



DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

TESIS DOCTORAL

**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CONTENIENDO
ENTIDADES $[\text{Fe}_2(\text{SRS})_4]^{2-}$ o $[\text{M}(\text{SRS})_2]^{2-}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$ o
 C_6H_4 ; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ o Pt) CONECTADAS POR CATIONES DE
METALES ALCALINOS. CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
FÍSICAS.**

Diego Hernández Redondo

19 de mayo de 2017



ESTHER DELGADO LAITA, Catedrática del departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid

HACE CONSTAR:

Que la Tesis doctoral que presenta el Licenciado D. **Diego Hernández Redondo** con título “**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CONTENIENDO ENTIDADES $[\text{Fe}_2(\text{SRS})_4]^{2-}$ o $[\text{M}(\text{SRS})_2]^{2-}$ (R= $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$ o C_6H_4 ; M= Ni, Pd o Pt) ENLAZADAS POR COMPLEJOS CATIONICOS DE METALES ALCALINOS. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FÍSICAS**”, ha sido realizada en los laboratorios de investigación del departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid bajo mi dirección.

Y para que así conste, firmo el presente en Madrid a 19 de mayo de 2017

Dra. Esther Delgado Laita

La realización de esta tesis, ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- ***“Electrical Bistability around Room Temperature in an Unprecedented One-Dimensional Coordination Magnetic Polymer”*** Pilar Amo-Ochoa, Esther Delgado, Carlos J. Gómez-García, Diego Hernández, Elisa Hernández, Avelino Martín, Félix Zamora, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52(10), 5943–5950.
- ***“New insights into the chemistry of di- and trimetallic iron dithiolene derivatives. Structural, Mössbauer, magnetic, electrochemical and theoretical studies”*** Sonia Bruña, Isabel Cuadrado, Esther Delgado, Carlos J. Gómez-García, Diego Hernández, Elisa Hernández, Rosa Llusar, Avelino Martín, Nieves Menéndez, Victor Polo, Félix Zamora, *Dalton. Trans.*, **2014**, 43, 13187-13195.
- ***“Coordination Polymers Based on Diiron Tetrakis(dithiolato) Bridged by Alkali Metals, Electrical Bistability around Room Temperature, and Strong Antiferromagnetic Coupling”*** Samia Benmansour, Esther Delgado, Carlos J. Gómez-García, Diego Hernández, Elisa Hernández, Avelino Martín, Josefina Perles, Félix Zamora, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(5), 2243–2252.
- ***“Unprecedented layered coordination polymers of dithiolene group 10 metals: magnetic and electrical properties”*** Esther Delgado, Carlos J. Gómez-García, Diego Hernández, Elisa Hernández, Avelino Martín, Félix Zamora, *Dalton. Trans.*, **2016**, 45, 6696-6701.
- ***“Structural diversity of compounds based on Iron-Dithiolene with sodium or potassium complexes”*** Oscar Castillo, Esther Delgado, Diego Hernández, Elisa Hernández, Avelino Martín, Ignacio Martín, Félix Zamora, *Cryst. Growth. Des.*, **2016**, 16(9), 5466-5478.

Otras publicaciones relacionadas:

- “*Di- μ -dimethylformamide- κ^4 O:O- μ -tetrahydrofuran- κ^2 O:O-bis[(tetrahydrofuran- κ O)sodium(I)]bis(μ -3,6-dichlorobenzene-1,2-dithiolato- κ^3 S,S':S)bis[(3,6-dichlorobenzene-1,2-dithiolato- κ^2 S,S')iron(III)]*” J. Barrio, E. Delgado, D. Hernández, E. Hernández, J. Perles and F. Zamora, *IUCrData*, **2016**. *1*(4), x160643

AGRADECIMIENTOS

Los que me conocen un poco, sabrán que soy hombre de pocas palabras. Es por ello que me gustaría que estas líneas que escribo desde la desvergüenza que proporciona el no estar cara a cara, sirvieran para expresar mi más profundo agradecimiento a todas esas personas que han colaborado en el desarrollo de esta tesis.

Me gustaría comenzar agradeciéndoles todo su apoyo y comprensión a las personas de mi ámbito personal, gracias a las cuales no habría sido capaz de superar esta etapa. A mis amigos **Shei, Xavi, Susi, Fede, Natalia, Oscar** y **Mariana**. Gracias por estar ahí, y ayudarme a evadirme del mundo de la química cuando lo necesitaba. También a vosotros **Fer** y **Bea**, que aunque decidierais ir a orgánica a “jugar” con atomitos de carbono también se os quiere.

A mi familia, en especial a mi hermano y mis padres. Sin vuestra ayuda esto habría sido imposible. Entre familia y amigos estas tú **Mónica**, mi amiga, mi compañera, mi confidente. Que decirte ya que no sepas. Simplemente gracias, gracias y más gracias por todo.

Para llegar a poder escribir estas líneas, han tenido que pasar muchos profesores por mi vida. Creo sinceramente que los maestros y profesores han sido, son y serán pilares fundamentales de esta sociedad, por lo que me gustaría dar las gracias a todos los que han contribuido en mi educación, desde “mi seño” **Paquita** de preescolar, hasta el último profesor del Master. Especialmente me gustaría dar las gracias a dos de ellos. A Don **Manuel Segura**, profesor de Química en el instituto, quien intentó por todos los medios hacer de este (por entonces) proyecto de Biólogo, un futuro Químico de provecho, consiguiendo por lo menos que quisiera estudiar Bioquímica, entrando por la carrera adecuada. Y a **Otilia Mó**, Catedrática de esta casa, quien con su pasión por la química consiguió que me olvidara de células y bacterias, y continuara el camino que me aconsejó Don Manuel.

Dentro del ámbito científico, quisiera dar las gracias a todo el departamento de Qca. Inorgánica, desde los técnicos **Ismael** y **M. Ángel** (por la lata que os he dado durante todos estos años), hasta **David Tudela** el director del departamento, sin por supuesto

olvidarme de **Nani** y de **Marga**, por tanto papeleo solucionado. Especialmente quisiera dar las gracias a aquellos con los que he “sufrido” la química. Mil gracias a todos, tanto los que seguís por aquí (**Fran, Sonia, Leticia** y **Carmen**), como los que salisteis pero dejasteis huella (**Javi** y **Jackeline**, esto va por vosotros). Todos vosotros habéis hecho que en esos días en los que todo se ve negro, se abra un pequeño punto de luz por el cual se puede ver todo de manera diferente. También quería darles las gracias a “mis TFG” (**Celia, Jesús, Nacho, Ana, María** y **Natalia**). Gracias por haberme dejado ayudaros a manejaros en el laboratorio. Entrasteis para aprender, pero lo que quizá aún no sepáis es que de vosotros también se aprende.

Aunque a alguno no lo conozco personalmente, quería darle las gracias a todos los investigadores que han contribuido en el desarrollo de la investigación que hemos llevado a cabo. Especialmente, quería agradecerle al **Carlos Gómez** todo su trabajo, y la amabilidad con la que me acogió en su laboratorio mientras estuve trabajando con él. Como no podía ser de otro modo, agradecerles todas sus explicaciones y enseñanzas a mis “papis” cristalógrafos, **Avelino Martín** y **Josefina Perles**. Gracias por hacer que me pique el gusanillo de la cristalografía. Agradecer desde aquí también a **Félix Zamora** todo el trabajo realizado.

Finalmente y no por ello menos importante, agradecéroslo a vosotras **Esther** y **Elisa**, *alma máter* de esta Tesis. Gracias por haberme hecho un hueco en vuestro laboratorio y acogerme en el grupo. Gracias por enseñarme lo duro pero gratificante que resulta el trabajo de investigador. Gracias por enseñarme y sobre todo por regañarme. Gracias por vuestros consejos, y por la confianza que habéis puesto en mí. Gracias por todo.

MUCHAS GRACIAS A TODOS, POR TODO.

ÍNDICE

RESUMEN	V
ABREVIATURAS	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Ingeniería cristalina /Redes Supramoleculares.....	4
1.2 Polímeros de coordinación.	7
1.3 Ligandos ditioleno.....	12
1.4 Propiedades físicas.	18
1.4.1 Propiedades magnéticas.	20
1.4.2 Conductividad eléctrica.....	27
2. OBJETIVOS	35
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
3.1 Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades físicas de Polímeros de Coordinación conteniendo las entidades $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{X}_2\text{S})_4]^{2-}$ [X = Cl; H] y cationes alcalinos.....	41
3.1.1 Síntesis y caracterización de los precursores carbonílicos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{X}_2\text{S})]$ [X = Cl (1A), H (1B)]......	42
3.1.1.1 Estudio electroquímico del compuesto 2A.	58
3.1.2 Reacción del precursor $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ con $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, en presencia de K_2CO_3 . Síntesis del Polímero de Coordinación 1D $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$	63
3.1.2.1 Evaluación de las propiedades magnéticas y eléctricas del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$	68
3.1.3 Síntesis de polímeros de coordinación conteniendo la entidad dianiónica $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ y cationes de metales del grupo 1, utilizando como precursor $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Influencia del tamaño del metal alcalino.	73
3.1.3.1 Estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos 5-9A.	82

3.1.4	Evaluación de factores como naturaleza del precursor de hierro, ausencia de átomos dadores en el anillo del grupo ditioleno o condiciones de cristalización en síntesis de polímeros de metales alcalino/hierro.....	96
3.2	Nuevos ditioleno derivados de hierro conteniendo contracciones divalentes.	113
3.2.1	Reactividad de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ en presencia de bases de metales divalentes. Ditioleno derivados de Hierro y Niquel.	114
3.3	Ditioleno derivados de metales del grupo 10.	128
3.3.1	Síntesis y caracterización de derivados de Ni, Pd y Pt conteniendo ligandos $^-\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}^-$. Polímeros de coordinación	131
3.3.1.1	Síntesis de los compuestos 27-28.	136
3.3.2	Comportamiento de Metales del Grupo 10 frente al ditioleno $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ en presencia de KOH. Síntesis y caracterización de nuevos Polímeros de Coordinación y Organometálicos.	140
3.3.2.1	Síntesis de los compuestos 32-35.	147
3.3.3	Estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos obtenidos con metales del grupo 10.	158
3.3.3.1	Propiedades magnéticas.	158
3.3.3.2	Estudios de conductividad eléctrica en monocristal.	162
4.	SECCIÓN EXPERIMENTAL	169
4.1	Técnicas de caracterización de los compuestos.	171
4.1.1	Espectroscopia Infrarroja (IR).....	171
4.1.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN).	171
4.1.3	Espectrometría de Masas.....	171
4.1.4	Análisis Elemental.....	172
4.1.5	Difracción de Rayos X en Monocristal	172
4.1.6	Cálculos Teóricos.	173
4.1.7	Espectroscopia Mössbauer.	173

4.1.8	Estudios Electroquímicos.....	173
4.1.9	Medidas Magnéticas.....	174
4.1.10	Medidas de conductividad.....	174
4.1.11	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	175
4.1.12	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	175
4.1.13	Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).....	176
4.1.14	Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).....	176
4.2	Condiciones generales.....	176
4.3	Procedimiento experimental y datos de caracterización de los nuevos compuestos sintetizados.....	177
4.3.1	Reacción del cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ frente a los ditiolenos HSRSH (R = $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$; C_6H_4): Obtención de los carbonilos precursores 1A y 1B.....	177
4.3.2	Reacción del cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ en presencia de ONMe_3	179
4.3.3	Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ 4.....	179
4.3.4	Síntesis de los polímeros $\{[\text{M}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ [M = K (5), Rb (6), Cs (7)]......	180
4.3.5	Síntesis del compuesto $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ 8.....	181
4.3.6	Síntesis del polímero $\{[\text{Na}_2(\text{thf})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ 9.....	182
4.3.7	Síntesis del polímero $\{[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}_3(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_6]\cdot\text{THF}\}_n$ 10 y del compuesto mononuclear $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ 11.....	182
4.3.8	Síntesis del compuesto $[\text{Na}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ 12.....	183
4.3.9	Síntesis de los polímeros de coordinación $\{[\text{M}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]\}_n$ [M = Na (13), K (14)].....	184
4.3.10	Síntesis del compuesto $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ 15.....	184
4.3.11	Síntesis del polímero de $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ 16.....	185
4.3.12	Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]\}_n$ 17.....	185

4.3.13 Síntesis del compuesto $[\text{Ca}(\text{OCMe}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$. 3(OCMe ₂) 18.	186
4.3.14 Síntesis del compuesto $[\text{Ba}(\text{OCMe}_2)_6][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ 19.	186
4.3.15 Síntesis del compuesto $[\text{Zn}(\text{dmf})_6][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ 20.	187
4.3.16 Síntesis del compuesto $[\text{Ni}(\text{dmf})_6][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]_2 \cdot 2\text{DMF}$ 21.	187
4.3.17 Reacción de $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	188
4.3.18 Síntesis de los compuestos $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-thf})(\text{thf})_2][\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ [M = Ni (23), Pd (24)].	189
4.3.19 Síntesis de los polímeros $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_6][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ 25 y $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-thf})_2][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ 26.	190
4.3.20 Síntesis de los compuestos $[\text{K}(\text{thf})_6][\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ [M = Ni (27), Pt, (28)].	190
4.3.21 Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ 29.	191
4.3.22 Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_3\}_n$ 30.	192
4.3.23 Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-thf})_2][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ 31.	192
4.3.24 Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\text{thf})_8][\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_6]\}_n$ 32.	193
4.3.25 Síntesis de los compuestos $\{[\text{K}_4(\text{thf})_4(\text{H}_2\text{O})_{2.28}][\text{Pd}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_{1.36}(\text{OSC}_6\text{H}_4\text{S})_{0.64}]_2\}_n$ 33 y $\{[\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Pd}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2][\text{Pd}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]\}_n$ 34.	193
4.3.26 Síntesis del polímero $\{[\text{K}_4(\text{thf})_4(\text{H}_2\text{O})_{2.24}][\text{Pt}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_{1.38}(\text{OSC}_6\text{H}_4\text{S})_{0.62}]_2\}_n$ 35.	194
5. CONCLUSIONES	195
6. ANEXOS	201
ANEXO I: Tablas de datos cristalográficos.	203

RESUMEN

Los Polímeros de Coordinación (PC) han sido y siguen siendo extensamente estudiados durante décadas, debido a las potenciales aplicaciones que presentan. Adicionalmente, los ligandos ditioleno han sido utilizados ampliamente en síntesis de complejos metálicos, por su rica química redox, su versatilidad de coordinación o por su presencia en procesos biológicos, entre otros motivos.

La presente Tesis Doctoral, aúna estos dos campos centrándose en la síntesis, caracterización estructural y el estudio de la conductividad eléctrica y las propiedades magnéticas, de PCs formados por bloques de construcción del tipo $[M(SRS)_2]^{2-}$ ($M = Fe, Ni, Pd$ y Pt) ($R = C_6H_4Cl_2; C_6H_4$), enlazados mediante complejos catiónicos mono y/o divalentes.

El cuerpo de esta tesis se compone de seis apartados:

En los apartados 1 y 2, se recogen antecedentes sobre la temática de esta Tesis Doctoral, e indicando los objetivos marcados para el desarrollo de la misma.

El apartado 3, se subdivide en tres grandes bloques donde se discuten los resultados obtenidos. En concreto, en el apartado 3.1 se plasman los resultados obtenidos para la síntesis de PC basados en la entidad $[Fe_2(SRS)_4]^{2-}$ con metales alcalinos como contracciones. A lo largo del mismo, se discute como la naturaleza del precursor de hierro utilizado, el tamaño del contracción alcalino, la ausencia/presencia de sustituyentes dadores en el ligando o las condiciones de cristalización, afectan a la obtención de este tipo de PC. Adicionalmente, se recogen los resultados del estudio sobre conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética. El apartado 3.2, se centra en la síntesis de compuestos que contienen la entidad dianiónica $[Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]^{2-}$, pero en esta ocasión, con contracciones divalentes de metales alcalinotérreos, de transición o

post-transición (Ca, Ba, Zn y Ni). Cerrando este bloque, el subapartado 3.3 recoge los resultados obtenidos en la síntesis de polímeros de coordinación de metales del grupo 10 con los ligandos $^{-}\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}^{-}$ y $^{-}\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}^{-}$, que reflejan grandes diferencias estructurales. Adicionalmente, se aborda el estudio de las reacciones de oxidación al aire de los polímeros sintetizados conteniendo metales del grupo 10, y ligandos ditioleno con o sin sustituyentes cloro en el anillo bencénico, observándose, nuevamente, grandes diferencias estructurales en los compuestos obtenidos. Al igual que en el apartado 3.1, se recogen los resultados de los estudios realizados sobre las propiedades físicas.

A continuación, se recoge en la Memoria la sección experimental (apartado 4) en la que se detallan los métodos de síntesis, y las características generales de las técnicas de caracterización utilizadas. Finalmente (apartado 5), se recogen las conclusiones más importantes extraídas del trabajo realizado (apartado 5). Todo ello se completa con una sección de anexos en la que se incluyen las tablas de datos cristalográficos de los compuestos que se han podido caracterizar mediante difracción de rayos X.

ABREVIATURAS

A18-crown-6	1-aza-18-corona-6
bdtO2	1,2-bencenoditiolato monosulfinato
bdtO4	1,2-bencenoditiolato-disulfinato
BEDT-TTF	Bis etilenditio tetratiofulvaleno
bpy	4,4'-bipiridina
btsb	1,2-bis(p-tolilsulfinil)benceno
C ₂ H ₈ N ₂ / en	Etilendiamina
C ₂₈ H ₄₀ BO ₄	Bis(4,6-diterbutil-bencenodiolato-O,O')borato
C ₃ H ₅ Cl ₂ O ₆ P ₂	Etil-diclorometilen-difosfonato
C ₃ H ₆ O ₃ / OCMe ₂	Acetona
C ₄ N ₂ S ₂ / mnt	1,2-dicianoetileno-1,2-ditiolato
C ₆ H ₂ N ₃ O ₇	2,4,6-trinitofenolato
C ₈ H ₆ N ₄ OS	2-(pirimidin-2-il-amino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído
cbdt	4-cianobenceno-1,2-ditiolato
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CH ₃ CN / MeCN	Acetonitrilo
CH ₃ OH / MeOH	Metanol
cna	Cianoacrilato
Cp / η ⁵ -C ₅ H ₅	Ciclopentadienilo
cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
d	Débil (en IR)
DCCl ₃	Cloroformo deuterado
DCTB	Trans-2-[3-(4-terbutilfenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difracción de Rayos X
DA18-crown-6	1,10-diaza-18-corona-6
DC18C6-A	<i>cis-syn-cis</i> -diciclohexil-18-corona-6
DC18C6-B	<i>cis-anti-cis</i> -diciclohexil-18-corona-6
dcbdt	4,5-dicianobenceno-1,2-ditiolato
ddd	5,6-dihidro-1,4-ditio-2,3-ditiolato
dmit	2-tioxo-1,3-ditio-4,5-ditiolato
emu	Unidad electromagnética
EtOH	Etanol
ESI ⁻	Ionización por Electrospray en modo negativo
ESI ⁺	Ionización por Electrospray en modo positivo
f	Fuerte (en IR)
FAB	Bombardeo de Átomos Rápidos
g	Factor g o Factor de Landé
H ₂ O	Agua
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSC ₆ H ₄ SH	1,2-bencenoditiol
HSC ₆ H ₂ Cl ₂ SH	3,6-dicloro-1,2-bencenoditiol

i-mnt	1,1-diacianoetileno-2,2-ditiolato
L ¹	N,N'-propilen-di(3-metoxisalicilidenoiminato)
L ^{tBu}	HC(C ^{tBu})-NC ₆ H ₃ (ⁱ Pr) ₂]
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Media (en IR)
MALDI	Desorción e Ionización Laser Asistida por Matriz
md	Muy débil (en IR)
mf	Muy fuerte (en IR)
MHz	Megahertzios
<i>m</i> -NBA	Ácido meta nitrobenzílico
m/z	Relación masa/carga
N15C5	2,3-nafto-15-corona-5
OEt ₂	dietil eter
OM	Orbital Molecular
ONMe ₃	Óxido de trimetilamina
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot
pdt	Pirazina-2,3-ditiolato
pedt	1-(piridin-4-il)etileno-1,2-ditiolato
phen / C ₁₂ H ₈ N ₂	1,10-fenantronila
ppm	Partes por millón
pym ₂ S ₂	Pirimidil disulfuro
pym ₂ S ₃	Pirimidil trisulfuro
qdt	Quinoxalin ditiolato
S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ - <i>p</i> -CH ₃) ₂	1,2-bis(<i>p</i> -tolil)-1,2-etilenoditiolano
S ₂ C ₂ (C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OCH ₃) ₂	1,2-bis(<i>p</i> -anisil)-1,2-etilenoditiolano
SC ₆ H ₄ N=N	α -diazobencenotiolato
SCE	Electrodo Saturado de Calomelanos
SCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ S	2,2-dimetil-1,3-propanoditiolato
SCH ₂ CH ₂ CH ₂ S	1,3-propanoditiolato
SCH ₂ CH ₂ S	1,2-etanoditiolato
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
SPh	Tiofenolato
tetraglyme	Tetraetilenglicol dimetileter
tfadt	3-(trifluorometil)acrilonitrilo-2,3-ditiolato
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Tiempo de Vuelo
triglyme	Trietilen glicol dimetil éter
VC	Voltametría Cíclica
α -tpdt	2,3-tiofenoditiolato
Å	Amstrongs
ν	Número de onda
°C	Grado Centígrado

1. INTRODUCCIÓN

La serendipia científica se volvió a hacer patente de nuevo en 1704, cuando Diesbach intentando sintetizar el “Rojo de cochinilla” obtuvo una disolución pálida que tras concentrarla tornaba a azul intenso. Dicho compuesto resultó ser el pigmento denominado “Azul de Prusia”, el cual responde a la fórmula molecular $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figura 1). Este fortuito suceso hizo que Diesbach fuera el primero en sintetizar un polímero de coordinación^[1].

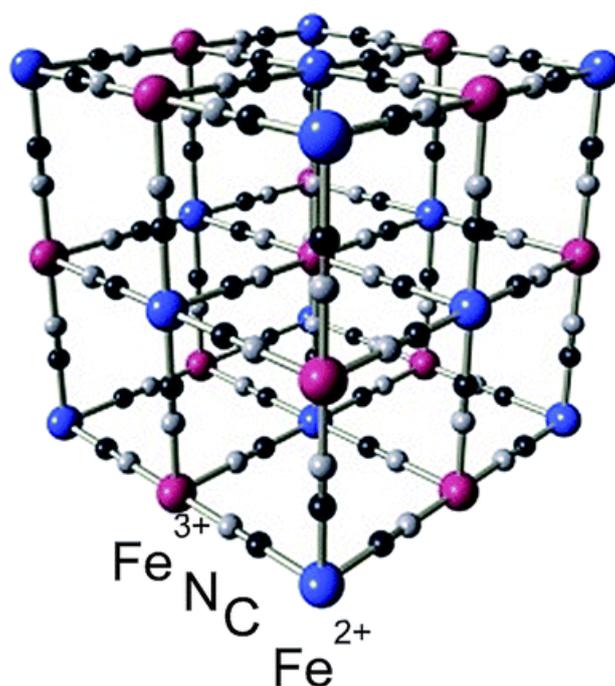


Figura 1: Estructura cristalina del “azul de Prusia”^[2].

A partir de ahí, diferentes compuestos de coordinación poliméricos fueron sintetizados, pero hasta la década de los 80, los polímeros de coordinación (PCs), no generaron gran entusiasmo en el ámbito científico. Fue a partir de entonces, cuando comenzaron a suscitar mayor interés, viéndose incrementadas exponencialmente el número de trabajos año tras año, como puede verse reflejado en la Figura 2.

[1] T. R. Cook, Y. R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*(1), 734-777.

[2] H. A. Hoffman, L. Chakrabarti, M. F. Dumont, A. D. Sandler, R. Fernandes, *RSC Adv.* **2014**, *4*(56), 29729-29734.

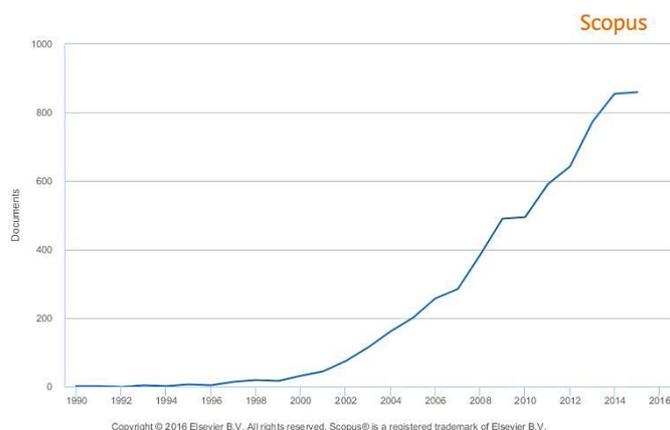


Figura 2: Número de entradas por año para “*Coordination Polymer*” o “*Metal-Organic Framework*” en Scopus database.

En torno a 1990, Hoskins y Robsons, publicaron los primeros trabajos en los que abordaban este tipo de compuestos^[3-13] con los que enfocaron el diseño de redes con interesantes propiedades físico-químicas. A día de hoy, los PCs representan un área de investigación central dentro de la química y la ciencia de materiales.

1.1 Ingeniería cristalina /Redes Supramoleculares.

En gran parte, el amplio desarrollo de la investigación en polímeros de coordinación se debe al crecimiento de dos áreas de estudio que están íntimamente relacionadas: La ingeniería cristalina y la química supramolecular.

-
- [3] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*(15), 5962-5964.
[4] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(4), 1546-1554.
[5] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**(10), 762-763.
[6] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**(1), 60-61.
[7] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(9), 3606-3607.
[8] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(8), 3045-3051.
[9] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**(6), 445-447.
[10] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*(26), 10641-10643.
[11] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature.* **1994**, *369*(6483), 727-729.
[12] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**(9), 1049-1050.
[13] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**(18), 2025-2026.

La ingeniería cristalina es un área multidisciplinar con la que se pretende obtener y estudiar nuevas estructuras complejas mediante la utilización de los principios de diseño que otorgan las interacciones moleculares^[14]. En 1989 Desiraju definió la ingeniería cristalina como “el conocimiento de las interacciones moleculares en el contexto del empaquetamiento del cristal y la utilización de dicho conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con las propiedades físicas y químicas deseadas”^[15]. De forma general, trata de comprender las fuerzas que rigen el autoensamblaje de los bloques de construcción que forman parte de una molécula y, por lo tanto, poder predecir la estructura del compuesto e incluso explicar ciertas propiedades físicas que este posea. De manera resumida, podemos decir que la ingeniería cristalina consiste en el diseño racional de sólidos cristalinos funcionales, con vistas a poder estudiar sus interacciones moleculares y llevar a cabo medidas de propiedades físicas.

Por otra parte, la Química Supramolecular, definida por Jean Marie Lehn como “*La química más allá de las moléculas*”^[16], tiene su origen en el reconocimiento molecular y la formación de agregados, mediante el autoensamblaje por interacciones intermoleculares no covalentes como son las fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrogeno o interacciones electrostáticas. Este tipo de fuerzas hace que las moléculas interaccionen dando lugar a redes y estructuras de mayor complejidad.

Este tipo de interacciones juega un papel fundamental para la vida tal y como la conocemos. Un claro ejemplo de ello es la formación de la doble hélice del ADN (Figura 3).

[14] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**(14), 2781-2804.

[15] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**(10), 621-623.

[16] J. M. Lehn, *Science*. **1993**, 260(5115), 1762-1763.

Esta “supraestructura” debe su conformación helicoidal a la formación de múltiples enlaces de hidrógeno entre bases nitrogenadas complementarias de dos hebras distintas de polinucleótidos.

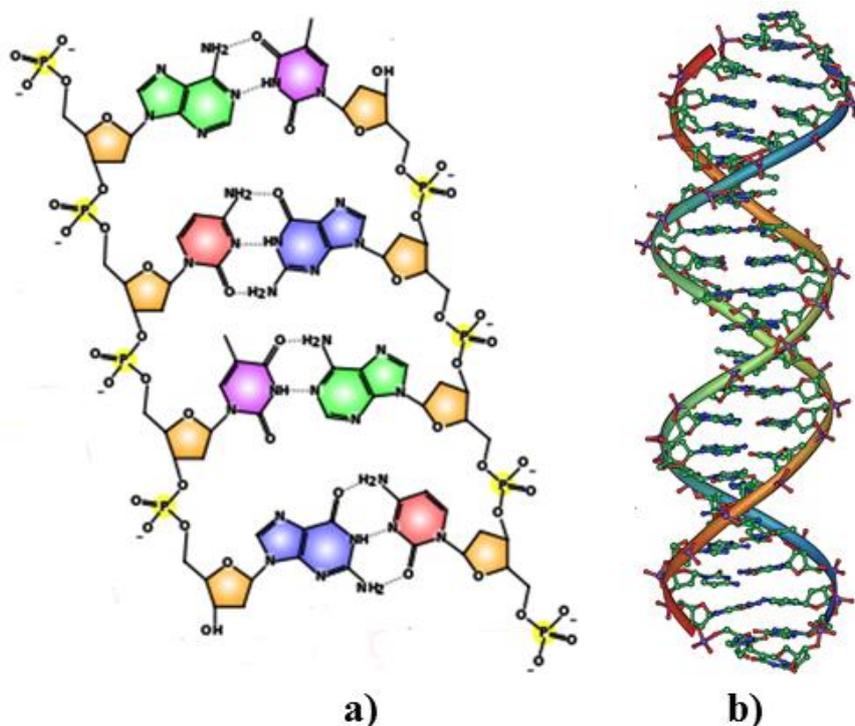


Figura 3: a) Representación de dos hebras de polinucleótidos unidas por enlaces de hidrógeno entre nucleobases complementarias^[17] b) Estructura secundaria de doble hélice del ADN^[18].

Otro ejemplo, es el modelo “cerradura-llave” que presentan ciertos sistemas enzimáticos, los cuales generan una “supraestructura” dinámica^[19] y reversible gracias a interacciones no covalentes.

En definitiva, estas dos áreas de estudio están íntimamente relacionadas, hasta el punto que la ingeniería cristalina llega a ser considerada la química supramolecular del estado sólido^[20].

[17] <https://en.wikipedia.org/wiki/DNA>.

[18] <http://despiertaalfuturo.blogspot.com.es/2010/05/nuestro-adn-esta-cambiando-hoy-mismo.html>.

[19] J. M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36(2), 151-160.

[20] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Vol. 7, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK **2009**.

