

TESI DOCTORAL

**Nous macrocicles amb nitrogen, sofre i fòsfor
com a àtoms donadors. Preparació i estudi de
les propietats complexants**

Manuel de Miguel Cabrera

UAB

**Departament de Química
Facultat de Ciències**

Setembre de 2005

JAUME CASABÓ GISPERT
Professor catedràtic del Departament de Química
de la Universitat Autònoma de Barcelona

i

LLUÍS ESCRICHE MARTÍNEZ
Professor titular del Departament de Química
de la Universitat Autònoma de Barcelona

CERTIFIQUEM:

Que en Manuel de Miguel Cabrera, llicenciat en Ciències Químiques, ha realitzat sota la nostra direcció la tesi doctoral que porta per títol:

“Nous macrocicles amb nitrogen, sofre i fòsfor com a àtoms donadors. Preparació i estudi de les propietats complexants.”

i que recull aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signem el present certificat a Bellaterra el 15 de setembre de 2005.

Dr. Jaume Casabó Gispert

Dr. Lluís Escriche Martínez

Aquesta Tesi Doctoral ha estat finançada per la Comissió Interministerial de Ciència i Tecnologia (C.I.C.Y.T.) mitjançant els projectes BQU2000-0233 i CTQ2004-04134.

Agraïments

Per a molta gent, els agraïments no són més que una tradició negligible. Per a mi, són una de les parts més importants d'una Tesi Doctoral, com a mínim és el primer que hom llegeix quan un nou exemplar cau a les seves mans. Jo vull agrair a moltes persones tot allò que han fet per mi durant aquests anys.

Començaré pels meus directors, en Lluís i en Jaume, que sempre han tingut temps per mi i m'han tractat com un amic. D'ells he après molta química, que és possible manar sense imposició i que és possible ajuntar en un mateix individu els conceptes a priori antagònics de "jefe" i "bona persona". Sempre sembla que aquest tipus d'agraïment és obligat però en aquest cas és totalment sincer, aquell que vulgui m'ho pot consultar en persona.

No puc oblidar-me dels meus companys de grup. En Joan, en Vicenç i la Conzu, un trio difícil d'oblidar. El Becari (JAMM) que, tot i estar molt lluny, el seu legat m'ha guiat molt durant aquesta difícil aventura. En Mateu (qui més m'ha ensenyat al laboratori, un bon amic), l'Eva (d'aquelles persones especials, que siguis feliç), la Silvia (després de nou anys per fi descansaràs de mi) i l'Abel (amic i company de mil i una aventures, em coneix millor que jo mateix). Gràcies a tots per conviure compartint.

També vull agrair la resta de companys, passat i present de la unitat de química inorgànica: Jose Antonio, Anna, Jordi, Glòria, Vanessa, Esther, Toni, David, Pepe, Àlex, Txell, Eli, Laura C., Clàudia, Núria, Laura V., Òscar, Mini, Rubén, Ainara, Gemma, Ferran, Montse, Mònica, Sergio M., Tony, Bet, Annita, Meri, Oriol, Cristina, Fernando i el mític representant de tercer cicle Sergio Ponsico. Espero que el profit que he tret d'haver-vos conegut sigui mínimament recíproc. Segur que m'he descuidat a algú, espero sàpiga perdonar-me.

No voldria deixar-me al personal de la unitat i el departament que m'han ajudat tant aquests anys, l'Isidre i la Dolors com a més propers i els integrants de la secretaria del departament que no només han hagut d'atendre'm fora d'horaris sinó que ara hauran de custodiar la meva Tesi per uns quants anys. Tots ells grans professionals i millors persones, sempre tindran el meu respecte i simpatia. També vull agrair als Doctors Raikko Kivekäs i Reijo Sillampää la resolució de les estructures cristal·lines dels meus complexos. Tampoc voldria oblidar els components dels serveis científicotècnics de la UAB. Al Servei de RMN per la disponibilitat relativa. Al SAQ per la disponibilitat total, gràcies a l'Ignasi i especialment a l'Alba que tantes coses m'ha ensenyat, falta gent com vosaltres arreu.

También quiero agradecer a mis padres por animarme a estudiar siempre, ahora sé que soy mejor persona gracias a vosotros. A mi hermana, a Javi y a Lucía que aunque me han hecho tío (sinónimo de viejo) siempre están ahí. A mi otra familia por tratarme como a uno más desde el primer día.

Y a tí, Mayka, por compartir tu vida conmigo, tú has vivido este camino tanto como yo. Seguiremos sin rendirnos, como hemos hecho siempre. Esto acaba de empezar.

Gràcies a tots.



Segons Empèdocles (430 a.C.) la terra estava formada per quatre elements: terra, aigua, aire i foc. Jo sempre he cregut que aquests quatre elements, que encara avui dia es mantenen vigents en pràctiques esotèriques no són més que simples exemples dels elements bàsics en el pensament dels químics: els tres estats de la matèria i el vehicle que els pot combinar, la reacció química.

Abreujaments

En espectres infraroig (IR):

ATR/FT-IR	attenuated total reflectance / Fourier transform infrared		
Im	intensitat mitja	pl	poc intensa
I	intensa	b	banda ample
mI	molt intensa		

En espectres de ressonància magnètica nuclear (RMN):

s	singlet	pt	pseudo triplet
d	doblet	t	triplet
q	quadruplet	m	multiplet
td	triplet de doblets		
ⁿ J _{A-B}	constant d'acoblament (J) entre els àtoms A i B a n enllaços (n=1, 2, 3)		
COSY	correlated spectroscopy		
HMQC	heteronuclear multiple quantum correlation		
HMBC	heteronuclear multi-bond connectivity		
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer		
ppm	parts per milió		
DMSO-d ₆	dimetilsulfòxid deuterat		

En mesures de conductivitat (Λ):

μS	microsiemens
----	---------------------

En espectres electrònics (UV-VIS):

ε	coeficient d'extinció molar
λ	longitud d'ona
nm	nanòmetres

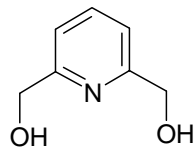
En espectroscòpia de masses (MS):

ESI(+)-IT	electrospray ionization, positive mode, ion trap
ESI(-)-IT	electrospray ionization, negative mode, ion trap
m/z	relació massa /càrrega
Da	Dalton
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry
ppq	parts per quadrilló
API	Ionització a Pressió Atmosfèrica
FAB	Fast Atom Bombardment
CID	Dissociació Induïda per Col·lisió

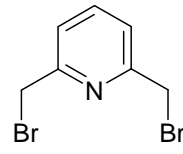
Altres:

DMF	dimetilformamida	TMEDA	tetrametiletildiamina
THF	tetrahidrofurà	py	piridina
DMSO	dimetilsulfòxid	DMAP	dimetilaminopiridina
H ₂ PPh	fenilfosfà	n-BuLi	n-butilliti
Bu	butil	Ph	fenil
Et	etil	TFA	trifluoroacetic acid
Me	metil	LDA	lithium diisopropylamide

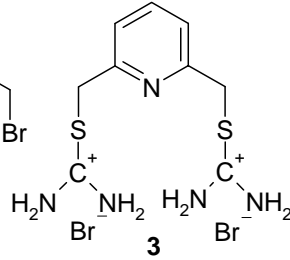
PRECURSORS I MACROCICLES



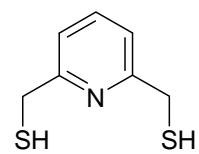
1



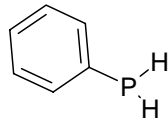
2



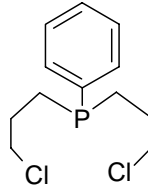
3



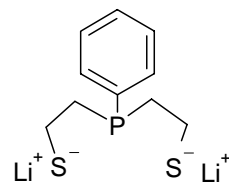
4



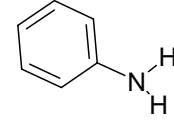
5



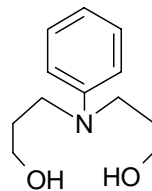
6



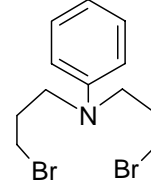
7



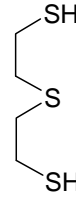
8



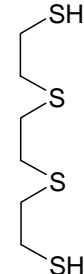
9



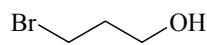
10



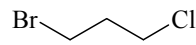
11



12



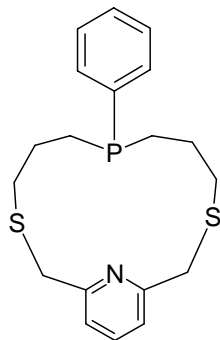
13



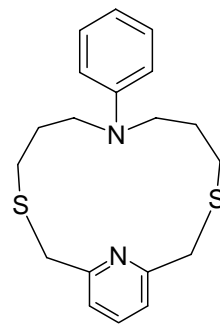
14



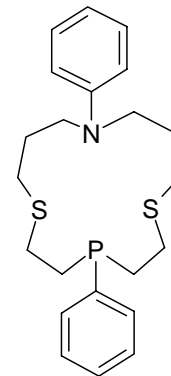
15



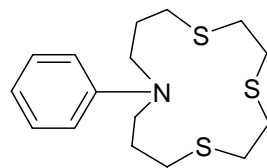
PyNPS2



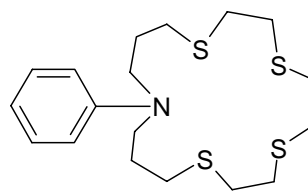
HyN2S2



Ph2NPS2



PhNS3



PhNS4

ÍNDIX GENERAL

Capítol I:	Introducció	1
Capítol II:	Síntesi i caracterització de precursors i macrocicles	23
Capítol III:	Síntesi i caracterització de complexos	61
Capítol IV:	Estudi per ESI-MS dels compostos sintetitzats	137
Conclusions		167
Experimental		173
Annex		211

CAPÍTOL I:
INTRODUCCIÓ

SUMARI

1	La química macrocíclica.....	5
2	Antecedents del grup.....	7
2.1	<i>Derivats d'orto-, meta- i para-bis(tiometil)benzè</i>	8
2.2	<i>Derivats de la 2,6-bis(tiometil)piridina.....</i>	10
2.3	<i>Derivats de la 1,10-fenantrolina, 9,10-antracè i 2,2'-bipiridina</i>	12
2.4	<i>Macrocicles amb funcionalitzacions exocícliques</i>	14
3	Proposta d'objectius.....	15
4	Cerca bibliogràfica.....	15
4.1	<i>Cerca de macrocicles tipus PyS2N i PyS2P.....</i>	16
4.2	<i>Cerca de precursors derivats de l'anilina.....</i>	16
4.3	<i>Cerca de fosfamacrocicles amb fenil com a substituent</i>	17
4.4	<i>Conclusions de la cerca bibliogràfica.....</i>	18
5	Objectius	18
6	Bibliografia	20

1 La química macrocíclica

L'any 1967 C. J. Pedersen descobrí de manera fortuïta que els polièters cíclics, com el 18-crown-6 (Figura I. 1), formaven complexos estables amb ions d'elements alcalins, alcalinoterris i amb l'ió amoni.¹ També observà que existia una bona correlació entre l'estabilitat del complex i la mida de la cavitat intracíclica del polièter. Avui en dia, es considera aquest descobriment el inici de l'anomenada química dels compostos macrocíclics, la qual ha seguit un creixement exponencial fins al moment.

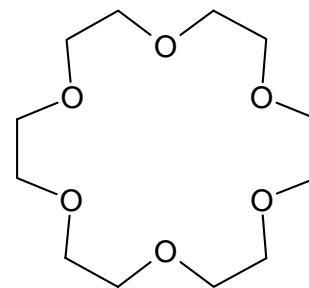


Figura I. 1. 18-crown-6.

Els polièters cíclics, també coneguts com a oxamacrocicles o èters corona, i els seus complexos, varen demostrar la seva utilitat en diferents àrees de la química i la bioquímica, produint notables avenços en el camp de la modelització biològica,² la catàlisi homogènia,³ la síntesi orgànica⁴ i la identificació (o separació) selectiva d'espècies iòniques i moleculars.⁵

Paral·lelament al desenvolupament dels oxamacrocicles, molts investigadors es proposaren 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,⁶ obligava a substituir les funcions donadores de tipus èter per altres més afins, com ara les amines, els tioèters o les fosfines.⁷ Així, s'originaren noves famílies de lligands macrocíclics com els azamacrocicles, els tiamacrocles, els fosfamacrocicles o macrocicles amb conjunts donadors mixtes (Figura I. 2). Bona part de l'interès que animava aquests estudis girava al voltant de dues grans àrees: la modelització de coneguts sistemes biològics que incorporen macrocicles naturals i metalls de transició, com els grups hemo, la clorofil·la o la vitamina B₁₂²; i la detecció i/o transport selectiu d'ions metàl·lics de transició.⁵

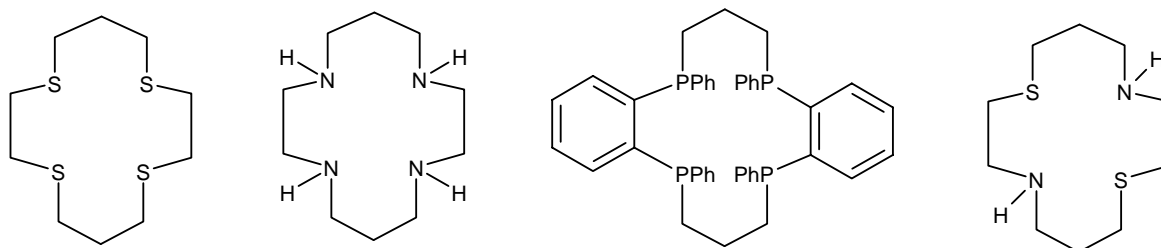


Figura I. 2. Exemples de tiamacrocles, azamacrocicles, fosfamacrocicles i macrocicles mixtes. El lligand azamacrocíclic que es mostra a la figura s'anomena "cyclam" i és un dels macrocicles més estudiats.

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.⁸ 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 (ligand) i l'espècie coordinada (substrat).

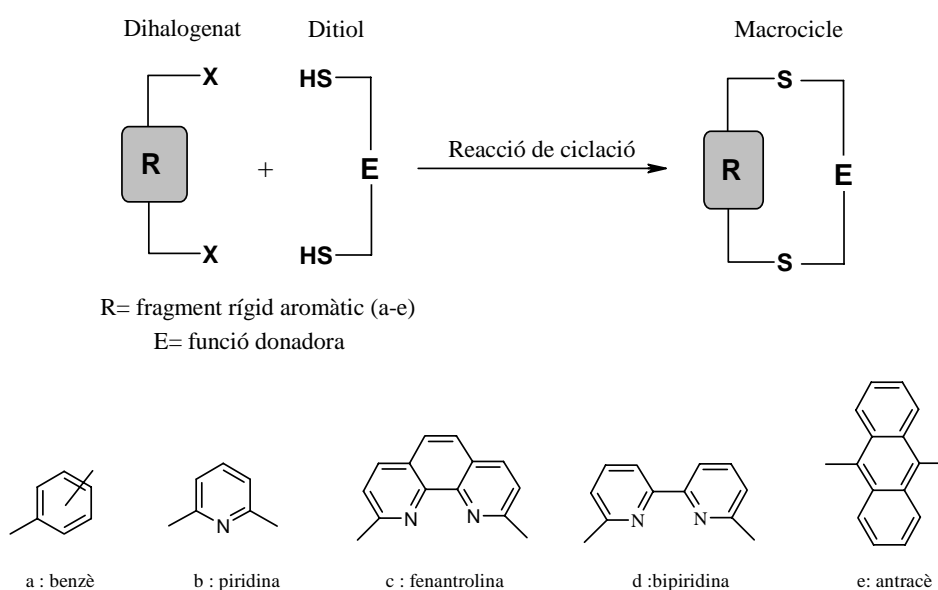
2) Efectes estructurals i configuracionals: determinats per la mida de la cavitat macrocíclica, la seva rigidesa, i l'orientació dels diferents àtoms donadors del macrocicle. Aquesta estratègia d'adaptació de l'estructura del ligand a la geometria del substrat és coneguda com preorganització del compost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

2 Antecedents del grup

El nombre d'estudis realitzats dins del camp dels macrocicles amb àtoms donadors tous, com el sofre o el fòsfor,^{7,9,10} 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.¹⁰

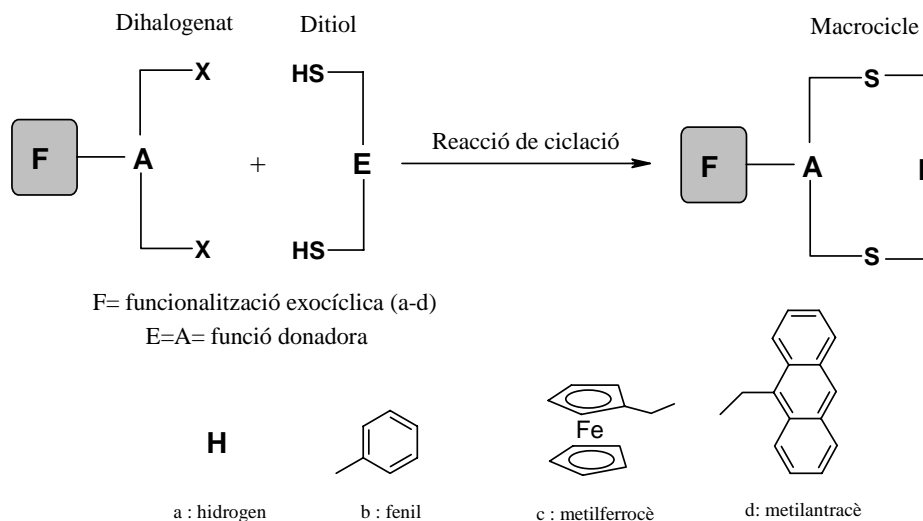
En veure aquesta mancança, el nostre grup d'investigació s'interessà en la síntesi i estudi de la capacitat complexant de tia- i fosfamacrocicles, així com en l'aplicació d'aquests en el desenvolupament de sensors químics per a la detecció d'espècies químiques d'interès industrial, mediambiental o sanitari.

Inicialment, els lligands macrocíclics sintetitzats presentaven una estructura bàsica formada per dos ponts tioèter, un fragment aromàtic **R** i una funció donadora **E** i s'obtenien per reaccions de ciclació entre diferents ditiols i dihalogenats (Esquema I. 1). Tots els macrocicles sintetitzats reuneixen les condicions necessàries per a poder aplicar les dues estratègies bàsiques de disseny de compostos macrocíclics citades anteriorment (apartat 1 del present capítol): per una banda, la variació de la funció donadora central, **E**, permet ajustar el caràcter dur-tou del macrocicle; i per altra banda, el fragment aromàtic, **R**, en modula la rigidesa. Fins al moment, els estudis realitzats s'han centrat en cinc famílies de compostos basades en fragments rígids aromàtics, **R**, de tipus benzènic, piridínic, fenantrolínic, bipyridínic o antracènic (Esquema I. 1).



Esquema I. 1. Estructura bàsica dels lligands macrocíclics sintetitzats i reacció de ciclació esquemàtica.

En els darrers anys, el interès del grup s'ha dirigit cap a la síntesi de lligands macrocíclics que no contenen un fragment aromàtic intracíclic, sinó que col·loca la funcionalització exocíclica, 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.

2.1 Derivats d'orto-, meta- i para-bis(tiometil)benzè

La majoria de macrocicles estudiats que incorporen aquests fragments benzènics, han limitat la longitud de cadena alifàtica que conté la funció donadora **E** a cinc baules (Figura I. 3). Tots ells van mostrar una alta selectivitat enfront l'ió d'Ag(I) quan van ser emprats com a ionòfors en ISEs. Els millors resultats es van obtenir amb el macrocicle m(12)OS₂ (Figura I. 3) ja que va mostrar com a únic interferent important el Hg(II).^{11,12} Actualment, aquest macrocicle es pot trobar com a ionòfor de Ag(I) comercialitzat per FLUKA Biochemicals.¹³

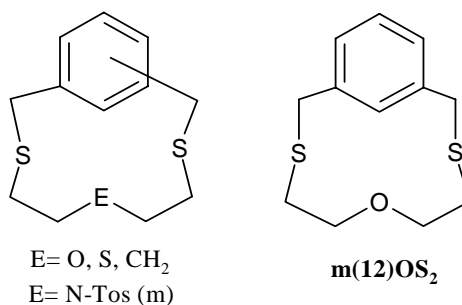


Figura I. 3. Macrocicles amb el fragment R benzènic.

Amb els macrocicles benzènics que contenen sofre (E=S) (Figura I. 3) es van dur a terme estudis conformationals mitjançant RMN i càlculs de dinàmica molecular per tal d'establir les possibles influències del fragment rígid sobre les propietats coordinants del lligand. El fet de tenir el fragment aromàtic substituït en les posicions *orto*, *meta* i *para*, produeix un augment progressiu de la distància entre els sofres benzílics que dificulta la seva coordinació simultània amb el centre metàl·lic. Aquest fet es pot apreciar perfectament en el cas del lligand ParaS₃, en el qual la distància S-S de 5.12 Å explica que no s'hagin aïllat complexos d'aquest lligand.¹⁴ En canvi el lligand OrtoS₃ (Figura I. 4) orienta cap al interior del cycle els parells donadors dels àtoms de sofre, de manera anàloga al seu equivalent alifàtic 9S₃, fet que explica les bones qualitats coordinants que presenta davant diferents ions metàl·lics de transició, com ara el Ni(II).¹⁴

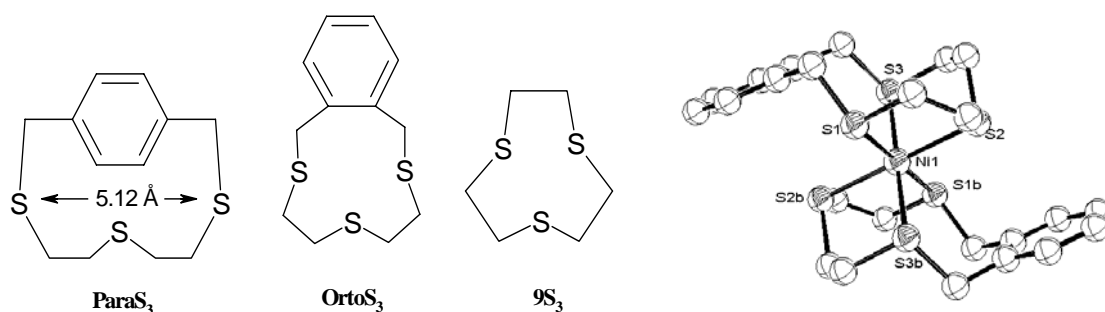


Figura I. 4. Els macrocicles ParaS₃, OrtoS₃ i 9S₃ i representació ORTEP del catió [Ni(OrtoS₃)₂]²⁺.

També es van sintetitzar els lligands fosfamacrocíclics indicats a la Figura I. 5. Aquests van resultar ser bons ionòfors per Cu(II), tot i que malauradament, els ISEs preparats, presentaven un temps de vida excessivament curt. No obstant això, i de manera sorprenent, el macrocicle o(13)PS₂ (Figura I. 5) va mostrar propietats sensores front l'anió perclorat, fet que va promoure el seu estudi com a ionòfor en ISEs i ISFETs.¹⁵ Aquesta resposta enfront ClO₄⁻ va ser atribuïda a una interacció ió-dipol entre l'anió ClO₄⁻ i el dipol P=O format per oxidació del fosfamacrocycle en el si de la membrana de l'elèctrode.

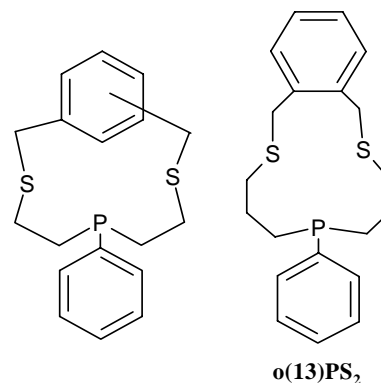


Figura I. 5. Lligands fosfamacrocíclics sintetitzats.

2.2 Derivats de la 2,6-bis(tiometil)piridina

La família de macrocicles que incorporen un anell piridínic com a unitat rígida, R, es caracteritza per la forta capacitat coordinant del grup 2,6-bis(tiometil)piridina. Aquest, actua com a lligand tridentat amb una clara tendència dels seus tres àtoms donadors a interaccionar simultàniament sobre els metalls, definint dos anells quelats de cinc membres (Figura I. 6).¹⁶

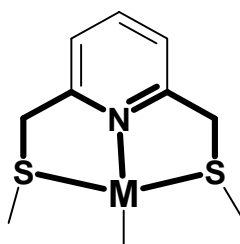


Figura I. 6. Mode coordinant de la unitat 2,6-bis(tiometil)piridina.

A més, se sap que la presència d'aquests fragments rígids en els reactius que s'utilitzen en les reaccions de ciclació fa disminuir els graus de llibertat dels intermedis de reacció, augmentar el rendiment final dels macrocicles i disminuir la formació d'espècies polimèriques.¹⁷

Els lligands macrocíclics estudiats d'aquesta família (Figura I. 7) van mostrar una bona capacitat complexant front Co(II), Ni(II) i Cu(II) i van ser aplicats com a ionòfors en ISEs, mostrant una bona resposta enfront el catió Ag(I).^{16,18}

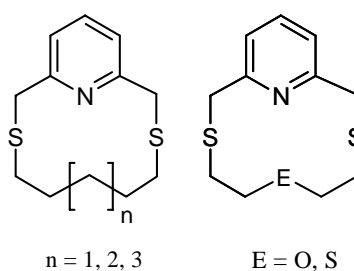
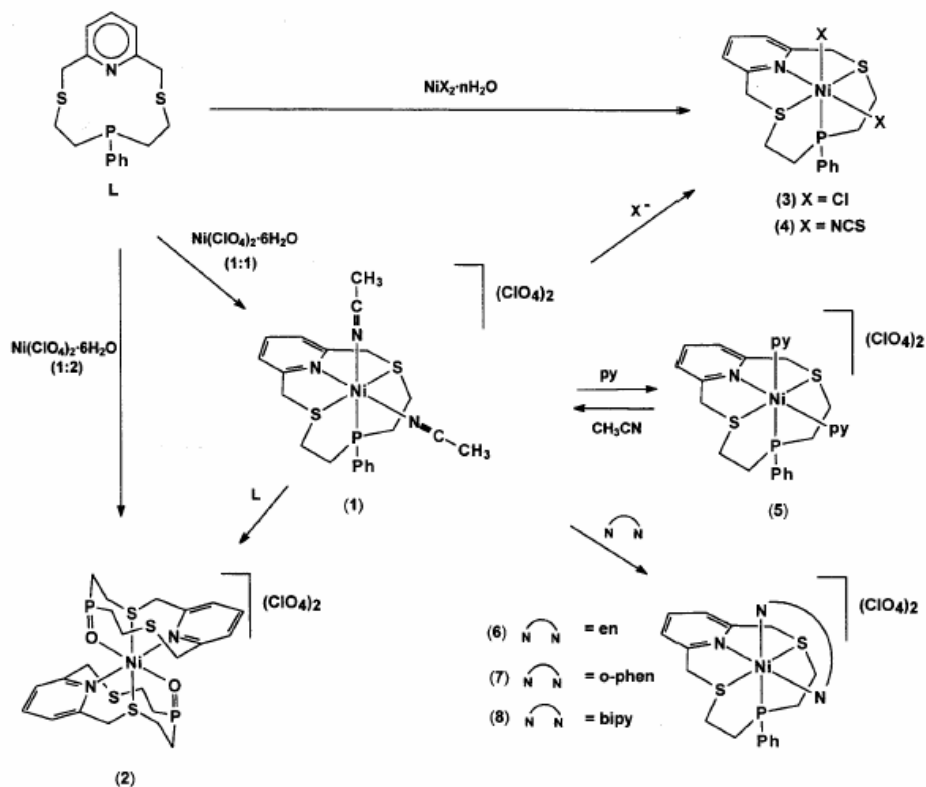


Figura I. 7. Lligands macrocíclics sintetitzats amb el grup 2,2-bis(tiometil)piridina.

Per altra banda, el lligand fosfamacrocíclic py(11)PS₂N (Figura I. 8) va mostrar una gran capacitat coordinant enfront ions metàl·lics de la primera i segona sèrie de transició. El complex de Ni(II) [Ni(py(11)PS₂N)(NCCH₃)₂](ClO₄)₂ (Figura I. 8.a) sintetitzat va mostrar una gran tendència a bescanviar les molècules d'acetonitril coordinades al centre metàl·lic per lligands neutres com la piridina, per donar el corresponent complex [Ni(py(11)PS₂N)(NC₅H₅)₂](ClO₄)₂ (Figura I. 8.b), o aniònics, com el Cl⁻ o el SCN⁻,^{19,20} permetent la síntesi d'una gran quantitat de complexos.

A l'Esquema I. 2 es pot observar bona part de la variada reactivitat del lligand enfront el Ni(II).²⁰



Esquema I. 2. Reactivitat del lligand py(11)PS2N enfront el Níquel.

Tal i com es pot observar en tots els casos, el macrocicle interacciona amb el Ni(II) formant complexos on la conformació del lligand és no planar i la coordinació del metall és exocíclica (Esquema I. 2).

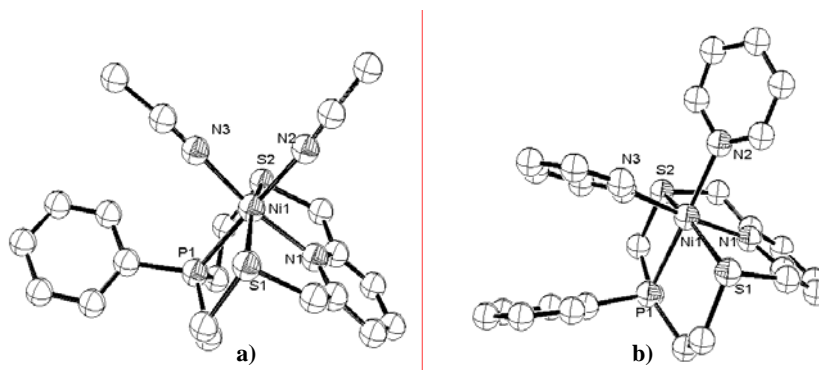


Figura I. 8. Estructures cristal·lines dels cations a) $[Ni(py(11)PS_2N)(NCCH_3)_2]^{2+}$ i b) $[Ni(py(11)PS_2N)(NCCH_3)_2]^{2+}$.

Posteriorment, i dins d'aquesta família de compostos, també es van sintetitzar macrocicles amb cinc o sis àtoms donadors i un nombre superior de baules. En aquests estudis es va observar el progressiu encapsulament dels metalls en el si de la cavitat macrocíclica (Figura I. 9).^{21, 22}

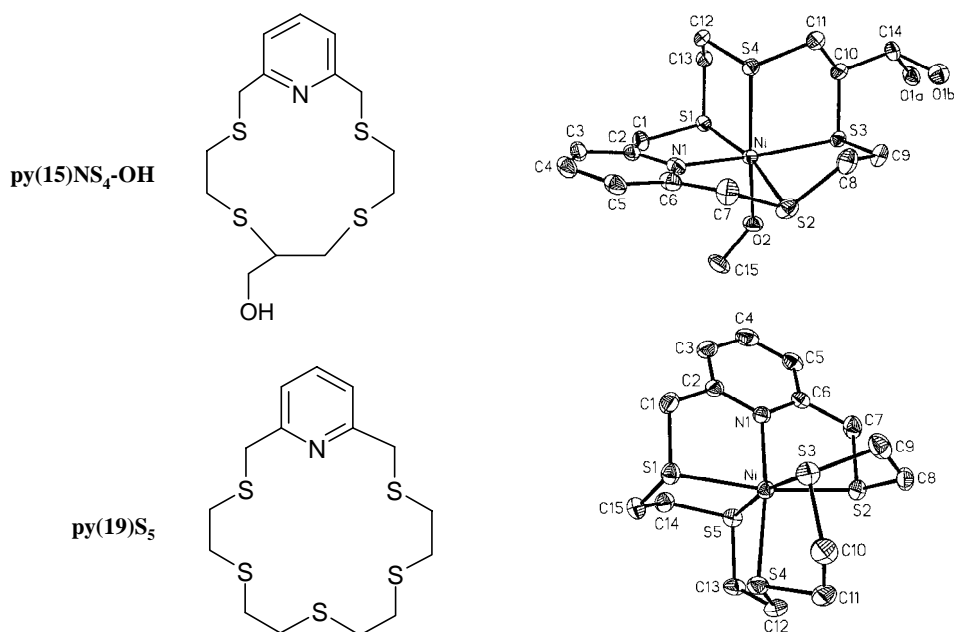


Figura I. 9. Lligands macrocíclics amb 5 i 6 àtoms donadors. Estructures cristal·lines dels cations dels complexos de Ni(II).

2.3 Derivats de la 1,10-fenantrolina, 9,10-antracè i 2,2'-bipiridina

Els macrocicles amb propietats luminescents constitueixen un tema de creixent interès en el camp de la detecció d'espècies en solució. Els canvis en les propietats luminescents, induïts per la coordinació dels metalls, poden ser detectats fàcilment i amb molta sensibilitat per espectroscòpia de fluorescència, fet que permet emprar aquests lligands com a ionòfors.^{23,24}

Seguint aquesta idea, es van sintetitzar macrocicles que incorporaven grups luminescents com l'1,10-fenantrolina i o el 9,10-antracè com a fragment aromàtic rígid R (Figura I. 10), i es van realitzar mesures d'espectroscòpia de fluorescència per tal de constatar quin era l'efecte de la complexació en les propietats luminescents.²⁵

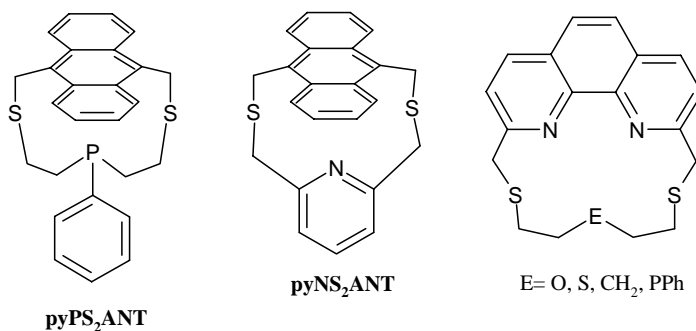
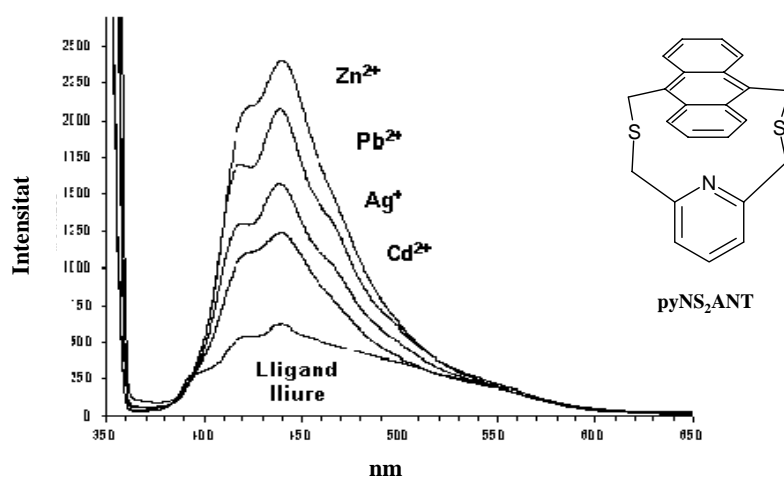


Figura I. 10. Macrocicles sintetitzats 9,10-antracènics i 1,10-fenantrolínics.

A la Gràfica I. 1 es pot veure el resultat d'un estudi realitzat amb el lligand piridínic pyNS₂ANT on s'aprecia la variació de la intensitat de l'espectre de fluorescència de l'antracè en funció de concentracions idèntiques de diferents ions metàl·lics en dissolució.²⁵



Gràfica I. 1. Variació de la intensitat de l'espectre de fluorescència del lligand pyNS₂ANT enfront Cd²⁺, Ag⁺, Pb²⁺ i Zn²⁺.

També es va estudiar el caràcter complexant dels macrocicles que incorporaven la 2,2'-bipiridina com a grup rígid intracíclic (Figura I. 11) obtenint-ne complexos amb Ni(II), Fe(II) i Pd(II).

Cal destacar que en el cas dels macrocicles que tenien com a unitat donadora E els grups P(O)Ph i PPh es van obtenir estructures cristal·lines dels respectius complexos de Fe(II). En el primer cas les distàncies d'enllaç i les mesures de RMN van indicar que es tractava d'un complex d'espín alt mentre que el segon era d'espín baix.²⁵

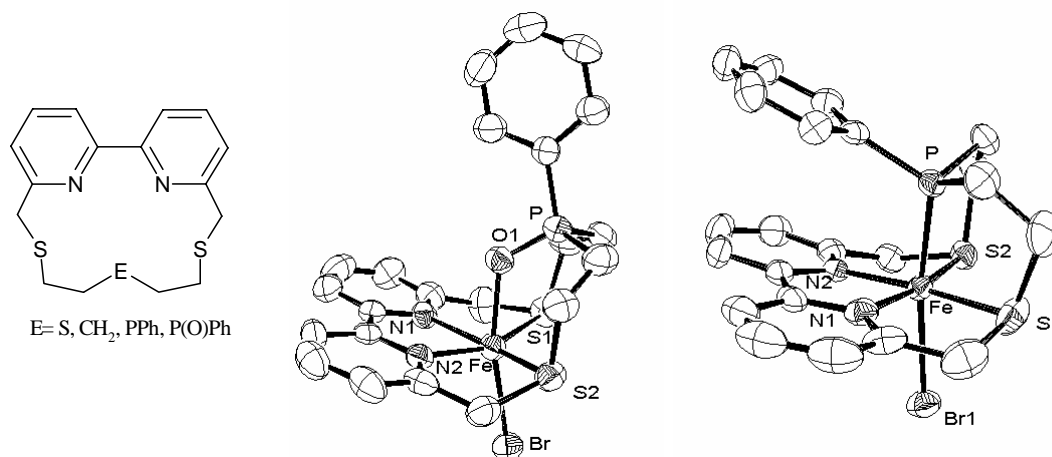
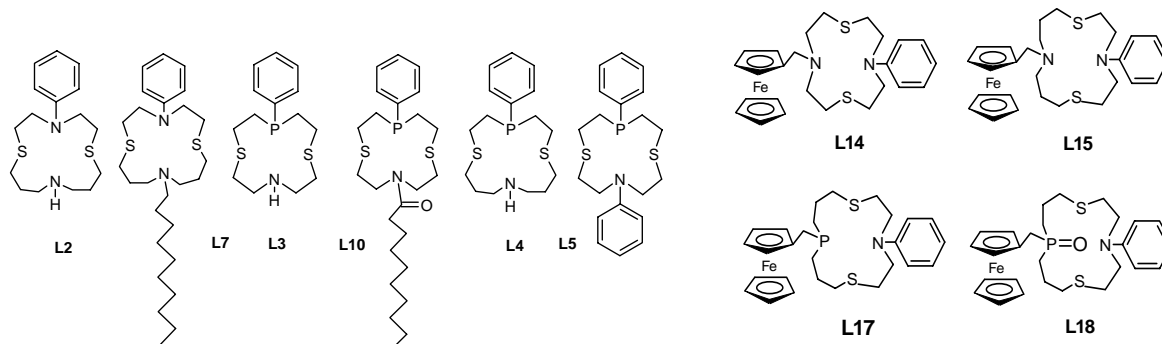


Figura I. 11. Lligands bipiridínics sintetitzats i estructures cristal·lines dels cations dels complexos octaèdrics de Fe(II) fosfamacrocíclics.

2.4 Macrocles amb funcionalitzacions exocícliques

Dins aquest grup s'han preparat i estudiat un ventall molt ampli de macrocles amb diferents propietats en dependència de la seva funcionalització.



La presència en l'anell d'un grup amina secundària (L2, L3, L4), permet introduir funcionalitzacions exocícliques de tipus lipofílic (L7, L10, L5), que milloren el seu comportament com a ionòfors o grups amb conegudes propietats electroquímiques (L14, L15) que permeten el seu ús com a sensors en dissolució. També s'han preparat compostos equivalents a alguns dels esmentats amb grups fosfina funcionalitzats.

A mode d'exemple es pot presentar el lligand L17, que conté el grup metilferrocè com a funcionalització exocíclica i proporciona al lligand propietats electroquímiques que també permeten utilitzar-lo com a ionòfor.

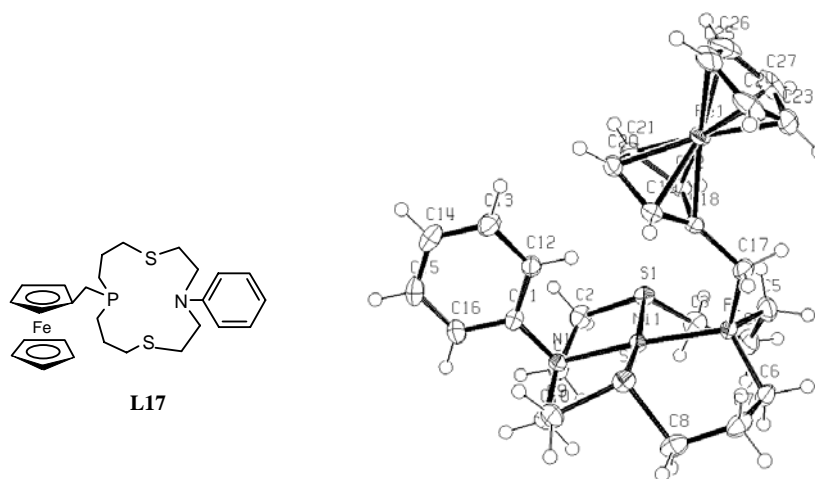


Figura I. 12. Lligand L17 i complex [NiL17](ClO₄)₂.

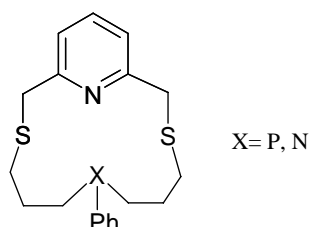
3 Proposta d'objectius

Bona part de la recerca realitzada implica la presència de la unitat coordinant PyS2 en compostos macrocíclics de diferent mida i caràcter donador. En tots els casos estudiats fins ara però, l'element estructural encarregat de vincular les funcions donadores del macrocicle han estat els ponts etil (-CH₂-CH₂-). Això ha fet que els cicles (12 baules) presentaren un comportament coordinant que obligava la disposició no planar del lligand macrocíclic i la coordinació exocíclica de l'ió metàl·lic, condicionant la seva reactivitat.²⁰

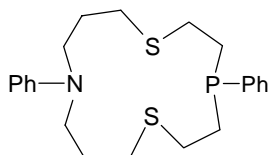
Per tal de modificar aquest comportament ens proposem introduir cadenes propil com a vincle d'unió entre els mateixos grups donadors i analitzar l'efecte d'aquesta variació sobre el comportament coordinant.

Els objectius inicials foren:

- a) **Sintetitzar lligands macrocíclics que continguin la unitat PyS2 de 14 baules.**



- b) **Sintetitzar lligands fosfamacrocíclics amb entorn donador NPS2 de 14 baules i substituents fenílics.**



- c) **Assajar les propietats complexants dels macrocicles sintetitzats.**

4 Cerca bibliogràfica.

Un cop definit l'àmbit de compostos que es volien estudiar, varem realitzar un estudi bibliogràfic per tal de saber quins exemples de macrocicles amb aquest grup d'àtoms donadors estaven descrits. També volíem conèixer els mètodes sintètics habitualment usats en la síntesi de macrocicles amb quatre o cinc àtoms donadors mixtes amb grups amina i/o fosfina així com conèixer les propietats complexants que presenten.

4.1 Cerca de macrocicles tipus PyS2N i PyS2P

Es va realitzar una cerca sobre macrocicles que incorporaven aquests sistemes donadors PyS2N i PyS2P de 12 i 14 baules amb diferents tipus de substituents R₁ (Figura I. 13).

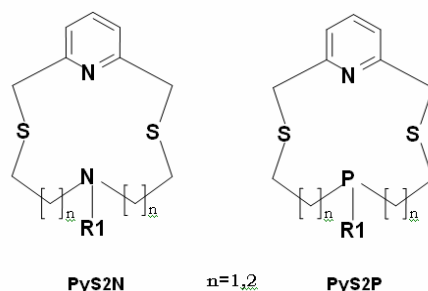


Figura I. 13

En el cas de la cerca dels fosfamacrocicles les úniques dades trobades corresponien al macrocicle py(11)PS₂N i als seus complexos,^{20,26} sintetitzats en el nostre grup de recerca. En el cas dels macrocicles PyS2N solament es va trobar un treball corresponent a un azamacrocicles de 12 baules amb un grup metil substituint l'amina alifàtica sense estudi complexant,²⁷ val a dir que cap d'elles presentava un grup fenil que permetés comparar comportaments amb el lligand py(11)PS₂N.

4.2 Cerca de precursors derivats de l'anilina

Es va realitzar una cerca de precursors difuncionalitzats derivats de l'anilina que permetessin la síntesi del macrocicle objectiu. L'objecte de la nostra cerca se centrava en precursors derivats de l'anilina difuncionalitzats amb ponts etilè o propilè sobre l'àtom de nitrogen, tal i com s'indica a la Figura I. 14. Dins els resultats de la nostra cerca, si bé es van poder trobar diferents precursors derivats de l'anilina amb ponts etilè, els precursor amb ponts propilè van ser escassos, trobant només el precursor amb grups hidroxils i grups clorurs. Aquests últims no han estat desenvolupats com a reactius en la formació de compostos macrocíclics i no es va trobar cap macrocicle derivat de l'anilina amb ponts N-CH₂-CH₂-CH₂-S.

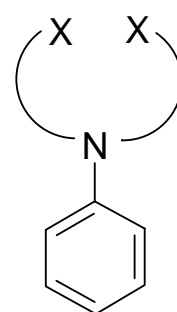


Figura I. 14.

Es va realitzar una cerca de politiaazamacrocicles amb ponts etilè, trobant diferents treballs.^{28,29} A mode d'exemple (Figura I. 15), es presenten alguns dels macrocicles trobats.

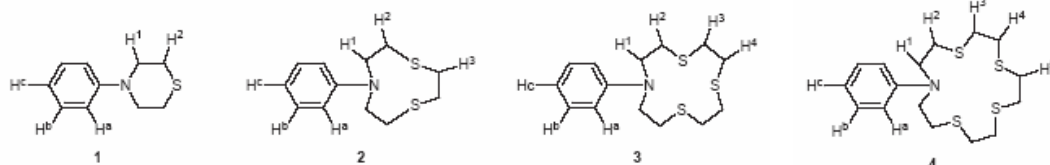


Figura I. 15. Alguns macrocicles derivats de l'anilina amb ponts N-CH₂-CH₂-S.

En el cas d'aquests lligands s'han estudiat les seves capacitats coordinants enfront Ag(I) sense abordar altres metalls.

4.3 Cerca de fosfamacrocicles amb fenil com a substituent

Després de realitzar una cerca, es van trobar un nombre reduït de macrocicles, molts d'ells sintetitzats en el nostre grup de recerca.^{20,30,31} Amb aquests lligands s'han dut a terme assaigs de complexació amb diferents metalls de transició.

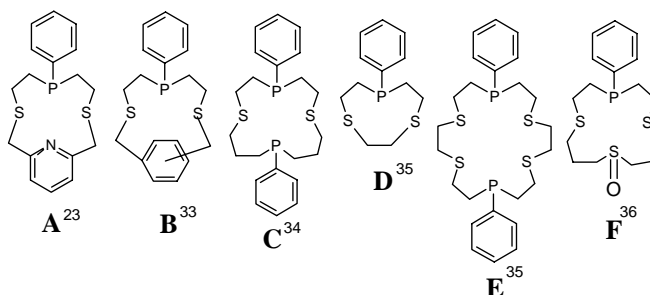


Figura I. 16. Fosfamacrocicles resultants de la cerca bibliogràfica.

La introducció del grup fosfina possibilita la formació de diferents isòmers de coordinació, com s'ha pogut observar en el cas del lligand F. A continuació (Figura I. 17) es mostra la representació de l'estructura cristal·lina d'un complex de Pt(II).

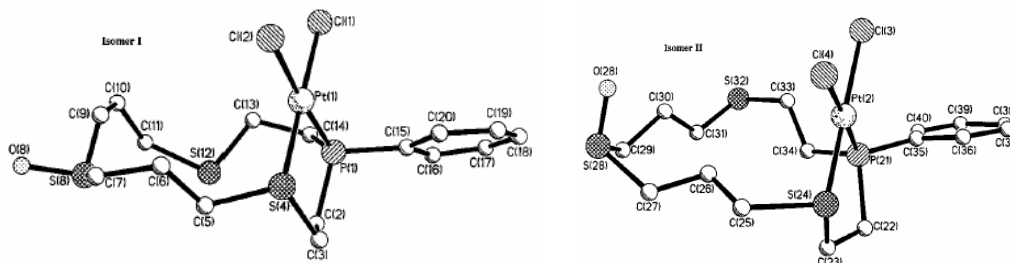


Figura I. 17. Estructura cristal·lina dels dos isòmers del complex de Pt(II) del lligand F.

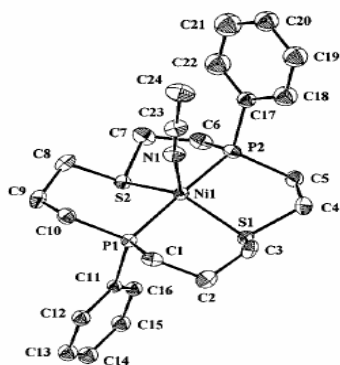


Figura I. 18. Complex de Ni(II) amb el lligand C.

Un cas encara més clar el trobem en el lligand C, on la presència de dos grups fosfina possibilita la formació de dos isòmers del lligand després de la ciclació (cis i trans). En aquest cas, excepcionalment, es van poder separar els isòmers del lligand per precipitació. Posteriorment, la complexació amb Ni(II) d'un d'ells produïa un únic isòmer, tal i com es mostra en la Figura I. 18.

4.4 Conclusions de la cerca bibliogràfica

Tenint en compte l'estudi bibliogràfic realitzat, es poden extreure tres conclusions importants que ens serviran per plantejar-nos els objectius del present treball.

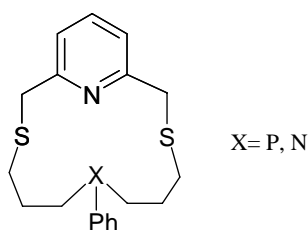
1. No s'han descrit anteriorment macrocicles amb entorns PyS₂N o PyS₂P de 14 baules o superiors.
2. Els precursors dihalogenats derivats de l'anilina amb ponts propilè descrits no han estat desenvolupats com a reactius en síntesi macrocíclica. En aquest punt, es veu la possibilitat d'obrir una nova línia sintètica de macrocicles derivats d'aquests precursors.
3. La síntesi de fosfamacrocicles amb grup fenil com a substituent és un camp molt poc desenvolupat, amb molt pocs exemples a la bibliografia. Tot i això, els exemples trobats presenten interessants propietats coordinants.

5 Objectius

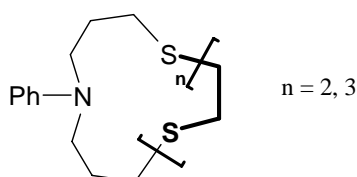
Els resultats de la cerca bibliogràfica ens van plantejar la possibilitat de preparar un grup de nous compostos macrocíclics a partir de l'ús de precursors derivats de l'anilina incorporant cadenes propíliques.

Per tant, en funció dels antecedents i de l'estudi bibliogràfic realitzat es proposaren els següents objectius per aquest treball:

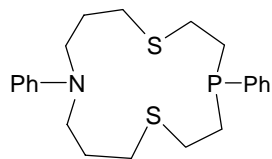
- a) Sintetitzar lligands macrocíclics que continguin la unitat PyS₂ de 14 baules.



- b) Sintetitzar lligands politiamacrocíclics que continguin la unitat Ph-N-(CH₂-CH₂-CH₂)₂.



- c) Sintetitzar lligands fosfamacrocíclics amb entorn donador NPS2 de 14 baules i substituents fenílics.



- d) Assajar les propietats complexants dels macrocicles sintetitzats.

6 Bibliografia

- ¹ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, v. 89, p. 7017.
- ² Rebek, J.; Watley, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, v. 102, p. 4853.
- ³ Lehn, J. M. *Chem. Res.* **1978**, v. 11, p. 49.
- ⁴ Jolley, S. T.; Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M. *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, v. 19, p. 3.
- ⁵ Luboch, E.; Cygam, A.; Biernat, J. F. *Tetrahedron.* **1991**, v. 47, p. 4101.
- ⁶ Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*. Nova York: Van Nostrand-Reinhold, **1973**.
- ⁷ Izatt, R. M.; Christensen, J. J. *Progress in macrocycle chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons, **1979**. ISBN 0-471-03477-0.
- ⁸ Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 9^a ed. Nova York: Interscience Publishers, **1984**. ISBN 0-471-17560-9.
- ⁹ Melson, G. A. *Coordination Chemistry of macrocyclic compounds*. Nova York: Plenum Press, **1979**. ISBN 0-306-40140-1.
- ¹⁰ Caminade, A.; Majoral, J. P. *Chem. Rev.* **1994**, n. 94, p. 1183.
- ¹¹ Casabó, J.; Pérez-Jiménez, C.; Escriche, L.; Alegret, S.; Martínez-Fàbregas, E.; Teixidor, F. *Chem. Lett.* **1990**, p. 1107.
- ¹² Casabó, J.; Mestres, L.; Escriche, L.; Teixidor, F.; Pérez-Jimenez, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, v. 8, p. 1969.
- ¹³ "Silver Ionophore II". Search Center [en línia]. [s. 1.]: Sigma-Aldrich, cop 2003. http://www.sigmaaldrich.com/suite7/Brands/Fluka___Riedel_Home.html [consulta juliol 2005].
- ¹⁴ Lockhart, J. C.; Mousley, D. P.; Stuar-Hill, M. N.; Tomkinson, N. P.; Teixidor, F.; Alamajaro, M. P.; Escriche, L.; Casabó, J.; Sillanpää, R.; Kivekas, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, v. 19, p. 2889.
- ¹⁵ Casabó J.; Escriche L.; Pérez-Jiménez, C.; Muñoz, J. A.; Teixidor, F.; Bausell, J.; Errachid, A. *Anal. Chim. Acta.* **1996**, v. 320, p. 63.
- ¹⁶ Casabó, J.; Escriche, L.; Alegret, S.; Jaime, C.; Pérez-Jiménez, C.; Rius, J.; Molins, E.; Miravittles, C.; Teixidor, F. *Inorg. Chem.* **1991**, v. 30, p. 1893.
- ¹⁷ Ciampolini, M.; Dapporto, P.; Dei, A.; Nardi, N.; Zanobini, F.; *Inorg. Chem.*, **1982**, v. 21, p. 489.
- ¹⁸ Pérez Jiménez, C. "Sensores de Ag⁺ basados en tioéteres". Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona, **1992**.
- ¹⁹ Muñoz, J. A. "Síntesis y estudio complejante de nuevos ligandos acíclicos y macrocíclicos que incorporan fósforo como heteroátomo". Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona, **1996**.

-
- ²⁰ Escriche, L.; Muñoz, J. A.; Rosell, J.; Kivekäs, R.; Sillanpää, R.; Casabó, *Inorg. Chem.* **1998**, v. 37, p. 4807.
- ²¹ Rosell, J. Treball de Recerca presentat a la Universitat Autònoma de Barcelona el **1998**.
- ²² Rovira, A. “*Síntesi i estudi complexant de nous tetratiamacrocicles funcionalitzats i els seus derivats macrobíclics*”. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona, 1998.
- ²³ Becker, H. D. *Chem. Rev.* **1993**, v. 93, p. 145.
- ²⁴ Fabbrizzi, L.; Poggi, A. *Chem. Soc. Rev.* **1995**, p.197.
- ²⁵ Muns, V. “*Síntesi, caracterització i estudi complexant de tiamacrocicles 1-10-fenantrolínics, 2,2'-bipiridínics i 9,10-antracènics*”. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona, **2001**.
- ²⁶ Muñoz, J. A.; Escriche, L.; Casabo, J.; Perez-Jimenez, C.; Kivekaes, R.; Sillanpää, R. *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, v. 257(1), p. 99.
- ²⁷ Weber, E.; Voegtle, F. *Inst.Org.Chem.Biochem., Univ.Bonn, Bonn, Ger. Justus Liebigs Ann.Chem.* **1976**, v. 5, p. 891.
- ²⁸ Ishikawa, J.; Sakamoto, H.; Nakamura, M.; Doi, K.; Wada, H.. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.:* *Inorganic Chemistry*, **1999**, v. 2, p. 191.
- ²⁹ Ishikawa, J.; Sakamoto, H.; Wada, H.. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2: Phys. Org. Chem.*, **1999**, v. 6, p. 1273.
- ³⁰ Escriche, L.; Muñoz, J. A.; Kivekas, R.; Sillanpää, R.; Casabo, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, v. 12, p. 3258.
- ³¹ Muñoz, J. A.; Escriche, L.; Casabo, J.; Kivekaes, R.; Sillanpää, R. *Inorg. Chem.*, **1997**, v. 36(5), p. 947.
- ³² Blower, P. J.; Jeffery, J. C.; MacLean, E.; Pinkrah, V. T.; Sowrey, F. E.; Teat, S. J.; Went, M. J. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, v. 357(14), p. 4129.
- ³³ Leung, P.; Liu, A.; Mok, K. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.:* *Inorg. Chem.*, **1999**, v. 8, p. 1277.

CAPÍTOL II:

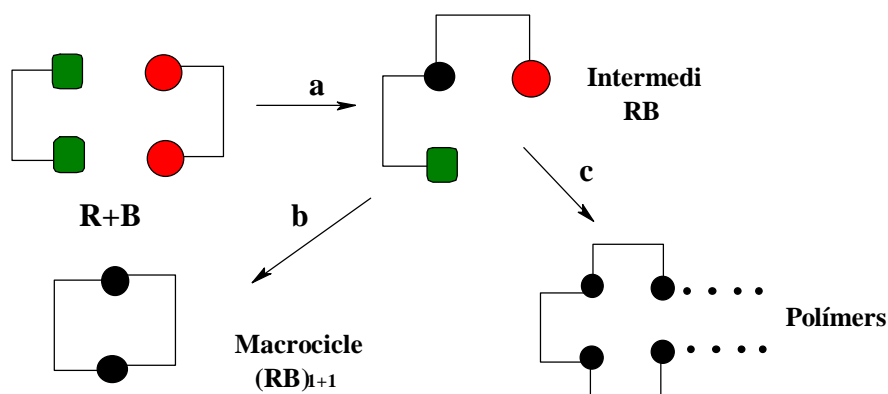
SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE PRECURSORS I MACROCICLES

SUMARI

1	Síntesi de macrocicles.....	27
2	Obtenció de macrocicles amb ponts tioèter: alta dilució i efecte emmotllador.	27
3	Síntesi i caracterització dels precursors	30
3.1	<i>Síntesi dels precursors piridínics</i>	30
3.2	<i>Síntesi dels precursors derivats del fenilfosfà.....</i>	31
3.3	<i>Síntesi dels precursors derivats de l'anilina</i>	33
3.4	<i>Caracterització dels precursors</i>	35
4	Síntesi i caracterització dels macrocicles.....	38
4.1	<i>Entorn coordinant NPS2</i>	38
4.2	<i>Entorn coordinant N2S2.....</i>	49
4.3	<i>Entorn coordinant NS3.....</i>	53
4.4	<i>Entorn coordinant NS4.....</i>	56
5	Bibliografia	60

1 Síntesi de macrocicles

En les reaccions de ciclació (Esquema II. 1) s'accepta que la interacció inicial de dos reactius difuncionalitzats, **R** i **B**, produeix a un intermedi **RB**, el qual pot reaccionar intramolecularment (reacció **b**) per donar lloc al compost macrocíclic desitjat, $(\text{RB})_{1+1}$, o intermolecularment (reacció **c**) per donar polímers, estant aquestes dues reaccions en competició.



Esquema II. 1. Reaccions de ciclació i polimerització.

La síntesi de lligands macrocíclics (Esquema II. 1) requereix afrontar la problemàtica derivada de la interacció simultània de dos reactius difuncionalitzats.

2 Obtenció de macrocicles amb ponts tioèter: alta dilució i efecte emmotllador.

Per tal de superar el problema de les reaccions competitives, cal algun mètode capaç d'afavorir la reacció intramolecular **b** i no la intermolecular **c** (Esquema II. 1). És bàsic que la reacció de ciclació sigui una reacció de cinètica ràpida, per tal d'evitar equilibris que afavoreixin l'oligomerització.

Les dues solucions generals emprades per tal d'afavorir les reaccions intramoleculars en front de les intermoleculars són:

- 1) Ús de tècniques d'alta dilució
- 2) Ús d'espècies moleculars capaces d'actuar com emmotlladors.

1) 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 cíclics.¹

Consisteix en l'addició simultània dels dos reactius en igual concentració sobre un gran volum de dissolvent de tal manera que la concentració dels reactius en el si de la reacció no sigui superior a 10^{-4} M, condicions que afavoreixen les reaccions de primer ordre.

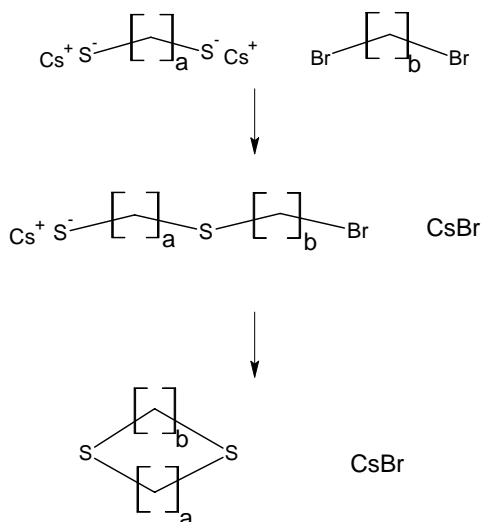
L'únic estudi teòric sobre tècniques d'alta dilució ha estat realitzat pel grup de F. Vögtle amb l'objectiu de calcular els rendiments del macrocicles dimèrics (1+1) i tetramèrics (2+2).

En aquests estudi els investigadors van arribar a diverses conclusions interessants a l'hora de realitzar les ciclacions:²

- 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 la del dímer (1+1) excepte quan la formació del macrocicle 1+1 està restringida a causa d'algun impediment conformational o estèric.
- L'evolució de la reacció no depèn dels valors de les constants de velocitat de les reaccions **b** i **c**, 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 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.

2) Ús d'ions metàl·lics capaços d'actuar com emmotlladors:

La presència d'un determinat ió metàl·lic en la reacció 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 emmotllador o efecte plantilla, i pot ser degut a una interacció d'aquest ió amb els reactius de partida o bé amb el producte cíclic format.

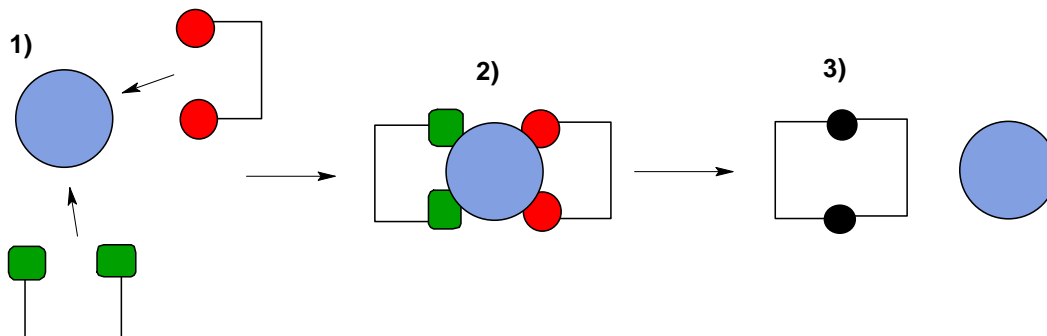


Esquema II. 2. Formació de polímers.

Els macrocicles sintetitzats en aquest treball s'han obtingut per reacció entre ditiolats i dihalogenats. Les reaccions de ciclació d'aquesta mena, *a priori*, es troben afavorides si en el medi de reacció s'introdueix Cs_2CO_3 i DMF com a dissolvent, tal com mostren els treballs de J. Buter i R. M. Kellogg³.

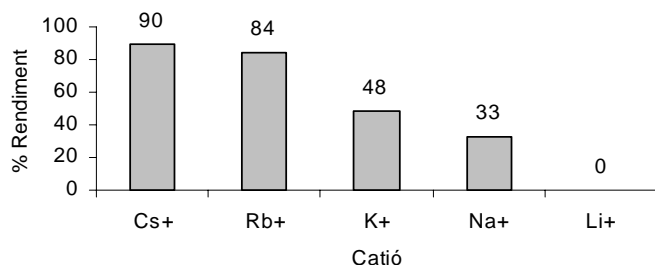
Ara per ara, aquest fenomen és atribuït a una possible interacció iònica feble entre l'ió tiolat i el catió Cs^+ en el segon pas de la reacció de ciclació.

La hipòtesi està basada en la pobre solvatació del catió Cs^+ . Així, la reacció SN_2 té lloc a la "superfície" de l'altament polaritzable ió cesi (Esquema II. 3), produint un augment de la nucleofília de l'ió tiolat format superior als altres ions alcalins. A més a més, el catió també podria produir un efecte emmotllador, interaccionant sobre els diferents àtoms donadors dels reactius i provocant una reordenació que afavoriria la ciclació enfront del procés competitiu de polimerització.



Esquema II. 3. Etapes que es produeixen en les reaccions de ciclació amb efecte emmotllador.

L'efecte del catió Cs^+ és superior al de qualsevol altre catió (Gràfica II. 1) i l'ús de cations menys voluminosos no afavoreix la reacció de macrociclació observant-se rendiments més petits i formació d'una quantitat més gran de polímers en les reaccions entre dihalogenats alifàtics i ditiolats (Esquema II. 1).



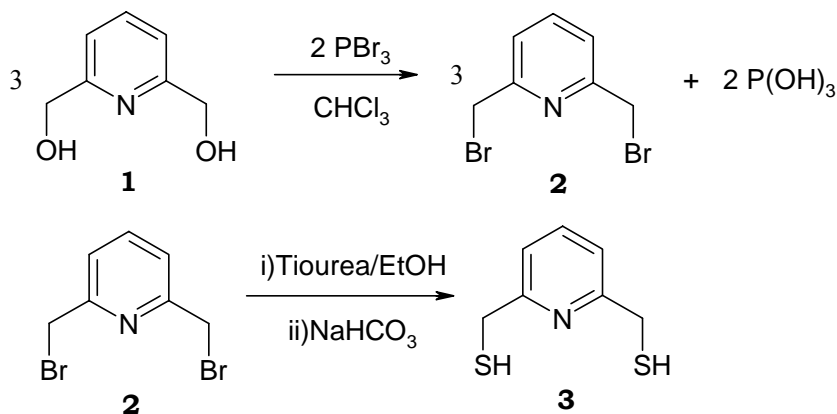
Gràfica II. 1. Efecte dels diferents cations alcalins.

3 Síntesi i caracterització dels precursors

3.1 Síntesi dels precursors piridínics

- 2,6-bis(mercaptometil)piridina (3)

La preparació d'aquests precursors s'especifica a l'Esquema II. 4.



Esquema II. 4. Síntesi de la 2,6-bis(mercaptometil)piridina (3).

Cal indicar que ambdós compostos (2 i 3) han estat descrits a la bibliografia^{4,5} i utilitzats en altres treballs del grup.

La 2,6-bis(bromometil)piridina⁴ prové de l'halogenació amb PBr_3 de la 2,6-bis(hidroximetil)piridina, que és comercial. Aquesta espècie dihalogenada s'ha de manipular amb molta precaució degut als seus efectes lacrimògens, així com per les extraordinàries irritacions cutànies que provoca.

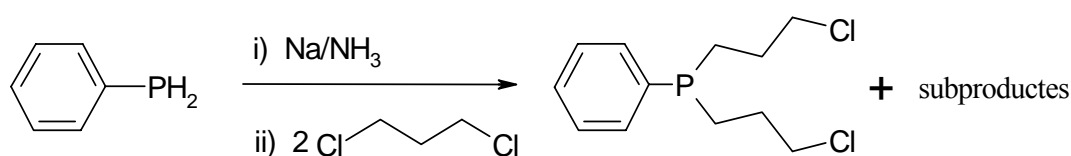
La 2,6-bis(mercaptometil)piridina s'obté a partir de la 2,6-bis(bromometil)piridina per reacció inicial amb tiourea i formació de la sal d'isotiouroni que per tractament amb NaHCO_3 genera la 2,6-bis(mercaptometil)piridina. Segons la bibliografia⁵, la barreja s'extreu amb clorur de metilè i la fase orgànica es renta amb una solució saturada de clorur sòdic i es purifica mitjançant destil·lació. En el present treball s'ha observat que si no es realitza el rentat amb salmorra i se substitueix el clorur de metilè per cloroform en l'extracció, treballant sota atmosfera inert s'obté el producte desitjat amb una puresa excel·lent que permet evitar el procés de destil·lació utilitzat a la bibliografia, el qual, fa baixar molt el rendiment final de la reacció. Els assaigs de ressonància magnètica nuclear de ^1H i ^{13}C s'ajusten a les dades presentades a la bibliografia i confirmen el grau de puresa del producte.

3.2 Síntesi dels precursors derivats del fenilfosfà

- **bis(3-dicloropropil)fenilfosfà (6)**

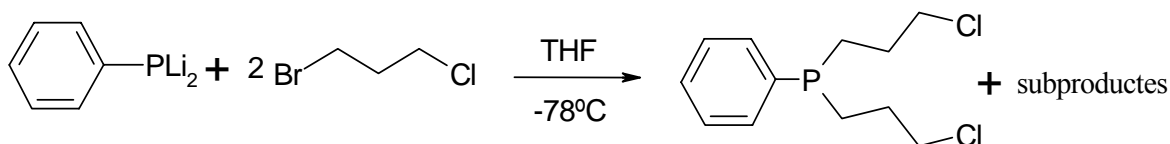
Com a producte de partida per introduir el grup fosfina es va fer servir el fenilfosfà, el qual és un producte amb una olor molt forta, d'alta toxicitat, molt inestable i altament pirofòric. Per aquests motius, la seva manipulació s'ha de realitzar amb molt de compte.

La síntesi del bis(3-cloropropil)fenilfosfà ha patit diverses modificacions en els últims trenta anys. Als anys setanta Meek i col.^{6,7} varen realitzar la seva síntesi mitjançant la reacció del fenilfosfà amb dos mols de sodi en amoníac líquid per formar el fenildifosfur sòdic que es feia reaccionar amb 1,3-dicloropropà (Esquema II. 5). La obtenció de gran quantitat de subproductes feia que els rendiments fossin molt baixos (<20%).



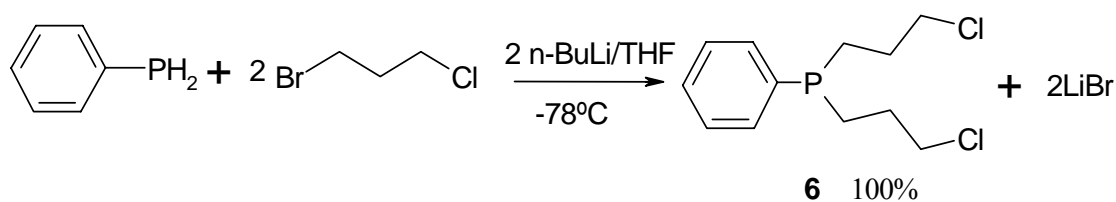
Esquema II. 5. Síntesi realitzada per Meek i col. als anys setanta.

Als anys vuitanta, aquesta síntesi va ser modificada per E.P. Kyba i col.⁸. L'addició de 1,3-bromocloropropà sobre el fenildifosfur de liti sota condicions d'alta dilució (Esquema II. 6) els permet obtenir un rendiment del 36%.



Esquema II. 6. Síntesi realitzada per Kyba i col. als anys vuitanta.

Fou novament el grup del Dr.Meek qui realitzà la síntesi d'aquest fosfà amb un rendiment del 100%, utilitzant els avenços realitzats per Kyba i col., però introduint una petita però determinant modificació⁹ consistent en afegir gota a gota n-BuLi sobre una barreja de fenilfosfà i 1,3-bromocloropropà en relació molar 1:2 en THF a -78°C (Esquema II. 7).

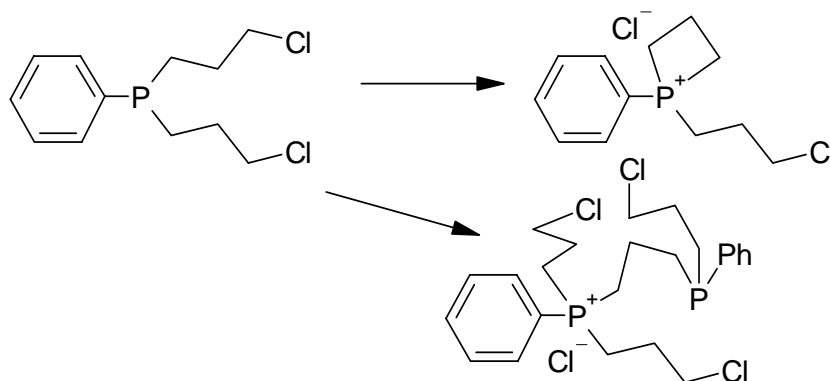


Esquema II. 7. Síntesi del precursor bis(3-cloropropil)fenilfosfà (6).

La reactivitat molar del brom front el clor a molt baixa temperatura i l'addició lenta del n-BuLi produeix la formació del bis(3-cloropropil)fenilfosfà de forma quantitativa, sense subproductes.

El nostre grup de recerca ha optimitzat aquesta última via durant els últims anys, durant els quals hem introduït certes modificacions entre les que destacaria la substitució de n-BuLi per LDA.

Aquest precursor s'oxida fàcilment i és extremadament sensible a la reacció S_N2 del fòsfor sobre el carboni halogenat. Aquesta reacció pot ser intermolecular donant lloc a polímers o bé intramolecular donant lloc a monòmers tal i com s'indica a l'Esquema II. 8. És per aquesta raó que se sintetitza just abans de la ciclació i no s'aïlla. Tot i la dificultat, durant el decurs d'aquest treball s'ha pogut caracteritzar per primer cop aquest precursor per RMN de 1H , ^{13}C i ^{31}P , servint aquest últim experiment per fer el seguiment de la reacció, el final de la qual s'assoleix quan a l'espectre apareix un únic senyal a $\delta = -25.3$ ppm.

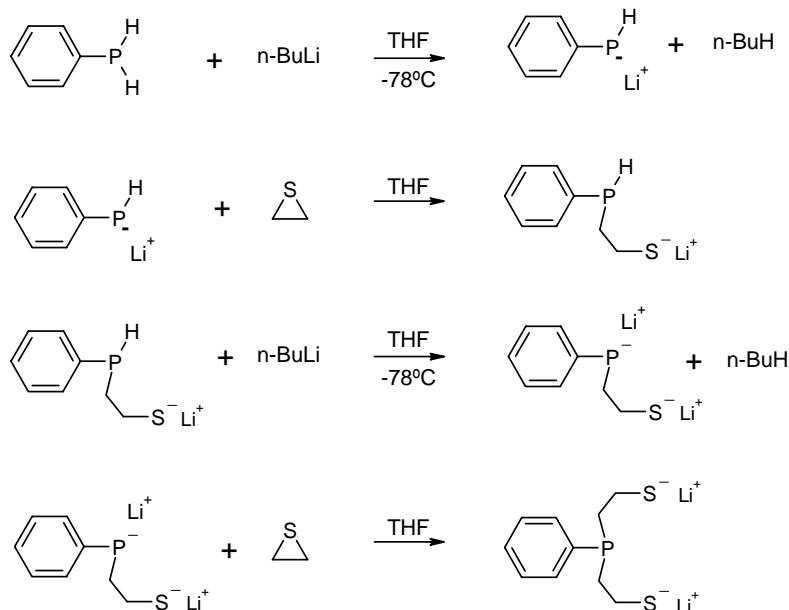


Esquema II. 8. Possibles reaccions del bis-(3-cloropropil)fenilfosfà.

- **3-fenil-3-fosfopentan-1,3-ditiolat de diliti (12).**

La síntesi d'aquest precursor es va realitzar seguint un procediment ja descrit i optimitzat pel nostre grup de recerca.¹⁰ Successives addicions de tiirà i n-BuLi (Esquema II. 9) en dos etapes sobre el fenilfosfà dissolt en THF donen lloc a la formació del compost desitjat. El precursor s'obté com a ditiolat de diliti i s'utilitza en les reaccions de ciclació dissolt en THF i sense aïllar-lo.

És molt important que durant les addicions de n-BuLi la temperatura es mantingui propera a $-78^\circ C$ i que l'agitació, dificultada per la baixa solubilitat dels intermedis de reacció, sigui molt intensa en totes les etapes de la síntesi.



Esquema II. 9. Síntesi del precursor 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de diliti (7).

Aquest precursor és molt sensible a l'oxidació i extremadament reactiu, fins i tot pot donar lloc a polímers mitjançant una oxidació dels tiolats a ponts disulfur. És per aquesta raó que se sintetitza just abans de la ciclació i no s'aïlla. L'única via de caracterització és el seguiment de la reacció per ³¹P{¹H}-RMN. Es pot detectar el final de la reacció quan a l'espectre apareix un únic senyal en forma de singlet a δ = -27.1 ppm.

3.3 Síntesi dels precursors derivats de l'anilina

Cal advertir que els precursors que es presenten a continuació pertanyen a la família de les mostasses nitrogenades i cal que siguin tractats amb precaució extrema degut a les seves propietats antineoplàstiques¹¹. En concret, aquests compostos pertanyen a les mostasses anilíniques, així són coneguts tots aquells compostos que s'adeqüen a l'esquema descrit a la Figura II. 1.

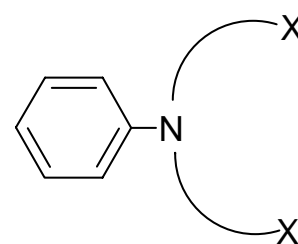
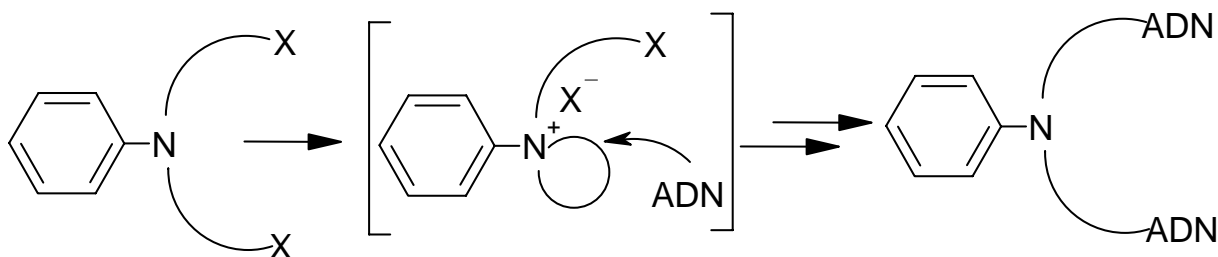


Figura II. 1. Mostassa anilínica.

En general, les mostasses nitrogenades s'entrellacen amb l'ADN alquilant-lo i impedit així la reproducció cel·lular. La seva capacitat alquilant es deu principalment a la formació espontània de l'ió arilamoni, que posteriorment és atacat pel fragment nucleòfil de l'ADN de tipus guanina (Esquema II. 10).

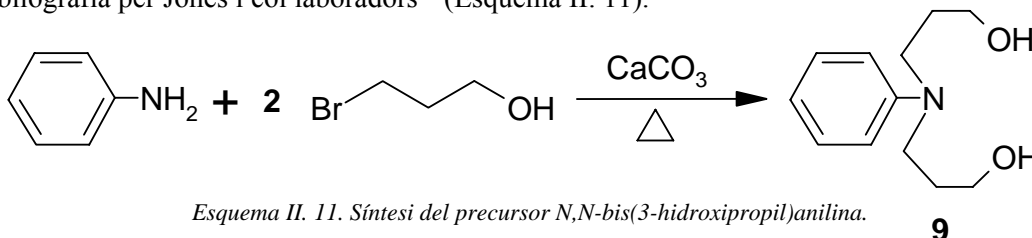


Esquema II. 10. Mecanisme d'alquilació sobre l'ADN.

Pel que fa a l'estabilitat dels derivats de l'anilina sintetitzats en el present treball, cal esmentar que la reacció que més hi afecta és precisament la formació d'aquest ió arilamoní (Esquema II. 10). Aquesta reacció és més acusada en el cas del derivat dihalogenat 10 degut a que els halògens són millor grups sortint que no pas l'ió hidroxil. Per això, els precursors 9 i 10 s'han d'emmagatzemar sota atmosfera inert, a temperatura baixa (inferior a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) i per un període inferior a 90 dies.

- **N,N-bis(3-hidroxipropil)anilina (9)**

La síntesi d'aquest precursor ha estat realitzada mitjançant una modificació del mètode descrit a la bibliografia per Jones i col·laboradors¹² (Esquema II. 11).



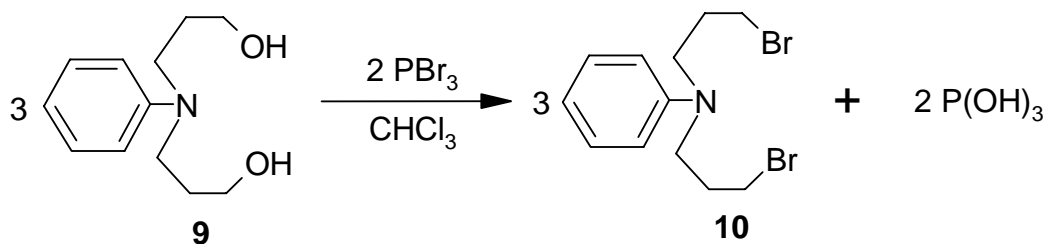
Esquema II. 11. Síntesi del precursor N,N-bis(3-hidroxipropil)anilina.

9

El mètode existent utilitzava un medi de CH_2Cl_2 per extreure el producte del si de la reacció. En el present treball hem substituït el dissolvent clorat per èter etílic (basant-nos en un mètode clàssic ben descrit a la bibliografia¹³), que evita l'extracció d'impureses i dona lloc al producte amb una puresa excel·lent i un rendiment del 89%, que és lleugerament superior al descrit amb anterioritat¹² (84%).

- **N,N-bis(3-bromopropil)anilina (10)**

La síntesi d'aquest precursor ha estat realitzada per primer cop en el present treball. La via sintètica utilitzada ha estat similar a la utilitzada en els treballs de Voegtle i col·laboradors⁴ que utilitzen PBr_3 com a agent clàssic per a halogenar alcohols tal i com mostra l'Esquema II. 12.

Esquema II. 12. Síntesi del precursor *N,N*-bis(3-bromopropil)anilina.

Aquesta síntesi és molt perillosa i s'han d'adoptar moltes precaucions. La utilització d'un gran excés de PBr_3 fa que la producció de vapors àcids sigui molt important. En aquest cas s'utilitza una trampa consistent en una dissolució de KOH per fixar els àcids despresos.

3.4 Caracterització dels precursors

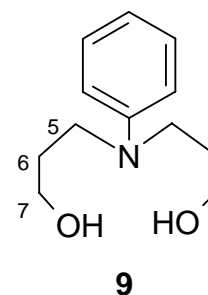
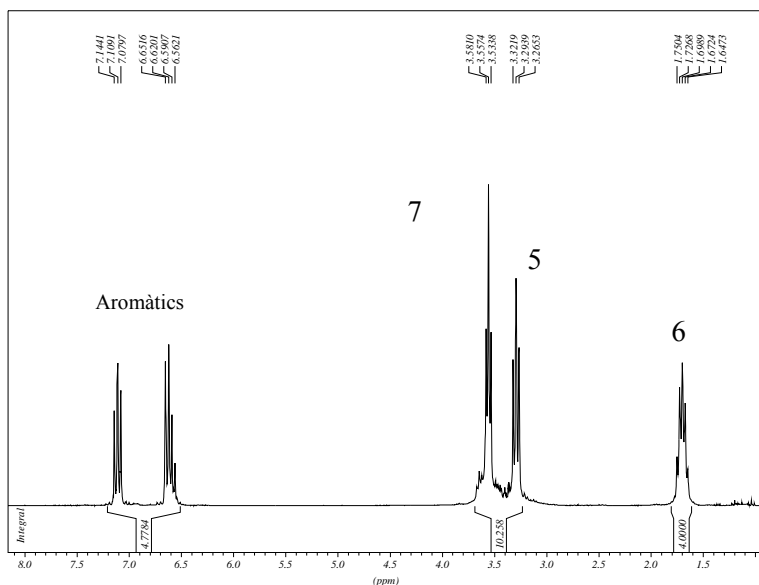
La caracterització de tots els precursors s'ha realitzat per les diferents tècniques al nostre abast. Totes les dades que no apareguin comentades es troben reflectides a la part experimental del present treball. En aquells casos en que es tenen referències bibliogràfiques, les dades de les anàlisis realitzades dins aquest treball concorden amb les dades bibliogràfiques.

- **Caracterització dels derivats de l'anilina**

Es comenta la caracterització d'aquests precursors donat que alguns es descriuen aquí per primer cop.

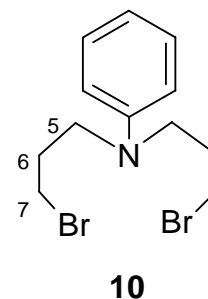
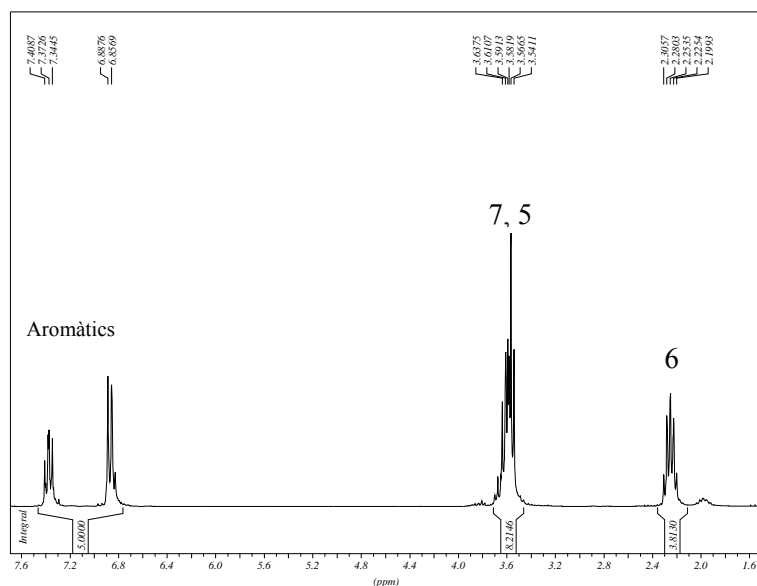
És interessant veure l'evolució dels senyals de RMN del precursor *N,N*-bis(3-hidroxipropil)anilina¹² (**9**) quan es converteix en *N,N*-bis(3-bromopropil)anilina (**10**).

Estudiant els espectres de ^1H -RMN podem veure com el precursor **9** presenta a la zona alifàtica tres senyals amb multiplicitat diferent. Podem observar com els protons del carboni C_6 apareixen a un desplaçament de 1.6 ppm (quintuplet), els protons del carboni C_5 apareixen sobre 3.3 ppm (triplet) i els protons del carboni C_7 apareixen sobre 3.5 ppm amb una multiplicitat de triplet. Cal destacar que no s'ha observat cap senyal corresponent als protons hidroxílics. Si això ho sumem al fet que els protons del carboni C_7 apareixen com a triplet, és a dir, només s'acoblen als protons del carboni C_6 , tot plegat indicaria que els protons hidroxílics experimenten un bescanvi molt ràpid amb el medi.



Espectre II. 1 Espectre ^1H -RMN de la *N,N*-bis(hidroxi)propil)anilina.

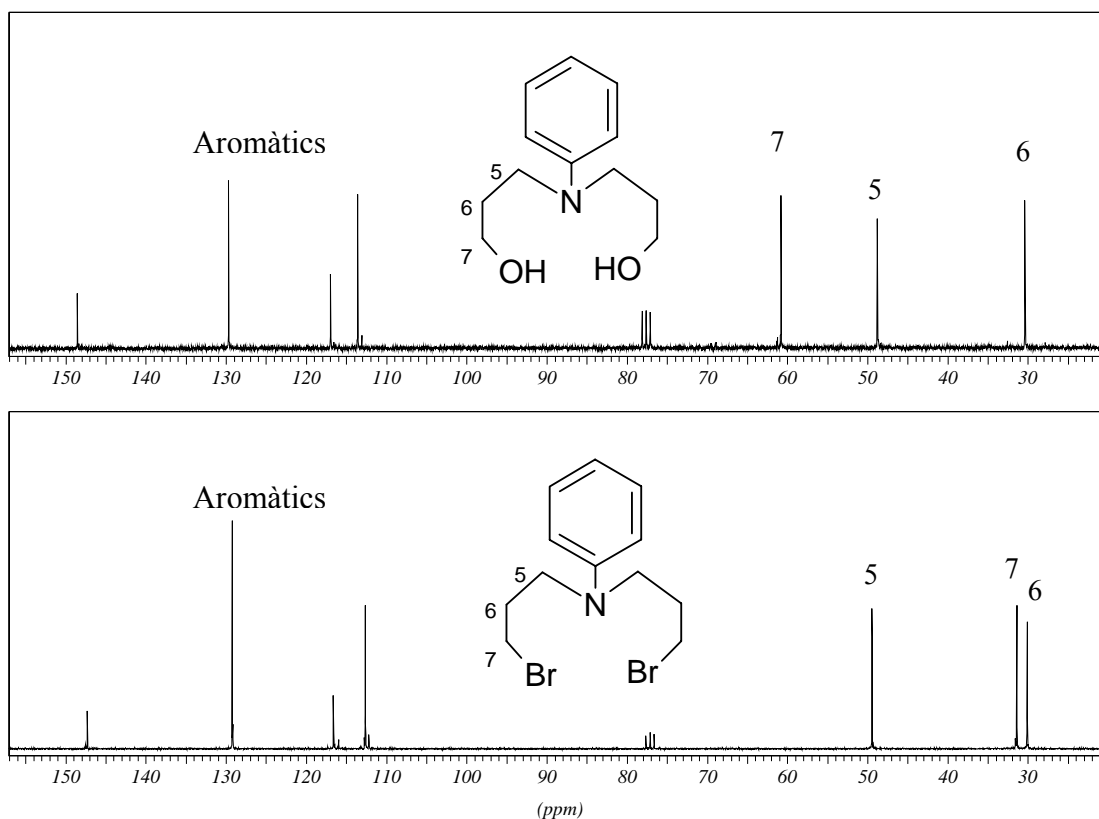
Per altra banda, el precursor **10**, presenta un espectre similar al del precursor **9** però amb certa variació en els desplaçaments dels protons alifàtics (Espectre II. 2).



Espectre II. 2 Espectre ^1H -RMN de la *N,N*-bis(bromopropil)anilina.

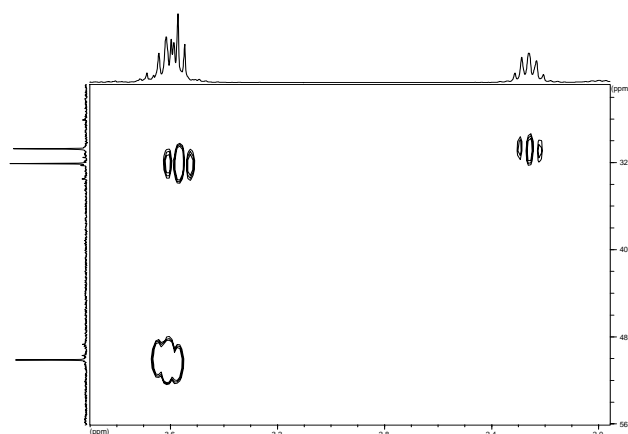
Veiem com el canvi en el grup funcional produeix una variació molt acusada en el valor de δ dels protons H_5 i H_6 que es desplacen cap a camp més baix. Això indica que l'efecte desapantallant del grup amina es fa més palès en presència del grup bromo que en presència del grup hidroxil. La influència conjunta del grup amina i el grup bromo produeix l'aparició dels senyals a aquests desplaçaments. Ara bé, això pràcticament no es veu reflectit en el desplaçament químic dels protons H_7 del precursor **10** ja que apareixen a desplaçaments molt similars als del precursor **9**.

Pel que fa als espectres de ^{13}C -RMN, podem observar com els senyals dels carbonis alifàtics pateixen una evolució comparable a la dels protons homòlegs.



Espectre II. 3 Espectre ^{13}C -RMN de la *N,N*-bis(hidroxiopropil)anilina i de la *N,N*-bis(bromopropil)anilina.

Es pot veure com els senyals corresponents als carbonis C_5 i C_6 no s'han afectat pel canvi de grup funcional. En canvi, el carboni C_7 ha patit una variació molt acusada amb una davallada en el seu desplaçament del voltant de 30 ppm.



Espectre II. 4. Ampliació de la part alifàtica del HMQC.

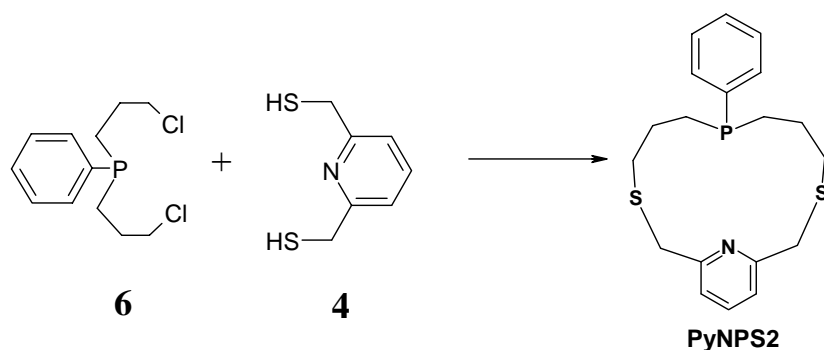
Sembla clar que aquesta variació es deu al canvi de grup funcional. Per poder assignar rigorosament aquests carbonis alifàtics, ha estat molt útil un experiment bidimensional HMQC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (Espectre II. 4).

4 Síntesi i caracterització dels macrocicles

4.1 Entorn coordinant NPS2

4.1.1 Síntesi del macrocicle PyNPS2 (7-fenil-7-fosfa-3,11-ditia-17-azabicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),13,15-triè).

Les condicions de síntesi d'aquest macrocicle han experimentat diverses modificacions en el decurs d'aquest treball. Inicialment es va dur a terme la reacció utilitzant solvents secs i no protonables degut a l'extrema sensibilitat del bis(3-dicloropropil)fenilfosfà (6). Es va descartar la utilització del mètode proposat per Buter i Kellogg³ (DMF i Cs₂CO₃) ja que l'eliminació posterior del dissolvent facilitava molt l'oxidació dels productes. Per tal motiu es tria el THF com a dissolvent. La reacció inicial que es pretenia realitzar queda reflectida a l'Esquema II. 13.:

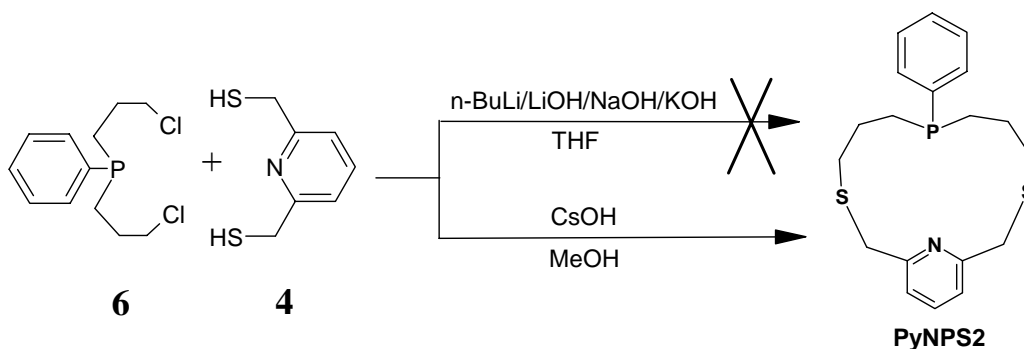


Esquema II. 13. Reacció de síntesi del macrocicle PyNPS2.

Però la necessitat de desprotonar el ditiol prèviament a la seva reacció amb el dihalogenat va evidenciar un seguit de problemes relacionats amb la solubilitat del ditiolat (4) en el medi de reacció.

Les condicions ideals de reacció impliquen la formació del derivat dilitiat d'aquest ditiol ja que aquests compostos són els que presenten una major solubilitat en medis poc polars. Inicialment es pensà en utilitzar com a base desprotonant el n-BuLi donat que el subproducte derivat, el n-butà, s'elimina com a gas del medi. Tanmateix, en afegir el n-BuLi sobre la dissolució de ditiol s'observà com es produïa un canvi de color a la solució. Les proves posteriors de ¹H-RMN ens indicaren que s'havia produït algun tipus de reacció paral·lela entre el n-BuLi i l'anell piridínic. Amb la intenció de utilitzar bases litiades, s'optà per utilitzar LiOH com a base però tampoc s'aconseguí la dissolució dels productes. L'ús d'altres bases, com el KOH i NaOH tampoc va donar els resultats esperats i per aquest motiu varem optar per canviar el medi de reacció i utilitzar-ne un més polar, com el metanol, on s'assegurés la solubilitat del ditiolat. Prèviament es varen realitzar assaigs de reactivitat del reactiu 6 en aquest medi que confirmaren la seva inèrcia. A més es va triar com a base el CsOH donat que, com

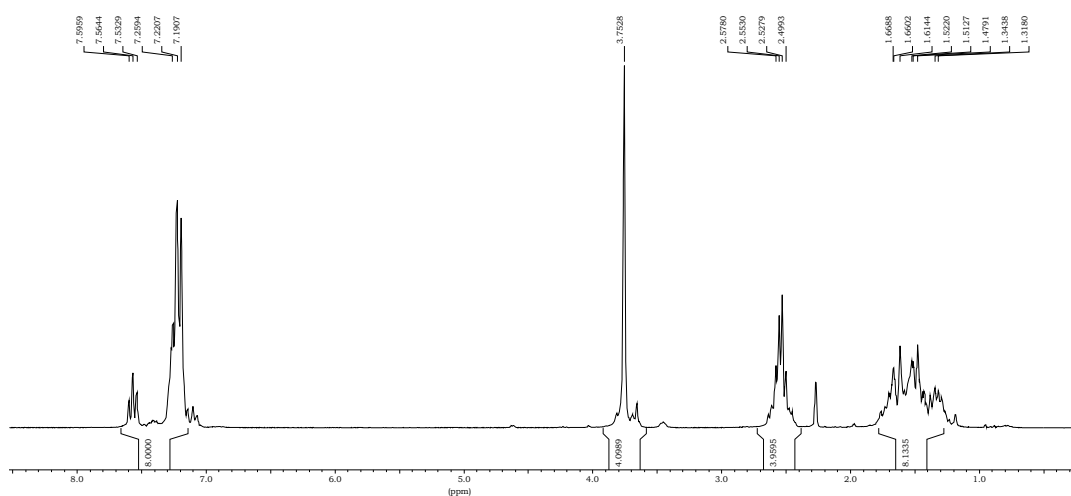
ja s'ha comentat, les dades bibliogràfiques³ suggereixen que aquest catió actua com emmotllador en aquestes reaccions de ciclació.



La reacció produeix una barreja complexa de subproductes d'oxidació, tant del ditiolat (disulfurs) com polímers que contenen grups fosforil més el macrocicle desitjat, que finalment es va poder aïllar, tot i que amb un rendiment molt baix (1,5%). Aquest rendiment tant baix ha limitat molt l'estudi d'algunes de les propietats del macrocicle així com les seves potencials aplicacions.

Estudi dels espectres de ¹H-RMN.

A l'Espectre II. 5, veiem tres grups de senyals



Espectre II. 5. ¹H-RMN del macrocicle PyNPS2.

- Entre 7,6 i 7,0 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics de la molècula.
- Entre 3,9 i 3,7 ppm apareix un singlet molt intens corresponent als protons del grup metilè unit simultàniament al sofre i a l'anell piridínic. Apareix com a singlet ja que qualsevol interacció necessària un acoblament a quatre enllaços a través de l'anell aromàtic o de l'àtom de sofre. Resulta interessant comparar el comportament d'aquest protons amb el macrocicle py[11]PS₂N, un compost similar sintetitzat dins el nostre grup de recerca (Figura II. 2).

En el cas del macrocicle py[11]PS₂N (Figura II. 2), el senyal corresponent als protons H₇ apareix com a un doble doblet degut a la rigidesa del sistema i a la alta barrera d'inversió del grup fosfina (Figura II. 3), fent que els hidrògens H_{7a} i H_{7a'} siguin magnèticament distingibles. En aquest cas els desplaçaments químics dels dos tipus de nuclis és del mateix ordre que la constant d'acoblament. Aquest fenomen fa que el doble doblet sembli un pseudoquadruplet (Figura II. 3).

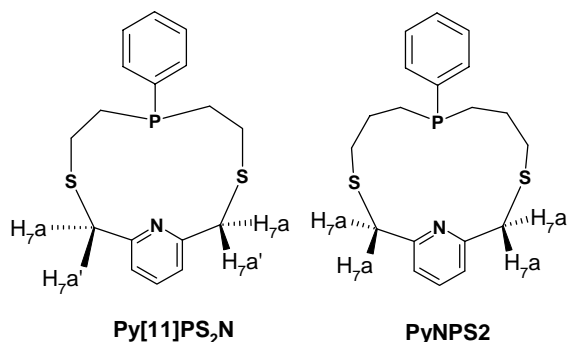


Figura II. 2. Macrocicles Py[11]PS₂N i PyNPS2.

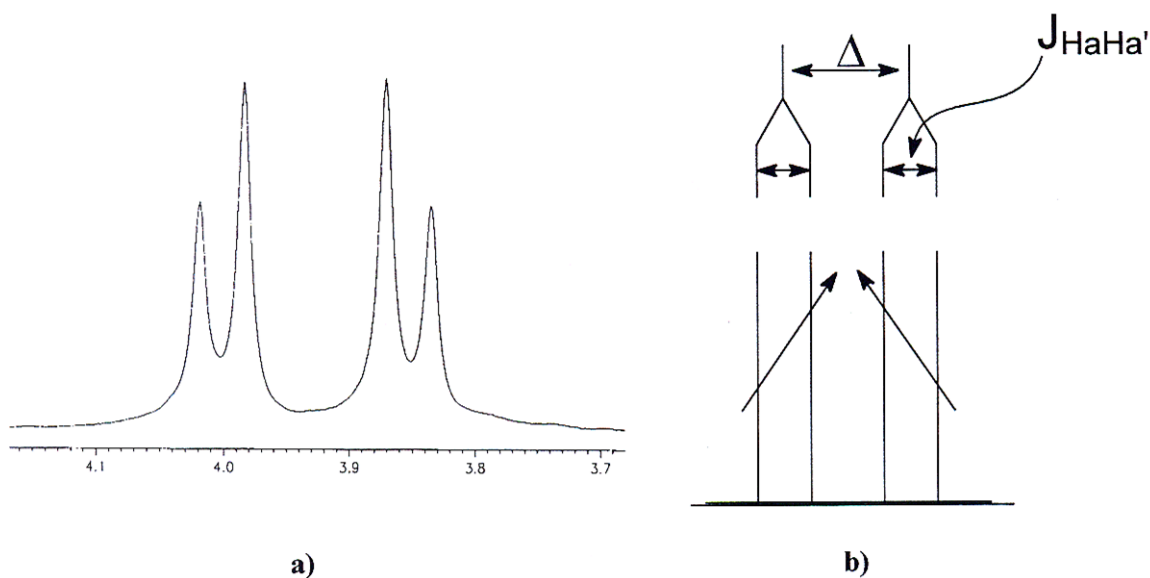


Figura II. 3. a) Fragment de l'espectre de ¹H-RMN del macrocicle py[11]PS₂N. b) Representació esquemàtica de l'alteració patida pel senyal.

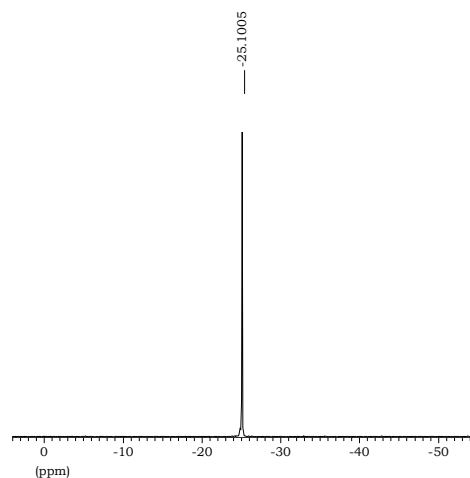
En el cas del macrocicle PyNPS2, la major flexibilitat del macrocicle (produïda per la substitució de ponts etilè per ponts propilè) fa que la barrera d'inversió del grup fosfina sigui molt menor, fent que el senyal corresponent a aquests protons aparegui en forma de singlet.

- c) Per últim, entre 2,6 i 1,3 ppm apareixen senyals corresponents als hidrògens de les cadenes alquílques que uneixen els àtoms de sofre a l'àtom de fòsfor. La presència d'acoblaments geminals i veïnals entre aquests protons, unida a l'acoblament de cadascun d'ells amb l'àtom

de fòsfor produeix un senyal molt complex de tipus ABGHMNX, on resulta molt difícil assignar posicions de cada protó, així com les constants d'acoblament entre ells.

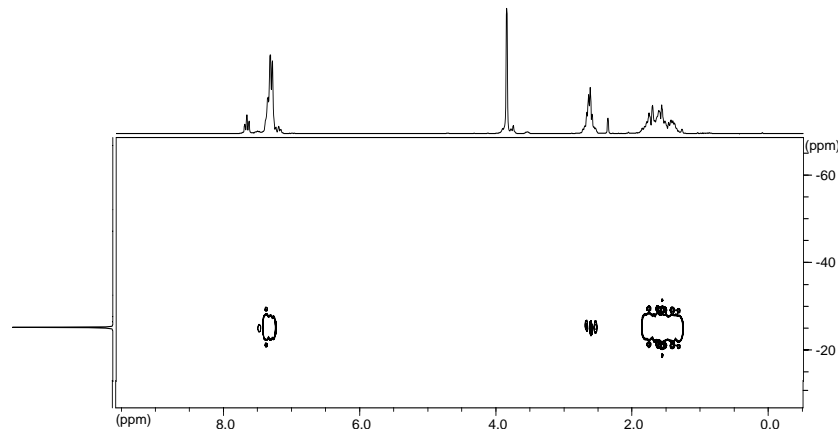
Estudi dels espectres de ^{31}P -RMN.

Aquesta tècnica ha estat especialment útil en el seguiment de la reacció i en la detecció de subproductes formats. Així mateix ha estat una eina fonamental en l'aïllament del producte per mètodes cromatogràfics en atmosfera inert. Degut a la presència d'un únic àtom de fòsfor, només apareix un únic senyal en forma de singlet a $\delta = -25.1$ ppm, desplaçament que concorda amb les dades bibliogràfiques enregistrades per dialquilarilfosfans.¹⁴



Espectre II. 6. Espectre de ^{31}P -RMN del macrocicle.

L'experiment HMBC $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ (Espectre II. 7) ens indica l'acoblament a llarga distància amb els protons més propers i com els ponts tioèter trenquen el sistema d'espin impeding l'acoblament amb els protons piridínics.

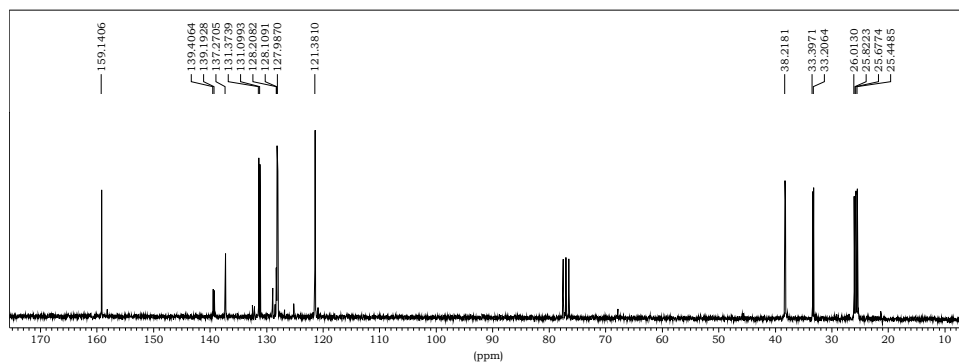


Espectre II. 7. Experiment HMBC $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ del macrocicle PyNPS2.

Estudi dels espectres de ^{13}C -RMN.

Cal destacar que la simetria de la molècula simplifica notablement la interpretació de l'espectre de ^{13}C -RMN. El macrocicle conté un pla de simetria que, passant per l'àtom de fòsfor divideix en dos els diferents anells continguts a la molècula.

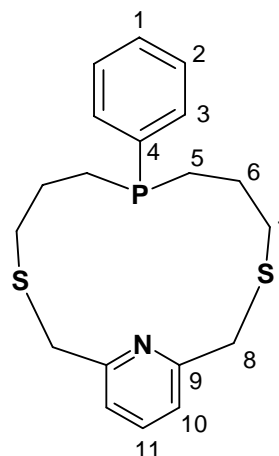
S'observen dos grans grups de senyals (Espectre II. 8):


 Espectre II. 8. Espectre de ^{13}C -RMN del macrocicle PyNPS2.

- a) Entre 160 i 121 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics de la molècula. Tant aquests valors de desplaçament com les constants d'acoblament (Taula II. 1) es corresponen amb els valors trobats a la bibliografia per l'únic compost similar a aquest que es troba descrit.¹⁵

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicitat	Assignació
159.14	s	C_9
139.29	d ($J_{\text{C}_4,\text{P}}=13.3 \text{ Hz}$)	C_4
137.27	s	C_{11}
131.23	d ($J_{\text{C}_3,\text{P}}=17.2 \text{ Hz}$)	C_3
128.15	s	C_1
128.04	d ($J_{\text{C}_2,\text{P}}=7.6 \text{ Hz}$)	C_2
121.38	s	C_{10}

Taula II. 1. Assignació dels carbonis aromàtics.



Els carbonis C_4 (ipso), C_3 (orto) i C_2 (meta) presenten acoblament amb l'àtom de fòsfor, apareixent a l'espectre com a doblets, mentre que el carboni situat en para (C_1) apareix com a singlet degut a que la constant d'acoblament amb el fòsfor és nul·la com a conseqüència de la gran distància

Per altra banda els carbonis piridínics, en no tenir acoblament amb el fòsfor, presenten senyals en forma de singlet. La seva assignació s'ha realitzat gràcies a la predicció mitjançant taules¹⁶, als espectres bidimensionals HMQC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ i a la comparació amb d'altres macrocicles similars trobats a la bibliografia.¹⁵

- b) Per últim, entre 38 i 25 ppm apareixen senyals corresponents als carbonis alifàtics de les cadenes alquílques del macrocicle. A la Taula II. 2 es presenta l'assignació i constants d'acoblament C-P observades.

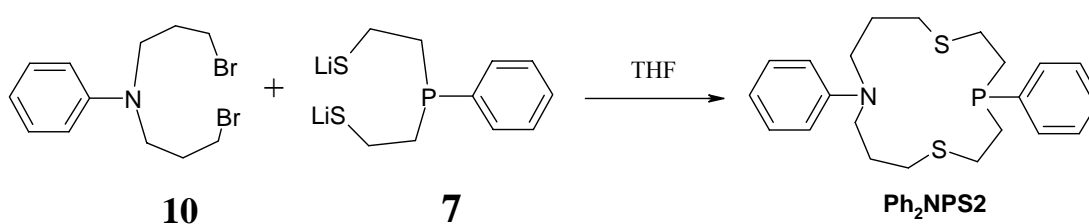
δ (ppm)	Multiplicitat	Assignació
38.21	s	C ₈
33.30	d ($J_{C_7,P}=11.9$ Hz)	C ₇
25.91	d ($J_{C_6,P}=11.9$ Hz)	C ₆
25.56	d ($J_{C_5,P}=14.3$ Hz)	C ₅

 Taula II. 2. Assignació dels carbonis alifàtics del macrocicle Ph₂NPS₂.

Podem observar com els carbonis que uneixen els àtoms de sofre amb l'anell piridínic presenten un senyal en forma de singlet, mentre que la resta de carbonis alifàtics de la molècula presenten senyals en forma de doblet degut als acoblaments amb l'àtom de fòsfor. A la Taula II. 2 es pot observar com la constant d'acoblament és més gran pel carboni C₅ degut a la seva proximitat a l'àtom de fòsfor. Per altra banda es pot observar com la constant d'acoblament presenta una magnitud idèntica pels carbonis alifàtics C₆ i C₇.

4.1.2 Síntesi del macrocicle Ph₂NPS₂ (4,11-difenil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azacicloctetradecà).

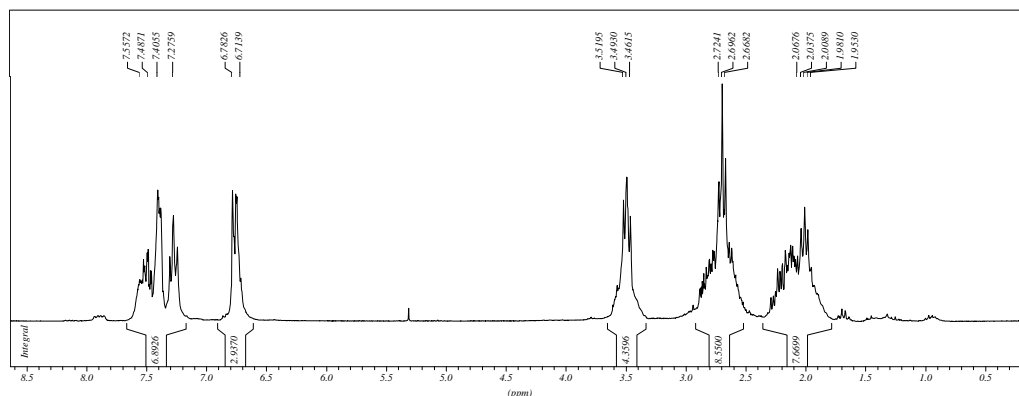
Les condicions de síntesi d'aquest macrocicle es van adequar a les característiques dels reactius. El reactiu 7, que se sintetitza just abans de la ciclació, es troba en forma de sal de liti sent molt insoluble en DMF i fent innecessària la presència d'una base al medi. Així doncs, es va descartar la utilització del mètode proposat per Butler i Kellogg³ (DMF i Cs₂CO₃) i es va triar el THF com a dissolvent, mantenint les condicions properes a l'alta dilució. La reacció que es pretenia realitzar s'expressa en l'Esquema II. 14.


 Esquema II. 14. Reacció de síntesi del macrocicle Ph₂NPS₂.

La reacció produeix una barreja complexa de subproductes d'oxidació, tant del ditiolat (disulfurs) com polímers que contenen grups fosforil més el macrocicle desitjat, que finalment es va poder aïllar, amb un rendiment del 34%, un valor molt acceptable per una síntesi d'aquest tipus.¹⁷

Estudi dels espectres de ^1H -RMN.

A l'Espectre II. 9, veiem dos grups de senyals:



Espectre II. 9. ^1H -RMN del macrocicle Ph_2NPS_2 .

- a) Entre 7,6 i 6,7 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics de la molècula.
- b) Entre 3,5 i 1,8 ppm apareixen els senyals corresponents als protons alifàtics. La complexitat d'aquests senyals es deu a l'alta barrera d'inversió del grup fosfina, que fa que els hidrògens H_5 i H_6 siguin magnèticament diferents (Figura II. 4).

L'acoblament dels protons H_5 i H_6 entre ells i amb l'àtom de fòsfor produeix un sistema tipus ABMNX.¹⁸ Als senyals corresponents a aquest sistema hem de superposar parcialment els senyals corresponents als protons H_7 , H_8 i H_9 que degut als seus acoblaments geminals i veïnals aporten una complexitat addicional a aquesta part de l'espectre tal i com queda palès a l'espectre COSY del macrocicle Ph_2NPS_2 (Espectre II. 10). Resulta difícil assignar les posicions de cada protó, així com les constants d'acoblament entre ells.

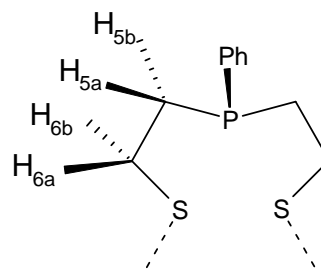
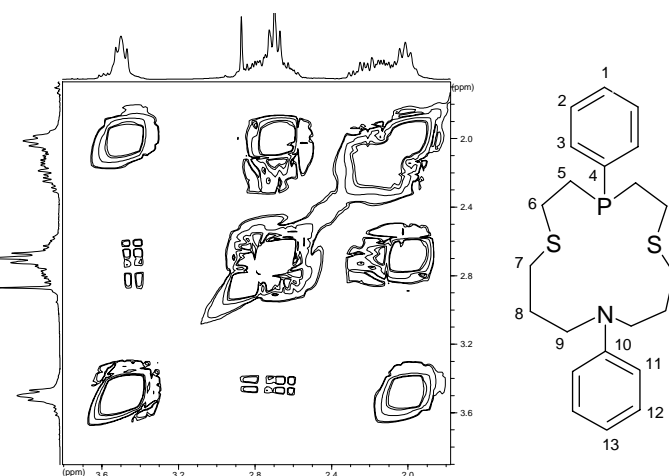


Figura II. 4



Espectre II. 10. Zona alifàtica de l'espectre COSY del macrocicle Ph_2NPS_2 .

A la Taula II. 3 es mostra l'assignació tentativa d'aquests senyals, realitzada per comparació amb altres macrocicles semblants sintetitzats en el nostre grup^{17,19} (Figura II. 5) i amb les dades bibliogràfiques.²⁰

Macrocicle	δH_{5a}	δH_{5b}	δH_{6a}	δH_{6b}
Ph₂NPS₂	2.1 (m)		2.7 (m)	
macrocicles relacionats				
Macrocicle	δH_{5a}	δH_{5b}	δH_{6a}	δH_{6b}
o(11)PS₂	1.9 (m)		2.6 (m)	
m(11)PS₂	1.8 (m)	1.6 (m)	2.4 (m)	2.0 (m)
p(11)PS₂	1.4 (m)	0.9 (m)	2.3 (m)	1.4 (m)
L5	2.3 (m)	2.1 (m)	2.8 (m)	2.6 (m)

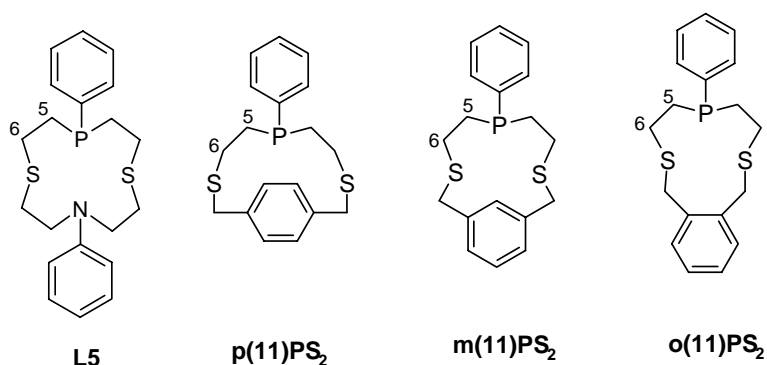
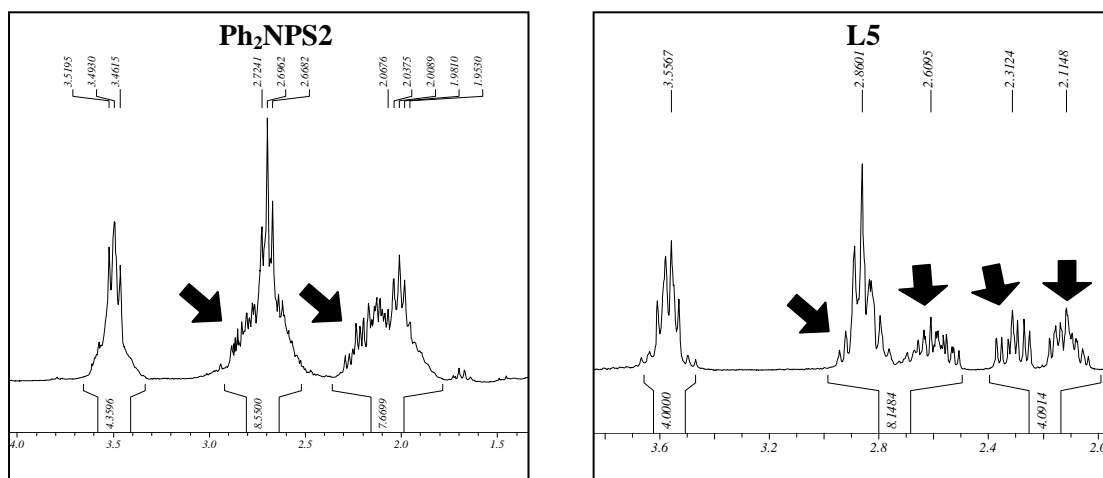
 Taula II. 3. Desplaçaments (en ppm) corresponents als protons H₅ i H₆.


Figura II. 5. Macrocicles relacionats.

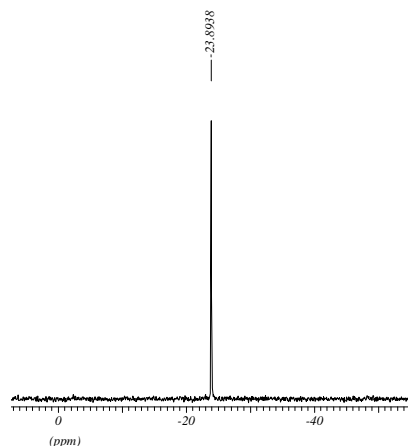
La comparació entre aquests macrocicles i el Ph₂NPS₂ es fa interessant sobretot en el cas del macrocicle L5, ja que es tracta del seu anàleg de 12 baules. En el cas del macrocicle Ph₂NPS₂ podem veure com la diferència de desplaçament entre els dos protons H₅ i entre els dos protons H₆ no és tant gran com en macrocicle L5 (Espectre II. 11).


 Espectre II. 11. Senyals dels protons alifàtics dels macrocicles Ph₂NPS₂ i L5.

Això pot tenir diferents explicacions, entre les quals sembla obvi que la diferent dimensió de la cavitat macrocíclica té molt a dir. Així doncs, la major mida i flexibilitat del macrocicle Ph₂NPS2 fa minvar la barrera d'inversió del grup fosfina respecte el macrocicle L5. Això impossibilita la diferenciació dels protons H_{5a} dels H_{5b} i dels protons H_{6a} dels H_{6b} del macrocicle Ph₂NPS2 en l'espectre, ja que presenten desplaçaments molt propers.

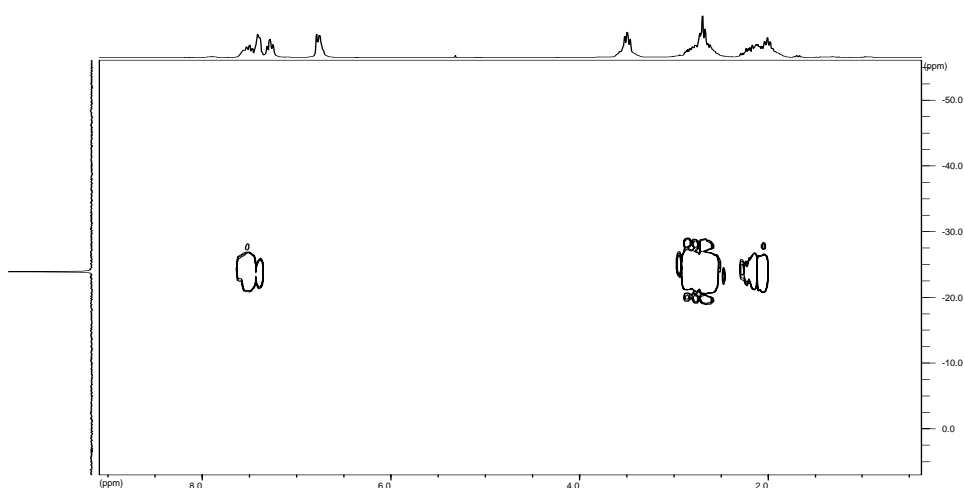
Estudi dels espectres de ³¹P-RMN.

Degut a la presència d'un únic àtom de fòsfor, només apareix un únic senyal en forma de singlet a δ=-23.9 ppm, desplaçament que concorda amb les dades bibliogràfiques enregistrades per dialquilarilfosfans.¹⁴



Espectre II. 12. Espectre ³¹P-RMN del macrocicle.

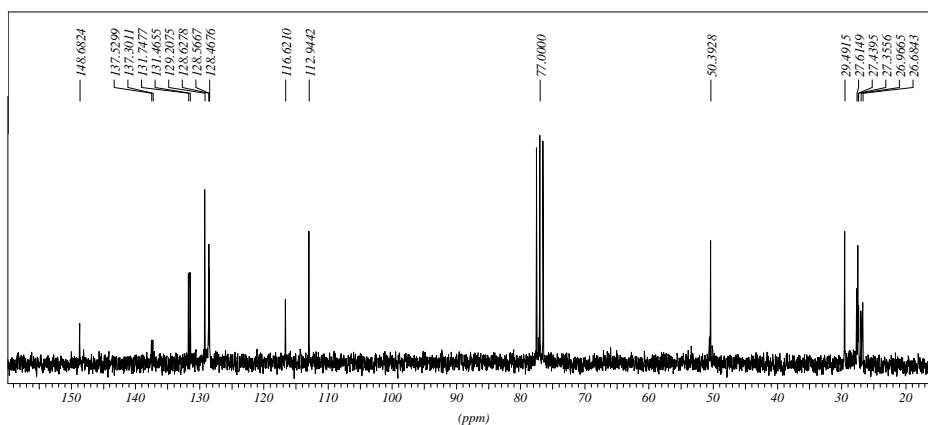
L'experiment HMBC {³¹P-¹H} (Espectre II. 13) ens indica l'acoblament amb els protons més propers i com els ponts tioèter trenquen el sistema d'espín impedit l'acoblament amb els protons més allunyats. Aquest experiment ens ha ajudat a realitzar l'assignació dels senyals de la zona aromàtica i de la complexa zona alifàtica, permetent diferenciar de manera simple entre els protons acoblats a fòsfor i els protons més llunyans.



Espectre II. 13. Experiment HMBC {³¹P-¹H} del macrocicle Ph₂NPS2.

Estudi dels espectres de ^{13}C -RMN.

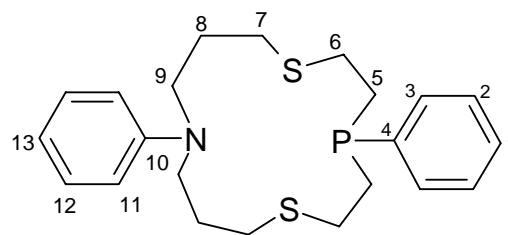
S'observen dos grans grups de senyals (Espectre II. 14):



Espectre II. 14. Espectre de ^{13}C -RMN del macrocicle Ph_2NPS_2 .

- a) Entre 149 i 112 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics de la molècula. Tot i la complicació de l'espectre s'ha pogut assignar separatament ambdós anells aromàtics degut a que l'anell aromàtic del grup fosfina presenta un comportament similar en tots els casos.¹⁵ Tant aquests valors de desplaçament com les constants d'acoblament (Taula II. 4) es corresponen amb els valors trobats a la bibliografia per compostos similars a aquest.^{15,17}

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicitat	Assignació
148.68	s	C_{10}
137.41	d ($J_{\text{C}_4\text{-P}}=14.4$ Hz)	C_4
131.60	d ($J_{\text{C}_3\text{-P}}=17.8$ Hz)	C_3
129.21	s	C_{12}
128.57	d ($J_{\text{C}_2\text{-P}}=10.1$ Hz)	C_2
128.54	s	C_1
116.62	s	C_{13}
112.94	s	C_{11}



Taula II. 4. Assignació dels carbonis aromàtics del macrocicle.

Es pot veure com els desplaçaments dels carbonis de l'anell aromàtic unit a fòsfor són similars a aquells trobats en el cas del macrocicle PyNPS_2 . De igual manera les constants d'acoblament tenen magnituds similars respecte el macrocicle PyNPS_2 excepte en el cas del carboni C_2 (meta) que té una constant notablement superior. També en aquest cas el carboni C_1 (para) no presenta acoblament amb el fòsfor i presenta un senyal en forma de singlet.

b) Per últim, entre 51 i 26 ppm apareixen senyals corresponents als carbonis alifàtics de les cadenes alquíliques que uneixen els àtoms de sofre a l'àtom de fòsfor i amb l'àtom de nitrogen. A la Taula II. 5 es presenta l'assignació i constants d'acoblament C-P observades.

$\delta(\text{ppm})$	Multiplicitat	Assignació
50.39	s	C ₉
29.49	s	C ₇
27.48	d ($J_{\text{C}_6\text{-P}}=16.3 \text{ Hz}$)	C ₆
27.44	s	C ₈
26.82	d ($J_{\text{C}_5\text{-P}}=17.8 \text{ Hz}$)	C ₅

Taula II. 5 Assignació dels carbonis alifàtics del macrocicle Ph_2NPS_2 .

En aquest cas els carbonis del pont etilè que uneixen els àtoms de sofre amb els àtoms de fòsfor (C₅ i C₆) presenten senyals en forma de doblet la qual cosa fa que la intensitat dels senyals sigui menor que la de la resta de senyals d'aquesta zona de l'espectre.

