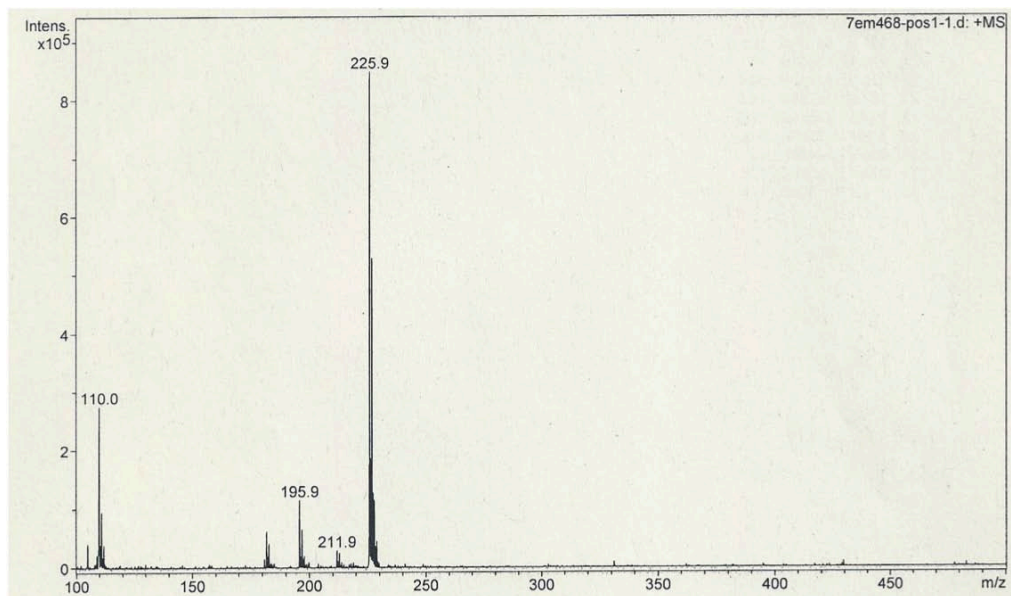


## APÈNDIX I: ESPECTRES

Espectres electrònics:

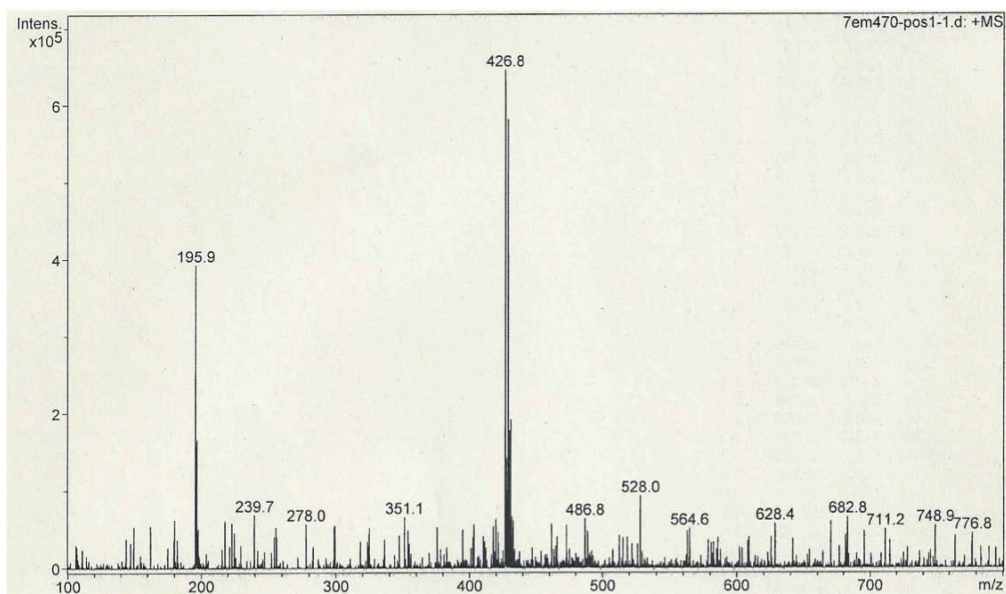


Espectre de masses (ESI):



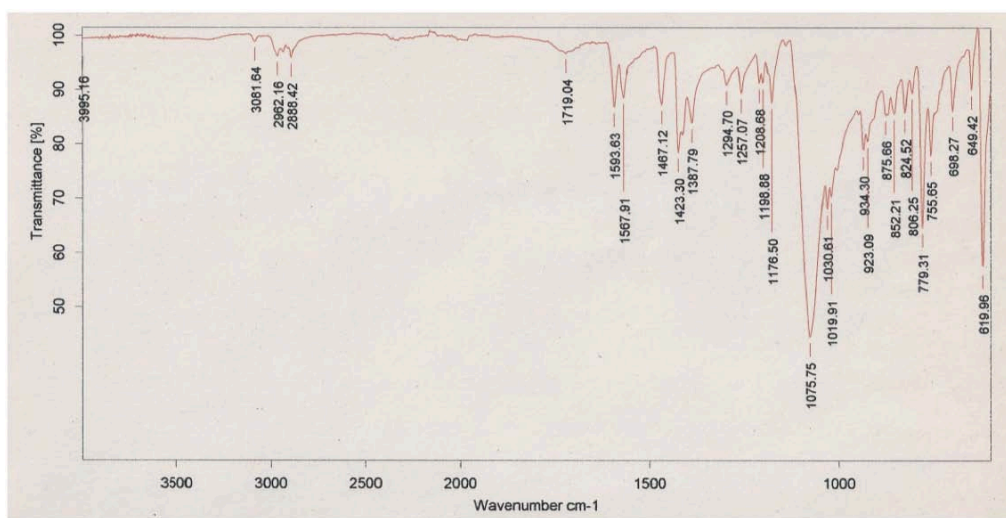
### 3.9 C9: [Ni(Cl)(L1)](ClO<sub>4</sub>)

Espectre de masses (ESI):



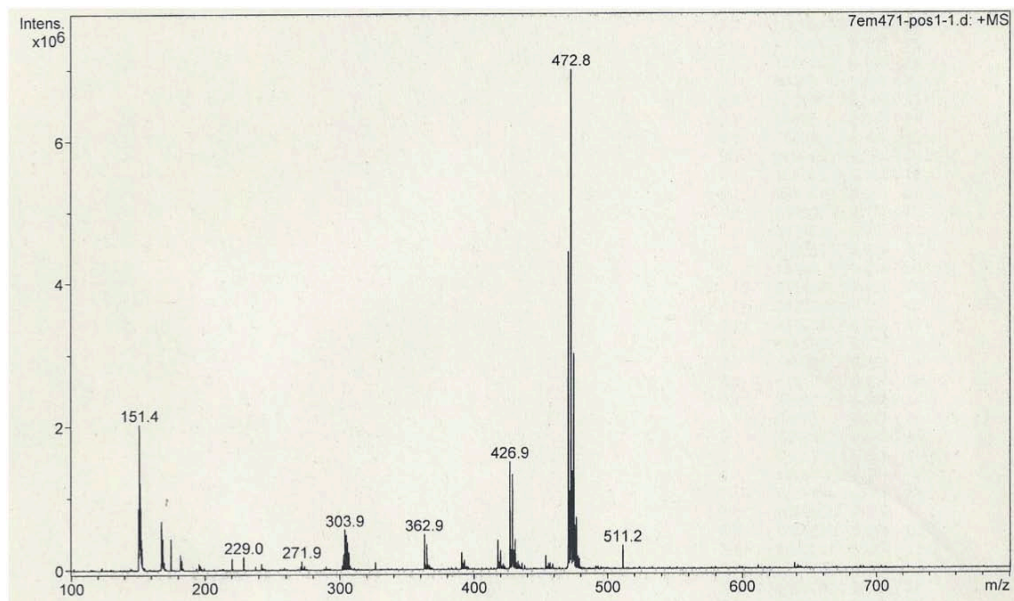
### 3.10 C10: [Ni(Br)(L1)](ClO<sub>4</sub>)

Espectre d'IR:



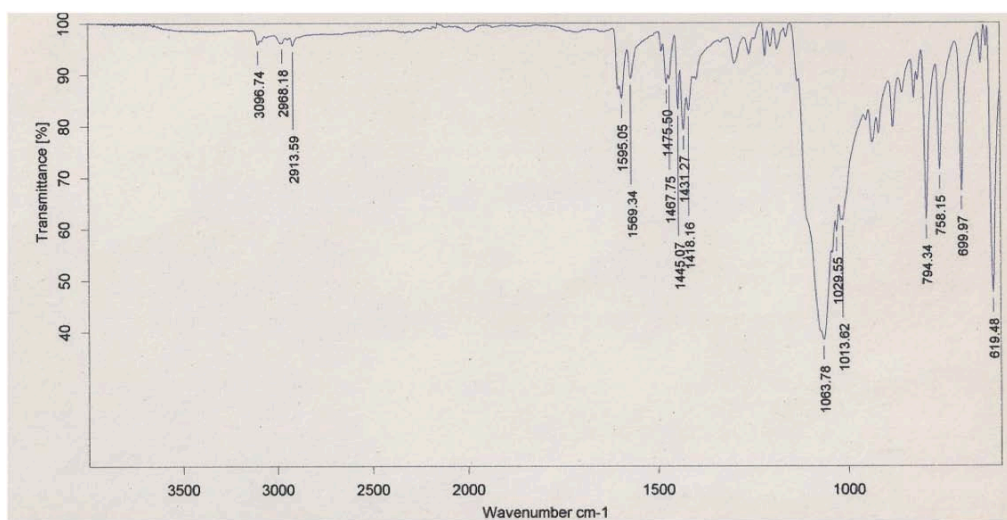
## APÈNDIX I: ESPECTRES

Espectre de masses (ESI):

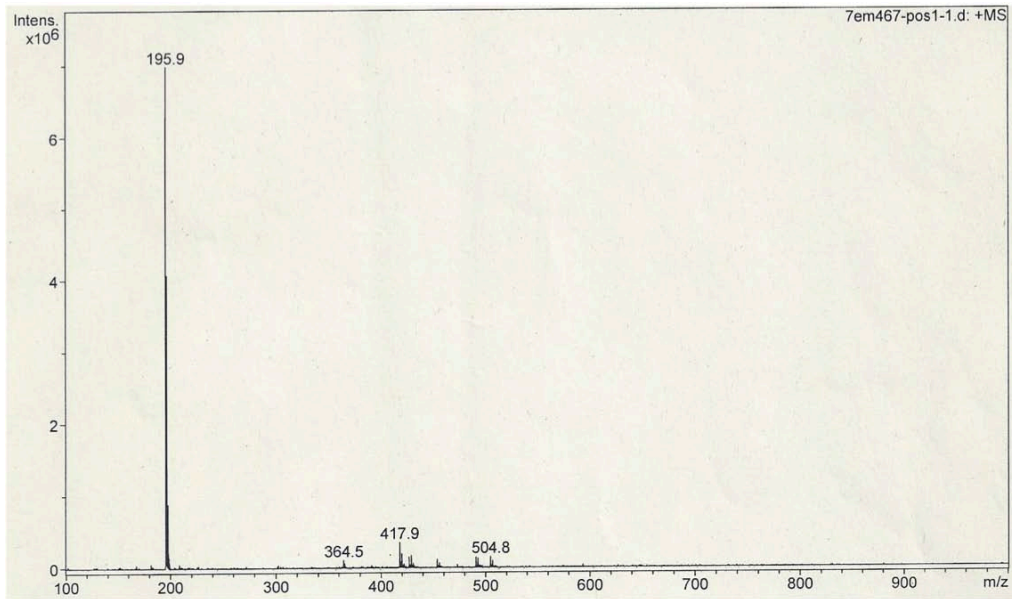


### 3.11 C11: [Ni(Py)(L1)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Espectre d'IR:



Espectre de masses (ESI):





## **APÈNDIX II: DADES ESTRUCTURALS**





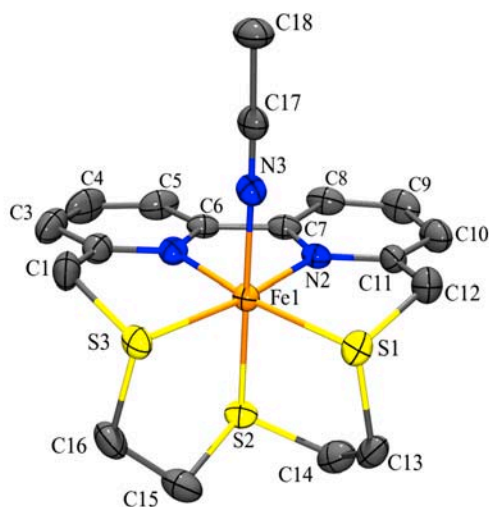
1	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [FE(CH<sub>3</sub>CN)(L1)](CLO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (C1)</u>	201
2	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [FE(H<sub>2</sub>O)(L3)](CLO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (C2)</u>	221
3	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [{FE(L1)}{μ-CN}](CLO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></u>	228
4	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [FE(CN)(L1)](CLO<sub>4</sub>) (C4)</u>	237
5	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [NI(CH<sub>3</sub>CN)(L3)](CLO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (C8)</u>	243
6	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [NI(CL)(L1)](CLO<sub>4</sub>) (C9)</u>	248
7	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [NI(BR)(L1)](CLO<sub>4</sub>) (C10)</u>	252
8	<u>ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX [NI(PY)(L1)](CLO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (C11)</u>	256



## 1 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2 (\text{C1})$

Paràmetres cristal·logràfics:  $4 [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CHCl}_3$

Fórmula empírica	$\text{C}_{73} \text{H}_{85} \text{Cl}_{11} \text{Fe}_4 \text{N}_{12} \text{O}_{32} \text{S}_{12}$
Pes molecular	2640.60 g/mol
Temperatura	173(2)K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P-1
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 12.0049(2) Å	$\alpha = 72.4970(10)^\circ$
b = 16.8392(2) Å	$\beta = 79.6120(10)^\circ$
c = 26.9065(3) Å	$\gamma = 86.3330(10)^\circ$
Volum	5102.10(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densitat (calc.)	1.719 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.32 x 0.28 x 0.12 mm
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1287



APÈNDIX II: Dades Estructurals

Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics per C<sub>73</sub> H<sub>85</sub> Cl<sub>11</sub> Fe<sub>4</sub> N<sub>12</sub> O<sub>32</sub> S<sub>12</sub>

	X	Y	Z	U(eq)
Fe1	1.22258(5)	0.43457(4)	0.72841(2)	0.0206
S1	1.23868(11)	0.46545(8)	0.80361(5)	0.0281
S2	1.03757(10)	0.40769(8)	0.75991(5)	0.0269
S3	1.17251(11)	0.55519(8)	0.67175(5)	0.0275
N1	1.2125(3)	0.3852(2)	0.67350(14)	0.0249
N2	1.2564(3)	0.3218(2)	0.76538(14)	0.0228
N3	1.3827(3)	0.4579(2)	0.70140(15)	0.0253
C1	1.2038(5)	0.5216(3)	0.61217(18)	0.0339
C2	1.1954(4)	0.4291(3)	0.62511(18)	0.0296
C3	1.1740(5)	0.3890(4)	0.5894(2)	0.0405
C4	1.1728(5)	0.3029(4)	0.6051(2)	0.0456
C5	1.1963(4)	0.2582(4)	0.6538(2)	0.0372
C6	1.2171(4)	0.3003(3)	0.68770(18)	0.0259
C7	1.2458(4)	0.2632(3)	0.74084(19)	0.0272
C8	1.2654(4)	0.1801(3)	0.7640(2)	0.0350
C9	1.2912(5)	0.1562(3)	0.8149(2)	0.0406
C10	1.2999(5)	0.2146(4)	0.8404(2)	0.0412
C11	1.2858(4)	0.2989(3)	0.81398(18)	0.0278
C12	1.3075(5)	0.3683(3)	0.83445(19)	0.0351
C13	1.0980(4)	0.4502(3)	0.84323(19)	0.0327
C14	1.0271(5)	0.3904(4)	0.8303(2)	0.0404
C15	0.9695(5)	0.5088(4)	0.7386(2)	0.0432
C16	1.0180(4)	0.5509(4)	0.6824(2)	0.0427
C17	1.4758(4)	0.4669(3)	0.68447(18)	0.0277
C18	1.5951(4)	0.4782(4)	0.6617(2)	0.0397
Fe2	0.91588(6)	0.07066(4)	0.81367(2)	0.0215
S4	1.08299(10)	0.02756(8)	0.77848(5)	0.0272
S5	0.90808(10)	-0.04070(8)	0.88531(4)	0.0254
S6	0.96356(11)	0.15195(8)	0.85873(5)	0.0296
N4	0.7613(3)	0.0920(2)	0.83931(14)	0.0272
N5	0.8493(3)	0.0057(2)	0.77928(14)	0.0255
N6	0.9148(3)	0.1682(3)	0.75340(15)	0.0283
C19	0.8202(5)	0.1832(4)	0.8842(2)	0.0387
C20	0.7288(4)	0.1382(3)	0.87248(19)	0.0340
C21	0.6147(5)	0.1439(4)	0.8931(2)	0.0429
C22	0.5358(5)	0.1004(4)	0.8800(2)	0.0479
C23	0.5691(4)	0.0542(4)	0.8452(2)	0.0413
C24	0.6832(4)	0.0513(3)	0.82479(18)	0.0298
C25	0.7343(4)	0.0056(3)	0.78778(18)	0.0298

C26	0.6760(5)	-0.0345(4)	0.7621(2)	0.0382
C27	0.7372(5)	-0.0735(4)	0.7276(2)	0.0429
C28	0.8520(5)	-0.0754(3)	0.7203(2)	0.0376
C29	0.9089(4)	-0.0345(3)	0.74642(18)	0.0301
C30	1.0343(4)	-0.0306(3)	0.73928(19)	0.0297
C31	1.1272(4)	-0.0544(4)	0.8331(2)	0.0356
C32	1.0291(4)	-0.1035(3)	0.86978(19)	0.0323
C33	0.9400(5)	-0.0014(3)	0.93701(18)	0.0366
C35	0.9032(4)	0.2263(3)	0.7200(2)	0.0324
C34	1.0066(5)	0.0786(4)	0.91676(19)	0.0370
C36	0.8854(6)	0.3014(4)	0.6774(2)	0.0525
Fe3	0.60658(6)	-0.29114(4)	0.89821(2)	0.0249
S7	0.50201(11)	-0.20513(8)	0.84247(5)	0.0311
S8	0.59680(11)	-0.39012(8)	0.85869(5)	0.0286
S9	0.78628(11)	-0.26521(9)	0.85656(5)	0.0339
N8	0.4655(4)	-0.3231(3)	0.94599(15)	0.0286
N7	0.6683(4)	-0.3702(3)	0.95454(15)	0.0301
N9	0.6189(3)	-0.2045(3)	0.93055(15)	0.0301
C37	0.8582(5)	-0.3450(4)	0.9033(2)	0.0491
C38	0.7777(5)	-0.3914(4)	0.9522(2)	0.0374
C39	0.8167(5)	-0.4509(4)	0.9936(2)	0.0472
C40	0.7401(6)	-0.4854(4)	1.0391(2)	0.0542
C41	0.6272(6)	-0.4618(4)	1.0426(2)	0.0461
C42	0.5920(5)	-0.4044(3)	0.99909(18)	0.0328
C43	0.4759(5)	-0.3745(3)	0.99523(18)	0.0319
C44	0.3827(5)	-0.3916(4)	1.0352(2)	0.0426
C45	0.2793(5)	-0.3570(4)	1.0246(2)	0.0512
C46	0.2690(5)	-0.3072(4)	0.9747(2)	0.0432
C47	0.3642(4)	-0.2901(3)	0.93540(19)	0.0327
C48	0.3611(4)	-0.2335(3)	0.8806(2)	0.0348
C49	0.5049(5)	-0.2531(4)	0.79036(19)	0.0377
C50	0.5033(5)	-0.3476(4)	0.8105(2)	0.0360
C51	0.7361(5)	-0.3908(4)	0.8180(2)	0.0385
C52	0.7978(5)	-0.3090(4)	0.8026(2)	0.0370
C53	0.6242(4)	-0.1558(3)	0.95137(19)	0.0312
C54	0.6324(5)	-0.0952(4)	0.9789(2)	0.0499
Fe4	0.67248(6)	0.21811(4)	0.44565(2)	0.0211
S10	0.58535(10)	0.33008(7)	0.39766(4)	0.0245
S11	0.63997(10)	0.14444(7)	0.39282(4)	0.0239
S12	0.85418(10)	0.23264(8)	0.40595(5)	0.0257
N10	0.7165(3)	0.1149(2)	0.49205(14)	0.0268
N11	0.5255(3)	0.1875(2)	0.48777(14)	0.0266
N12	0.7068(4)	0.2794(3)	0.49131(15)	0.0313

APÈNDIX II: Dades Estructurals

C55	0.9111(4)	0.1365(3)	0.4471(2)	0.0351
C56	0.8201(5)	0.0814(3)	0.48589(19)	0.0321
C57	0.8411(5)	0.0001(4)	0.5148(2)	0.0493
C58	0.7568(6)	-0.0436(4)	0.5533(2)	0.0552
C59	0.6516(6)	-0.0073(4)	0.5613(2)	0.0457
C60	0.6321(5)	0.0713(3)	0.52909(18)	0.0319
C61	0.5220(5)	0.1149(3)	0.52735(18)	0.0308
C62	0.4208(5)	0.0860(4)	0.5604(2)	0.0418
C63	0.3231(5)	0.1306(4)	0.5509(2)	0.0459
C64	0.3263(5)	0.2038(4)	0.5094(2)	0.0417
C65	0.4295(4)	0.2318(3)	0.47916(18)	0.0293
C66	0.4433(4)	0.3135(3)	0.43607(19)	0.0335
C67	0.5722(4)	0.3036(3)	0.33825(17)	0.0304
C68	0.5528(5)	0.2122(3)	0.34844(19)	0.0327
C69	0.7767(4)	0.1370(3)	0.35199(18)	0.0298
C70	0.8551(4)	0.2079(3)	0.34500(18)	0.0299
C71	0.7340(6)	0.3134(4)	0.5176(2)	0.0514
C72	0.7720(11)	0.3568(6)	0.5503(3)	0.1242
Cl10	0.49222(18)	0.2744(2)	0.62728(9)	0.1034
Cl11	0.56960(16)	0.23926(11)	0.72658(7)	0.0661
Cl12	0.66989(17)	0.15299(11)	0.65125(8)	0.0753
C73	0.5449(6)	0.1966(5)	0.6773(3)	0.0673
Cl1	1.14736(10)	0.69139(8)	0.80184(5)	0.0292
O1	1.1579(4)	0.6439(3)	0.85454(15)	0.0640
O2	1.0875(4)	0.6442(3)	0.77891(17)	0.0569
O3	1.2568(3)	0.7083(3)	0.77103(16)	0.0619
O4	1.0868(5)	0.7670(3)	0.8004(2)	0.0807
Cl2	1.38264(10)	0.97908(8)	0.71697(4)	0.0270
O5	1.4867(3)	0.9611(3)	0.68640(15)	0.0445
O6	1.4061(3)	1.0182(2)	0.75468(15)	0.0424
O7	1.3240(3)	0.9021(2)	0.74479(14)	0.0434
O8	1.3128(3)	1.0324(3)	0.68266(14)	0.0511
Cl3	0.65772(12)	0.39312(9)	0.81250(5)	0.0401
O9	0.7404(4)	0.4083(3)	0.84079(17)	0.0607
O10	0.6018(5)	0.4657(3)	0.7878(2)	0.0926
O11	0.7086(8)	0.3523(6)	0.7779(3)	0.1698
O12	0.5768(6)	0.3412(5)	0.8503(3)	0.1559
Cl4	0.99192(12)	0.11012(10)	0.59372(5)	0.0427
O13	1.0316(5)	0.0262(3)	0.60272(19)	0.0815
O14	1.0108(6)	0.1378(3)	0.63576(19)	0.1048
O15	1.0513(5)	0.1614(4)	0.54395(18)	0.0838
O16	0.8773(5)	0.1120(5)	0.5907(3)	0.1223
Cl6	0.29484(11)	-0.05701(9)	0.95070(5)	0.0340

O21	0.3719(6)	-0.0699(4)	0.9084(2)	0.1199
O22	0.2677(4)	0.0316(3)	0.93769(19)	0.0648
O23	0.1943(4)	-0.1034(3)	0.9591(2)	0.0687
O24	0.3381(5)	-0.0780(4)	0.9979(2)	0.0889
Cl7	0.8991(2)	0.54596(17)	0.55681(10)	0.0341
O25	0.9650(8)	0.6166(7)	0.5505(4)	0.0809
O26	0.8761(6)	0.4860(4)	0.6027(2)	0.0306
O27	0.7970(7)	0.5823(6)	0.5418(3)	0.0565
O28	0.9534(8)	0.5071(6)	0.5157(3)	0.0645
Cl7	1.1009(2)	0.45404(17)	0.44319(10)	0.0341
O25	1.0350(8)	0.3834(7)	0.4495(4)	0.0809
O26	1.1239(6)	0.5140(4)	0.3973(2)	0.0306
O27	1.2030(7)	0.4177(6)	0.4582(3)	0.0565
O28	1.0466(8)	0.4929(6)	0.4843(3)	0.0645
Cl8	0.77325(11)	0.72531(8)	0.65963(5)	0.0316
O29	0.7439(6)	0.6409(3)	0.6827(2)	0.1071
O30	0.8790(4)	0.7391(4)	0.6713(2)	0.0778
O31	0.7721(5)	0.7463(3)	0.60523(16)	0.0833
O32	0.6920(4)	0.7757(4)	0.6814(2)	0.0920
Cl9	0.4778(12)	0.5004(17)	0.5007(8)	0.0754
O33	0.5223(17)	0.5912(8)	0.4752(7)	0.1384
O34	0.4782(15)	0.4916(12)	0.5524(5)	0.1101
O35	0.3678(13)	0.4907(12)	0.4854(6)	0.1378
O36	0.5608(13)	0.4547(14)	0.4760(9)	0.1237
Cl9	0.5222(12)	0.4996(17)	0.4993(8)	0.0754
O33	0.4777(17)	0.4088(8)	0.5248(7)	0.1384
O34	0.5218(15)	0.5084(12)	0.4476(5)	0.1101
O35	0.6322(13)	0.5093(12)	0.5146(6)	0.1378
O36	0.4392(13)	0.5453(14)	0.5240(9)	0.1237
Cl5	0.92631(15)	-0.26589(10)	1.02225(5)	0.0508
O17A	0.8186(7)	-0.3008(6)	1.0427(3)	0.0710
O18A	0.9959(8)	-0.2650(7)	1.0601(4)	0.0910
O19A	0.9029(11)	-0.1760(6)	0.9985(5)	0.1290
O20A	0.9892(11)	-0.2882(9)	0.9796(5)	0.1370
O17B	0.9781(7)	-0.3469(5)	1.0247(3)	0.0430
O18B	0.8746(11)	-0.2568(8)	1.0686(4)	0.1000
O19B	1.0252(10)	-0.2075(8)	1.0066(5)	0.1050
O20B	0.8812(11)	-0.2339(9)	0.9750(4)	0.1150