1.2 Polímeros de coordinación.

Actualmente, la IUPAC define un polímero de coordinación como “un compuesto de coordinación que presenta repetición de las entidades de coordinación y que se extiende en 1, 2 o 3 dimensiones”^[21], o lo que es lo mismo, son compuestos constituidos por bloques de construcción, los cuales son normalmente entidades inorgánicas, unidos entre sí mediante conectores, también conocidos como “linkers”, que pueden ser entidades orgánicas (Figura 4a) o inorgánicas (Figura 4b) y que se extienden infinitamente en 1, 2 o las 3 dimensiones del espacio.

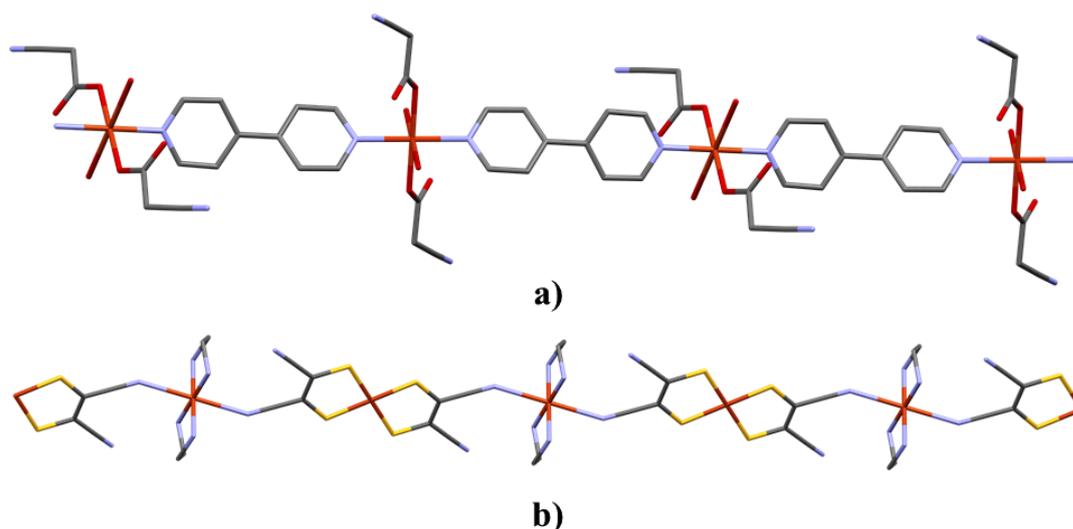


Figura 4: Representación de diferentes polímeros de coordinación 1D: a) $[\text{Cu}(\text{cna})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ^[22]. b) $[\text{Cu}(\text{en})][\text{Cu}(\text{mnt})_2]$ ^[23]

Por otra parte, si la unión entre bloques de construcción y conectores tiene lugar a través de interacciones débiles como los enlaces de hidrógeno, la estructura polimérica formada se denomina “red supramolecular” (Figura 5).

[21] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. García-Martínez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, P. Myunghyun Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1715-1724.

[22] P. Suvanvapee, J. Boonmak, F. Klongdee, C. Pakawatchai, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Youngme, *Cryst. Growth. Des.* **2015**, 15(8), 3804-3812.

[23] O. Jeannin, R. Clerac, M. Fourmigué, *C. R. Chim.* **2012**, 15(10), 845-848.

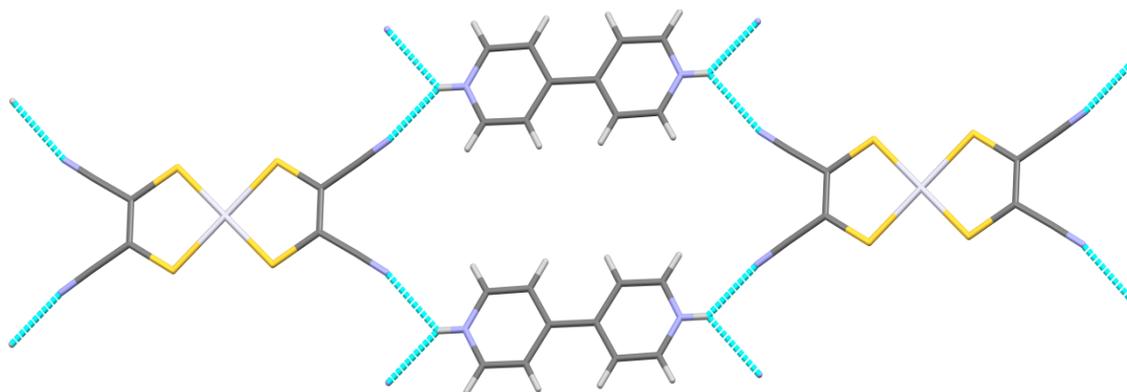


Figura 5: Representación de la red supramolecular 2D [4,4'-bipiridinio][Pt(mnt)₂]^[24]. En azul se representan los enlaces de hidrógeno que conforman dicha red.

Una de las características que suelen mostrar los polímeros de coordinación, es su alta insolubilidad. Esto es un hándicap adicional en el desarrollo de esta química debido a la dificultad de obtener monocristales para poder determinar su estructura cristalina.

El método de síntesis y cristalización elegido, es fundamental a la hora de obtener dichos PCs en forma de monocristal, ya que en ocasiones, partiendo de la misma mezcla de reacción se pueden obtener distintas estructuras cristalinas. Ejemplo de esto son los compuestos [CuCl₂(pym₂S₂)_n], [Cu(C₈H₆N₄OS)(μ-Cl)Cl]₂, y 9[Cu(pym₂S₃)(μ-Cl)(Cl)]₂·[Cu(pym₂S₂)(μ-Cl)Cl]₂ (Figura 6)^[25, 26], que aunque en los tres casos se utilizan los mismos reactivos (CuCl₂ y el ligando pym₂S₂), y el mismo disolvente, CH₂Cl₂/MeCN en relación 1:1, el uso de síntesis solvotermal convencional, solvotermal asistida por microondas o síntesis por difusión, permite la obtención de los tres compuestos, mencionados anteriormente, con distintas estructuras.

Como acabamos de ver, los métodos de síntesis utilizados van desde la síntesis convencional a temperatura ambiente, hasta métodos que permiten la utilización de unas

[24] P. C. Crawford, A. L. Gillon, J. Green, A. G. Orpen, T. J. Podesta, S. V. Pritchard, *Cryst. Eng. Commun.* **2004**, 6(70), 419-428.

[25] S. Delgado, A. Gallego, O. Castillo, F. Zamora, *Dalton Trans.* **2011**, 40(4), 847-852.

[26] A. Gallego, O. Castillo, C. J. Gómez-García, F. Zamora, S. Delgado, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014(24), 3879-3887.

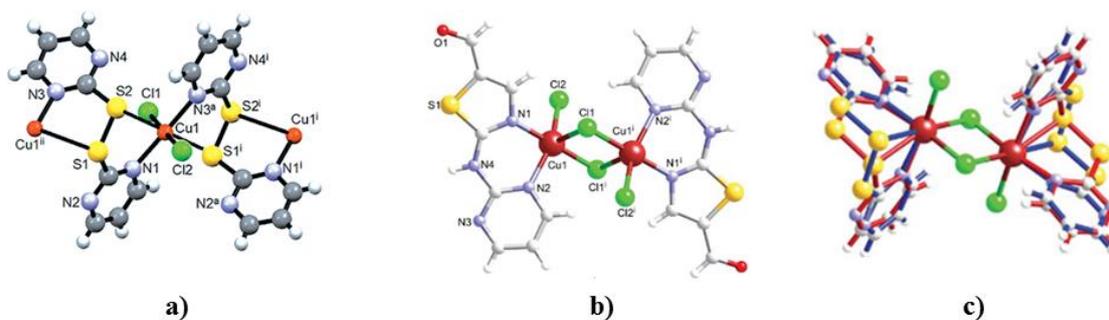


Figura 6: Diferentes compuestos obtenidos variando el método de síntesis: a) $[\text{CuCl}_2(\text{pym}_2\text{S}_2)]_n$ ^[26], b) $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{OS})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ^[25], c) $9[\text{Cu}(\text{pym}_2\text{-S}_3)(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})]_2[\text{Cu}(\text{pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ^[25].

condiciones de reacción mucho más drásticas, como la síntesis solvotermal. Existen además recogidas en la bibliografía otras técnicas sintéticas más innovadoras como la electroquímica^[27-30], sonoquímica^[31-33] o mecanoquímica^[34-36].

La relación estructura-propiedad es fundamental a la hora de explicar las propiedades de un determinado material. A la hora de llevar a cabo el diseño de un nuevo material con unas características estructurales determinadas, hay que seguir una estrategia, aparentemente sencilla, que considere diversos factores^[37] tales como las preferencias geométricas del catión metálico (Tabla 1) y los modos de anclaje de los ligandos.

[25] S. Delgado, A. Gallego, O. Castillo, F. Zamora, *Dalton Trans.* **2011**, 40(4), 847-852.

[26] A. Gallego, O. Castillo, C. J. Gómez-García, F. Zamora, S. Delgado, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014(24), 3879-3887.

[27] N. Campagnol, T. Van Assche, T. Boudewijns, J. Denayer, K. Binnemans, D. De Vos, J. Fransaer, *J. Mater. Chem.* **2013**, 1(19), 5827-5830.

[28] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, 21(13), 2580-2582.

[29] C. Lu, T. Ben, S. Xu, S. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53(25), 6454-6458.

[30] P. Mirahmadpour, D. Nematollahi, M. H. Banitaba, S. S. H. Davarani, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, 26(2), 376-383.

[31] B. Zhou, F. C. Xu, J. Yang, J. Yao, Y. H. Xiao, *Mater Lett.* **2013**, 107, 206-209.

[32] D. W. Jung, D. A. Yang, J. Kim, J. Kim, W. S. Ahn, *Dalton Trans.* **2010**, 39(11), 2883-2887.

[33] B. Ildusovich, O. Vasilievna, U. Ortiz-Méndez, in *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, CRC Press Taylor & Francis Group **2012**, 183-212.

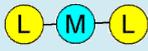
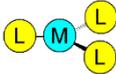
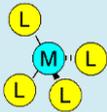
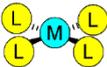
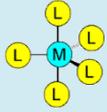
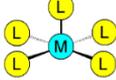
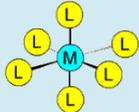
[34] P. Zhang, H. Li, G. M. Veith, S. Dai, *Adv. Mater.* **2015**, 27(2), 234-239.

[35] T. Friščić, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd **2014**, 1-19.

[36] T. Friščić, in *Ball Milling Towards Green Synthesis: Applications, Projects, Challenges*, The Royal Society of Chemistry **2015**, 151-189.

[37] M. Zhang, M. Bosch, T. Gentle III, H. C. i. Zhou, *Cryst. Eng. Commun.* **2014**, 16(20), 4069-4083.

Tabla 1: Representación de diferentes geometrías encontradas habitualmente en complejos de coordinación^[38].

Nº Coordinación (Geometría)	Representación	Cationes que la presentan
2 (Lineal)		Cu ⁺ ; Ag ⁺ ; Au ⁺ ; Hg ²⁺
3 (Trigonal plana)		Cu ⁺ ; Ag ⁺ ; Au ⁺ ; Hg ²⁺
4 (Tetraédrica)		Cu ⁺ ; Ag ⁺ ; Hg ²⁺ ; Zn ²⁺
4 (Plano cuadrada)		Ag ²⁺ ; Au ³⁺ ; Ni ²⁺ ; Ni ³⁺ ; Pd ²⁺ ; Pt ²⁺ ; Rh ²⁺ ; Cr ²⁺
5 (Bipirámide pentagonal)		Cu ²⁺ ; Hg ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Rh ²⁺ ; Fe ³⁺ ; Mn ³⁺ ; Cr ²⁺ ; V ³⁺ ; V ⁴⁺
5 (Pirámide cuadrada)		Cu ²⁺ ; Hg ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Rh ²⁺ ; Fe ³⁺ ; Mn ³⁺ ; Cr ²⁺ ; V ³⁺ ; V ⁴⁺
6 (Octaédrica)		Cu ²⁺ ; Ag ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Ni ³⁺ ; Pd ⁴⁺ ; Pt ⁴⁺ ; Co ²⁺ ; Co ³⁺ ; Rh ⁺ ; Rh ³⁺ ; Ir ³⁺ ; Ir ⁴⁺ ; Fe ²⁺ ; Fe ³⁺ ; Ru ²⁺ ; Ru ³⁺ ; Ru ⁴⁺ ; Os ²⁺ ; Os ³⁺ ; Os ⁴⁺ ; Mn ²⁺ ; Mn ³⁺ ; Re ²⁺ ; Re ³⁺ ; Re ⁴⁺ ; Cr ²⁺ ; Cr ³⁺ ; V ²⁺ ; V ³⁺ ; V ⁴⁺ ; Ti ³⁺ ; Ti ⁴⁺

Las características como la longitud^[39], rigidez^[39, 40], o el tipo de átomo dador que posea el ligando son fundamentales. Ejemplo de ello es el diseño de polímeros de coordinación porosos (PCPs), también denominados como “*Metal-Organic Frameworks*” (MOFs), de gran relevancia actualmente por su capacidad para capturar y/o separar gases^[41-43] o por su papel en procesos catalíticos^[44-47].

[38] D. Venkataraman, Y. Du, S. R. Wilson, K. A. Hirsch, P. Zhang, J. S. Moore, *J. Chem. Educ.* **1997**, 74(8), 915.

[39] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*. **2002**, 295(5554), 469-472.

[40] X. S. Wang, S. Ma, P. M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J. J. López, B. J. Murphy, J. B. Parise, H. C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(38), 7263-7266.

[41] A. Yuan, H. Zhou, G. Diao, P. D. Southon, C. J. Kepert, L. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2014**, 39(2), 884-889.

[42] F. Sabzi, H. Molaei, *Fluid Phase Equilib.* **2013**, 360, 23-28.

[43] M. Tahmoonesi, F. Sabzi, *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 381, 83-89.

[44] X. Xu, Z. Zhang, X. Wang, *Adv. Mater.* **2015**, 27(36), 5365-5371.

[45] G. Calleja, R. Sanz, G. Orcajo, D. Briones, P. Leo, F. Martínez, *Catal. Today*. **2014**, 227, 130-137.

[46] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catal.* **2014**, 4(2), 361-378.

[47] M. N. Cele, H. B. Friedrich, M. D. Bala, *Catal. Commun.* **2014**, 57, 99-102.

De esta manera, mediante la elección del ligando adecuado se puede modular el tamaño del poro del MOF (Figura 7) o funcionalizar adecuadamente la cavidad, con lo que se consigue una mayor selectividad en los procesos que pueda llevar a cabo en sus cavidades.

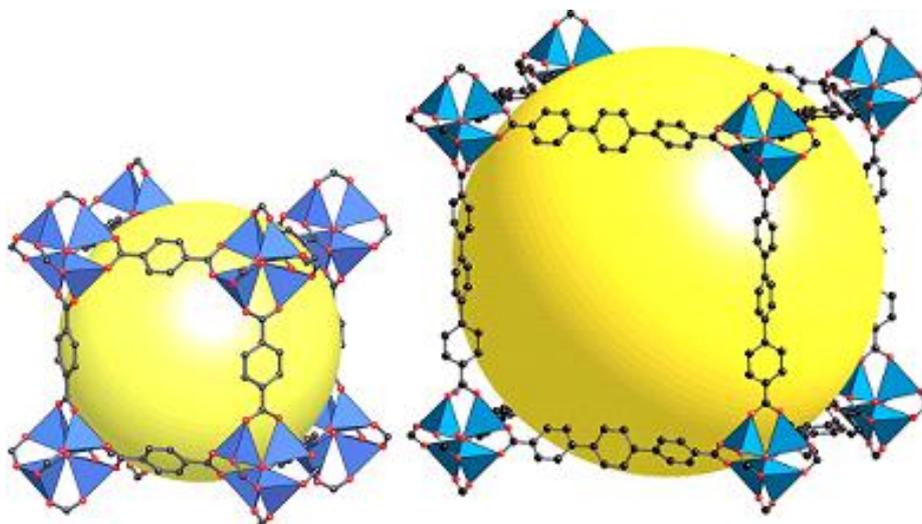


Figura 7: Representación de dos MOFs en los que se aprecia la diferencia en tamaño de poro debido al tamaño del ligando^[39].

Como hemos mencionado anteriormente, otro factor a tener en cuenta en el diseño de un material con unas propiedades específicas es la rigidez del ligando. La presencia de enlaces con libertad de rotación en su esqueleto, puede generar diferentes conformaciones del mismo generando estructuras muy diferentes^[48]. Sin embargo, estos no son los únicos factores que afectan a la estructura final del material, ya que puede depender de otros parámetros como el contraión^[49] o los disolventes^[50].

Por lo tanto, el diseño racional de la estructura y propiedades físicas y químicas de los PCs pasa por la selección y combinación adecuada de sus bloques de construcción: centros metálicos y los ligandos.

[39] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*. **2002**, 295(5554), 469-472.

[48] Y. Hao, B. Wu, S. Li, C. Jia, X. Huang, X. J. Yang, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, 13(1), 215-222.

[49] E. Lee, H. Ju, S. i. Kim, M. Park, S. S. Lee, *Cryst. Growth. Des.* **2015**, 15(11), 5427-5436.

[50] X. Li, Z. Yu, X. Li, X. Guo, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21(46), 16593-16600.

1.3 Ligandos ditioleno.

Llamamos ligando organozufrado a aquellas moléculas orgánicas que poseen azufre en su esqueleto, mediante el cual pueden coordinar a centros metálicos. Dentro de este tipo de ligandos, los ditiolatos y más concretamente ditiolenos, han suscitado gran interés en los últimos 50 años, debido a las importantes propiedades que pueden presentar sus complejos metálicos^[51-66].

Entendemos por ditiolato, un ligando de naturaleza orgánica en cuyo esqueleto, alifático o aromático, existen dos grupos tiol desprotonados. Si entre los dos grupos tiolato se produce deslocalización electrónica, nos encontramos frente a una clase especial de ditiolato denominada ditioleno.

Ambos tipos de ligando, provienen generalmente de la desprotonación de ditioles,

-
- [51] N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227(1), 93-127
- [52] *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties and Applications*, Vol. 52, John Wiley & Sons, Inc., New York **2004**.
- [53] U. T. Muller-Westerhoff, B. Vance, *Comprehensive coordination chemistry*, Vol. 2, 1nd edn., Pergamon Press, Oxford, U. K. **1987**.
- [54] P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106(0), 171-203.
- [55] D. Belo, M. Almeida, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13-14), 1479-1492.
- [56] S. Ezzaher, A. Gogoll, C. Bruhn, S. Ott, *Chem. Commun.* **2010**, 46(31), 5775-5777
- [57] L. Alcácer, H. Novais, in *Extended Linear Chain Compounds.*, Vol. Cap. 6 (Ed: J. S. Miller), Springer US, New York **1983**, 319-351
- [58] P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 110(1), 115-160
- [59] S. Sproules, K. Wieghardt, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13-14), 1358-1382.
- [60] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107(22), 6253-6277
- [61] B. Garreau de Bonneval, K. I. Moineau-Chane Ching, F. Alary, T. T. Bui, L. Valade, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13-14), 1457-1467
- [62] S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, 48(19), 9048-9050
- [63] X. Ribas, J. C. Dias, J. Morgado, K. Wusrt, I. C. Santos, M. Almeida, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(12), 3631-3641
- [64] R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, J. Clemente-Juan, E. Coronado, C. J. Gómez-García, B. Braïda, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(38), 12076-12083
- [65] R. Llusar, S. Triguero, V. Polo, C. Vicent, C. J. Gómez-García, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(20), 9400-9409
- [66] A. L. Gushchin, R. Llusar, C. Vicent, P. A. Abramov, C. J. Gómez-García, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013(14), 2615-2622.

aunque también pueden proceder de la decarbonilación de grupos $\text{RS-C(O)-SR}^{\text{[67-69]}}$, o de la desprotección de moléculas con dos grupos $-\text{SCH}_2\text{CHCN}^{\text{[69-71]}}$. Existe una gran versatilidad en los modos de coordinación de estos ligandos organoazufrados. En la Figura 8 se muestran algunos de los modos de coordinación encontrados en complejos con ligandos ditioleno descritos en la bibliografía^[72-79].

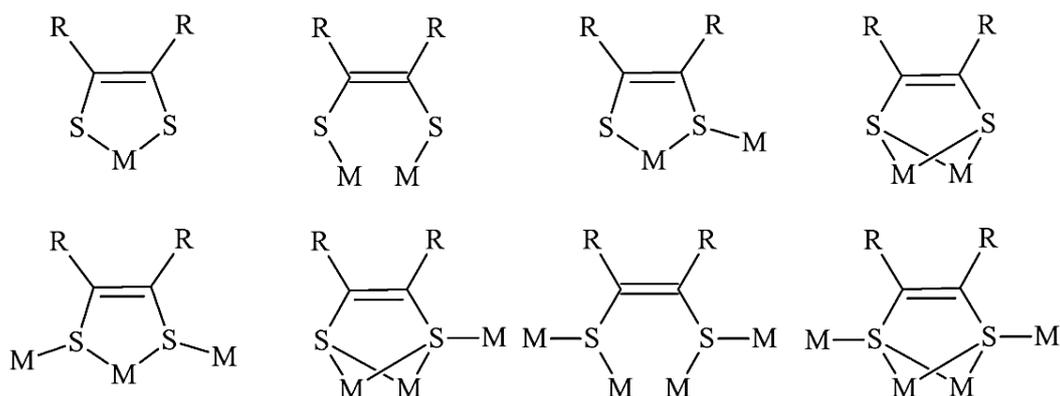


Figura 8: Representación de los modos de coordinación más comunes de los ligandos ditioleno.

Los complejos metal-ditioleno han sido estudiados muy extensamente desde la década de los 60^[80]. En un primer lugar, el interés suscitado por dichos ligandos fue debido a

[67] P. Sheng, Y. Sun, F. Jiao, C. Liu, W. Xu, D. Zhu, *Synth. Met.* **2014**, *188*, 111-115.

[68] J. P. Dicks, M. Zubair, E. S. Davies, C. D. Garner, C. Schulzke, C. Wilson, J. McMaster, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*(21), 3550-3561.

[69] N. Avarvari, M. Fourmigué, *Organometallics.* **2003**, *22*(10), 2042-2049

[70] Y. Le Gal, T. Roisnel, V. Dorcet, T. Guizouarn, L. P. Sady, D. Lorcy, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *794*, 323-329.

[71] S. Rabaça, S. Oliveira, D. Belo, I. C. Santos, M. Almeida, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *58*, 87-90.

[72] R. A. L. Silva, I. C. Santos, J. Wright, J. T. Coutinho, L. C. J. Pereira, E. B. Lopes, S. Rabaca, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, M. Almeida, D. Belo, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*(14), 7000-7006.

[73] E. Lindner, I. P. Butz, W. Hiller, R. Fawzi, S. Hoehne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*(12), 996-997.

[74] T. Shibahara, M. Tsuboi, S. Nakaoka, Y. Ide, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(4), 935-937.

[75] R. Siebenlist, H. W. Frühauf, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, K. Goubitz, J. Fraanje, *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, *327*(1), 66-89.

[76] K. T. Youm, Y. Kim, Y. Do, M. J. Jun, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *310*(2), 203-209.

[77] M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(3), 584-593.

[78] F. J. Hollander, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*(19), 6268-6280.

[79] E. M. Weis, C. L. Barnes, P. B. Duval, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(25), 10126-10130.

[80] J. A. McCleverty, in *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. **1968**; 49-221.

sus propiedades electrónicas^[81], pero a medida que ha transcurrido el tiempo, este interés ha aumentado debido a su potencial aplicación en otras áreas como son la óptica no lineal^[82], magnetismo^[83], en procesos de conversión foto-energéticos^[84], o en dispositivos de información por luz pulsada^[85].

Todas estas posibles aplicaciones derivan de la naturaleza “no inocente” de este tipo de ligandos, los cuales son capaces de participar en procesos redox al formar complejos de coordinación. De hecho, es bien conocida la existencia e importancia biológica que tienen ciertos sistemas M-S, los cuales son responsables de llevar a cabo diferentes procesos además del ya mencionado transporte electrónico, como catálisis^[86], o actuación como fuentes de azufre para la biosíntesis de biotina o ácido lipoico^[87]. Algunos ejemplos importantes son las metaloenzimas hidrogenasa pertenecientes al grupo de las oxido-reductasas. Estas pueden clasificarse según su centro activo, en los subgrupos [NiFe], [FeFe] o [Fe] (Figura 9) y se encargan de la oxidación reversible de H₂ a protones.

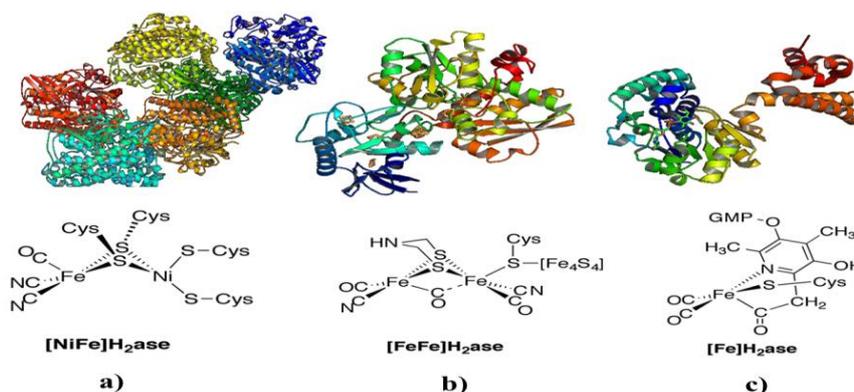


Figura 9: Estructuras cristalinas de diferentes hidrogenasas, y centros activos M-S: a) [NiFe]. b) [FeFe]. c) [Fe]^[88].

[81] E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1964**, 3(5), 663-666.

[82] C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, C. A. S. Hill, A. E. Underhill, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 512-514.

[83] C. Faulmann, P. Cassoux, in *Dithiolene Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. **2004**, 399-489.

[84] W. Paw, S. D. Cummings, M. Adnan Mansour, W. B. Connick, D. K. Geiger, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 125-150.

[85] U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance, D. Ihl Yoon, *Tetrahedron.* **1991**, 47(6), 909-932.

[86] H. Beinert, M. C. Kennedy, C. D. Stout, *Chem. Rev.* **1996**, 96(7), 2335-2374.

[87] A. Marquet, B. Tse Sum Bui, D. Florentin, *Vitam. Horm.* **2001**, 61, 51-101.

[88] https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrogenasa#cite_note-2

Como hemos mencionado anteriormente, los ditiolenos, pertenecen a una gran familia de ligando denominados “no inocentes”. Este tipo de ligandos posee tres modos diferentes de coordinación, dependiendo del estado de oxidación en el que se encuentren (Figura 10). Dichos estados de oxidación corresponden a la forma dianiónica, monoaniónica radicalaria y neutra. En el caso de las formas derivadas del o-fenildioliol, pueden distinguirse mediante parámetros estructurales^[89]. Sin embargo, esto no resulta trivial en los derivados azufrados debido a la gran densidad de carga que recae sobre los átomos de azufre^[90-94].

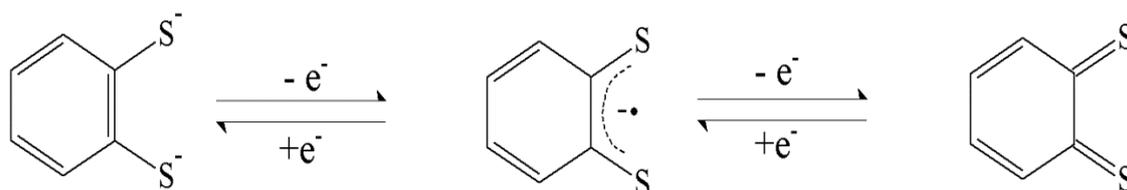


Figura 10: Representación de los tres posibles estados de oxidación encontrados en un ligando ditioleno.

Este hecho hace necesario llevar a cabo un minucioso estudio estructural y espectroscópico de los complejos con ligandos ditioleno, para poder asignar sin ambigüedad la estructura electrónica de los mismos^[90, 95, 96].

[89] C. G. Pierpont, C. W. Lange, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 41 (Ed: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc. **1994**, 331-442.

[90] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(15), 5345-5360.

[91] Y. Qin, R. A. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(22), 6083-6092.

[92] F. Himo, A. Gräslund, L. A. Eriksson, *Biophys. J.* **1997**, *72*(4), 1556-1567.

[93] C. Adamo, R. Subra, A. Di Matteo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*(23), 10244-10254.

[94] G. N. R. Tripathi, Q. Sun, D. A. Armstrong, D. M. Chipman, R. H. Schuler, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*(13), 5344-5350.

[95] K. Ray, T. Weyhermüller, A. Goossens, W. J. C. Menno, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(13), 4082-4087.

[96] A. K. Patra, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Stobie, Z. Bell, M. D. Ward, J. A. McCleverty, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(16), 6541-6548.

Los compuestos de Ni-bisditioleno son uno de los mejores ejemplos para demostrar los cambios en la estructura electrónica de este tipo de complejos (Figura 11). Aunque comenzaron a estudiarse en los años 60^[97-100], fue en el año 2000 cuando se describió el proceso redox que sufre el metal en este tipo de compuestos. Dichos estudios sugerían que en este tipo de complejos se alcanzan elevados estados de oxidación en el metal, como Ni(III) o incluso Ni(IV)^[101]. Este hecho, contradecía que en los años 60 se propusiera un estado de oxidación formal de Ni(II), lo que motivó a que se llevara a cabo una minuciosa reinvestigación espectroscópica, de la que se dedujo que las especies mononegativas contenían Ni(II) y un radical deslocalizado entre los dos ligandos^[90]. La situación encontrada en las especies neutras es algo más compleja ya que asumiendo que el metal se encuentra en un estado de oxidación +2, existen dos posibles estructuras electrónicas, en las que podemos encontrar el complejo como $[M(L^{\cdot-})_2]$ ^[102] o $[M(L)(L^{2-})]$ ^[103] (Figura 11). Experimentalmente nunca se ha podido diferenciar de manera clara entre estas dos estructuras electrónicas, aunque estudios teóricos avalan que el estado fundamental de estos compuestos se ajusta más a la forma dirradicálica^[104].

Como se puede apreciar en la serie de complejos neutros (Figura 11), existen dos posibles configuraciones electrónicas para el Ni en estado de oxidación +2. La diferencia entre ambas se explica mediante la descripción de sus orbitales moleculares.

[90] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(15), 5345-5360.