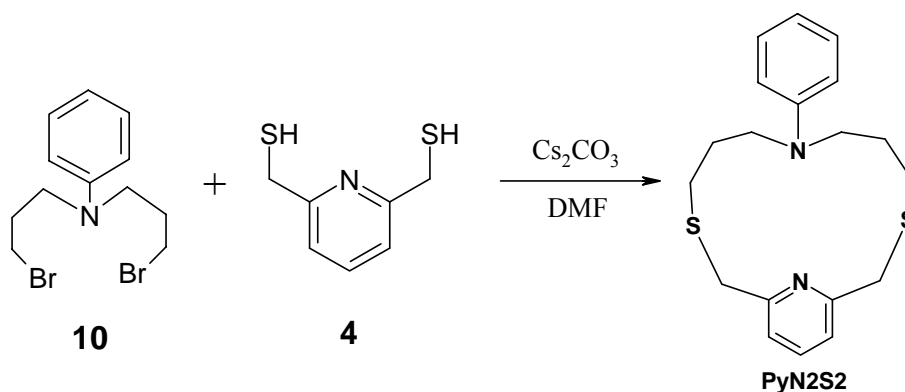
Comparant amb dades bibliogràfiques,^{15,17,19} s'ha observat que la magnitud de les constants d'acoblament del C₅ i C₆ està dins el rang esperat (5-23 Hz) i la seva magnitud decreix a la vegada que augmenta el nombre d'enllaços que separen l'àtom de fòsfor i l'àtom de carboni.

La resta de senyals s'adeqüen a les multiplicitats i desplaçaments esperats.

4.2 Entorn coordinant N2S2

4.2.1 Síntesi del macrocicle PyN2S2 (7-fenil-3,11-ditia-7,17-diazabicyclo[11,3,1]heptadeca-1(17),13,15-triè).

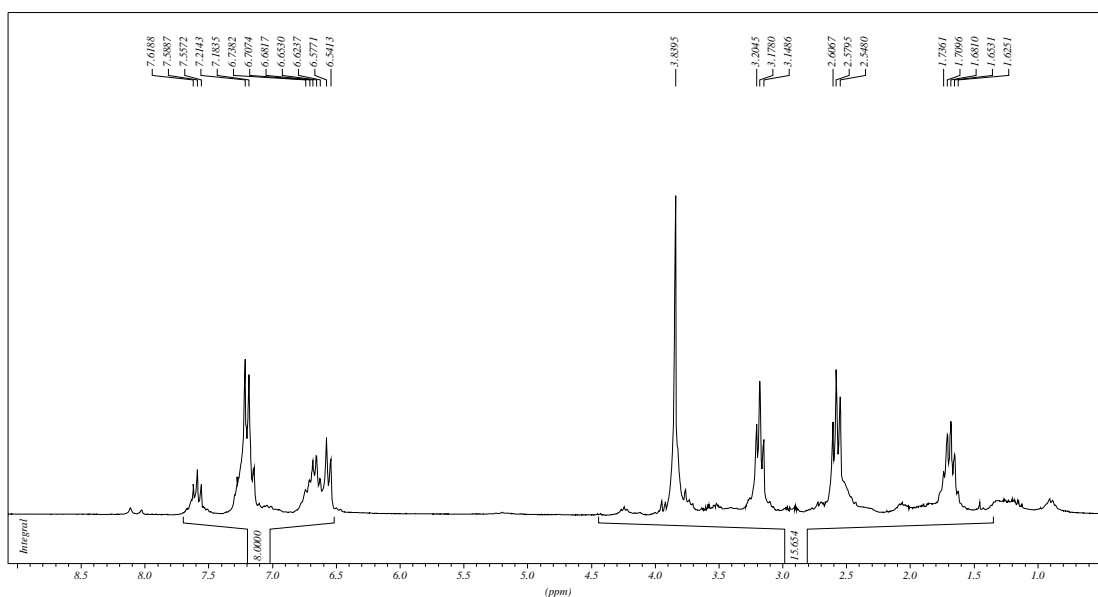
Aquest macrocicle, tot i ser anàleg estructuralment al macrocicle PyNPS2, s'ha obtingut d'una manera molt diferent. L'absència en aquest cas d'un grup fosfina que complicaria la reactivitat i l'estabilitat dels productes de la reacció permet utilitzar el mètode proposat per Buter i Kellogg³. En aquest cas, el mètode consisteix en utilitzar un medi de DMF i aprofitar l'efecte emmotllador del catió Cs⁺ que afavoreix les reaccions de ciclació entre ditiols i dihalogenats (veure Gràfica II. 1 apartat 2 d'aquest mateix capítol). La reacció de síntesi segueix l'Esquema II. 15 proporcionant un rendiment del 46%.



Esquema II. 15. Reacció de síntesi del macrocicle PyN2S2.

Estudi dels espectres de ¹H-RMN.

En estudiar els espectres de ¹H-RMN podem veure, com és habitual en aquests tipus de compostos, la presència de dos grans grups de senyals ben diferenciats:



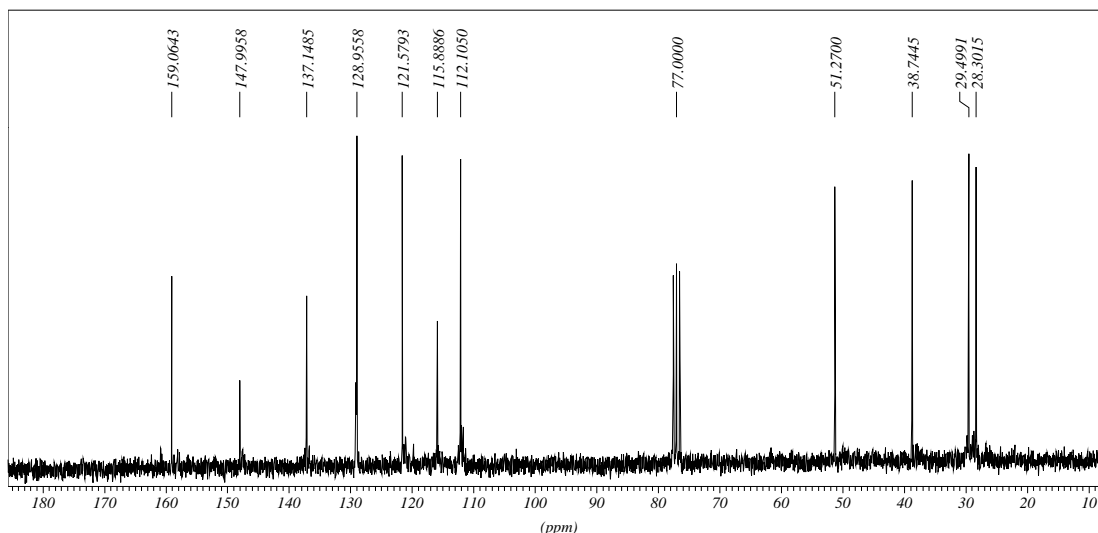
Espectre II. 15. ¹H-RMN del macrocicle PyN2S2.

- a) Entre 7.7 i 6.5 trobem els senyals corresponents als protons aromàtics del macrocicle. La disposició dels senyals és similar a la observada en el cas del macrocicle PyNPS2 però en aquest cas el canvi de l'àtom de fòsfor per un de nitrogen simplifica molt l'espectre. No només desapareixen els acoblaments amb l'àtom de fòsfor sinó que a més els desplaçaments dels protons anilínics apareixen prou diferenciats dels piridínics com per poder assignar-los de manera inequívoca.
- b) Entre 3.9 i 1.6 trobem els senyals corresponents als protons alifàtics de la molècula. Sobre 3.8 trobem la presència d'un senyal molt intens en forma de singlet corresponent als protons lutidínics que no s'acoblen amb cap altre àtom. La simetria de la molècula, així com la baixa barrera d'inversió de l'àtom de nitrogen donen un grau de llibertat a la molècula que produeix l'aparició del senyal d'aquests protons com un singlet.

La resta de senyals corresponen als protons de les cadenes alifàtiques properes a la unitat anilínica. La seva distribució i multiplicitat s'adequa al tipus de senyals esperats segons la predicció per taules. La multiplicitat dels senyals que presenten els protons del pont propilè ha estat molt útil a l'hora d'assignar els senyals corresponents als respectius carbonis mitjançant un experiment de correlació bidimensional HMQC.

Estudi dels espectres de ^{13}C -RMN.

Podem veure dos grans grups de senyals a l'Espectre II. 16:

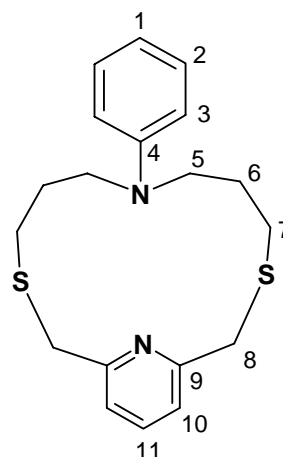


Espectre II. 16. Espectre de ^{13}C -RMN del macrocicle PyN2S2.

- a) Entre 160 i 112 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics de la molècula. L'assignació dels senyals apareguts en aquesta zona de l'espectre s'ha pogut dur a

terme gràcies al fet que els senyals corresponents a l'anell aromàtic anilínic i a l'anell aromàtic piridínic segueixen un patró anàleg en compostos similars.^{15,17}

$\delta(\text{ppm})$	Assignació
159.06	C ₉
147.99	C ₄
137.15	C ₁₁
128.95	C ₂
121.58	C ₁₀
115.88	C ₁
112.10	C ₃



Taula II. 6. Assignació dels carbonis aromàtics.

Si comparem el desplaçaments d'aquests senyals amb els trobats pel grup fenil en el macrocicle PyNPS2 (Taula II. 7) podem veure com la multiplicitat dels senyals ha passat de doblet a singlet pel fet de bescanviar l'àtom de fòsfor per un de nitrogen. Els carbonis C₄ (ipso), C₃ (orto) i C₁ (para) veuen el seu desplaçament molt afectat pel canvi d'heteroàtom. El desplaçament del senyal del carboni C₄ del macrocicle PyN2S2 evoluciona cap a camps més baixos degut a la major electronegativitat de l'àtom de nitrogen, que desapantalla aquest nucli. Per contra els senyals corresponents als carbonis C₃ i C₁ d'aquest macrocicle pateixen un desplaçament en sentit contrari. El major caràcter σ -donador de l'àtom de nitrogen produeix el desplaçament dels senyals cap a camps més alts. Pel que fa al carboni situat en meta, el C₂, cal observar que el seu senyal no pateix un desplaçament substancial. Això pot ser causat per la suma d'aquests dos efectes oposats que produeixen en el carboni C₂ un desplaçament químic global similar al que es pot observar en el cas del macrocicle PyNPS2.

Macrocicle	C ₉	C ₄	C ₁₁	C ₂	C ₁₀	C ₁	C ₃
PyN2S2	159.06	147.99	137.15	128.95	121.58	115.88	112.10
PyNPS2	159.14	139.29	137.27	128.04	121.38	128.15	131.23

Taula II. 7. Desplaçaments químic (en ppm) dels carbonis aromàtics dels macrocicles PyN2S2 i PyNPS2.

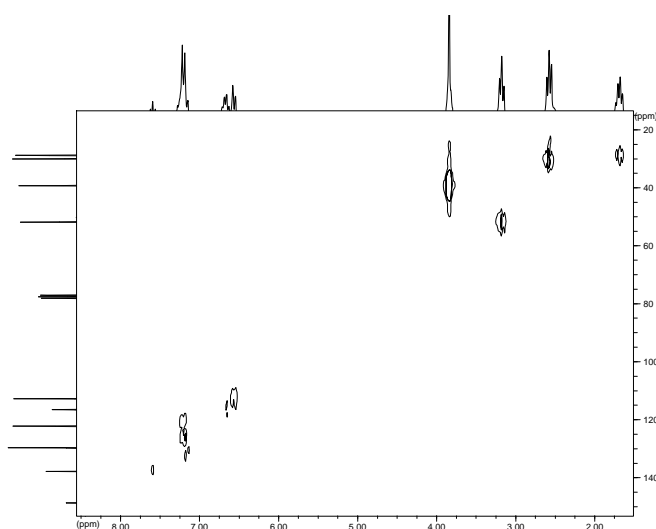
Per altra banda els carbonis piridínics, presenten senyals a desplaçaments pràcticament idèntics als del macrocicle PyNPS2, no veient-se afectats pel canvi d'heteroàtom.

b) Per últim, entre 52 i 28 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis alifàtics de les cadenes alquílques que uneixen els àtoms de sofre a l'anell piridínic i l'àtom de nitrogen. A la Taula II. 8 es presenta l'assignació dels corresponents carbonis.

$\delta(\text{ppm})$	Assignació
51.27	C ₅
38.74	C ₈
29.49	C ₇
28.30	C ₆

Taula II. 8. Assignació dels carbonis alifàtics del macrocicle PyN2S2.

Podem observar com els carbonis que uneixen els àtoms de sofre amb l'anell piridínic presenten senyals en forma de singlet. Per poder realitzar aquesta assignació ha estat molt útil realitzar un experiment de RMN bidimensional HMQC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$. En concret, l'Espectre II. 17 ens ha permès esbrinar quin d'aquests senyals corresponia al carboni C₈ i diferenciar entre els carbonis C₅ i C₆.



Espectre II. 17. Espectre HMQC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ del macrocicle PyN2S2.

La comparació entre els desplaçaments químics trobats pels carbonis alifàtics del macrocicle PyN2S2 i els del macrocicle PyNPS2, indica que el carboni C₈ no pateix un canvi substancial, ja que es troba molt lluny de l'heteroàtom bescanviat, mentre que la resta de carbonis alifàtics de la molècula es veuen molt afectats.

Macrocycle	C ₅	C ₈	C ₇	C ₆
PyN2S2	51.27	38.74	29.49	28.30
PyNPS2	25.56	38.21	33.30	25.91

Taula II. 9. Desplaçaments químics (en ppm) dels carbonis alifàtics dels macrocicles PyN2S2 i PyNPS2.

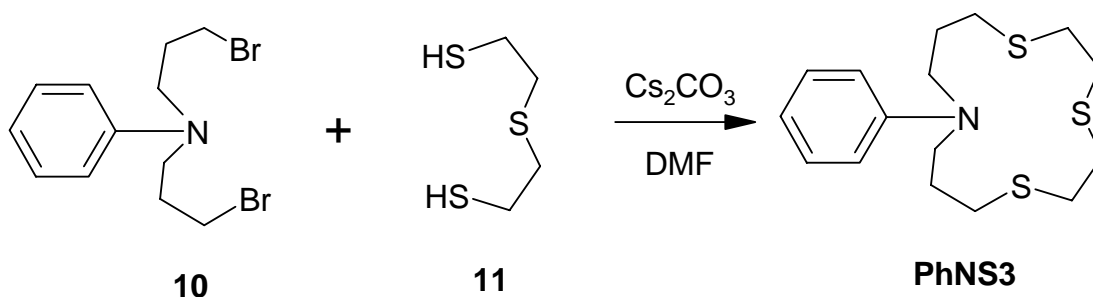
El senyal del carboni C₅ del macrocicle PyN2S2 evoluciona cap a camps més baixos al igual que el corresponent al carboni C₆ degut a la major electronegativitat de l'àtom de nitrogen, que desapaentalla aquests nuclis. Per contra el senyal corresponent al carboni C₇ d'aquest macrocicle pateix

un desplaçament en sentit contrari. Això podria ser causat pel major caràcter σ -donador de l'àtom de nitrogen, més efectiu a llarga distància que l'efecte desapantallant, que produeix el desplaçament d'aquest senyal cap a camps més alts.

4.3 Entorn coordinant NS3

4.3.1 Síntesi del macrocicle PhNS3 (5-fenil-1,9,12-tritia-5-azaciclotetradecà).

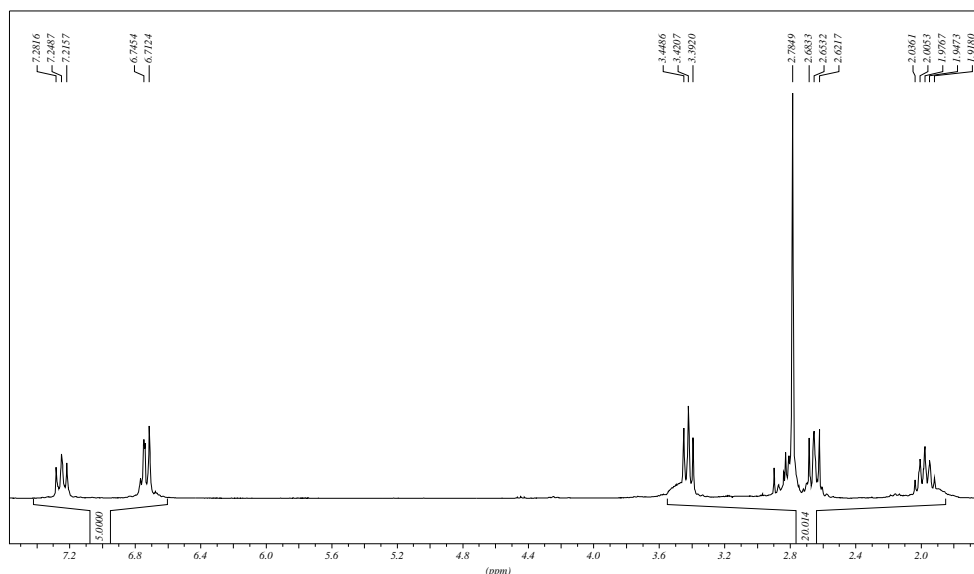
La síntesi d'aquest macrocicle (Esquema II. 16) s'ha realitzat també utilitzant el mètode de Butler i Kellogg³. L'estabilitat dels precursors i l'elevada reactivitat d'aquests van permetre l'obtenció del macrocicle desitjat sense especials dificultats i amb un rendiment del 91%, tractant-se d'un rendiment molt elevat per aquest tipus de ciclacions³.



Esquema II. 16. Reacció de síntesi del macrocicle PhNS3.

Estudi dels espectres de ¹H-RMN.

A l'espectre de ¹H-RMN podem veure dos grans conjunts de senyals ben diferenciats:



Espectre II. 18. ¹H-RMN del macrocicle PhNS3.

- a) Entre 7.3 i 6.7 trobem els senyals corresponents als protons aromàtics del macrocicle. Els senyals trobats es corresponen totalment amb els esperats pels protons d'un anell aromàtic unit a nitrogen¹⁶.
- b) Entre 3.5 i 1.9 trobem els senyals corresponents als protons alifàtics de la molècula. Sobre 2.78 trobem la presència d'un senyal extremadament intens en forma de singlet. Aquest senyal correspon als protons metilènics S-CH₂-CH₂-S. Inicialment, mirant aquest fragment de la molècula (Figura II. 6) no s'esperava que aquests protons produïssin aquest tipus de senyal, fins i tot tenint en compte l'existència d'un pla de simetria que secciona en dos tots els nostres macrocicles. Així doncs, la seva assignació no es va realitzar fins la realització d'experiments de RMN bidimensionals HMQC {¹H-¹³C} i COSY {¹H-¹H}. L'aparició d'aquest senyal amb aquesta forma es deu a la manca de rigidesa en el macrocicle i a la baixa barrera d'inversió del grup amina, la qual atorga a aquest una facilitat de moviments que equipara els desplaçaments de tots els protons d'aquests ponts etilè.

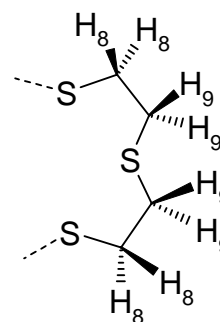
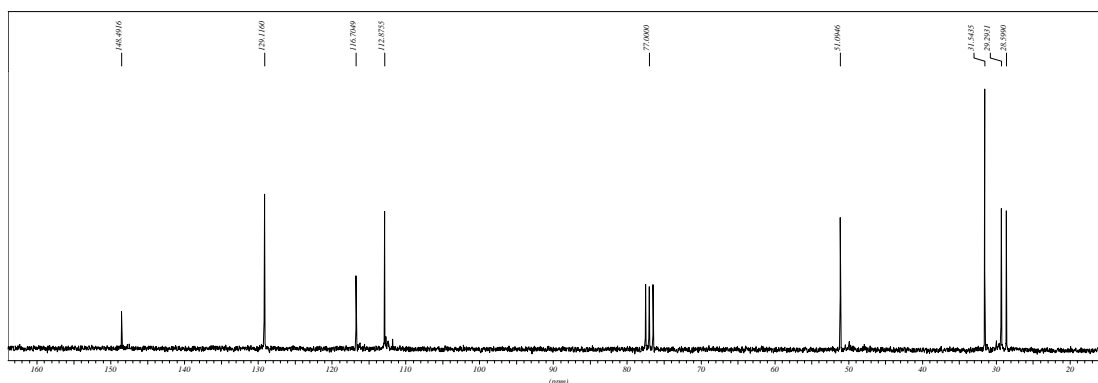


Figura II. 6. Fragment del macrocicle.

La resta de senyals corresponen als protons dels ponts propilè. La seva distribució i multiplicitat s'adeqüen al tipus de senyals esperats segons la predicció per taules¹⁶ i per comparació amb d'altres macrocicles descrits amb anterioritat en aquest treball. La multiplicitat dels senyals que presenten els protons del pont propilè ha estat molt útil a l'hora d'assignar els senyals corresponents als respectius carbonis mitjançant un experiment de correlació bidimensional HMQC {¹H-¹³C}.

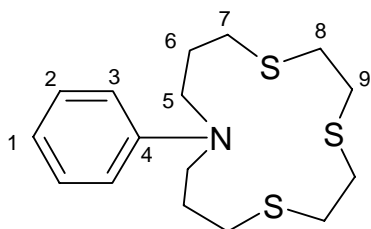
Estudi dels espectres de ¹³C-RMN.

Podem veure dos grans grups de senyals a l'Espectre II. 19:



Espectre II. 19. Espectre de ¹³C-RMN del macrocicle PhNS3.

- a) Entre 149 i 112 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics de la molècula. L'assignació dels senyals apareguts en aquesta zona de l'espectre (Taula II. 10) s'ha pogut realitzar fàcilment ja que els senyals es corresponen totalment amb els esperats pels carbonis d'un anell aromàtic unit a nitrogen¹⁶. A més, aquests senyals presenten un desplaçament pràcticament idèntic al presentat per l'anell aromàtic equivalent del macrocicle PyN2S2.



δ (ppm)	Assignació
148.49	C ₄
129.11	C ₂
116.70	C ₁
112.87	C ₃

Taula II. 10. Assignació dels carbonis aromàtics.

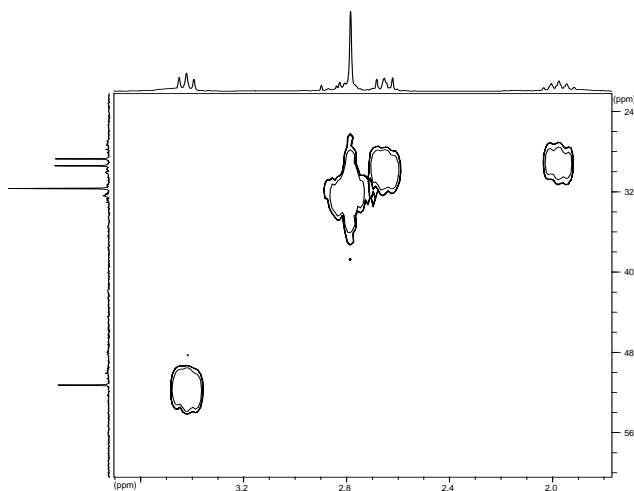
- b) En l'altre grup, entre 52 i 28 ppm apareixen senyals corresponents als carbonis alifàtics de la molècula. A la Taula II. 11 es presenta l'assignació dels corresponents carbonis.

δ (ppm)	Assignació
51.09	C ₅
31.54	C ₈ , C ₉
29.29	C ₇
28.60	C ₆

Taula II. 11. Assignació dels carbonis alifàtics del macrocicle PhNS3.

Podem observar com els carbonis que uneixen els àtoms de sofre entre si presenten el mateix desplaçament donant lloc a un únic senyal en forma de singlet més intens que la resta de senyals de la zona. Aquest fet és coherent amb les nostres sospites respecte els protons dels carbonis C₈ i C₉. Tot i no ser una condició *sine qua non*, és lògic que si dos carbonis diferents presenten senyals idèntiques, els seus

respectius protons també ho puguin fer. Així doncs, l'experiment de RMN bidimensional (Espectre II. 20) seria la prova definitiva per confirmar l'assignació realitzada.



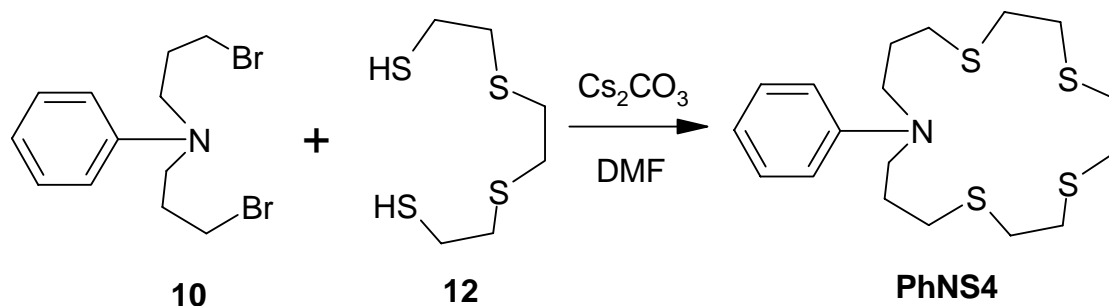
Cal dir que l'espectre bidimensional també va servir per confirmar l'assignació dels senyals corresponents als carbonis C₆ i C₇, els quals presenten una disposició molt similar a la presentada en el cas del macrocicle PyN2S2.

Espectre II. 20. Ampliació de la part alifàtica de l'espectre HMQC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$.

4.4 Entorn coordinant NS4

4.4.1 Síntesi del macrocicle PhNS4 (5-fenil-1,9,12,15-tetratia-5-azacicloheptadecà).

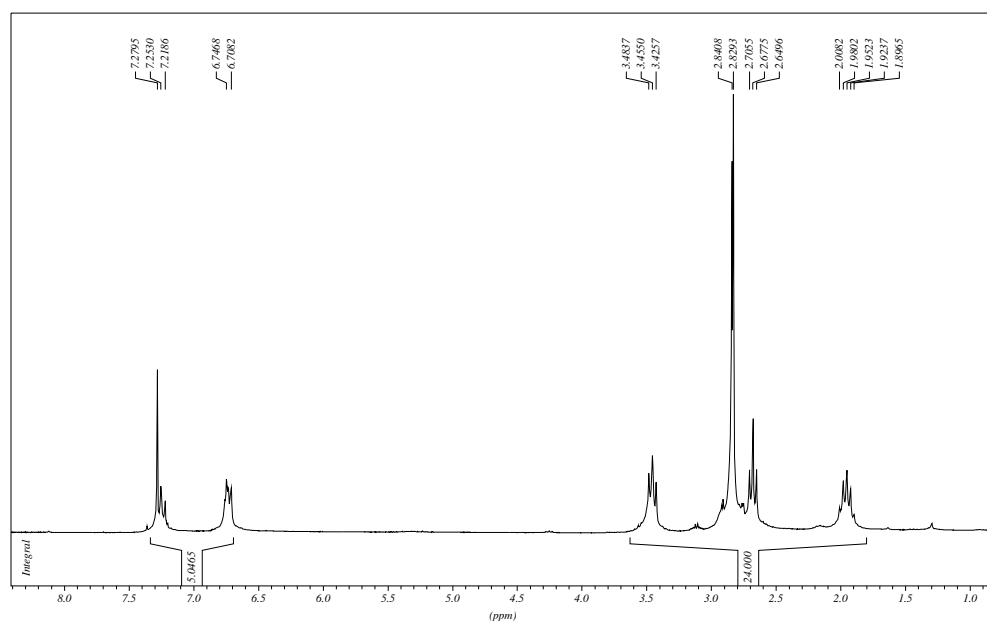
La síntesi d'aquest macrocicle es planteja de manera idèntica a la síntesi del macrocicle PhNS3. L'estabilitat dels precursors i l'elevada reactivitat d'aquests han permès l'obtenció del macrocicle desitjat sense especials dificultats i amb un rendiment del 83%, un rendiment similar al del macrocicle PhNS3. La reacció de síntesi segueix l'Esquema II. 17:



Esquema II. 17. Reacció de síntesi del macrocicle PhNS4.

Estudi dels espectres de ^1H -RMN.

En fer l'estudi dels espectres de ^1H -RMN (Espectre II. 21), podem observar com els senyals es troben repartits al llarg de l'espectre en dos grans grups:



Espectre II. 21. ^1H -RMN del macrocicle PhNS4.

a) Entre 7.3 i 6.7 trobem els senyals corresponents als protons aromàtics de la molècula. Els senyals trobats son comparables als observats en el cas del macrocicle PhNS3 i es corresponen totalment amb els esperats pels protons d'un anell aromàtic unit a nitrogen.¹⁶ Podem observar en aquesta zona de l'Espectre II. 21, la presència de CHCl₃.

b) Entre 3.5 i 1.9 trobem els senyals corresponents als protons alifàtics de la molècula. Igual que en el cas del macrocicle PhNS3, sobre 2.78 trobem la presència d'un senyal extremadament intens corresponent als protons dels carbonis que uneixen els àtoms de sofre entre si (Figura II. 7) i que apareixen de forma conjunta.

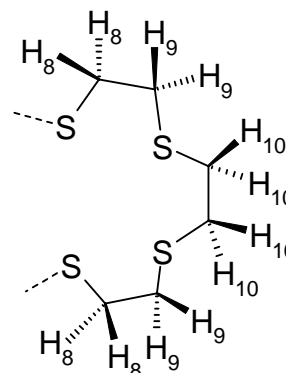
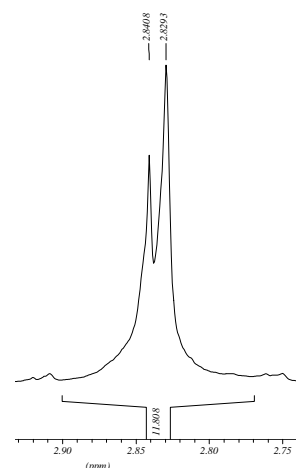


Figura II. 7. Fragment del macrocicle PhNS4.

Si mirem però la zona ampliada de l'espectre corresponent a aquest fragment (Espectre II. 22), podem veure certes diferències importants respecte al cas del macrocicle PhNS3. En aquest cas, podem veure com en realitat es tracta de dos senyals amb un desplaçament molt similar però de diferent intensitat. Aquest fet, es deu a la petita diferència de desplaçament químic entre el senyal dels protons H₁₀ i el senyal dels protons H₈ i H₉. L'aparició d'aquests senyals amb aquesta forma es deu a la gran flexibilitat conformacional del macrocicle i a la baixa barrera d'inversió del grup amina. Aquests dos fets, atorguen al macrocicle una facilitat de moviments que equipara els desplaçaments dels protons de cada pont etilè entre si i d'aquests amb els seus anàlegs simètrics. La integral del senyal global i la diferència d'intensitat entre ambdós senyals individuals facilita l'assignació separada d'aquests, essent el senyal que apareix a camps més baixos el corresponent als quatre protons H₁₀. A més, es pot observar com el senyal corresponent als protons H₈ i H₉ no s'ha desplaçat significativament respecte el senyal observat pels mateixos protons del macrocicle PhNS3.

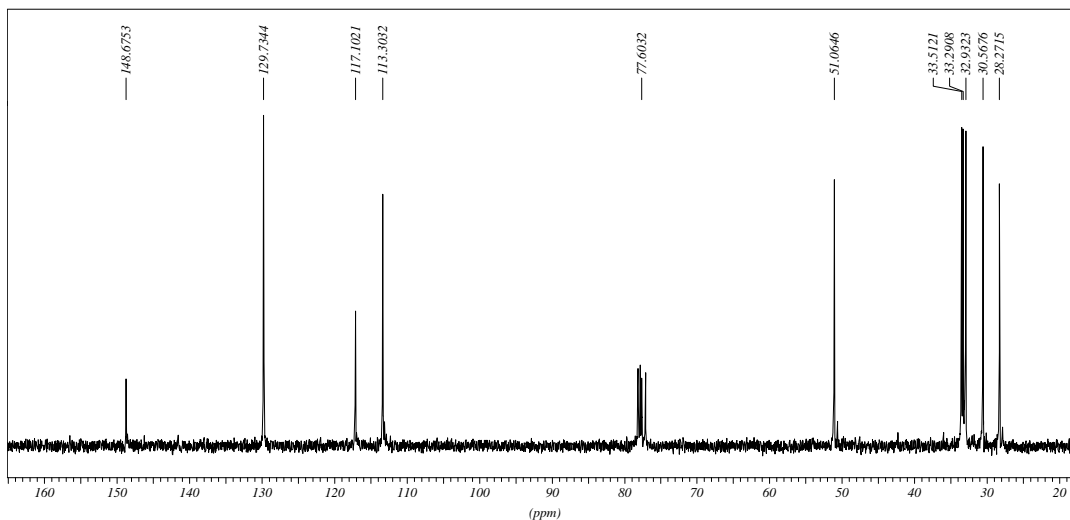


Espectre II. 22. Ampliació ¹H-RMN.

La resta de senyals corresponen als protons de les cadenes alifàtiques que uneixen els àtoms de sofre i nitrogen. La seva distribució i multiplicitat segueix un patró idèntic al trobat en el macrocicle PhNS3.

Estudi dels espectres de ^{13}C -RMN.

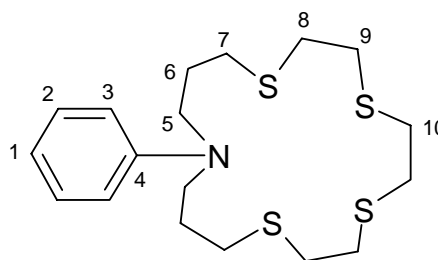
Podem veure dos grans grups de senyals a l'Espectre II. 23:



Espectre II. 23. Espectre de ^{13}C -RMN del macrocicle PhNS4.

a) Entre 149 i 113 ppm trobem els senyals corresponents als carbonis aromàtics de la molècula. L'assignació dels senyals apareguts en aquesta zona de l'espectre (Taula II. 12) s'ha pogut realitzar fàcilment ja que apareixen a desplaçaments pràcticament idèntics als trobats pels senyals dels carbonis aromàtics del macrocicle PhNS3 i es corresponen totalment amb els esperats pels carbonis d'un anell aromàtic unit a nitrogen¹⁶.

$\delta(\text{ppm})$	Assignació
148.07	C ₄
129.13	C ₂
116.50	C ₁
112.70	C ₃



Taula II. 12. Assignació dels carbonis aromàtics.

b) Per últim, entre 51 i 27 ppm apareixen senyals corresponents als carbonis alifàtics de la molècula. A la Taula II. 13 es presenta l'assignació d'aquests senyals.

Podem observar com els carbonis que uneixen els àtoms de sofre entre si presenten un desplaçament molt similar. Aquests sis carbonis donen lloc a tres senyals molt propers, que no s'han pogut assignar de forma definitiva. Aquest fet contrasta amb el trobat en el cas del

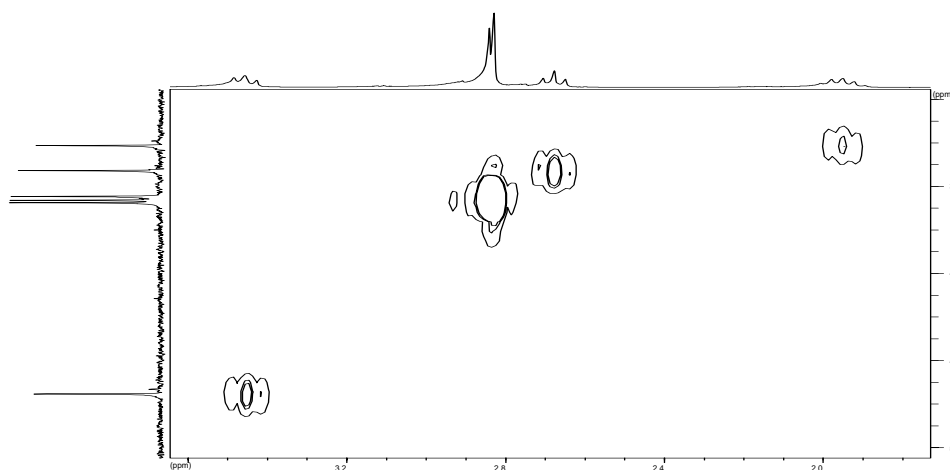
macrocicle PhNS3, on veiem que tots els carbonis del pont etilè presentaven senyals amb desplaçaments idèntics. En el macrocicle PhNS4 podem veure com els carbonis C₈ i C₉ apareixen prou diferenciats a l'espectre, tot i que els protons H₈ i H₉ presentaven senyals a desplaçaments idèntics.

Degut a això, l'experiment de RMN bidimensional (Espectre II. 24) no serà una prova prou aclaridora per poder assignar aquests carbonis C₈, C₉ i C₁₀ de forma definitiva..

Cal dir que l'espectre bidimensional va servir per confirmar l'assignació dels senyals corresponents als carbonis C₆ i C₇, els quals presenten una disposició molt similar a la presentada en el cas del macrocicle PhNS3.

$\delta(\text{ppm})$	Assignació
50.46	C ₅
32.91	C ₈ , C ₉ , C ₁₀
32.69	
32.33	
29.96	C ₇
27.67	C ₆

Taula II. 13. Assignació dels carbonis alifàtics.



Espectre II. 24. Ampliació de la part alifàtica de l'espectre HMOC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$.

5 Bibliografia

- ¹ Ruggli, P. *Ann.* **1912**, v. 92, p. 392.
- ² Vögtle, F.; Hammerschmidt, E.; Schlütter, H. *J. Chem. Research (S)*, **1980**, p. 86.
- ³ Kellogg, M. R.; Butler, J. *J. Org. Chem.* **1981**, v. 46, p. 4481.
- ⁴ Offermann, W.; Voegtle, F. Zuber, M.; Lichtenthaler, R.G. *Synthesis*, **1977**, v. 4, p. 272.
- ⁵ Constable, E.C.; King, A.C.; Raithby, P.R. *Polyhedron* **1998**, v.17, n. 23-24, p. 4275.
- ⁶ Nappier, T.E.; Meek, D.W.; Kichner, R.M.; Ibers, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, v. 95, p. 4194.
- ⁷ Uriarte, R.; Mazanec, T.J.; Tan, K.D.; Meek, D.W.; *Inorg. Chem.*, **1980**, v. 19, p. 79.
- ⁸ Kyba, E.P. *Inorg. Chem.*, **1985**, v. 24, p. 1613.
- ⁹ Green, L.M.; Meek, D.W.; *Polyhedron*, **1990**, v. 9, p. 35.
- ¹⁰ Blower, P. J.; Dilworth, J. R.; Leigh, G. J.; Neavens, B. D.; Normanton, F. B.; Hutchinson, J.; Zubietta, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, p. 2647.
- ¹¹ Montgomery, J.A., *Methods Cancer Res.* **1979**, v. 16, p. 3.
- ¹² Jones, G.B., Chapman, B.J., Mathews, J.E., *J. Org. Chem.*, **1998**, v. 63, p. 2928.
- ¹³ López_Aparicio, F.J., Zorrilla-Benítez, F.; Álvarez-Manzaneda Roldán, E.J., *Anales de Química*, **1985**, v. 82, p. 32.
- ¹⁴ Mark, V.; Dungan, C.; Crutchfield, M.; Van Wazer, J.; “*Compilation of 31P NMR Data*”, Missouri: Monsanto Company, **1967**.
- ¹⁵ Escriche, L; Muñoz, J.A.; Rosell, J.; Kivekäs, R.; Sillampää, R.; Casabó, J. *Inorg. Chem.* **1998**, v. 37, p. 4807.
- ¹⁶ Clerc, T.; Pretsch, E.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. Traducció de la 3ª ed. alemana, Barcelona: Springer-Verlag Ibérica. **1998**. ISBN 84-07-00501-0.
- ¹⁷ Pla, M. “*Síntesi i caracterització de macrocicles amb funcionalitzacions alifàtiques i electroquímicament actives*”. Tesi doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona. **2004**.
- ¹⁸ Boese, R.; Boetzel, R.; Hägele, G. *Magnetic Resonance Chem.* **1994**, n. 32, p. 409.
- ¹⁹ Muñoz, J. A. “*Síntesis y estudio complejante de nuevos ligandos acíclicos y macrocíclicos que incorporan fósforo como heteroátomo*”. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona el **1996**.
- ²⁰ Kyba, E. P.; John, A. M.; Brown, S. B.; Hudson, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, v. 102, p. 139.

CAPÍTOL III:

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPLEXOS

SUMARI

1	Síntesi i caracterització de complexos.....	65
1.1	<i>Consideracions inicials</i>	65
2	Estudis de complexació amb el lligand PyNPS2	68
2.1	<i>Complexos de Ni(II).....</i>	68
3	Estudis de complexació amb el lligand Ph₂NPS2.....	99
3.1	<i>Complexos de Ni(II).....</i>	99
3.2	<i>Complexos de Pd(II).....</i>	102
3.3	<i>Complexos de Cu(II).....</i>	104
3.4	<i>Complexos de Rh(I)</i>	106
4	Estudis de complexació amb el lligand PyN2S2.....	107
4.1	<i>Complexos de Ni(II).....</i>	107
4.2	<i>Complexos de Pd(II).....</i>	110
4.3	<i>Complexos de Cu(II).....</i>	112
4.4	<i>Complexos de Rh(I) i Rh(III).....</i>	115
5	Estudis de complexació amb el lligand PhNS3	126
5.1	<i>Complexos de Ni(II).....</i>	126
5.2	<i>Complexos de Pd(II).....</i>	126
5.3	<i>Complexos de Cu(II).....</i>	128
5.4	<i>Complexos de Rh(I)</i>	129
6	Estudis de complexació amb el lligand PhNS4	130
6.1	<i>Complexos de Ni(II).....</i>	130
6.2	<i>Complexos de Pd(II).....</i>	131
6.3	<i>Complexos de Cu(II).....</i>	131
6.4	<i>Complexos de Rh(I)</i>	133
6.5	<i>Complexos de Ru(II).....</i>	133
7	Bibliografia.....	135

1 Síntesi i caracterització de complexos

L'objectiu d'aquest apartat és determinar el caràcter i la capacitat complexant dels lligands macrocíclics sintetitzats i caracteritzats a l'anterior capítol. S'han realitzat múltiples assaigs per entendre com afecten la variació de l'entorn donador i la variació de la mida de la cavitat macrocíclica sobre la capacitat complexant i les propietats espectroscòpiques dels complexos formats. La metodologia emprada implica assajar la reactivitat de cadascun dels macrocicles enfront d'un determinat nombre de sals d'ions metàl·lics de transició i caracteritzar els corresponents complexos.

Els ions metàl·lics estudiats han estat bàsicament el Ni(II), Pd(II), Cu(II) i Rh(I), tot i que, ocasionalment, s'han estudiat metalls com Fe(II) o Ru(II). El Ni(II) es va triar per la seva alta versatilitat coordinant i per l'estabilitat d'aquest enfront de processos redox¹. Per altra banda, el Pd(II) presenta una marcada preferència per l'entorn de coordinació planoquadrat que és idoni per alguns dels lligands macrocíclics obtinguts. El Cu(II) combina la versatilitat coordinant i l'accessibilitat a diferents estats d'oxidació, fet que pot generar propietats electroquímiques i estructurals interessants en els sistemes macrocíclics estudiats. Finalment, El Rh(I) combina la versatilitat coordinant i l'accessibilitat a diferents estats d'oxidació amb les seves conegudes potencials propietats en el camp de la catàlisi. L'experiència del grup en la síntesi de complexos d'aquests metalls i la gran quantitat de dades estructurals existents amb sistemes similars va ser determinant a l'hora de realitzar la tria.

És un fet conegut que els lligands tioèter tenen una capacitat coordinant limitada i desplacen amb dificultat altres lligands presents en l'esfera de coordinació dels ions metàl·lics, tot i que aquesta capacitat es veu incrementada en el cas que els grups tioèter s'organitzin en sistemes quelatants o macrocíclics.² La manera de superar aquest inconvenient consisteix en utilitzar sals metàl·liques de partida que incorporin anions poc coordinants com són perclorat, el tetrafluoroborat o el hexafluorofosfat sempre que ha estat possible. L'ús d'aquestes sals permet, en principi, establir l'efecte net del lligand estudiat sobre l'ió metàl·lic, sense interferències degudes al contrarió.

La classificació d'aquest capítol s'ha realitzat atenent al tipus de lligand afegint en cada cas les comparacions oportunes.

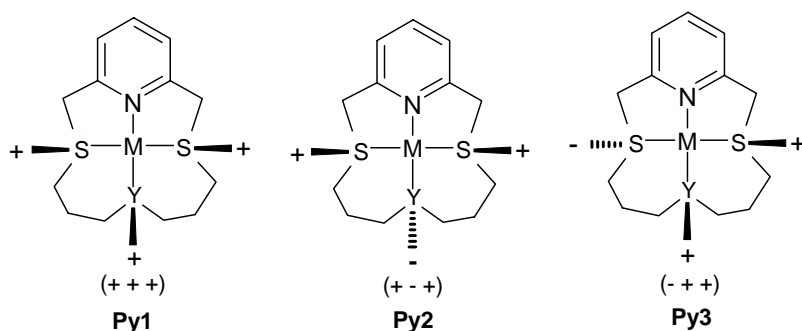
1.1 Consideracions inicials

La llibertat conformacional presentada pels lligands macrocíclics en dissolució es perd quan aquest són complexats pels metalls. La interacció simultània de tots els àtoms donadors amb l'ió metàl·lic afavoreix una determinada orientació relativa dels substituents dels grups fosfina o amina, o dels parells electrònics no enllaçats dels grups tioèter produint diversos estereoisòmers. A la Figura III. 1 s'han representat, de forma esquemàtica, els possibles estereoisòmers dels complexos planoquadrats dels lligands PyNPS2, PyN2S2 i Ph₂NPS2. El signe "+" o "-" indica si els substituents

o els parells electrònics no enllaçants es troben orientats per sobre o per sota del pla format pels àtoms donadors. En el nostre cas, donada la hibridació del nitrogen piridínic, aquest àtom s'exclou del càlcul del nombre d'isòmers. Aquesta nomenclatura és la emprada de manera habitual per definir els diferents estereoisòmers de complexos formats per lligands tetradentats.³ Parlarem d'aquest tipus de classificació en el cas dels lligands amb quatre àtoms donadors. Pel que fa al lligand amb cinc àtoms donadors, no entrarem a estudiar els seus possibles estereoisòmers ja que no es disposa de cap estructura resolta que confirmi una possible hipòtesi sobre la seva conformació.

MACROCICLES DE 4 ÀTOMS DONADORS

MACROCICLES PIRIDÍNICS



MACROCICLES NO PIRIDÍNICS

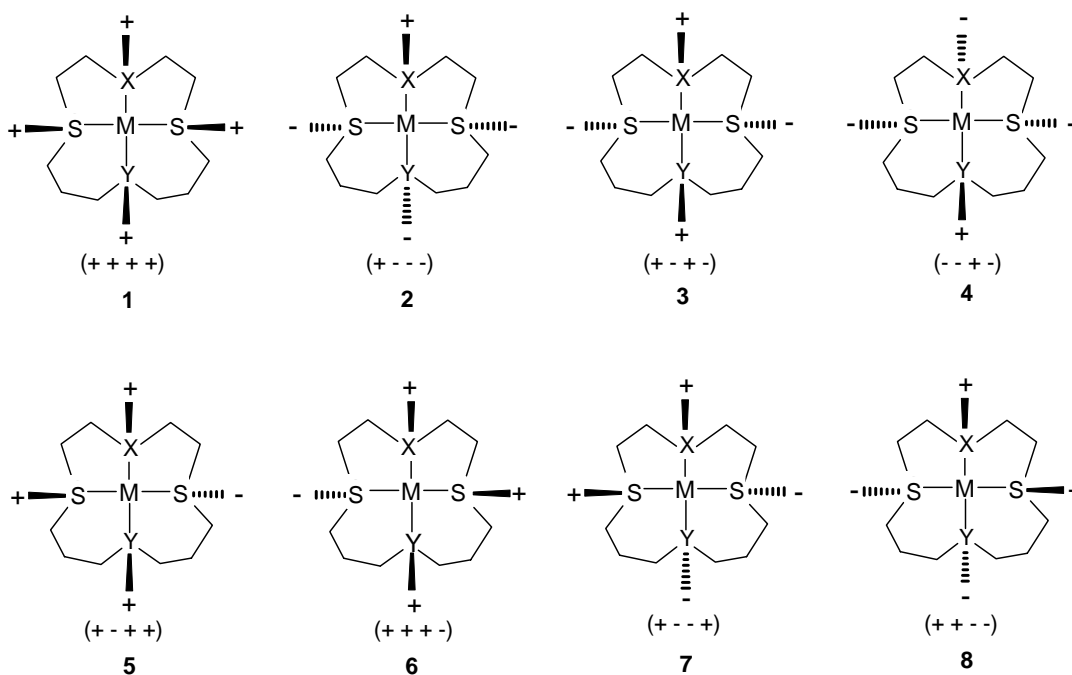


Figura III. 1. Possibles estereoisòmers dels complexos sintetitzats de lligands amb quatre àtoms donadors.

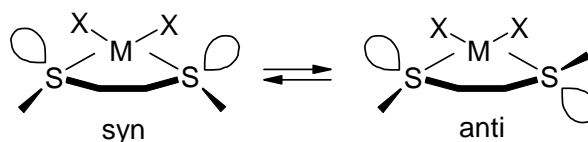
Al llarg del capítol s'anomenaran els diferents estereoisòmers segons la nomenclatura mostrada a la Taula III. 1. Així l'estereoisòmer que té tots els substituents i els parells lliures per sobre del pla de coordinació serà anomenat estereoisòmer Py1(+++).

L'obtenció dels complexos sintetitzats com a un únic estereoisòmer o en forma de barreja d'estereoisòmers es veurà reflectida als espectres de ^1H -RMN i de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Els estereoisòmers 1(+++), 2(++-), 3(++-), 4(++-), Py1(+++) i Py2(++-) són els únics que presenten un pla de simetria que bisecta el complex i per tant els seus espectres mostraran un nombre més reduït de senyals.

ESTEREOISÒMER	Àtom donador			
	S	Y	S	
Py1 (+++)	+	+	+	
Py2 (+ - +)	-	-	-	
Py3 (- + +)	-	+	-	
ESTEREOISÒMER	Àtom donador			
	X	S	Y	S
1(++++)	+	+	+	+
2(++-)	+	-	-	-
3(++-)	+	-	+	-
4(++-)	-	-	+	-
5(++-)	+	-	+	+
6(++-)	+	+	+	-
7(++-)	+	-	-	+
8(++-)	+	+	-	-

Taula III. 1. Possibles estereoisòmers dels complexos.

Un factor que cal tenir en compte és la possibilitat que en dissolució es produeixin inversions de configuració dels àtoms de sofre coordinats a metall. La inversió del sofre en sistemes quelats està ben documentada.⁴ En sistemes quelats tioèter-pal·ladi i tioèter-platí, com el mostrat al Esquema III. 1, les barreres energètiques per aquest procés se situen entre 60-80 KJ/mol, observant-se la interconversió dels isòmers *syn* i *anti* en augmentar la temperatura del sistema.



Esquema III. 1. Interconversió dels isòmers *syn* i *anti*.

És un fet conegut que aquests processos d'inversió es veuen molt dificultats quan els grups tioèter pertanyen a un sistema macrocíclic. A la bibliografia es troben exemples en els que es realitzen estudis dinàmics de RMN de complexos de Pd(II) de lligands macrocíclics amb grups tioèter que mostren que la inversió dels grups tioèter no es produeix fins a temperatures superiors als 423K.⁵ Per tant, considerarem que en les condicions de treball utilitzades el procés d'inversió dels grups tioèter no es dona i que per tant no es produeixen equilibris entre els diferents estereoisòmers.

2 Estudis de complexació amb el lligand PyNPS2

L'estudi de les capacitats coordinants del lligand PyNPS2 ha vingut condicionat pel baix rendiment de la seva síntesi, per la qual cosa s'ha hagut d'optar per l'estudi de la complexació amb un únic nucli metàl·lic, el Ni(II). Aquesta elecció ve justificada, a part de les raons esmentades anteriorment, pel fet que ja s'ha estudiat anteriorment en el grup la reactivitat del lligand py[11]PS₂N, molt similar al lligand PyNPS2, front diferents sals de Ni(II). L'elecció d'aquest catió ens permetria estudiar la influència de la mida del lligand, entre d'altres característiques, en les capacitats coordinants d'aquest.

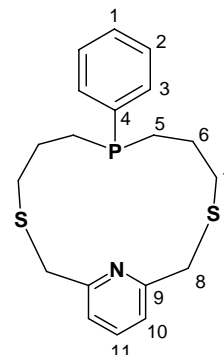
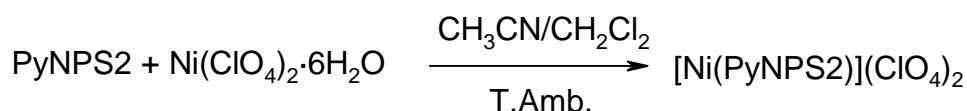


Figura III. 2. Lligand PyNPS2.

2.1 Complexos de Ni(II)

2.1.1 Síntesi i caracterització del complex [NiPyNPS2](ClO₄)₂

Com a sal metàl·lica de partida es va fer servir Ni(ClO₄)₂·6H₂O, i la reacció utilitzada en la síntesi és:



El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en CH₂Cl₂ i una dissolució en acetonitril de perclorat de níquel hexahidratat en relació molar 1:1 i s'obté com un sòlid microcristal·lí de color marró amb un rendiment del 64%.

El complex s'ha caracteritzat per les tècniques espectroscòpiques habituals posant de manifest l'estequiometria assignada [Ni(C₁₉H₂₄NPS₂)](ClO₄)₂.

L'espectroscòpia d'infraroig ens va confirmar la presència d'anions perclorat que apareix com un banda molt intensa a 1064 cm⁻¹, juntament amb els senyals associats a la presència del lligand orgànic en el compost. Aquesta banda ampla a 1064 cm⁻¹ correspon als modes de vibració de l'aníon perclorat (ν₃). De les quatre vibracions possibles d'aquest ió, tan sols dues són actives al infraroig: ν₃ i ν₄ (Figura III. 3). La banda de tensió ν₃ es desdobra quan el perclorat es coordina, de forma que en el cas d'estar coordinat de forma monodentada presenta dues bandes i en el cas d'estar coordinat de forma bidentada mostra tres bandes corresponents al desdoblament de ν₃ i a l'aparició de ν₄.⁶ En el nostre cas, sembla ser que els ions perclorat no interaccionen amb el complex catiónic.

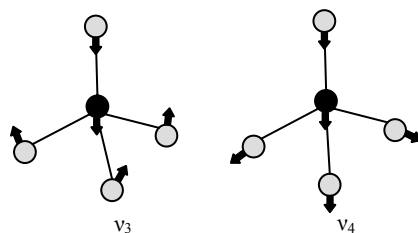


Figura III. 3. Modes vibracionals de l'ió perclorat observables en espectrometria d'infraroig.

L'espectre electrònic, realitzat en acetonitril, ens va mostrar la presència d'una única banda a $\lambda(\text{nm}) = 448 \text{ nm}$ amb un coeficient d'extinció molar (ϵ) = $169 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura III. 4). Aquest espectre descarta la possibilitat d'una coordinació octaèdrica i solament és compatible amb un entorn pentacoordinat o planoquadrat.¹⁰

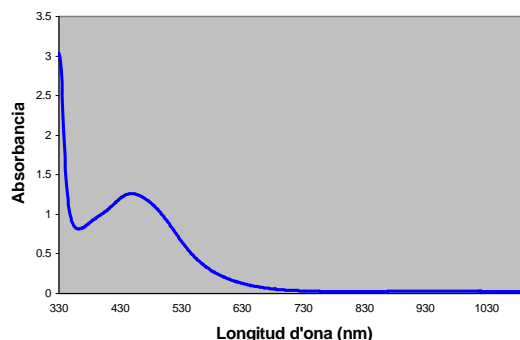
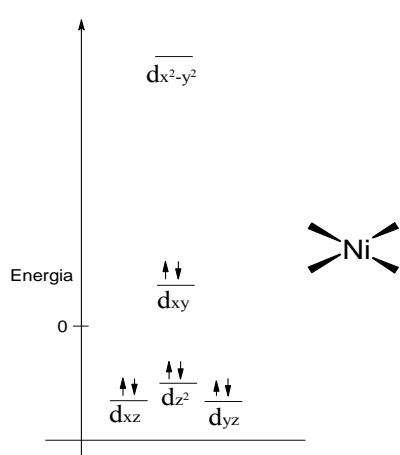


Figura III. 4. Espectre electrònic del complex.

Per un entorn planoquadrat s'acostuma a observar només una banda d'absorció, ${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, localitzada entre 400 i 550 nm.^{7,8,9,10} Per un possible entorn pentacoordinat, també hi ha dades bibliogràfiques que posen de manifest la possibilitat d'observar espectres amb una única banda d'absorció.¹⁰

El complex ha pogut estar també estudiat per RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ${}^1\text{H}$ i ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la qual cosa confirma que es tracta d'un complex diamagnètic. El diamagnetisme del Ni(II) és associat majoritàriament a compostos de geometria planoquadrada. La configuració d'espín baix en una

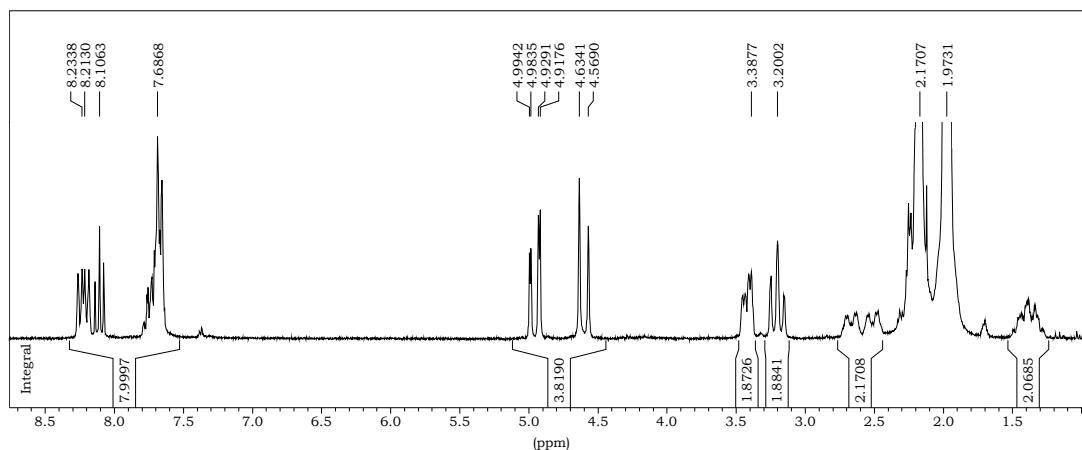


geometria planoquadrada es veu afavorida pel desdoblament que pateixen els seus orbitals d per efecte del camp cristal·lí, com es mostra a la Figura III. 5.¹¹ Tot i això, també hi ha alguns casos de compostos pentacoordinats diamagnètics d'espín baix.¹⁰ Aquests tipus de complexos pentacoordinats acostumen a presentar color blau-verd intens¹⁰ mentre que els complexos amb geometria planoquadrada solen presentar coloració vermellosa.¹⁰ Aquest complex presenta coloració marró, la qual cosa ens fa suposar la presència d'un complex planoquadrat.

 Figura III. 5. Diagrama d'orbitals d del Ni(II) en un entorn planoquadrat.

Estudi dels espectres de ^1H -RMN

L'Espectre III. 1 del complex mostra dues zones ben diferenciades:



Espectre III. 1. Espectre ^1H -RMN del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$.

La moderada solubilitat del complex fa que alguns senyals quedin solapats pels senyals d'acetonitril i d'aigua. Així doncs l'assignació només ha pogut ser realitzada a grans trets en certes zones de l'espectre.

- Entre 8.3 i 7.6 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics de la molècula.
- Entre 5.0 i 4.6 ppm apareix un senyal complex corresponent als protons del grup metilè unit simultàniament a sofre i a l'anell piridínic. Resulta interessant comparar el senyal d'aquest protons amb els del lligand lliure (Figura III. 6).

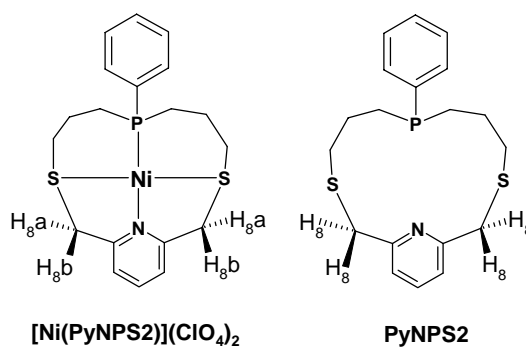


Figura III. 6. Complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ i macrocicle PyNPS2.

En el cas del macrocicle PyNPS2 lliure (Figura III. 6), la seva flexibilitat fa que la barrera d'inversió del grup fosfina sigui relativament petita, fent que el senyal corresponent a aquests protons aparegui en forma de singlet. En el cas del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$, i degut a la major rigidesa

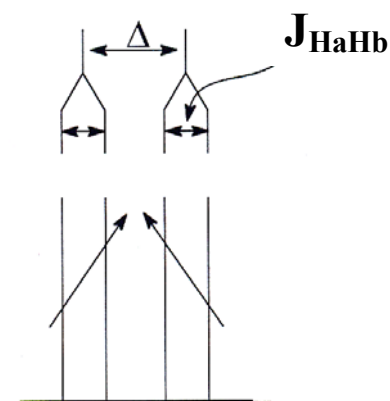
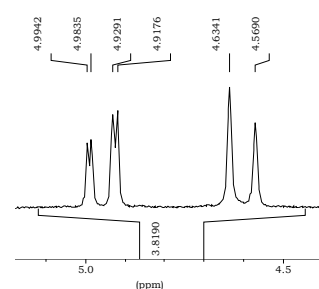


Figura III. 7. Representació esquemàtica de l'alteració esperada pel senyal.

Per contra, tal i com es pot observar en l'ampliació d'aquesta zona de l'espectre (Espectre III. 2), el senyal corresponent a aquests protons presenta un aspecte notablement diferent al esperat. En concret, es pot observar com un dels senyals presenta un desdoblament addicional no esperat.



Espectre III. 2. Ampliació de l'espectre.

Inicialment, es van proposar dues hipòtesis per justificar el senyal obtingut:

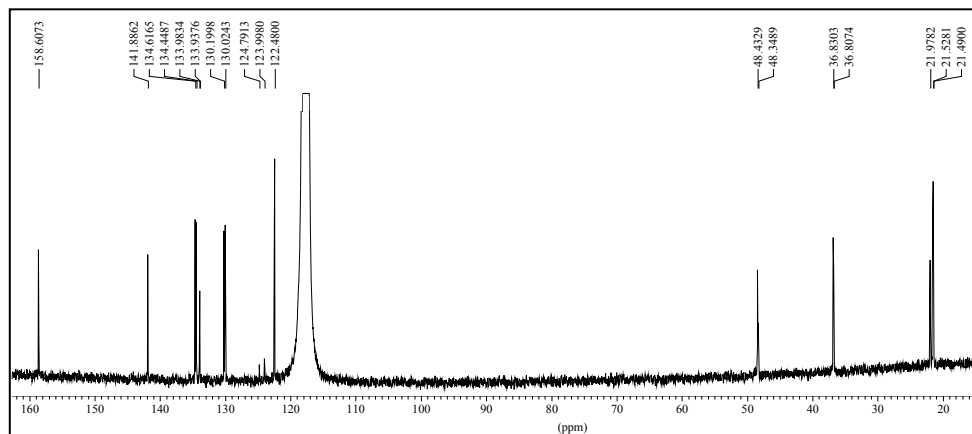
- Els dos protons H_{8a} o bé els dos protons H_{8b} no tenen el mateix desplaçament químic.
- Els dos protons H_{8a} o bé els dos protons H_{8b} tenen un acoblament addicional amb un altre nucli.

Amb els experiments que s'havien realitzat fins al moment, no es podia confirmar o descartar cap de les teories anteriors i es van haver de realitzar experiments addicionals per poder-ho fer.

- c) Per últim, entre 3.4 i 1.3 ppm apareixen els senyals corresponents als hidrògens de les cadenes alquílques que uneixen els àtoms de sofre a l'àtom de fòsfor. La presència d'acoblements geminals i veïnals entre aquests protons, unida a l'acoblament de cadascun d'ells amb l'àtom de fòsfor i a la rigidesa del compost, que fa que molts protons geminals siguin magnèticament diferents. Això produeix un seguit de senyals molt complex, on resulta difícil assignar les posicions de cada protó, així com les constants d'acoblament entre ells.

Estudi dels espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

L'espectre de ^{13}C del complex mostra dues zones ben diferenciades.



Espectre III. 3. Espectre ^{13}C -RMN del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$.

Entre 159.0 i 122.0 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics i entre 49.0 i 21.0 ppm els dels carbonis dels grups $-\text{CH}_2-$ alquílics. L'assignació s'ha realitzat en base a la comparació amb l'assignació del lligand i es mostra a la Taula III. 1.

Assignació	C ₉	C ₁₁	C ₃	C ₁	C ₂	C ₄	C ₁₀	C ₈	C ₇	C ₅	C ₆
$\delta(\text{ppm})$	158.61	141.88	134.53	133.96	130.11	124.39	122.48	48.35	36.81	21.97	21.51
$J_{\text{C-P}}(\text{Hz})$	-	-	10.6	2.9	11.0	49.9	-	5.3	1.4	30.7	1.4

Taula III. 2. Assignació dels carbonis i constants d'acoblament del $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$.

D'aquesta assignació hem pogut observar com els desplaçaments químics s'adeqüen als valors calculats i concorden a grans trets amb els trobats pel lligand.

L'aspecte més sorprenent però, radica en el fet que no tots els senyals apareixen amb la multiplicitat esperada. En concret, podem observar com tots els grups metilènics presenten una multiplicitat superior al singlet. Anàlogament a com ens passava en el cas dels protons H₈, en el cas del carboni C₈ veiem un desdoblament del senyal que es pot assignar a dos possibles causes:

- Els dos carbonis C₈ no tenen el mateix desplaçament químic.
- Els dos carbonis C₈ tenen un acoblament addicional amb un altre nucli.

Fins al moment, cap d'aquestes dues possibilitats es podia descartar. Seria amb els experiments fets pel nucli de fòsfor amb els que finalment, es podria concloure la causa d'aquesta multiplicitat.

Estudi dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

El desplaçament químic del grup fosfina en complexos amb lligands fosfamacrocíclics pot variar molt en funció de la tensió dels anells quelats formats en la complexació.¹⁵

Així, el desplaçament químic dels complexos de Ni(II) amb lligands fosfamacrocíclics sol anar cap a camps més baixos contra més petits i tensionats estiguin els cicles formats en la complexació.¹³ A la Figura III. 8 es mostren un complex fosfamacrocíclic amb cicles de cinc baules i un altre amb cicles de sis baules. S'espera que el complex A presenti un senyal de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN a camp més baix que el complex B.

Els anells de 5 membres acostumen a produir senyals entre 130 i 100 ppm, mentre que els anells de 6 membres entre 30 i 0 ppm.

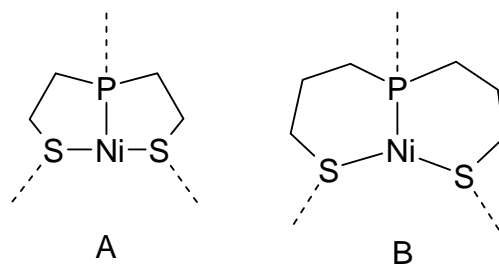
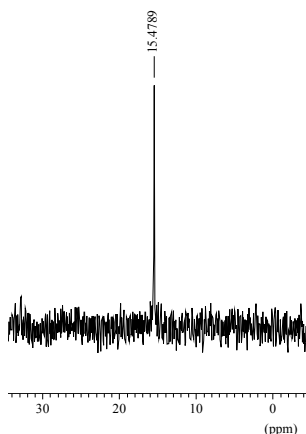


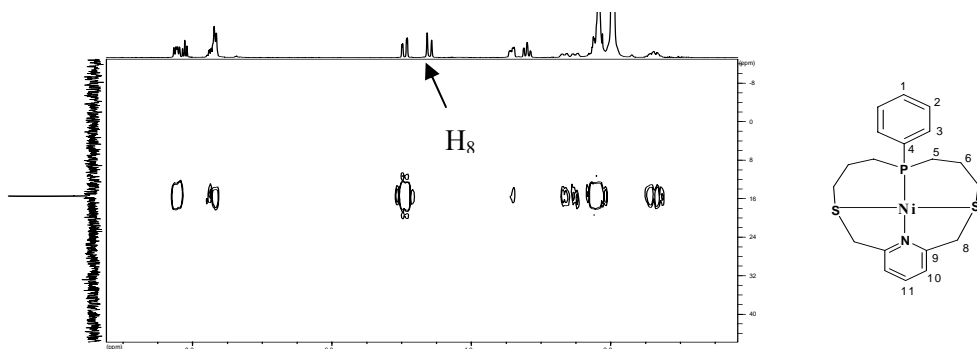
Figura III. 8. A) Anells de 5 baules B) Anells de 6 baules.



Com en l'estudi dels lligands macrocíclics, aquesta tècnica ha estat especialment útil en el seguiment de la reacció i en la caracterització del complex. Degut a la presència d'un únic àtom de fòsfor, només apareix un únic senyal en forma de singlet a $\delta=15.48$ ppm. Aquest valor, a més de provar la puresa del producte, indica que en la reacció de complexació s'afavoreix la formació d'un únic estereoisòmer i concorda amb els trobats a la bibliografia per a compostos similars.^{9, 14, 15}

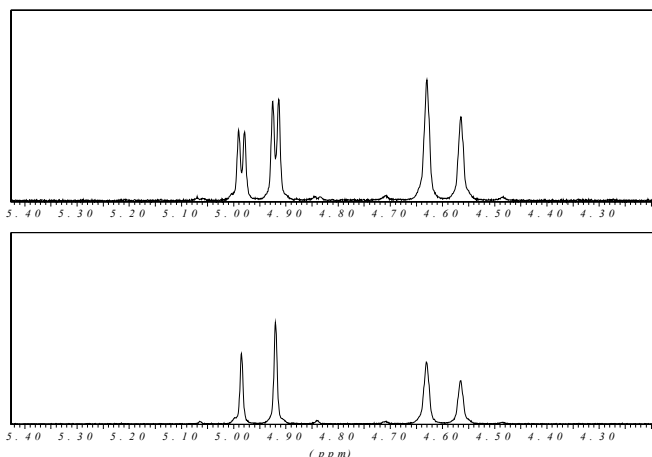
Espectre III. 4. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

A més d'aquest experiment també es va realitzar un $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ -HMBC (Heteronuclear Multi-Bond Connectivity) per intentar veure si la multiplicitat d'alguns senyals es devia a l'acoblament amb l'àtom de fòsfor. L'Espectre III. 5 ens indica l'acoblament de l'àtom de fòsfor amb certs protons de la molècula.



Espectre III. 5. Experiment HMBC $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ del complex $[\text{Ni}(\text{Py})\text{NPS2}](\text{ClO}_4)_2$.

Podem observar un acoblament poc esperat com és el dels protons H₈ amb el fòsfor. Concretament, el fòsfor s'acobla únicament a un tipus dels protons H₈, justificant finalment la multiplicitat d'aquest senyal.



Espectre III. 6. Experiment de ^1H -RMN (dalt) i ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (baix).

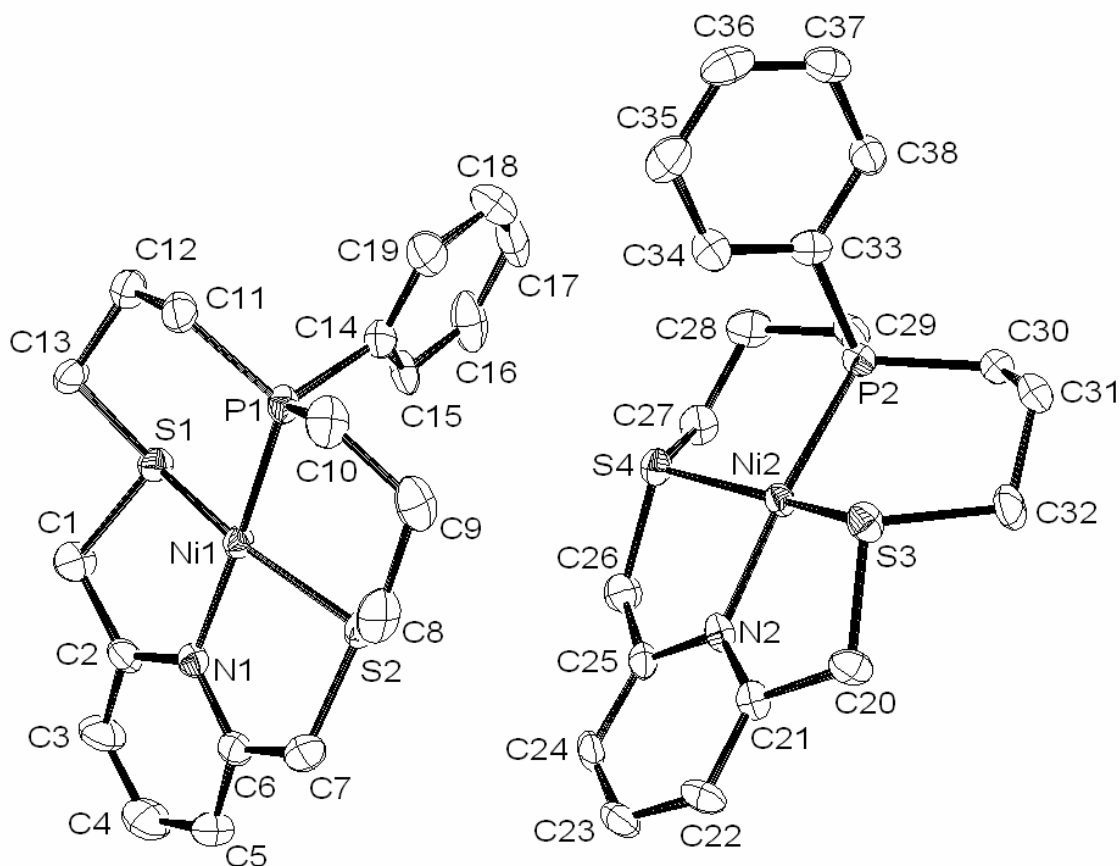
Aquest acoblament es va confirmar en realitzar un experiment de ^1H -RMN desacoblat de fòsfor (Espectre III. 6), on es confirmava que aquest nucli només s'acoblava a un tipus de protons H₈. D'aquesta manera es confirmava també que es tractava d'un acoblament escalar (a través de l'enllaç) sense poder concloure per quin camí es produïa.

Val a dir, que aquest acoblament no és gens habitual i que la seva justificació no és trivial. Si mirem un altre cop l'estructura del complex podem veure com aquest acoblament és a molt llarga distància. A més, si l'acoblament es produís per aquesta via, molt probablement, també s'hauria observat en els experiments realitzats amb el lligand lliure i no ha estat així. Caldria pensar doncs, en alguna altra via diferent a l'acoblament mitjançant l'estructura d'enllaços del lligand. Tot fa pensar que el metall és responsable d'aquest fenomen.

Estructura cristal·lina del complex

Els intents de cristal·lització permeteren obtenir monocristalls de color taronja fort per difusió d'hexà en una dissolució del complex en metanol, a partir dels quals es va poder resoldre l'estructura cristal·lina del complex per difracció de raigs X. L'estructura cristal·lina d'aquest complex mostra cations $[\text{NiPyNPS2}]^{2+}$, i anions perclorat com a contraions sense interaccions apreciables entre ells.

L'estructura confirma una geometria molt propera a un entorn planoquadrat del Ni(II) lleugerament distorsionat tetraèdricament, la qual va confirmar totes les deduccions extretes de les proves anteriors sobre la composició i geometria del complex. Atenent a la disposició dels àtoms coordinants podem dir que l'isòmer present és el 1(+++). Podem veure a la Figura III. 9 la disposició espacial del catió i com en el cristall apareixen dues unitats complexos cristal·logràficament independents, però químicament idèntiques.


 Figura III. 9. Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina dels cations $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})]^{2+}$.

A continuació es presenten alguns dels paràmetres més representatius:

estequiometria	$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$
fórmula empírica	$\text{C}_{19} \text{H}_{24} \text{Cl}_2 \text{N Ni O}_8 \text{P S}_2$
pes molecular, g/mol	619.09
T(K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	triclinic
grup espacial	P -1
a, Å	11.46690(10)
b, Å	14.9564(2)
c, Å	16.3530(3)
α , °	67.7540(5)
β , °	75.8729(6)
γ , °	72.5176(8)
V, Å ³	2448.80(6)
ρ_{calc} , g/cm ³	1.679
Z	4
R_1 (I>2sigma(I))	0.0551
wR ₂ (I>2sigma(I))	0.1109

A la Taula III. 3 es mostren els angles i les distàncies d'enllaç de l'entorn de coordinació del Ni(II). La planaritat presentada pel Ni(II) és elevada ja que els angles S-Ni-S i N-Ni-P són propers als 180°. Les distàncies Ni-P, Ni-N, Ni-S són similars a les que podem trobar a la bibliografia en complexos de Ni(II) planoquadrats (Ni-P=2.179 Å,⁹ Ni-N=1.964 Å,¹⁶ Ni-S=2.158 Å⁹).

	Molècula 1		Molècula 2	
Distàncies (Å)	Ni1- N1	1.906(6)	Ni2- N2	1.916(4)
	Ni1- P1	2.1653(16)	Ni2- P2	2.1693(15)
	Ni1-S1	2.1551(14)	Ni2- S3	2.1548(15)
	Ni1- S2	2.1566(14)	Ni2-S4	2.1633(15)
	Ni1-H15	2.904*	Ni1-H34	2.942*
Angles (°)	N1-Ni1-P1	175.54 (14)	N2-Ni2-P2	173.68(13)
	N1-Ni1-S1	87.78 (13)	N2-Ni2-S3	87.85 (13)
	N1-Ni1-S2	87.53 (13)	N2-Ni2-S4	87.47 (13)
	P1-Ni1-S1	93.12 (6)	P2-Ni2-S3	92.99 (6)
	P1-Ni1-S2	93.16 (6)	P2-Ni2-S4	94.04 (6)
	S2-Ni1-S1	158.68 (6)	S4-Ni2-S3	157.77 (6)

* distància calculada amb el software Mercury v.1.3

Taula III. 3. Distàncies i angles més representatius de l'estructura.

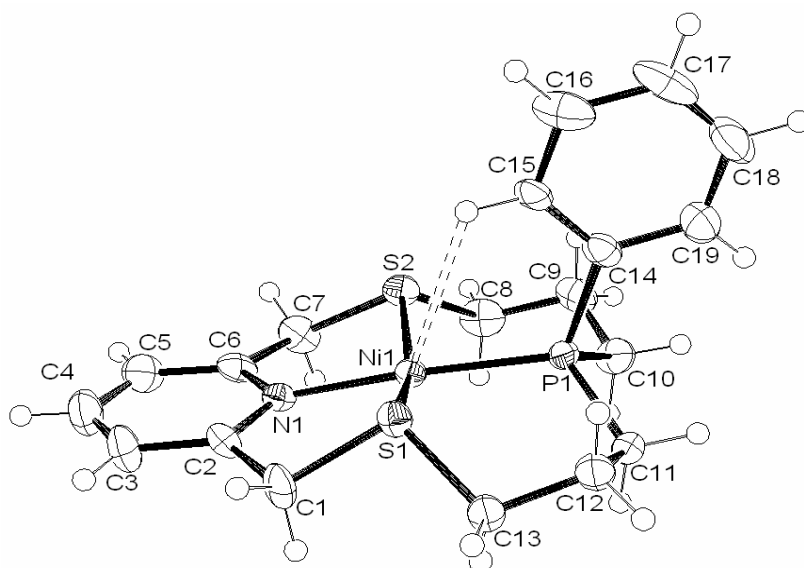


Figura III. 10. Representació ORTEP del catió $[Ni(PyNPS_2)]^{2+}$.

La distància entre un dels protons del grup fenil i el nucli metàl·lic és prou petita com per poder afirmar que existeix algun tipus d'interacció electrostàtica entre ells. Aquest fet explicaria la disposició del grup fenil en el conjunt de la molècula.

Pel que fa a les conformacions dels anells quelats, comentar que tots els anells de sis baules tipus P-C-C-C-S-Ni adopten una conformació tipus cadira. Els anells de cinc membres adopten una conformació habitual en complexos lutidínics. Els carbonis de l'anell quelat tendeixen a formar un pla amb el nucli metàl·lic, mentre que l'àtom de sofre, per tal de minimitzar la tensió en l'anell quelat, ocupa una posició desplaçada respecte a aquest pla.

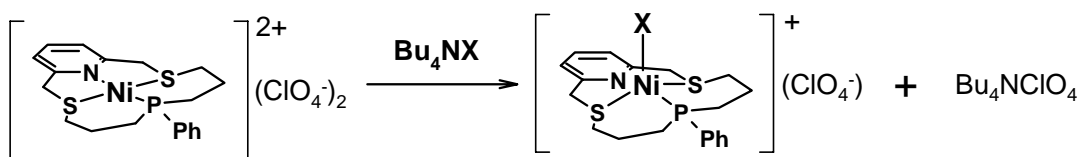
2.1.1.1 Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$

Tot i ser un complex estable en estat sòlid, s'ha estudiat la seva reactivitat enfront de diferents lligands aniònics o neutres capaços, en principi, d'incrementar el seu índex de coordinació. La metodologia aplicada ha consistit en dues vessants diferents:

- Estudiar l'efecte de l'addició de dissolucions de concentració coneguda del lligand corresponent sobre dissolucions del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ mitjançant espectroscòpia electrònica.
- Intentar aïllar el complex resultant de la reacció amb el nou lligand. Cal dir que aquesta vessant de l'estudi de la reactivitat ha estat un procés difícil que només ha pogut ser realitzada en el cas de l'addició de bromur.

2.1.1.1.1 Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ amb halurs

El complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$ reacciona amb halurs per donar els corresponents complexos pentacoordinants (Esquema III. 2).



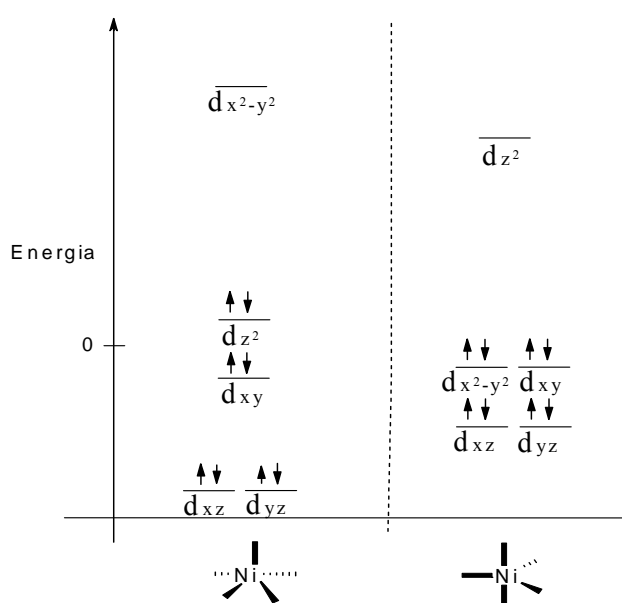
Esquema III. 2. Reactivitat del complex enfront d'halurs.

- **Assaigs amb clorur:** Es va assajar l'addició d'un equivalent de Bu_4NCl a una solució de $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ en acetonitril. La solució passa molt ràpidament de color marró a blau-lila. La barreja s'ha intentat caracteritzar per espectroscòpia de masses amb ionització per electrospai (ESI-MS), posant de manifest la presència d'un complex catiònic de fórmula $[\text{NiCl}(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NPS}_2)]^+$.
- **Assaigs amb bromur:** Es va assajar l'addició d'un equivalent de Bu_4NBr a una solució de $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ en acetonitril. La solució passa molt ràpidament de color marró a blau intens. També en aquest cas el ESI-MS posa de manifest la presència en dissolució d'un complex catiònic de fórmula $[\text{NiBr}(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NPS}_2)]^+$. Els intents d'aïllar aquest compost de la barreja van ser profitosos, proporcionant una petita quantitat del complex pur en forma de cristalls.

- Assaigs amb iodur:** Es va assajar l'addició d'un equivalent de Bu_4NI a una solució de $[\text{Ni}(\text{PyNPS}_2)](\text{ClO}_4)_2$ en acetonitril. La solució passa a color blau clar. La barreja s'ha estudiat per ESI-MS mostrant la presència d'un complex catiónic de fórmula $[\text{Ni}(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NPS}_2)]^+$.

Estudi dels espectres de RMN

Els productes han pogut ser estudiats per RMN, la qual cosa indica que es tracta de complexos diamagnètics. En tots els casos l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostrava un sol senyal, desplaçat apreciablement respecte el senyal del producte de partida. L'aparició d'aquest senyal com a singlet indicava una total conversió del producte de partida en un únic producte final. El diamagnetisme dels productes descarta una possible geometria octaèdrica i el color blau és característic dels complexos de Ni(II) amb geometria pentacoordinada.¹⁰ El diamagnetisme d'un complex de Ni(II) pentacoordinat es pot explicar pel fet que el Ni(II) és un ió d^8 i els metalls de transició amb aquesta configuració i un índex de coordinació 5 pateixen un desdoblament dels seus orbitals d , per efecte del camp cristal·lí,



que permeten la configuració d'espín baix en les dues geometries accessibles. Les possibles geometries són la piràmide de base quadrada i la bipiràmide trigonal.

A la Figura III. 11 podem veure la configuració electrònica que tindrien els complexos en qualsevol dels dos models geomètrics.

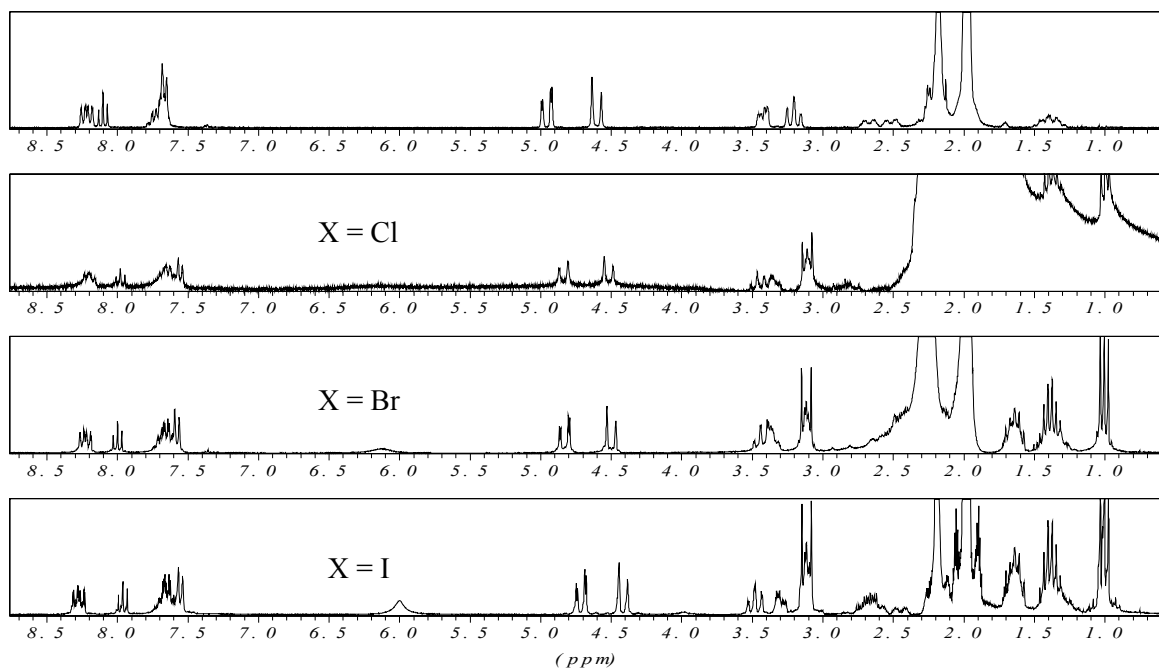
Seguidament, es realitzarà una anàlisi acurada dels diferents tipus d'espectres enregistrats. Aquesta anàlisi es realitzarà conjuntament per a tots els compostos halogenats.

Figura III. 11. Desdoblament d'orbitals d pel Ni(II) en entorns pentacoordinats.

Estudi dels espectres de ^1H -RMN

Tot i la presència de perclorat de tetrabutilamoni a les barreges, s'ha pogut realitzar l'estudi dels seus espectres de ^1H -RMN i assignar bona part dels seus senyals. En el següent estudi se sobreentén la seva presència en dissolució i els corresponents senyals en els espectres.

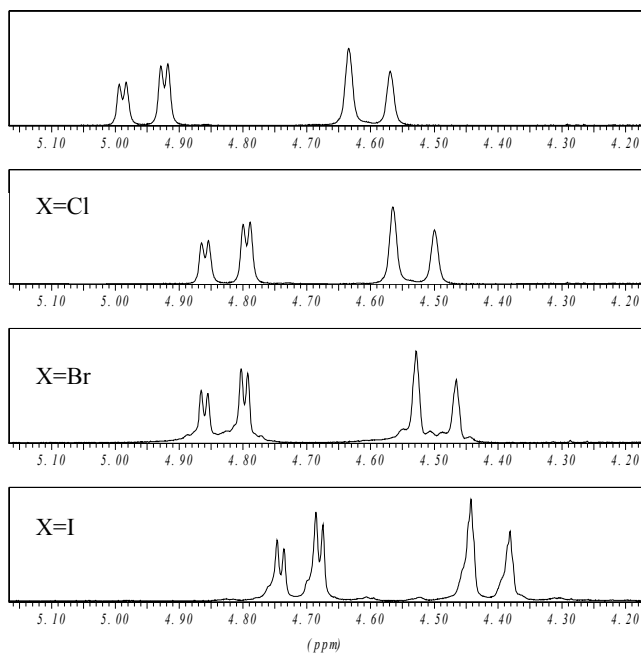
L'Espectre III. 7 dels complexos mostra tres zones ben diferenciades:



Espectre III. 7. Espectres ^1H -RMN del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS}2)](\text{ClO}_4)_2$ i dels complexos $[\text{NiX}(\text{PyNPS}2)]\text{ClO}_4$.

D'altra banda, l'elevada dilució de les mostres fa que alguns multiplets quedin solapats pels senyals d'acetonitril i d'aigua. Així doncs, l'assignació només ha pogut ser realitzada a grans trets en certes zones de l'espectre.

a) Entre 8.3 i 7.5 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics.

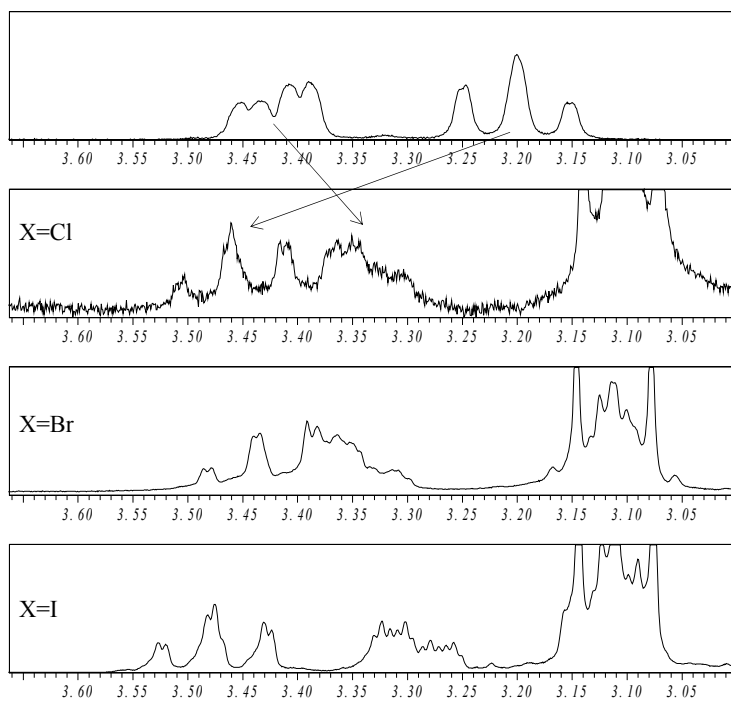


b) Entre 4.9 i 4.4 ppm apareix un senyal complex corresponent als protons del grup metilè unit simultàniament a sofre i a l'anell piridínic. Resulta interessant veure com el comportament d'aquest protons és molt similar en forma i multiplicitat al del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS}2)](\text{ClO}_4)_2$ (Espectre III. 8). Per contra, si comparem el desplaçament podem observar com l'entrada dels halurs provoca un desplaçament a camps més alts a mesura que es baixa en el grup dels halurs.

Espectre III. 8. Ampliació dels espectres de ^1H -RMN.

En qualsevol cas podem veure com la multiplicitat del senyal es manté, fent preveure que l'acoblament entre aquests protons i el fòsfor del lligand no es veu afectat. Experiments posteriors confirmaren aquesta suposició.

- c) Per últim, entre 3.5 i 1.3 ppm apareixen els senyals corresponents als hidrògens de les cadenes alquílques que uneixen els àtoms de sofre a l'àtom de fòsfor. El patró de senyals que apareix és molt similar al presentat pel complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$, en aquest cas però, apareixen també

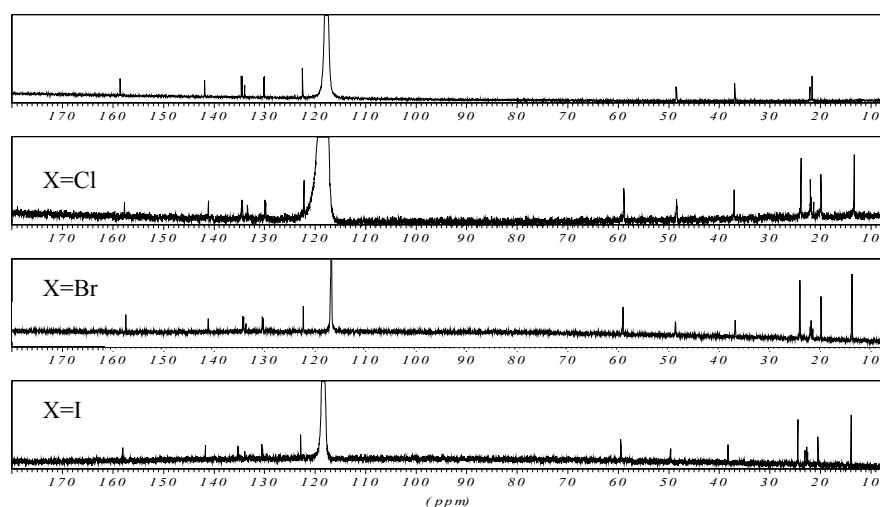


Espectre III. 9. Ampliació dels espectres de ^1H -RMN.

els senyals corresponents al perclorat de tetrabutilamoni format, que en dificulten l'assignació. Cal destacar l'evolució dels protons H_7 amb l'addició d'halur. A l'espectre podem veure com els protons H_{7a} i H_{7b} del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ apareixen a desplaçaments diferents i com l'addició dels halurs produeix la inversió dels senyals en diferent mesura.

Estudi dels espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complex mostra dues zones ben diferenciades:



Espectre III. 10. Espectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ i dels $[\text{NiX}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$.

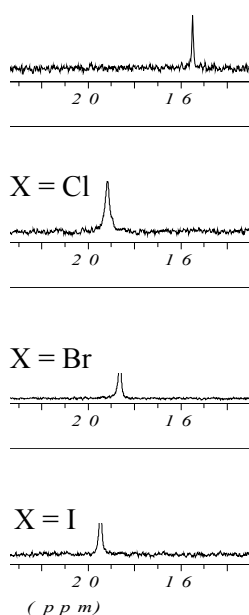
Tot i la presència de perclorat de tetrabutilamoni, s'ha pogut realitzar l'estudi dels seus espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i assignar-ne els senyals.

Entre 159.0 i 121.0 ppm apareixen els senyals dels carbonis aromàtics i entre 50.0 i 21.0 ppm apareixen els corresponents als carbonis dels grups $-\text{CH}_2-$ alquílics. L'assignació que es mostra a la Taula III. 4 s'ha realitzat en base a la comparació amb el complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ i es pot observar com els senyals no experimenten cap canvi substancial amb l'addició de l'halur.

Complex	δ [multiplicitat] (J)										
	C ₉	C ₁₁	C ₃	C ₁	C ₂	C ₄	C ₁₀	C ₈	C ₇	C ₅	C ₆
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$	158.61 [s]	141.88 [s]	134.53 [d](10.6)	133.96 [d] (2.9)	130.11 [d](11.0)	124.39 [d](49.9)	122.48 [s]	48.35 [d](5.3)	36.81 [d](1.4)	21.97 [d](30.7)	21.51 [d](1.4)
$[\text{NiCl}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	158.39 [s]	141.73 [s]	135.03 [d] (8.6)	134.00 [s]	130.44 [d](10.1)	-	122.78 [s]	48.94 [d](5.2)	37.55 [s]	20.35 [d](31.7)	22.04 [d](1.4)
$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	156.94 [s]	140.64 [s]	133.76 [d] (9.5)	133.17 [s]	129.90 [d](10.5)	-	121.87 [s]	48.38 [d](5.8)	36.59 [s]	21.59 [d](32.4)	21.52 [s]
$[\text{NiI}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	158.01 [s]	141.65 [s]	135.02 [d] (9.6)	133.85 [d] (2.4)	130.37 [d](10.5)	-	122.76 [s]	49.52 [d](5.7)	38.10 [s]	20.28 [d](33.6)	22.62 [d](1.4)

Taula III. 4. Desplaçament dels carbonis (ppm), multiplicitat i constants d'acoblament (Hz) del complexos.

La dada més interessant continua sent que en el carboni C₈ tornem a veure un desdoblament del senyal. Aquest acoblament, tal i com varem veure en el complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$, es deu a un acoblament amb el fòsfor del macrocicle. A més, la constant d'aquest acoblament entre el fòsfor i els carbonis C₈ continua sent considerablement més gran que les corresponents constants amb els carbonis C₆ i C₇. Es pot concloure així, que l'addició dels nous lligands no afecta apreciablement a aquests factors.



Espectre III. 11. Espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Estudi dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

S'han pogut realitzar experiments de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN amb tots els derivats halogenats del complex que han servit per confirmar la puresa dels productes obtinguts. Els valors dels desplaçaments químics obtinguts són coherents amb els valors trobats a la bibliografia per complexos fosfamacrocíclics similars.¹⁴ Es pot observar a l'Espectre III. 11 i a la taula següent com els desplaçaments no difereixen massa entre sí.

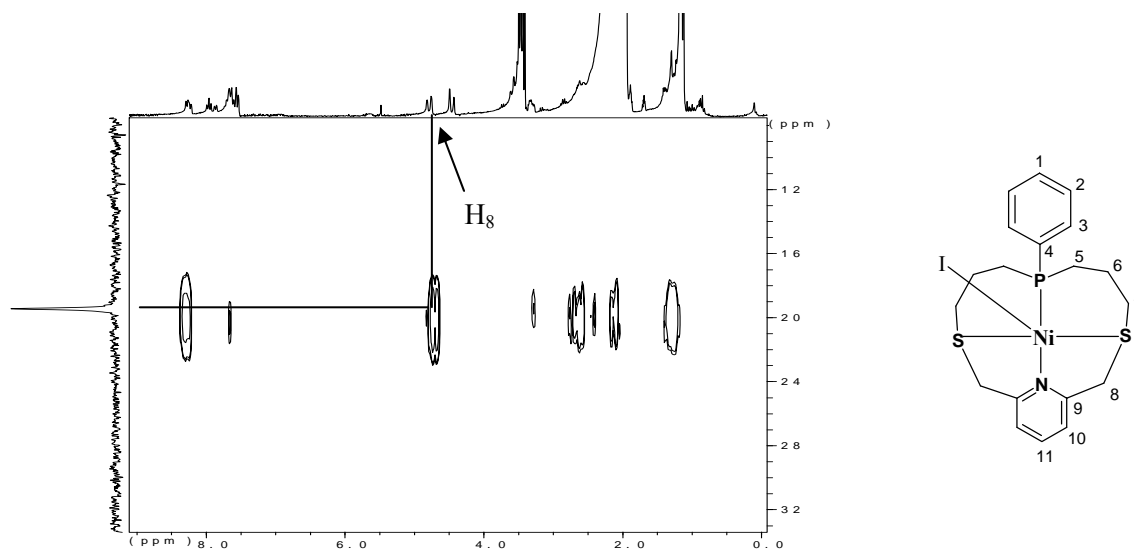
Complex	δ_p (ppm)
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$	15.48
$[\text{NiCl}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	19.15
$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	18.62
$[\text{NiI}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	19.45

Taula III. 5. δ_p (ppm) dels diferents complexos.

Tots els senyals apareixen al voltant de 19 ppm, 4 ppm a camp més baix que el complex de partida. Aquest desplaçament ve provocat per l'efecte desapantallant dels lligands halurs que afecten al grup fosfina encara que estiguin a llarga distància.

A més d'aquests experiments també es van realitzar experiments HMBC $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ per confirmar que la multiplicitat d'alguns senyals és deguda a l'acoblament amb l'àtom de fòsfor.

A mode d'exemple, es presenta l'Espectre III. 12 corresponent a l'experiment HMBC realitzat pel complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$, on es pot observar l'acoblament de l'àtom de fòsfor amb alguns protons de la molècula, en especial amb una part dels protons H_8 del complex.



Espectre III. 12. Experiment HMBC $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$.

Aquest acoblament es manté respecte el complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ i no es veu afectat substancialment per la incorporació dels halurs.

Estudi dels espectres electrònics

Es va realitzar el seguiment de les reaccions amb els diferents halurs mitjançant espectroscòpia electrònica. En aquest cas, l'experiment consisteix en realitzar espectres electrònics consecutius de una solució de concentració coneguda del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$, sobre la qual es van afegint alíquotes d'una solució en acetonitril de concentració coneguda de la sal halogenada (Bu_4NX).

A continuació, es presenten les gràfiques obtingudes en cada cas:

Addició de clorur

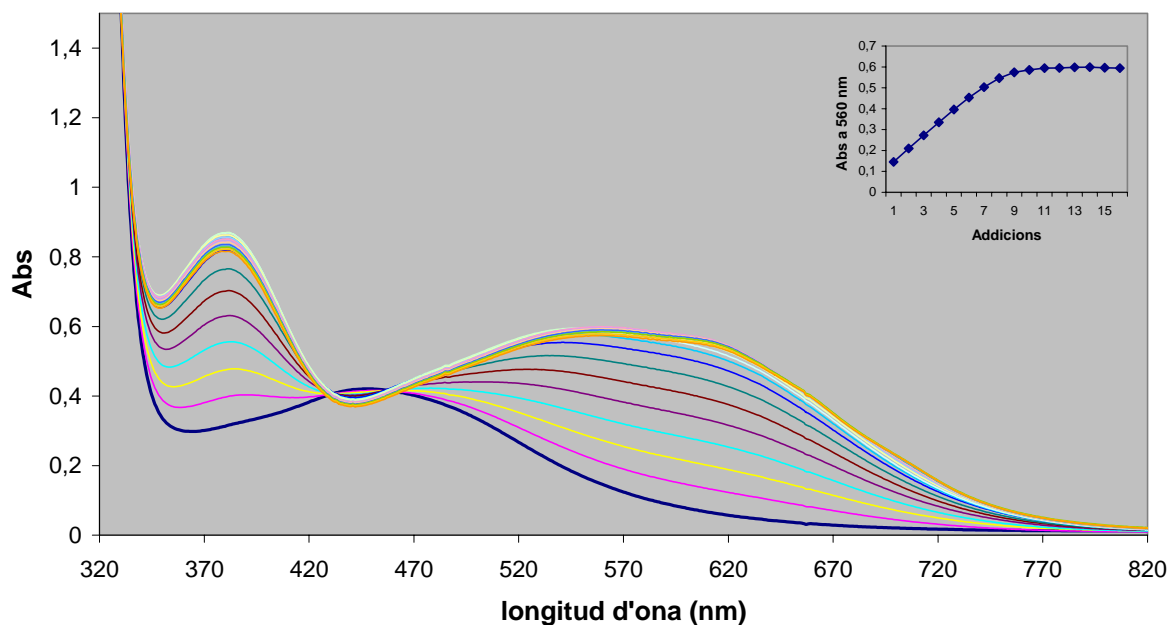


Figura III. 12. Seguiment de la reactivitat del complex $[NiPyNPS2](ClO_4)_2$ amb clorur de tetrabutilamoni.

Addició de bromur

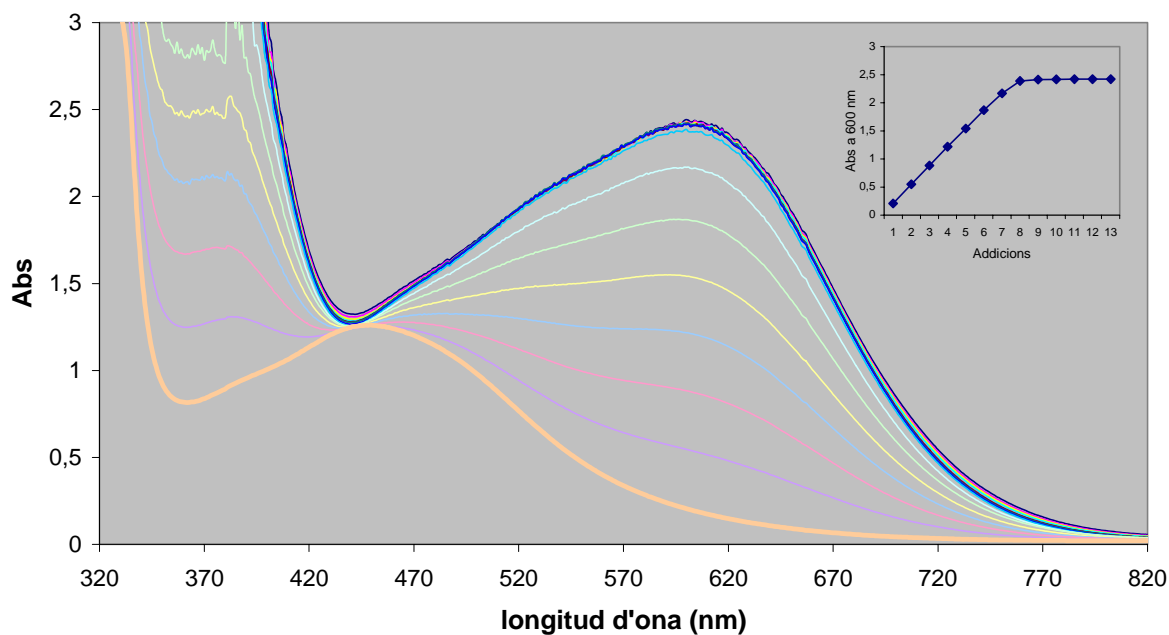


Figura III. 13. Seguiment de la reactivitat del complex $[NiPyNPS2](ClO_4)_2$ amb bromur de tetrabutilamoni.

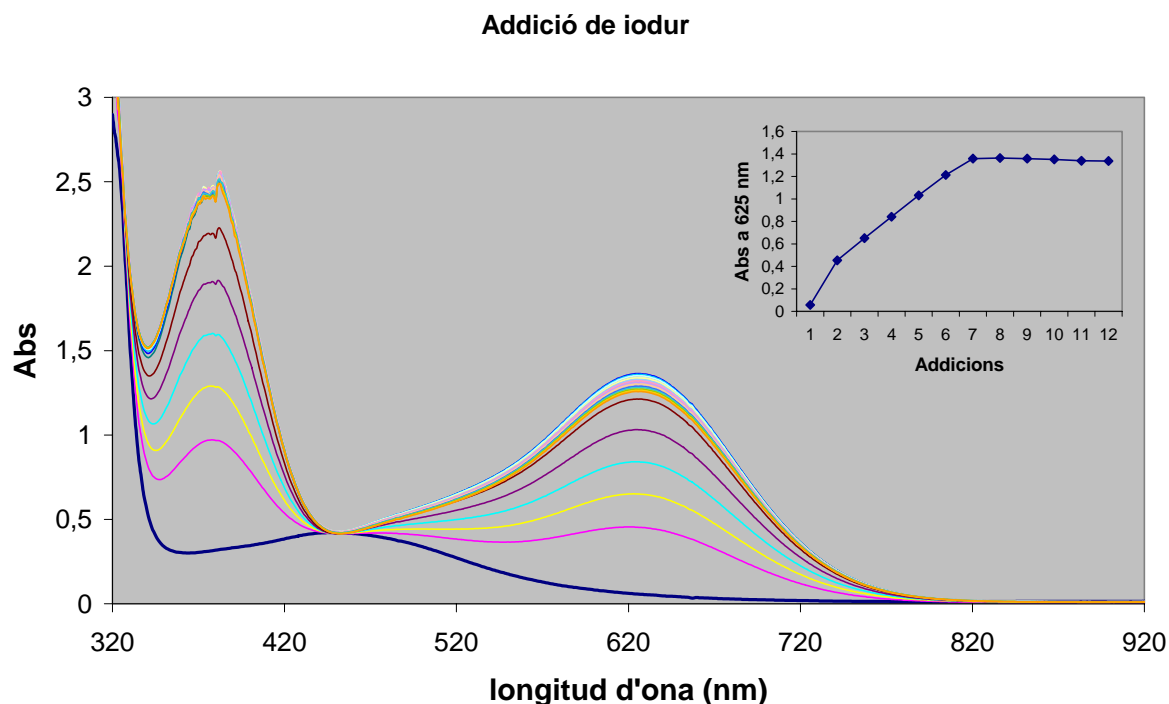


Figura III. 14. Seguiment de la reactivitat del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$ amb iodur de tetrabutilamoni.

Es pot observar com des de la primera addició, l'absorció dels productes, amb un ϵ molt més gran, amaga l'evolució de l'espectre del reactiu. Així, en arribar a certa concentració de Bu_4NX l'espectre ja no varia. Si es calcula la relació halur/complex que tenim en el moment que l'espectre s'estabilitza trobem que la relació és aproximadament 1:1. Aquests valors eren coherents amb les dades obtingudes per cada producte amb d'altres tècniques.

Tal i com es pot veure a la Taula III. 6, els espectres electrònics dels productes finals presenten dues bandes d'absorció amb valors de coeficient d'absortivitat molar habituals en compostos pentacoordinats.¹⁰

Complex	Dissolvent	$\lambda_1(\text{nm})$	$\epsilon_1 (\text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\lambda_2(\text{nm})$	$\epsilon_2 (\text{l cm}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	acetonitril	382	783	560	550
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4$	acetonitril	382	893	600	732
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{I}]\text{ClO}_4$	acetonitril	382	2390	625	1207

Taula III. 6. Valors extrets dels experiments d'espectroscòpia electrònica pels diferents complexos.

En cap cas s'ha observat la formació de complexos octaèdrics, ni tan sols en presència d'un gran excés d'halur al medi. Cal atribuir doncs aquest efecte a les característiques del lligand que promou aquest entorn pentacoordinat i confirma l'estabilitat dels complexos formats.

Estructura cristal·lina del complex $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$

Dels diferents assaigs de reactivitat amb halurs, només es va poder aïllar en estat sòlid el complex $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$. La precipitació del complex en forma de cristalls de color blau intens es va aconseguir mitjançant l'evaporació lenta d'una solució de la mescla en cloroform deuterat. L'obtenció d'aquests cristalls va permetre resoldre l'estructura cristal·lina del complex per difracció de raigs X.

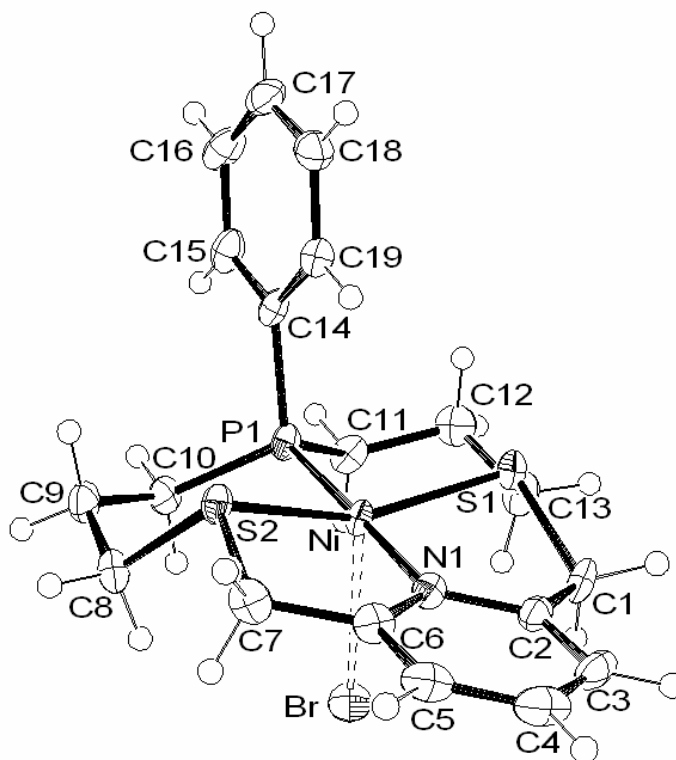


Figura III. 15. Representació ORTEP de l'estructura cristal·lina del catió $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]^+$.

L'estructura presenta cations complexos $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]^{2+}$ i un anió perclorat sense interaccions importants entre ells (Figura III. 15). També mostra una geometria amb un entorn pentacoordinat pel Ni(II), que va confirmar totes les deduccions extretes de les proves anteriors sobre la composició i geometria del complex. Es pot considerar que els complexos planoquadrats de Ni(II) són coordinativament insaturats i en funció de l'entorn coordinant poden augmentar el seu nombre de coordinació. Tot i això, en el cas dels lligands fosfamacroscíclics, la pentacoordinació resulta ser el final d'aquesta evolució.^{9,17}

A continuació es presenten alguns dels paràmetres més representatius de l'estructura cristal·lina:

estequiometria	[Ni(PyNPS2)Br]ClO ₄ ·CHCl ₃ ·H ₂ O
fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₇ BrCl ₄ NNiO ₅ PS ₂
pes molecular, g/mol	736.94
T(K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	triclinic
grup espacial	P -1
a, Å	8.00360(10)
b, Å	9.7852(2)
c, Å	19.3919(4)
α, °	75.7750(10)
β, °	79.9740(10)
γ, °	73.5200(10)
V, Å ³	1402.74(4)
ρ _{calc} , g/cm ³	1.745
Z	2
R ₁ (I>2σ(I))	0.0343
wR ₂ (I>2σ(I))	0.0763

A la Taula III. 7 es mostren els angles i les distàncies d'enllaç de l'entorn de coordinació del Ni(II).

Distàncies (Å)		Angles (°)	
Ni- Br1	2.7747(5)	Br-Ni-N1	88.14(8)
Ni- N1	1.912(2)	Br-Ni-P1	92.01(3)
Ni- P1	2.1542(9)	Br-Ni-S1	99.18(3)
Ni-S1	2.1703(9)	Br-Ni-S2	107.56(3)
Ni- S2	2.1678(8)	N1-Ni-P1	179.33(8)
Ni-H19	2.843*	N1-Ni-S1	87.02(8)
* distància calculada amb el software Mercury v.1.3		N1-Ni-S2	88.54(8)
		P1-Ni-S1	93.60(3)
		P1-Ni-S2	90.79(3)
		S2-Ni-S1	152.72(4)

Taula III. 7. Distàncies i angles més representatius de l'estructura cristal·lina del complex [Ni(PyNPS2)Br]ClO₄.

Els anells quelats tipus P-C-C-C-S-Ni formats mantenen la conformació tipus cadira que presentava el complex [NiPyNPS2](ClO₄)₂. Els anells de cinc baules presenten la distorsió respecte a la planaritat típica dels complexos lutidínic. Cal remarcar que es manté respecte el complex [NiPyNPS2](ClO₄)₂ la disposició del grup fenil, presentant certa interacció entre un dels seus protons i

el nucli metàl·lic. Aquesta estructura tampoc proporciona informació que pugui explicar l'acoblament escalar entre el fòsfor molecular i una part dels protons H_8 observat en diversos experiments de RMN.

Les distàncies Ni-N, Ni-S i Ni-P del complex pentacoordinat no difereixen gaire de les observades en el complex $[NiPyNPS2](ClO_4)_2$. Si es comparen els angles d'enllaç es pot veure com la diferència més important s'observa a l'angle S1-Ni1-S2. En el complex planoquadrat aquest angle té un valor mig de 158° , mentre que en el complex pentacoordinat es tanca lleugerament com a conseqüència de la presència de l'halur fins arribar a 152.7° . Per contra l'angle N1-Ni-P1 presenta un valor pràcticament de 180° , mentre que el mateix angle en el complex $[NiPyNPS2](ClO_4)_2$ presentava un valor mig de 175° .

A. W. Addison i col.¹⁸ van proposar un paràmetre angular, τ , simple i senzill de calcular, per intentar discernir si un complex pentacoordinat es troba més proper a una geometria de bipiràmide trigonal (BPT) o de piràmide de base quadrada (PBQ). Aquest es calcula mitjançant l'equació:

$$\tau = (\alpha - \beta)/60,$$

on α i β són els angles L-M-L (L=lligand) més grans de l'entorn de coordinació del metall, considerant sempre $\alpha \geq \beta$. Així doncs, en una geometria PBQ perfecta $\alpha = \beta$ i, per tant, $\tau = 0$; en canvi, en una BPT perfecta $\alpha = 180^\circ$ i $\beta = 120^\circ$ i aleshores $\tau = 1$. Qualsevol estructura intermèdia entre BPT i PBQ presentarà, per tant, un paràmetre angular en el rang $0 \leq \tau \leq 1$. Hem calculat el paràmetre τ per l'entorn de coordinació del Ni(II) en el complex. A la Taula III. 8 es mostra el valor calculat de τ així com els valors necessaris pel seu càlcul, que indica que el centre metàl·lic presenta un entorn de coordinació intermedi entre la geometria PBQ i la BPT amb certa tendència cap a la geometria PBQ.

	α	β	τ
Ni	179.33	152.74	0.44

Taula III. 8. Angles α , β i paràmetre angular τ .

En el complex $[NiPyNPS2Br]ClO_4$ l'anió bromur es troba a $2.7747(5)$ Å del centre metàl·lic. Una distància molt elevada, superior en 0.42 Å a la suma dels radis covalents dels dos àtoms (2.35 Å). La distància mitjana de l'enllaç Ni-Br és de 2.46 Å.²¹ A la bibliografia es poden trobar molts exemples de complexos amb enllaços Ni-Br amb distàncies elevades, fins arribar a una distància de 2.947 Å.⁸ En cap de les publicacions s'ha donat una explicació a aquest fenomen.

És evident però, que l'entorn de coordinació del Ni(II) es veu afectat per la presència de l'halur. La distància Ni-Br elevada semblaria indicar *a priori* que no hi ha una interacció covalent entre l'halur i el Ni(II) i que el fet que l'halur se situï en aquesta posició en estat sòlid seria degut únicament a interaccions electrostàtiques. Seguint aquesta idea, els complexos s'haurien de comportar en solució de forma similar al complex $[NiPyNPS2](ClO_4)_2$ però aquesta suposició es contradia directament amb les mesures experimentals dels espectres de RMN i l'espectre UV-VIS d'aquest

complex que presenta les bandes esperades per a un complex pentacoordinat, que suggereixen que l'anió es troba vinculat fortament a la resta del complex.

Per tal de donar una explicació a aquest fet, s'ha examinat amb detall l'estructura cristal·lina resolta pel complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$, podent observar com sis hidrògens de l'anell macrocíclic es disposen en forma de semicorona al voltant de l'anió bromur. L'existència d'aquesta semicorona d'hidrògens al voltant de l'anió, és clau per poder donar una explicació a la llarga distància Ni-Br.

A la Taula III. 9 podem observar les distàncies entre els protons de la semicorona i l'halur:

Distàncies H-Br (Å)			
H5'-Br	3.273	H5-Br	3.153
H7'-Br	3.068	H7-Br	3.127
H8'-Br	4.129	H8-Br	3.151
Distància mitjana = 3.31			
Mitjana sense H8 = 3.15			

Taula III. 9. Distàncies entre els protons de la semicorona i l'halur.

Aquests valors presenten un ampli ventall de distàncies, totes elles properes a la suma dels radis de Van der Waals d'aquests àtoms (3.05 Å). En el cas del protó H_8 podem veure com la distància és molt més elevada que les altres, de manera que es podria intuir que aquest protó no presenta cap tipus d'interacció amb l'halogen. Probablement, la falta de simetria estructural entre els protons H_8 i H_8' respecte l'halogen es deu a una relativa tensió en el compost.

A la Figura III. 16 es pot observar com els hidrògens H_5 , H_7 i H_8 es troben situats molt a prop de l'halur mentre que els hidrògens H_6 estan molt allunyats.

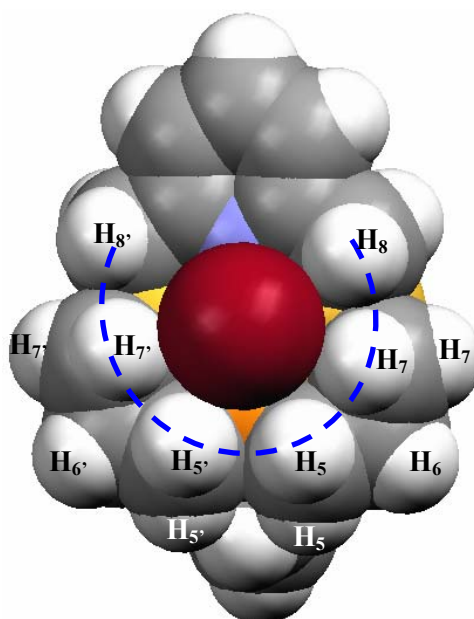


Figura III. 16. Detall de l'estructura cristal·lina del complex $[\text{NiPyNPS2Br}]^+$.

L'existència d'interaccions entre els hidrògens H₅, H₇ i H₈ de la semicorona i l'halur ens permet explicar perquè en els espectres de ¹H-RMN els protons H₇ i H₈ es troben influenciats per l'halur. Malauradament, no s'ha pogut realitzar l'assignació total dels protons del complexos degut a solapaments amb el senyal del dissolvent, en qualsevol cas, s'espera que l'efecte sobre els protons més llunyans sigui molt menor.

La disposició dels protons H₅, H₇ i H₈ i les interaccions que s'estableixen amb l'halur eviten que aquest s'apropi a l'àtom de Ni(II) amb una distància d'enllaç menor, essent aquest el motiu pel qual la distància Ni-Br és tan elevada. Si ens fixem en la Figura III. 17 veiem des d'una nova perspectiva com els hidrògens H₅, H₇ i H₈ es disposen en forma de corona al voltant de l'aní bromur, i impedeixen l'aproximació d'aquest al catió metàl·lic.

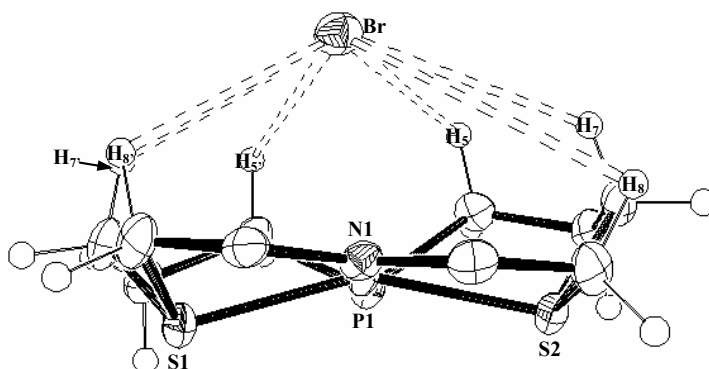


Figura III. 17. Representació ORTEP dels àtoms de l'anell macrocíclic, de l'àtom de Ni(II) i de l'halur proper.

S'ha realitzat una cerca d'estructures cristal·lines de complexos de Ni(II) pentacoordinats amb algun tipus de corona d'hidrògens al voltant de l'halur i únicament s'ha pogut trobar un exemple (Figura III. 18).¹⁹ En aquest cas, però, les distàncies H-Br són considerablement superiors a la suma dels radis de Van der Waals d'aquests àtoms (3.05 Å), fet que fa pensar que en aquest cas no es produeix cap tipus d'interacció entre els hidrògens de la corona i l'halur. A més, la distància Ni-Br en aquest complex és de 2.669 Å, fet que indica que l'aproximació de l'halogen al centre metàl·lic no està tan impedida com en el nostre cas.

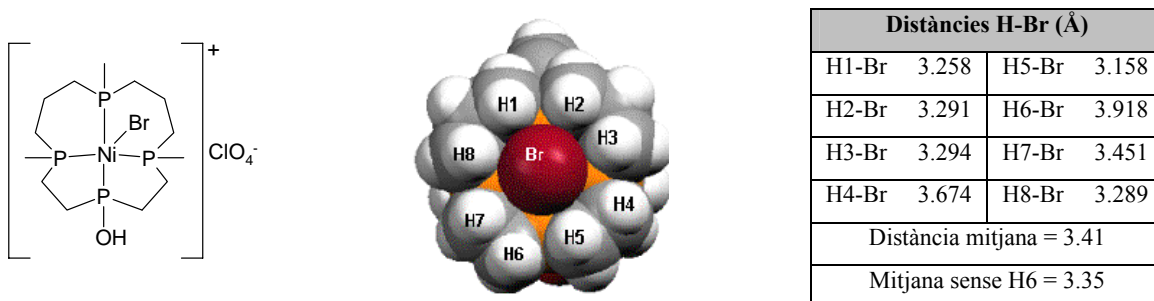


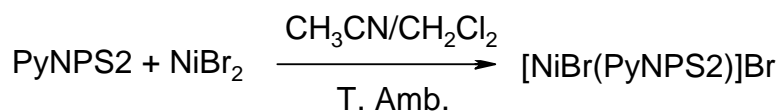
Figura III. 18. Representació ORTEP d'un complex pentacoordinat de Ni(II) amb un sistema d'hidrògens en corona.

2.1.1.1.2 Reactivitat del complex [Ni(PyNPS2)](ClO₄)₂ amb lligands neutres.

S'ha assajat la reactivitat del complex [Ni(PyNPS2)](ClO₄)₂ amb diferents lligands neutres, com la piridina o la trifenilfosfina. En cap cas s'ha observat la formació de precipitats o canvis de coloració de les dissolucions. Tampoc els espectres electrònics d'aquestes dissolucions es veuen afectats per la presència dels lligands, fins i tot utilitzant un gran excés de lligand.

2.1.2 Síntesi i caracterització del complex [NiBr(PyNPS2)]Br

Es va realitzar un altre assaig de complexació utilitzant com a sal metàl·lica de partida NiBr₂ anhidre en suspensió en acetonitril amb una relació molar 1:1. En aquest cas sí s'observa la formació d'un precipitat de color blau fort corresponent al complex [NiBr(PyNPS2)]Br, que s'aïlla amb un 73% de rendiment.



L'anàlisi per ESI-MS indica la presència d'un catió amb relació m/z = 500 i distribució isotòpica concordants amb la estequiometria [C₁₉H₂₄NPSNiBr]⁺ coherent amb la fórmula [NiBr(PyNPS2)]⁺. Aquest experiment confirma la formació del mateix catió que en el cas del compost [NiBr(PyNPS2)]ClO₄.

L'espectroscòpia electrònica ens va mostrar un espectre complex que denota la presència d'una mescla d'espècies absorbents en aquesta zona. Tot i la complexitat de l'espectre, es podria descartar la possibilitat d'una coordinació octaèdrica¹⁰ semblant més compatible un entorn pentacoordinat degut a la coloració del complex.

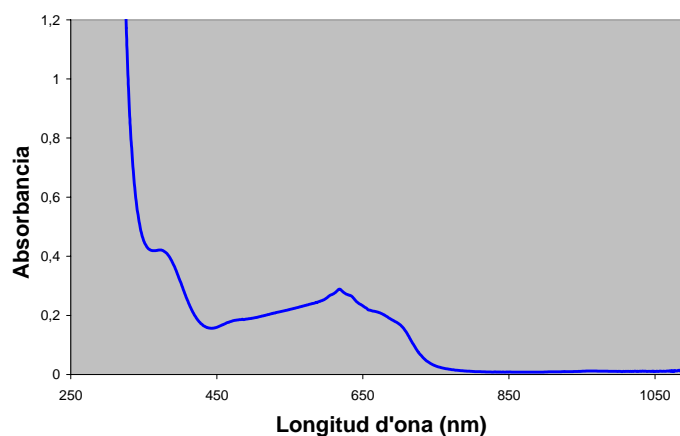
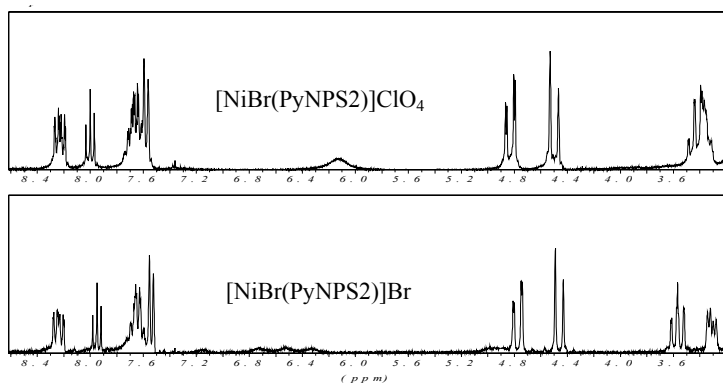


Figura III. 19. Espectre electrònic del complex.

Estudi dels espectres de RMN

Els experiments de RMN evidenciaren el diamagnetisme del complex format. Es van realitzar diferents experiments on es va poder comprovar la semblança dels resultats amb els obtinguts pel complex $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$. Tot i aquesta semblança, es va poder comprovar que els resultats



no eren tant propers com feia esperar la coincidència en el catió del complex. En l'Espectre III. 13 es pot observar com els senyals corresponents als protons H_8 del lligand apareixen a un desplaçament equiparable, mentre que els senyals dels protons H_7 apareixen amb diferent desplaçament químic.

Espectre III. 13. Ampliació dels espectres ^1H -RMN dels complexos.

Un altre exemple d'aquestes diferències queda reflectit en els valors trobats pels desplaçaments químics dels senyals corresponents als carbonis del lligand macrocíclic en cada complex.