APÈNDIX II: Dades Estructurals

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per  $C_{73}H_{85}Cl_{11}Fe_4N_{12}O_{32}S_{12}$

Fe1	S1	2.278(2)	C35	C36	1.463(7)	C69	C70	1.514(7)
Fe1	S2	2.253(1)	Fe3	S7	2.250(1)	C71	C72	1.45(1)
Fe1	S3	2.263(1)	Fe3	S8	2.249(2)	Cl10	C73	1.752(8)
Fe1	N1	1.925(4)	Fe3	S9	2.248(1)	Cl11	C73	1.76(1)
Fe1	N2	1.916(3)	Fe3	N8	1.930(4)	Cl12	C73	1.753(8)
Fe1	N3	1.949(3)	Fe3	N7	1.919(4)	Cl1	O1	1.427(4)
S1	C12	1.818(5)	Fe3	N9	1.935(5)	Cl1	O2	1.434(6)
S1	C13	1.816(5)	S7	C48	1.823(5)	Cl1	O3	1.417(4)
S2	C14	1.810(6)	S7	C49	1.811(7)	Cl1	O4	1.419(5)
S2	C15	1.816(6)	S8	C50	1.821(6)	Cl2	O5	1.435(4)
S3	C1	1.825(6)	S8	C51	1.828(6)	Cl2	O6	1.439(5)
S3	C16	1.828(5)	S9	C37	1.833(6)	Cl2	O7	1.442(3)
N1	C2	1.335(6)	S9	C52	1.797(7)	Cl2	O8	1.430(4)
N1	C6	1.365(6)	N8	C43	1.370(6)	Cl3	O9	1.432(6)
N2	C7	1.365(7)	N8	C47	1.346(7)	Cl3	O10	1.398(5)
N2	C11	1.352(6)	N7	C38	1.334(8)	Cl3	O11	1.36(1)
N3	C17	1.130(6)	N7	C42	1.365(6)	Cl3	O12	1.400(7)
C1	C2	1.496(7)	N9	C53	1.134(8)	Cl4	O13	1.426(5)
C2	C3	1.395(9)	C37	C38	1.515(7)	Cl4	O14	1.404(6)
C3	C4	1.383(9)	C38	C39	1.386(8)	Cl4	O15	1.444(5)
C4	C5	1.370(7)	C39	C40	1.384(7)	Cl4	O16	1.391(6)
C5	C6	1.375(9)	C40	C41	1.38(1)	Cl6	O21	1.393(6)
C6	C7	1.472(7)	C41	C42	1.389(7)	Cl6	O22	1.456(5)
C7	C8	1.374(6)	C42	C43	1.462(8)	Cl6	O23	1.426(5)
C8	C9	1.392(8)	C43	C44	1.383(7)	Cl6	O24	1.397(6)
C9	C10	1.376(9)	C44	C45	1.377(8)	Cl7	O25	1.42(1)
C10	C11	1.398(7)	C45	C46	1.375(7)	Cl7	O26	1.335(5)
C11	C12	1.488(8)	C46	C47	1.389(7)	Cl7	O27	1.405(9)
C13	C14	1.512(9)	C47	C48	1.501(6)	Cl7	O28	1.48(1)
C15	C16	1.490(7)	C49	C50	1.519(9)	O28	O28	1.33(1)
C17	C18	1.453(6)	C51	C52	1.515(9)	Cl7	O25	1.42(1)
Fe2	S4	2.234(1)	C53	C54	1.447(9)	Cl7	O26	1.335(5)
Fe2	S5	2.241(1)	Fe4	S10	2.255(1)	Cl7	O27	1.405(9)
Fe2	S6	2.241(2)	Fe4	S11	2.244(2)	Cl7	O28	1.48(1)
Fe2	N4	1.911(4)	Fe4	S12	2.243(1)	Cl8	O29	1.409(5)
Fe2	N5	1.918(4)	Fe4	N10	1.917(3)	Cl8	O30	1.411(6)
Fe2	N6	1.931(4)	Fe4	N11	1.925(3)	Cl8	O31	1.401(5)
S4	C30	1.825(6)	Fe4	N12	1.935(5)	Cl8	O32	1.415(6)
S4	C31	1.820(5)	S10	C66	1.818(5)	Cl9	O33	1.56(3)
S5	C32	1.804(5)	S10	C67	1.819(5)	Cl9	O34	1.35(3)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S5	C33	1.816(6)	S11	C68	1.817(5)	Cl9	O35	1.48(3)
S6	C19	1.840(6)	S11	C69	1.823(5)	Cl9	O36	1.41(3)
S6	C34	1.811(5)	S12	C55	1.835(5)	Cl9	O33	1.48(3)
N4	C20	1.344(7)	S12	C70	1.807(6)	Cl9	O34	1.40(2)
N4	C24	1.370(7)	N10	C56	1.336(7)	Cl9	O35	1.98(2)
N5	C25	1.358(6)	N10	C60	1.360(6)	Cl9	O36	1.15(4)
N5	C29	1.350(6)	N11	C61	1.356(5)	O33	Cl9	1.48(3)
N6	C35	1.133(6)	N11	C65	1.349(6)	O33	O34	1.77(3)
C19	C20	1.501(9)	N12	C71	1.134(9)	O33	O36	1.53(2)
C20	C21	1.391(7)	C55	C56	1.510(7)	O34	Cl9	1.40(2)
C21	C22	1.39(1)	C56	C57	1.389(7)	O34	O33	1.77(3)
C22	C23	1.380(9)	C57	C58	1.377(8)	O34	O36	1.13(3)
C23	C24	1.384(6)	C58	C59	1.38(1)	O35	Cl9	1.98(2)
C24	C25	1.463(7)	C59	C60	1.379(7)	O36	Cl9	1.15(4)
C25	C26	1.392(9)	C60	C61	1.472(8)	O36	O33	1.53(2)
C26	C27	1.375(9)	C61	C62	1.389(7)	O36	O34	1.13(3)
C27	C28	1.356(8)	C62	C63	1.373(8)	Cl9	O33	1.56(3)
C28	C29	1.400(9)	C63	C64	1.389(7)	Cl9	O34	1.35(3)
C29	C30	1.486(7)	C64	C65	1.378(7)	Cl9	O35	1.48(3)
C31	C32	1.503(6)	C65	C66	1.505(6)	Cl9	O36	1.41(3)
C33	C34	1.513(8)	C67	C68	1.506(7)			

S1	Fe1	S2	89.47(5)	C66	S10	C67	103.1(2)
S1	Fe1	S3	105.92(5)	Fe4	S11	C68	105.0(2)
S1	Fe1	N1	168.2(1)	Fe4	S11	C69	105.2(2)
S1	Fe1	N2	86.4(1)	C68	S11	C69	105.7(2)
S1	Fe1	N3	90.3(1)	Fe4	S12	C55	98.4(2)
S2	Fe1	S3	88.92(5)	Fe4	S12	C70	104.0(2)
S2	Fe1	N1	89.0(1)	C55	S12	C70	102.1(2)
S2	Fe1	N2	88.6(1)	Fe4	N10	C56	123.5(3)
S2	Fe1	N3	179.8(1)	Fe4	N10	C60	116.0(3)
S3	Fe1	N1	85.7(1)	C56	N10	C60	120.1(4)
S3	Fe1	N2	167.4(1)	Fe4	N11	C61	115.4(3)
S3	Fe1	N3	91.2(1)	Fe4	N11	C65	124.4(3)
N1	Fe1	N2	81.9(2)	C61	N11	C65	120.1(4)
N1	Fe1	N3	91.2(2)	Fe4	N12	C71	175.5(5)
N2	Fe1	N3	91.3(2)	S12	C55	C56	112.9(4)
Fe1	S1	C12	96.4(2)	N10	C56	C55	116.7(4)
Fe1	S1	C13	105.0(2)	N10	C56	C57	120.5(5)
C12	S1	C13	100.6(2)	C55	C56	C57	122.8(5)
Fe1	S2	C14	103.5(2)	C56	C57	C58	119.5(6)
Fe1	S2	C15	103.5(2)	C57	C58	C59	119.7(6)
C14	S2	C15	102.7(3)	C58	C59	C60	118.9(6)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

Fe1	S3	C1	96.8(2)	N10	C60	C59	121.1(5)
Fe1	S3	C16	103.7(2)	N10	C60	C61	112.6(4)
C1	S3	C16	98.8(3)	C59	C60	C61	126.2(5)
Fe1	N1	C2	123.5(3)	N11	C61	C60	113.4(4)
Fe1	N1	C6	115.8(3)	N11	C61	C62	120.9(5)
C2	N1	C6	120.6(4)	C60	C61	C62	125.7(5)
Fe1	N2	C7	116.5(3)	C61	C62	C63	118.7(5)
Fe1	N2	C11	123.2(3)	C62	C63	C64	120.3(6)
C7	N2	C11	120.3(4)	C63	C64	C65	118.8(5)
Fe1	N3	C17	175.3(4)	N11	C65	C64	121.1(5)
S3	C1	C2	111.4(4)	N11	C65	C66	115.9(4)
N1	C2	C1	115.8(4)	C64	C65	C66	122.9(5)
N1	C2	C3	120.6(5)	S10	C66	C65	113.8(3)
C1	C2	C3	123.6(5)	S10	C67	C68	113.0(3)
C2	C3	C4	118.4(5)	S11	C68	C67	113.9(4)
C3	C4	C5	120.7(6)	S11	C69	C70	113.3(3)
C4	C5	C6	118.9(5)	S12	C70	C69	112.5(3)
N1	C6	C5	120.6(5)	N12	C71	C72	178.3(8)
N1	C6	C7	112.7(4)	Cl10	C73	Cl11	109.4(4)
C5	C6	C7	126.6(5)	Cl10	C73	Cl12	110.5(4)
N2	C7	C6	112.3(4)	Cl11	C73	Cl12	110.5(4)
N2	C7	C8	121.7(4)	O1	Cl1	O2	109.7(3)
C6	C7	C8	125.9(5)	O1	Cl1	O3	109.2(3)
C7	C8	C9	118.0(5)	O1	Cl1	O4	111.8(3)
C8	C9	C10	120.7(5)	O2	Cl1	O3	108.1(3)
C9	C10	C11	119.2(5)	O2	Cl1	O4	108.0(3)
N2	C11	C10	120.0(5)	O3	Cl1	O4	110.0(3)
N2	C11	C12	115.7(4)	O5	Cl2	O6	109.9(2)
C10	C11	C12	124.2(5)	O5	Cl2	O7	108.8(2)
S1	C12	C11	113.1(4)	O5	Cl2	O8	109.7(2)
S1	C13	C14	113.5(4)	O6	Cl2	O7	109.2(2)
S2	C14	C13	112.8(4)	O6	Cl2	O8	110.2(2)
S2	C15	C16	109.2(4)	O7	Cl2	O8	108.9(2)
S3	C16	C15	112.0(4)	O9	Cl3	O10	112.8(3)
N3	C17	C18	178.8(5)	O9	Cl3	O11	108.7(4)
S4	Fe2	S5	90.71(5)	O9	Cl3	O12	106.2(4)
S4	Fe2	S6	103.37(5)	O10	Cl3	O11	112.3(5)
S4	Fe2	N4	169.1(1)	O10	Cl3	O12	107.5(4)
S4	Fe2	N5	86.3(1)	O11	Cl3	O12	109.1(5)
S4	Fe2	N6	92.3(1)	O13	Cl4	O14	108.1(3)
S5	Fe2	S6	90.82(5)	O13	Cl4	O15	109.7(3)
S5	Fe2	N4	87.2(1)	O13	Cl4	O16	108.4(4)
S5	Fe2	N5	89.1(1)	O14	Cl4	O15	110.8(3)

S5	Fe2	N6	177.0(1)	O14	Cl4	O16	111.5(4)
S6	Fe2	N4	87.4(1)	O15	Cl4	O16	108.3(4)
S6	Fe2	N5	170.4(1)	O21	Cl6	O22	107.6(3)
S6	Fe2	N6	88.7(1)	O21	Cl6	O23	110.5(3)
N4	Fe2	N5	83.0(2)	O21	Cl6	O24	113.4(4)
N4	Fe2	N6	89.9(2)	O22	Cl6	O23	109.8(3)
N5	Fe2	N6	90.9(2)	O22	Cl6	O24	106.7(3)
Fe2	S4	C30	99.4(2)	O23	Cl6	O24	108.7(3)
Fe2	S4	C31	104.0(2)	O25	Cl7	O26	122.6(5)
C30	S4	C31	102.9(2)	O25	Cl7	O27	102.5(6)
Fe2	S5	C32	104.4(2)	O25	Cl7	O28	106.5(6)
Fe2	S5	C33	105.1(2)	O26	Cl7	O27	109.1(5)
C32	S5	C33	105.6(2)	O26	Cl7	O28	108.3(5)
Fe2	S6	C19	98.4(2)	O27	Cl7	O28	106.8(5)
Fe2	S6	C34	103.8(2)	Cl7	O28	O28	148.8(8)
C19	S6	C34	102.9(3)	O25	Cl7	O26	122.6(5)
Fe2	N4	C20	123.8(3)	O25	Cl7	O27	102.5(6)
Fe2	N4	C24	115.2(3)	O25	Cl7	O28	106.5(6)
C20	N4	C24	120.8(4)	O26	Cl7	O27	109.1(5)
Fe2	N5	C25	115.3(3)	O26	Cl7	O28	108.3(5)
Fe2	N5	C29	124.3(3)	O27	Cl7	O28	106.8(5)
C25	N5	C29	120.3(4)	O28	O28	Cl7	148.8(8)
Fe2	N6	C35	173.2(4)	O29	Cl8	O30	109.8(3)
S6	C19	C20	112.9(4)	O29	Cl8	O31	108.6(3)
N4	C20	C19	116.8(4)	O29	Cl8	O32	109.6(3)
N4	C20	C21	119.8(5)	O30	Cl8	O31	113.0(3)
C19	C20	C21	123.3(5)	O30	Cl8	O32	107.6(3)
C20	C21	C22	119.5(5)	O31	Cl8	O32	108.3(3)
C21	C22	C23	120.6(6)	O33	Cl9	O34	100(2)
C22	C23	C24	118.2(5)	O33	Cl9	O35	111(2)
N4	C24	C23	121.0(5)	O33	Cl9	O36	102(2)
N4	C24	C25	112.9(4)	O33	Cl9	O33	160(2)
C23	C24	C25	126.0(5)	O33	Cl9	O34	73(1)
N5	C25	C24	113.3(4)	O33	Cl9	O35	69(1)
N5	C25	C26	120.7(5)	O33	Cl9	O36	67(2)
C24	C25	C26	126.0(5)	O34	Cl9	O35	117(2)
C25	C26	C27	118.7(5)	O34	Cl9	O36	117(2)
C26	C27	C28	120.5(6)	O34	Cl9	O33	77(1)
C27	C28	C29	119.8(5)	O34	Cl9	O34	158(2)
N5	C29	C28	119.9(4)	O34	Cl9	O35	68(1)
N5	C29	C30	116.6(4)	O34	Cl9	O36	53(2)
C28	C29	C30	123.5(5)	O35	Cl9	O36	108(2)
S4	C30	C29	113.2(4)	O35	Cl9	O33	87(1)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S4	C31	C32	112.6(4)	O35	Cl9	O34	84(2)
S5	C32	C31	114.1(4)	O35	Cl9	O35	174(2)
S5	C33	C34	114.2(4)	O35	Cl9	O36	92(2)
N6	C35	C36	178.7(6)	O36	Cl9	O33	64(1)
S6	C34	C33	113.9(4)	O36	Cl9	O34	47(1)
S7	Fe3	S8	89.86(5)	O36	Cl9	O35	66(1)
S7	Fe3	S9	104.25(6)	O36	Cl9	O36	159(2)
S7	Fe3	N8	86.4(1)	O33	Cl9	O34	102(2)
S7	Fe3	N7	169.0(1)	O33	Cl9	O35	92(1)
S7	Fe3	N9	90.0(1)	O33	Cl9	O36	122(2)
S8	Fe3	S9	89.89(5)	O34	Cl9	O35	90(1)
S8	Fe3	N8	93.5(1)	O34	Cl9	O36	135(2)
S8	Fe3	N7	90.8(1)	O35	Cl9	O36	93(2)
S8	Fe3	N9	178.2(1)	Cl9	O33	Cl9	20(1)
S9	Fe3	N8	168.9(1)	Cl9	O33	O34	49(1)
S9	Fe3	N7	86.8(1)	Cl9	O33	O36	44(1)
S9	Fe3	N9	88.5(1)	Cl9	O33	O34	48(1)
N8	Fe3	N7	82.6(2)	Cl9	O33	O36	56(1)
N8	Fe3	N9	88.3(2)	O34	O33	O36	91(1)
N7	Fe3	N9	89.8(2)	Cl9	O34	Cl9	22(1)
Fe3	S7	C48	99.3(2)	Cl9	O34	O33	55(1)
Fe3	S7	C49	104.5(2)	Cl9	O34	O36	54(2)
C48	S7	C49	101.2(3)	Cl9	O34	O33	58(1)
Fe3	S8	C50	105.5(2)	Cl9	O34	O36	67(2)
Fe3	S8	C51	105.0(2)	O33	O34	O36	104(2)
C50	S8	C51	103.7(3)	Cl9	O35	Cl9	6(1)
Fe3	S9	C37	98.9(2)	Cl9	O36	Cl9	21(1)
Fe3	S9	C52	103.9(2)	Cl9	O36	O33	60(1)
C37	S9	C52	101.5(3)	Cl9	O36	O34	66(2)
Fe3	N8	C43	115.1(4)	Cl9	O36	O33	70(2)
Fe3	N8	C47	123.7(4)	Cl9	O36	O34	73(2)
C43	N8	C47	120.6(5)	O33	O36	O34	114(2)
Fe3	N7	C38	124.1(4)	O33	Cl9	O34	102(2)
Fe3	N7	C42	115.4(4)	O33	Cl9	O35	92(1)
C38	N7	C42	120.5(5)	O33	Cl9	O36	122(2)
Fe3	N9	C53	177.3(4)	O33	Cl9	O33	160(2)
S9	C37	C38	112.6(4)	O33	Cl9	O34	77(1)
N7	C38	C37	117.1(5)	O33	Cl9	O35	87(1)
N7	C38	C39	121.5(5)	O33	Cl9	O36	64(1)
C37	C38	C39	121.4(5)	O34	Cl9	O35	90(1)
C38	C39	C40	118.4(6)	O34	Cl9	O36	135(2)
C39	C40	C41	120.6(6)	O34	Cl9	O33	73(1)
C40	C41	C42	118.6(6)	O34	Cl9	O34	158(2)

N7	C42	C41	120.4(5)	O34	Cl9	O35	84(2)
N7	C42	C43	113.6(5)	O34	Cl9	O36	47(1)
C41	C42	C43	125.9(5)	O35	Cl9	O36	93(2)
N8	C43	C42	112.7(5)	O35	Cl9	O33	69(1)
N8	C43	C44	120.3(5)	O35	Cl9	O34	68(1)
C42	C43	C44	126.9(5)	O35	Cl9	O35	174(2)
C43	C44	C45	119.1(5)	O35	Cl9	O36	66(1)
C44	C45	C46	120.2(6)	O36	Cl9	O33	67(2)
C45	C46	C47	119.6(5)	O36	Cl9	O34	53(2)
N8	C47	C46	120.1(5)	O36	Cl9	O35	92(2)
N8	C47	C48	117.0(4)	O36	Cl9	O36	159(2)
C46	C47	C48	122.9(5)	O33	Cl9	O34	100(2)
S7	C48	C47	112.7(4)	O33	Cl9	O35	111(2)
S7	C49	C50	112.9(4)	O33	Cl9	O36	102(2)
S8	C50	C49	112.9(4)	O34	Cl9	O35	117(2)
S8	C51	C52	113.4(4)	O34	Cl9	O36	117(2)
S9	C52	C51	112.7(4)	O35	Cl9	O36	108(2)
N9	C53	C54	178.5(6)	Cl9	O33	O34	48(1)
S10	Fe4	S11	90.28(5)	Cl9	O33	O36	56(1)
S10	Fe4	S12	103.74(5)	Cl9	O33	Cl9	20(1)
S10	Fe4	N10	168.6(1)	O34	O33	O36	91(1)
S10	Fe4	N11	86.4(1)	O34	O33	Cl9	49(1)
S10	Fe4	N12	91.6(1)	O36	O33	Cl9	44(1)
S11	Fe4	S12	90.06(5)	Cl9	O34	O33	58(1)
S11	Fe4	N10	86.9(1)	Cl9	O34	O36	67(2)
S11	Fe4	N11	89.5(1)	Cl9	O34	Cl9	22(1)
S11	Fe4	N12	177.6(1)	O33	O34	O36	104(2)
S12	Fe4	N10	87.3(1)	O33	O34	Cl9	55(1)
S12	Fe4	N11	169.8(1)	O36	O34	Cl9	54(2)
S12	Fe4	N12	88.0(1)	Cl9	O35	Cl9	6(1)
N10	Fe4	N11	82.5(2)	Cl9	O36	O33	70(2)
N10	Fe4	N12	91.5(2)	Cl9	O36	O34	73(2)
N11	Fe4	N12	92.2(2)	Cl9	O36	Cl9	21(1)
Fe4	S10	C66	98.9(2)	O33	O36	O34	114(2)
Fe4	S10	C67	104.2(2)	O33	O36	Cl9	60(1)
				O34	O36	Cl9	66(2)

Angles de torsió (°) per C<sub>73</sub> H<sub>85</sub> Cl<sub>11</sub> Fe<sub>4</sub> N<sub>12</sub> O<sub>32</sub> S<sub>12</sub>

S2	Fe1	S1	C12	103.1(2)	N10	Fe4	N11	C65	-177.2(4)
S2	Fe1	S1	C13	0.3(2)	N12	Fe4	N11	C61	-90.3(4)
S3	Fe1	S1	C12	-168.2(2)	N12	Fe4	N11	C65	91.6(4)
S3	Fe1	S1	C13	89.0(2)	S10	Fe4	N12	C71	-132(6)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

N1	Fe1	S1	C12	20.6(6)	S11	Fe4	N12	C71	9(9)
N1	Fe1	S1	C13	-82.2(6)	S12	Fe4	N12	C71	-28(6)
N2	Fe1	S1	C12	14.4(2)	N10	Fe4	N12	C71	59(6)
N2	Fe1	S1	C13	-88.4(2)	N11	Fe4	N12	C71	142(6)
N3	Fe1	S1	C12	-76.9(2)	Fe4	S10	C66	C65	-6.9(4)
N3	Fe1	S1	C13	-179.7(2)	C67	S10	C66	C65	100.0(4)
S1	Fe1	S2	C14	-19.5(2)	Fe4	S10	C67	C68	34.2(4)
S1	Fe1	S2	C15	87.4(2)	C66	S10	C67	C68	-68.6(4)
S3	Fe1	S2	C14	-125.4(2)	Fe4	S11	C68	C67	28.7(4)
S3	Fe1	S2	C15	-18.5(2)	C69	S11	C68	C67	-82.2(4)
N1	Fe1	S2	C14	148.9(2)	Fe4	S11	C69	C70	-26.1(4)
N1	Fe1	S2	C15	-104.3(2)	C68	S11	C69	C70	84.7(4)
N2	Fe1	S2	C14	66.9(2)	Fe4	S12	C55	C56	6.2(4)
N2	Fe1	S2	C15	173.8(2)	C70	S12	C55	C56	-100.2(4)
N3	Fe1	S2	C14	-16(32)	Fe4	S12	C70	C69	-38.3(4)
N3	Fe1	S2	C15	90(32)	C55	S12	C70	C69	63.7(4)
S1	Fe1	S3	C1	165.2(2)	Fe4	N10	C56	C55	12.4(6)
S1	Fe1	S3	C16	-94.0(2)	Fe4	N10	C56	C57	-168.4(4)
S2	Fe1	S3	C1	-105.7(2)	C60	N10	C56	C55	-175.1(4)
S2	Fe1	S3	C16	-4.9(2)	C60	N10	C56	C57	4.0(7)
N1	Fe1	S3	C1	-16.6(2)	Fe4	N10	C60	C59	173.8(4)
N1	Fe1	S3	C16	84.2(2)	Fe4	N10	C60	C61	-2.3(5)
N2	Fe1	S3	C1	-26.9(6)	C56	N10	C60	C59	0.8(8)
N2	Fe1	S3	C16	73.9(6)	C56	N10	C60	C61	-175.3(4)
N3	Fe1	S3	C1	74.5(2)	Fe4	N11	C61	C60	-2.3(5)
N3	Fe1	S3	C16	175.3(2)	Fe4	N11	C61	C62	-179.8(4)
S1	Fe1	N1	C2	178.4(4)	C65	N11	C61	C60	175.8(4)
S1	Fe1	N1	C6	2.2(8)	C65	N11	C61	C62	-1.6(7)
S2	Fe1	N1	C2	95.8(4)	Fe4	N11	C65	C64	176.7(4)
S2	Fe1	N1	C6	-80.3(3)	Fe4	N11	C65	C66	-4.9(6)
S3	Fe1	N1	C2	6.8(4)	C61	N11	C65	C64	-1.3(7)
S3	Fe1	N1	C6	-169.3(3)	C61	N11	C65	C66	177.1(4)
N2	Fe1	N1	C2	-175.4(4)	Fe4	N12	C71	C72	26(30)
N2	Fe1	N1	C6	8.4(3)	S12	C55	C56	N10	-11.7(6)
N3	Fe1	N1	C2	-84.2(4)	S12	C55	C56	C57	169.2(5)
N3	Fe1	N1	C6	99.6(3)	N10	C56	C57	C58	-5.6(9)
S1	Fe1	N2	C7	172.0(3)	C55	C56	C57	C58	173.5(5)
S1	Fe1	N2	C11	-5.9(4)	C56	C57	C58	C59	2.4(9)
S2	Fe1	N2	C7	82.4(3)	C57	C58	C59	C60	2.3(9)
S2	Fe1	N2	C11	-95.5(4)	C58	C59	C60	N10	-4.0(9)
S3	Fe1	N2	C7	3.6(8)	C58	C59	C60	C61	171.6(6)
S3	Fe1	N2	C11	-174.3(4)	N10	C60	C61	N11	3.0(6)
N1	Fe1	N2	C7	-6.8(3)	N10	C60	C61	C62	-179.7(5)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