[97] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84(16), 3221-3221.

[98] R. Eisenberg, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1965**, 4(5), 605-608.

[99] R. Eisenberg, J. A. Ibers, R. J. H. Clark, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86(1), 113-115.

[100] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87(16), 3585-3592.

[101] D. Sellmann, H. Binder, D. Häußinger, F. W. Heinemann, J. Sutter, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 300-302, 829-836.

[102] E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87(13), 3016-3017.

[103] A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88(22), 5201-5209.

[104] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, 41(16), 4179-4193.

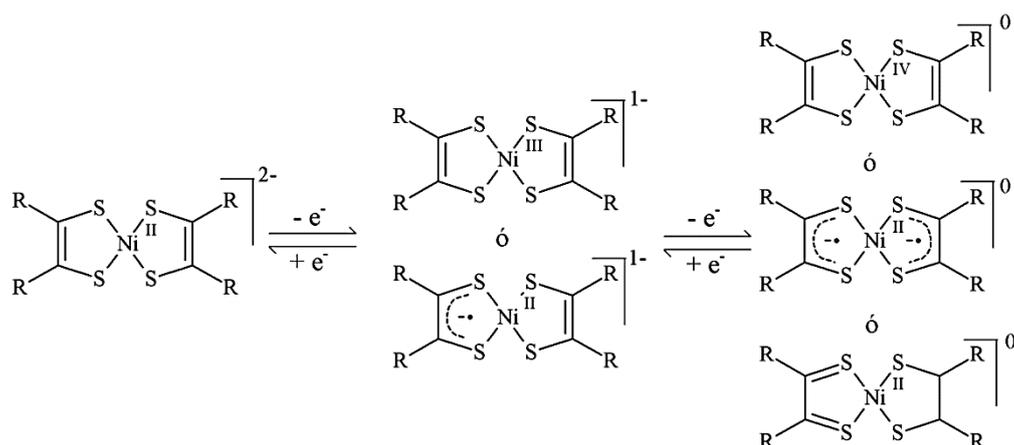


Figura 11: Esquema de las tres posibles series redox en compuestos Ni-bisditioleno.

El compuesto ditiónico requiere un HOMO ocupado por dos electrones con espines opuestos^[104]. Por el contrario, la especie dirradicálica muestra dos electrones degenerados, con espines antiparalelos en dos orbitales SOMOs, que generan un acoplamiento antiferromagnético^[104]. Pero la distinción experimental entre ambas distribuciones es muy compleja^[104]. Por otra parte, la asignación del estado de oxidación del metal en estos compuestos no es trivial, debido a la existencia de un alto grado de covalencia en el enlace M-L. Esto, se explica más fácilmente mediante un simple esquema de OM (Figura 12).

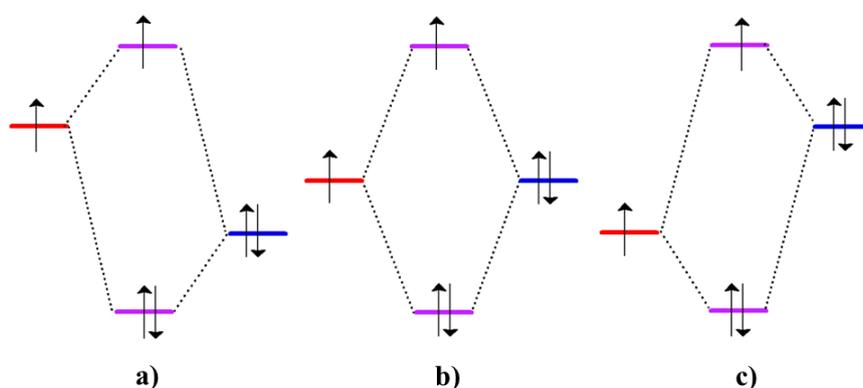


Figura 12: OM simplificado de la interacción SOMO del metal-ligando (Orb. Metal, Rojo; Orb. Ligando, Azul; Orb. Molecular, Morado): a) Enlace normal. b) Enlace puramente covalente. c) Enlace invertido.

[104] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, 41(16), 4179-4193.

En los complejos de coordinación clásicos (Figura 12a) los orbitales “d” del metal poseen una mayor energía respecto a los orbitales de los ligandos, generándose un orbital frontera antienlazante, el cual es principalmente un orbital “d” del metal^[105]. Sin embargo, cuando los orbitales de los ligandos poseen más energía que los del metal (Figura 12c), se da la situación opuesta. En este caso, el orbital frontera antienlazante está constituido principalmente por un orbital del ligando^[105]. Esta situación se encuentra en muchos complejos con ligandos “no inocentes” y genera lo que se denomina un “enlace invertido”^[104]. En ambos casos, la generación de una molécula radicalica, no originaría un problema a la hora de asignar de localizar el electrón desapareado, debido a que este se encontraría en un orbital antienlazante perteneciente básicamente al metal o al ligando, respectivamente. Sin embargo, existen casos intermedios, en los que la energía de los orbitales del metal y el ligando son prácticamente iguales (Figura 12b). Esto hace que se generen OM de igual contribución tanto del ligando como del metal, produciéndose un alto grado de covalencia, que dificulta la posibilidad de determinar dónde se localiza el electrón desapareado^[105].

1.4 Propiedades físicas.

A lo largo de las últimas décadas, se han sintetizado PCs con diversas propiedades químicas, como catálisis, adsorción/separación de gases/moléculas, y físicas como conductividad eléctrica^[106], magnetismo^[107], intercambio iónico^[108], luminiscencia^[109] u

[104] V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, 41(16), 4179-4193.

[105] K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(12), 4403-4415.

[106] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(1), 115-147.

[107] S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246(1-2), 103-130.

[108] C. K. Brozek, M. Dinca, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43(16), 5456-5467.

[109] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43(16), 5994-6010.

óptica no lineal^[110] entre otras. Cuando un compuesto muestra diferentes propiedades físicas, nos encontramos frente a un denominado “material multifuncional” (Figura 13). Este tipo de materiales no son abundantes, por lo tanto, los CPs son muy interesantes de cara a encontrar posibles aplicaciones en diversos campos, y son unos candidatos excepcionales como materiales multifuncionales, por lo que se atisba un futuro prometedor en el ámbito de la ciencia de materiales^[111, 112]

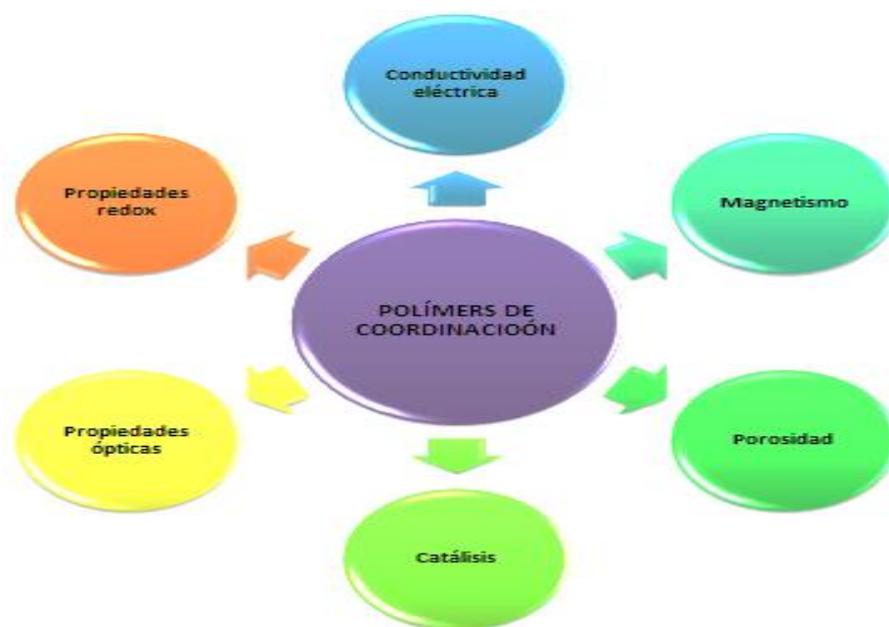


Figura 13: Ejemplos de algunas propiedades de los polímeros de coordinación.

Ejemplo de esto son algunos MOFs. Aunque actualmente a nivel industrial todavía no han alcanzado gran relevancia^[113] algunos ya se fabrican a gran escala, e incluso se han desarrollado prototipos de tanques de almacenamiento de gases para vehículos propulsados mediante “pila de combustible”^[114].

[110] O. R. Evans, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35(7), 511-522.

[111] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H. C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253(23–24), 3042-3066.

[112] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*. **2013**, 341(6149), 974.

[113] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16(7), 626-636.

[114] BASF, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43(16), 6173-6174.

1.4.1 Propiedades magnéticas.

El magnetismo es la rama de la física que estudia las fuerzas de atracción/repulsión entre diferentes materiales. Este fenómeno fue descubierto por los antiguos griegos cuando se percataron de que había ciertas “piedras” que atraían el hierro.

La mayoría de los materiales no manifiestan propiedades magnéticas en ausencia de campos magnéticos externos. A nivel atómico, cada electrón es un pequeño imán que se orienta aleatoriamente en el espacio. Esto hace que los campos magnéticos generados por el movimiento de cada electrón se contrarresten entre sí. Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo (H), estos tienden a alinearse generando una nueva fuerza magnética cuyo orden de magnitud dependerá de la cantidad de núcleos orientados en la misma dirección (Figura 14).

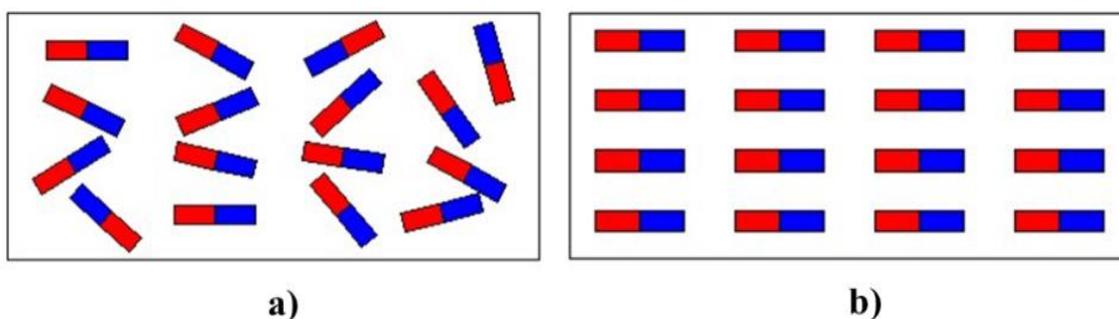


Figura 14: a) Representación de un material en ausencia de un campo magnético. b) Representación de un material en presencia de campo magnético^[115].

El momento magnético de una sustancia no se puede medir directamente. Para calcularlos se mide en su lugar la susceptibilidad magnética (χ). Esta es una constante de proporcionalidad adimensional que indica el grado de sensibilidad a la magnetización de un material, o lo que es lo mismo, la facilidad con la que un material

[115] http://e-educativa.catedu.es/44700165/aula/archivos/repositorio/2750/2957/html/21_comportamiento_de_los_materiales_magnticos.html

se magnetiza al ser expuesto a un campo magnético. Matemáticamente la susceptibilidad magnética está determinada por la Ecuación 1, donde M es la magnetización^[116]. Es mucho más común utilizar los valores de la susceptibilidad en relación al peso molar, por lo que se suele trabajar con la denominada susceptibilidad molar (χ_M) (Ecuación 2) donde P_m es el peso molecular de la sustancia y d la densidad.

Ecuación 1:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Ecuación 2:

$$\chi_M = P_m \left(\frac{\chi}{d} \right)$$

Experimentalmente, la susceptibilidad puede medirse mediante métodos de fuerza o métodos de inducción^[116]. De entre todas las técnicas que miden la susceptibilidad mediante método de fuerza, la balanza de Gouy (Figura 15) es el más clásico y quizás el más utilizado^[117]. Consiste en introducir la muestra en un cilindro alargado y suspenderla en una balanza. A su vez la sustancia se introduce entre los polos de un imán. Al generarse un campo externo, la muestra sufre un aparente cambio de masa como consecuencia de las fuerzas de atracción/repulsión que se establezcan. De esta fuerza que surge se puede extrapolar la susceptibilidad volumétrica fácilmente según la Ecuación 3^[117] donde g es la aceleración de la gravedad, w_2 es el peso de la muestra en presencia del campo electromagnético, w_1 el peso sin campo, y A , el área que ocupa.

[116] C. J. O'Connor, in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc. **1982**, 203-283.

[117] A. Saunderson, *Physics Education*. **1968**, 3(5), 272.

Ecuación 3:

$$\chi = \frac{2g(w_2 - w_1)}{AH^2}$$

En la actualidad, aunque resultan mucho más caras, las técnicas de inducción son más utilizadas ya que permiten una mayor sensibilidad en las medidas de campos magnéticos. Uno de los magnetómetros utilizados es el denominado *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*). Este tipo de magnetómetro (Figura 15) utiliza un superconductor capaz de amplificar campos magnéticos extremadamente pequeños.

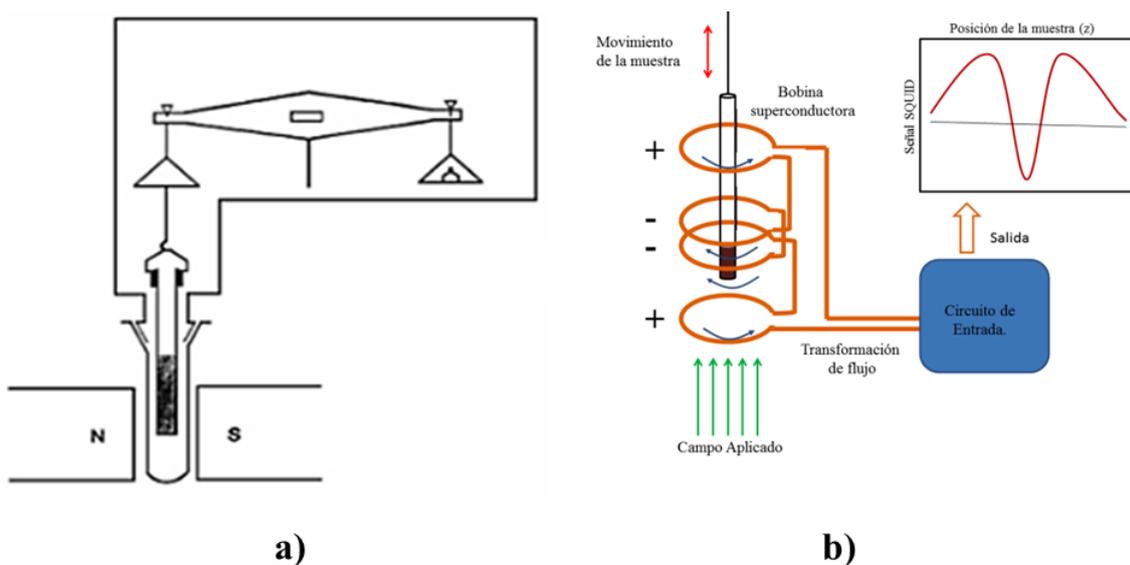


Figura 15: a) Representación esquemática de la balanza magnética de Gouy^[118] y b) de un magnetómetro *SQUID*.

Existen diferentes modelos de *SQUID*, pero el avance de las tecnologías ha demostrado que se consigue una mayor sensibilidad utilizando un *SQUID* toroidal acoplado inductivamente a un detector de superconducción mediante un bucle colector. La señal magnética de la muestra, se obtiene a través de una bobina superconductora. Cuando se

[118] <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2010/December/GouysTube.asp>

hace oscilar la muestra dentro de la bobina, se produce un flujo magnético alternante que produce una salida del voltaje por del dispositivo *SQUID*. Esta bobina forma junto con una antena, un circuito superconductor que transfiere el flujo magnético desde la muestra, hasta el propio dispositivo *SQUID*, el cual se encuentra apartado de la muestra y a la temperatura del en helio líquido. Este dispositivo convierte el flujo magnético en voltaje, siendo la señal eléctrica amplificada y leída por un magnetómetro electrónico^[119].

El signo de la susceptibilidad, depende por lo general de si en el estado fundamental, la molécula posee sus electrones apareados o desapareados. Esto hace que podamos dividir los materiales magnéticos en dos categorías: Diamagnéticos o paramagnéticos.

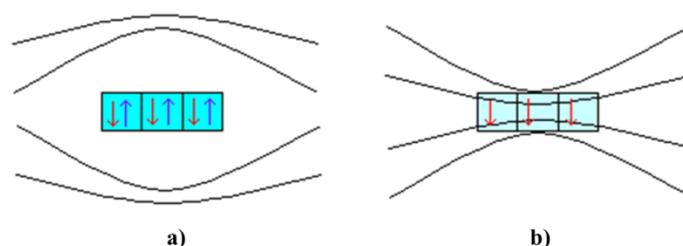


Figura 16: Representación de la repulsión o atracción de las líneas de campo por sustancias: a) Diamagnéticas. b) Paramagnéticas^[120].

Una sustancia diamagnética, posee todos sus electrones apareados. Al aplicarle un campo magnético, esta repele el campo (Figura 16). Este tipo de interacción magnética es independiente de la temperatura, y la susceptibilidad magnética en este tipo de compuestos posee siempre un valor negativo^[121]. Cabe destacar, que el diamagnetismo, es una propiedad inherente en toda la materia, ya que todas las sustancias (a excepción de los átomos de hidrógeno e hidrogenoides) poseen por lo menos algunos de sus

[119] <http://www.wmi.badw.de/methods/squid.htm>

[120] <https://mind42.com/mindmap/2a36a0dd-05aa-4827-aca4-dee32d36e86a?rel=gallery>

[121] E. König, G. König, *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Vol. 8, Springer Berlin Heidelberg **1976**.

electrones en capas cerradas^[122]. Ejemplo de sustancias diamagnéticas son el hidrógeno, los gases nobles, cloruro sódico y el grafito. Por el contrario, una sustancia paramagnética posee en su estructura electrones desapareados. Al introducir una sustancia de estas características en el seno de un campo magnético, la presencia de estos spines desapareados, hace que se vean atraídas las líneas de campo hacia el con una intensidad proporcional a campo^[121] (Figura 16), teniendo lugar esta leve atracción, únicamente cuando la sustancia está inmersa en el campo magnético. En esta ocasión, el valor de la susceptibilidad magnética es positivo. Ejemplos de sustancias paramagnéticas son el oxígeno, aluminio y el wolframio.

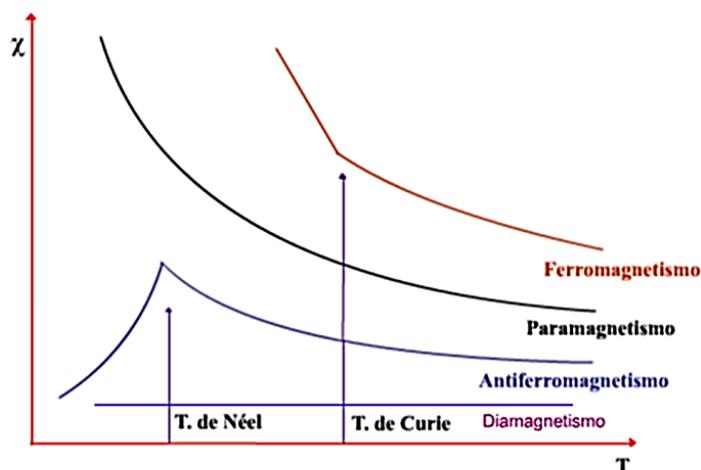


Figura 17: Variación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para diferentes tipos de magnetismo^[123]

Este tipo de magnetismo, por lo general depende de la temperatura (Figura 17), aunque hay sistemas en los que existe el denominado paramagnetismo independiente de la temperatura (PIT). Esta débil interacción magnética es debida al acoplamiento del

[121] E. König, G. König, *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Vol. 8, Springer Berlin Heidelberg **1976**.

[122] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., Wiley, New York **1988**.

[123] http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_definiciones.htm#susceptividadmagnetica

estado fundamental del sistema con estados excitados de mayor energía, al estar bajo la influencia de un campo magnético^[122].

Hasta ahora, al hablar de paramagnetismo, hacíamos referencia al denominado “paramagnetismo simple”, el cual depende de la temperatura (Figura 17), pero no depende de la intensidad del campo. Existen por el contrario, otras formas de paramagnetismo que si dependen de la intensidad del campo aplicado, siendo las más importantes el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo.

Al igual que en los compuestos paramagnéticos “simples”, en las sustancias ferromagnéticas y antiferromagnéticas existen electrones desapareados. La diferencia reside, en que la susceptibilidad de estos sistemas varía considerablemente dependiendo de la temperatura (Figura 17). Adicionalmente en ambos casos también depende de la estructura y organización microscópica de la sustancia. Las sustancias ferro y antiferromagnéticas, se componen de dominios magnéticos diferenciados. Al aplicarles un campo externo, estos dominios se alinean en la misma dirección y sentido del campo (materiales ferromagnéticos). o en la misma dirección y en ambos sentidos (antiferromagnéticos), aumentando o disminuyendo la susceptibilidad. (Figura 18)

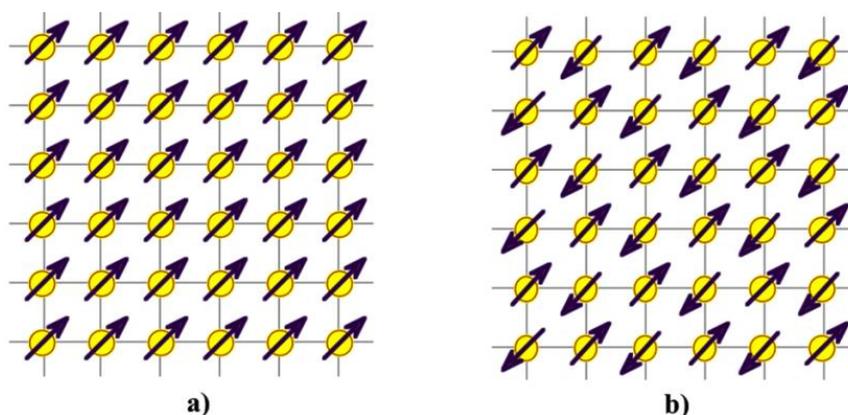


Figura 18: Disposición relativa de los espines en un material: a) Ferromagnético. b) Antiferromagnético^[124].

[122] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., Wiley, New York 1988.

[124] http://www3.uah.es/eдеjesus/resumenes/DECI/tema_4.pdf

En ambos casos, esta considerable variación de la conductividad mostrada tiene lugar por debajo de una temperatura crítica, denominándose T^a de Curie o T^a de Neel en sustancias ferro/antiferromagnéticas, respectivamente. Por encima de estas temperaturas, el efecto entrópico prevalece, por lo que disminuye esa alineación de spines y pasan a comportarse como materiales paramagnéticos (Figura 19).

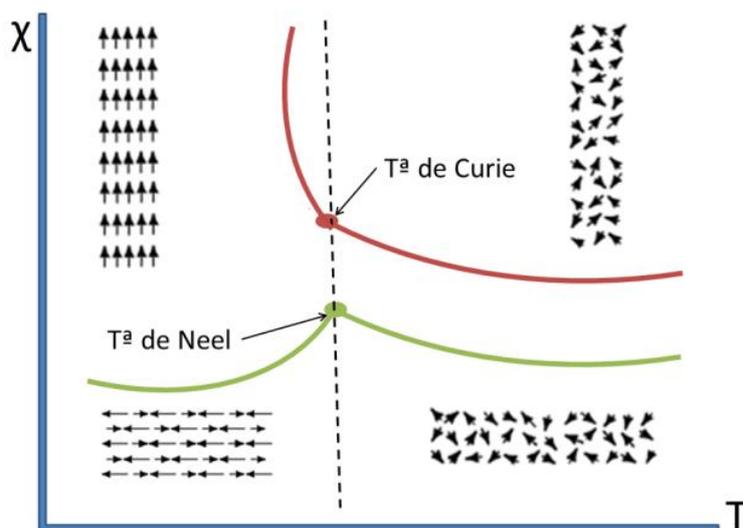


Figura 19: Representación de la disposición relativa de los spines de los dominios en sustancias ferro (rojo) y antiferromagnéticas (verde) por encima y por debajo de sus temperaturas críticas.

Como acabamos de ver, el ferro y antiferromagnetismo son fenómenos que se dan por la interacción de diferentes centros magnéticos. Estas interacciones, o acoplamientos magnéticos disminuyen a medida que la distancia entre los centros portadores de spin se alejan^[122].

Cuando dos centros portadores de spin (S_A y S_B), influyen entre sí en la orientación relativa, la energía del sistema cambia, por lo que el operador hamiltoniano debe de incluir un término que tenga en cuenta esta influencia (Ecuación 4). Por convención, si

[122] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., Willey, New York 1988.

la constante de acoplamiento (J) tiene valores negativos, el tipo de acoplamiento es antiferromagnético^[122].

Ecuación 4:

$$H' = -2JS_A S_B$$

1.4.2 Conductividad eléctrica.

Formalmente, la conductividad eléctrica, es la habilidad que posee un material para conducir electricidad, al aplicarle un potencial externo^[106]. Esta propiedad, depende de varios factores, entre otros, la temperatura, la corriente aplicada, o el estado de agregación de la muestra.

En relación al estado de agregación, cuando la medida se lleva a cabo en muestras líquidas, o disoluciones de un electrolito, la medida va a reflejar la movilidad de los iones generados en el medio ante la presencia de un campo eléctrico. Estas mediciones de conductividad, se conocen como conductimetrías y son aplicables en muchos procesos como determinación de solubilidades^[125], cuantificación de sales^[126], incluso medidas de pH. En mediciones en sólido, las medidas de conductividad, dan una idea de la cantidad de corriente que es capaz de moverse en un área determinada de material. Para explicar los posibles fenómenos de conductividad es necesario recurrir a la teoría de bandas.

[106] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(1), 115-147.

[122] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., Wiley, New York **1988**.

[125] O. Popovych, *Anal. Chem.* **1966**, 38(1), 117-119.

[126] P. Oliveira Rossini, F. S. Felix, L. Angnes, *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, 10(6), 1842-1849.

Dicha teoría, tiene sus bases en la teoría de orbitales moleculares (TOM) de la mecánica cuántica, la cual considera que los orbitales atómicos al combinarse originan orbitales moleculares con diferencias energéticas tan pequeñas que se podrían considerar como una única “banda” donde se acomodan los electrones, la cual se denomina “banda de valencia”. Al igual que se forma una banda con los orbitales ocupados, se forma otra con los orbitales vacíos, que presenta una mayor energía respecto a la anterior. Esta banda, es la denominada “banda de conducción”^[127]. Por lo tanto, los electrones del material, irían ocupando los orbitales de menor energía (banda de valencia), quedando está llena o semillena y totalmente vacía la banda de conducción. Entre ambas bandas, puede existir una región vacía del espacio denominada banda prohibida, o “*band gap*”, que es la que va a determinar el carácter conductor del material^[127]. Como se puede apreciar en la Figura 20, cuanto mayor sea esta banda, la energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia promocione a la banda de conducción ha de ser mayor.

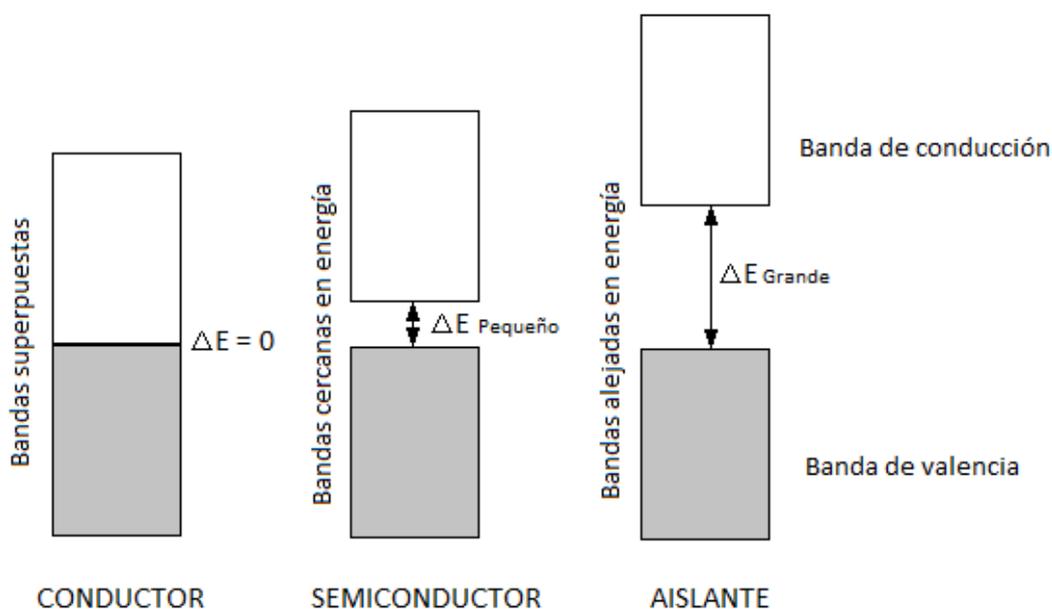


Figura 20: Representación esquemática de las bandas de conducción (blanco), de valencia (gris) y el band gap (ΔE) en diferentes tipo de conductor eléctrico^[128].

[127] R. Chang, *Química*, 10th edn., McGrawHill/Interamericana Editores, Mexico, D.F. 2010.

[128] <http://www.quimitube.com/videos/enlace-metalico-teoria-de-bandas>

Gracias a este simple modelo, se puede racionalizar el comportamiento de los materiales y clasificarlos como conductores, semiconductores o aislantes^[127]. Como podemos ver en la Figura 20, en los materiales conductores ambas bandas solapan, haciendo que no exista zona prohibida. Esto hace que los electrones puedan moverse fácilmente hacia la banda de conducción.

En semiconductores, la diferencia de energía entre la de banda de valencia y de conducción no es tan pronunciada, y pequeñas cantidades de energía son suficientes para promocionar los electrones y producir el fenómeno de conductividad.

Por último, en el caso de los aislantes, este salto energético es tan grande que para que se produzca el tránsito electrónico, habrá que aplicar una gran energía externa.

En términos cuantitativos, se pueden diferenciar los materiales en función de su conductividad a temperatura ambiente. De esta manera se considera que un material es conductor si su conductividad a temperatura ambiente es superior a 10^1 Scm^{-1} . Si se encuentra entre 10^1 y $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ será semiconductor, y si es inferior, aislante. Aun así, estos términos no están bien definidos, y hay autores que dan otros rangos de conductividad^[129], por lo que es más exacto evaluar la variación de la conductividad en función de la temperatura (Figura 21), que da una visión más clara del comportamiento eléctrico del material.