La Taula III. 10 ens mostra aquesta semblança relativa:

$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{Br}$		Complex	$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	
^{13}C δ (ppm)	multiplicitat	Assignació	^{13}C δ (ppm)	multiplicitat
157.58	s	C_9	156.94	s
141.09	s	C_{11}	140.64	s
134.64	d ($J_{\text{C}_3\text{-P}}=9.6$ Hz)	C_3	133.76	d ($J_{\text{C}_3\text{-P}}=9.5$ Hz)
133.34	d ($J_{\text{C}_1\text{-P}}=2.4$ Hz)	C_1	133.17	s
129.91	d ($J_{\text{C}_2\text{-P}}=10.1$ Hz)	C_2	129.90	d ($J_{\text{C}_2\text{-P}}=10.5$ Hz)
-	-	C_4	-	-
122.30	s	C_{10}	121.87	s
48.74	d ($J_{\text{C}_8\text{-P}}=5.7$ Hz)	C_8	48.38	d ($J_{\text{C}_8\text{-P}}=5.8$ Hz)
37.43	s	C_7	36.59	s
22.07	d ($J_{\text{C}_5\text{-P}}=5.3$ Hz)	C_5	21.52	d ($J_{\text{C}_5\text{-P}}=32.4$ Hz)
17.87	s	C_6	21.59	s

Taula III. 10. Desplaçaments químics i constants d'acoblament dels carbonis dels dos complexos.

Les diferències principals les trobem en el desplaçament del carboni C_6 i sobretot, en la constant d'acoblament entre el fòsfor i el carboni C_5 . Aquesta diferència sembla massa substancial per a ser deguda a la diferència de contraió o a un error experimental associat a la tècnica. Caldria concloure doncs, que els cations són lleugerament diferents.

Pel que fa a la $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, al igual que en la resta d'experiments de RMN, els resultats són molt semblants entre els dos complexos. Tot i això, hi ha certes diferències en els desplaçaments químics com es pot veure en l'espectre comparatiu i en la Taula III. 11:

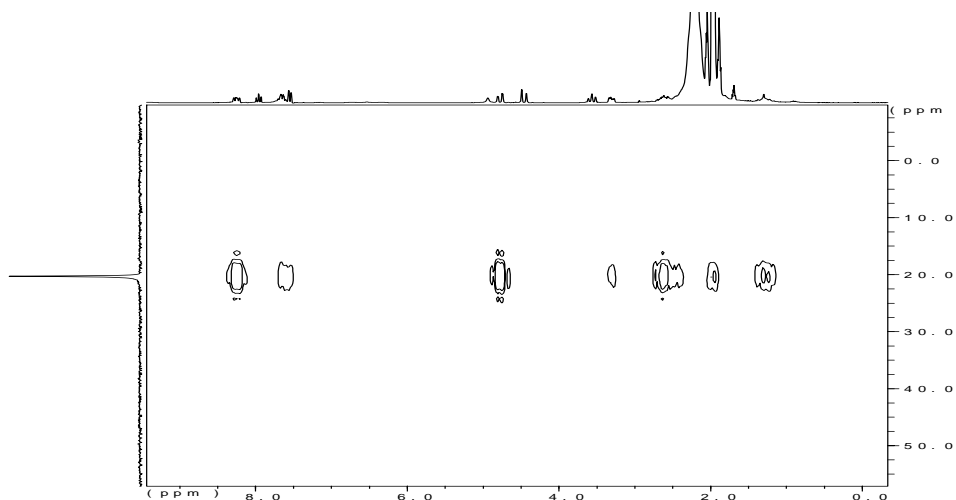
Complex	^{31}P δ (ppm)	multiplicitat
$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{Br}$	20.26	s
$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	18.62	s

Taula III. 11. Desplaçament químic del fòsfor de cada complex.

Aquests valors discordants estarien en el límit de l'error experimental i seria molt difícil assegurar que es tracta d'una diferència substancial. Tot i això, les diferències trobades en els valors obtinguts en els experiments de RMN per altres nuclis donen recolzament a la hipòtesi de la diferència entre els productes.

L'acoblament llunyà entre el fòsfor del lligand i una part dels protons H_β tornà a aparèixer tal i com es pot observar en l'experiment $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ HMBC i va quedar confirmat pels respectius experiments de ^1H -RMN desacoblat de fòsfor.

L'Espectre III. 14 ens indica l'acoblament de l'àtom de fòsfor amb alguns protons de la molècula.



Espectre III. 14. Experiment HMBC $\{^{31}\text{P}-^1\text{H}\}$ del complex $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{Br}$.

Estructura cristal·lina del complex

La precipitació del complex en forma de cristalls es va aconseguir mitjançant l'evaporació lenta d'una solució del complex en una barreja 1:1 d'acetonitril i toluè. Es va observar la formació de monocristalls de dos tipus, els primers, de color taronja i molt semblants als utilitzats en el cas del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ per resoldre la seva estructura cristal·lina, els quals no van ser prou abundants ni de bona qualitat per extreure'n informació. Els altres, més nombrosos, eren de color blau i la resolució de la seva estructura va mostrar que corresponia al compost $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]_2[\text{NiBr}_4]$.

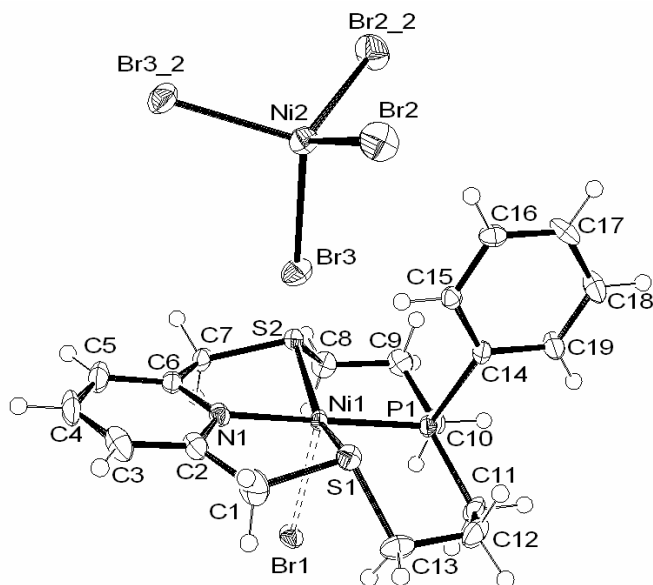


Figura III. 20. Representació ORTEP d'una part de l'estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS}2)\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$.

L'estructura (Figura III. 20) confirma un entorn pentacoordinat del Ni(II). De la mateixa manera es confirma la formació del catió pentacoordinat amb l'efecte quelatant conjunt de tots els àtoms donadors del lligand.

A continuació es presenten alguns dels paràmetres més representatius de l'estructura cristal·lina:

estequiometria	$[\text{Ni}(\text{PyNPS}2)\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$
fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{N}_2\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_4$
pes molecular, g/mol	1378.47
T(K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	monoclinic
grup espacial	C 2/c
a, Å	23.8031(5)
b, Å	10.9951(3)
c, Å	19.3851(5)
α , °	90
β , °	112.1840(10)
γ , °	90
V, Å ³	4697.9(2)
ρ_{calc} , g/cm ³	1.949
Z	4
R_1 (I > 2 σ (I))	0.0315
w R_2 (I > 2 σ (I))	0.0512

Tot i que el catió trobat a l'estructura és el mateix que en complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS}2)\text{Br}]\text{ClO}_4$, el contraió trobat en resoldre'n l'estructura cristal·lina no era l'esperat, fet que no condiciona l'estequiometria proposada pel complex.

El catió és pràcticament idèntic al trobat en el catió del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4$ en quant a conformació dels anells quelats, la disposició del grup fenil i la posició relativa de l'halur respecte la semicorona de protons. Tot i que la composició del catió és la mateixa que en el complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4$, en estudiar amb deteniment les distàncies i angles representatius de l'estructura es van observar diferències significatives.

A la Taula III. 12 es mostren els angles i les distàncies d'enllaç de l'entorn de coordinació del Ni(II) juntament amb les mesures pel complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$ per facilitar la seva comparació.

		$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})_2][\text{NiBr}_4]$	$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4$
Distàncies (Å)	Ni- Br1	2.6721(5)	2.7747(5)
	Ni- N1	1.916(3)	1.912(2)
	Ni- P1	2.1549(10)	2.1542(9)
	Ni- S1	2.1705(10)	2.1703(9)
	Ni- S2	2.1747(10)	2.1678(8)
	Ni-H19	2.823*	2.843*
Angles (°)	Br-Ni-N1	90.74(8)	88.14(8)
	Br-Ni-P1	89.94(3)	92.01(3)
	Br-Ni-S1	105.80(3)	99.18(3)
	Br-Ni-S2	102.08(3)	107.56(3)
	N1-Ni-P1	179.16(9)	179.33(8)
	N1-Ni-S1	88.19(9)	87.02(8)
	N1-Ni-S2	87.11(9)	88.54(8)
	P1-Ni-S1	91.16(4)	93.60(3)
	P1-Ni-S2	93.22(4)	90.79(3)
	S2-Ni-S1	151.78(4)	152.72(4)

* distància calculada amb el software Mercury v.1.3

Taula III. 12. Distàncies i angles més representatius dels complexos $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4$ i $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$.

En comparar aquestes dades, podem veure certes diferències. Podem observar com la majoria dels valors són molt semblants, aquells que presenten diferències més evidents són la distància Ni-Br i els dos angles Br-Ni-S. Aquestes diferències no tenen fàcil explicació tenint en compte que es tracta d'un catió amb la mateixa composició.

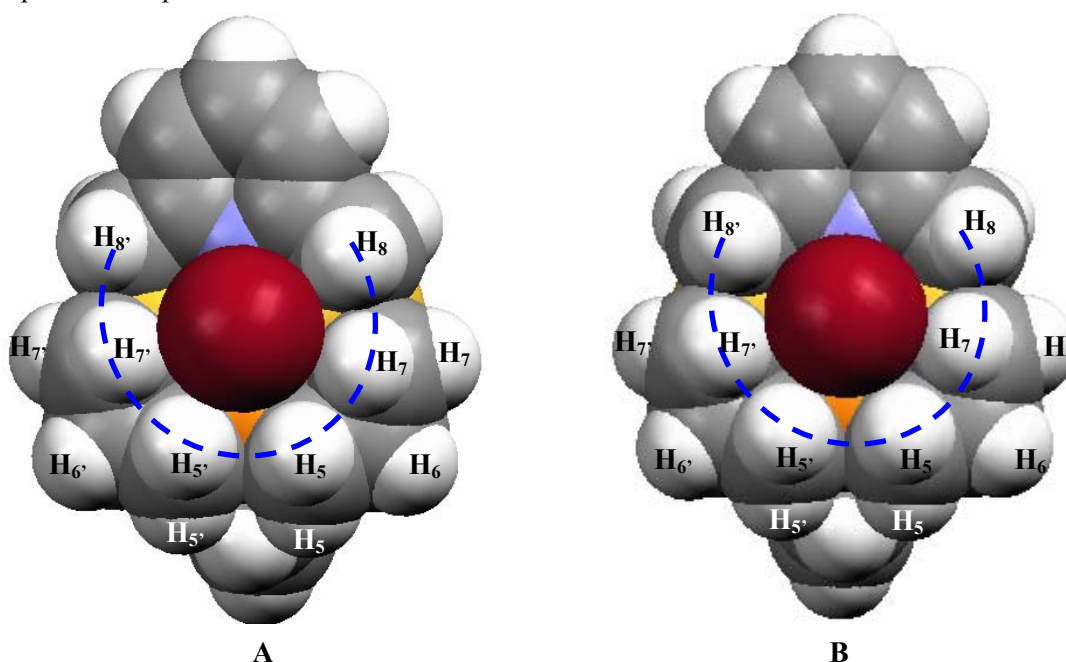
Pel que fa a la geometria del metall hem utilitzat, com en el complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$, el paràmetre τ^{18} per veure si la geometria és BPT o PBQ. A la Taula III. 13 es mostra aquest valor i les dades usades per al seu càlcul, que indica que el Ni(II) presenta un entorn de coordinació intermedi entre la geometria PBQ i la BPT amb certa tendència cap a la geometria PBQ.

	α	β	τ
Cu	179.16	151.78	0.46

 Taula III. 13. Angles α , β i paràmetre angular τ .

Aquest valor és lleugerament diferent al presentat pel complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$ (0.44).

A la Figura III. 21 pot observar-se com la conformació genèrica dels cations és molt semblant i com en ambdós casos es pot observar la semicorona formada pels protons H_5 , H_7 i H_8 . Si ens fixem amb detall en les figures, podem veure com en la figura A el protó més allunyat respecte l'halogen és el protó H_8' , mentre que en la figura B és el protó H_8 . També es pot observar com l'orientació de l'anell piridínic respecte la semicorona és diferent en tots dos casos.


 Figura III. 21. A) catió del complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$ B) catió del complex $[\text{NiPyNPS2Br}]_2[\text{NiBr}_4]$.

La distància entre els hidrògens H_5 , H_7 i H_8 i l'anió bromur en el complex $[\text{NiPyNPS2Br}]_2[\text{NiBr}_4]$ també és propera a la suma dels radis de Van der Waals d'aquests dos àtoms (3.05 Å) sent el protó H_8 el que s'allunya considerablement. A la Taula III. 14 podem observar les distàncies entre els protons de la semicorona i l'halur:

Distàncies H-Br (Å)	[NiPyNPS2Br] ₂ [NiBr ₄]		[NiPyNPS2Br]ClO ₄	
	H5'-Br 3.157	H5-Br 3.124	H5'-Br 3.273	H5-Br 3.153
	H7'-Br 3.125	H7-Br 3.012	H7'-Br 3.068	H7-Br 3.127
	H8'-Br 3.377	H8-Br 3.829	H8'-Br 4.129	H8-Br 3.151
Distància mitjana (Å)	$\Sigma(\text{H-Br}) = 3.27$	Sense H8 = 3.16	$\Sigma(\text{H-Br}) = 3.31$	Sense H8' = 3.15

Taula III. 14. Distàncies entre els protons de la semicorona i l'halur.

En ambdós casos, es pot observar clarament com la flexibilitat de les cadenes propilèniques permet el posicionament més semblant dels seus protons en la semicorona. Per contra, els metilens lutidínics semblen adaptar-se amb major dificultat a la geometria global de la molécula a causa, probablement, de la tensió que aporta l'anell piridínic en la coordinació del lligand. Aquesta tensió, és la que produeix, al nostre entendre, les diferències més notables en la disposició del lligand entre el catió del complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$ i el del complex $[\text{NiPyNPS2Br}]_2[\text{NiBr}_4]$.

Després de comparar ambdós cations, es pot concloure que la seva conformació relativa és apreciablement diferent, sobretot pel que fa referència a la distància Ni-Br. Una possible causa d'aquest fet pot ser el diferent camí sintètic utilitzat en la seva preparació. Hem proposat dos mecanismes diferents en la formació del catió:

- En el cas de l'addició de bromur sobre el complex planoquadrat de Ni(II), el complex inicial és molt estable i s'adapta lleugerament a l'arribada de l'halur. L'enllaç Ni-Br presentaria una major feblesa ja que es troba amb una conformació del lligand molt estable. Això justificaria la distància més llarga de l'enllaç Ni-Br (2.77 Å).
- En el cas de la síntesi a partir del lligand i NiBr_2 , l'enllaç Ni-Br ja es troba format i és el lligand qui força la complexació. En aquest cas, és el lligand qui més ha d'adaptar la seva conformació fins arribar a una estabilitat global i pel seu efecte quelatant produeix l'adaptació de la conformació més estable. Això justificaria una distància d'enllaç Ni-Br més curta (2.67 Å).

L'anió tetrabromoniquelat és una espècie ben coneguda,²⁰ que presenta un color blau intens amb un coeficient d'absortivitat molar molt gran que justificaria l'aspecte general de l'espectre electrònic comentat anteriorment.

Si partim de la base de que en la barreja, solament les espècies que contenen Ni(II) donen absorció en la zona UV-Vis, només caldria superposar l'espectre del catió $[\text{NiBrPyNPS2}]^+$ amb el del catió $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ per obtenir l'espectre de la barreja. De la mateixa manera, només caldria eliminar l'espectre corresponent al catió $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ de l'espectre experimental (Figura III. 19) per poder observar l'espectre aïllat de l'anió $[\text{NiBrPyNPS2}]^+$. Aquest exercici seria difícil de realitzar si tenim en compte que l'espectre electrònic de l'espècie $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ varia en funció de la concentració, tal i com es pot veure en els espectres següents.

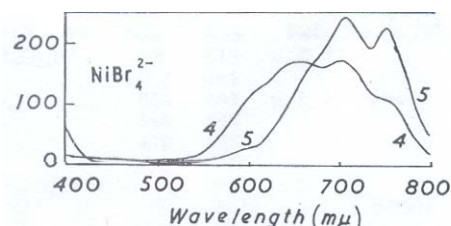


Figura III. 22. Espectre electrònic del catió $[\text{NiBr}_4]^{2-}$
(4) 0.0007 M (5) 0.0008 M amb bromur afegit.

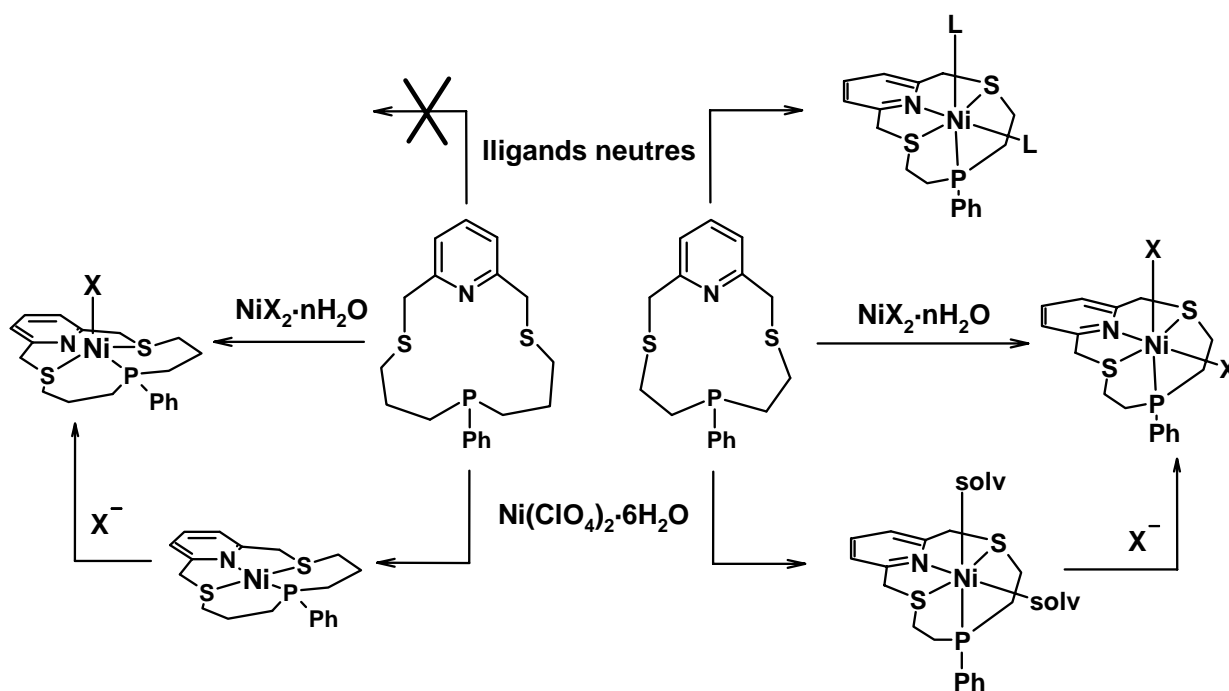
Es creu que la presència d'aquest anió es deu a la descomposició d'una part del complex. Aquesta hipòtesi podria justificar la formació de cristalls de coloració taronja en el procés de cristal·lització.

L'anàlisi per ESI-MS en mode negatiu d'aquesta mostra no varen permetre la detecció de l'anió tetrabromoniquelat. A més, la presència de tetrabromoniquelat en quantitats abundants hagués dificultat molt l'enregistrament d'espectres per RMN, degut al seu paramagnetisme. Aquests aspectes corroboren la hipòtesi de la formació d'aquest anió com un fet associat únicament al procés de formació dels monocristalls.

2.1.3 Comparativa amb els complexos del lligand py[11]PS₂N

Comparant els compostos de Ni(II) obtinguts amb el lligand PyNPS2 amb aquells obtinguts amb el lligand py[11]PS₂N,¹⁴ podem estudiar com afecta la mida del lligand a la coordinació del nucli metàl·lic.

Una part de la reactivitat dels dos lligands enfront de sals de Ni(II) es troba resumida en l'esquema següent:



Esquema III. 3. Reactivitat dels lligands PyNPS2 (esquerra) i py[11]PS₂N (dreta) enfront de Ni(II).

Com es pot observar, existeixen diferències importants entre els productes obtinguts en cada cas. Si bé, per una banda, el lligand de 12 baules (py[11]PS₂N) reacciona en tots els casos produint complexos de geometria octaèdrica de Ni(II), el lligand de 14 baules no permet la coordinació octaèdrica del metall ni tan sols en presència d'excés de lligand. Donat que en aquest cas el conjunt d'àtoms donadors de tots dos lligands és el mateix, caldria atribuir la diferència de reactivitat a la diferent mida dels lligands. Així, els ponts etilè del lligand de 12 baules impedeixen adoptar una conformació estable que permeti la coordinació intracíclica del metall. Aquest fet, dona lloc a una coordinació exocíclica del metall on el lligand adopta una conformació en forma biplanar i molècules de solvent o altres lligands saturen coordinativament el nucli metàl·lic. El canvi d'aquests ponts etilè per ponts propilè en el lligand PyNPS2, permet l'eliminació de tensions possibilitant la coordinació intracíclica del metall. Amb l'addició d'halur la coordinació del metall varia substancialment tot i que en bona part, es manté el caràcter intracíclic de la seva coordinació, com s'ha pogut comprovar en l'estudi de les seves estructures cristal·lines.

3 Estudis de complexació amb el lligand Ph₂NPS2

S'han estudiat les capacitats coordinants del lligand Ph₂NPS2 enfront diferents elements de transició com ara el Ni(II), Pd(II), Cu(II) i Rh(I). La semblança estructural d'aquest lligand amb altres lligands sintetitzats dins del nostre grup de recerca ens permetria estudiar *a priori*, la influència del canvi de les distàncies relatives entre els àtoms donadors del mateix lligand en la coordinació i la reactivitat dels complexos. A la vegada, permetrà estudiar la influència del canvi de nucli metàl·lic en el comportament coordinant del lligand.

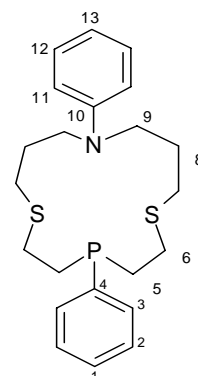
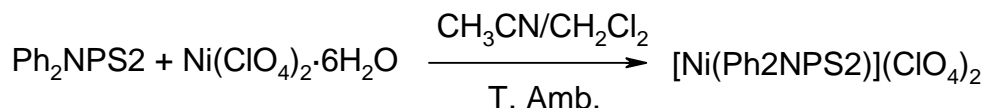


Figura III. 23. Lligand PyN2S2.

3.1 Complexos de Ni(II)

3.1.1 Síntesi i caracterització del complex [NiPh₂NPS2](ClO₄)₂

El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en CH₂Cl₂ i una dissolució en acetonitril de perclorat de níquel hexahidratat en relació molar 1:1. La síntesi es va repetir diverses vegades fins i tot utilitzant EtOH com a dissolvent de la sal metàl·lica, obtenint sempre els mateixos resultats. El complex s'obté com un sòlid de color marró fosc amb un 88% de rendiment.



L'espectroscòpia d'infraroig ens va confirmar la presència d'anions perclorat amb un banda molt intensa a 1078 cm⁻¹, juntament amb els senyals associats a la presència del lligand orgànic.

La conductivitat d'una dissolució en acetonitril va mostrar un comportament assimilable a un electròlit 2:1, coherent amb l'estequiometria proposada.

L'espectroscòpia electrònica en nitrometà presenta una única banda a λ(nm)= 532 nm amb un coeficient d'extinció molar (ε)= 638 l·cm⁻¹·mol⁻¹ (Figura III. 24).

Aquest espectre indica un entorn planoquadrat com el més probable tenint en compte la coloració marró de la solució en acetonitril.¹⁰

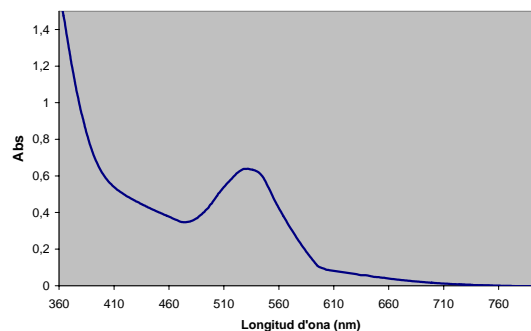


Figura III. 24. Espectre electrònic del complex.

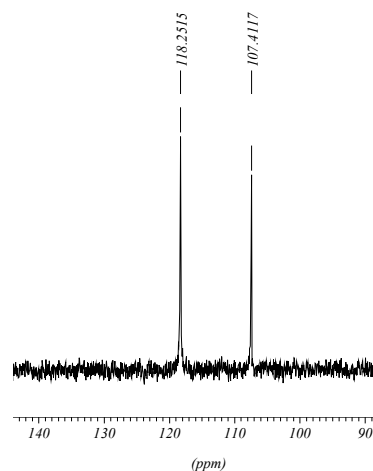
Estudi dels espectres de RMN

El complex ha pogut ser estudiat per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la qual cosa indica que el producte de la reacció és un compost diamagnètic, fet que és associat a compostos de geometria planoquadrada tal i com ja s'ha explicat amb anterioritat (apartat 2.1.1 d'aquest mateix capítol).

Estudi dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

En enregistrar l'espectre apareixen dos senyals en forma de singlet a $\delta = 118.25$ i 107.41 ppm. Aquests valors indiquen que en la reacció de complexació es formen dos estereoisòmers i concorden amb els trobats a la bibliografia per a compostos similars.¹⁵

Com ja s'ha comentat, el desplaçament químic del grup fosfina en lligands fosfamacrocíclics pot variar molt en funció de la tensió dels anells quelats formats en la complexació (apartat 2.1.1 d'aquest mateix capítol). Els valors de desplaçament dels senyals indiquen clarament la formació d'anells quelats de cinc membres.



Espectre III. 15. Espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Estudi dels espectres de ^1H -RMN i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Els espectres enregistrats presenten senyals molt dispersos i de baixa intensitat. Tot i això, s'ha pogut comprovar que la multiplicitat de senyals, sobretot en l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, és coherent amb la formació de més d'un estereoisòmer. Els problemes de solubilitat sumats a la formació dels dos isòmers, complica molt l'aspecte final dels espectres de ^1H -RMN i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN.

Possibles isòmers

Segons les dades recollides, tot sembla indicar que es forma més d'un isòmer. Tenint en compte que el lligand té quatre àtoms donadors, es podrien formar fins a 8 estereoisòmers conformationals tal i com s'explica a l'apartat 2.1.1 d'aquest mateix capítol.

Segons la bibliografia, la configuració habitual pels complexos de lligands macrocíclics de 14 baules amb aquest sistema d'anells quelats és la de l'isòmer 2(+---).^{21,22}

Dins el nostre grup de recerca s'ha sintetitzat el lligand macrocíclic L4 (Figura III. 25). L4 presenta un entorn de coordinació pràcticament idèntic al del lligand Ph₂NPS2 i del qual caldria esperar un comportament complexant similar.

A partir del lligand L4 s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina del complex [PdL4](BF₄)₂ on s'ha pogut observar que el complex adopta la conformació de l'estereoisòmer 1(++++).

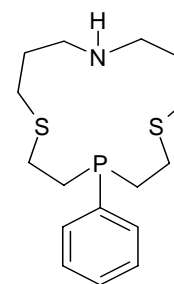


Figura III. 25. Lligand L4.

Amb totes aquestes dades, i a manca d'una separació efectiva dels isòmers, sembla coherent pensar que els dos isòmers que es formen corresponen als isòmers 1(++++) i 2(+---). A la Figura III. 26 es proposa la següent disposició per aquests isòmers:

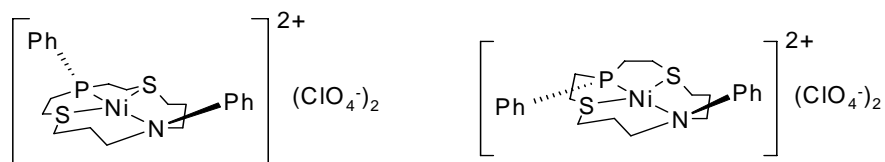


Figura III. 26. Estructura proposada per l'isòmer 1(++++) (esquerra) i 2(+---) (dreta).

En triar els isòmers més abundants, s'ha tingut en compte que la barrera d'inversió del grup fosfina acostuma a ser major que la del grup amina, donant lloc a isòmers amb més facilitat. En ambdós casos es proposa una coordinació intracíclica del metall mitjançant una interacció amb els quatre àtoms donadors.

3.1.1.1 Reactivitat del complex [Ni(Ph₂NPS2)](ClO₄)₂

Donada la impossibilitat de separar els isòmers formats no s'ha pogut fer un assaig acurat de la reactivitat d'aquest complex. Tot i això, s'han realitzat assaigs qualitius de reactivitat amb diferents lligands aniónics i neutres amb diferents resultats. Aquests resultats es recullen en la següent taula:

Lligand	Reacció	Color de la solució (temps=1 h)	Color de la solució (temps=48 h)
-	-	Marró	Marró
Clorur	✓	Violeta	Pèrdua de color
Bromur	✓	Rosa	Pèrdua de color
Iodur	✓	Lila	Pèrdua de color
Piridina	✓	Marró	Pèrdua de color
Trifenilfosfina	✓	Marró	Pèrdua de color
Cianur	✓	Marró	Pèrdua de color

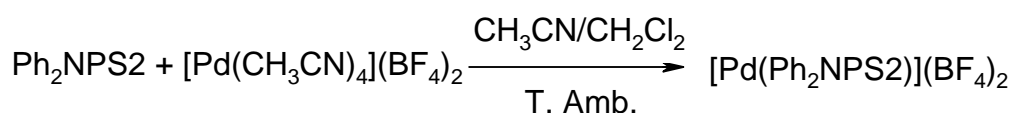
Taula III. 15. Resum dels assaigs qualitius de reactivitat del complex [Ni(Ph₂NPS2)](ClO₄)₂.

Si ens fixem en la coloració de les solucions, tot sembla indicar que en el cas dels lligands halur es produeix la formació immediata de compostos pentacoordinats, ja que les coloracions properes al blau són típiques d'aquests compostos. Aquests compostos passarien finalment a la formació d'espècies octaèdriques amb un coeficient d'extinció molar molt menor, fent evident la pèrdua de color. En el cas dels lligands neutres, s'ha pogut observar com el temps de reacció és més elevat i no deixen observar el pas per espècies pentacoordinades.

3.2 Complexos de Pd(II)

3.2.1 Síntesi i caracterització del complex $[\text{PdPh}_2\text{NPS2}](\text{BF}_4)_2$

El complex es va sintetitzar amb la metodologia habitual en relació molar 1:1 i s'obté com un sòlid microcristal·lí de color marró-vermellós amb un rendiment del 94%.



L'espectroscòpia infraroja mostra les bandes del lligand macrocíclic amb lleugeres variacions respecte al lligand lliure, juntament amb la banda intensa que apareix a 1022 cm^{-1} corresponent als modes de vibració dels anions terafluoroborat.⁶

L'anàlisi elemental del producte s'ajusta a l'estequiometria proposada i els experiments d'ESI-MS mostraren la presència d'un ió monovalent coherent amb l'estequiometria $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{NPS2})(\text{BF}_4)]^+$ però amb una massa de l'ió una u.m.a. inferior a l'esperada. Aquest fenomen tot i ser poc habitual, confirma la presència de l'ió $[\text{PdPh}_2\text{NPS2}(\text{BF}_4)]^+$ i es comentarà en el proper capítol.

Els experiments de conductivitat mostraren resultats que s'ajusten als valors esperats per a compostos d'estequiometria 2:1 i els espectres electrònics mostraren una única banda a $\lambda = 701\text{ nm}$ típica de compostos planoquadrats de Pd(II).

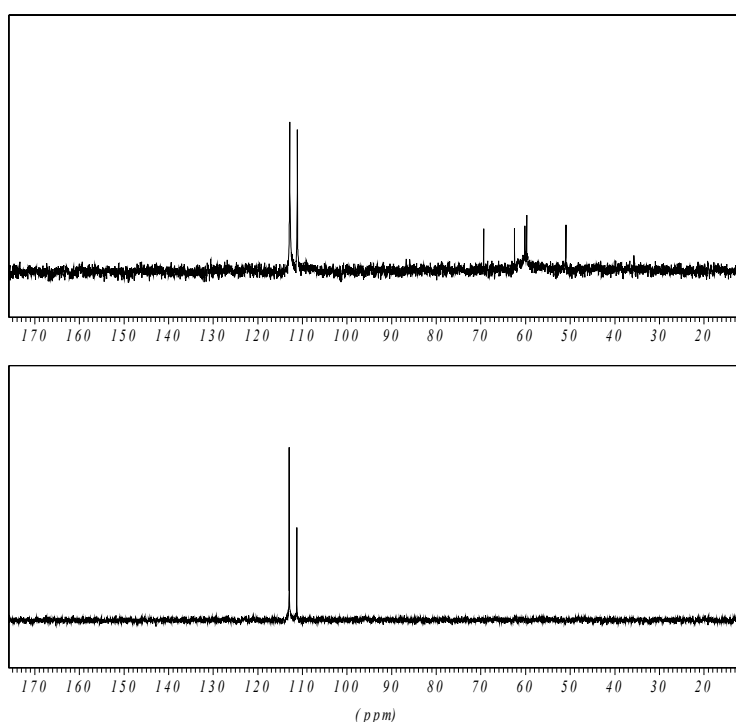
Estudi dels espectres de RMN

El complex s'ha pogut estudiar per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, confirmant el diamagnetisme del producte, que és habitual en compostos de Pd(II) i s'associa a una geometria planoquadrada.

Estudi dels espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

En enregistrar l'espectre poc temps després de la síntesi del producte, es pot observar l'aparició de diferents senyals possiblement degudes a la formació de diferents complexos. Els senyals per sobre de 110 ppm corresponen a complexos amb anells quelats de cinc membres, mentre que la resta de senyals corresponen a compostos de diferent natura.

Si aquesta dissolució es deixa evolucionar a temperatura ambient durant un període aproximat de 10 dies i es torna a realitzar l'experiment es pot observar com se simplifica l'espectre donant dos únics senyals a $\delta = 113.01$ i 111.28 ppm que concorden amb els trobats a la bibliografia per a compostos similars.¹⁵ Tot i que els espectres de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN no són integrables, tot sembla indicar que la proporció relativa dels dos isòmers ha variat sensiblement.



Espectre III. 16. Espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN enregistrat poc després de la síntesi (dalt) i 10 dies després (baix).

Tot sembla indicar que la complexació dóna lloc a diferents compostos que en dissolució evolucionen cap a la obtenció de dos isòmers majoritaris.

Estudi dels espectres de ^1H -RMN i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

Els espectres enregistrats presenten senyals molt complexos i de difícil assignació. La multiplicitat de senyals, sobretot en l'espectre de ^1H -RMN, és coherent amb la formació de més d'un estereoisòmer. Tot i l'enregistrament d'experiments bidimensionals COSY i $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ -HMQC, els problemes de solubilitat sumats a la formació d'isòmers, complica molt l'aspecte final dels espectres de ^1H -RMN i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN i l'assignació de la totalitat dels senyals.

Possibles isòmers

Les dades recollides indiquen que es forma un únic complex amb més d'un isòmer. Com ja s'ha comentat aquest lligand en una coordinació planoquadrada del nucli metàl·lic podria donar lloc fins a 8 estereoisòmers conformationals diferents.

Tenint en compte les proves realitzades, les dades bibliogràfiques^{21,22} i els resultats obtinguts en el nostre grup²³ es proposa que els dos isòmers que es formen finalment corresponen a les famílies de conformacions 1(+?+?) i 2(+?-?). En la proposta no s'ha volgut incloure la disposició dels sofres, de la qual no es tenen dades. A la Figura III. 27 es mostra la disposició esperada per a aquests isòmers:

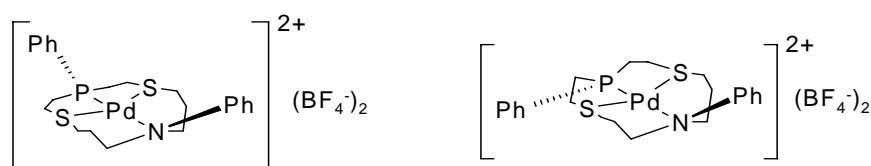


Figura III. 27. Estructura proposada per l'isòmer 1(+?+?) (esquerra) i 2(+?-?) (dreta).

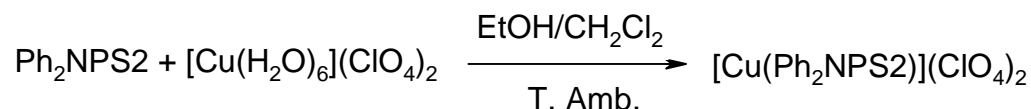
En ambdós casos es proposa una coordinació intracíclica del metall mitjançant una interacció amb els quatre àtoms donadors i sense interacció entre el nucli metàl·lic i els contraions.

3.3 Complexos de Cu(II)

3.3.1 Síntesi i caracterització del complex $[\text{CuPh}_2\text{NPS}_2](\text{ClO}_4)_2$

Com a sal metàl·lica de partida es va fer servir $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La reacció utilitzada per la síntesi és anàloga a la realitzada per a l'obtenció del complex anterior:

En aquest cas però, s'ha substituït l'acetonitril per etanol en la dissolució de la sal metàl·lica aprofitant la insolubilitat del producte final en aquest solvent. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color verd brillant amb un rendiment del 55%.



En dissolució d'acetonitril el complex evoluciona formant una dissolució incolora que indica la reducció del complex, fet habitual en compostos de Cu(II) en aquest medi.

L'anàlisi elemental i l'espectrometria de masses han confirmat l'estequiometria $[\text{CuPh}_2\text{NPS}_2](\text{ClO}_4)_2$. L'espectre d'infraroig confirma la presència del lligand, així com una banda ampla i intensa a 1090 cm^{-1} corresponent a l'anió perclorat. Aquesta banda presenta un aspecte simple però ample que insinuaria certa interacció entre l'anió perclorat i el nucli metàl·lic.

Els experiments de conductivitat en dissolvents amb baixa capacitat coordinant mostraren resultats que s'ajusten als valors esperats per a compostos d'estequiometria 1:1, fet que suggereix una interacció entre el nucli de Cu(II) i un dels ions perclorat.

L'espectre electrònic del complex presenta diverses bandes dins del rang típic de les transicions d-d esperades pels complexos de Cu(II) en un entorn pentacoordinat en forma de bipiràmide trigonal (BPT). Els complexos amb aquest entorn acostumen a produir bandes de transició d-d en els rangs 500-700 nm i 900-1000 nm.^{26,27}

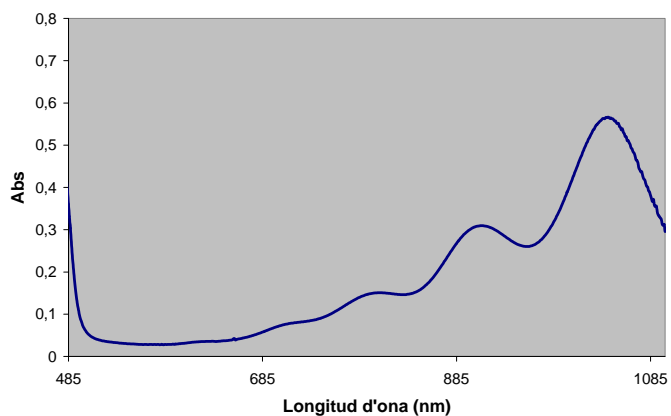


Figura III. 28. Espectre electrònic del complex.

Segons les dades recollides, tot sembla indicar que es forma un complex pentacoordinat, probablement amb geometria BPT (Figura III. 29), on el Cu(II) coordina intracíclicament amb els àtoms donadors del lligand i un oxigen d'un perclorat.

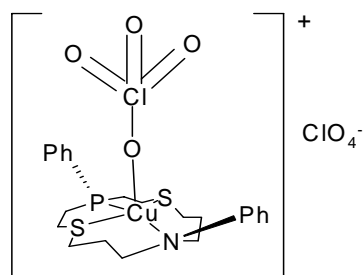
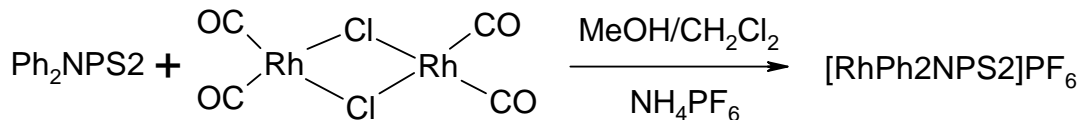


Figura III. 29. Estructura proposada pel complex.

3.4 Complexos de Rh(I)

3.4.1 Síntesi i caracterització del complex $[\text{RhPh}_2\text{NPS}_2]\text{PF}_6$

La reacció utilitzada en la síntesi és:



El complex s'obté per precipitació en el medi de reacció, com un sòlid microcristal·lí de color ocre amb un rendiment del 48%.

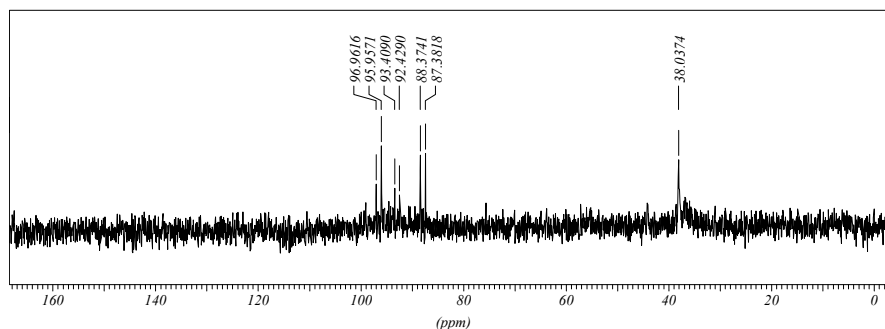
L'anàlisi elemental i l'espectrometria de masses han confirmat l'estequiometria proposada inicialment $[\text{RhPh}_2\text{NPS}_2]\text{PF}_6$. L'espectroscòpia d'infraroig ens va confirmar la presència del lligand orgànic en el compost i va permetre descartar la presència de grups carbonil. Les mesures de conductivitat mostraren valors coherents amb una estequiometria 1:1.

L'espectroscòpia electrònica en acetonitril no presenta bandes més enllà de les corresponents a les transferència de càrrega entre el lligand i el metall com és habitual en compostos de Rh(I).¹⁰

Estudi dels espectres de RMN

El complex també s'ha pogut estudiar per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, tot i que la complexitat dels espectres ha fet inútil qualsevol intent d'assignació. Aquesta complexitat es deu, probablement, a la formació de diferents estereoisòmers o isòmers de coordinació, els quals no s'han pogut separar i presenten la mateixa estequiometria.

A mode d'exemple, es presenta l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN on es pot observar l'heterogeneïtat de la barreja obtinguda.



Espectre III. 17. Espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{NPS}_2)]\text{PF}_6$ en CD_3CN .

Amb aquests resultats és difícil proposar una disposició pel complex més enllà d'enumerar tots els estereoisòmers possibles que s'han comentat de forma genèrica al principi d'aquest capítol.

4 Estudis de complexació amb el lligand PyN2S2

L'estudi de les capacitats coordinants del lligand PyN2S2 s'ha realitzat enfront diferents elements de transició com ara Ni(II), Pd(II), Cu(II) i Rh(I). La semblança estructural d'aquest lligand amb el lligand PyNPS2 ens permetrà estudiar la influència del canvi dels àtoms donadors en la coordinació i la reactivitat dels complexos de Ni(II). De la mateixa manera, permetrà observar la influència del canvi de nucli metàl·lic en el comportament coordinant del lligand.

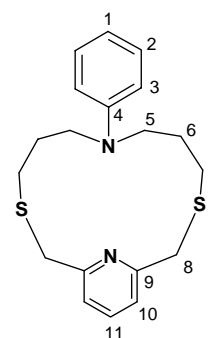
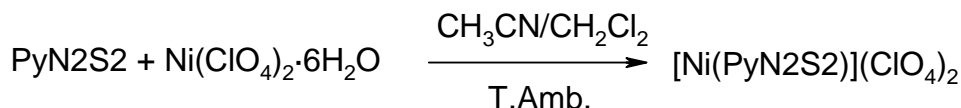


Figura III. 30. Lligand PyN2S2.

4.1 Complexos de Ni(II)

4.1.1 Síntesi i caracterització del complex [NiPyN2S2](ClO₄)₂

Com a sal de partida es va fer servir Ni(ClO₄)₂·6H₂O, aprofitant la ja esmentada baixa capacitat coordinant de l'anó perclorat. El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en CH₂Cl₂ i una dissolució en acetonitril de perclorat de níquel hexahidratat en relació molar 1:1. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí extremadament higroscòpic de color vermell amb un rendiment del 67%.



Les mesures de conductivitat evidencien que en dissolució es comporta com un electòlit 2:1, confirmant la hipòtesi sobre l'estequiometria del complex.

L'espectroscòpia d'infraroig ens va confirmar la presència d'anions perclorat que apareix com una banda molt intensa a 1056 cm⁻¹, juntament amb els senyals associats a la presència del lligand orgànic en el compost.

L'espectroscòpia electrònica en nitrometà presenta una única banda a λ(nm)= 472 nm amb un coeficient d'extinció molar (ε)= 948 l·cm⁻¹·mol⁻¹ (Figura III. 31), que indica un entorn planoquadrat com el més probable.¹⁰

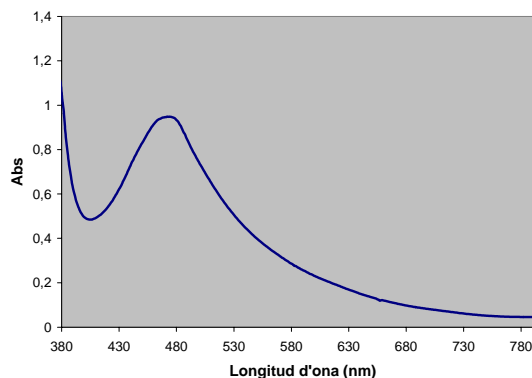


Figura III. 31. Espectre electrònic del complex.

Estudi dels espectres de RMN

El complex també s'ha pogut estudiar per RMN de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la qual cosa confirma que es tracta d'un complex diamagnètic. Tot i això, cal esmentar que els espectres enregistrats no presenten una bona qualitat degut al fort caràcter higroscòpic del producte, que provoca la formació de compostos octaèdrics paramagnètics que dificulten l'anàlisi de l'espectre.

4.1.1.1 Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyN2S2})](\text{ClO}_4)_2$

S'ha estudiat la seva reactivitat enfront de diferents lligands aniònics o neutres capaços, en principi, d'incrementar l'índex de coordinació del Ni(II). La metodologia aplicada ha consistit en estudiar l'efecte de l'addició de dissolucions de concentració coneguda del lligand corresponent sobre dissolucions del complex $[\text{Ni}(\text{PyN2S2})](\text{ClO}_4)_2$ mitjançant espectroscòpia electrònica.

4.1.1.1.1 Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyN2S2})](\text{ClO}_4)_2$ amb halògens

Els assaigs amb halurs indiquen la formació de diferents compostos en funció de la concentració d'halur afegit i el temps de reacció. Aquest fet, unit a l'elevada reactivitat enfront d'aigua impedeix la realització d'assaigs quantitius.

En tots els casos s'observava com en afegir un equivalent de sal metàl·lica, la dissolució agafava una coloració blavosa intensa que indicava la formació d'una espècie pentacoordinada. Amb el pas del temps i l'addició d'un excés d'halur, el color de la dissolució perdia intensitat i prenia una coloració verdosa, característiques típiques de compostos octaèdrics.

Cal remarcar que si bé, el color de les solucions de compostos pentacoordinats era prou diferent en funció de l'halur utilitzat, les dissolucions finals tenien un color verdós tènue molt semblant entre si.

4.1.1.1.2 Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyN2S2})](\text{ClO}_4)_2$ amb lligands neutres

S'han realitzat assaigs qualitius de reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyN2S2})](\text{ClO}_4)_2$ amb diferents lligands neutres amb els resultats que queden recollits en la següent taula:

Lligand	Reacció	Color de la solució (temps=48 h)
-	-	Vermell
Piridina	✓	Pèrdua de color
Trifenilfosfina	✓	Pèrdua de color

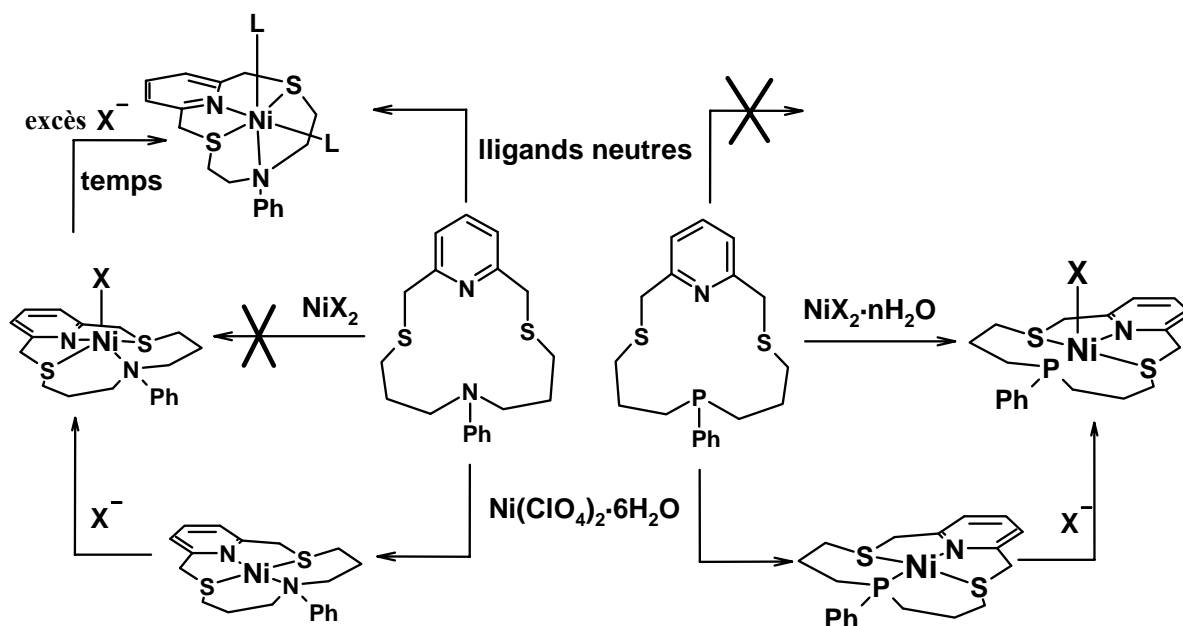
Taula III. 16. Resum dels assaigs qualitius de reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyN2S2})](\text{ClO}_4)_2$ amb lligand neutres.

4.1.2 Assaig de complexació amb $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tots els intents per obtenir un complex a partir de la reacció entre el lligand PyN2S2 i bromur de níquel van ser infructuosos. En tots els casos es van obtenir novament els productes de partida.

4.1.3 Comparativa amb els complexos del lligand PyNPS2

En comparar els compostos de Ni(II) obtinguts amb el lligand PyN2S2 amb aquells obtinguts amb el lligand PyNPS2 podem estudiar com afecta el tipus d'àtoms donadors comportament coordinant.



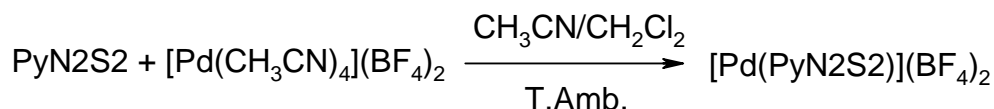
Esquema III. 4. Reactivitat dels lligands PyN2S2 (esquerra) i PyNPS2 (dreta) enfront de Ni(II) a temperatura ambient.

Com es pot observar a l'esquema existeixen diferències importants entre els productes obtinguts per cada cas. Tots dos lligands reaccionen d'un manera similar enfront perclorat de níquel, generant complexos plaquadrats on el Ni(II) es disposa en el si de la cavitat macrocíclica. En les reaccions amb bromur de níquel, es poden veure clarament les diferents capacitats coordinants dels dos lligands. Donat que en aquest cas la mida de la cavitat macrocíclica de tots dos lligands és relativament similar, caldria atribuir la diferent reactivitat a la diferència entre els conjunts d'àtoms donadors. Així, l'entorn coordinant N2S2 dona lloc a compostos octaèdrics, mentre que l'entorn NPS2 no permet aquest tipus de geometria. Aquest fet pot ser degut al major caràcter π -acceptor de l'entorn NPS2.

4.2 Complexos de Pd(II)

4.2.1 Síntesi i caracterització del complex [PdPyN2S2](BF₄)₂

Com a sal metàl·lica de partida es va fer servir [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂, ja que la baixa capacitat coordinant de l'anió tetrafluoroborat juntament amb el caràcter làbil de l'acetonitril com a lligand minimitza la competència amb el lligand macrocíclic. La reacció utilitzada a la síntesi és:



El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en CH₂Cl₂ i una dissolució en acetonitril del complex de pal·ladi en relació molar 1:1. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color marró fosc amb un rendiment del 69%.

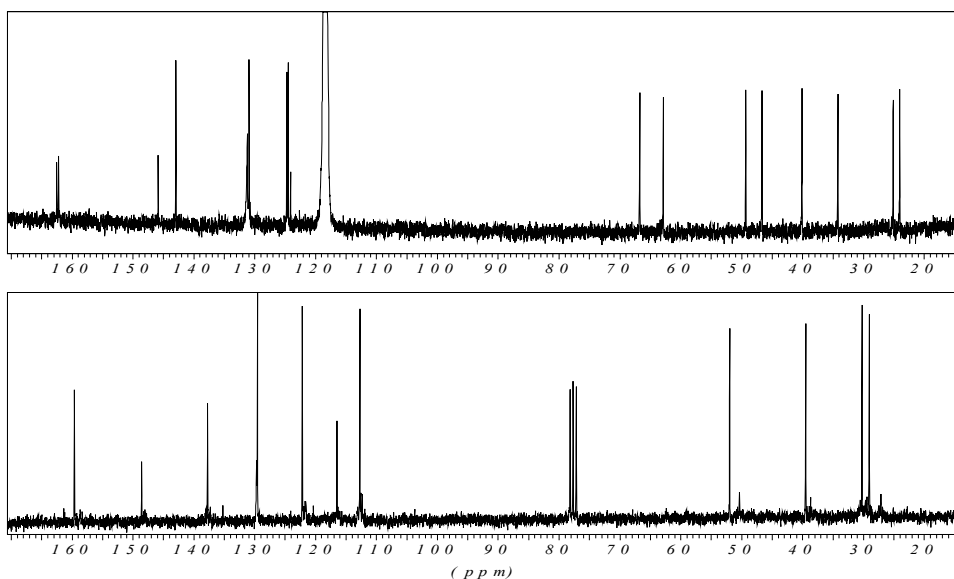
L'espectroscòpia infraroja mostra les bandes del lligand amb lleugeres variacions, juntament amb la banda intensa a 1021 cm⁻¹ corresponent als modes de vibració dels anions terafluoroborat.⁶

L'anàlisi elemental del producte s'ajusta a l'estequiometria proposada i els experiments d'ESI-MS mostraren la presència d'un ió monovalent coherent amb l'estequiometria [PdPyN2S2(BF₄)]⁺.

Els experiments de RMN es van realitzar en acetonitril-d₃ aprofitant la solubilitat del complex. Els espectres de ¹H-RMN i ¹³C{¹H}-RMN del complex presentaven un elevat nombre de senyals, major a l'esperat. La reacció de complexació es va repetir diverses vegades, fins i tot emprant acetona i nitrometà com a dissolvents, i en tots els casos es van obtenir els mateixos espectres de RMN.

L'espectre de ¹H-RMN confirma la coordinació del lligand al nucli metàl·lic. La complexitat de la zona alifàtica es pot explicar per la formació d'isòmers o per la fluxionalitat dels anells quelats de sis membres PhN-C-C-C-S-Pd, que en ambdós casos podria justificar l'aparició de senyals amples i poc definits. Per altra banda, la part aromàtica presenta una disposició molt similar a la dels anteriors lligands piridínics.

L'espectre de ¹³C{¹H}-RMN del complex (Espectre III. 18), mostra un patró de senyals complex si es compara amb l'espectre corresponent al lligand lliure.



Espectre III. 18. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{PdPyN2S2}](\text{BF}_4)_2$ (dalt) i del lligand PyN2S2 (baix).

De la mateixa manera que en el cas de l'espectre de ^1H -RMN, la complexitat de l'espectre pot ser deguda, bé a la formació de dos isòmers o bé a l'asimetria del complex. Es pot observar com molts dels senyals apareixen com a pseudodoblets degut, bé a la formació d'isòmer o bé a que alguns dels carbonis del lligand no són equivalents. Els carbonis alifàtics presenten un ventall molt ampli de desplaçaments, la qual cosa suggereix una tensió important en la coordinació. Tenint en compte les tendències coordinants del fragment lutidínic, els dos isòmers més probables correspondrien al 1 (+++) i 2 (+-+).

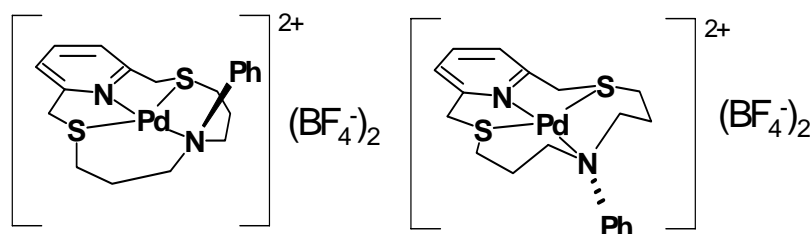


Figura III. 32. Estructura proposada per l'isòmer 1(+++) (esquerra) i 2(+ - +) (dreta).

L'estructura proposa un entorn planoquadrat pel Pd(II) i suggereix una coordinació intracíclica del metall mitjançant una interacció amb els quatre àtoms donadors. A manca d'una estructura cristal·lina és molt difícil afirmar la formació d'aquest isòmers.

4.3 Complexos de Cu(II)

4.3.1 Síntesi i caracterització del complex [CuPyN2S2](ClO₄)₂

Com a sal metàl·lica de partida es va fer servir Cu(ClO₄)₂·6H₂O. La reacció utilitzada per a la síntesi és anàloga a la realitzada per a l'obtenció del complex anterior tot i que en aquests cas s'ha substituït l'acetonitril per etanol en la dissolució de la sal metàl·lica aprofitant la insolubilitat del producte final en aquest solvent. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color blau fosc amb un rendiment del 82%.

L'anàlisi elemental i l'espectrometria de masses han confirmat l'estequiometria [CuPyN2S2](ClO₄)₂. L'espectre d'infraroig mostra les bandes del lligand lleugerament desplaçades degut a la coordinació, així com una banda clarament desdoblada i intensa sobre 1060 cm⁻¹ corresponent a l'anió perclorat. Aquest desdoblament de la banda pot ser degut a alguna interacció entre els ions perclorat i el nucli metàl·lic.

Els experiments de conductivitat mostraren resultats que no s'ajusten als valors esperats per a compostos d'estequiometria 2:1. Posteriorment, es realitzaren mesures en un altre dissolvent donant resultats similars tal i com es pot veure a la Taula III. 17:

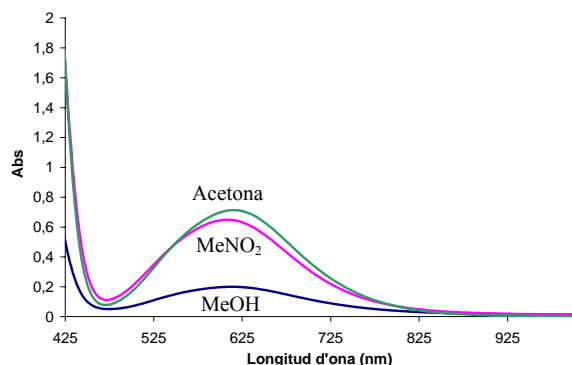
Dissolvent	Valor experimental	Valor teòric 1:1	Valor teòric 2:1
Nitrometà	102 μS	75-95 μS	150-180 μS
Metanol	100 μS	80-115 μS	160-220μS
Acetona	126 μS	100-140 μS	160-200μS

Taula III. 17. Valors experimentals de conductivitat per una solució 10⁻³M de [CuPyN2S2](ClO₄)₂.

Aquests valors suggereixen certa interacció entre el nucli de Cu(II) i un dels ions perclorat tant en dissolvents amb baixa capacitat coordinant, com en dissolvents més coordinants.

Observant els espectres electrònics podem veure com el complex presenta una banda molt intensa a 400 nm, típica de les transferències de càrrega sofre-metall.^{24,25} Les bandes observades a longituds d'ona més grans es troben dins del rang típic de les transicions *d-d* presentades pels complexos de Cu(II) en un entorn pentacoordinat en forma de piràmide de base quadrada (PBQ) (400 nm-600 nm).^{24,10} Per altra banda, cal remarcar que les coordinacions en forma de bipiràmide trigonal (BPT) acostumen a produir dues bandes de transició *d-d* ben definides a 500-700 nm i 900-1000 nm.^{26,27}

La banda *d-d* del complex presenta un ϵ molt més petit en metanol que en acetona, fet que indica que aquest dissolvent interacciona amb el metall.



Dissolvent	λ (nm)	ϵ ($1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
Nitometà	608	649
Acetona	616	713
Metanol	612	199

Figura III. 33. Espectres electrònics del complex.

Taula III. 18. Valors trobats pels senyals del complex.

La resolució de l'estructura cristal·lina del complex va permetre donar una explicació satisfactòria dels resultats que s'havien obtingut tant en les mesures de conductivitat com en els espectres UV-VIS.

Estructura cristal·lina del complex

Els intents de recristal·litzar el complex produïren monocristalls a partir de la difusió d'hexà en una dissolució del complex en CH_2Cl_2 . Així, s'ha pogut resoldre la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X.

A continuació es presenten alguns dels paràmetres més importants de la citada estructura:

estequiometria	$[\text{Cu}(\text{PyN}_2\text{S}_2)(\text{OCIO}_3)](\text{ClO}_4) \cdot 0,43\text{CH}_2\text{Cl}_2$
fórmula empírica	$\text{C}_{19,38} \text{H}_{24,88} \text{Cl}_{2,88} \text{Cu N}_2 \text{O}_8 \text{S}_2$
pes molecular, g/mol	643.37
T(K)	150(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	Monoclinic, C2/c (No. 15)
grup espacial	C2/c (No. 15)
a, Å	22.451(3)
b, Å	15.332(2)
c, Å	16.944(2)
α , °	90
β , °	109.951(2)
γ , °	90
V , Å ³	5482.4(12)
ρ_{calc} , g/cm ³	1.559
Z	8
mides del cristall, mm	0.29 x 0.20 x 0.06
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0506
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1341

L'estructura cristal·lina del complex consisteix en cations discrets de $[\text{Cu}(\text{PyN2S2})(\text{ClO}_4)]^+$, anions perclorat i molècules de CH_2Cl_2 provinents del medi de cristal·lització. També es pot observar com en el procés de cristal·lització certa quantitat de molècules de CH_2Cl_2 queden ocluides dins l'estructura cristal·lina.

La Figura III. 34 mostra la disposició espacial dels àtoms en el catió $[\text{Cu}(\text{PyN2S2})(\text{ClO}_4)]^+$. L'ió metàl·lic Cu(II) presenta un entorn pentacoordinat format pels quatre àtoms donadors de l'anell macrocíclic i un dels oxígens de l'aníon perclorat.

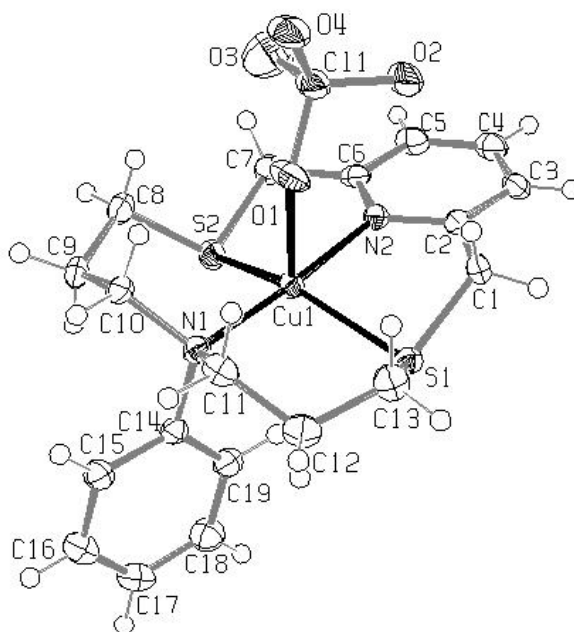


Figura III. 34. Representació ORTEP del catió $[\text{Cu}(\text{PyN2S2})(\text{ClO}_4)]^+$.

Aquesta interacció entre l'àtom de coure i un dels ions perclorat justificaria els valors experimentals trobats a les mesures conductimètriques.

L'estructura cristal·lina mostra les distàncies i angles al voltant del nucli metàl·lic que es troben reflectits a la següent taula:

Distàncies d'enllaç		Angles d'enllaç	
Cu1-N2	1.986	N2-Cu1-N1	175.53
Cu1-N1	2.051	N2-Cu1-S2	85.15
Cu1-S2	2.296	N1-Cu1-S2	95.14
Cu1-S1	2.309	N2-Cu1-S1	83.90
Cu1-O1	2.410	N1-Cu1-S1	98.18
Cu1-H19	2.570	S2-Cu1-S1	146.41
		N2-Cu1-O1	87.90
		N1-Cu1-O1	87.93
		S2-Cu1-O1	114.85
		S1-Cu1-O1	96.38

Taula III. 19. Distàncies i angles al voltant del Cu(II).

Pel que fa a la geometria del metall hem utilitzat, com en el complex $[\text{NiPyNPS2Br}]\text{ClO}_4$, el paràmetre τ ,¹⁸ per veure si la geometria és de bipiràmide trigonal (BPT) o de piràmide de base quadrada (PBQ). A la Taula III. 20 es mostra el valor calculat de τ , així com els valors necessaris per al seu càlcul, que indica que el centre metàl·lic presenta un entorn de coordinació intermedi entre la geometria PBQ i la BPT amb una molt baixa tendència cap a la geometria PBQ.

	α	β	τ
Cu	175.53	146.41	0.48

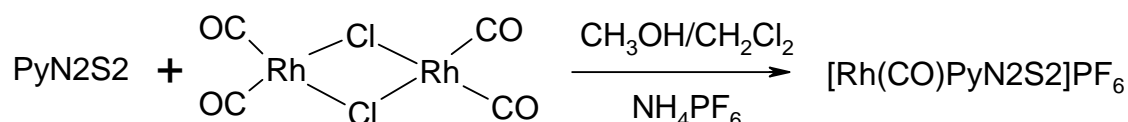
Taula III. 20. Angles α , β i paràmetre angular τ .

En la coordinació, el Cu(II) forma dos anells de 5 membres amb els àtoms N2-C19-C20-S2 i N2-C15-C14-S1, a més de dos anells de 6 membres amb els àtoms N1-C23-C22-C21-S2 i N1-C13-C12-C11-S1 que adopten una conformació tipus cadira. Les distàncies Cu-S1 i Cu-S2 de 2.310 i 2.297 Å respectivament, i les distàncies Cu-N1 i Cu-N2 de 2.051 i 1.986 Å respectivament, són semblants a la distàncies mitjanes, Cu-N de 2.009 Å i Cu-S de 2.312 Å, trobades mitjançant una cerca de complexos semblants al Cristal·logràfic Cambridge Data Centre.²¹ La distància Cu-O és lleugerament superior a la presentada per complexos de Cu(II) coordinats covalentment a un anió perclorat (Cu-O= 2.263 Å),²¹ i a la suma dels radis covalents d'aquests dos àtoms (Cu= 1.38 Å, O= 0.73 Å), fent possible que les interaccions existents siguin, únicament, de caràcter electrostàtic. Aquest fet ens va fer replantejar la formulació del complex, presentant dues possibilitats clares $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)(\text{PyN2S2})]\text{ClO}_4$ i $[\text{CuPyN2S2}](\text{ClO}_4)_2$.

4.4 Complexos de Rh(I) i Rh(III)

4.4.1 Síntesi i caracterització del complex $[\text{Rh}(\text{CO})\text{PyN2S2}]\text{PF}_6$

El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ i una dissolució en metanol de rodi en relació molar 1:1. Com a compost metàl·lic de partida es va fer servir $(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\text{Rh}_2$, un compost de Rh(I) ben conegut soluble en diferents dissolvents i amb lligands prou làbils per facilitar la coordinació del macrocicle. La reacció utilitzada a la síntesi és:



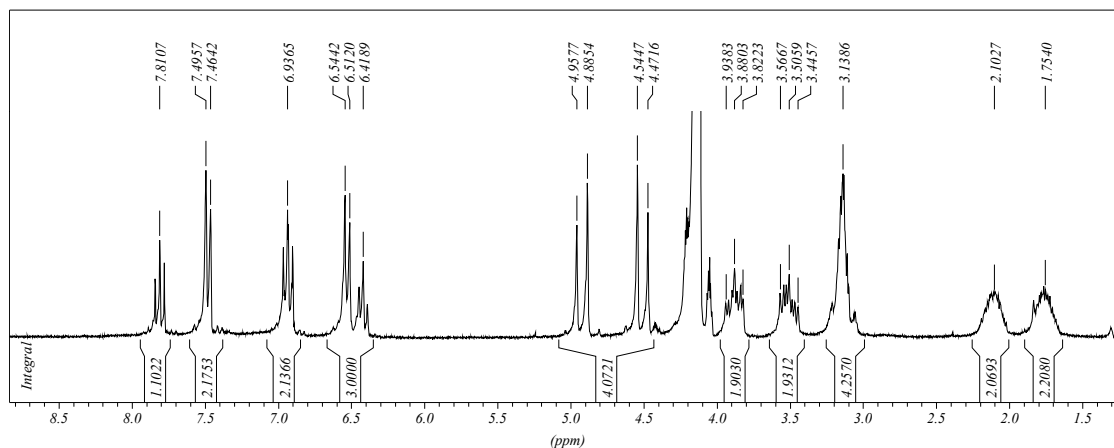
El complex s'obté per precipitació en el medi de reacció en forma de sòlid microcristal·lí de color carbassa amb un rendiment del 70%.

Durant la caracterització del producte, l'espectroscòpia d'infraroig ens va confirmar la presència del lligand orgànic en el compost juntament amb lligands carbonil sense poder confirmar el nombre. El senyal apareix com un banda molt intensa a 2023 cm^{-1} , valor habitual per lligands carbonil units directament a Rh(I).^{28,29}

El complex ha pogut estar també estudiat per RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la qual cosa confirma que es tracta d'un complex diamagnètic, com és habitual en els compostos de Rh(I).¹¹

Estudi dels espectres de ^1H -RMN

Els espectres han estat enregistrats en $\text{MeNO}_2\text{-d}_3$ per intentar evitar solapaments entre els senyals deguts al dissolvent i els senyals del complex (Espectre III. 19).



Espectre III. 19. Espectre ^1H -RMN del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PyNPS2})]\text{PF}_6$ en $\text{MeNO}_2\text{-d}_3$.

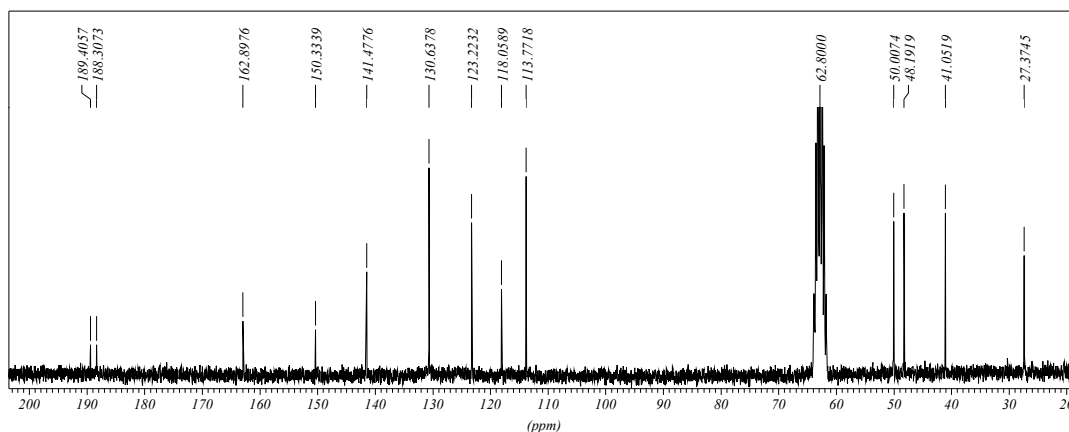
En la línia d'altres complexos del mateix lligand, mostra dues zones ben diferenciades:

- Entre 7,9 i 6,4 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics de la molècula. Aquests desplaçaments són molt diferents als presentats per lligands macrocíclics que contenen el grup lutidínic, com ara el lligand PyNPS2. Pel que fa a la disposició dels senyals, sembla mantenir-se tot i la dispersió en l'espectre.
- Entre 5,0 i 4,4 ppm apareix un senyal complex corresponent als protons del grup metilè unit simultàniament a sofre i a l'anell piridínic. La rigidesa causada per la complexació porta a un desdoblament del senyal d'aquests protons fins a presentar un perfil coherent amb l'esperat. Aquest model de perfil ja s'ha comentat amb anterioritat a l'apartat 2.1.1 d'aquest mateix capítol.

- c) Per últim, entre 4,0 i 1,6 ppm apareixen els senyals corresponents als hidrògens de les cadenes propilèniques. La complexitat dels senyals sembla indicar un alt grau de rigidesa en aquestes cadenes que fa que molts protons geminals siguin magnèticament diferents. Només els protons metilènics H₇ són isocrons. La presència d'acoblements geminals i veïnals entre aquests protons aporta complexitat a l'espectre i complica l'assignació de les posicions de cada protó, així com les constants d'acoblament entre ells. Finalment, gracies a la realització d'experiments bidimensionals COSY i HMQC, s'ha pogut comprovar com alguns d'aquests carbonis tenen dos pics creuats, fet que indica que els hidrògens del respectiu grup metilènic són magnèticament diferents.

Estudi dels espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complex mostra dues zones ben diferenciades.



Espectre III. 20. Espectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PyNPS}_2)]\text{PF}_6$ en $\text{MeNO}_2\text{-}d_3$.

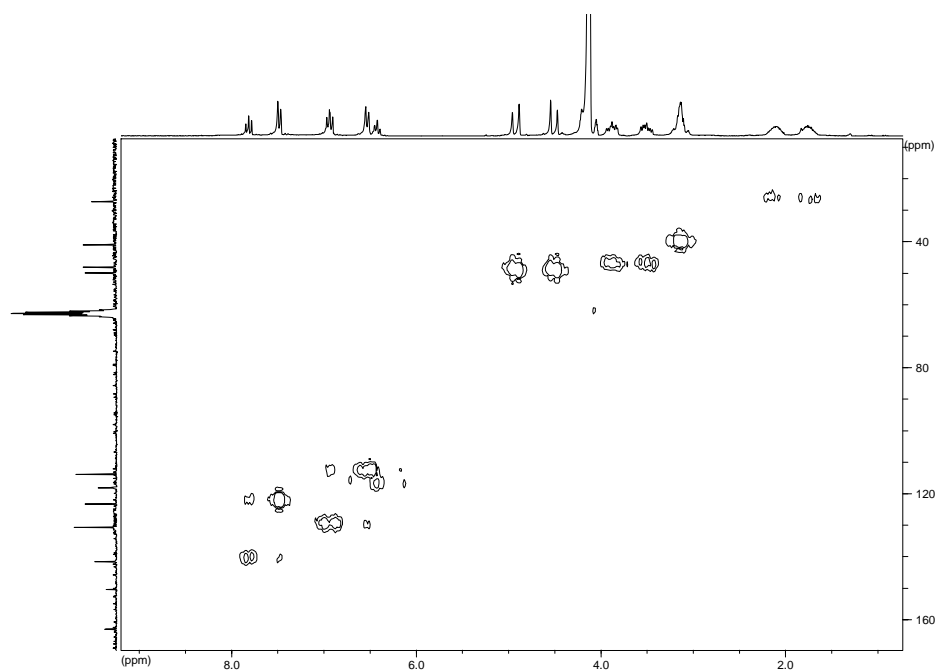
Sobre 189 ppm podem observar un senyal en forma de doblet corresponent al grup carbonil, essent el seu desplaçament coherent amb les dades bibliogràfiques.^{28,30} El desdoblament d'aquest senyal es deu a l'acoblament amb el nucli de Rh(I) i la magnitud d'aquest acoblament (69 Hz) és un valor típic per un acoblament directe,^{28,30} corroborant que el grup carbonil es troba a l'esfera de coordinació del centre metàl·lic.

Entre 163.0 i 113.0 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics i entre 49.0 i 21.0 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis dels grups metilè alquílics. L'assignació s'ha realitzat en base a la comparació amb l'assignació del lligand i a les dades bibliogràfiques, quedant recollida a la Taula III. 21.

^{13}C δ (ppm)	Multiplicitat	Assignació
188.86	d ($J_{\text{Rh-CO}}=69.1$ Hz)	C_{12}
162.90	s	C_9
150.33	s	C_4
141.48	s	C_{11}
130.64	s	C_2
123.22	s	C_{10}
118.06	s	C_1
113.77	s	C_3
50.01	s	C_8
48.19	s	C_5
41.05	s	C_7
27.37	s	C_6

A l'Espectre III. 20 es pot observar un únic senyal per a cadascun dels carbonis del lligand. Aquest fet indica una elevada simetria del complex i insinua la formació d'un únic isòmer. L'assignació dels carbonis s'ha pogut realitzar també amb l'ajuda d'experiments bidimensionals $\text{HMQC}\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (Espectre III. 21), que alhora han permès assignar definitivament els senyals complexos observats en la zona alifàtica dels espectres de ^1H -RMN.

Taula III. 21. Assignació dels carbonis del complex.



Espectre III. 21. Experiment $\text{HMQC}\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$ del complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PyNPS2})]\text{PF}_6$.

Estudi dels espectres de Masses

Les anàlisis realitzades per ESI-MS confirmen la presència de l'ió $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PyNPS2})]^+$. Alhora, la fragmentació observada a l'espectre enregistrat confirma la coordinació directa del grup carbonil al nucli metàl·lic.

Amb totes aquestes dades i a manca d'una estructura cristal·lina, es proposa aquesta estructura pel complex sintetitzat:

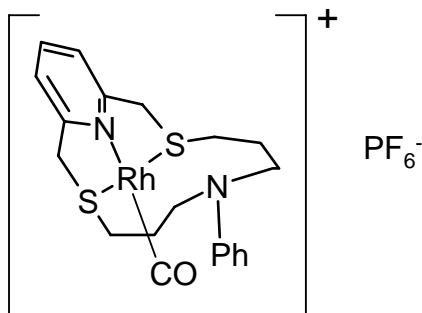


Figura III. 35. Estructura proposada pel complex tetracoordinat.

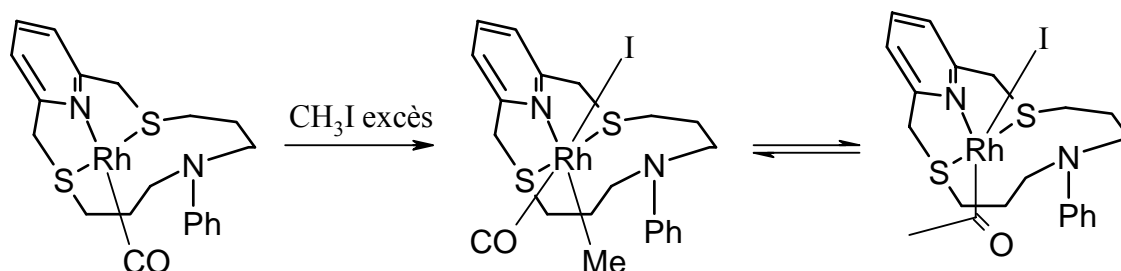
Per realitzar aquestes propostes ens hem basat en tres factors:

- Nombre de coordinació del nucli metàl·lic: la geometria planoquadrada és la més habitual en aquest nucli,³¹ tot i que cap dels experiments realitzats és conclouent en aquest aspecte.
- Presència de grup carbonil: els experiments de RMN, les anàlisis per espectrometria de masses i anàlisi elemental confirmen la presència d'una molècula de CO enllaçada directament al nucli metàl·lic.
- Àtoms coordinants: en el cas d'una coordinació planoquadrada, les ben conegudes propietats coordinants del grup lutidínic proposarien la no participació del nitrogen anilínic en la coordinació. A la bibliografia trobem exemples on es pot observar la preferència coordinant del grup lutidínic sobre Rh(I) enfront d'altres àtoms donadors d'un mateix lligand macrocíclic.³²

Cal remarcar que probablement, la formació d'un compost pentacoordinat donaria lloc a isòmers. El fet que els espectres de RMN presentin una simplicitat relativa, sumat a les dades bibliogràfiques que presenten casos on la coordinació és similar a la proposada,^{32,33,34,35} creiem que tots els indicis apunten a què la proposta realitzada és la més adient.

4.4.1.1 Reactivitat del complex $[Rh(CO)(PyNPS2)]PF_6$ enfront de iodur de metil

S'ha estudiat la reactivitat del complex enfront de l'addició oxidant d'un agent alquilant molt potent com és el iodur de metil. La capacitat alquilant del iodur de metil és ben coneguda^{36,37} doncs és un reactiu clàssic en aquest tipus de reacció. La reacció que es pretenia dur a terme és la següent:



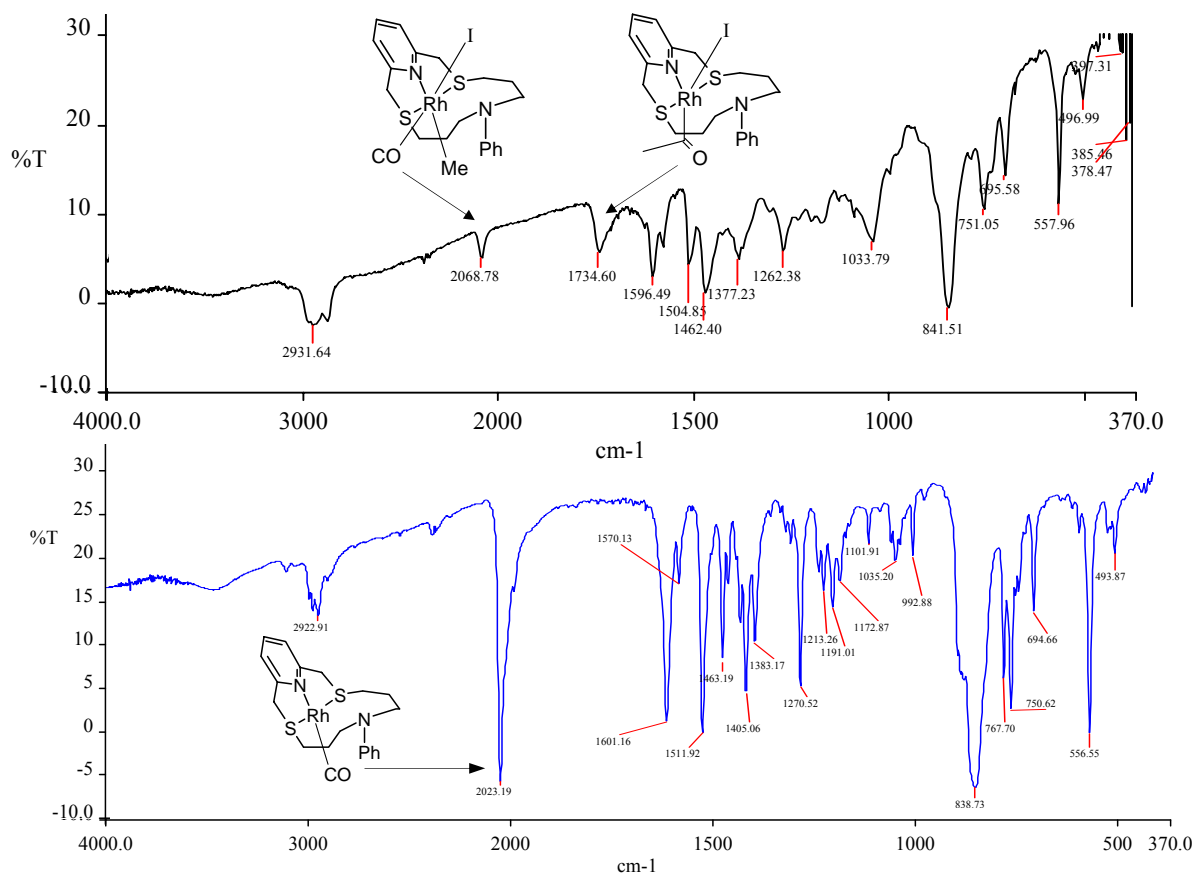
Esquema III. 5. Reactivitat del complex $[Rh(CO)(PyNPS2)]PF_6$ enfront de iodur de metil.

En la reacció es produiria inicialment l'addició oxidant del iodur de metil donant formalment un estat d'oxidació +3 a l'àtom metàl·lic, sent possible la formació de diferents isòmers. Posteriorment, amb el pas del temps, es produiria la inserció del grup carbonil per donar lloc al grup acetil sense canvi en l'estat d'oxidació formal del nucli metàl·lic. Se sap que aquesta inserció només es pot donar quan els grups metil i carbonil es troben en *cis*, sent possible en ocasions la interconversió en les posicions dels grups.

La metodologia aplicada ha consistit en estudiar l'efecte de l'addició d'un excés de iodur de metil sobre el complex $Rh(CO)(PyNPS2)]PF_6$, l'estudi de l'evolució de la reacció i el posterior estudi dels productes aïllats.

Estudi dels espectres d'infraroig

Els espectres d'infraroig (Espectre III. 22) s'han enregistrat en dispersió en KBr i en un aparell FT-IR(ATR) amb idèntics resultats. S'ha pogut observar l'evolució del senyal corresponent al grup carbonil del complex de partida per donar lloc a dos senyals en la mateixa zona. En tots els espectres es pot observar la presència del lligand amb els seus senyals lleugerament desplaçats degut a la coordinació.

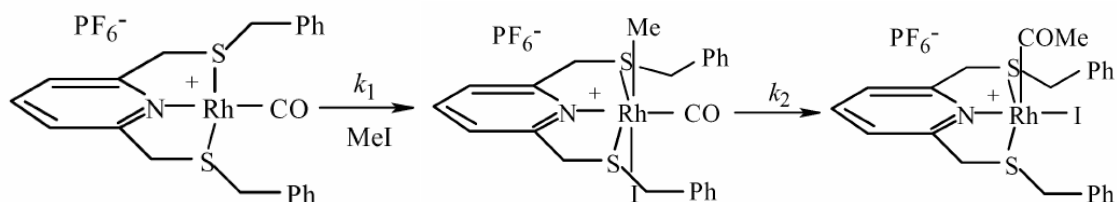


Espectre III. 22. Espectres IR de la barreja obtinguda en la reacció (dalt) i complex $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PyNPS2})\text{PF}_6$ (baix).

Aquests valors trobats pels diferents tipus de carbonil són coherents amb els valors trobats a la bibliografia per compostos similars.²⁸ Si comparem la freqüència de les bandes corresponents als grups carbonil terminal units directament a l'àtom de rodi, podem observar com el compost amb Rh(III) presenta una freqüència del grup carbonil major a la del compost amb Rh(I). Aquest fet es deu al menor grau de retrodonació dels grups carbonil quan l'estat d'oxidació del metall és elevat, produint l'enfortiment de l'enllaç intern del grup carbonil i per tant un augment de la tensió d'aquest enllaç.

Fins al moment, no s'ha pogut aïllar cap dels productes purs, ni tan sols s'ha pogut veure com la reacció evoluciona cap a un únic producte. Això es podria explicar pel fet que l'addició oxidant genera isòmers estructurals amb diferent facilitat per donar lloc a la inserció posterior del grup carbonil per formar l'acetil. Una altra possibilitat implica l'assoliment d'un equilibri entre el complex octaèdric i el producte de la inserció.

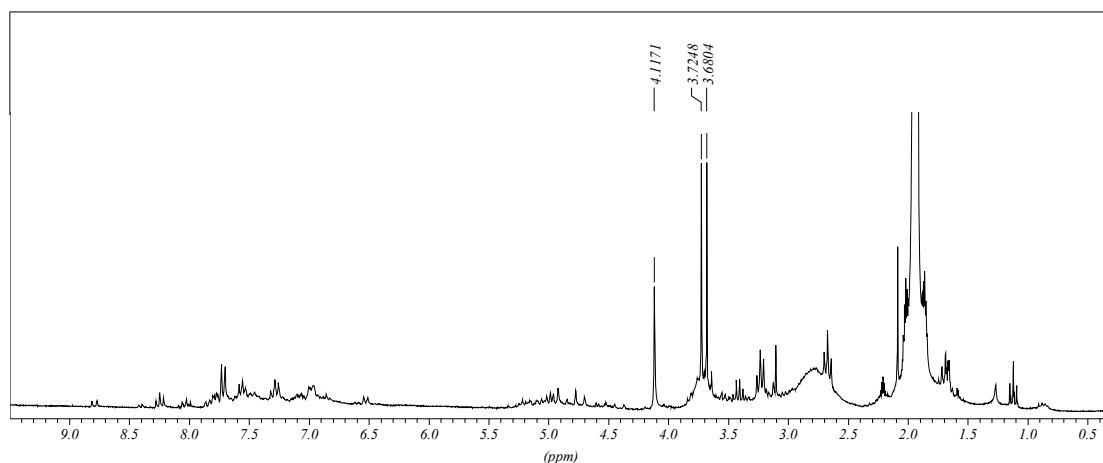
Bassetti i col·laboradors van realitzar un estudi amb un compost similar però amb un lligand de cadena oberta.²⁸ En aquest cas la reacció evolucionava totalment en un temps accessible fins al producte de la inserció del grup carbonil. A l'esquema següent es pot veure la reacció reportada:



La diferència principal amb el nostre cas és la naturalesa del lligand. No s'ha trobat a la bibliografia cap estudi similar per a lligands macrocíclics semblant al lligand PyN2S2 i tot apunta a què, la diferent reactivitat del nostre cas es deu a la presència d'un grup voluminós que dificultaria la disposició en *cis* dels grups metil i carbonil, impossibilitant en certs casos la inserció del grup carbonil.

Estudi dels espectres de RMN

Degut al caràcter diamagnètic dels compostos de Rh(I) i Rh(III), la mescla obtinguda ha pogut ser també estudiada per ^1H -RMN (Espectre III. 23). En aquest cas, s'han obtingut senyals poc definits i difícils d'interpretar a causa de la baixa solubilitat, la barreja de productes i la diversitat de protons presents a la mostra.



Espectre III. 23. Espectre ^1H -RMN de la barreja de productes obtinguda.

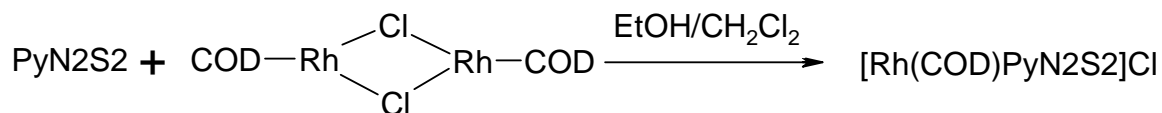
Tot i la complexitat de l'espectre es poden observar clarament dos senyals característics de cadascun dels dos productes esperats a la barreja.

El primer senyal apareix a 4.12 ppm en forma de singlet i correspon als protons del grup acetil, corroborant aquest desplaçament els valors predits per taules²⁹ i essent coherents amb els valors trobats a la bibliografia per a compostos similars.²⁸

El segon senyal el trobem a 3.70 ppm en forma de doblet, corresponent en aquest cas als protons del grup metil enllaçat directament a l'àtom metàl·lic. Aquest valor presenta un acoblament típic amb l'àtom metàl·lic amb una constant d'acoblament de 10.5 Hz, valor habitual per a compostos d'aquest tipus.²⁸

4.4.2 Síntesi i caracterització del complex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{PyN2S2}]\text{Cl}$

El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ i una dissolució en etanol de $(\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD}))_2$ en relació molar 1:1. La reacció utilitzada a la síntesi és:



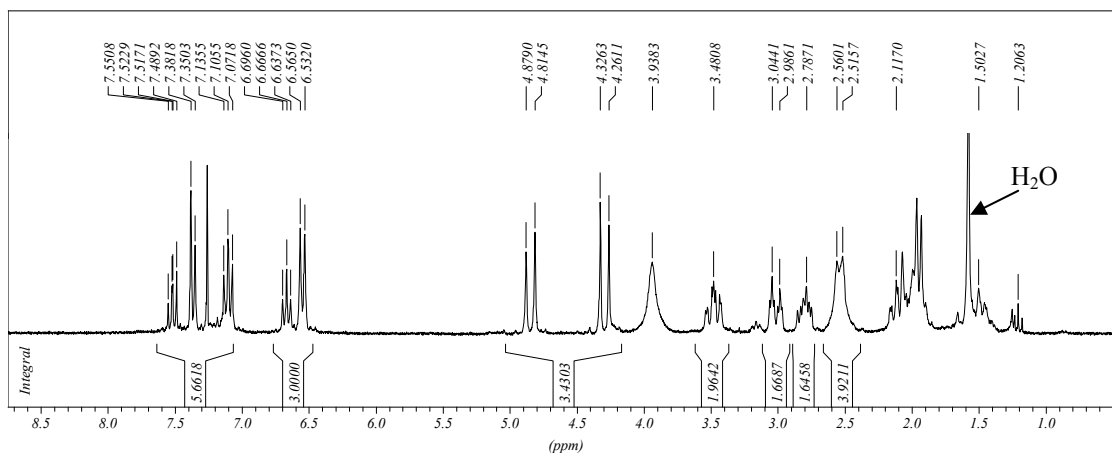
El complex s'obté del medi de reacció per evaporació del dissolvent i després d'un rentat amb CH_2Cl_2 i èter dietílic, com un sòlid microcristal·lí de color ocre amb un rendiment del 95%.

Les anàlisis realitzades per ESI-MS confirmen la presència de l'ió $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PyNPS2})]^+$.

El complex també s'ha pogut estudiar per RMN de ^1H i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la qual cosa confirma que es tracta d'un complex diamagnètic, com és habitual en els compostos de $\text{Rh}(\text{I})$.¹¹

Estudi dels espectres de ^1H -RMN

L'Espectre III. 24, mostra dues zones ben diferenciades:



Espectre III. 24. Espectre ^1H -RMN del complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PyNPS2})]\text{Cl}$ en CDCl_3 .

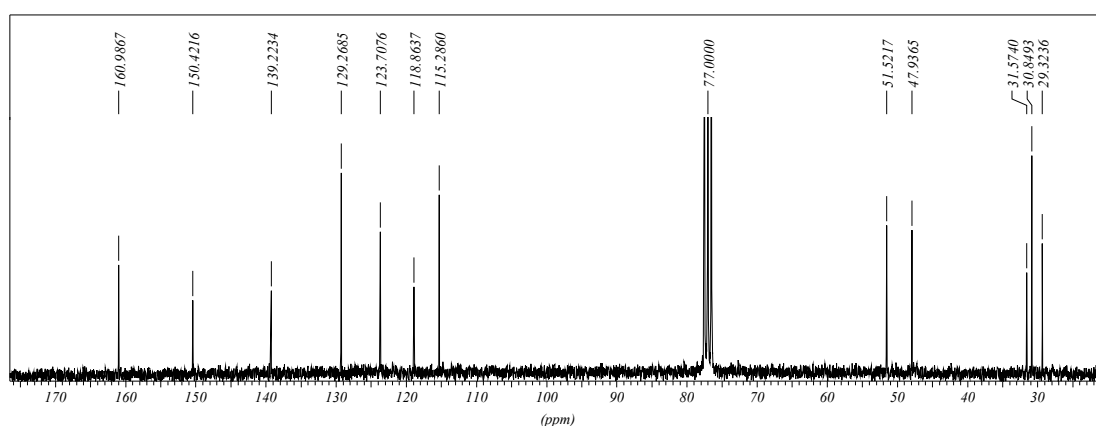
Els espectres han estat enregistrats en CDCl_3 per intentar evitar solapaments. Tot i així, podem observar que el senyal de l'aigua residual del dissolvent deuterat apareix solapat amb algun dels senyals.

- Entre 7,6 i 6,5 ppm apareixen els senyals corresponents als protons aromàtics de la molècula.
- Entre 4,9 i 4,2 ppm apareix un senyal complex corresponent als protons del grup metilè lutidínic. Aquest senyal presenta una distribució típica per aquest lligand en aquest tipus de complexos que ja s'ha comentat amb anterioritat.
- Per últim, entre 4,0 i 1,2 ppm apareixen els senyals corresponents als hidrògens de les cadenes propilèniques juntament amb els senyals corresponents als protons del lligand ciclooctadiè

(COD). La complexitat dels senyals sembla indicar un alt grau de rigidesa en aquestes cadenes que fa que tots els protons geminals siguin magnèticament diferents entre ells, fet que queda reflectit en els experiments bidimensionals HMQC, on aquests carbonis presenten dos pics creuats. Finalment, gràcies a la realització d'aquest i d'altres experiments bidimensionals s'ha pogut realitzar l'assignació dels senyals.

Estudi dels espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complex enregistrat en CDCl_3 mostra dues zones ben diferenciades.

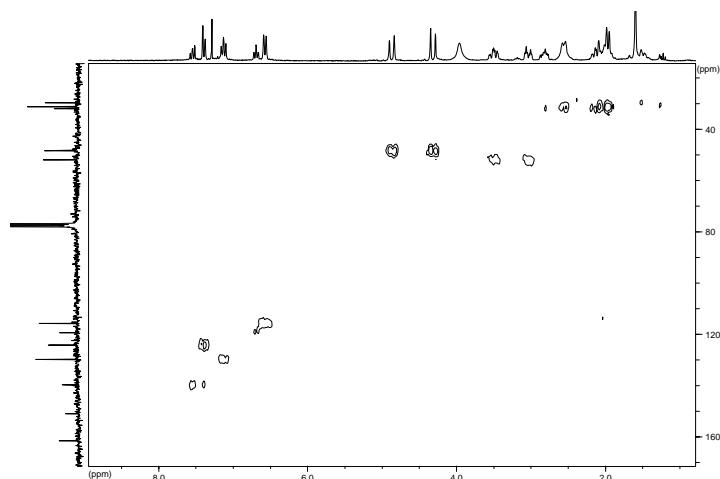


Espectre III. 25. Espectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PyNPS2})]\text{Cl}$ en CDCl_3 .

Entre 161 i 115 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis aromàtics i entre 52 i 29 ppm apareixen els senyals corresponents als carbonis dels grups metilè alquílics. L'assignació dels carbonis de la molècula s'ha pogut realitzar amb l'ajuda d'experiments bidimensionals HMQC $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (Espectre III. 26), quedant recollida a la Taula III. 22. A l'Espectre III. 25 es pot observar un únic senyal per a cadascun dels carbonis del lligand. Aquest fet indica una elevada simetria del complex i suggereix la formació d'un únic isòmer.

^{13}C δ (ppm)	Assignació
160.99	C ₉
150.42	C ₄
139.22	C ₁₁
129.27	C ₂
123.71	C ₁₀
118.86	C ₁
115.28	C ₃
51.52	C ₈
47.94	C ₅
31.57	C ₇
30.85	C ₁₂ , C ₁₃
29.32	C ₆

Taula III. 22. Assignació dels carbonis del complex.



Espectre III. 26. Experiment HMQC $\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$ del complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{PyNPS2})]\text{Cl}$ en CDCl_3 .

S'han extret algunes conclusions dels experiments realitzats:

- Presència de grup COD: Tant els experiments de RMN, com les anàlisis per espectrometria de masses confirmen la presència d'aquest lligand enllaçat directament al nucli metàl·lic.
- Àtoms coordinants: En el cas d'una coordinació planoquadrada, les ben conegudes propietats del grup lutidínic proposarien la seva preferència coordinant sobre altres àtoms donadors del lligand macrocíclic, tal i com queda recollit a la bibliografia.³² A més, els experiments de RMN presenten senyals pels metilens lutidínics pròpis de complexos amb l'àtom de nitrogen i els àtoms de sofre coordinat.
- Nombre de coordinació del nucli metàl·lic: Tot i que la geometria planoquadrada és la més habitual en aquest nucli,³¹ un entorn pentacoordinat també és possible en compostos de Rh(I).

Amb totes aquestes dades i a manca d'una estructura cristal·lina, es fa molt difícil postular una disposició pel complex sintetitzat, degut bàsicament al desconeixement de les posicions de coordinació ocupades pel grup COD.

5 Estudis de complexació amb el lligand PhNS3

S'han estudiat les capacitats coordinants del lligand PhNS3 (Figura III. 36) i s'ha realitzat enfront de diferents elements de transició com ara el Ni(II), Pd(II), Cu(II) i Rh(I). Aquest estudi ens permetrà veure com afecta la manca de rigidesa del lligand en el comportament coordinant front diferents elements de la primera i segona sèries de transició.

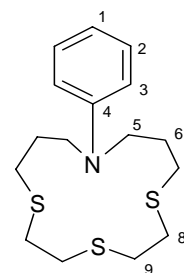
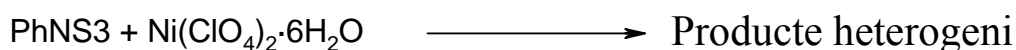


Figura III. 36. Lligand PhNS3.

5.1 Complexos de Ni(II)

5.1.1 Intent de síntesi del complex $[\text{NiPhNS3}](\text{ClO}_4)_2$

La reacció assajada és:

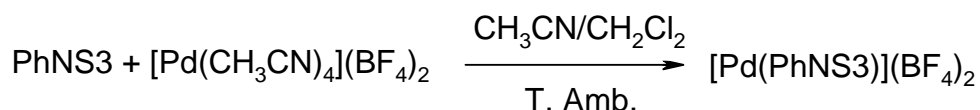


Tots els assaigs realitzats donaren lloc a productes heterogenis de difícil caracterització. Després de diferents intents variant les condicions de reacció, dissolvents i sal de Ni(II) utilitzada com a reactiu, es va abandonar la síntesi. De la mateixa manera, es va realitzar l'assaig variant la relació lligand:metall amb idèntics resultats.

5.2 Complexos de Pd(II)

5.2.1 Síntesi i caracterització del complex $[\text{PdPhNS3}](\text{BF}_4)_2$

La reacció assajada va ser:



El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en CH_2Cl_2 i una dissolució en acetonitril del complex de pal·ladi en relació molar 1:1. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color marró vermellós amb un rendiment del 81%.

L'espectroscòpia infraroja mostra una banda intensa que apareix a 1020 cm^{-1} corresponent als modes de vibració dels anions terafluoroborat.⁶

L'anàlisi elemental del producte i els experiments d'ESI-MS són coherents amb l'estequiometria $[\text{PdPhNS3}](\text{BF}_4)_2$.

L'espectroscòpia electrònica en acetonitril presenta una única banda a $\lambda(\text{nm})=701$ nm amb un coeficient d'extinció molar (ϵ)= $229 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura III. 37).

Aquest espectre indica un entorn planoquadrat com el més probable tenint en compte la coloració vermellosa de la solució.¹⁰

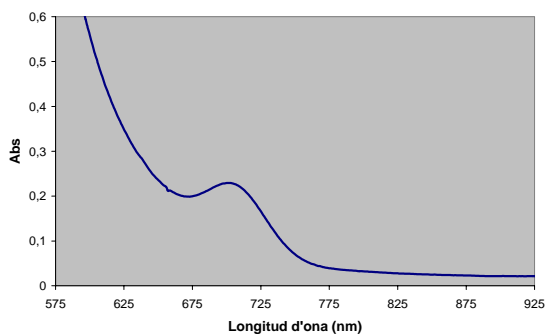
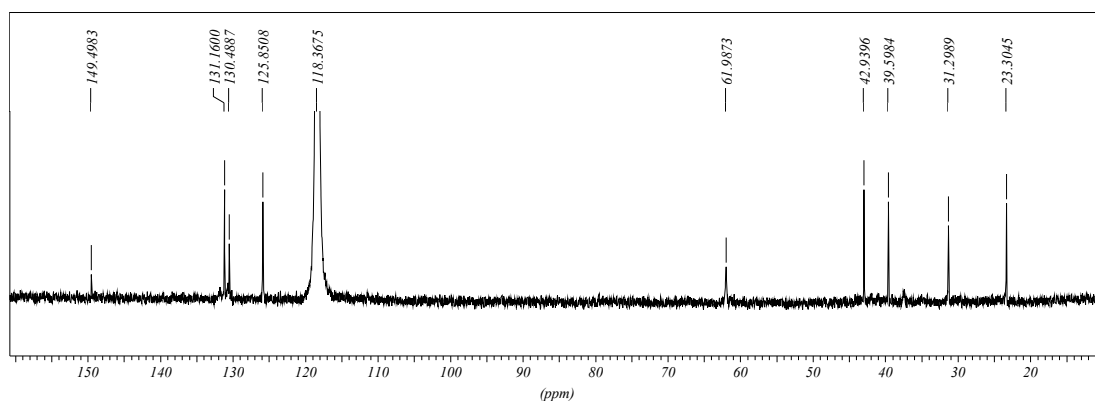


Figura III. 37. Espectre electrònic del complex.

Els experiments de RMN es van realitzar en acetonitril- d_3 aprofitant la solubilitat del complex. L'espectre de ^1H -RMN mostra un gran nombre de senyals complexos dividits en dues zones ben definides. La complicació de la zona alifàtica es pot explicar per la formació d'isòmers o per la fluxionalitat dels potencials anells quelats de cinc i sis membres, en ambdós casos es podrien formar senyals amples i poc definits. La part aromàtica no presenta tanta complicació i mostra la presència de protons fenílics.

L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex (Espectre III. 27) mostra un patró de senyals relativament simple amb la presència d'un únic senyal per a cada tipus de carboni.



Espectre III. 27. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complex $[\text{PdPhNS3}](\text{BF}_4)_2$.

Aquest fet pràcticament descarta la possibilitat de formar més d'un isòmer en dissolució. És coneguda la tendència dels grups tioèter coordinats a presentar certa fluxionalitat,⁴ així com la baixa barrera d'inversió del grup amina, tot això corroboraria la hipòtesi de la formació d'un únic isòmer o de diferents isòmers no detectables per RMN.

Després de realitzar una cerca de complexos amb el mateix entorn al Cambridge Crystallographic Data Centre,²¹ hem pogut observar com la configuració habitual pels complexos de lligands macrocíclics de 14 baules amb aquest sistema d'anells quelats és la de l'isòmer 1(++++).³⁸

Tenint en compte totes aquestes dades, les preferències geomètriques del Pd(II) i a manca d'una estructura cristal·lina, es pot suggerir la formació de l'isòmer 1(++++) com a producte de la reacció:

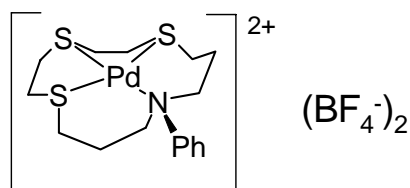


Figura III. 38. Estructura proposada per l'isòmer 1(++++).

L'estructura proposa un entorn planoquadrat pel Pd(II) i una coordinació intracíclica del metall mitjançant una interacció amb els quatre àtoms donadors del lligand macrocíclic.

5.3 Complexos de Cu(II)

5.3.1 Síntesi i caracterització del complex [CuPhNS3](ClO₄)₂

La reacció utilitzada per la síntesi és anàloga a la realitzada per a l'obtenció del complex [CuPh₂NPS2](ClO₄)₂. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color vermell fosc amb un rendiment del 83%.

El complex evoluciona en dissolució d'acetonitril degut a la reducció de Cu(II) a Cu(I) en aquest medi. Per contra i com és habitual en aquest tipus de compostos el complex roman estable en nitrometà.

L'anàlisi elemental i l'espectrometria de masses han confirmat l'estequiometria [CuPhNS3](ClO₄)₂. L'espectre d'infraroig, a la vegada que confirma la presència del lligand, presenta una banda ampla i intensa sobre 1092 cm⁻¹ corresponent a l'anió perclorat. Es tracta d'una banda simple però ample, la qual cosa possibilitaria certa interacció entre els ions perclorat i el nucli metàl·lic.

Els experiments de conductivitat mostraren valors intermedis entre els esperats per a electrolits 2:1 i 1:1, que suggereixen certa interacció entre el nucli de Cu(II) i els ions perclorat.

Malauradament, la insolubilitat del compost en altres dissolvents com ara metanol i acetona van impossibilitar la realització d'altres experiments per estudiar l'efecte del canvi del dissolvent en les mesures de conductivitat.

Observant els espectres electrònics podem veure com el complex presenta diverses bandes no solapades per les típiques transferències de càrrega sofre-metall.^{24,25} La complicació de l'espectre impossibilita extreure conclusions més enllà de la possibilitat de tenir una barreja de productes. Les bandes observades es troben dins del rang típic de les transicions *d-d* presentades pels complexos de Cu(II) en un entorn pentacoordinat en forma de bipiràmide trigonal (BPT), que acostumen a produir bandes de transició *d-d* en els rangs 500-700 nm i 900-1000 nm.^{26,27} Per altra banda, la forma de piràmide de base quadrada (PBQ) acostuma a presentar una única banda entre 400 i 600 nm.^{24,10}

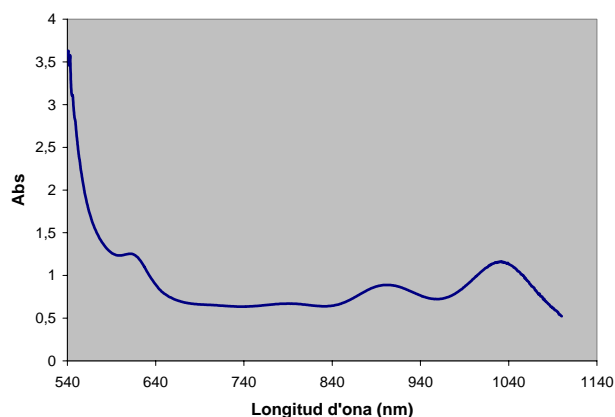


Figura III. 39. Espectre electrònic del complex.

Amb totes aquestes dades i a manca d'una estructura cristal·lina, es proposa la següent assignació estructural pel complex sintetitzat, sense tenir en compte els possibles isòmers conformacionals derivats de la diferent orientació en la coordinació dels àtoms donadors del macrocicle.

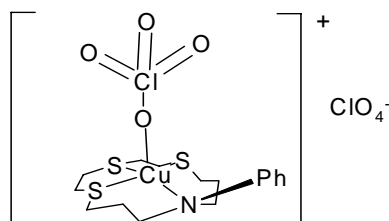


Figura III. 40. Estructura proposada pel complex.

5.4 Complexos de Rh(I)

5.4.1 Síntesi i caracterització del complex [Rh(CO)PhNS3]PF₆

La reacció utilitzada per la síntesi és anàloga a la realitzada per a l'obtenció del complex [Rh(CO)Ph₂NPS2]PF₆. El complex s'obté per precipitació del medi de reacció com un sòlid microcristal·lí de color carbassa amb un rendiment del 28%. L'anàlisi elemental i l'espectrometria de masses confirmen l'estequiometria proposada inicialment.

L'espectroscòpia d'infraroig va confirmar la presència del lligand i del grup carbonil, el qual apareix a 2004 cm⁻¹. Tot i presentar-se com un banda poc intensa, la freqüència presenta un valor

habitual per lligands carbonil units directament a Rh(I).^{28,29} A l'espectre també podem observar una banda molt intensa a 841 cm^{-1} corresponent als modes de vibració de l'enllaç P-F del grup hexafluorofosfat.⁶

Els experiments de conductivitat presentaren resultats que s'ajusten als valors esperats per a compostos d'estequiometria 1:1. Els estudis realitzats per RMN mostraren espectres de difícil assignació.

Amb aquests resultats és difícil proposar una disposició pel complex més enllà d'enumerar tots els isòmers de coordinació possibles.

6 Estudis de complexació amb el lligand PhNS4

Anàlogament que amb els lligands anteriors, s'han estudiat les capacitats coordinants del lligand PhNS4 (Figura III. 41) enfront de diferents elements de transició com ara el Ni(II), Pd(II), Cu(II) i Rh(I). A més, aquest estudi s'ha fet extensiu a altres metalls amb índex de coordinació superior, com ara el Ru(II).

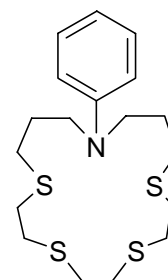
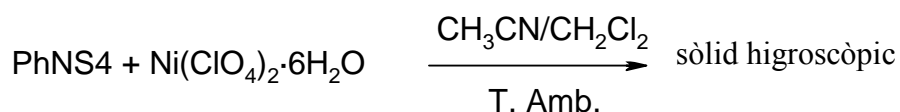


Figura III. 41. Lligand PhNS4.

6.1 Complexos de Ni(II)

6.1.1 Intent de síntesi del complex [NiPhNS4](ClO₄)₂

La reacció utilitzada a la síntesi és:



El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en CH₂Cl₂ i una dissolució en acetonitril de perclorat de níquel hexahidratat en relació molar 1:1. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí extremadament higroscòpic de color vermell amb un rendiment del 89% (suposant la formació del complex [NiPhNS4](ClO₄)₂).

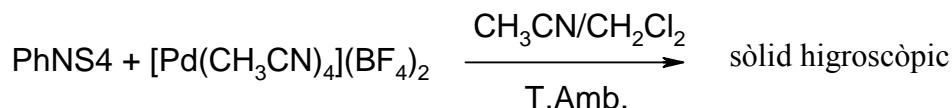
L'extremat caràcter higroscòpic del complex obtingut produeix mesures incoherents amb diferents tècniques com l'anàlisi elemental, l'espectroscòpia electrònica o la RMN, fent que només s'hagi pogut confirmar la formació del complex [NiPhNS4](ClO₄)₂ per ESI-MS, detectant el catíon [Ni(PhNS4)ClO₄]⁺.

Aquestes dades semblen indicar que no es forma una única espècie, donant lloc a diferents productes on el metall es troba coordinativament insaturat.

6.2 Complexos de Pd(II)

6.2.1 Síntesi i caracterització del complex [PdPhNS4](BF₄)₂

La reacció assajada va ser:



El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja habitual de reactius en relació molar 1:1. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí extremadament higroscòpic de color marró vermellós. Tots els assaigs realitzats mostraren els mateixos resultats confirmant la reproduïbilitat dels experiments.

Igual que en el cas del complex de Ni(II) anteriorment tractat, l'extremat caràcter higroscòpic del complex obtingut produeix resultats incoherents amb la majoria de tècniques d'anàlisi utilitzada. S'ha pogut enregistrar l'espectre UV-Vis observant-se l'espectre típic d'un entorn planoquadrat pel nucli metàl·lic en acetonitril (Figura III. 42). Malauradament, aquesta tècnica només proporciona informació sobre l'entorn del metall i no sobre la disposició del lligand. En aquest cas, ni tan sols l'anàlisi per ESI-MS, ha permès confirmar la formació de l'estequiometria esperada ([Pd(PhNS4)](ClO₄)₂), fent inviable la postulació d'un mode de coordinació.

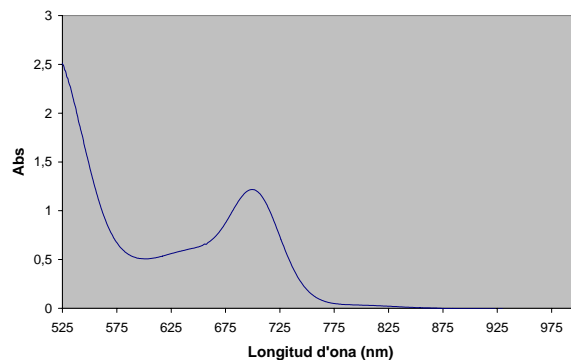
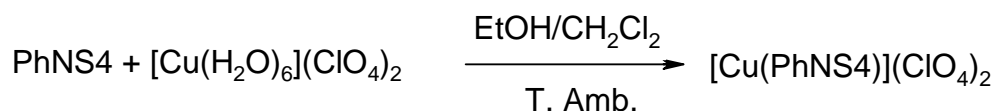


Figura III. 42. Espectre electrònic del complex.

6.3 Complexos de Cu(II)

6.3.1 Síntesi i caracterització del complex [CuPhNS4](ClO₄)₂

La reacció utilitzada per a la síntesi és anàloga a la realitzada per a l'obtenció del complex [CuPhNS3](ClO₄)₂:



El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color vermell fosc amb un rendiment del 43%. Les seves dissolucions en acetonitril evolucionen a curt termini degut a la reducció de Cu(II) a Cu(I) en aquest medi. Per contra el complex roman estable en nitrometà.

Els experiments de conductivitat realitzats en nitrometà s'ajusten a un electròlit 1:1 i suggereixen certa interacció entre el nucli de Cu(II) i un dels ions perclorat, possiblement similar a la observada en compostos similars tractats amb anterioritat en aquest treball.

L'espectre d'infraroig, a la vegada que confirma la presència del lligand, presenta una banda ampla i intensa sobre 1089 cm^{-1} corresponent a l'anió perclorat. Es tracta d'una banda simple i ample, fent possible certa interacció entre els ions perclorat i el nucli metàl·lic, tal i com indiquen les mesures de conductivitat.

Pel que fa a l'espectre electrònic en nitrometà del complex, podem veure com el complex presenta diverses bandes dins del rang típic de les transicions *d-d* presentades pels complexos de Cu(II) en un entorn pentacoordinat en forma de bipiràmide trigonal (BPT). Els complexos amb aquest entorn acostumen a produir bandes de transició *d-d* en els rangs 500-700 nm i 900-1000 nm.^{26,27}

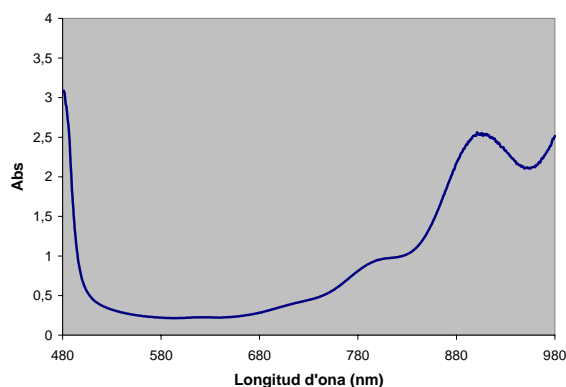


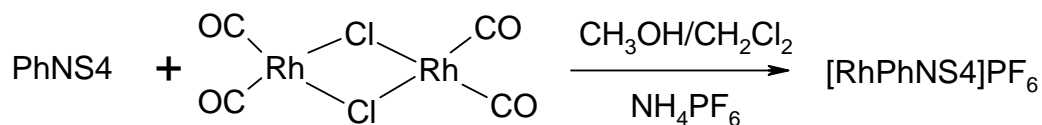
Figura III. 43. Espectre electrònic del complex.

Un cop més, el caràcter higroscòpic del complex produeix resultats incoherents amb la majoria de tècniques d'anàlisi utilitzades inclòs l'anàlisi per ESI-MS. Tot això fa inviàble la confirmació de cap estequiometria així com la postulació d'un mode de coordinació. No obstant, podem afirmar que existeixen dades suficients per afirmar que el nucli metàl·lic presenta una interacció considerable amb, al menys, un dels anions perclorat, donant lloc molt probablement a una coordinació pentacoordinada tipus bipiràmide trigonal.

6.4 Complexos de Rh(I)

6.4.1 Síntesi i caracterització del complex [RhPhNS4]PF₆

La reacció utilitzada per a la síntesi és anàloga a la realitzada per a l'obtenció dels complexos anteriors de Rh(I):



El complex s'obté directament del medi de reacció com un sòlid microcristal·lí de color carbassa amb un rendiment del 29%. L'anàlisi elemental i l'espectrometria de masses confirmen l'estequiometria [RhPhNS4]PF₆.

L'espectroscòpia d'infraroig va confirmar la presència del lligand i l'absència inesperada de lligand carbonil. L'esperat senyal en el rang 1950-2100 cm⁻¹ propi d'aquest tipus de compostos^{28,29} no va ser detectat, il·lustrant l'absència d'aquest lligand tal i com confirmaren la resta d'experiments. A l'espectre també podem observar una banda molt intensa a 844 cm⁻¹ corresponent a la vibració de l'enllaç P-F del grup hexafluorofosfat,⁶ confirmant a la vegada la seva presència.

Els experiments de conductivitat presentaren valors coherents amb una estequiometria 1:1.

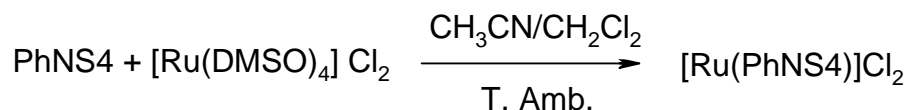
Els experiments de RMN realitzats mostraren espectres amb senyals molt dispersos i de baixa intensitat que impossibilitaven qualsevol tipus d'estudi o assignació.

Amb aquests resultats, tenint en compte que és molt probable que no tots els àtoms donadors del lligand interaccionin amb el nucli metàl·lic donant lloc, possiblement, a isòmers de coordinació a més dels corresponents isòmers conformacionals d'aquests, és difícil postular una disposició pel complex més enllà de la seva estequiometria.

6.5 Complexos de Ru(II)

6.5.1 Síntesi i caracterització del complex [RuPhNS4]Cl₂

La reacció assajada va ser:



El complex es va sintetitzar mitjançant la barreja d'una dissolució del lligand en clorur de metilè i una dissolució en acetonitril del complex de pal·ladi en relació molar 1:1. El complex s'obté com un sòlid microcristal·lí de color groc fosc amb un rendiment del 58%.

L'anàlisi elemental del producte i els experiments d'ESI-MS, són coherents amb l'estequiometria [Ru(PhNS4)]Cl₂.

Els espectres electrònics en acetonitril mostraren una banda de baixa intensitat a $\lambda = 595$ nm típica de compostos octaèdrics de Ru(II). De fet, aquesta banda no sempre es pot observar ja que moltes vegades queda solapada per les bandes de transferència de càrrega i se sap que la presència de lligands halur a l'esfera de coordinació del metall afavoreix la diferenciació d'aquesta banda.¹⁰

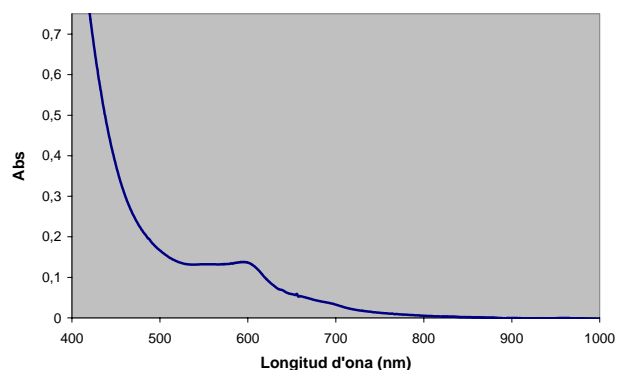
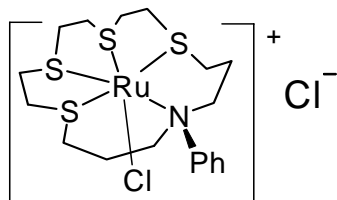


Figura III. 44. Espectre electrònic del complex.

La baixa solubilitat del complex ha impedit que els espectres enregistrats en acetonitril- d_3 per ^1H -RMN permetin realitzar una assignació més enllà de confirmar el diamagnetisme del producte i la presència de protons aromàtics i alifàtics.

Les mesures de conductivitat donen resultats coherents amb una estequiometria 1:1, d'aquesta manera diríem que la forma correcta d'escriure el complex és $[\text{RuPhNS4Cl}]\text{Cl}$.



Tenint en compte totes aquestes dades i les preferències geomètriques del Ru(II) es pot suggerir la següent estructura pel complex, sense entrar en detalls sobre els possibles conformòmers. L'estructura proposa un entorn octaèdric pel Ru(II) i una interacció amb els cinc àtoms donadors del lligand macrocíclic.

Figura III. 45. Estructura proposada pel complex.

7 Bibliografia

- ¹ Bradshaw, J. S.; Izatt, R. M.; Yan, Z. *Chem. Rev.*, **1994**, v. 94, p. 939.
- ² Murray, S. G.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.*, **1981**, v. 81, p. 365.
- ³ Galijasevic, S.; Krylova, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, p. 1577.
- ⁴ Abel, E. W.; Bhargava, S. K.; Orrell, K. G. *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, v. 32, p. 1.
- ⁵ Kerr, P. G.; Leung, P.; Wild, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, v. 109, p. 4321.
- ⁶ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4^a ed New York: John Wiley & Sons, **1986**. ISBN 0-471-19406-9.
- ⁷ Yokoyama, T.; Kitagawa, H.; Iwasawa, H.; Zenki, M. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, v. 253, p. 1.
- ⁸ Darensbourg, M. Y.; Font, I.; Mills, D.K.; Pala, M.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1992**, v. 31, p. 4965.
- ⁹ Kyba, E. P.; Davis, R. E. *Inorg. Chem.* **1987**, v. 26, p. 1647.
- ¹⁰ Lever, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam, Elsevier, **1986**, ISBN 0-444-42389-3.
- ¹¹ Lagowski, J.J. *Modern Inorganic Chemistry*, New York: Dekker. **1973**.
- ¹² Muñoz, J. A. *Síntesis y estudio complejante de nuevos ligandos acíclicos y macrocíclicos que incorporan fósforo como heteroátomo*. Tesi Doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona el **1996**.
- ¹³ Merriwether, L.S.; Leto, J.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, v. 83, p. 3182.
- ¹⁴ Escriche, L.; Muñoz, J. A.; Rosell, J.; Kivekäs, R.; Sillampää, R.; Casabó, J. *J. Inorg. Chem.* **1998**, v. 37, p. 4807.
- ¹⁵ Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, v. 81, p. 229.
- ¹⁶ Boeyens, J. C. A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, v. 39, p. 846.
- ¹⁷ Burfod, N. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, v. 112, p. 18
- ¹⁸ Addison, A. W.; Rao, T. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, p. 1349.
- ¹⁹ Brauer, D. J.; Dörrenbach, F.; Lebbe, T.; Stelzer, O. *Chem. Ber.* **1992**, v. 125, p. 1785.
- ²⁰ Gill, Naida S.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc., Abstracts*, **1959**, p. 3997.
- ²¹ Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, v. B58, p. 380.
- ²² Leung, P.; Liu, A.; Mok, K. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, p. 1277.

- ²³ Pla, M. "Síntesi i caracterització de macrocicles amb funcionalitzacions alifàtiques i electroquímicament actives". Tesi doctoral presentada a la Universitat Autònoma de Barcelona el **2004**.
- ²⁴ Kaden, T. A.; Siegfried, L. *Helve. Chim. Acta.* **1984**, v. 67(1), n. 4, p. 29.
- ²⁵ Atkinson, N.; Blake, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, p. 2933.
- ²⁶ Sutton, D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*. Londres: McGraw-Hill, **1968**.
- ²⁷ Porfield, P. W. R.; Ceccarelli, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, v. 107, p. 2399.
- ²⁸ Bassetti, M., Capone, A., Mastrofrancesco, L., Salamone, M. *Organometallics* **2003**, v. 22(12), p. 2535.
- ²⁹ Clerc, T.; Pretsch, E.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*, Traducció de la 3^a ed. alemana, Barcelona: Springer-Verlag Ibérica. **1998**. ISBN 84-07-00501-0.
- ³⁰ Conradie, J.; Lamprecht, G. J.; Otto, S.; Swarts, Jannie C. *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, v. 328, p. 191.
- ³¹ Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry, a comprehensive text*. 3a Ed., New York: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc., **1971**, ISBN 0-471-17560-9.
- ³² Helps, I. M.; Matthes, K. E.; Parker, D.; Ferguson, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, v. 5, p. 915.
- ³³ Parker, D.; Lehn, J. M.; Rimmer, J. *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, **1985**, v. 7, p. 1517.
- ³⁴ Constable, E. C.; King, A. C.; Raithby, P. R. *Polyhedron*, **1998**, v. 17(23-24), p. 4275.
- ³⁵ Carroy, A.; Lehn, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, v. 16, p. 1232.
- ³⁶ Wikinson, G., Ed. in chief, *Comprehensive Coordination Chemistry*, v.4, **1987**, Pergamon Press.
- ³⁷ Elschenbroich, Ch., Salzer, A. *Organometallics*, 2a ed., **1992**, Weinheim, Ed. VCH.
- ³⁸ Chak, B.; McAuley, A.; Whitcombe, T. W. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, v. 246(1-2), p.349.