N1	Fe1	N2	C11	175.4(4)	C59	C60	C61	N11	-172.9(5)
N3	Fe1	N2	C7	-97.8(3)	C59	C60	C61	C62	4.5(9)
N3	Fe1	N2	C11	84.3(4)	N11	C61	C62	C63	2.7(8)
S1	Fe1	N3	C17	140(5)	C60	C61	C62	C63	-174.5(5)
S2	Fe1	N3	C17	137(30)	C61	C62	C63	C64	-0.9(9)
S3	Fe1	N3	C17	-114(5)	C62	C63	C64	C65	-1.9(9)
N1	Fe1	N3	C17	-28(5)	C63	C64	C65	N11	3.0(8)
N2	Fe1	N3	C17	54(5)	C63	C64	C65	C66	-175.2(5)
Fe1	S1	C12	C11	-22.8(4)	N11	C65	C66	S10	8.0(6)
C13	S1	C12	C11	83.8(4)	C64	C65	C66	S10	-173.7(4)
Fe1	S1	C13	C14	24.5(4)	S10	C67	C68	S11	-42.4(5)
C12	S1	C13	C14	-75.2(4)	S11	C69	C70	S12	43.2(4)
Fe1	S2	C14	C13	40.4(4)	O25	Cl7	O28	O28	28(2)
C15	S2	C14	C13	-67.1(5)	O26	Cl7	O28	O28	-106(2)
Fe1	S2	C15	C16	44.7(4)	O27	Cl7	O28	O28	137(2)
C14	S2	C15	C16	152.2(4)	Cl7	O28	O28	Cl7	-180(1)
Fe1	S3	C1	C2	25.9(4)	O25	Cl7	O28	O28	-28(2)
C16	S3	C1	C2	-79.2(4)	O26	Cl7	O28	O28	106(2)
Fe1	S3	C16	C15	34.6(4)	O27	Cl7	O28	O28	-137(2)
C1	S3	C16	C15	133.9(4)	O34	Cl9	O33	Cl9	80(3)
Fe1	N1	C2	C1	10.1(6)	O34	Cl9	O33	O34	158(2)
Fe1	N1	C2	C3	-171.5(4)	O34	Cl9	O33	O36	-42(2)
C6	N1	C2	C1	-174.0(4)	O35	Cl9	O33	Cl9	-155(4)
C6	N1	C2	C3	4.5(7)	O35	Cl9	O33	O34	-77(2)
Fe1	N1	C6	C5	171.7(4)	O35	Cl9	O33	O36	83(2)
Fe1	N1	C6	C7	-8.4(5)	O36	Cl9	O33	Cl9	-40(3)
C2	N1	C6	C5	-4.6(7)	O36	Cl9	O33	O34	38(1)
C2	N1	C6	C7	175.3(4)	O36	Cl9	O33	O36	-162(2)
Fe1	N2	C7	C6	4.0(5)	O33	Cl9	O33	Cl9	0(4)
Fe1	N2	C7	C8	-178.6(4)	O33	Cl9	O33	O34	78(5)
C11	N2	C7	C6	-178.1(4)	O33	Cl9	O33	O36	-122(6)
C11	N2	C7	C8	-0.7(7)	O34	Cl9	O33	Cl9	-78(3)
Fe1	N2	C11	C10	174.6(4)	O34	Cl9	O33	O36	160(2)
Fe1	N2	C11	C12	-8.8(6)	O35	Cl9	O33	Cl9	18(3)
C7	N2	C11	C10	-3.2(7)	O35	Cl9	O33	O34	97(1)
C7	N2	C11	C12	173.4(4)	O35	Cl9	O33	O36	-103(2)
Fe1	N3	C17	C18	45(29)	O36	Cl9	O33	Cl9	122(4)
S3	C1	C2	N1	-25.7(6)	O36	Cl9	O33	O34	-160(2)
S3	C1	C2	C3	155.9(4)	O33	Cl9	O34	Cl9	-70(3)
N1	C2	C3	C4	-1.0(8)	O33	Cl9	O34	O33	-160(2)
C1	C2	C3	C4	177.3(5)	O33	Cl9	O34	O36	50(2)
C2	C3	C4	C5	-2.4(9)	O35	Cl9	O34	Cl9	169(4)
C3	C4	C5	C6	2.4(9)	O35	Cl9	O34	O33	79(2)



APÈNDIX II: Dades Estructurals

C4	C5	C6	N1	1.1(8)	O35	Cl9	O34	O36	-71(2)
C4	C5	C6	C7	-178.7(5)	O36	Cl9	O34	Cl9	39(3)
N1	C6	C7	N2	2.9(6)	O36	Cl9	O34	O33	-51(2)
N1	C6	C7	C8	-174.4(5)	O36	Cl9	O34	O36	159(3)
C5	C6	C7	N2	-177.2(5)	O33	Cl9	O34	Cl9	90(3)
C5	C6	C7	C8	5.5(9)	O33	Cl9	O34	O36	-150(2)
N2	C7	C8	C9	3.2(7)	O34	Cl9	O34	Cl9	0(4)
C6	C7	C8	C9	-179.8(5)	O34	Cl9	O34	O33	-90(5)
C7	C8	C9	C10	-1.8(8)	O34	Cl9	O34	O36	120(6)
C8	C9	C10	C11	-1.9(8)	O35	Cl9	O34	Cl9	-8(3)
C9	C10	C11	N2	4.5(8)	O35	Cl9	O34	O33	-98(1)
C9	C10	C11	C12	-171.9(5)	O35	Cl9	O34	O36	113(2)
N2	C11	C12	S1	22.8(6)	O36	Cl9	O34	Cl9	-120(4)
C10	C11	C12	S1	-160.7(4)	O36	Cl9	O34	O33	150(2)
S1	C13	C14	S2	-43.7(5)	O33	Cl9	O35	Cl9	93(10)
S2	C15	C16	S3	-53.0(5)	O34	Cl9	O35	Cl9	-152(11)
S5	Fe2	S4	C30	93.1(2)	O36	Cl9	O35	Cl9	-18(9)
S5	Fe2	S4	C31	-12.9(2)	O33	Cl9	O35	Cl9	-79(10)
S6	Fe2	S4	C30	-175.9(2)	O34	Cl9	O35	Cl9	24(9)
S6	Fe2	S4	C31	78.1(2)	O35	Cl9	O35	Cl9	0(11)
N4	Fe2	S4	C30	14.5(7)	O36	Cl9	O35	Cl9	159(11)
N4	Fe2	S4	C31	-91.4(6)	O33	Cl9	O36	Cl9	54(4)
N5	Fe2	S4	C30	4.1(2)	O33	Cl9	O36	O33	166(2)
N5	Fe2	S4	C31	-101.9(2)	O33	Cl9	O36	O34	-53(2)
N6	Fe2	S4	C30	-86.7(2)	O34	Cl9	O36	Cl9	-55(4)
N6	Fe2	S4	C31	167.4(2)	O34	Cl9	O36	O33	58(2)
S4	Fe2	S5	C32	-6.1(2)	O34	Cl9	O36	O34	-161(2)
S4	Fe2	S5	C33	104.8(2)	O35	Cl9	O36	Cl9	171(5)
S6	Fe2	S5	C32	-109.4(2)	O35	Cl9	O36	O33	-77(2)
S6	Fe2	S5	C33	1.5(2)	O35	Cl9	O36	O34	64(2)
N4	Fe2	S5	C32	163.2(2)	O33	Cl9	O36	Cl9	-112(4)
N4	Fe2	S5	C33	-85.9(2)	O33	Cl9	O36	O34	141(2)
N5	Fe2	S5	C32	80.2(2)	O34	Cl9	O36	Cl9	107(4)
N5	Fe2	S5	C33	-168.9(2)	O34	Cl9	O36	O33	-141(2)
N6	Fe2	S5	C32	169(3)	O35	Cl9	O36	Cl9	-7(4)
N6	Fe2	S5	C33	-80(3)	O35	Cl9	O36	O33	105(1)
S4	Fe2	S6	C19	179.3(2)	O35	Cl9	O36	O34	-114(2)
S4	Fe2	S6	C34	-75.1(2)	O36	Cl9	O36	Cl9	0(6)
S5	Fe2	S6	C19	-89.8(2)	O36	Cl9	O36	O33	112(7)
S5	Fe2	S6	C34	15.8(2)	O36	Cl9	O36	O34	-107(7)
N4	Fe2	S6	C19	-2.7(2)	O33	Cl9	O33	O34	84(5)
N4	Fe2	S6	C34	102.9(2)	O33	Cl9	O33	O36	-45(5)
N5	Fe2	S6	C19	-0.5(7)	O33	Cl9	O33	Cl9	0(4)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

N5	Fe2	S6	C34	105.0(7)	O34	Cl9	O33	O36	-129(2)
N6	Fe2	S6	C19	87.3(2)	O34	Cl9	O33	Cl9	-84(3)
N6	Fe2	S6	C34	-167.1(2)	O35	Cl9	O33	O34	-119(2)
S4	Fe2	N4	C20	167.6(5)	O35	Cl9	O33	O36	112(2)
S4	Fe2	N4	C24	-7.5(8)	O35	Cl9	O33	Cl9	157(4)
S5	Fe2	N4	C20	88.8(4)	O36	Cl9	O33	O34	129(2)
S5	Fe2	N4	C24	-86.4(3)	O36	Cl9	O33	Cl9	45(3)
S6	Fe2	N4	C20	-2.2(4)	O34	Cl9	O33	O34	157(2)
S6	Fe2	N4	C24	-177.3(3)	O34	Cl9	O33	O36	28(1)
N5	Fe2	N4	C20	178.2(4)	O34	Cl9	O33	Cl9	73(3)
N5	Fe2	N4	C24	3.0(3)	O35	Cl9	O33	O34	67(1)
N6	Fe2	N4	C20	-90.9(4)	O35	Cl9	O33	O36	-62(1)
N6	Fe2	N4	C24	93.9(3)	O35	Cl9	O33	Cl9	-17(3)
S4	Fe2	N5	C25	178.6(3)	O36	Cl9	O33	O34	-28(2)
S4	Fe2	N5	C29	-4.8(4)	O36	Cl9	O33	O36	-157(3)
S5	Fe2	N5	C25	87.8(3)	O36	Cl9	O33	Cl9	-112(4)
S5	Fe2	N5	C29	-95.6(4)	O33	Cl9	O34	O36	125(2)
S6	Fe2	N5	C25	-1.5(9)	O33	Cl9	O34	Cl9	75(3)
S6	Fe2	N5	C29	175.1(5)	O34	Cl9	O34	O33	-75(5)
N4	Fe2	N5	C25	0.6(3)	O34	Cl9	O34	O36	49(5)
N4	Fe2	N5	C29	177.2(4)	O34	Cl9	O34	Cl9	-0(4)
N6	Fe2	N5	C25	-89.2(3)	O35	Cl9	O34	O33	114(1)
N6	Fe2	N5	C29	87.4(4)	O35	Cl9	O34	O36	-121(2)
S4	Fe2	N6	C35	167(4)	O35	Cl9	O34	Cl9	-170(4)
S5	Fe2	N6	C35	-8(6)	O36	Cl9	O34	O33	-125(2)
S6	Fe2	N6	C35	-90(4)	O36	Cl9	O34	Cl9	-49(3)
N4	Fe2	N6	C35	-2(4)	O33	Cl9	O34	O33	-160(2)
N5	Fe2	N6	C35	81(4)	O33	Cl9	O34	O36	-35(2)
Fe2	S4	C30	C29	-3.8(4)	O33	Cl9	O34	Cl9	-85(3)
C31	S4	C30	C29	103.0(4)	O35	Cl9	O34	O33	-68(1)
Fe2	S4	C31	C32	34.4(4)	O35	Cl9	O34	O36	57(2)
C30	S4	C31	C32	-68.9(4)	O35	Cl9	O34	Cl9	7(3)
Fe2	S5	C32	C31	29.5(4)	O36	Cl9	O34	O33	27(3)
C33	S5	C32	C31	-81.1(4)	O36	Cl9	O34	O36	152(3)
Fe2	S5	C33	C34	-23.4(4)	O36	Cl9	O34	Cl9	102(5)
C32	S5	C33	C34	86.7(4)	O33	Cl9	O35	Cl9	-95(10)
Fe2	S6	C19	C20	6.8(4)	O34	Cl9	O35	Cl9	154(10)
C34	S6	C19	C20	-99.5(4)	O35	Cl9	O35	Cl9	-0(14)
Fe2	S6	C34	C33	-34.8(4)	O36	Cl9	O35	Cl9	19(10)
C19	S6	C34	C33	67.4(5)	O33	Cl9	O35	Cl9	79(10)
Fe2	N4	C20	C19	7.6(6)	O34	Cl9	O35	Cl9	-24(9)
Fe2	N4	C20	C21	-173.8(4)	O36	Cl9	O35	Cl9	-159(11)
C24	N4	C20	C19	-177.5(4)	O33	Cl9	O36	O34	-125(2)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

C24	N4	C20	C21	1.0(7)	O33	Cl9	O36	Cl9	-59(4)
Fe2	N4	C24	C23	173.1(4)	O34	Cl9	O36	O33	125(2)
Fe2	N4	C24	C25	-5.8(5)	O34	Cl9	O36	Cl9	66(4)
C20	N4	C24	C23	-2.2(7)	O35	Cl9	O36	O33	-112(2)
C20	N4	C24	C25	178.9(4)	O35	Cl9	O36	O34	123(2)
Fe2	N5	C25	C24	-3.8(5)	O35	Cl9	O36	Cl9	-171(5)
Fe2	N5	C25	C26	175.6(4)	O36	Cl9	O36	O33	59(7)
C29	N5	C25	C24	179.4(4)	O36	Cl9	O36	O34	-66(7)
C29	N5	C25	C26	-1.2(7)	O36	Cl9	O36	Cl9	0(5)
Fe2	N5	C29	C28	-175.4(4)	O33	Cl9	O36	O33	160(2)
Fe2	N5	C29	C30	3.2(6)	O33	Cl9	O36	O34	35(2)
C25	N5	C29	C28	1.0(7)	O33	Cl9	O36	Cl9	101(5)
C25	N5	C29	C30	179.6(4)	O34	Cl9	O36	O33	-28(3)
Fe2	N6	C35	C36	-2(27)	O34	Cl9	O36	O34	-153(3)
S6	C19	C20	N4	-9.5(6)	O34	Cl9	O36	Cl9	-87(5)
S6	C19	C20	C21	172.0(4)	O35	Cl9	O36	O33	66(1)
N4	C20	C21	C22	1.3(8)	O35	Cl9	O36	O34	-59(1)
C19	C20	C21	C22	179.7(5)	O35	Cl9	O36	Cl9	7(3)
C20	C21	C22	C23	-2.5(9)	Cl9	O33	Cl9	O34	-73(3)
C21	C22	C23	C24	1.3(9)	Cl9	O33	Cl9	O35	17(3)
C22	C23	C24	N4	1.0(8)	Cl9	O33	Cl9	O36	112(4)
C22	C23	C24	C25	179.7(5)	Cl9	O33	Cl9	O33	0(4)
N4	C24	C25	N5	6.2(6)	Cl9	O33	Cl9	O34	84(3)
N4	C24	C25	C26	-173.2(5)	Cl9	O33	Cl9	O35	-157(4)
C23	C24	C25	N5	-172.6(5)	Cl9	O33	Cl9	O36	-45(3)
C23	C24	C25	C26	8.1(9)	O34	O33	Cl9	O34	-157(2)
N5	C25	C26	C27	-0.5(8)	O34	O33	Cl9	O35	-67(1)
C24	C25	C26	C27	178.8(5)	O34	O33	Cl9	O36	28(2)
C25	C26	C27	C28	2.4(9)	O34	O33	Cl9	O33	-84(5)
C26	C27	C28	C29	-2.6(9)	O34	O33	Cl9	O35	119(2)
C27	C28	C29	N5	0.9(8)	O34	O33	Cl9	O36	-129(2)
C27	C28	C29	C30	-177.7(5)	O36	O33	Cl9	O34	-28(1)
N5	C29	C30	S4	1.2(6)	O36	O33	Cl9	O35	62(1)
C28	C29	C30	S4	179.7(4)	O36	O33	Cl9	O36	157(3)
S4	C31	C32	S5	-43.2(5)	O36	O33	Cl9	O33	45(5)
S5	C33	C34	S6	39.4(5)	O36	O33	Cl9	O34	129(2)
S8	Fe3	S7	C48	89.6(2)	O36	O33	Cl9	O35	-112(2)
S8	Fe3	S7	C49	-14.5(2)	Cl9	O33	O34	O36	-51(2)
S9	Fe3	S7	C48	179.5(2)	Cl9	O33	O34	Cl9	-26(2)
S9	Fe3	S7	C49	75.3(2)	Cl9	O33	O34	Cl9	26(2)
N8	Fe3	S7	C48	-3.9(2)	Cl9	O33	O34	O36	-25(2)
N8	Fe3	S7	C49	-108.0(2)	O36	O33	O34	Cl9	-14(1)
N7	Fe3	S7	C48	-3.6(8)	O36	O33	O34	O36	-65(2)

N7	Fe3	S7	C49	-107.8(8)	O36	O33	O34	Cl9	-40(2)
N9	Fe3	S7	C48	-92.1(2)	Cl9	O33	O36	O34	59(2)
N9	Fe3	S7	C49	163.7(2)	Cl9	O33	O36	Cl9	20(2)
S7	Fe3	S8	C50	-4.7(2)	Cl9	O33	O36	Cl9	-20(2)
S7	Fe3	S8	C51	104.5(2)	Cl9	O33	O36	O34	39(2)
S9	Fe3	S8	C50	-108.9(2)	O34	O33	O36	Cl9	15(2)
S9	Fe3	S8	C51	0.3(2)	O34	O33	O36	O34	75(2)
N8	Fe3	S8	C50	81.7(2)	O34	O33	O36	Cl9	35(1)
N8	Fe3	S8	C51	-169.1(2)	Cl9	O34	Cl9	O33	85(3)
N7	Fe3	S8	C50	164.3(2)	Cl9	O34	Cl9	O35	-7(3)
N7	Fe3	S8	C51	-86.5(2)	Cl9	O34	Cl9	O36	-102(5)
N9	Fe3	S8	C50	-89(4)	Cl9	O34	Cl9	O33	-75(3)
N9	Fe3	S8	C51	20(4)	Cl9	O34	Cl9	O34	-0(4)
S7	Fe3	S9	C37	-175.3(2)	Cl9	O34	Cl9	O35	170(4)
S7	Fe3	S9	C52	-71.0(2)	Cl9	O34	Cl9	O36	49(3)
S8	Fe3	S9	C37	-85.4(2)	O33	O34	Cl9	O33	160(2)
S8	Fe3	S9	C52	18.8(2)	O33	O34	Cl9	O35	68(1)
N8	Fe3	S9	C37	22.2(8)	O33	O34	Cl9	O36	-27(3)
N8	Fe3	S9	C52	126.4(8)	O33	O34	Cl9	O34	75(5)
N7	Fe3	S9	C37	5.3(2)	O33	O34	Cl9	O35	-114(1)
N7	Fe3	S9	C52	109.6(2)	O33	O34	Cl9	O36	125(2)
N9	Fe3	S9	C37	95.2(2)	O36	O34	Cl9	O33	35(2)
N9	Fe3	S9	C52	-160.6(2)	O36	O34	Cl9	O35	-57(2)
S7	Fe3	N8	C43	-173.2(4)	O36	O34	Cl9	O36	-152(3)
S7	Fe3	N8	C47	-1.5(4)	O36	O34	Cl9	O33	-125(2)
S8	Fe3	N8	C43	97.2(4)	O36	O34	Cl9	O34	-49(5)
S8	Fe3	N8	C47	-91.1(4)	O36	O34	Cl9	O35	121(2)
S9	Fe3	N8	C43	-10(1)	Cl9	O34	O33	O36	40(2)
S9	Fe3	N8	C47	161.6(5)	Cl9	O34	O33	Cl9	26(2)
N7	Fe3	N8	C43	6.9(4)	Cl9	O34	O33	Cl9	-26(2)
N7	Fe3	N8	C47	178.6(5)	Cl9	O34	O33	O36	14(1)
N9	Fe3	N8	C43	-83.1(4)	O36	O34	O33	Cl9	25(2)
N9	Fe3	N8	C47	88.6(4)	O36	O34	O33	O36	65(2)
S7	Fe3	N7	C38	176.5(5)	O36	O34	O33	Cl9	51(2)
S7	Fe3	N7	C42	-4(1)	Cl9	O34	O36	O33	-58(2)
S8	Fe3	N7	C38	83.3(5)	Cl9	O34	O36	Cl9	-21(2)
S8	Fe3	N7	C42	-97.3(4)	Cl9	O34	O36	Cl9	21(2)
S9	Fe3	N7	C38	-6.5(5)	Cl9	O34	O36	O33	-37(2)
S9	Fe3	N7	C42	172.8(4)	O33	O34	O36	Cl9	-25(2)
N8	Fe3	N7	C38	176.7(5)	O33	O34	O36	O33	-83(2)
N8	Fe3	N7	C42	-4.0(4)	O33	O34	O36	Cl9	-46(1)
N9	Fe3	N7	C38	-95.0(5)	Cl9	O35	Cl9	O33	-79(10)
N9	Fe3	N7	C42	84.3(4)	Cl9	O35	Cl9	O34	24(9)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S7	Fe3	N9	C53	122(9)	Cl9	O35	Cl9	O36	159(11)
S8	Fe3	N9	C53	-154(7)	Cl9	O35	Cl9	O33	95(10)
S9	Fe3	N9	C53	-134(9)	Cl9	O35	Cl9	O34	-154(10)
N8	Fe3	N9	C53	35(9)	Cl9	O35	Cl9	O35	-0(14)
N7	Fe3	N9	C53	-47(9)	Cl9	O35	Cl9	O36	-19(10)
Fe3	S7	C48	C47	8.5(4)	Cl9	O36	Cl9	O33	-101(5)
C49	S7	C48	C47	115.4(4)	Cl9	O36	Cl9	O34	87(5)
Fe3	S7	C49	C50	36.1(4)	Cl9	O36	Cl9	O35	-7(3)
C48	S7	C49	C50	-66.7(5)	Cl9	O36	Cl9	O33	59(4)
Fe3	S8	C50	C49	28.1(5)	Cl9	O36	Cl9	O34	-66(4)
C51	S8	C50	C49	-82.1(5)	Cl9	O36	Cl9	O35	171(5)
Fe3	S8	C51	C52	-24.5(5)	Cl9	O36	Cl9	O36	0(5)
C50	S8	C51	C52	86.0(5)	O33	O36	Cl9	O33	-160(2)
Fe3	S9	C37	C38	-4.8(4)	O33	O36	Cl9	O34	28(3)
C52	S9	C37	C38	-111.1(4)	O33	O36	Cl9	O35	-66(1)
Fe3	S9	C52	C51	-39.3(4)	O33	O36	Cl9	O34	-125(2)
C37	S9	C52	C51	63.0(5)	O33	O36	Cl9	O35	112(2)
Fe3	N8	C43	C42	-8.3(6)	O33	O36	Cl9	O36	-59(7)
Fe3	N8	C43	C44	170.4(4)	O34	O36	Cl9	O33	-35(2)
C47	N8	C43	C42	179.8(5)	O34	O36	Cl9	O34	153(3)
C47	N8	C43	C44	-1.6(8)	O34	O36	Cl9	O35	59(1)
Fe3	N8	C47	C46	-170.5(4)	O34	O36	Cl9	O33	125(2)
Fe3	N8	C47	C48	7.9(6)	O34	O36	Cl9	O35	-123(2)
C43	N8	C47	C46	0.7(8)	O34	O36	Cl9	O36	66(7)
C43	N8	C47	C48	179.1(5)	Cl9	O36	O33	O34	-35(1)
Fe3	N7	C38	C37	4.6(7)	Cl9	O36	O33	Cl9	-20(2)
Fe3	N7	C38	C39	-177.9(4)	Cl9	O36	O33	Cl9	20(2)
C42	N7	C38	C37	-174.7(5)	Cl9	O36	O33	O34	-15(2)
C42	N7	C38	C39	2.8(9)	O34	O36	O33	Cl9	-39(2)
Fe3	N7	C42	C41	-179.4(4)	O34	O36	O33	O34	-75(2)
Fe3	N7	C42	C43	0.5(6)	O34	O36	O33	Cl9	-59(2)
C38	N7	C42	C41	-0.0(8)	Cl9	O36	O34	O33	46(1)
C38	N7	C42	C43	179.9(5)	Cl9	O36	O34	Cl9	21(2)
Fe3	N9	C53	C54	53(27)	Cl9	O36	O34	Cl9	-21(2)
S9	C37	C38	N7	1.2(7)	Cl9	O36	O34	O33	25(2)
S9	C37	C38	C39	-176.3(5)	O33	O36	O34	Cl9	37(2)
N7	C38	C39	C40	-3.2(9)	O33	O36	O34	O33	83(2)
C37	C38	C39	C40	174.1(6)	O33	O36	O34	Cl9	58(2)
C38	C39	C40	C41	1.0(9)	O33	Cl9	O33	Cl9	0(4)
C39	C40	C41	C42	1.6(9)	O33	Cl9	O33	O34	-78(5)
C40	C41	C42	N7	-2.1(9)	O33	Cl9	O33	O36	122(6)
C40	C41	C42	C43	178.0(6)	O34	Cl9	O33	Cl9	78(3)
N7	C42	C43	N8	5.0(7)	O34	Cl9	O33	O36	-160(2)