Cuando un material experimenta un aumento de la temperatura, los electrones que lo componen ganan energía. Si se trata de un conductor, esa energía adicional hace que los electrones sufran más colisiones con los iones o átomos de la red, y por lo tanto se produce una disminución de la conductividad. Por el contrario, si el material es semiconductor, la ganancia de energía se traduce en una mayor movilidad de los

[127] R. Chang, *Química*, 10th edn., McGrawHill/Interamericana Editores, Mexico, D.F. 2010.

[129] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edn., Wiley 2004.

electrones de la banda de valencia, facilitando el tránsito a la banda de conducción, e incrementando su conductividad. En los aislantes, también aumenta su energía cinética, pero la banda prohibida es tan grande que los electrones no son capaces de pasar de una a otra, por lo que el aumento de conductividad es inapreciable. En resumen, para que un material semiconductor conduzca es necesario aplicarle una fuente de energía externa que facilite la promoción de los electrones a través del “band gap”.

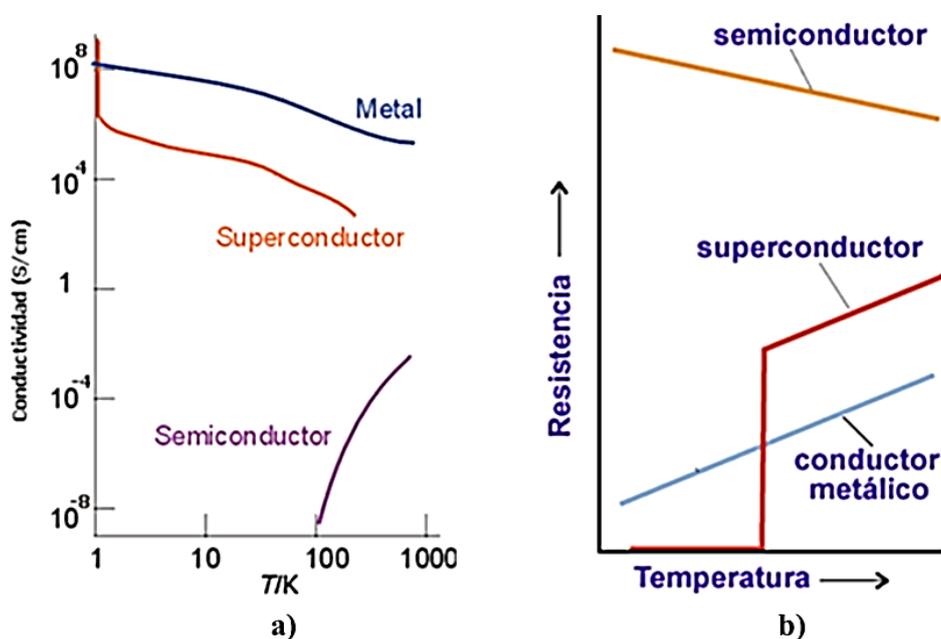


Figura 21: a) Representación de la variación de la conductividad frente a T. b) Representación de la variación de la resistencia frente a T^[130].

En los semiconductores clásicos, la dependencia de la conductividad con la temperatura se rige por la ley de Arrhenius (Ecuación 5), de la cual se puede obtener el valor de la energía del gap (E_g), o lo que es lo mismo, la energía mínima necesaria para hacer promocionar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

[130] <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-metales>

Ecuación 5:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times e^{\frac{-E_a}{kT}} = \sigma_0 \times e^{\frac{-E_g}{2kT}}$$

Las bases de la conductividad se asentaron en 1827 con la Ley de Ohm, la cual establece que, la diferencia de potencial (V) que aparece entre los extremos de un material determinado, es proporcional a la intensidad de la corriente (I) que circula por él, con un factor de proporcionalidad R , siendo este la resistencia a la conducción eléctrica del material (Ecuación 6).

Ecuación 6:

$$V = I \times R$$

Mediante esta simple ecuación, es fácil calcular la resistencia, R , de un material a conducir electricidad, ya que nos basta con aplicar un determinado potencial sobre el mismo y medir la intensidad de corriente que circula a través de él para calcular su resistencia en la Ecuación 6.

Este factor de proporcionalidad entre el potencial y la intensidad, depende fuertemente de los parámetros geométricos del material. Es por ello, que más comúnmente se utiliza otro parámetro denominado resistividad (ρ). La resistividad es la resistencia eléctrica específica de un determinado material, por lo que es una característica intrínseca del mismo (Figura 22, Ecuación 7) y a su vez es el inverso de la conductividad eléctrica (Ecuación 8).

Ecuación 7:

$$\rho = R \times \frac{A}{l} = R \times \frac{a \times d}{l}$$

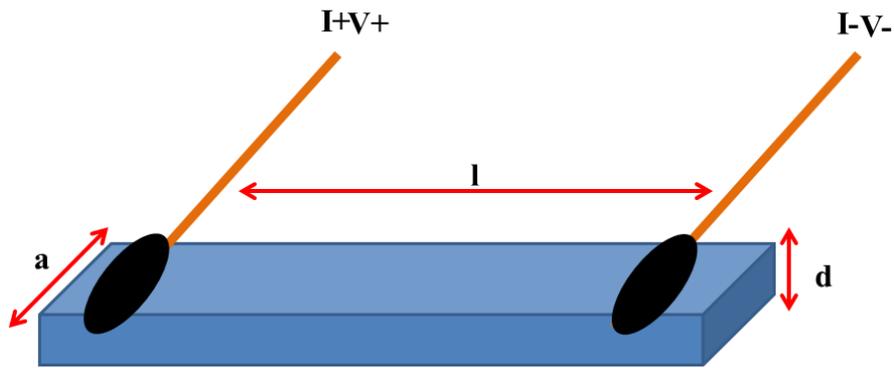


Figura 22: Representación esquemática de la medida de conductividad en dos contactos en un cristal.

Ecuación 8:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

En PCs las medidas de conductividad eléctrica se suelen llevar a cabo en monocristal dado que en esta forma el material se encuentra perfectamente organizado en cada una de las direcciones del espacio. Sin embargo, estas medidas presentan ciertas dificultades, las cuales derivan principalmente del pequeño tamaño de las muestras y, en ocasiones, de la anisotropía de las mismas^[106]. Para llevar a cabo las mediciones, se han de colocar los electrodos sobre la muestra, para lo cual generalmente, se utilizan pinturas conductoras (plata, grafito, oro...) que no interfieren en la medición. Experimentalmente la medida requiere colocar al menos dos electrodos en el monocristal.

Si la resistividad de la muestra es muy baja, puede quedar enmascarada con la resistencia de contacto^[106]. Este problema se corrige mediante la utilización del método de cuatro contactos (Figura 23). El método de cuatro contactos es una técnica bien establecida y útil para la medición de la resistividad de materiales semiconductores^[132]

[106] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(1), 115-147.

[132] M. Yamashita, M. Agu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, 1499-1504.

Este se basa en colocar paralelamente cuatro electrodos a lo largo de la muestra, como puede verse en la Figura 23. Por los hilos externos se aplica la corriente y por los internos se mide la diferencia de potencial^[132].

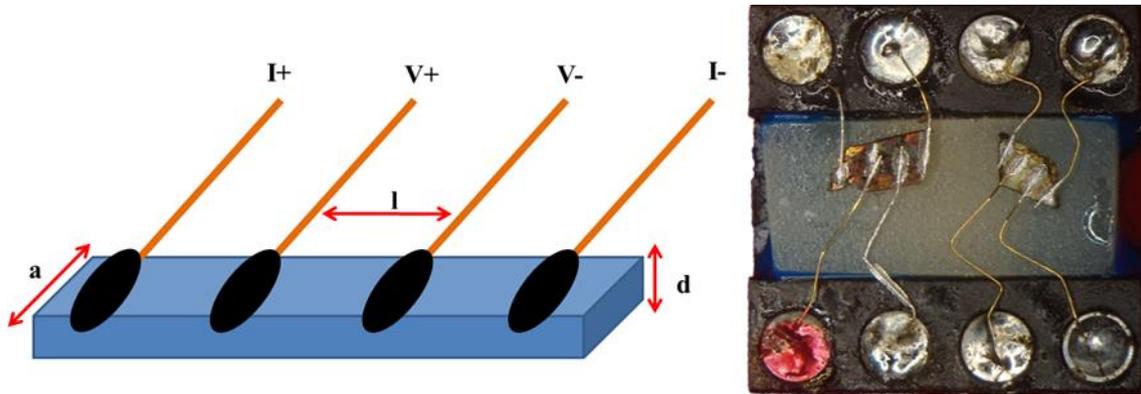


Figura 23: Representación esquemática e imagen real^[131], de la medida de conductividad en cuatro contactos.

Este es un método más preciso, ya que permite medir únicamente la resistencia de la muestra, solucionando así el problema de medir la resistencia de los propios contactos. La principal limitación del uso de este método deriva de la dimensión de los cristales del material a medir, por lo que en muchas ocasiones no se puede utilizar para PCs.

[131] <https://nationalmaglab.org/user-facilities/dc-field/dcfeld-techniques/ac-conductivity-dc>

[132] M. Yamashita, M. Agu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, 1499-1504.

2. OBJETIVOS

Los objetivos marcados en el desarrollo de esta tesis son:

1-Sintetizar Polímeros de Coordinación conteniendo las entidades aniónicas $[\text{Fe}_2(\text{SRS})_4]^{2-}$ o $[\text{M}(\text{SRS})]^{2-}$ $[(\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2, \text{C}_6\text{H}_4) (\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt})]$, como bloques de construcción.

2- Evaluar factores tales como:

- a) Presencia o ausencia de sustituyentes dadores en el anillo del grupo ditioleno
- b) Tamaño del catión alcalino
- c) Diferentes condiciones de cristalización en síntesis de Polímeros de Diferente Dimensionalidad

3-Estudiar las propiedades Eléctricas y Magnéticas de los nuevos polímeros sintetizados.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades físicas de Polímeros de Coordinación conteniendo las entidades $[Fe_2(SC_6H_2X_2S)_4]^{2-}$ [$X = Cl; H$] y cationes alcalinos.

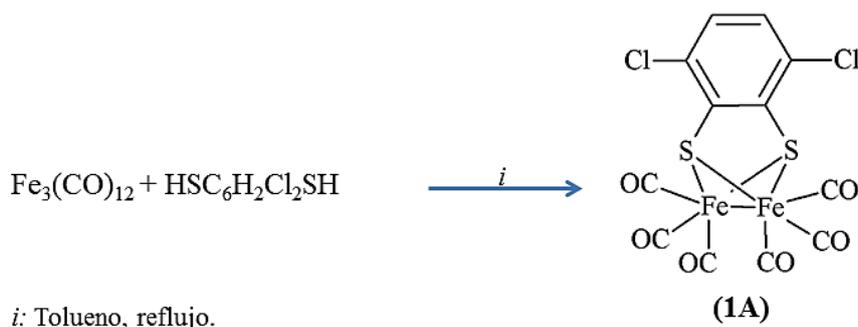
Como mencionamos anteriormente, los ditioleno derivados de Metales de Transición han atraído el interés de los investigadores dadas las importantes propiedades conductoras, magnéticas, foto/electro catalíticas o biológicas, que pueden exhibir^[51-66, 133-136].

- [51] N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227(1), 93-127
- [52] *Dithiolene Chemistry: Synthesis, Properties and Applications*, Vol. 52, John Wiley & Sons, Inc., New York **2004**.
- [53] U. T. Muller-Westerhoff, B. Vance, *Comprehensive coordination chemistry*, Vol. 2, 1nd edn., Pergamon Press, Oxford, U. K. **1987**.
- [54] P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 106(0), 171-203.
- [55] D. Belo, M. Almeida, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13-14), 1479-1492.
- [56] S. Ezzaher, A. Gogoll, C. Bruhn, S. Ott, *Chem. Commun.* **2010**, 46(31), 5775-5777
- [57] L. Alcácer, H. Novais, in *Extended Linear Chain Compounds.*, Vol. Cap. 6 (Ed: J. S. Miller), Springer US, New York **1983**, 319-351
- [58] P. Cassoux, L. Valade, H. Kobayashi, A. Kobayashi, R. A. Clark, A. E. Underhill, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 110(1), 115-160
- [59] S. Sproules, K. Wieghardt, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13-14), 1358-1382.
- [60] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107(22), 6253-6277
- [61] B. Garreau de Bonneval, K. I. Moineau-Chane Ching, F. Alary, T. T. Bui, L. Valade, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13-14), 1457-1467
- [62] S. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2009**, 48(19), 9048-9050
- [63] X. Ribas, J. C. Dias, J. Morgado, K. Wusrt, I. C. Santos, M. Almeida, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(12), 3631-3641
- [64] R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, J. Clemente-Juan, E. Coronado, C. J. Gómez-García, B. Braïda, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(38), 12076-12083
- [65] R. Llusar, S. Triguero, V. Polo, C. Vicent, C. J. Gómez-García, O. Jeannin, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(20), 9400-9409
- [66] A. L. Gushchin, R. Llusar, C. Vicent, P. A. Abramov, C. J. Gómez-Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013(14), 2615-2622.
- [133] G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vannucci, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694(17), 2681-2699.
- [134] R. Lomoth, S. Ott, *Dalton Trans.* **2009**(45), 9952-9959.
- [135] D. Streich, Y. Astuti, M. Orlandi, L. Schwartz, R. Lomoth, L. Hammarström, S. Ott, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(1), 60-63.
- [136] P. Zhang, M. Wang, Y. Na, X. Li, Y. Jiang, L. Sun, *Dalton Trans.* **2010**, 39(5), 1204-1206.

Por otra parte, en química de carbonilos metálicos es bien conocida la facilidad de sustitución de ligandos CO por grupos tiolato o ditiolato^[137-143]. Teniendo en cuenta estos antecedentes, nuestro primer objetivo fue sintetizar nuevos Polímeros de Coordinación conteniendo entidades dianiónicas $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ conectadas mediante complejos catiónicos de metales alcalinos. Para ello se han utilizado como precursores de hierro, los compuestos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SC}_6\text{H}_2\text{X}_2\text{S})]$ (X = Cl; H) o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.1.1 Síntesis y caracterización de los precursores carbonílicos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{X}_2\text{S})]$ [X = Cl (1A), H (1B)].

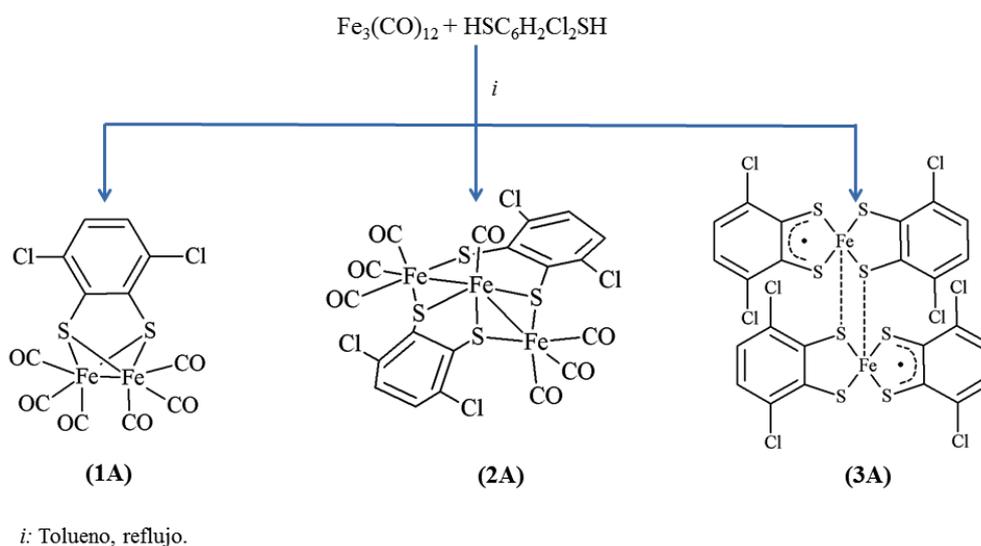
Iniciamos la investigación sintetizando el precursor carbonílico $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A**. En la bibliografía^[139], se recoge la formación de este compuesto organometálico como único producto obtenido en la reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ (Esquema 1).



Esquema 1: Síntesis del compuesto **1A**.

- [137] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37b, 1430-1436.
 [138] N. Begum, M. I. Hyder, S. E. Kabir, G. M. G. Hossain, E. Nordlander, D. Rokhsana, E. Rosenberg., *Inorg. Chem.* **2005**, 44(26), 9887-9894.
 [139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, 11(8), 875-889.
 [140] A. Rahaman, S. Ghosh, D. G. Unwin, S. Basak-Modi, K. B. Holt, S. E. Kabir, E. Nordlander, M. G. Richmond, G. Hogarth., *Organometallics.* **2014**, 33(6), 1356-1366.
 [141] X. Wang, T. Zhang, Q. Yang, S. Jiang, B. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015(5), 817-825.
 [142] G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296(1), 147-153.
 [143] A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286(3), 317-327.

No obstante, cuando intentamos preparar este compuesto siguiendo el método descrito^[139], observamos la existencia de un residuo en la parte superior de la columna cromatográfica empleada para la purificación de esta especie carbonílica. La experiencia del grupo en química de Clústeres Carbonílicos, nos indujo a investigar si éste residuo podía corresponder a otro/s compuestos, como es frecuente en esta química. Así, pudimos comprobar que cuando la cromatografía se lleva a cabo de forma cuidadosa, además del producto descrito $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A**, se aíslan dos nuevos compuestos al utilizar como eluyentes diclorometano y acetona, respectivamente. Los estudios de difracción de rayos X confirmaron que se trataba de las especies $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **2A** y $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **3A**. Sobre la base de estos resultados, confirmamos que en la reacción anterior se obtienen tres compuestos y no uno como se había reportado (Esquema 2).



Esquema 2: Síntesis de los compuestos **1A-3A**.

Con el fin de comparar si existen vías sintéticas que interconecten los compuestos **1A-3A**, llevamos a cabo el siguiente estudio.

[139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, *11*(8), 875-889.

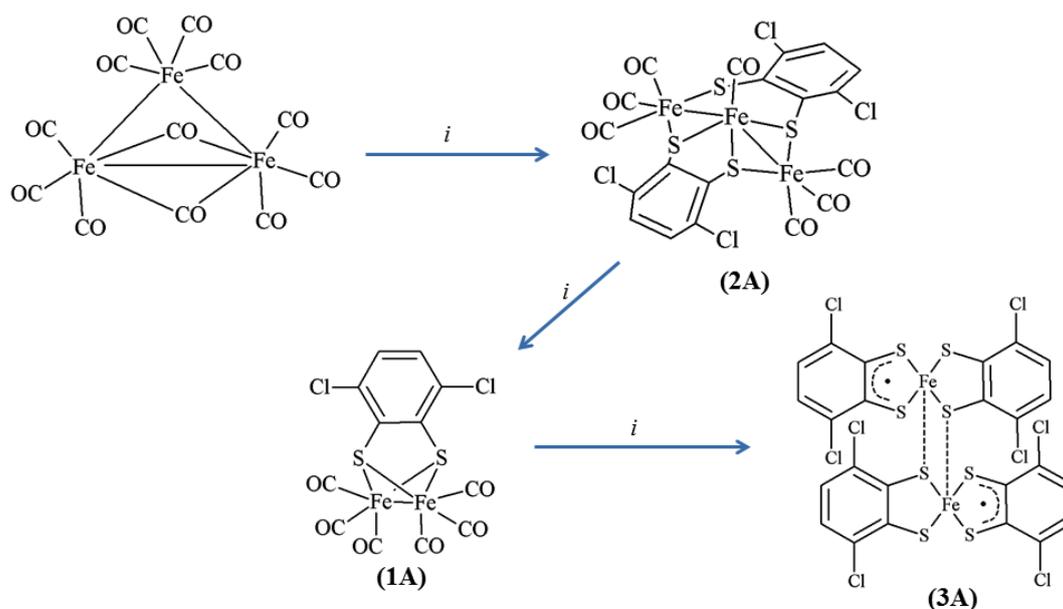
En primer lugar, una disolución en tolueno del derivado **2A** y el ditioleno $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ se mantiene a reflujo durante 3 h, al cabo de las cuales se obtiene el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A** como producto mayoritario de la reacción, junto con trazas de $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]$ **3A**. Por otra parte, una reacción análoga pero utilizando como precursor el compuesto **1A** conduce a la obtención del derivado **3A**.

Estos resultados sugieren que el cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **2A** es el primer compuesto que se forma en la reacción de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y el ditioleno, por ruptura de un enlace Fe-Fe y sustitución de ligandos CO por grupos $\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S-}$ en el precursor carbonílico. A continuación, una segunda ruptura de un segundo enlace Fe-Fe conduce a la especie dinuclear **1A**. Finalmente, la sustitución total de carbonilos por ditiolatos en el compuesto **1A**, da lugar al compuesto **3A** (Esquema 3).

Complementariamente, hemos evaluado como la introducción de ciertas modificaciones al método descrito en la bibliografía^[139], influyen en el resultado final. Así, al aumentar la cantidad de ditioleno y prolongar el tiempo de reacción, se incrementa el rendimiento de los compuestos **2A** (6.4 %) y **3A** (17.3 %) (ver sección experimental) y, por otra parte, cuando la reacción entre $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ se lleva a cabo a temperatura ambiente y en presencia de ONMe_3 como agente descarbonilante, se observa un remarcable incremento en el rendimiento del compuesto **3A** (40 %), en detrimento de los compuestos **1A**, el cual se obtiene en un 7.7 %, y el cluster **2A**, que se obtiene en cantidades traza.

Siguiendo un método de síntesis y purificación análogo al utilizado para la preparación del compuesto **1A**, previamente descrito, pero utilizando el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ en lugar

[139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, *11*(8), 875-889.



i: $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, tolueno, reflujo.

Esquema 3: Relación entre los diferentes ditioleno derivados de hierro **1A-3A**, formados a partir del precursor $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

de $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, se aísla el precursor carbonílico **1B** en un 66.5 %. Adicionalmente, se obtienen también en esta reacción los derivados **2B** y **3B**, pero ahora ambos en cantidades traza, a diferencia de lo observado en la reacción anterior.

La caracterización del compuesto **1A**, mediante espectroscopia IR [ν_{CO} ; 2085(m), 2050(f) y 2011(f)] y ^1H -RMN (s; δ 6.63 ppm) está de acuerdo con los datos reportados^[139]. Por otra parte, el espectro de ^1H -RMN del compuesto **2A** (Figura 24a) presenta una señal a δ 7.10 ppm asignable a los protones de los anillos aromáticos de los ligandos ditioleno. Adicionalmente, el espectro IR en n-hexano (Figura 24b) muestra bandas ν_{CO} a 2077(m), 2054 (mf), 2022 (d), 2016 (f), 1999 (md) y 1977 (f) cm^{-1} , correspondientes a ligandos carbonilo terminales. La forma del espectro es similar a la publicada para los clústeres análogos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SRS})_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2$ y $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)^[137]

[137] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37b, 1430-1436.

[139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, 11(8), 875-889.

En el espectro IR de estos últimos, adicionalmente se ve una banda correspondiente a un ligando CO semipiente que está ausente en el del compuesto **2A**.

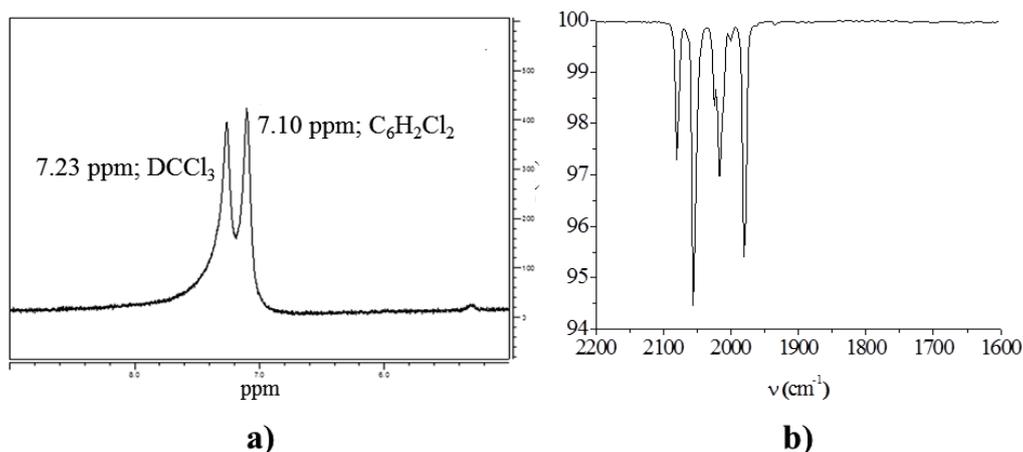


Figura 24: Espectros del compuesto **2A**: a) ^1H -RMN (DCCl_3). b) IR en disolución (*n*-hexano).

Finalmente, el espectro de masas del compuesto **2A** muestra picos correspondientes al ion molecular así como a la pérdida sucesiva de grupos CO (Figura 25) que están de acuerdo con su estructura.

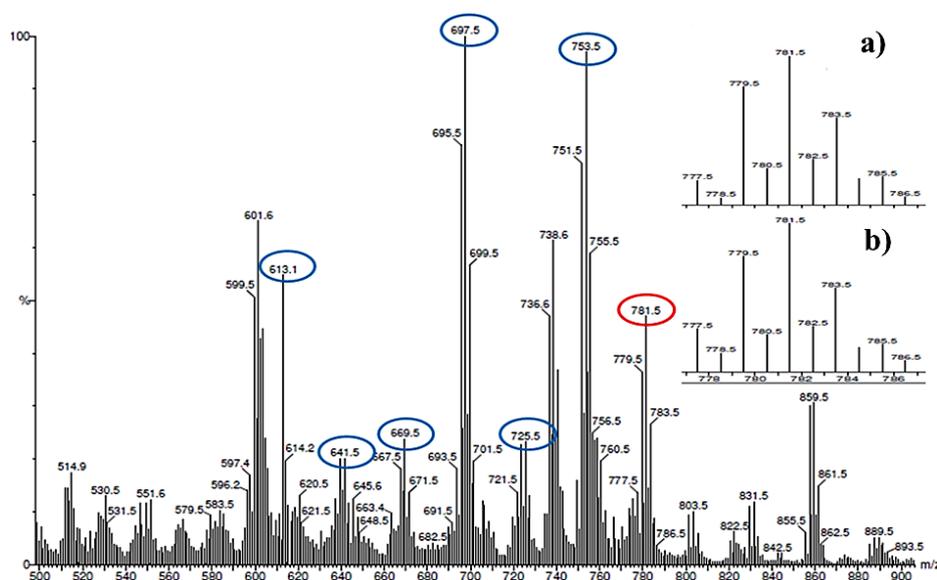


Figura 25: Espectro de masas del compuesto **2A**. En rojo, se muestra el pico correspondiente al ion molecular $[\text{M}]^+$. En azul, la pérdida sucesiva de carbonilos $[\text{M}-n\text{CO}]$ ($n = 1-6$). En el interior de la figura se muestra el *pattern* de distribución isotópica teórica a), y experimental b), del ion molecular.

En relación al compuesto **3A**, los datos microanalíticos y la presencia del ion molecular en el espectro de masas (Figura 26) sugieren la formula $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$.

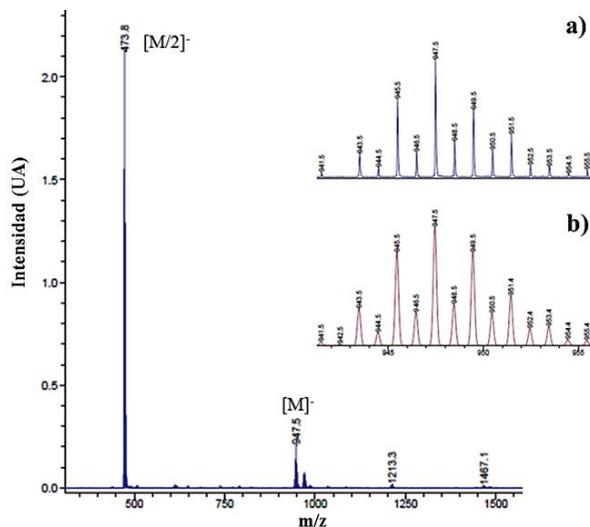


Figura 26: Espectro de masas del compuesto **3A**. y distribuciones isotópicas del ión molecular: a) teórica; b) experimental.

Las estructuras cristalinas de los compuestos **2A** y **3A** fueron confirmadas mediante estudios por difracción de rayos X (Figura 27 y Figura 28). El compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **2A** consiste en un clúster carbonílico trinuclear, en el que los centros metálicos se disponen en una geometría angular y son puenteados por dos ligandos ditioleno. Las distancias y ángulos seleccionados se detallan en la Tabla 2.

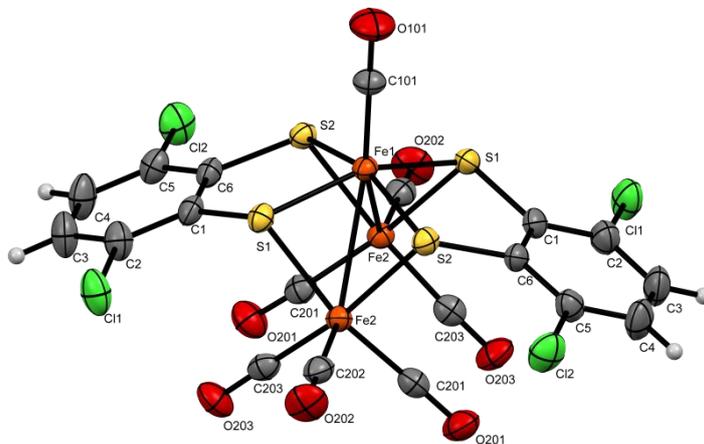


Figura 27: ORTEP del clúster **2A**.