CAPÍTOL IV:

ESTUDI PER ESI-MS DELS COMPOSTOS SINTETITZATS

SUMARI

1	Espectrometria de Masses	141
1.1	<i>Introducció</i>	<i>141</i>
1.2	<i>L'espectròmetre de masses. Fonaments</i>	<i>142</i>
1.3	<i>L'espectrometria de masses amb ionització per electrosprai</i>	<i>142</i>
2	L'Espectrometria de Masses aplicada a compostos inorgànics	147
3	L'Espectrometria de Masses en aquest treball	148
3.1	<i>Lligands macrocíclics</i>	<i>149</i>
3.2	<i>Complexos de Cu(II)</i>	<i>150</i>
3.3	<i>Complexos de Pd(II).....</i>	<i>155</i>
3.4	<i>Complexos de Ni(II)</i>	<i>157</i>
3.5	<i>Complexos de Rh(I) i Rh(III).....</i>	<i>159</i>
4	Bibliografia	166

1 Espectrometria de Masses

1.1 Introducció

L'Espectrometria de Masses (MS) és, sense dubte, una de les tècniques analítiques més utilitzades en elucidació estructural.¹ El primer espectròmetre de masses va ser desenvolupat per J.J. Thompson el 1912 per demostrar l'existència d'isòtops estables.² Tots els espectròmetres de masses utilitzen un camp magnètic i/o elèctric per a ionitzar substàncies (si no ho estan prèviament) i mesurar separatament aquests ions segons la seva relació massa-càrrega (m/z), on m és la massa de l'ió en unitats de massa atòmica (u.m.a.) i z es el valor de la càrrega.³ La determinació del pes molecular mitjançant espectrometria de masses pot ser molt exacta i precisa, i a més, pot donar informacions clau relacionades amb l'estructura, composició i puresa de les espècies químiques analitzades.⁴

Aquesta tècnica destaca per les següents propietats:

- Capacitat d'identificació: Pot identificar qualitativament i de manera inequívoca, quasi tot tipus de substàncies, des d'àtoms o compostos simples fins a substàncies molt complexes i làbils, com poden ser biopolímers d'elevat pes molecular.
- Anàlisi qualitatiu i quantitatiu: pot identificar i quantificar una substància analitzada així com proporcionar informació sobre la seva concentració.
- Capacitat per analitzar barreges complexes: pot identificar una determinada substància fins i tot en presència d'altres de composició similar.
- Gran sensibilitat: pot detectar fins a límits de ppq (parts per quadrilló) de pràcticament qualsevol element amb certes tècniques (ICP-MS).
- Caràcter universal i específic: pot analitzar barreges de substàncies sòlides, líquides o gasoses.
- Aporta informació estructural: permet extreure informació d'aquest tipus sobre la substància analitzada.
- Aporta informació isotòpica: permet extreure informació d'aquest tipus sobre l'analit. Es pot aplicar a estudis isotòpics d'isòtops estables o radiogènics.
- Velocitat: es tracta d'una tècnica molt ràpida, pot registrar un espectre en dècimes de segon. Per això es pot fer servir com a detector de sistemes cromatogràfics i per monitoritzar processos, donant informació en temps real.

Malgrat això i fins no fa gaire temps, l'espectrometria de masses ha estat considerada una tècnica difícil, complexa i, en molts casos, quasi misteriosa. Avui en dia és una tècnica instrumental molt evolucionada, automatitzada i estesa, fins al punt que és un element habitual del control de molts processos industrials.

1.2 L'espectròmetre de masses. Fonaments

Si intentem imaginar el recorregut que fa una mostra dins l'espectròmetre de masses podrem observar les diferents etapes del procés d'obtenció de l'espectre:

- **ENTRADA** o **EMISSOR**: La introducció de la mostra es pot realitzar de diferents formes, depenent de l'estat de la matèria en què es trobi la mostra. Quan la mostra és una dissolució, l'entrada es durà a terme mitjançant un capil·lar calent. Aquest capil·lar sol estar molt calent per evitar la condensació de la fracció menys volàtil de la mostra, sol ser inert i acostuma a estar fet de vidre o de metall. En el disseny d'aquests dispositius es tracta d'evitar al màxim la discriminació, ja que tenen tendència a deixar passar en major proporció les espècies de menor pes molecular.
- **IONITZACIÓ**: La zona de l'espectròmetre on es realitza l'entrada i la ionització de la mostra es denomina font d'ionització o font d'ions.
- **ACCELERACIÓ**: Un cop ionitzades les molècules, s'acceleren mitjançant camps elèctrics i/o magnètics. La velocitat i trajectòria adquirida per l'ió dependrà de la seva relació m/z .
- **ANÀLISI**: Els ions seguiran certa trajectòria, la qual serà desviada per camps elèctrics o magnètics situats en l'analitzador. Cada ió patirà una desviació diferent depenent de la seva massa o velocitat. Així els ions seran transportats selectivament fins al detector.
- **DETECCIÓ**: la detecció dels ions formats a partir de les molècules de la mostra, suposant que es tracti d'una substància pura, produeix l'espectre de masses d'aquesta molècula.

1.3 L'espectrometria de masses amb ionització per electrosprai

Fins fa una dècada, només molècules volàtils i de baix pes molecular es podien analitzar per mètodes convencional d'espectrometria de masses. La majoria de les espècies més grans simplement no podien ser portades a la fase gasosa sense una substancial degradació o fragmentació. Des que Fenn i col·laboradors⁵ varen introduir la ionització per electrosprai (ESI) acoblada a un espectròmetre de masses (MS) com una tècnica analítica viable, el camp de l'anàlisi per espectrometria de masses per molècules de gran pes molecular ha experimentat un creixement espectacular, sobretot en l'anàlisi de biomolècules.⁶

Una de les característiques del funcionament de la tècnica ESI i que la distingeix de la resta de tècniques d'ionització es troba en el fet que, en general, promou la localització de múltiples càrregues

en analits de massa molt gran. A més, la quantitat de càrregues augmenta quasi proporcionalment a la massa d'aquestes molècules. L'espectrometria de masses amb ionització per electrospai (ESI-MS) s'ha utilitzat per estudiar un rang molt ampli de compostos inclosos complexos inorgànics de metalls de transició.⁷

Dins de l'electrospai, degut a la presència de forts camps elèctrics es forma un aerosol de microgotes carregades. Des que Zeleny i col·laboradors⁸ van publicar aquest procés fa quasi noranta anys, se li han trobat moltes aplicacions en sistemes de pintura electrostàtica, atomització de combustibles en sistemes de combustió, propulsió de coets, obtenció de productes farmacèutics i, sobretot, en ionització per electrospai.

1.3.1 Funcionament de l'espectròmetre ESI-MS

La representació genèrica d'una font d'electrospai es mostra en la Figura IV. 1.

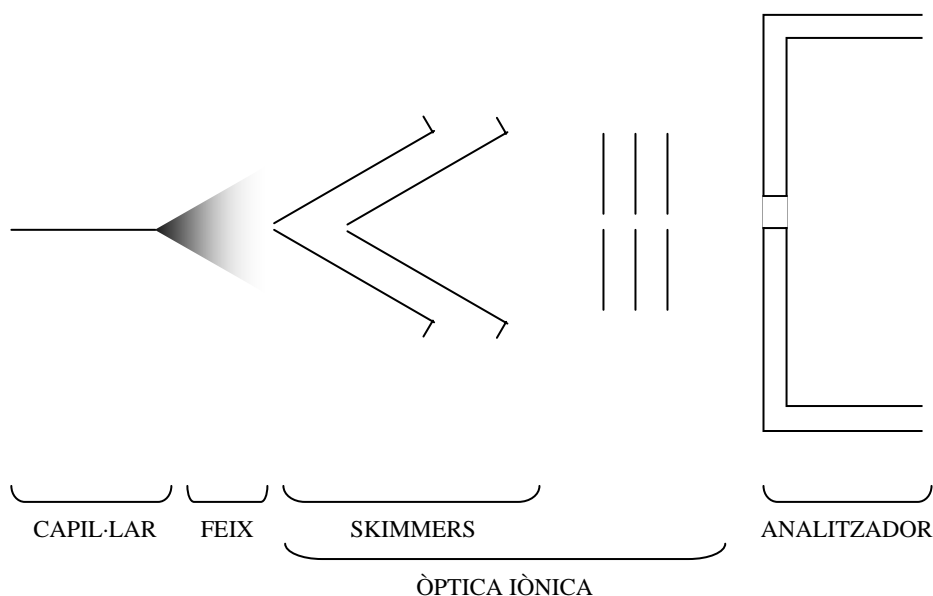


Figura IV. 1. Representació esquemàtica d'un ESI-MS genèric.

La ionització per electrospai és una tècnica d'ionització a pressió atmosfèrica (API), que requereix la introducció d'un pols de mostra a analitzar en presència d'un camp elèctric molt fort.

La solució que conté l'analit es fa passar pel capil·lar i es nebulitza donant lloc al feix d'electrospai. Aquest feix està format per microgotes carregades que tenen una relació càrrega-volum que s'aproxima al límit màxim de l'estabilitat física d'aquestes gotes. Aquest límit màxim s'assoleix quan la densitat de càrrega a la superfície de la gota sobrepassa la tensió superficial del líquid.⁹

Aquest capil·lar de vidre o metall suporta una diferència de potencial de entre 1 i 5 kV, que serà negativa pels anions i positiva pels cations. Se sap que la ionització està forçada per la descàrrega de les microgotes a nivell molecular que a la vegada és essencial per l'obtenció d'espectres de bona qualitat. Tot i que en l'esquema apareix el capil·lar en paral·lel, durant els últims anys s'han optimitzat els sistemes d'anàlisi col·locant aquest capil·lar en posició ortogonal al posterior camí dels ions, ja que s'ha comprovat que aquesta modificació produeix una primera separació dels ions a analitzar i d'altres productes, majoritàriament provinents del dissolvent de la mostra. Aquesta millora facilita en gran mesura la netedat dels espectres obtinguts i la necessitat d'un menor manteniment de l'aparell.

Més endavant en el camí del feix, aquest passa per un o més *skimmers* amb forma cònica que transmeten la major quantitat possible d'ions a les diferents cambres del recorregut que cada cop tenen una pressió més baixa.

Durant aquesta part del recorregut, els ions poden escalfar-se gràcies a les col·lisions energètiques amb molècules de gas que també poden ajudar a la descàrrega dels ions. Quan les condicions són idònies, la fragmentació també succeirà durant aquesta part del procés.

La següent part del recorregut ens porta a la segona part de l'òptica iònica, on una sèrie de lents i quadrupols i/o octopols completaran el procés de guiar i focalitzar el feix d'ions fins l'analitzador. Només certs ions amb una relació càrrega-massa determinada (m/z) passaran per aquesta zona. Els ions que tinguin una m/z fora d'aquest rang descriuran una trajectòria inestable i xocaran contra els elèctrodes, tal i com es pot observar a la Figura IV. 2.

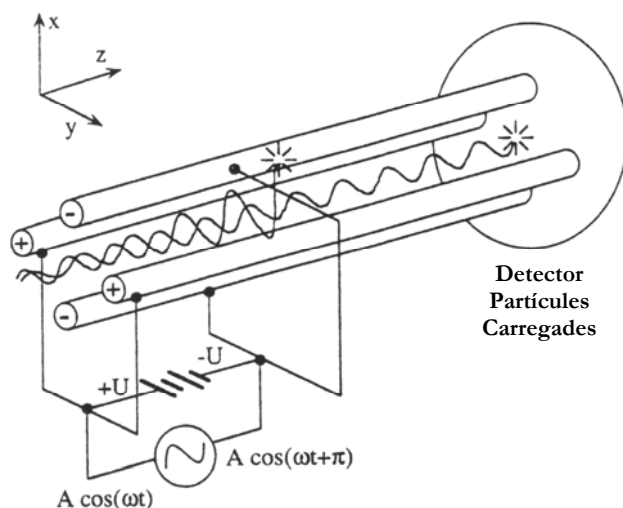


Figura IV. 2. Representació esquemàtica de la trajectòria descrita pels ions dins d'un quadrupol genèric.

Cal esmentar que els avanços tecnològics fan que sigui possible trobar un ampli ventall de combinacions de diferents elements dins l'òptica iònica. Molts aparells presenten només skimmers, d'altres presenten octopols i col·limadors i no quadrupols, fins i tot en algun cas no presenten ni quadrupols ni octopols ja que estan a l'analitzador. En definitiva, l'òptica iònica presenta elements per guiar i focalitzar els ions fins l'analitzador.

Finalment, els ions arriben a l'analitzador, que pot ser de diferents tipus (IT, TOF, QQQ, quadrupol, etc.). Els senyals produïts pels ions s'amplificaran i es traduiran en un espectre del seu valor m/z en dependència de l'abundància relativa de cada ió.

1.3.2 Formació dels ions i interpretació dels espectres

La ionització es produeix un cop creades les càrregues. Es poden crear doncs, ions positius i negatius:

Electrosprai d'ions positius:

Dins aquesta modalitat d'electrosprai es poden donar dos tipus d'ionització:

- Cationització directa: es produeix per addició d'un catió a l'analit, essent el cas més habitual la cationització per protonació directa (transferència protònica). Aquest procés pot tenir lloc en la solució o en les microgotes produïdes per la font d'electrosprai.

Si ens centrem en el cas de la transferència protònica per simplificar l'explicació, veurem com els pics individuals es poden expressar com a $(M + H)^+$ on M és la massa molecular. La massa de l'ió (m_i) es pot deduir fàcilment a partir de la mesura de m/z i de la càrrega calculada (z) amb la següent fórmula:

$$m_i = m / z \times z$$

Si l'analit té més d'un nucli bàsic també es podran formar ions multicarregats $(M+nH)^{n+}$ on M és la massa molecular i n és el nombre de protons adjunts.

Les molècules petites acostumen a tenir un ió predominant, en canvi en molècules molt grans és més habitual la formació de diferents ions per una mateixa m_i . D'aquesta possibilitat se'n deriva fàcilment la idea de què el control del pH de la solució de l'analit pot tenir un efecte molt important sobre l'eficiència de la ionització i la distribució dels estats carregats dels ions de l'analit. Com a conseqüència, la utilització de solucions tampó o àcids per controlar el pH i la formació d'ions és habitual. Cal destacar que la majoria d'agents tampó són poc volàtils i poden arribar a obturar el capil·lar de la font d'ionització o el camí cap a l'analitzador. Els agents tampó més utilitzats són l'àcid fòrmic, l'àcid acètic i les seves respectives sals amòniques.

En qualsevol cas, l'ambient extremadament àcid produït durant l'evaporació de la solució a la font d'ions pot protonar les espècies presents a la dissolució. S'ha comprovat que aquest medi àcid pot protonar fins i tot alcohols.

- Oxidació o Reducció electroquímica: es poden formar ions per processos electroquímics en la formació de l'electrosprai. Aquests processos són més evidents quan l'analit no es protona fàcilment.

Gràcies a la protonació directa o a processos electroquímics, la majoria de compostos es poden analitzar per ESI-MS.

Pel que fa a productes catiónics, es pot detectar la presència del catió sense que hagi de ser protonat. En aquest cas la massa del catió es deduirà directament de l'espectre.

Electrosprai d'ions negatius:

Dins aquesta modalitat d'electrosprai es poden analitzar compostos aniònics i/o àcids.

Pel que fa a compostos neutres, anàlogament al que succeeix en l'electrosprai d'ions positius, es detectaran ions formats per desprotonació de l'analit. Els pics individuals es poden expressar com a $(M - nH)^{n-}$ on m és la massa molecular i n es el nombre de protons perduts.

La massa de l'ió (m_i) es pot deduir fàcilment a partir de la mesura de m/z i de la càrrega calculada (z) amb la següent fórmula:

$$m_i = m / z \times z$$

En aquest cas el valor de z serà utilitzar en valor absolut.

Pel que fa a productes aniònics, es pot detectar la presència de l'anió sense que hagi de ser desprotonat i la massa de l'anió es deduirà directament de l'espectre.

Finalment, caldria remarcar que, tot i que l'electrosprai és una tècnica d'ionització tova, habitualment es produeix la fragmentació de l'analit portant a la detecció d'ions amb m_i inferior a la del ió molecular. Cal recordar la tendència d'aquests fragments a ser neutres¹⁰ per a produir un nou ió detectable. També es pot produir la formació d'adductes entre un ió i algun fragment després o fins i tot entre diferents fragments. Tampoc es pot oblidar que, d'altres vegades es produeixen adductes amb molècules de dissolvent.

Distribució isotòpica dels ions:

Degut a l'existència de diferents isòtops estables per a un gran nombre d'àtoms (Taula IV. 1), els senyals corresponents a cada ió acostumen a aparèixer com a grups de senyals, moltes vegades anomenats *clusters*. Així, es diu que cadascun dels senyals acostuma a tenir una determinada distribució isotòpica que és característica i dona molta informació estructural sobre els àtoms que formen la molècula. Aquesta distribució isotòpica depèn de l'abundància relativa dels isòtops i pot ser poc significativa per compostos formats per àtoms de carboni i hidrogen però pot arribar a ser molt complexa i clarificadora quan es vol identificar ions que tenen en la seva composició metalls de transició o halògens entre d'altres.

ELEMENT	PES RELATIU DELS ISÒTOPS ESTABLES
HIDROGEN	^1H (99.985%) ^2H (0.015%)
BOR	^{10}B (18.98%) ^{11}B (81.02%)
CARBONI	^{12}C (98.892%) ^{13}C (1.108%)
NITROGEN	^{14}N (99.635%) ^{15}N (0.365%)
OXIGEN	^{16}O (99.759%) ^{17}O (0.037%) ^{18}O (0.204%)
SOFRE	^{32}S (95.02%) ^{33}S (0.76%) ^{34}S (4.22%)
FERRO	^{54}Fe (5.90%) ^{56}Fe (91.52%) ^{57}Fe (2.25%) ^{58}Fe (0.33%)
COURE	^{63}Cu (69.09%) ^{65}Cu (30.91%)
PLATÍ	^{192}Pt (0.8%) ^{194}Pt (32.8%) ^{195}Pt (33.7%) ^{196}Pt (25.4%) ^{198}Pt (7.2%)
CLOR	^{35}Cl (75.77%) ^{37}Cl (24.23)
BROM	^{79}Br (50.5%) ^{81}Br (49.5%)

Taula IV. 1. Pes relatiu (en %) dels isòtops estables d'alguns elements^{11,12}.

2 L'Espectrometria de Masses aplicada a compostos inorgànics

L'espectrometria de masses ha esdevingut important, al llarg dels anys, tant per obtenir pesos moleculars com per obtenir informació estructural de substàncies químiques, fins i tot de molècules molt grans que no eren accessibles amb les anterior tècniques d'espectrometria de masses. A començaments dels anys vuitanta, la tècnica coneguda com a FAB (Fast Atom Bombardment) va estendre amb èxit l'espectrometria de masses a moltes espècies inorgàniques amb massa més gran de

4000 u.m.a.. Aquesta tècnica però, no acostumava a donar bons resultats amb substàncies sensibles a l'aire o a la humitat. L'espectrometria de masses amb ionització per electrospai proporciona la flexibilitat necessària per a poder analitzar aquest tipus de productes.¹² Aquesta tècnica es pot aplicar a un ampli rang de dissolvents, des dels més polars com aigua i DMF als menys polars com èter dietílic o diclorometà. 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. La tècnica ESI-MS evita, en molts casos, aquests problemes portant els analits ionitzats a la fase gasosa sense produir la seva descomposició.

Un gran 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, això assegura un grau de fragmentació baix. En la majoria dels casos és possible observar intactes els ions de les molècules corresponents a l'analit o molt poc fragmentats, facilitant molt la interpretació dels espectres obtinguts.

Així doncs, la tècnica ESI-MS es pot utilitzar com a sistema d'anàlisi rutinari per obtenir informació sobre el pes molecular de molècules poc volàtils o coordinativament làbils per efecte de la temperatura. La determinació de la massa de les espècies iòniques està molt relacionada amb l'existència de diferents isòtops per un mateix element. En el cas dels compostos orgànics o bioinorgànics que contenen bàsicament àtoms de C, H, N i O, requereixen moltes vegades de l'anàlisi derivat de la dissociació per col·lisió induïda (CID) per poder extreure informació estructural.¹³ 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 compostos inorgànics. Degut a això en compostos inorgànics, normalment, és suficient observar la posició del senyal corresponent a una espècie iònica i la seva distribució isotòpica per conèixer la seva identitat.

De fet, si comparem la tècnica ESI-MS amb altres tècniques d'espectrometria de masses, podem concloure que aquesta és la millor eina per generar els ions moleculars de complexos organometàl·lics amb lligands orgànics sense fragmentació ni degradació.¹⁴

Una estratègia general, en l'anàlisi de compostos iònics desconeguts consisteix en la detecció i deducció dels pesos moleculars del catió i de l'anió del compost. La tècnica ESI-MS permet fer aquesta determinació en el mateix experiment en qüestió de minuts.

3 L'Espectrometria de Masses en aquest treball

Durant el decurs d'aquest treball s'ha utilitzat l'espectrometria de masses amb ionització per electrospai com a tècnica analítica habitual en la caracterització de la majoria dels compostos sintetitzats. Aquesta tècnica ha superat moltes vegades en grau d'utilitat a d'altres tècniques d'anàlisi més clàssiques durant algunes de les caracteritzacions de productes.

En aquest apartat es vol recollir la problemàtica derivada de l'estudi per espectrometria de masses de certs compostos sintetitzats en aquest treball. Aquest interès ens han permès extreure conclusions i en d'altres ens ha dut únicament a justificar els resultats obtinguts, per adequar-los als resultats esperats.

3.1 Lligands macrocíclics

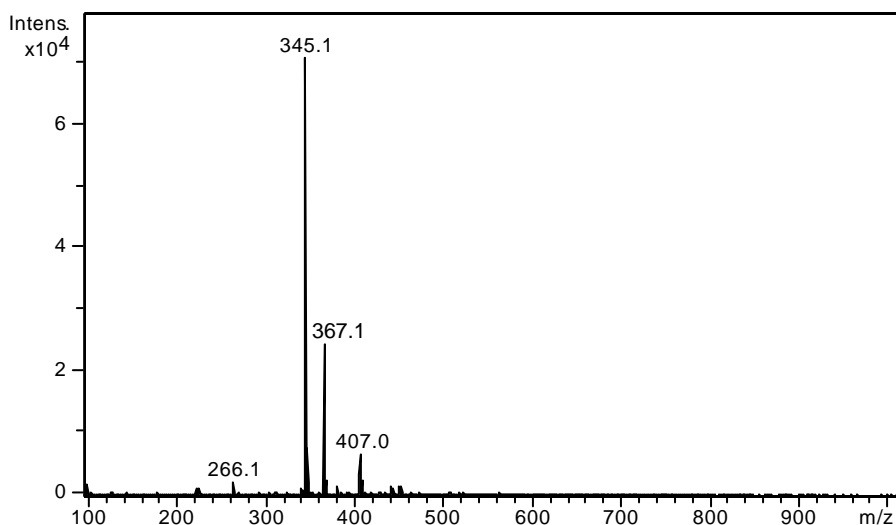
En general, els compostos macrocíclics presenten un espectre de masses (m/z) que s'ajusta als trets habituals per un espectre d'un compost orgànic. La neutralitat de les molècules juntament amb la presència d'un o més nuclis bàsics permet la formació d'ions monocarregats mitjançant protonació directa. D'aquesta manera per a tots els compostos s'ha pogut observar la presència de l'ió $[M+H]^+$ tal i com es pot veure a la Taula IV. 2.

Macrocicle	Massa monoisotòpica	Distribució isotòpica del pic molecular
PyNPS2	361.11 g/mol	362.1(100), 363.1(23), 364.1(11)
Ph2NPS2	403.19 g/mol	404.1(70), 405.1(18), 406.1(7)
PyN2S2	344.14 g/mol	345.1(100), 346.1(22), 347.1(11)
PhNS3	327.11 g/mol	328.1(100), 329.1(20), 330.1(17), 331.1(4)
PhNS4	387.12 g/mol	388.0(100), 389.0(22), 390.0(20), 391.0(4), 392.0(2)

Taula IV. 2. Anàlisi per ESI(+)-MS(IT) dels macrocicles.

A la Taula IV. 2 es pot observar com la distribució isotòpica varia en funció del nombre d'àtoms amb isòtops estables presents a la molècula. Així, el pic molecular que presenta més senyals en la distribució isotòpica és el macrocicle PhNS4 degut a la presència, entre d'altres, de quatre àtoms de sofre.

Per altra banda, cal esmentar que en l'anàlisi de compostos orgànics neutres és habitual observar la protonació directa dels analits com en els casos anteriors, però també és habitual trobar senyals derivats de la cationització mitjançant l'addició d'altres cations presents al medi polar. La formació d'aquests adductes comporten normalment interaccions de tipus iònic o de pont d'hidrogen.¹⁵ És el cas del catió Na^+ que moltes vegades produeix l'aparició de senyals corresponents als cations $[M+Na]^+$.^{16,17,18} Aquests ions Na^+ es poden trobar a la mostra i/o al medi procedents de diferents orígens i cal considerar-los impureses ubíquies en el mètode d'anàlisi. La font més habitual de cations Na^+ sembla ser l'elevat nombre de components de vidre que manipulen la mostra abans de l'anàlisi i durant el decurs d'aquest. Com a exemple es mostra a l'Espectre IV. 1, corresponent al lligand PyN2S2 en acetonitril, on es pot observar la presència del catió $[M+H]^+$ a $m/z = 345.1$ i la presència del catió $[M+Na]^+$ a $m/z = 367.1$



Espectre IV. 1. Espectre ESI(+)-MS(IT) del lligand PyN2S2.

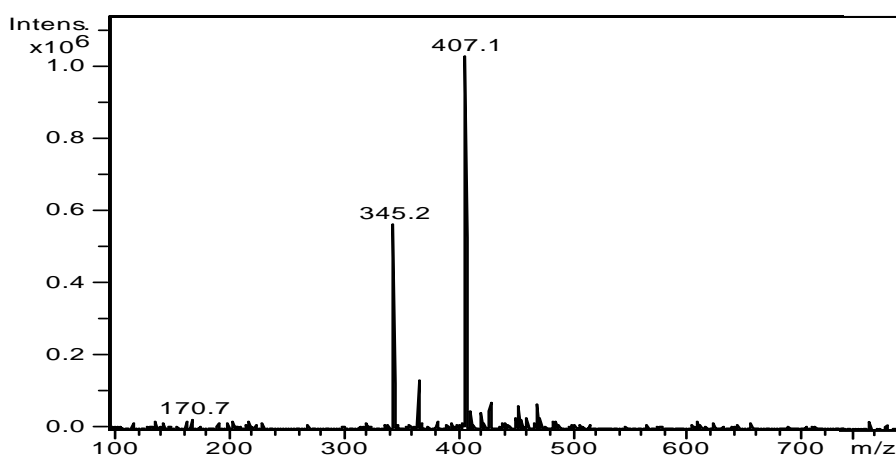
Per últim cal recordar que en aquest tipus d'anàlisi, tot i ser una tècnica poc agressiva, hi ha cert grau de fragmentació de l'anàlit. Aquests fragments poden arribar a produir-se en forma de cations que al mateix temps poden addicionar-se a altres molècules d'anàlit per donar lloc a nous cations amb una relació m/z superior. Per altra banda, la producció de fragments neutres que s'addicionen igualment a compostos catiónics produiria nous cations, essent aquesta la possibilitat més habitual degut a la tendència a produir fragments neutres. Durant l'anàlisi, mitjançant la variació de certs paràmetres, s'intenta minimitzar l'aparició d'aquests senyals però no sempre és possible evitar-ho, donant lloc, de vegades, a pics de difícil assignació.

3.2 Complexos de Cu(II)

Durant el decurs d'aquest treball s'han pogut observar les diferents peculiaritats associades a l'anàlisi de complexos de Cu(II) amb aquesta tècnica.

Complex [CuPyN2S2](ClO₄)₂

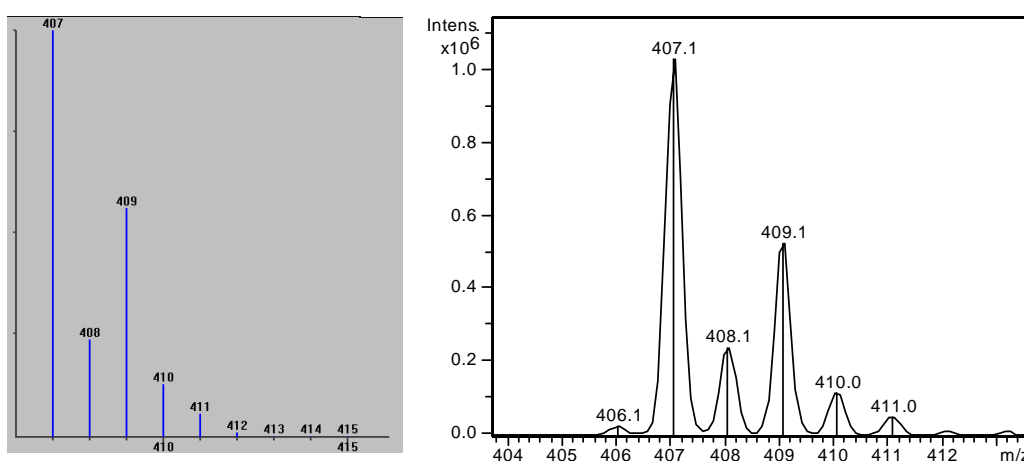
El primer cas interessant es va trobar en analitzar el complex [CuPyN2S2](ClO₄)₂. En l'Espectre IV. 2 es pot observar el resultat de la seva anàlisi realitzada en metanol:



Espectre IV. 2. Espectre ESI(+)-MS(IT) del complex $[\text{CuPyN}_2\text{S}_2](\text{ClO}_4)_2$.

Com es pot observar, apareixen dos senyals majoritaris de gran intensitat. El primer d'ells, a $m/z = 345.2$, es correspon amb l'ió $[\text{M}+\text{H}]^+$ del lligand PyN_2S_2 lliure. Aquest fet és habitual en l'anàlisi de complexos i moltes vegades ajuda a corroborar la presència del lligand en el complex.

El segon senyal, a $m/z = 407.1$, no es corresponia inicialment a cap senyal esperat. Per una banda, degut a la agressivitat de la tècnica, s'esperaria l'aparició del senyal corresponent al catió monovalent $[\text{CuPyN}_2\text{S}_2(\text{ClO}_4)]^+$ amb un valor $m/z = 506$. Aquest senyal no es detecta a l'anàlisi. Per altra banda, també es podria esperar un senyal corresponent al catió $[\text{CuPyN}_2\text{S}_2]^{2+}$, amb massa 407 u.m.a., que hauria d'aparèixer a $m/z = 203.5$, aquest senyal tampoc es va observar. Si bé estudiant el valor de m/z d'aquest pic experimental ($m/z=407$) no es podia concloure la seva identitat, la distribució isotòpica (Espectre IV. 3) s'adequava a la del pic molecular esperat per l'ió $[\text{CuPyN}_2\text{S}_2]^+$ del complex. Així doncs podem observar com la distribució isotòpica d'aquest senyal és idèntica a l'esperada pel complex amb Cu(I) .



Espectre IV. 3. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{CuPyN}_2\text{S}_2]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

La caracterització del producte en fase sòlida va posar de manifest que es tractava d'un complex de Cu(II) i tant l'anàlisi elemental com la resolució per raigs X de la seva estructura cristal·lina va mostrar la presència de dues molècules de perclorat com a contraions de manera pràcticament irrefutable.

Així doncs, per justificar la presència d'aquest senyal a $m/z = 407$ caldria concloure que s'ha produït una reducció electroquímica del Cu(II) a Cu(I). Durant els últims anys, molts grups de recerca han observat fenòmens semblants en l'anàlisi per ESI-MS de diferents complexos metàl·lics. De fet, el Cu és un dels metalls més estudiats en aquest tipus de fenòmens, degut a la ben coneguda accessibilitat als seus diferents estats d'oxidació.

Segons les referències bibliogràfiques, tot apunta a que la reducció es produeix en el sinus de l'electrosprai. Aquest fenomen ja havia estat observat en ESI-MS en mode negatiu. En el mode positiu,^{19,20} els estudis no han estat tant extensos fins el moment i es treballa sobre dos mecanismes possibles:

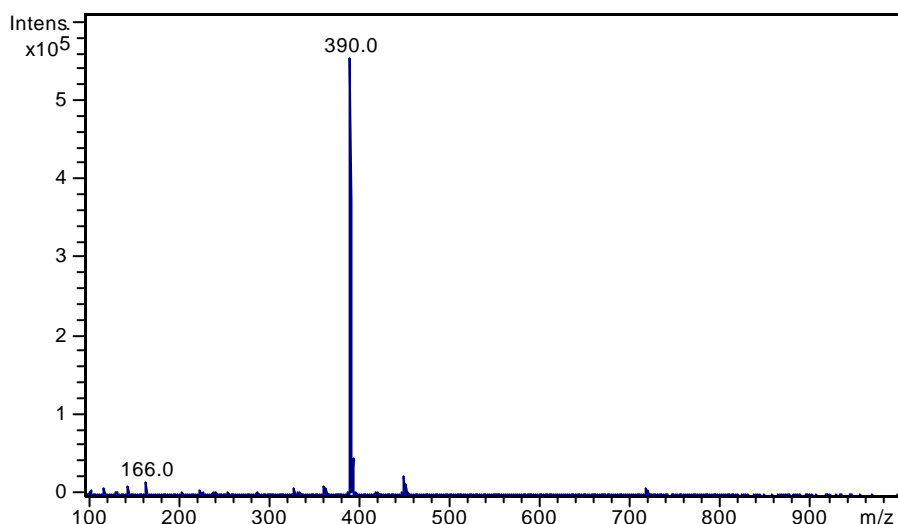
Mecanisme d'esfera interna: en el qual, es produiria una transferència electrònica entre el lligand i el metall. Aquest tipus de mecanisme sembla ser més factible per a lligands macromoleculars (sobretot proteïnes) on la deslocalització de càrregues està més estabilitzada.

Mecanisme d'esfera externa: en el qual, es produiria la captura d'un electró del medi per part del nucli metàl·lic. La gran diferència de potencial creada entre diferents punts del recorregut de la mostra fa plausible una relativament elevada quantitat d'electrons que viatgen a contracorrent i que poden reduir els ions formats.

Tenint en compte el pes molecular del lligand semblaria lògic pensar en un mecanisme d'esfera externa pel nostre cas tot i que una afirmació definitiva seria massa agosarada. Així doncs, la detecció de l'ió $[\text{CuPyN2S2}]^+$ es deu a una reducció de l'ió $[\text{CuPyN2S2}]^{2+}$ en el sinus de l'electrosprai.

Complex [CuNS3](ClO₄)₂

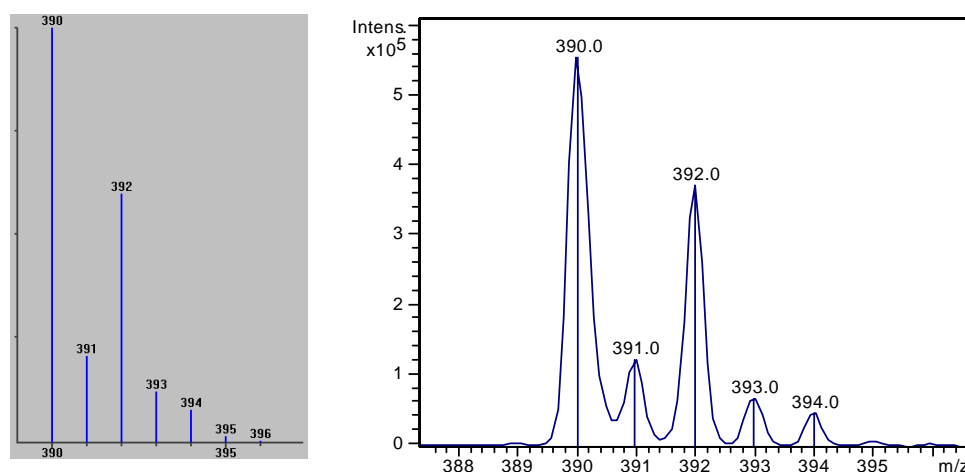
Un altre cas interessant es va trobar en el ESI-MS del complex $[\text{CuNS3}](\text{ClO}_4)_2$ en metanol (Espectre IV. 4).



Espectre IV. 4. Espectre ESI(+)-MS(IT) del complex $[\text{CuPhNS3}](\text{ClO}_4)_2$.

Aquest producte que ja va ser caracteritzat en estat sòlid per d'altres tècniques, presenta en dissolució un color verd intens habitual en compostos de Cu(II).²¹

Com es pot observar, apareix un únic senyal majoritari. Al igual que en el cas del complex $[\text{CuPyN2S2}](\text{ClO}_4)_2$, s'esperava l'aparició del senyal corresponent al catió monovalent $[\text{CuPhNS3}(\text{ClO}_4)]^+$ amb un valor $m/z = 489$ o bé el senyal corresponent al catió $[\text{CuPhNS3}]^{2+}$, amb massa 390 u.m.a., que hauria d'aparèixer a $m/z = 195$. Cap d'aquests senyals apareix a l'espectre. Per contra s'observa l'aparició del senyal corresponent al catió $[\text{CuPhNS3}]^+$, la distribució isotòpica simulada del qual es correspon amb la del senyal experimental (Espectre IV. 5).

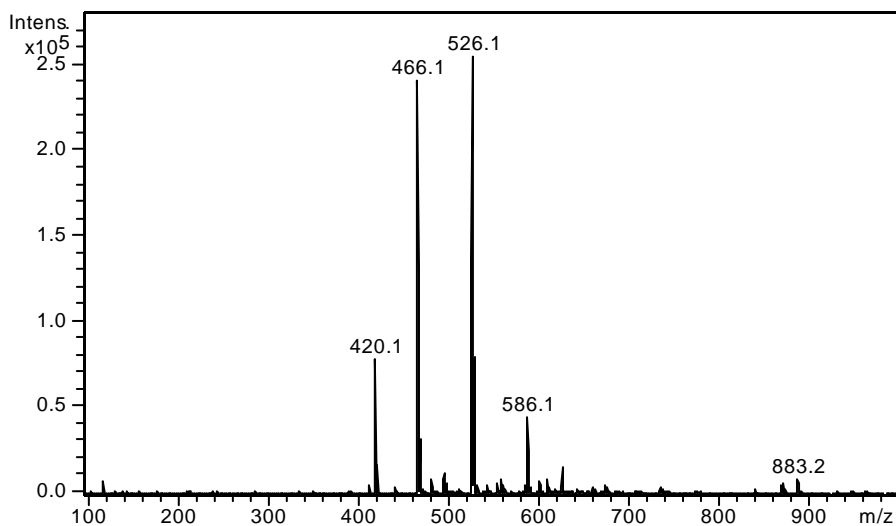


Espectre IV. 5. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{CuPhNS3}]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

Així doncs, al igual que en cas anterior, hem assistit a la reducció del Cu(II) a Cu(I) en el sinus de l'electrosprai.

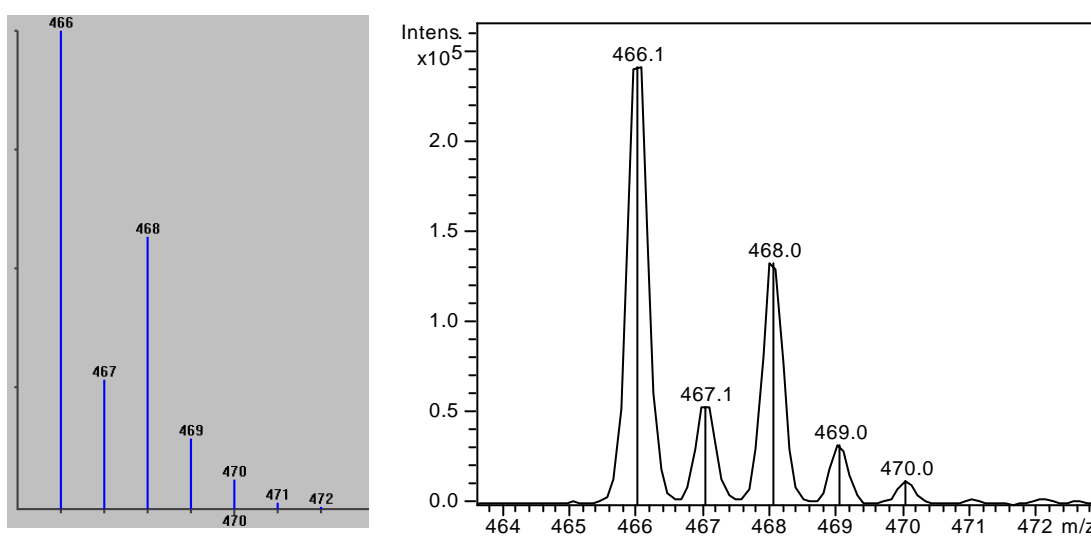
Complex $[\text{CuPh}_2\text{NPS2}](\text{ClO}_4)_2$

Un altre exemple d'aquest tipus d'anàlisi es va trobar en analitzar el complex $[\text{CuPh}_2\text{NPS2}](\text{ClO}_4)_2$. En l'Espectre IV. 6 es pot observar el resultat de la seva anàlisi realitzada en metanol:



Espectre IV. 6. Espectre ESI(+)-MS(IT) del complex $[\text{CuPh}_2\text{NPS2}](\text{ClO}_4)_2$.

Com es pot observar a l'Espectre IV. 6 apareixen dos senyals majoritaris. El primer d'ells, a $m/z = 466.1$, es correspon amb l'ió $[\text{CuPh}_2\text{NPS2}]^+$ la presència del qual es justifica d'igual manera que en els casos anteriors. A l'espectre següent es pot observar com la distribució isotòpica del senyal és substancialment igual a la de la simulació per l'ió $[\text{CuPh}_2\text{NPS2}]^+$.



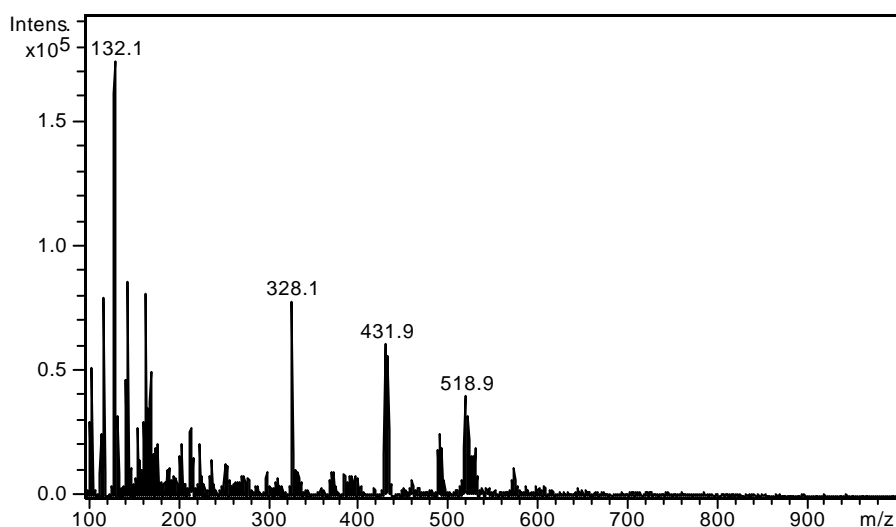
Espectre IV. 7. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{CuPh}_2\text{NPS2}]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

El segon senyal, a $m/z = 526.1$, no es corresponia inicialment amb cap senyal esperat. D'entrada, l'aparició d'aquest senyal fa pensar en l'addició d'algun fragment. Si es mira detingudament la diferència de pes entre els dos pics (60 u.m.a.) això ens porta a diferents possibilitats on la més coherent sembla ser un fragment de tipus SC_2H_4 . Si pensem en l'estructura del lligand resulta molt coherent pensar en el despreniment d'aquest fragment ($S-CH_2-CH_2$) procedent de la cadena alquílica que uneix els àtoms de sofre amb el fòsfor, degut a la ben coneguda tendència a la fragmentació de les cadenes pels heteroàtoms.

3.3 Complexos de Pd(II)

Complex [PdPhNS3](BF₄)₂

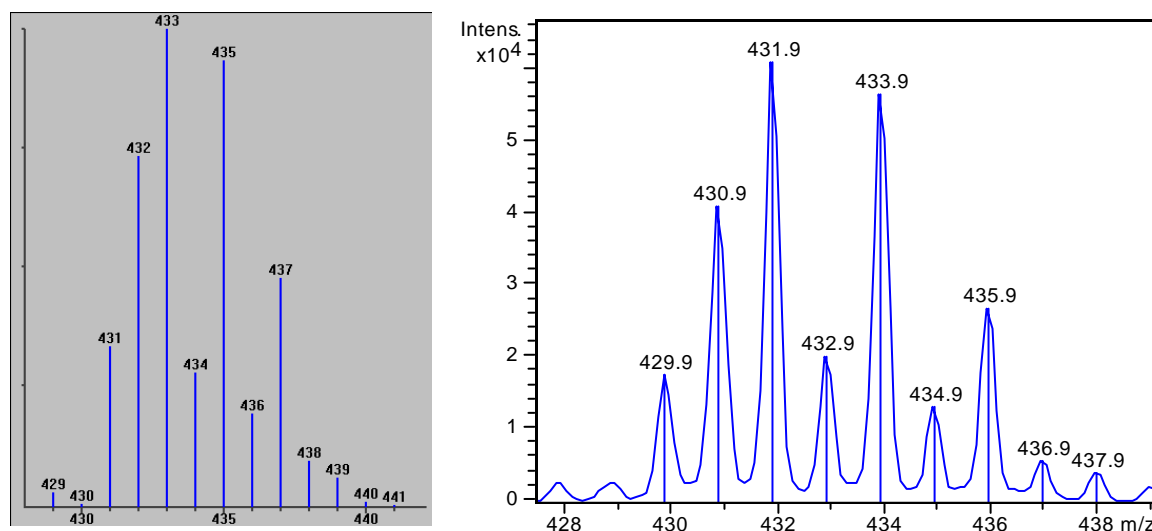
L'anàlisi d'aquest complex produeix un espectre on es poden observar diferents senyals:



Espectre IV. 8. Espectre ESI(+)-MS(IT) del complex [PdPhNS3](BF₄)₂.

Es pot observar a l'espectre com la fragmentació de l'analit és molt elevada. En primer lloc podem veure un senyal a $m/z = 328$ que es correspon amb el senyal del lligand lliure en la seva forma $[M+H]^+$. Seguidament podem observar un senyal a $m/z = 432$ i un altre a $m/z = 519$, tots dos amb distribució isotòpica complexa.

La distribució isotòpica del senyal a $m/z = 432$ es correspon totalment amb la calculada pel catió $[PdPhNS3]^+$ (Espectre IV. 9).



Espectre IV. 9. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{PdPhNS3}]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

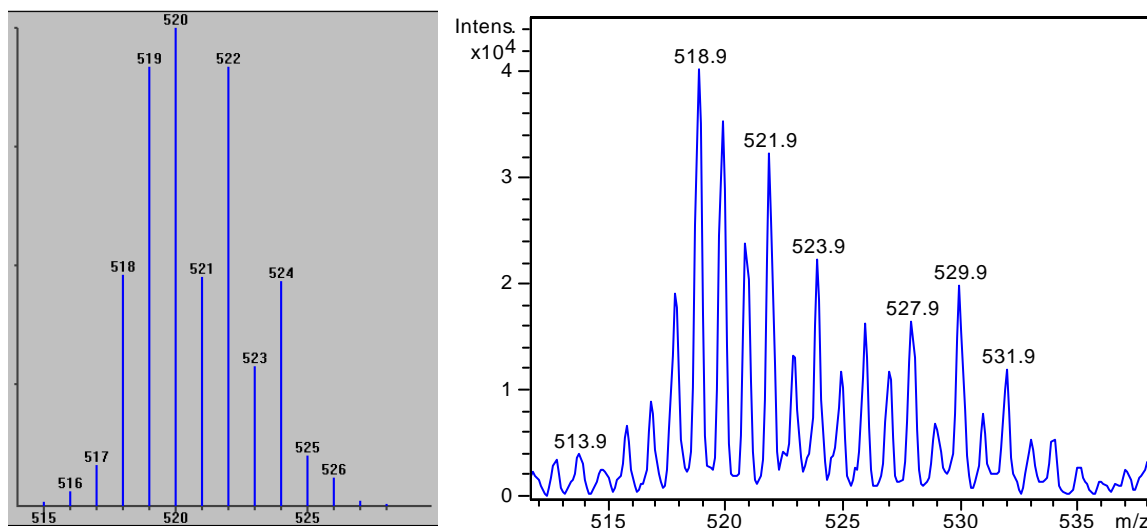
Semblaria que s'ha produït un fenomen similar al observat pels compostos de Cu(II) abans comentats. Si observem detingudament però, el valor de m/z calculat pel catió $[\text{PdPhNS3}]^+$ veiem que és 433 i no 432 com podem observar experimentalment. Es trobem davant d'un fenomen excepcional en l'anàlisi d'aquest tipus de compostos.

En l'anàlisi de molècules no iòniques, els fragments que es desprenen en el procés de fragmentació de l'analit de l'anomenada molècula inicial, tenen tendència a formar fragments neutres.¹⁰ És en aquest procés on podem arribar a forçar el despreniment conjunt d'algun altre fragment de signe contrari per aconseguir l'electroneutralitat. Els fragments que es codesprenen acostumen a ser grups petits com ara, protons, halògens, etc.

En alguns dels nostres registres hem observat que en compostos de metalls divalents, moltes vegades, el catió que es detecta correspon a la forma $[\text{M-N-H}]^+$ on un catió inicial monovalent (M) perd un fragment carregat negativament (N) a la vegada que perd un protó (H), arribant a tenir la mateixa càrrega final unitària i positiva. En el cas concret que tractem, el despreniment de l'últim anió tetrafluoroborat produeix el despreniment simultani d'un protó de la molècula donant lloc al catió $[\text{PdPhNS3-1}]^+$ amb $m/z = 432$ i distribució isotòpica idèntica al hipotètic catió $[\text{PdPhNS3}]^+$. Només caldria comentar que per arribar a aquest catió, l'analit ha hagut de perdre dos anions tetrafluoroborat i es pot comprovar com només ha perdut un protó. En el cas de metalls divalents, només s'observa aquest despreniment conjunt en la pèrdua del segon contraió, ja que encara que també es produís un despreniment conjunt amb la pèrdua del primer contraió el resultat seria una molècula neutra no detectable.

Si parlem ara del senyal amb $m/z = 520$ podem veure com el senyal es correspon al catió $[\text{PdPhNS3}(\text{BF}_4)]^+$. Per desgràcia, la gran fragmentació de l'analit impedeix veure amb tanta claredat la semblança en la distribució isotòpica d'aquest fragment amb la simulació calculada pel catió

$[\text{PdPhNS3}(\text{BF}_4)]^+$ ja que en l'espectre experimental, aquest *cluster* apareix solapat amb d'altres senyals com es pot veure en l'Espectre IV. 10. A més, aquest solapament fa que el senyal més intens sigui $m/z = 519$ pervertint l'aspecte general del senyal.



Espectre IV. 10. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{PdPhNS3}(\text{BF}_4)]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

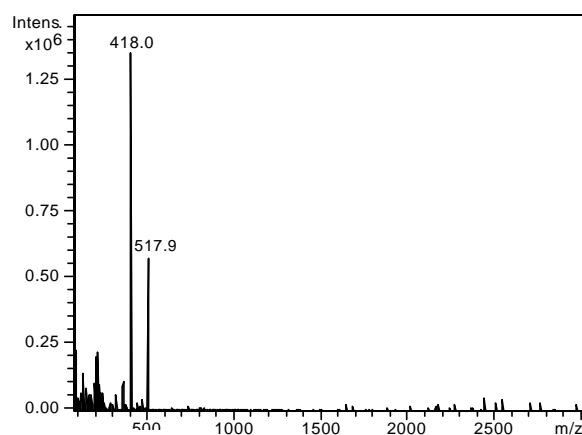
Segons tots els registres, el despreniment del primer anió tetrafluoroborat no indueix el codespreniment d'un protó com ho fa el despreniment del segon. Les mesures de conductivitat ens indiquen que el grau d'interacció entre els dos contraions i el catió metàl·lic no és equivalent ja que mostren resultats experimentals intermedis entre els resultats esperats per les estequiometries 1:2 i 1:1.

Hem de concloure que aquest sembla ser un dels primers casos de fragmentació en compostos iònics on s'observa clarament que els fragments que es desprenen de l'anomenat ió inicial, presenten una marcada tendència a formar fragments neutres.

3.4 Complexos de Ni(II)

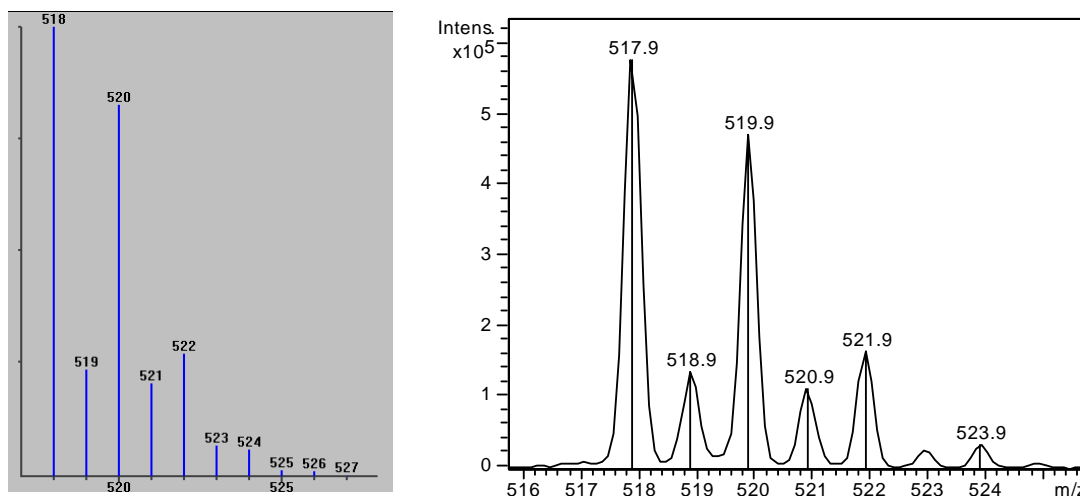
Complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$

El registre de l'anàlisi d'aquest complex produeix l'Espectre IV. 11. Ens centrarem en el comentari dels senyals més intensos.



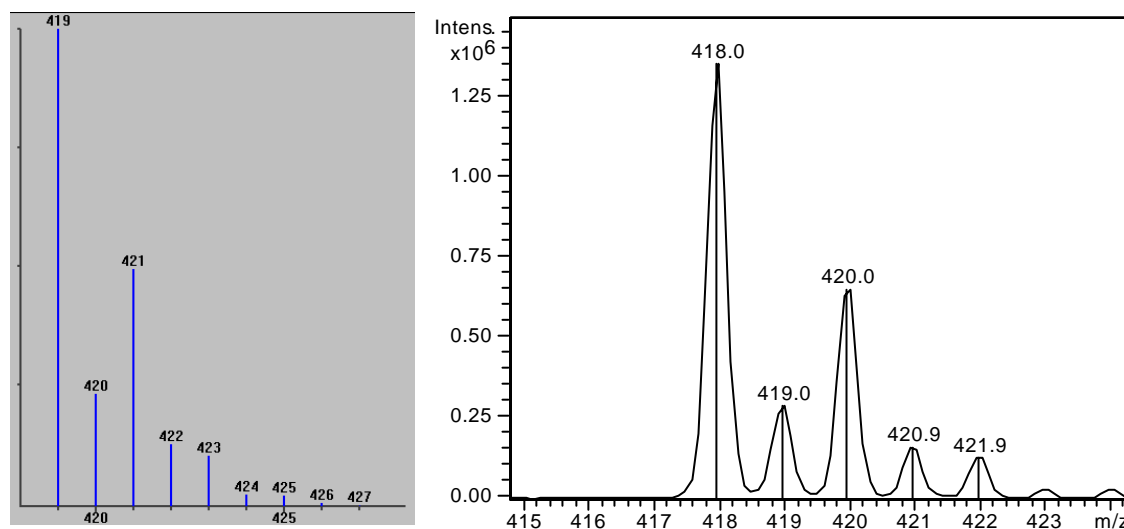
Espectre IV. 11. Espectre ESI(+)-MS(IT) del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$.

En el cas del senyal amb $m/z = 518$, aquest valor i la seva distribució isotòpica s'adeqüen perfectament a l'espectre simulat pel catió $[\text{NiPyNPS2}(\text{ClO}_4)]^+$ tal i com es pot veure a l'Espectre IV. 12.



Espectre IV. 12. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{NiPyNPS2}(\text{ClO}_4)]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

Per contra, en el cas del senyal amb $m/z = 418$, tornem a trobar un cas similar al que s'havia vist amb el compost de Pd comentat anteriorment. El valor de $m/z = 418$ s'escau amb el supòsit en què de l'ió inicial, el $[\text{NiPyNPS2}(\text{ClO}_4)]^+$, es desprèn simultàniament el contraió perclorat i un dels protons del lligand, donant lloc al catió $[\text{NiPyNPS2-1}]^+$. En l'Espectre IV. 13 podem comprovar com la distribució isotòpica experimental d'aquest senyal és comparable amb la simulada pel catió $[\text{NiPyNPS2}]^+$.



Espectre IV. 13. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{NiPyNPS2}]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

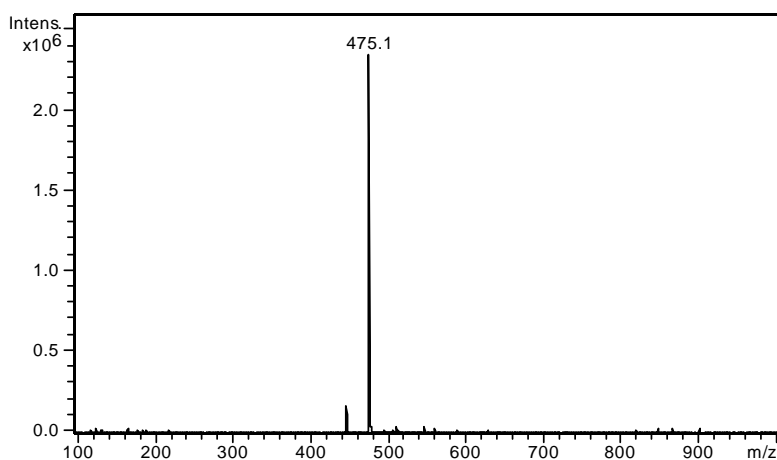
Així doncs, es pot comprovar que aquest fet té la mateixa naturalesa que el cas observat anteriorment on el contraió era tetrafluoroborat, confirmant així la tendència dels fragments que es desprenen a mantenir la seva electroneutralitat.

3.5 Complexos de Rh(I) i Rh(III)

Fins ara, la majoria de casos comentats han necessitat d'un aclariment per justificar els resultats obtinguts. En cap cas aquesta és la tònica habitual, ja que la tècnica d'anàlisi que ens ocupa és una eina molt important en molts aspectes de la caracterització d'espècies. A continuació s'exposaran alguns casos que, a mode d'exemple, il·lustren alguns dels múltiples avantatges que ens ha ofert aquesta tècnica.

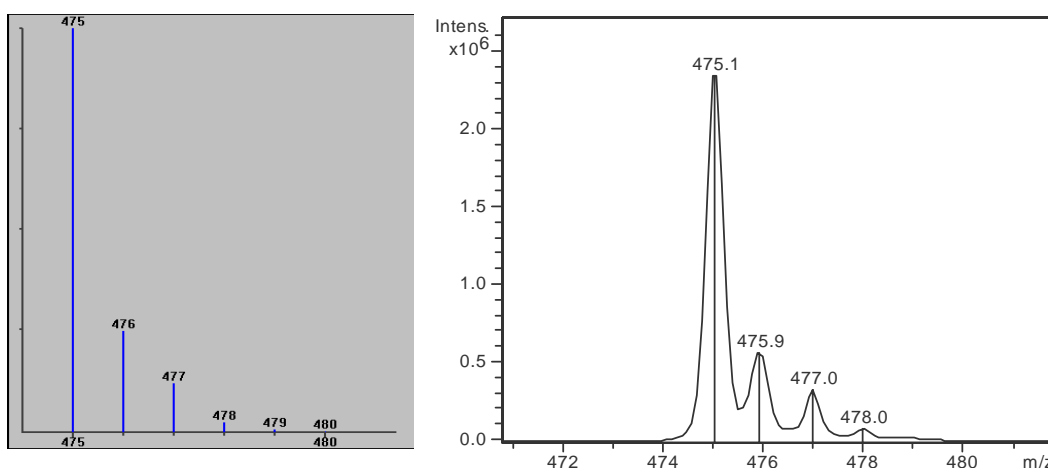
Complex $[Rh(CO)PyN_2S_2]PF_6$

En el cas d'aquest complex, l'anàlisi per ESI-MS va corroborar algunes de les percepcions que ja es tenien derivades d'altres tècniques d'anàlisi. L'espectre obtingut és el següent:



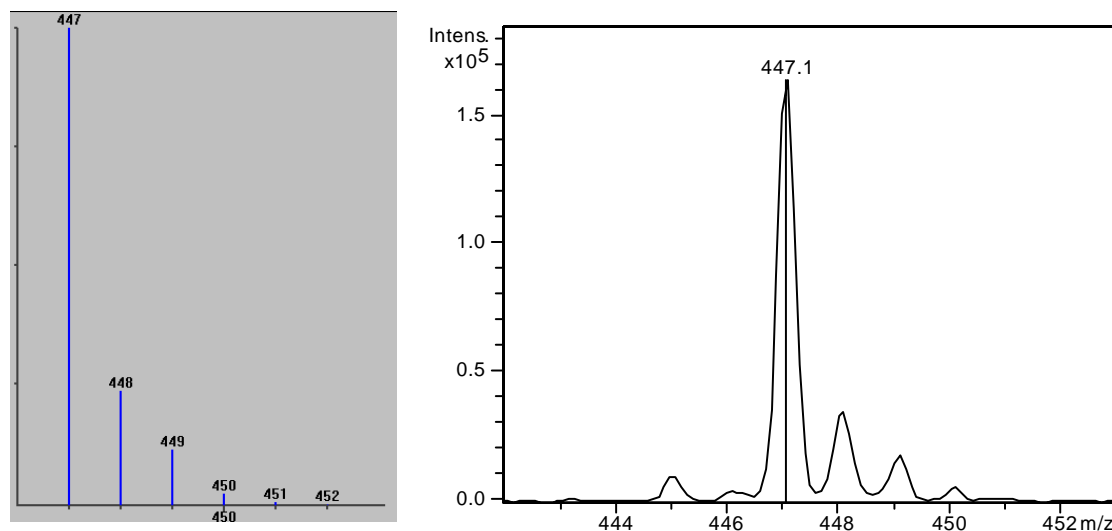
Espectre IV. 14. Espectre ESI(+)-MS(IT) del complex $[RhCO)PyN_2S_2]PF_6$

El senyal que apareix amb relació $m/z = 475$ correspon al catió $[Rh(CO)PyN_2S_2]^+$ que s'obté directament de la detecció de l'anàlisi amb una intensitat notablement elevada que indica un baix grau de fragmentació. La distribució isotòpica del senyal s'adequa perfectament a la distribució simulada per aquest catió, tal i com es pot veure en la comparació següent:



Espectre IV. 15. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[Rh(CO)PyN_2S_2]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

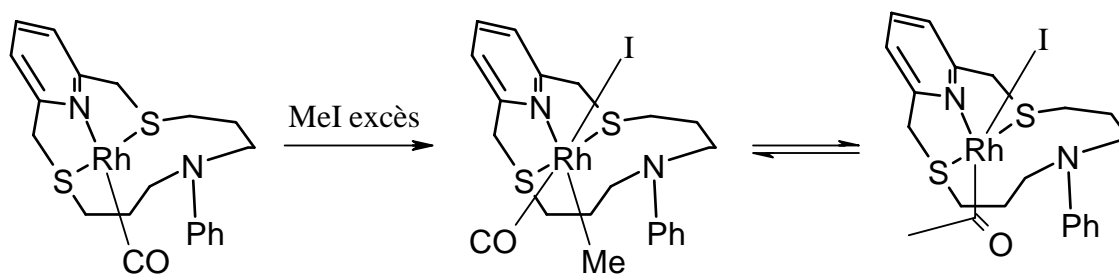
L'altre senyal aparegut a l'espectre presenta una relació $m/z = 447$ i una intensitat molt inferior al senyal del catió molecular. Aquest senyal correspon al catió que se'n deriva del despreniment del grup carbonil del catió $[\text{Rh}(\text{CO})\text{PyN}_2\text{S}_2]^+$, donant lloc al catió $[\text{RhPyN}_2\text{S}_2]^+$. La distribució isotòpica experimental i la calculada són coincidents.



Espectre IV. 16. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[\text{RhPyN}_2\text{S}_2]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

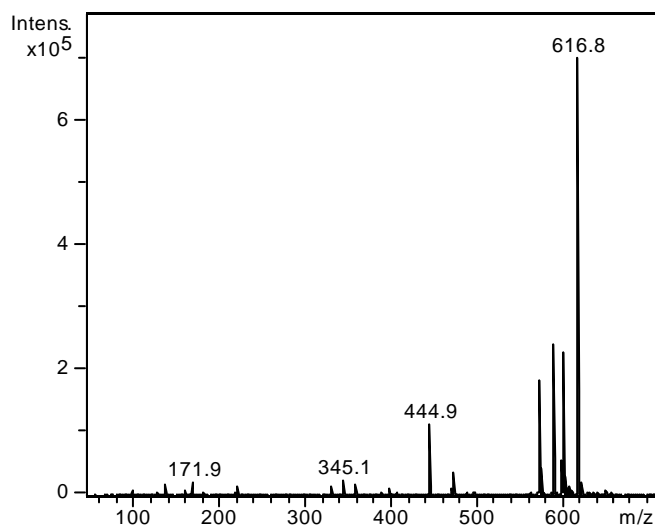
Complex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{CH}_3)(\text{I})\text{PyN}_2\text{S}_2]\text{PF}_6$

Durant l'estudi de la reactivitat del complex $[\text{Rh}(\text{CO})\text{PyN}_2\text{S}_2]\text{PF}_6$ enfront de iodur de metil, l'estudi dels productes obtinguts per ESI-MS ens ha aportat molta informació. La reactivitat d'aquest complex ens va dur a l'obtenció d'una barreja on s'ha pogut detectar la presència de dos productes per d'altres tècniques d'anàlisi. Els productes resultants es troben representats en l'Esquema IV. 1:



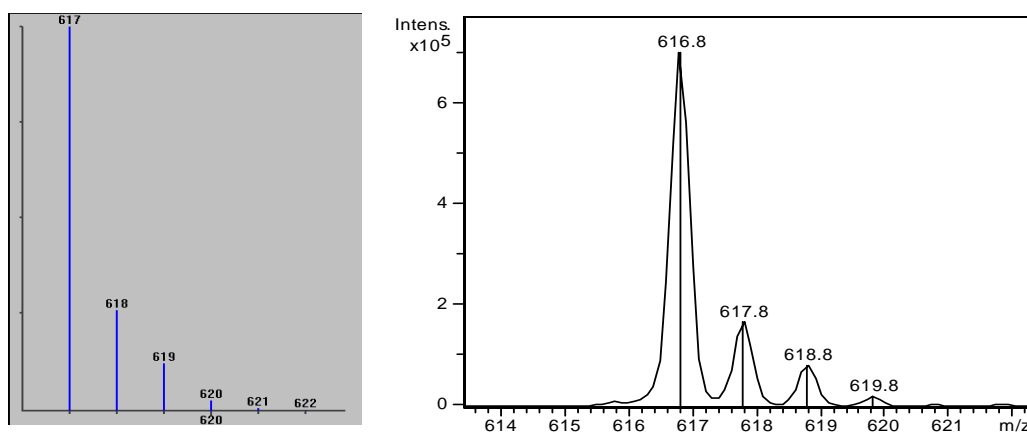
Esquema IV. 1. Reactivitat del complex $[\text{Rh}(\text{CO})\text{PyN}_2\text{S}_2]\text{PF}_6$ enfront de iodur de metil.

Inicialment, es va intentar confirmar la formació d'ambdós productes per ESI-MS. Després de l'obtenció d'un residu sòlid de la barreja de productes, l'anàlisi d'aquest producte mitjançant ESI-MS va permetre obtenir el següent espectre:



Espectre IV. 17. Espectre ESI(+)-MS(IT) de la barreja que conté el complex $[Rh(CO)(CH_3)(I)PyN_2S_2]PF_6$.

Analitzant aquest espectre es pot comprovar com el pic majoritari apareix a $m/z = 617$, amb aquesta dada i comparant la distribució isotòpica d'aquest senyal amb les simulacions (Espectre IV. 18) es va poder concloure que el senyal es corresponia amb la detecció d'un ió amb fórmula $[RhC_2H_3OIPyN_2S_2]^+$, confirmant la seva presència en la barreja.



Espectre IV. 18. Distribució isotòpica simulada de l'ió $[RhC_2H_3OIPyN_2S_2]^+$ i ampliació de l'espectre de masses del complex.

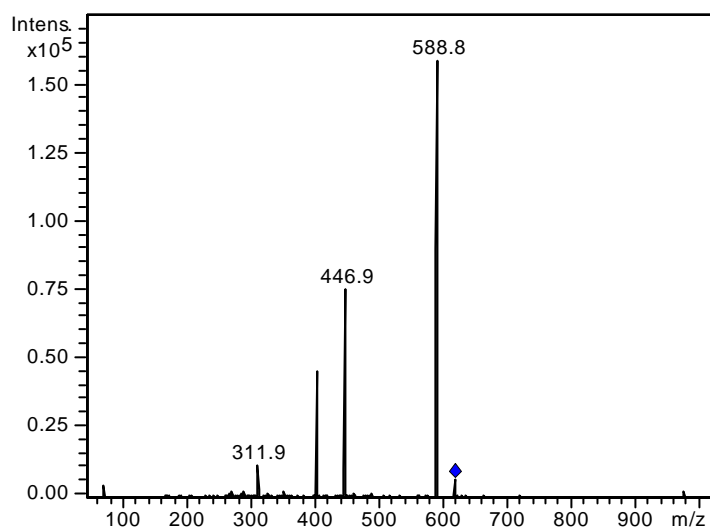
Cal dir que aquesta estequiometria no permet saber a quin dels dos productes esperats es deu el senyal. Ara bé, tampoc es pot descartar que correspongui a la detecció conjunta dels dos isòmers estructurals.

La necessitat d'extreure més informació ha dut a fer una anàlisi experimental més acurada de l'ió que genera aquest senyal. Una manera habitual de fer això és la fragmentació induïda d'aquest ió per intentar analitzar els fragments que s'hi desprenen. Aquesta tècnica, coneguda com a MS^2

consisteix en aïllar dins l'espectròmetre de masses una determinada espècie iònica i tornar-la a fragmentar per a identificar i estudiar els fragments produïts. Això serveix, entre d'altres coses, per saber si els senyals apareguts a l'espectre inicial (MS) corresponen a la fragmentació successiva d'una única espècie o per contra ens trobem davant d'un cas de recombinació de fragments o de mescla de productes. Aquestes anàlisis consecutives es poden fer diverses vegades, coneixent les successives anàlisis com a MSⁿ.

Habitualment, dues tècniques realitzen registres MSⁿ on n>1. La tècnica ESI-MS(QQQ) acostuma a realitzar fins a MS² mentre que la tècnica ESI-MS(IT) pot realitzar registres fins a MSⁿ sense límit predefinit.

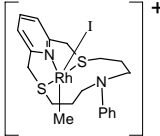
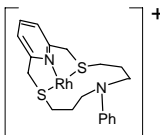
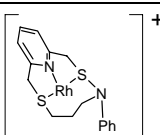
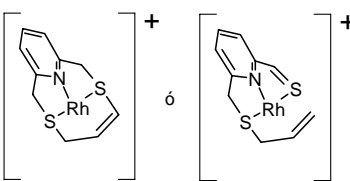
Observem en primer lloc l'espectre ESI-MS² realitzat a partir del senyal amb m/z = 617.



Espectre IV. 19. Espectre ESI(+)-MS²(IT) de l'ió amb m/z = 617.

El primer que es pot observar és que l'espectre és molt net, això indica que els fragments produïts són relativament estables. Els senyals més significatius són els que tenen relació m/z = 589, 447, 405 i 312. Cadascun d'ells es pot explicar per la pèrdua d'algun fragment relativament lògic respecte a la proposta inicial d'estructura.

A continuació (Taula IV. 3) es postulen els ions que generen aquests senyals i els fragments que han perdut:

Senyal (m/z)	Estequiometria	Estructura	Fragment perdut respecte l'anterior
589	$C_{20}H_{27}N_2S_2RhI$		CO
447	$C_{19}H_{24}N_2S_2Rh$		CH_3I
405	$C_{16}H_{18}N_2S_2Rh$		C_3H_6
312	$C_{10}H_{11}NS_2Rh$		$C_6H_5-NH_2$

Taula IV. 3. Resum de les dades postulades a partir de l'espectre ESI(+)-MS²(IT) de l'ió amb m/z = 617.

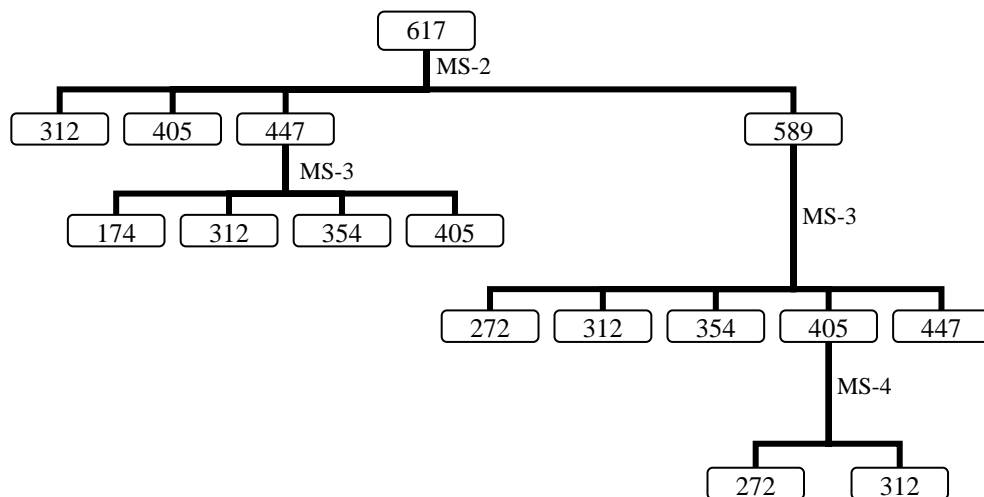
Per postular els fragments que es desprenen en cada cas s'ha tingut en compte que l'ió resultant ha de continuar essent monocarregat, que aquests fragments tenen tendència a ser neutres,¹⁰ i que, de vegades, poden induir el despreniment conjunt d'altres fragments. Com ja hem comentat, és habitual que aquests fragments que es desprenen de forma induïda siguin protons, com hem pogut observar en el cas del fragment anilina.

En aquest cas, es pot observar com el despreniment de iodur indueix el despreniment del grup metil. Tot i que el grup metil és molt més voluminós que un protó es pot justificar perquè el iodur no té cap protó a prop per "neutralitzar" el seu despreniment. Aquest fet queda confirmat en observar que en els successius experiments, no s'ha pogut observar el senyal corresponent al despreniment del grup iodur de forma independent. Aquest és un fet poc habitual i és per aquesta raó que s'ha considerat interessant destacar-lo. Les simulacions de les distribucions isotòpiques realitzades per a cada senyal són coherents amb aquestes suposicions.

De molts d'aquests ions s'ha pogut realitzar una nova fragmentació, en algun cas fins i tot s'ha arribat a realitzar els experiments MS⁴. La majoria dels senyals apareguts es repeten en els diferents experiments, de manera que confirmaven la fragmentació successiva amb certa jerarquia i descartava

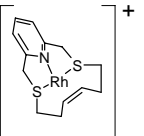
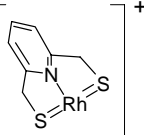
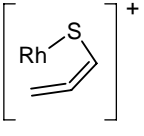
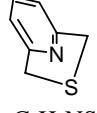
la possibilitat de recombinació de fragments, ja de per sí difícil després de l'aïllament previ de l'ió corresponent abans de la fragmentació induïda (CID).

A continuació es presenta l'Esquema IV. 2 que resumeix els principals senyals obtinguts:



Esquema IV. 2. Resum dels principals senyals obtinguts en els diferents espectres de masses del complex.

Amb la majoria de senyals obtinguts s'ha pogut assignar un ió que s'adequava a la relació m/z i a la distribució isotòpica mostrada. També s'assignen els possibles fragments despresos procedents de l'ió precedent. A continuació es mostren els ions postulats per cada senyal i els fragments corresponents, tot i que s'han obviat tots aquells que ja havien quedat assignats en l'anàlisi del primer MS²:

Senyal (m/z)	Estequiometria	Estructura	Fragment perdut
354	C ₁₃ H ₁₇ NS ₂ Rh	 i altres possibilitats	C ₆ H ₅ -NH ₂
272	C ₇ H ₇ NS ₂ Rh		C ₆ H ₁₀
174	C ₃ H ₃ SRh		 C ₇ H ₇ NS

Taula IV. 4. Resum de les dades postulades a partir dels espectres ESI(+)-MS²(IT) dels ions amb m/z = 617,447,589 i 405.

Amb totes aquestes dades, tot i la manca d'un monocristall que proporcionés l'estructura obtinguda per difracció de raigs X del compost, es pot afirmar que les dades obtingudes confirmen l'estequiometria postulada pel complex $[\text{RhCOPyN}_2\text{S}_2]\text{PF}_6$. Pel que fa a la reactivitat del complex, els experiments realitzats no ha permès confirmar la presència dels dos isòmers estructurals en la barreja, tot i que tampoc podem negar la seva presència ja que la no detecció d'una espècie iònica que demostrï la formació del grup acetil no implica que aquest no hi sigui present.

4 Bibliografia

- ¹ Esteban, L. *La Espectrometría de Masas en imágenes*. Madrid: ACK Editores, DL **1993**
- ² Gillespie, R.J.; Humphreys, D.A.; Baird, .C.; Robinson, E.A. *Chemistry*. Boston:Allyn & Bacon, Inc. **1989**, p. 60.
- ³ Constantin, E.; Schnell, A. *Mass Spectrometry*, M. Nova York: Ellis Horwood Ltd: **1990**, p. 184.
- ⁴ Smith, R.D.; Loo, J.A.; Loo, R.R.O.; Busman, M.; Udseth, H.R. *Mass Spectrom. Rev.* **1991**, v. 10, p. 359.
- ⁵ Yamashita, M.; Fenn, J.B. *J.Phys.Chem.* **1984**, v. 88, p. 4451.
- ⁶ Hofstadler, Steven, A.; Bakhtiar, Ray; Smith, Richard D. *J. Chem. Ed.*; **1996**, v. 73(4), p. A82.
- ⁷ Katta, V. Cowdhury, S.K.; Chait, B.T.K. *J. Am. Chem. Soc.*; **1990**, v. 112, p. 5348.
- ⁸ Zeleny, J. *Phys.Rev.* **1917**, v. 10, p. 1.
- ⁹ Raleigh, J.W. *Philos.Mag.* **1882**, v. 14, p. 182.
- ¹⁰ Seibl, J.; *Massenspektrometrie*, Akademische Verlagsgesellschaft, **1970**, versió espanyola:
Calderón, J.; Stud M. *Espectrometria de Masas*, Madrid: Alhambra, **1973**
- ¹¹ Sparkman, O.David, *Mass Spechtrometry Desk Reference*. Pittsburgh, Pennsylvania:Global View Publishing, **2000**.
- ¹² Hop, C.E.C.A. and Bakhtiar, R. *J. Chem. Ed.* **1996**, v. 73, p. A162.
- ¹³ Bakhtiar, R.; Hofstadler, S.A; Smith, R.D. *J.Chem.Ed.* **1996**, v. 73, p. A118.
- ¹⁴ Kane-Maguire,L.A.P.; Kanitz, R.;Sheil, M.M. *J.Organomet.Chem.***1995**, v. 486, p. 243.
- ¹⁵ Yergey, A. L.; Edmonds, C. G.; Lewis, I. A. S.; Vestal, M. L. *Liquid Cromatography/Mass Spectrometry*, p.74-75, New York, Plenum Press, **1990**.
- ¹⁶ Willoughby, R.; Sheehan, E.; Mitrovich, S. *A global view of LC/MS. How to solve your most challenging analytical problems*. 2a ed., Pittsburg, Pennsylvania:Global View Publishing, **2002**.
- ¹⁷ Hua,Y.; Cole,R.B. *Anal. Chem.*; **2000**, v. 72, p. 376.
- ¹⁸ Harvey,D.J. *Analyst*, **2000**, v. 125, p. 609.
- ¹⁹ Lavanant, H.; Virelizier, H.; Hoppilliard, Y. *Am. Soc. Mass Spec.* **1998**, v. 9(11), p. 1217.
- ²⁰ Gianelli, L.; Amendola, V.; Fabbriizzi, L.; Pallavicini, P.; Mellerio, G. G. *Rapid Comm. Mass Spec.* **2001**, v. 15(23), p. 2347.
- ²¹ Lever,A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. New York:Elsevier, **1986**.

CONCLUSIONS

1 Conclusions

CAPÍTOL II: Síntesi i caracterització de precursors i macrocicles

- 1) S'ha sintetitzat la 2,6-bis(mercaptometil)piridina a partir de la 2,6-bis(bromometil)piridina millorant el rendiment de la reacció fins a més del 90% mitjançant modificacions en la metodologia.
- 2) S'ha millorat la síntesi del N,N-bis(3-hidroxipropil)anilina fins arribar al 89 % de rendiment.
- 3) S'ha sintetitzat per primer cop el precursor dihalogenat N,N-bis(3-bromopropil)anilina amb un rendiment del 93%. Aquest precursor s'ha pogut caracteritzar amb totes les tècniques espectroscòpiques habituals.
- 4) La reacció de ciclació de la 2,6-bis(tiometil)piridina amb el bis(3-cloropropil)fenilfosfà en metanol porta a l'obtenció del lligand PyNPS2 amb un rendiment molt baix.
- 5) La síntesi del macrocicle Ph2NPS2, s'aconsegueix per mitjà de la reacció de ciclació del precursor dihalogenat N,N-bis(2-bormopropil)anilina i el precursor ditiolat 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti en THF amb un rendiment del 34%.
- 6) La reacció de ciclació del precursor N,N-bis(3-bromopropil)anilina amb el ditiol 2,6-bis(mercaptometil)piridina en medi de DMF i carbonat de cesi com a base, permet la obtenció del macrocicle PyN2S2 amb un rendiment del 46%.
- 7) Els macrocicles PhNS3 i PhNS4 s'han sintetitzat utilitzant medi de DMF i efecte emmotllador de carbonat de cesi amb rendiments del 91 i 83% respectivament.

CAPÍTOL III: Síntesi i caracterització de complexos

- 8) S'ha assajat la reactivitat del lligand PyNPS2 front Ni(II), mostrant bones propietats complexants. La causa d'aquesta capacitat complexant envers aquest metall sembla ser la presència del fòsfor en el sistema donador.
- 9) S'ha sintetitzat i aïllat el complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$, del qual també s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X. El complex presenta una disposició del nucli metàl·lic en el si de la cavitat macrocíclica així com una coordinació tetradentada que facilita una geometria planoquadrada de l'àtom metàl·lic.
- 10) S'ha assajat la reactivitat del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$ front lligands aniònics i neutres, mostrant reacció només en el cas dels lligands halogen. El producte d'aquestes reaccions és un complex pentacoordinat diamagnètic que s'ha pogut caracteritzar mitjançant diverses tècniques espectroscòpiques.
- 11) S'ha resolt l'estructura cristal·lina del complex $[\text{NiBrPyNPS2}]\text{ClO}_4$ mostrant una distància entre l'àtom bromur i el nucli metàl·lic superior a la suma dels radis de Van der Waals. S'ha observat la disposició d'alguns dels protons del lligand formant una corona al voltant de l'àtom halogen.
- 12) La disposició en forma de corona dels hidrògens de l'anell macrocíclic del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$ afavoreix que es produeixi una interacció entre aquests hidrògens i els anions halur. La formació dels complexos $[\text{NiCl}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$, $[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$ i $[\text{NiI}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$ no pot ser atribuïda exclusivament a una interacció covalent amb el catió Ni(II). La distància Ni-Br del complex, els espectres UV-VIS, les mesures de RMN, i les mesures de conductivitat proven l'existència d'interaccions $\text{H}_5\text{-X}$, $\text{H}_7\text{-X}$ i $\text{H}_9\text{-X}$ i desestimen l'existència d'interaccions covalents fortes entre els halògens i el centre metàl·lic.
- 13) S'ha assajat la reactivitat del lligand macrocíclic PyNPS2 front bromur de níquel donant lloc a un complex pentacoordinat diamagnètic amb fórmula $[\text{NiBrPyNPS2}]\text{Br}$. El catió d'aquest complex coincideix amb el producte de la reactivitat del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$ front bromur. S'han observat subtils però importants diferències entre aquests dos cations tot i tenir la mateixa

composició. Aquestes diferències han estat mesurades i estudiades gràcies, entre d'altres tècniques, a la difracció per raigs X de les dues estructures cristal·lines.

- 14) Mitjançant la comparació entre el lligand PyNPS2 i el seu anàleg de 12 baules s'ha pogut concloure que la major mida de la cavitat macrocíclica produeix una menor reactivitat dels complexos de Ni(II) aïllats. Així, la resolució de les estructures cristal·lines dels complexos ha permès comprovar com en el cas dels lligands de 14 baules, el metall complexat se situa en el si de la cavitat macrocíclica degut a la mida de l'anell macrocíclic. Aquest efecte queda clarament reflectit en el cas de l'estructura cristal·lina del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$ i els seus derivats.
- 15) Els estudis de les propietats complexants realitzats amb el lligand $\text{Ph}_2\text{NPS2}$ ens mostren una bona capacitat complexant d'aquest. En els diferents assaigs realitzats amb metalls com el Ni(II), Pd(II), Cu(II) ó Rh(I) s'ha pogut observar com la presència dins el lligand d'un grup amina i un grup fosfina terciàries facilita la formació d'isòmers. Així doncs, la majoria de complexos s'aïllaven com a barreja d'isòmers.
- 16) El lligand PyN2S2 també va mostrar unes bones propietats complexants. Es van poder aïllar complexos de Ni(II), Pd(II), Cu(II) i Rh (I)
- 17) S'ha pogut observar com la reactivitat del complex $[\text{NiPyN2S2}](\text{ClO}_4)_2$ és major que la del seu anàleg amb el complex lligand PyNPS2. Aquest fet va quedar reflectit en l'acusat caràcter higroscòpic del complex $[\text{NiPyN2S2}](\text{ClO}_4)_2$ i en la seva reactivitat front lligands neutres.
- 18) Les reaccions de complexació dels lligands piridínics donen lloc als complexos de Ni(II) planoquadrats. La interacció d'halurs amb el Ni(II) planoquadrat forma el corresponent complex pentacoordinat.
- 19) L'assaig de les propietats complexants del lligand PyN2S2 front Cu(II) varen mostrar la formació d'un compost pentacoordinat. S'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X del complex $[\text{CuPyN2S2}(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$. En ella es mostra una coordinació tetradentada del lligand i com la cinquena posició és ocupada per una molècula de perclorat.

- 20) Tot i la baixa capacitat coordinant d'aquest anions s'ha pogut observar com la seva tendència a interaccionar amb els àtoms de Cu(II) és evident en molts dels complexos sintetitzats.
- 21) Els lligands PhNS3 i PhNS4 no mostraren bona capacitat complexant front els diferents metalls assajats. En general, els compostos aïllats presentaven un acusat caràcter higroscòpic i els experiments realitzats no permetien una elucidació estructural concloent.
- 22) Els macrocicles estudiats que no contenen fòsfor a l'entorn donador són, en general, mals agents complexants del Ni(II).

CAPÍTOL IV: Estudi per ESI-MS dels compostos sintetitzats

- 23) En l'anàlisi per ESI-MS del complexos estudiats en aquest treball és habitual observar diferents processos sense que això invalidi la detecció.
- 24) S'ha observat la reducció electroquímica d'alguns complexos catiónics en el sinus de l'electrosprai.
- 25) S'ha observat que la pèrdua de protons poc àcids per codespreniment induït per la pèrdua de contraions és un fet habitual en molts dels complexos sintetitzats.
- 26) La superposició de senyals corresponent a diferents espècies catióniques és habitual en l'anàlisi dels compostos sintetitzats en aquest treball.
- 27) S'ha observat la detecció de cations producte de la recombinació de fragments procedents de la fragmentació dels analits.
- 28) S'han detectat senyals corresponents a cations fruit de la formació d'adductes d'espècies alienes a l'analit com ara el catió Na⁺.

EXPERIMENTAL



SUMARI

1	Instrumentació emprada	177
2	Reactius comercials i dissolvents.....	177
3	Precaucions	178
4	Síntesi de Precursors.....	179
	▪ 2,6-bis(bromometil)piridina (2)	179
	▪ 2,6-bis(mercaptometil)piridina (4)	180
	▪ Bis(3-cloropropil)fenilfosfà (6).....	180
	▪ 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (7).....	181
	▪ N,N-bis(3-hidroxiopropil)anilina (9).....	182
	▪ N,N-bis(3-bromopropil)anilina (10).....	183
5	Síntesi de lligands macrocíclics.....	184
5.1	<i>PyNPS2</i>	184
5.2	<i>Ph₂NPS2</i>	185
5.3	<i>PyN2S2</i>	186
5.4	<i>PhNS3</i>	188
5.5	<i>PhNS4</i>	189
6	Complexos. Síntesi i caracterització	191
6.1	<i>Complexos del lligand PyNPS2</i>	191
6.1.1	Complexos de Ni(II)	191
6.2	<i>Complexos del lligand Ph₂NPS2</i>	195
6.2.1	Complexos de Ni(II)	195
6.2.2	Complexos de Pd(II)	196
6.2.3	Complexos de Cu(II).....	197
6.2.4	Complexos de Rh(I).....	198
6.3	<i>Complexos del lligand PyN2S2</i>	198
6.3.1	Complexos de Ni(II)	198
6.3.2	Complexos de Pd(II)	199
6.3.3	Complexos de Cu(II).....	200
6.3.4	Complexos de Rh(I).....	201
6.4	<i>Complexos del lligand PhNS3</i>	204
6.4.1	Complexos de Ni(II)	204
6.4.2	Complexos de Pd(II)	205
6.4.3	Complexos de Cu(II).....	206
6.4.4	Complexos de Rh(I).....	206
6.5	<i>Complexos del lligand PhNS4</i>	207
6.5.1	Complexos de Ni(II)	207
6.5.2	Complexos de Pd(II)	207
6.5.3	Complexos de Cu(II).....	208
6.5.4	Complexos de Rh(I).....	209
6.5.5	Complexos de Ru(II).....	209
7	Bibliografia	210

1 Instrumentació emprada

Les anàlisis elementals s'han realitzat en el Servei d'Anàlisi Química (SAQ) de la Universitat Autònoma de Barcelona utilitzant un aparell *Carlo Erba CHNS EA-1108*.

Els espectres infraroig en pastilla de KBr s'han realitzat en un espectrofotòmetre *IR-FT Perkin Elmer 2000* de la Unitat de Química Inorgànica de la Universitat Autònoma de Barcelona. Per enregistrar els espectres infraroig també s'ha emprat l'espectrofotòmetre *Bruker TENSOR (ATR-FT-IR)* del Servei d'Anàlisi Química (SAQ).

Els espectres electrònics s'han realitzat 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 ESI(+)-IT s'han realitzat a l'espectròmetre *API 150 (Applied Biosystems)* pertanyent al Servei d'Anàlisi Química (SAQ).

Les mesures de conductivitat s'han obtingut emprant un conductímetre *CyberScan CON 500 (Euthech Instruments)*.

Els espectres de RMN s'han enregistat en un aparell *Bruker AC-250 MHz* del Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona, emprant TMS com a referència interna pels nuclis ^1H i ^{13}C , i H_3PO_4 85% com a referència externa pel ^{31}P . Els espectres de ^{13}C i ^{31}P s'han enregistat amb desacoblament de ^1H .

Les estructures cristal·lines s'han resolt mitjançant difracció de raigs X en un difractòmetre *RIGAKU AFC5S* de la Universitat de Turku (Finlàndia).

Les reaccions de ciclació en DMF s'han realitzat emprant un aparell perfussor *PERFUSOR B. Braun ED-2 1-299 ml/h* i xeringues *Original-Perfusor- Spritze OPS 50 ml Luer Lock*. Les reaccions de ciclació, en les que s'ha emprat THF com a dissolvent, s'han realitzat amb embuts *Normag* d'addició compensada de 100 ml de capacitat.

2 Reactius comercials i dissolvents

Els reactius comercials i els dissolvents de síntesi han estat adquirits a les cases comercials Fluka, Acros, Panreac, SDS, Strem 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 les que s'havia d'evitar la presència d'aigua. En aquests casos els dissolvents s'han assecat mitjançant les tècniques habituals¹ i s'han destil·lat en atmosfera de nitrogen. La seva conservació s'ha realitzat emprant tamís molecular de 3 i 4 Å.

3 Precaucions

Cal una especial precaució en la manipulació de les fosfines degut a la seva perillositat, sobretot quan aquestes no estan totalment funcionalitzades. El fenilfosfà és un producte molt pirofòric, d'olor penetrant i altament cancerigen. El fenilfosfà emprat es troba guardat en flascons segellats sota atmosfera d'argó, essent especialment perillós el moment en que aquests s'han d'obrir.

Els derivats halogenats i especialment els derivats dihalogenats són compostos irritants per inhalació i per contacte amb la pell. Per això s'han de manipular sempre a la vitrina. 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.

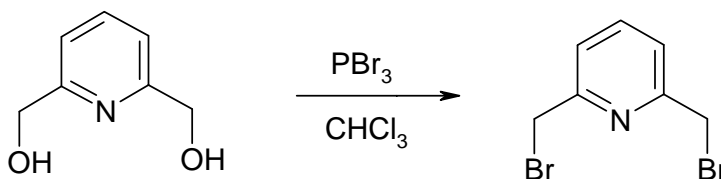
Els ditiols precursors, els fosfaderivats i els lligands macrocíclics han estat sintetitzats sota atmosfera de nitrogen, emprant tècniques Schlenk i de línia de buit ja que s'oxiden fàcilment. Les separacions amb columna de sílice dels productes de les reaccions de ciclació dels fosfamacrocicles s'han realitzat sota nitrogen, desoxigenant la sílice prèviament i emprant dissolvents perfectament desgasats.

Els complexos dels lligands fosfamacrocíclics s'han sintetitzat emprant tècniques Schlenk i dissolvents perfectament desoxigenats.

4 Síntesi de Precursors

▪ 2,6-bis(bromometil)piridina (2)

La síntesi d'aquest producte s'ha realitzat seguint mètodes descrits, amb lleugeres variacions. A una dissolució de 2,6-bis(hidroximetil)piridina (**1**) (17.00g, 122 mmol) en CHCl_3 (250 ml) a 0°C se li afegeix lentament tribromur de fòsfor (40 ml, 419 mmol). La dissolució que en resulta s'escalfa a $40\text{-}50^\circ\text{C}$ durant unes 3 hores. Posteriorment, es deixa agitant sota corrent de nitrogen per eliminar el HBr que es desprèn i el dissolvent. L'eliminació de HBr requereix una trampa d'àcids (KOH en aigua). S'obté una pasta a la que s'afegeix aigua destil·lada (150 ml), amb precaució ja que la reacció amb el PBr_3 que no ha reaccionat és violenta. A continuació es neutralitza amb NaOH fins a assolir un pH bàsic (pH 9-10), moment en el qual es forma un precipitat blanc. S'extreu amb èter etílic (3x50 ml). L'extracte eteri s'asseca sobre Na_2SO_4 , s'evapora per obtenir la 2,6-bis(bromometil)piridina (**2**) com un sòlid cristal·lí blanc, el qual amb el pas del temps pot adquirir una coloració rosada (26.9 g, 83%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}$): C: 31.9 (31.73); H: 2.7 (2.66); N: 5.3 (5.29); S: 0.00 (0.00).



Propietats:

Irritant cutani i de la mucosa mot potent. Manipular amb molta precaució.

Caracterització:

Espectroscòpia d'infraroig (KBr)

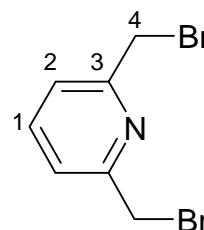
ν (cm^{-1})	2956 (pI), 1595 (Im), 1500 (Im), 1347 (Im), 1209 (Im), 980 (pI), 757 (I) i 495 (pI)
----------------------------	---

^1H -RMN (CDCl_3):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Constant d'acoblament	Integral	Assignació
7.70	t	$J_{\text{H}_1, \text{H}_2} = 7.7$ Hz	1H	H_1
7.37	d	$J_{\text{H}_2, \text{H}_1} = 7.7$ Hz	2H	H_2
4.53	s	-	4H	H_4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

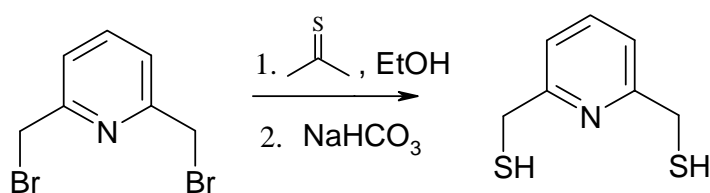
^{13}C δ (ppm)	multiplicitat	Assignació
156.58	s	C_3
138.58	s	C_1
122.70	s	C_2
33.41	s	C_4



▪ 2,6-bis(mercaptometil)piridina (**4**)

A una dissolució de 2,6-bis(bromometil)piridina (**2**) (14.3 g, 54.34 mmol) en etanol (150 ml) s'afegeix tiourea (8.23 g, 108.68 mmol). La mescla es porta a reflux durant 6 hores a 80°C. S'evapora el dissolvent precipitant una pasta blanca corresponent a la sal de diisotiouroni (**3**). (*) Una dissolució de NaHCO₃ (7.579 g, 108.68 mmol) en aigua (300 ml) desgasada s'afegeix sobre la sal de diisotiouroni i la barreja es porta a reflux sota atmosfera de nitrogen durant 1 hora. Es fan extraccions amb CHCl₃ desgasat (3 x 100 ml). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre i s'evapora el dissolvent per obtenir el producte desitjat (8.6 g, 92.2 %).

(*) A partir d'aquest punt, totes les manipulacions es realitzen utilitzant tècniques Schlenk.



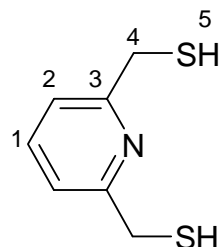
Caracterització:

¹H-RMN (CDCl₃):

¹ H δ(ppm)	Multiplicitat	Constant d'acoblament	Integral	Assignació
7.51	t	J _{H₁,H₂} =7.7 Hz	1H	H ₁
7.10	d	J _{H₂,H₁} =7.7 Hz	2H	H ₂
3.71	d	J _{H₄,H₅} =6.8 Hz	4H	H ₄
1.96	t	J _{H₅,H₄} =7.3 Hz	2H	H ₅

¹³C{¹H}-RMN (CDCl₃):

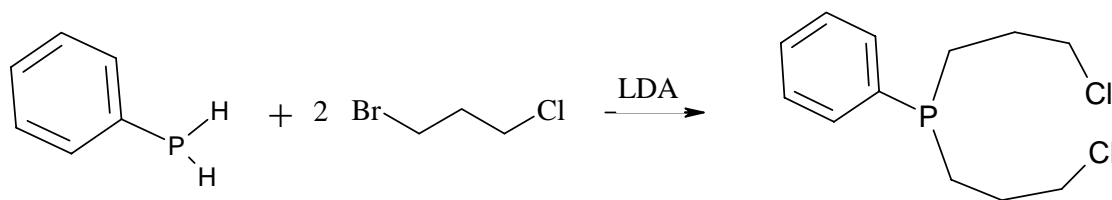
¹³ C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
159.53	s	C ₃
137.43	s	C ₁
120.22	s	C ₂
30.47	s	C ₄



▪ Bis(3-cloropropil)fenilfosfà (**6**)

A una dissolució, sota estricta atmosfera de nitrogen, de fenilfosfà (**5**) (2 g, 18.18 mmol) i 1,3-bromocloropropà (3.6 ml, 37 mmol) en THF (50 ml) se li afegeixen, a -78 °C i a gota a gota, n-BuLi (23 ml, 1.6M en hexà, 37 mmol), durant 15 minuts. Finalitzada l'addició, es deixa que la solució assoleixi la temperatura ambient. S'evapora el dissolvent quedant un oli groguenc que es dissol en èter etílic (30 ml) i es filtra per separar el LiBr format. El filtrat s'evapora quedant un oli transparent corresponent al producte desitjat (3.6 g, 75%).

Propietats: Altament tòxic. S'ha de manipular amb precaució i conservar-se en fred per evitar la descomposició.

**Caracterització:****³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃):**

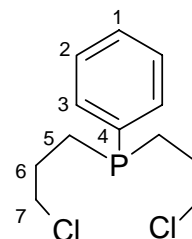
³¹ P δ(ppm)	multiplicitat
-25.34	s

¹H-RMN (CDCl₃):

¹ H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.75-7.37	m	5H	H _{arom.}
2.0-1.8	m	8H	H ₆ H ₅
1.82-1.72	m	4H	H ₇

¹³C{¹H}-RMN (CDCl₃):

¹³ C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
124-137	m	C aromàtics
45.18	d (J _{C7-P} =13.82 Hz)	C ₇
28.63	d (J _{C6-P} =15.25 Hz)	C ₆
24.88	d (J _{C5-P} =10.96 Hz)	C ₅

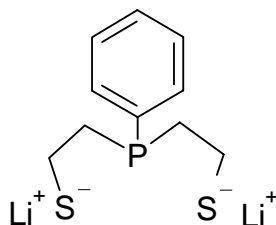
**▪ 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (7)**

A una dissolució de fenilfosfà (2 g, 18.13 mmol) en THF (30 ml) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, afegim n-BuLi 1.6 M en hexà (11.3 ml, 18.13 mmol) gota a gota, durant un període de 10 minuts i amb agitació molt intensa. Apareix un precipitat de color groc. Seguidament adicionem una dissolució de sulfur d'etilè (1.1 ml, 18.13 mmol) en THF (20 ml) gota a gota, durant un període de 15 minuts i el precipitat es va dissolent. Posteriorment tornem a repetir el mateix procés, afegint n-BuLi 1,6 M en hexà (11.3 ml, 18.13 mmol), gota a gota, durant un període de 10 minuts i seguidament una solució de sulfur d'etilè (1.1 ml, 18.13 mmol) en THF (20 ml) gota a gota, durant un període de 15 minuts. A continuació es deixa que la mescla resultant arribi a temperatura ambient sent ara una solució nítida groguenca. Afegim el THF necessari fins arribar a 100 ml i obtenir d'aquesta manera 100 ml d'una dissolució de 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti 0.18 M. Aquest reactiu es fa reaccionar in situ.

Nota: El fenilfosfà és un producte amb una olor molt forta, d'alta toxicitat, molt inestable, pirofòric i de preu extremadament elevat, i és per aquest motiu que la seva manipulació s'ha de realitzar amb molt de compte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

^{31}P δ (ppm)	multiplicitat
-27.1	s



- **N,N-bis(3-hidroxipropil)anilina (9)**

A una dissolució d'anilina (**8**) (2.5 g, 26.88 mmol) en aigua (25 ml) s'afegeix CaCO_3 (3.8 g; 38 mmol) i 1-bromopropanol (11.2 g, 80.65 mmol). La mescla es porta a reflux durant 24 hores a 110°C . Passat aquest temps la barreja presenta un color blau fort. Es fan extraccions amb èter etílic (3 x 50 ml). La fase orgànica incolora s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre (12 h) i es filtra. El filtrat s'evapora quedant un oli transparent corresponent al producte (5.0 g, 89 %).

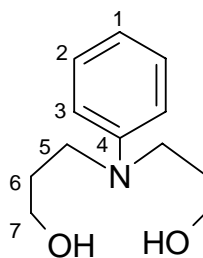
Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$): C: 64.72 (68.80); H: 9.18 (9.15); N: 5.97 (6.69). P.m.: 209.29 g/mol. Ió $[\text{M}+\text{H}]^+$ amb distribució isotòpica 210.1(93), 211.1(13), massa monoisotòpica: 209.14 g/mol; ió $[\text{M}+\text{Na}]^+$ amb distribució isotòpica 232.1(100), 233.1(13), massa monoisotòpica 232.13 g/mol; trobats per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT.

 ^1H -RMN (CDCl_3):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.11-6.56	-	5H	$\text{H}_{\text{arom.}}$
3.55	t	4H	H_7
3.29	t	4H	H_5
1.69	q	4H	H_6
-	-	-	H_{OH}

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

^{13}C δ (ppm)	Assignació
148.03	C_4
129.13	C_2
116.39	C_1
113.00	C_3
60.16	C_7
48.12	C_5
29.72	C_6



▪ **N,N-bis(3-bromopropil)anilina (10)**

A una dissolució de N,N-bis(2-hidroxiopropil)anilina (4.7 g, 22.48 mmol) en cloroform (300 ml) a 0 °C afegim lentament un gran excés de PBr₃ (10.7 ml, 112.4 mmol). La dissolució resultant es porta a reflux durant 5 h a 60-70 °C i es manté en agitació durant 18 h. Evaporem el dissolvent sota corrent de nitrogen restant una pasta blanquinosa deguda principalment als fosfits formats. Seguidament afegim aigua a poc a poc (100 ml) i basifiquem en primer lloc amb NaOH 2 M i després amb Na₂CO₃ fins arribar a pH lleugerament bàsic. Realitzem diverses extraccions amb èter etílic (4 x 50 ml), assequem la fase etèria amb sulfat magnèsic anhidre (12 h) i concentrem fins a obtenir un oli incolor molt dens (7.0 g, 93%). Anàlisi trobat (calculat per C₁₂H₁₇NBr₂): C: 43.34 (43.01); H: 5.24 (5.11); N: 4.04 (4.18). P.m.: 335.09 g/mol. Ió [M+H]⁺ amb distribució isotòpica 333.9(47), 334.9(6), 335.9(100), 336.9(13), 337.9(49); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 332.97 g/mol.

Espectroscòpia d'infraroig (ATR/FT-IR)

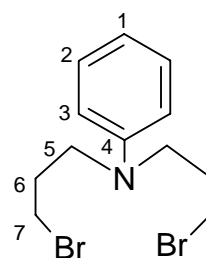
v (cm ⁻¹)	2961 (pI), 2875 (pI), 1599 (Im), 1504 (Im), 1367 (pI), 1251 (Im), 1215 (pI), 894 (pI), 750 (Im), 694 (pI) i 631 (ml)
-----------------------	--

¹H-RMN (CDCl₃):

¹ H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.40-7.33	m	2H	H ₂
6.88-6.82	m	3H	H ₃ , H ₁
3.64-3.53	m	8H	H ₇ , H ₅
2.24	q	4H	H ₆

¹³C{¹H}-RMN (CDCl₃):

¹³ C δ(ppm)	Assignació
147.20	C ₄
129.10	C ₂
116.48	C ₁
112.53	C ₃
49.24	C ₅
31.13	C ₇
29.88	C ₆



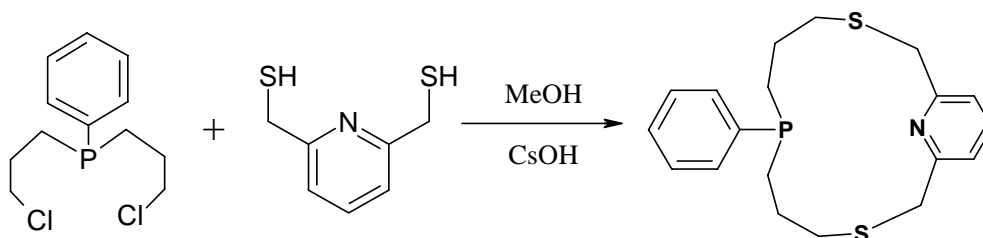
5 Síntesi de lligands macrocíclics.

5.1 PyNPS2

(7-fenil-7-fosfa-3,11-ditia-17-azabicyclo[11,3,1]heptadeca-1(17),13,15-triè)

Un baló de 3 boques de 1000 ml amb metanol sec (700 ml) es desoxigena mitjançant cicles buit-nitrogen. Per una altra banda es prepara una dissolució desoxigenada de 2,6-bis(mercaptometil)piridina (3.11 g, 18.18 mmol) i CsOH (6.1 g, 36.36 mmol) en metanol sec (50 ml). Es prepara també una solució desoxigenada de bis(3-cloropropil)fenilfosfà (4.7 g, 18.18 mmol) en metanol (50 ml). Sobre els 700 ml de metanol en agitació intensa s'addiciona, a temperatura ambient, les dues solucions de manera simultània a una velocitat de 4 ml per hora mitjançant un perfusor. Un cop finalitzada l'addició es deixa agitar durant 72 hores. Es filtra la barreja i s'evapora el dissolvent restant un oli de color marró fosc molt dens. Es fan extraccions amb, en primer lloc, èter etílic desgasat (3 x 100 ml) i finalment amb CH₂Cl₂ desgasat (2 x 200 ml). S'evapora la solució etèria i s'obté un oli groguenc força dens del qual es realitza una cromatografia en columna de sílice utilitzant CHCl₃/Tolué (5:1) com a fase mòbil. La quarta fracció dóna el producte desitjat (0.1 g, 1.5%)

P.m.: 361.51 g/mol. Ió [M+H]⁺ amb distribució isotòpica 362.1(100), 363.1(23), 364.1(11); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 361.11 g/mol.



Caracterització:

Espectroscòpia d'infraroig (ATR/FT-IR)

ν (cm ⁻¹)	3057 (Im), 2914 (I), 1585 (mI), 1563 (mI), 1443 (mI), 810 (I), 740 (mI), 688 (mI), 514 (I)
---------------------------	--

³¹P{¹H}-RMN (CDCl₃):

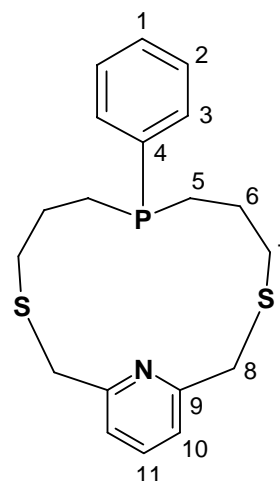
³¹ P δ(ppm)	multiplicitat
-25.10	s

¹H-RMN (CDCl₃):

¹ H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.57	t	1H	H ₁₁
7.29-7.16	m	7H	H ₁₀ , H ₂ , H ₁ , H ₃
3.75	s	4H	H ₈
2.54	m	4H	H ₇
1.3-1.7	m	8H	H ₅ , H ₆

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

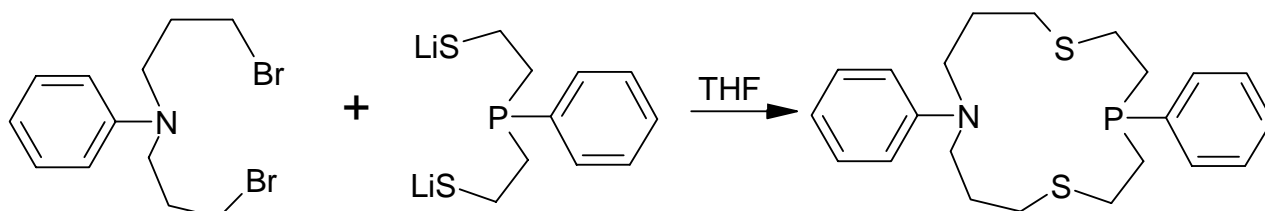
^{13}C δ (ppm)	multiplicitat	Assignació
159.14	s	C ₉
139.29	d ($J_{\text{C}_4\text{-P}}=13.35$ Hz)	C ₄
137.27	s	C ₁₁
131.23	d ($J_{\text{C}_3\text{-P}}=17.16$ Hz)	C ₃
128.15	s	C ₁
128.04	d ($J_{\text{C}_2\text{-P}}=7.62$ Hz)	C ₂
121.38	s	C ₁₀
38.21	s	C ₈
33.30	d ($J_{\text{C}_7\text{-P}}=11.91$ Hz)	C ₇
25.91	d ($J_{\text{C}_6\text{-P}}=11.92$ Hz)	C ₆
25.56	d ($J_{\text{C}_5\text{-P}}=14.30$ Hz)	C ₅



5.2 Ph₂NPS₂

(4,11-difenil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azacicloctadecà)

Preparem dues solucions, una de 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (**7**) (18.13 mmol) en 100 ml de THF i una altra de N,N-bis(2-bromopropil)anilina (**10**) (6.069 g, 18.13 mmol) en 100 ml THF. Aquestes dues solucions s'addicionen sota nitrogen mitjançant dos embuts Normag, gota a gota (8-10 gotes/minut) en un baló que conté 500 ml de THF sec i desoxigenat en intensa agitació a temperatura ambient. Finalitzada l'addició agitem durant 48 h. Evaporem el THF al buit, amb les precaucions adients (trampa freda), restant un oli blanquinós lleugerament groguenc. Es fan extraccions amb, en primer lloc, èter etílic (3 x 100 ml) i finalment amb CH_2Cl_2 (2 x 200 ml). S'evapora la solució etèria i s'obté un oli incolor força dens corresponent al producte desitjat impur. Es realitza una columna de sílica utilitzant com a eluent CHCl_3 i de la primera fracció eluïda, un cop evaporat el dissolvent, s'obté el macrocicle com un oli translúcid (2.5 g, 34%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NS}_2\text{P}$): C, 63.14 (65.47); H, 7.37 (7.49); N, 3.20 (3.47); S 17.68 (17.89). P.m.: 403.59 g/mol. Ió $[\text{M}+\text{H}]^+$ amb distribució isotòpica 404.1(70), 405.1(18), 406.1(7); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 403.16 g/mol.

**Caracterització:****Espectroscòpia d'infraroig (ATR/FT-IR)**

ν (cm^{-1})	3047 (pI), 2904 (Im), 1594 (I), 1499 (I), 1426 (Im), 1402 (Im), 1365 (Im), 1258 (I), 1220 (Im), 1184 (Im), 1135 (Im), 1105 (Im), 1037 (Im), 989 (Im), 925 (Ip), 861 (Ip), 819 (Ip), 746 (mI), 694 (mI), 632 (Ip)
----------------------------	--

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

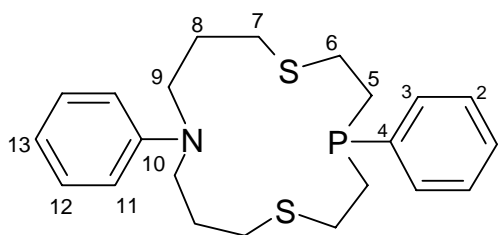
^{31}P δ (ppm)	multiplicitat
-23.89	s

 ^1H -RMN (CDCl_3):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.54-7.26	m	7H	$\text{H}_3, \text{H}_{12}, \text{H}_{10}, \text{H}_1, \text{H}_2,$
6.77-6.70	m	3H	$\text{H}_{11}, \text{H}_{13}$
3.48	t	4H	H_9
2.86-2.50	m	8H	H_6
2.68	t		H_7
2.30-1.85	m	8H	H_5
1.99	q		H_8

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

^{13}C δ (ppm)	multiplicitat	Assignació
148.68	s	C_{10}
137.41	d ($J_{\text{C}_4-\text{P}}=14.4$ Hz)	C_4
131.60	d ($J_{\text{C}_3-\text{P}}=17.8$ Hz)	C_3
129.21	s	C_{12}
128.57	d ($J_{\text{C}_2-\text{P}}=10.1$ Hz)	C_2
128.54	s	C_1
116.62	s	C_{13}
112.94	s	C_{11}
50.39	s	C_9
29.49	s	C_7
27.48	d ($J_{\text{C}_6-\text{P}}=16.3$ Hz)	C_6
27.44	s	C_8
26.82	d ($J_{\text{C}_5-\text{P}}=17.8$ Hz)	C_5

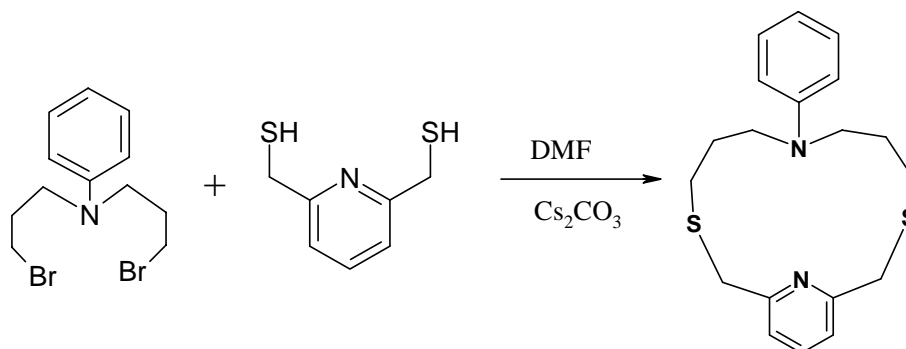


5.3 PyN2S2

(7-fenil-3,11-ditia-7,17-diazabicyclo[11,3,1]heptadeca- 1(17),13,15-triè)

Un baló de 3 boques de 1000 ml amb DMF seca (700 ml) i Cs_2CO_3 (2.48g, 7.61 mmol) es desoxigena mitjançant cicles buit-nitrogen. Per altra banda es prepara una dissolució desoxigenada de 2,6-bis(mercaptometil)piridina (**4**) (1.30 g, 7.61 mmol) en DMF seca (50 ml). Es prepara també una solució desoxigenada de N,N-bis(2-bromopropil)anilina (**10**) (2.55 g, 7.61 mmol) en DMF seca (50 ml). Sobre els 700 ml de DMF en agitació intensa s'addicionen, a temperatura ambient, les dues solucions de manera simultània a una velocitat de 2 ml per hora mitjançant un perfusor. Un cop finalitzada l'addició es deixa agitar durant 48 hores. Es filtra la barreja i s'evapora el dissolvent restant un oli de color rosa pàl·lid molt dens. Es fan extraccions amb, en primer lloc, èter etílic (3 x 100 ml) i finalment amb CH_2Cl_2 (2 x 200 ml). S'evapora la solució etèria i s'obté un oli incolor força dens del qual es realitza una cromatografia en columna de sílice utilitzant CH_2Cl_2 com a fase mòbil. La primera fracció dona el producte desitjat (1.2 g, 46%)

Anàlisi trobat (calculat per $C_{19}H_{24}N_2S_2$): C: 66.30 (66.23); H: 7.02 (7.02); N: 7.90 (8.13); S: 17.88 (18.60). P.m.: 344.54 g/mol. Ió $[M+H]^+$ amb distribució isotòpica 345.1(100), 346.1(22), 347.1(11); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 344.14 g/mol.



Caracterització:

Espectroscòpia d'infraroig (ATR/FT-IR)

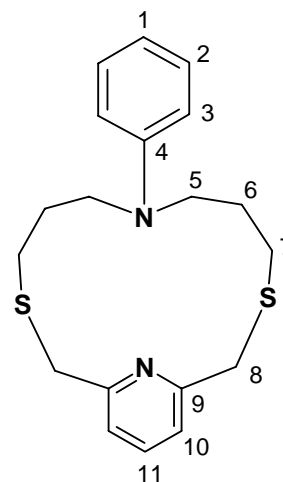
ν (cm^{-1})	2927 (pI), 2851 (pI), 1720 (Im), 1595 (I), 1564 (Im), 1499 (mI), 1445 (Im), 1354 (I), 1262 (Im), 1213 (Im), 1185 (Im), 1079 (pI), 1030 (pI), 988 (pI), 935 (pI), 860 (pI), 813 (pI), 743 (mI), 689 (mI)
---------------------	---

1H -RMN ($CDCl_3$):

1H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.59	t	8H	H_{11}
7.20	d		H_{10}
7.20	m		H_2
6.68	m		H_1
6.56	d		H_3
3.84	s	4H	H_8
3.17	m	4H	H_5
2.58	t	4H	H_7
1.68	m	4H	H_6

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN ($CDCl_3$):

^{13}C δ (ppm)	Assignació
159.06	C_9
147.99	C_4
137.15	C_{11}
128.95	C_2
121.58	C_{10}
115.88	C_1
112.10	C_3
51.27	C_5
38.74	C_8
29.49	C_7
28.30	C_6

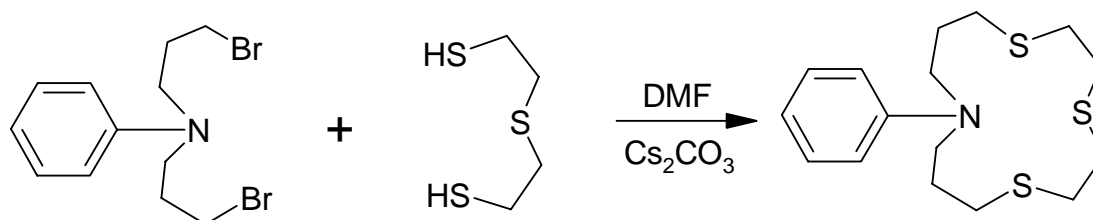


5.4 PhNS3

(5-fenil-1,9,12-tritia-5-azaciclottedecà)

Un baló de 3 boques de 1000 ml amb DMF seca (700 ml) i Cs_2CO_3 (1.46g, 4.48 mmol) es desoxigena mitjançant cicles buit-nitrogen i es manté a 60 °C durant 2 hores. Per altra banda es prepara una dissolució desoxigenada de 3-tiopentan-1,5-ditiol (**11**) (0.69 g, 0.58 ml, 4.48 mmol) en DMF seca (50 ml). Es prepara també una solució desoxigenada de N,N-bis(2-bromopropil)anilina (**10**) (1.5 g, 4.48 mmol) en DMF seca (50 ml). Sobre els 700 ml de DMF en agitació intensa s'addicionen, a temperatura ambient, les dues solucions de manera simultània a una velocitat de 2 ml per hora mitjançant un perfusor. Un cop finalitzada l'addició es deixa agitar durant 48 hores. Es filtra la barreja i s'evapora el dissolvent restant un oli blanquinós molt dens. Es fan extraccions amb, en primer lloc, èter etílic (3 x 100 ml) i finalment amb CH_2Cl_2 (2 x 200 ml). S'evapora la solució etèria i s'obté un oli incolor força dens corresponent al producte desitjat (1.33g, 91%)

Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NS}_3$): C: 56.32 (58.67); H: 7.36 (7.69); N: 4.17 (4.28); S: 28.13 (29.36). P.m.: 327.57 g/mol. Ió $[\text{M}+\text{H}]^+$ amb distribució isotòpica 328.1(100), 329.1(20), 330.1(17), 331.1(4); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 327.11 g/mol.



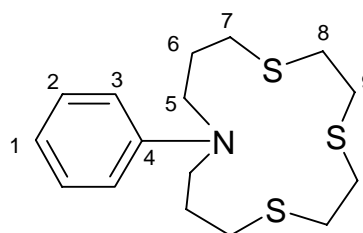
Caracterització:

Espectroscòpia d'infraroig (ATR/FT-IR)

ν (cm^{-1})	2910 (pI), 2866 (pI), 1720 (pI), 1592 (I), 1499 (I), 1422 (pI), 1393 (pI), 1356 (Im), 1261 (Im), 1187 (I), 1112 (Im), 1028 (Im), 989 (Im), 957 (pI), 862 (pI), 746 (mI), 687 (I)
----------------------------	--

^1H -RMN (CDCl_3):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.24	m	2H	H_2
6.74-6.71	m	3H	H_1, H_3
3.42	t	4H	H_5
2.78	s	8H	H_8, H_9
2.65	t	4H	H_7
1.97	q	4H	H_6



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

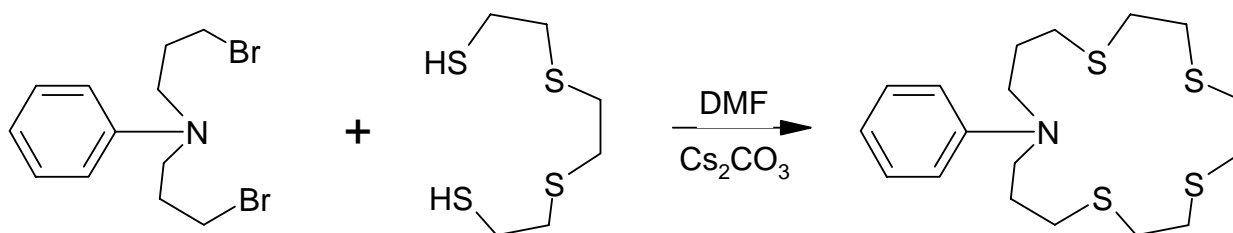
^{13}C δ (ppm)	Assignació
148.49	C ₄
129.11	C ₂
116.70	C ₁
112.87	C ₃
51.09	C ₅
31.54	C ₈ , C ₉
29.29	C ₇
28.60	C ₆

5.5 PhNS4

(5-fenil-1,9,12,15-tetratia-5-azacicloheptadecà)

Un baló de 3 boques de 1000 ml amb DMF seca (700 ml) i Cs_2CO_3 (1.41 g, 4.33 mmol) es desoxigena mitjançant cicles buit-nitrogen i es manté a 60 °C durant 2 hores. Per altra banda es prepara una dissolució desoxigenada de 3,6-ditiooctan-1,8-ditiol (**12**) (0.93 g, 4.33 mmol) en DMF seca (50 ml). Es prepara també una solució desoxigenada de N,N-bis(2-bromopropil)anilina (**10**) (1.45g, 4.33 mmol) en DMF seca (50 ml). Sobre els 700 ml de DMF en agitació intensa s'addicionen, a temperatura ambient, les dues solucions de manera simultània a una velocitat de 2 ml per hora mitjançant un perfusor. Un cop finalitzada l'addició es deixa agitar durant 48 hores. Es filtra la barreja i s'evapora el dissolvent restant un oli blanquinós molt dens. Es fan extraccions amb, en primer lloc, èter etílic (3 x 100 ml) i finalment amb CH_2Cl_2 (2 x 200 ml). S'evapora la solució etèria i s'obté un oli incolor força dens corresponent al producte desitjat (1.4g, 83%)

Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NS}_4$): C: 55.76 (55.77); H: 7.23 (7.54); N: 3.47 (3.61); S: 29.77 (33.08). P.m.: 387.69 g/mol. Ió $[\text{M}+\text{H}]^+$ amb distribució isotòpica 388.0(100), 389.0(22), 390.0(20), 391.0(4), 392.0(2); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 387.12 g/mol.



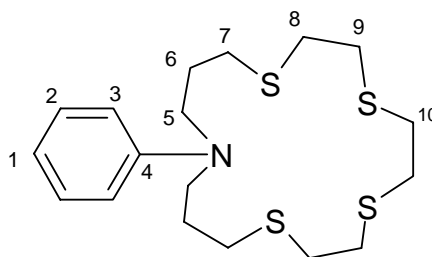
Caracterització:

Espectroscòpia d'infraroig (ATR/FT-IR)

ν (cm^{-1})	2912 (Im), 2366 (Im), 1598 (I), 1503 (I), 1426 (pI), 1365 (pI), 1260 (Im), 1197 (Im), 1131 (pI), 1037 (pI), 894 (pI), 751 (Im), 694 (Im) i 631 (mI)
----------------------------	---

^1H -RMN (CDCl_3):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.23	t	2H	H_2
6.72-6.88	m	3H	H_3, H_1
3.43	t	4H	H_5
2.82	s	4H	H_{10}
2.81	s	8H	H_8, H_9
2.66	t	4H	H_7
1.93	q	4H	H_6

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3):

^{13}C δ (ppm)	Assignació
148.07	C_4
129.13	C_2
116.50	C_1
112.70	C_3
50.46	C_5
32.91	$\text{C}_9, \text{C}_8, \text{C}_{10}$
32.69	
32.33	
29.96	C_7
27.67	C_6

6 Complexos. Síntesi i caracterització

6.1 Complexos del lligand PyNPS2.

6.1.1 Complexos de Ni(II)

- **Assaigs amb Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O**

Es dissol el lligand macrocíclic (0.1 g, 0.26 mmol) en CH₂Cl₂ desoxigenat i sota atmosfera de nitrogen. Es prepara una solució desoxigenada de perclorat de níquel hexahidratat (0.097 g, 0.26 mmol) en CH₃CN (3 ml). La solució de metall s'afegeix sobre la de lligand amb agitació. La solució final agafa instantàniament una coloració marró-vermellosa molt intensa. S'evapora el dissolvent a sequedat. S'afegeix èter etílic desoxigenat i es renta bé el precipitat que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi de color marró corresponent al producte desitjat (108 mg, 64%). La recristal·lització del producte s'ha dut a terme per difusió d'hexà en una dissolució del complex en metanol. Anàlisi trobat (calculat per C₁₉H₂₄NPS₂NiCl₂O₈): C: 32.5 (36.86); H: 3.4 (3.91); N: 2.2 (2.26) ; S: 8.1 (10.36). P.m.: 631.11 g/mol. Ió [Ni(PyNPS2)ClO₄]⁺ amb distribució isotòpica 517.9(43), 518.9(10), 519.9(35), 520.9(8), 521.9(12); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 517.99 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril, DMSO i metanol. Insoluble en cloroform.

Conductivitat: S'ha obtingut en acetonitril i per una mostra 1 · 10⁻³ M.

Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 286 μS (220-300 μS)

Espectroscòpia electrònica: S'ha realitzat en acetonitril, amb una concentració 10⁻² M.