N7	C42	C43	C44	-173.5(5)	O35	Cl9	O33	Cl9	-18(3)
C41	C42	C43	N8	-175.1(5)	O35	Cl9	O33	O34	-97(1)
C41	C42	C43	C44	6.4(9)	O35	Cl9	O33	O36	103(2)
N8	C43	C44	C45	0.7(8)	O36	Cl9	O33	Cl9	-122(4)
C42	C43	C44	C45	179.1(5)	O36	Cl9	O33	O34	160(2)
C43	C44	C45	C46	1.0(9)	O34	Cl9	O33	Cl9	-80(3)
C44	C45	C46	C47	-1.8(9)	O34	Cl9	O33	O34	-158(2)
C45	C46	C47	N8	0.9(8)	O34	Cl9	O33	O36	42(2)
C45	C46	C47	C48	-177.4(5)	O35	Cl9	O33	Cl9	155(4)
N8	C47	C48	S7	-10.9(6)	O35	Cl9	O33	O34	77(2)
C46	C47	C48	S7	167.5(4)	O35	Cl9	O33	O36	-83(2)
S7	C49	C50	S8	-43.0(5)	O36	Cl9	O33	Cl9	40(3)
S8	C51	C52	S9	43.0(5)	O36	Cl9	O33	O34	-38(1)
S11	Fe4	S10	C66	93.0(2)	O36	Cl9	O33	O36	162(2)
S11	Fe4	S10	C67	-13.0(2)	O33	Cl9	O34	Cl9	-90(3)
S12	Fe4	S10	C66	-176.8(2)	O33	Cl9	O34	O36	150(2)
S12	Fe4	S10	C67	77.2(2)	O34	Cl9	O34	Cl9	0(4)
N10	Fe4	S10	C66	17.3(6)	O34	Cl9	O34	O33	90(5)
N10	Fe4	S10	C67	-88.7(6)	O34	Cl9	O34	O36	-120(6)
N11	Fe4	S10	C66	3.6(2)	O35	Cl9	O34	Cl9	8(3)
N11	Fe4	S10	C67	-102.4(2)	O35	Cl9	O34	O33	98(1)
N12	Fe4	S10	C66	-88.5(2)	O35	Cl9	O34	O36	-113(2)
N12	Fe4	S10	C67	165.5(2)	O36	Cl9	O34	Cl9	120(4)
S10	Fe4	S11	C68	-5.6(2)	O36	Cl9	O34	O33	-150(2)
S10	Fe4	S11	C69	105.7(2)	O33	Cl9	O34	Cl9	70(3)
S12	Fe4	S11	C68	-109.4(2)	O33	Cl9	O34	O33	160(2)
S12	Fe4	S11	C69	1.9(2)	O33	Cl9	O34	O36	-50(2)
N10	Fe4	S11	C68	163.3(2)	O35	Cl9	O34	Cl9	-169(4)
N10	Fe4	S11	C69	-85.4(2)	O35	Cl9	O34	O33	-79(2)
N11	Fe4	S11	C68	80.8(2)	O35	Cl9	O34	O36	71(2)
N11	Fe4	S11	C69	-167.9(2)	O36	Cl9	O34	Cl9	-39(3)
N12	Fe4	S11	C68	-146(3)	O36	Cl9	O34	O33	51(2)
N12	Fe4	S11	C69	-35(3)	O36	Cl9	O34	O36	-159(3)
S10	Fe4	S12	C55	-177.8(2)	O33	Cl9	O35	Cl9	79(10)
S10	Fe4	S12	C70	-73.0(2)	O34	Cl9	O35	Cl9	-24(9)
S11	Fe4	S12	C55	-87.5(2)	O35	Cl9	O35	Cl9	0(11)
S11	Fe4	S12	C70	17.3(2)	O36	Cl9	O35	Cl9	-159(11)
N10	Fe4	S12	C55	-0.5(2)	O33	Cl9	O35	Cl9	-93(10)
N10	Fe4	S12	C70	104.2(2)	O34	Cl9	O35	Cl9	152(11)
N11	Fe4	S12	C55	-0.1(7)	O36	Cl9	O35	Cl9	18(9)
N11	Fe4	S12	C70	104.6(7)	O33	Cl9	O36	Cl9	112(4)
N12	Fe4	S12	C55	91.1(2)	O33	Cl9	O36	O34	-141(2)
N12	Fe4	S12	C70	-164.2(2)	O34	Cl9	O36	Cl9	-107(4)

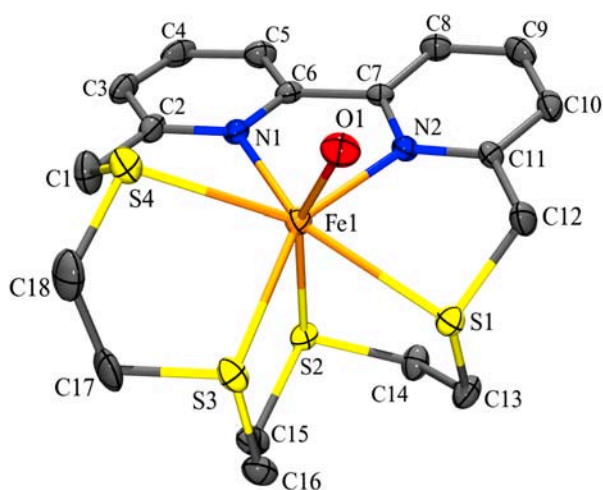
APÈNDIX II: Dades Estructurals

S10	Fe4	N10	C56	159.8(5)	O34	Cl9	O36	O33	141(2)
S10	Fe4	N10	C60	-12.9(8)	O35	Cl9	O36	Cl9	7(4)
S11	Fe4	N10	C56	83.7(4)	O35	Cl9	O36	O33	-105(1)
S11	Fe4	N10	C60	-89.0(3)	O35	Cl9	O36	O34	114(2)
S12	Fe4	N10	C56	-6.5(4)	O36	Cl9	O36	Cl9	0(6)
S12	Fe4	N10	C60	-179.2(3)	O36	Cl9	O36	O33	-112(7)
N11	Fe4	N10	C56	173.6(4)	O36	Cl9	O36	O34	107(7)
N11	Fe4	N10	C60	0.9(3)	O33	Cl9	O36	Cl9	-54(4)
N12	Fe4	N10	C56	-94.4(4)	O33	Cl9	O36	O33	-166(2)
N12	Fe4	N10	C60	92.9(4)	O33	Cl9	O36	O34	53(2)
S10	Fe4	N11	C61	178.2(3)	O34	Cl9	O36	Cl9	55(4)
S10	Fe4	N11	C65	0.1(4)	O34	Cl9	O36	O33	-58(2)
S11	Fe4	N11	C61	87.9(3)	O34	Cl9	O36	O34	161(2)
S11	Fe4	N11	C65	-90.2(4)	O35	Cl9	O36	Cl9	-171(5)
S12	Fe4	N11	C61	0.5(9)	O35	Cl9	O36	O33	77(2)
S12	Fe4	N11	C65	-177.6(5)	O35	Cl9	O36	O34	-64(2)
N10	Fe4	N11	C61	0.9(3)					

## 2 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$ (C2)

Paràmetres cristal·logràfics: 4  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{L3})](\text{ClO}_4)_2$

Fórmula empírica	$\text{C}_{18} \text{H}_{24} \text{Cl}_2 \text{Fe} \text{N}_2 \text{O}_9 \text{S}_4$
Pes molecular	667.38 g/mol
Temperatura	173(2) K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P21/c
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 11.9216(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 14.4469(2) Å	$\beta = 102.1490(10)^\circ$
c = 15.0602(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volum	2535.73(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densitat (calc.)	1.748 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.30 x 0.10 x 0.10 mm
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0671





APÈNDIX II: Dades Estructurals

Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics per C<sub>18</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>2</sub> Fe N<sub>2</sub> O<sub>9</sub> S<sub>4</sub>

	X	Y	Z	U(eq)
Fe1	0.21920(3)	0.39418(2)	0.69665(2)	0.0165
S4	0.07328(6)	0.33658(5)	0.80819(4)	0.0296
S1	0.22281(5)	0.42919(4)	0.52077(4)	0.0195
S2	0.28868(5)	0.56325(4)	0.70936(4)	0.0190
S3	0.02366(5)	0.47689(4)	0.63544(4)	0.0223
O1	0.15655(17)	0.26639(13)	0.62900(12)	0.0263
N1	0.31803(17)	0.38001(13)	0.83639(12)	0.0180
N2	0.39378(16)	0.35593(13)	0.68357(12)	0.0171
C1	0.1487(2)	0.4071(2)	0.90063(17)	0.0323
C2	0.2759(2)	0.39594(16)	0.91156(16)	0.0224
C3	0.3469(2)	0.40282(17)	0.99684(16)	0.0271
C4	0.4632(2)	0.39344(17)	1.00590(16)	0.0284
C5	0.5076(2)	0.37538(17)	0.92965(16)	0.0247
C6	0.4327(2)	0.36832(15)	0.84585(15)	0.0178
C7	0.4734(2)	0.34726(15)	0.76158(15)	0.0162
C8	0.5844(2)	0.31963(16)	0.76246(16)	0.0227
C9	0.6157(2)	0.30047(17)	0.68143(17)	0.0255
C10	0.5358(2)	0.31114(16)	0.60167(16)	0.0225
C11	0.4256(2)	0.33873(16)	0.60450(15)	0.0185
C12	0.3362(2)	0.34747(18)	0.51799(16)	0.0247
C13	0.2918(2)	0.54023(17)	0.52106(16)	0.0245
C14	0.3578(2)	0.57469(18)	0.61347(16)	0.0246
C15	0.1616(2)	0.63462(17)	0.68158(17)	0.0249
C16	0.0606(2)	0.59511(17)	0.61329(17)	0.0254
C17	-0.0435(2)	0.4942(2)	0.73132(19)	0.0353
C18	-0.0593(2)	0.4016(2)	0.7745(2)	0.0371
Cl1	0.33930(5)	0.08622(4)	0.75335(4)	0.0257
O2	0.3409(2)	0.01946(14)	0.82149(14)	0.0489
O3A	0.4342(4)	0.0656(7)	0.7113(3)	0.0542
O3B	0.4330(9)	0.1169(9)	0.7198(7)	0.0252
O4A	0.3563(8)	0.1749(3)	0.7985(3)	0.0634
O4B	0.2769(18)	0.1613(10)	0.7773(10)	0.0666
O5A	0.2347(2)	0.0918(4)	0.6849(2)	0.0276
O5B	0.2612(12)	0.0321(16)	0.6823(5)	0.0541
Cl2	0.14818(5)	0.68432(4)	0.95764(4)	0.0273
O6	0.2178(2)	0.63089(19)	0.91016(16)	0.0668
O7	0.0916(2)	0.7556(2)	0.9000(2)	0.0945
O8A	0.2375(8)	0.7379(6)	1.0132(11)	0.0674

O8B	0.2045(13)	0.7055(15)	1.0453(7)	0.1038
O9A	0.0804(11)	0.6436(14)	1.0036(11)	0.1335
O9B	0.0562(8)	0.6213(5)	0.9655(11)	0.0773

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per C<sub>18</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>2</sub> Fe N<sub>2</sub> O<sub>9</sub> S<sub>4</sub>

Fe1	S4	2.7875(8)	N2	C11	1.347(3)	Cl1	O4A	1.445(4)
Fe1	S1	2.7059(7)	C1	C2	1.499(3)	Cl1	O4B	1.40(2)
Fe1	S2	2.5733(6)	C2	C3	1.385(3)	Cl1	O5A	1.443(2)
Fe1	S3	2.6091(7)	C3	C4	1.371(3)	Cl1	O5B	1.48(1)
Fe1	O1	2.164(2)	C4	C5	1.387(4)	O3A	O3B	0.75(2)
Fe1	N1	2.194(2)	C5	C6	1.388(3)	O4A	O4B	0.95(2)
Fe1	N2	2.202(2)	C6	C7	1.483(3)	O4B	O5A	1.70(2)
S4	C1	1.805(3)	C7	C8	1.380(3)	O5A	O5B	0.92(2)
S4	C18	1.817(3)	C8	C9	1.377(4)	Cl2	O6	1.430(3)
S1	C12	1.802(3)	C9	C10	1.376(3)	Cl2	O7	1.422(3)
S1	C13	1.802(3)	C10	C11	1.382(3)	Cl2	O8A	1.43(1)
S2	C14	1.815(3)	C11	C12	1.505(3)	Cl2	O8B	1.38(1)
S2	C15	1.807(2)	C13	C14	1.531(3)	Cl2	O9A	1.31(2)
S3	C16	1.812(3)	C15	C16	1.521(3)	Cl2	O9B	1.45(1)
S3	C17	1.810(3)	C17	C18	1.516(4)	O8A	O8B	0.83(2)
N1	C2	1.351(3)	Cl1	O2	1.405(2)	O8B	O9A	1.73(2)
N1	C6	1.355(3)	Cl1	O3A	1.439(5)	O9A	O9B	0.67(2)
N2	C7	1.352(3)	Cl1	O3B	1.39(1)			
S4	Fe1	S1	141.83(2)	S2	C14	C13	117.5(2)	
S4	Fe1	S2	118.06(2)	S2	C15	C16	116.6(2)	
S4	Fe1	S3	74.05(2)	S3	C16	C15	114.7(2)	
S4	Fe1	O1	80.31(5)	S3	C17	C18	109.6(2)	
S4	Fe1	N1	70.82(5)	S4	C18	C17	113.4(2)	
S4	Fe1	N2	134.47(5)	O2	Cl1	O3A	106.7(3)	
S1	Fe1	S2	79.88(2)	O2	Cl1	O3B	126.5(5)	
S1	Fe1	S3	76.45(2)	O2	Cl1	O4A	106.6(3)	
S1	Fe1	O1	76.92(5)	O2	Cl1	O4B	105.6(7)	
S1	Fe1	N1	147.17(5)	O2	Cl1	O5A	115.9(2)	
S1	Fe1	N2	75.48(5)	O2	Cl1	O5B	94.3(6)	
S2	Fe1	S3	80.87(2)	O3A	Cl1	O3B	30.8(5)	
S2	Fe1	O1	156.71(5)	O3A	Cl1	O4A	110.2(4)	
S2	Fe1	N1	85.28(5)	O3A	Cl1	O4B	141.3(7)	
S2	Fe1	N2	87.10(5)	O3A	Cl1	O5A	109.8(3)	
S3	Fe1	O1	91.73(5)	O3A	Cl1	O5B	90.3(6)	
S3	Fe1	N1	129.87(5)	O3B	Cl1	O4A	81.1(5)	
S3	Fe1	N2	150.97(5)	O3B	Cl1	O4B	110.9(8)	

APÈNDIX II: Dades Estructurals

O1	Fe1	N1	115.74(7)	O3B	Cl1	O5A	111.2(5)
O1	Fe1	N2	89.02(7)	O3B	Cl1	O5B	109.6(7)
N1	Fe1	N2	74.67(7)	O4A	Cl1	O4B	39.1(7)
Fe1	S4	C1	91.35(9)	O4A	Cl1	O5A	107.5(3)
Fe1	S4	C18	107.09(9)	O4A	Cl1	O5B	144.2(6)
C1	S4	C18	100.7(1)	O4B	Cl1	O5A	73.5(7)
Fe1	S1	C12	93.83(8)	O4B	Cl1	O5B	107.8(9)
Fe1	S1	C13	105.38(8)	O5A	Cl1	O5B	36.7(6)
C12	S1	C13	103.8(1)	Cl1	O3A	O3B	71(1)
Fe1	S2	C14	102.72(8)	Cl1	O3B	O3A	78(1)
Fe1	S2	C15	106.45(8)	Cl1	O4A	O4B	68(1)
C14	S2	C15	105.2(1)	Cl1	O4B	O4A	73(1)
Fe1	S3	C16	105.25(8)	Cl1	O4B	O5A	54.3(6)
Fe1	S3	C17	107.09(9)	O4A	O4B	O5A	120(1)
C16	S3	C17	100.5(1)	Cl1	O5A	O4B	52.2(6)
Fe1	N1	C2	124.6(2)	Cl1	O5A	O5B	74(1)
Fe1	N1	C6	116.0(1)	O4B	O5A	O5B	123(1)
C2	N1	C6	118.5(2)	Cl1	O5B	O5A	69.2(9)
Fe1	N2	C7	116.7(1)	O6	Cl2	O7	109.6(2)
Fe1	N2	C11	124.9(2)	O6	Cl2	O8A	98.3(5)
C7	N2	C11	118.3(2)	O6	Cl2	O8B	112.3(7)
S4	C1	C2	110.6(2)	O6	Cl2	O9A	120.6(7)
N1	C2	C1	118.2(2)	O6	Cl2	O9B	103.3(5)
N1	C2	C3	121.8(2)	O7	Cl2	O8A	99.4(5)
C1	C2	C3	120.0(2)	O7	Cl2	O8B	119.7(7)
C2	C3	C4	119.5(2)	O7	Cl2	O9A	112.5(7)
C3	C4	C5	119.4(2)	O7	Cl2	O9B	103.6(5)
C4	C5	C6	118.8(2)	O8A	Cl2	O8B	34.2(8)
N1	C6	C5	121.9(2)	O8A	Cl2	O9A	113.5(9)
N1	C6	C7	116.1(2)	O8A	Cl2	O9B	140.6(6)
C5	C6	C7	122.0(2)	O8B	Cl2	O9A	80(1)
N2	C7	C6	115.4(2)	O8B	Cl2	O9B	106.5(8)
N2	C7	C8	122.1(2)	O9A	Cl2	O9B	27.4(9)
C6	C7	C8	122.5(2)	Cl2	O8A	O8B	70(1)
C7	C8	C9	119.2(2)	Cl2	O8B	O8A	76(1)
C8	C9	C10	119.0(2)	Cl2	O8B	O9A	48.2(7)
C9	C10	C11	119.6(2)	O8A	O8B	O9A	124(2)
N2	C11	C10	121.8(2)	Cl2	O9A	O8B	51.9(8)
N2	C11	C12	118.0(2)	Cl2	O9A	O9B	88(2)
C10	C11	C12	120.1(2)	O8B	O9A	O9B	138(2)
S1	C12	C11	115.7(2)	Cl2	O9B	O9A	65(2)
S1	C13	C14	116.0(2)				

Angles de torsió [°] per C<sub>18</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>2</sub> Fe N<sub>2</sub> O<sub>9</sub> S<sub>4</sub>

S1	Fe1	S4	C1	-147.85(9)	C2	N1	C6	C7	177.6(2)
S1	Fe1	S4	C18	-46.2(1)	Fe1	N2	C7	C6	-2.2(3)
S2	Fe1	S4	C1	-37.00(9)	Fe1	N2	C7	C8	177.1(2)
S2	Fe1	S4	C18	64.7(1)	C11	N2	C7	C6	179.3(2)
S3	Fe1	S4	C1	-107.15(9)	C11	N2	C7	C8	-1.4(3)
S3	Fe1	S4	C18	-5.5(1)	Fe1	N2	C11	C10	-177.2(2)
O1	Fe1	S4	C1	158.2(1)	Fe1	N2	C11	C12	1.0(3)
O1	Fe1	S4	C18	-100.1(1)	C7	N2	C11	C10	1.2(3)
N1	Fe1	S4	C1	36.5(1)	C7	N2	C11	C12	179.3(2)
N1	Fe1	S4	C18	138.2(1)	S4	C1	C2	N1	32.5(3)
N2	Fe1	S4	C1	79.3(1)	S4	C1	C2	C3	-148.1(2)
N2	Fe1	S4	C18	-179.0(1)	N1	C2	C3	C4	0.1(4)
S4	Fe1	S1	C12	-122.60(9)	C1	C2	C3	C4	-179.3(2)
S4	Fe1	S1	C13	131.92(9)	C2	C3	C4	C5	-1.3(4)
S2	Fe1	S1	C12	114.29(8)	C3	C4	C5	C6	0.7(4)
S2	Fe1	S1	C13	8.81(8)	C4	C5	C6	N1	1.1(4)
S3	Fe1	S1	C12	-162.76(8)	C4	C5	C6	C7	-178.7(2)
S3	Fe1	S1	C13	91.76(8)	N1	C6	C7	N2	9.5(3)
O1	Fe1	S1	C12	-67.7(1)	N1	C6	C7	C8	-169.7(2)
O1	Fe1	S1	C13	-173.2(1)	C5	C6	C7	N2	-170.6(2)
N1	Fe1	S1	C12	49.8(1)	C5	C6	C7	C8	10.1(4)
N1	Fe1	S1	C13	-55.7(1)	N2	C7	C8	C9	0.2(4)
N2	Fe1	S1	C12	24.69(9)	C6	C7	C8	C9	179.4(2)
N2	Fe1	S1	C13	-80.8(1)	C7	C8	C9	C10	1.2(4)
S4	Fe1	S2	C14	-170.39(8)	C9	C10	C11	N2	0.2(4)
S4	Fe1	S2	C15	-60.05(9)	C9	C10	C11	C12	-177.9(2)
S1	Fe1	S2	C14	-26.31(8)	N2	C11	C12	S1	28.8(3)
S1	Fe1	S2	C15	84.03(9)	C10	C11	C12	S1	-153.1(2)
S3	Fe1	S2	C14	-104.04(8)	S1	C13	C14	S2	-44.9(2)
S3	Fe1	S2	C15	6.29(9)	O4A	Cl1	O3B	O3A	161(1)
O1	Fe1	S2	C14	-31.3(2)	O5B	Cl1	O3B	O3A	-54(1)
O1	Fe1	S2	C15	79.1(2)	O2	Cl1	O4A	O4B	-94(1)
N1	Fe1	S2	C14	124.3(1)	O3A	Cl1	O4A	O4B	150(1)
N1	Fe1	S2	C15	-125.4(1)	O3B	Cl1	O4A	O4B	140(1)
N2	Fe1	S2	C14	49.5(1)	O5A	Cl1	O4A	O4B	30(1)
N2	Fe1	S2	C15	159.8(1)	O5B	Cl1	O4A	O4B	29(2)
S4	Fe1	S3	C16	136.35(9)	O2	Cl1	O4B	O4A	97.3(9)
S4	Fe1	S3	C17	30.02(9)	O2	Cl1	O4B	O5A	-113.0(3)
S1	Fe1	S3	C16	-68.14(8)	O3A	Cl1	O4B	O4A	-49(2)
S1	Fe1	S3	C17	-174.47(9)	O3A	Cl1	O4B	O5A	101(1)
S2	Fe1	S3	C16	13.56(8)	O3B	Cl1	O4B	O4A	-43(1)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S2	Fe1	S3	C17	-92.77(9)	O3B	Cl1	O4B	O5A	106.9(6)
O1	Fe1	S3	C16	-144.2(1)	O4A	Cl1	O4B	O5A	150(1)
O1	Fe1	S3	C17	109.4(1)	O5A	Cl1	O4B	O4A	-150(1)
N1	Fe1	S3	C16	89.5(1)	O5B	Cl1	O4B	O4A	-163(1)
N1	Fe1	S3	C17	-16.8(1)	O5B	Cl1	O4B	O5A	-13.1(8)
N2	Fe1	S3	C16	-53.1(1)	O2	Cl1	O5A	O4B	99.7(7)
N2	Fe1	S3	C17	-159.5(1)	O2	Cl1	O5A	O5B	-59(1)
S4	Fe1	N1	C2	-32.4(2)	O3A	Cl1	O5A	O4B	-139.3(8)
S4	Fe1	N1	C6	158.1(2)	O3A	Cl1	O5A	O5B	62(1)
S1	Fe1	N1	C2	152.6(1)	O3B	Cl1	O5A	O4B	-106.5(9)
S1	Fe1	N1	C6	-17.0(2)	O3B	Cl1	O5A	O5B	95(1)
S2	Fe1	N1	C2	89.5(2)	O4A	Cl1	O5A	O4B	-19.5(8)
S2	Fe1	N1	C6	-80.0(2)	O4A	Cl1	O5A	O5B	-178(1)
S3	Fe1	N1	C2	15.6(2)	O4B	Cl1	O5A	O5B	-159(1)
S3	Fe1	N1	C6	-154.0(1)	O5B	Cl1	O5A	O4B	159(1)
O1	Fe1	N1	C2	-100.9(2)	O2	Cl1	O5B	O5A	129.2(8)
O1	Fe1	N1	C6	89.5(2)	O3A	Cl1	O5B	O5A	-124.0(9)
N2	Fe1	N1	C2	177.8(2)	O3B	Cl1	O5B	O5A	-99(1)
N2	Fe1	N1	C6	8.3(2)	O4A	Cl1	O5B	O5A	3(2)
S4	Fe1	N2	C7	-44.7(2)	O4B	Cl1	O5B	O5A	21(1)
S4	Fe1	N2	C11	133.7(2)	Cl1	O4A	O4B	O5A	-28(1)
S1	Fe1	N2	C7	163.2(2)	Cl1	O4B	O5A	O5B	24(1)
S1	Fe1	N2	C11	-18.4(2)	O4A	O4B	O5A	Cl1	34(1)
S2	Fe1	N2	C7	82.9(2)	O4A	O4B	O5A	O5B	58(2)
S2	Fe1	N2	C11	-98.7(2)	O4B	O5A	O5B	Cl1	-20(1)
S3	Fe1	N2	C7	148.1(1)	O6	Cl2	O8A	O8B	-118(1)
S3	Fe1	N2	C11	-33.5(2)	O7	Cl2	O8A	O8B	130(1)
O1	Fe1	N2	C7	-120.1(2)	O9A	Cl2	O8A	O8B	11(2)
O1	Fe1	N2	C11	58.3(2)	O9B	Cl2	O8A	O8B	5(2)
N1	Fe1	N2	C7	-3.0(2)	O6	Cl2	O8B	O8A	71(1)
N1	Fe1	N2	C11	175.4(2)	O6	Cl2	O8B	O9A	-119.1(8)
Fe1	S4	C1	C2	-45.6(2)	O7	Cl2	O8B	O8A	-60(1)
C18	S4	C1	C2	-153.2(2)	O7	Cl2	O8B	O9A	110.2(8)
Fe1	S4	C18	C17	-26.1(2)	O8A	Cl2	O8B	O9A	170(2)
C1	S4	C18	C17	68.7(2)	O9A	Cl2	O8B	O8A	-170(2)
Fe1	S1	C12	C11	-34.9(2)	O9B	Cl2	O8B	O8A	-177(1)
C13	S1	C12	C11	72.0(2)	O9B	Cl2	O8B	O9A	-6.6(9)
Fe1	S1	C13	C14	15.6(2)	O6	Cl2	O9A	O8B	110.1(8)
C12	S1	C13	C14	-82.4(2)	O6	Cl2	O9A	O9B	-56(2)
Fe1	S2	C14	C13	48.5(2)	O7	Cl2	O9A	O8B	-118.0(7)
C15	S2	C14	C13	-62.8(2)	O7	Cl2	O9A	O9B	76(2)
Fe1	S2	C15	C16	-31.6(2)	O8A	Cl2	O9A	O8B	-6.1(9)
C14	S2	C15	C16	77.0(2)	O8A	Cl2	O9A	O9B	-172(2)