Si tenemos en cuenta la regla de los 18 electrones, el compuesto **2A** es un clúster preciso en electrones, en el que el átomo de Fe central muestra un índice de coordinación 7 con geometría de prisma trigonal monoapicado, mientras que los átomos de Fe externos, están coordinados a tres ligandos CO, dos átomos de azufre y al hierro central, mediante un enlace M-M, dando lugar a una geometría de octaedro distorsionado. Un eje C_2 a través de $Fe_1-C_{101}-O_{101}$, hace iguales las distancias entre Fe_1 y Fe_2 con un valor de 2.715(2) Å, que es consistente con la presencia de un enlace metal-metal. La distancia de 3.22(1) Å observada entre los dos átomos de Fe externos, confirma que no hay enlace entre ellos. La disposición de los tres átomos de Fe conforman un cluster angular con un ángulo de 72.71(59) °. Este valor contrasta con el ángulo de 178.7(1)° encontrado en el clúster lineal $[Fe_3(CO)_7(\mu_3-SC_6H_4N=N)_2]^{[144]}$, y con los de 151.8(1)° y 156.22(4)° que exhiben los clústeres casi lineales $[Fe_3(CO)_7(\mu-SCH_2CH_2S)_2]^{[137, 145]}$ y $[Fe_3(CO)_7(\mu-SCH_2CH_2CH_2S)_2]^{[146]}$ respectivamente.

Tabla 2: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto **2A**.

C_1-C_6	1.403(7)	S_1-Fe_2	2.305(2)
C_1-S_1	1.778(5)	S_2-Fe_2	2.310(2)
C_6-S_2	1.778(5)	$Fe_1-C_{101}-O_{101}$	180.0(0)
Fe_1-Fe_2	2.715(2)	$Fe_2-Fe_1-Fe_2$	72.71(5)
Fe_2-Fe_2	3.220(1)	$Fe_1-S_1-Fe_2$	73.93(5)
S_1-Fe_1	2.208(2)	$Fe_1-S_2-Fe_2$	74.05(5)
S_2-Fe_1	2.196(1)	$S_1-Fe_1-S_2$	91.23(5)

Por otra parte, en el compuesto **2A** el átomo de Fe interno está coordinado a un CO terminal con un ángulo de 180.0(4)°, lo que contrasta con el modo semipunte encontrado en los compuestos $[Fe_3(CO)_7(\mu-S(CH_2)_nS)_2]$ ($n = 2^{[137, 145]}, 3^{[146]}$).

[137] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37b, 1430-1436.

[144] K. H. Pannell, A. J. Mayr, D. Van Derveer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105(19), 6186-6188.

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

[146] M. Hu, C. Ma, H. Wen, H. Cui, C. Chen, *Acta Crystallogr.* **2014**, E70, m124.

Adicionalmente, aunque en principio se podrían formar dos isómeros geométricos dependiendo de la orientación de los ligandos ditioleno (*syn* y *anti*), sólo el isómero *syn* ha sido encontrado para **2A**. Por el contrario, el isómero *anti* se observa para los compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[137, 145]}$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[146]}$ y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})_2]^{[144]}$ mientras que ambos isómeros han sido aislados en el cluster análogo de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$, siendo el isómero *anti* el más abundante^[147].

Se pueden observar ligeras diferencias en las distancias medias S-Fe_{central} y S-Fe_{externo} en los compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[137, 145]}$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[146]}$, y las encontradas en el compuesto **2A**. En este último, las cuatro distancias S-Fe_{central}, (S₁-Fe₁ de 2.208(2) Å y S₂-Fe₁ de 2.196(1) Å) son más cortas que las encontradas para S-Fe_{externo}, (S₁-Fe₂ de 2.305(2) Å y S₂-Fe_{2i} de 2.310(2) Å), lo que puede ser atribuido a la presencia del triple puente, que a su vez fuerza el ángulo Fe-Fe-Fe.

Hasta donde conocemos, las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[137, 145]}$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[146]}$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^{[147]}$, $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^{[138]}$ y $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]^{[148]}$ son las únicas descritas sobre clústeres trinucleares de metales de transición que contienen ligandos ditiolato.

Son remarcables las diferencias observadas en el compuesto **2A** en relación a los clústeres mencionados anteriormente, ya que representa el primer ejemplo que contiene

[137] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37b, 1430-1436.

[138] N. Begum, M. I. Hyder, S. E. Kabir, G. M. G. Hossain, E. Nordlander, D. Rokhsana, E. Rosenberg,, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(26), 9887-9894.

[144] K. H. Pannell, A. J. Mayr, D. Van Derveer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105(19), 6186-6188

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

[146] M. Hu, C. Ma, H. Wen, H. Cui, C. Chen, *Acta Crystallogr.* **2014**, E70, m124.

[147] R. D. Adams, J. H. Yamamoto, *J. Cluster. Sci.* **1996**, 7(4), 643-654.

[148] R. D. Adams, L. Chen, J. H. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, 229(1-2), 47-54.

ligandos ditiolato aromáticos en vez de alifáticos y además, estos actúan como puentes a tres metales a diferencia de los alifáticos lo hacen a dos. La estructura cristalina del compuesto **3A** se recoge en la Figura 28. Los ángulos y distancias de enlace seleccionadas se muestran en la Tabla 3.

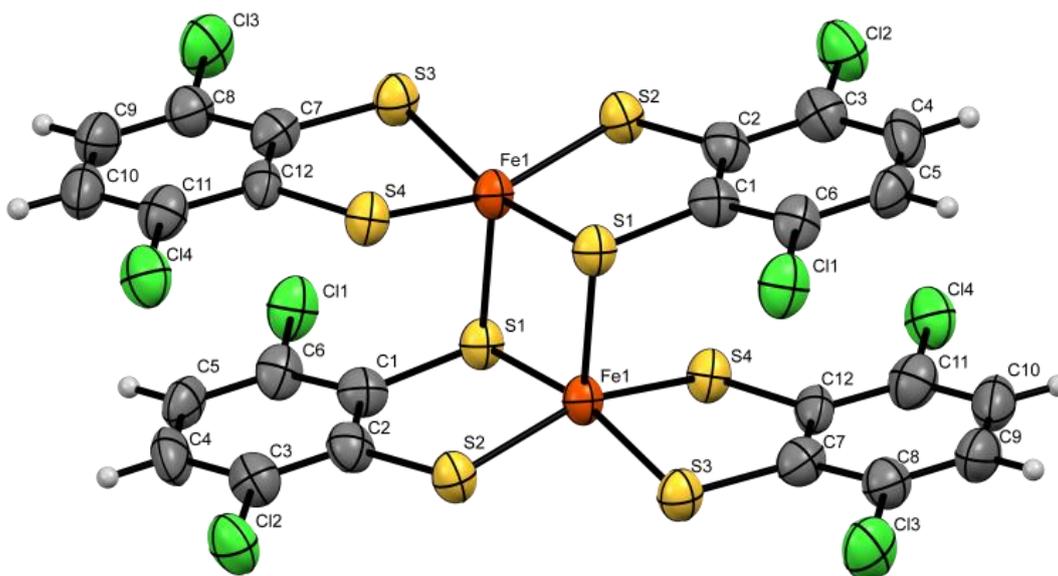


Figura 28: ORTEP del compuesto **3A**.

Tabla 3: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto **3A**.

C_1-C_2	1.400(1)	S_2-Fe_1	2.244(2)
C_1-S_1	1.787(8)	S_3-Fe_1	2.194(2)
C_2-S_2	1.745(8)	S_4-Fe_1	2.244(2)
C_7-C_{12}	1.430(1)	$S_1-Fe_1-S_2$	89.19(8)
C_7-S_3	1.757(8)	$S_3-Fe_1-S_4$	88.88(8)
$C_{12}-S_4$	1.760(7)	$S_2-Fe_1-S_3$	87.56(8)
S_1-Fe_1	2.225(2)	$S_1-Fe_1-S_4$	87.93(8)
$S_1-Fe_1^*$	2.494(2)	$S_1-Fe_1-S_1$	99.45(7)
S_2-Fe_1	2.244(2)	$S_2-Fe_1-S_1^*$	100.55(8)
S_3-Fe_1	2.194(2)	$S_3-Fe_1-S_1^*$	97.58(8)
S_4-Fe_1	2.244(2)	$S_4-Fe_1-S_1^*$	101.32(8)

Como puede observarse en la Figura 28, el átomo de hierro en cada una de las entidades $[Fe(SC_6H_2Cl_2S)_2]$ que configuran el compuesto, presenta una geometría de pirámide cuadrangular (4+1) constituida por cuatro átomos de azufre basales, junto a otro átomo

de azufre de la otra entidad que actúa como puente y ocupa la quinta posición de coordinación.

Un análisis de las distancias S-C y C-C de los ligandos basales, parecen indicar un comportamiento diferente para ambos ligandos azufrados. Así, un valor medio de 1.760(1) Å ha sido encontrado para las distancias de enlace S₄-C₁₂ y S₃-C₇ junto a un valor de 1.43(1) Å para el enlace C₇-C₁₂, probablemente correspondiente a un ligando tienilo, mientras que una distancia C-C más corta, 1.40(1) Å y un valor medio de 1.77(2) Å han sido observadas para los enlaces S-C del otro ligando, como correspondería a un grupo ditiolato. Estos datos apuntarían a un estado de oxidación Fe^{III}Fe^{III} en el compuesto **3A**. Estos valores están en buen acuerdo con los observados en los compuestos [Fe^{III}₂{S₂C₂(C₆H₄-p-CH₃)₂}]^[96] y [Fe^{III}₂{S₂C₂(C₆H₄-p-OCH₃)₂}]^[149] que son los únicos ejemplos reportados hasta el momento sobre dímeros neutros tetraquis(ditiolato) Fe^{III}Fe^{III} cuya estructura ha sido resuelta.

Sin embargo, en la bibliografía se encuentran ejemplos de clústers de valencia mixta Fe^IFe^{II}Fe^I para los compuestos [Fe₃(CO)₇(μ-SRS)₂] (R = CH₂CH₂^[137, 145]; CH₂CH₂CH₂^[146]). Puesto que en el compuesto [Fe₃(CO)₇(μ₃-SC₆H₂Cl₂S)₂] **2A**, a diferencia de los dos ejemplos anteriores [Fe₃(CO)₇(μ-SRS)₂] (R = CH₂CH₂^[137, 145]; CH₂CH₂CH₂^[146]), los ligandos ditiolato actúan como puente a tres átomos de hierro, podemos considerar que **2A** podría ser un cluster Fe^IFe^{II}Fe^I o Fe^{II}Fe⁰Fe^{II}. Con el fin de clarificar esta situación, decidimos llevar a cabo un estudio Mössbauer sobre este cluster. Además, teniendo en cuenta que en algunos compuestos organometálicos existe

[96] A. K. Patra, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Stobie, Z. Bell, M. D. Ward, J. A. McCleverty, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2006**, 45(16), 6541-6548

[137] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37b, 1430-1436.

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

[146] M. Hu, C. Ma, H. Wen, H. Cui, C. Chen, *Acta Crystallogr.* **2014**, E70, m124.

[149] R. Yu, K. Arumugam, A. Manepalli, Y. Tran, R. Schmehl, H. Jacobsen, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2007**, 46(13), 5131-5133.

una complejidad asociada con la correlación estado de oxidación/isomer shift (δ) como consecuencia de la retrodonación metal-ligando^[150, 151], nos pareció interesante con fines comparativos, extender el estudio a los compuestos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A**^[139] y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ ^[137, 145] que exhiben entornos de coordinación similares. Los espectros del estudio Mössbauer de los tres compuestos quedan recogidos en la Figura 29.

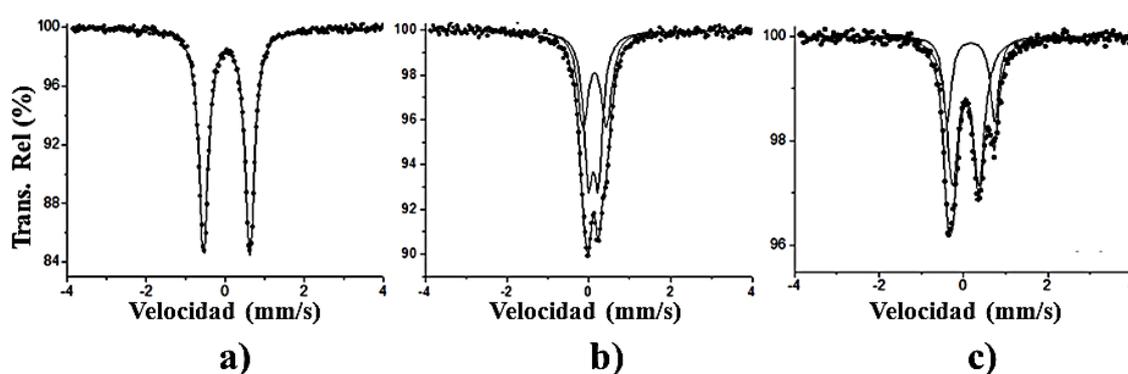


Figura 29: Espectros Mössbauer para los compuestos: a) **1A**. b) **2A**. c) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$.

El espectro del compuesto **2A** (Figura 29b) resulta de la deconvolución de dos dobletes cuadrupolares, uno con un área dos veces a la del otro confirmando la presencia de dos de los tres átomos de hierro en un entorno similar y en consecuencia la existencia de estados de oxidación diferentes. Un espectro similar se ha registrado para el clúster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ (Figura 29c), sin embargo los valores de los desplazamientos isoméricos son diferentes (Tabla 4).

[137] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37b, 1430-1436.

[139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, 11(8), 875-889.

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

[150] C. H. Hsieh, O. F. Erdem, S. D. Harman, M. L. Singleton, E. Reijerse, W. Lubitz, C. V. Popescu, J. H. Reibenspies, S. M. Brothers, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134(31), 13089-13102.

[151] S. A. Stoian, C. H. Hsieh, M. L. Singleton, A. F. Casuras, M. Y. Darensbourg, K. McNeely, K. Sweely, C. V. Popescu, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, 18(6), 609-622.

Tabla 4: Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer de ^{57}Fe de **1A**, **2A** y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ a diferentes temperaturas, respecto al $\alpha\text{-Fe}$. Los valores a 0 K, son los calculados mediante DFT (Método OPBE/TZP).

	T (K)	δ (mm/s)	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	I
1A	295	-0.040(2)	1.128(4)	100%
	77	0.058(1)	1.170(1)	100%
	0	0.130	1.042	100%
2A	295	0.041(2)	0.261(7)	60%
		0.072(3)	0.59(1)	40%
	77	0.116(1)	0.265(4)	65%
		0.156(2)	0.593(8)	35%
	0	0.182	0.215	66%
	0.240	0.614	33%	
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$	295	-0.010(6)	0.614(9)	66%
		0.100(7)	1.12(1)	33%
	77	0.046(1)	0.624(2)	63%
		0.176(2)	1.112(2)	37%
	0	0.117	0.640	66%
	0.274	1.047	33%	

Por otra parte, como puede observarse en la Figura 29a, el compuesto **1A** muestra un solo doblete cuadrupolar con un valor de desplazamiento isomérico de $\delta = 0.058$ mm/s a 77 K y que es similar al encontrado a la misma temperatura para los átomos externos en el compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ ($\delta = 0.046$ mm/s). Esos valores son consistentes con un estado de oxidación de +1 para el hierro, mientras que valores de $\delta = 0.116(1)$ y $0.156(2)$ han sido encontrados para el compuesto **2A**. Este hecho podría indicar que en el cluster **2A** los átomos de hierro, presentan estados de oxidación diferentes a los encontrados en el cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$. Adicionalmente, el compuesto $[\text{Fe}_2\{\mu\text{-SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{S}\}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_4]$ ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$) ($\delta = 0.06$ mm/s) y su forma oxidada $[\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-SCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{S}\}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$) ($\delta = 0.105$ and 0.190 mm/s)^[151] presentan una conducta parecida. En consecuencia con los datos obtenidos para el cluster **2A**, no es posible afirmar taxativamente que sea un compuesto de valencia mixta $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ o $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{II}}$.

[151] S. A. Stoian, C. H. Hsieh, M. L. Singleton, A. F. Casuras, M. Y. Darensbourg, K. McNeely, K. Sweely, C. V. Popescu, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2013**, 18(6), 609-622.

Ante este hecho, consideramos interesante realizar cálculos teóricos DFT que nos ayudasen a clarificar la situación.

Los compuestos **1A**, **2A** y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ (Figura 30) poseen un estado fundamental singlete de acuerdo con su naturaleza diamagnética. Las geometrías experimentales son bien reproducidas por optimización de su geometría en fase gas (Tabla 5). De acuerdo con lo anteriormente comentado, en el compuesto **2A** las distancias M-M son aproximadamente 0.2 y 0.15 Å más largas que las descritas para **1A** y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ respectivamente, siendo además, las $\text{Fe}_I\text{-S}$ aproximadamente 0.15 Å más cortas que las distancias entre el $\text{Fe}_{\text{externo}}\text{-S}$. Se observa la misma tendencia en el valor calculado para el compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$.

Tabla 5: Comparación de distancias y ángulos, obtenidos mediante cálculos DFT (OPBE) y DRX, para los compuestos **1A**, **2A**, y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$.

	Distancia o ángulo	DFT (OPBE)	DRX
1A	Fe-Fe	2.468	2.480
	Fe-S	2.241	2.254
	C-S	1.778	1.758
	C-C	1.396	1.427
2A	$\text{Fe}_I\text{-Fe}_2$	2.675	2.715
	$\text{Fe}_2\text{-Fe}_2$	3.142	3.219
	$\text{Fe}_I\text{-S}$	2.150	2.190
	$\text{Fe}_2\text{-S}$	2.302	2.305
	C-S	1.767	1.778
	C-C	1.400	1.402
	$\text{Fe}_2\text{-Fe}_I\text{-Fe}_2$	72.0	72.7
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$	$\text{Fe}_I\text{-Fe}_2$	2.504	2.538
	$\text{Fe}_2\text{-Fe}_3$	2.524	2.565
	$\text{Fe}_I\text{-S}_1$	2.237/2.235	2.263/2.252
	$\text{Fe}_2\text{-S}_1$	2.208/2.206	2.241/2.235
	$\text{Fe}_2\text{-S}_3$	2.177/2.184	2.215/2.215
	$\text{Fe}_3\text{-S}_3$	2.215/2.216	2.238/2.237
	$\text{Fe}_I\text{-C}_4$	2.472	2.576
	$\text{Fe}_2\text{-C}_4$	1.721	1.764
	$\text{Fe}_I\text{-Fe}_2\text{-Fe}_3$	155.0	151.7

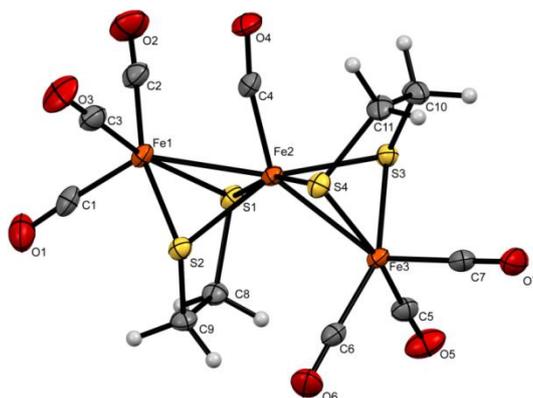


Figura 30: ORTEP del compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ ^[145].

Por otra parte, puesto que el compuesto **3A** es neutro, se puede pensar en dos posibilidades para el estado de oxidación del metal: Que los átomos de Fe se encuentren como Fe^{IV} , en este caso todos los ligandos actuarían como ditiolatos, o como Fe^{III} , donde dos ligandos actuarían como tienilos y otros dos ditiolatos. Con el fin de comprobar el verdadero estado de oxidación, llevamos a cabo un estudio combinado de Mössbauer y cálculos DFT.

La densidad de spin representada en la Figura 31, muestra tres spines α y tres β localizados fundamentalmente sobre los átomos de hierro. Otros dos electrones desapareados con spines α y β , estarían localizados sobre los dos ligandos terminales y distribuidos entre los átomos S_3 , S_4 , C_1 y C_2 apoyando el carácter radical ($S = 1/2$) de los ligandos no puentes, como se deduce de las distancias experimentales de enlace. La densidad de spin para el compuesto **3A** indica un estado antiferromagnético.

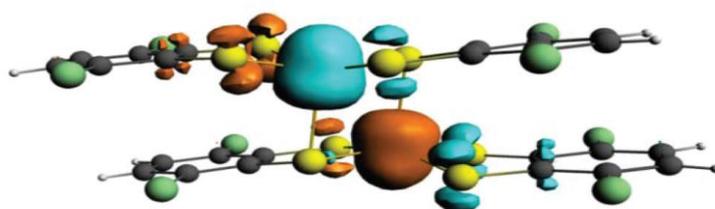


Figura 31: Representación de la densidad de spin BS-UDFT (azul = spin α , marrón = spin β).

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

Para confirmar las predicciones teóricas, se llevó a cabo un estudio de sus propiedades magnéticas. La susceptibilidad magnética en función de la temperatura ($\chi_m T$) muestra un valor a temperatura ambiente de aproximadamente $1.6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ y decrece de forma continua hasta alcanzar el valor de $0.15 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ at 2 K (Figura 32). Esta conducta indica que el compuesto $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **3A** presenta un fuerte acoplamiento antiferromagnético derivado del acoplamiento de dos iones Fe^{III} y de dos radicales con $S = 1/2$. Si asumimos que los ligandos tienilo son los terminales, obtenemos el esquema del intercambio magnético representado en la Figura 32. Puesto que los átomos de Fe^{III} en complejos ditioleno diméricos pueden presentar un valor en el estado fundamental de spin $S = 3/2$ o $1/2$, hemos analizado ambas posibilidades.

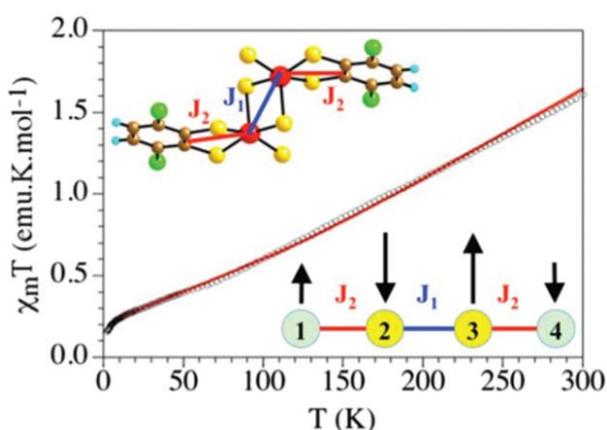


Figura 32: Variación de la susceptibilidad con la temperatura para el compuesto **3A**.

El modelo de spin = $3/2$ para los átomos de hierro (Figura 32, línea continua), reproduce satisfactoriamente las propiedades magnéticas del compuesto con los siguientes parámetros: $g = 2.0$ (valor fijado para reducir el número de parámetros ajustables), $J_1 = -228 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -686 \text{ cm}^{-1}$, un paramagnetismo independiente de la temperatura $N\alpha$ de $3.0 \times 10^{-4} \text{ emu.mol}^{-1}$ y una impureza paramagnética del monómero Fe^{III} de 1.0 %. Esto indica, que la interacción más fuerte ocurre entre los iones Fe^{III} y los radicales tienilo a través doble puente de azufre (J_2) y que la interacción Fe-Fe a través de del doble

puente, conduce también a un fuerte acoplamiento antiferro ($J_1 = -228 \text{ cm}^{-1}$) en el rango observado para otros ditioleno derivados dímeros análogos de Fe(III)^[152]. Este resultado confirma el estado de oxidación +3 para los átomos Fe en el compuesto **3A**. Destacar que el acoplamiento J_2 muy fuerte, indica la presencia de un solapamiento orbital fuerte entre los centros Fe^{+3} y los S del tienilo, lo que concuerda con la planaridad del radical tienilo y la pequeña desviación de los Fe(III) del plano basal. Estos fuertes acoplamientos dan lugar a la orientación de spin indicada en la Figura 32, donde los spines $S = 3/2$ son antiparalelos así como los dos $S = 1/2$ de los radicales tienilos. La distribución de spin conduce a un estado de spin fundamental total $S = 0$ para el dímero de Fe(III), de acuerdo con los datos magnéticos y las predicciones teóricas.

Los estudios Mössbauer realizados para compuesto **3A** (Figura 33), confirman la asignación del estado de oxidación +III para los átomos de Fe. Así, el espectro Mössbauer de ^{57}Fe a 77 K muestra un doble singlete con un $\delta = 0.345(2) \text{ mm/s}$, y $|\Delta E_Q| = 2.94(1) \text{ mm/s}$, estando de acuerdo con los datos teóricos obtenidos ($\delta = 0.378$

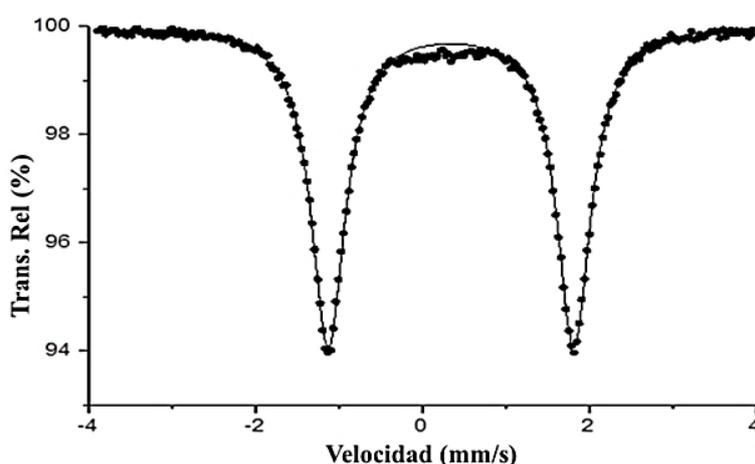


Figura 33: Espectro Mössbauer del compuesto **3A**.

[152] P. Amo-Ochoa, E. Delgado, C. J. Gómez-García, D. Hernández, E. Hernández, A. Martín, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5943-5950.

mm/s, $|\Delta E_Q| = 2.853$ mm/s) así como con los descritos para otros compuestos análogos^[59, 149].

3.1.1.1 Estudio electroquímico del compuesto 2A.

Hogarth y col.^[145] describieron que el cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ actúa como electrocatalizador en el proceso de reducción de protones a dihidrógeno. Con el fin de estudiar si el nuevo clúster **2A** pudiese presentar un comportamiento semejante, llevamos a cabo un estudio por voltametría cíclica.

Cuando se barre el potencial entre 0 y -2.0 V, el cluster **2A** muestra un proceso de reducción a $E_{pc} = -0.69$ V vs SCE (Figura 34). Para este par redox, la representación del área de la corriente de pico (i_p) frente al potencial de semionda ($v^{1/2}$) es lineal, indicando que este proceso está controlado por la difusión.

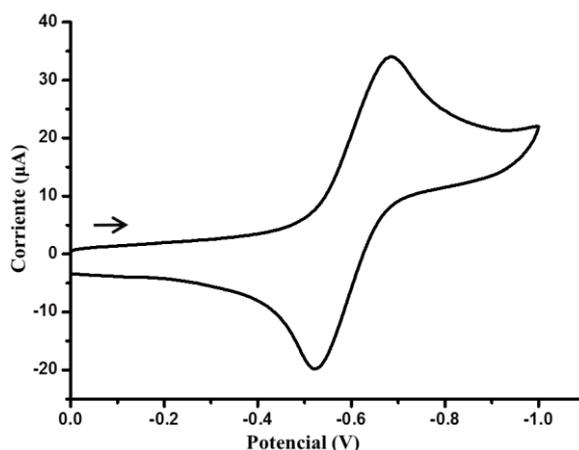


Figura 34: Voltagrama cíclico (región catódica), de **2A** recogido en CH_2Cl_2 en presencia de 0.1 mol/L $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, con un electrodo de trabajo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

[59] S. Sproules, K. Wieghardt, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13–14), 1358-1382.

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

[149] R. Yu, K. Arumugam, A. Manepalli, Y. Tran, R. Schmehl, H. Jacobsen, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2007**, 46(13), 5131-5133.

Los resultados de voltametría (i_{pc}/i_{pa} prácticamente igual a la unidad, ΔE_p entre 85–100 mV a velocidades de barrido lentas y un E_p independiente de v), indican que la reducción del compuesto **2A** es químicamente reversible en el tiempo de escala de la voltametría^[153]. El número de electrones transferidos en el proceso redox, estimado por comparación con el decametilferroceno (FeCp^*_2)^[154], es de tan sólo un electrón (Figura 35). Esto demuestra que el par catódico del clúster **2A** conlleva la transferencia de un electrón y sugiere la formación de la especie monoaniónica $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^-$.

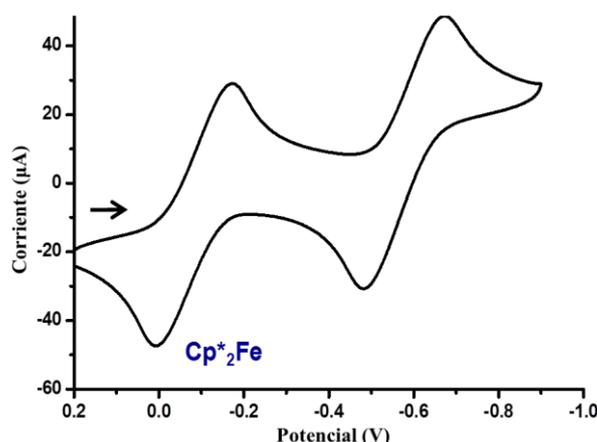


Figura 35: Voltmograma cíclico del compuesto **2A** en presencia de una cantidad equimolar de decametil ferroceno como patrón estándar.

Un análisis simplista de los orbitales frontera en el clúster **2A** (Figura 36) sugiere que un electrón entra en un orbital LUMO que básicamente está formado por los orbitales d_z^2 de los átomos de hierro externos. Este hecho, podría indicar que el estado de oxidación más alto se encuentra localizado sobre ellos. En contraste, el proceso de reducción descrito para el cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ es irreversible y muestra

[153] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York **1980**.

[154] P. Zanello, C. Nervi, F. de Biani, *Inorganic Electrochemistry*, The Royal Society of Chemistry **2011**.

un desplazamiento catódico de aproximadamente 300 mV respecto al del compuesto **2A**^[145]. Un análisis de los orbitales frontera del compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ ^[145] (Figura 36) indica que en la reducción el electrón ocupa un orbital antienlazante Fe-Fe.