[λ/ε]= 448 nm/169 l·cm⁻¹·mol⁻¹

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

ν (cm⁻¹)	3350 (b), 2989 (pI), 2360 (pI), 1606 (Im), 1471 (Im), 1433 (Im), 1405 (Im), 1306 (pI), 1064 (mI), 1000 (I), 929 (Im), 886 (Im), 814 (Im), 787 (Im), 751 (Im), 723 (Im), 694 (Im), 619 (mI)
----------------------------	--

[Ni(PyNPS2)](ClO₄)₂

³¹P{¹H}-RMN (CD₃CN):

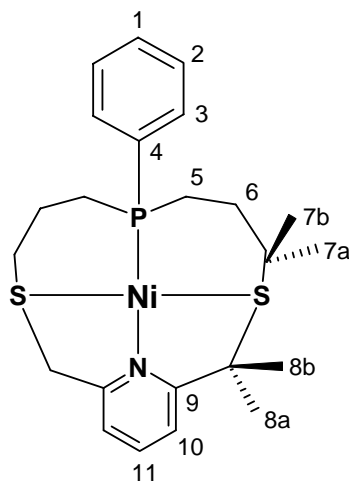
³¹ P δ(ppm)	multiplicitat
15.48	s

¹H-RMN (CD₃CN):

¹ H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.25-8.19	m	2H	H ₃
8.08	t	1H	H ₁₁
7.78-7.64	m	5H	H ₁₀ , H ₂ , H ₁
4.94	dd (J _{H8a-P} =2.7 Hz)	2H	H _{8a}
4.60	d (J _{H8a-H8b} =16.3 Hz)	2H	H _{8b}
3.42	dd	2H	H _{7a}
3.19	t	2H	H _{7b}
2.7-1.3	mm	4H	H ₆ , H ₅

¹³C{¹H}-RMN (CD₃CN):

¹³ C δ(ppm)	multiplicitat	Assignació
159.15	s	C ₉
142.43	s	C ₁₁
135.06	d (J _{C3-P} =10.6 Hz)	C ₃
134.50	d (J _{C1-P} =2.9 Hz)	C ₁
130.65	d (J _{C2-P} =11.0 Hz)	C ₂
124.93	d (J _{C4-P} =49.9 Hz)	C ₄
123.02	s	C ₁₀
48.93	d (J _{C8-P} =5.3 Hz)	C ₈
37.36	d (J _{C7-P} =1.4 Hz)	C ₇
22.27	d (J _{C5-P} =30.7 Hz)	C ₅
22.08	d (J _{C6-P} =1.4 Hz)	C ₆



- Assaigs amb NiBr₂ anhidre

Es dissol el lligand macrocíclic (50 mg, 0.13 mmol) en CH₂Cl₂ desoxigenat (3 ml) i sota atmosfera de nitrogen. Es prepara una suspensió de bromur de níquel (28.4 mg, 0.13 mmol) en CH₃CN desoxigenat (3 ml). La suspensió de metall s'afegeix sobre la de lligand amb agitació. La solució final agafa gradualment una coloració blava molt intensa. S'evapora el filtrat a sequedat. S'afegeix èter etílic desoxigenat i es renta bé el precipitat que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi de color blau fosc (57 mg, 73%). La recristal·lització del producte s'ha dut a terme per evaporació lenta d'una solució CH₃CN-Toluè produint cristalls de color blau fosc impurificats per la formació d'anions tetrabromoniquelat. Anàlisi trobat (calculat per C₁₉H₂₄NPS₂NiBr₂): C: 34.27 (39.34); H: 3.61 (4.17); N: 2.40 (2.41) ; S: 8.52 (11.06). P.m.: 580.00g/mol. Ió [Ni(PyNPS2)Br]⁺ amb distribució isotòpica 498.0(71), 499.0(17), 499.9(100), 500.9(25), 501.9(40), 502.9(10), 503.9(9); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 497.96 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril, DMSO i metanol.

[Ni(PyNPS2)Br]Br **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3CN):**

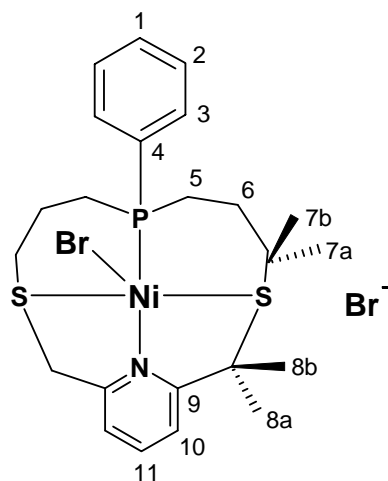
^{31}P δ (ppm)	multiplicitat
20.26	s

 ^1H -RMN (CD_3CN):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.24-8.17	m	2H	H_3
7.91	t	1H	H_{11}
7.70-7.48	m	5H	$\text{H}_{10}, \text{H}_2, \text{H}_1$
4.74	dd ($J_{\text{H}_{8a}-\text{P}}=2.3$ Hz)	2H	H_{8a}
4.42	d ($J_{\text{H}_{8a}-\text{H}_{8b}}=15.2$ Hz)	2H	H_{8b}
3.58	m	2H	H_{7a}
3.28	dd	2H	H_{7b}
2.6-1.0	mm	4H	H_6, H_5

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3CN):

^{13}C δ (ppm)	multiplicitat	Assignació
157.58	s	C_9
141.09	s	C_{11}
134.64	d ($J_{\text{C}_3-\text{P}}=9.6$ Hz)	C_3
133.34	d ($J_{\text{C}_1-\text{P}}=2.4$ Hz)	C_1
129.91	d ($J_{\text{C}_2-\text{P}}=10.1$ Hz)	C_2
-	-	C_4
122.30	s	C_{10}
48.74	d ($J_{\text{C}_8-\text{P}}=5.7$ Hz)	C_8
37.43	s	C_7
22.07	d ($J_{\text{C}_5-\text{P}}=5.3$ Hz)	C_5
17.87	s	C_6

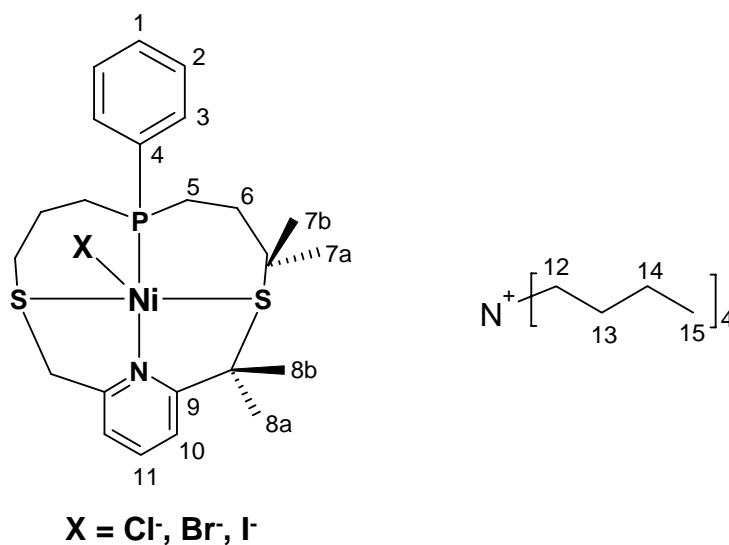


- **Reactivitat del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS}2)](\text{ClO}_4)_2$ amb halurs**

S'afegeix una solució de $n\text{-Bu}_4\text{NX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ó I) (0.032mmol) en acetonitril (2 ml) sobre una solució de $[\text{NiPyNPS}2](\text{ClO}_4)_2$ (20 mg, 0.032 mmol) també en acetonitril (2 ml). La barreja s'agita durant 12 hores a temperatura ambient. La solució resultant s'evapora i s'afegeix èter etílic. El precipitat es renta i filtra. El producte (impurificat amb perclorat de tetrabutilamoni) es mostra com un oli blau que es dissol en acetonitril i s'evapora a sequedat. Només en el cas del bromur s'ha pogut recristal·litzar la mostra per evaporació lenta a partir d'una solució en CDCl_3 .

COMPLEX	Formula molecular proposada pes molecular (g/mol)	Reactius		R (%)	Color	[Ni(PyNPS2)X] ⁺ detectada per ESI(+)-IT
		[Ni(PyNPS2)] (ClO ₄) ₂	n-Bu ₄ NX			
[NiCl(PyNPS2)]ClO ₄	C ₁₉ H ₂₄ NPS ₂ Ni Cl ₂ O ₄ 555.10	20 mg 0.032 mmol	8.9 mg 0.032 mmol	-	Blau lil·lós	454 m/z
[NiBr(PyNPS2)]ClO ₄	C ₁₉ H ₂₄ NPS ₂ NiBrClO ₄ 599.55	20 mg 0.032 mmol	10.3 mg 0.032 mmol	13 mg 68%	Blau fosc	500 m/z
[NiI(PyNPS2)]ClO ₄	C ₁₉ H ₂₄ NPS ₂ NiIClO ₄ 646.55	20 mg 0.032 mmol	11.8 mg 0.032 mmol	-	Blau clar	546 m/z

COMPLEX (CD ₃ CN)	δ_P (ppm)	δ_H (ppm) [multiplicitat]						
		H _{aromatics}	H _{8a} (J _{H8a-P})	H _{8b} (J _{H8a-H8b})	H _{7a}	H _{7b}	H ₆	H ₅
[NiCl(PyNPS2)]ClO ₄	19.15 [s]	8.20-7.53	4.83 (1.2 Hz) [dd]	4.52 (15.6 Hz) [d]	3.46 [t]	3.33 [m]	1.38 [m]	2.83 [m]
[NiBr(PyNPS2)]ClO ₄	18.62 [s]	8.28-7.26	4.82 (2.5 Hz) [dd]	4.49 (15.7 Hz) [d]	3.44 [t]	3.33 [m]	1.37 [m]	-
[NiI(PyNPS2)]ClO ₄	19.45 [s]	8.31-7.55	4.73 (2.8 Hz) [dd]	4.42 (15.2 Hz) [d]	3.44 [t]	3.30 [m]	1.38 [m]	2.58 [m]



Complex	[NiCl(PyNPS2)]ClO ₄		[NiBr(PyNPS2)]ClO ₄		[NiI(PyNPS2)]ClO ₄	
	Assignació	¹³ C δ (ppm) multiplicitat	¹³ C δ (ppm) multiplicitat	¹³ C δ (ppm) multiplicitat	¹³ C δ (ppm) multiplicitat	¹³ C δ (ppm) multiplicitat
C ₉	158.39	s	156.94	s	158.01	s
C ₁₁	141.73	s	140.64	s	141.65	s
C ₃	135.03	d (J _{C3-P} =8.6 Hz)	133.76	d (J _{C3-P} =9.5 Hz)	135.02	d (J _{C3-P} =9.6 Hz)
C ₁	134.00	s	133.17	s	133.85	d (J _{C1-P} =2.4 Hz)
C ₂	130.44	d (J _{C2-P} =10.1 Hz)	129.90	d (J _{C2-P} =10.5 Hz)	130.37	d (J _{C2-P} =10.5 Hz)
C ₄	-	-	-	-	-	-
C ₁₀	122.78	s	121.87	s	122.76	s
C ₈	48.94	d (J _{C8-P} =5.2 Hz)	48.38	d (J _{C8-P} =5.8 Hz)	49.52	d (J _{C8-P} =5.7 Hz)
C ₇	37.55	s	36.59	s	38.10	s
C ₅	22.04	d (J _{C5-P} =31.7 Hz)	21.52	d (J _{C5-P} =32.4 Hz)	22.62	d (J _{C5-P} =33.6 Hz)
C ₆	20.35	d (J _{C6-P} =1.4 Hz)	21.59	s	20.28	d (J _{C6-P} =1.4 Hz)
C ₁₂	50.42	s	58.75	s	59.35	s
C ₁₃	24.33	s	23.79	s	24.26	s
C ₁₄	22.43	s	19.59	s	22.49	s
C ₁₅	13.78	s	13.50	s	13.71	s

Complex	Dissolvent	$\lambda_1(\text{nm})$	$\epsilon_1 (\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\lambda_2(\text{nm})$	$\epsilon_2 (\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Cl}]\text{ClO}_4$	acetonitril	382	783	560	550
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4$	acetonitril	382	893	600	732
$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{I}]\text{ClO}_4$	acetonitril	382	2390	625	1207

COMPLEX	SOLUBILITAT (color de la solució)	CONDUCTIVITAT $\Lambda (\mu\text{S})$	IR (cm^{-1})
$[\text{NiCl}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	CD ₃ Cl (blau lilòs) Nitrometà (blau lilòs) Acetonitril (blau lilòs)	250* (acetonitril)	-
$[\text{NiBr}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	CD ₃ Cl (blau fort) Nitrometà (blau fort) Acetonitril (blau fort)	140 (acetonitril)	3392 (b), 1605 (Im), 1470 (Im), 1436 (Im), 1402 (Im), 1089 (mI), 1001 (Im), 816 (Im), 750 (Im), 698 (Im), 625 (mI)
$[\text{NiI}(\text{PyNPS2})]\text{ClO}_4$	CD ₃ Cl (blau clar) Nitrometà (blau clar) Acetonitril (blau clar)	249* (acetonitril)	-

* A aquesta mesura cal restar la conductivitat d'un equivalent de sal amònica que contamina la mostra.

6.2 Complexos del lligand Ph₂NPS2.

6.2.1 Complexos de Ni(II)

- Assaigs amb $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Es dissol el lligand macrocíclic (50 mg, 0.12 mmol) en CH₂Cl₂ desoxigenat (5 ml) i sota atmosfera de nitrogen. Es prepara una solució de perclorat de níquel hexahidratat (45.3 mg, 0.12 mmol) en CH₃CN desoxigenat (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució final agafa instantàniament una coloració marró-vermellosa molt intensa. S'evapora el dissolvent a sequedat. S'afegeix èter etílic desoxigenat i es renta bé el precipitat que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi de color marró corresponent al producte desitjat (72 mg, 88%). Anàlisi trobat (calculat per C₂₂H₃₀NPS₂NiCl₂O₈·CH₃CN): C: 41.6 (41.05); H: 5.0 (4.74); N: 3.5 (3.99); S: 8.9 (9.13). P.m.: 661.18 g/mol. Ió $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{NPS2})\text{ClO}_4]^+$ amb distribució isotòpica 560.0(19), 561.0(6), 562.0(16), 563.0(5), 564.0(4); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 560.04 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.**Conductivitat:** S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 216 μ S (220-300 μ S)**Espectroscòpia electrònica:** S'ha realitzat en acetonitril, amb una concentració de $1 \cdot 10^{-2}$ M. $[\lambda/\varepsilon] = 532 \text{ nm}/630 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ **Espectroscòpia d'infraroig (ATR):**

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2937 (b), 1594 (Im), 1499 (Im), 1432 (pI), 1361 (pI), 1078 (mI), 993 (Im), 923 (pI), 833 (Im), 749 (Im), 693 (Im)
--------------------------------	---

[Ni(Ph₂NPS₂)](ClO₄)₂**³¹P{¹H}-RMN (CD₃NO₂):**

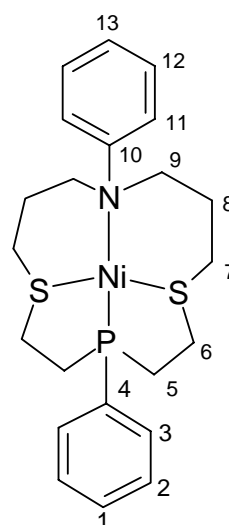
³¹ P δ (ppm)	multiplicitat
118.25	s
107.41	s

¹H-RMN (CD₃NO₂):

¹ H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.6-7.1	m	10H	H _{aromàtics}
4.1-1.5	m	20H	H _{alifàtics}

¹³C{¹H}-RMN (CD₃NO₂):

¹³ C δ (ppm)	Assignació
144.9-128.5	C _{aromàtics}
36.3-21.2	C _{alifàtics}

**6.2.2 Complexos de Pd(II)**

- Assaigs amb [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂

Es dissol el lligand macrocíclic (50 mg, 0.12 mmol) en CH₂Cl₂ (5 ml). Es prepara una solució del metall (55 mg, 0.12 mmol) en acetona (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. Ràpidament comença la precipitació del producte desitjat que es deixa evolucionar durant 30 minuts. El precipitat es filtra i es renta amb CH₂Cl₂ fred presentant-se com un polsim molt fi de color marro clar (80 mg, 94%). Anàlisi trobat (calculat per C₂₂H₃₀NPS₂PdBF₈): C: 37.2 (38.65); H: 4.3 (4.42); N: 2.0 (2.05); S: 10.71 (9.38). P.m.: 683.61 g/mol. Ió [Pd(Ph₂NPS₂)BF₄-1]⁺ amb distribució isotòpica 592.1(4), 593.1(34), 594.1(72), 595.0(100), 596.0(45), 597.0(87), 598.0(31), 599.0(44), 600.0(16), 601.0(7); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 595.05 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.**Conductivitat:** S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 220 μ S (220-300 μ S)**Espectroscòpia electrònica:** S'ha realitzat en acetonitril, amb una concentració de 10^{-2} M. $[\lambda/\epsilon] = 701 \text{ nm}/21 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ **Espectroscòpia d'infraroig (ATR):**

ν (cm^{-1})	2927 (b), 1594 (pI), 1494 (pI), 1431 (pI), 1285 (pI), 1022 (mI), 837 (Im), 757 (Im), 694 (Im)
----------------------------	---

[Pd(Ph₂NPS₂)](BF₄)₂**³¹P{¹H}-RMN (CD₃CN):**

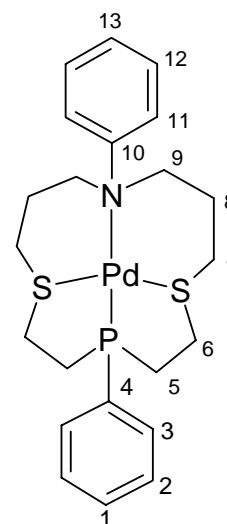
³¹ P δ (ppm)	multiplicitat
113.01	s
111.28	s

¹H-RMN (CD₃CN):

¹ H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.0-6.9	m	10H	H _{aromàtics}
3.9-2.0	m	20H	H _{alifàtics}
1.2-1.0	m		

¹³C{¹H}-RMN (CD₃CN):

¹³ C δ (ppm)	multiplicitat	Assignació
135.48	d ($J_{\text{C}_3\text{-P}}=2.4$ Hz)	C ₁
134.53	d ($J_{\text{C}_3\text{-P}}=12.0$ Hz)	C ₃
131.34	s	C ₁₂
131.17	d ($J_{\text{C}_2\text{-P}}=11.5$ Hz)	C ₂
130.04	s	C ₁₁
-		C ₄
-		C ₁₃
-		C ₁₀
62-24		C ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉

**6.2.3 Complexos de Cu(II)****Assaigs amb Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O**

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.12 mmol) en una solució etanol/CH₂Cl₂ (10 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (45.9 mg, 0.12 mmol) en etanol (10 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts observant-se la formació de precipitat. Es filtra i es renta bé el precipitat amb etanol fred. Finalment el producte es presenta com un polsim molt fi de color verd gespa (45 mg, 55%). Anàlisi trobat (calculat per C₂₂H₃₀NPS₂CuCl₂O₈): C: 41.4 (39.67); H: 4.8 (4.54); N: 2.1 (2.10); S: 12.3 (9.63). P.m.: 666.10 g/mol. Ió [Cu(Ph₂NPS₂)]⁺ amb distribució isotòpica 466.1(95), 467.1(21), 468.0(52), 469.0(13), 470.0(5); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 466.15 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà sec. Molt higroscòpic, inestable en dissolvents coordinants.

Conductivitat: S'ha obtingut en nitrometà per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental: $76 \mu\text{S}$ (Λ Teòrica per electròlit 1:1)² ($75\text{-}95\mu\text{S}$)

Espectroscòpia electrònica: S'ha realitzat en nitrometà, amb una concentració de 10^{-3} M.

$[\lambda/\epsilon] = 911 \text{ nm}/1055 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1039 \text{ nm}/1862 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

ν (cm^{-1})	2925 (b), 1600 (pI), 1505 (pI), 1432 (pI), 1409 (pI), 1363 (pI), 1263(pI), 1200 (pI), 1090 (mI), 923 (pI), 820 (pI), 749 (Im), 694 (Im)
----------------------------	---

6.2.4 Complexos de Rh(I)

▪ Assaigs amb $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.12 mmol) en $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (24.1 mg, 0.062 mmol) en CH_3OH (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts. Passat aquest temps s'afegeix una solució de hexafluorofosfat amònic (100.9 mg, 0.62 mmol) en CH_3OH (10 ml). Ràpidament comença la precipitació del producte desitjat que es deixa evolucionar durant 30 minuts. El precipitat es filtra i es renta amb metanol fred presentant-se com un polsim molt fi de color carbassa (40 mg, 48%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NPS}_2\text{RhPF}_6$): C: 37.6 (40.56); H: 4.7 (4.64); N: 2.0 (2.15); S: 8.9 (9.84). P.m.: 679.47 g/mol. Ió $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{NPS}_2)]^+$ amb distribució isotòpica 506.1(15), 507.1(3); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 506.06 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.

Conductivitat: S'ha obtingut en acetonitril i per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: $167 \mu\text{S}$ ($120\text{-}160 \mu\text{S}$)

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

ν (cm^{-1})	1595 (pI), 1499 (pI), 1432 (pI), 1405 (pI), 1362 (pI), 1256(pI), 1261 (pI), 1105 (pI), 993 (pI), 836 (mI), 749 (Im), 693 (Im)
----------------------------	---

6.3 Complexos del lligand PyN2S2.

6.3.1 Complexos de Ni(II)

▪ Assaigs amb $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.1 g, 0.29 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució de perclorat de níquel hexahidratat (0.106 g, 0.29 mmol) en CH_3CN (3 ml). La solució de metall s'afegeix sobre la de lligand amb agitació. La solució es porta a reflux durant 5 hores presentant finalment una coloració violeta. S'evapora el dissolvent a sequedat i el residu presenta ara un color

vermell. S'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt higroscòpic de color vermell que s'ha de guardar sota atmosfera d'argó corresponent al producte desitjat (117 mg, 67%). Anàlisi trobat (calculat per $C_{19}H_{24}N_2S_2NiCl_2O_8$): C: 32.5 (36.86); H: 3.4 (3.91); N: 2.2 (2.26); S: 8.1 (10.36). P.m.: 602.13 g/mol. Ió $[Ni(PyN_2S_2)ClO_4]^+$ amb distribució isotòpica 501.1(42), 502.1(11), 503.1(25), 504.1(6), 505.1(8); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 501.02 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà sec, únic solvent que estabilitza relativament el complex.

Conductivitat: S'ha obtingut en nitrometà per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 157 μ S (150-180 μ S)

Espectroscòpia electrònica: S'ha realitzat en nitrometà, amb una concentració de 10^{-3} M.

$[\lambda/\epsilon] = 472 \text{ nm}/948 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

ν (cm^{-1})	3392 (b), 3005 (pI), 2941 (pI), 1640 (pI), 1408 (pI), 1366 (pI), 1056 (mI), 933 (Im), 760 (pI), 699 (pI)
----------------------------	--

6.3.2 Complexos de Pd(II)

▪ **Assaigs amb $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$**

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.14 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució del metall (64.5 mg, 0.14 mmol) en CH_3CN (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 12 hores. S'evapora el dissolvent a sequedat i el residu presenta ara un color marró fosc. S'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi corresponent al producte desitjat (63 mg, 69%). Anàlisi trobat (calculat per $C_{19}H_{24}N_2S_2PdBF_8$): C: 35.3 (36.54); H: 3.7 (3.87); N: 4.5 (4.48); S: 9.51 (10.27). P.m.: 624.57 g/mol. Ió $[Pd(PyN_2S_2)BF_4]^+$ amb distribució isotòpica 532.8(2), 533.8(6), 534.8(32), 535.8(64), 536.8(71), 537.8(32), 538.8(61), 539.8(19), 540.8(29), 541.8(7); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 537.05 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril, DMSO i metanol.

Conductivitat: S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

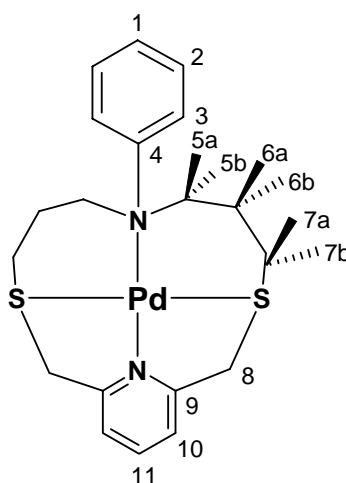
Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 224 μ S (220-300 μ S)

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

ν (cm^{-1})	2937 (pI), 1599 (pI), 1467 (pI), 1429 (pI), 1358 (pI), 1283(pI), 1021 (mI), 891 (Im), 797 (pI), 763 (Im), 699 (Im)
----------------------------	--

[Pd(PyN2S2)](BF₄)₂**¹H-RMN (CD₃CN):**

¹ H δ(ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.14	t	1H	H ₁₁
7.70	dd	4H	H ₂ ,H ₃
7.57	d	2H	H ₁₀
7.64-7.49	m	1H	H ₁
4.94	m	4H	H ₈
4.0-3.7	m	2H	H _{5a}
3.65-3.55	m	2H	H _{6a}
3.55-3.45	m	2H	H _{5b}
3.45-3.30	m	2H	H _{6b}
2.5-2.3	m	2H	H _{7a}
1.6-1.3	m	2H	H _{7b}

**¹³C{¹H}-RMN (CD₃CN):**

¹³ C δ(ppm)	Assignació
162.59	C ₉
162.27	C ₉
145.91	C ₄
142.97	C ₁₁
131.24	C ₁
130.93	C ₁₀
124.74	C ₂
124.50	C ₂
124.08	C ₃
66.67	C ₅
62.77	C ₅
49.19	C ₈
46.54	C ₈
39.96	C ₆
34.05	C ₆
24.97	C ₇
23.88	C ₇

6.3.3 Complexos de Cu(II)

- **Assaigs amb Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O**

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.14 mmol) en CH₂Cl₂. Es prepara una solució del metall (53.8 mg, 0.14 mmol) en etanol (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació, segons després precipita un sòlid cristal·lí de color blau fosc. La mescla s'agita durant 1 hora. S'evapora el dissolvent fins a la meitat del volum inicial per eliminar el CH₂Cl₂ i forçar la precipitació del producte. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi de color blau marí corresponent al producte desitjat (72 mg, 82%). La recristal·lització del producte s'ha dut a terme per difusió d'hexà en una dissolució del complex en CH₂Cl₂. Anàlisi trobat (calculat per C₁₉H₂₄N₂S₂CuCl₂O₈): C: 37.9 (37.59); H: 3.9 (3.98); N: 4.2 (4.61); S: 10.1 (10.56). P.m.: 607.05 g/mol. Ió [Cu(PyN2S2)]⁺ amb distribució isotòpica 407.1(100), 408.1(23), 409.1(51), 410.0(11), 411.0(5); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 407.13 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en CH₂Cl₂, nitrometà, metanol i acetona.

Conductivitat:

S'ha obtingut en diferents dissolvents per una mostra 1·10⁻³ M.

Dissolvent	Valor experimental	Valor teòric 1:1	Valor teòric 2:1
Nitrometà	102 μS	75-95μS	150-180
Metanol	100 μS	80-115μS	160-220μS
Acetona	126 μS	100-140μS	160-200μS

Espectroscòpia electrònica: S'ha obtingut en diferents dissolvents per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Dissolvent	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon (\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
Nitometà	608	649
Acetona	616	713
Metanol	612	199

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

$\nu (\text{cm}^{-1})$	2937 (pI), 1601 (pI), 1466 (Im), 1432 (pI), 1403 (pI), 1363 (pI), 1300(pI), 1081 (mI), 1038 (mI), 1019 (mI), 960 (pI), 922 (pI), 887 (pI), 801 (pI), 769 (Im), 740 (pI), 700 (Im)
------------------------	---

6.3.4 Complexos de Rh(I)

▪ Assaigs amb $\text{Rh}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3)_3\text{Cl}$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.14 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució del metall (134 mg, 0.14 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució es porta a reflux durant 24 hores presentant finalment una coloració taronja fort. S'evapora el dissolvent a sequedat i el residu presenta ara un color marró. S'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi (101 mg). Tots els intents de caracteritzar els productes d'aquesta reacció van ser infructuosos, posant de manifest que es tractava d'una barreja de productes.

▪ Assaigs amb $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4$

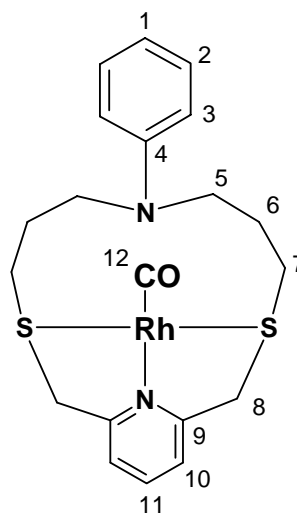
Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.14 mmol) en $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (28.2 mg, 0.07 mmol) en CH_3OH (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts. Passat aquest temps s'afegeix una solució de hexafluorofosfat amònic (118.2 mg, 0.7 mmol) en CH_3OH (10 ml). Ràpidament comença la precipitació del producte desitjat que es deixa evolucionar durant 30 minuts. El precipitat es filtra i es renta amb metanol fred presentant-se com un polsim molt fi de color carbassa (63 mg, 70%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2\text{ORhPF}_6$): C: 39.0 (38.72); H: 4.0 (3.89); N: 4.5 (4.51); S: 10.2 (10.33). P.m.: 620.42 g/mol. Ió $[\text{Rh}(\text{PyN}_2\text{S}_2)\text{CO}]^+$ amb distribució isotòpica 475.1(100), 475.9(24), 477.0(14), 478.0(4); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 475.04 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.**Conductivitat:** S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: 129 μ S (120-160 μ S)**Espectroscòpia d'infraroig (KBr)**

ν (cm^{-1})	2922 (pI), 2023* (mI), 1601 (I), 1512 (I), 1463 (Im), 1405 (I), 1270 (I), 1191 (Im), 1035 (pI), 993 (pI), 839 (mI), 751 (I), 695 (Im), 556 (I), 494 (pI) * senyal corresponent al CO enllaçat a Rh
----------------------------	--

[Rh(PyN2S2)CO]PF₆**¹H-RMN (CD₃NO₂):**

¹ H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.01	t	1H	H ₁₁
7.68	d	2H	H ₁₀
7.13	t	2H	H ₂
6.73	d	2H	H ₃
6.62	t	1H	H ₁
4.91	dd	4H	H ₈
4.14-3.64	dm	4H	H ₅
3.34	m	4H	H ₇
2.40-1.85	dm	4H	H ₆

**¹³C{¹H}-RMN (CD₃NO₂):**

¹³ C δ (ppm)	Multiplicitat	Assignació
188.86	d ($J_{\text{CO-Rh}}=69.1$ Hz)	C ₁₂
162.90	s	C ₉
150.33	s	C ₄
141.48	s	C ₁₁
130.64	s	C ₂
123.22	s	C ₁₀
118.06	s	C ₁
113.77	s	C ₃
50.01	s	C ₈
48.19	s	C ₅
41.05	s	C ₇
27.37	s	C ₆

³¹P{¹H}-RMN (CD₃NO₂):

³¹ P δ (ppm)	multiplicitat
-143.35	s

- **Reactivitat del complex [Rh(PyN2S2)CO]PF₆ front l'addició oxidant de iodur de metil**

Sobre 5 ml de CH₃OH sec afegim [Rh(PyN2S2)CO]PF₆ (30 mg, 0.048 mmol) i iodur de metil (0.3 ml, 4.83 mmol) sota atmosfera de nitrogen i dins la vitrina. Es porta la barreja a reflux durant 48 hores. La barreja final es porta a sequedat restant un residu sòlid de color marró fosc que es renta amb èter etílic. El precipitat es filtra mostrant-se com un polsim molt fi corresponent a una barreja del producte desitjat amb el seu anàleg acetilat. (24 mg, 65%). Anàlisi trobat (calculat per C₂₁H₂₇N₂S₂ORhIPF₆): C: 28.1 (33.08); H: 3.3 (3.57); N: 2.8 (3.67); S: 6.2 (8.41). P.m.: 762.36 g/mol.

Ió $[\text{RhCO}(\text{PyN2S2})(\text{CH}_3\text{I})]^+$ amb distribució isotòpica 616.8(100), 617.8(24), 618.8(12), 619.8(3); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 616.97 g/mol.

Precaucions: El iodur de metil és un agent alquilant molt potent i tòxic, manipular amb precaució.

Caracterització:

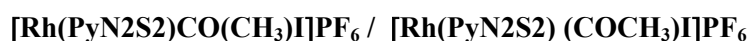
Propietats: Soluble en nitrometà i acetonitril.

Espectroscòpia d'infraroig (ATR)

ν (cm^{-1})	2919 (pI), 2065* (pI), 1730** (pI), 1595 (pI), 1494 (pI), 1460 (pI), 1229 (pI), 1185 (pI), 1034 (Im), 835 (mI), 752 (Im), 694 (Im).
----------------------------	---

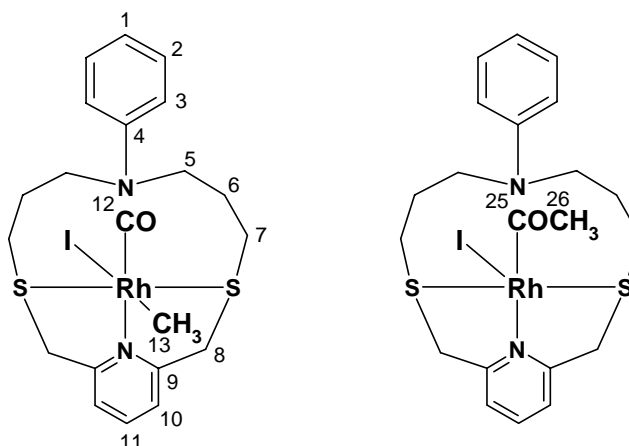
(*) senyal corresponent al grup carbonil enllaçat a Rh en presència de CH_3 enllaçat a Rh.

(**) senyal corresponent al carbonil acetflic



^1H -RMN (CD_3CN):

^1H δ (ppm)	Multiplicitat	Assignació
4.11	s	H_{26}
3.70	d ($J_{\text{Rh-H13}} = 10.5$ Hz)	H_{13}



▪ **Assaigs amb $(\text{RhCl}(\text{COD}))_2$**

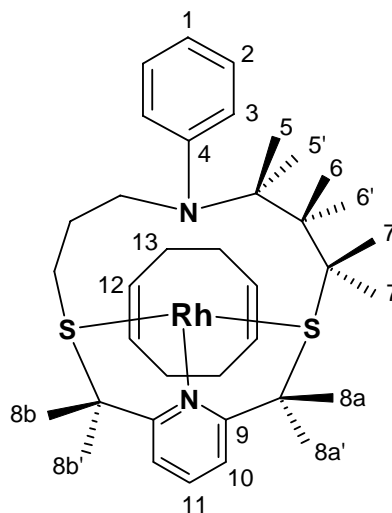
Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.14 mmol) en $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (35 mg, 0.07 mmol) en EtOH (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts. S'evapora el dissolvent a sequedat i el residu presenta ara un color carbassa. S'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi (81 mg, 95%). P.m.: 700.59 g/mol. Ió $[\text{Rh}(\text{PyN2S2})(\text{COD})\text{H}_4]^+$ amb distribució isotòpica 555.0(100), 556.0(32), 557.0(13), 558.0(3); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 555.14 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril, acetona, cloroform i diclorometà.**Conductivitat:** S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: 120 μ S (120-160 μ S)**Espectroscòpia d'infraroig (ATR)**

ν (cm^{-1})	2945 (pI), 1596 (pI), 1501 (pI), 1463 (pI), 1255 (pI), 1219 (pI), 1157 (pI), 1003 (pI), 835 (mI), 750 (Im), 694 (pI)
----------------------------	--

[Rh(PyN2S2)(COD)]Cl**¹H-RMN (CD₃CN):**

¹ H δ (ppm)	Multiplicitat	Integral	Assignació
7.49	t	1H	H ₁₁
7.38	d	2H	H ₁₀
7.11	t	2H	H ₂
6.68	t	2H	H ₁
6.56	d	1H	H ₃
4.57	dd	4H	H ₈
3.94	b	4H	H ₁₂
3.53-2.95	dm	4H	H ₅
2.79	m	2H	H ₇
2.54	d	4H	H ₁₃ exo
2.12	m	2H	H _{7'}
2.16-1.89	m	4H	H ₁₃ endo
1.66-1.17	dm	4H	H ₆

**¹³C{¹H}-RMN (CD₃CN):**

Assignació	C ₉	C ₄	C ₁₁	C ₂	C ₁₀	C ₁	C ₃	C ₈	C ₅	C ₇	C ₁₂ ,C ₁₃	C ₆
¹³ C δ (ppm)	160.99	150.42	139.22	129.27	123.71	118.86	115.28	51.52	47.94	31.57	30.85	29.32

6.4 Complexos del lligand PhNS3.**6.4.1 Complexos de Ni(II)**

- Assaigs amb Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O

Tots els assaigs realitzats donaren lloc a productes heterogenis de difícil caracterització.

6.4.2 Complexos de Pd(II)

Assaigs amb $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.15 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució del metall (67.8 mg, 0.15 mmol) en CH_3CN (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 12 hores. S'evapora el dissolvent a sequedat i el residu presenta ara un color marró vermellós. S'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi corresponent al producte desitjat (75 mg, 81%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NS}_3\text{PdB}_2\text{F}_8$): C: 30.6 (31.63); H: 4.0 (4.15); N: 2.1 (2.31); S: 14.6 (15.83). P.m.: 627.57 g/mol. Ió $[\text{Pd}(\text{PhNS3})\text{BF}_4]^+$ amb distribució isotòpica 517.9(11), 518.9(23), 519.9(20), 520.9(14), 521.9(19), 522.9(8), 523.9(13); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 520.02 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril i DMSO.

Conductivitat: S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 277 μS (220-300 μS)

Espectroscòpia electrònica: S'ha realitzat en acetonitril, amb una concentració de 10^{-3} M.

$[\lambda/\epsilon] = 701 \text{ nm}/229 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	3327 (b), 3002 (pI), 1661 (pI), 1587 (pI), 1497 (pI), 1425 (Im), 1364 (pI), 1287 (pI), 1020(mI), 866 (Im), 766 (Im), 733 (pI), 697 (Im)
--------------------------------	---

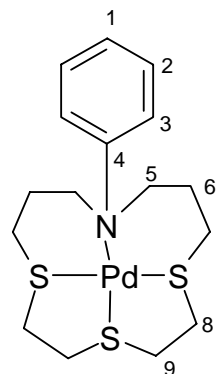
$[\text{Pd}(\text{NS3})](\text{BF}_4)_2$

^1H -RMN (CD_3CN):

$^1\text{H} \delta(\text{ppm})$	Multiplicitat	Integral	Assignació
8.0-7.4	m	5H	$\text{H}_{\text{aromàtics}}$
4.2-2.6	m	20H	$\text{H}_{\text{alifàtics}}$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_3CN):

$^{13}\text{C} \delta(\text{ppm})$	Assignació
149.50	C_4
131.16	C_2
130.49	C_1
125.85	C_3
61.99	C_5
42.94	C_8
39.60	C_9
31.30	C_6
23.30	C_7



6.4.3 Complexos de Cu(II)

▪ Assaigs amb $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.15 mmol) en una solució etanol/ CH_2Cl_2 (3 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (56.6 mg, 0.15 mmol) en etanol (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts observant-se la formació de precipitat. Es filtra i es renta bé el precipitat amb etanol fred. Finalment el producte es presenta com un polsim molt fi de color verd fort corresponent al producte desitjat (75 mg, 83%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NS}_3\text{CuCl}_2\text{O}_8$): C: 32.4 (32.57); H: 4.5 (4.27); N: 2.3 (2.37); S: 15.6 (16.30). P.m.: 590.09 g/mol. Ió $[\text{Cu}(\text{PhNS}_3)]^+$ amb distribució isotòpica 390.0(100), 391.0(22), 392.0(67), 393.0(12), 394.0(8); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 390.11 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà sec. Insoluble en metanol i acetona. Molt higroscòpic, inestable en dissolvents coordinants.

Conductivitat: S'ha obtingut en nitrometà i per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental: 122 μS (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: (75-95 μS)

(Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: (150-180 μS)

Espectroscòpia electrònica: S'ha realitzat en nitrometà amb una concentració 10^{-3} M.

$[\lambda/\epsilon] = 611 \text{ nm}/1254 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $902 \text{ nm}/889 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1031 \text{ nm}/1163 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

ν (cm^{-1})	2934 (pI), 1603 (pI), 1556 (pI), 1491 (pI), 1414 (pI), 1363 (pI), 1262 (pI), 1092 (mI), 924 (pI), 826 (pI), 759 (pI), 693 (pI)
----------------------------	--

6.4.4 Complexos de Rh(I)

▪ Assaigs amb $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.15 mmol) en $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (29.7 mg, 0.076 mmol) en CH_3OH (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts. Passat aquest temps s'afegeix una solució de hexafluorofosfat amònic (124.5 mg, 0.76 mmol) en CH_3OH (10 ml). Ràpidament comença la precipitació del producte desitjat que es deixa evolucionar durant 30 minuts. El precipitat es filtra i es renta amb metanol fred presentant-se com un polsim molt fi de color carbassa (25 mg, 27%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NS}_3\text{ORhPF}_6$): C: 31.8 (33.83); H: 4.4 (4.17); N: 2.6 (2.32); S: 15.5 (15.94). P.m.: 603.45 g/mol. Ió $[\text{Rh}(\text{PhNS}_3)]^+$ amb distribució isotòpica 430.0(100), 430.9(22), 431.9(15), 432.9(2); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 430.02 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.**Conductivitat:** S'ha obtingut en acetonitril i per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: 115 μ S (120-160 μ S)**Espectroscòpia d'infraroig (KBr)**

ν (cm^{-1})	2934 (Im), 2004 (pI), 1598 (I), 1505 (I), 1414 (Im), 1364 (Im), 1256 (Im), 1193 (pI), 841 (mI), 755 (Im), 699 (Im), 558 (mI)
----------------------------	--

6.5 Complexos del lligand PhNS4.

6.5.1 Complexos de Ni(II)

Assaigs amb $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.1 g, 0.26 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució de perclorat de níquel hexahidratat (94.4 mg, 0.26 mmol) en CH_3CN (3 ml). La solució de metall s'afegeix sobre la de lligand amb agitació. La solució s'agita durant 2 hores. S'evapora el dissolvent, s'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt higroscòpic de color verd pàl·lid que s'ha de guardar sota atmosfera d'argó corresponent al producte desitjat (148 mg, 89%). L'anàlisi elemental per a aquest producte presenta resultats totalment incoherents degut a la seva extremada higroscòpia. P.m.: 645.28 g/mol. Ió $[\text{Ni}(\text{PhNS4})\text{ClO}_4]^+$ amb distribució isotòpica 544.0(100), 545.0(23), 545.9(91), 546.9(21), 547.9(36), 548.9(8), 549.9(8); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 544.00g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril. Extremadament higroscòpic.

6.5.2 Complexos de Pd(II)

Assaigs amb $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$

Es dissol el lligand macrocíclic (35 mg, 0.09 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució del metall (40.1 mg, 0.09 mmol) en CH_3CN (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 2 hores. S'evapora el dissolvent a sequedat i el residu presenta ara un color marró vermellós. S'afegeix èter etílic i es renta bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi corresponent al producte desitjat (44 mg, 73%). L'anàlisi elemental per a aquest producte presenta resultats totalment incoherents i irreproduïbles degut a la seva extremada higroscòpia. P.m.: 667.72 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.**Conductivitat:** S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 253 μ S (220-300 μ S)**Espectroscòpia electrònica:** S'ha realitzat en acetonitril amb una concentració 10^{-3} M. $[\lambda/\epsilon] = 700 \text{ nm}/1217 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ **Espectroscòpia d'infraroig (ATR):**

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	3327 (pI), 2941 (pI), 1717 (pI), 1658 (pI), 1426 (Im), 1288 (pI), 1005 (mI), 828 (pI), 762 (pI), 694 (Im)
--------------------------------	---

6.5.3 Complexos de Cu(II)

- **Assaigs amb $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.13 mmol) en una solució etanol/ CH_2Cl_2 (10 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (47.8 mg, 0.13 mmol) en etanol (10 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts observant-se la formació de precipitat. Es filtra i es renta bé el precipitat amb etanol fred. Finalment el producte es presenta com un polsim molt fi de color verd fort corresponent al producte desitjat (36 mg, 43%). L'anàlisi elemental per a aquest producte presenta resultats totalment incoherents i irreproduïbles degut a la seva extremada higroscòpia. P.m.: 650.20 g/mol.

Caracterització:**Propietats:** Soluble en nitrometà sec. Insoluble en metanol i acetona. Molt higroscòpic, inestable en dissolvents coordinants.**Conductivitat:** S'ha obtingut en nitrometà per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M. Λ Experimental: 78 μ S (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: (75-95 μ S)**Espectroscòpia electrònica:** S'ha realitzat en nitrometà amb una concentració 10^{-3} M. $[\lambda/\epsilon] = 807 \text{ nm}/967 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $906 \text{ nm}/2551 \text{ l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ **Espectroscòpia d'infraroig (ATR):**

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2926 (pI), 1603 (pI), 1501 (pI), 1418 (pI), 1365 (pI), 1258 (pI), 1201(pI), 1089 (mI), 818 (pI), 757 (pI)
--------------------------------	---

6.5.4 Complexos de Rh(I)

▪ Assaigs amb $\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{CO})_4$

Es dissol el lligand macrocíclic (0.05 g, 0.13 mmol) en $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5 ml/1:1). Es prepara una solució del metall (25.1 mg, 0.064 mmol) en CH_3OH (5 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. La solució s'agita durant 30 minuts. Passat aquest temps s'afegeix una solució de hexafluorofosfat amònic (105.1 mg, 0.64 mmol) en CH_3OH (10 ml). Ràpidament comença la precipitació del producte desitjat que es deixa evolucionar durant 30 minuts. El precipitat es filtra i es renta amb metanol fred presentant-se com un polsim molt fi de color carbassa (25 mg, 29%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NS}_4\text{RhPF}_6$): C: 31.0 (34.01); H: 4.5 (4.60); N: 2.3 (2.20); S: 16.1 (20.18). P.m.: 635.56 g/mol. Ió $[\text{Rh}(\text{PhNS}_4)]^+$ amb distribució isotòpica 490.0(68), 491.0(39), 492.0(20), 493.0(7), 494.0(3); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 490.02 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.

Conductivitat: S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 1:1)²: 126 μS (120-160 μS)

Espectroscòpia d'infraroig (KBr):

ν (cm^{-1})	2925 (Im), 2360 (pI), 1700 (pI), 1598 (Im), 1505 (Im), 1419 (pI), 1363 (pI), 1260 (pI), 1071 (pI), 844 (mI), 754 (pI), 698 (pI), 558 (I).
----------------------------	---

6.5.5 Complexos de Ru(II)

• Assaigs amb $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$

Es dissol el lligand macrocíclic (50 mg, 0.13 mmol) en CH_2Cl_2 (3 ml). Es prepara una solució del metall (62 mg, 0.13 mmol) en CH_3CN (3 ml). La solució de lligand s'afegeix sobre la de metall amb agitació. Es porta la barreja a reflux durant 24 hores. S'evapora el dissolvent a sequedat i s'afegeix èter etílic, rentant bé el producte que ara és insoluble. Es filtra i el precipitat es presenta com un polsim molt fi de color groc fort corresponent al producte desitjat (42 mg, 58%). Anàlisi trobat (calculat per $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NS}_4\text{RuCl}_2 \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$): C: 34.8 (39.33); H: 5.3 (5.29); N: 3.6 (3.62); S: 19.4 (22.10). P.m.: 559.67 g/mol. Ió $[\text{Ru}(\text{PhNS}_4)\text{Cl}]^+$ amb distribució isotòpica 518.0(12), 519.0(3), 520.0(11), 521.0(33), 522.0(42), 523.0(63), 524.0(100), 525.0(42), 526.0(84), 527.0(21), 528.0(25); trobat per espectroscòpia de masses ESI(+)-IT. Massa monoisotòpica: 523.99 g/mol.

Caracterització:

Propietats: Soluble en nitrometà, acetonitril i acetona.

Conductivitat: S'ha obtingut en acetonitril per una mostra $1 \cdot 10^{-3}$ M.

Λ Experimental (Λ Teòrica per electròlit 2:1)²: 233 μ S (220-300 μ S)

Espectroscòpia electrònica: S'ha realitzat en acetonitril, amb una concentració de 10^{-2} M.

$[\lambda/\epsilon] = 595 \text{ nm} / 59 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Espectroscòpia d'infraroig (ATR):

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	2918 (Im), 1595 (I), 1500 (I), 1409 (Im), 1362 (Im), 1252 (Im), 1160 (pI), 1077 (mI), 1015 (mI), 917 (pI), 842 (pI), 752 (mI), 690 (I)
--------------------------------	--

7 Bibliografia

¹ Gordon, A.J.; Ford, R.A. *The Chemist's Companion*. Nova York:John Wiley & Sons, **1972**.

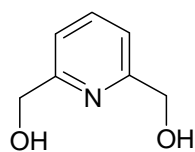
² Geary, W.J. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, v. 7, p. 81.

ANNEX

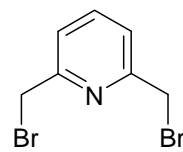
1	Espectres de precursors i macrocicles	217
1.1	<i>Precursors</i>	217
	▪ 2,6-bis(bromometil)piridina (2)	217
	▪ 2,6-bis(mercaptometil)piridina (4)	218
	▪ Bis(3-cloropropil)fenilfosfà (6)	219
	▪ 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (7)	221
	▪ N,N-bis(3-hidroxipropil)anilina (9)	221
	▪ N,N-bis(3-bromopropil)anilina (10)	223
1.2	<i>Lligands macrocíclics</i>	226
	▪ PyNPS2	226
	▪ Ph ₂ NPS2	229
	▪ PyN2S2	232
	▪ PhNS3	234
	▪ PhNS4	236
2	Espectres dels complexos	239
2.1	<i>Complexos del lligand PyNPS2</i>	239
	▪ [NiPyNPS2](ClO ₄) ₂	239
	▪ [NiPyNPS2Cl]ClO ₄	244
	▪ [NiPyNPS2Br](ClO ₄) ₂	246
	▪ [NiPyNPS2I](ClO ₄) ₂	249
	▪ [NiPyNPS2Br]Br	252
2.2	<i>Complexos del lligand Ph₂NPS2</i>	256
	▪ [NiPh ₂ NPS2](ClO ₄) ₂	256
	▪ [PdPh ₂ NPS2](BF ₄) ₂	260
	▪ [CuPh ₂ NPS2](ClO ₄) ₂	264
	▪ [RhPh ₂ NPS2]PF ₆	266
2.3	<i>Complexos del lligand PyN2S2</i>	267
	▪ [NiPyN2S2](ClO ₄) ₂	267
	▪ [PdPyNPS2](BF ₄) ₂	270
	▪ [CuPh ₂ NPS2](ClO ₄) ₂	273
	▪ [Rh(PyN2S2)CO]PF ₆	275
	▪ [Rh(PyN2S2)COCH ₃ I]PF ₆	279
	▪ [Rh(COD)PyNPS2]Cl	281
2.4	<i>Complexos del lligand PhNS3</i>	284
	▪ [PdPhNS3](BF ₄) ₂	284
	▪ [CuPhNS3](ClO ₄) ₂	289
	▪ [RhCOPhNS3]PF ₆	291
2.5	<i>Complexos del lligand PhNS4</i>	292
	▪ [NiPhNS4](ClO ₄) ₂	292
	▪ [PdPhNS4](BF ₄) ₂	293
	▪ [CuPhNS4](ClO ₄) ₂	295
	▪ [RhPhNS4]PF ₆	296
	▪ [RuPhNS4]Cl ₂	297
3	Estructures cristal·lines (dades refinades)	299
3.1	<i>Estructura cristal·lina del complex [NiPyNPS2](ClO₄)₂</i>	299
3.2	<i>Estructura cristal·lina del complex [Ni(PyNPS2)Br]ClO₄·CHCl₃·H₂O</i>	308
3.3	<i>Estructura cristal·lina del complex [Ni(PyNPS2)Br]₂[NiBr₄]</i>	314
3.4	<i>Estructura cristal·lina del complex [Cu(PyNPS2)Br]ClO₄·CHCl₃·H₂O</i>	319

NUMERACIÓ

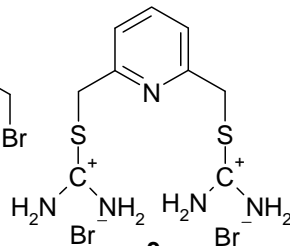
PRECURSORS I MACROCICLES



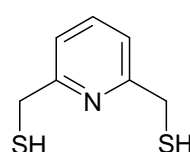
1



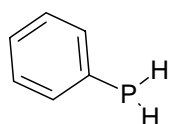
2



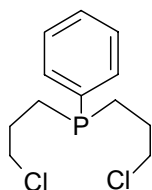
3



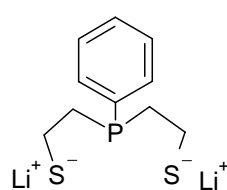
4



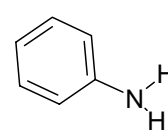
5



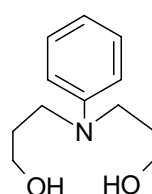
6



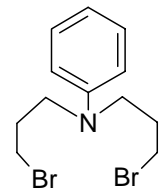
7



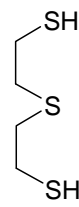
8



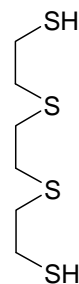
9



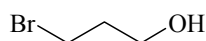
10



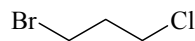
11



12



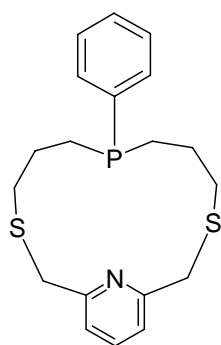
13



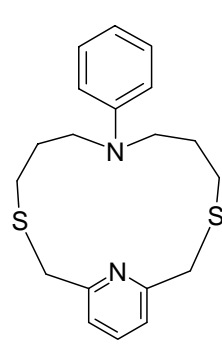
14



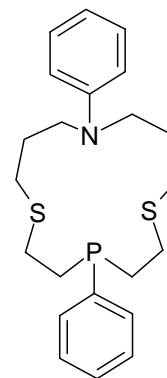
15



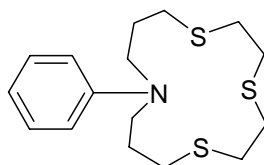
PyNPS2



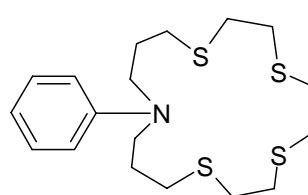
PyN2S2



Ph₂NPS2



PhNS3

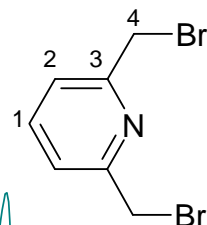


PhNS4

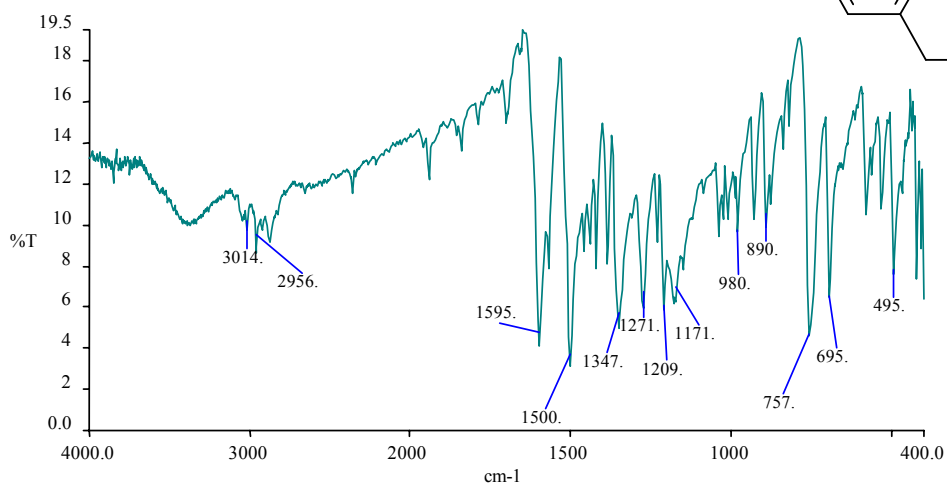
1 Espectres de precursors i macrocicles

1.1 Precursors

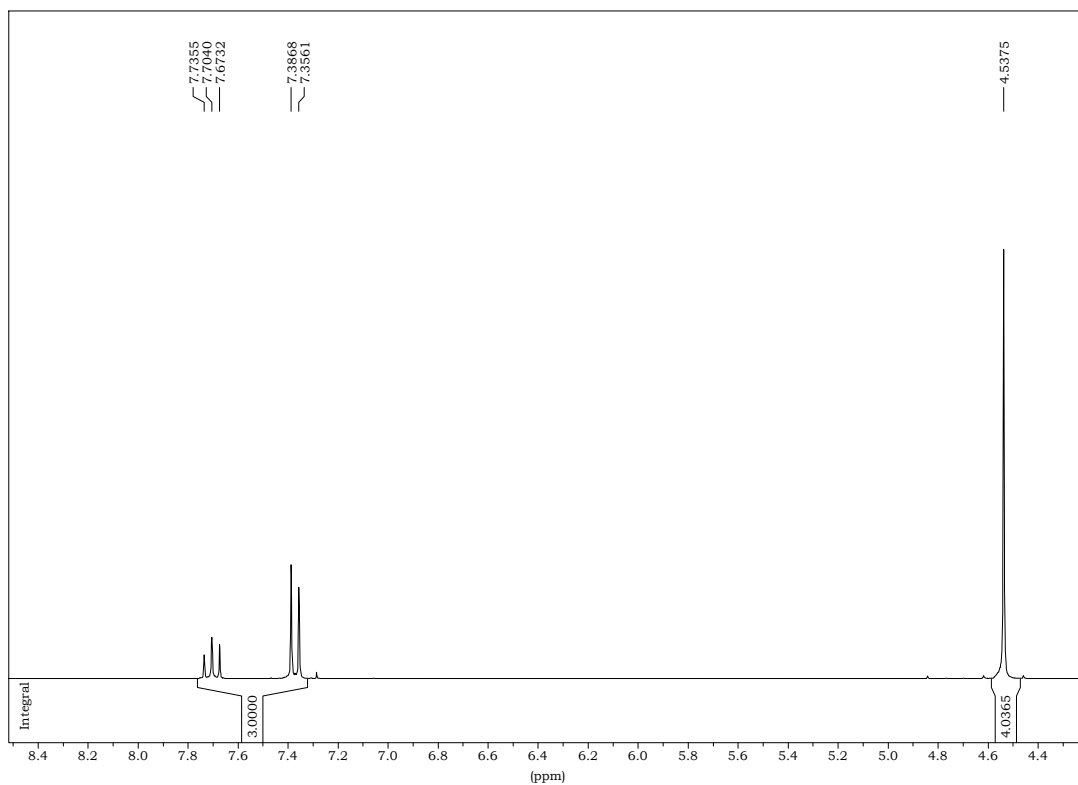
- 2,6-bis(bromometil)piridina (2)



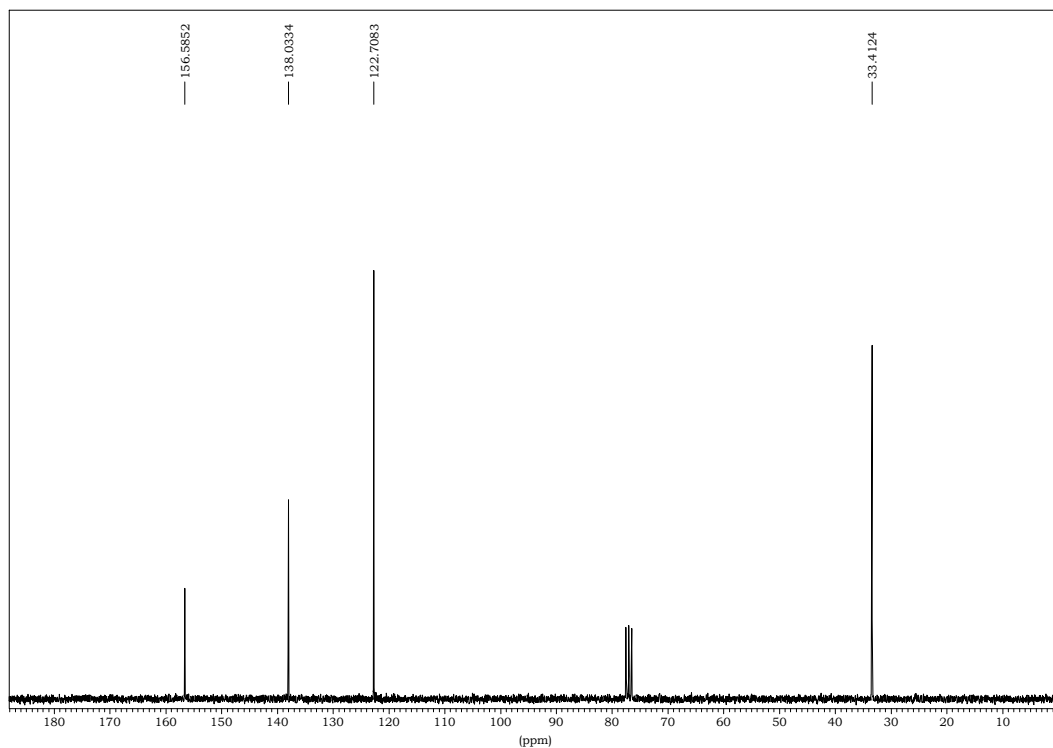
IR (ATR)



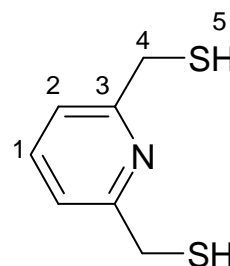
¹H RMN (CDCl₃)



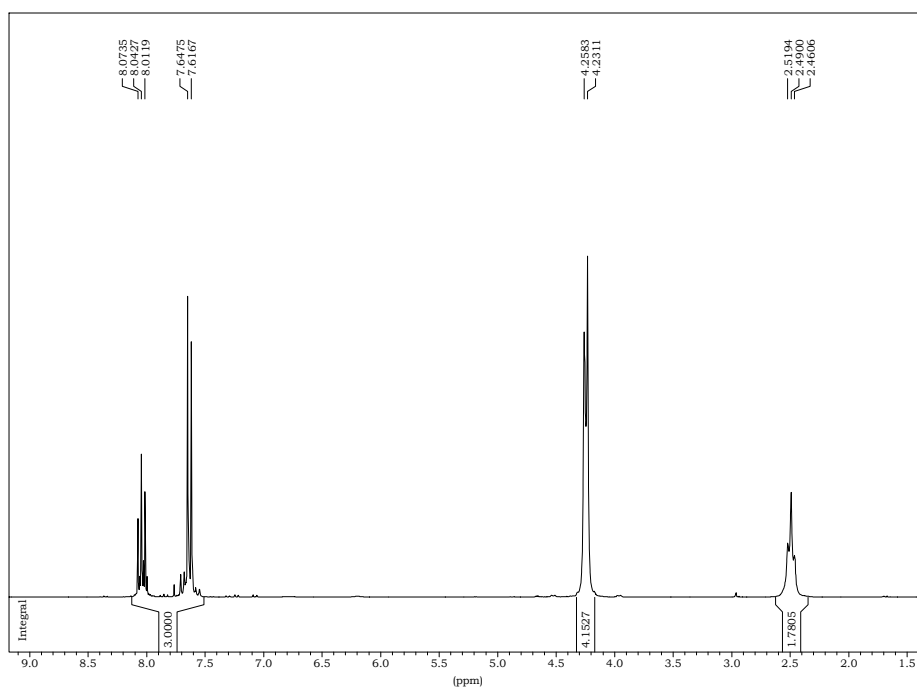
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



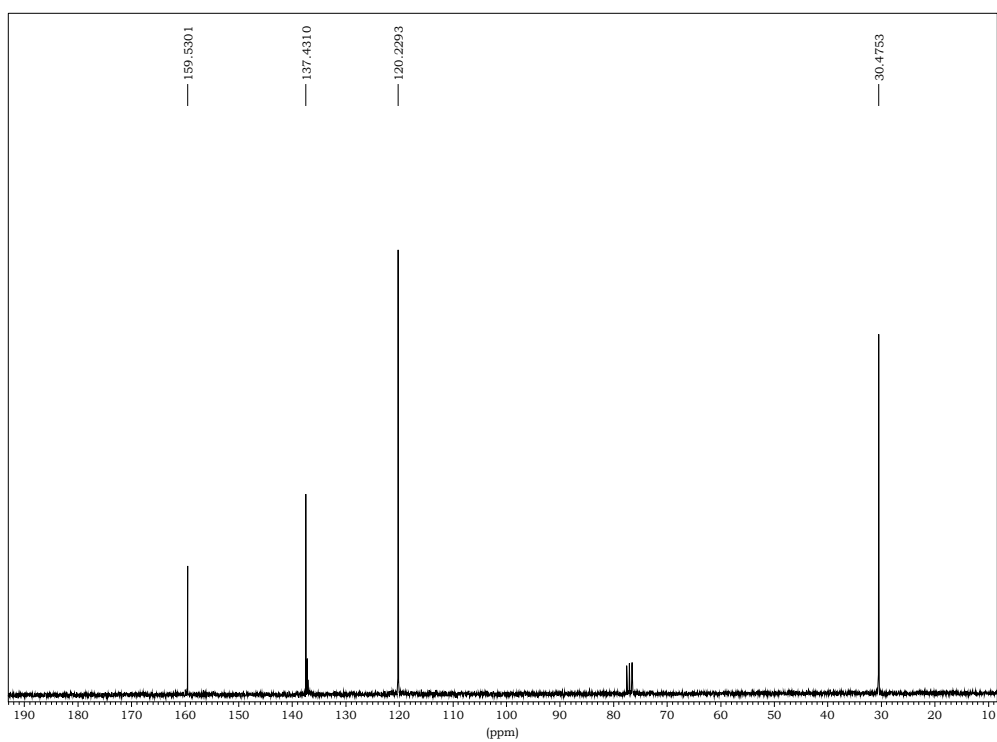
▪ 2,6-bis(mercaptometil)piridina (4)



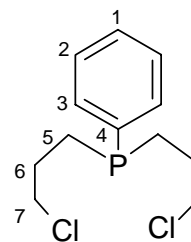
^1H RMN (CDCl_3)



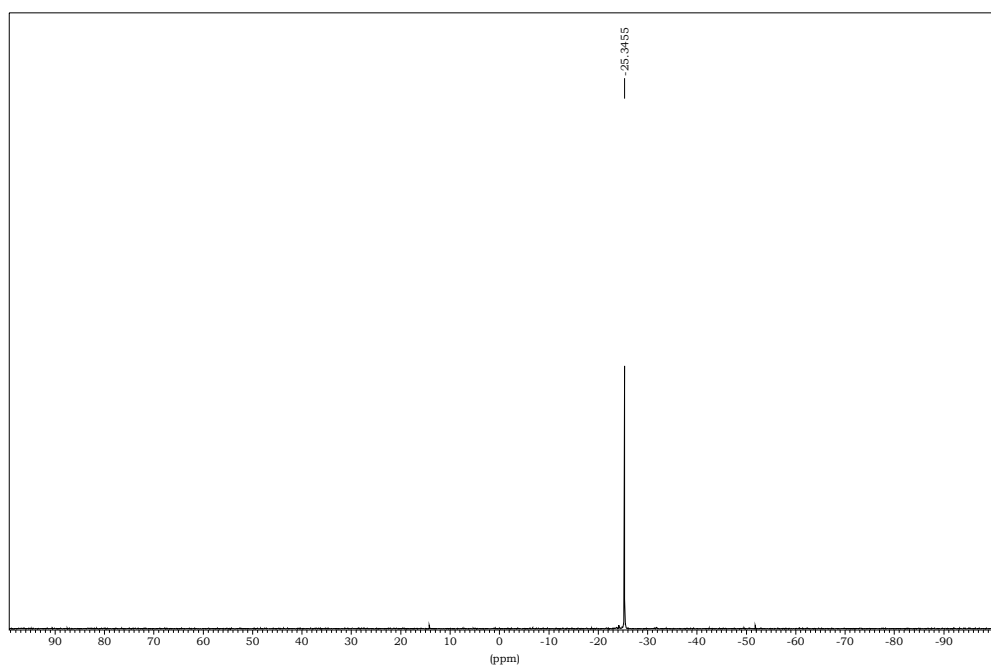
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



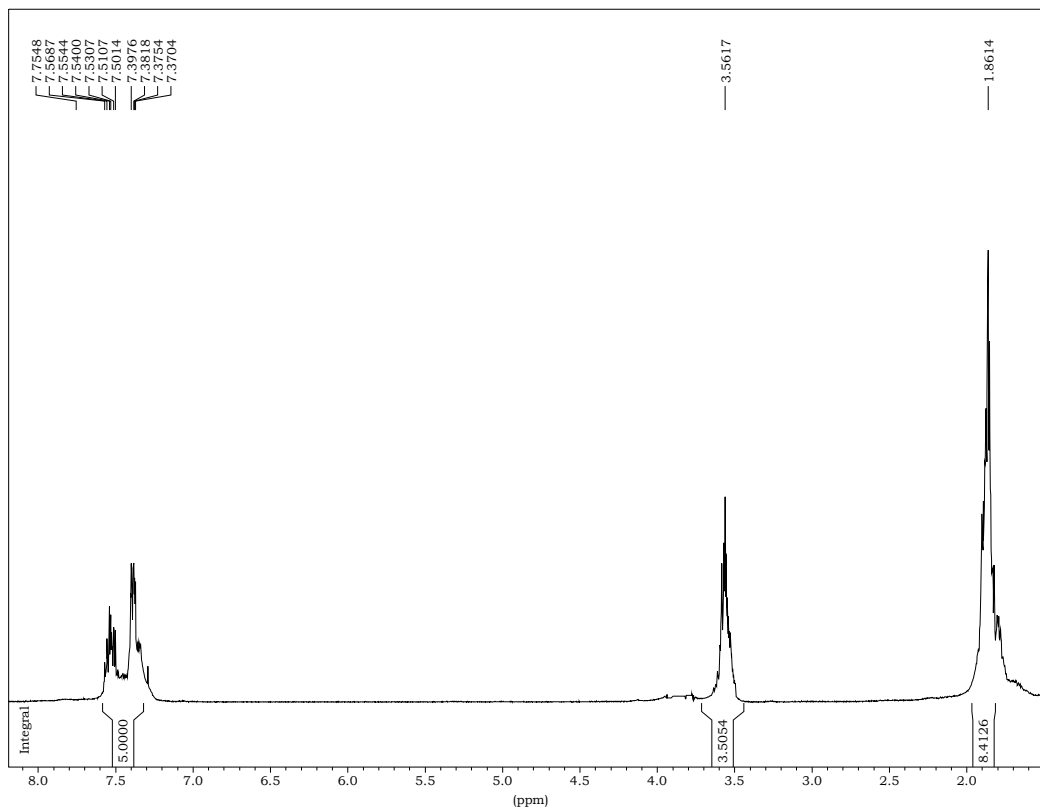
▪ Bis(3-cloropropil)fenilfosfà (6)



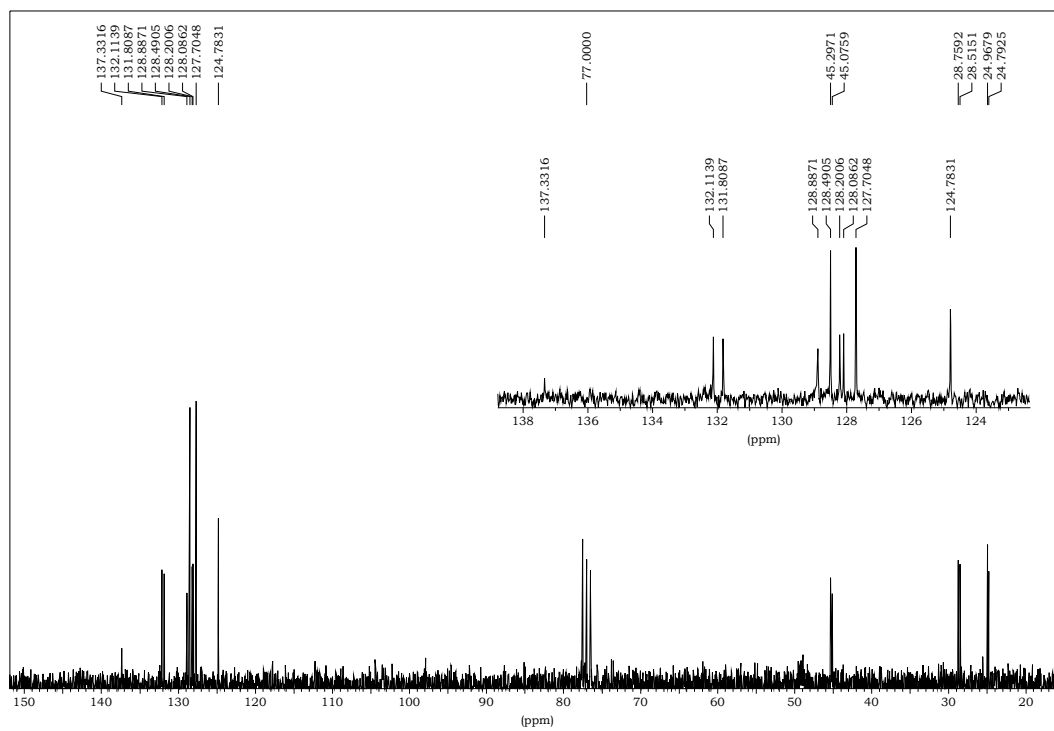
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



^1H RMN (CDCl_3)

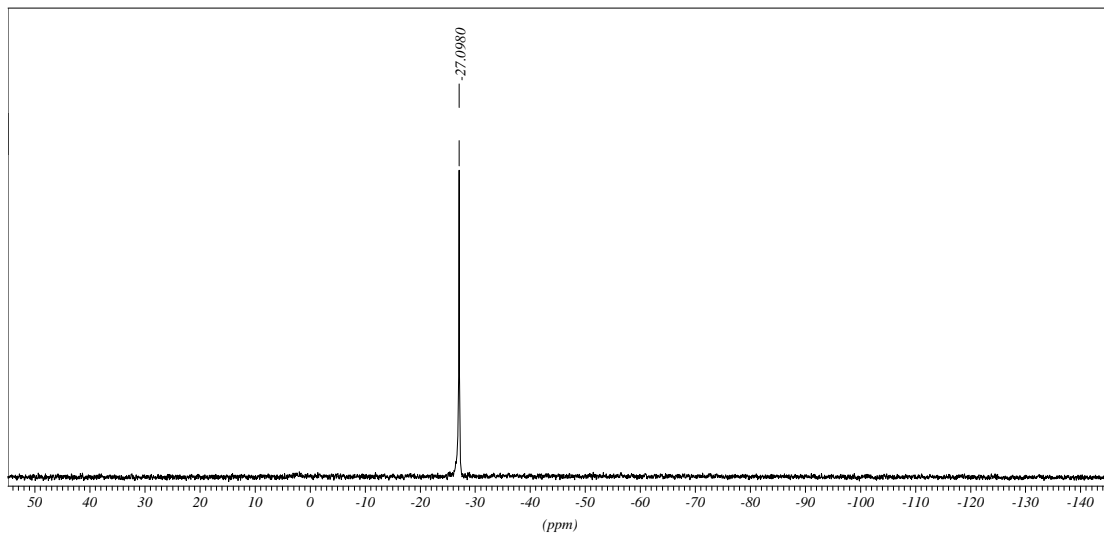
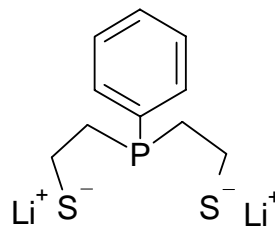


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



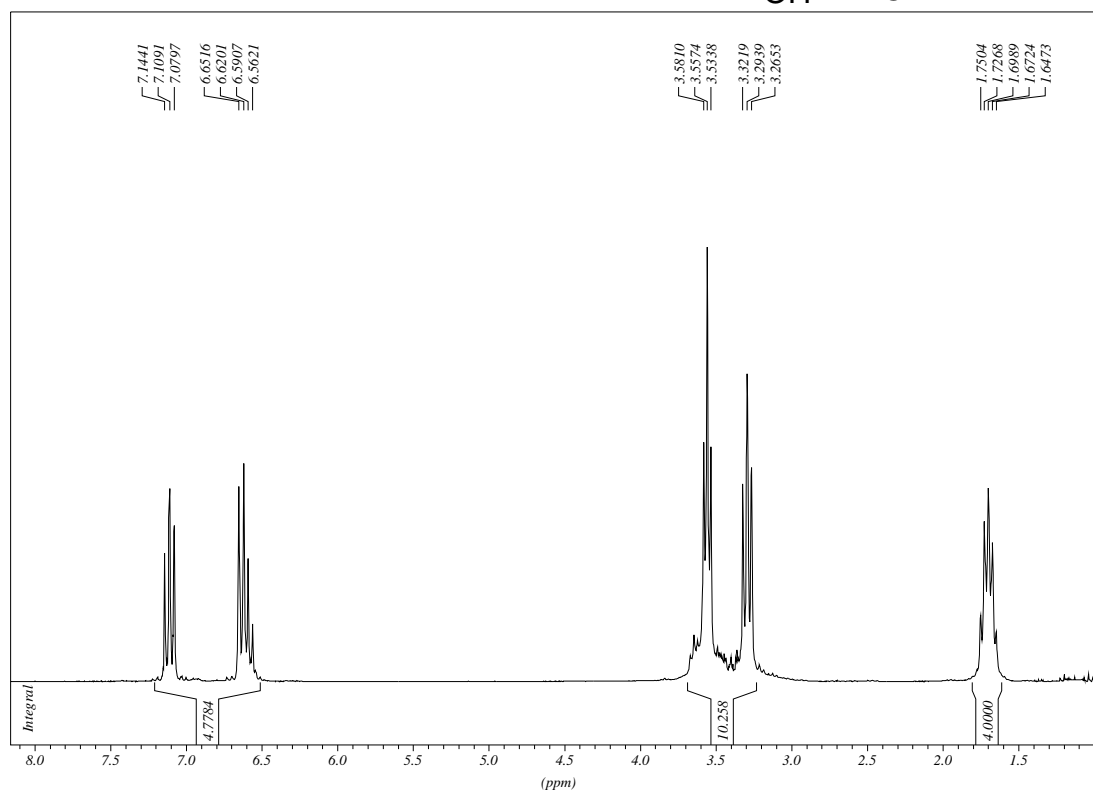
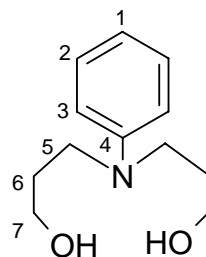
▪ 3-fenil-3-fosfopentan-1,5-ditiolat de liti (7)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)

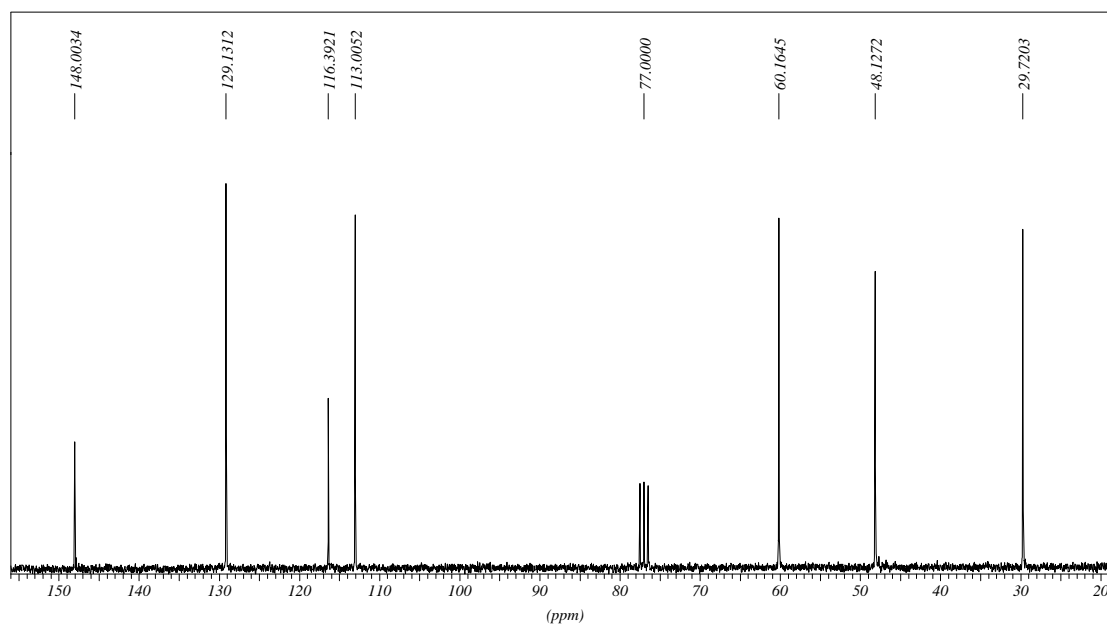


▪ N,N-bis(3-hidroxipropil)anilina (9)

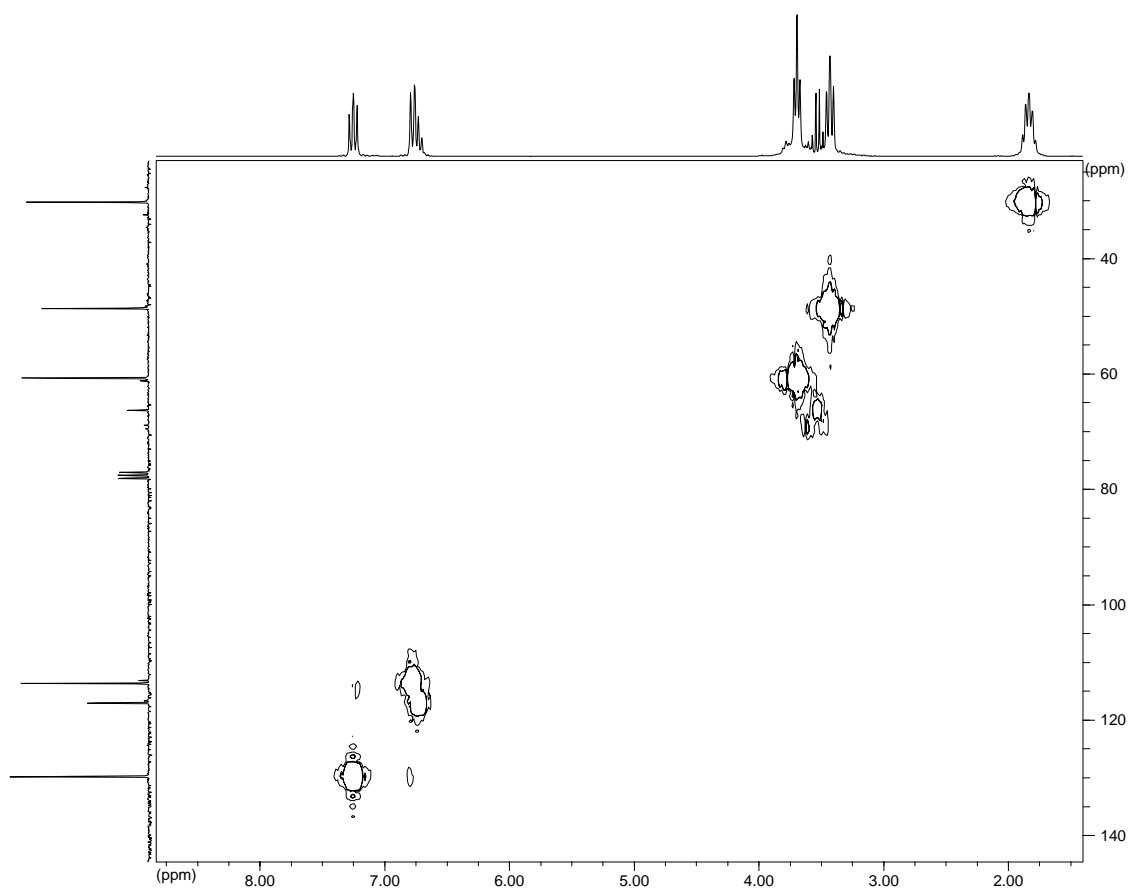
^1H RMN (CDCl_3)



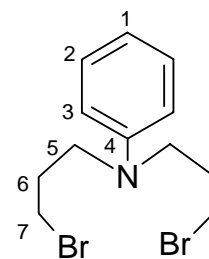
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



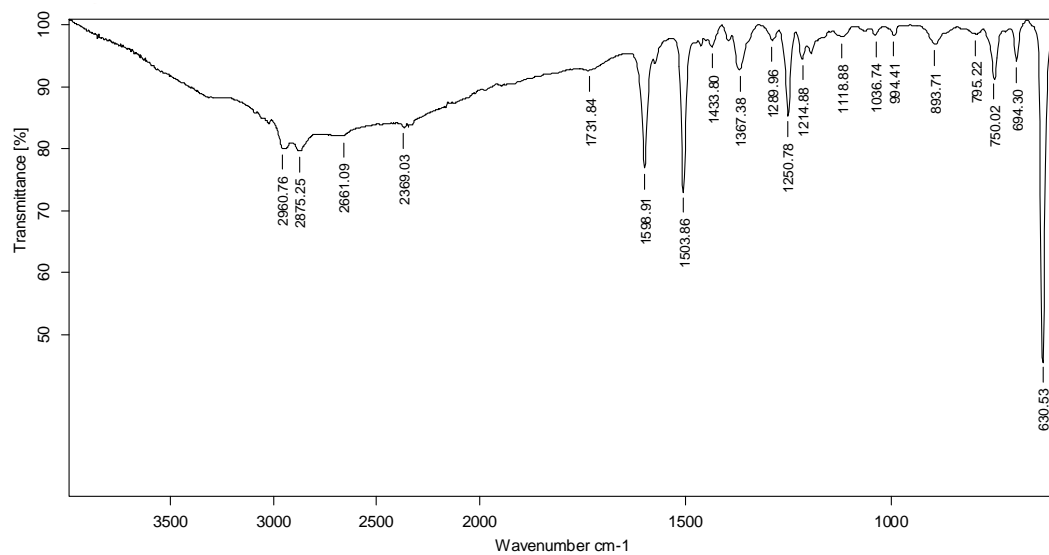
HMQC (CDCl_3)



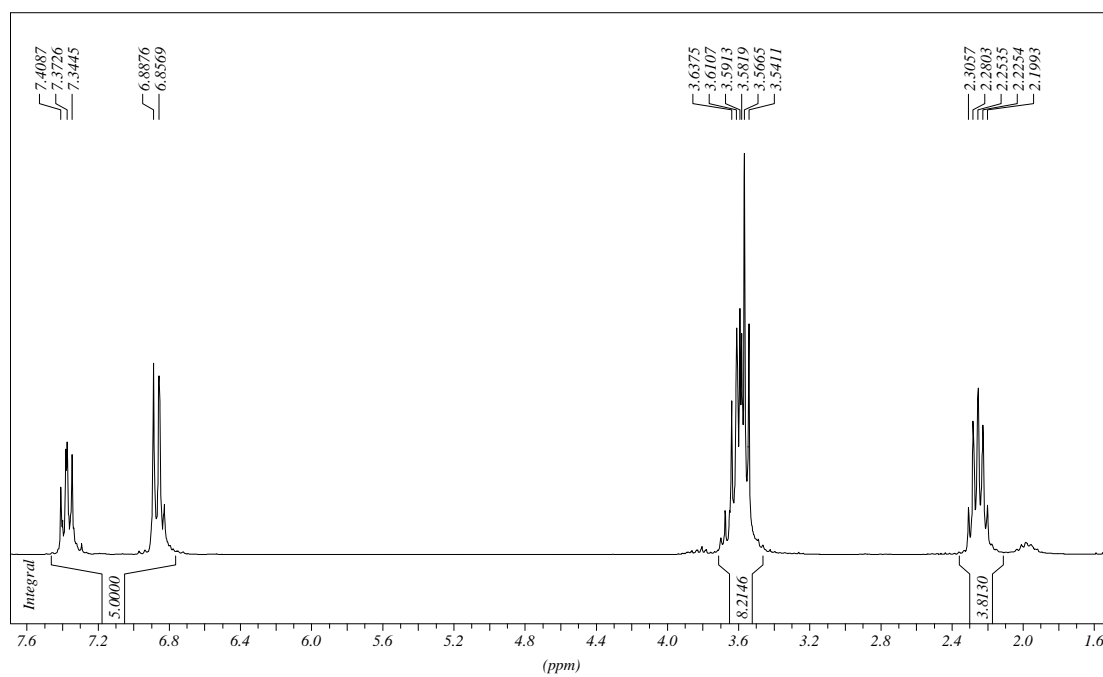
▪ N,N-bis(3-bromopropil)anilina (10)



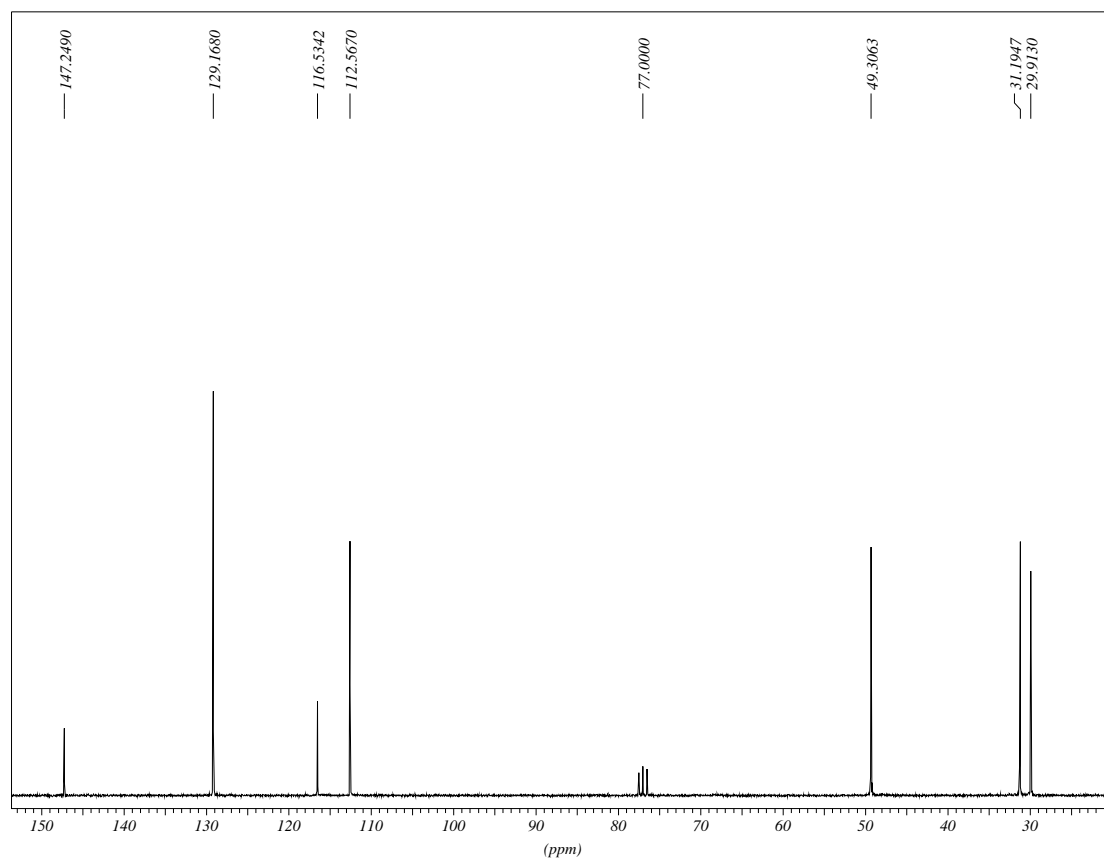
IR (ATR)



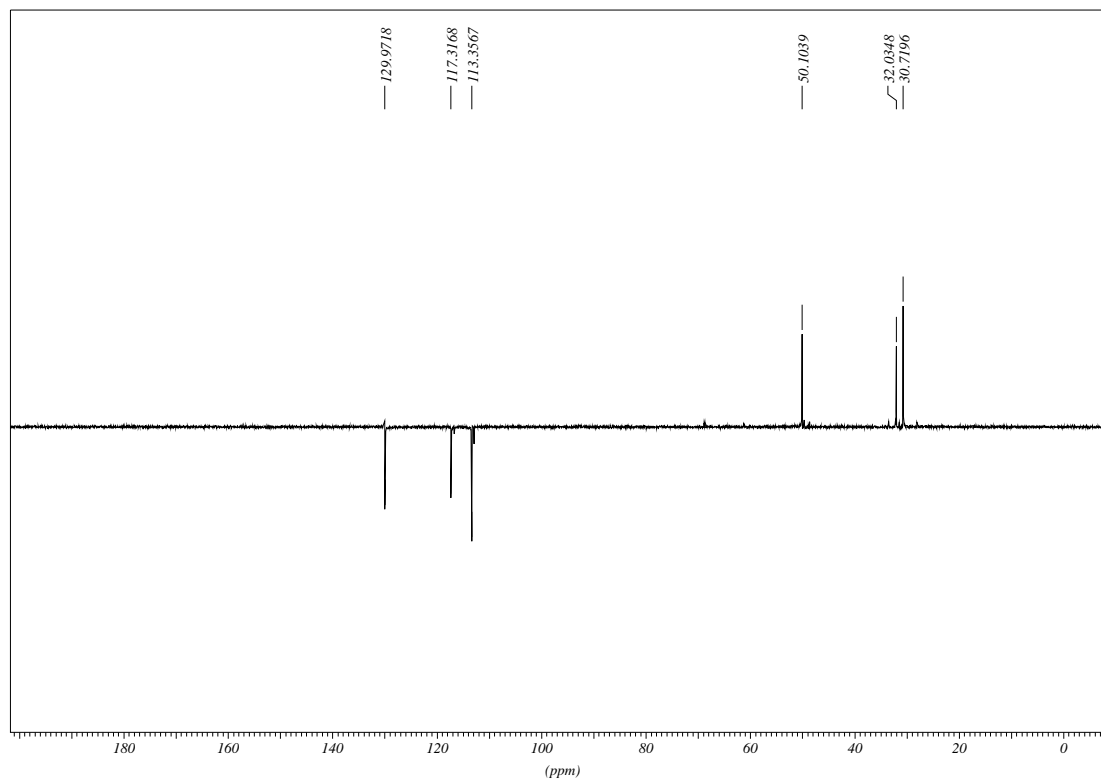
¹H RMN (CDCl₃)



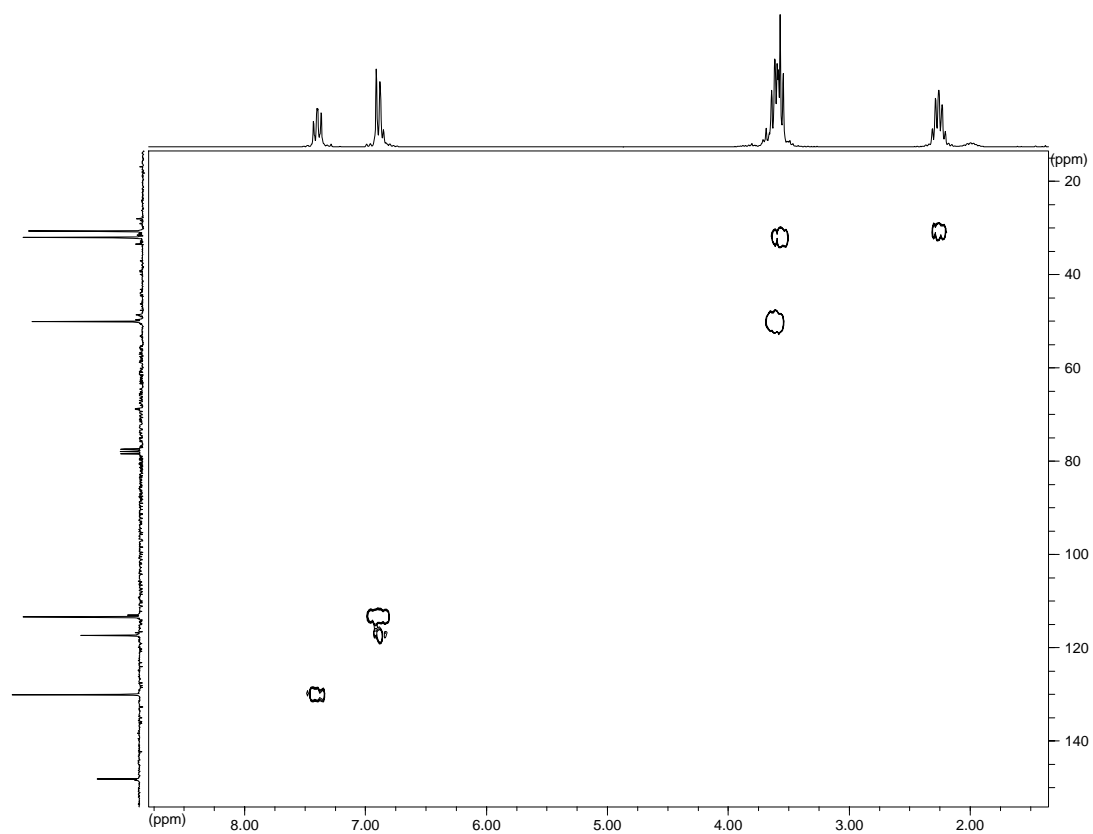
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



DEPT-135 (CDCl_3)



HMQC (CDCl₃)

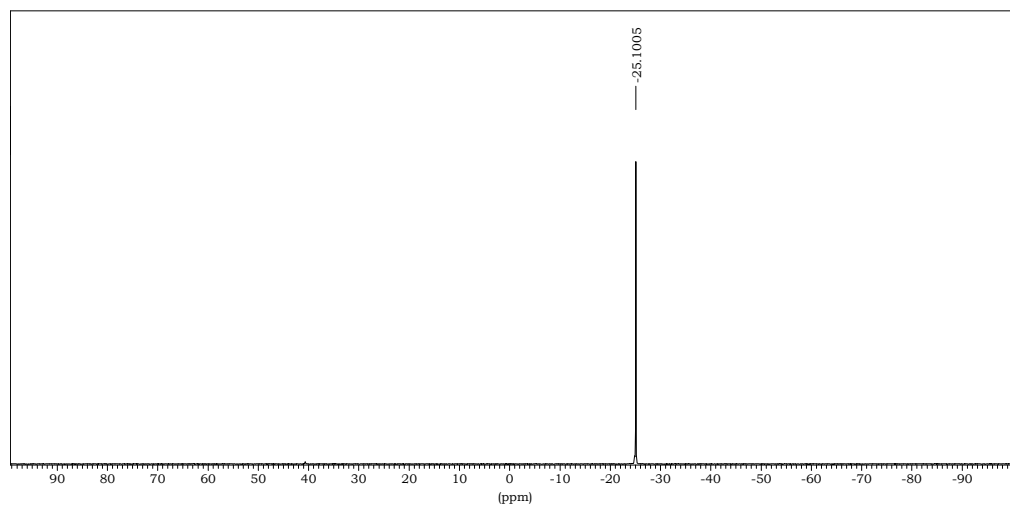
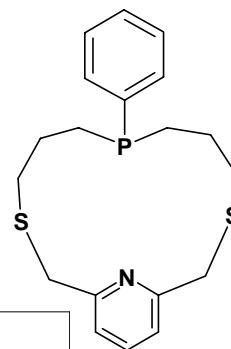


1.2 Lligands macrocíclics

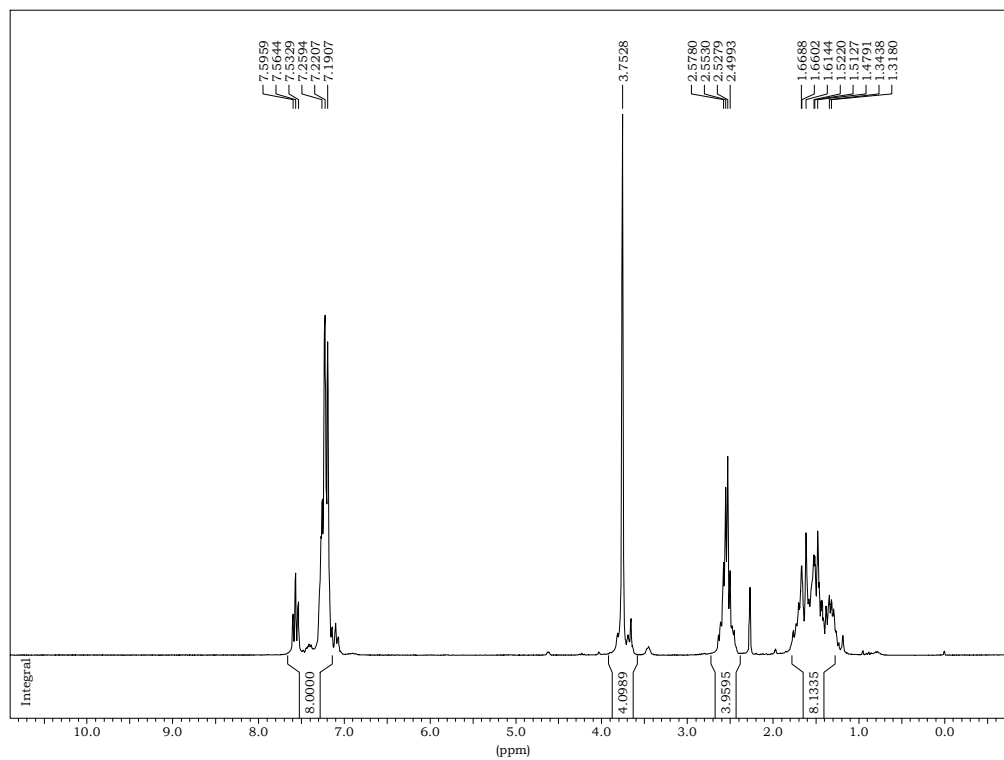
- PyNPS2

(7-fenil-7-fosfa-3,11-ditia-17-azabicyclo[11,3,1]heptadeca-1(17),13,15-triè)

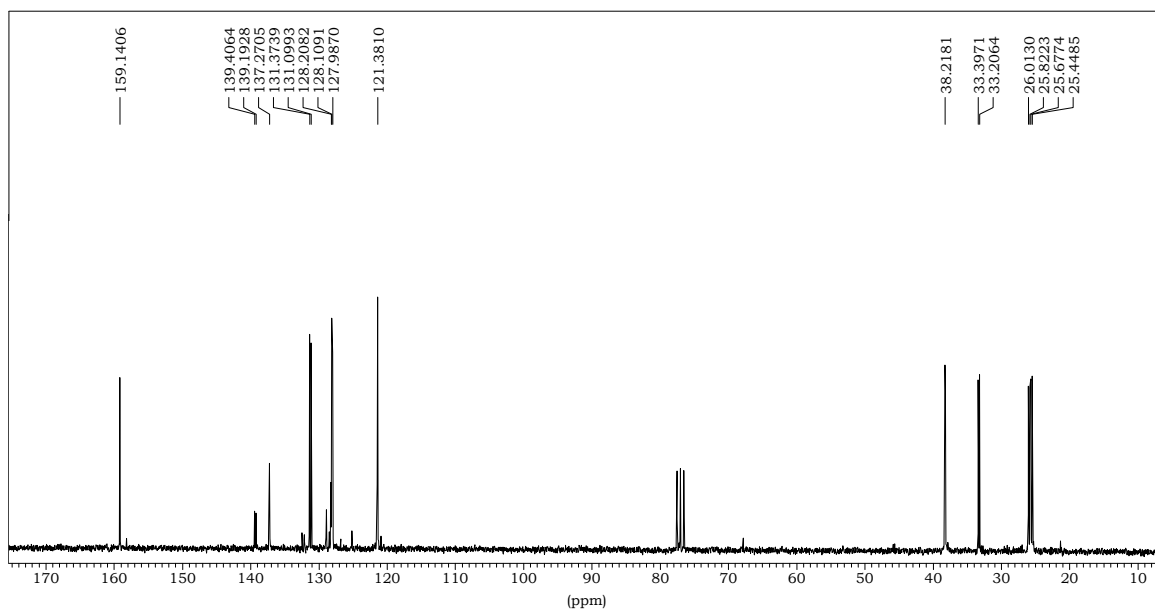
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



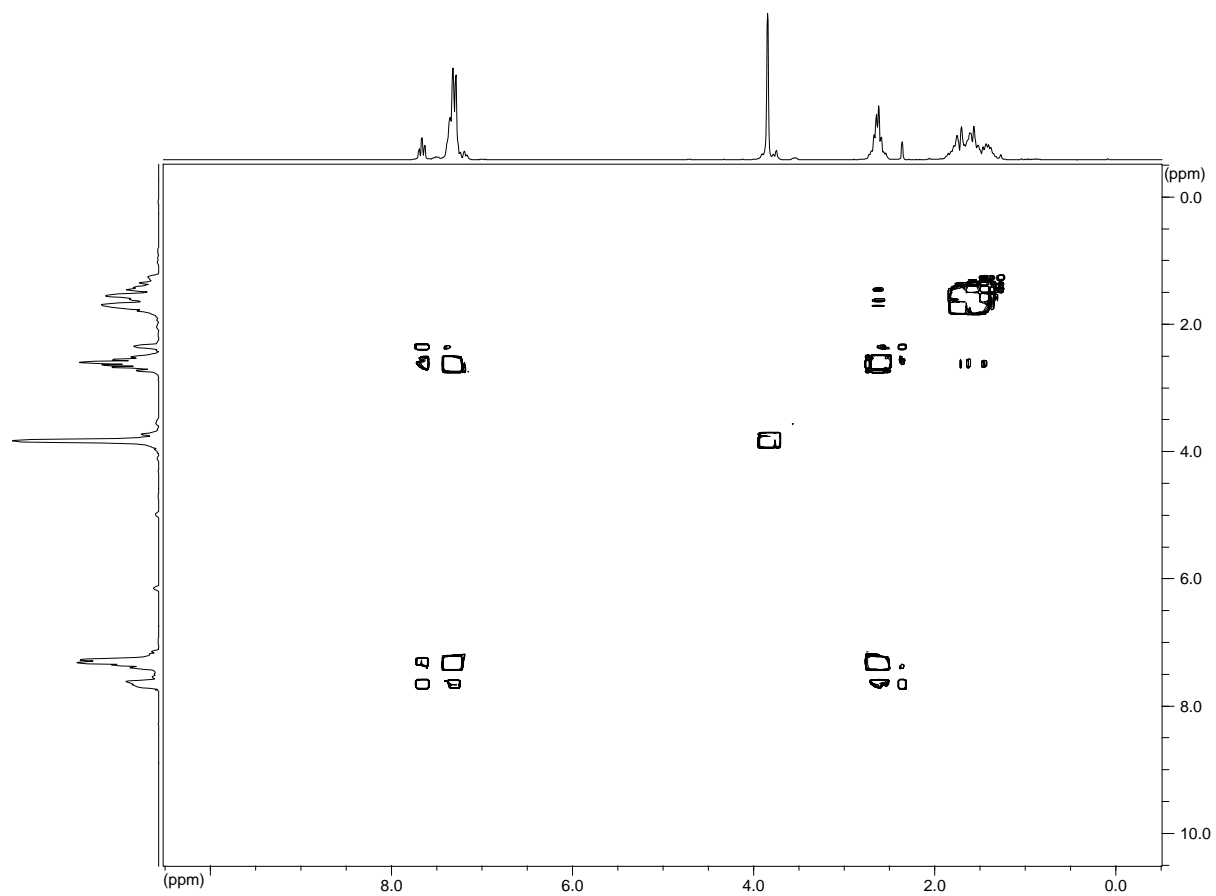
^1H RMN (CDCl_3)



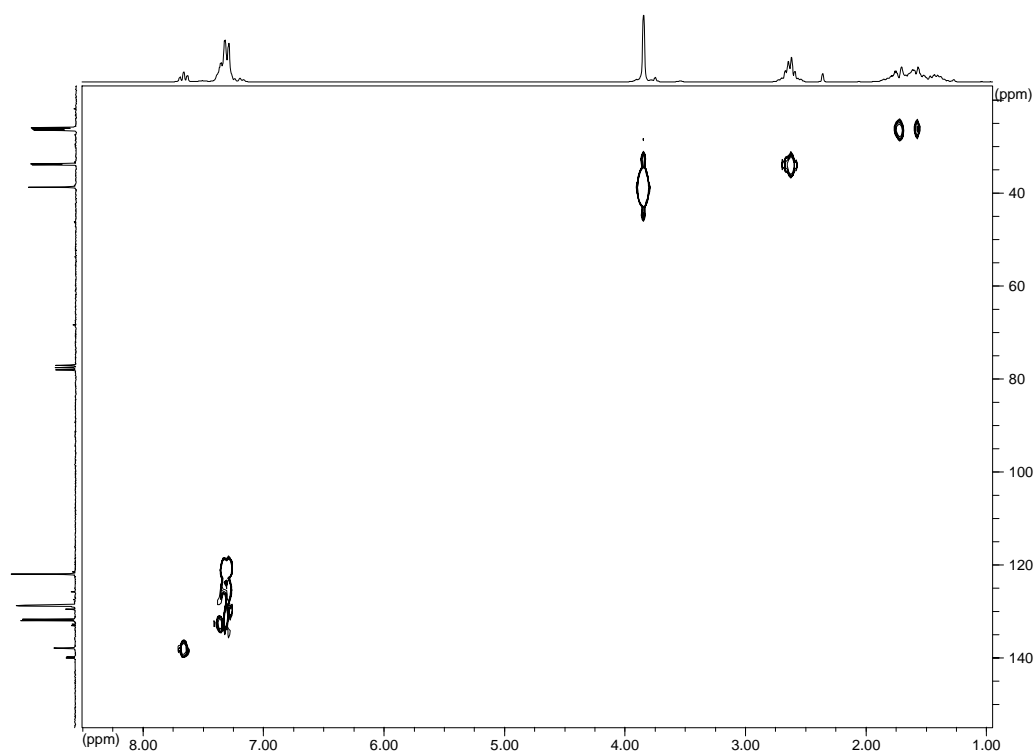
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



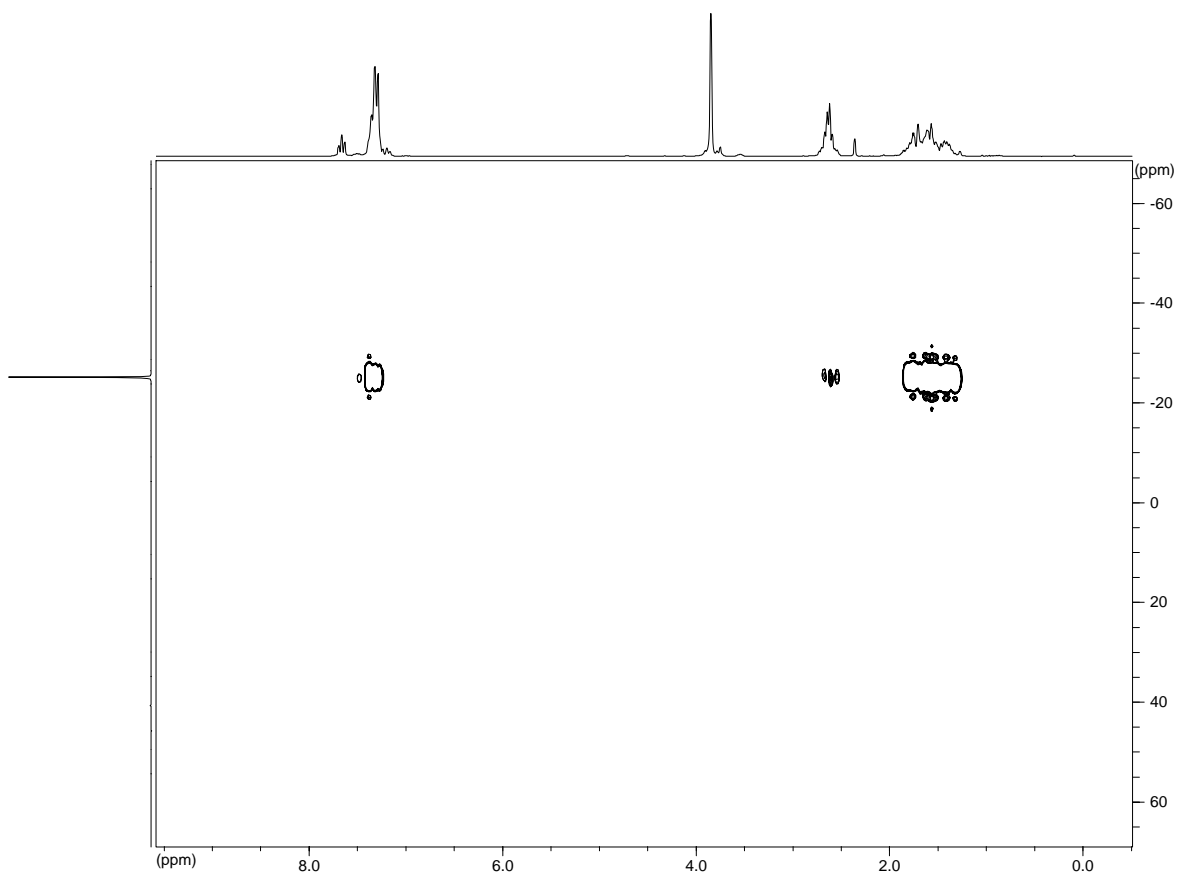
COSY (CDCl_3)



HMQC (CDCl₃)

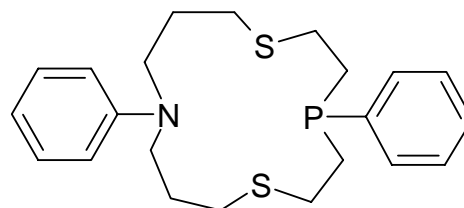


HMBC {¹H-³¹P} (CDCl₃)

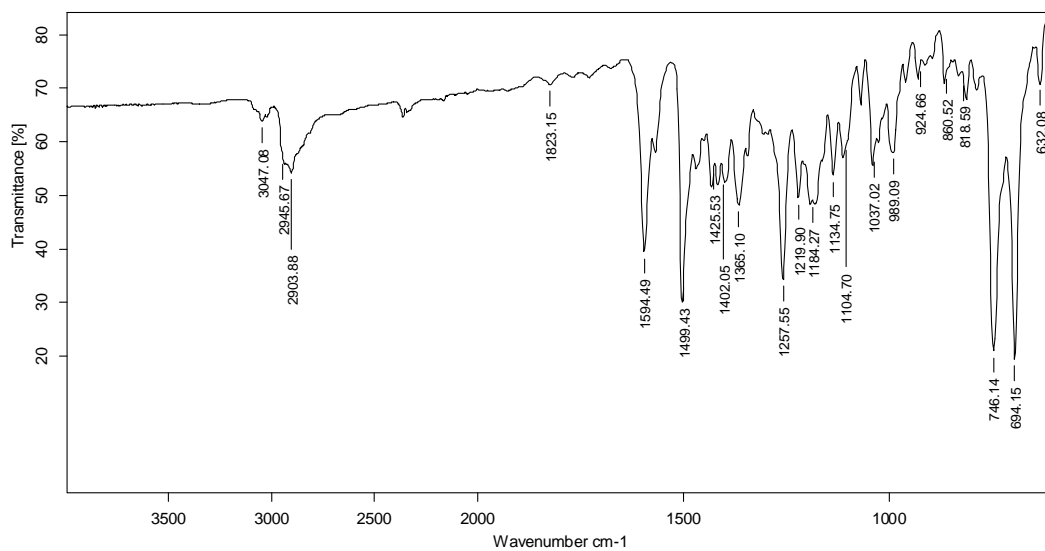


▪ **Ph₂NPS2**

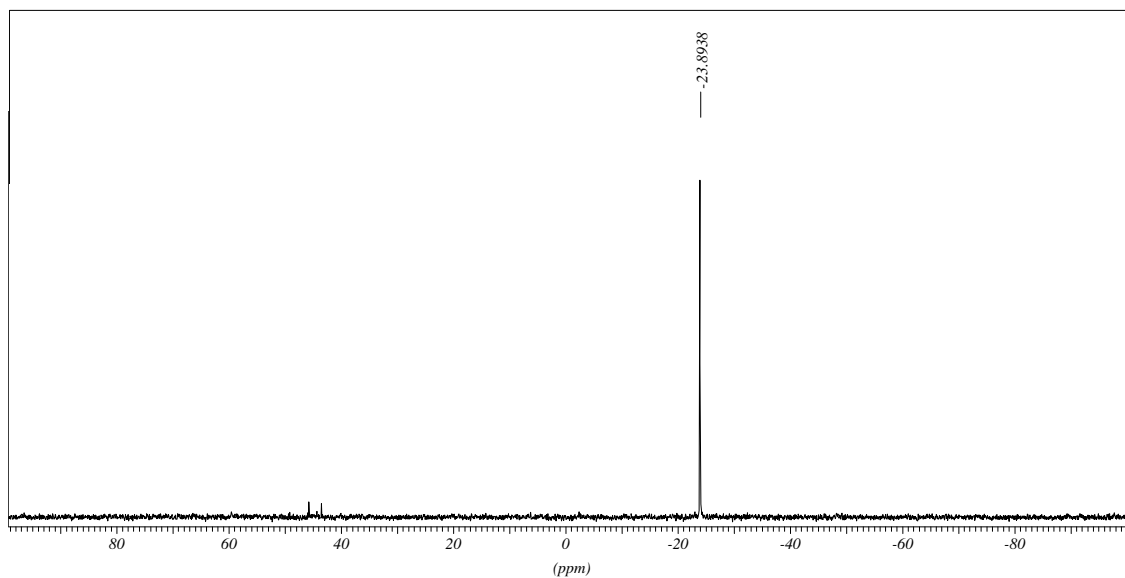
(4,11-difenil-1,7-ditia-4-fosfa-11-azaciclotetradecà)



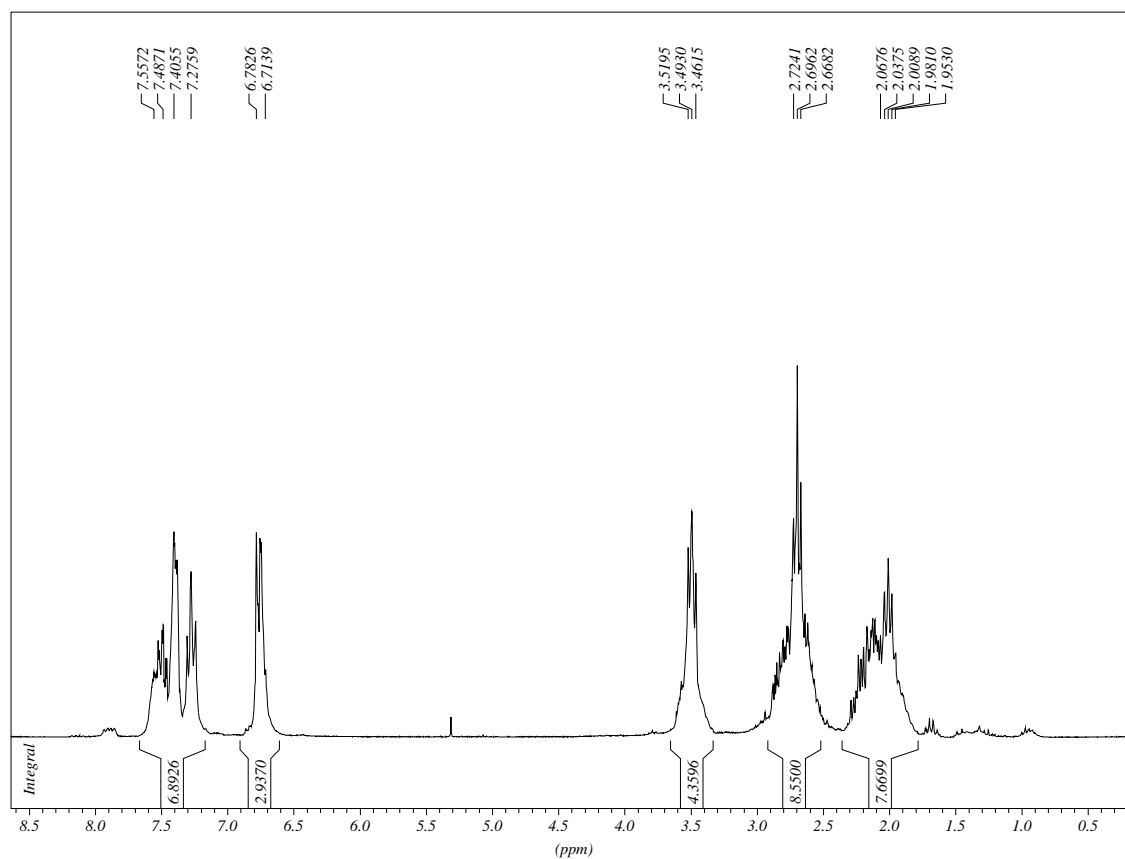
IR (ATR)



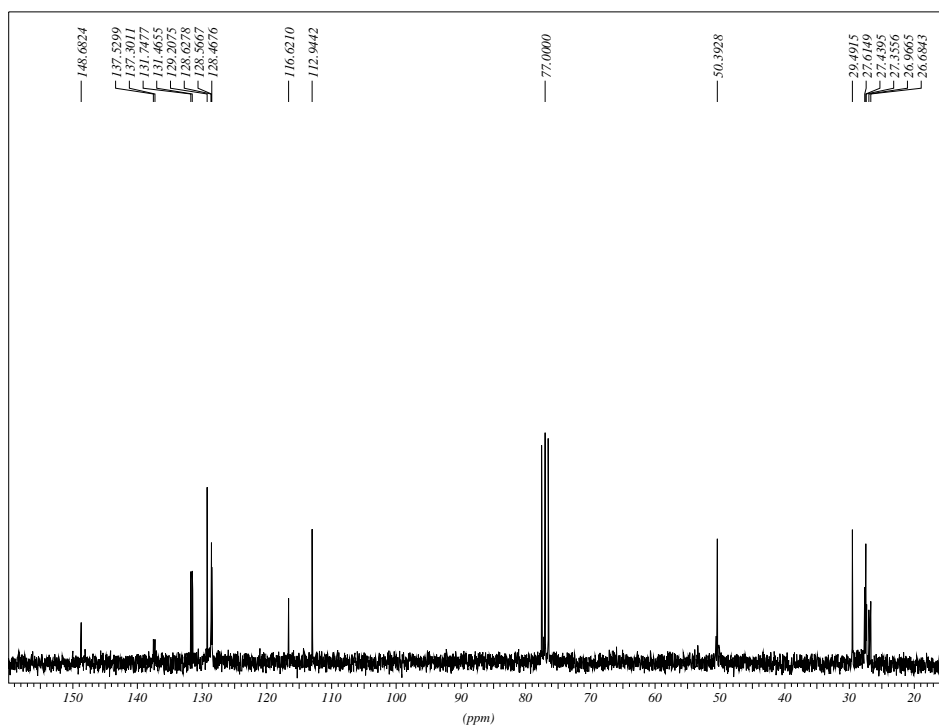
³¹P{¹H} RMN (CDCl₃)



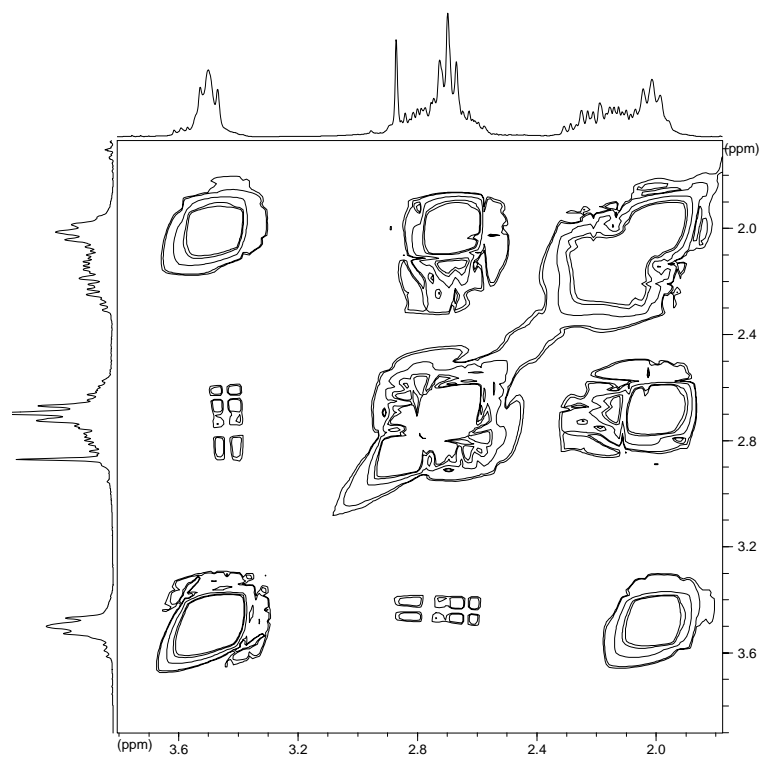
^1H RMN (CDCl_3)



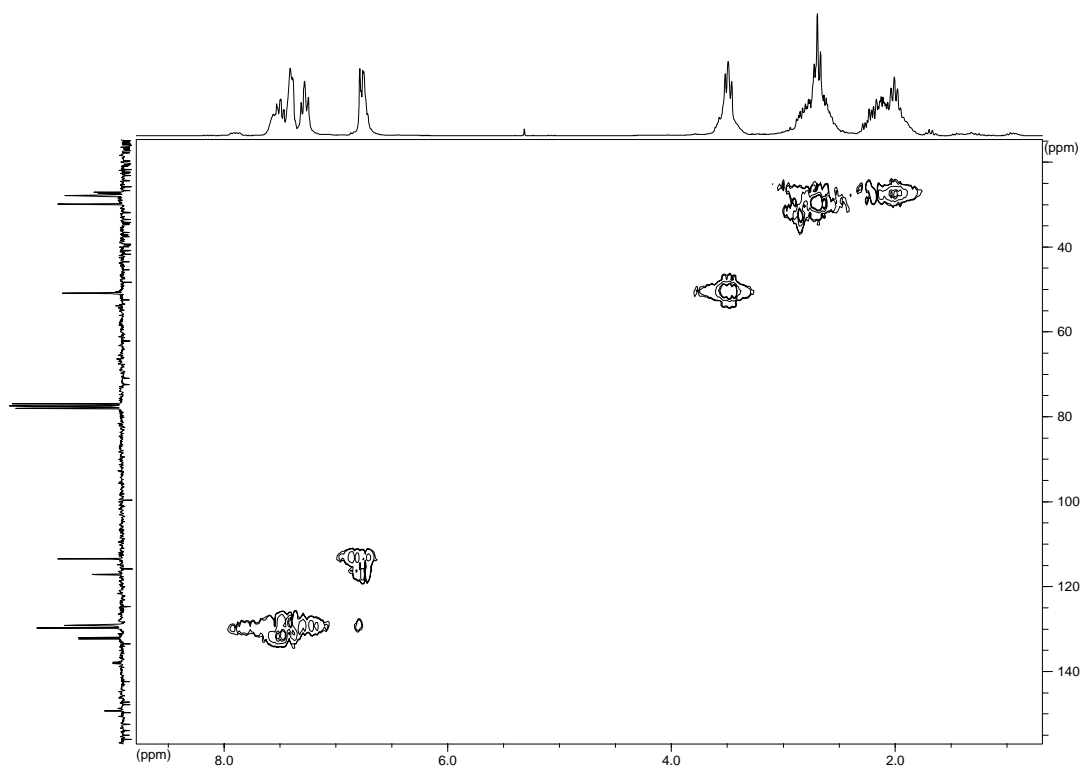
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



COSY (CDCl₃). Zona alifàtica.