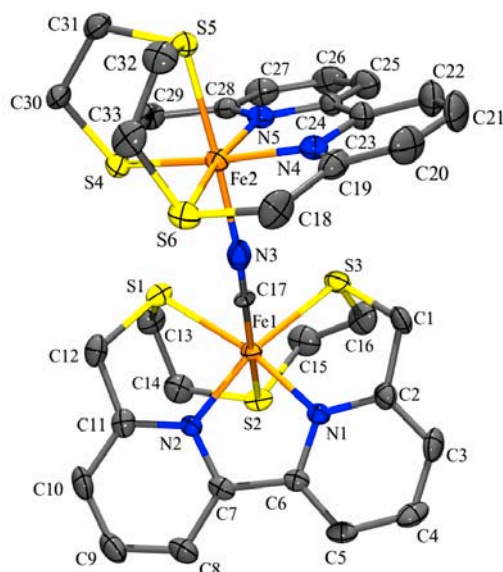
*APÈNDIX II: Dades Estructurals*

Fe1	S3	C16	C15	-37.2(2)	08B	Cl2	09A	09B	-166(2)
C17	S3	C16	C15	73.9(2)	09B	Cl2	09A	08B	166(2)
Fe1	S3	C17	C18	-58.4(2)	O6	Cl2	09B	09A	133(2)
C16	S3	C17	C18	-168.1(2)	O7	Cl2	09B	09A	-113(2)
Fe1	N1	C2	C1	11.8(3)	O8A	Cl2	09B	09A	11(2)
Fe1	N1	C2	C3	-167.7(2)	O8B	Cl2	09B	09A	14(2)
C6	N1	C2	C1	-178.9(2)	Cl2	O8A	O8B	09A	-9(1)
C6	N1	C2	C3	1.6(3)	Cl2	O8B	09A	09B	21(3)
Fe1	N1	C6	C5	168.0(2)	O8A	O8B	09A	Cl2	12(2)
Fe1	N1	C6	C7	-12.2(3)	O8A	O8B	09A	09B	33(4)
C2	N1	C6	C5	-2.2(3)	O8B	09A	09B	Cl2	-16(2)

### 3 Estructura cristal·lina del complex $[\{\text{Fe}(\text{L1})\}(\mu\text{-CN})](\text{ClO}_4)_3$

Paràmetres cristal·logràfics:  $[\{\text{Fe}(\text{L1})\}_2(\mu\text{-CN})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{CHCl}_3$

Fórmula empírica	$\text{C}_{34} \text{H}_{37} \text{Cl}_6 \text{Fe}_2 \text{N}_5 \text{O}_{12} \text{S}_6$
Pes molecular	1224.45 g/mol
Temperatura	173(2)K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P21/n
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 10.9152(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 23.8323(4) Å	$\beta = 90.5280(10)^\circ$
c = 17.4229(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volum	4530.68(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densitat (calc.)	1.795 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.22 x 0.16 x 0.14 mm
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0891



Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics per  $C_{34}H_{37}Cl_6Fe_2N_5O_{12}S_6$

	X	Y	Z	U(eq)
Fe1	0.75897(5)	0.32753(2)	0.16152(3)	0.0178
Fe2	0.81669(5)	0.13103(2)	0.22444(3)	0.0198
S1	0.93517(10)	0.30542(4)	0.10310(6)	0.0262
S2	0.74978(11)	0.40739(4)	0.09158(6)	0.0257
S3	0.60751(10)	0.29158(4)	0.08587(6)	0.0285
S4	0.99531(10)	0.15848(4)	0.17608(6)	0.0243
S5	0.87380(10)	0.04072(4)	0.21228(6)	0.0246
S6	0.85740(11)	0.12747(4)	0.35096(6)	0.0282
N1	0.6319(3)	0.35182(12)	0.22758(18)	0.0193
N2	0.8602(3)	0.36552(12)	0.23658(17)	0.0181
N3	0.7776(3)	0.21049(16)	0.22820(19)	0.0314
N4	0.6527(3)	0.10789(13)	0.24656(19)	0.0239
N5	0.7509(3)	0.13167(13)	0.12116(19)	0.0234
C1	0.4900(4)	0.29255(17)	0.1575(2)	0.0298
C2	0.5141(4)	0.33493(16)	0.2204(2)	0.0247
C3	0.4270(4)	0.35427(17)	0.2695(3)	0.0306
C4	0.4610(4)	0.39054(16)	0.3278(3)	0.0308
C5	0.5827(4)	0.40638(15)	0.3377(2)	0.0257
C6	0.6669(4)	0.38642(15)	0.2861(2)	0.0200
C7	0.7997(4)	0.39671(16)	0.2889(2)	0.0214
C8	0.8621(4)	0.43192(17)	0.3390(2)	0.0305
C9	0.9879(4)	0.43480(18)	0.3364(3)	0.0346
C10	1.0500(4)	0.40180(18)	0.2849(3)	0.0335
C11	0.9828(4)	0.36674(16)	0.2360(2)	0.0240
C12	1.0400(4)	0.32596(18)	0.1810(2)	0.0297
C13	0.9607(4)	0.36111(17)	0.0345(2)	0.0332
C14	0.9049(4)	0.41643(18)	0.0588(3)	0.0356
C15	0.6685(5)	0.3866(2)	0.0051(3)	0.0409
C16	0.5582(4)	0.35163(19)	0.0269(3)	0.0392
C17	0.7685(3)	0.25696(15)	0.2107(2)	0.0134
C18	0.7058(4)	0.1059(2)	0.3828(3)	0.0378
C19	0.6168(4)	0.09337(17)	0.3172(3)	0.0305
C20	0.5007(5)	0.0711(2)	0.3271(3)	0.0423
C21	0.4202(5)	0.0655(2)	0.2648(3)	0.0464
C22	0.4580(4)	0.08252(19)	0.1929(3)	0.0404
C23	0.5742(4)	0.10285(17)	0.1848(2)	0.0281
C24	0.6288(4)	0.12087(16)	0.1125(2)	0.0251
C25	0.5689(5)	0.12822(19)	0.0428(3)	0.0386



APÈNDIX II: Dades Estructurals

C26	0.6352(5)	0.14848(19)	-0.0186(3)	0.0396
C27	0.7584(5)	0.15875(17)	-0.0102(2)	0.0327
C28	0.8166(4)	0.14834(16)	0.0608(2)	0.0257
C29	0.9515(4)	0.15419(17)	0.0734(2)	0.0276
C30	1.0934(4)	0.09803(15)	0.1872(3)	0.0273
C31	1.0264(4)	0.04302(17)	0.1732(2)	0.0287
C32	0.9005(4)	0.01755(17)	0.3100(2)	0.0331
C33	0.9441(4)	0.06285(17)	0.3641(2)	0.0328
Cl1	0.24052(12)	0.21788(5)	0.32874(7)	0.0395
O1	0.2902(4)	0.21186(17)	0.2543(2)	0.0755
O2	0.1783(4)	0.27029(15)	0.3311(2)	0.0704
O3	0.1570(4)	0.17305(16)	0.3411(2)	0.0702
O4	0.3331(4)	0.21738(16)	0.3883(2)	0.0736
Cl2	0.77771(10)	0.04615(4)	0.59526(6)	0.0318
O5	0.8801(3)	0.02897(14)	0.5516(2)	0.0582
O6	0.6676(3)	0.02376(15)	0.5624(2)	0.0661
O7	0.7959(4)	0.02734(18)	0.6719(2)	0.0746
O8	0.7709(3)	0.10642(13)	0.5934(2)	0.0619
Cl4	0.10833(12)	0.23632(5)	-0.08158(7)	0.0458
Cl5	0.24913(13)	0.21561(6)	0.06015(7)	0.0515
Cl6	0.37181(12)	0.22309(5)	-0.08527(8)	0.0511
C34	0.2379(4)	0.2022(2)	-0.0393(3)	0.0377
Cl3	0.24457(13)	0.00930(5)	0.02585(7)	0.0446
O9	0.2488(3)	-0.00990(13)	0.10203(17)	0.0450
O10A	0.221(2)	0.0660(5)	0.0195(12)	0.0737
O10B	0.2218(16)	0.0705(5)	0.0262(12)	0.0478
O11A	0.3225(14)	-0.0148(4)	-0.0226(7)	0.0870
O11B	0.3821(8)	0.0088(4)	0.0062(5)	0.0581
O12A	0.1183(10)	-0.0185(5)	0.0027(6)	0.0975
O12B	0.1858(11)	-0.0168(3)	-0.0313(5)	0.0512

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per C<sub>34</sub> H<sub>37</sub> Cl<sub>6</sub> Fe<sub>2</sub> N<sub>5</sub> O<sub>12</sub> S<sub>6</sub>

Fe1 S1	2.262(1)	N2 C11	1.339(5)	C26 C27	1.371(8)
Fe1 S2	2.261(1)	N3 C17	1.152(5)	C27 C28	1.398(5)
Fe1 S3	2.256(1)	N4 C19	1.347(6)	C28 C29	1.489(6)
Fe1 N1	1.915(3)	N4 C23	1.363(5)	C30 C31	1.518(6)
Fe1 N2	1.917(3)	N5 C24	1.362(5)	C32 C33	1.502(5)
Fe1 C17	1.889(4)	N5 C28	1.348(5)	Cl1 O1	1.426(4)
Fe2 S4	2.242(1)	C1 C2	1.508(5)	Cl1 O2	1.423(4)
Fe2 S5	2.252(1)	C2 C3	1.375(6)	Cl1 O3	1.425(4)
Fe2 S6	2.239(1)	C3 C4	1.377(7)	Cl1 O4	1.429(4)
Fe2 N3	1.943(4)	C4 C5	1.387(6)	Cl2 O5	1.429(4)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

Fe2	N4	1.922(3)	C5	C6	1.387(6)	Cl2	O6	1.421(3)
Fe2	N5	1.920(3)	C6	C7	1.470(6)	Cl2	O7	1.417(4)
S1	C12	1.819(4)	C7	C8	1.378(5)	Cl2	O8	1.439(3)
S1	C13	1.813(4)	C8	C9	1.377(6)	Cl4	C34	1.774(5)
S2	C14	1.814(5)	C9	C10	1.384(7)	Cl5	C34	1.763(5)
S2	C15	1.798(5)	C10	C11	1.389(6)	Cl6	C34	1.757(5)
S3	C1	1.813(4)	C11	C12	1.511(6)	Cl3	O9	1.404(3)
S3	C16	1.834(5)	C13	C14	1.517(6)	Cl3	O10A	1.38(1)
S4	C29	1.842(4)	C15	C16	1.521(7)	Cl3	O10B	1.48(1)
S4	C30	1.802(4)	C18	C19	1.510(7)	Cl3	O11A	1.34(1)
S5	C31	1.817(4)	C19	C20	1.389(7)	Cl3	O11B	1.549(9)
S5	C32	1.806(4)	C20	C21	1.385(7)	Cl3	O12A	1.57(1)
S6	C18	1.833(5)	C21	C22	1.390(7)	Cl3	O12B	1.325(9)
S6	C33	1.819(4)	C22	C23	1.369(6)	O11A	O11B	0.99(2)
N1	C2	1.350(5)	C23	C24	1.472(5)	O11A	O12B	1.50(2)
N1	C6	1.358(5)	C24	C25	1.375(6)	O12A	O12B	0.96(2)
N2	C7	1.361(5)	C25	C26	1.394(7)			
S1	Fe1	S2	88.83(4)	N2	C11	C10	121.3(4)	
S1	Fe1	S3	105.50(4)	N2	C11	C12	114.9(3)	
S1	Fe1	N1	168.2(1)	C10	C11	C12	123.7(4)	
S1	Fe1	N2	86.3(1)	S1	C12	C11	112.6(3)	
S1	Fe1	C17	87.7(1)	S1	C13	C14	112.5(3)	
S2	Fe1	S3	89.06(4)	S2	C14	C13	111.7(3)	
S2	Fe1	N1	92.7(1)	S2	C15	C16	108.5(3)	
S2	Fe1	N2	89.2(1)	S3	C16	C15	110.2(3)	
S2	Fe1	C17	174.3(1)	Fe1	C17	N3	168.2(3)	
S3	Fe1	N1	86.3(1)	S6	C18	C19	113.2(3)	
S3	Fe1	N2	168.0(1)	N4	C19	C18	116.4(4)	
S3	Fe1	C17	87.6(1)	N4	C19	C20	120.0(4)	
N1	Fe1	N2	82.0(1)	C18	C19	C20	123.5(4)	
N1	Fe1	C17	91.6(1)	C19	C20	C21	120.1(5)	
N2	Fe1	C17	95.0(1)	C20	C21	C22	118.8(5)	
S4	Fe2	S5	89.88(4)	C21	C22	C23	119.6(4)	
S4	Fe2	S6	103.26(4)	N4	C23	C22	121.0(4)	
S4	Fe2	N3	85.5(1)	N4	C23	C24	112.9(3)	
S4	Fe2	N4	169.4(1)	C22	C23	C24	126.1(4)	
S4	Fe2	N5	87.3(1)	N5	C24	C23	112.2(3)	
S5	Fe2	S6	90.47(4)	N5	C24	C25	121.0(4)	
S5	Fe2	N3	175.1(1)	C23	C24	C25	126.8(4)	
S5	Fe2	N4	90.4(1)	C24	C25	C26	118.5(4)	
S5	Fe2	N5	91.0(1)	C25	C26	C27	120.5(5)	
S6	Fe2	N3	92.4(1)	C26	C27	C28	119.0(4)	

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S6	Fe2	N4	87.3(1)	N5	C28	C27	120.3(4)
S6	Fe2	N5	169.4(1)	N5	C28	C29	117.2(3)
N3	Fe2	N4	93.8(1)	C27	C28	C29	122.6(4)
N3	Fe2	N5	87.0(1)	S4	C29	C28	112.2(3)
N4	Fe2	N5	82.1(1)	S4	C30	C31	113.0(3)
Fe1	S1	C12	97.3(1)	S5	C31	C30	114.1(3)
Fe1	S1	C13	105.9(1)	S5	C32	C33	114.3(3)
C12	S1	C13	101.0(2)	S6	C33	C32	112.0(3)
Fe1	S2	C14	104.0(2)	O1	Cl1	O2	107.9(2)
Fe1	S2	C15	103.5(2)	O1	Cl1	O3	108.8(2)
C14	S2	C15	102.3(2)	O1	Cl1	O4	112.4(2)
Fe1	S3	C1	96.5(1)	O2	Cl1	O3	110.3(2)
Fe1	S3	C16	103.3(2)	O2	Cl1	O4	108.4(2)
C1	S3	C16	100.0(2)	O3	Cl1	O4	109.1(2)
Fe2	S4	C29	98.2(1)	O5	Cl2	O6	110.1(2)
Fe2	S4	C30	104.3(1)	O5	Cl2	O7	108.6(2)
C29	S4	C30	101.4(2)	O5	Cl2	O8	108.4(2)
Fe2	S5	C31	105.4(1)	O6	Cl2	O7	110.9(2)
Fe2	S5	C32	104.0(1)	O6	Cl2	O8	108.9(2)
C31	S5	C32	103.6(2)	O7	Cl2	O8	110.0(2)
Fe2	S6	C18	98.7(2)	Cl4	C34	Cl5	111.0(3)
Fe2	S6	C33	104.2(1)	Cl4	C34	Cl6	110.1(3)
C18	S6	C33	101.3(2)	Cl5	C34	Cl6	111.1(3)
Fe1	N1	C2	123.9(3)	O9	Cl3	O10A	113.4(8)
Fe1	N1	C6	116.2(2)	O9	Cl3	O10B	108.6(7)
C2	N1	C6	119.9(3)	O9	Cl3	O11A	116.7(5)
Fe1	N2	C7	115.7(2)	O9	Cl3	O11B	101.5(4)
Fe1	N2	C11	124.3(3)	O9	Cl3	O12A	96.4(4)
C7	N2	C11	119.7(3)	O9	Cl3	O12B	124.1(4)
Fe2	N3	C17	161.0(3)	O10A	Cl3	O10B	5(1)
Fe2	N4	C19	123.5(3)	O10A	Cl3	O11A	119.2(9)
Fe2	N4	C23	115.9(3)	O10A	Cl3	O11B	99.8(8)
C19	N4	C23	120.4(3)	O10A	Cl3	O12A	103.4(9)
Fe2	N5	C24	116.3(3)	O10A	Cl3	O12B	108.3(9)
Fe2	N5	C28	122.7(3)	O10B	Cl3	O11A	122.2(8)
C24	N5	C28	120.6(3)	O10B	Cl3	O11B	99.9(7)
S3	C1	C2	113.3(3)	O10B	Cl3	O12A	105.7(8)
N1	C2	C1	114.5(3)	O10B	Cl3	O12B	112.8(8)
N1	C2	C3	121.0(4)	O11A	Cl3	O11B	39.1(6)
C1	C2	C3	124.5(4)	O11A	Cl3	O12A	102.9(7)
C2	C3	C4	119.5(4)	O11A	Cl3	O12B	68.2(7)
C3	C4	C5	120.1(4)	O11B	Cl3	O12A	142.0(5)
C4	C5	C6	118.4(4)	O11B	Cl3	O12B	106.4(5)

N1	C6	C5	121.1(3)	O12A	Cl3	O12B	37.4(6)
N1	C6	C7	112.6(3)	Cl3	O11A	O11B	82(1)
C5	C6	C7	126.3(3)	Cl3	O11A	O12B	55.3(6)
N2	C7	C6	112.5(3)	O11B	O11A	O12B	135(1)
N2	C7	C8	121.1(4)	Cl3	O11B	O11A	59.1(8)
C6	C7	C8	126.4(4)	Cl3	O12A	O12B	57.2(8)
C7	C8	C9	119.1(4)	Cl3	O12B	O11A	56.5(6)
C8	C9	C10	119.9(4)	Cl3	O12B	O12A	85.4(9)
C9	C10	C11	118.7(4)	O11A	O12B	O12A	136(1)

Angles de torsió (°) per C<sub>34</sub> H<sub>37</sub> Cl<sub>6</sub> Fe<sub>2</sub> N<sub>5</sub> O<sub>12</sub> S<sub>6</sub>

S2	Fe1	S1	C12	101.4(1)	C30	S4	C29	C28	119.6(3)
S2	Fe1	S1	C13	-2.2(1)	Fe2	S4	C30	C31	37.5(3)
S3	Fe1	S1	C12	-169.9(1)	C29	S4	C30	C31	-64.2(3)
S3	Fe1	S1	C13	86.5(1)	Fe2	S5	C31	C30	22.1(3)
N1	Fe1	S1	C12	3.8(5)	C32	S5	C31	C30	-86.9(3)
N1	Fe1	S1	C13	-99.8(5)	Fe2	S5	C32	C33	-30.5(3)
N2	Fe1	S1	C12	12.1(2)	C31	S5	C32	C33	79.5(3)
N2	Fe1	S1	C13	-91.5(2)	Fe2	S6	C18	C19	5.4(3)
C17	Fe1	S1	C12	-83.1(2)	C33	S6	C18	C19	-101.1(3)
C17	Fe1	S1	C13	173.3(2)	Fe2	S6	C33	C32	-35.3(3)
S1	Fe1	S2	C14	-18.3(2)	C18	S6	C33	C32	66.8(3)
S1	Fe1	S2	C15	88.2(2)	Fe1	N1	C2	C1	2.7(5)
S3	Fe1	S2	C14	-123.9(2)	Fe1	N1	C2	C3	-179.6(3)
S3	Fe1	S2	C15	-17.3(2)	C6	N1	C2	C1	-174.7(3)
N1	Fe1	S2	C14	149.9(2)	C6	N1	C2	C3	3.0(6)
N1	Fe1	S2	C15	-103.5(2)	Fe1	N1	C6	C5	-179.7(3)
N2	Fe1	S2	C14	68.0(2)	Fe1	N1	C6	C7	-2.4(4)
N2	Fe1	S2	C15	174.5(2)	C2	N1	C6	C5	-2.1(5)
C17	Fe1	S2	C14	-70(1)	C2	N1	C6	C7	175.2(3)
C17	Fe1	S2	C15	36(1)	Fe1	N2	C7	C6	10.9(4)
S1	Fe1	S3	C1	161.5(1)	Fe1	N2	C7	C8	-171.1(3)
S1	Fe1	S3	C16	-96.6(2)	C11	N2	C7	C6	-174.7(3)
S2	Fe1	S3	C1	-110.0(1)	C11	N2	C7	C8	3.4(6)
S2	Fe1	S3	C16	-8.1(2)	Fe1	N2	C11	C10	170.1(3)
N1	Fe1	S3	C1	-17.3(2)	Fe1	N2	C11	C12	-12.1(5)
N1	Fe1	S3	C16	84.6(2)	C7	N2	C11	C10	-3.8(6)
N2	Fe1	S3	C1	-28.2(5)	C7	N2	C11	C12	173.9(3)
N2	Fe1	S3	C16	73.7(5)	Fe2	N3	C17	Fe1	17(2)
C17	Fe1	S3	C1	74.5(2)	Fe2	N4	C19	C18	10.7(5)
C17	Fe1	S3	C16	176.4(2)	Fe2	N4	C19	C20	-172.7(3)
S1	Fe1	N1	C2	-162.6(4)	C23	N4	C19	C18	-174.1(4)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S1	Fe1	N1	C6	14.9(7)	C23	N4	C19	C20	2.4(6)
S2	Fe1	N1	C2	100.2(3)	Fe2	N4	C23	C22	174.9(3)
S2	Fe1	N1	C6	-82.3(3)	Fe2	N4	C23	C24	-4.7(4)
S3	Fe1	N1	C2	11.3(3)	C19	N4	C23	C22	-0.6(6)
S3	Fe1	N1	C6	-171.2(3)	C19	N4	C23	C24	179.7(4)
N2	Fe1	N1	C2	-171.0(3)	Fe2	N5	C24	C23	-8.1(4)
N2	Fe1	N1	C6	6.5(3)	Fe2	N5	C24	C25	170.5(3)
C17	Fe1	N1	C2	-76.2(3)	C28	N5	C24	C23	179.6(3)
C17	Fe1	N1	C6	101.3(3)	C28	N5	C24	C25	-1.9(6)
S1	Fe1	N2	C7	172.0(3)	Fe2	N5	C28	C27	-167.2(3)
S1	Fe1	N2	C11	-2.2(3)	Fe2	N5	C28	C29	13.6(5)
S2	Fe1	N2	C7	83.1(3)	C24	N5	C28	C27	4.7(6)
S2	Fe1	N2	C11	-91.1(3)	C24	N5	C28	C29	-174.5(3)
S3	Fe1	N2	C7	1.3(7)	S3	C1	C2	N1	-19.9(4)
S3	Fe1	N2	C11	-172.8(3)	S3	C1	C2	C3	162.4(3)
N1	Fe1	N2	C7	-9.7(3)	N1	C2	C3	C4	-1.3(6)
N1	Fe1	N2	C11	176.1(3)	C1	C2	C3	C4	176.2(4)
C17	Fe1	N2	C7	-100.7(3)	C2	C3	C4	C5	-1.4(7)
C17	Fe1	N2	C11	85.2(3)	C3	C4	C5	C6	2.3(6)
S1	Fe1	C17	N3	-49(2)	C4	C5	C6	N1	-0.6(6)
S2	Fe1	C17	N3	3(3)	C4	C5	C6	C7	-177.5(4)
S3	Fe1	C17	N3	57(2)	N1	C6	C7	N2	-5.4(5)
N1	Fe1	C17	N3	143(2)	N1	C6	C7	C8	176.6(4)
N2	Fe1	C17	N3	-135(2)	C5	C6	C7	N2	171.7(4)
S5	Fe2	S4	C29	85.4(1)	C5	C6	C7	C8	-6.2(7)
S5	Fe2	S4	C30	-18.6(2)	N2	C7	C8	C9	-0.9(6)
S6	Fe2	S4	C29	175.9(1)	C6	C7	C8	C9	176.9(4)
S6	Fe2	S4	C30	71.8(2)	C7	C8	C9	C10	-1.2(6)
N3	Fe2	S4	C29	-92.7(2)	C8	C9	C10	C11	0.8(7)
N3	Fe2	S4	C30	163.2(2)	C9	C10	C11	N2	1.8(6)
N4	Fe2	S4	C29	-5.9(6)	C9	C10	C11	C12	-175.8(4)
N4	Fe2	S4	C30	-109.9(6)	N2	C11	C12	S1	23.1(4)
N5	Fe2	S4	C29	-5.5(2)	C10	C11	C12	S1	-159.2(3)
N5	Fe2	S4	C30	-109.6(2)	S1	C13	C14	S2	-45.9(4)
S4	Fe2	S5	C31	0.8(1)	S2	C15	C16	S3	-56.2(4)
S4	Fe2	S5	C32	109.5(1)	S6	C18	C19	N4	-10.1(5)
S6	Fe2	S5	C31	-102.5(1)	S6	C18	C19	C20	173.5(4)
S6	Fe2	S5	C32	6.2(1)	N4	C19	C20	C21	-2.1(7)
N3	Fe2	S5	C31	23(1)	C18	C19	C20	C21	174.1(5)
N3	Fe2	S5	C32	132(1)	C19	C20	C21	C22	0.0(8)
N4	Fe2	S5	C31	170.2(2)	C20	C21	C22	C23	1.8(7)
N4	Fe2	S5	C32	-81.1(2)	C21	C22	C23	N4	-1.5(7)
N5	Fe2	S5	C31	88.1(2)	C21	C22	C23	C24	178.1(4)