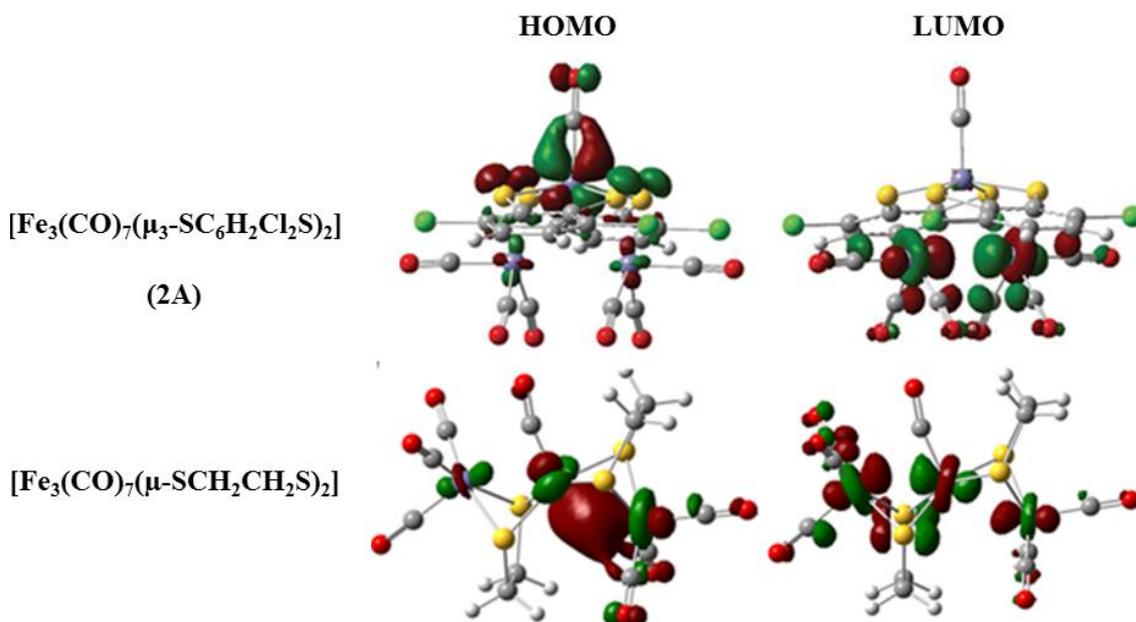


Figura 36: Representación de los orbitales frontera obtenidos mediante cálculos DFT de los compuestos **2A** y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$.

Con fines comparativos, hemos evaluado también el comportamiento redox del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)]$ **1A**. Este compuesto bimetalico, experimenta un proceso de reducción reversible y sencillo controlado por la difusión a -0.90 V vs SCE, (Figura 37) que también muestra un desplazamiento catódico con respecto al primer pico de reducción exhibido por el cluster **2A** (-0.69 V). En consecuencia, la reducción del cluster **2A** es termodinámicamente más fácil que la de los compuestos **1A** y $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ ^[145], los cuales tienen mayor contribución del orbital π^* CO y menor del orbital d_{yz} de los átomos Fe externos.

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

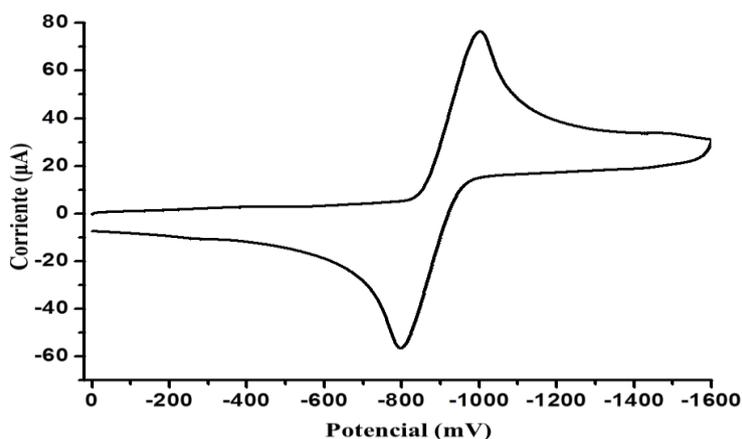


Figura 37: Voltamograma cíclico del compuesto **1A**, recogido en CH_2Cl_2 con un electrodo de trabajo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} y en presencia de $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 0.1 mol/L .

En la región anódica, el cluster **2A** exhibe una onda de oxidación casi reversible (Figura 38), cuya intensidad de corriente se aproxima al proceso de reducción descrito anteriormente. En consecuencia, el pico de oxidación a $+ 1.11 \text{ V}$ frente a SCE podría atribuirse al proceso de oxidación de un electrón. Basándose en el análisis de los orbitales frontera, el electrón saldría de un orbital que tiene una mayor contribución de los orbitales π^* CO y menor de los orbitales d_{yz} de los átomos Fe externos.

A continuación, se evaluó la capacidad del cluster **2A** como electrocatalizador en el proceso de oxidación de H^+ a hidrógeno molecular.

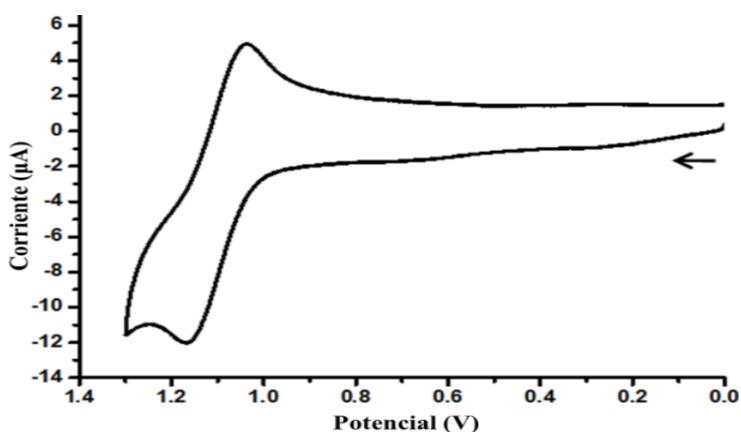


Figura 38: Voltamograma cíclico en la región anódica del compuesto **2A**, en CH_2Cl_2 0.1 mol/L de $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, con un electrodo de trabajo de carbón vítreo a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

En la Figura 39, se recoge el comportamiento de **2A** en una disolución 0.1 mol/L en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$, obtenido en ausencia o presencia de $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$

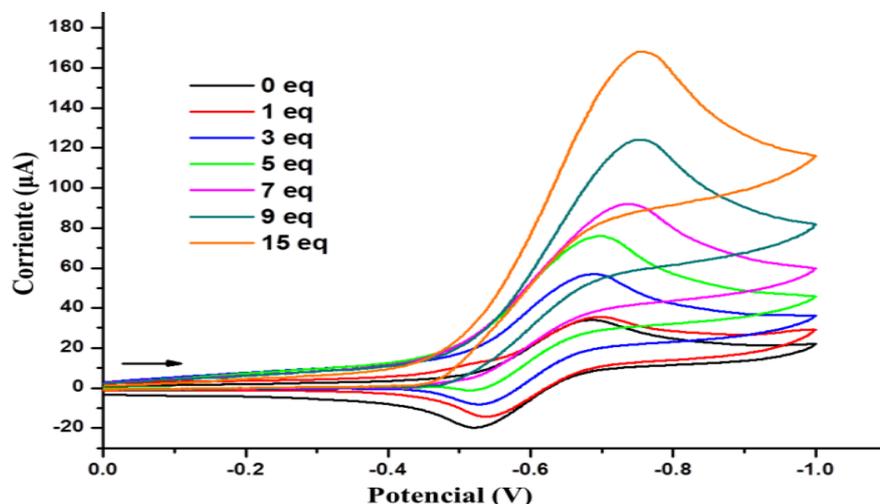


Figura 39: Voltamogramas cíclicos de una disolución 0.3 M de **2A** en CH_2Cl_2 , en presencia de 0.1 M $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ como electrolito soporte y diferentes equivalentes de ácido $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$

Como puede observarse, en presencia de tres equivalentes de $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$, el pico de reducción de **2A** aumenta considerablemente, y sigue creciendo en intensidad a medida que se le adiciona más cantidad de ácido. El máximo se alcanza utilizando 15 equivalentes de ácido y es 7 veces superior al pico original del cluster **2A** en ausencia de ácido. Cuando se alcanza ese máximo y se revierte el potencial, no se observa un pico complementario de oxidación. Esta conducta es típica de una reacción química irreversible acoplada con una transferencia de carga. Este rápido incremento del pico de reducción en presencia de ácido sugiere un comportamiento de electrocatalizador^[155, 156]. El comportamiento cualitativo se asemeja al de los reportados por Hogarth^[145] y Pickett^[157] para los clusters tri y tetra nucleares de hierro antes comentados.

[145] S. Ghosh, G. Hogarth, K. B. Holt, S. E. Kabir, A. Rahaman, D. G. Unwin, *Chem. Commun.* **2011**, 47(40), 11222-11224.

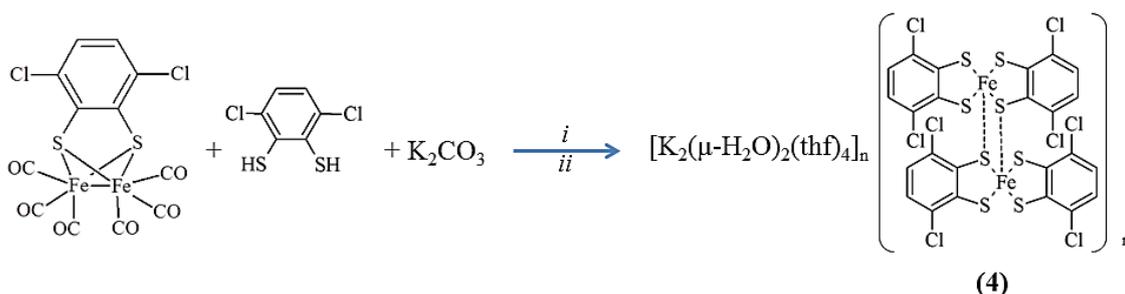
[155] I. Bhugun, D. Lexa, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(16), 3982-3983.

[156] S. J. Borg, T. Behrsing, S. P. Best, M. Razavet, X. Liu, C. J. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(51), 16988-16999.

[157] C. Tard, X. Liu, D. L. Hughes, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **2005**, 133-135.

3.1.2 Reacción del precursor $[Fe_2(CO)_6(\mu-SC_6H_2Cl_2S)]$ con $HSC_6H_2Cl_2SH$, en presencia de K_2CO_3 . Síntesis del Polímero de Coordinación 1D $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$.

Las investigaciones previas del grupo de investigación en el campo de la química de carbonilos metálicos con ligandos organoazufrados, nos indujo inicialmente a estudiar el comportamiento del compuesto carbonílico $[Fe_2(CO)_6(\mu-SC_6H_2Cl_2S)]^{[139]}$, como precursor de hierro en presencia del ditioleno $HSC_6H_2Cl_2SH$, utilizando K_2CO_3 como base (Esquema 4). Como resultado de dicha reacción, obtuvimos el polímero de coordinación 1D $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **4**.



i: DMF, temperatura ambiente.

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

Esquema 4: Síntesis del polímero 1D **4**.

Los estudios de difracción de rayos X del compuesto **4** revelaron que se trata de un polímero monodimensional constituido por entidades dianiónicas $[Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]^{2-}$, unidas mediante especies dicatiónicas $[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4]^{2+}$. Es sabido que la presencia de átomos dadores en los anillos de los ligandos ditioleno, favorece la formación de polímeros de diferente dimensionalidad. La obtención del compuesto **4** a partir del ditioleno $HSC_6H_2Cl_2SH$ ha confirmado este hecho.

[139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, *11*(8), 875-889.

En la bibliografía encontramos ejemplos de polímeros 1D de metales de transición con ligandos ditioleno con sustituyentes N-dadores tales como $[\text{Na}(\text{N}_{15}\text{C}_5)]_2[\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$ ^[158], $[\text{K}(\text{DC}_{18}\text{C}_6\text{-A})]_2[\text{M}(\text{mnt})_2]$ (M = Ni, Pd, Pt)^[159] o $[\text{Ni}(\text{cyclam})][\text{Cu}(\text{tfadt})_2]$ ^[160], pero hasta donde conocemos, el compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4** representa el primer polímero de coordinación que contiene entidades Fe_2 -tetrakis(ditiolato) puenteadas por complejos de un metal alcalino.

La estructura cristalina del compuesto **4** (Figura 40), está constituida por unidades $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]^{2-}$ que forman dímeros centrosimétricos, en el que cada átomo de Fe muestra un índice de coordinación 5, dando lugar a una geometría de pirámide cuadrangular. Cada subunidad del dímero se genera por la coordinación de cuatro átomos de azufre de dos ditiolenos a un átomo de hierro, en una disposición ecuatorial, mientras que la quinta posición, pertenece a un átomo de azufre de la subunidad vecina.

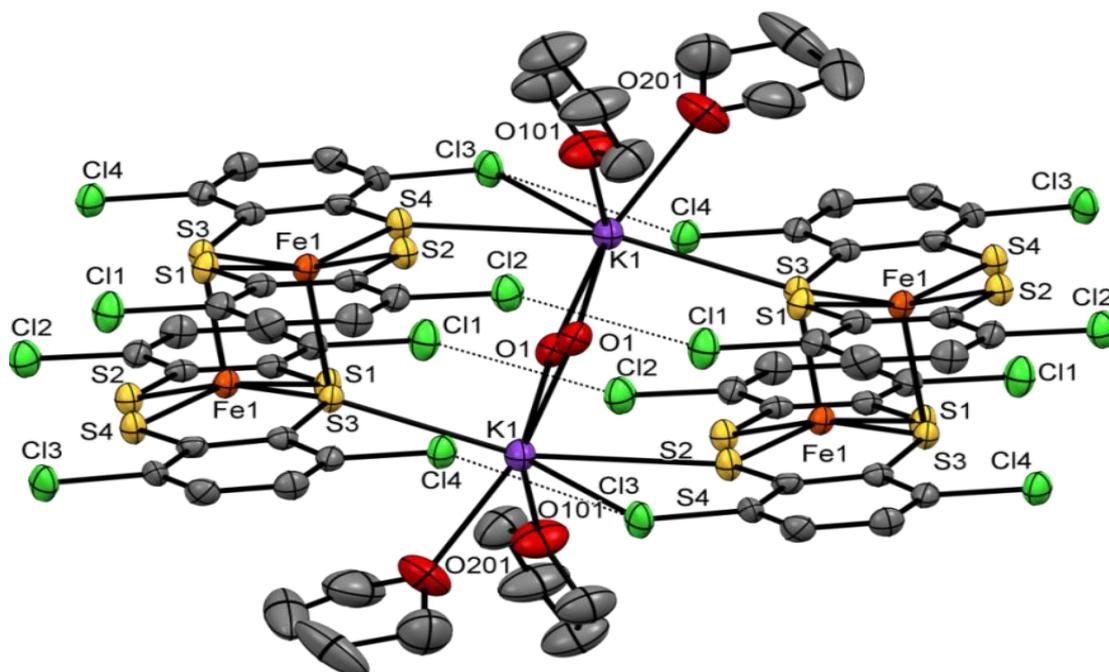


Figura 40: ORTEP del compuesto **4**. Las interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ se representan como líneas punteadas. Los átomos de hidrógeno se han suprimido para mayor claridad.

[158] X. K. Gao, J. M. Dou, D. C. Li, F. Y. Dong, D. Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, 733(1–3), 181-186.

[159] F. Y. Dong, J. M. Dou, D. C. Li, X. K. Gao, D. Q. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15(2), 231-237.

[160] O. Jeannin, R. Clerac, T. Cauchy, M. Fourmigué, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(22), 10656-10661.

La distancia Fe-S apical (2.488 Å) es más larga que la correspondiente a los azufres basales (2.217-2.229 Å), siendo todas ellas comparables con las de otros dihierro-tetrakisditioleno derivados encontrados en la bibliografía, como α -[FeCp*₂]₂[Fe(mnt)₂]₂(CH₃CN)₂^[161] [n-Bu₄N]₂[Fe(cbdt)₂]₂^[162], [n-NBu₄]₂[Fe(dcbdt)₂]₂^[163], [Ph₄As]₂[Fe(qdt)₂]₂^[164] y [HNEt₃]₂[Fe(pdt)₂]₂^[165].

Esta geometría en torno a los centros metálicos es la que se encuentra normalmente para compuestos de hierro (III)-bisditiolato, debido a la gran tendencia a la dimerización que tienen estos compuestos. Los ángulos y distancias de enlace más relevantes encontrados en el compuesto { [K₂(μ -H₂O)₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₂Cl₂)₄]}_n **4**, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto **4** (^a axial; ^e ecuatorial).

Fe _I -S ₁	2.224(1)	K _I -O ₁	2.779(3)	S ₂ -Fe _I -S ₁	88.57(4)
Fe _I -S ₂	2.217(1)	K _I -O ₁	2.796(3)	S ₄ -Fe _I -S ₃	89.14(4)
Fe _I -S ₃ ^e	2.229(1)	K _I -O ₁₀₁	2.674(3)	S ₁ -Fe _I -S ₃	87.52(4)
Fe _I -S ₄	2.223(1)	K _I -O ₂₀₁	2.734(3)	O ₁₀₁ -K _I -O ₂₀₁	73.60(1)
Fe _I -S ₃ ^a	2.488(1)			O ₁₀₁ -K _I -O ₂₀₁	73.60(1)
K _I -S ₃	3.272(1)			S ₄ -K _I -S ₃	158.70(4)
K _I -S ₄	3.258(1)	Fe _I -S ₃ -Fe _I	82.04(3)	S ₄ -K _I -C ₁₃	58.22(3)
K _I -C ₁₃	3.334(1)	S ₂ -Fe _I -S ₄	89.06(4)	S ₃ -K _I -C ₁₃	113.45(4)

Cabe remarcar la presencia de interacciones débiles Cl \cdots Cl (Figura 40) entre unidades aniónicas, con valores de 3.401(2) y 3.461(2) Å y que se encuentran dentro del rango de la suma del radio de Van der Walls^[166]. Este hecho, unido al valor de los ángulos C-Cl \cdots Cl (en torno a 152 y 149°, respectivamente), sugiere que el compuesto

[161] M. Fettouhi, L. Ouahab, M. Hagiwara, E. Codjovi, O. Kahn, H. Constantmachado, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1995**, 34(16), 4152-4159.

[162] A. C. Cerdeira, D. Simão, I. C. Santos, A. Machado, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361(14-15), 3836-3841.

[163] H. Alves, D. Simão, H. Novais, I. C. Santos, C. Giménez-Saiz, V. Gama, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron.* **2003**, 22(14-17), 2481-2486.

[164] D. Simao, J. A. Ayllon, S. Rabaca, M. J. Figueira, I. C. Santos, R. T. Henriques, M. Almeida, *Cryst. Eng. Commun.* **2006**, 8(8), 658-661.

[165] T. Yamaguchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, 77-78.

[166] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68(3), 441-451.

$\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2)_4]\}_n$ **4** presenta interacciones Cl...Cl de *tipo I* según la clasificación de Nyburg^[167] y Fourmigué^[168, 169].

Uno de los aspectos más interesantes de esta estructura, es la presencia de entidades dimericas de potasio de fórmula $[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4]^{2+}$, las cuales actúan como puente entre las unidades dianiónicas, generando una estructura monodimensional a lo largo del eje *c* (Figura 41).

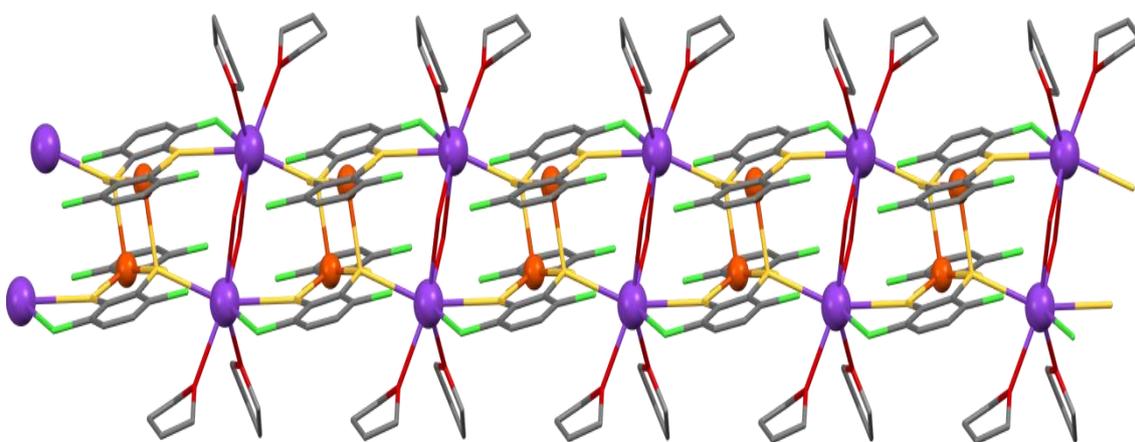


Figura 41: Vista del compuesto **4** desde el eje *c*. Los hidrógenos se han suprimido para mayor claridad.

En las entidades dicatiónicas encontramos que cada átomo de potasio está rodeado de dos ligandos THF en posición terminal y dos moléculas de agua puente. El potasio completa su heptacoordinación anclando a un azufre de cada fragmento dianiónico vecino, y un único átomo de Cl, formándose un anillo quelato de 5 miembros (-K-S-C-C-Cl-).

En la bibliografía, hay recogidos varios complejos de cationes potasio con índice de coordinación 7.

[167] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 274-279.

[168] M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*(11), 5379-5418.

[169] M. Fourmigué, in *Halogen Bonding*, Vol. 126 (Eds: P. Metrangolo, G. Resnati), Springer Berlin Heidelberg, Berlin **2008**, 81-207.

Haciendo un estudio comparativo entre las distancias K-O_{agua} y K-O_{thf} observadas en el compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2)_4]\}_n$ **4** y las reportadas en la bibliografía para complejos de potasio heptacoordinados^[170-172], se confirma una buena correlación. Del mismo modo, las distancias K-Cl y K-S exhibidas por **4** son similares a las encontradas en complejos análogos con enlaces K-S^[173] y K-Cl^[174-177].

La caracterización de **4** se completó con otras técnicas como análisis elemental (*ver sección experimental*) y espectrometría de masas (Figura 42). En el espectro de masas se observa un pico intenso con una relación m/z de 473.7 correspondiente a la subunidad monomérica $[Fe(SC_6H_2Cl_2S)_2]^+$.

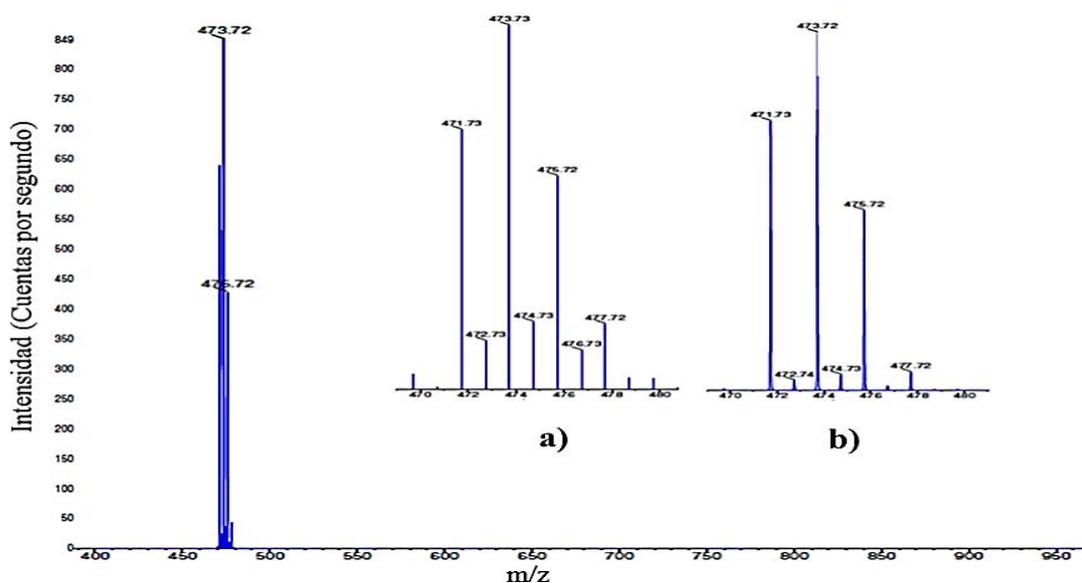


Figura 42: Espectro de masas (ESI) del compuesto **4**, y ampliación de las distribuciones isotópicas del fragmento $[Fe(SC_6H_2Cl_2S)_2]^+$: a) Teórica. b) Experimental.

[170] R. D. Bergougnant, A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Cryst. Growth. Des.* **2005**, 5(5), 1691-1694.

[171] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, 914.

[172] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, 1015.

[173] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics.* **1997**, 16(26), 5792-5803.

[174] J. Hu, L. J. Barbour, G. W. Gokel, *Chem. Commun.* **2002**(17), 1808-1809

[175] K. Molcanov, B. Kojic-Prodic, D. Babic, D. Zilic, B. Rakvin, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, 13(16), 5170-5178.

[176] F. Osterloh, B. M. Segal, C. Achim, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2000**, 39(5), 980-989.

[177] B. T. Gowda, K. S. Babitha, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, 2222.

3.1.2.1 Evaluación de las propiedades magnéticas y eléctricas del polímero $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2)_4]\}_n$ **4**

Las medidas de susceptibilidad magnética del compuesto **4**, fueron llevadas a cabo entre 300 y 2 K. Muestran un decrecimiento continuo del valor de $\chi_m T$ desde 1.8 hasta 0.18 $cm^3 K mol^{-1}$, indicando la presencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Fe(III) y confirmado por la presencia de un hombro en la representación de χ_m vs T (Figura 43a). Este acoplamiento concuerda con lo observado en dímeros similares de hierro bis-ditiolato caracterizados magnéticamente^[161, 162, 178-183].

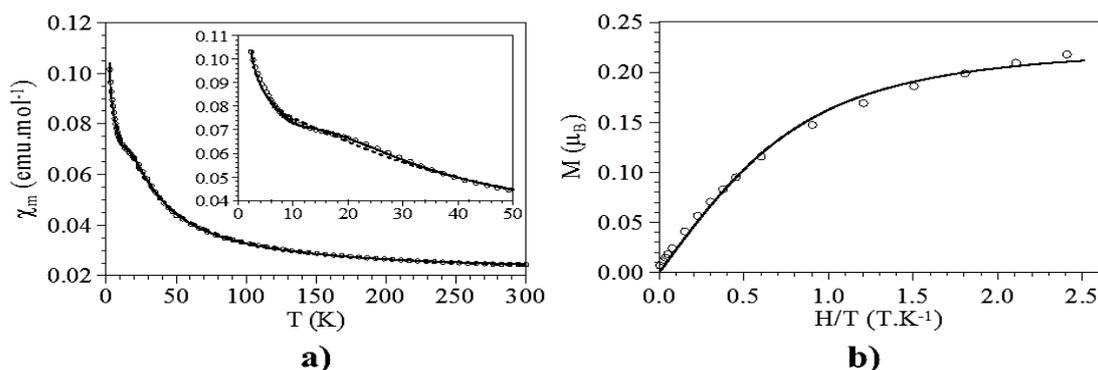


Figura 43: a) Variación térmica de χ_m en el compuesto **4**. Las líneas sólida y punteada, representan el mejor ajuste para un modelo de $S = 1/2$ o $3/2$, respectivamente. b) Magnetización isotérmica a 2 K. La línea sólida representa el mejor ajuste a la función de Brillouin, para una contribución residual de un 4 % de impurezas paramagnéticas

- [161] M. Fettouhi, L. Ouahab, M. Hagiwara, E. Codjovi, O. Kahn, H. Constantmachedo, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1995**, 34(16), 4152-4159.
- [162] A. C. Cerdeira, D. Simão, I. C. Santos, A. Machado, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361(14-15), 3836-3841.
- [178] P. Deplano, L. Leoni, M. L. Mercuri, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, M. Kini, J. L. Manson, C. J. Gómez-García, E. Coronado, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12(12), 3570-3577.
- [179] W. C. Hamilton, I. Bernal, *Inorg. Chem.* **1967**, 6(11), 2003-2008.
- [180] V. Gama, R. T. Henriques, G. Bonfait, L. C. Pereira, J. C. Waerenborgh, I. C. Santos, M. T. Duarte, J. M. P. Cabral, M. Almeida, *Inorg. Chem.* **1992**, 31(12), 2598-2604.
- [181] M. G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1984**, 23(4), 403-409.
- [182] D. T. Sawyer, G. S. Srivatsa, M. E. Bordini, W. P. Schaefer, R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108(5), 936-942.
- [183] B. S. Kang, L. H. Weng, D. X. Wu, F. Wang, Z. Guo, L. R. Huang, Z. Y. Huang, H. Q. Liu, *Inorg. Chem.* **1988**, 27(7), 1128-1130.

Aunque a primera vista, casi la mitad de estos dímeros contienen Fe(III) de bajo espín ($S = 1/2$), una inspección detallada de los métodos utilizados para determinar el estado fundamental del mismo muestra que no son muy fiables, ya que la mayoría se basan en medidas magnéticas de EPR, medidas magnéticas a temperatura ambiente o de datos que no se ajustan a esta expresión. Ejemplo de esto es la asignación inicial de un $S = 1/2$ para el compuesto $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{mnt})_2]_2$ ^[179], el cual, fue revisado más tarde^[180] entre 10 y 300 K y mostraba un S de $3/2$.

Por ello, hemos intentado aplicar tanto $S = 1/2$ como $S = 3/2$ para adaptar los datos experimentales al compuesto **4**. Para $S = 1/2$ se obtiene un ajuste ligeramente mejor, (Figura 43a) y, por lo tanto, podemos concluir que el compuesto presenta un estado de bajo spin, con un acoplamiento antiferromagnético con $g = -2.21$ y $J = -23 \text{ cm}^{-1}$. Se observan, además, alrededor de un 4 % de impurezas paramagnéticas, las cuales son las responsables de que el punto de Curie aparezca a temperaturas más bajas en la gráfica de χ_m (Figura 43a línea sólida). Además, la magnetización isotérmica a 2 K (Figura 43b) muestra, como esperábamos, un comportamiento paramagnético con una débil señal que se satura en torno a $0.25 \mu\text{B}$ y puede ser bien reproducida para un 4 % de impurezas paramagnéticas (Figura 43b, línea sólida), estas observaciones están de acuerdo con los resultados obtenidos de susceptibilidad magnética frente a la variación de la temperatura.

Tanto las inusuales características estructurales, como la presencia de ligandos azufrados^[106] nos motivaron a estudiar las propiedades eléctricas de este compuesto. Las medidas de conductividad de **4**, se llevaron a cabo mediante corriente continua (DC), en un rango de voltaje de -10 a 10 V , mostrando valores entre 10^{-5} y 10^{-6} Scm^{-1} .

[106] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(1), 115-147.

[179] W. C. Hamilton, I. Bernal, *Inorg. Chem.* **1967**, 6(11), 2003-2008.