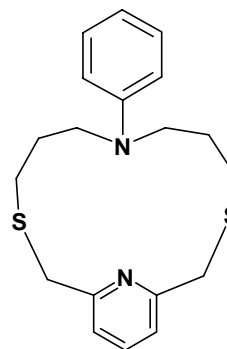


HMQC (CDCl₃)

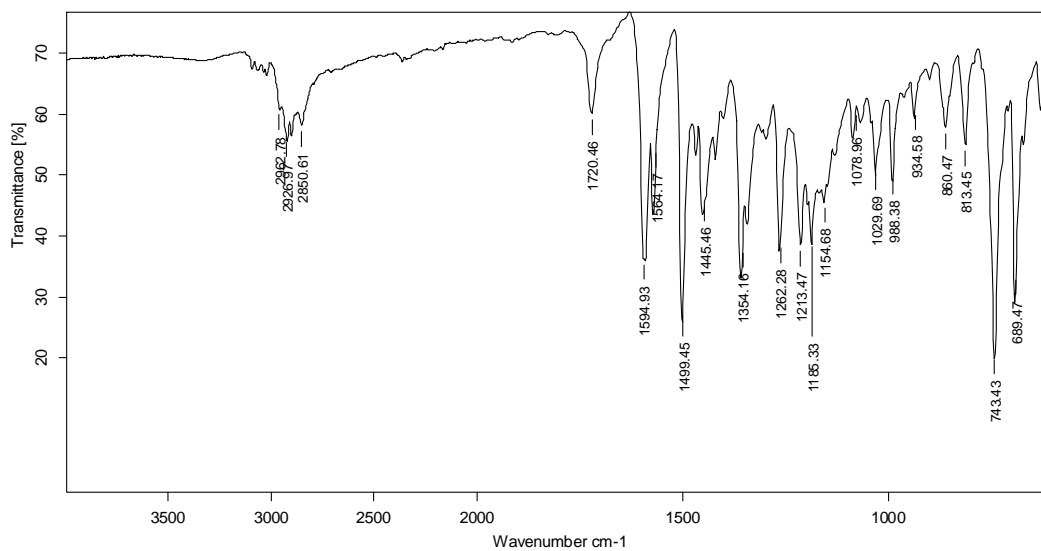


▪ PyN2S2

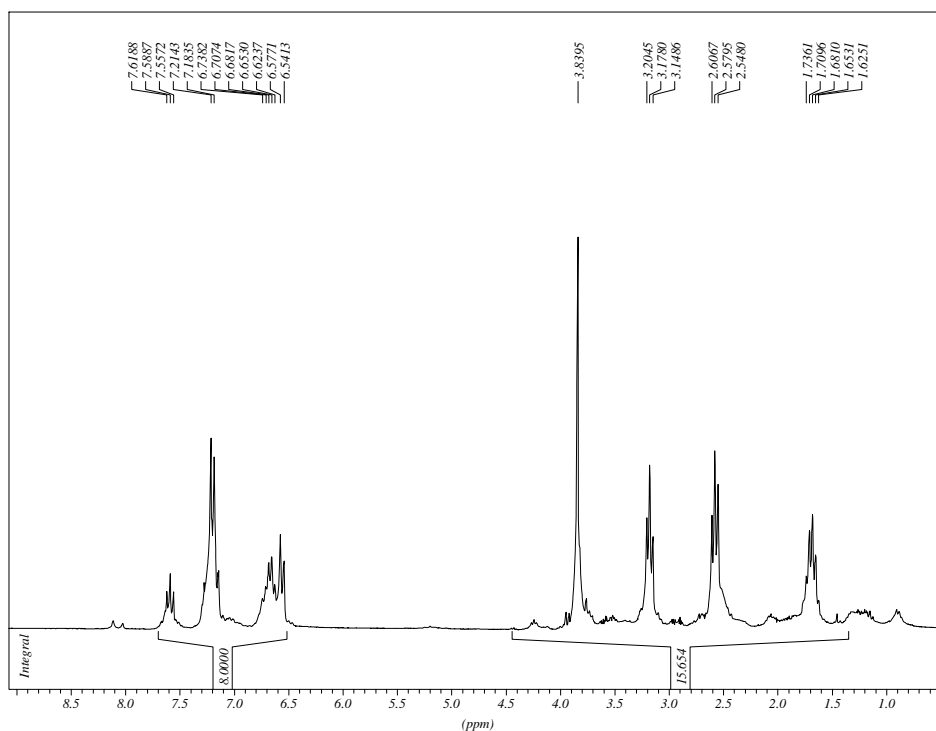
(7-fenil-3,11-ditia-7,17-diazabicyclo[11,3,1]heptadeca- 1(17),13,15-triè)



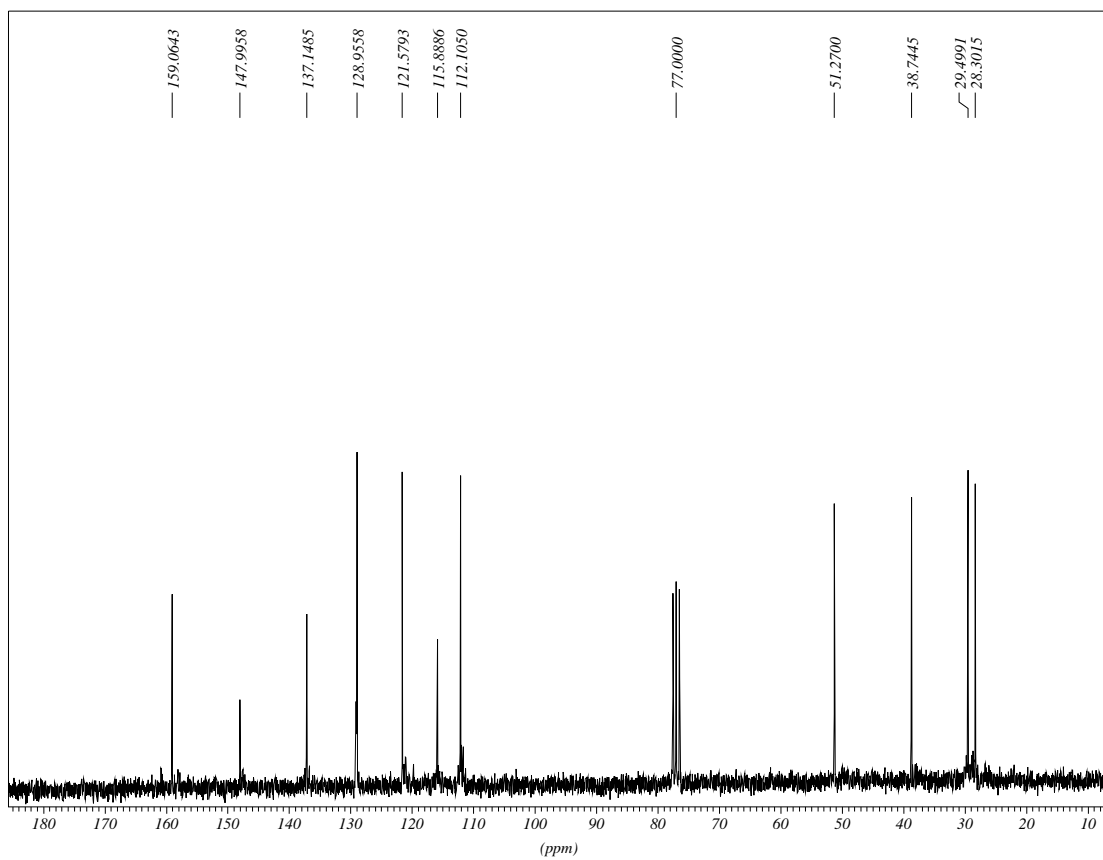
IR (ATR)



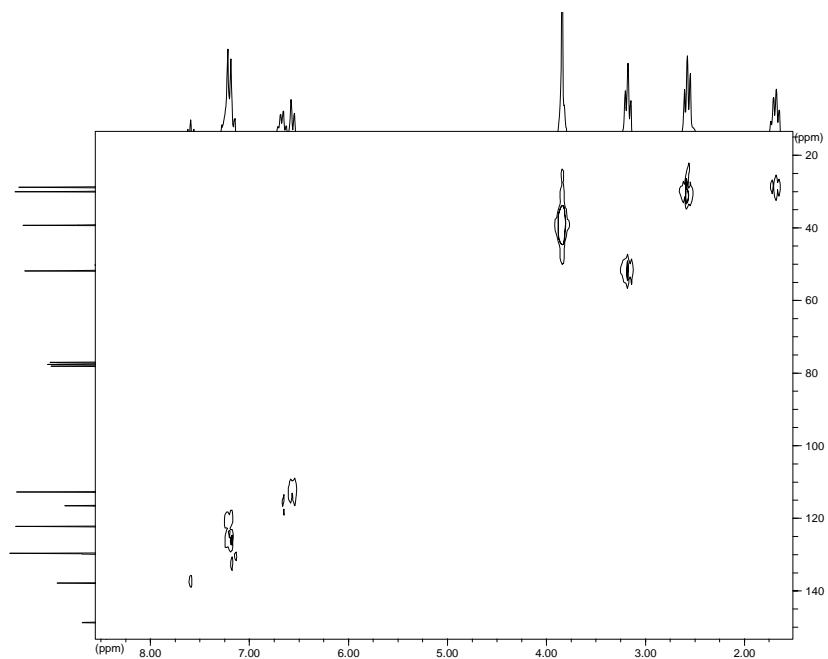
¹H RMN (CDCl₃)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)

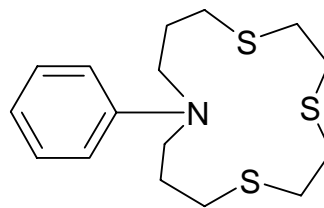


HMQC (CDCl_3)

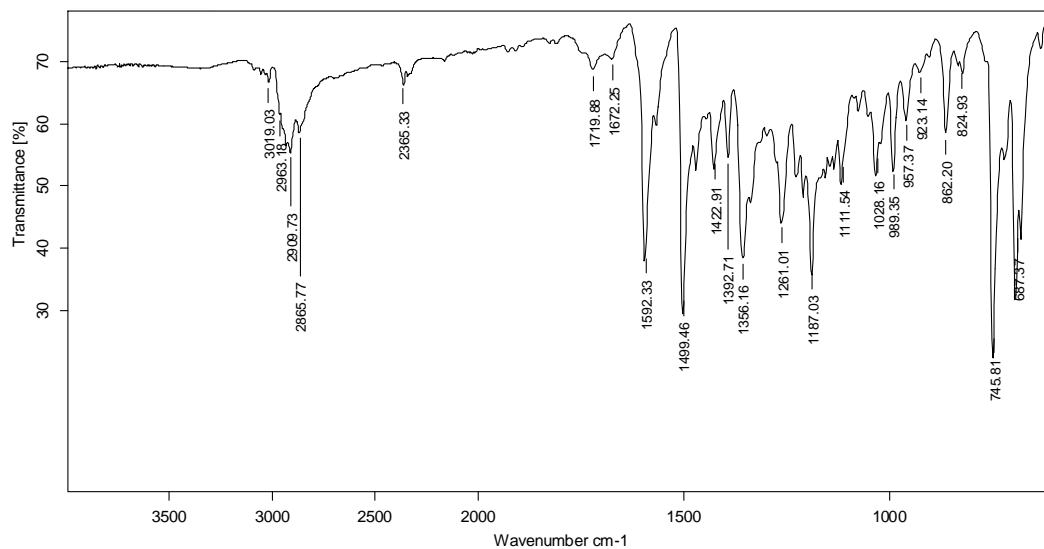


▪ **PhNS3**

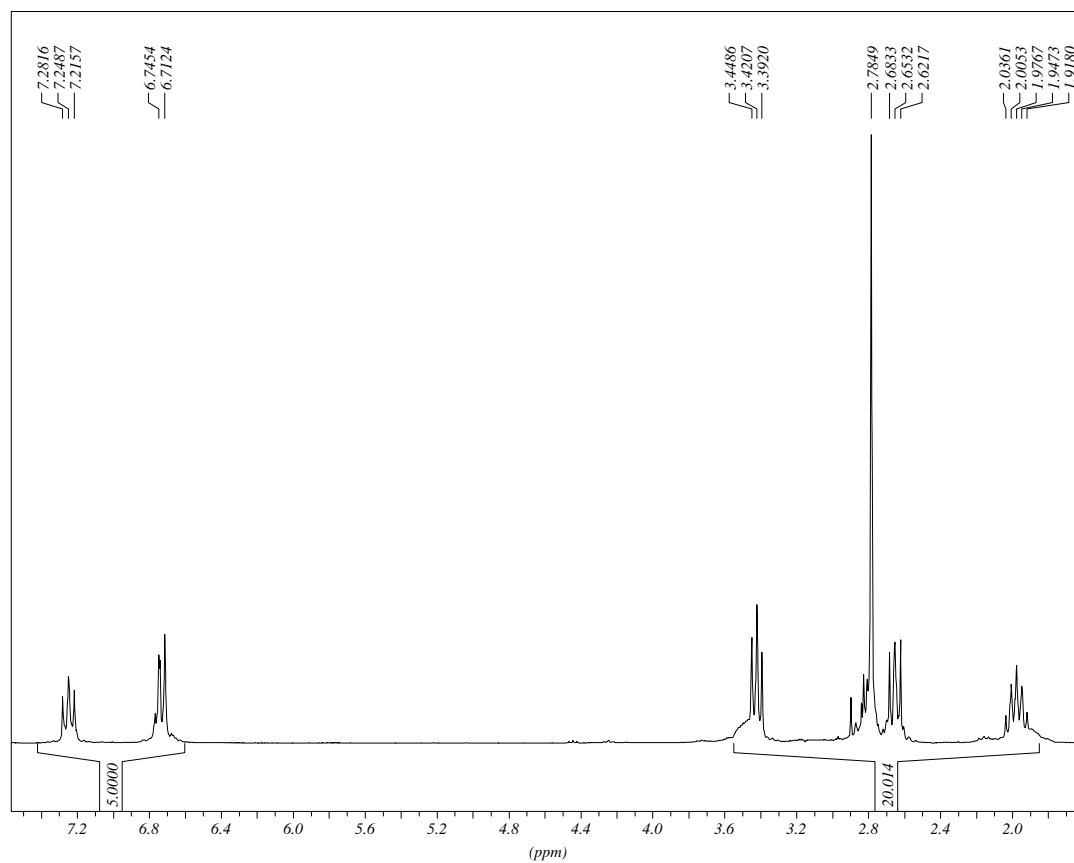
(5-fenil-1,9,12-tritia-5-azaciclo-tetradecà)



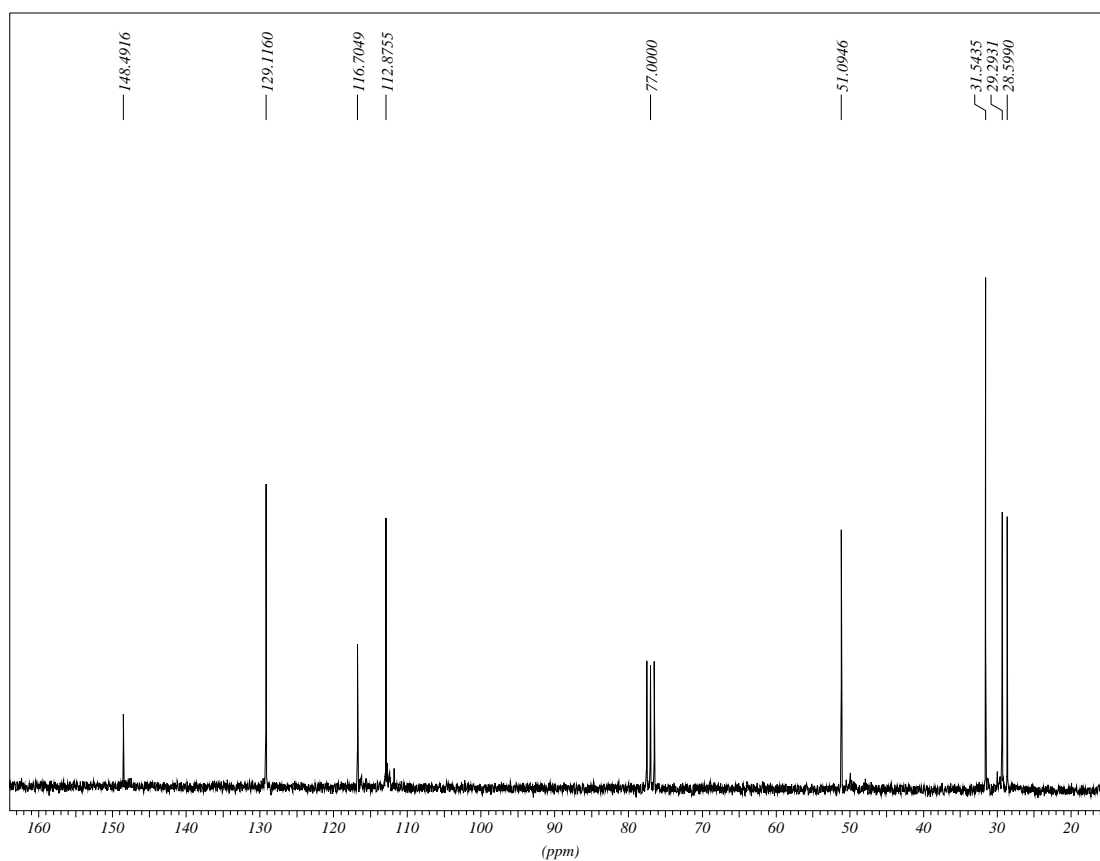
IR (ATR)



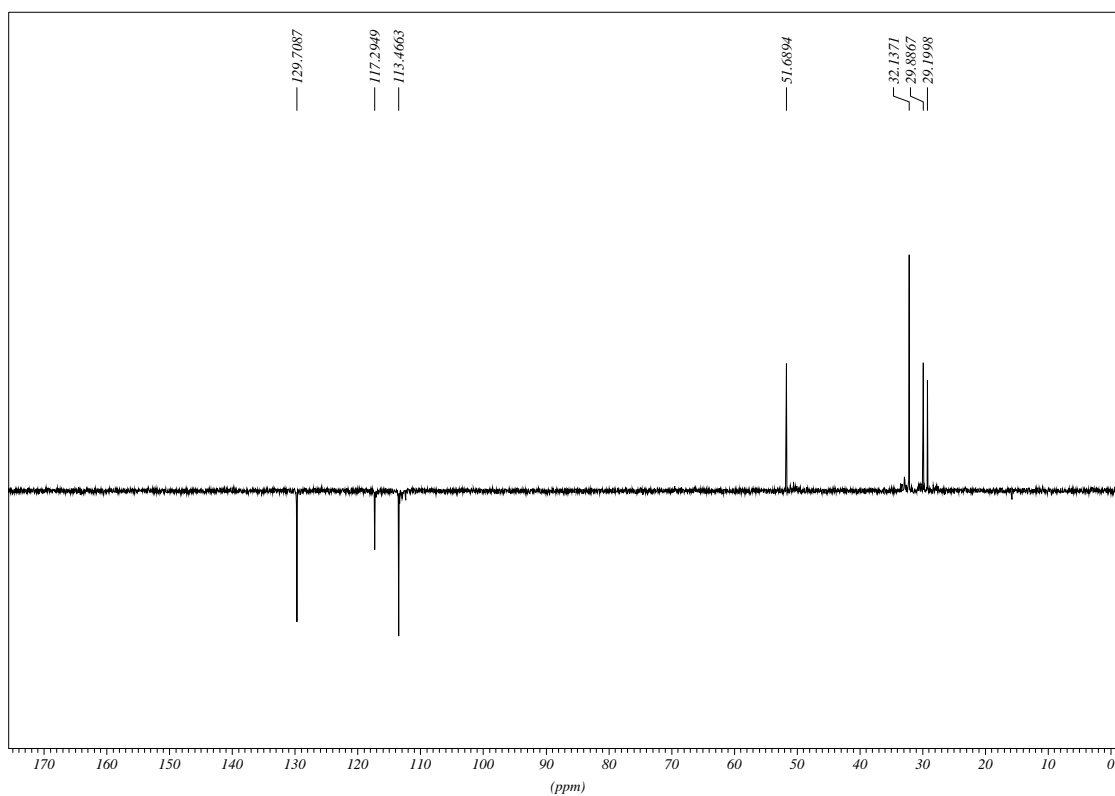
¹H RMN (CDCl₃)



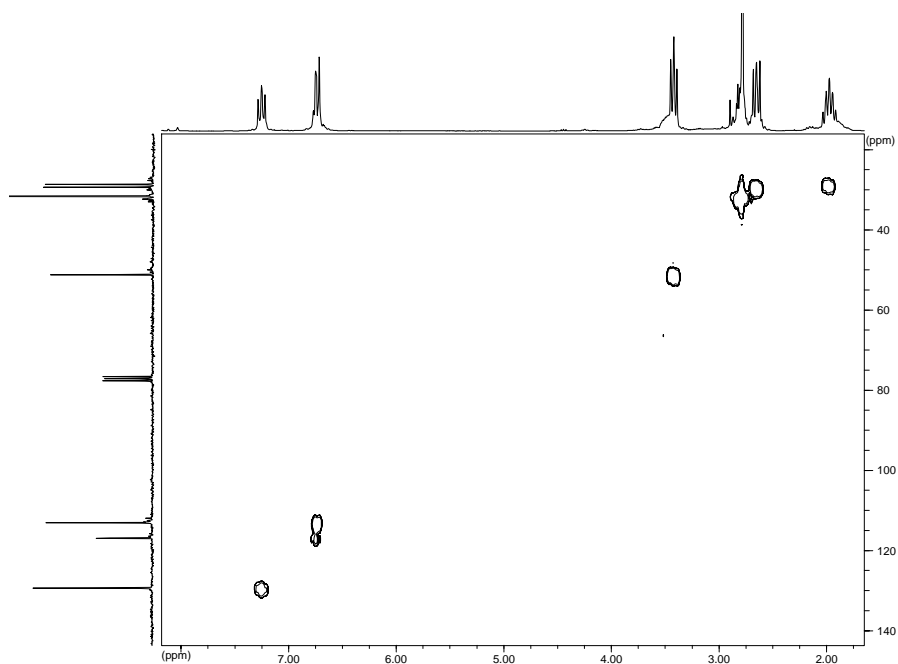
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



DEPT-135 (CDCl_3)

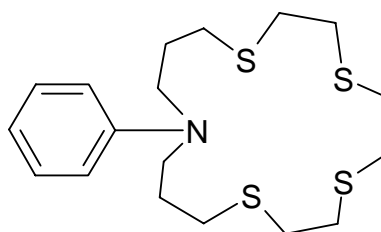


HMQC (CDCl₃)

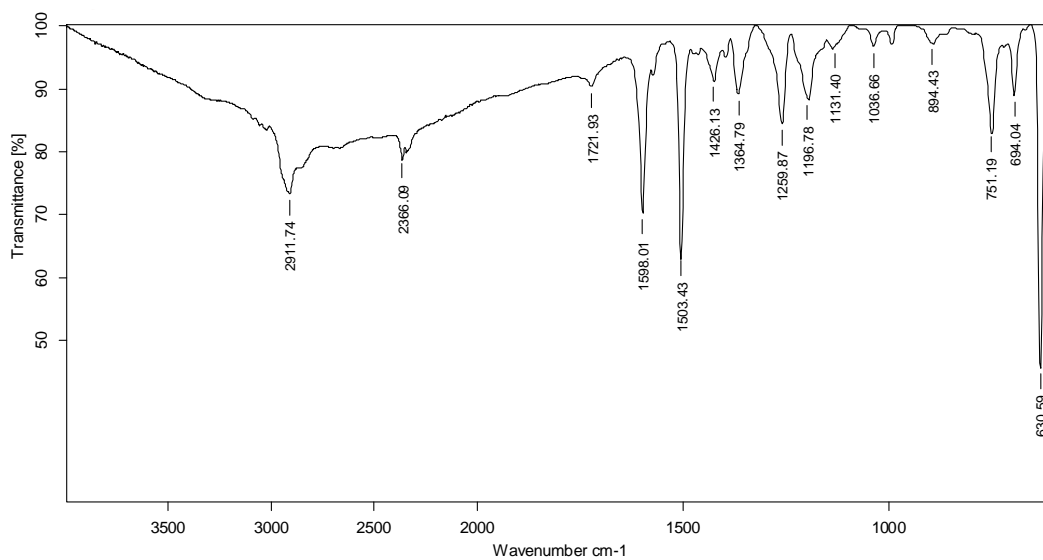


▪ **PhNS4**

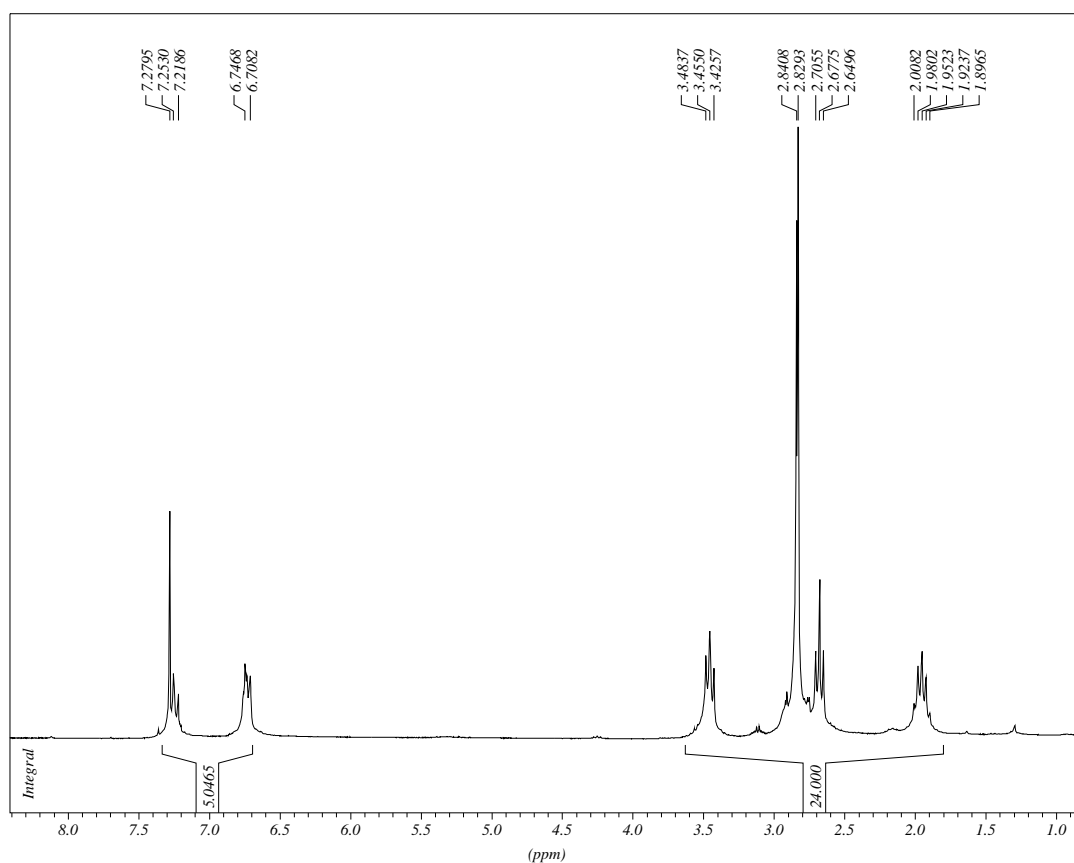
(5-fenil-1,9,12,15-tetratia-5-azacicloheptecà)



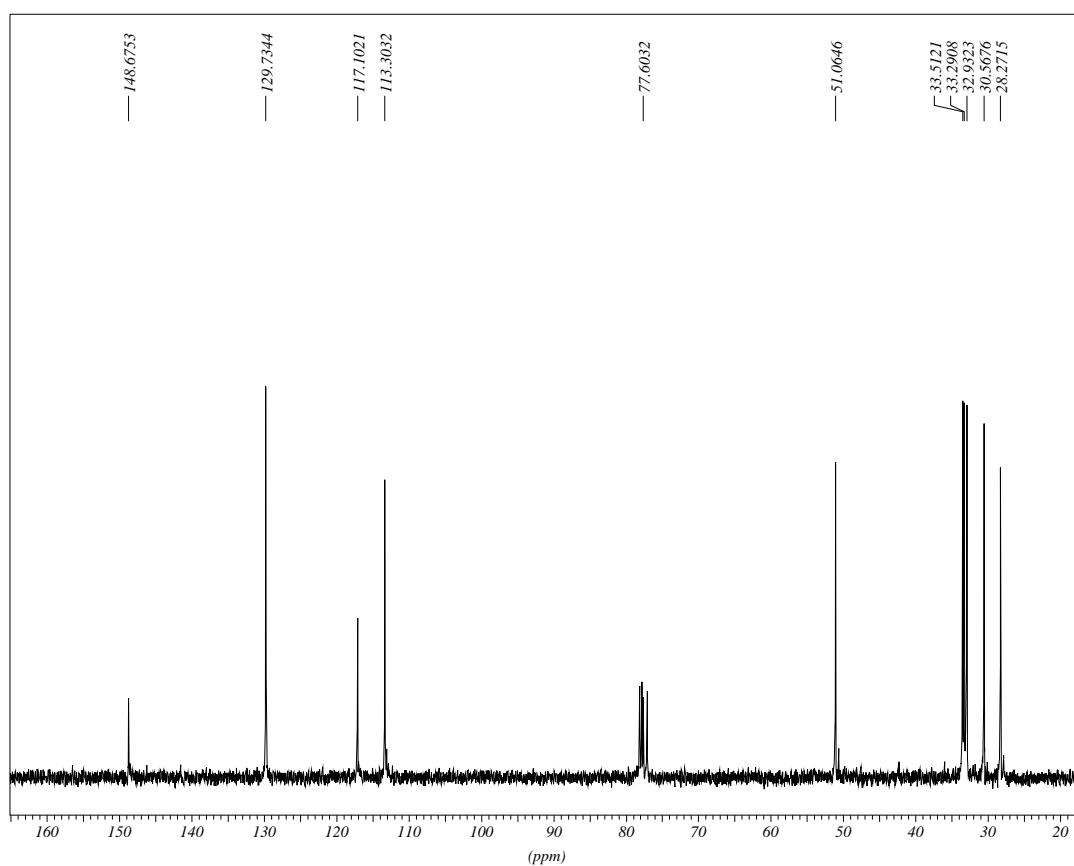
IR (ATR)



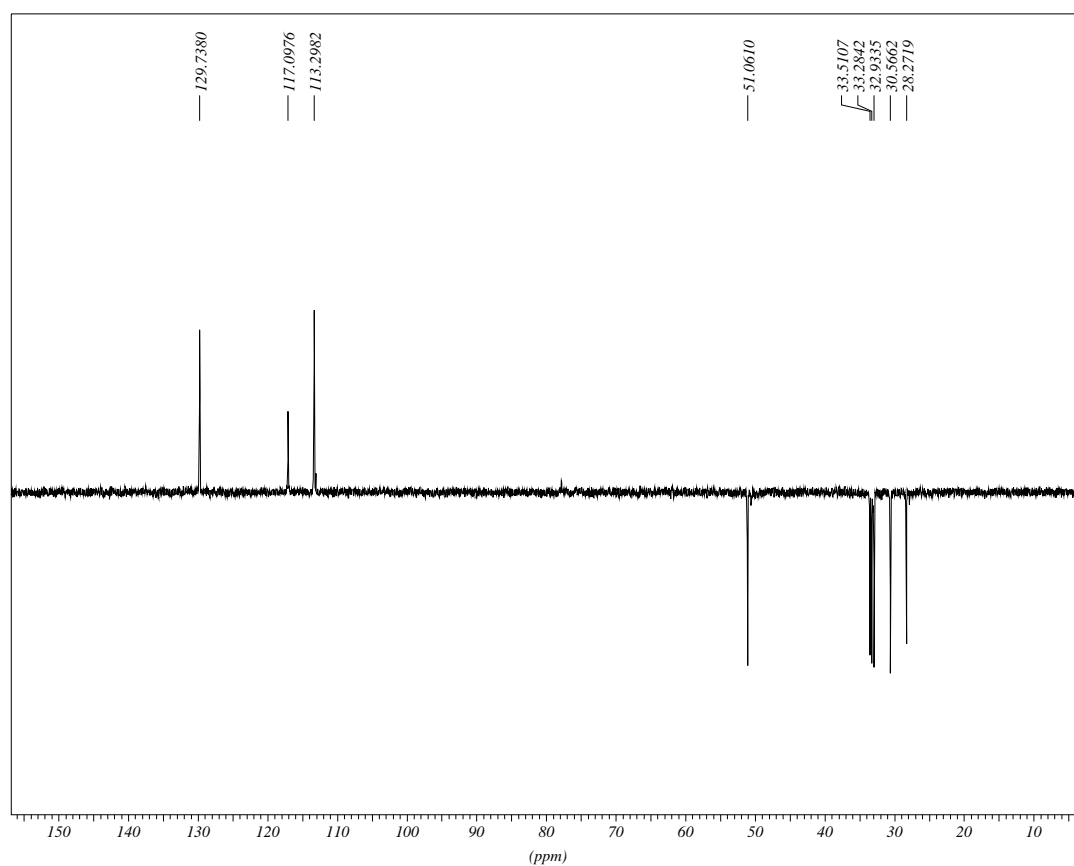
^1H RMN (CDCl_3)



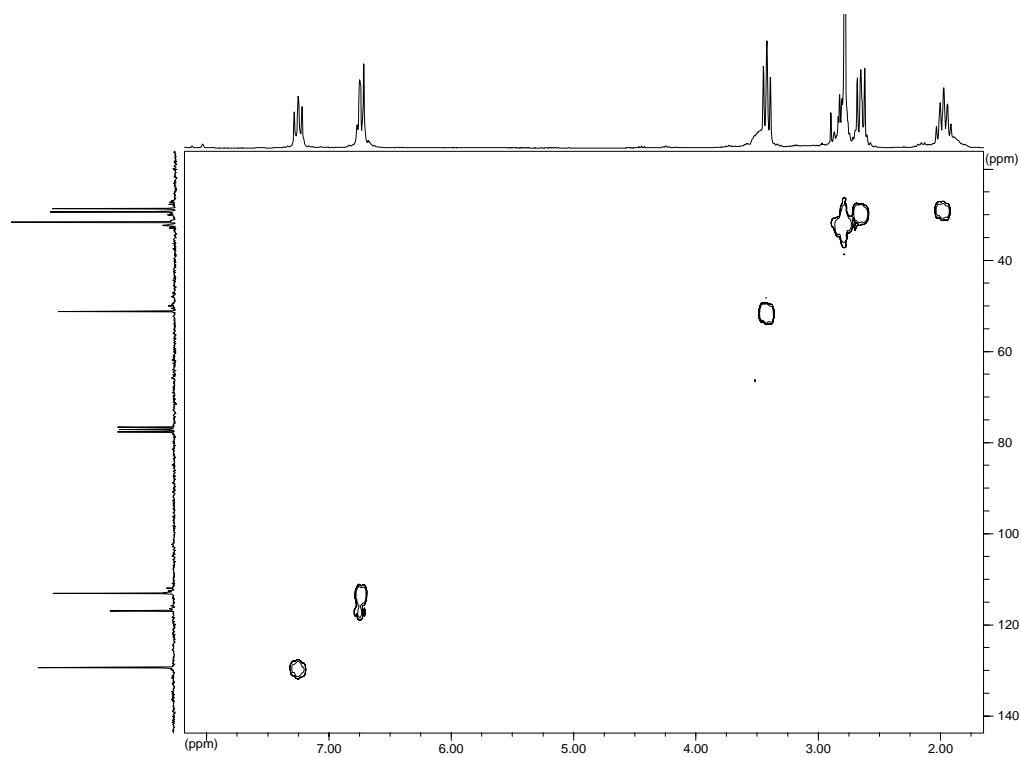
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)



DEPT-135 (CDCl₃)



HMQC (CDCl₃)

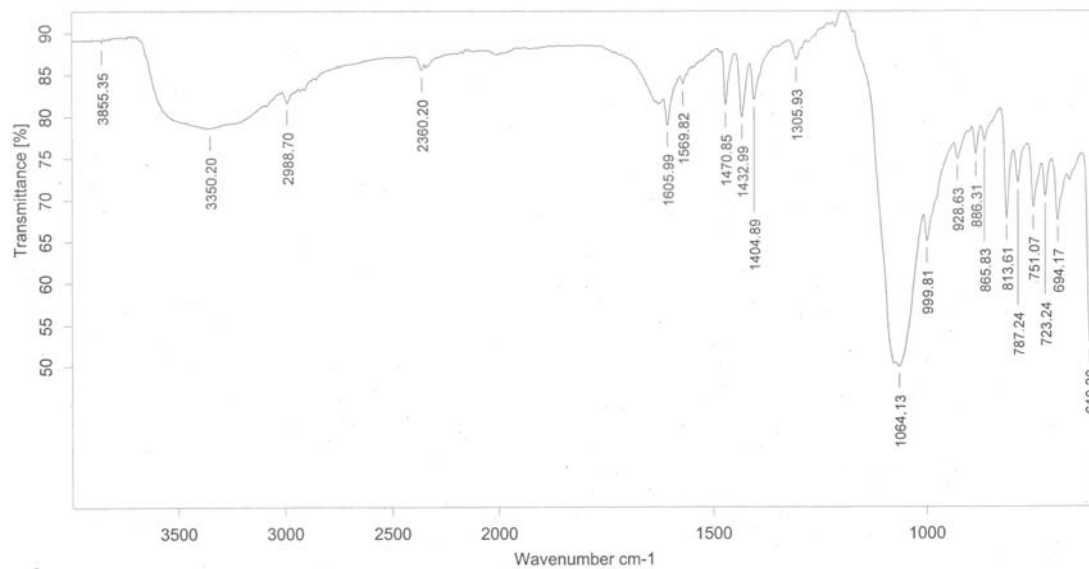


2 Espectres dels complexos

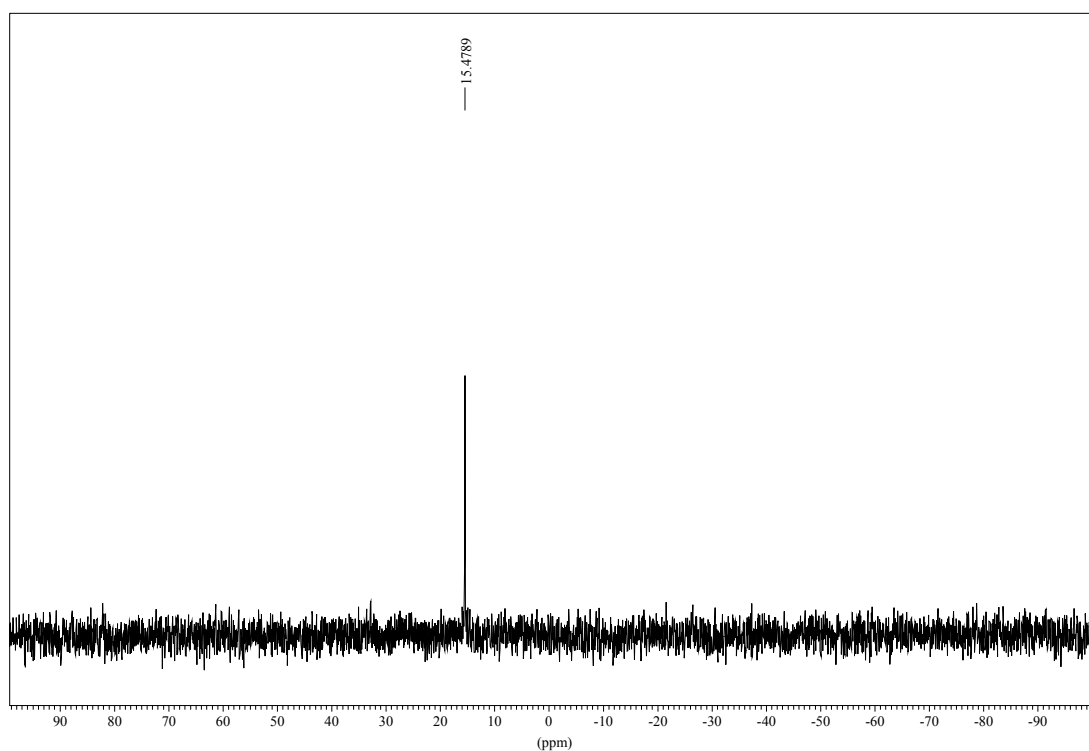
2.1 Complexos del lligand PyNPS2

- $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$

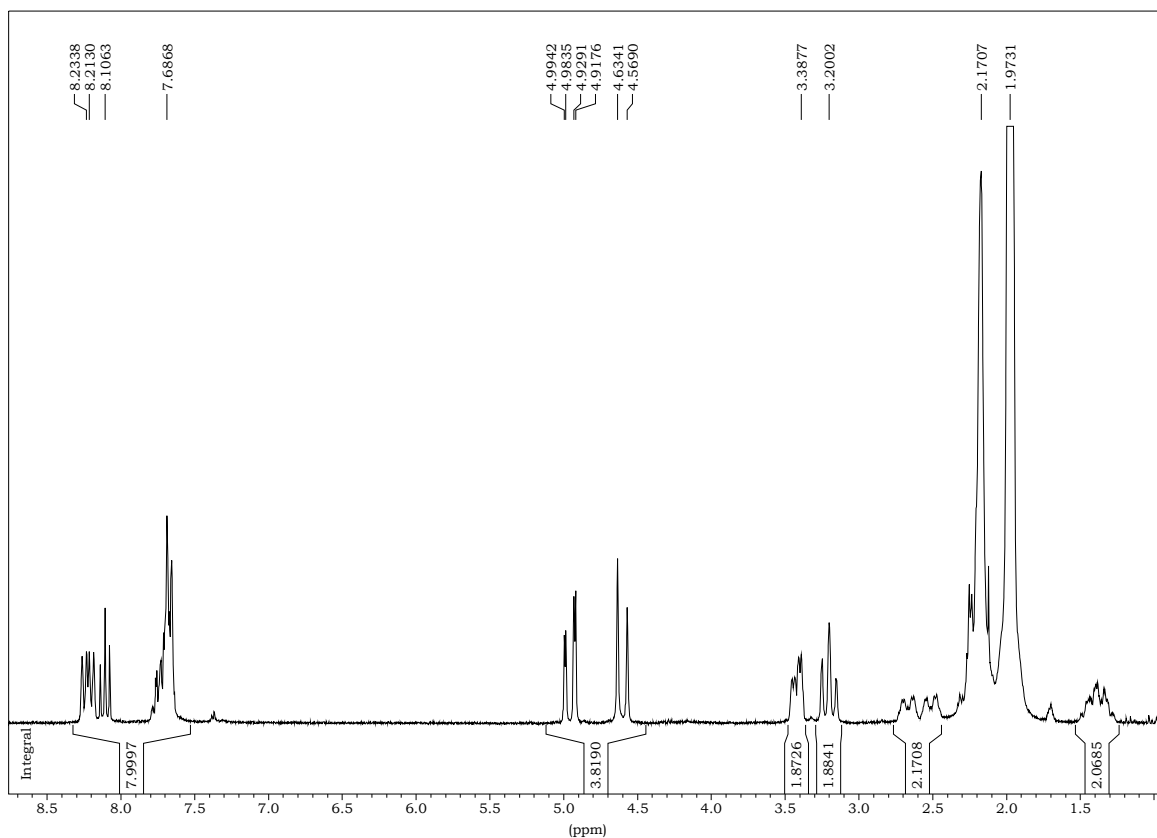
IR (ATR)



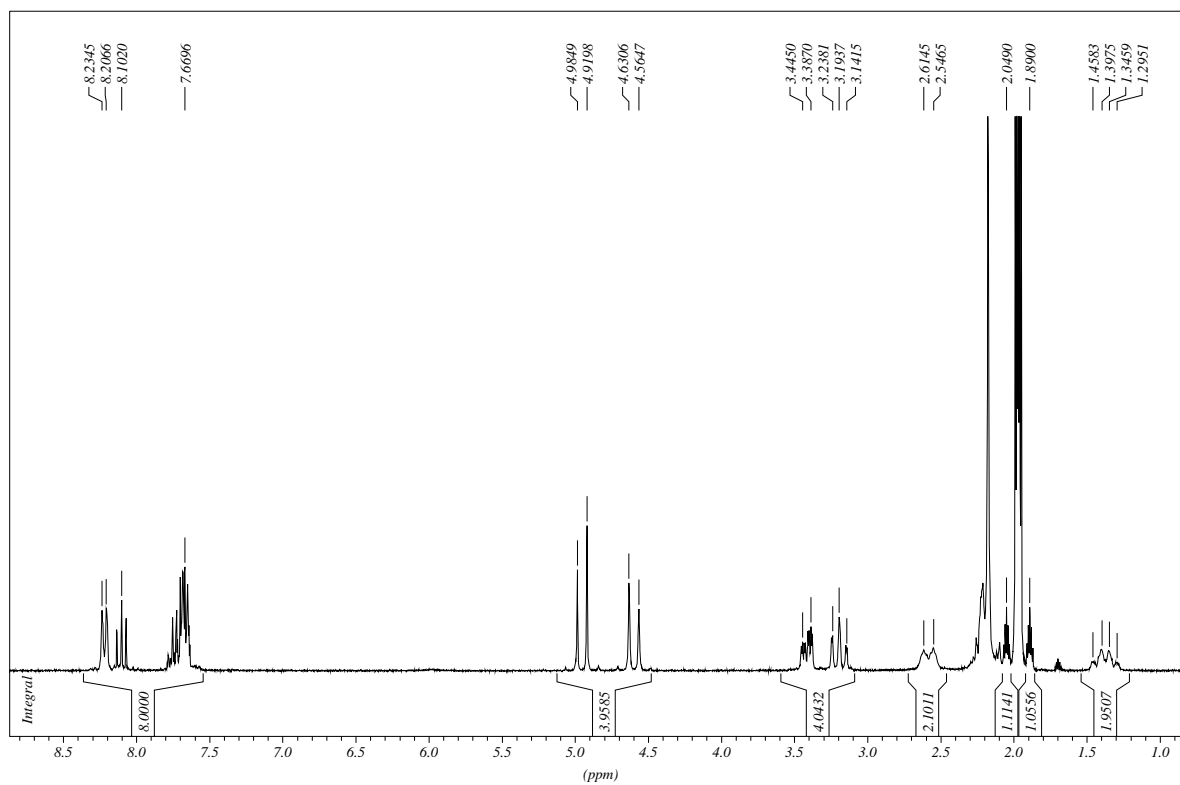
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



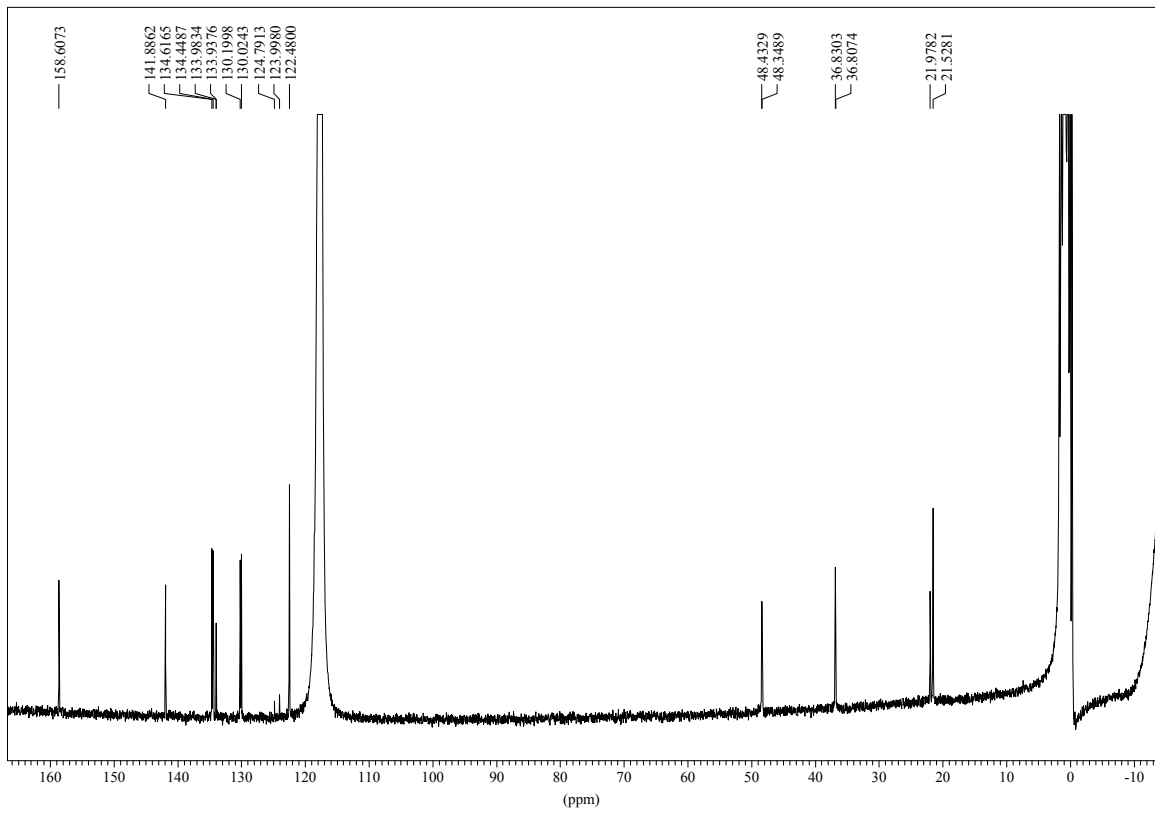
^1H RMN (CD_3CN)



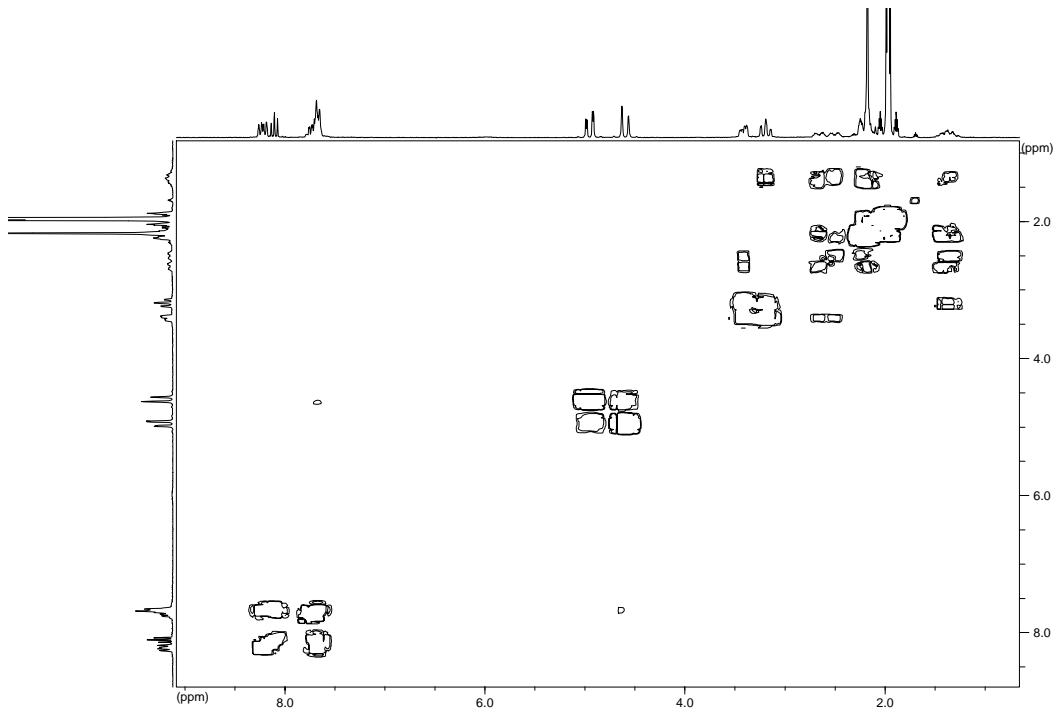
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN (CD_3CN)



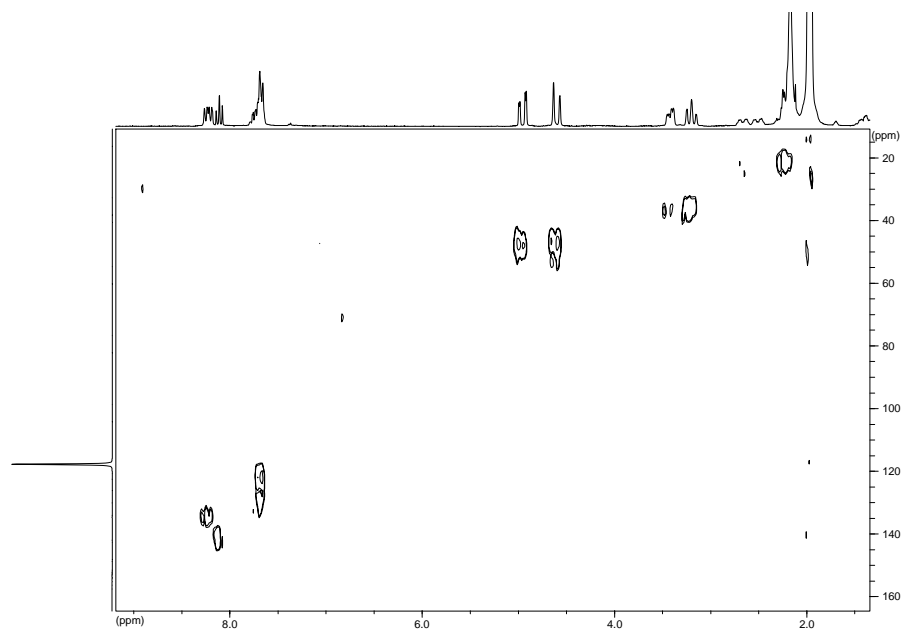
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



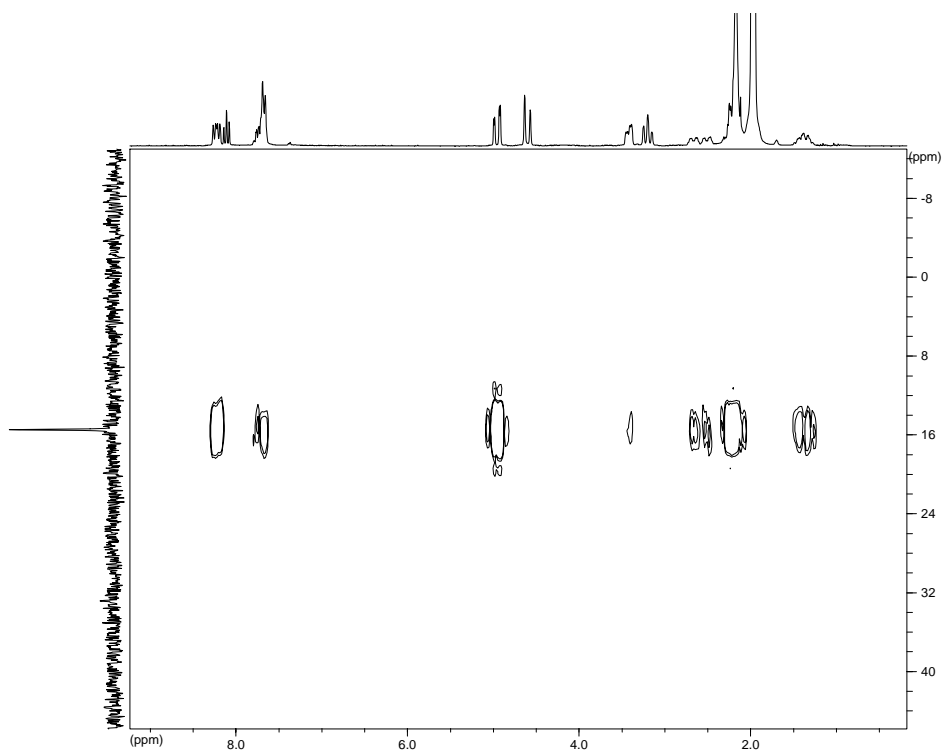
COSY (CD_3CN)



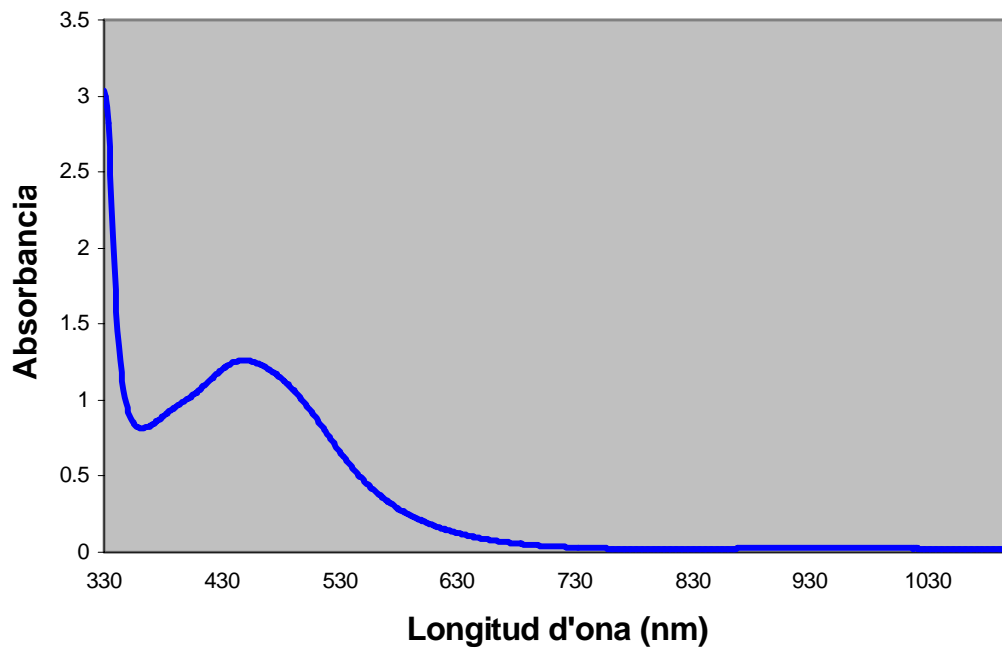
HMQC (CD₃CN)



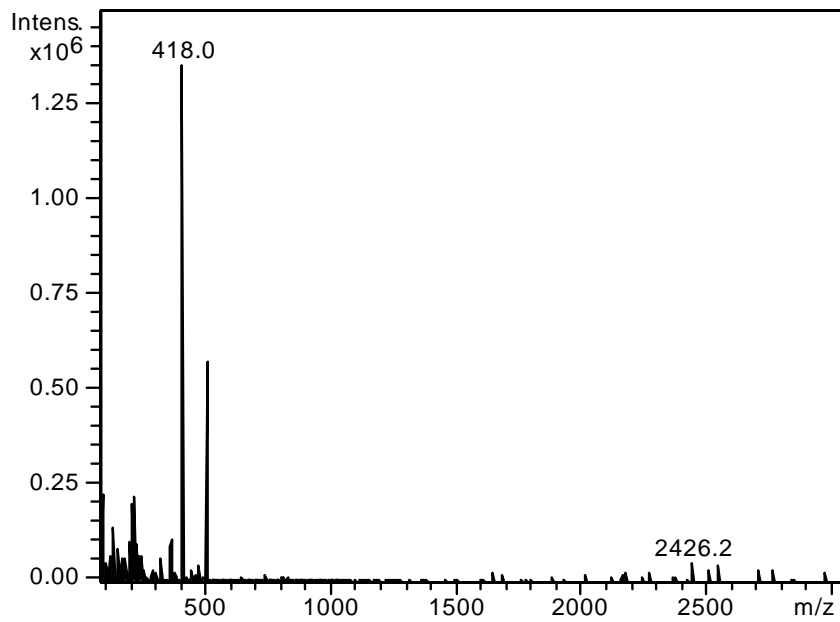
HMBC {¹H-³¹P} (CD₃CN)



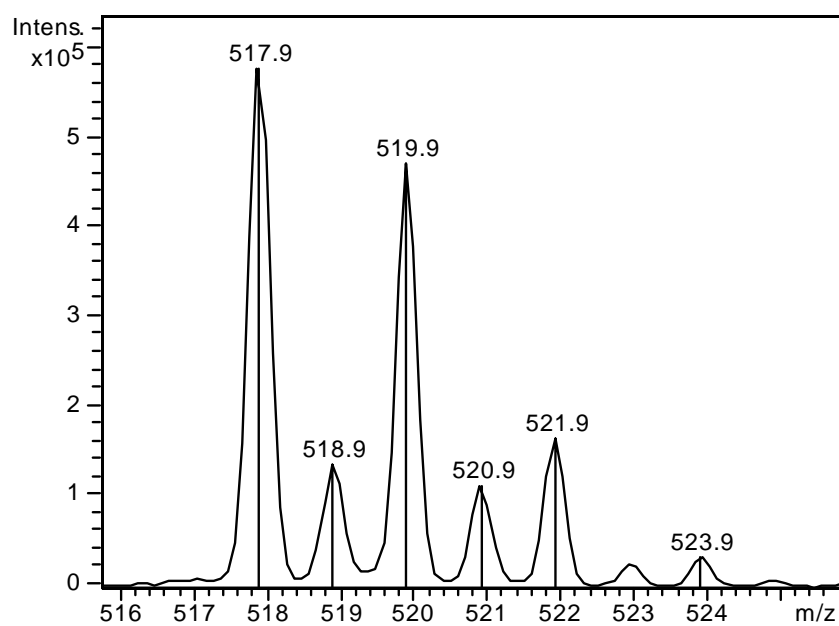
UV-Vis (CD₃CN, 1 mM)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

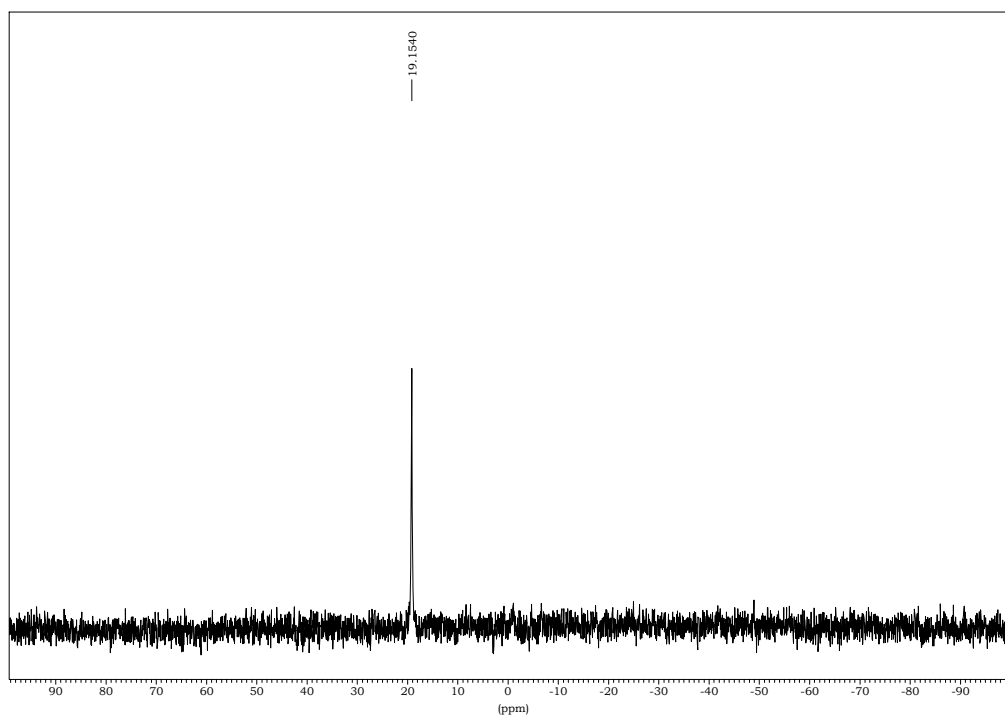


AMPLIACIÓ DEL PIC $m/z=518$

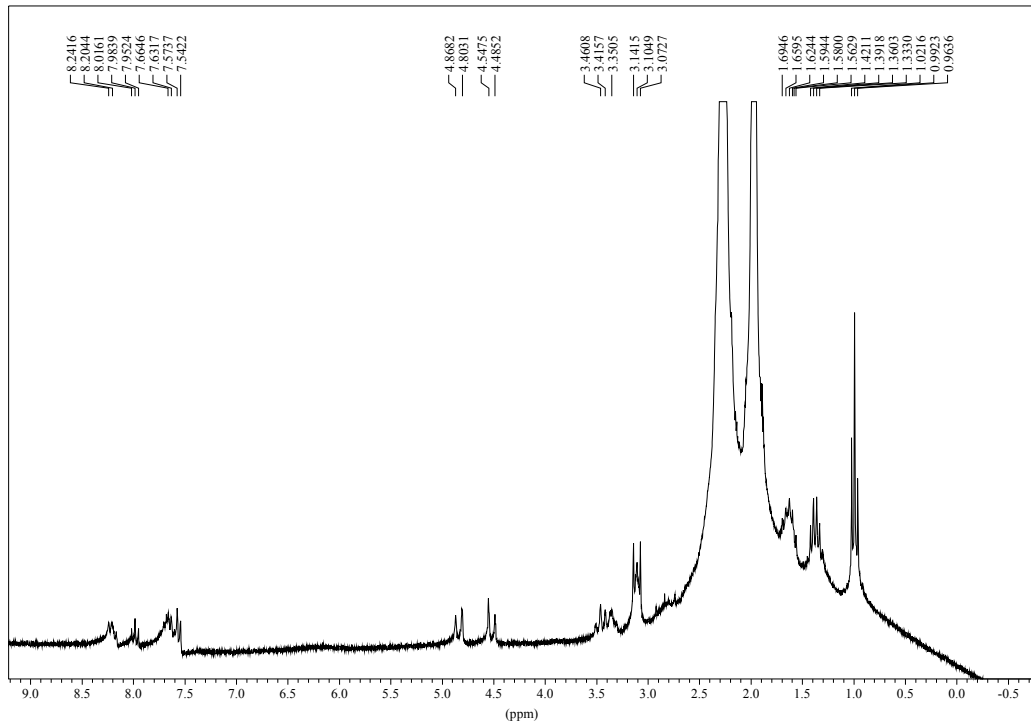


▪ $[\text{NiPyNPS2Cl}]\text{ClO}_4$

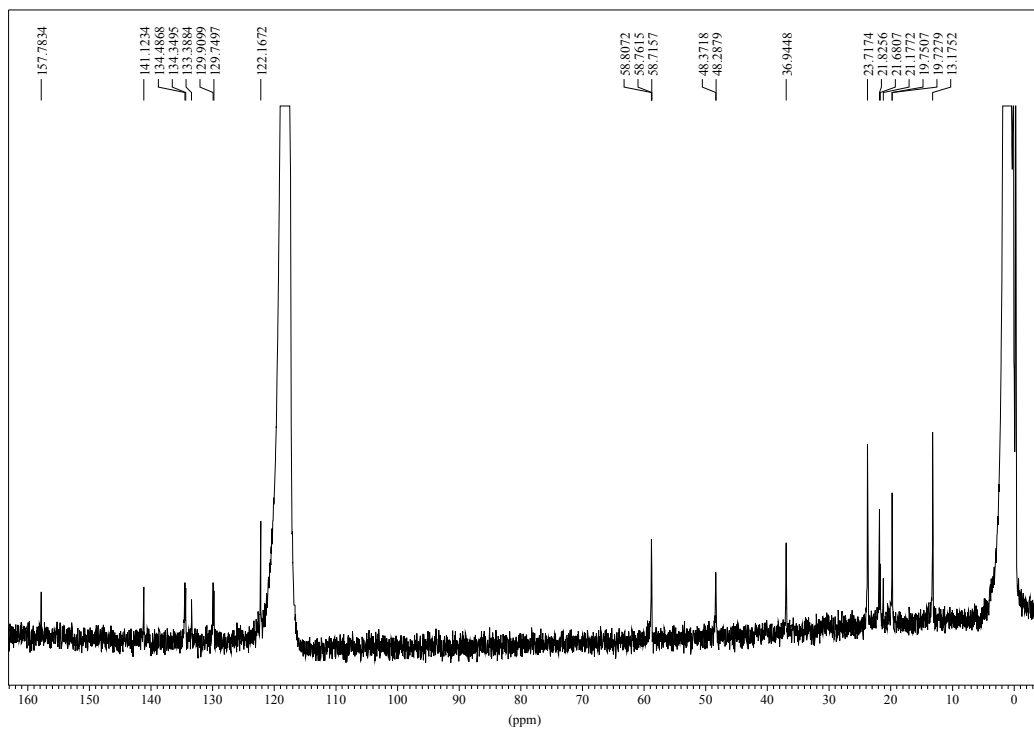
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



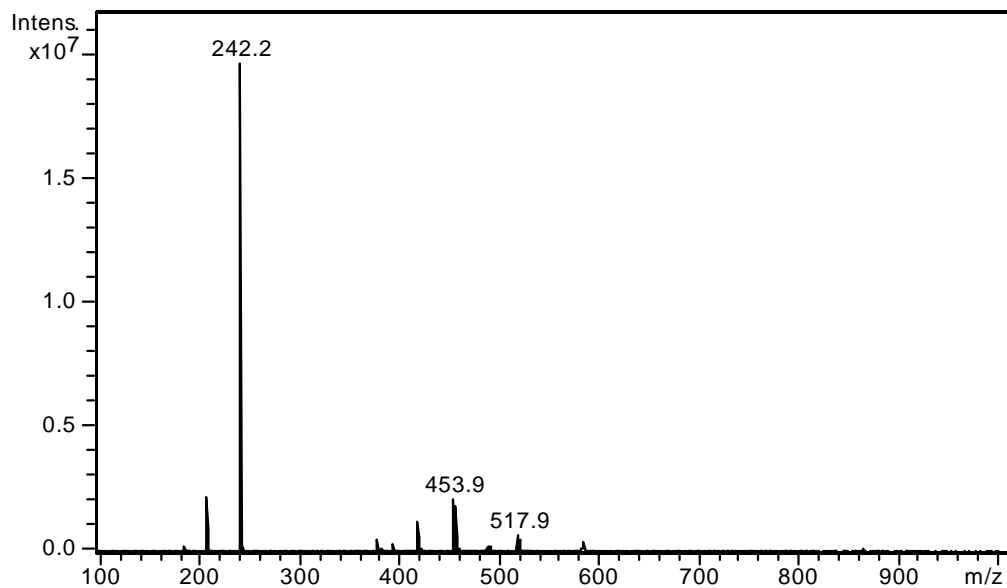
^1H RMN (CD_3CN)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)

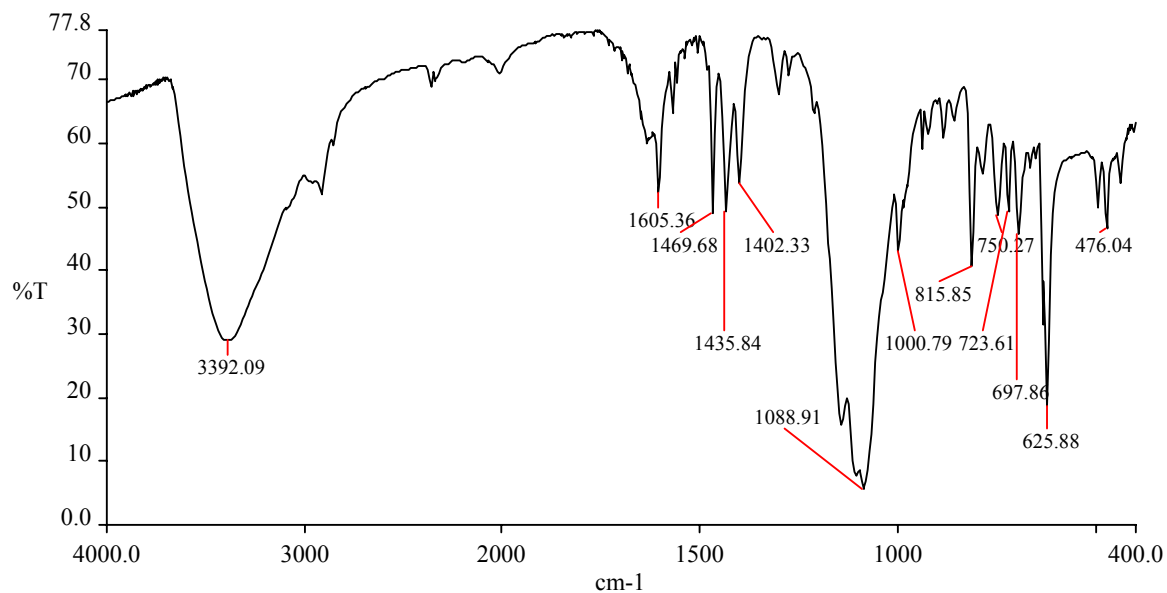


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

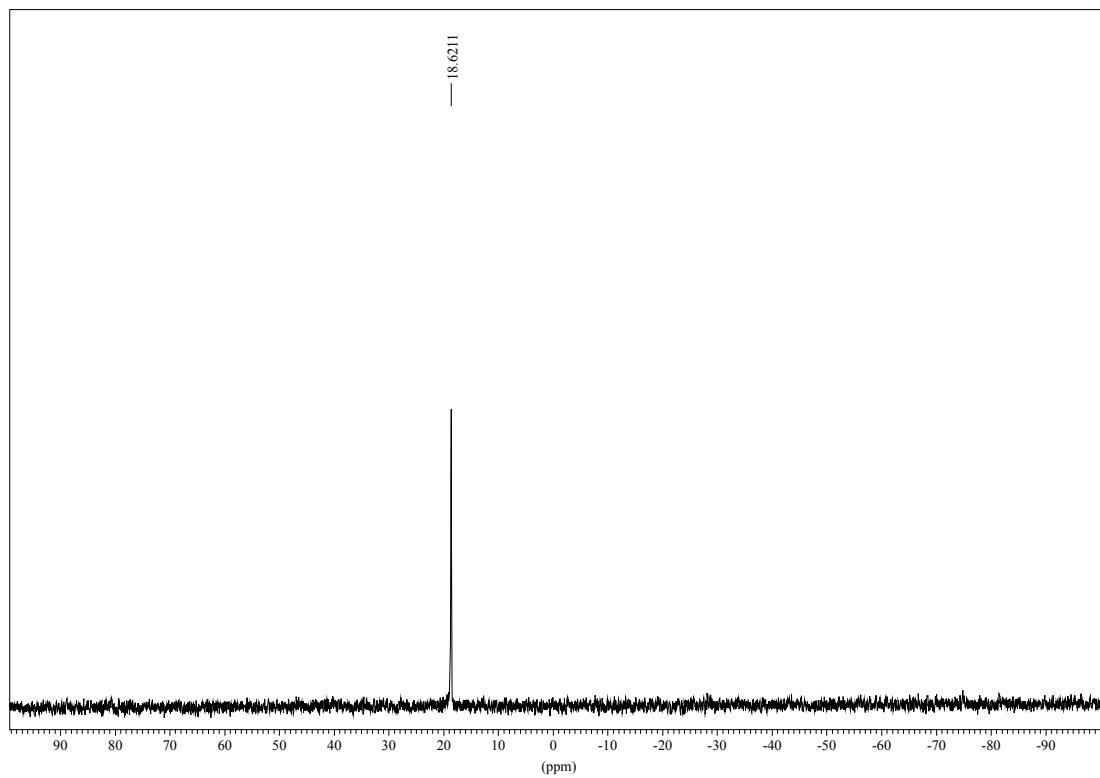


▪ **[NiPyNPS2Br](ClO₄)₂**

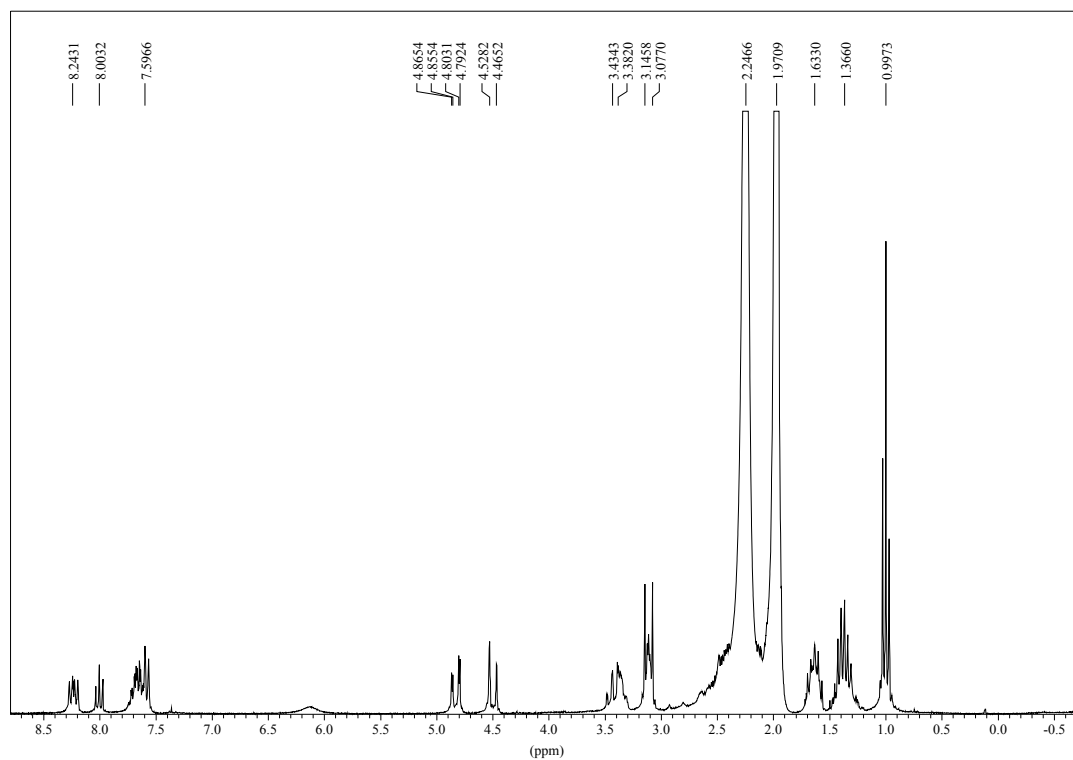
IR (KBr)



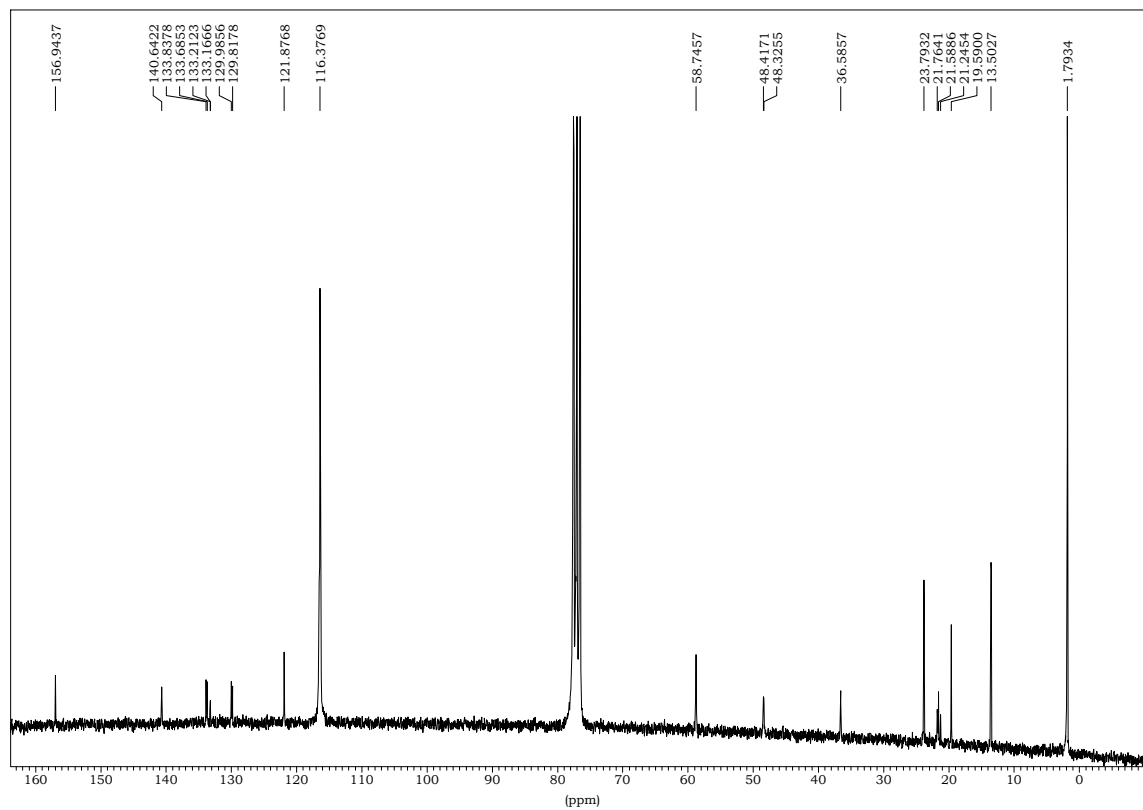
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



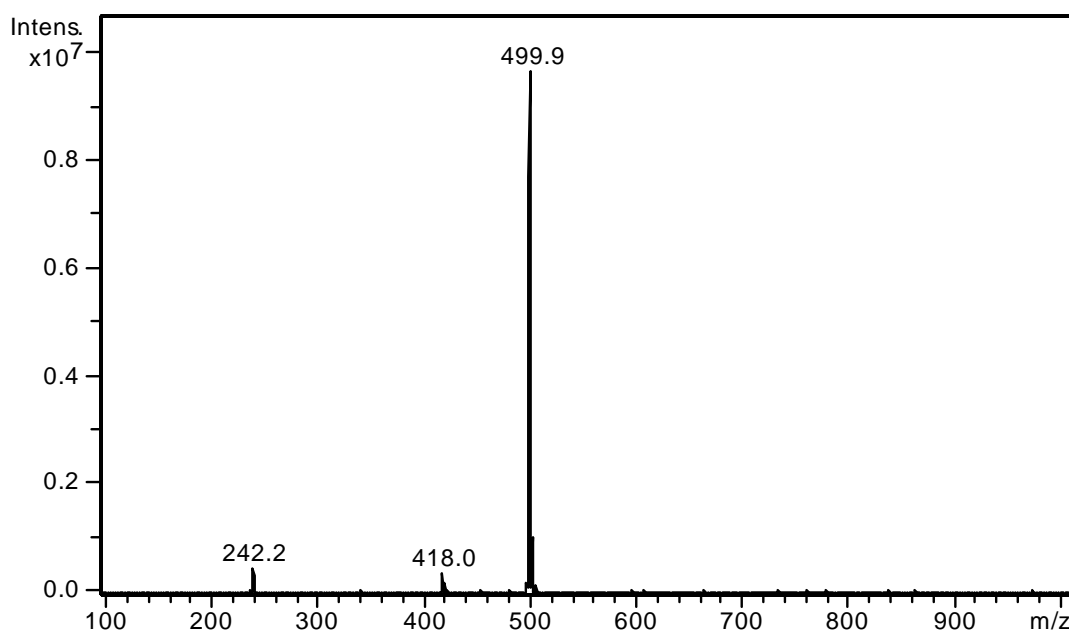
^1H RMN (CD_3CN)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3)

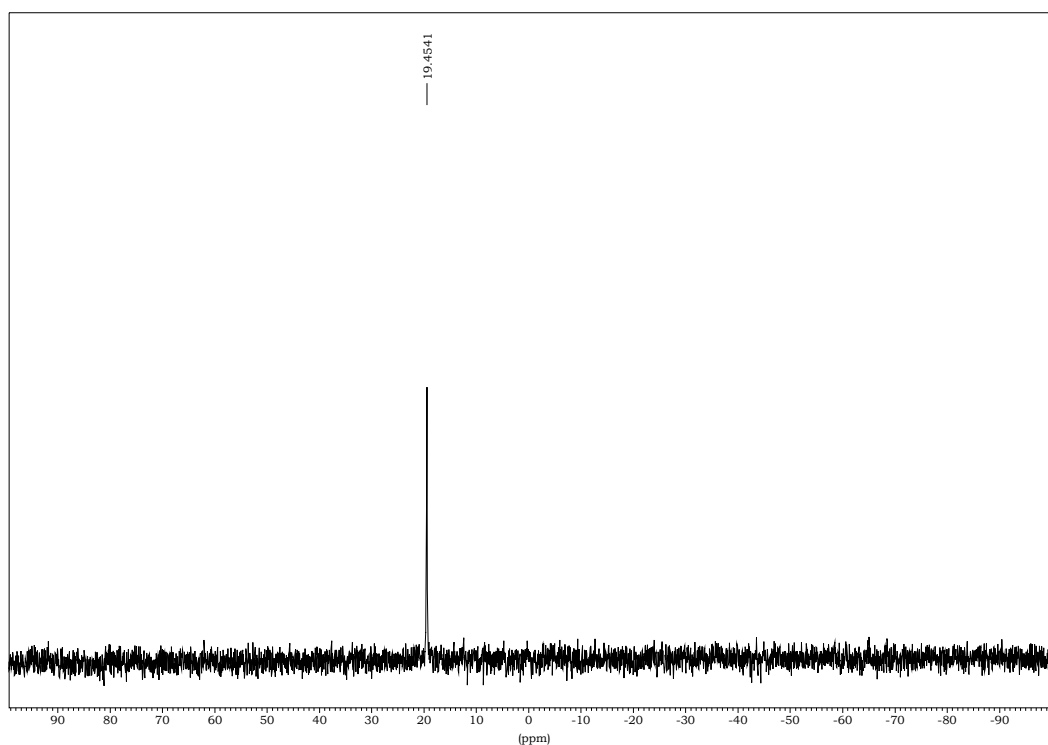


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

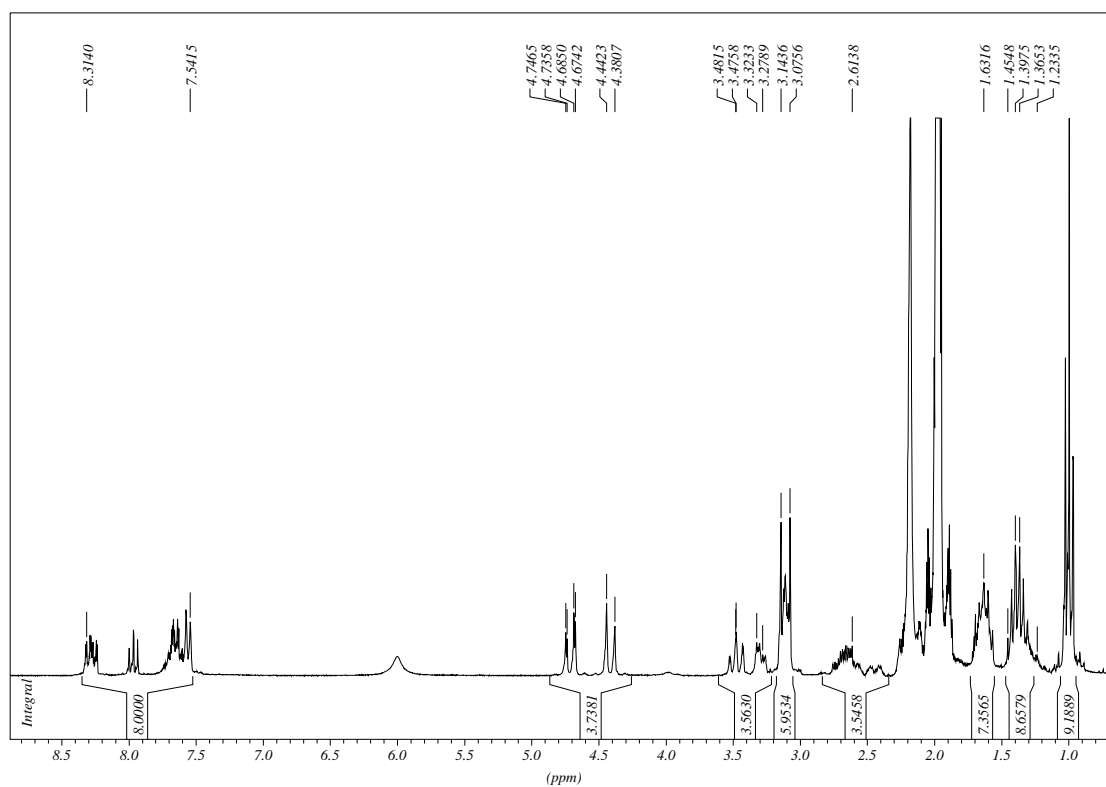


▪ [NiPyNPS2I](ClO₄)₂

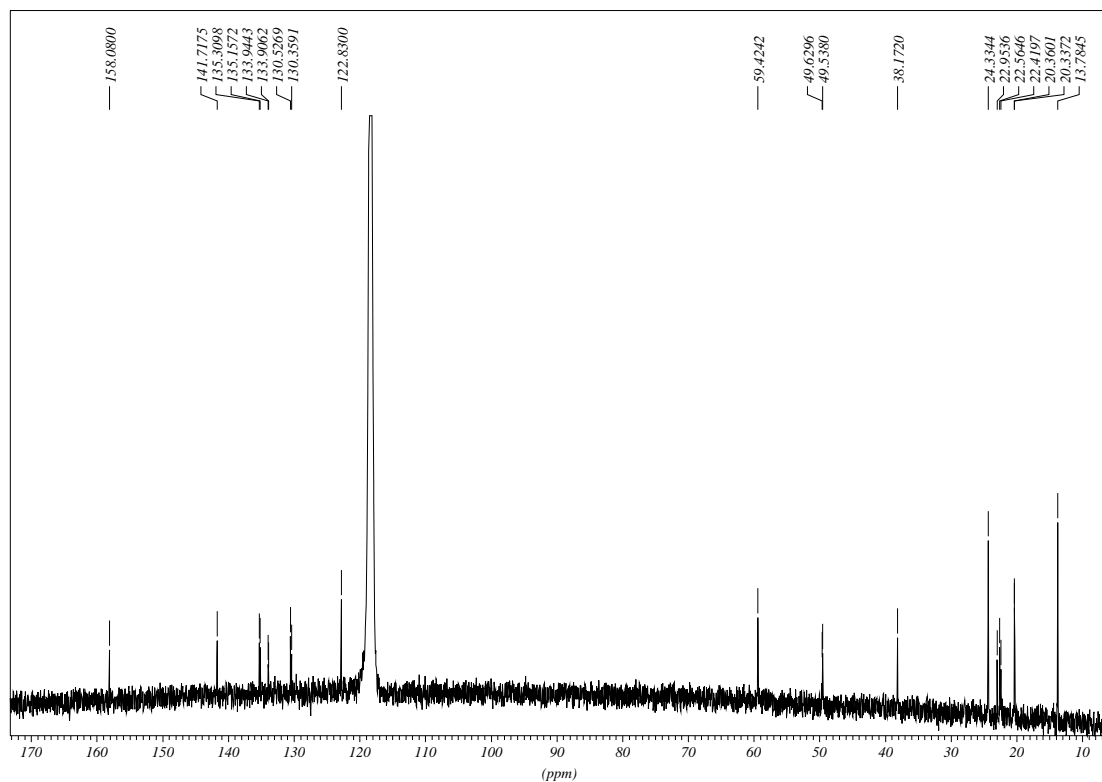
³¹P{¹H} RMN (CD₃CN)



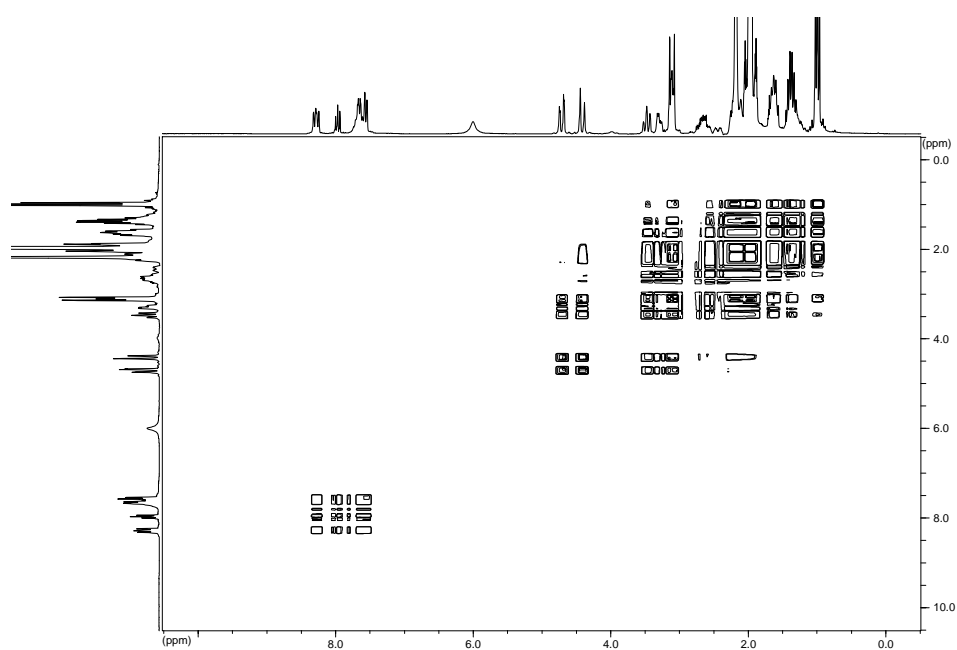
¹H RMN (CD₃CN)



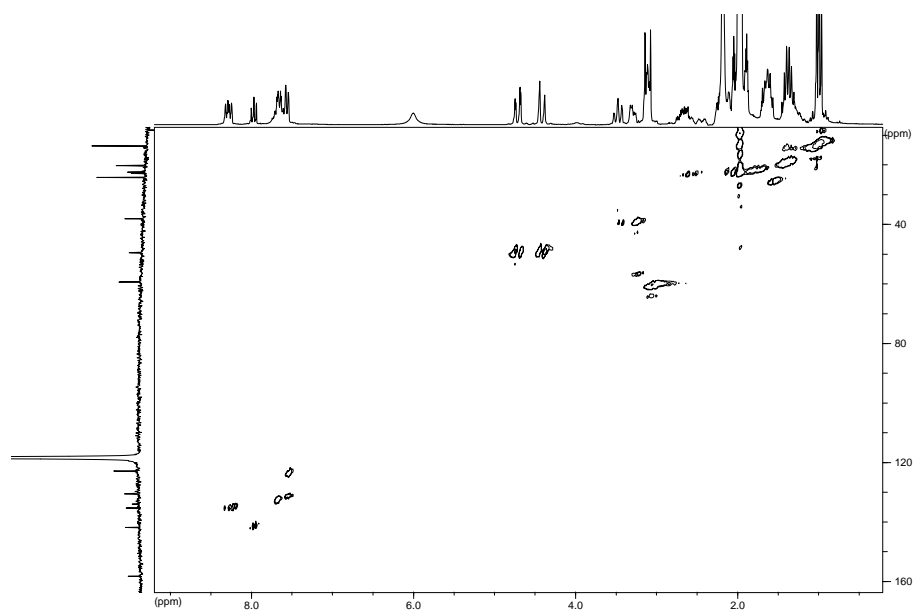
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



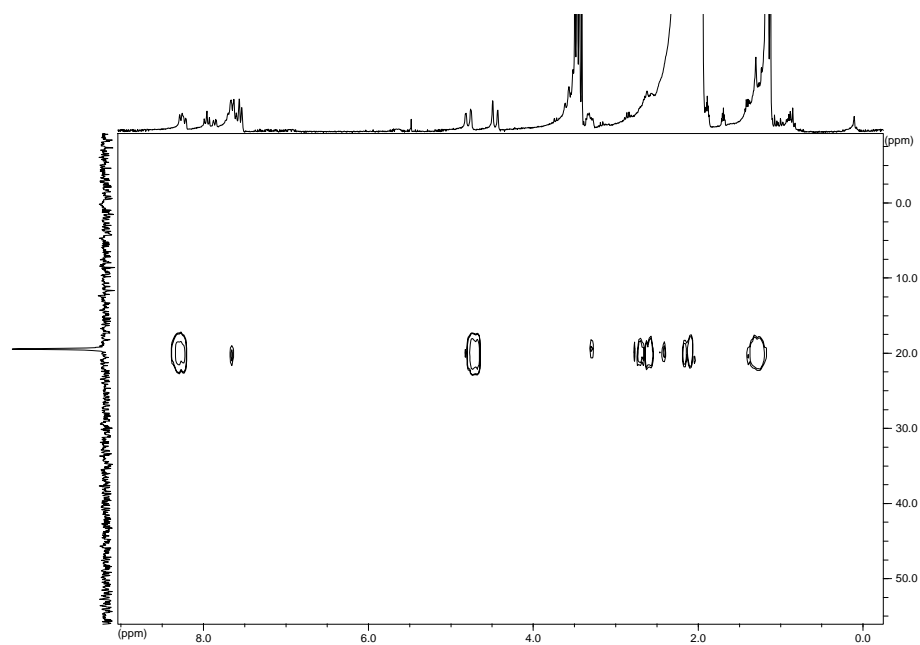
COSY (CD_3CN)



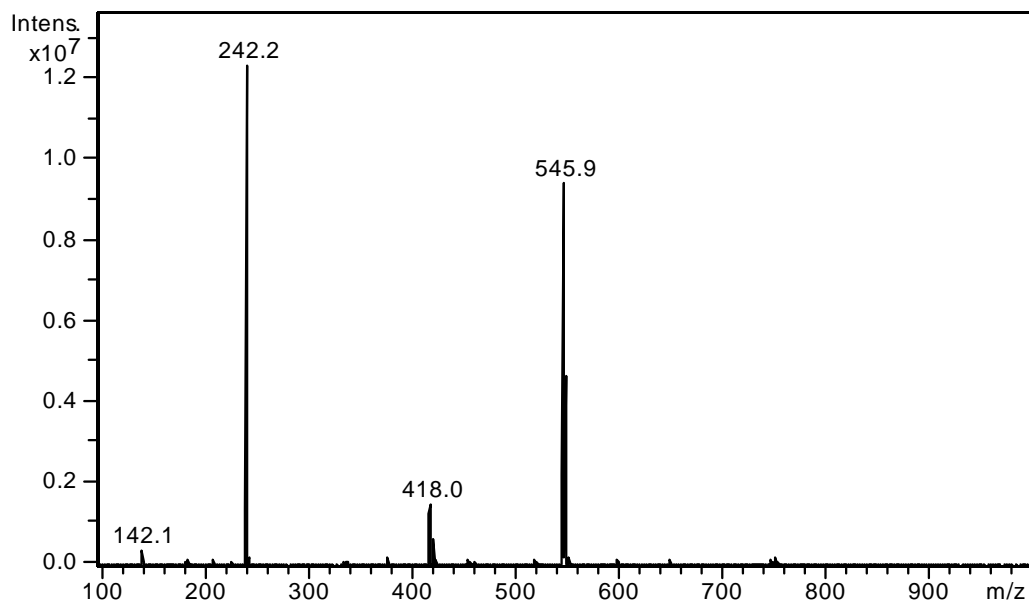
HMQC (CD₃CN)



HMBC {¹H-³¹P} (CD₃CN)

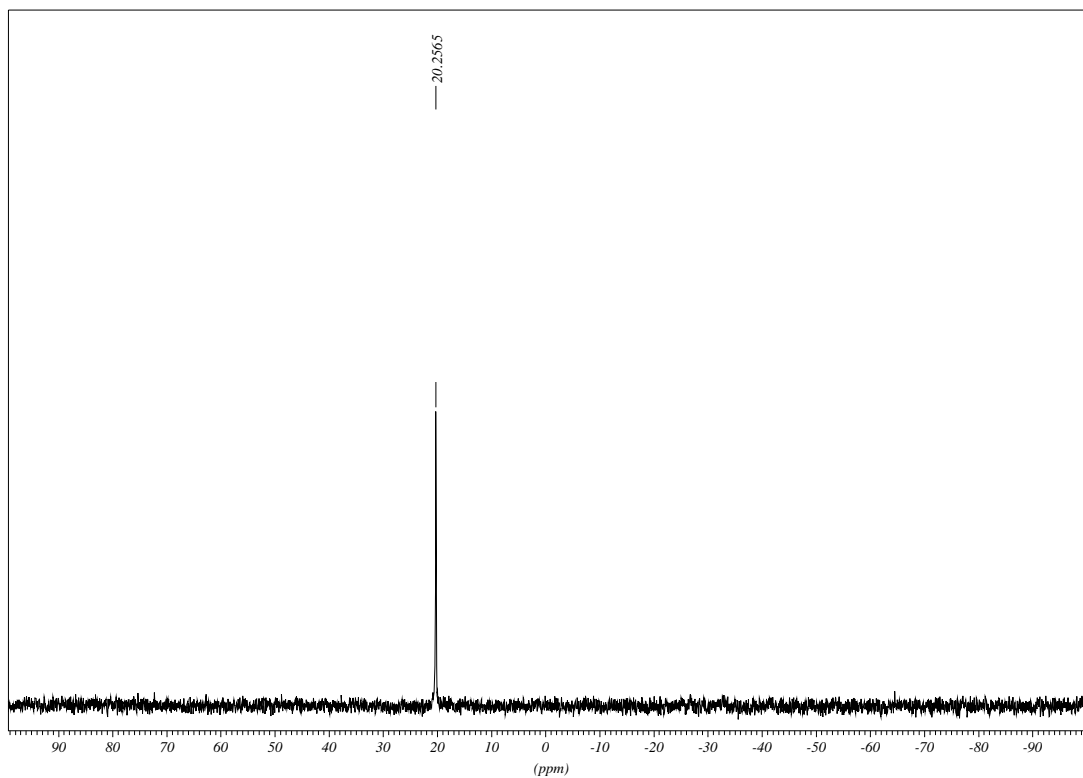


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

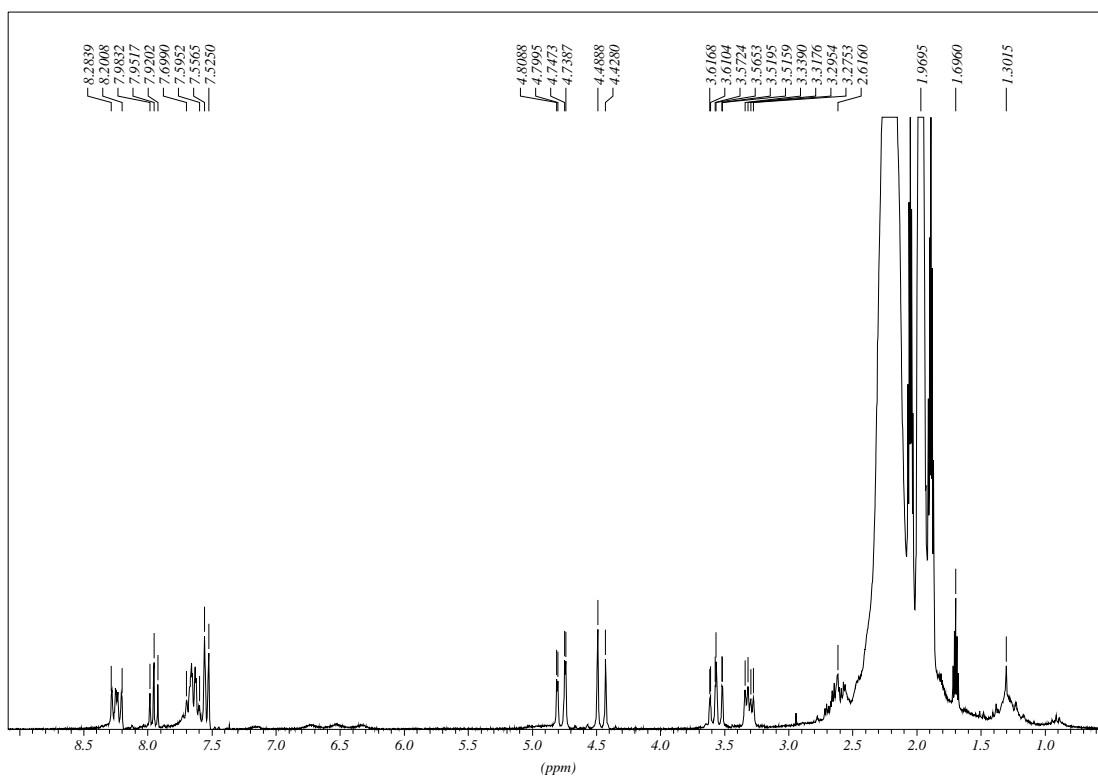


▪ [NiPyNPS2Br]Br

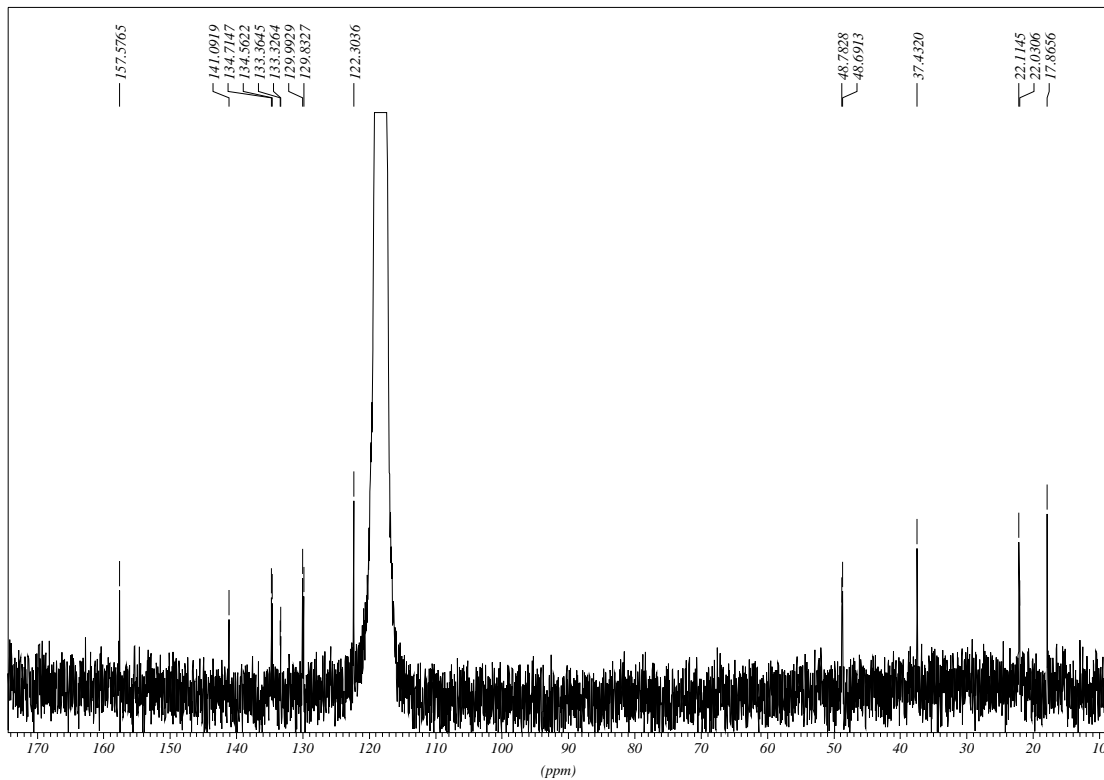
³¹P{¹H} RMN (CD₃CN)



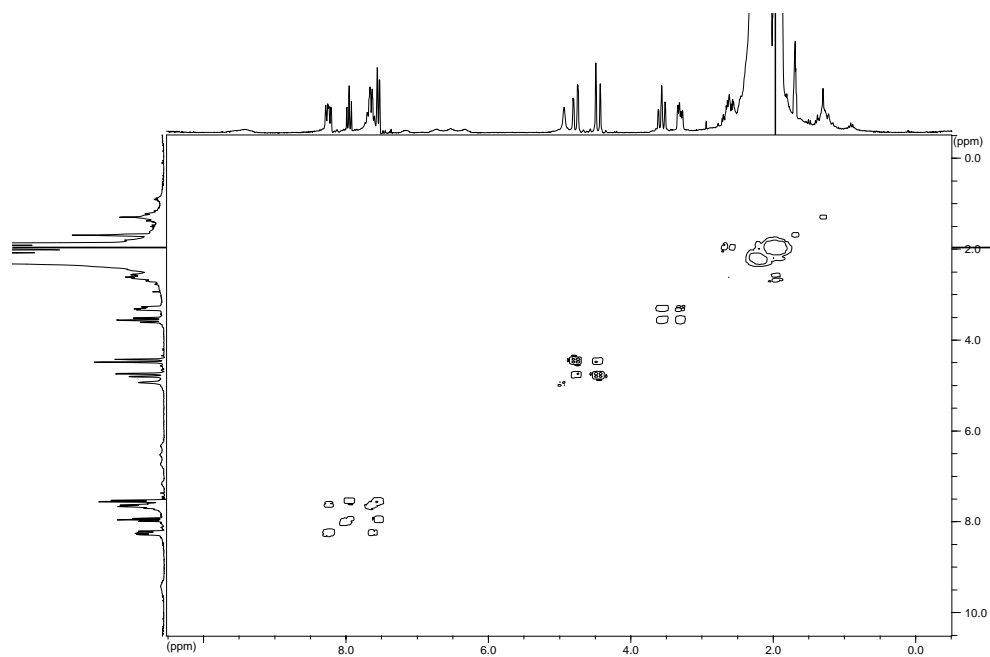
^1H RMN (CD_3CN)



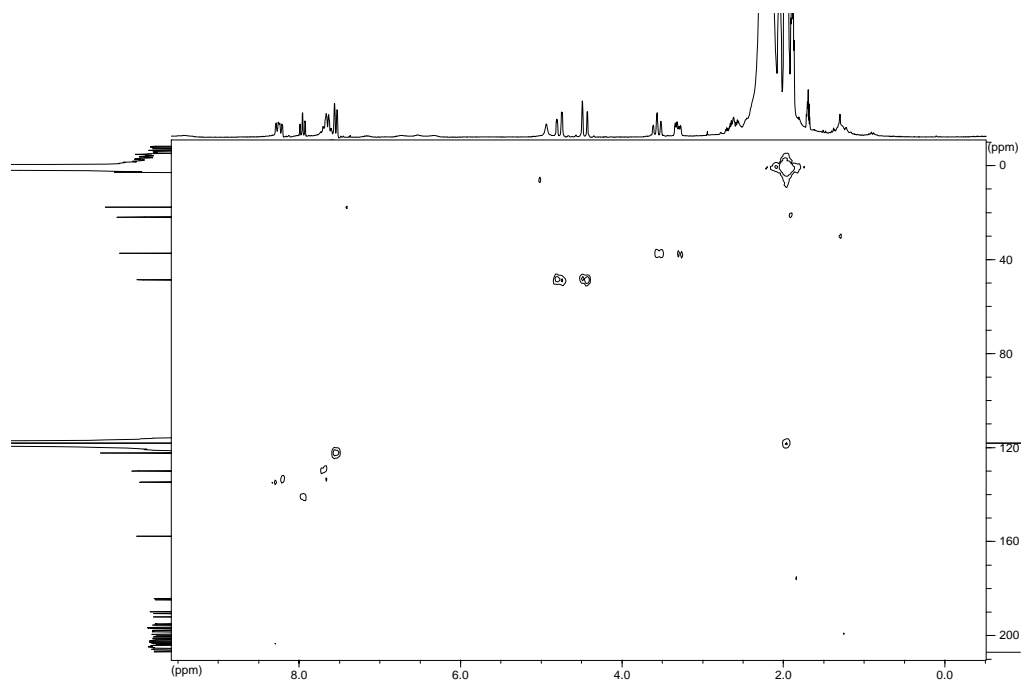
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



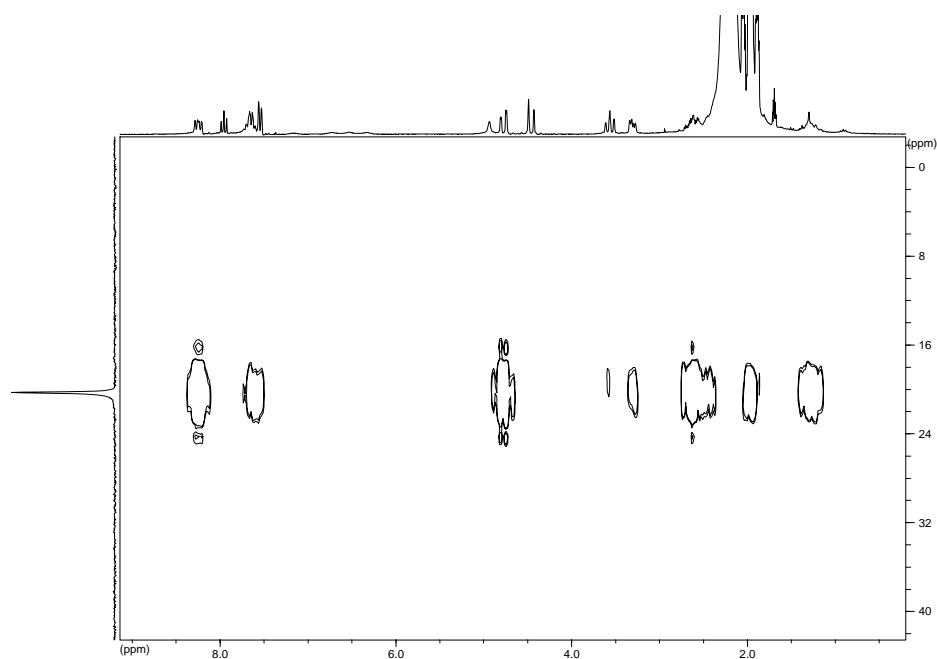
COSY (CD₃CN)



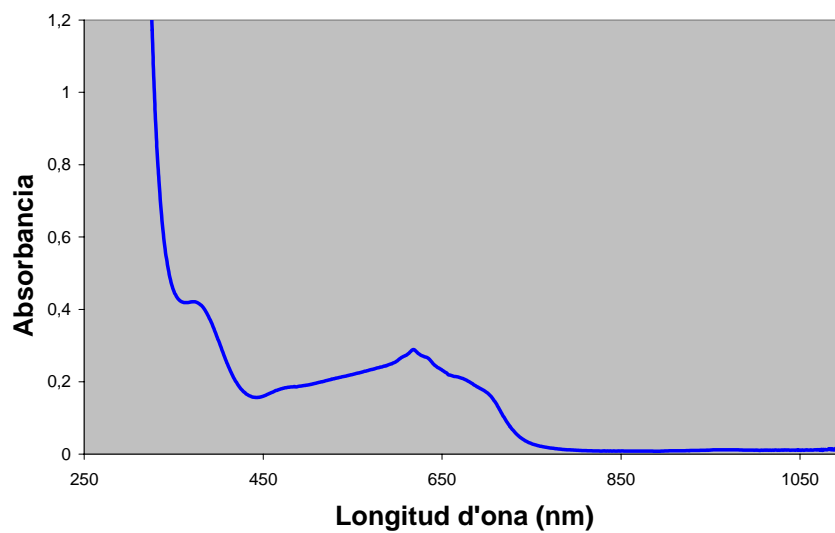
HMQC (CD₃CN)



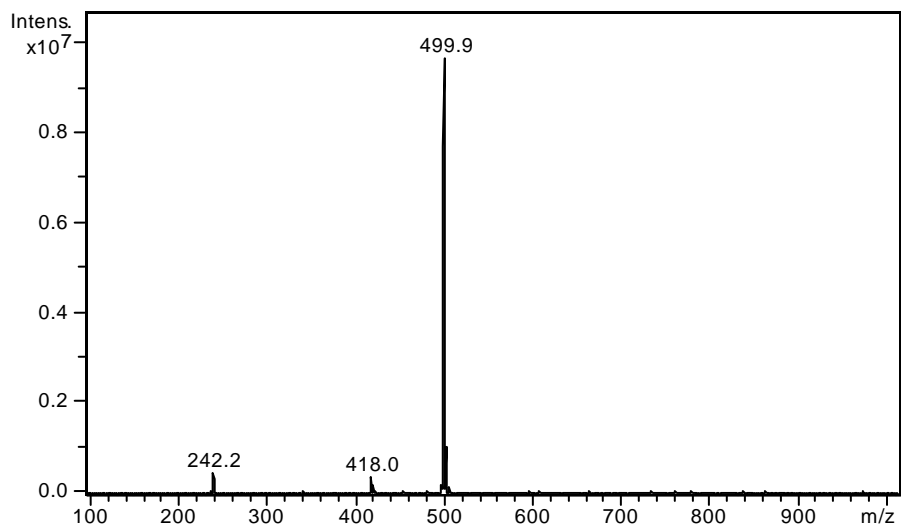
HMBC $\{^1\text{H}-^{31}\text{P}\}$ (CD_3CN)



UV-Vis (CD_3CN , 1 mM)



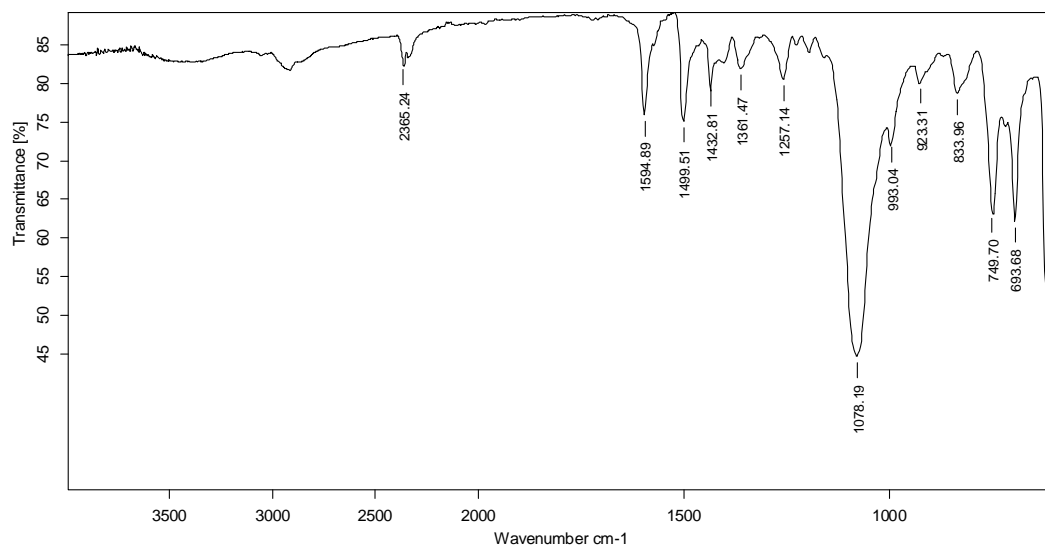
ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))



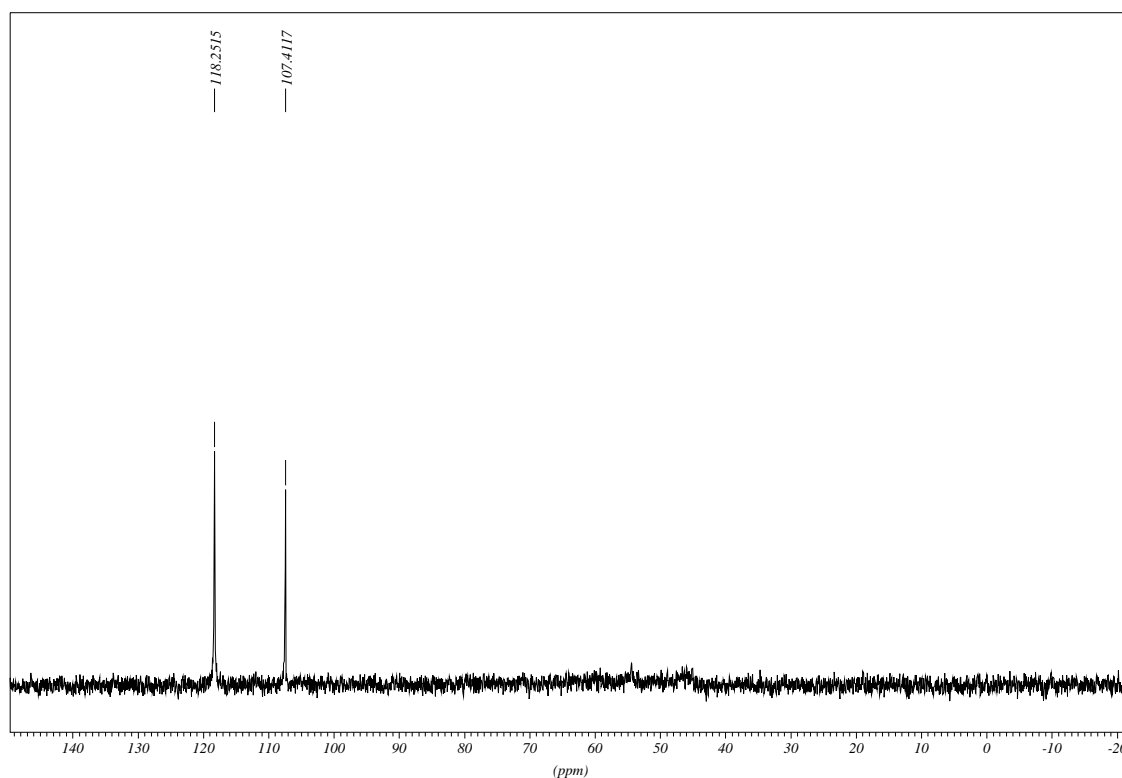
2.2 Complexos del lligand Ph₂NPS2

- [NiPh₂NPS2](ClO₄)₂

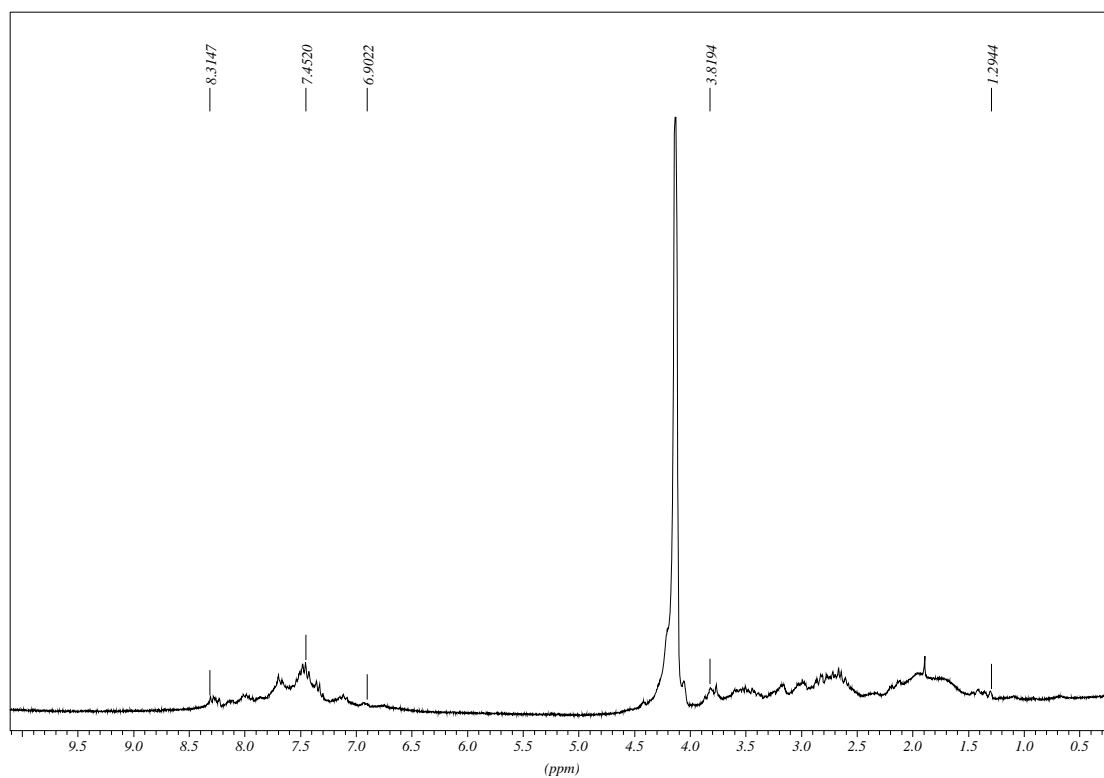
IR (ATR)



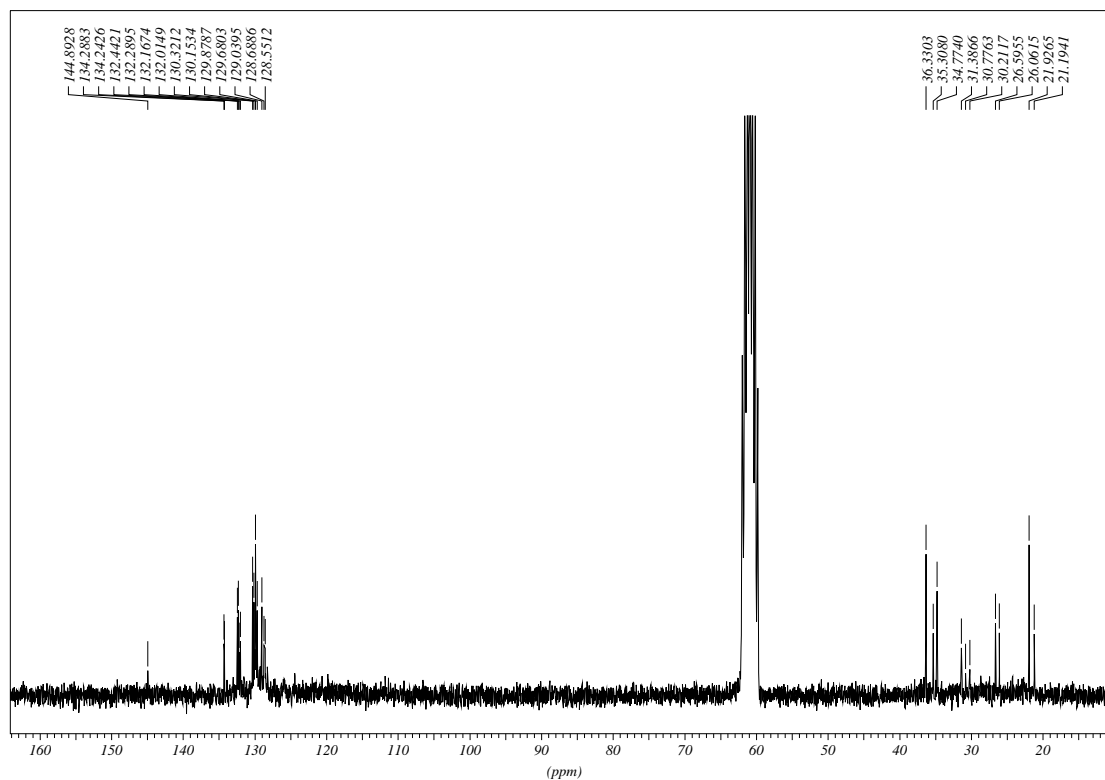
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3NO_2)



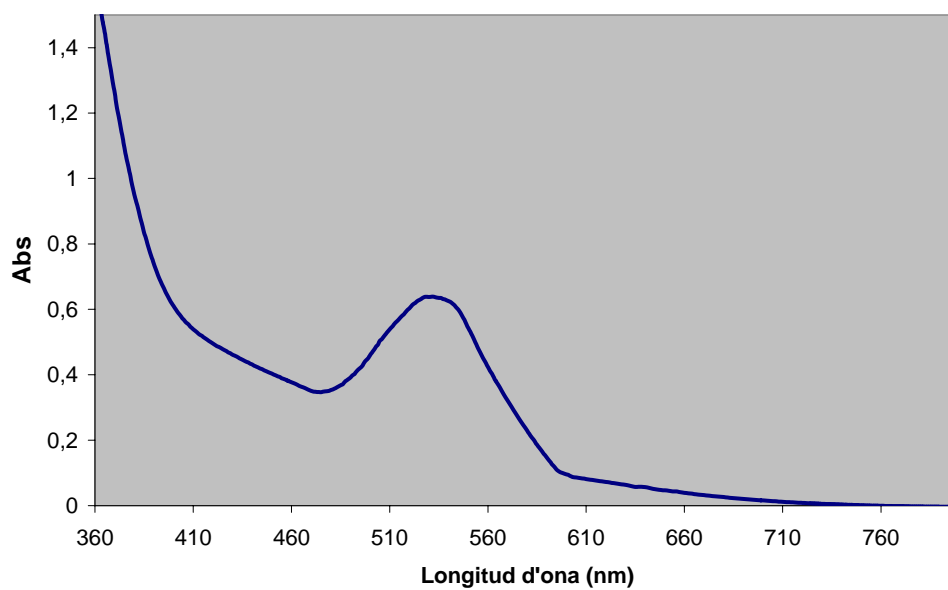
^1H RMN (CD_3NO_2)



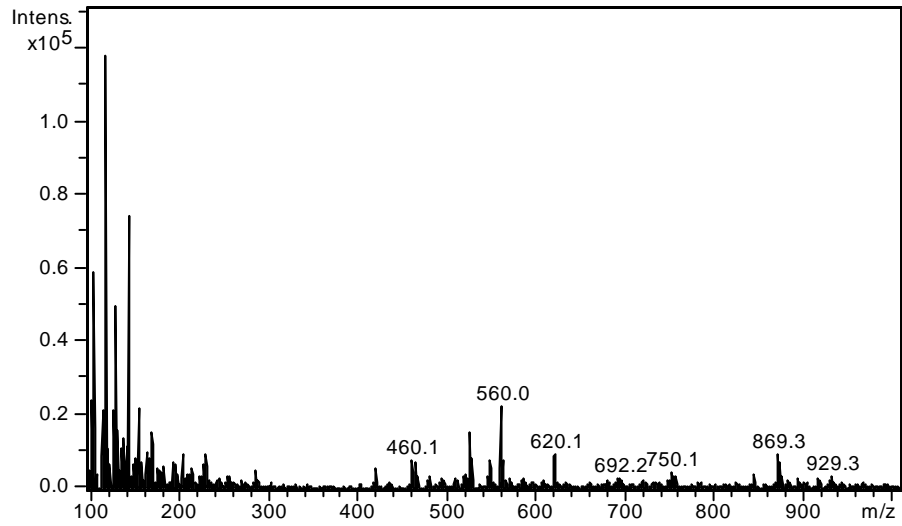
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3NO_2)



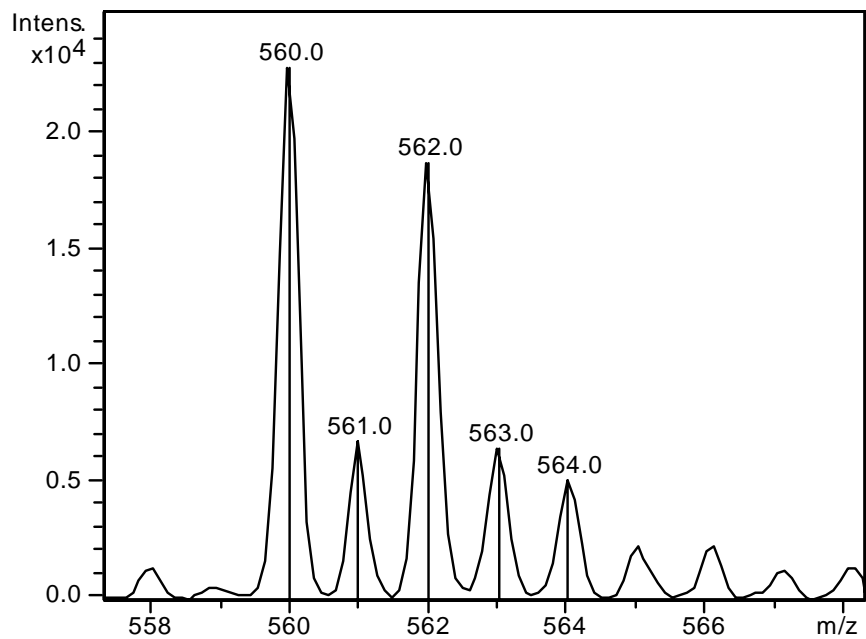
UV-Vis (CD_3CN , 1 mM)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