N5	Fe2	S5	C32	-163.2(2)	N4	C23	C24	N5	8.1(5)
S4	Fe2	S6	C18	179.2(2)	N4	C23	C24	C25	-170.3(4)
S4	Fe2	S6	C33	-76.7(1)	C22	C23	C24	N5	-171.5(4)
S5	Fe2	S6	C18	-90.8(2)	C22	C23	C24	C25	10.1(7)
S5	Fe2	S6	C33	13.3(1)	N5	C24	C25	C26	-1.7(7)
N3	Fe2	S6	C18	93.3(2)	C23	C24	C25	C26	176.6(4)
N3	Fe2	S6	C33	-162.7(2)	C24	C25	C26	C27	2.5(7)
N4	Fe2	S6	C18	-0.5(2)	C25	C26	C27	C28	0.3(7)
N4	Fe2	S6	C33	103.6(2)	C26	C27	C28	N5	-3.9(6)
N5	Fe2	S6	C18	7.0(6)	C26	C27	C28	C29	175.3(4)
N5	Fe2	S6	C33	111.1(6)	N5	C28	C29	S4	-17.8(4)
S4	Fe2	N3	C17	43(1)	C27	C28	C29	S4	163.0(3)
S5	Fe2	N3	C17	21(2)	S4	C30	C31	S5	-40.1(4)
S6	Fe2	N3	C17	146(1)	S5	C32	C33	S6	44.5(4)
N4	Fe2	N3	C17	-126(1)	O9	Cl3	O11A	O11B	-74.6(9)
N5	Fe2	N3	C17	-44(1)	O9	Cl3	O11A	O12B	118.3(5)
S4	Fe2	N4	C19	176.1(4)	O10A	Cl3	O11A	O11B	68(1)
S4	Fe2	N4	C23	0.7(8)	O10A	Cl3	O11A	O12B	-99(1)
S5	Fe2	N4	C19	84.8(3)	O10B	Cl3	O11A	O11B	63(1)
S5	Fe2	N4	C23	-90.5(3)	O10B	Cl3	O11A	O12B	-104(1)
S6	Fe2	N4	C19	-5.6(3)	O11B	Cl3	O11A	O12B	-167(1)
S6	Fe2	N4	C23	179.0(3)	O12A	Cl3	O11A	O11B	-178.7(9)
N3	Fe2	N4	C19	-97.8(3)	O12A	Cl3	O11A	O12B	14.2(7)
N3	Fe2	N4	C23	86.8(3)	O12B	Cl3	O11A	O11B	167(1)
N5	Fe2	N4	C19	175.8(3)	O9	Cl3	O11B	O11A	118.5(9)
N5	Fe2	N4	C23	0.4(3)	O10A	Cl3	O11B	O11A	-125(1)
S4	Fe2	N5	C24	-175.4(3)	O10B	Cl3	O11B	O11A	-130(1)
S4	Fe2	N5	C28	-3.2(3)	O12A	Cl3	O11B	O11A	2(1)
S5	Fe2	N5	C24	94.7(3)	O12B	Cl3	O11B	O11A	-13(1)
S5	Fe2	N5	C28	-93.0(3)	O9	Cl3	O12A	O12B	-141.4(8)
S6	Fe2	N5	C24	-3.0(8)	O10A	Cl3	O12A	O12B	103(1)
S6	Fe2	N5	C28	169.2(4)	O10B	Cl3	O12A	O12B	107(1)
N3	Fe2	N5	C24	-89.8(3)	O11A	Cl3	O12A	O12B	-22(1)
N3	Fe2	N5	C28	82.5(3)	O11B	Cl3	O12A	O12B	-23(1)
N4	Fe2	N5	C24	4.5(3)	O9	Cl3	O12B	O11A	-108.3(7)
N4	Fe2	N5	C28	176.7(3)	O9	Cl3	O12B	O12A	48(1)
Fe1	S1	C12	C11	-21.1(3)	O10A	Cl3	O12B	O11A	115(1)
C13	S1	C12	C11	86.7(3)	O10A	Cl3	O12B	O12A	-88(1)
Fe1	S1	C13	C14	28.0(3)	O10B	Cl3	O12B	O11A	117.1(9)
C12	S1	C13	C14	-73.0(3)	O10B	Cl3	O12B	O12A	-86(1)
Fe1	S2	C14	C13	40.8(3)	O11A	Cl3	O12B	O12A	157(1)
C15	S2	C14	C13	-66.7(4)	O11B	Cl3	O12B	O11A	8.5(7)
Fe1	S2	C15	C16	45.5(3)	O11B	Cl3	O12B	O12A	165.2(9)

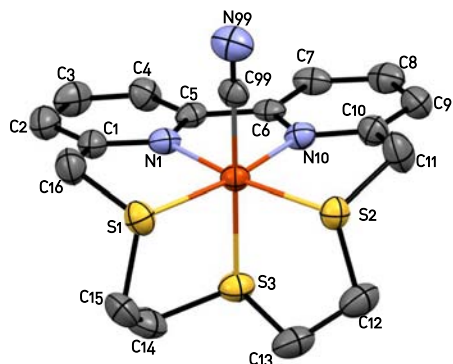
*APÈNDIX II: Dades Estructurals*

C14	S2	C15	C16	153.3(3)	O12A	Cl3	O12B	O11A	-157(1)
Fe1	S3	C1	C2	23.8(3)	O12B	O11A	O11B	Cl3	15(1)
C16	S3	C1	C2	-81.0(3)	Cl3	O11A	O12B	O12A	-34(2)
Fe1	S3	C16	C15	38.5(3)	O11B	O11A	O12B	Cl3	-18(2)
C1	S3	C16	C15	137.8(3)	O11B	O11A	O12B	O12A	-53(3)
Fe2	S4	C29	C28	13.1(3)	Cl3	O12A	O12B	O11A	28(1)

## 4 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L}1)](\text{ClO}_4)$ (C4)

Paràmetres cristal·logràfics:  $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{L}1)](\text{ClO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Fórmula empírica	$\text{C}_{19} \text{H}_{21} \text{Cl} \text{Fe} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{S}_3$
Pes molecular	556.90 g/mol
Temperatura	293(2)K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P-1
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 7.9514(10) Å	$\alpha = 101.961(10)^\circ$
b = 12.0267(17) Å	$\beta = 101.880(10)^\circ$
c = 12.7340(13) Å	$\gamma = 103.049(10)^\circ$
Volum	1119.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densitat (calc.)	1.653 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.27 x 0.22 x 0.14 mm
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1356





APÈNDIX II: Dades Estructurals

Coordenades atòmiques ( $\times 10^4$ ) i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) per  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClFeN}_4\text{O}_4\text{S}_3$

	X	Y	Z	U(eq)
C99	0.1609(9)	-0.0119(6)	0.7733(5)	0.0321
C1	0.1953(9)	0.2659(6)	0.7201(6)	0.0335
C2	0.2191(10)	0.3328(7)	0.6443(7)	0.0447
C3	0.0976(11)	0.2995(7)	0.5410(6)	0.0455
C4	-0.0391(10)	0.2003(6)	0.5124(6)	0.0378
C5	-0.0621(9)	0.1342(6)	0.5864(5)	0.0296
C6	-0.1964(9)	0.0230(6)	0.5670(5)	0.0301
C7	-0.3232(9)	-0.0402(6)	0.4683(5)	0.0342
C8	-0.4378(9)	-0.1474(7)	0.4622(6)	0.0424
C9	-0.4199(10)	-0.1926(6)	0.5557(6)	0.0431
C10	-0.2947(9)	-0.1289(6)	0.6507(6)	0.0357
C11	-0.2518(12)	-0.1737(7)	0.7529(6)	0.0503
C12	-0.3127(11)	-0.0011(7)	0.9172(7)	0.0530
C13	-0.2664(12)	0.1310(8)	0.9481(7)	0.0533
C14	-0.0490(12)	0.3321(7)	0.9073(7)	0.0532
C15	0.1178(11)	0.3262(7)	0.9862(7)	0.0518
C16	0.3201(10)	0.2866(7)	0.8311(6)	0.0452
Fe1	-0.00828(13)	0.07711(8)	0.79173(8)	0.0283
N99	0.2652(9)	-0.0640(6)	0.7668(5)	0.0514
N1	0.0529(7)	0.1690(5)	0.6904(4)	0.0316
N10	-0.1847(7)	-0.0213(5)	0.6585(4)	0.0312
S1	0.2177(2)	0.21646(16)	0.92385(15)	0.0374
S2	-0.1304(2)	-0.05293(15)	0.87710(14)	0.0336
S3	-0.1987(2)	0.18540(16)	0.83490(15)	0.0385
Cl1	-0.2584(3)	-0.50675(18)	0.68757(19)	0.0526
O1	-0.1092(9)	-0.4152(6)	0.7543(7)	0.1000
O2	-0.3953(13)	-0.4653(9)	0.6357(11)	0.1255
O3	-0.2062(19)	-0.5705(15)	0.6038(16)	0.2169
O4	-0.3332(16)	-0.5793(15)	0.7444(13)	0.1863
O2*	-0.369(5)	-0.482(4)	0.757(3)	0.0540
O3*	-0.279(9)	-0.465(5)	0.593(3)	0.1100
O4*	-0.232(6)	-0.6192(18)	0.674(3)	0.0370
C91	0.2622(13)	-0.3601(9)	0.7115(9)	0.0748
C92	0.3064(14)	-0.3837(9)	0.8213(11)	0.0701
N93	0.3371(15)	-0.4012(9)	0.9051(10)	0.1007

\*The rotational disorder of the perchlorate anion around the O1-Cl1 axis has been modelled using partial occupation factors of 0.87(2) for O(2), O(3) and O(4) and 0.13(2) for O(2'), O(3') and O(4').

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClFeN}_4\text{O}_4\text{S}_3$

APÈNDIX II: Dades Estructurals

C99	Fe1	1.920(8)	C10	C11	1.51(1)	Cl1	O1	1.396(6)
C99	N99	1.15(1)	C10	N10	1.360(9)	Cl1	O2	1.40(1)
C1	C2	1.39(1)	C11	S2	1.825(7)	Cl1	O3	1.37(2)
C1	C16	1.49(1)	C12	C13	1.49(1)	Cl1	O4	1.36(2)
C1	N1	1.352(8)	C12	S2	1.83(1)	Cl1	O2'	1.40(4)
C2	C3	1.38(1)	C13	S3	1.83(1)	Cl1	O3'	1.39(5)
C3	C4	1.34(1)	C14	C15	1.52(1)	Cl1	O4'	1.40(3)
C4	C5	1.37(1)	C14	S3	1.818(7)	O2	O2'	1.58(4)
C5	C6	1.449(9)	C15	S1	1.817(9)	O2	O3'	1.16(7)
C5	N1	1.365(7)	C16	S1	1.808(9)	O3	O3'	1.53(7)
C6	C7	1.382(7)	Fe1	N1	1.931(6)	O3	O4'	1.19(4)
C6	N10	1.373(9)	Fe1	N10	1.920(4)	O4	O2'	1.25(5)
C7	C8	1.38(1)	Fe1	S1	2.257(2)	O4	O4'	1.41(5)
C8	C9	1.40(1)	Fe1	S2	2.241(2)	C91	C92	1.47(2)
C9	C10	1.348(8)	Fe1	S3	2.286(2)	C92	N93	1.12(2)

Fe1	C99	N99	177.3(6)	C16	S1	Fe1	97.2(3)
C2	C1	C16	125.8(7)	C11	S2	C12	101.5(4)
C2	C1	N1	118.9(7)	C11	S2	Fe1	97.7(3)
C16	C1	N1	115.2(6)	C12	S2	Fe1	105.1(3)
C1	C2	C3	119.8(8)	C13	S3	C14	102.7(4)
C2	C3	C4	119.9(8)	C13	S3	Fe1	102.2(3)
C3	C4	C5	120.4(7)	C14	S3	Fe1	103.3(3)
C4	C5	C6	127.2(7)	O1	Cl1	O2	112.7(6)
C4	C5	N1	120.2(6)	O1	Cl1	O3	107.9(8)
C6	C5	N1	112.6(6)	O1	Cl1	O4	113.4(8)
C5	C6	C7	126.9(6)	O1	Cl1	O2'	94(2)
C5	C6	N10	113.1(6)	O1	Cl1	O3'	97(2)
C7	C6	N10	120.0(6)	O1	Cl1	O4'	114(2)
C6	C7	C8	119.8(7)	O2	Cl1	O3	106.4(9)
C7	C8	C9	119.2(7)	O2	Cl1	O4	106.1(8)
C8	C9	C10	119.5(7)	O2	Cl1	O2'	68(2)
C9	C10	C11	124.0(7)	O2	Cl1	O3'	49(2)
C9	C10	N10	121.6(7)	O2	Cl1	O4'	133(2)
C11	C10	N10	114.1(6)	O3	Cl1	O4	110(1)
C10	C11	S2	111.8(6)	O3	Cl1	O2'	157(2)
C13	C12	S2	111.2(6)	O3	Cl1	O3'	67(2)
C12	C13	S3	109.4(6)	O3	Cl1	O4'	51(2)
C15	C14	S3	111.7(6)	O4	Cl1	O2'	54(2)
C14	C15	S1	112.9(6)	O4	Cl1	O3'	147(2)
C1	C16	S1	113.4(6)	O4	Cl1	O4'	61(2)
C99	Fe1	N1	94.6(3)	O2'	Cl1	O3'	116(3)
C99	Fe1	N10	93.6(3)	O2'	Cl1	O4'	115(2)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

C99	Fe1	S1	87.0(2)	O3'	Cl1	O4'	116(3)
C99	Fe1	S2	87.7(2)	Cl1	O2	O2'	56(2)
C99	Fe1	S3	173.5(2)	Cl1	O2	O3'	65(3)
N1	Fe1	N10	81.5(2)	O2'	O2	O3'	119(3)
N1	Fe1	S1	86.1(2)	Cl1	O3	O3'	57(2)
N1	Fe1	S2	167.3(2)	Cl1	O3	O4'	65(2)
N1	Fe1	S3	90.1(2)	O3'	O3	O4'	120(3)
N10	Fe1	S1	167.6(2)	Cl1	O4	O2'	65(2)
N10	Fe1	S2	85.9(2)	Cl1	O4	O4'	61(2)
N10	Fe1	S3	91.6(2)	O2'	O4	O4'	126(3)
S1	Fe1	S2	106.45(8)	Cl1	O2'	O2	56(2)
S1	Fe1	S3	88.81(7)	Cl1	O2'	O4	61(2)
S2	Fe1	S3	88.71(7)	O2	O2'	O4	102(3)
C1	N1	C5	120.7(6)	Cl1	O3'	O2	66(3)
C1	N1	Fe1	123.2(5)	Cl1	O3'	O3	56(2)
C5	N1	Fe1	116.0(4)	O2	O3'	O3	110(4)
C6	N10	C10	119.8(6)	Cl1	O4'	O3	63(2)
C6	N10	Fe1	115.9(4)	Cl1	O4'	O4	58(2)
C10	N10	Fe1	124.3(5)	O3	O4'	O4	119(3)
C15	S1	C16	102.4(4)	C91	C92	N93	179(1)
C15	S1	Fe1	106.0(3)				

Angles de torsió (°) per C<sub>19</sub> H<sub>21</sub> Cl Fe N<sub>4</sub> O<sub>4</sub> S<sub>3</sub>

N99	C99	Fe1	N1	126(14)	S1	Fe1	S2	C12	92.8(3)
N99	C99	Fe1	N10	-152(14)	S3	Fe1	S2	C11	108.6(3)
N99	C99	Fe1	S1	41(14)	S3	Fe1	S2	C12	4.4(3)
N99	C99	Fe1	S2	-66(14)	C99	Fe1	S3	C13	-38(2)
N99	C99	Fe1	S3	-9(15)	C99	Fe1	S3	C14	69(2)
C16	C1	C2	C3	176.1(8)	N1	Fe1	S3	C13	-173.4(3)
N1	C1	C2	C3	0(1)	N1	Fe1	S3	C14	-67.0(3)
C2	C1	C16	S1	161.3(7)	N10	Fe1	S3	C13	105.1(4)
N1	C1	C16	S1	-22.6(8)	N10	Fe1	S3	C14	-148.5(3)
C2	C1	N1	C5	3(1)	S1	Fe1	S3	C13	-87.3(3)
C2	C1	N1	Fe1	-174.1(6)	S1	Fe1	S3	C14	19.1(3)
C16	C1	N1	C5	-173.8(6)	S2	Fe1	S3	C13	19.2(3)
C16	C1	N1	Fe1	9.5(9)	S2	Fe1	S3	C14	125.6(3)
C1	C2	C3	C4	-3(1)	O1	Cl1	O2	O2'	-85(2)
C2	C3	C4	C5	2(1)	O1	Cl1	O2	O3'	80(3)
C3	C4	C5	C6	-176.9(7)	O3	Cl1	O2	O2'	157(2)
C3	C4	C5	N1	1(1)	O3	Cl1	O2	O3'	-38(3)
C4	C5	C6	C7	3(1)	O4	Cl1	O2	O2'	39(2)
C4	C5	C6	N10	-179.8(7)	O4	Cl1	O2	O3'	-155(3)
N1	C5	C6	C7	-174.9(7)	O2'	Cl1	O2	O3'	165(4)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

N1	C5	C6	N10	2.6(8)	03'	Cl1	O2	O2'	-165(4)
C4	C5	N1	C1	-3(1)	04'	Cl1	O2	O2'	105(3)
C4	C5	N1	Fe1	173.9(5)	04'	Cl1	O2	O3'	-90(4)
C6	C5	N1	C1	174.8(6)	O1	Cl1	O3	O3'	-91(3)
C6	C5	N1	Fe1	-8.3(7)	O1	Cl1	O3	O4'	107(2)
C5	C6	C7	C8	177.5(7)	O2	Cl1	O3	O3'	31(3)
N10	C6	C7	C8	0(1)	O2	Cl1	O3	O4'	-132(2)
C5	C6	N10	C10	-175.8(6)	O4	Cl1	O3	O3'	145(3)
C5	C6	N10	Fe1	4.2(7)	O4	Cl1	O3	O4'	-18(2)
C7	C6	N10	C10	2(1)	O2'	Cl1	O3	O3'	104(5)
C7	C6	N10	Fe1	-178.1(5)	O2'	Cl1	O3	O4'	-59(5)
C6	C7	C8	C9	-2(1)	O3'	Cl1	O3	O4'	-163(3)
C7	C8	C9	C10	2(1)	O4'	Cl1	O3	O3'	163(3)
C8	C9	C10	C11	-174.0(7)	O1	Cl1	O4	O2'	77(2)
C8	C9	C10	N10	0(1)	O1	Cl1	O4	O4'	-106(2)
C9	C10	C11	S2	-162.2(6)	O2	Cl1	O4	O2'	-47(2)
N10	C10	C11	S2	23.3(8)	O2	Cl1	O4	O4'	130(2)
C9	C10	N10	C6	-2(1)	O3	Cl1	O4	O2'	-162(2)
C9	C10	N10	Fe1	178.0(6)	O3	Cl1	O4	O4'	15(2)
C11	C10	N10	C6	172.6(6)	O2'	Cl1	O4	O4'	177(3)
C11	C10	N10	Fe1	-7.4(9)	O3'	Cl1	O4	O2'	-83(5)
C10	C11	S2	C12	81.9(6)	O3'	Cl1	O4	O4'	94(5)
C10	C11	S2	Fe1	-25.3(6)	O4'	Cl1	O4	O2'	-177(3)
S2	C12	C13	S3	53.6(7)	O1	Cl1	O2'	O2	112.7(9)
C13	C12	S2	C11	-135.8(6)	O1	Cl1	O2'	O4	-116(1)
C13	C12	S2	Fe1	-34.5(7)	O2	Cl1	O2'	O4	131(2)
C12	C13	S3	C14	-152.6(6)	O3	Cl1	O2'	O2	-81(5)
C12	C13	S3	Fe1	-45.7(6)	O3	Cl1	O2'	O4	50(5)
S3	C14	C15	S1	45.9(8)	O4	Cl1	O2'	O2	-131(2)
C15	C14	S3	C13	64.9(7)	O3'	Cl1	O2'	O2	12(3)
C15	C14	S3	Fe1	-41.2(6)	O3'	Cl1	O2'	O4	144(3)
C14	C15	S1	C16	74.1(7)	O4'	Cl1	O2'	O2	-128(2)
C14	C15	S1	Fe1	-27.2(7)	O4'	Cl1	O2'	O4	3(3)
C1	C16	S1	C15	-85.8(6)	O1	Cl1	O3'	O2	-114(2)
C1	C16	S1	Fe1	22.4(6)	O1	Cl1	O3'	O3	106(1)
C99	Fe1	N1	C1	-81.8(6)	O2	Cl1	O3'	O3	-140(3)
C99	Fe1	N1	C5	101.4(5)	O3	Cl1	O3'	O2	140(3)
N10	Fe1	N1	C1	-174.8(6)	O4	Cl1	O3'	O2	48(5)
N10	Fe1	N1	C5	8.4(5)	O4	Cl1	O3'	O3	-92(4)
S1	Fe1	N1	C1	4.9(5)	O2'	Cl1	O3'	O2	-15(4)
S1	Fe1	N1	C5	-171.9(5)	O2'	Cl1	O3'	O3	-155(2)
S2	Fe1	N1	C1	178.2(6)	O4'	Cl1	O3'	O2	125(2)
S2	Fe1	N1	C5	1(1)	O4'	Cl1	O3'	O3	-15(3)

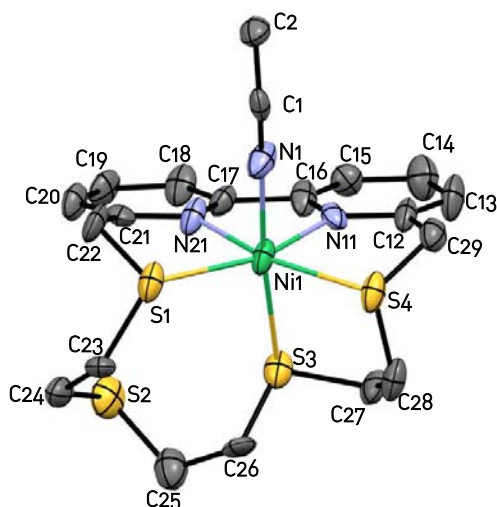
APÈNDIX II: Dades Estructurals

S3	Fe1	N1	C1	93.7(5)	O1	Cl1	O4'	O3	-94(2)
S3	Fe1	N1	C5	-83.1(5)	O1	Cl1	O4'	O4	105(1)
C99	Fe1	N10	C6	-100.9(5)	O2	Cl1	O4'	O3	75(2)
C99	Fe1	N10	C10	79.1(6)	O2	Cl1	O4'	O4	-86(2)
N1	Fe1	N10	C6	-6.8(5)	O3	Cl1	O4'	O4	-161(2)
N1	Fe1	N10	C10	173.2(6)	O4	Cl1	O4'	O3	161(2)
S1	Fe1	N10	C6	-9(1)	O2'	Cl1	O4'	O3	159(2)
S1	Fe1	N10	C10	171.5(6)	O2'	Cl1	O4'	O4	-3(3)
S2	Fe1	N10	C6	171.6(5)	O3'	Cl1	O4'	O3	18(3)
S2	Fe1	N10	C10	-8.4(5)	O3'	Cl1	O4'	O4	-143(3)
S3	Fe1	N10	C6	83.0(5)	Cl1	O2	O2'	O4	-42(2)
S3	Fe1	N10	C10	-97.0(5)	O3'	O2	O2'	Cl1	-15(4)
C99	Fe1	S1	C15	-173.8(4)	O3'	O2	O2'	O4	-58(4)
C99	Fe1	S1	C16	81.1(3)	Cl1	O2	O3'	O3	35(2)
N1	Fe1	S1	C15	91.4(3)	O2'	O2	O3'	Cl1	14(3)
N1	Fe1	S1	C16	-13.7(3)	O2'	O2	O3'	O3	49(5)
N10	Fe1	S1	C15	93.1(9)	Cl1	O3	O3'	O2	-39(3)
N10	Fe1	S1	C16	-12.0(9)	O4'	O3	O3'	Cl1	18(3)
S2	Fe1	S1	C15	-87.0(3)	O4'	O3	O3'	O2	-20(6)
S2	Fe1	S1	C16	167.8(3)	Cl1	O3	O4'	O4	18(2)
S3	Fe1	S1	C15	1.3(3)	O3'	O3	O4'	Cl1	-17(3)
S3	Fe1	S1	C16	-103.9(3)	O3'	O3	O4'	O4	1(5)
C99	Fe1	S2	C11	-76.9(3)	Cl1	O4	O2'	O2	39(2)
C99	Fe1	S2	C12	178.9(4)	O4'	O4	O2'	Cl1	-3(3)
N1	Fe1	S2	C11	23.9(9)	O4'	O4	O2'	O2	36(4)
N1	Fe1	S2	C12	-80.3(9)	Cl1	O4	O4'	O3	-19(2)
N10	Fe1	S2	C11	16.9(3)	O2'	O4	O4'	Cl1	3(3)
N10	Fe1	S2	C12	-87.3(3)	O2'	O4	O4'	O3	-16(5)
S1	Fe1	S2	C11	-163.1(3)					

## 5 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_2$ (C8)

Paràmetres cristal·logràfics:  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L}_3)](\text{ClO}_4)_2$

Fórmula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NiO}_8\text{S}_4$
Pes molecular	693.28 g/mol
Temperatura	173(2)K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	$P 2(1)/c$
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 9.629(4) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
b = 24.898(9) Å	$\beta = 94.680(8)^\circ$
c = 11.510(4) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volum	2750.2(18) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densitat (calc.)	1.674 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.65 x 0.27 x 0.18 mm



Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics per  $C_{20}H_{25}Cl_2NiO_8S_4$