[180] V. Gama, R. T. Henriques, G. Bonfait, L. C. Pereira, J. C. Waerenborgh, I. C. Santos, M. T. Duarte, J. M. P. Cabral, M. Almeida, *Inorg. Chem.* **1992**, 31(12), 2598-2604.

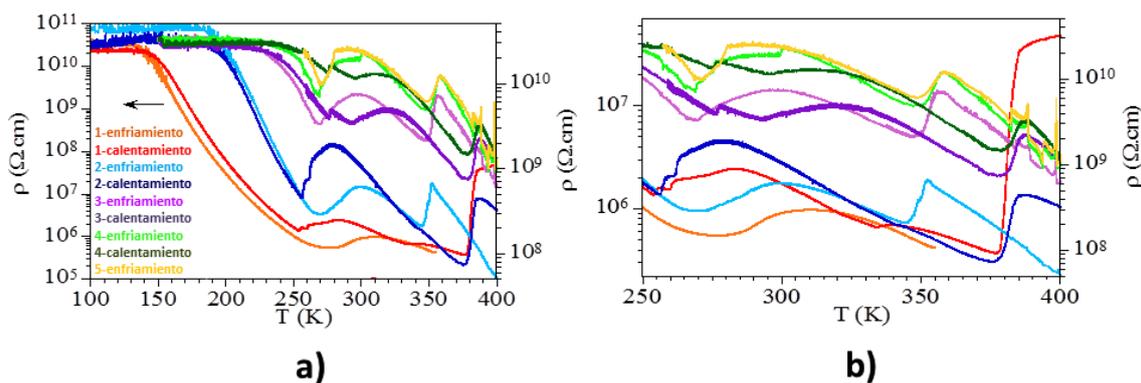


Figura 44: a). Variación térmica de ρ del compuesto **4** en escala logarítmica, entre 100 y 400 K. b). Ampliación de la zona de altas temperaturas.

Para comprobar el comportamiento eléctrico de la muestra, ésta fue sometida a varios ciclos de enfriamiento/calentamiento, midiendo así la resistividad que ofrece el cristal en un rango de temperaturas entre 100 y 400K (Figura 44).

Al comenzar a enfriar la muestra desde temperatura ambiente, se observa un comportamiento metálico puntual entre aproximadamente 310 y 280 K, temperatura a partir de la cual pasa a mostrar un comportamiento semiconductor hasta llegar a los 150 K, donde se alcanza el valor más alto de resistividad que puede registrar el equipo ($5 \times 10^{11} \Omega$). Seguidamente, se aumenta la temperatura desde los 100 hasta los 400 K, observándose dos rangos de temperatura en los que puntualmente el compuesto **4** presenta un comportamiento conductor (250-280 K y 380-400 K). El enfriamiento desde 400 K a temperatura ambiente, muestra un incremento abrupto de resistividad en torno a 350 K. Adicionalmente, se sometió la muestra a dos ciclos completos más de enfriamiento-calentamiento, los cuales mostraron un comportamiento análogo al primero, aunque con valores de resistividad más altos, lo que probablemente sea debido a la aparición de microfracturas en el cristal (Figura 45). En el segundo y tercer ciclo de enfriamiento-calentamiento, se puede ver claramente que la muestra presenta dos histéresis de unos 30 K (250-280 y 350-380K) lo que sugiere que este compuesto posee dos estados diferentes con una pequeña variación de energía.



Figura 45: Fotografía realizada con microscopio de un cristal del compuesto **4**, mostrando las microfracturas generadas tras ser sometido un ciclo térmico de enfriamiento-calentamiento.

Cabe destacar, que este comportamiento ha sido observado en diferentes cristales, mostrando todos valores de resistividad y rangos de temperaturas en los ciclos de histéresis similares.

Aunque muchos de los compuestos $[M(\text{ditiolato})_2]$ son semiconductores, conductores e incluso superconductores^[184] solo hay cuatro ejemplos conocidos que contengan el dímero $[\text{Fe}_2(\text{ditiolato})_4]^{2-}$. En dos de estos, la conductividad se debe a la presencia de BEDT-TTF^[178, 185]. En los otros dos casos, la conductividad parece que viene por interacciones intermoleculares $\text{S}\cdots\text{S}$ ente unidades $[\text{Fe}(\text{ditiolato})_2]$ que permiten la deslocalización de los electrones^[186, 187].

En el caso del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4** un análisis cuidadoso de la estructura, muestra dos posibles caminos para la deslocalización de carga: La conexión anión-cation vía $\text{S}\cdots\text{K}$ y $\text{K}\cdots\text{Cl}$, o las interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ generados entre dímeros (Figura 46).

[178] P. Deplano, L. Leoni, M. L. Mercuri, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, M. Kini, J. L. Manson, C. J. Gómez-García, E. Coronado, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*(12), 3570-3577

[184] P. Cassoux, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 213-232.

[185] M. Fettouhi, A. Waheed, S. Golhen, N. Helou, L. Ouahab, P. Molinié, *Synth. Met.* **1999**, *102*(1–3), 1764-1765.

[186] S. Tanaka, G. E. Matsubayashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2837-2843.

[187] F. Kubel, L. Valade, J. Strahle, P. Cassoux, *C. R. Acad. Sci. II.* **1982**, *295*, 179-182.

Puesto que el catión K^+ no es capaz de deslocalizar la carga, asumimos que debe tener lugar mediante los enlaces $Cl \cdots Cl$. Aunque hasta donde conocemos la conductividad eléctrica nunca ha sido observada entre puentes $Cl \cdots Cl$, existen algunos ejemplos con este tipo de interacción que presentan altas conductividades eléctricas^[188, 189].

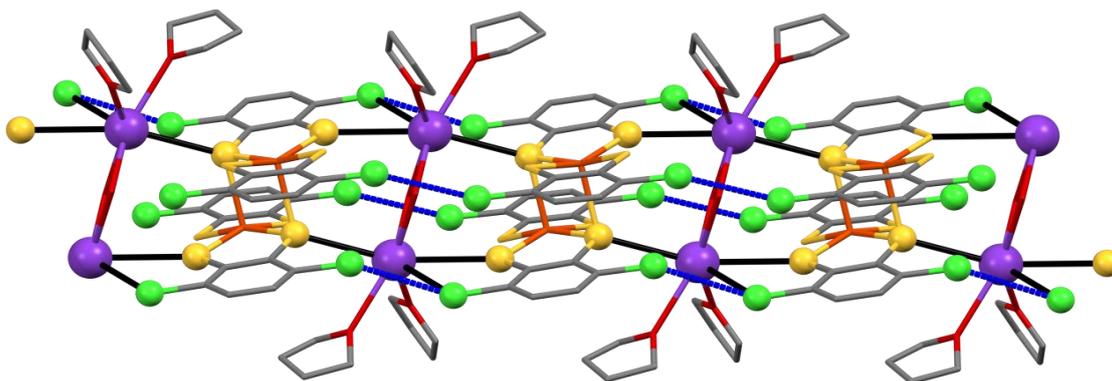


Figura 46: Posibles vías de propagación de la electricidad en el compuesto **4**. En líneas negras se marcan los enlaces K-Cl y K-S. En líneas azules, las interacciones Cl-Cl entre las entidades $[Fe_2(SC_6H_2Cl_2)_4]^{2-}$.

Suponiendo que las interacciones $Cl \cdots Cl$ sean las responsables de facilitar la deslocalización electrónica mediante las cadenas poliméricas del compuesto **4**, podemos deducir que las transiciones observadas deben de estar relacionadas con pequeñas modificaciones estructurales en las entidades diméricas $[Fe_2(SC_6H_2Cl_2)_4]^{2-}$, que influyan en el solapamiento orbital y por lo tanto en la conductividad del compuesto.

Debido a que el análisis estructural mediante difracción de rayos X en monocristales en el rango de temperaturas de transición de fase no ha sido factible debido a la escasa intensidad de difracción que mostraban a dichas temperaturas, se llevaron a cabo estudios de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para confirmar la presencia de las transiciones y sus comportamientos anómalos de histéresis (Figura 47).

[188] H. Kitagawa, N. Onodera, T. Sonoyama, M. Yamamoto, T. Fukawa, T. Mitani, M. Seto, Y. Maeda., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(43), 10068-10080.

[189] M. Mitsumi, T. Murase, H. Kishida, T. Yoshinari, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Sonoyama, H. Kitagawa, T. Mitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(45), 11179-11192.

En general, estas mediciones confirman los datos obtenidos en las medidas de resistividad, mostrando en diferentes ciclos de enfriamiento-calentamiento transiciones endotérmicas y exotérmicas en torno a las temperaturas de histéresis, lo que confirma la existencia de las dos transiciones observadas en el compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4**.

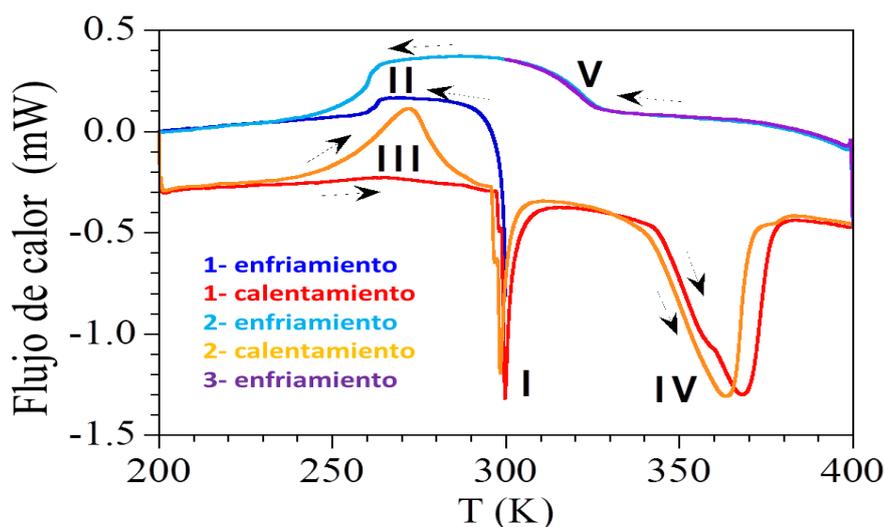


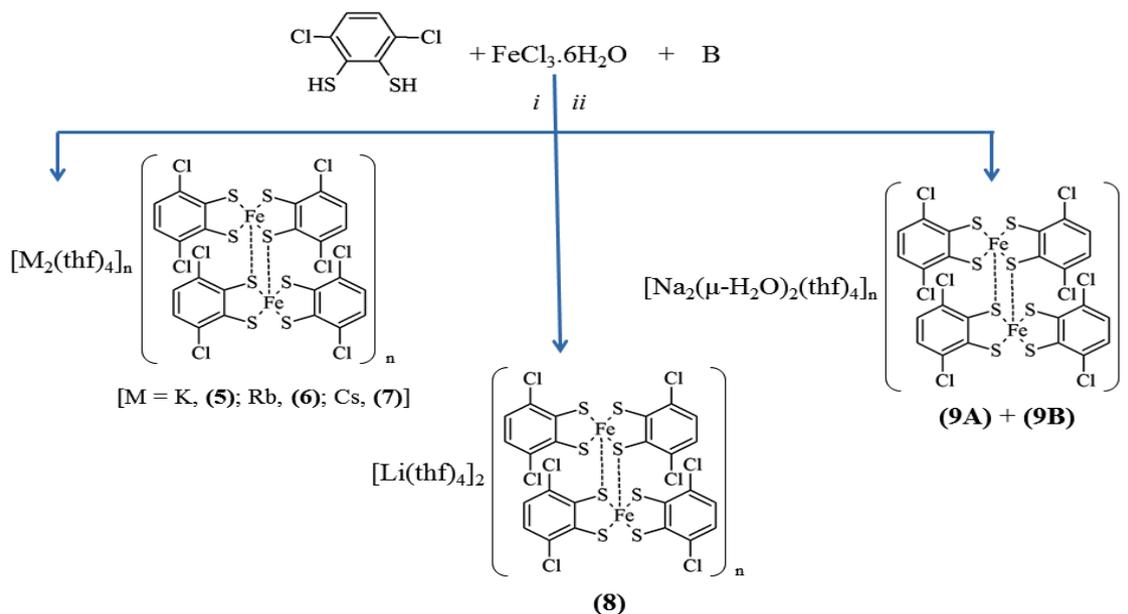
Figura 47: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una muestra policristalina del compuesto **4** mostrando varios ciclos de calentamiento-enfriamiento entre 200-400 K.

3.1.3 Síntesis de polímeros de coordinación conteniendo la entidad dianiónica

$[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ y cationes de metales del grupo 1, utilizando como precursor $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Influencia del tamaño del metal alcalino.

Como hemos comentado en el apartado anterior, el precursor carbonílico $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A** en presencia del ditioleno $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ y K_2CO_3 , genera el polímero **1D** $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4**. Sobre esta base, consideramos interesante estudiar si el uso de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como producto de partida, en presencia del ditioleno $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ daría lugar a la misma especie polimérica. Adicionalmente se extendió el estudio llevando a cabo reacciones análogas con bases de metales alcalinos, con el fin

de determinar cómo afecta la influencia del tamaño del contra catión en la formación de especies poliméricas (Esquema 5).



i: EtOH/H₂O, temperatura ambiente.

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

B = KOH, (5); Rb₂CO₃, (6); Cs₂CO₃, (7); LiOH, (8); NaOH, (9A) + (9B)

Esquema 5: Síntesis de los compuestos **5-9B**.

Siguiendo las condiciones de reacción anteriores, pudimos obtener un nuevo polímero de coordinación 1D, de fórmula $\{[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **5** (Figura 48), confirmándose el papel que juega la naturaleza del precursor de hierro en estas reacciones.

La estructura cristalina del compuesto **5** consiste al igual que en el compuesto **4**, de fragmentos $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$, conectados a través de complejos catiónicos de potasio. La Figura 48a, muestra la unidad básica del polímero de coordinación. En las entidades dianiónicas, los átomos de hierro presentan la misma geometría encontrada anteriormente en **4**^[152], generando cadenas monodimensionales (Figura 48b).

[152] P. Amo-Ochoa, E. Delgado, C. J. Gómez-García, D. Hernández, E. Hernández, A. Martín, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5943-5950.

Sin embargo, se observa una diferencia destacable en las unidades dicatiónicas de K entre ambos polímeros. Aunque el índice de coordinación y la geometría de los cationes potasio es idéntica, las moléculas de H₂O que actúan como ligandos puente entre los dos K⁺ en el polímero **4**, han sido sustituidas por puentes azufre en el polímero **5**.

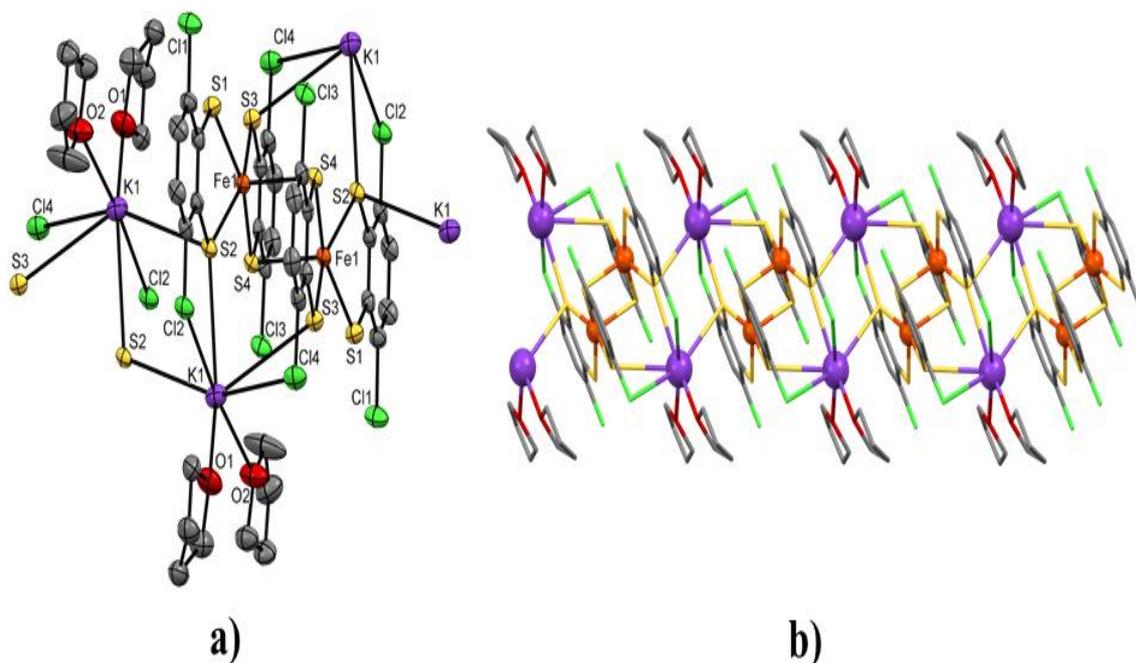


Figura 48: a) ORTEP del compuesto **5**. b) Vista a lo largo del eje *c*. Los hidrógenos se han suprimido para mayor claridad.

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis, se llevaron a cabo reacciones utilizando como precursores sales de Rb o Cs (Esquema 5). Por cristalización de los productos de reacción, se aislaron los compuestos $\{[M_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ [*M* = Rb (**6**), Cs (**7**)] (Figura 49). Los estudios de Difracción de Rayos X. permitieron confirmar la formación de nuevos polímeros 1D. El compuesto **6** es isoestructural al compuesto **5**, sin embargo, en el polímero **7** el mayor tamaño del Cs⁺ produce un aumento de una unidad el índice de coordinación de éste catión alcalino, unión a un átomo adicional de azufre, dando lugar a una geometría de antiprisma trigonal bi-apicado.

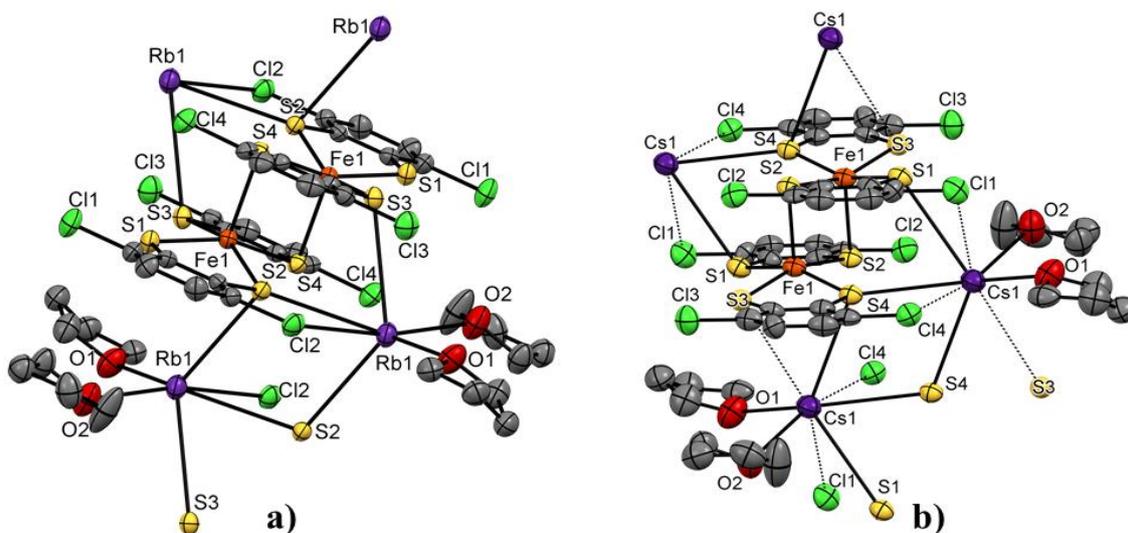


Figura 49: a) ORTEP del compuesto **6**. b) ORTEP del compuesto **7**.

Para completar este estudio, evaluamos el papel de los cationes alcalinos de tamaño inferior al K. En el caso del litio obtuvimos el compuesto molecular $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]$ **8** (Figura 50). Se trata de una especie anión-cación, donde dos cationes $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$, neutralizan la carga de la especie dianiónica $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$.

Es destacable en este compuesto, la presencia de interacciones débiles $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3.594 Å) entre las entidades dianiónicas $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$, generando cadenas regulares a lo

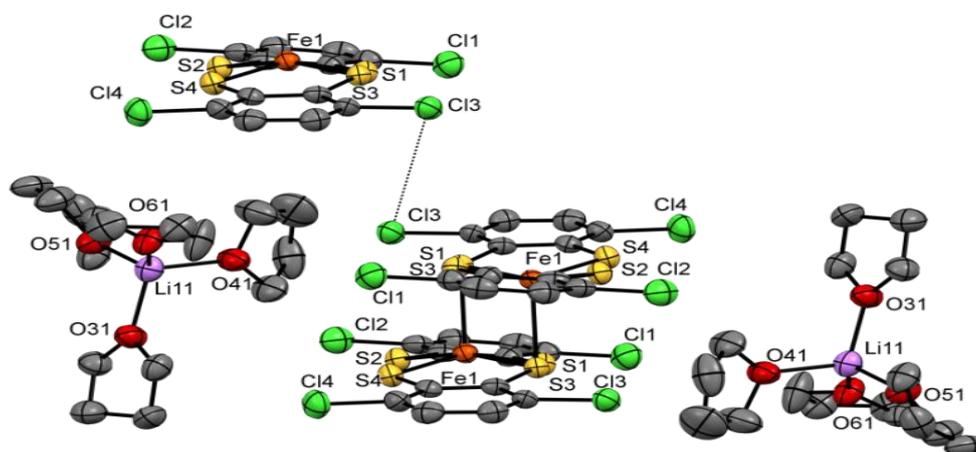


Figura 50: ORTEP del compuesto **8**. En línea discontinua se representa la interacción $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ existente entre unidades dinegativas. Los átomos de hidrógeno se han suprimido para mayor claridad.

largo del eje a . El diferente comportamiento del Li en comparación con los alcalinos anteriormente estudiados es atribuible a su menor tamaño.

Finalmente, la reacción entre $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ en presencia de NaOH seguida de la posterior cristalización del compuesto obtenido, condujo al compuesto **9A**, cuya estructura cristalina confirmo se trataba de la especie polimérica 1D $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9A** (Figura 51).

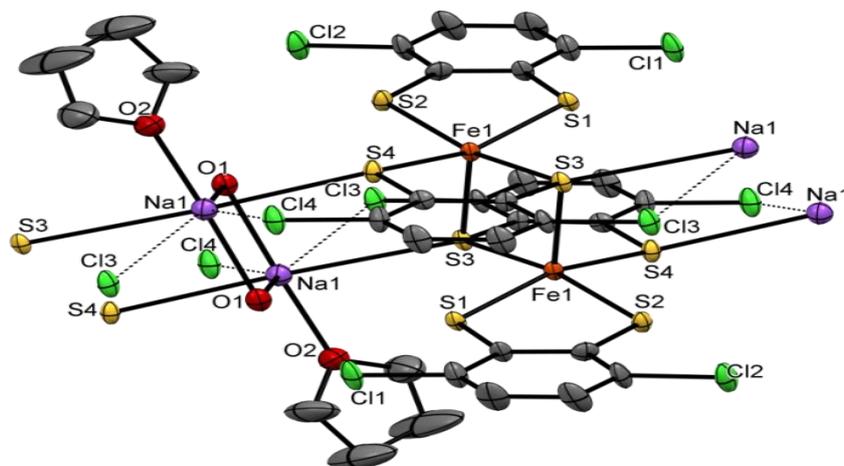


Figura 51: ORTEP del compuesto **9A**.

Esta estructura, aunque es muy similar a las encontradas en los polímeros anteriormente descritos **5-7**, muestra una importante diferencia. En esta ocasión, los dímeros formados por los cationes Na^+ , no se conectan mediante átomos de azufre puente como ocurre en los polímeros **5-7**, sino que lo hacen través de dos moléculas de agua. Este mismo comportamiento ha sido también observado en el polímero **4**. Cada sodio presenta un índice de coordinación 7, por coordinación a dos oxígenos de moléculas de H_2O , una molécula de THF, dos átomos de azufre y dos de cloro de dos entidades $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ generando así, un entorno de bipirámide pentagonal distorsionada. En el proceso de cristalización del compuesto **9A**, pudimos obtener unos pocos cristales del polimorfo $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9B**, que presenta diferente

empaquetamiento cristalino, como consecuencia de la disposición de los ligandos THF coordinados a los sodios. Así, mientras que en el compuesto $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9A**, están colocados paralelamente respecto al eje que une un oxígeno (O_1) de una molécula de agua puente, el catión sodio y el oxígeno del propio THF (O_2) (Figura 52a), en el polimorfo **9B**, se colocan perpendicularmente (Figura 52b). Como consecuencia de la disposición espacial de los THF, las interacciones observadas en ambos compuestos son diferentes (Figura 52).

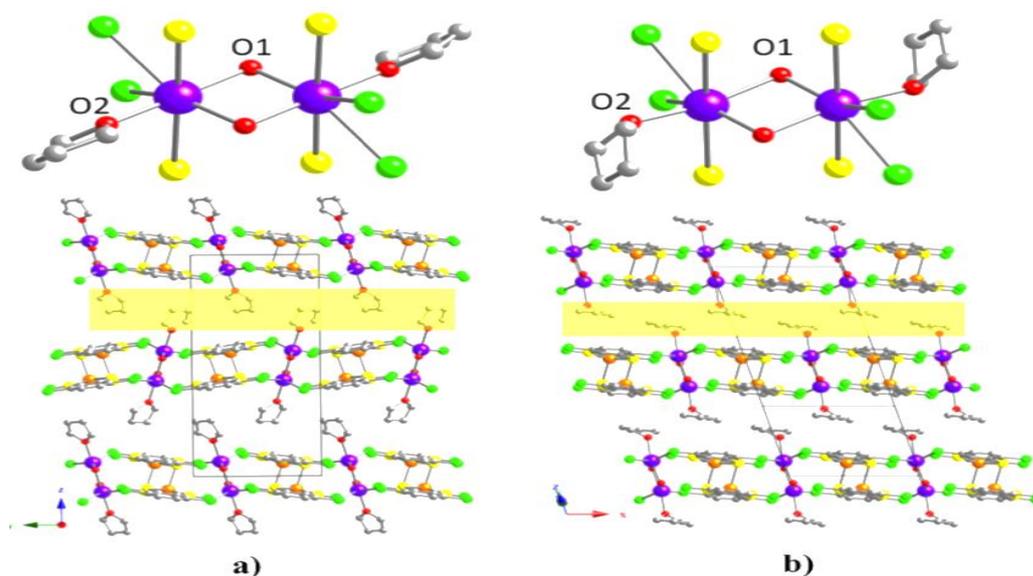


Figura 52: Vista de la orientación relativa de los dímeros $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2]^{2+}$, y representación de las interacciones entre cadenas poliméricas mediante los THF (sombreado amarillo) para los compuestos: a) **9A**. b) **9B**.

Las estructuras de los compuestos **9A** y **9B**, muestran diferencias en la simetría del empaquetamiento en el cristal, ya que el compuesto **9A** es monoclinico y el compuesto **9B** cristaliza en el sistema triclinico, pero aun así, presentan el mismo patrón estructural. Ambas contienen dos moléculas de agua puentes que conectan los cationes Na^+ , al igual que en el compuesto **4**, siendo estos tres compuestos, los únicos ejemplos de la bibliografía que presentan dos moléculas de agua puentes uniendo cationes alcalinos, a

diferencia con los anteriores compuestos mencionados, los cuales se unían mediante puentes azufre.

Un análisis de los resultados obtenidos en el estudio del papel de los metales alcalinos en la formación de especies poliméricas conteniendo entidades dianiónicas dihierro tetrakis-ditioleno, parecen confirmar que el tamaño de los cationes alcalinos, determinan la estructura obtenida. Así, el alcalino de menor tamaño ha dado lugar a la especie iónica $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2^+$, presente en el compuesto **8**. El tamaño intermedio de los cationes Na^+ y K^+ , genera los polímeros 1D **4**, **9A** y **9B**, donde los cationes se unen mediante moléculas de agua puentes para dar las entidades $[\text{M}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2]^{2+}$. Finalmente, con los cationes más grandes, se favorece la formación de entidades dicatiónicas $[\text{M}_2(\mu\text{-S})_2(\text{thf})_4]^{2+}$, como observamos en los compuestos **6** y **7** e incluso en el compuesto **5**. Adicionalmente, como hemos comentado anteriormente el tamaño del alcalino también afecta al número de coordinación observado en las entidades dicatiónicas.

Una búsqueda detallada en la base de datos de Cambridge (CCDC) mostró 21 estructuras con enlaces $\text{Cl}\cdots\text{K}$ en un rango de 3.143-3.674 Å, con un valor medio de 3.40 Å^[175, 177, 190-197]. Sólo existe un ejemplo con enlace $\text{Cl}\cdots\text{Rb}$, con una distancia de 3.449 Å^[175]

[175] K. Molcanov, B. Kojic-Prodic, D. Babic, D. Zilic, B. Rakvin, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, 13(16), 5170-5178.

[177] B. T. Gowda, K. S. Babitha, I. Svoboda, H. Fuess., *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, 2222.

[190] K. J. Paluch, L. Tajber, T. McCabe, J. E. O'Brien, O. Corrigan, A. M. Healy, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2011**, 42(3), 220-229.

[191] I. Siewert, P. Fitzpatrick, A. E. J. Broomsgrove, M. Kelly, D. Vidovic, S. Aldridge, *Dalton Trans.* **2011**, 40(40), 10345-10350.

[192] C. Sporer, I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal Gancedo, K. Wurst, P. Jaitner, C. Rovira, J. Veciana, *J. Phys. Chem. Solids.* **2004**, 65(4), 753-758.

[193] M. Becker, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *RSC Adv.* **2011**, 1(1), 128-134.

[194] M. R. Kember, F. Jutz, A. Buchard, A. J. P. White, C. K. Williams, *Chem. Sci.* **2012**, 3(4), 1245-1255.

[195] C. Sporer, I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal Gancedo, N. Ventosa, K. Wurst, P. Jaitner, C. Rovira, J. Veciana, *J. Solid State Sci.* **2009**, 11(4), 786-792.

[196] F. Osterloh, C. Achim, R. C. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(2), 224-232.

[197] G. Smith, *Acta Crystallogr.* **2014**, E70, 23.