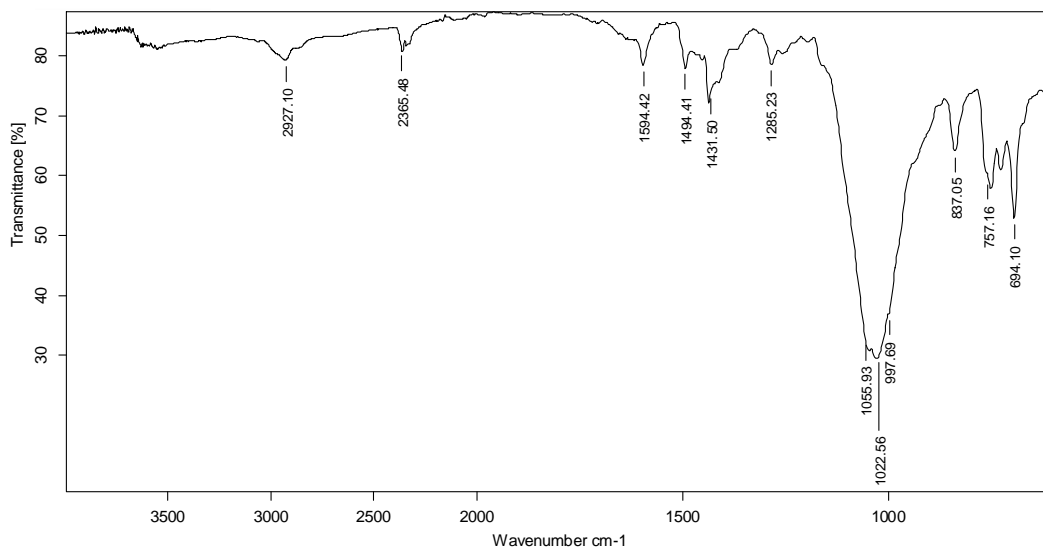


AMPLIACIÓ DEL PIC m/z=560

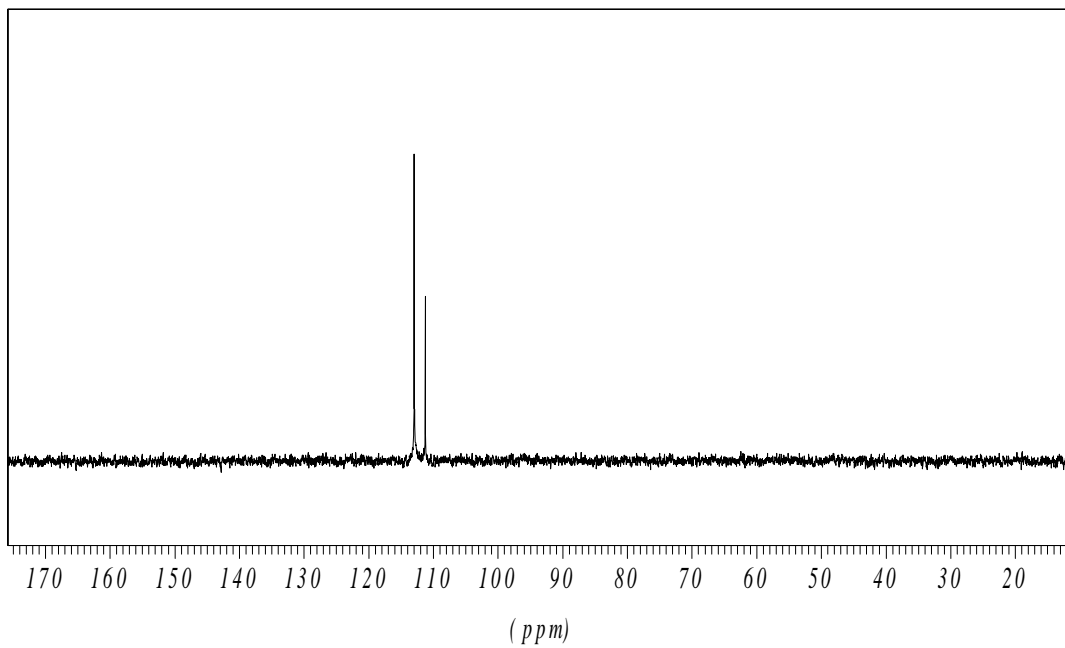


▪ $[\text{PdPh}_2\text{NPS}_2](\text{BF}_4)_2$

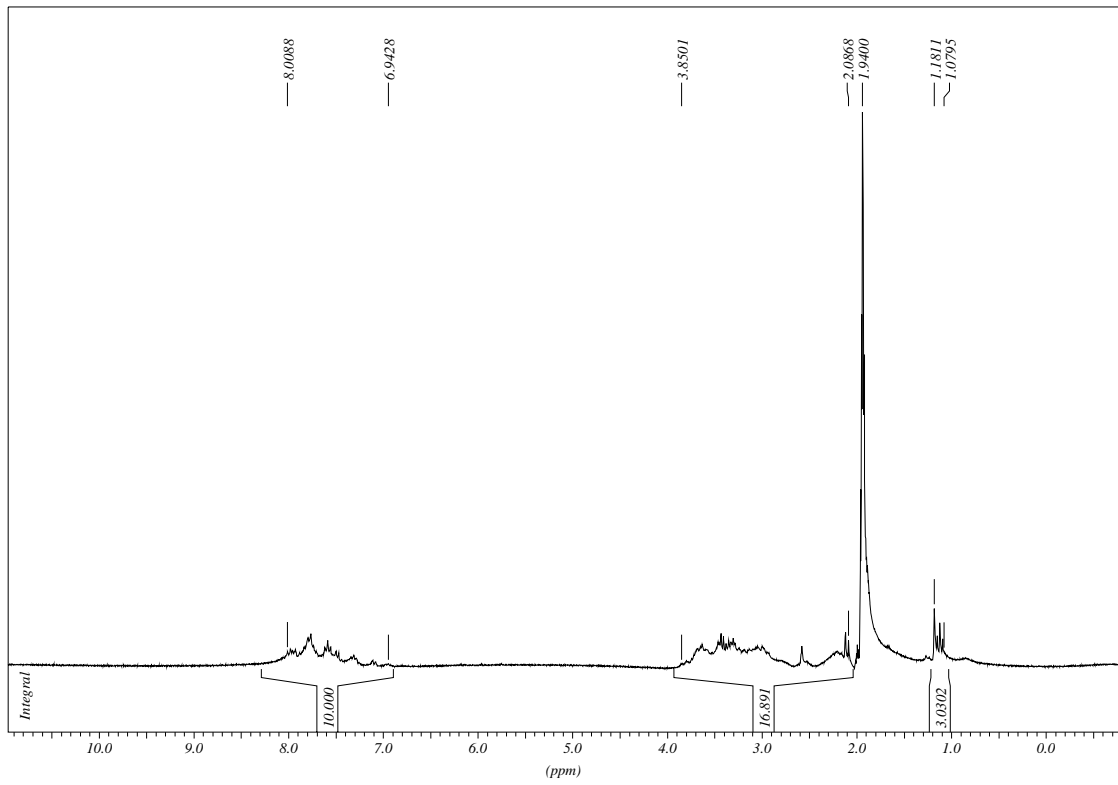
IR (ATR)



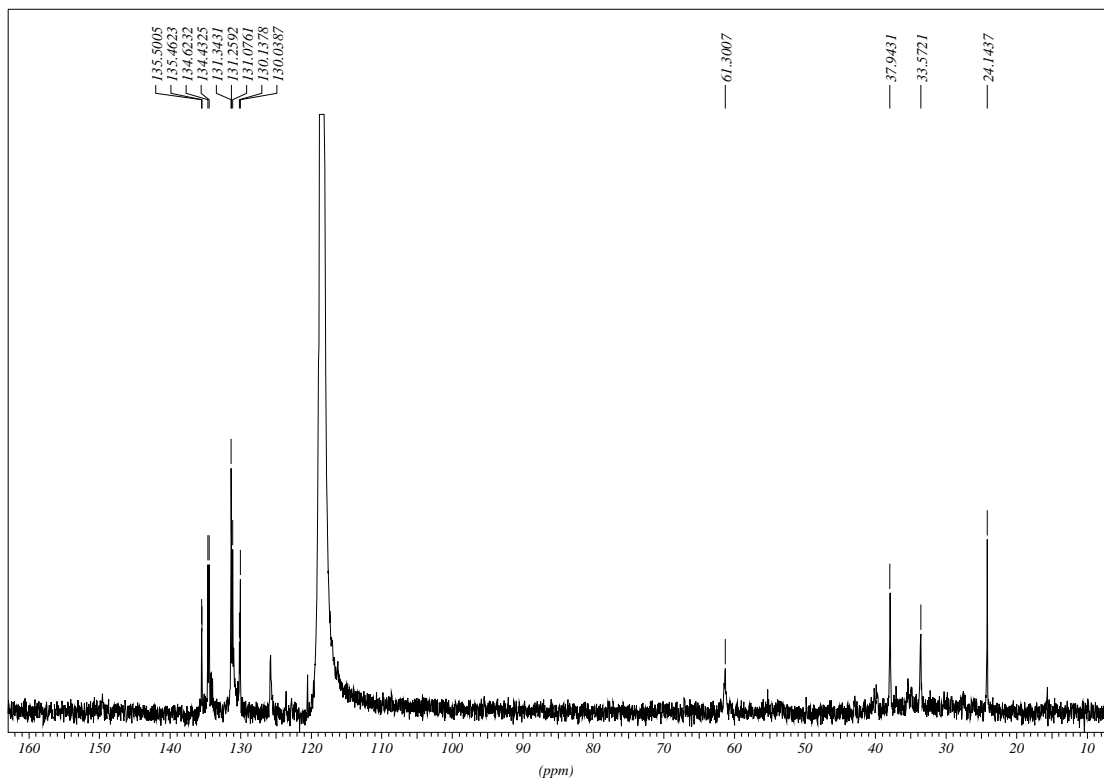
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



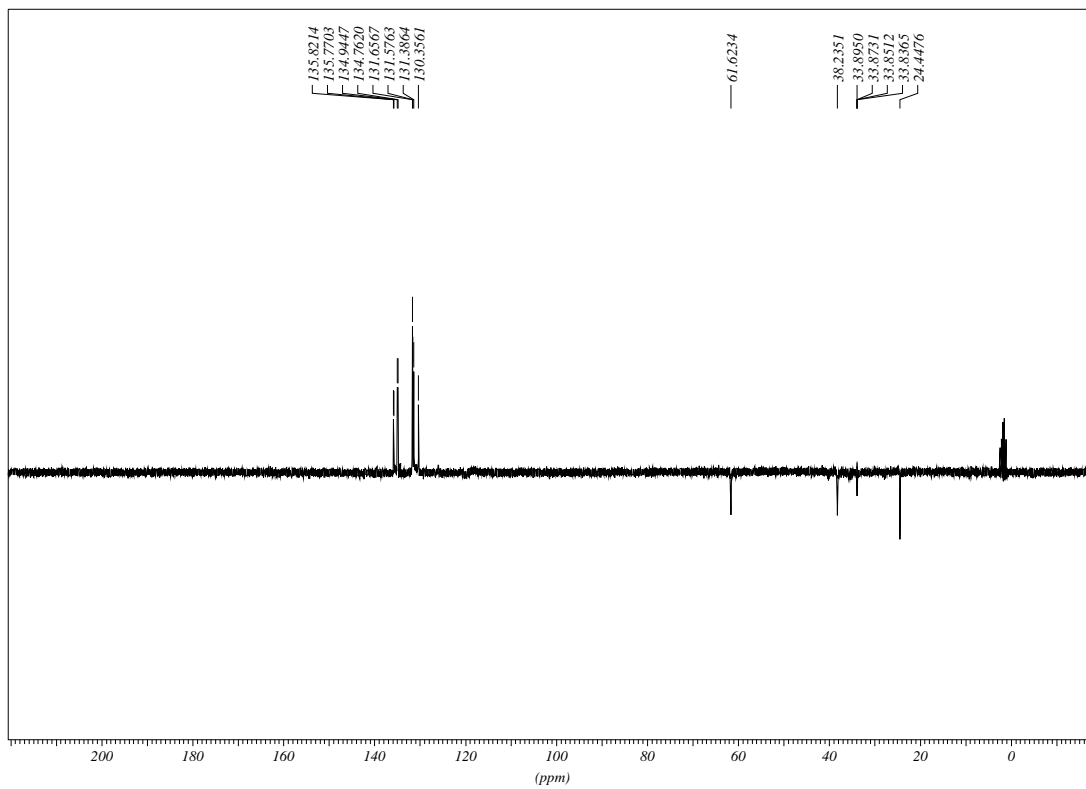
^1H RMN (CD_3CN)



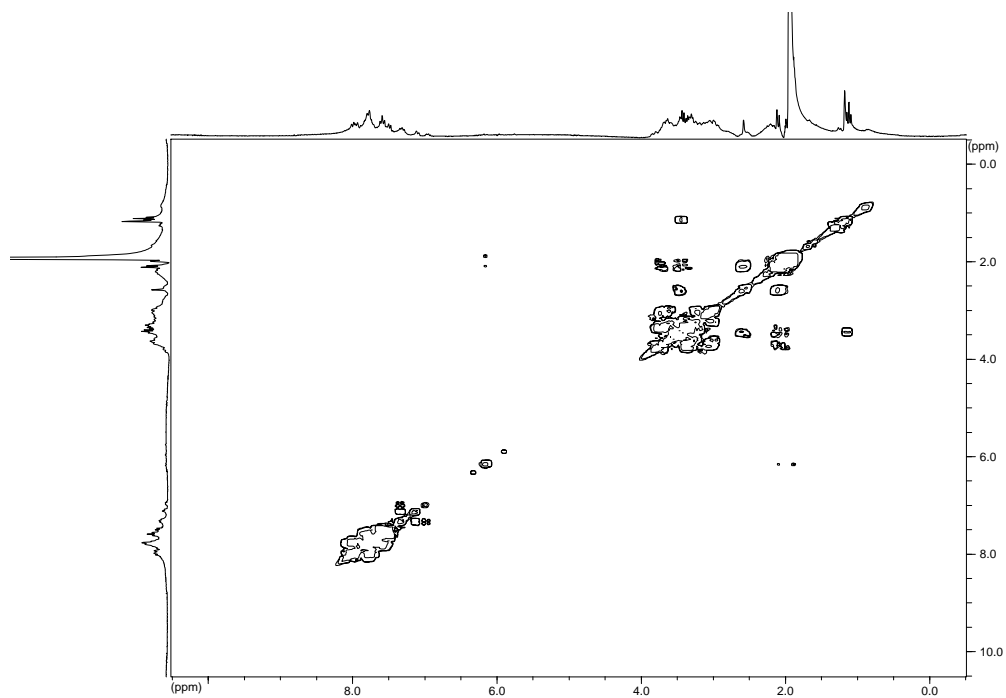
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



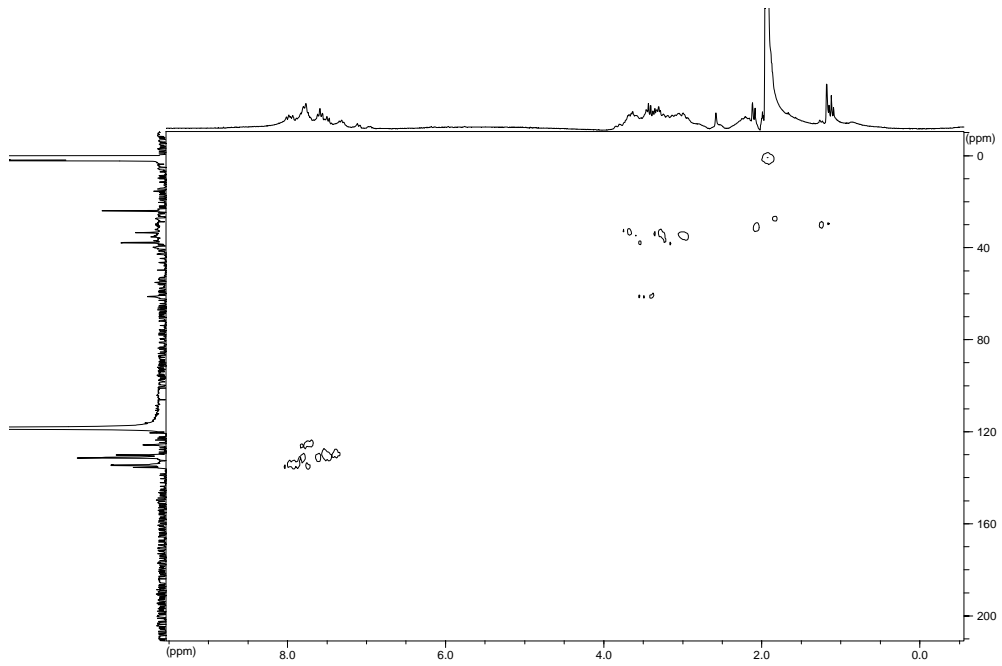
DEPT- 135 (CD₃CN)



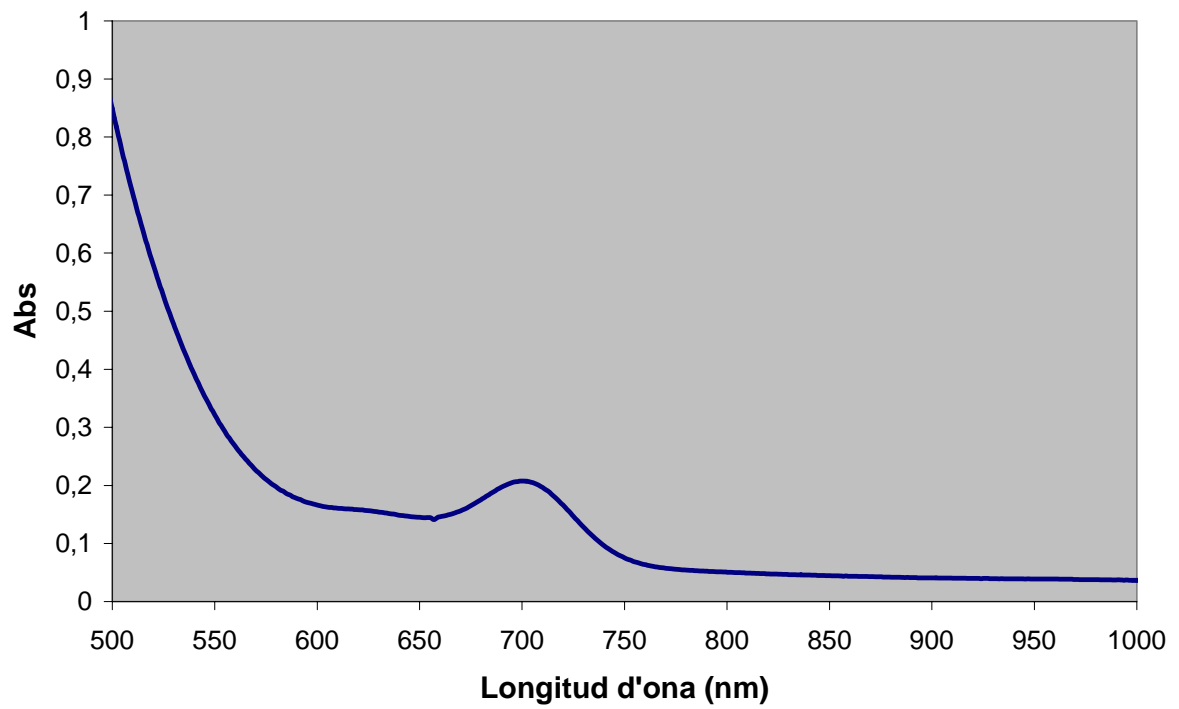
COSY (CD₃CN)



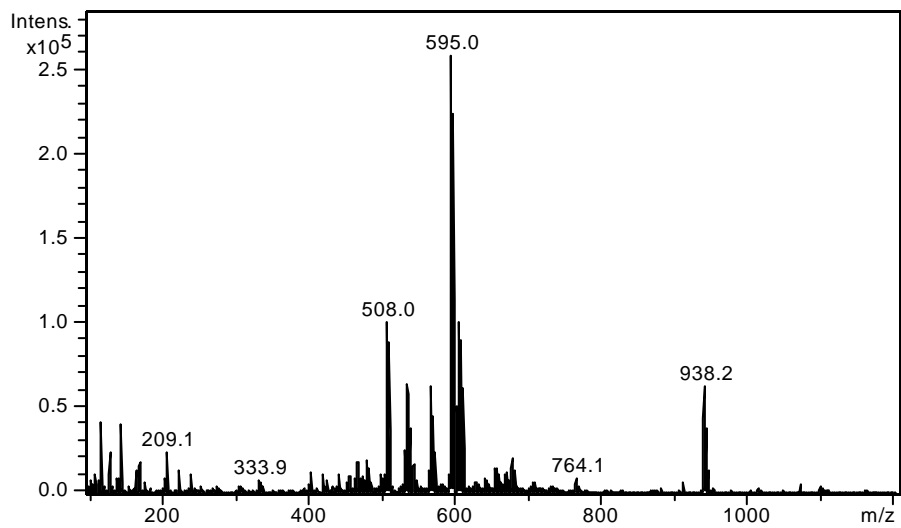
HMQC (CD₃CN)



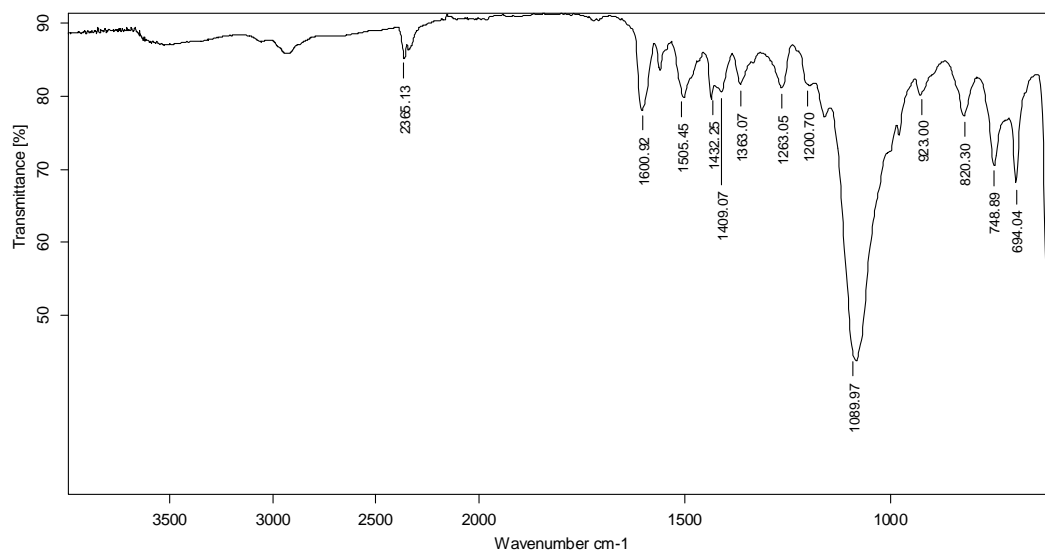
UV-Vis (CD₃CN, 1 mM)



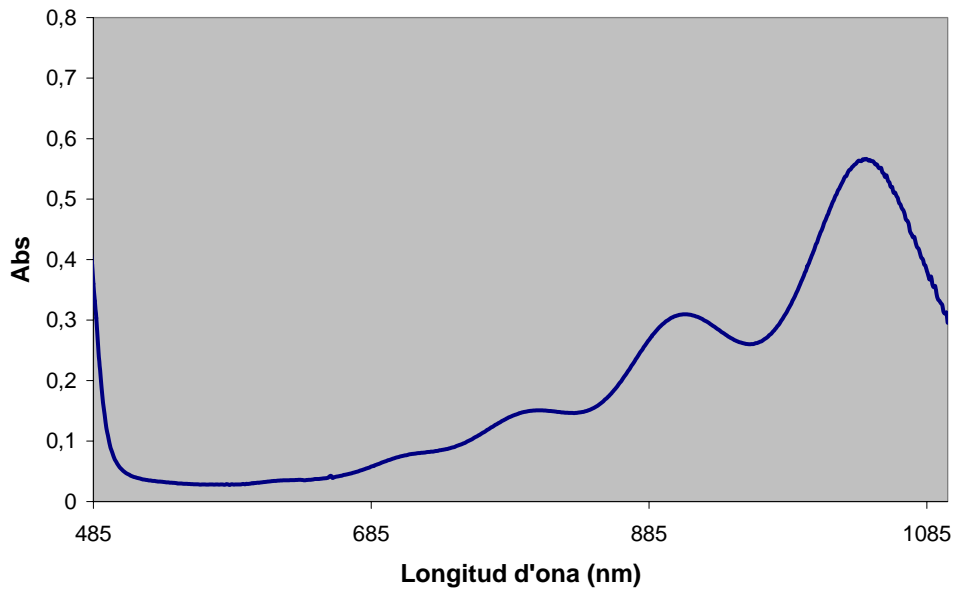
ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))



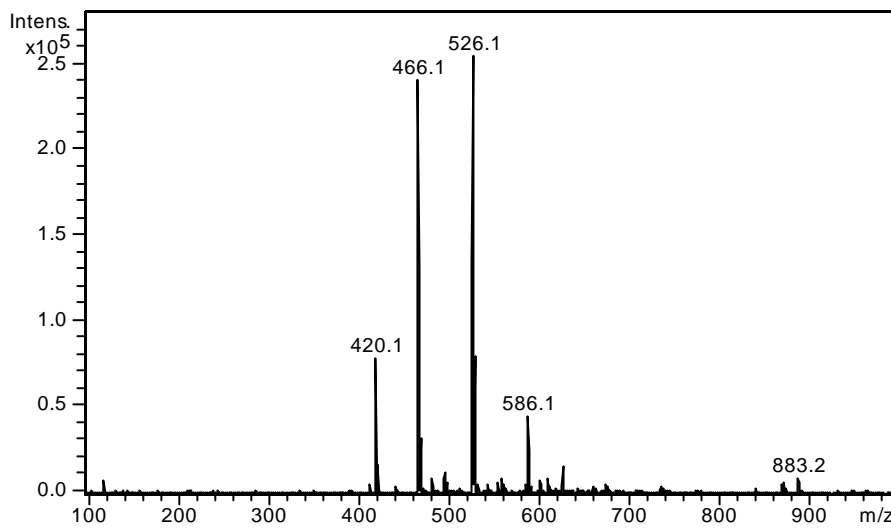
IR (ATR)



UV-Vis (CD_3NO_2 , 1 mM)

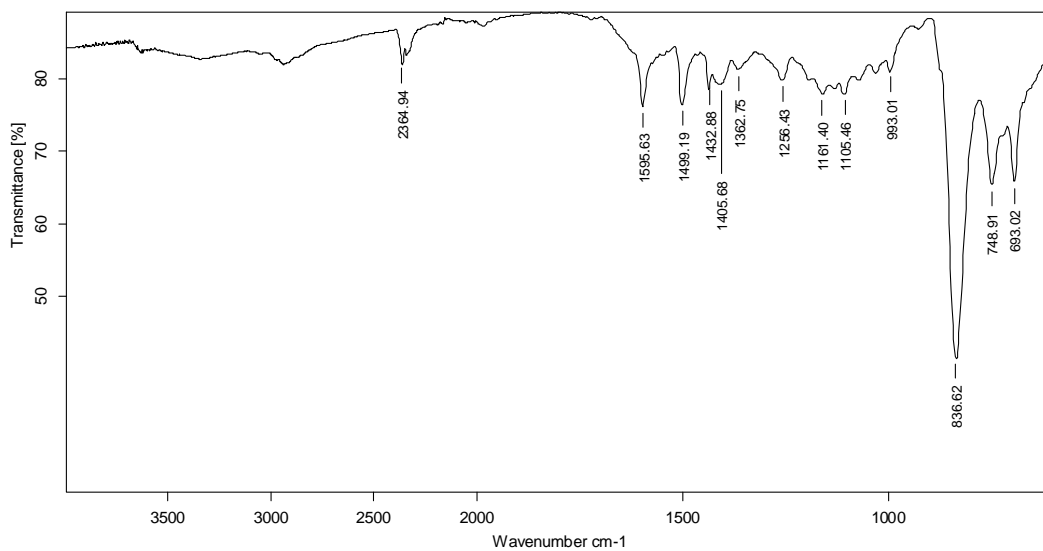


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

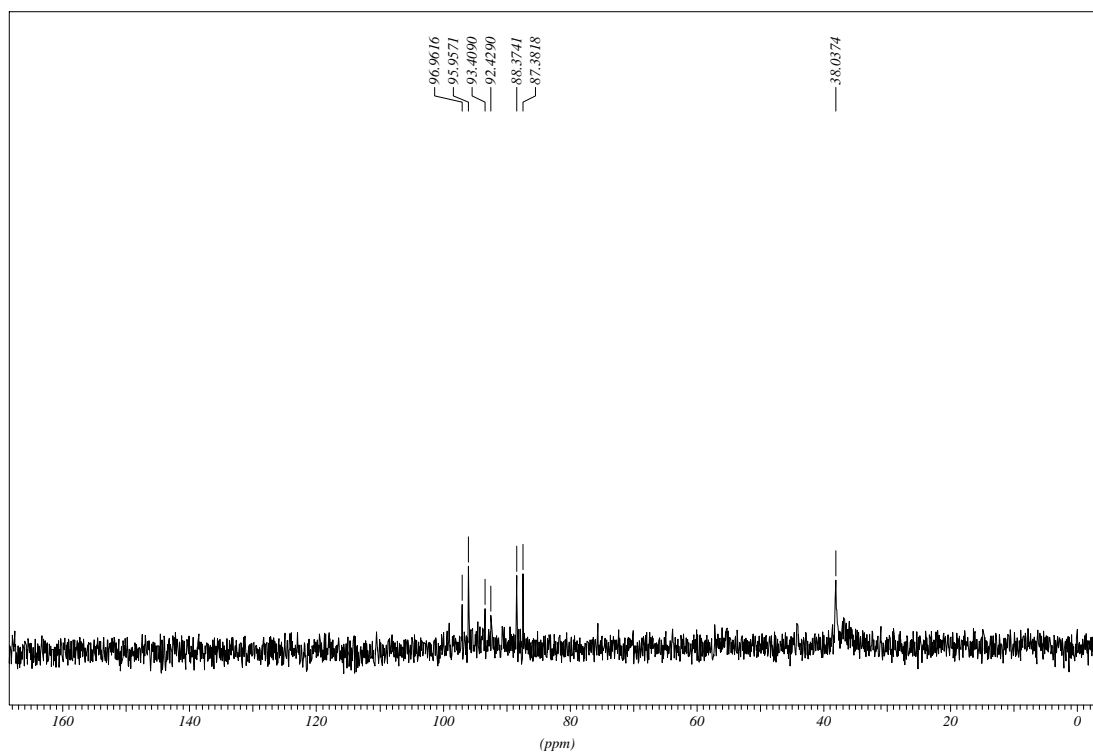


▪ $[\text{RhPh}_2\text{NPS}_2]\text{PF}_6$

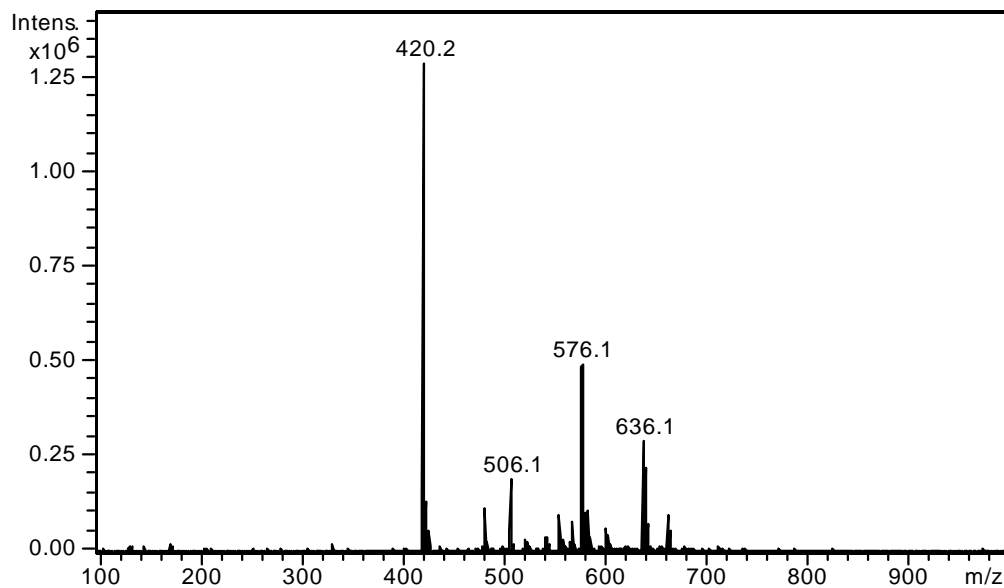
IR (ATR)



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



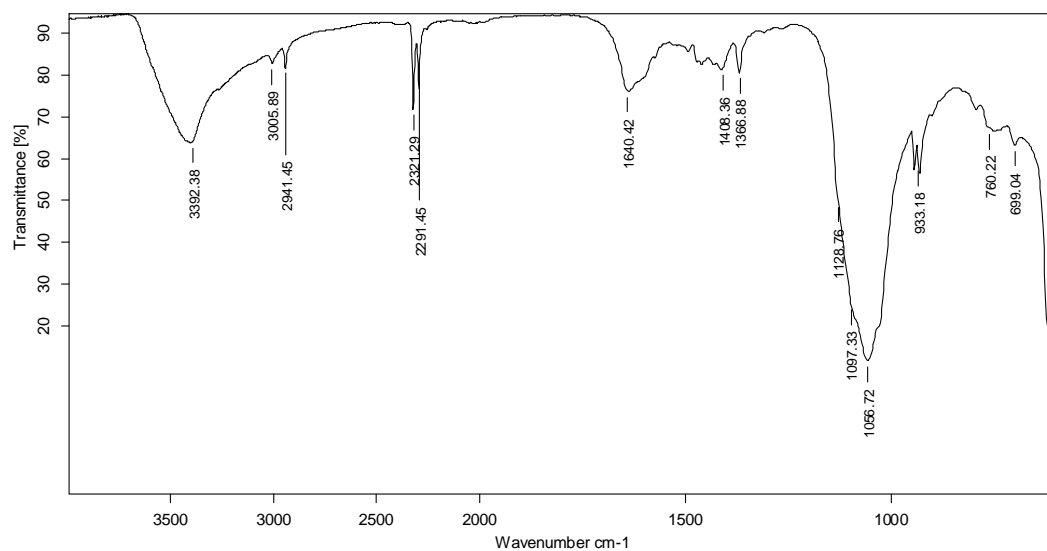
ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))



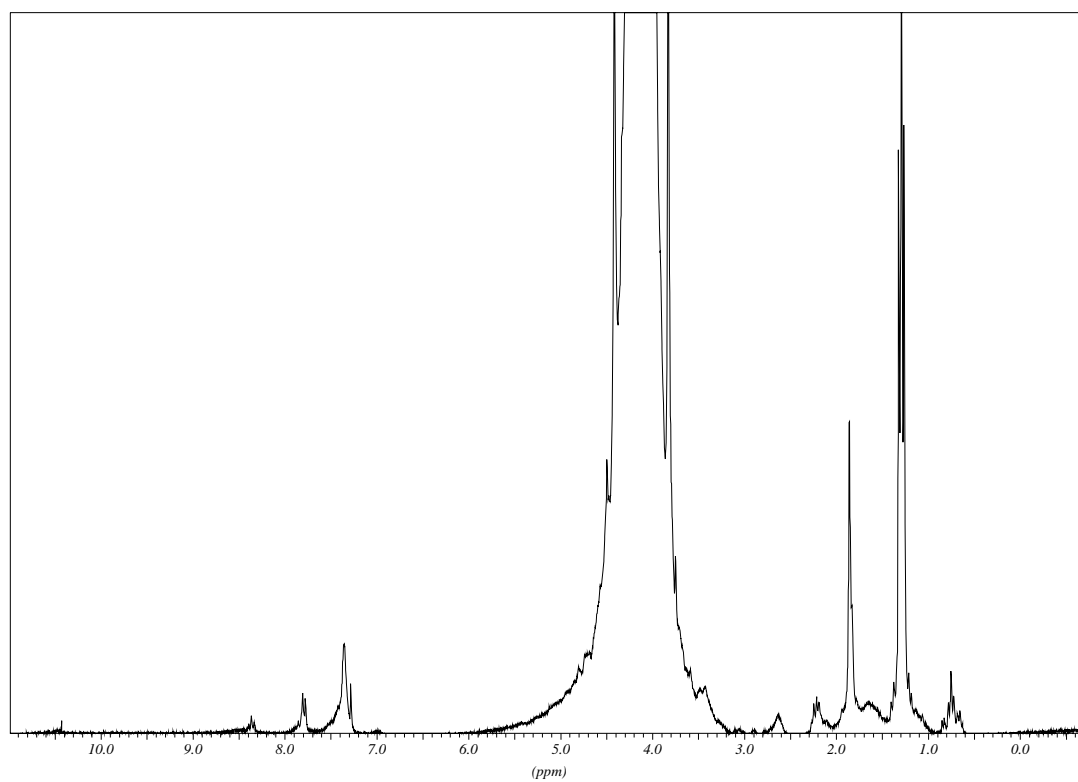
2.3 Complexos del lligand PyN2S2

- $[\text{NiPyN2S2}](\text{ClO}_4)_2$

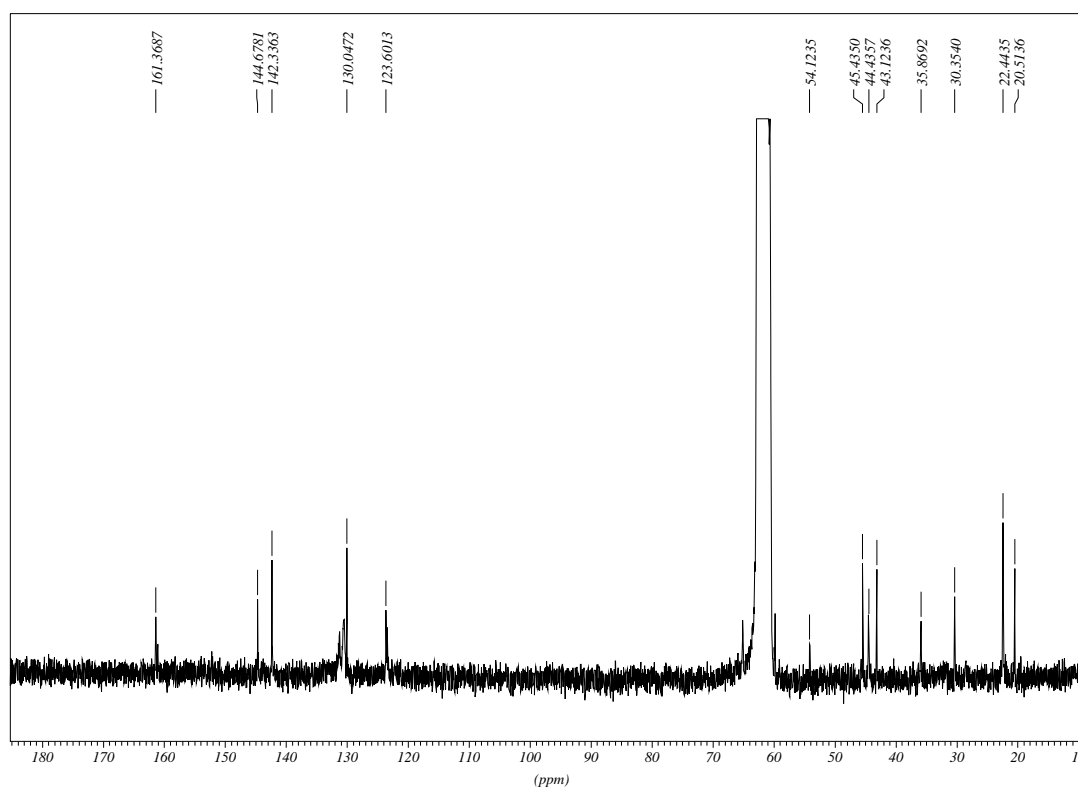
IR (ATR)



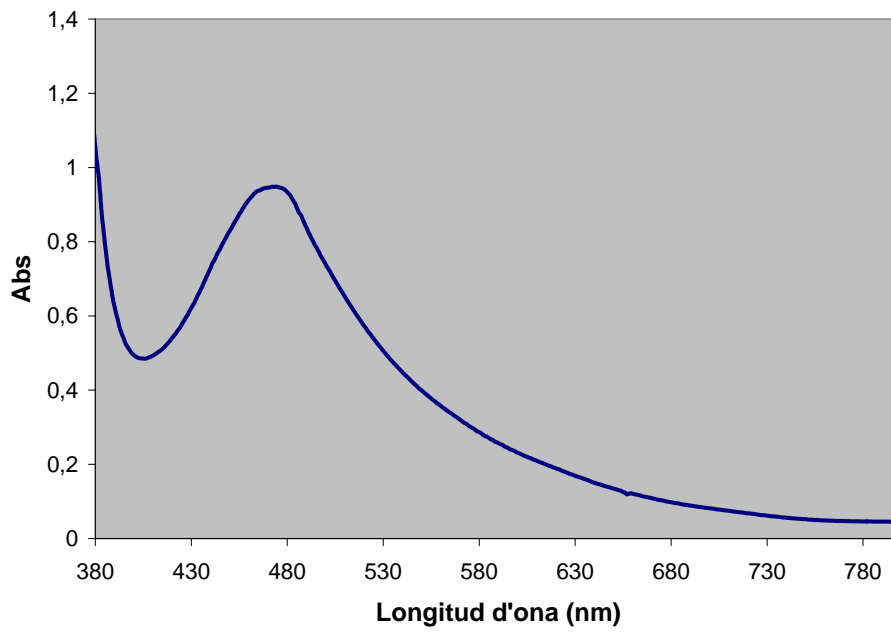
^1H RMN (CD_3NO_2)



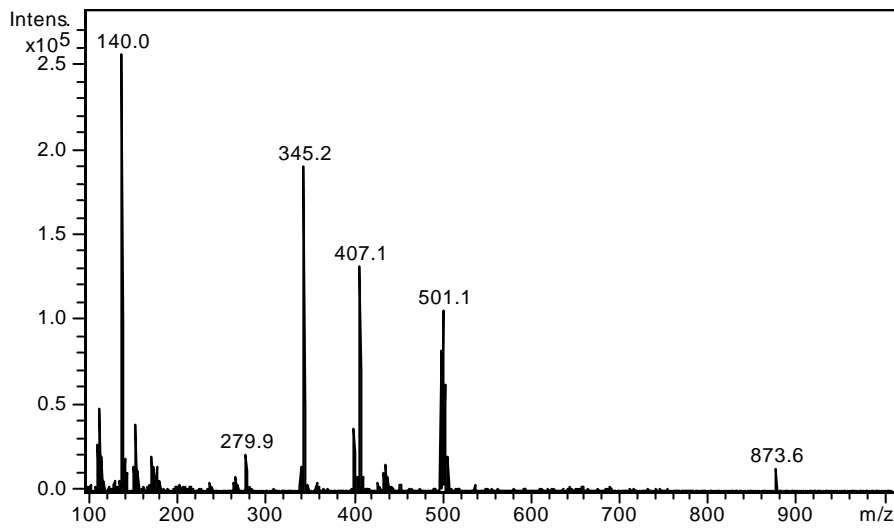
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3NO_2)



UV-Vis (CD₃CN, 1 mM)

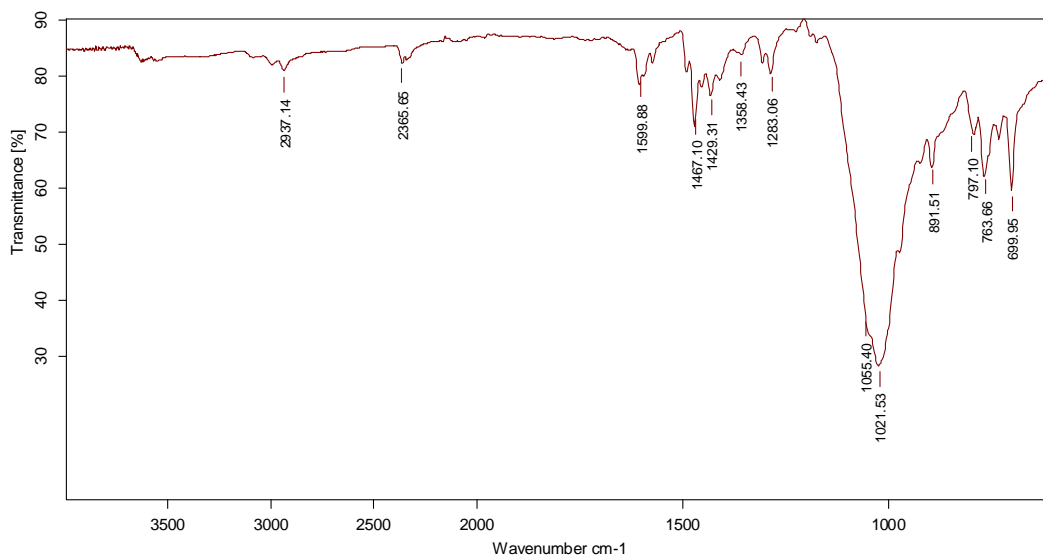


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

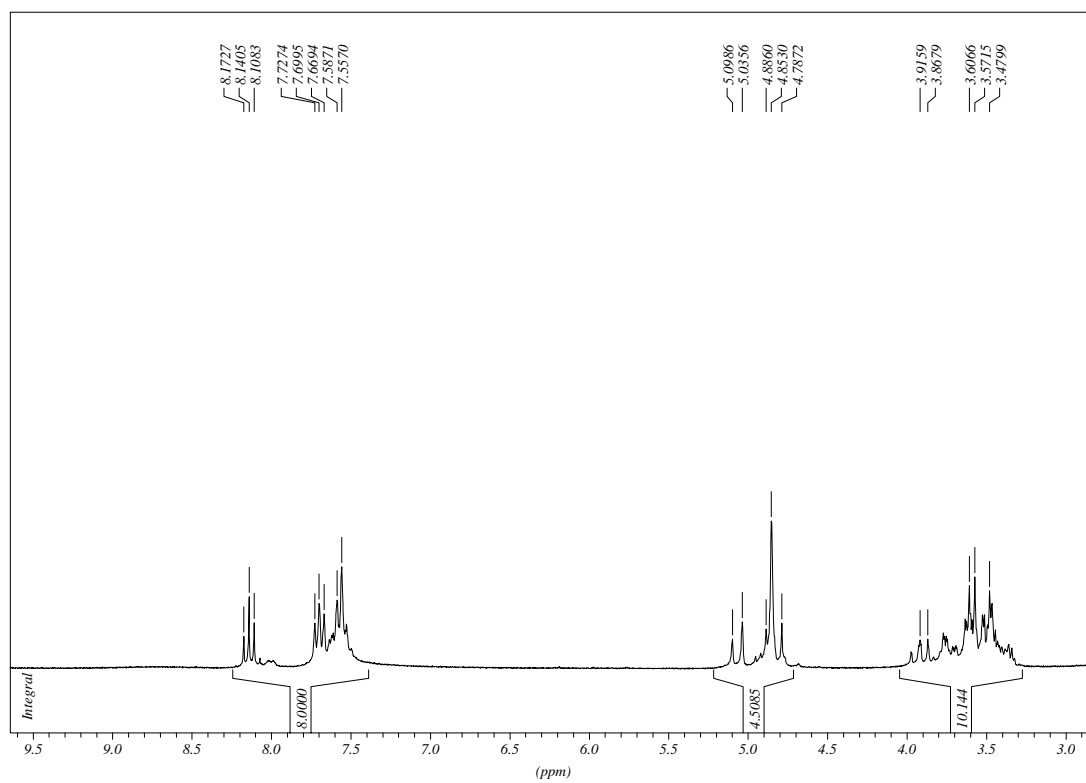


▪ [PdPyNPS2](BF₄)₂

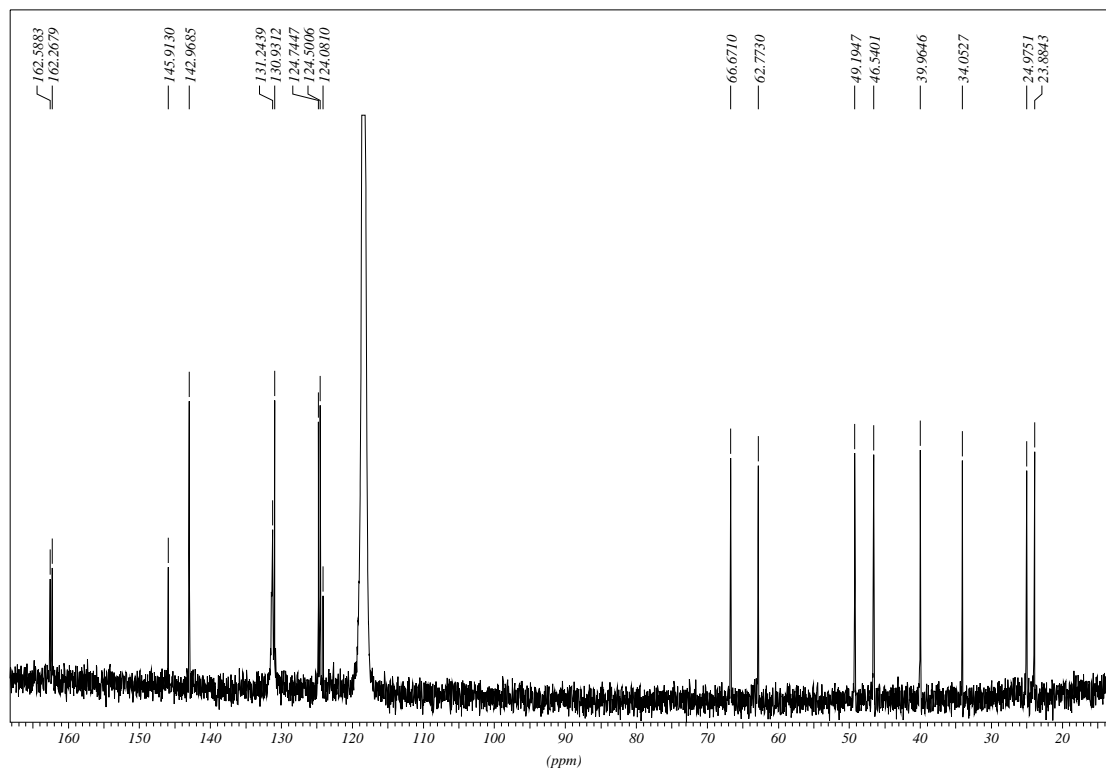
IR (ATR)



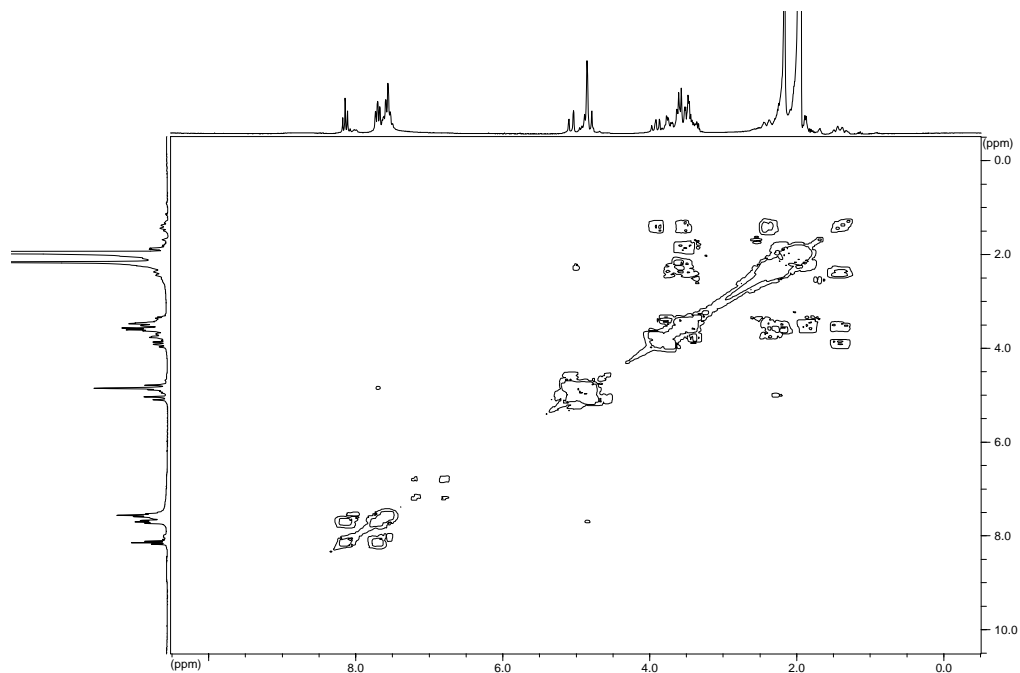
¹H RMN (CD₃CN)



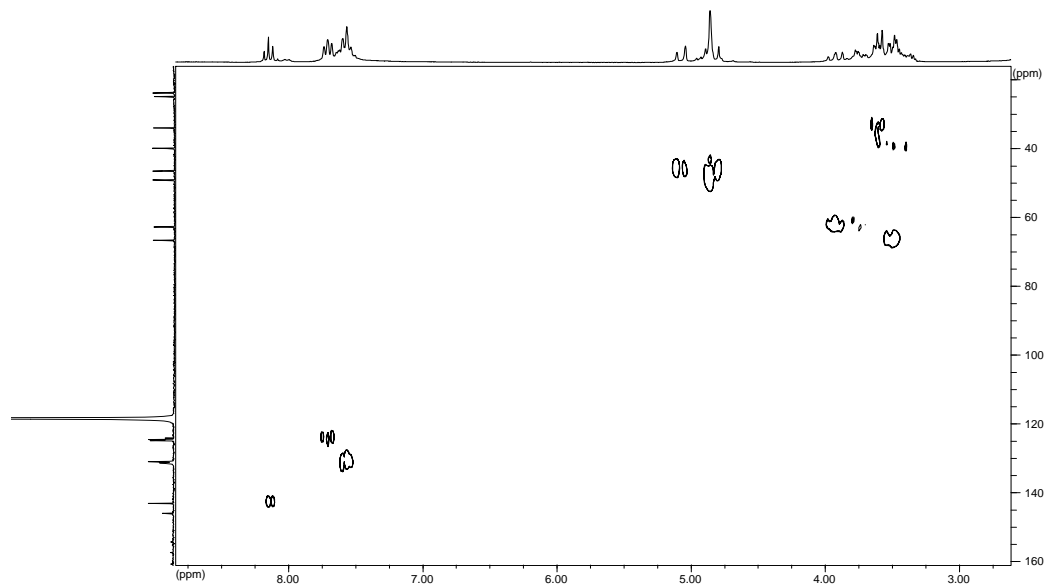
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



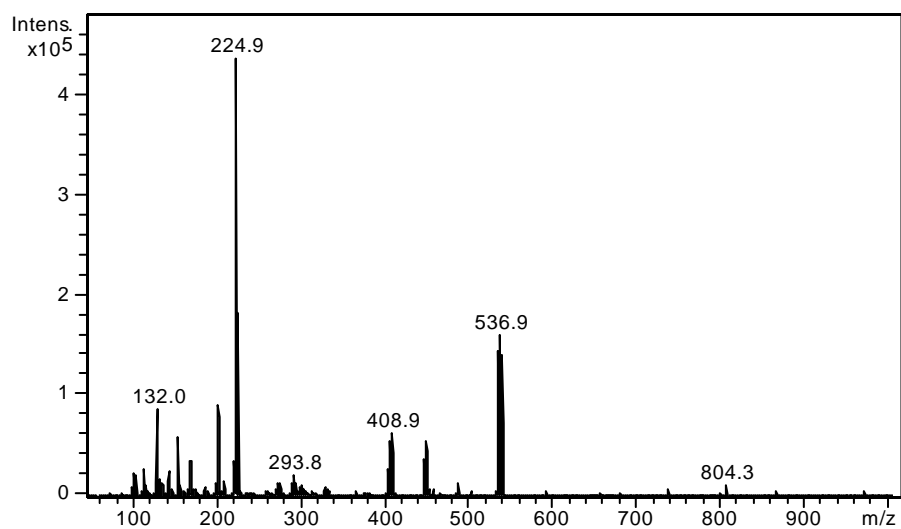
COSY (CD_3CN)



HMQC (CD₃CN)

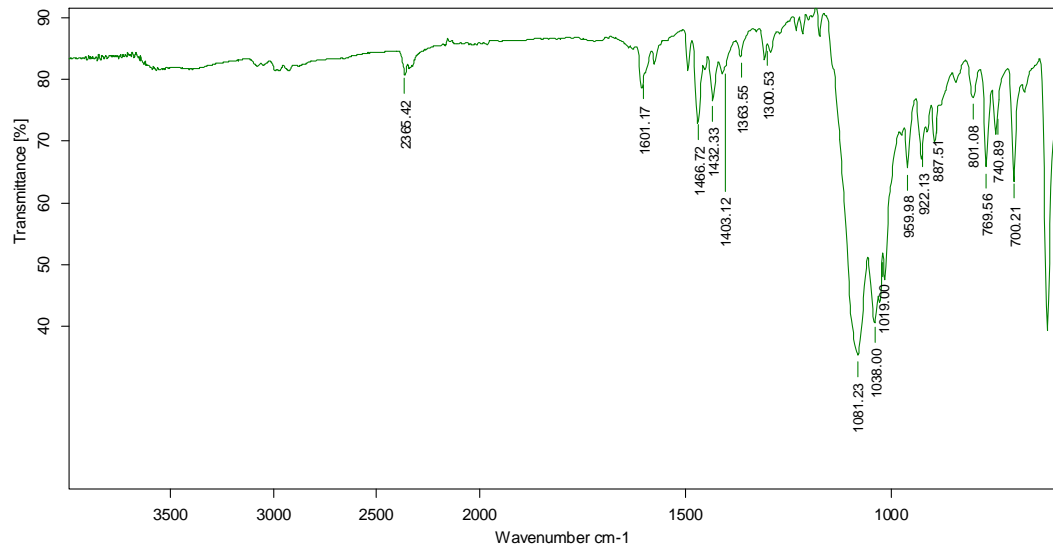


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

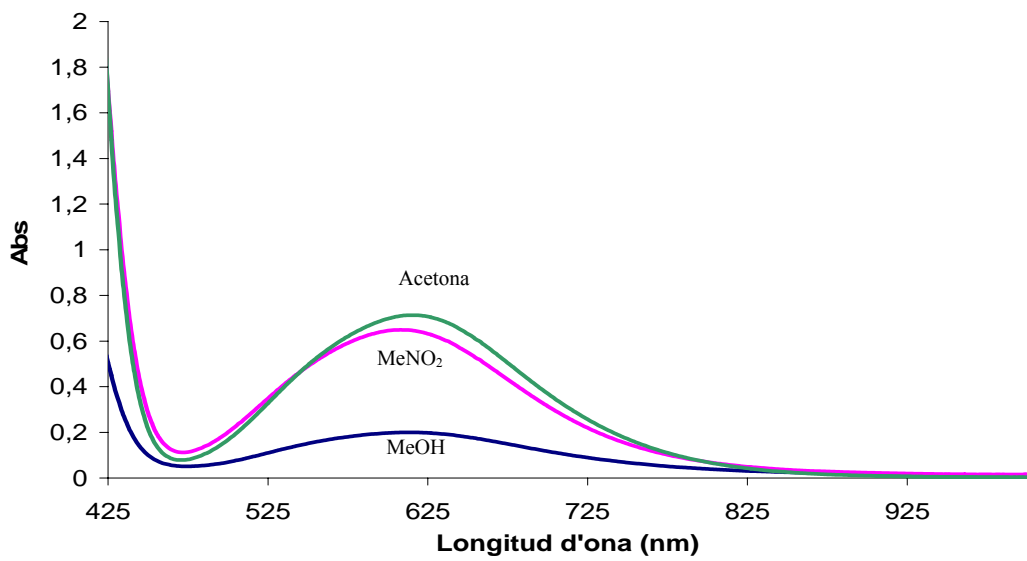


▪ $[\text{CuPh}_2\text{NPS}_2](\text{ClO}_4)_2$

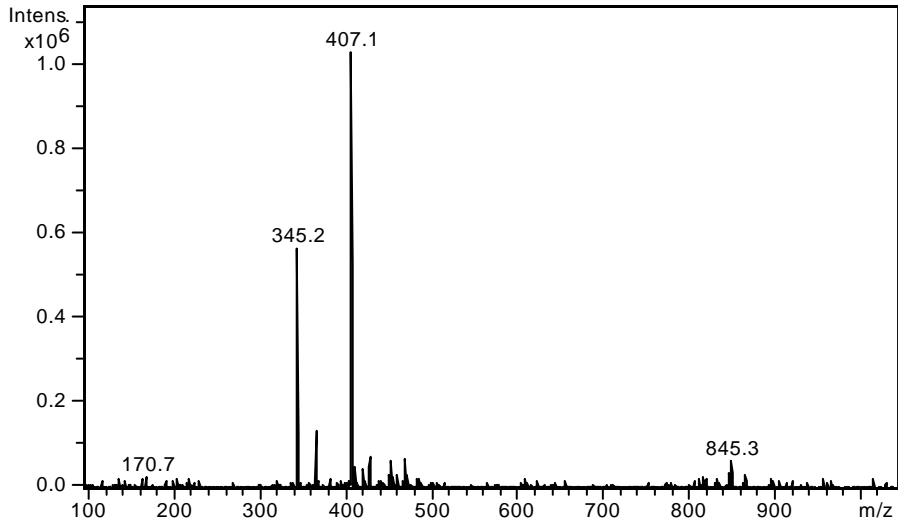
IR (ATR)



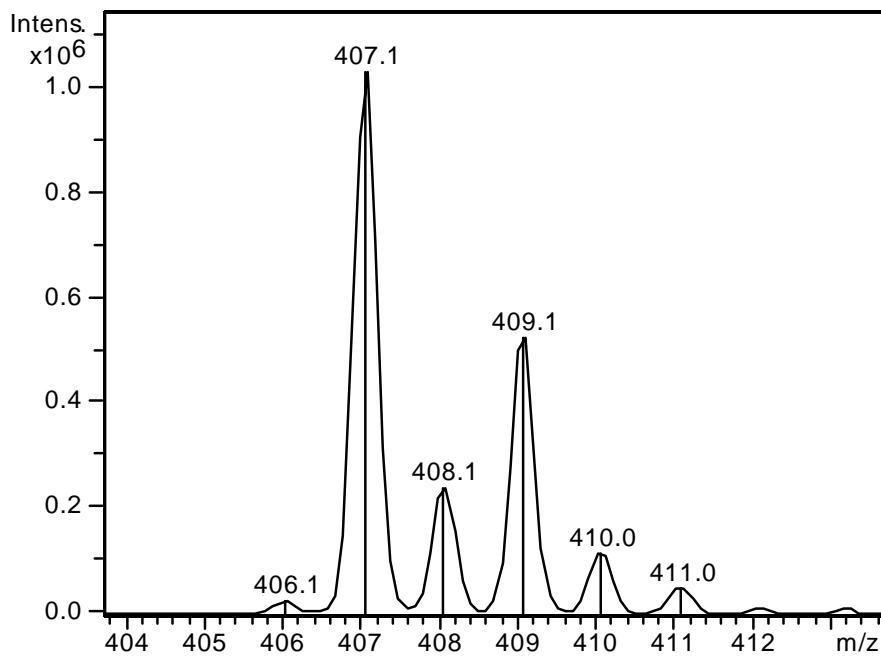
UV-Vis (1 mM)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

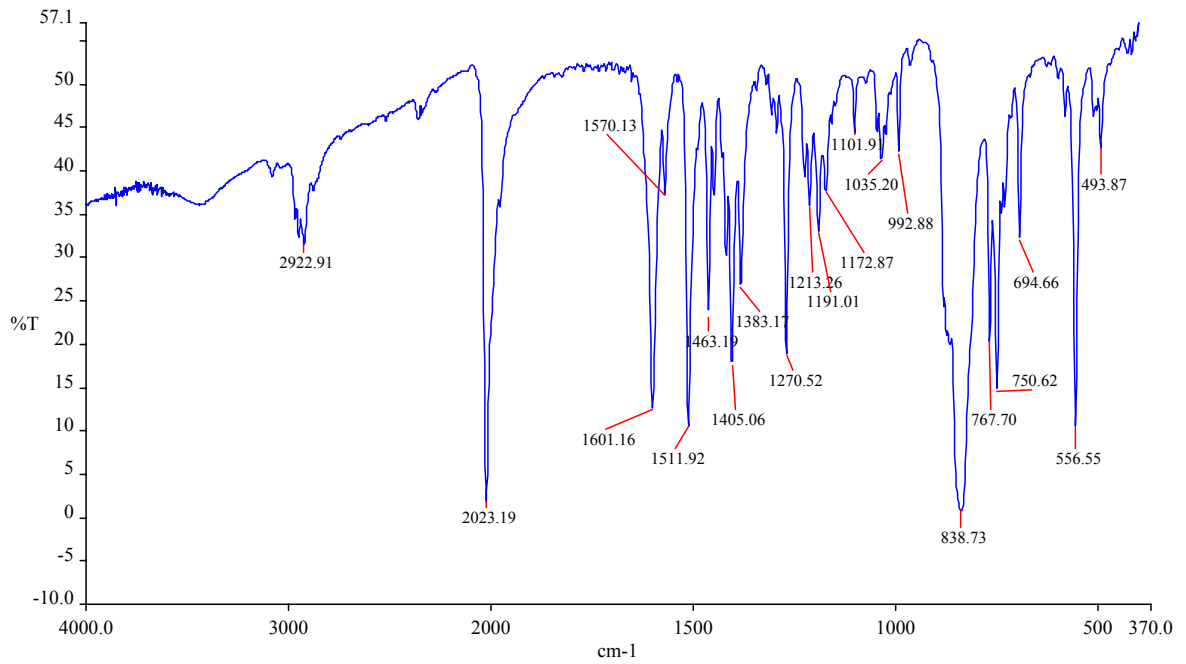


AMPLIACIÓ DEL PIC m/z=407

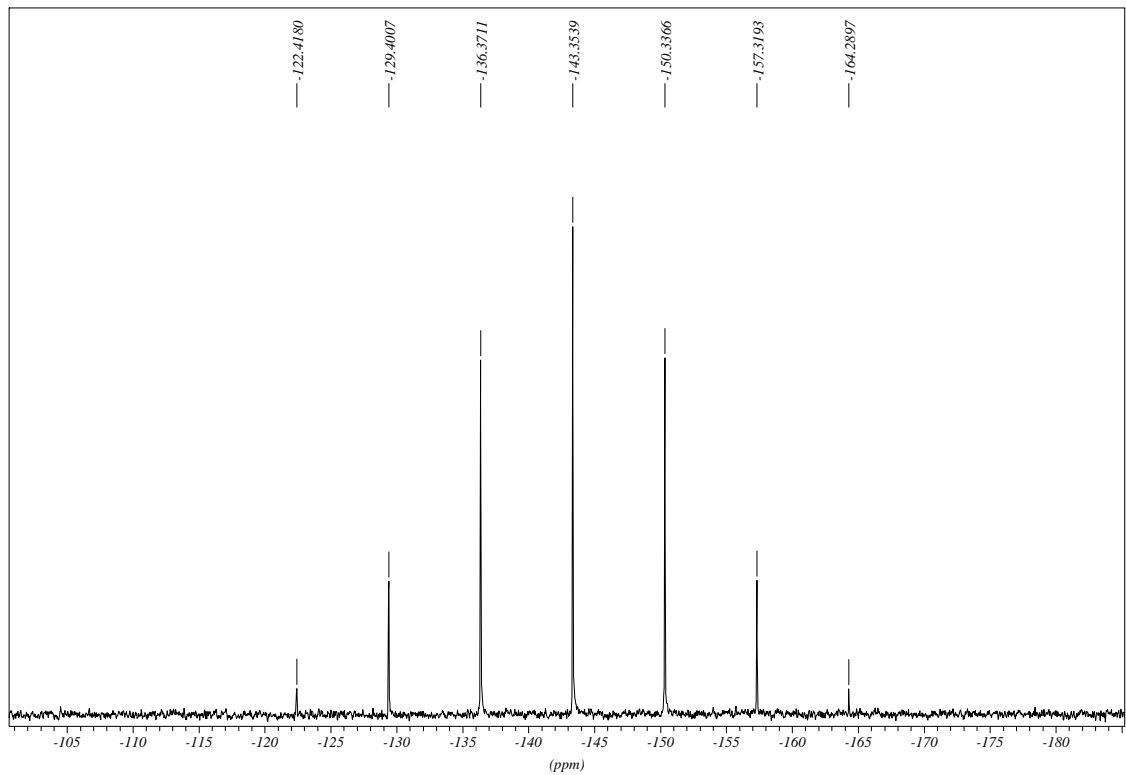


▪ $[\text{Rh}(\text{PyN}_2\text{S}_2)\text{CO}]\text{PF}_6$

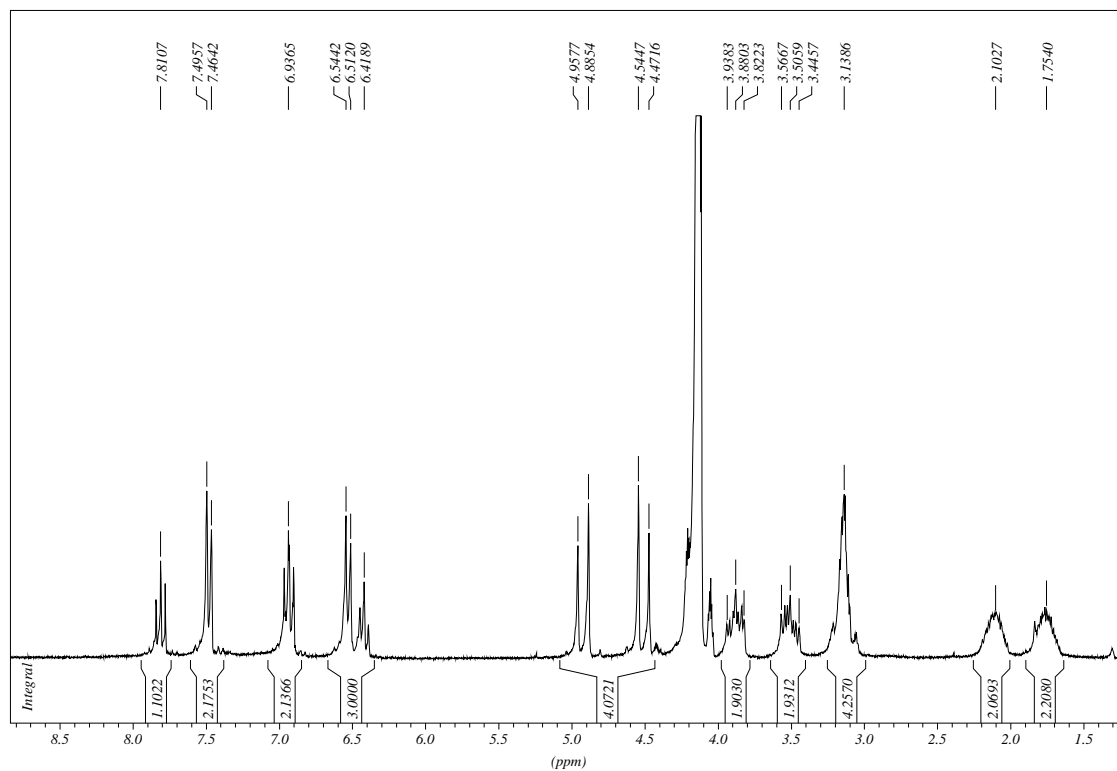
IR (KBr)



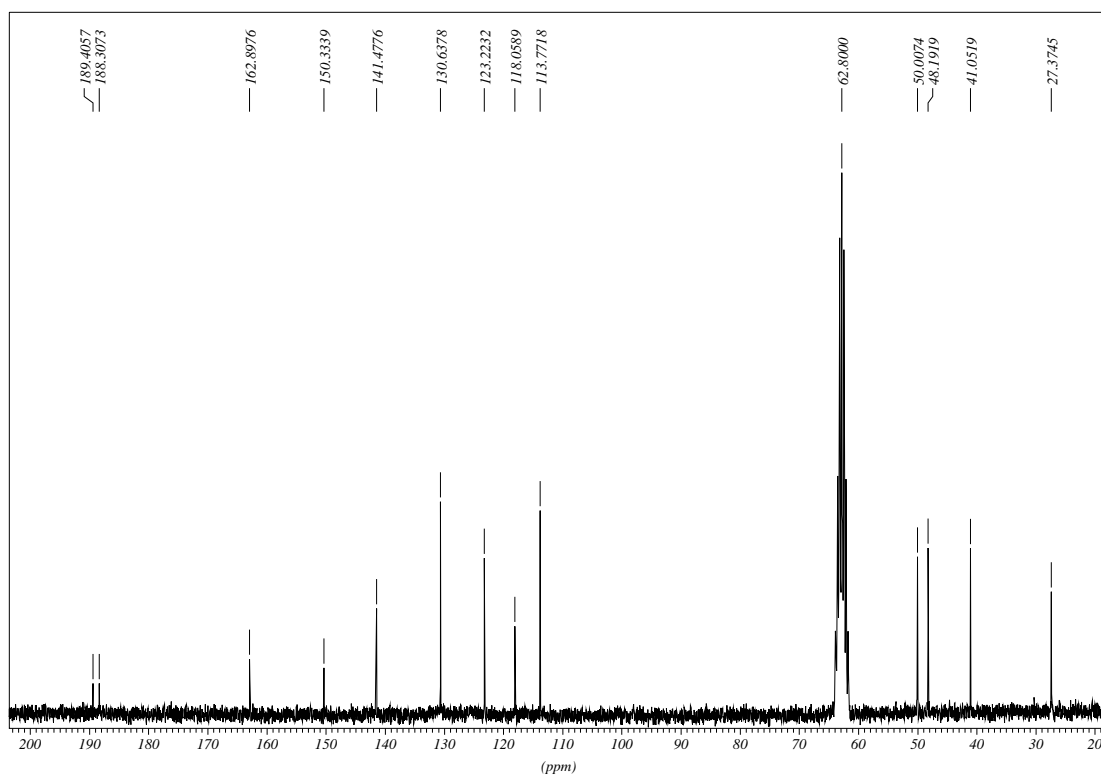
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3NO_2)



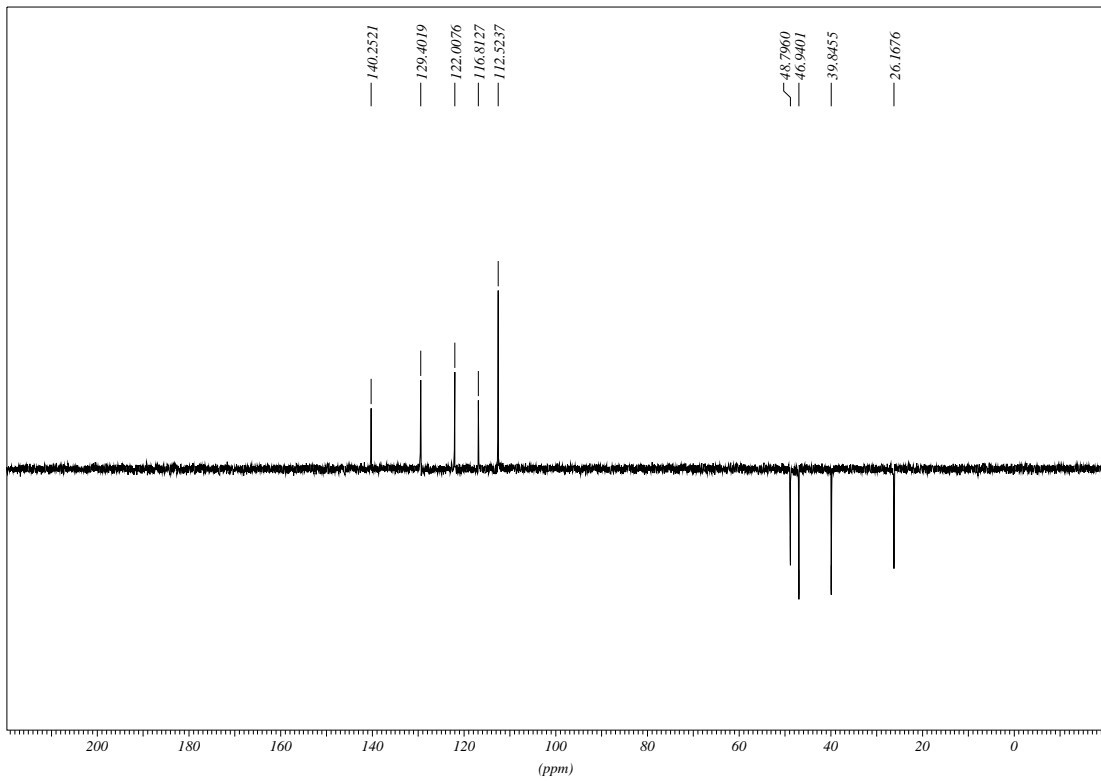
^1H RMN (CD_3NO_2)



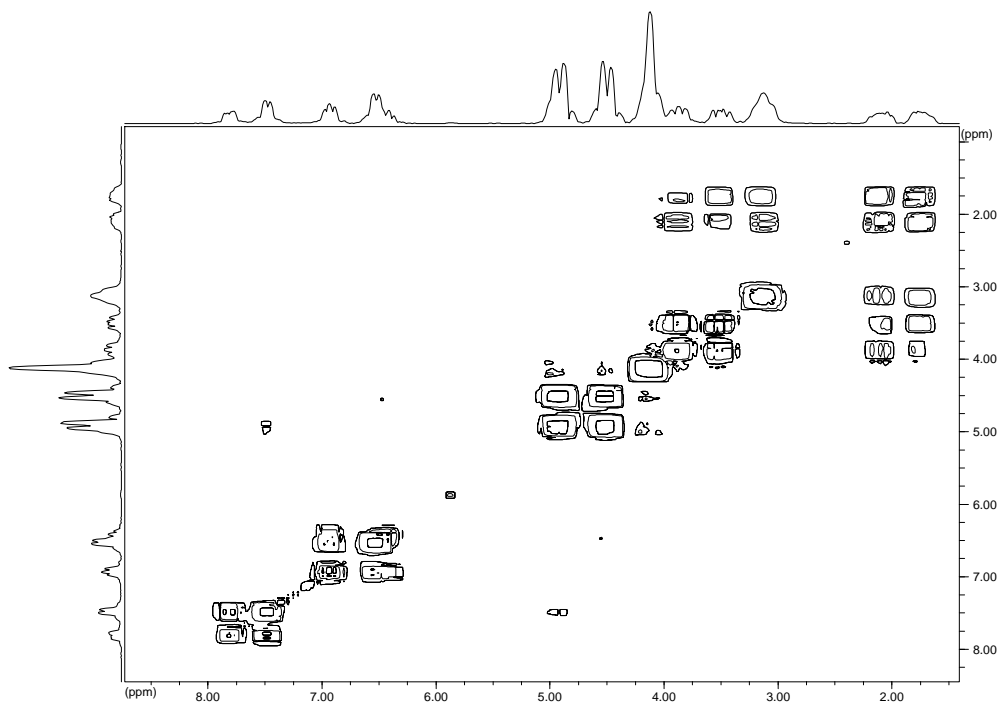
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3NO_2)



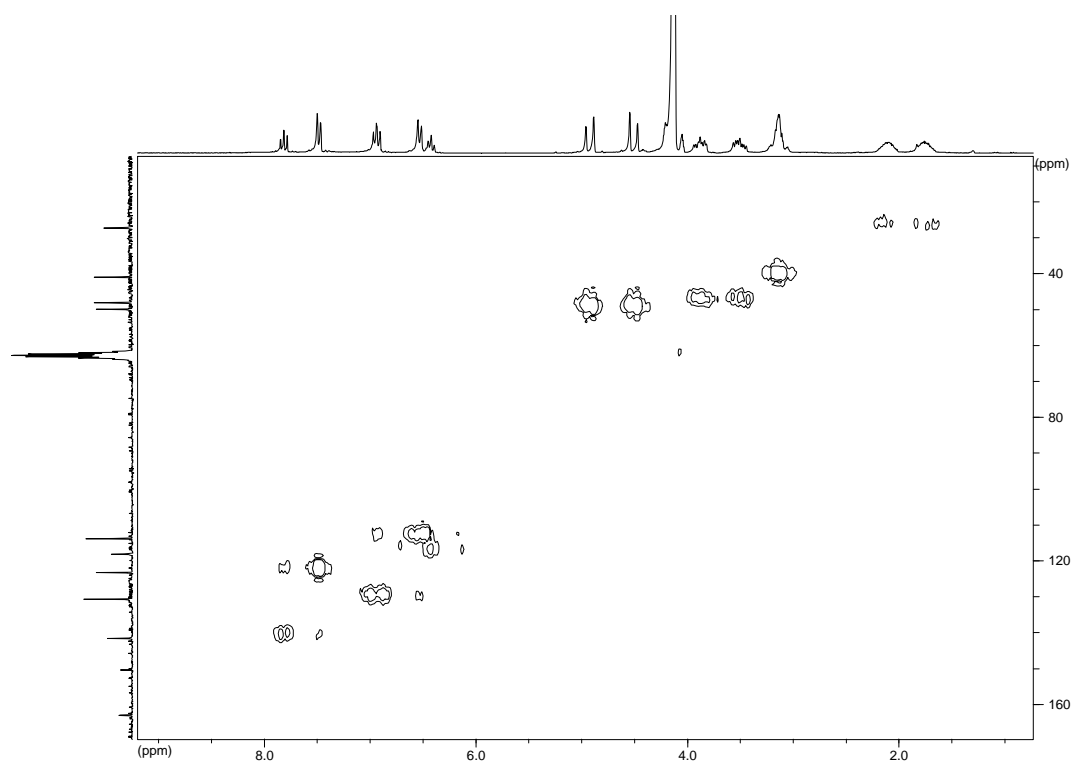
DEPT-135 (CD₃NO₂)



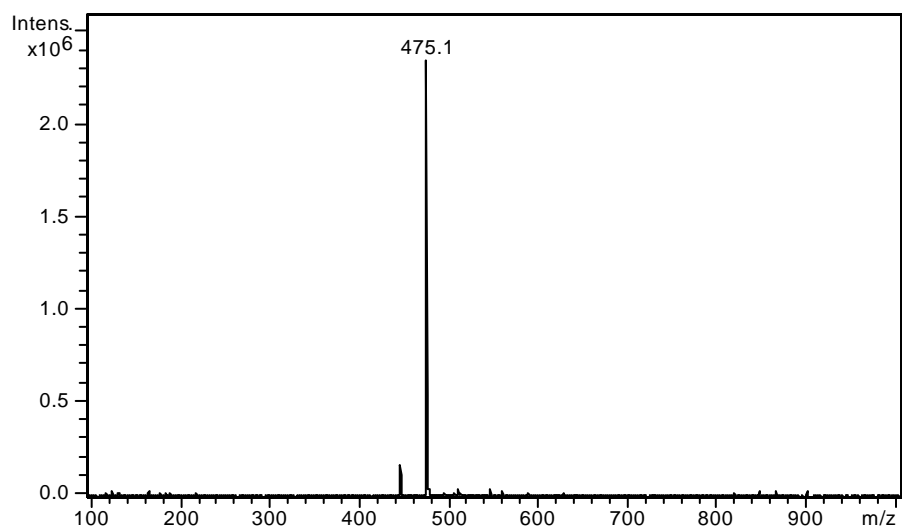
COSY (CD₃NO₂)



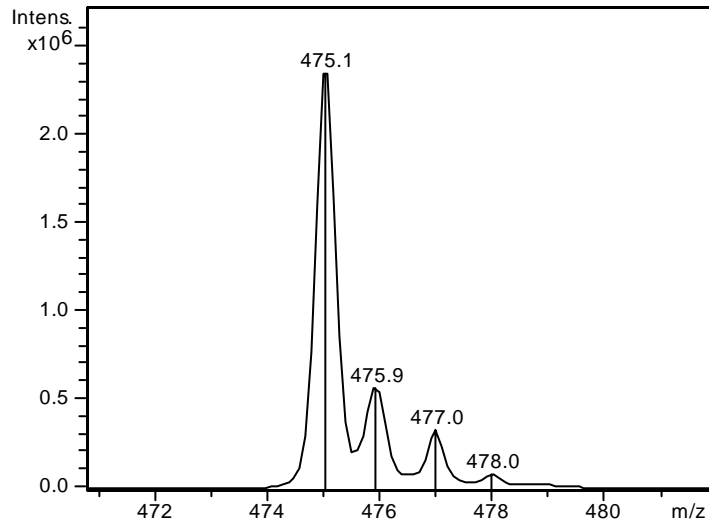
HMQC (CD₃NO₂)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

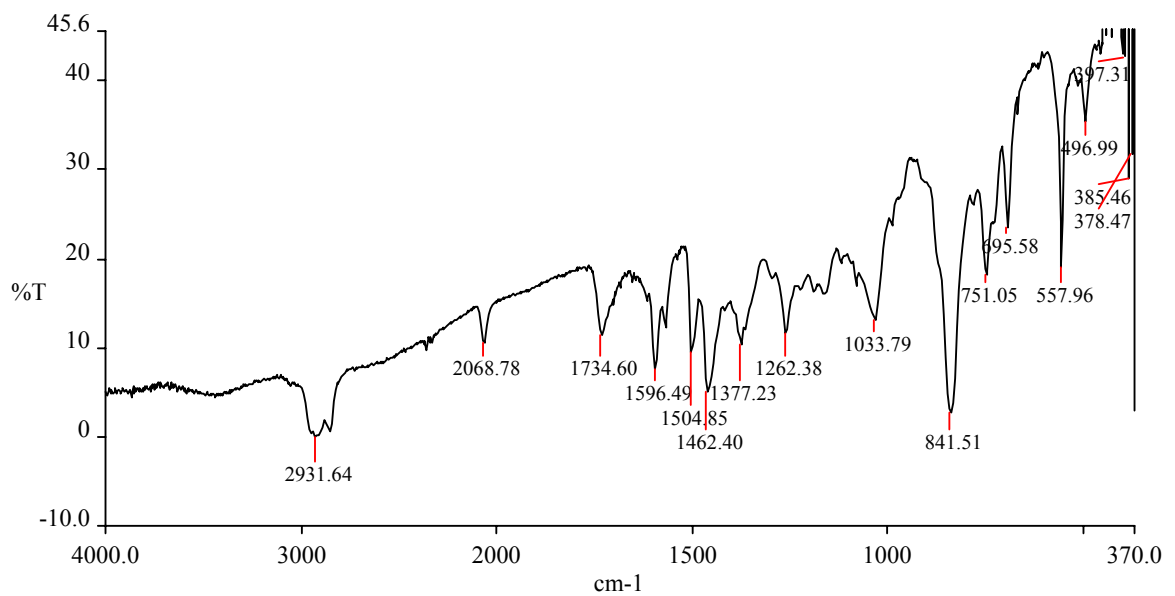


AMPLIACIÓ DEL PIC $m/z=475$

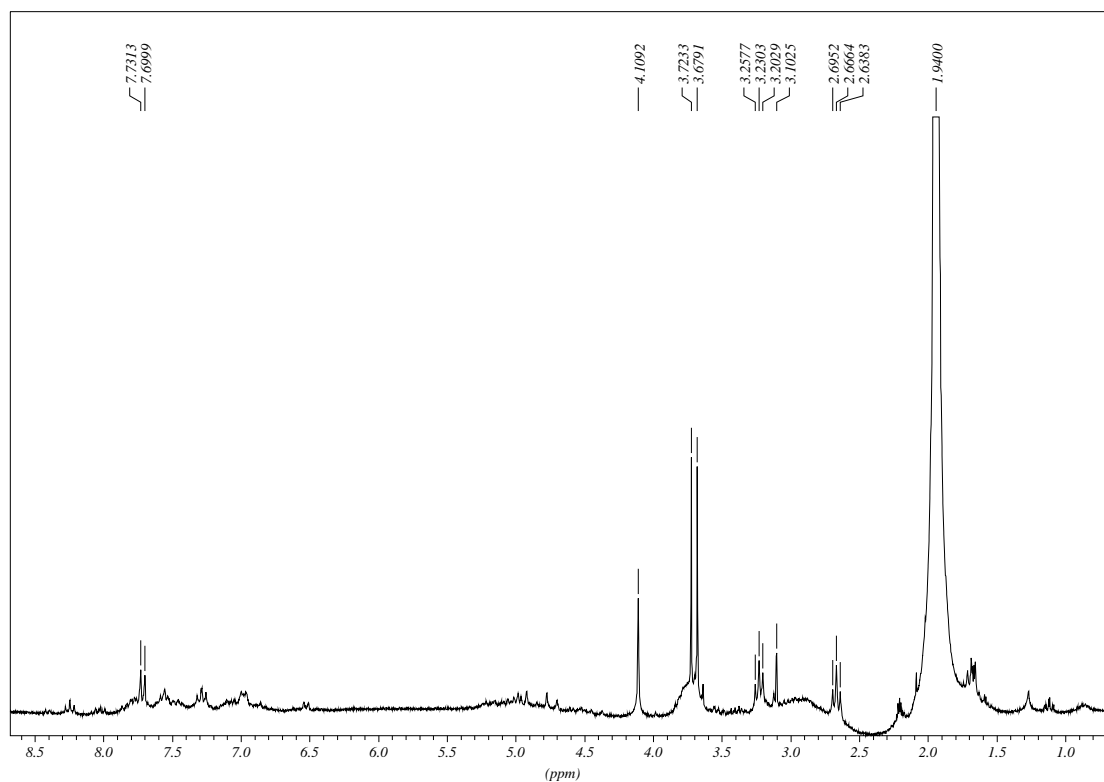


▪ $[\text{Rh}(\text{PyN}_2\text{S}_2)\text{COCH}_3]\text{PF}_6$

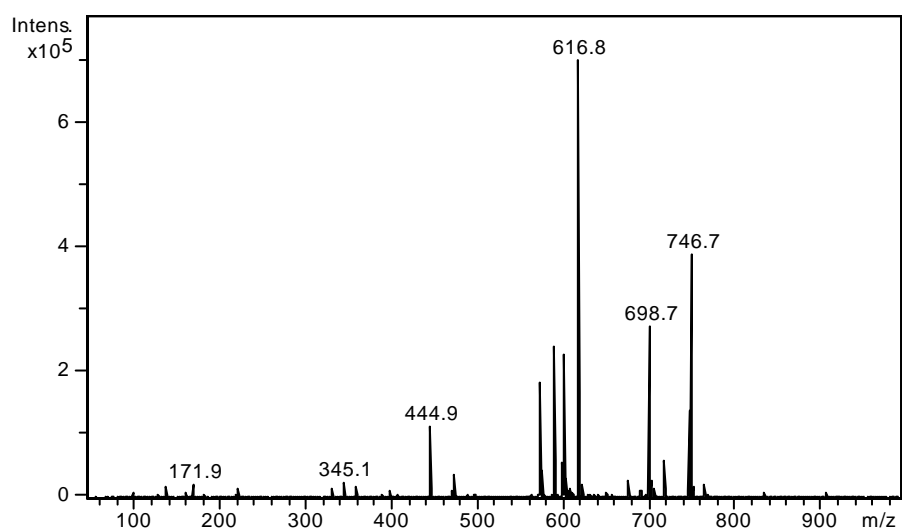
IR (KBr)



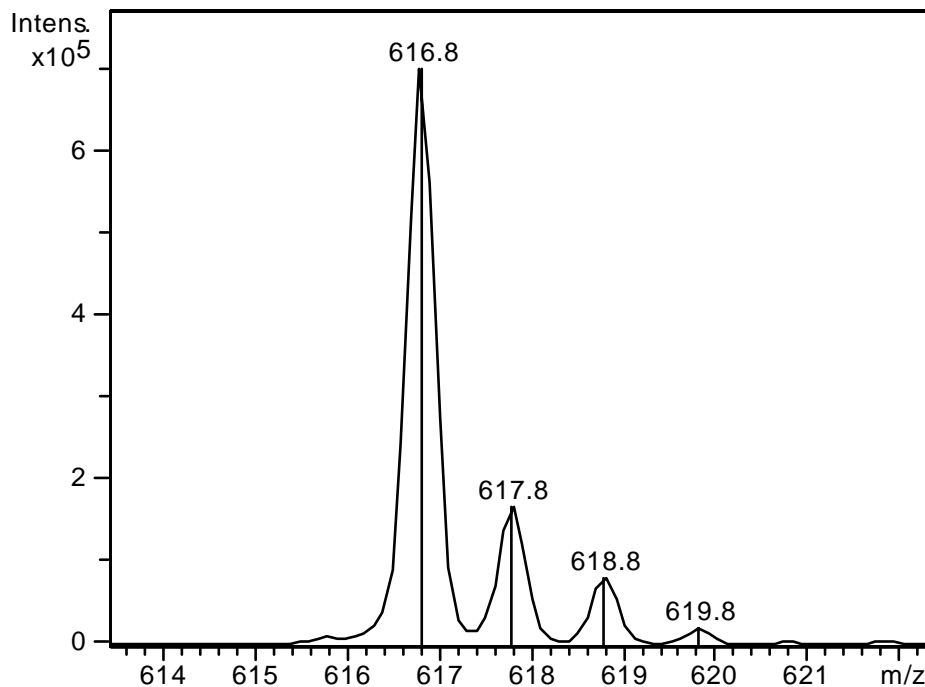
^1H RMN (CD_3CN)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

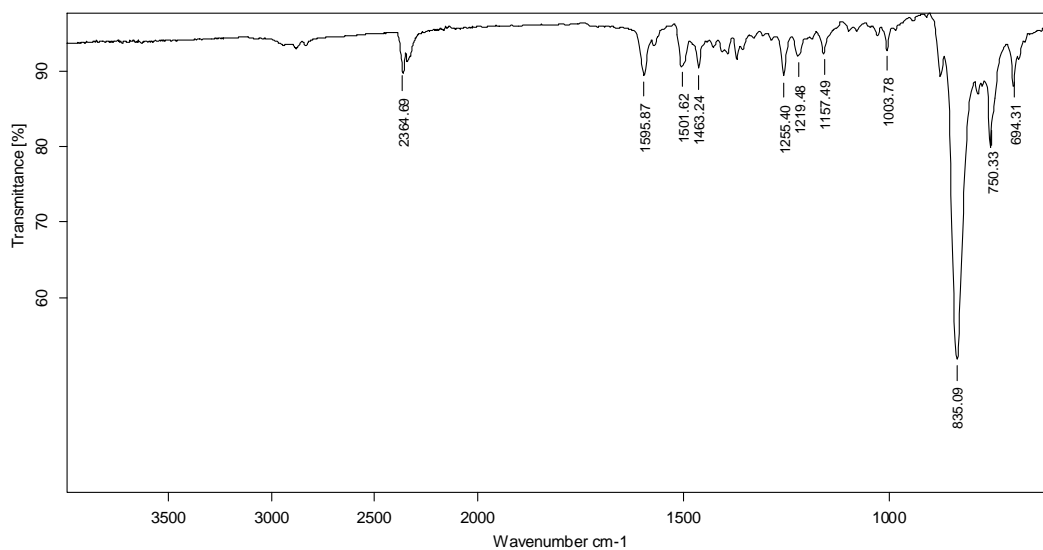


AMPLIACIÓ DEL PIC $m/z=617$

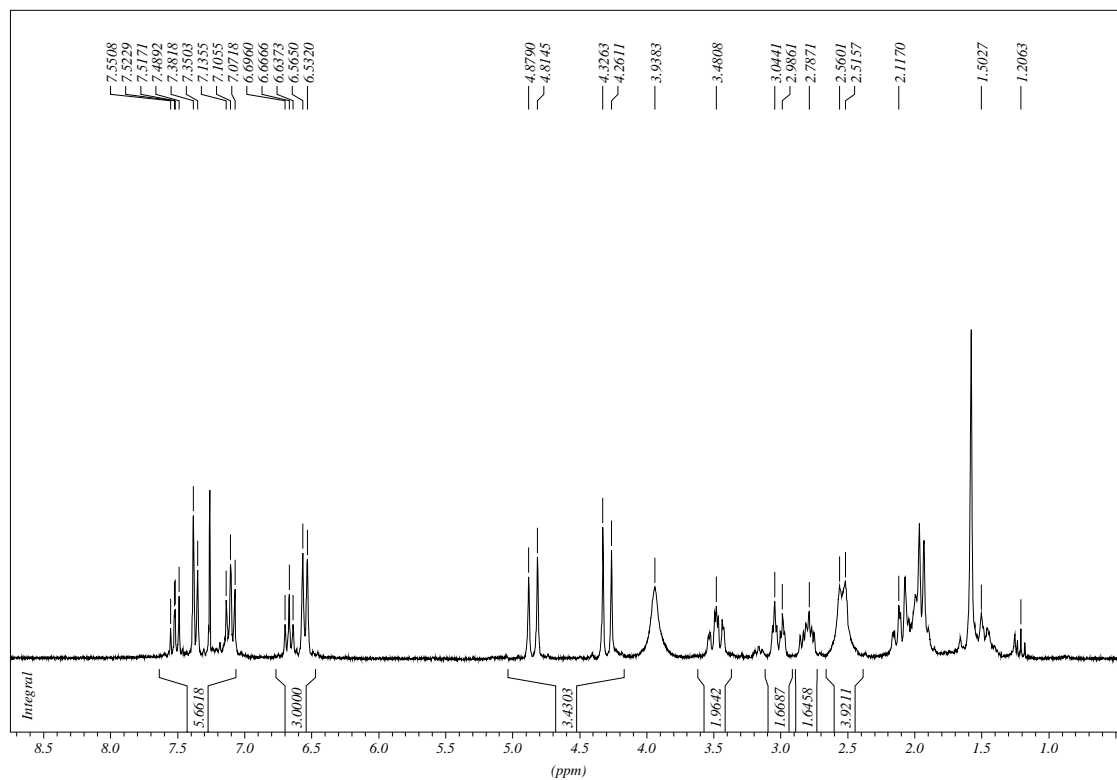


▪ **[Rh(COD)PyNPS2]Cl**

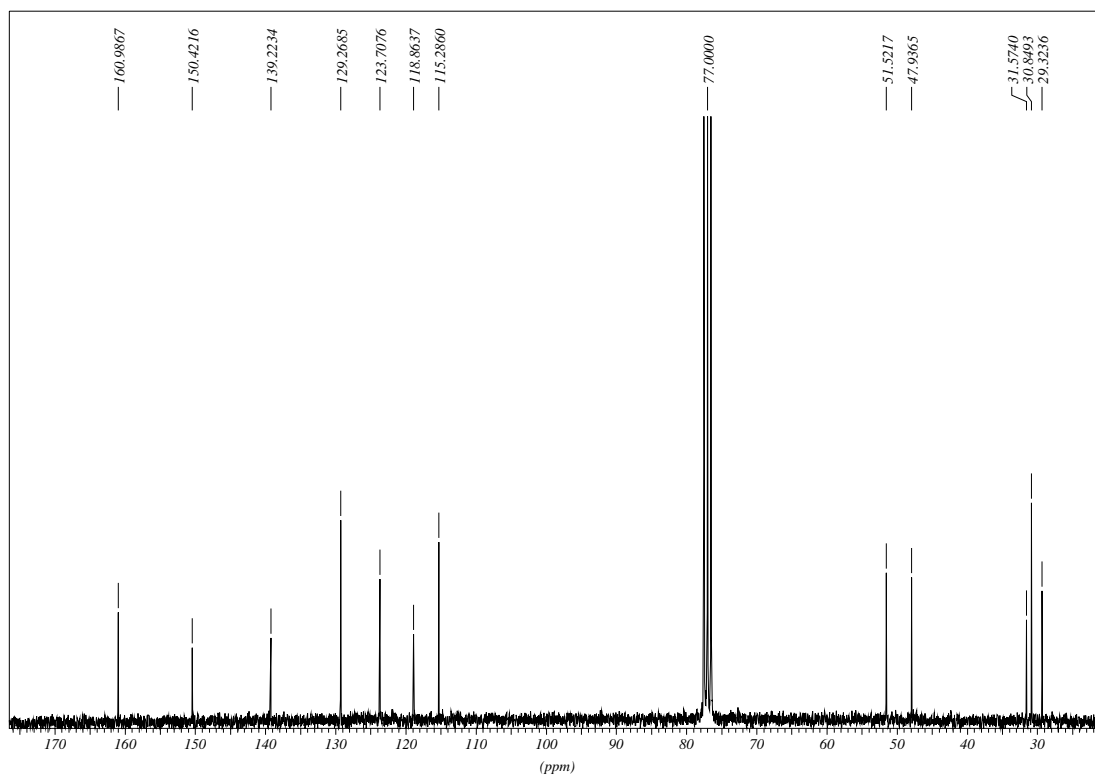
IR (ATR)



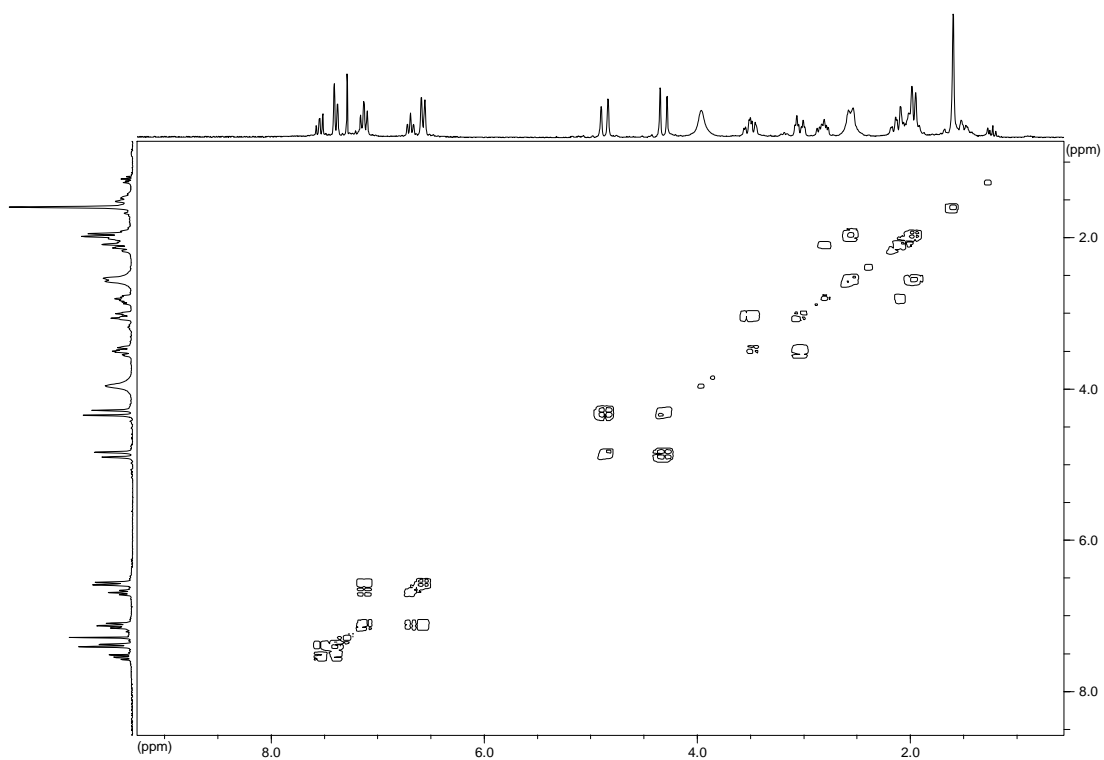
^1H RMN (CD_3CN)



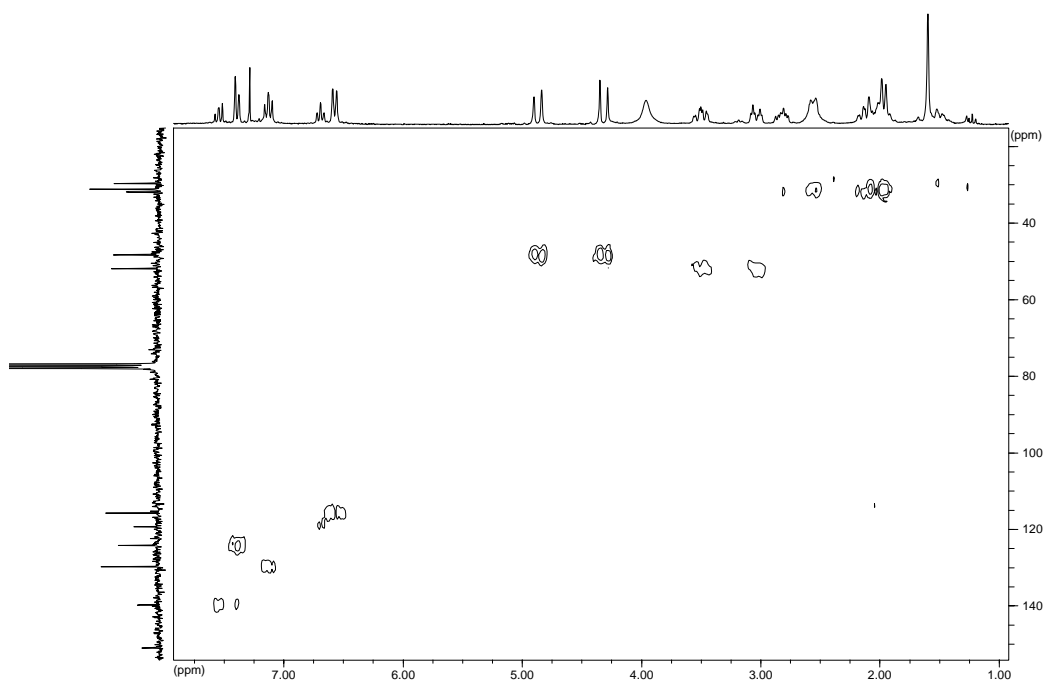
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



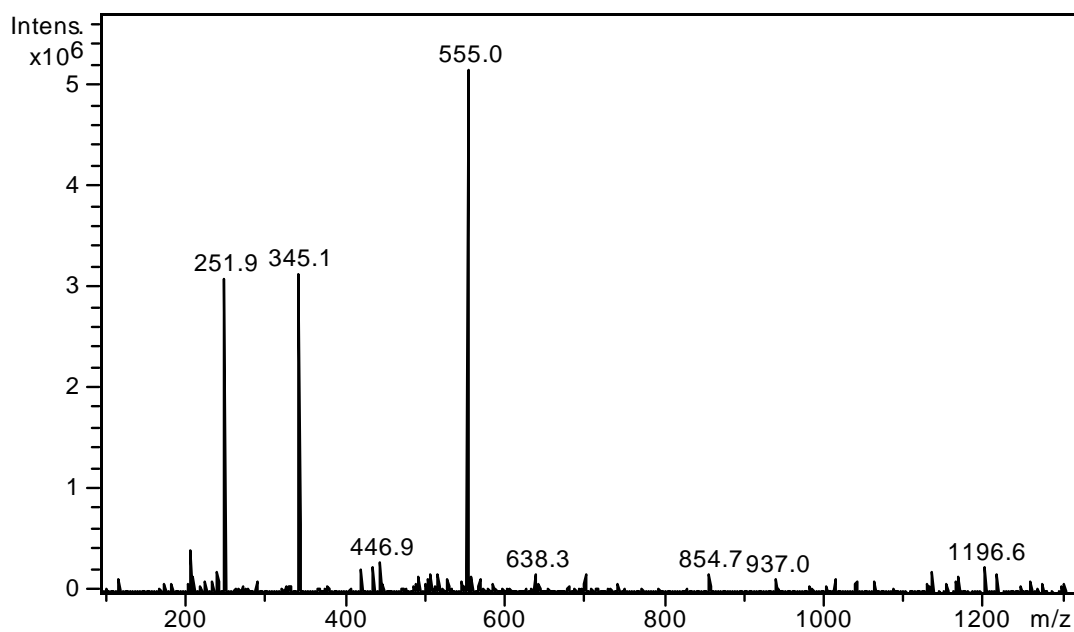
COSY (CD₃CN)



HMQC (CD₃CN)



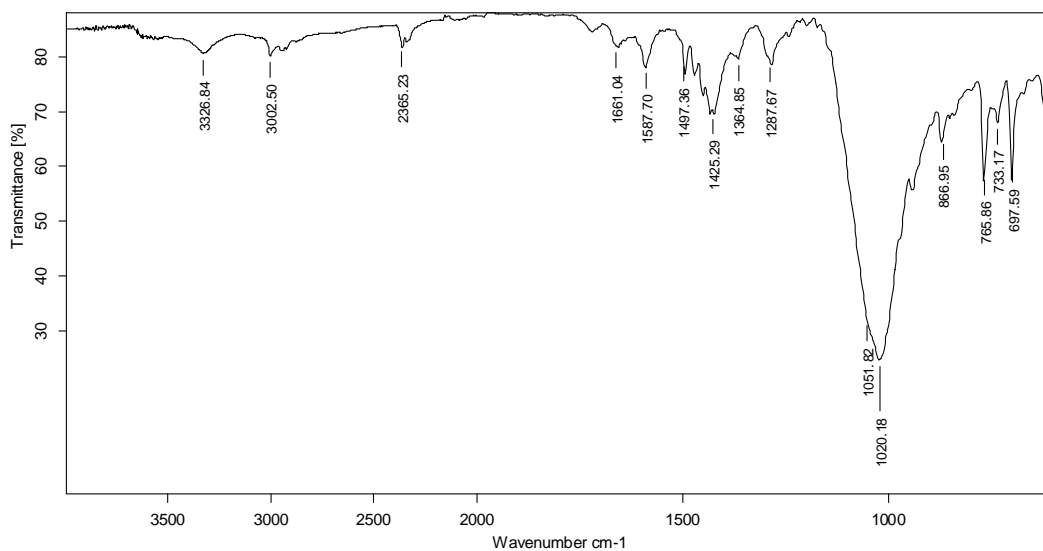
ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))



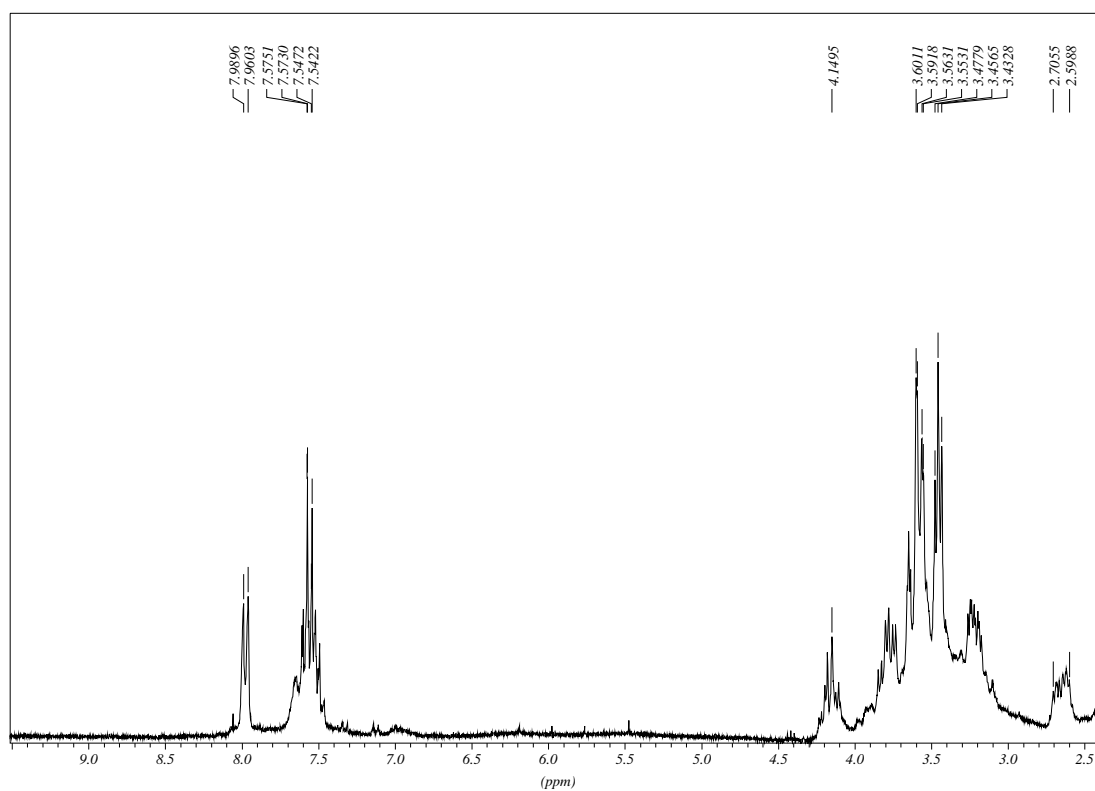
2.4 Complexos del lligand PhNS3

- [PdPhNS3](BF₄)₂

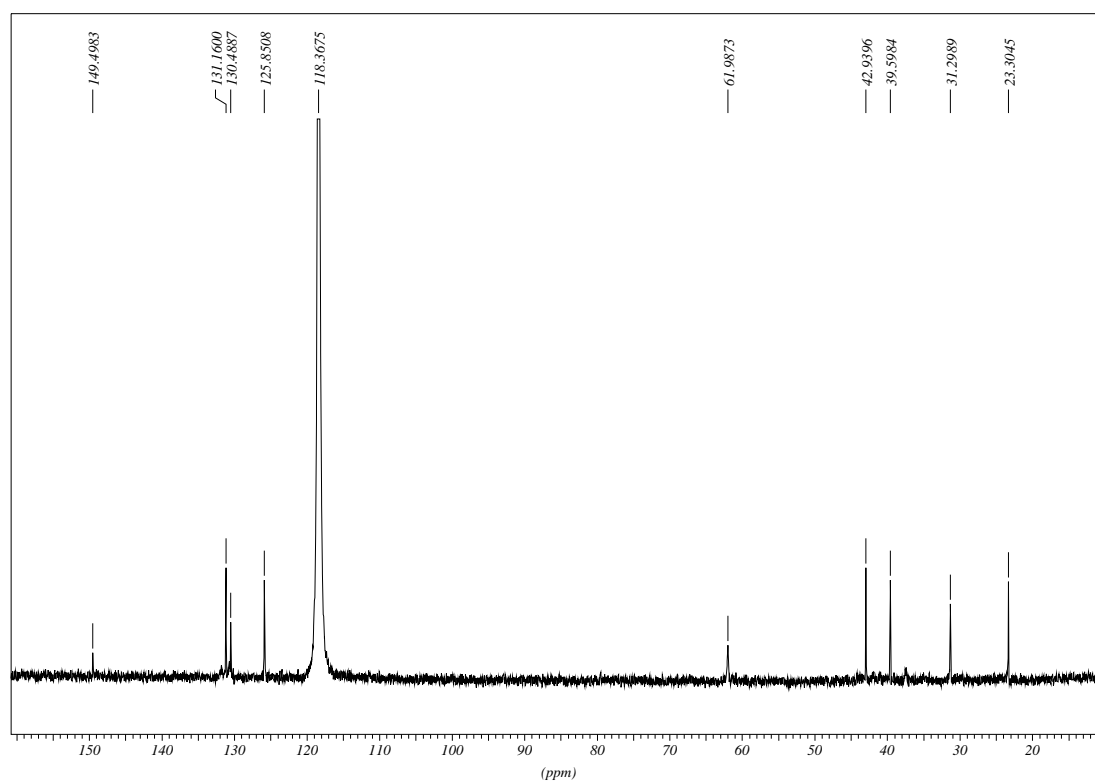
IR (ATR)



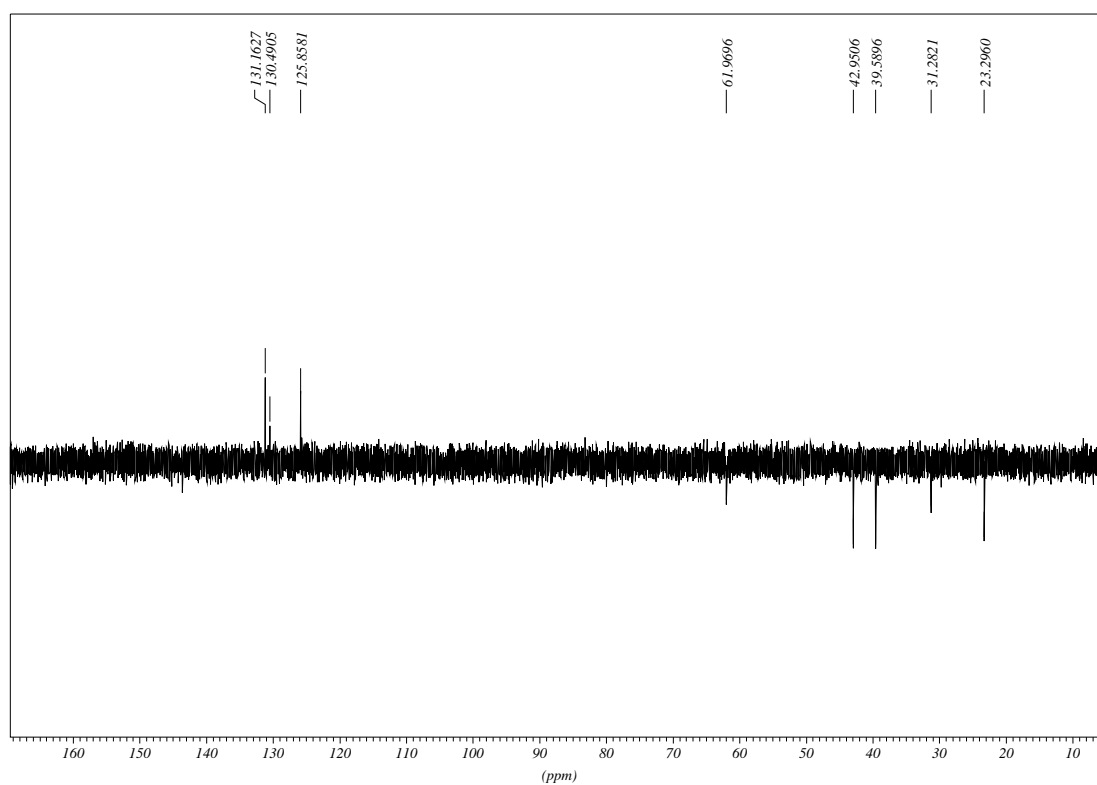
^1H RMN (CD_3CN)



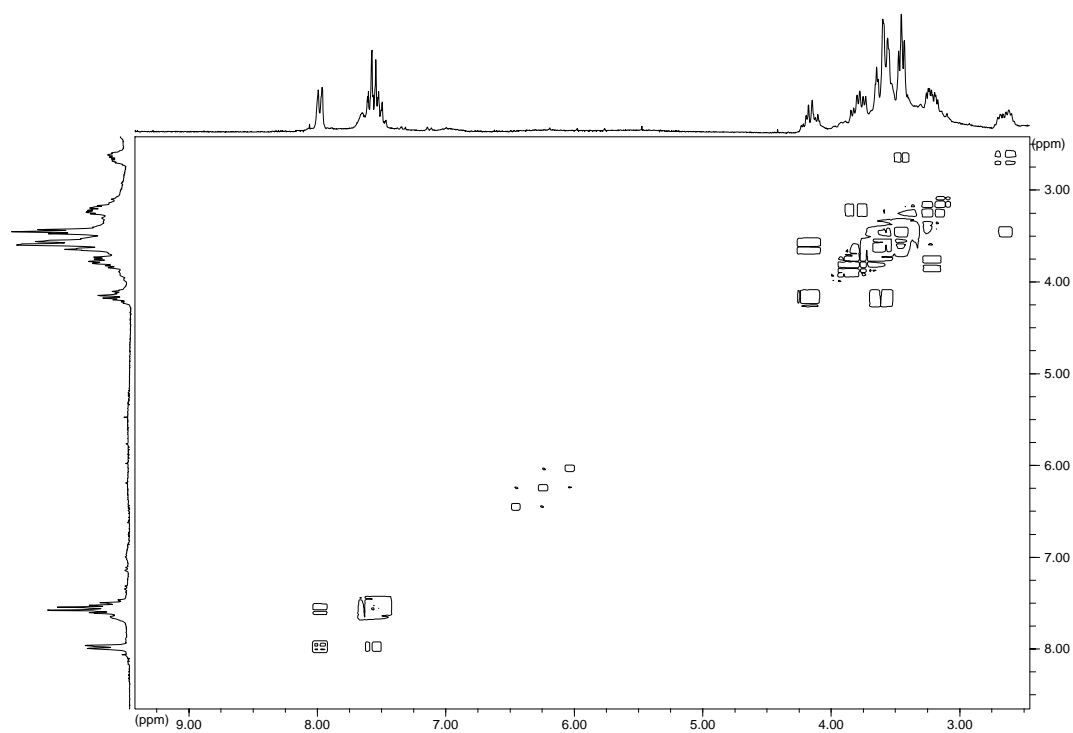
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_3CN)



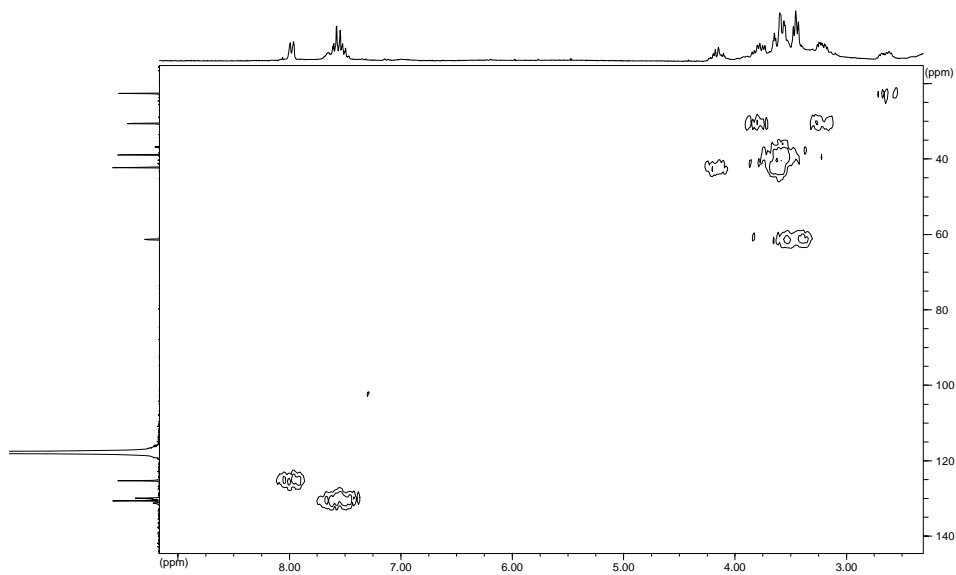
DEPT-135 (CD₃CN)



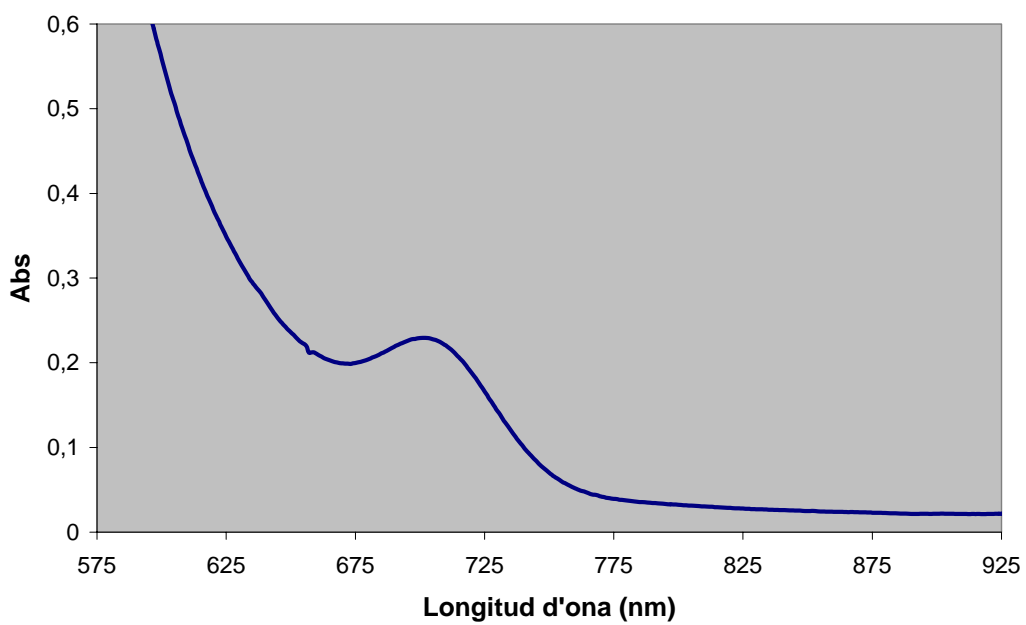
COSY (CD₃CN)



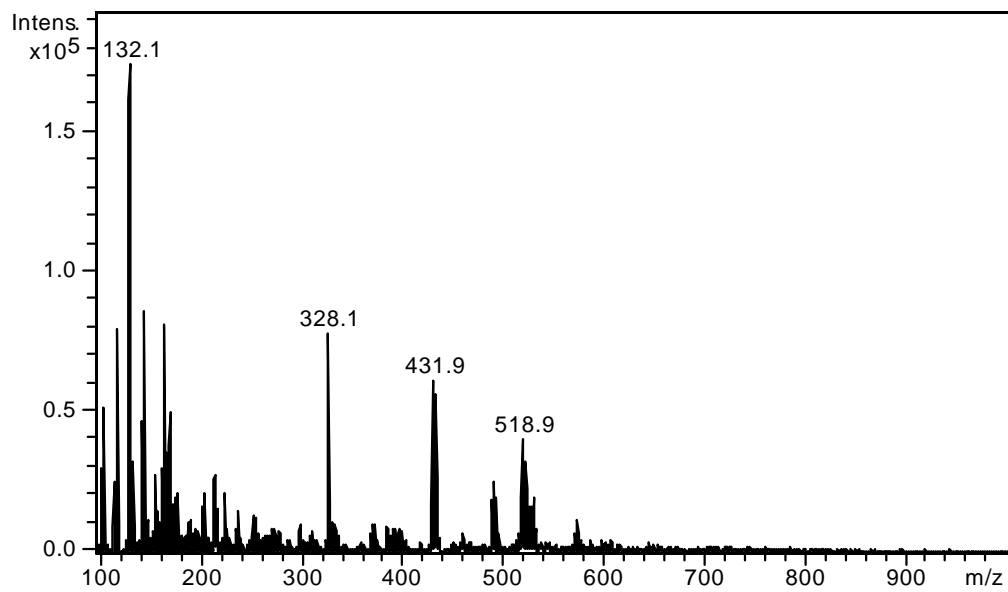
HMQC (CD₃CN)



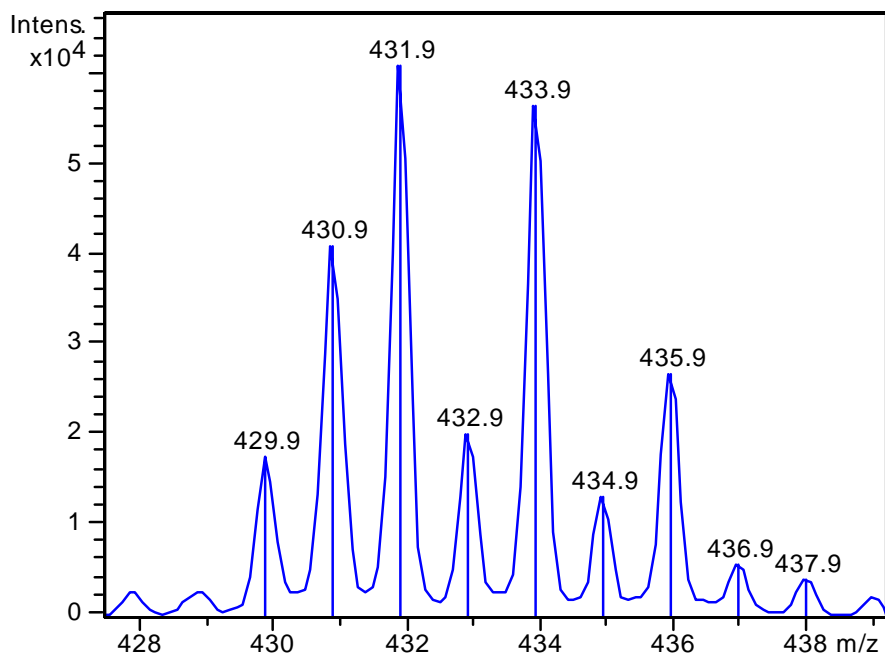
UV-Vis (CD₃CN, 1 mM)



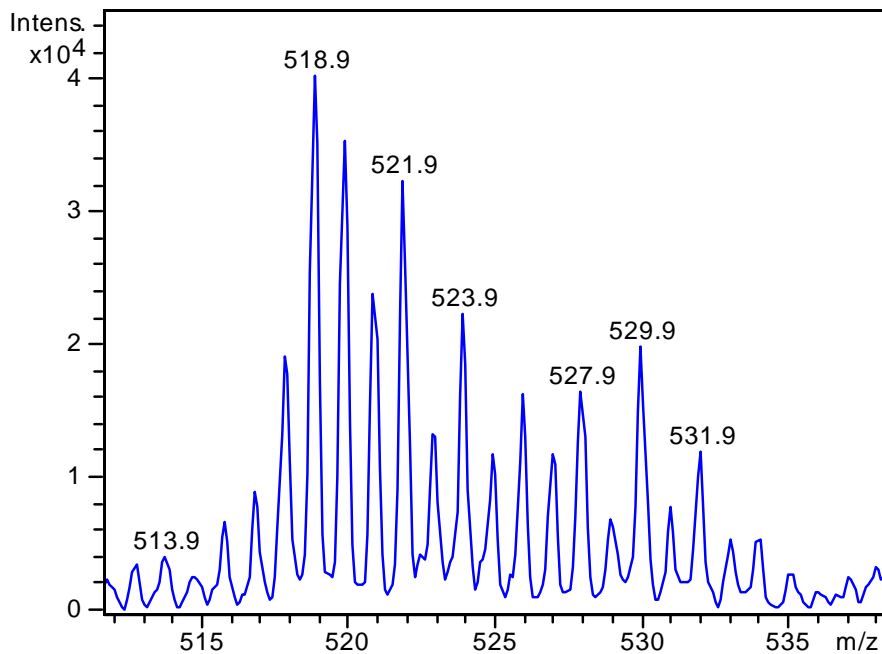
ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))