	X	Y	Z	U(eq)
Ni1	0.68585(14)	0.08888(4)	0.18188(10)	0.0316
S1	0.6666(3)	0.04272(10)	0.3694(2)	0.0381
S2	0.6565(4)	0.17703(12)	0.4860(3)	0.0498
S3	0.5654(3)	0.17468(9)	0.2133(2)	0.0378
S4	0.4957(3)	0.06923(9)	0.0364(2)	0.0367
N1	0.7832(10)	0.0178(3)	0.1379(8)	0.0430
N11	0.7643(9)	0.1301(3)	0.0493(6)	0.0292
N21	0.8654(10)	0.1176(3)	0.2635(7)	0.0363
C1	0.8482(11)	-0.0176(4)	0.1133(7)	0.0299
C2	0.9338(12)	-0.0640(4)	0.0851(9)	0.0384
C12	0.7068(12)	0.1305(4)	-0.0597(8)	0.0360
C13	0.7496(14)	0.1653(4)	-0.1429(9)	0.0489
C14	0.8604(15)	0.1985(5)	-0.1106(10)	0.0519
C15	0.9194(11)	0.1983(4)	0.0049(9)	0.0360
C16	0.8713(13)	0.1630(4)	0.0827(9)	0.0385
C17	0.9261(11)	0.1570(4)	0.2072(8)	0.0332
C18	1.0340(13)	0.1872(4)	0.2600(10)	0.0443
C19	1.0765(12)	0.1759(4)	0.3778(10)	0.0412
C20	1.0172(12)	0.1340(4)	0.4336(9)	0.0385
C21	0.9102(11)	0.1046(4)	0.3737(8)	0.0325
C22	0.8479(12)	0.0548(4)	0.4209(9)	0.0429
C23	0.5727(10)	0.0666(4)	0.4897(9)	0.0348
C24	0.6227(12)	0.1149(5)	0.5613(9)	0.0430
C25	0.4868(15)	0.1963(5)	0.4277(10)	0.0540
C26	0.4350(10)	0.1687(4)	0.3149(9)	0.0359
C27	0.4549(12)	0.1784(4)	0.0782(9)	0.0383
C28	0.3810(12)	0.1256(4)	0.0479(9)	0.0438
C29	0.5893(12)	0.0906(4)	-0.0867(9)	0.0372
Cl1	0.2699(3)	0.31567(10)	0.2338(2)	0.0394
O11	0.2101(11)	0.2985(4)	0.3346(7)	0.0702
O12	0.2188(10)	0.2839(3)	0.1348(6)	0.0561
O13	0.2445(14)	0.3709(4)	0.2131(10)	0.0861
O14	0.4176(10)	0.3077(4)	0.2513(9)	0.0683
Cl2	0.2219(3)	0.02257(10)	0.2806(2)	0.0391
O21	0.3628(9)	0.0268(3)	0.2486(8)	0.0564
O22	0.1799(11)	-0.0327(3)	0.2738(8)	0.0690
O23	0.2138(9)	0.0411(4)	0.4002(7)	0.0521
O24	0.1323(10)	0.0544(4)	0.2022(7)	0.0581

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per C<sub>20</sub> H<sub>25</sub> Cl<sub>2</sub> Ni O<sub>8</sub> S<sub>4</sub>

Ni1	S1	2.466(3)	S1	Ni1	S3	101.84(9)	N21	C17	C18	121.9(9)
Ni1	S3	2.471(3)	S1	Ni1	S4	113.8(1)	C16	C17	C18	124.2(9)
Ni1	S4	2.428(3)	S1	Ni1	N1	83.4(3)	C17	C18	C19	118(1)
Ni1	N1	2.084(8)	S1	Ni1	N11	161.9(2)	C18	C19	C20	120(1)
Ni1	N11	2.035(8)	S1	Ni1	N21	83.2(2)	C19	C20	C21	119(1)
Ni1	N21	2.029(9)	S3	Ni1	S4	86.48(9)	N21	C21	C20	120.4(9)
S1	C22	1.82(1)	S3	Ni1	N1	174.4(3)	N21	C21	C22	115.7(9)
S1	C23	1.81(1)	S3	Ni1	N11	83.2(2)	C20	C21	C22	123.7(9)
S2	C24	1.82(1)	S3	Ni1	N21	91.1(2)	S1	C22	C21	114.8(7)
S2	C25	1.78(1)	S4	Ni1	N1	89.4(3)	S1	C23	C24	121.3(7)
S3	C26	1.79(1)	S4	Ni1	N11	83.7(2)	S2	C24	C23	118.6(8)
S3	C27	1.81(1)	S4	Ni1	N21	163.0(3)	S2	C25	C26	115.3(9)
S4	C28	1.80(1)	N1	Ni1	N11	92.5(3)	S3	C26	C25	108.8(7)
S4	C29	1.82(1)	N1	Ni1	N21	91.6(3)	S3	C27	C28	112.5(7)
N1	C1	1.13(1)	N11	Ni1	N21	79.3(3)	S4	C28	C27	114.4(7)
N11	C12	1.33(1)	Ni1	S1	C22	94.0(4)	S4	C29	C12	116.1(7)
N11	C16	1.35(1)	Ni1	S1	C23	126.4(3)	O11	Cl1	O12	110.5(5)
N21	C17	1.34(1)	C22	S1	C23	102.8(5)	O11	Cl1	O13	111.0(6)
N21	C21	1.35(1)	C24	S2	C25	102.4(6)	O11	Cl1	O14	108.1(6)
C1	C2	1.47(1)	Ni1	S3	C26	112.7(3)	O12	Cl1	O13	111.0(6)
C12	C13	1.38(1)	Ni1	S3	C27	99.7(4)	O12	Cl1	O14	107.8(5)
C12	C29	1.52(2)	C26	S3	C27	99.8(5)	O13	Cl1	O14	108.3(6)
C13	C14	1.38(2)	Ni1	S4	C28	103.0(4)	O21	Cl2	O22	108.9(5)
C14	C15	1.40(2)	Ni1	S4	C29	94.8(4)	O21	Cl2	O23	110.0(5)
C15	C16	1.36(1)	C28	S4	C29	100.1(5)	O21	Cl2	O24	109.3(5)
C16	C17	1.49(1)	Ni1	N1	C1	172.8(8)	O22	Cl2	O23	108.5(5)
C17	C18	1.38(2)	Ni1	N11	C12	124.1(7)	O22	Cl2	O24	110.1(5)
C18	C19	1.41(2)	Ni1	N11	C16	114.5(7)	O23	Cl2	O24	110.0(5)
C19	C20	1.37(2)	C12	N11	C16	121.0(9)				
C20	C21	1.40(1)	Ni1	N21	C17	115.1(7)				
C21	C22	1.50(1)	Ni1	N21	C21	123.2(7)				
C23	C24	1.51(2)	C17	N21	C21	121.0(9)				
C25	C26	1.52(2)	N1	C1	C2	178(1)				
C27	C28	1.52(1)	N11	C12	C13	122(1)				
Cl1	O11	1.403(9)	N11	C12	C29	115.7(9)				
Cl1	O12	1.440(8)	C13	C12	C29	121.9(9)				
Cl1	O13	1.41(1)	C12	C13	C14	117(1)				
Cl1	O14	1.43(1)	C13	C14	C15	120(1)				
Cl2	O21	1.438(9)	N11	C16	C15	120(1)				
Cl2	O22	1.435(8)	N11	C16	C17	114.5(9)				
Cl2	O23	1.460(9)	C15	C16	C17	126(1)				



APÈNDIX II: Dades Estructurals

Cl2 O24 1.435(9) N21 C17 C16 113.9(9)

Angles de torsió (°) per C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>NiO<sub>8</sub>S<sub>4</sub>

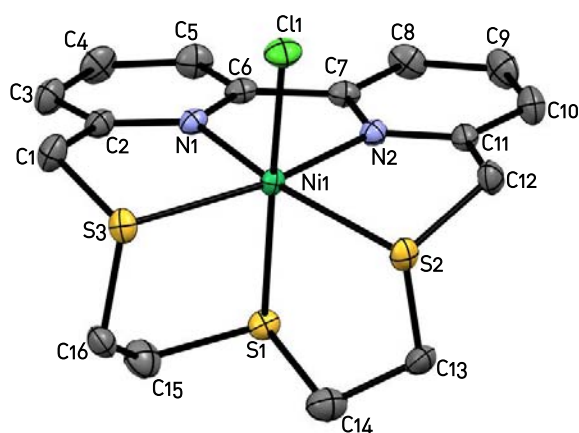
S3	Ni1	S1	C22	-104.5(4)	Ni1	S1	C22	C21	28.8(8)
S3	Ni1	S1	C23	4.6(4)	C23	S1	C22	C21	-99.9(8)
S4	Ni1	S1	C22	164.2(3)	Ni1	S1	C23	C24	-69.1(9)
S4	Ni1	S1	C23	-86.8(4)	C22	S1	C23	C24	35.7(9)
N1	Ni1	S1	C22	77.7(4)	C25	S2	C24	C23	67(1)
N1	Ni1	S1	C23	-173.2(5)	C24	S2	C25	C26	-81.6(9)
N11	Ni1	S1	C22	0.0(8)	Ni1	S3	C26	C25	107.8(7)
N11	Ni1	S1	C23	109.1(8)	C27	S3	C26	C25	-147.3(8)
N21	Ni1	S1	C22	-14.7(4)	Ni1	S3	C27	C28	46.4(8)
N21	Ni1	S1	C23	94.3(5)	C26	S3	C27	C28	-68.9(8)
S1	Ni1	S3	C26	-28.1(4)	Ni1	S4	C28	C27	33.8(8)
S1	Ni1	S3	C27	-133.1(4)	C29	S4	C28	C27	-63.6(8)
S4	Ni1	S3	C26	85.5(4)	Ni1	S4	C29	C12	-24.0(8)
S4	Ni1	S3	C27	-19.5(4)	C28	S4	C29	C12	80.2(8)
N1	Ni1	S3	C26	129(3)	Ni1	N1	C1	C2	93(35)
N1	Ni1	S3	C27	24(3)	Ni1	N11	C12	C13	169.5(8)
N11	Ni1	S3	C26	169.5(4)	Ni1	N11	C12	C29	-10(1)
N11	Ni1	S3	C27	64.5(4)	C16	N11	C12	C13	-2(2)
N21	Ni1	S3	C26	-111.3(4)	C16	N11	C12	C29	178.6(9)
N21	Ni1	S3	C27	143.6(4)	Ni1	N11	C16	C15	-170.6(8)
S1	Ni1	S4	C28	97.6(4)	Ni1	N11	C16	C17	9(1)
S1	Ni1	S4	C29	-160.8(3)	C12	N11	C16	C15	2(2)
S3	Ni1	S4	C28	-3.8(4)	C12	N11	C16	C17	-178.9(9)
S3	Ni1	S4	C29	97.8(4)	Ni1	N21	C17	C16	-15(1)
N1	Ni1	S4	C28	-179.9(4)	Ni1	N21	C17	C18	168.2(8)
N1	Ni1	S4	C29	-78.4(4)	C21	N21	C17	C16	175.1(9)
N11	Ni1	S4	C28	-87.3(4)	C21	N21	C17	C18	-2(2)
N11	Ni1	S4	C29	14.3(4)	Ni1	N21	C21	C20	-166.2(8)
N21	Ni1	S4	C28	-86.1(9)	Ni1	N21	C21	C22	19(1)
N21	Ni1	S4	C29	15.4(9)	C17	N21	C21	C20	3(1)
S1	Ni1	N1	C1	-115(7)	C17	N21	C21	C22	-171.4(9)
S3	Ni1	N1	C1	87(7)	N11	C12	C13	C14	3(2)
S4	Ni1	N1	C1	131(7)	C29	C12	C13	C14	-178(1)
N11	Ni1	N1	C1	47(7)	N11	C12	C29	S4	25(1)
N21	Ni1	N1	C1	-32(7)	C13	C12	C29	S4	-154.3(9)
S1	Ni1	N11	C12	160.2(6)	C12	C13	C14	C15	-4(2)
S1	Ni1	N11	C16	-28(1)	C13	C14	C15	C16	4(2)
S3	Ni1	N11	C12	-92.4(8)	C14	C15	C16	N11	-3(2)
S3	Ni1	N11	C16	79.7(7)	C14	C15	C16	C17	178(1)

S4	Ni1	N11	C12	-5.2(7)	N11	C16	C17	N21	4(1)
S4	Ni1	N11	C16	166.9(7)	N11	C16	C17	C18	-179(1)
N1	Ni1	N11	C12	84.0(8)	C15	C16	C17	N21	-177(1)
N1	Ni1	N11	C16	-103.9(7)	C15	C16	C17	C18	0(2)
N21	Ni1	N11	C12	175.2(8)	N21	C17	C18	C19	-2(2)
N21	Ni1	N11	C16	-12.7(7)	C16	C17	C18	C19	-178(1)
S1	Ni1	N21	C17	-169.5(7)	C17	C18	C19	C20	4(2)
S1	Ni1	N21	C21	0.4(8)	C18	C19	C20	C21	-3(2)
S3	Ni1	N21	C17	-67.7(7)	C19	C20	C21	N21	-1(2)
S3	Ni1	N21	C21	102.2(8)	C19	C20	C21	C22	173(1)
S4	Ni1	N21	C17	14(1)	N21	C21	C22	S1	-34(1)
S4	Ni1	N21	C21	-176.1(6)	C20	C21	C22	S1	151.1(9)
N1	Ni1	N21	C17	107.4(7)	S1	C23	C24	S2	53(1)
N1	Ni1	N21	C21	-82.7(8)	S2	C25	C26	S3	-51(1)
N11	Ni1	N21	C17	15.1(7)	S3	C27	C28	S4	-57.2(9)
N11	Ni1	N21	C21	-174.9(8)					

## 6 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L}1)](\text{ClO}_4)$ (C9)

Paràmetres cristal·logràfics:  $[\text{Ni}(\text{Cl})(\text{L}1)](\text{ClO}_4)$

Fórmula empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{NiO}_8\text{S}_3$
Pes molecular	528.11 g/mol
Temperatura	173(2)K
Longitud d'ona	0.71073Å
Sistema cristal·lí	Monoclinic
Grup espacial	P 21/a
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 10.90790(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 13.7650(2) Å	$\beta = 13.7650(2)^\circ$
c = 13.4098(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volum	1970.69(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densitat (calc.)	1.780 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.26 x 0.24 x 0.12 mm



Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics per C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Cl<sub>2</sub> N<sub>2</sub> Ni O<sub>8</sub> S<sub>3</sub>

	X	Y	Z	U(eq)
Ni1	0.60164(3)	0.57187(3)	0.32249(3)	0.0132
Cl1	0.61961(8)	0.72714(6)	0.39885(6)	0.0229
S1	0.58829(7)	0.40569(6)	0.26390(6)	0.0176
S2	0.79070(7)	0.52065(6)	0.44179(6)	0.0188
S3	0.41222(7)	0.53928(6)	0.38414(6)	0.0186
N1	0.4806(2)	0.60645(18)	0.19121(18)	0.0157
N2	0.7237(2)	0.60355(18)	0.23301(18)	0.0152
C1	0.3049(3)	0.5928(3)	0.2758(2)	0.0246
C2	0.3560(3)	0.6022(2)	0.1800(2)	0.0190
C3	0.2786(3)	0.6090(3)	0.0836(3)	0.0254
C4	0.3323(3)	0.6238(3)	-0.0001(2)	0.0269
C5	0.4606(3)	0.6302(2)	0.0128(2)	0.0235
C6	0.5339(3)	0.6203(2)	0.1094(2)	0.0175
C7	0.6728(3)	0.6222(2)	0.1339(2)	0.0168
C8	0.7479(3)	0.6408(3)	0.0646(2)	0.0238
C9	0.8773(3)	0.6405(3)	0.0990(3)	0.0279
C10	0.9275(3)	0.6244(3)	0.2007(3)	0.0251
C11	0.8480(3)	0.6055(2)	0.2663(2)	0.0175
C12	0.8957(3)	0.5882(3)	0.3787(2)	0.0218
C13	0.8106(3)	0.3974(2)	0.3969(3)	0.0250
C14	0.6851(3)	0.3441(3)	0.3706(3)	0.0304
C15	0.4297(3)	0.3714(3)	0.2715(3)	0.0311
C16	0.3854(3)	0.4106(2)	0.3618(2)	0.0226
Cl2	0.94306(8)	0.63086(6)	0.82900(6)	0.0253
O1	0.8398(2)	0.6942(2)	0.8347(2)	0.0400
O2	0.9264(4)	0.5426(2)	0.8792(3)	0.0746
O3	0.9440(3)	0.6108(3)	0.7250(2)	0.0568
O4	1.0549(3)	0.6773(3)	0.8775(3)	0.0740

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Cl<sub>2</sub> N<sub>2</sub> Ni O<sub>8</sub> S<sub>3</sub>

Ni1	Cl1	2.3607(9)	Cl1	Ni1	S1	173.46(3)	C1	C2	C3	122.4(3)
Ni1	S1	2.4133(9)	Cl1	Ni1	S2	89.62(3)	C2	C3	C4	119.0(3)
Ni1	S2	2.4407(8)	Cl1	Ni1	S3	91.17(3)	C3	C4	C5	119.7(3)
Ni1	S3	2.4195(9)	Cl1	Ni1	N1	98.36(7)	C4	C5	C6	119.3(3)
Ni1	N1	2.029(2)	Cl1	Ni1	N2	93.22(7)	N1	C6	C5	120.7(3)
Ni1	N2	2.014(3)	S1	Ni1	S2	85.76(3)	N1	C6	C7	114.3(2)
S1	C14	1.806(4)	S1	Ni1	S3	86.37(3)	C5	C6	C7	125.0(3)
S1	C15	1.816(4)	S1	Ni1	N1	87.41(7)	N2	C7	C6	114.1(2)
S2	C12	1.814(4)	S1	Ni1	N2	90.83(7)	N2	C7	C8	120.9(3)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

S2	C13	1.828(3)	S2	Ni1	S3	112.86(3)	C6	C7	C8	125.0(3)
S3	C1	1.824(3)	S2	Ni1	N1	161.57(7)	C7	C8	C9	118.5(3)
S3	C16	1.810(3)	S2	Ni1	N2	83.12(7)	C8	C9	C10	119.9(3)
N1	C2	1.338(4)	S3	Ni1	N1	83.72(7)	C9	C10	C11	119.1(3)
N1	C6	1.356(4)	S3	Ni1	N2	163.47(7)	N2	C11	C10	121.1(3)
N2	C7	1.356(3)	N1	Ni1	N2	79.9(1)	N2	C11	C12	116.6(3)
N2	C11	1.338(4)	Ni1	S1	C14	101.6(1)	C10	C11	C12	122.2(3)
C1	C2	1.507(4)	Ni1	S1	C15	102.9(1)	S2	C12	C11	115.2(2)
C2	C3	1.395(4)	C14	S1	C15	104.0(2)	S2	C13	C14	111.1(2)
C3	C4	1.383(5)	Ni1	S2	C12	94.3(1)	S1	C14	C13	107.9(2)
C4	C5	1.377(5)	Ni1	S2	C13	101.2(1)	S1	C15	C16	114.9(3)
C5	C6	1.382(4)	C12	S2	C13	101.1(2)	S3	C16	C15	114.8(2)
C6	C7	1.483(5)	Ni1	S3	C1	96.1(1)	O1	Cl2	O2	108.4(2)
C7	C8	1.383(5)	Ni1	S3	C16	104.2(1)	O1	Cl2	O3	109.4(2)
C8	C9	1.392(4)	C1	S3	C16	102.0(1)	O1	Cl2	O4	108.2(2)
C9	C10	1.379(5)	Ni1	N1	C2	123.6(2)	O2	Cl2	O3	109.0(2)
C10	C11	1.381(5)	Ni1	N1	C6	115.1(2)	O2	Cl2	O4	110.6(2)
C11	C12	1.509(4)	C2	N1	C6	120.6(2)	O3	Cl2	O4	111.1(2)
C13	C14	1.529(5)	Ni1	N2	C7	115.9(2)				
C15	C16	1.494(5)	Ni1	N2	C11	123.6(2)				
Cl2	O1	1.439(3)	C7	N2	C11	120.4(2)				
Cl2	O2	1.419(3)	S3	C1	C2	115.1(2)				
Cl2	O3	1.424(3)	N1	C2	C1	116.9(3)				
Cl2	O4	1.412(3)	N1	C2	C3	120.6(3)				

Angles de torsió [°] per C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Cl<sub>2</sub> N<sub>2</sub> Ni O<sub>8</sub> S<sub>3</sub>

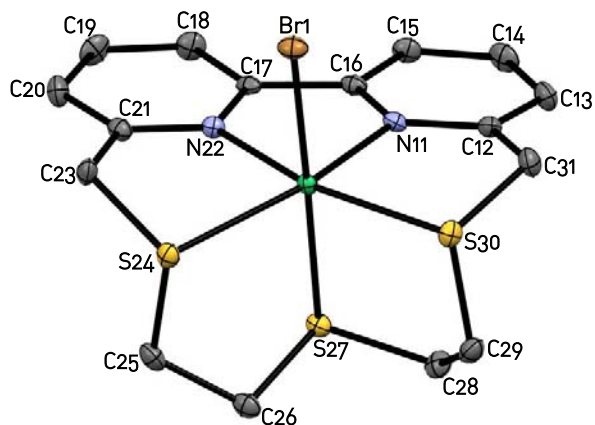
Cl1	Ni1	S1	C14	-25.2(3)	Ni1	S1	C14	C13	-51.3(2)
Cl1	Ni1	S1	C15	82.3(3)	C15	S1	C14	C13	-157.9(2)
S2	Ni1	S1	C14	20.0(1)	Ni1	S1	C15	C16	-38.4(3)
S2	Ni1	S1	C15	127.5(1)	C14	S1	C15	C16	67.2(3)
S3	Ni1	S1	C14	-93.3(1)	Ni1	S2	C12	C11	-27.0(2)
S3	Ni1	S1	C15	14.2(1)	C13	S2	C12	C11	75.3(3)
N1	Ni1	S1	C14	-177.2(1)	Ni1	S2	C13	C14	-42.2(2)
N1	Ni1	S1	C15	-69.7(1)	C12	S2	C13	C14	-138.9(2)
N2	Ni1	S1	C14	103.0(1)	Ni1	S3	C1	C2	20.5(2)
N2	Ni1	S1	C15	-149.5(1)	C16	S3	C1	C2	-85.5(2)
Cl1	Ni1	S2	C12	-74.6(1)	Ni1	S3	C16	C15	-31.1(2)
Cl1	Ni1	S2	C13	-176.8(1)	C1	S3	C16	C15	68.5(3)
S1	Ni1	S2	C12	110.1(1)	Ni1	N1	C2	C1	13.9(4)
S1	Ni1	S2	C13	7.8(1)	Ni1	N1	C2	C3	-167.9(2)
S3	Ni1	S2	C12	-165.7(1)	C6	N1	C2	C1	-176.3(3)
S3	Ni1	S2	C13	92.1(1)	C6	N1	C2	C3	1.9(4)
N1	Ni1	S2	C12	41.5(3)	Ni1	N1	C6	C5	170.6(2)

N1	Ni1	S2	C13	-60.7(3)	Ni1	N1	C6	C7	-8.7(3)
N2	Ni1	S2	C12	18.7(1)	C2	N1	C6	C5	-0.1(4)
N2	Ni1	S2	C13	-83.5(1)	C2	N1	C6	C7	-179.3(3)
Cl1	Ni1	S3	C1	87.7(1)	Ni1	N2	C7	C6	2.6(3)
Cl1	Ni1	S3	C16	-168.2(1)	Ni1	N2	C7	C8	-177.3(2)
S1	Ni1	S3	C1	-98.4(1)	C11	N2	C7	C6	-178.2(3)
S1	Ni1	S3	C16	5.7(1)	C11	N2	C7	C8	1.9(4)
S2	Ni1	S3	C1	177.8(1)	Ni1	N2	C11	C10	177.7(2)
S2	Ni1	S3	C16	-78.2(1)	Ni1	N2	C11	C12	-3.5(4)
N1	Ni1	S3	C1	-10.6(1)	C7	N2	C11	C10	-1.4(4)
N1	Ni1	S3	C16	93.5(1)	C7	N2	C11	C12	177.4(3)
N2	Ni1	S3	C1	-17.7(3)	S3	C1	C2	N1	-24.4(4)
N2	Ni1	S3	C16	86.3(3)	S3	C1	C2	C3	157.4(3)
Cl1	Ni1	N1	C2	-90.0(2)	N1	C2	C3	C4	-2.3(5)
Cl1	Ni1	N1	C6	99.7(2)	C1	C2	C3	C4	175.8(3)
S1	Ni1	N1	C2	86.9(2)	C2	C3	C4	C5	0.9(5)
S1	Ni1	N1	C6	-83.4(2)	C3	C4	C5	C6	0.9(5)
S2	Ni1	N1	C2	155.2(2)	C4	C5	C6	N1	-1.4(4)
S2	Ni1	N1	C6	-15.1(4)	C4	C5	C6	C7	177.8(3)
S3	Ni1	N1	C2	0.3(2)	N1	C6	C7	N2	4.0(4)
S3	Ni1	N1	C6	-170.1(2)	N1	C6	C7	C8	-176.1(3)
N2	Ni1	N1	C2	178.2(2)	C5	C6	C7	N2	-175.2(3)
N2	Ni1	N1	C6	7.9(2)	C5	C6	C7	C8	4.7(5)
Cl1	Ni1	N2	C7	-103.5(2)	N2	C7	C8	C9	-0.4(5)
Cl1	Ni1	N2	C11	77.3(2)	C6	C7	C8	C9	179.8(3)
S1	Ni1	N2	C7	81.6(2)	C7	C8	C9	C10	-1.7(5)
S1	Ni1	N2	C11	-97.5(2)	C8	C9	C10	C11	2.2(6)
S2	Ni1	N2	C7	167.2(2)	C9	C10	C11	N2	-0.7(5)
S2	Ni1	N2	C11	-11.9(2)	C9	C10	C11	C12	-179.3(3)
S3	Ni1	N2	C7	1.6(4)	N2	C11	C12	S2	24.0(4)
S3	Ni1	N2	C11	-177.5(2)	C10	C11	C12	S2	-157.3(3)
N1	Ni1	N2	C7	-5.6(2)	S2	C13	C14	S1	65.0(3)
N1	Ni1	N2	C11	175.3(2)	S1	C15	C16	S3	48.5(3)

## 7 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$ (C10)

Paràmetres cristal·logràfics:  $[\text{Ni}(\text{Br})(\text{L1})](\text{ClO}_4)$

Fórmula empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrClN}_2\text{NiO}_4\text{S}_3$
Pes molecular	572.57 g/mol
Temperatura	100(2)K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P2 (1)/c
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 13.453(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 13.982(3) Å	$\beta = 101.64(3)^\circ$
c = 10.923(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volum	2012.36(7) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densitat (calc.)	1.890 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.32 x 0.15 x 0.05 mm



Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics per C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Br Cl N<sub>2</sub> Ni O<sub>4</sub> S<sub>3</sub>