AMPLIACIÓ DEL PIC m/z=432

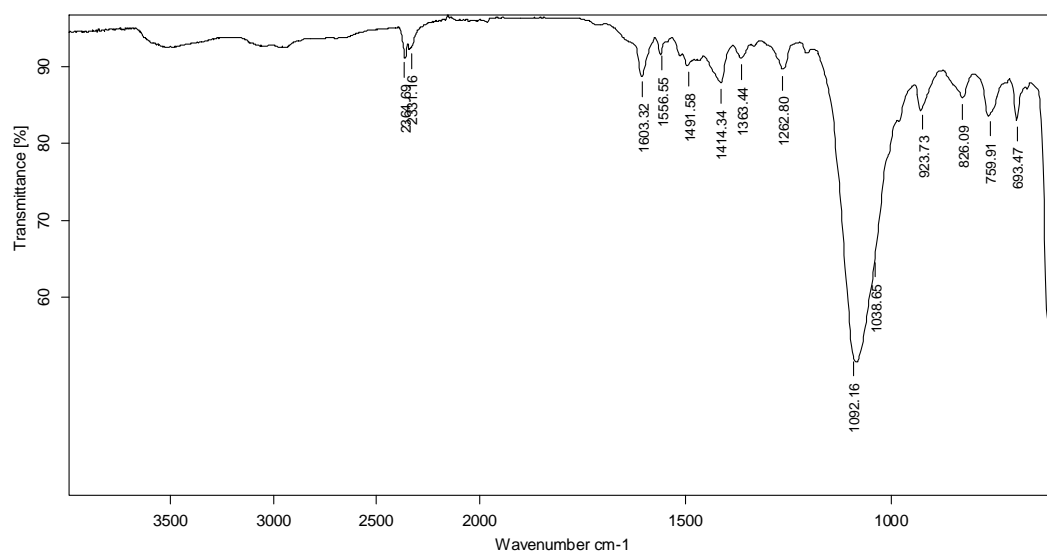


AMPLIACIÓ DEL PIC $m/z=519$

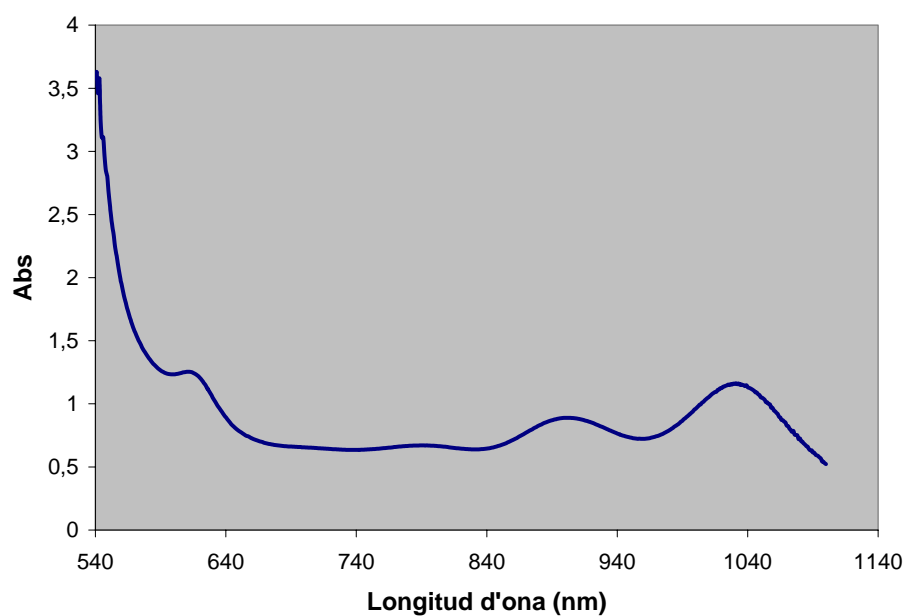


- $[\text{CuPhNS3}](\text{ClO}_4)_2$

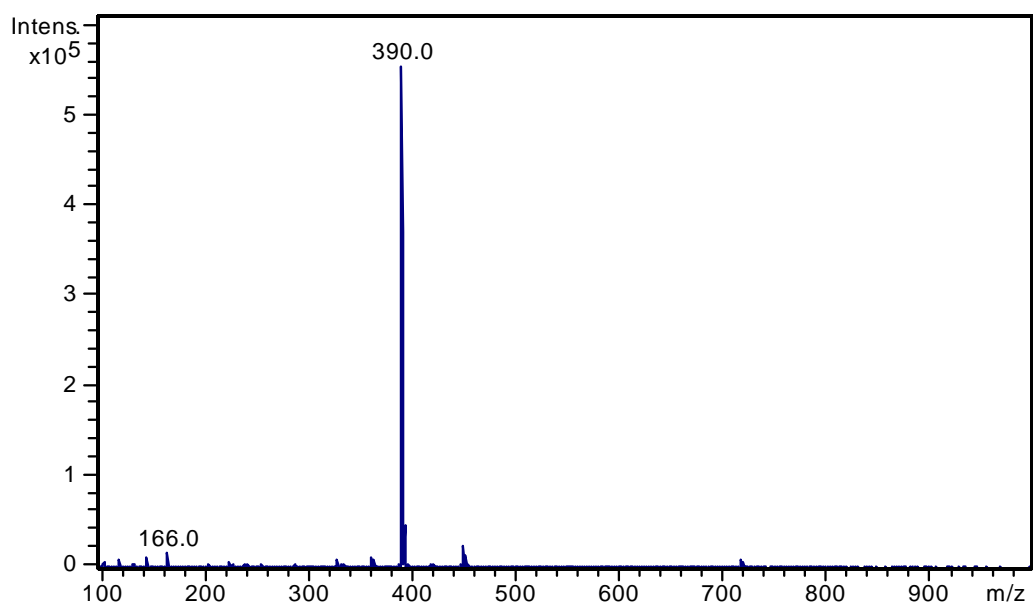
IR (ATR)



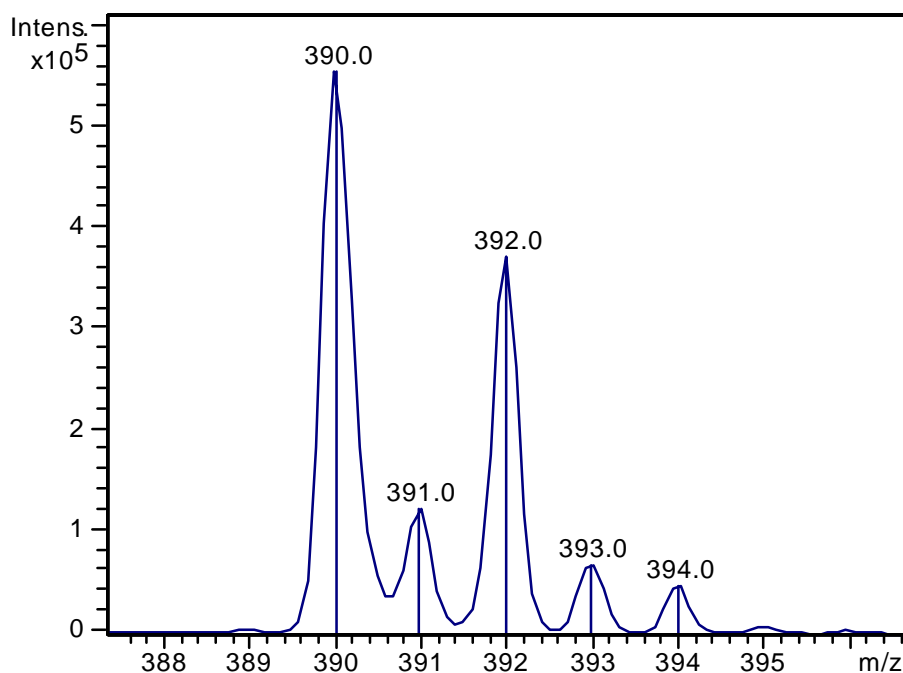
UV-Vis (CD₃CN, 1 mM)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

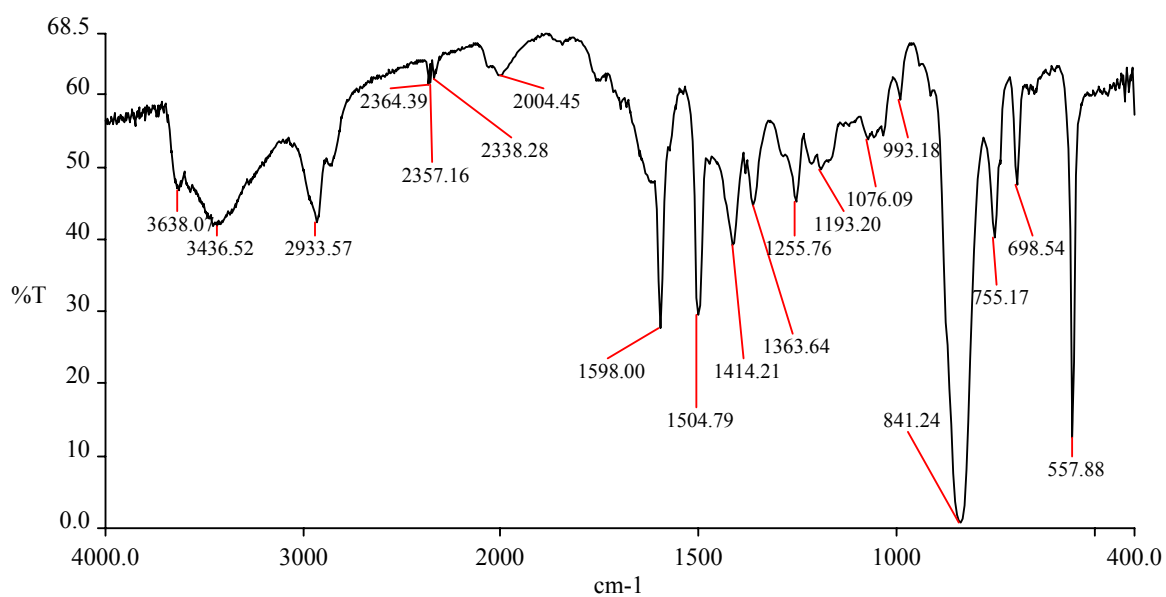


AMPLIACIÓ DEL PIC $m/z=390$

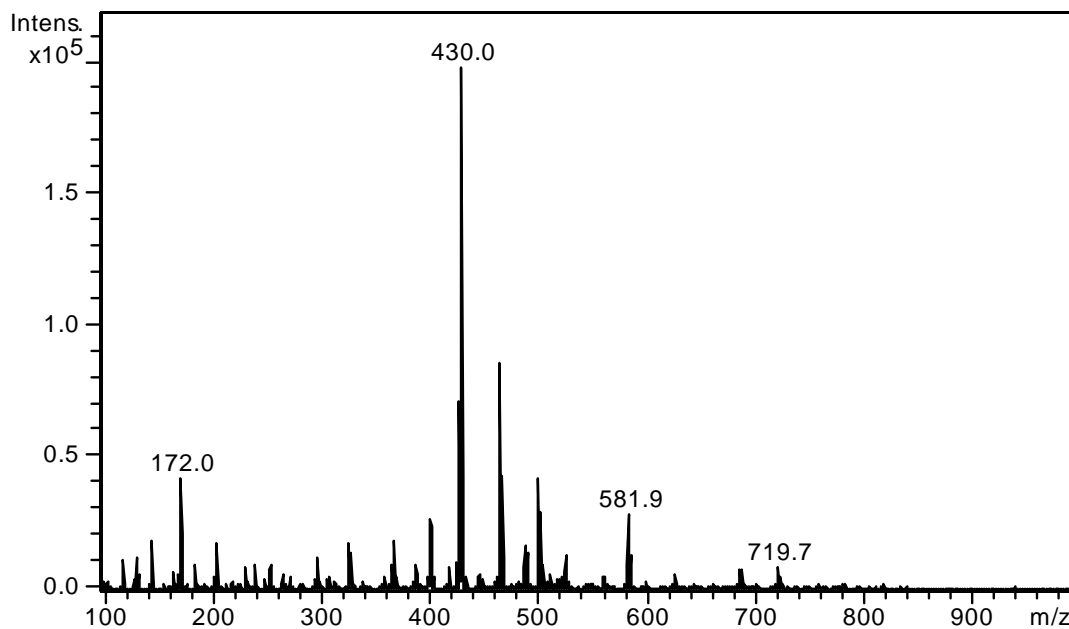


▪ **[RhCOPhNS3]PF₆**

IR (KBr)



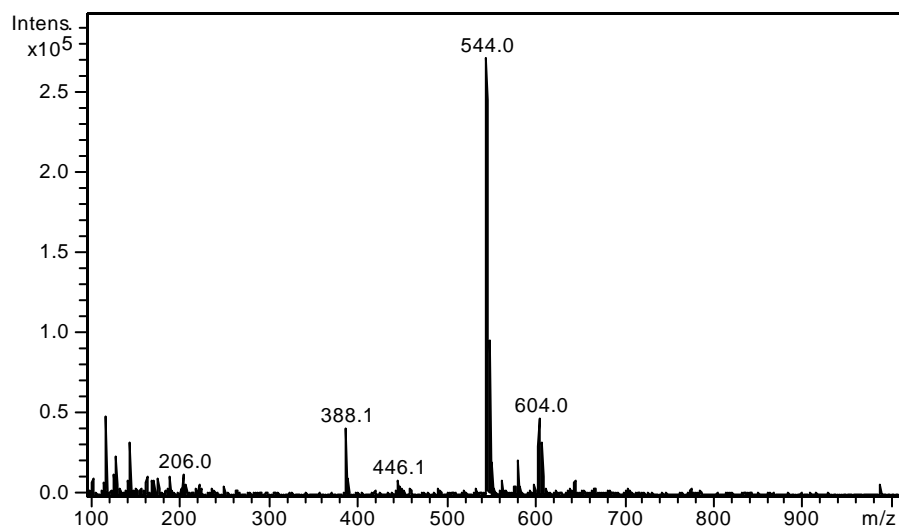
ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))



2.5 Complexos del lligand PhNS4

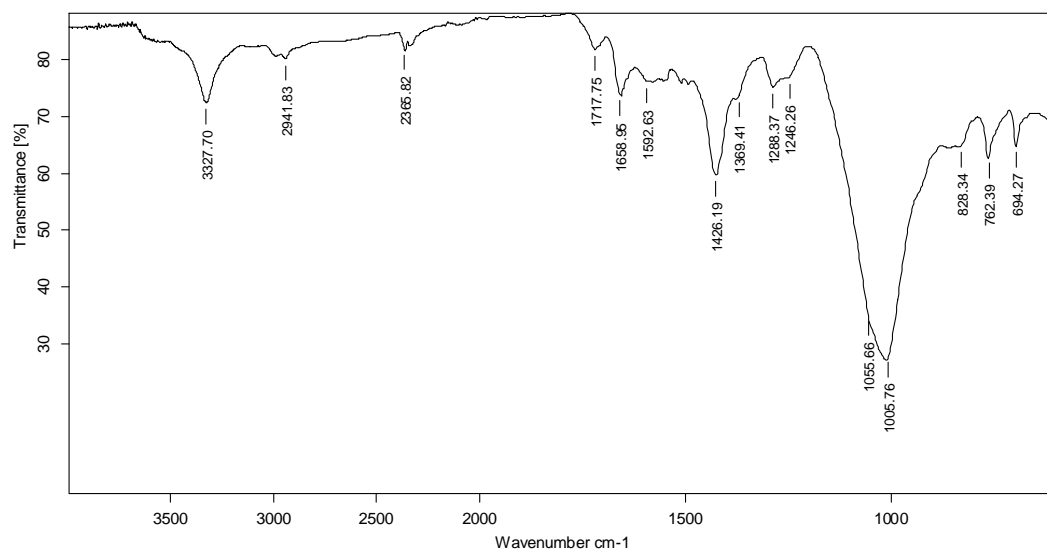
- [NiPhNS4](ClO₄)₂

ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

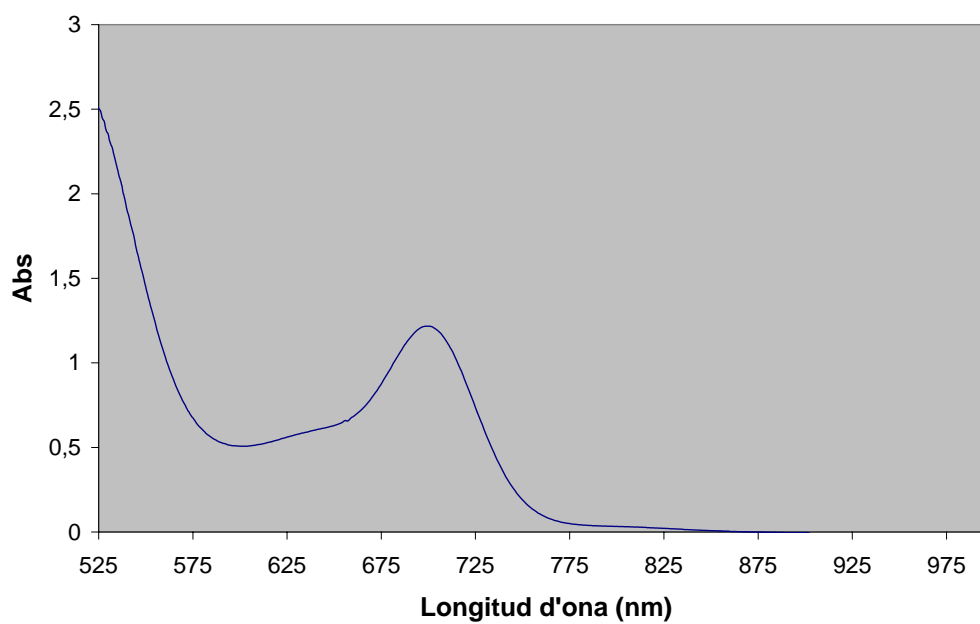


▪ $[\text{PdPhNS4}](\text{BF}_4)_2$

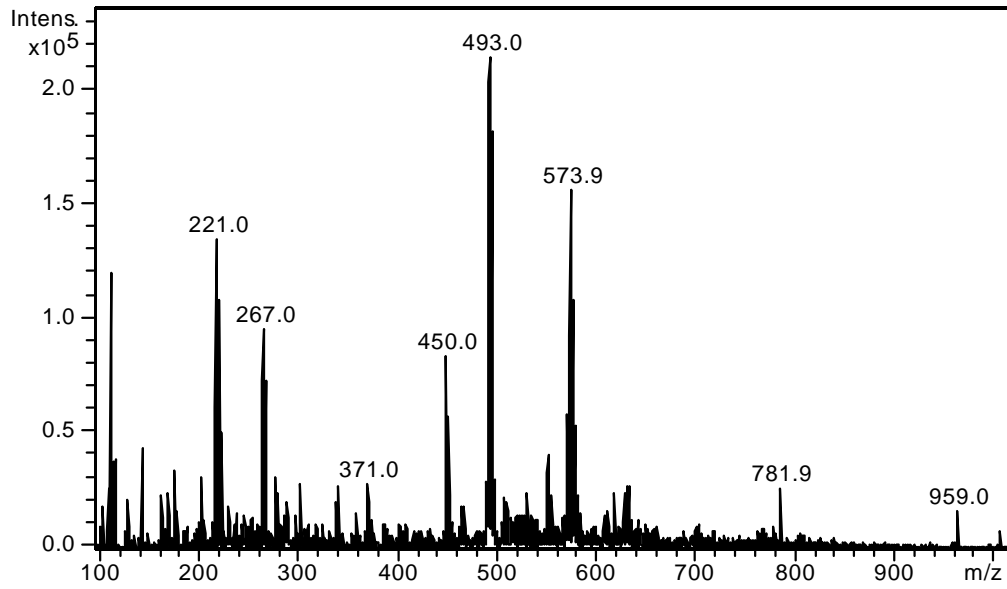
IR (ATR)



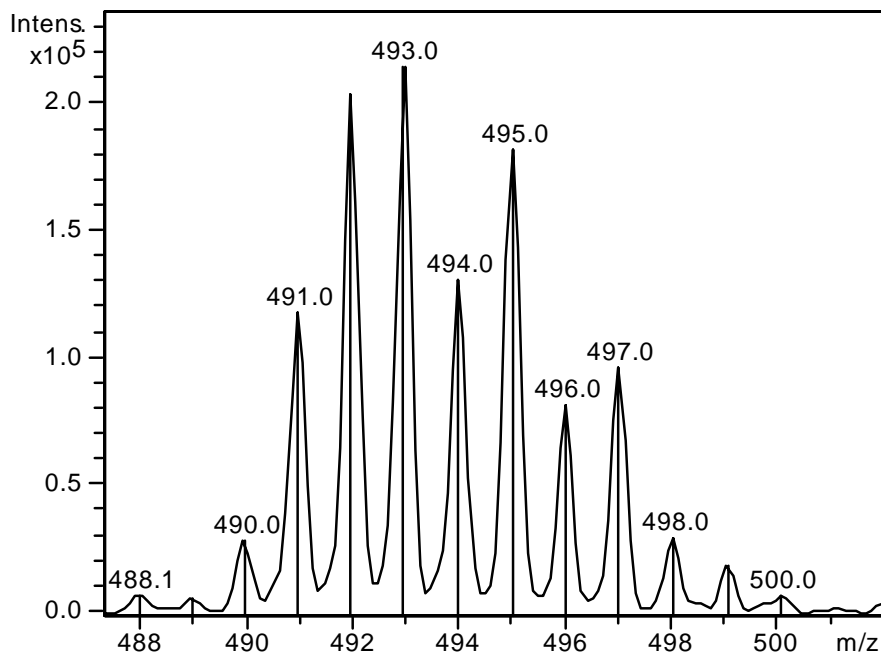
UV-Vis (CD_3CN , 1 mM)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

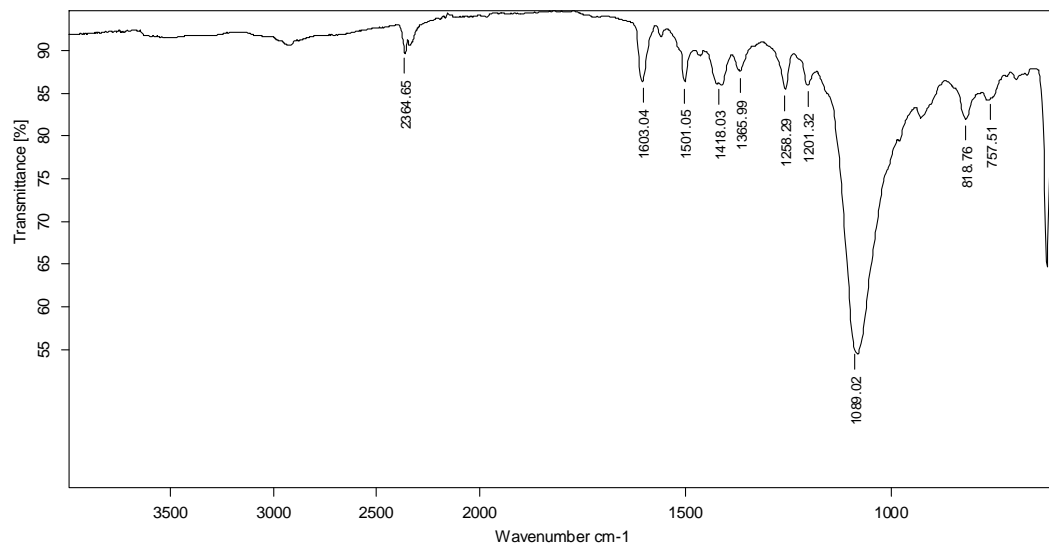


AMPLIACIÓ DEL PIC m/z=493

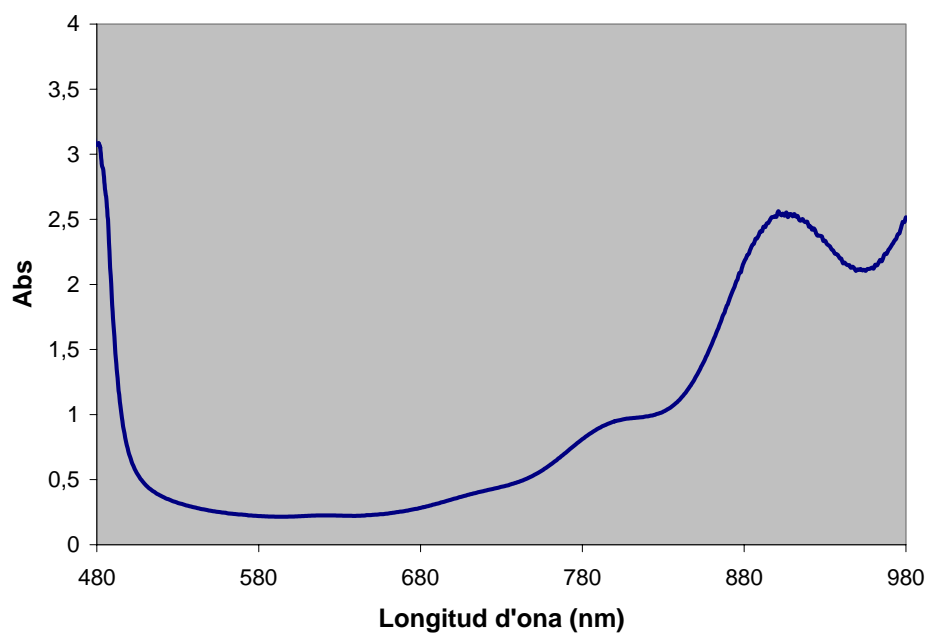


▪ $[\text{CuPhNS4}](\text{ClO}_4)_2$

IR (ATR)

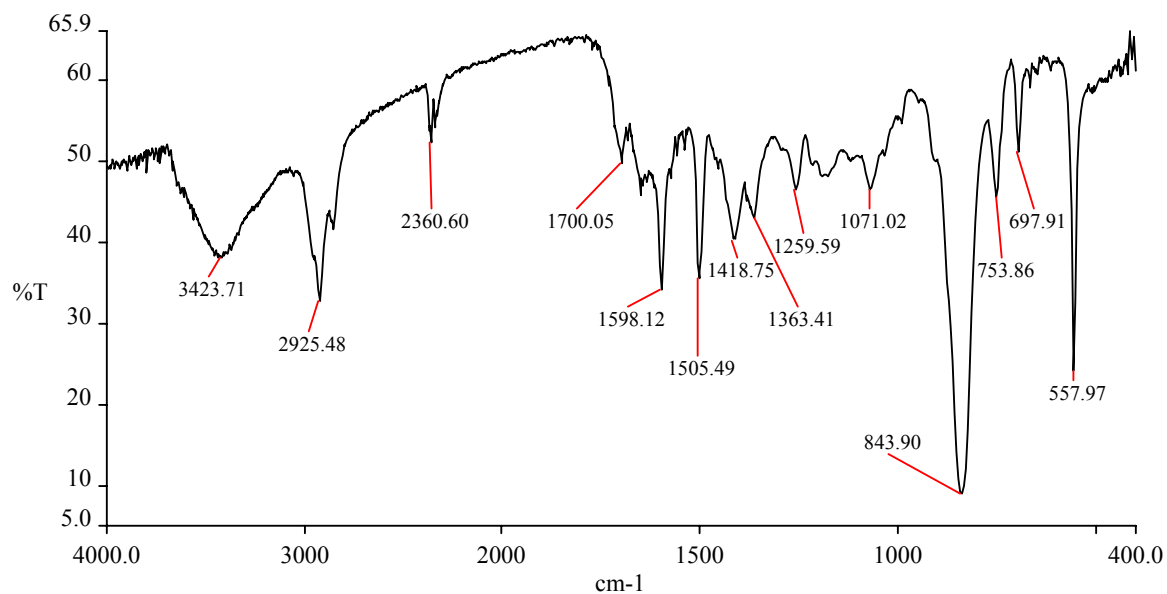


UV-Vis (CD_3NO_2 , 1 mM)

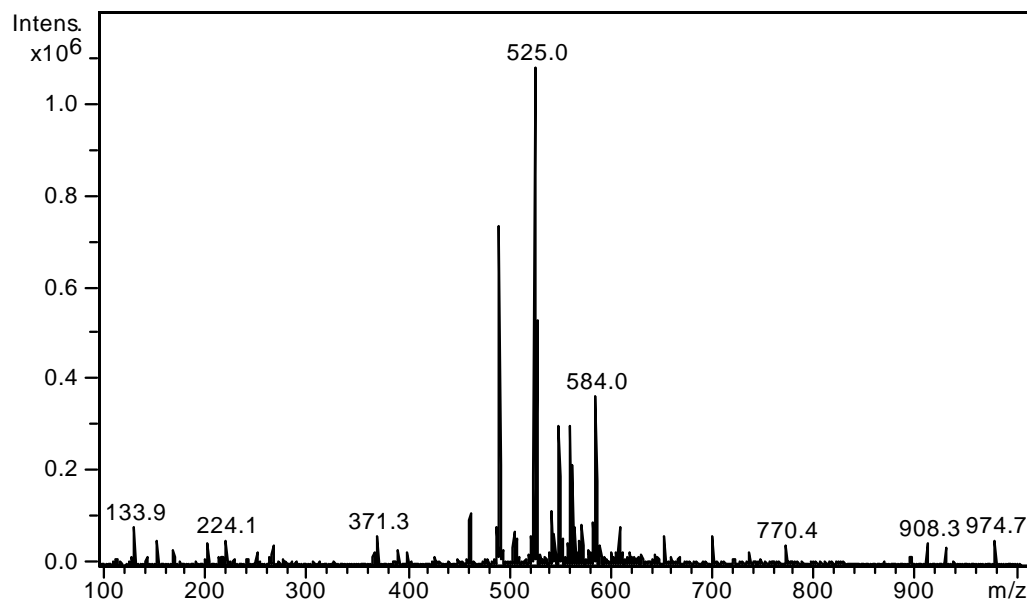


▪ [RhPhNS4]PF₆

IR (KBr)

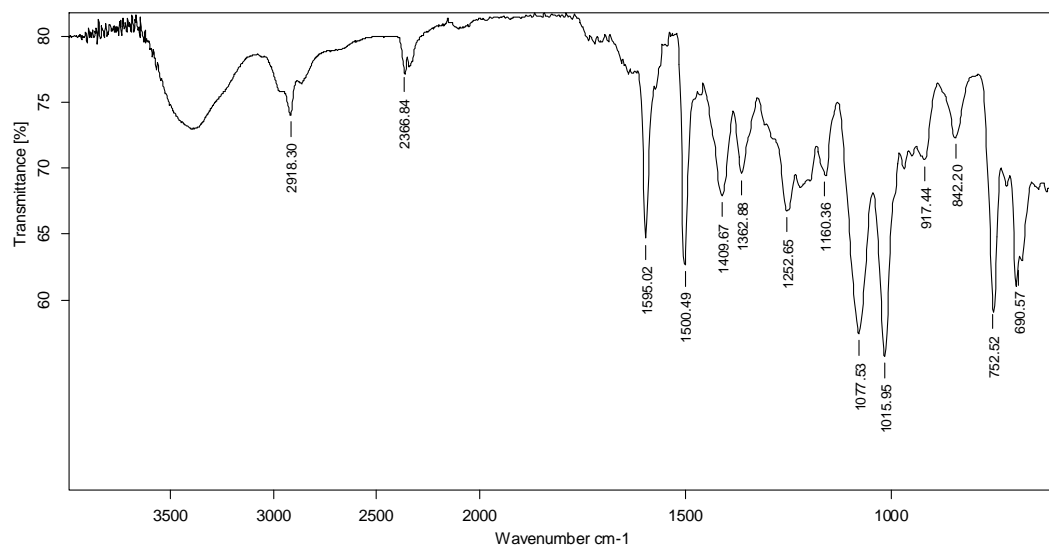


ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

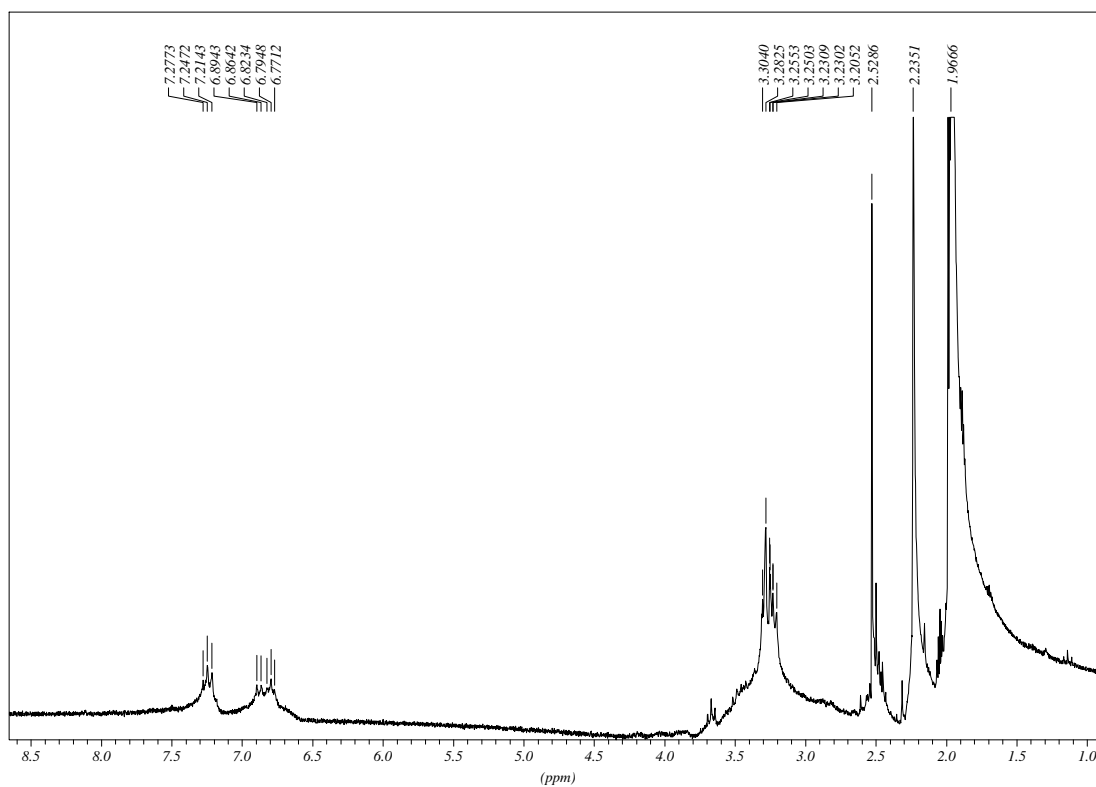


▪ $[\text{RuPhNS4}]\text{Cl}_2$

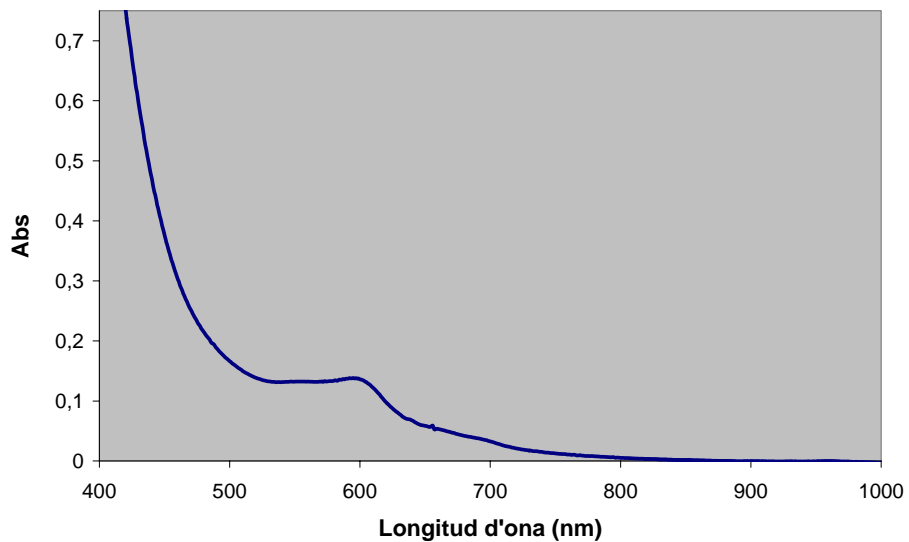
IR (ATR)



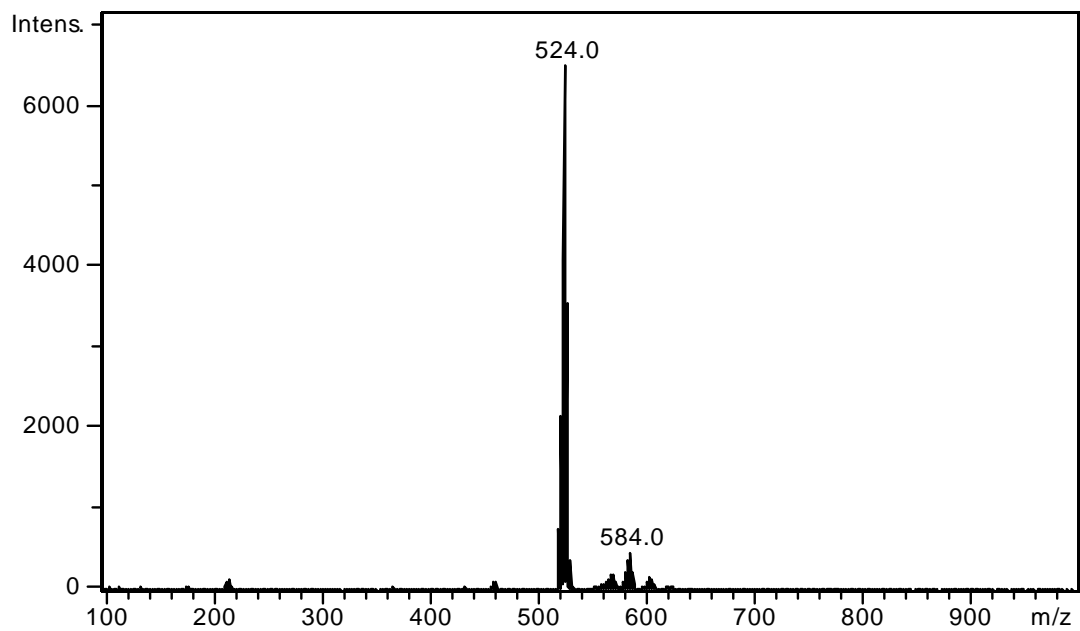
^1H RMN (CD_3CN)



UV-Vis (CD₃CN, 1 mM)



ESPECTRE DE MASSES (ESI-IT(+))

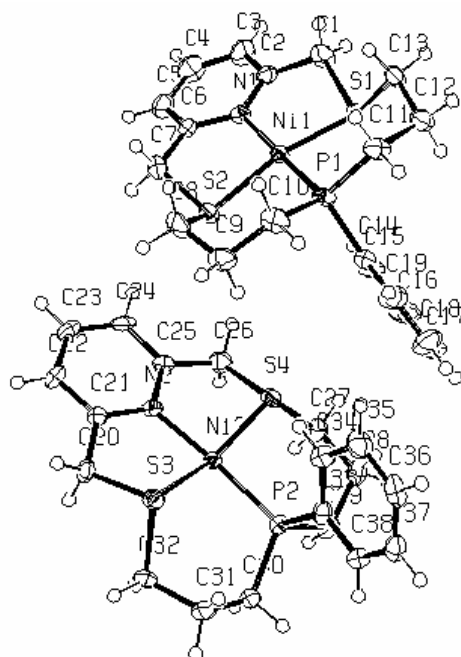


3 Estructures cristal·lines (dades refinades)

3.1 Estructura cristal·lina del complex $[\text{NiPyNPS2}](\text{ClO}_4)_2$

- Paràmetres cristal·logràfics

estequiometria	$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$
fórmula empírica	$\text{C}_{19} \text{H}_{24} \text{Cl}_2 \text{N Ni O}_8 \text{P S}_2$
pes molecular, g/mol	619.09
T(K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	triclinic
grup espacial	P -1
a, Å	11.46690(10)
b, Å	14.9564(2)
c, Å	16.3530(3)
a, °	67.7540(5)
b, °	75.8729(6)
γ , °	72.5176(8)
V, Å ³	2448.80(6)
ρ_{calc} , g/cm ³	1.679
Z	4
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0.0551
$wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.1109



- Coordenades fraccionàries i desplaçaments isotròpics per $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})](\text{ClO}_4)_2$

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ni1	0.72463(6)	0.20354(5)	0.03583(4)	0.01932(18)
S1	0.88318(12)	0.18545(10)	-0.06426(9)	0.0237(3)
S2	0.61258(13)	0.17665(11)	0.16563(9)	0.0261(3)
P1	0.75444(13)	0.33956(10)	0.03636(9)	0.0219(3)
N1	0.6886(4)	0.0900(3)	0.0298(3)	0.0222(10)
C1	0.8330(6)	0.1102(4)	-0.1077(4)	0.0326(14)
H1A	0.7868	0.1526	-0.1564	0.039
H1B	0.9043	0.0668	-0.1303	0.039
C2	0.7532(5)	0.0495(4)	-0.0342(4)	0.0262(13)
C3	0.7405(6)	-0.0396(4)	-0.0333(4)	0.0389(16)
H3	0.7864	-0.0669	-0.0772	0.047
C4	0.6587(6)	-0.0878(5)	0.0336(4)	0.0438(17)
H4	0.6506	-0.1488	0.0360	0.053
C5	0.5892(6)	-0.0456(5)	0.0965(4)	0.0389(16)
H5	0.5328	-0.0770	0.1412	0.047
C6	0.6044(5)	0.0441(4)	0.0926(4)	0.0264(13)
C7	0.5261(5)	0.0994(5)	0.1540(4)	0.0350(15)
H7A	0.5035	0.0528	0.2121	0.042
H7B	0.4509	0.1405	0.1300	0.042
C8	0.4941(5)	0.2853(5)	0.1754(4)	0.0364(15)
H8A	0.4467	0.3113	0.1263	0.044
H8B	0.4381	0.2673	0.2308	0.044
C9	0.5533(6)	0.3648(5)	0.1740(4)	0.0358(15)
H9A	0.6134	0.3346	0.2152	0.043
H9B	0.4901	0.4147	0.1945	0.043
C10	0.6173(5)	0.4151(4)	0.0811(4)	0.0334(15)
H10A	0.6396	0.4719	0.0828	0.040
H10B	0.5578	0.4402	0.0398	0.040
C11	0.7947(6)	0.4239(4)	-0.0750(4)	0.0306(14)
H11A	0.7237	0.4478	-0.1063	0.037
H11B	0.8113	0.4808	-0.0691	0.037
C12	0.9055(5)	0.3793(4)	-0.1319(4)	0.0315(14)
H12A	0.9751	0.3506	-0.0990	0.038
H12B	0.9276	0.4319	-0.1855	0.038
C13	0.8826(5)	0.2991(4)	-0.1590(3)	0.0268(13)
H13A	0.9465	0.2861	-0.2071	0.032
H13B	0.8035	0.3223	-0.1805	0.032
C14	0.8774(5)	0.3199(4)	0.0970(4)	0.0274(13)
C15	0.9531(5)	0.2259(4)	0.1264(4)	0.0282(13)
H15	0.9370	0.1725	0.1186	0.034
C16	1.0531(6)	0.2113(6)	0.1675(4)	0.0456(18)
H16	11.043	0.1483	0.1863	0.055
C17	1.0772(6)	0.2893(6)	0.1807(4)	0.050(2)
H17	11.449	0.2794	0.2076	0.060
C18	1.0002(7)	0.3817(6)	0.1537(5)	0.053(2)
H18	10.151	0.4342	0.1637	0.064
C19	0.9006(6)	0.3981(5)	0.1119(4)	0.0399(16)
H19	0.8494	0.4613	0.0938	0.048
Ni2	0.67484(6)	0.24799(5)	0.47436(4)	0.01865(18)
S3	0.51710(12)	0.33688(10)	0.53332(9)	0.0233(3)
S4	0.80341(12)	0.19977(10)	0.36983(9)	0.0225(3)
P2	0.80503(13)	0.30783(10)	0.50288(9)	0.0214(3)
N2	0.5634(4)	0.1830(3)	0.4609(3)	0.0202(10)
C20	0.4078(5)	0.2604(4)	0.5596(4)	0.0252(13)
H20A	0.4063	0.2172	0.6213	0.030
H20B	0.3256	0.3025	0.5523	0.030

C21	0.4437(5)	0.1989(4)	0.4992(3)	0.0204(12)
C22	0.3596(5)	0.1591(4)	0.4840(4)	0.0267(13)
H22	0.2776	0.1708	0.5107	0.032
C23	0.3987(5)	0.1026(4)	0.4293(4)	0.0279(14)
H23	0.3425	0.0775	0.4169	0.033
C24	0.5222(5)	0.0827(4)	0.3920(3)	0.0271(13)
H24	0.5500	0.0434	0.3554	0.033
C25	0.6030(5)	0.1226(4)	0.4105(3)	0.0215(12)
C26	0.7389(5)	0.0985(4)	0.3802(4)	0.0286(14)
H26A	0.7549	0.0881	0.3231	0.034
H26B	0.7778	0.0378	0.4231	0.034
C27	0.9550(5)	0.1352(4)	0.4020(4)	0.0293(14)
H27A	0.9473	0.0797	0.4567	0.035
H27B	10.067	0.1092	0.3557	0.035
C28	1.0154(5)	0.2048(4)	0.4161(4)	0.0323(15)
H28A	10.083	0.2657	0.3654	0.039
H28B	11.028	0.1742	0.4177	0.039
C29	0.9601(5)	0.2309(4)	0.5016(4)	0.0275(13)
H29A	10.135	0.2647	0.5107	0.033
H29B	0.9602	0.1696	0.5516	0.033
C30	0.7672(5)	0.3161(4)	0.6146(4)	0.0280(14)
H30A	0.7754	0.2494	0.6574	0.034
H30B	0.8274	0.3448	0.6225	0.034
C31	0.6386(5)	0.3769(4)	0.6365(4)	0.0315(14)
H31A	0.6270	0.4416	0.5904	0.038
H31B	0.6333	0.3871	0.6925	0.038
C32	0.5345(5)	0.3295(4)	0.6439(4)	0.0296(14)
H32A	0.4579	0.3636	0.6711	0.036
H32B	0.5526	0.2606	0.6818	0.036
C33	0.8157(5)	0.4302(4)	0.4245(4)	0.0237(13)
C34	0.7743(5)	0.4634(4)	0.3424(4)	0.0311(14)
H34	0.7383	0.4236	0.3290	0.037
C35	0.7862(5)	0.5556(4)	0.2804(4)	0.0365(15)
H35	0.7600	0.5767	0.2252	0.044
C36	0.8370(5)	0.6154(4)	0.3012(4)	0.0331(15)
H36	0.8437	0.6776	0.2603	0.040
C37	0.8779(5)	0.5833(4)	0.3822(4)	0.0290(14)
H37	0.9130	0.6237	0.3956	0.035
C38	0.8674(5)	0.4916(4)	0.4438(4)	0.0265(13)
H38	0.8950	0.4708	0.4984	0.032
C11	1.15611(13)	0.09193(10)	-0.25382(10)	0.0341(4)
O1A	1.2860(3)	0.0631(7)	-0.2794(7)	0.030(3)
O2A	1.1009(8)	0.0126(6)	-0.2362(9)	0.048(4)
O3A	1.1352(9)	0.1173(9)	-0.1751(5)	0.061(5)
O4A	1.1042(11)	0.1748(6)	-0.3229(5)	0.071(5)
O1B	1.2790(7)	0.0805(12)	-0.2996(11)	0.060(5)
O2B	1.1267(10)	-0.0010(4)	-0.2010(9)	0.036(4)
O3B	1.1437(12)	0.1420(12)	-0.1923(10)	0.056(4)
O4B	1.0738(16)	0.1586(12)	-0.3140(10)	0.089(6)
C12	0.23521(12)	0.41277(10)	0.34582(9)	0.0254(3)
O5	0.1860(4)	0.5184(3)	0.3229(3)	0.0381(10)
O6	0.3638(3)	0.3896(3)	0.3553(3)	0.0392(11)
O7	0.1681(4)	0.3636(3)	0.4294(3)	0.0412(11)
O8	0.2244(4)	0.3800(3)	0.2768(3)	0.0531(13)
C13	0.48054(13)	0.32327(10)	-0.10264(9)	0.0300(3)
O9A	0.5806(4)	0.3482(4)	-0.0855(4)	0.050(2)
O10A	0.5269(7)	0.2440(4)	-0.1378(5)	0.051(5)
O11A	0.4016(6)	0.2931(5)	-0.0210(3)	0.063(3)
O12A	0.4167(6)	0.4067(4)	-0.1650(4)	0.058(2)
O9B	0.5385(13)	0.3228(10)	-0.0355(8)	0.077(7)
O10B	0.5403(12)	0.2400(6)	-0.1302(9)	0.049(10)

O11B	0.3543(5)	0.3231(10)	-0.0697(10)	0.067(6)
O12B	0.4870(13)	0.4116(6)	-0.1770(6)	0.054(5)
C14	0.72165(12)	0.03347(9)	0.67904(8)	0.0260(3)
O13A	0.7900(7)	0.0718(8)	0.5941(4)	0.044(3)
O14A	0.7487(10)	-0.0710(2)	0.7063(6)	0.034(3)
O15A	0.5927(3)	0.0715(6)	0.6714(6)	0.027(3)
O16A	0.7481(14)	0.0654(5)	0.7418(6)	0.053(4)
O13B	0.7716(10)	0.0536(7)	0.5870(3)	0.033(3)
O14B	0.7247(11)	-0.0697(3)	0.7185(6)	0.026(3)
O15B	0.5996(6)	0.0890(8)	0.6888(7)	0.054(4)
O16B	0.7968(14)	0.0575(7)	0.7213(8)	0.051(4)

• Distàncies d'enllaç (Å)

Ni1 - N1	1.906(4)	C15 - C16	1.389(8)
Ni1 - S1	2.1551(14)	C15 - H15	0.9300
Ni1 - S2	2.1566(14)	C16 - C17	1.377(10)
Ni1 - P1	2.1653(16)	C16 - H16	0.9300
S1 - C13	1.815(5)	C17 - C18	1.370(10)
S1 - C1	1.816(6)	C17 - H17	0.9300
S2 - C8	1.810(6)	C18 - C19	1.384(9)
S2 - C7	1.817(6)	C18 - H18	0.9300
P1 - C14	1.808(6)	C19 - H19	0.9300
P1 - C10	1.811(6)	Ni2 - N2	1.916(4)
P1 - C11	1.822(5)	Ni2 - S3	2.1548(15)
N1 - C6	1.356(6)	Ni2 - S4	2.1633(15)
N1 - C2	1.358(7)	Ni2 - P2	2.1693(15)
C1 - C2	1.496(7)	S3 - C20	1.813(5)
C1 - H1A	0.9700	S3 - C32	1.826(5)
C1 - H1B	0.9700	S4 - C27	1.812(5)
C2 - C3	1.378(8)	S4 - C26	1.813(5)
C3 - C4	1.380(8)	P2 - C29	1.805(6)
C3 - H3	0.9300	P2 - C33	1.814(5)
C4 - C5	1.372(9)	P2 - C30	1.815(5)
C4 - H4	0.9300	N2 - C21	1.353(6)
C5 - C6	1.379(8)	N2 - C25	1.356(7)
C5 - H5	0.9300	C20 - C21	1.502(7)
C6 - C7	1.497(8)	C20 - H20A	0.9700
C7 - H7A	0.9700	C20 - H20B	0.9700
C7 - H7B	0.9700	C21 - C22	1.385(7)
C8 - C9	1.526(8)	C22 - C23	1.366(8)
C8 - H8A	0.9700	C22 - H22	0.9300
C8 - H8B	0.9700	C23 - C24	1.389(8)
C9 - C10	1.527(8)	C23 - H23	0.9300
C9 - H9A	0.9700	C24 - C25	1.383(7)
C9 - H9B	0.9700	C24 - H24	0.9300
C10 - H10A	0.9700	C25 - C26	1.492(7)
C10 - H10B	0.9700	C26 - H26A	0.9700
C11 - C12	1.520(8)	C26 - H26B	0.9700
C11 - H11A	0.9700	C27 - C28	1.520(8)
C11 - H11B	0.9700	C27 - H27A	0.9700
C12 - C13	1.534(8)	C27 - H27B	0.9700
C12 - H12A	0.9700	C28 - C29	1.529(8)
C12 - H12B	0.9700	C28 - H28A	0.9700
C13 - H13A	0.9700	C28 - H28B	0.9700
C13 - H13B	0.9700	C29 - H29A	0.9700
C14 - C15	1.386(8)	C29 - H29B	0.9700
C14 - C19	1.391(8)	C30 - C31	1.520(8)

C30 - H30A	0.9700	C11 - O2B	1.422(4)
C30 - H30B	0.9700	C11 - O1A	1.424(3)
C31 - C32	1.521(7)	C11 - O3B	1.424(4)
C31 - H31A	0.9700	C12 - O8	1.433(4)
C31 - H31B	0.9700	C12 - O7	1.437(4)
C32 - H32A	0.9700	C12 - O5	1.440(4)
C32 - H32B	0.9700	C12 - O6	1.443(4)
C33 - C38	1.389(7)	C13 - O12A	1.409(3)
C33 - C34	1.392(8)	C13 - O10B	1.410(4)
C34 - C35	1.390(8)	C13 - O9B	1.412(4)
C34 - H34	0.9300	C13 - O11A	1.416(3)
C35 - C36	1.377(8)	C13 - O11B	1.416(4)
C35 - H35	0.9300	C13 - O10A	1.416(3)
C36 - C37	1.376(8)	C13 - O9A	1.423(3)
C36 - H36	0.9300	C13 - O12B	1.424(4)
C37 - C38	1.380(8)	C14 - O15B	1.403(3)
C37 - H37	0.9300	C14 - O14A	1.408(3)
C38 - H38	0.9300	C14 - O16A	1.409(3)
C11 - O4A	1.411(3)	C14 - O13A	1.417(3)
C11 - O2A	1.413(3)	C14 - O16B	1.419(3)
C11 - O4B	1.413(4)	C14 - O14B	1.423(3)
C11 - O1B	1.419(4)	C14 - O13B	1.423(3)
C11 - O3A	1.422(3)	C14 - O15A	1.434(3)

• Angles d'enllaç (°)

N1 - Ni1 - S1	87.78(13)	C5 - C4 - C3	120.0(6)
N1 - Ni1 - S2	87.53(13)	C5 - C4 - H4	120.0
S1 - Ni1 - S2	158.68(6)	C3 - C4 - H4	120.0
N1 - Ni1 - P1	175.54(14)	C4 - C5 - C6	119.0(6)
S1 - Ni1 - P1	93.12(6)	C4 - C5 - H5	120.5
S2 - Ni1 - P1	93.16(6)	C6 - C5 - H5	120.5
C13 - S1 - C1	101.9(3)	N1 - C6 - C5	121.7(5)
C13 - S1 - Ni1	111.20(19)	N1 - C6 - C7	115.5(5)
C1 - S1 - Ni1	97.90(18)	C5 - C6 - C7	122.8(5)
C8 - S2 - C7	102.9(3)	C6 - C7 - S2	109.1(4)
C8 - S2 - Ni1	112.5(2)	C6 - C7 - H7A	109.9
C7 - S2 - Ni1	98.04(19)	S2 - C7 - H7A	109.9
C14 - P1 - C10	107.6(3)	C6 - C7 - H7B	109.9
C14 - P1 - C11	105.4(3)	S2 - C7 - H7B	109.9
C10 - P1 - C11	102.6(3)	H7A - C7 - H7B	108.3
C14 - P1 - Ni1	113.7(2)	C9 - C8 - S2	110.0(4)
C10 - P1 - Ni1	113.2(2)	C9 - C8 - H8A	109.7
C11 - P1 - Ni1	113.44(19)	S2 - C8 - H8A	109.7
C6 - N1 - C2	118.6(5)	C9 - C8 - H8B	109.7
C6 - N1 - Ni1	120.9(4)	S2 - C8 - H8B	109.7
C2 - N1 - Ni1	120.3(3)	H8A - C8 - H8B	108.2
C2 - C1 - S1	109.0(4)	C8 - C9 - C10	112.6(5)
C2 - C1 - H1A	109.9	C8 - C9 - H9A	109.1
S1 - C1 - H1A	109.9	C10 - C9 - H9A	109.1
C2 - C1 - H1B	109.9	C8 - C9 - H9B	109.1
S1 - C1 - H1B	109.9	C10 - C9 - H9B	109.1
H1A - C1 - H1B	108.3	H9A - C9 - H9B	107.8
N1 - C2 - C3	121.5(5)	C9 - C10 - P1	116.8(4)
N1 - C2 - C1	115.8(5)	C9 - C10 - H10A	108.1
C3 - C2 - C1	122.6(5)	P1 - C10 - H10A	108.1
C2 - C3 - C4	119.0(6)	C9 - C10 - H10B	108.1
C2 - C3 - H3	120.5	P1 - C10 - H10B	108.1
C4 - C3 - H3	120.5	H10A - C10 - H10B	107.3

C12	-	C11	-	P1	115.1(4)	C21	-	C20	-	H20B	109.6
C12	-	C11	-	H11A	108.5	S3	-	C20	-	H20B	109.6
P1	-	C11	-	H11A	108.5	H20A	-	C20	-	H20B	108.1
C12	-	C11	-	H11B	108.5	N2	-	C21	-	C22	121.4(5)
P1	-	C11	-	H11B	108.5	N2	-	C21	-	C20	116.5(4)
H11A	-	C11	-	H11B	107.5	C22	-	C21	-	C20	122.1(5)
C11	-	C12	-	C13	113.5(5)	C23	-	C22	-	C21	119.2(5)
C11	-	C12	-	H12A	108.9	C23	-	C22	-	H22	120.4
C13	-	C12	-	H12A	108.9	C21	-	C22	-	H22	120.4
C11	-	C12	-	H12B	108.9	C22	-	C23	-	C24	120.2(5)
C13	-	C12	-	H12B	108.9	C22	-	C23	-	H23	119.9
H12A	-	C12	-	H12B	107.7	C24	-	C23	-	H23	119.9
C12	-	C13	-	S1	110.2(4)	C25	-	C24	-	C23	118.5(5)
C12	-	C13	-	H13A	109.6	C25	-	C24	-	H24	120.8
S1	-	C13	-	H13A	109.6	C23	-	C24	-	H24	120.8
C12	-	C13	-	H13B	109.6	N2	-	C25	-	C24	121.6(5)
S1	-	C13	-	H13B	109.6	N2	-	C25	-	C26	115.9(5)
H13A	-	C13	-	H13B	108.1	C24	-	C25	-	C26	122.5(5)
C15	-	C14	-	C19	119.1(5)	C25	-	C26	-	S4	109.5(4)
C15	-	C14	-	P1	119.6(4)	C25	-	C26	-	H26A	109.8
C19	-	C14	-	P1	121.3(5)	S4	-	C26	-	H26A	109.8
C14	-	C15	-	C16	120.0(6)	C25	-	C26	-	H26B	109.8
C14	-	C15	-	H15	120.0	S4	-	C26	-	H26B	109.8
C16	-	C15	-	H15	120.0	H26A	-	C26	-	H26B	108.2
C17	-	C16	-	C15	120.7(7)	C28	-	C27	-	S4	110.7(4)
C17	-	C16	-	H16	119.6	C28	-	C27	-	H27A	109.5
C15	-	C16	-	H16	119.6	S4	-	C27	-	H27A	109.5
C18	-	C17	-	C16	119.1(6)	C28	-	C27	-	H27B	109.5
C18	-	C17	-	H17	120.4	S4	-	C27	-	H27B	109.5
C16	-	C17	-	H17	120.4	H27A	-	C27	-	H27B	108.1
C17	-	C18	-	C19	121.2(7)	C27	-	C28	-	C29	114.4(5)
C17	-	C18	-	H18	119.4	C27	-	C28	-	H28A	108.7
C19	-	C18	-	H18	119.4	C29	-	C28	-	H28A	108.7
C18	-	C19	-	C14	119.8(6)	C27	-	C28	-	H28B	108.7
C18	-	C19	-	H19	120.1	C29	-	C28	-	H28B	108.7
C14	-	C19	-	H19	120.1	H28A	-	C28	-	H28B	107.6
N2	-	Ni2	-	S3	87.85(13)	C28	-	C29	-	P2	115.3(4)
N2	-	Ni2	-	S4	87.47(13)	C28	-	C29	-	H29A	108.4
S3	-	Ni2	-	S4	157.77(6)	P2	-	C29	-	H29A	108.4
N2	-	Ni2	-	P2	173.68(13)	C28	-	C29	-	H29B	108.4
S3	-	Ni2	-	P2	92.99(6)	P2	-	C29	-	H29B	108.4
S4	-	Ni2	-	P2	94.04(6)	H29A	-	C29	-	H29B	107.5
C20	-	S3	-	C32	102.3(3)	C31	-	C30	-	P2	115.4(4)
C20	-	S3	-	Ni2	98.77(18)	C31	-	C30	-	H30A	108.4
C32	-	S3	-	Ni2	112.3(2)	P2	-	C30	-	H30A	108.4
C27	-	S4	-	C26	102.2(3)	C31	-	C30	-	H30B	108.4
C27	-	S4	-	Ni2	112.5(2)	P2	-	C30	-	H30B	108.4
C26	-	S4	-	Ni2	97.40(18)	H30A	-	C30	-	H30B	107.5
C29	-	P2	-	C33	106.7(2)	C30	-	C31	-	C32	114.1(5)
C29	-	P2	-	C30	103.0(3)	C30	-	C31	-	H31A	108.7
C33	-	P2	-	C30	107.8(3)	C32	-	C31	-	H31A	108.7
C29	-	P2	-	Ni2	113.50(19)	C30	-	C31	-	H31B	108.7
C33	-	P2	-	Ni2	112.63(19)	C32	-	C31	-	H31B	108.7
C30	-	P2	-	Ni2	112.58(18)	H31A	-	C31	-	H31B	107.6
C21	-	N2	-	C25	119.1(4)	C31	-	C32	-	S3	110.1(4)
C21	-	N2	-	Ni2	120.7(4)	C31	-	C32	-	H32A	109.6
C25	-	N2	-	Ni2	120.2(3)	S3	-	C32	-	H32A	109.6
C21	-	C20	-	S3	110.2(3)	C31	-	C32	-	H32B	109.6
C21	-	C20	-	H20A	109.6	S3	-	C32	-	H32B	109.6
S3	-	C20	-	H20A	109.6	H32A	-	C32	-	H32B	108.2

C38 - C33 - C34	118.7(5)	O10B - Cl3 - O9B	110.2(4)
C38 - C33 - P2	121.3(4)	O12A - Cl3 - O11A	110.9(3)
C34 - C33 - P2	120.1(4)	O10B - Cl3 - O11A	108.8(7)
C35 - C34 - C33	120.6(6)	O9B - Cl3 - O11A	73.6(6)
C35 - C34 - H34	119.7	O12A - Cl3 - O11B	75.9(5)
C33 - C34 - H34	119.7	O10B - Cl3 - O11B	110.3(4)
C36 - C35 - C34	119.7(6)	O9B - Cl3 - O11B	109.6(4)
C36 - C35 - H35	120.2	O11A - Cl3 - O11B	39.7(5)
C34 - C35 - H35	120.2	O12A - Cl3 - O10A	109.5(3)
C37 - C36 - C35	120.1(5)	O10B - Cl3 - O10A	8.1(8)
C37 - C36 - H36	120.0	O9B - Cl3 - O10A	118.3(7)
C35 - C36 - H36	120.0	O11A - Cl3 - O10A	109.4(3)
C36 - C37 - C38	120.5(5)	O11B - Cl3 - O10A	105.3(7)
C36 - C37 - H37	119.7	O12A - Cl3 - O9A	109.2(3)
C38 - C37 - H37	119.7	O10B - Cl3 - O9A	102.5(7)
C37 - C38 - C33	120.4(5)	O9B - Cl3 - O9A	35.0(6)
C37 - C38 - H38	119.8	O11A - Cl3 - O9A	108.4(3)
C33 - C38 - H38	119.8	O11B - Cl3 - O9A	140.1(6)
O4A - Cl1 - O2A	109.6(3)	O10A - Cl3 - O9A	109.5(3)
O4A - Cl1 - O4B	18.3(9)	O12A - Cl3 - O12B	32.9(5)
O2A - Cl1 - O4B	92.4(8)	O10B - Cl3 - O12B	109.4(4)
O4A - Cl1 - O1B	96.0(8)	O9B - Cl3 - O12B	109.1(4)
O2A - Cl1 - O1B	114.9(8)	O11A - Cl3 - O12B	137.6(6)
O4B - Cl1 - O1B	109.8(9)	O11B - Cl3 - O12B	108.2(4)
O4A - Cl1 - O3A	109.7(4)	O10A - Cl3 - O12B	105.9(7)
O2A - Cl1 - O3A	109.4(3)	O9A - Cl3 - O12B	80.5(5)
O4B - Cl1 - O3A	111.5(9)	O15B - Cl4 - O14A	121.1(5)
O1B - Cl1 - O3A	116.4(8)	O15B - Cl4 - O16A	89.3(5)
O4A - Cl1 - O2B	134.5(5)	O14A - Cl4 - O16A	110.9(3)
O2A - Cl1 - O2B	26.4(4)	O15B - Cl4 - O13A	113.3(5)
O4B - Cl1 - O2B	116.5(9)	O14A - Cl4 - O13A	110.1(3)
O1B - Cl1 - O2B	112.1(7)	O16A - Cl4 - O13A	110.1(3)
O3A - Cl1 - O2B	89.5(5)	O15B - Cl4 - O16B	110.5(3)
O4A - Cl1 - O1A	109.8(3)	O14A - Cl4 - O16B	106.3(5)
O2A - Cl1 - O1A	110.1(3)	O16A - Cl4 - O16B	23.7(4)
O4B - Cl1 - O1A	123.6(9)	O13A - Cl4 - O16B	91.3(5)
O1B - Cl1 - O1A	13.9(8)	O15B - Cl4 - O14B	109.9(3)
O3A - Cl1 - O1A	108.3(3)	O14A - Cl4 - O14B	12.1(5)
O2B - Cl1 - O1A	101.8(5)	O16A - Cl4 - O14B	108.2(5)
O4A - Cl1 - O3B	97.6(8)	O13A - Cl4 - O14B	121.3(5)
O2A - Cl1 - O3B	124.4(7)	O16B - Cl4 - O14B	108.7(3)
O4B - Cl1 - O3B	103.3(9)	O15B - Cl4 - O13B	110.4(3)
O1B - Cl1 - O3B	109.1(8)	O14A - Cl4 - O13B	99.0(5)
O3A - Cl1 - O3B	15.9(7)	O16A - Cl4 - O13B	128.3(5)
O2B - Cl1 - O3B	105.4(7)	O13A - Cl4 - O13B	18.2(5)
O1A - Cl1 - O3B	104.4(7)	O16B - Cl4 - O13B	108.6(3)
O8 - Cl2 - O7	110.3(3)	O14B - Cl4 - O13B	108.7(3)
O8 - Cl2 - O5	109.7(3)	O15B - Cl4 - O15A	19.6(5)
O7 - Cl2 - O5	109.1(3)	O14A - Cl4 - O15A	109.0(3)
O8 - Cl2 - O6	109.3(3)	O16A - Cl4 - O15A	108.6(3)
O7 - Cl2 - O6	108.9(2)	O13A - Cl4 - O15A	108.0(3)
O5 - Cl2 - O6	109.5(2)	O16B - Cl4 - O15A	130.1(5)
O12A - Cl3 - O10B	116.5(7)	O14B - Cl4 - O15A	99.7(5)
O12A - Cl3 - O9B	127.3(6)	O13B - Cl4 - O15A	99.5(5)

• Angles de torsió (°)

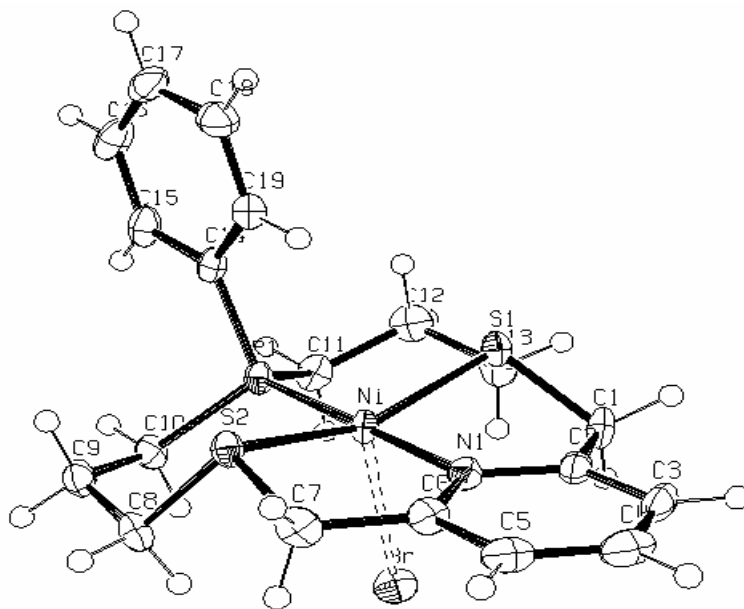
N1 - Ni1 - S1 - C13	126.0(2)	S2 - C8 - C9 - C10	73.4(6)
S2 - Ni1 - S1 - C13	-156.5(2)	C8 - C9 - C10 - P1	-67.9(6)
P1 - Ni1 - S1 - C13	-49.6(2)	C14 - P1 - C10 - C9	-72.4(5)
N1 - Ni1 - S1 - C1	20.0(2)	C11 - P1 - C10 - C9	176.8(5)
S2 - Ni1 - S1 - C1	97.4(3)	Ni1 - P1 - C10 - C9	54.1(5)
P1 - Ni1 - S1 - C1	-155.6(2)	C14 - P1 - C11 - C12	70.0(5)
N1 - Ni1 - S2 - C8	-127.2(3)	C10 - P1 - C11 - C12	-177.4(4)
S1 - Ni1 - S2 - C8	155.3(3)	Ni1 - P1 - C11 - C12	-54.9(5)
P1 - Ni1 - S2 - C8	48.4(2)	P1 - C11 - C12 - C13	67.6(6)
N1 - Ni1 - S2 - C7	-19.6(2)	C11 - C12 - C13 - S1	-74.2(5)
S1 - Ni1 - S2 - C7	-97.0(3)	C1 - S1 - C13 - C12	172.2(4)
P1 - Ni1 - S2 - C7	156.0(2)	Ni1 - S1 - C13 - C12	68.7(4)
N1 - Ni1 - P1 - C14	-179(62)	C10 - P1 - C14 - C15	135.4(4)
S1 - Ni1 - P1 - C14	-77.2(2)	C11 - P1 - C14 - C15	-115.7(5)
S2 - Ni1 - P1 - C14	82.4(2)	Ni1 - P1 - C14 - C15	9.1(5)
N1 - Ni1 - P1 - C10	58.0(18)	C10 - P1 - C14 - C19	-47.1(5)
S1 - Ni1 - P1 - C10	159.5(2)	C11 - P1 - C14 - C19	61.9(5)
S2 - Ni1 - P1 - C10	-40.9(2)	Ni1 - P1 - C14 - C19	-173.3(4)
N1 - Ni1 - P1 - C11	-58.4(18)	C19 - C14 - C15 - C16	-2.1(8)
S1 - Ni1 - P1 - C11	43.1(2)	P1 - C14 - C15 - C16	175.5(4)
S2 - Ni1 - P1 - C11	-157.3(2)	C14 - C15 - C16 - C17	0.9(9)
S1 - Ni1 - N1 - C6	167.1(4)	C15 - C16 - C17 - C18	0.8(10)
S2 - Ni1 - N1 - C6	7.9(4)	C16 - C17 - C18 - C19	-1.4(10)
P1 - Ni1 - N1 - C6	-91.2(18)	C17 - C18 - C19 - C14	0.2(10)
S1 - Ni1 - N1 - C2	-8.2(4)	C15 - C14 - C19 - C18	1.5(9)
S2 - Ni1 - N1 - C2	-167.4(4)	P1 - C14 - C19 - C18	-176.0(5)
P1 - Ni1 - N1 - C2	93.5(18)	N2 - Ni2 - S3 - C20	17.4(2)
C13 - S1 - C1 - C2	-143.9(4)	S4 - Ni2 - S3 - C20	95.4(2)
Ni1 - S1 - C1 - C2	-30.2(4)	P2 - Ni2 - S3 - C20	-156.28(19)
C6 - N1 - C2 - C3	-4.0(8)	N2 - Ni2 - S3 - C32	124.7(2)
Ni1 - N1 - C2 - C3	171.5(4)	S4 - Ni2 - S3 - C32	-157.3(2)
C6 - N1 - C2 - C1	172.8(5)	P2 - Ni2 - S3 - C32	-49.0(2)
Ni1 - N1 - C2 - C1	-11.8(7)	N2 - Ni2 - S4 - C27	-127.8(2)
S1 - C1 - C2 - N1	29.3(6)	S3 - Ni2 - S4 - C27	154.2(2)
S1 - C1 - C2 - C3	-153.9(5)	P2 - Ni2 - S4 - C27	46.1(2)
N1 - C2 - C3 - C4	1.0(9)	N2 - Ni2 - S4 - C26	-21.2(2)
C1 - C2 - C3 - C4	-175.6(6)	S3 - Ni2 - S4 - C26	-99.3(2)
C2 - C3 - C4 - C5	1.7(10)	P2 - Ni2 - S4 - C26	152.6(2)
C3 - C4 - C5 - C6	-1.2(10)	N2 - Ni2 - P2 - C29	62.8(13)
C2 - N1 - C6 - C5	4.5(8)	S3 - Ni2 - P2 - C29	160.3(2)
Ni1 - N1 - C6 - C5	-170.9(4)	S4 - Ni2 - P2 - C29	-40.8(2)
C2 - N1 - C6 - C7	-172.9(5)	N2 - Ni2 - P2 - C33	-175.9(12)
Ni1 - N1 - C6 - C7	11.7(6)	S3 - Ni2 - P2 - C33	-78.4(2)
C4 - C5 - C6 - N1	-1.9(9)	S4 - Ni2 - P2 - C33	80.5(2)
C4 - C5 - C6 - C7	175.2(6)	N2 - Ni2 - P2 - C30	-53.8(13)
N1 - C6 - C7 - S2	-28.9(6)	S3 - Ni2 - P2 - C30	43.8(2)
C5 - C6 - C7 - S2	153.8(5)	S4 - Ni2 - P2 - C30	-157.4(2)
C8 - S2 - C7 - C6	145.2(4)	S3 - Ni2 - N2 - C21	-9.3(4)
Ni1 - S2 - C7 - C6	29.8(4)	S4 - Ni2 - N2 - C21	-167.6(4)
C7 - S2 - C8 - C9	-172.9(4)	P2 - Ni2 - N2 - C21	88.5(13)
Ni1 - S2 - C8 - C9	-68.3(4)	S3 - Ni2 - N2 - C25	168.7(4)

S4 - Ni2 - N2 - C25	10.4(4)	S4 - C27 - C28 - C29	73.2(5)
P2 - Ni2 - N2 - C25	-93.5(13)	C27 - C28 - C29 - P2	-68.8(6)
C32 - S3 - C20 - C21	-140.0(4)	C33 - P2 - C29 - C28	-70.3(5)
Ni2 - S3 - C20 - C21	-24.7(4)	C30 - P2 - C29 - C28	176.3(4)
C25 - N2 - C21 - C22	-3.5(7)	Ni2 - P2 - C29 - C28	54.3(4)
Ni2 - N2 - C21 - C22	174.5(4)	C29 - P2 - C30 - C31	-179.4(4)
C25 - N2 - C21 - C20	175.7(4)	C33 - P2 - C30 - C31	68.0(4)
Ni2 - N2 - C21 - C20	-6.3(6)	Ni2 - P2 - C30 - C31	-56.8(4)
S3 - C20 - C21 - N2	22.0(6)	P2 - C30 - C31 - C32	69.1(6)
S3 - C20 - C21 - C22	-158.8(4)	C30 - C31 - C32 - S3	-72.4(6)
N2 - C21 - C22 - C23	0.1(8)	C20 - S3 - C32 - C31	171.4(4)
C20 - C21 - C22 - C23	-179.1(5)	Ni2 - S3 - C32 - C31	66.4(4)
C21 - C22 - C23 - C24	2.2(8)	C29 - P2 - C33 - C38	-71.9(5)
C22 - C23 - C24 - C25	-1.1(8)	C30 - P2 - C33 - C38	38.2(5)
C21 - N2 - C25 - C24	4.7(7)	Ni2 - P2 - C33 - C38	162.9(4)
Ni2 - N2 - C25 - C24	-173.3(4)	C29 - P2 - C33 - C34	106.6(5)
C21 - N2 - C25 - C26	-172.5(5)	C30 - P2 - C33 - C34	-143.3(4)
Ni2 - N2 - C25 - C26	9.5(6)	Ni2 - P2 - C33 - C34	-18.5(5)
C23 - C24 - C25 - N2	-2.5(8)	C38 - C33 - C34 - C35	1.0(8)
C23 - C24 - C25 - C26	174.6(5)	P2 - C33 - C34 - C35	-177.6(4)
N2 - C25 - C26 - S4	-28.7(6)	C33 - C34 - C35 - C36	-1.4(9)
C24 - C25 - C26 - S4	154.1(4)	C34 - C35 - C36 - C37	1.2(9)
C27 - S4 - C26 - C25	146.1(4)	C35 - C36 - C37 - C38	-0.7(8)
Ni2 - S4 - C26 - C25	31.0(4)	C36 - C37 - C38 - C33	0.3(8)
C26 - S4 - C27 - C28	-168.4(4)	C34 - C33 - C38 - C37	-0.5(8)
Ni2 - S4 - C27 - C28	-65.0(4)	P2 - C33 - C38 - C37	178.1(4)

3.2 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Paràmetres cristal·logràfics

estequiometria	$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]\text{ClO}_4 \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
fòrmula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{BrCl}_4\text{NNiO}_5\text{PS}_2$
pes molecular, g/mol	736.94
T(K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	triclinic
grup espacial	P -1
a, Å	8.00360(10)
b, Å	9.7852(2)
c, Å	19.3919(4)
a, °	75.7750(10)
b, °	79.9740(10)
γ , °	73.5200(10)
V, Å ³	1402.74(4)
ρ_{calc} , g/cm ³	1.745
Z	2
R_1 (I>2sigma(I))	0.0343
wR ₂ (I>2sigma(I))	0.0763



- Coordenades fraccionàries i desplaçaments isotròpics per [Ni(PyNPS2)Br]ClO₄·CHCl₃·H₂O

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ni	0.13109(5)	0.32712(4)	0.31727(2)	0.01664(11)
Br	-0.14068(4)	0.44462(3)	0.412634(19)	0.02812(11)
S1	-0.02125(10)	0.31546(8)	0.23756(5)	0.02180(19)
S2	0.37271(10)	0.27686(8)	0.36502(4)	0.02015(19)
P1	0.16567(10)	0.53929(8)	0.26324(5)	0.01861(19)
Cl1	0.48553(11)	-0.04266(8)	0.23178(5)	0.0276(2)
Cl2	0.06114(16)	0.32055(10)	0.04280(6)	0.0551(3)
Cl3	-0.05170(14)	0.06503(10)	0.12120(6)	0.0485(3)
Cl4	0.25216(16)	0.03959(13)	0.01530(8)	0.0665(4)
O1	0.2990(3)	-0.0024(3)	0.22966(17)	0.0534(8)
O2	0.5376(3)	-0.1943(2)	0.26288(16)	0.0453(8)
O3	0.5278(4)	0.0363(3)	0.27642(18)	0.0576(9)
O4	0.5716(5)	-0.0147(4)	0.16177(18)	0.0708(10)
O5	-0.3719(4)	0.7862(3)	0.41357(17)	0.0373(7)
H5A	-0.320(5)	0.707(5)	0.416(2)	0.034(12)
H5B	-0.406(6)	0.810(5)	0.372(3)	0.068(17)
N1	0.1028(3)	0.1384(3)	0.36576(14)	0.0189(6)
C1	-0.1454(4)	0.1980(4)	0.2986(2)	0.0283(8)
H1A	-0.2466	0.2571	0.3246	0.034
H1B	-0.1905	0.1451	0.2715	0.034
C2	-0.0280(4)	0.0914(3)	0.35073(18)	0.0220(7)
C3	-0.0538(5)	-0.0441(3)	0.3843(2)	0.0299(8)
H3	-0.1455	-0.0763	0.3733	0.036
C4	0.0565(5)	-0.1320(4)	0.4342(2)	0.0339(9)
H4	0.0402	-0.2252	0.4581	0.041
C5	0.1897(5)	-0.0848(3)	0.44951(19)	0.0288(8)
H5	0.2670	-0.1451	0.4832	0.035
C6	0.2090(4)	0.0530(3)	0.41453(18)	0.0226(7)
C7	0.3443(4)	0.1155(3)	0.43190(19)	0.0265(8)
H7A	0.4577	0.0410	0.4342	0.032
H7B	0.3077	0.1415	0.4795	0.032
C8	0.3498(4)	0.4118(3)	0.41821(19)	0.0250(8)
H8A	0.2335	0.4267	0.4469	0.030
H8B	0.4411	0.3776	0.4514	0.030
C9	0.3690(4)	0.5548(3)	0.36756(19)	0.0266(8)
H9A	0.4768	0.5342	0.3340	0.032
H9B	0.3840	0.6208	0.3961	0.032
C10	0.2139(4)	0.6338(3)	0.32402(18)	0.0228(7)
H10A	0.2358	0.7273	0.2957	0.027
H10B	0.1077	0.6574	0.3581	0.027
C11	-0.0274(4)	0.6663(3)	0.22609(19)	0.0256(8)
H11A	-0.1162	0.6933	0.2661	0.031
H11B	0.0055	0.7560	0.1983	0.031
C12	-0.1112(3)	0.6087(3)	0.17759(14)	0.0296(8)
H12A	-0.2041	0.6892	0.1547	0.036
H12B	-0.0211	0.5756	0.1391	0.036
C13	-0.1902(3)	0.4835(3)	0.21780(14)	0.0291(8)
H13A	-0.2721	0.4704	0.1885	0.035
H13B	-0.2578	0.5071	0.2631	0.035

C14	0.3351(4)	0.5303(3)	0.18804(18)	0.0218(7)
C15	0.3816(4)	0.6554(4)	0.1473(2)	0.0276(8)
H15	0.3289	0.7467	0.1606	0.033
C16	0.5042(4)	0.6471(4)	0.0877(2)	0.0326(9)
H16	0.5351	0.7328	0.0600	0.039
C17	0.5815(4)	0.5152(4)	0.0684(2)	0.0325(9)
H17	0.6660	0.5103	0.0275	0.039
C18	0.5372(4)	0.3891(4)	0.1083(2)	0.0313(8)
H18	0.5902	0.2984	0.0946	0.038
C19	0.4156(4)	0.3967(3)	0.16789(19)	0.0240(8)
H19	0.3860	0.3105	0.1956	0.029
C20	0.1316(5)	0.1335(4)	0.0807(2)	0.0364(9)
H21	0.199(5)	0.131(4)	0.119(2)	0.033(10)

• Distàncies d'enllaç (Å)

Ni - N1	1.912(2)	C5 - H5	0.9500
Ni - P1	2.1542(9)	C6 - C7	1.505(5)
Ni - S2	2.1678(8)	C7 - H7A	0.9900
Ni - S1	2.1703(9)	C7 - H7B	0.9900
Ni - Br	2.7747(5)	C8 - C9	1.530(5)
S1 - C1	1.810(3)	C8 - H8A	0.9900
S1 - C13	1.813(2)	C8 - H8B	0.9900
S2 - C8	1.818(3)	C9 - C10	1.533(4)
S2 - C7	1.822(3)	C9 - H9A	0.9900
P1 - C14	1.811(4)	C9 - H9B	0.9900
P1 - C10	1.814(3)	C10 - H10A	0.9900
P1 - C11	1.819(3)	C10 - H10B	0.9900
Cl1 - O4	1.411(3)	C11 - C12	1.531(4)
Cl1 - O2	1.427(2)	C11 - H11A	0.9900
Cl1 - O3	1.428(3)	C11 - H11B	0.9900
Cl1 - O1	1.437(3)	C12 - C13	1.5196
Cl2 - C20	1.762(4)	C12 - H12A	0.9900
Cl3 - C20	1.765(4)	C12 - H12B	0.9900
C14 - C20	1.740(4)	C13 - H13A	0.9900
O5 - H5A	0.76(4)	C13 - H13B	0.9900
O5 - H5B	0.85(5)	C14 - C15	1.393(4)
N1 - C6	1.343(4)	C14 - C19	1.401(4)
N1 - C2	1.355(4)	C15 - C16	1.383(5)
C1 - C2	1.500(5)	C15 - H15	0.9500
C1 - H1A	0.9900	C16 - C17	1.376(5)
C1 - H1B	0.9900	C16 - H16	0.9500
C2 - C3	1.382(5)	C17 - C18	1.389(5)
C3 - C4	1.384(5)	C17 - H17	0.9500
C3 - H3	0.9500	C18 - C19	1.377(5)
C4 - C5	1.376(5)	C18 - H18	0.9500
C4 - H4	0.9500	C19 - H19	0.9500
C5 - C6	1.391(5)	C20 - H21	0.99(4)

• Angles d'enllaç (°)

N1 - Ni - P1	179.33(8)	N1 - C6 - C5	121.3(3)
N1 - Ni - S2	88.54(8)	N1 - C6 - C7	117.1(3)
P1 - Ni - S2	90.79(3)	C5 - C6 - C7	121.6(3)
N1 - Ni - S1	87.02(8)	C6 - C7 - S2	111.5(2)
P1 - Ni - S1	93.60(3)	C6 - C7 - H7A	109.3
S2 - Ni - S1	152.72(4)	S2 - C7 - H7A	109.3
N1 - Ni - Br	88.14(8)	C6 - C7 - H7B	109.3
P1 - Ni - Br	92.01(3)	S2 - C7 - H7B	109.3
S2 - Ni - Br	107.56(3)	H7A - C7 - H7B	108.0
S1 - Ni - Br	99.18(3)	C9 - C8 - S2	108.6(2)
C1 - S1 - C13	101.38(14)	C9 - C8 - H8A	110.0
C1 - S1 - Ni	95.30(11)	S2 - C8 - H8A	110.0
C13 - S1 - Ni	110.22(9)	C9 - C8 - H8B	110.0
C8 - S2 - C7	103.42(16)	S2 - C8 - H8B	110.0
C8 - S2 - Ni	107.63(10)	H8A - C8 - H8B	108.4
C7 - S2 - Ni	98.55(11)	C8 - C9 - C10	114.5(3)
C14 - P1 - C10	109.68(15)	C8 - C9 - H9A	108.6
C14 - P1 - C11	104.87(15)	C10 - C9 - H9A	108.6
C10 - P1 - C11	102.89(15)	C8 - C9 - H9B	108.6
C14 - P1 - Ni	112.19(10)	C10 - C9 - H9B	108.6
C10 - P1 - Ni	111.64(11)	H9A - C9 - H9B	107.6
C11 - P1 - Ni	114.96(11)	C9 - C10 - P1	117.4(2)
O4 - Cl1 - O2	109.9(2)	C9 - C10 - H10A	107.9
O4 - Cl1 - O3	111.2(2)	P1 - C10 - H10A	107.9
O2 - Cl1 - O3	108.23(17)	C9 - C10 - H10B	107.9
O4 - Cl1 - O1	109.9(2)	P1 - C10 - H10B	107.9
O2 - Cl1 - O1	108.29(17)	H10A - C10 - H10B	107.2
O3 - Cl1 - O1	109.25(18)	C12 - C11 - P1	114.9(2)
H5A - O5 - H5B	103(4)	C12 - C11 - H11A	108.5
C6 - N1 - C2	119.9(3)	P1 - C11 - H11A	108.5
C6 - N1 - Ni	121.1(2)	C12 - C11 - H11B	108.5
C2 - N1 - Ni	119.0(2)	P1 - C11 - H11B	108.5
C2 - C1 - S1	108.9(2)	H11A - C11 - H11B	107.5
C2 - C1 - H1A	109.9	C13 - C12 - C11	112.83(16)
S1 - C1 - H1A	109.9	C13 - C12 - H12A	109.0
C2 - C1 - H1B	109.9	C11 - C12 - H12A	109.0
S1 - C1 - H1B	109.9	C13 - C12 - H12B	109.0
H1A - C1 - H1B	108.3	C11 - C12 - H12B	109.0
N1 - C2 - C3	121.2(3)	H12A - C12 - H12B	107.8
N1 - C2 - C1	115.7(3)	C12 - C13 - S1	111.15(9)
C3 - C2 - C1	123.0(3)	C12 - C13 - H13A	109.4
C2 - C3 - C4	118.7(3)	S1 - C13 - H13A	109.4
C2 - C3 - H3	120.6	C12 - C13 - H13B	109.4
C4 - C3 - H3	120.6	S1 - C13 - H13B	109.4
C5 - C4 - C3	120.3(3)	H13A - C13 - H13B	108.0
C5 - C4 - H4	119.9	C15 - C14 - C19	119.0(3)
C3 - C4 - H4	119.9	C15 - C14 - P1	121.2(3)
C4 - C5 - C6	118.6(3)	C19 - C14 - P1	119.8(2)
C4 - C5 - H5	120.7	C16 - C15 - C14	120.2(3)
C6 - C5 - H5	120.7	C16 - C15 - H15	119.9

C14 - C15 - H15	119.9	C18 - C19 - C14	120.6(3)
C17 - C16 - C15	120.2(3)	C18 - C19 - H19	119.7
C17 - C16 - H16	119.9	C14 - C19 - H19	119.7
C15 - C16 - H16	119.9	C14 - C20 - C12	110.0(2)
C16 - C17 - C18	120.5(3)	C14 - C20 - C13	111.2(2)
C16 - C17 - H17	119.7	C12 - C20 - C13	109.7(2)
C18 - C17 - H17	119.7	C14 - C20 - H21	114(2)
C19 - C18 - C17	119.5(3)	C12 - C20 - H21	104(2)
C19 - C18 - H18	120.3	C13 - C20 - H21	107(2)
C17 - C18 - H18	120.3		

• Angles de torsió (°)

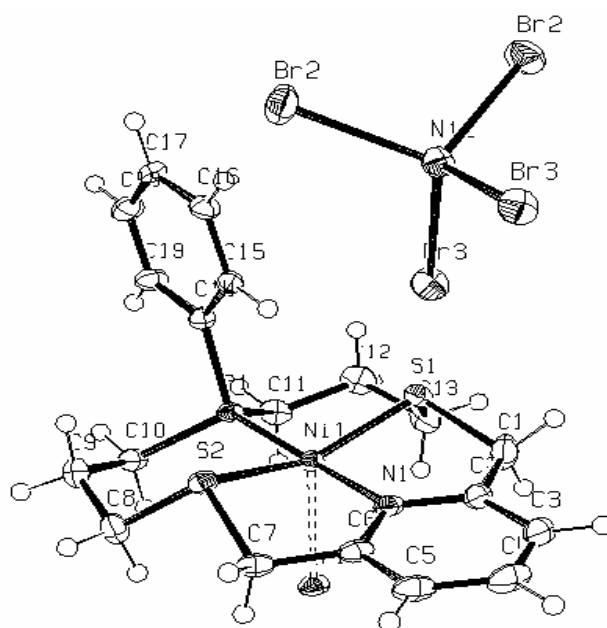
N1 - Ni - S1 - C1	28.46(14)	C13 - S1 - C1 - C2	-148.7(2)
P1 - Ni - S1 - C1	-151.79(12)	Ni - S1 - C1 - C2	-36.8(2)
S2 - Ni - S1 - C1	109.46(13)	C6 - N1 - C2 - C3	-0.6(5)
Br - Ni - S1 - C1	-59.17(12)	Ni - N1 - C2 - C3	179.9(2)
N1 - Ni - S1 - C13	132.67(12)	C6 - N1 - C2 - C1	176.8(3)
P1 - Ni - S1 - C13	-47.59(10)	Ni - N1 - C2 - C1	-2.7(4)
S2 - Ni - S1 - C13	-146.34(11)	S1 - C1 - C2 - N1	29.3(4)
Br - Ni - S1 - C13	45.03(10)	S1 - C1 - C2 - C3	-153.4(3)
N1 - Ni - S2 - C8	-120.38(15)	N1 - C2 - C3 - C4	0.3(5)
P1 - Ni - S2 - C8	59.57(13)	C1 - C2 - C3 - C4	-176.9(3)
S1 - Ni - S2 - C8	158.99(13)	C2 - C3 - C4 - C5	-0.4(5)
Br - Ni - S2 - C8	-32.80(13)	C3 - C4 - C5 - C6	0.9(5)
N1 - Ni - S2 - C7	-13.29(14)	C2 - N1 - C6 - C5	1.1(5)
P1 - Ni - S2 - C7	166.66(12)	Ni - N1 - C6 - C5	-179.5(2)
S1 - Ni - S2 - C7	-93.92(14)	C2 - N1 - C6 - C7	-176.3(3)
Br - Ni - S2 - C7	74.30(12)	Ni - N1 - C6 - C7	3.1(4)
N1 - Ni - P1 - C14	79(8)	C4 - C5 - C6 - N1	-1.2(5)
S2 - Ni - P1 - C14	74.31(11)	C4 - C5 - C6 - C7	176.1(3)
S1 - Ni - P1 - C14	-78.75(11)	N1 - C6 - C7 - S2	-15.5(4)
Br - Ni - P1 - C14	-178.08(11)	C5 - C6 - C7 - S2	167.2(3)
N1 - Ni - P1 - C10	-45(8)	C8 - S2 - C7 - C6	128.6(2)
S2 - Ni - P1 - C10	-49.28(12)	Ni - S2 - C7 - C6	18.1(2)
S1 - Ni - P1 - C10	157.66(12)	C7 - S2 - C8 - C9	-179.3(2)
Br - Ni - P1 - C10	58.33(12)	Ni - S2 - C8 - C9	-75.6(2)
N1 - Ni - P1 - C11	-162(31)	S2 - C8 - C9 - C10	71.3(3)
S2 - Ni - P1 - C11	-165.98(13)	C8 - C9 - C10 - P1	-61.5(4)
S1 - Ni - P1 - C11	40.96(13)	C14 - P1 - C10 - C9	-70.7(3)
Br - Ni - P1 - C11	-58.38(13)	C11 - P1 - C10 - C9	178.1(3)
P1 - Ni - N1 - C6	4(8)	Ni - P1 - C10 - C9	54.3(3)
S2 - Ni - N1 - C6	8.1(2)	C14 - P1 - C11 - C12	71.2(3)
S1 - Ni - N1 - C6	161.2(2)	C10 - P1 - C11 - C12	-174.0(2)
Br - Ni - N1 - C6	-99.5(2)	Ni - P1 - C11 - C12	-52.5(3)
P1 - Ni - N1 - C2	-177(100)	P1 - C11 - C12 - C13	66.5(2)
S2 - Ni - N1 - C2	-172.4(2)	C11 - C12 - C13 - S1	-76.11(17)
S1 - Ni - N1 - C2	-19.4(2)	C1 - S1 - C13 - C12	169.57(12)
Br - Ni - N1 - C2	79.9(2)	Ni - S1 - C13 - C12	69.52(7)

C10 - P1 - C14 - C15	-53.3(3)	P1 - C14 - C15 - C16	-176.3(2)
C11 - P1 - C14 - C15	56.6(3)	C14 - C15 - C16 - C17	-0.3(5)
Ni - P1 - C14 - C15	-178.0(2)	C15 - C16 - C17 - C18	0.2(5)
C10 - P1 - C14 - C19	129.9(2)	C16 - C17 - C18 - C19	-0.5(5)
C11 - P1 - C14 - C19	-120.2(3)	C17 - C18 - C19 - C14	0.8(5)
Ni - P1 - C14 - C19	5.2(3)	C15 - C14 - C19 - C18	-0.8(5)
C19 - C14 - C15 - C16	0.5(5)	P1 - C14 - C19 - C18	176.1(2)

3.3 Estructura cristal·lina del complex $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$

- Paràmetres cristal·logràfics

estequiometria	$[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$
fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Br}_6\text{N}_2\text{Ni}_3\text{P}_2\text{S}_4$
pes molecular, g/mol	1378.47
T(K)	173(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	monoclinic
grup espacial	C 2/c
a, Å	23.8031(5)
b, Å	10.9951(3)
c, Å	19.3851(5)
a, °	90.00
b, °	112.1840(10)
γ , °	90.00
V, Å ³	4697.9(2)
ρ_{calc} , g/cm ³	1.949
Z	4
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0.0315
$wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0512



- Coordenades fraccionàries i desplaçaments isotròpics per $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Br1	0.716817(17)	0.20363(3)	0.639261(19)	0.02197(10)
Br2	0.552720(19)	-0.40728(4)	0.19533(2)	0.03557(12)
Br3	0.570476(17)	-0.14114(4)	0.34211(2)	0.02779(10)
Ni1	0.651554(19)	0.02858(4)	0.54871(2)	0.01435(11)
Ni2	0.5000	-0.27589(6)	0.2500	0.02285(16)
S1	0.70521(4)	-0.03314(8)	0.48647(5)	0.0201(2)
S2	0.56801(4)	0.03243(8)	0.56963(5)	0.0184(2)
P1	0.69318(4)	-0.10461(8)	0.63442(5)	0.0157(2)
N1	0.61452(13)	0.1453(2)	0.47144(15)	0.0184(7)
C1	0.69537(19)	0.1007(4)	0.4284(2)	0.0327(10)
H1A	0.7308	0.1551	0.4508	0.039
H1B	0.6937	0.0758	0.3786	0.039
C2	0.63878(17)	0.1684(3)	0.42002(19)	0.0223(9)
C3	0.6130(2)	0.2548(3)	0.3653(2)	0.0315(10)
H3	0.6304	0.2712	0.3295	0.038
C4	0.5621(2)	0.3168(3)	0.3627(2)	0.0343(11)
H4	0.5442	0.3759	0.3251	0.041
C5	0.53714(18)	0.2930(3)	0.4150(2)	0.0285(9)
H5	0.5016	0.3343	0.4133	0.034
C6	0.56495(16)	0.2076(3)	0.46998(19)	0.0204(8)
C7	0.54575(16)	0.1851(3)	0.5341(2)	0.0220(8)
H7A	0.5012	0.1941	0.5175	0.026
H7B	0.5651	0.2453	0.5740	0.026
C8	0.58391(18)	0.0513(3)	0.66799(19)	0.0252(9)
H8A	0.6114	0.1214	0.6876	0.030
H8B	0.5457	0.0677	0.6755	0.030
C9	0.61342(17)	-0.0639(3)	0.7098(2)	0.0259(9)
H9A	0.5904	-0.1353	0.6823	0.031
H9B	0.6107	-0.0630	0.7595	0.031
C10	0.67983(16)	-0.0782(3)	0.71970(18)	0.0210(8)
H10A	0.6973	-0.1470	0.7541	0.025
H10B	0.7020	-0.0037	0.7438	0.025
C11	0.77568(15)	-0.1102(3)	0.66559(19)	0.0223(8)
H11A	0.7925	-0.0343	0.6931	0.027
H11B	0.7906	-0.1786	0.7011	0.027
C12	0.80081(17)	-0.1254(4)	0.6044(2)	0.0292(9)
H12A	0.8455	-0.1322	0.6278	0.035
H12B	0.7851	-0.2024	0.5776	0.035
C13	0.78471(16)	-0.0220(4)	0.5482(2)	0.0288(9)
H13A	0.8107	-0.0260	0.5186	0.035
H13B	0.7921	0.0570	0.5747	0.035
C14	0.66467(15)	-0.2557(3)	0.60427(18)	0.0169(8)
C15	0.62029(15)	-0.2738(3)	0.53354(19)	0.0169(8)
H15	0.6066	-0.2069	0.5004	0.020
C16	0.59573(16)	-0.3889(3)	0.5108(2)	0.0215(8)
H16	0.5651	-0.4007	0.4628	0.026
C17	0.61673(18)	-0.4855(3)	0.5594(2)	0.0267(9)
H17	0.6001	-0.5642	0.5445	0.032
C18	0.66128(18)	-0.4699(3)	0.6290(2)	0.0287(9)

H18	0.6755	-0.5379	0.6612	0.034
C19	0.68534(17)	-0.3560(3)	0.6522(2)	0.0241(9)
H19	0.7158	-0.3454	0.7005	0.029

• Distàncies d'enllaç (Å)

Br1 - Ni1	2.6721(5)	C7 - H7A	0.9900
Br2 - Ni2	2.4061(6)	C7 - H7B	0.9900
Br3 - Ni2	2.4362(6)	C8 - C9	1.524(5)
Ni1 - N1	1.916(3)	C8 - H8A	0.9900
Ni1 - P1	2.1549(10)	C8 - H8B	0.9900
Ni1 - S1	2.1705(10)	C9 - C10	1.527(5)
Ni1 - S2	2.1747(10)	C9 - H9A	0.9900
Ni2 - Br2	2.4061(6)	C9 - H9B	0.9900
Ni2 - Br3	2.4362(6)	C10 - H10A	0.9900
S1 - C1	1.813(4)	C10 - H10B	0.9900
S1 - C13	1.822(4)	C11 - C12	1.526(5)
S2 - C8	1.810(4)	C11 - H11A	0.9900
S2 - C7	1.816(3)	C11 - H11B	0.9900
P1 - C14	1.806(3)	C12 - C13	1.520(5)
P1 - C10	1.821(3)	C12 - H12A	0.9900
P1 - C11	1.824(3)	C12 - H12B	0.9900
N1 - C2	1.351(4)	C13 - H13A	0.9900
N1 - C6	1.356(4)	C13 - H13B	0.9900
C1 - C2	1.494(5)	C14 - C15	1.393(5)
C1 - H1A	0.9900	C14 - C19	1.407(5)
C1 - H1B	0.9900	C15 - C16	1.394(5)
C2 - C3	1.383(5)	C15 - H15	0.9500
C3 - C4	1.373(6)	C16 - C17	1.382(5)
C3 - H3	0.9500	C16 - H16	0.9500
C4 - C5	1.379(6)	C17 - C18	1.376(5)
C4 - H4	0.9500	C17 - H17	0.9500
C5 - C6	1.387(5)	C18 - C19	1.380(5)
C5 - H5	0.9500	C18 - H18	0.9500
C6 - C7	1.498(5)	C19 - H19	0.9500

• Angles d'enllaç (°)

N1 - Ni1 - P1	179.16(9)	S2 - Ni1 - Br1	102.08(3)
N1 - Ni1 - S1	88.19(9)	Br2 - Ni2 - Br2	106.20(3)
P1 - Ni1 - S1	91.16(4)	Br2 - Ni2 - Br3	111.015(14)
N1 - Ni1 - S2	87.11(9)	Br2 - Ni2 - Br3	111.818(14)
P1 - Ni1 - S2	93.22(4)	Br2 - Ni2 - Br3	111.818(14)
S1 - Ni1 - S2	151.78(4)	Br2 - Ni2 - Br3	111.015(14)
N1 - Ni1 - Br1	90.74(8)	Br3 - Ni2 - Br3	105.09(3)
P1 - Ni1 - Br1	89.94(3)	C1 - S1 - C13	102.22(19)
S1 - Ni1 - Br1	105.80(3)	C1 - S1 - Ni1	97.24(13)

C13	-	S1	-	Ni1	107.27(13)	C8	-	C9	-	H9A	108.8
C8	-	S2	-	C7	102.06(17)	C10	-	C9	-	H9A	108.8
C8	-	S2	-	Ni1	110.88(13)	C8	-	C9	-	H9B	108.8
C7	-	S2	-	Ni1	95.95(12)	C10	-	C9	-	H9B	108.8
C14	-	P1	-	C10	105.51(16)	H9A	-	C9	-	H9B	107.7
C14	-	P1	-	C11	107.57(16)	C9	-	C10	-	P1	115.4(2)
C10	-	P1	-	C11	103.87(16)	C9	-	C10	-	H10A	108.4
C14	-	P1	-	Ni1	111.62(11)	P1	-	C10	-	H10A	108.4
C10	-	P1	-	Ni1	113.85(12)	C9	-	C10	-	H10B	108.4
C11	-	P1	-	Ni1	113.73(12)	P1	-	C10	-	H10B	108.4
C2	-	N1	-	C6	120.0(3)	H10A	-	C10	-	H10B	107.5
C2	-	N1	-	Ni1	120.3(2)	C12	-	C11	-	P1	115.8(2)
C6	-	N1	-	Ni1	119.7(2)	C12	-	C11	-	H11A	108.3
C2	-	C1	-	S1	111.9(3)	P1	-	C11	-	H11A	108.3
C2	-	C1	-	H1A	109.2	C12	-	C11	-	H11B	108.3
S1	-	C1	-	H1A	109.2	P1	-	C11	-	H11B	108.3
C2	-	C1	-	H1B	109.2	H11A	-	C11	-	H11B	107.4
S1	-	C1	-	H1B	109.2	C13	-	C12	-	C11	114.1(3)
H1A	-	C1	-	H1B	107.9	C13	-	C12	-	H12A	108.7
N1	-	C2	-	C3	120.4(3)	C11	-	C12	-	H12A	108.7
N1	-	C2	-	C1	116.4(3)	C13	-	C12	-	H12B	108.7
C3	-	C2	-	C1	123.2(3)	C11	-	C12	-	H12B	108.7
C4	-	C3	-	C2	119.9(4)	H12A	-	C12	-	H12B	107.6
C4	-	C3	-	H3	120.1	C12	-	C13	-	S1	109.8(3)
C2	-	C3	-	H3	120.1	C12	-	C13	-	H13A	109.7
C3	-	C4	-	C5	119.9(4)	S1	-	C13	-	H13A	109.7
C3	-	C4	-	H4	120.1	C12	-	C13	-	H13B	109.7
C5	-	C4	-	H4	120.1	S1	-	C13	-	H13B	109.7
C4	-	C5	-	C6	118.7(4)	H13A	-	C13	-	H13B	108.2
C4	-	C5	-	H5	120.7	C15	-	C14	-	C19	119.0(3)
C6	-	C5	-	H5	120.7	C15	-	C14	-	P1	120.2(2)
N1	-	C6	-	C5	121.1(3)	C19	-	C14	-	P1	120.8(3)
N1	-	C6	-	C7	115.8(3)	C14	-	C15	-	C16	120.8(3)
C5	-	C6	-	C7	122.9(3)	C14	-	C15	-	H15	119.6
C6	-	C7	-	S2	109.3(2)	C16	-	C15	-	H15	119.6
C6	-	C7	-	H7A	109.8	C17	-	C16	-	C15	118.8(3)
S2	-	C7	-	H7A	109.8	C17	-	C16	-	H16	120.6
C6	-	C7	-	H7B	109.8	C15	-	C16	-	H16	120.6
S2	-	C7	-	H7B	109.8	C18	-	C17	-	C16	121.3(3)
H7A	-	C7	-	H7B	108.3	C18	-	C17	-	H17	119.4
C9	-	C8	-	S2	109.6(2)	C16	-	C17	-	H17	119.4
C9	-	C8	-	H8A	109.7	C17	-	C18	-	C19	120.3(4)
S2	-	C8	-	H8A	109.7	C17	-	C18	-	H18	119.9
C9	-	C8	-	H8B	109.7	C19	-	C18	-	H18	119.9
S2	-	C8	-	H8B	109.7	C18	-	C19	-	C14	119.8(3)
H8A	-	C8	-	H8B	108.2	C18	-	C19	-	H19	120.1
C8	-	C9	-	C10	113.6(3)	C14	-	C19	-	H19	120.1

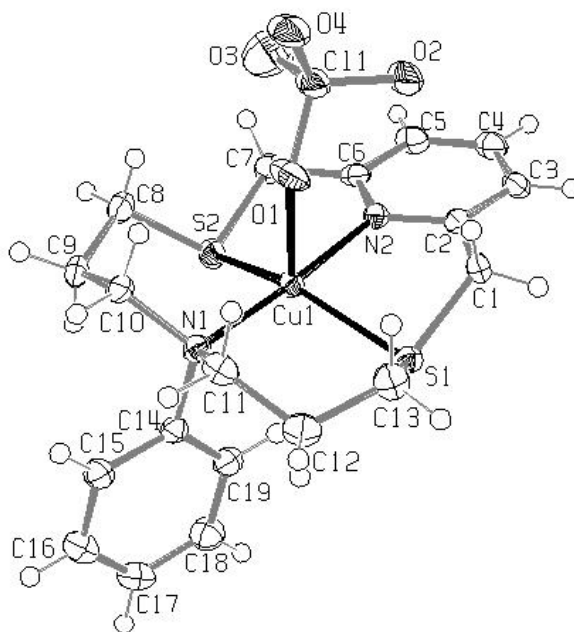
• Angles de torsió (°)

N1 - Ni1 - S1 - C1	18.85(17)	S1 - C1 - C2 - C3	-163.7(3)
P1 - Ni1 - S1 - C1	-161.68(15)	N1 - C2 - C3 - C4	-0.5(6)
S2 - Ni1 - S1 - C1	99.31(16)	C1 - C2 - C3 - C4	-177.5(4)
Br1 - Ni1 - S1 - C1	-71.41(14)	C2 - C3 - C4 - C5	0.3(6)
N1 - Ni1 - S1 - C13	124.10(16)	C3 - C4 - C5 - C6	1.1(6)
P1 - Ni1 - S1 - C13	-56.43(14)	C2 - N1 - C6 - C5	2.0(5)
S2 - Ni1 - S1 - C13	-155.44(14)	Ni1 - N1 - C6 - C5	179.8(3)
Br1 - Ni1 - S1 - C13	33.84(14)	C2 - N1 - C6 - C7	-173.5(3)
N1 - Ni1 - S2 - C8	-131.35(15)	Ni1 - N1 - C6 - C7	4.3(4)
P1 - Ni1 - S2 - C8	49.42(13)	C4 - C5 - C6 - N1	-2.2(5)
S1 - Ni1 - S2 - C8	147.92(14)	C4 - C5 - C6 - C7	173.0(3)
Br1 - Ni1 - S2 - C8	-41.21(13)	N1 - C6 - C7 - S2	-28.6(4)
N1 - Ni1 - S2 - C7	-26.00(14)	C5 - C6 - C7 - S2	156.0(3)
P1 - Ni1 - S2 - C7	154.77(12)	C8 - S2 - C7 - C6	147.5(3)
S1 - Ni1 - S2 - C7	-106.73(14)	Ni1 - S2 - C7 - C6	34.6(2)
Br1 - Ni1 - S2 - C7	64.14(12)	C7 - S2 - C8 - C9	-170.8(3)
N1 - Ni1 - P1 - C14	-35(7)	Ni1 - S2 - C8 - C9	-69.6(3)
S1 - Ni1 - P1 - C14	-74.60(12)	S2 - C8 - C9 - C10	75.3(4)
S2 - Ni1 - P1 - C14	77.51(12)	C8 - C9 - C10 - P1	-67.4(4)
Br1 - Ni1 - P1 - C14	179.60(12)	C14 - P1 - C10 - C9	-69.4(3)
N1 - Ni1 - P1 - C10	-155(7)	C11 - P1 - C10 - C9	177.5(3)
S1 - Ni1 - P1 - C10	166.07(13)	Ni1 - P1 - C10 - C9	53.3(3)
S2 - Ni1 - P1 - C10	-41.82(13)	C14 - P1 - C11 - C12	71.4(3)
Br1 - Ni1 - P1 - C10	60.27(13)	C10 - P1 - C11 - C12	-177.0(3)
N1 - Ni1 - P1 - C11	87(7)	Ni1 - P1 - C11 - C12	-52.7(3)
S1 - Ni1 - P1 - C11	47.34(13)	P1 - C11 - C12 - C13	61.8(4)
S2 - Ni1 - P1 - C11	-160.56(13)	C11 - C12 - C13 - S1	-74.1(4)
Br1 - Ni1 - P1 - C11	-58.46(13)	C1 - S1 - C13 - C12	177.3(3)
P1 - Ni1 - N1 - C2	-52(7)	Ni1 - S1 - C13 - C12	75.7(3)
S1 - Ni1 - N1 - C2	-13.3(3)	C10 - P1 - C14 - C15	123.1(3)
S2 - Ni1 - N1 - C2	-165.4(3)	C11 - P1 - C14 - C15	-126.5(3)
Br1 - Ni1 - N1 - C2	92.5(3)	Ni1 - P1 - C14 - C15	-1.1(3)
P1 - Ni1 - N1 - C6	130(6)	C10 - P1 - C14 - C19	-55.0(3)
S1 - Ni1 - N1 - C6	168.9(2)	C11 - P1 - C14 - C19	55.4(3)
S2 - Ni1 - N1 - C6	16.8(2)	Ni1 - P1 - C14 - C19	-179.1(3)
Br1 - Ni1 - N1 - C6	-85.3(2)	C19 - C14 - C15 - C16	1.2(5)
C13 - S1 - C1 - C2	-134.0(3)	P1 - C14 - C15 - C16	-176.9(3)
Ni1 - S1 - C1 - C2	-24.5(3)	C14 - C15 - C16 - C17	-0.8(5)
C6 - N1 - C2 - C3	-0.6(5)	C15 - C16 - C17 - C18	-0.3(5)
Ni1 - N1 - C2 - C3	-178.4(3)	C16 - C17 - C18 - C19	1.0(6)
C6 - N1 - C2 - C1	176.6(3)	C17 - C18 - C19 - C14	-0.6(6)
Ni1 - N1 - C2 - C1	-1.2(4)	C15 - C14 - C19 - C18	-0.5(5)
S1 - C1 - C2 - N1	19.2(4)	P1 - C14 - C19 - C18	177.6(3)

3.4 Estructura cristal·lina del complex [Cu(PyN2S2)(OCLO₃)](ClO₄)·0,43CH₂Cl₂

- Paràmetres cristal·logràfics

estequiometria	[Cu(PyN2S2)(OCLO ₃)](ClO ₄)·0,43CH ₂ Cl ₂
fórmula empírica	C _{19,38} H _{24,88} Cl _{2,88} Cu N ₂ O ₈ S ₂
pes molecular, g/mol	643.37
T(K)	150(2)
λ (Å)	0.71073
sistema cristal·lí	Monoclinic, C2/c (No. 15)
grup espacial	C2/c (No. 15)
a, Å	22.451(3)
b, Å	15.332(2)
c, Å	16.944(2)
a, °	90
b, °	109.951(2)
γ, °	90
V, Å ³	5482.4(12)
ρ _{calc} , g/cm ³	1.559
Z	8
mides del cristall, mm	0.29 x 0.20 x 0.06
R ₁ (I>2σ(I))	0.0506
wR ₂ (I>2σ(I))	0.1341



- Coordenades fraccionàries i desplaçaments isotròpics per $[\text{Ni}(\text{PyNPS2})\text{Br}]_2[\text{NiBr}_4]$

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cu1	0.18968(3)	0.48856(4)	0.33062(4)	0.01880(17)
Cl1	0.28557(7)	0.43444(9)	0.21430(9)	0.0328(3)
S1	0.25919(6)	0.48001(8)	0.46705(8)	0.0215(3)
S2	0.08915(6)	0.46040(9)	0.23996(8)	0.0243(3)
O1	0.2693(2)	0.5006(2)	0.2652(3)	0.0361(10)
O2	0.3171(2)	0.3647(3)	0.2682(3)	0.0478(13)
O3	0.2290(3)	0.4031(4)	0.1520(3)	0.0647(15)
O4	0.3269(2)	0.4729(3)	0.1759(3)	0.0459(12)
N1	0.18064(19)	0.6217(3)	0.3223(2)	0.0194(9)
N2	0.20131(19)	0.3601(3)	0.3315(2)	0.0192(9)
C14	0.1361(2)	0.6570(3)	0.3615(3)	0.0193(10)
C15	0.1141(3)	0.7422(3)	0.3460(3)	0.0248(11)
H15	0.1271	0.7778	0.3105	0.030
C16	0.0726(3)	0.7734(4)	0.3840(4)	0.0303(12)
H16	0.0572	0.8300	0.3728	0.036
C17	0.0539(3)	0.7222(4)	0.4378(4)	0.0306(13)
H17	0.0268	0.7444	0.4638	0.037
C18	0.0756(3)	0.6384(4)	0.4531(4)	0.0305(13)
H18	0.0626	0.6036	0.4892	0.037
C19	0.1168(2)	0.6047(4)	0.4154(3)	0.0250(11)
H19	0.1312	0.5476	0.4261	0.030
C11	0.2440(2)	0.6667(3)	0.3610(3)	0.0246(11)
H11A	0.2376	0.7288	0.3507	0.029
H11B	0.2718	0.6470	0.3315	0.029
C12	0.2785(3)	0.6534(3)	0.4548(3)	0.0276(12)
H12A	0.3079	0.7013	0.4758	0.033
H12B	0.2477	0.6556	0.4833	0.033
C13	0.3148(2)	0.5681(3)	0.4772(4)	0.0279(12)
H13A	0.3444	0.5707	0.5344	0.034
H13B	0.3387	0.5584	0.4400	0.034
C1	0.2994(2)	0.3849(3)	0.4469(3)	0.0242(11)
H1A	0.3287	0.4019	0.4187	0.029
H1B	0.3233	0.3568	0.4994	0.029
C2	0.2507(2)	0.3233(3)	0.3926(3)	0.0211(10)
C3	0.2563(3)	0.2344(3)	0.4026(3)	0.0250(11)
H3	0.2906	0.2101	0.4446	0.030
C4	0.2099(3)	0.1813(4)	0.3489(3)	0.0280(12)
H4	0.2122	0.1210	0.3556	0.034
C5	0.1604(3)	0.2184(3)	0.2858(3)	0.0271(12)
H5	0.1296	0.1835	0.2486	0.033
C6	0.1570(2)	0.3084(3)	0.2782(3)	0.0212(10)
C7	0.1044(3)	0.3520(3)	0.2092(3)	0.0264(12)
H7A	0.0662	0.3172	0.1961	0.032
H7B	0.1159	0.3556	0.1591	0.032
C8	0.0849(3)	0.5263(4)	0.1494(3)	0.0302(13)
H8A	0.1181	0.5092	0.1279	0.036
H8B	0.0443	0.5180	0.1053	0.036
C9	0.0931(3)	0.6215(4)	0.1763(3)	0.0289(12)

H9A	0.0804	0.6579	0.1265	0.035
H9B	0.0649	0.6343	0.2073	0.035
C10	0.1603(3)	0.6456(3)	0.2304(3)	0.0251(11)
H10A	0.1892	0.6178	0.2067	0.030
H10B	0.1652	0.7081	0.2264	0.030
Cl2	0.07251(6)	0.33640(9)	0.43745(8)	0.0273(3)
O5	0.0501(2)	0.3099(4)	0.3508(3)	0.0510(13)
O6	0.13124(19)	0.3832(3)	0.4558(3)	0.0424(11)
O7	0.02630(19)	0.3913(3)	0.4530(3)	0.0405(11)
O8	0.0827(2)	0.2609(3)	0.4903(3)	0.0412(10)
C20	0.5021(8)	0.6024(16)	0.377(2)	0.126(13)
H20A	0.4873	0.6483	0.3352	0.152
H20B	0.5172	0.6295	0.4317	0.152
Cl3	0.5633(2)	0.5485(3)	0.3608(3)	0.0562(11)
Cl4	0.4400(3)	0.5340(7)	0.3720(5)	0.122(3)

• Distàncies d'enllaç (Å)

Cu1 - N2	1.986(4)	C12 - H12A	0.9700
Cu1 - N1	2.051(4)	C12 - H12B	0.9700
Cu1 - S2	2.2965(14)	C13 - H13A	0.9700
Cu1 - S1	2.3097(14)	C13 - H13B	0.9700
Cu1 - O1	2.410(4)	C1 - C2	1.499(7)
Cu1 - H19	2.5700	C1 - H1A	0.9700
Cl1 - O2	1.427(4)	C1 - H1B	0.9700
Cl1 - O3	1.430(5)	C2 - C3	1.374(7)
Cl1 - O4	1.431(4)	C3 - C4	1.389(8)
Cl1 - O1	1.456(4)	C3 - H3	0.9300
S1 - C13	1.808(5)	C4 - C5	1.374(8)
S1 - C1	1.808(5)	C4 - H4	0.9300
S2 - C7	1.809(5)	C5 - C6	1.386(7)
S2 - C8	1.813(6)	C5 - H5	0.9300
N1 - C14	1.479(6)	C6 - C7	1.504(7)
N1 - C10	1.511(6)	C7 - H7A	0.9700
N1 - C11	1.515(6)	C7 - H7B	0.9700
N2 - C6	1.349(6)	C8 - C9	1.522(7)
N2 - C2	1.355(6)	C8 - H8A	0.9700
C14 - C15	1.390(7)	C8 - H8B	0.9700
C14 - C19	1.390(7)	C9 - C10	1.520(8)
C15 - C16	1.387(7)	C9 - H9A	0.9700
C15 - H15	0.9300	C9 - H9B	0.9700
C16 - C17	1.373(8)	C10 - H10A	0.9700
C16 - H16	0.9300	C10 - H10B	0.9700
C17 - C18	1.366(8)	Cl2 - O7	1.429(4)
C17 - H17	0.9300	Cl2 - O8	1.433(4)
C18 - C19	1.391(7)	Cl2 - O5	1.439(4)
C18 - H18	0.9300	Cl2 - O6	1.439(4)
C19 - H19	0.9300	C20 - Cl3	1.701(19)
C11 - C12	1.526(7)	C20 - Cl4	1.73(2)
C11 - H11A	0.9700	C20 - H20A	0.9700
C11 - H11B	0.9700	C20 - H20B	0.9700
C12 - C13	1.519(7)		

• Angles d'enllaç (°)

N2 - Cu1 - N1	175.53(17)	C16 - C17 - H17	120.2
N2 - Cu1 - S2	85.15(12)	C17 - C18 - C19	120.8(5)
N1 - Cu1 - S2	95.14(12)	C17 - C18 - H18	119.6
N2 - Cu1 - S1	83.90(12)	C19 - C18 - H18	119.6
N1 - Cu1 - S1	98.18(12)	C14 - C19 - C18	119.5(5)
S2 - Cu1 - S1	146.41(5)	C14 - C19 - H19	120.3
N2 - Cu1 - O1	87.90(15)	C18 - C19 - H19	120.2
N1 - Cu1 - O1	87.93(14)	N1 - C11 - C12	117.2(4)
S2 - Cu1 - O1	114.85(12)	N1 - C11 - H11A	108.0
S1 - Cu1 - O1	96.38(12)	C12 - C11 - H11A	108.0
N2 - Cu1 - H19	116.0	N1 - C11 - H11B	108.0
N1 - Cu1 - H19	68.5	C12 - C11 - H11B	108.0
S2 - Cu1 - H19	83.7	H11A - C11 - H11B	107.3
S1 - Cu1 - H19	72.9	C13 - C12 - C11	114.4(4)
O1 - Cu1 - H19	151.7	C13 - C12 - H12A	108.7
O2 - Cl1 - O3	110.0(3)	C11 - C12 - H12A	108.7
O2 - Cl1 - O4	110.0(3)	C13 - C12 - H12B	108.6
O3 - Cl1 - O4	110.8(3)	C11 - C12 - H12B	108.6
O2 - Cl1 - O1	108.2(2)	H12A - C12 - H12B	107.6
O3 - Cl1 - O1	109.4(3)	C12 - C13 - S1	109.0(4)
O4 - Cl1 - O1	108.4(3)	C12 - C13 - H13A	109.9
C13 - S1 - C1	104.3(3)	S1 - C13 - H13A	109.9
C13 - S1 - Cu1	105.20(19)	C12 - C13 - H13B	109.8
C1 - S1 - Cu1	93.83(17)	S1 - C13 - H13B	109.9
C7 - S2 - C8	103.2(3)	H13A - C13 - H13B	108.3
C7 - S2 - Cu1	97.22(18)	C2 - C1 - S1	108.5(3)
C8 - S2 - Cu1	102.5(2)	C2 - C1 - H1A	110.0
Cl1 - O1 - Cu1	126.5(2)	S1 - C1 - H1A	110.0
C14 - N1 - C10	111.2(4)	C2 - C1 - H1B	110.0
C14 - N1 - C11	108.6(4)	S1 - C1 - H1B	110.0
C10 - N1 - C11	104.1(4)	H1A - C1 - H1B	108.4
C14 - N1 - Cu1	113.5(3)	N2 - C2 - C3	121.5(5)
C10 - N1 - Cu1	107.4(3)	N2 - C2 - C1	116.2(4)
C11 - N1 - Cu1	111.6(3)	C3 - C2 - C1	122.2(5)
C6 - N2 - C2	119.5(4)	C2 - C3 - C4	119.0(5)
C6 - N2 - Cu1	120.8(3)	C2 - C3 - H3	120.5
C2 - N2 - Cu1	119.3(3)	C4 - C3 - H3	120.5
C15 - C14 - C19	119.8(5)	C5 - C4 - C3	119.5(5)
C15 - C14 - N1	120.6(4)	C5 - C4 - H4	120.2
C19 - C14 - N1	119.6(4)	C3 - C4 - H4	120.3
C16 - C15 - C14	119.2(5)	C4 - C5 - C6	119.3(5)
C16 - C15 - H15	120.4	C4 - C5 - H5	120.4
C14 - C15 - H15	120.4	C6 - C5 - H5	120.3
C17 - C16 - C15	121.1(5)	N2 - C6 - C5	121.1(5)
C17 - C16 - H16	119.4	N2 - C6 - C7	117.6(4)
C15 - C16 - H16	119.4	C5 - C6 - C7	121.2(5)
C18 - C17 - C16	119.6(5)	C6 - C7 - S2	111.1(3)
C18 - C17 - H17	120.1	C6 - C7 - H7A	109.4

S2 - C7 - H7A	109.4	N1 - C10 - H10A	108.1
C6 - C7 - H7B	109.4	C9 - C10 - H10A	108.1
S2 - C7 - H7B	109.4	N1 - C10 - H10B	108.0
H7A - C7 - H7B	108.0	C9 - C10 - H10B	108.1
C9 - C8 - S2	108.4(4)	H10A - C10 - H10B	107.3
C9 - C8 - H8A	110.0	O7 - Cl2 - O8	109.4(3)
S2 - C8 - H8A	110.0	O7 - Cl2 - O5	109.4(3)
C9 - C8 - H8B	110.0	O8 - Cl2 - O5	109.6(3)
S2 - C8 - H8B	110.0	O7 - Cl2 - O6	109.6(3)
H8A - C8 - H8B	108.4	O8 - Cl2 - O6	109.2(3)
C10 - C9 - C8	114.0(5)	O5 - Cl2 - O6	109.7(3)
C10 - C9 - H9A	108.8	Cl3 - C20 - Cl4	112.4(12)
C8 - C9 - H9A	108.8	Cl3 - C20 - H20A	109.6
C10 - C9 - H9B	108.7	Cl4 - C20 - H20A	109.6
C8 - C9 - H9B	108.7	Cl3 - C20 - H20B	108.9
H9A - C9 - H9B	107.7	Cl4 - C20 - H20B	108.4
N1 - C10 - C9	116.9(4)	H20A - C20 - H20B	107.9

• Angles de torsió (°)

N2 - Cu1 - S1 - C13	135.4(2)	N2 - Cu1 - N1 - C14	163(2)
N1 - Cu1 - S1 - C13	-40.6(2)	S2 - Cu1 - N1 - C14	69.0(3)
S2 - Cu1 - S1 - C13	-152.9(2)	S1 - Cu1 - N1 - C14	-80.1(3)
O1 - Cu1 - S1 - C13	48.2(2)	O1 - Cu1 - N1 - C14	-176.2(3)
H19 - Cu1 - S1 - C13	-105.0	H19 - Cu1 - N1 - C14	-12.2
N2 - Cu1 - S1 - C1	29.5(2)	N2 - Cu1 - N1 - C10	39(2)
N1 - Cu1 - S1 - C1	-146.5(2)	S2 - Cu1 - N1 - C10	-54.4(3)
S2 - Cu1 - S1 - C1	101.1(2)	S1 - Cu1 - N1 - C10	156.5(3)
O1 - Cu1 - S1 - C1	-57.7(2)	O1 - Cu1 - N1 - C10	60.4(3)
H19 - Cu1 - S1 - C1	149.1	H19 - Cu1 - N1 - C10	-135.6
N2 - Cu1 - S2 - C7	-18.9(2)	N2 - Cu1 - N1 - C11	-74(2)
N1 - Cu1 - S2 - C7	156.7(2)	S2 - Cu1 - N1 - C11	-167.9(3)
S1 - Cu1 - S2 - C7	-90.2(2)	S1 - Cu1 - N1 - C11	43.0(3)
O1 - Cu1 - S2 - C7	66.6(2)	O1 - Cu1 - N1 - C11	-53.2(3)
H19 - Cu1 - S2 - C7	-135.7	H19 - Cu1 - N1 - C11	110.9
N2 - Cu1 - S2 - C8	-124.2(2)	N1 - Cu1 - N2 - C6	-86(2)
N1 - Cu1 - S2 - C8	51.3(2)	S2 - Cu1 - N2 - C6	8.3(3)
S1 - Cu1 - S2 - C8	164.5(2)	S1 - Cu1 - N2 - C6	156.5(4)
O1 - Cu1 - S2 - C8	-38.8(2)	O1 - Cu1 - N2 - C6	-106.9(4)
H19 - Cu1 - S2 - C8	119.0	H19 - Cu1 - N2 - C6	88.9
O2 - Cl1 - O1 - Cu1	-70.6(4)	N1 - Cu1 - N2 - C2	102(2)
O3 - Cl1 - O1 - Cu1	49.3(4)	S2 - Cu1 - N2 - C2	-164.2(4)
O4 - Cl1 - O1 - Cu1	170.1(3)	S1 - Cu1 - N2 - C2	-16.0(3)
N2 - Cu1 - O1 - Cl1	25.9(3)	O1 - Cu1 - N2 - C2	80.7(4)
N1 - Cu1 - O1 - Cl1	-152.5(3)	H19 - Cu1 - N2 - C2	-83.6
S2 - Cu1 - O1 - Cl1	-57.8(3)	C10 - N1 - C14 - C15	-44.7(6)
S1 - Cu1 - O1 - Cl1	109.5(3)	C11 - N1 - C14 - C15	69.3(6)
H19 - Cu1 - O1 - Cl1	174.8	Cu1 - N1 - C14 - C15	-166.0(4)

C10 - N1 - C14 - C19	136.2(5)	S1 - C1 - C2 - N2	38.8(5)
C11 - N1 - C14 - C19	-109.8(5)	S1 - C1 - C2 - C3	-142.6(4)
Cu1 - N1 - C14 - C19	14.9(5)	N2 - C2 - C3 - C4	-0.3(8)
C19 - C14 - C15 - C16	-0.6(7)	C1 - C2 - C3 - C4	-178.8(5)
N1 - C14 - C15 - C16	-179.7(4)	C2 - C3 - C4 - C5	1.6(8)
C14 - C15 - C16 - C17	1.2(8)	C3 - C4 - C5 - C6	-1.5(8)
C15 - C16 - C17 - C18	-1.2(8)	C2 - N2 - C6 - C5	1.3(7)
C16 - C17 - C18 - C19	0.5(8)	Cu1 - N2 - C6 - C5	-171.2(4)
C15 - C14 - C19 - C18	-0.1(7)	C2 - N2 - C6 - C7	-177.5(4)
N1 - C14 - C19 - C18	179.1(5)	Cu1 - N2 - C6 - C7	10.0(6)
C17 - C18 - C19 - C14	0.1(8)	C4 - C5 - C6 - N2	0.1(8)
C14 - N1 - C11 - C12	62.8(5)	C4 - C5 - C6 - C7	178.8(5)
C10 - N1 - C11 - C12	-178.6(4)	N2 - C6 - C7 - S2	-28.1(6)
Cu1 - N1 - C11 - C12	-63.0(5)	C5 - C6 - C7 - S2	153.2(4)
N1 - C11 - C12 - C13	80.9(6)	C8 - S2 - C7 - C6	133.4(4)
C11 - C12 - C13 - S1	-75.0(5)	Cu1 - S2 - C7 - C6	28.6(4)
C1 - S1 - C13 - C12	154.4(4)	C7 - S2 - C8 - C9	-162.3(4)
Cu1 - S1 - C13 - C12	56.4(4)	Cu1 - S2 - C8 - C9	-61.7(4)
C13 - S1 - C1 - C2	-148.9(4)	S2 - C8 - C9 - C10	72.7(5)
Cu1 - S1 - C1 - C2	-42.1(3)	C14 - N1 - C10 - C9	-54.1(6)
C6 - N2 - C2 - C3	-1.2(7)	C11 - N1 - C10 - C9	-170.8(4)
Cu1 - N2 - C2 - C3	171.4(4)	Cu1 - N1 - C10 - C9	70.7(5)
C6 - N2 - C2 - C1	177.4(4)	C8 - C9 - C10 - N1	-79.8(6)
Cu1 - N2 - C2 - C1	-10.0(6)		