	X	Y	Z	U(eq)
Ni1	0.31924(2)	0.56573(2)	0.10428(3)	0.0086
Br1	0.398845(18)	0.729294(17)	0.12572(2)	0.0146
S24	0.43755(4)	0.51360(4)	0.29132(5)	0.0120
S27	0.26019(4)	0.40259(4)	0.08692(6)	0.0115
S30	0.38257(4)	0.53743(4)	-0.08435(5)	0.0117
N11	0.18935(14)	0.60290(14)	-0.01513(17)	0.0098
N22	0.23053(14)	0.59806(14)	0.22712(17)	0.0096
C12	0.17870(18)	0.60003(17)	-0.1410(2)	0.0117
C13	0.08309(18)	0.61083(17)	-0.2175(2)	0.0162
C14	0.00015(18)	0.62789(19)	-0.1641(2)	0.0170
C15	0.01214(17)	0.63323(17)	-0.0349(2)	0.0142
C16	0.10801(16)	0.61855(16)	0.0378(2)	0.0114
C17	0.13265(17)	0.61898(17)	0.1777(2)	0.0108
C18	0.06339(17)	0.63931(18)	0.2532(2)	0.0157
C19	0.09817(19)	0.63879(19)	0.3818(2)	0.0173
C20	0.19959(18)	0.61955(18)	0.4324(2)	0.0159
C21	0.26447(17)	0.59917(17)	0.3518(2)	0.0120
C23	0.37640(17)	0.58147(18)	0.3977(2)	0.0140
C25	0.38892(18)	0.39306(17)	0.3105(2)	0.0157
C26	0.36683(17)	0.34148(18)	0.1849(2)	0.0146
C28	0.26979(18)	0.36989(18)	-0.0716(2)	0.0150
C29	0.36223(18)	0.41044(17)	-0.1135(2)	0.0152
C31	0.27394(17)	0.58948(18)	-0.1919(2)	0.0151
Cl1	0.17111(4)	0.13031(4)	0.06146(6)	0.0161
O11	0.16505(14)	0.19719(14)	0.16105(17)	0.0240
O12	0.12067(17)	0.17098(17)	-0.05505(18)	0.0436
O13	0.27607(14)	0.11184(16)	0.05892(18)	0.0342
O14	0.12248(16)	0.04285(14)	0.0844(2)	0.0384

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Br Cl N<sub>2</sub> Ni O<sub>4</sub> S<sub>3</sub>

Br1	2.5161(6)	Br1 Ni1	S24	90.01(2)	C12	C13	C14	119.5(2)
S24	2.4344(9)	Br1 Ni1	S27	174.19(2)	C13	C14	C15	120.0(2)
S27	2.4103(8)	Br1 Ni1	S30	90.66(2)	C14	C15	C16	118.5(2)
S30	2.4158(9)	Br1 Ni1	N11	97.03(6)	N11	C16	C15	121.2(2)
N11	2.026(2)	Br1 Ni1	N22	91.85(6)	N11	C16	C17	113.9(2)
N22	2.019(2)	S24 Ni1	S27	86.10(2)	C15	C16	C17	124.9(2)
C23	1.820(3)	S24 Ni1	S30	112.54(2)	N22	C17	C16	113.9(2)
C25	1.835(2)	S24 Ni1	N11	161.80(6)	N22	C17	C18	121.5(2)
C26	1.820(2)	S24 Ni1	N22	83.30(6)	C16	C17	C18	124.7(2)
C28	1.820(2)	S27 Ni1	S30	86.86(2)	C17	C18	C19	118.0(2)



APÈNDIX II: Dades Estructurals

C29	1.815(2)	S27 Ni1 N11	87.96(6)	C18 C19 C20	120.4(2)
C31	1.831(2)	S27 Ni1 N22	91.98(6)	C19 C20 C21	118.6(2)
C12	1.354(3)	S30 Ni1 N11	84.25(6)	N22 C21 C20	121.0(2)
C16	1.355(3)	S30 Ni1 N22	163.97(6)	N22 C21 C23	116.5(2)
C17	1.351(3)	N11 Ni1 N22	79.73(8)	C20 C21 C23	122.4(2)
C21	1.346(3)	Ni1 S24 C23	94.39(8)	S24 C23 C21	115.0(2)
C13	1.393(3)	Ni1 S24 C25	100.55(8)	S24 C25 C26	109.9(2)
C31	1.503(4)	C23 S24 C25	100.9(1)	S27 C26 C25	107.1(2)
C14	1.380(4)	Ni1 S27 C26	100.94(8)	S27 C28 C29	114.4(2)
C15	1.390(3)	Ni1 S27 C28	103.12(8)	S30 C29 C28	114.6(2)
C16	1.387(3)	C26 S27 C28	104.0(1)	S30 C31 C12	115.5(2)
C17	1.497(3)	Ni1 S30 C29	104.08(8)	O11 Cl1 O12	108.8(1)
C18	1.393(3)	Ni1 S30 C31	96.25(8)	O11 Cl1 O13	109.5(1)
C19	1.388(3)	C29 S30 C31	101.8(1)	O11 Cl1 O14	108.8(1)
C20	1.391(3)	Ni1 N11 C12	123.2(2)	O12 Cl1 O13	110.1(1)
C21	1.389(4)	Ni1 N11 C16	115.6(1)	O12 Cl1 O14	110.0(1)
C23	1.508(3)	C12 N11 C16	120.6(2)	O13 Cl1 O14	109.5(1)
C26	1.525(3)	Ni1 N22 C17	116.3(2)		
C29	1.519(4)	Ni1 N22 C21	123.3(2)		
O11	1.449(2)	C17 N22 C21	120.4(2)		
O12	1.434(2)	N11 C12 C13	120.1(2)		
O13	1.441(2)	N11 C12 C31	117.1(2)		
O14	1.433(2)	C13 C12 C31	122.8(2)		

Angles de torsió [°] per C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Br Cl N<sub>2</sub> Ni O<sub>4</sub> S<sub>3</sub>

Br1 Ni1 S24 C23	72.82(8)	Ni1 S24 C23 C21	27.7(2)
Br1 Ni1 S24 C25	174.74(8)	C25 S24 C23 C21	-74.0(2)
S27 Ni1 S24 C23	-111.50(8)	Ni1 S24 C25 C26	45.2(2)
S27 Ni1 S24 C25	-9.58(8)	C23 S24 C25 C26	141.8(2)
S30 Ni1 S24 C23	163.53(8)	Ni1 S27 C26 C25	52.2(2)
S30 Ni1 S24 C25	-94.55(8)	C28 S27 C26 C25	158.8(2)
N11 Ni1 S24 C23	-40.3(2)	Ni1 S27 C28 C29	37.9(2)
N11 Ni1 S24 C25	61.6(2)	C26 S27 C28 C29	-67.1(2)
N22 Ni1 S24 C23	-19.04(9)	Ni1 S30 C29 C28	32.0(2)
N22 Ni1 S24 C25	82.88(9)	C31 S30 C29 C28	-67.6(2)
Br1 Ni1 S27 C26	28.8(2)	Ni1 S30 C31 C12	-18.2(2)
Br1 Ni1 S27 C28	-78.5(2)	C29 S30 C31 C12	87.6(2)
S24 Ni1 S27 C26	-19.17(8)	Ni1 N11 C12 C13	169.2(2)
S24 Ni1 S27 C28	-126.55(8)	Ni1 N11 C12 C31	-13.6(3)
S30 Ni1 S27 C26	93.70(8)	C16 N11 C12 C13	-1.6(3)
S30 Ni1 S27 C28	-13.68(8)	C16 N11 C12 C31	175.7(2)
N11 Ni1 S27 C26	178.04(9)	Ni1 N11 C16 C15	-172.3(2)
N11 Ni1 S27 C28	70.7(1)	Ni1 N11 C16 C17	8.2(2)

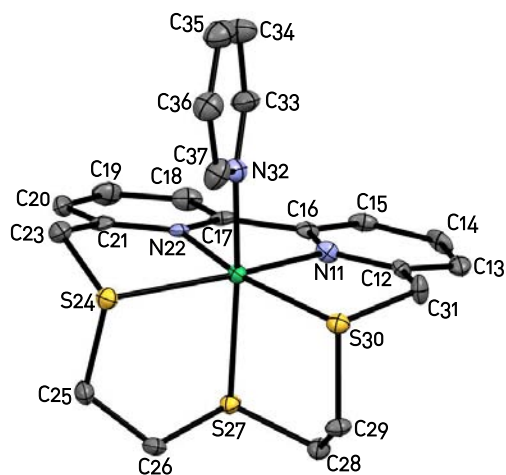
APÈNDIX II: Dades Estructurals

N22	Ni1	S27	C26	-102.31(9)	C12	N11	C16	C15	-0.8(3)
N22	Ni1	S27	C28	150.3(1)	C12	N11	C16	C17	179.7(2)
Br1	Ni1	S30	C29	168.10(8)	Ni1	N22	C17	C16	-2.5(2)
Br1	Ni1	S30	C31	-88.09(8)	Ni1	N22	C17	C18	177.9(2)
S24	Ni1	S30	C29	77.82(8)	C21	N22	C17	C16	177.6(2)
S24	Ni1	S30	C31	-178.37(8)	C21	N22	C17	C18	-2.0(3)
S27	Ni1	S30	C29	-6.64(8)	Ni1	N22	C21	C20	-178.3(2)
S27	Ni1	S30	C31	97.17(8)	Ni1	N22	C21	C23	4.2(3)
N11	Ni1	S30	C29	-94.9(1)	C17	N22	C21	C20	1.5(3)
N11	Ni1	S30	C31	8.91(9)	C17	N22	C21	C23	-176.0(2)
N22	Ni1	S30	C29	-92.9(2)	N11	C12	C13	C14	2.3(3)
N22	Ni1	S30	C31	10.9(2)	C31	C12	C13	C14	-174.8(2)
Br1	Ni1	N11	C12	90.7(2)	N11	C12	C31	S30	22.3(3)
Br1	Ni1	N11	C16	-98.1(2)	C13	C12	C31	S30	-160.5(2)
S24	Ni1	N11	C12	-157.2(1)	C12	C13	C14	C15	-0.6(4)
S24	Ni1	N11	C16	14.0(3)	C13	C14	C15	C16	-1.7(3)
S27	Ni1	N11	C12	-86.3(2)	C14	C15	C16	N11	2.5(3)
S27	Ni1	N11	C16	84.9(2)	C14	C15	C16	C17	-178.1(2)
S30	Ni1	N11	C12	0.8(2)	N11	C16	C17	N22	-3.7(3)
S30	Ni1	N11	C16	172.0(2)	N11	C16	C17	C18	175.9(2)
N22	Ni1	N11	C12	-178.7(2)	C15	C16	C17	N22	176.8(2)
N22	Ni1	N11	C16	-7.5(2)	C15	C16	C17	C18	-3.6(4)
Br1	Ni1	N22	C17	102.1(2)	N22	C17	C18	C19	0.9(3)
Br1	Ni1	N22	C21	-78.0(2)	C16	C17	C18	C19	-178.7(2)
S24	Ni1	N22	C17	-168.1(2)	C17	C18	C19	C20	0.7(4)
S24	Ni1	N22	C21	11.8(2)	C18	C19	C20	C21	-1.2(4)
S27	Ni1	N22	C17	-82.2(2)	C19	C20	C21	N22	0.1(3)
S27	Ni1	N22	C21	97.6(2)	C19	C20	C21	C23	177.4(2)
S30	Ni1	N22	C17	3.3(3)	N22	C21	C23	S24	-24.9(3)
S30	Ni1	N22	C21	-176.9(1)	C20	C21	C23	S24	157.7(2)
N11	Ni1	N22	C17	5.3(2)	S24	C25	C26	S27	-67.6(2)
N11	Ni1	N22	C21	-174.8(2)	S27	C28	C29	S30	-48.7(2)

## 8 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$ (C11)

Paràmetres cristal·logràfics:  $[\text{Ni}(\text{Py})(\text{L1})](\text{ClO}_4)_2$

Fórmula empírica	$\text{C}_{21} \text{H}_{23} \text{Cl}_2 \text{N}_3 \text{Ni} \text{O}_8 \text{S}_3$
Pes molecular	671.21 g/mol
Temperatura	100(2)K
Longitud d'ona	0.71073 Å
Sistema cristal·lí	Monoclínic
Grup espacial	P2 (1)/n
Dimensions de la cel·la unitat	
a = 9.9588(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
b = 14.0962(5) Å	$\beta = 94.249(2)^\circ$
c = 17.9265(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volum	2509.63(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densitat (calc.)	1.776 g/cm <sup>3</sup>
Mida del cristall	0.10 x 0.07 x 0.03 mm



Coordenades atòmiques i paràmetres de desplaçaments equivalents isotròpics  
per C<sub>21</sub> H<sub>23</sub> Cl<sub>2</sub> N<sub>3</sub> Ni O<sub>8</sub> S<sub>3</sub>

	X	Y	Z	U(eq)
Ni1	0.17212(6)	0.42545(4)	0.32979(3)	0.0113
S24	0.12086(13)	0.52810(8)	0.22292(7)	0.0155
S27	0.05227(12)	0.30310(8)	0.25652(7)	0.0137
S30	-0.00836(12)	0.41933(8)	0.41335(7)	0.0140
N11	0.2552(4)	0.3214(3)	0.3963(2)	0.0134
N22	0.3421(4)	0.3978(2)	0.2774(2)	0.0119
N32	0.2513(4)	0.5434(3)	0.3864(2)	0.0172
C12	0.1959(5)	0.2857(3)	0.4549(3)	0.0138
C13	0.2430(5)	0.2045(3)	0.4911(3)	0.0168
C14	0.3568(5)	0.1613(3)	0.4671(3)	0.0180
C15	0.4199(5)	0.1991(3)	0.4076(3)	0.0155
C16	0.3644(5)	0.2780(3)	0.3715(3)	0.0123
C17	0.4143(5)	0.3207(3)	0.3030(3)	0.0124
C18	0.5204(5)	0.2876(3)	0.2649(3)	0.0190
C19	0.5503(5)	0.3332(4)	0.2000(3)	0.0222
C20	0.4772(5)	0.4109(3)	0.1742(3)	0.0196
C21	0.3741(5)	0.4421(3)	0.2157(3)	0.0145
C23	0.2936(5)	0.5306(3)	0.1958(3)	0.0167
C25	0.0423(5)	0.4458(3)	0.1546(3)	0.0177
C26	-0.0498(5)	0.3767(3)	0.1905(3)	0.0176
C28	-0.0689(5)	0.2617(3)	0.3202(3)	0.0156
C29	-0.1285(5)	0.3394(3)	0.3651(3)	0.0150
C31	0.0780(5)	0.3405(3)	0.4814(3)	0.0174
C33	0.3743(5)	0.5513(4)	0.4165(3)	0.0261
C34	0.4309(5)	0.6325(4)	0.4500(3)	0.0269
C35	0.3532(6)	0.7112(4)	0.4510(3)	0.0298
C36	0.2208(5)	0.7078(4)	0.4197(3)	0.0256
C37	0.1712(6)	0.6230(3)	0.3883(3)	0.0251
Cl1	0.78942(12)	0.08485(8)	0.16473(7)	0.0191
O11	0.7823(4)	0.1841(2)	0.1449(2)	0.0291
O12	0.9031(4)	0.0693(3)	0.2164(2)	0.0390
O13	0.8015(4)	0.0293(2)	0.09806(19)	0.0263
O14	0.6670(4)	0.0598(2)	0.1986(2)	0.0339
Cl2	0.70621(13)	0.57430(9)	0.05093(7)	0.0223
O21	0.7664(5)	0.5674(3)	-0.0185(2)	0.0583
O22	0.7178(4)	0.4815(2)	0.0862(2)	0.0299
O23	0.7762(4)	0.6414(2)	0.0988(2)	0.0343
O24	0.5675(4)	0.6012(2)	0.0397(2)	0.0369

APÈNDIX II: Dades Estructurals

Distàncies (Å) i angles d'enllaç (°) per  $C_{21}H_{23}Cl_2N_3NiO_8S_3$

Ni1	S24	2.425(1)	S24	Ni1	S27	86.00(4)	N22	C17	C18	120.4(4)
Ni1	S27	2.427(1)	S24	Ni1	S30	112.77(5)	C16	C17	C18	125.9(4)
Ni1	S30	2.425(1)	S24	Ni1	N11	161.6(1)	C17	C18	C19	118.7(5)
Ni1	N11	2.028(4)	S24	Ni1	N22	83.3(1)	C18	C19	C20	120.8(5)
Ni1	N22	2.033(4)	S24	Ni1	N32	87.6(1)	C19	C20	C21	117.9(5)
Ni1	N32	2.073(4)	S27	Ni1	S30	87.23(4)	N22	C21	C20	122.1(4)
S24	C23	1.822(5)	S27	Ni1	N11	88.1(1)	N22	C21	C23	115.4(4)
S24	C25	1.821(5)	S27	Ni1	N22	90.4(1)	C20	C21	C23	122.5(4)
S27	C26	1.825(5)	S27	Ni1	N32	171.4(1)	S24	C23	C21	114.6(3)
S27	C28	1.818(5)	S30	Ni1	N11	84.3(1)	S24	C25	C26	111.6(3)
S30	C29	1.815(5)	S30	Ni1	N22	163.5(1)	S27	C26	C25	108.4(3)
S30	C31	1.819(5)	S30	Ni1	N32	89.9(1)	S27	C28	C29	114.1(3)
N11	C12	1.341(7)	N11	Ni1	N22	79.4(1)	S30	C29	C28	115.7(3)
N11	C16	1.351(6)	N11	Ni1	N32	99.7(2)	S30	C31	C12	116.2(3)
N22	C17	1.364(6)	N22	Ni1	N32	94.6(1)	N32	C33	C34	125.8(5)
N22	C21	1.329(6)	Ni1	S24	C23	94.3(2)	C33	C34	C35	117.8(5)
N32	C33	1.306(6)	Ni1	S24	C25	101.9(2)	C34	C35	C36	119.4(5)
N32	C37	1.379(6)	C23	S24	C25	101.5(2)	C35	C36	C37	119.2(5)
C12	C13	1.381(6)	Ni1	S27	C26	100.1(2)	N32	C37	C36	121.3(5)
C12	C31	1.511(7)	Ni1	S27	C28	102.2(2)	O11	Cl1	O12	109.3(2)
C13	C14	1.383(7)	C26	S27	C28	103.1(2)	O11	Cl1	O13	109.1(2)
C14	C15	1.384(7)	Ni1	S30	C29	102.7(2)	O11	Cl1	O14	108.2(2)
C15	C16	1.381(6)	Ni1	S30	C31	95.8(2)	O12	Cl1	O13	110.1(2)
C16	C17	1.486(7)	C29	S30	C31	101.7(2)	O12	Cl1	O14	110.1(2)
C17	C18	1.381(7)	Ni1	N11	C12	123.2(3)	O13	Cl1	O14	109.9(2)
C18	C19	1.381(8)	Ni1	N11	C16	115.9(3)	O21	Cl2	O22	107.1(2)
C19	C20	1.376(7)	C12	N11	C16	120.0(4)	O21	Cl2	O23	110.7(2)
C20	C21	1.384(7)	Ni1	N22	C17	115.7(3)	O21	Cl2	O24	111.1(2)
C21	C23	1.511(6)	Ni1	N22	C21	123.6(3)	O22	Cl2	O23	108.4(2)
C25	C26	1.514(7)	C17	N22	C21	120.1(4)	O22	Cl2	O24	110.1(2)
C28	C29	1.507(7)	Ni1	N32	C33	125.6(3)	O23	Cl2	O24	109.4(2)
C33	C34	1.392(8)	Ni1	N32	C37	117.7(3)				
C34	C35	1.353(8)	C33	N32	C37	116.6(4)				
C35	C36	1.395(8)	N11	C12	C13	121.7(4)				
C36	C37	1.396(7)	N11	C12	C31	116.9(4)				
Cl1	O11	1.444(3)	C13	C12	C31	121.4(4)				
Cl1	O12	1.426(4)	C12	C13	C14	118.5(4)				
Cl1	O13	1.441(4)	C13	C14	C15	120.0(5)				
Cl1	O14	1.445(4)	C14	C15	C16	118.8(4)				
Cl2	O21	1.424(4)	N11	C16	C15	120.9(4)				
Cl2	O22	1.454(3)	N11	C16	C17	114.5(4)				

Cl2	O23	1.424(4)	C15	C16	C17	124.5(4)
Cl2	O24	1.432(4)	N22	C17	C16	113.6(4)

Angles de torsió (°) per C<sub>21</sub> H<sub>23</sub> Cl<sub>2</sub> N<sub>3</sub> Ni O<sub>8</sub> S<sub>3</sub>

S27	Ni1	S24	C23	-108.2(2)	N22	Ni1	N32	C37	135.8(4)
S27	Ni1	S24	C25	-5.4(2)	Ni1	S24	C23	C21	29.8(4)
S30	Ni1	S24	C23	166.5(2)	C25	S24	C23	C21	-73.3(4)
S30	Ni1	S24	C25	-90.8(2)	Ni1	S24	C25	C26	40.0(3)
N11	Ni1	S24	C23	-36.6(4)	C23	S24	C25	C26	137.0(3)
N11	Ni1	S24	C25	66.1(4)	Ni1	S27	C26	C25	52.3(3)
N22	Ni1	S24	C23	-17.3(2)	C28	S27	C26	C25	157.4(3)
N22	Ni1	S24	C25	85.4(2)	Ni1	S27	C28	C29	38.9(4)
N32	Ni1	S24	C23	77.6(2)	C26	S27	C28	C29	-64.6(4)
N32	Ni1	S24	C25	-179.7(2)	Ni1	S30	C29	C28	32.8(4)
S24	Ni1	S27	C26	-21.5(2)	C31	S30	C29	C28	-66.0(4)
S24	Ni1	S27	C28	-127.4(2)	Ni1	S30	C31	C12	-18.0(4)
S30	Ni1	S27	C26	91.5(2)	C29	S30	C31	C12	86.3(4)
S30	Ni1	S27	C28	-14.3(2)	Ni1	N11	C12	C13	168.6(4)
N11	Ni1	S27	C26	175.9(2)	Ni1	N11	C12	C31	-13.5(6)
N11	Ni1	S27	C28	70.0(2)	C16	N11	C12	C13	-0.3(7)
N22	Ni1	S27	C26	-104.8(2)	C16	N11	C12	C31	177.5(4)
N22	Ni1	S27	C28	149.4(2)	Ni1	N11	C16	C15	-172.5(4)
N32	Ni1	S27	C26	20.7(8)	Ni1	N11	C16	C17	6.0(5)
N32	Ni1	S27	C28	-85.1(8)	C12	N11	C16	C15	-2.7(7)
S24	Ni1	S30	C29	78.2(2)	C12	N11	C16	C17	175.8(4)
S24	Ni1	S30	C31	-178.4(2)	Ni1	N22	C17	C16	-7.5(5)
S27	Ni1	S30	C29	-6.3(2)	Ni1	N22	C17	C18	170.8(4)
S27	Ni1	S30	C31	97.1(2)	C21	N22	C17	C16	-178.8(4)
N11	Ni1	S30	C29	-94.7(2)	C21	N22	C17	C18	-0.5(7)
N11	Ni1	S30	C31	8.7(2)	Ni1	N22	C21	C20	-168.5(4)
N22	Ni1	S30	C29	-88.3(4)	Ni1	N22	C21	C23	13.6(6)
N22	Ni1	S30	C31	15.1(4)	C17	N22	C21	C20	2.0(7)
N32	Ni1	S30	C29	165.6(2)	C17	N22	C21	C23	-175.8(4)
N32	Ni1	S30	C31	-91.0(2)	Ni1	N32	C33	C34	175.2(4)
S24	Ni1	N11	C12	-157.7(3)	C37	N32	C33	C34	-0.0(8)
S24	Ni1	N11	C16	11.7(6)	Ni1	N32	C37	C36	-174.5(4)
S27	Ni1	N11	C12	-86.4(4)	C33	N32	C37	C36	1.1(7)
S27	Ni1	N11	C16	83.0(3)	N11	C12	C13	C14	2.0(7)
S30	Ni1	N11	C12	1.0(4)	C31	C12	C13	C14	-175.7(4)
S30	Ni1	N11	C16	170.4(3)	N11	C12	C31	S30	22.3(6)
N22	Ni1	N11	C12	-177.2(4)	C13	C12	C31	S30	-159.9(4)
N22	Ni1	N11	C16	-7.8(3)	C12	C13	C14	C15	-0.6(7)
N32	Ni1	N11	C12	89.9(4)	C13	C14	C15	C16	-2.3(7)

APÈNDIX II: Dades Estructurals

N32	Ni1	N11	C16	-100.7(3)	C14	C15	C16	N11	4.0(7)
S24	Ni1	N22	C17	-165.6(3)	C14	C15	C16	C17	-174.4(5)
S24	Ni1	N22	C21	5.3(3)	N11	C16	C17	N22	1.0(6)
S27	Ni1	N22	C17	-79.7(3)	N11	C16	C17	C18	-177.3(5)
S27	Ni1	N22	C21	91.3(4)	C15	C16	C17	N22	179.4(4)
S30	Ni1	N22	C17	1.8(6)	C15	C16	C17	C18	1.2(8)
S30	Ni1	N22	C21	172.8(3)	N22	C17	C18	C19	-1.0(7)
N11	Ni1	N22	C17	8.3(3)	C16	C17	C18	C19	177.1(5)
N11	Ni1	N22	C21	179.3(4)	C17	C18	C19	C20	0.9(8)
N32	Ni1	N22	C17	107.3(3)	C18	C19	C20	C21	0.6(8)
N32	Ni1	N22	C21	-81.7(4)	C19	C20	C21	N22	-2.1(7)
S24	Ni1	N32	C33	-122.4(4)	C19	C20	C21	C23	175.6(5)
S24	Ni1	N32	C37	52.8(3)	N22	C21	C23	S24	-31.8(5)
S27	Ni1	N32	C33	-164.6(6)	C20	C21	C23	S24	150.4(4)
S27	Ni1	N32	C37	11(1)	S24	C25	C26	S27	-64.4(4)
S30	Ni1	N32	C33	124.8(4)	S27	C28	C29	S30	-50.6(5)
S30	Ni1	N32	C37	-60.0(3)	N32	C33	C34	C35	-0.9(8)
N11	Ni1	N32	C33	40.6(4)	C33	C34	C35	C36	0.7(8)
N11	Ni1	N32	C37	-144.2(4)	C34	C35	C36	C37	0.3(8)
N22	Ni1	N32	C33	-39.4(4)	C35	C36	C37	N32	-1.3(8)