Encontramos siete ejemplos de estructuras con enlace Cl \cdots Cs en un rango de 3.456-3.821 Å y un valor medio de 3.64 Å^[198-204] y, finalmente, para estructuras con enlace Cl \cdots Na, encontramos siete ejemplos en un rango de 2.983-3.298 Å con un valor medio de 3.09 Å^[205-210]. Todos los enlaces Cl \cdots M encontrados en los compuestos **5-7**, **9A** y **9B**, están en los rangos reportados en la bibliografía, entorno a los valores medios como puede observarse en la Tabla 7, pudiendo confirmar la existencia de enlaces M \cdots Cl. Además, casi todos los compuestos encontrados en la CCDC, corresponden a cloros enlazados a anillos aromáticos, como es el caso de los compuestos descritos.

Finalmente, cabe destacar que, existen aproximadamente 20000 complejos descritos que contienen cationes alcalinos, pero sorprendentemente, los entornos de coordinación de estos metales encontrados en los compuestos **6** {RbS₃Cl₂O₂}, **7** {CsS₄Cl₂O₂} y **9A/9B**, {NaS₂O₃Cl₂}, no han sido vistos hasta la fecha en ningún complejo, demostrando la singularidad de estos compuestos. En el caso del potasio, solo hemos encontrado un ejemplo con heptacoordinación {KS₃Cl₂O₂}^[196], como la observada en el compuesto **5**.

[196] F. Osterloh, C. Achim, R. C. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(2), 224-232.

[198] G. Smith, D. E. Lynch, *Acta Crystallogr.* **2014**, C70(6), 606-612.

[199] G. Smith, *Acta Crystallogr.* **2013**, E69, 628.

[200] T. G. Levitskaia, J. C. Bryan, R. A. Sachleben, J. D. Lamb, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122(4), 554-562.

[201] G. Smith, *Acta Crystallogr.* **2013**, E69, 22-23.

[202] M. Bröring, S. Köhler, S. Link, O. Burghaus, C. Pietzonka, H. Kelm, H. J. Krüger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14(13), 4006-4016.

[203] J. C. Bryan, K. Kavallieratos, R. A. Sachleben, *Inorg. Chem.* **2000**, 39(7), 1568-1572.

[204] M. Cametti, M. Nissinen, A. Dalla Cort, K. Rissanen, L. Mandolini, *Inorg. Chem.* **2006**, 45(16), 6099-6101.

[205] C. Papadimitriou, P. Veltsistas, J. Marek, J. Novosad, A. M. Z. Slawin, J. Derek Woollins, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1(11), 418-420.

[206] S. A. Reiter, S. D. Nogai, H. Schmidbaur, *J. Coord. Chem.* **2005**, 58(1), 81-87.

[207] E. K. Brechin, L. M. Gilby, R. O. Gould, S. G. Harris, S. Parsons, R. E. P. Winpenney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**(16), 2657-2664

[208] S. Kunnas-Hiltunen, M. Haukka, J. Vepsäläinen, M. Ahlgren, *Dalton Trans.* **2010**, 39(22), 5310-5318.

[209] S. C. Chen, Z. H. Zhang, Y. S. Zhou, W. Y. Zhou, Y. Z. Li, M. Y. He, Q. Chen, M. Du, *Cryst. Growth. Des.* **2011**, 11(9), 4190-4197.

[210] K. Molcanov, B. Kojic-Prodic, A. Meden, *Croat. Chem. Acta.* **2009**, 82, 387-396.

Sólo el compuesto **8**, presenta un entorno de coordinación {LiO₄}, que es bastante común para dicho catión alcalino. En la Tabla 7 se recogen las distancias de enlace seleccionadas para los compuestos **5-9B**.

Tabla 7: Distancias de enlace (Å) para los compuestos **5-9B**. ^a. Compuesto con dos Fe cristalográficamente independientes.

	5	6	7	8	9A	9B^a
M-O	2.687(5)	2.822(4)	2.950(1)	1.879(1) 1.913(1)	2.237(8)	2.330(2)/2.258(2)
	2.645(5)	2.802(4)	3.016(9)	1.938(1) 1.941(1)	2.352(7) 2.442(6)	2.340(2)/2.409(2) 2.370(3)/2.480(2)
M-S	3.251(2)	3.350(1)	3.495(3)			
	3.418(2)	3.496(1)	3.601(3)		2.964(4)	2.983(1)/2.983(1)
	3.515(2)	3.604(1)	3.649(3) 3.810(3)		3.191(4)	3.214(1)/3.217(1)
M-Cl	3.339(2)	3.491(1)	3.736(3)		3.177(4)	3.085(1)/3.100(1)
	3.501(2)	3.603(2)	3.741(3)		3.203(4)	3.194(1)/3.210(1)
Fe-S	2.214(2)	2.219(1)	2.184(3)	2.220(2)	2.204(2)	2.200(7)/2.203(6)
	2.222(2)	2.224(1)	2.191(3)	2.222(2)	2.214(2)	2.205(8)/2.217(6)
	2.223(2)	2.231(1)	2.257(3)	2.223(2)	2.220(2)	2.215(7)/2.229(6)
	2.227(2)	2.231(1)	2.265(3)	2.230(2)	2.228(2)	2.230(7)/2.235(6)
	2.454(2)	2.461(1)	2.459(3)	2.482(2)	2.486(2)	2.503(7)/2.483(7)

Como se puede observar las distancias Fe-S_{basal} se encuentran en el rango de 2.184(3) a 2.265(3) Å, y las distancias Fe-S_{axial} entre 2.454(2) y 2.503(7) Å. y están en concordancia con la mayoría de los compuestos diméricos de Fe-bisditiolatos, incluido el compuesto {[K₂(μ-H₂O)₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₂Cl₂)₄]}_n **4**, u otros ejemplos como [n-NBu₄]₂[Fe(cbdt)₂]₂^[162], [n-NBu₄]₂[Fe(dcbdt)₂]₂^[163], [AsPh₄]₂[Fe(qdt)₂]₂^[162] o [NHEt₃]₂[Fe(pdt)₂]₂^[164].

[162] A. C. Cerdeira, D. Simão, I. C. Santos, A. Machado, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361(14–15), 3836-3841.

[163] H. Alves, D. Simão, H. Novais, I. C. Santos, C. Giménez-Saiz, V. Gama, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron.* **2003**, 22(14–17), 2481-2486.

[164] D. Simao, J. A. Ayllon, S. Rabaca, M. J. Figueira, I. C. Santos, R. T. Henriques, M. Almeida, *Cryst. Eng. Commun.* **2006**, 8(8), 658-661.

Adicionalmente, la tabla recoge las distancias M-Cl, M-S y M-O, siendo M el catión alcalino, y que se encuentran en el rango descrito para otros de los compuestos similares^[211-218].

3.1.3.1 Estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos 5-9A.

Al igual que en el compuesto **4**, llevamos a cabo el estudio de la variación térmica de la susceptibilidad magnética molar de los dímeros $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ presentes en los compuestos **5-9A**. Como era de esperar, el comportamiento es similar en los todos los compuestos (Figura 53), y análogo al observado en el compuesto **4**.

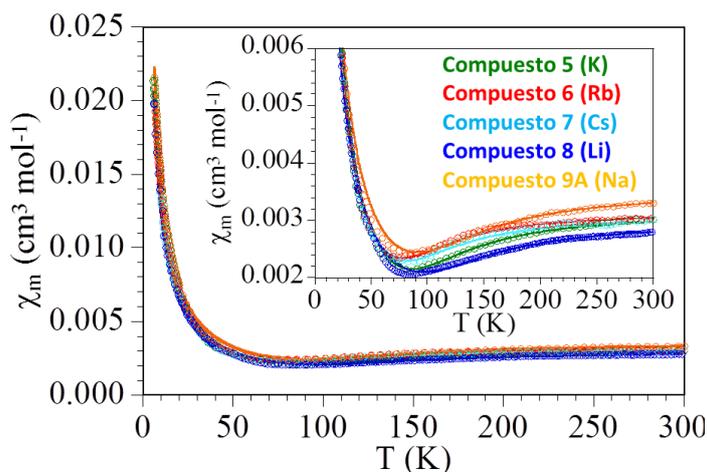


Figura 53: Variación de χ_m frente a T para los compuestos **5-9A**. Las líneas sólidas muestran el mejor ajuste al modelo paramagnético de $S = 3/2$.

[211] X. Y. Yu, G. X. Jin, L. H. Weng, *Chem. Commun.* **2004**(13), 1542-1543.

[212] J. m. Babo, K. K. Wolff, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639(15), 2875-2881.

[213] M. Emirdag-Eanes, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(27), 6910-6912.

[214] W. Xu, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1997**, 36(1), 86-94.

[215] J. X. Mi, X. Zhou, H. Zhang, S. Y. Mao, J. T. Zhao, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2004**, 219, 93-94.

[216] T. Morawitz, H. W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63(1), 294-295.

[217] J. Collin, J. C. Daran, E. -Schulz, A. Trifonov, *Chem. Commun.* **2003**(24), 3048-3049.

[218] S. Harder, *Organometallics.* **2005**, 24(3), 373-379.

Toda esta familia de compuestos, muestran un máximo muy ancho entre 250-300 K, lo que indica la presencia de una fuerte interacción antiferromagnética entre los átomos de hierro del dímero. Además, muestran un mínimo en torno a 80 K y divergen a menores temperaturas, debido a la contribución no despreciable de pequeñas cantidades de impurezas paramagnéticas, probablemente generadas por monómeros $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^-$ que generan vacantes en la estructura. Con el fin de reproducir las propiedades magnéticas de los cinco compuestos, hemos utilizado un modelo de dímero simple más una contribución paramagnética^[116].

Dado que en los dímeros $[\text{Fe}_2(\text{SRS})_4]^{2-}$, el estado fundamental de spin puede ser 1/2 o 3/2, utilizamos los dos modelos para ajustar los datos magnéticos obtenidos en las medidas de los compuestos **5-9A**. En todos los casos, el modelo para $S = 3/2$ es el único que reproduce satisfactoriamente las propiedades magnéticas de los compuestos, con un conjunto fiable de parámetros que se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8: Propiedades magnéticas de **5-9A**. ^a Impurezas paramagnéticas de aisladas.

	S	g	J(cm⁻¹)	C(%)^a
5	3/2	2.004	-263	2.6
6	3/2	2.067	-229	2.9
7	3/2	2.053	-240	2.8
8	3/2	2.154	-303	2.4
9A	3/2	2.133	-285	2.4

Como se muestra en la Tabla 8 todos los compuestos presentan fuertes constantes de acoplamiento antiferromagnéticos en el rango de -229 a -303 cm^{-1} , con valores de g cercanos a 2, y un 3 % de impurezas paramagnéticas de Fe (III) (líneas continuas Figura 53).

[116] C. J. O'Connor, in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc. **1982**, 203-283.

Hay que tener en cuenta que estas constantes de acoplamiento están dentro del rango que se encuentra en otros dímeros similares $[\text{Fe}_2(\text{ditiolato})_4]^{2-}$, dímeros caracterizados por un modelo de $S = 3/2$ ^[162, 178, 219, 220]

La pequeña cantidad de compuesto $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9B** obtenido, no nos permitió llevar a cabo estudios de magnetismo.

Al igual que con el compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4**, decidimos llevar cabo estudios de conductividad de los nuevos polímeros obtenidos mediante la utilización de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor.

Las medidas de conductividad de los compuestos **5-9B** muestran que todos ellos son semiconductores y, como se esperaba, los valores de conductividad y las energías de activación dependen fuertemente del ion alcalino y de la estructura, como puede apreciarse en la Tabla 9.

El compuesto $\{[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **5** muestra un valor de conductividad de aproximadamente 8×10^{-6} S/cm (Tabla 9), que disminuye al bajar la temperatura de acuerdo con un comportamiento semiconductor, con una energía de activación de 216 meV (Figura 54) y alcanzando el límite de detección del equipo a unos 120 K. Cuando se calienta, la resistividad muestra un incremento agudo hasta aproximadamente 384 K, lo que sugiere la presencia de una leve transición de fase. Tras el calentamiento inicial, al enfriarse la transición se observa alrededor de 353 K, generándose una histéresis de unos 31 K, aunque la resistividad no vuelve al valor inicial.

[162] A. C. Cerdeira, D. Simão, I. C. Santos, A. Machado, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361(14–15), 3836-3841.

[178] P. Deplano, L. Leoni, M. L. Mercuri, J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, M. Kini, J. L. Manson, C. J. Gómez-García, E. Coronado, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12(12), 3570-3577

[219] J. V. Rodrigues, I. C. Santos, V. Gama, R. T. Henriques, J. C. Waerenborgh, M. T. Duarte, M. Almeida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**(18), 2655-2660.

[220] K. Ray, E. Bill, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(15), 5641-5654.

Este hecho sugiere que la transición también implica una degradación parcial del cristal, lo que concuerda con el incremento de la energía de activación observada tras cada ciclo térmico, desde 216 hasta 310 meV (Figura 54).

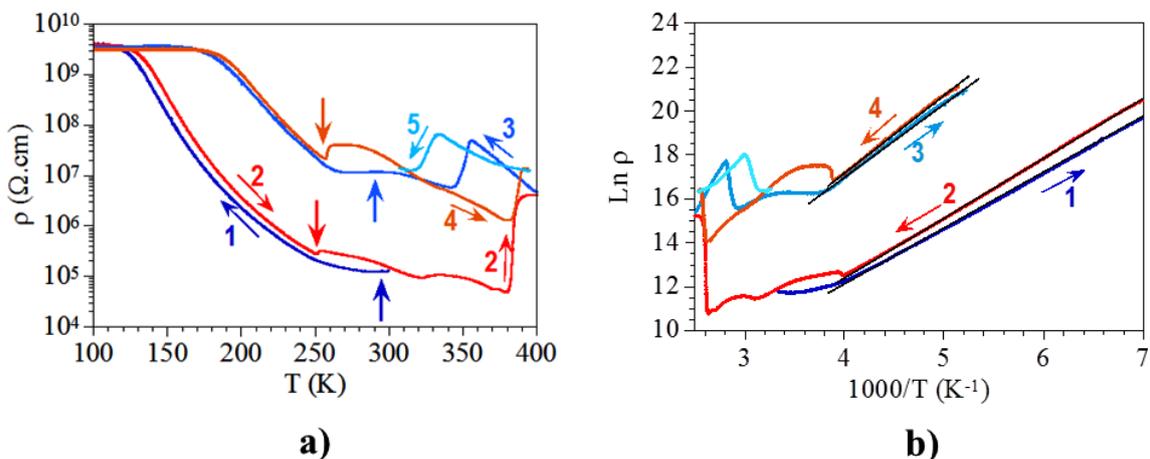


Figura 54: a) Variación térmica de la resistividad del compuesto **5** en escala logarítmica, entre 100 y 400 K. Las flechas verticales indican las temperaturas de transición. b) Gráfica de Arrhenius para los diferentes barridos. Las energías de activación (pendiente de la recta) se muestran en la Tabla 9.

Durante el segundo ciclo térmico, se vuelve a observar la transición reversible, pero en esta ocasión a temperaturas más bajas (aproximadamente entre 398 y 327 K) con una histéresis mucho mayor de unos 62 K. Una visión cercana de la zona entre 250-300 K, muestra que hay una pequeña transición que aparece en torno a 250 K en los scans de calentamiento y entre 280-290 al enfriar. Esta segunda transición es muy suave, pero se observa claramente en ambos ciclos (flechas verticales Figura 54). Este comportamiento es idéntico al que observamos en el compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(S_2C_6H_2Cl_2)_4]\}_n$ **4**, el cual presenta una estructura muy similar^[152]. Como en el caso del compuesto **4**, este comportamiento se puede atribuir, a la existencia de dos estados de semiconducción diferentes con una diferencia energética muy baja.

[152] P. Amo-Ochoa, E. Delgado, C. J. Gómez-García, D. Hernández, E. Hernández, A. Martín, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 5943-5950.

El compuesto $\{[\text{Rb}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ **6** muestra una conductividad a temperatura ambiente de 7×10^{-7} S/cm (Tabla 9), y una energía de activación de 227 meV. Presenta un comportamiento clásico de semiconductor frente a la temperatura (Figura 55) y alcanza el límite del equipo a aproximadamente 150 K.

Tabla 9: Valores de conductividad a temperatura ambiente, energía de activación y temperaturas de transición de los compuestos **5-9B**.^a scan de enfriamiento (*e*) o calentamiento (*c*).^b. Transición a baja temperatura. ^c Transición a alta temperatura.

	scan ^a	$\sigma_{300\text{K}}$ (S/cm)	Ea (meV)	Tc ^b (K)	Tc ^c (K)
5	1e	8×10^{-6}	216	290	
	2c	7×10^{-6}	232	252	384
	3e	9×10^{-8}	297	280	353
	4c	5×10^{-8}	310	253	389
	5e	7×10^{-8}			327
6	1e	4×10^{-8}	210		
	2c	4×10^{-8}	260	263	361
	3e		1218		
7	1e	5×10^{-8}	1030	255–280	
	2c	1×10^{-6}	1070	250–260	322
	3e	1×10^{-7}	1070/1080	257–298	
	4c	4×10^{-7}	1860	256–264	334
	5e	3×10^{-8}	1090		
8	1e	5×10^{-9}	319		
	2c	4×10^{-9}	877/457/243	246–263	310–355
	3e	6×10^{-8}	332	242	294–363
	4c	4×10^{-8}	570/787/534	245	277
9A	1e	1×10^{-8}	290		
	2c	1×10^{-8}	825/1088/438	270	350
	3e	9×10^{-9}	421/294		315
	4c	5×10^{-9}	585/427/426	280	356
	5e	9×10^{-10}	410		318
	6c	6×10^{-10}	773/556/442	280	332
	7e	6×10^{-10}	417		320
9B	1e	1×10^{-7}	398		
	2c	3×10^{-6}	452/464	275	
	3e	2×10^{-7}	310/634	305	
	4c	2×10^{-6}	252/385/702	276	
	5e	2×10^{-7}	306/286/453	305	
	6c	1×10^{-6}	219/387/576	282	
	7e	4×10^{-7}	265/394	304	
	8c	1×10^{-6}	261/355/478	283	
	9c	2×10^{-7}	349/308/423	303	

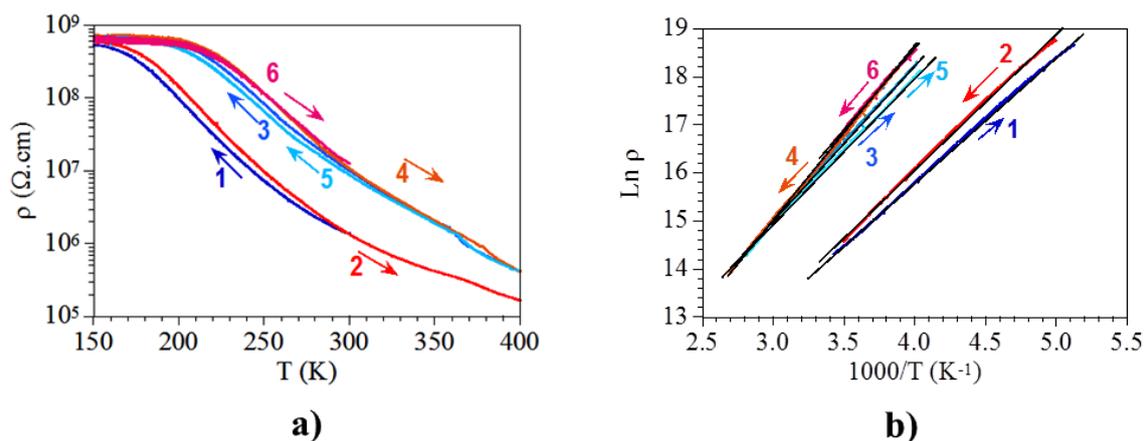


Figura 55: a) Variación térmica de la resistividad del compuesto **6** en escala logarítmica, entre 150 y 400 K. b). Gráfica de Arrhenius para los diferentes barridos. Las energías de activación (pendiente de la recta) se muestran en la Tabla 9.

Al verse sometido a varios ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento, el compuesto $\{[\text{Rb}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ **6**, muestra una leve degradación y un comportamiento semiconductor similar al compuesto $\{[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ **5**, a excepción de que en esta ocasión, no se observan transiciones de fase, ni a altas ni a bajas temperaturas (Figura 55).

El compuesto $\{[\text{Cs}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ **7**, muestra a temperatura ambiente una conductividad de unos 5×10^{-8} S/cm (Tabla 9), que aumenta a medida que desciende la temperatura con una pendiente máxima a 280 K. A 255K aproximadamente, la resistividad llega a un mínimo con un valor de 5×10^{-5} S/cm. Por debajo de 255 K, la resistividad aumenta con un comportamiento semiconductor clásico con una elevada energía de activación de unos 1030 meV (Figura 56). Por debajo de los 180 K la resistividad alcanza el límite del equipo. Los consecutivos ciclos térmicos muestran de nuevo un profundo mínimo en la resistividad entre 250-270 K y uno más suave entrono a 330K en los calentamientos y un mínimo ancho, también a 330 K en los enfriamientos.

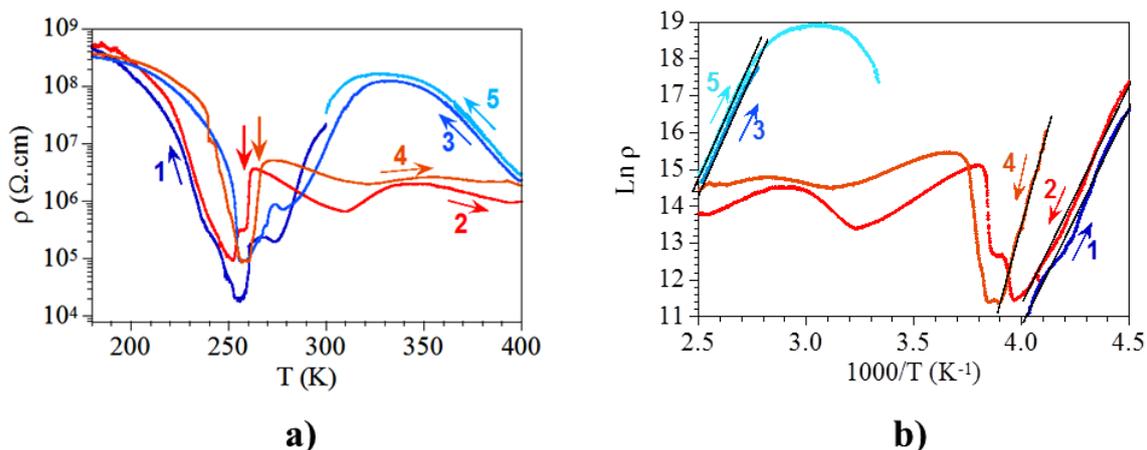


Figura 56: a) Variación térmica de la resistividad del compuesto **7** en escala logarítmica, entre 160 y 400 K. Las flechas verticales indican las temperaturas de transición. b) Gráfica de Arrhenius para los diferentes barridos. Las energías de activación (pendiente de la recta) se muestran en la Tabla 9.

En contraste con los compuestos $\{[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **5** y $\{[\text{Rb}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ **6**, no se observa degradación del cristal durante los ciclos térmicos. Estos datos se parecen a los observados en el compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4** y $\{[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **5**, aunque en este caso, la transición a 250K es mucho más profunda. De nuevo, esta transición indica la existencia de dos estados semiconductores con una diferencia energética muy baja entre ambos.

El compuesto $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]$ **8** muestra a temperatura ambiente una conductividad de 5×10^{-9} S/cm (Tabla 9). Cuando se enfría la resistencia aumenta, en un comportamiento semiconductor clásico, con una energía de activación de 319 meV (Figura 57), alcanzando el límite del equipo a unos 200 K. En los sucesivos ciclos calentamientos, el compuesto muestra también un comportamiento semiconductor con energías de activación entre el rango de 243-877 meV y presenta pequeñas transiciones entorno con mínimos entre 250-260 K y pequeños cambios en la pendiente entre 310-355 K. Estas transiciones son similares a las observadas en los compuestos **4**, **5**, y **7**, aunque en el compuesto **8**, son muy pequeñas. Al igual que en el compuesto **6**, la

muestra no muestra degradación al calentarla a 400K, es más, en los enfriamientos muestra una mayor conductividad que a temperatura ambiente con un valor de unos 6×10^{-8} S/cm. Este comportamiento es ligeramente diferente al observado en los compuestos **4-7**, ya que se observa una mejora de la conductividad tras calentar la muestra a 400 K y las transiciones que muestra, son más suaves que las observadas en los compuestos anteriormente citados.

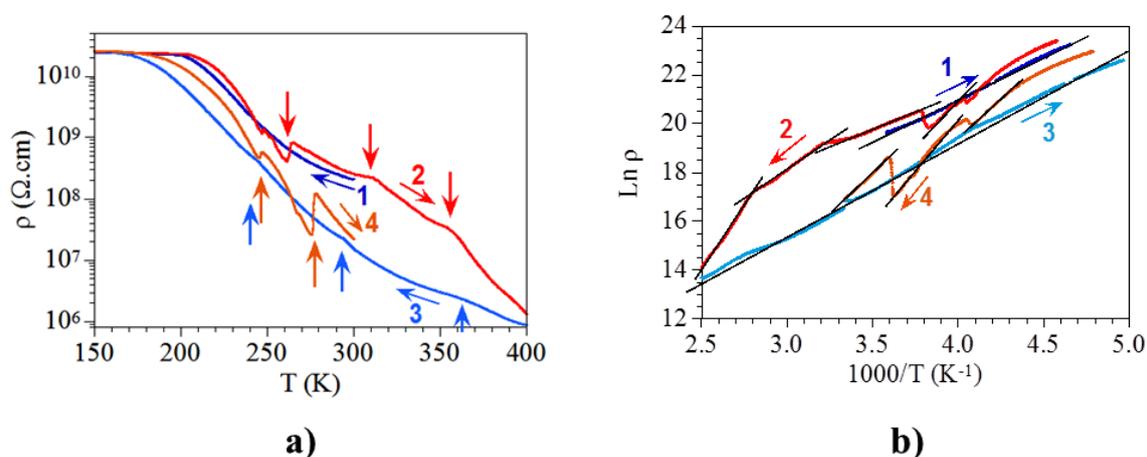


Figura 57: a) Variación térmica de la resistividad del compuesto **8** en escala logarítmica, entre 150 y 400 K. Las flechas verticales indican las temperaturas de transición. b) Gráfica de Arrhenius para los diferentes barridos. Las energías de activación (pendiente de la recta) se muestran en la Tabla 9.

Estos resultados, junto a los bajos valores de conductividad, pueden ser atribuidos a la diferente estructura observada en el compuesto **7**, ya que es el único compuesto de esta familia en el que el metal alcalino no conecta con las unidades $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$. De hecho, la conductividad del compuesto $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]$ **8** puede atribuirse a la formación de cadenas de fragmentos dianiónicos $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$, unidos mediante interacción moderadas $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$, a lo largo del eje *a* frente a los enlaces de coordinación que presentan el resto de compuestos en las cadenas. El ligero incremento de la conductividad que se observa tras el calentamiento de la muestra, puede ser debido

a un proceso de “recocido” que favorezca la disminución de la distancia Cl^{•••}Cl, debido a la formación de una estructura más compacta y estable.

El compuesto $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]_n$ **9A** muestra un valor de conductividad de 1×10^{-8} S/cm a temperatura ambiente que aumenta con la temperatura como cabe esperar para en un semiconductor clásico (Tabla 9), con una energía de activación de 290 meV (Figura 58). El límite del equipo, se alcanza por debajo de los 200 K aproximadamente. Este compuesto, muestra un comportamiento muy similar al compuesto $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]$ **8**, con ligeras transiciones entre 270 y 350 K, y un agudo incremento de la resistividad en torno a 320 K en los scans de enfriamiento. Después de calentar a 400 K, la muestra presenta una degradación progresiva, y en consecuencia la resistividad es más elevada después de cada barrido, como se observó en los compuestos **4-6**.

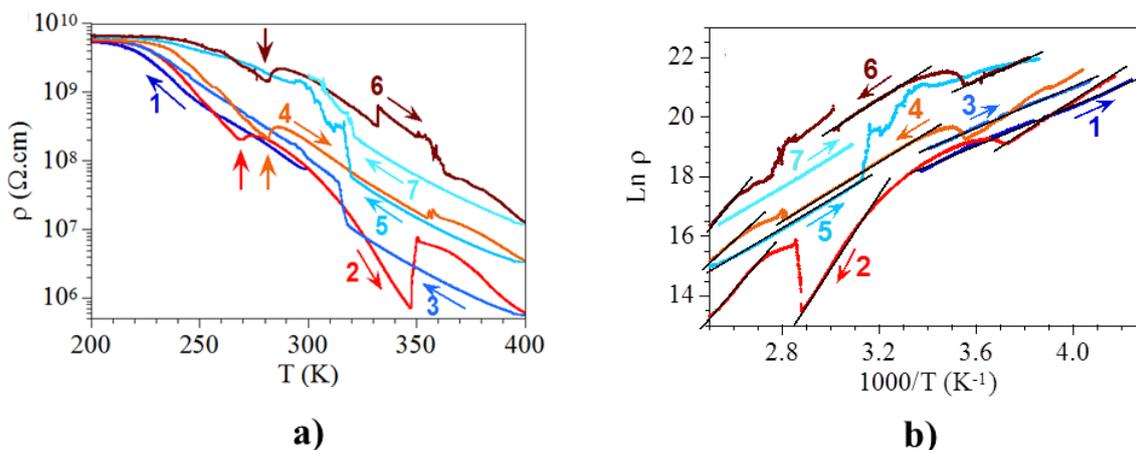


Figura 58: a) Variación térmica de la resistividad del compuesto **9A** en escala logarítmica, 200 y 400 K. Las flechas verticales indican las temperaturas de transición. b). Gráfica de Arrhenius para los diferentes barridos. Las energías de activación (pendiente de la recta) se muestran en la Tabla 9.

El polimorfo **9B** presenta un comportamiento similar, pero la conductividad a temperatura ambiente presenta un valor mayor de 1×10^{-6} S/cm (Tabla 9). Cuando esta muestra se enfría la resistividad aumenta como corresponde con un material

semiconductor, con una energía de activación de 398 meV (Figura 59) y una progresiva y suave transición en torno a 290 K.

Por debajo de los 180 K la resistividad alcanza el límite del equipamiento. En los sucesivos ciclos térmicos, el compuesto muestra una transición reversible en torno a 310 K en los calentamientos y en torno a 275 K en los enfriamientos, con una histéresis de aproximadamente unos 35 K. La mayor conductividad de este compuesto en comparación con su polimorfo, concuerda con que las distancias $\text{Na}^{\cdot\cdot}\text{Cl}$ encontradas en este caso, son más cortas (Véase Tabla 7 Apartado 3.1.3).

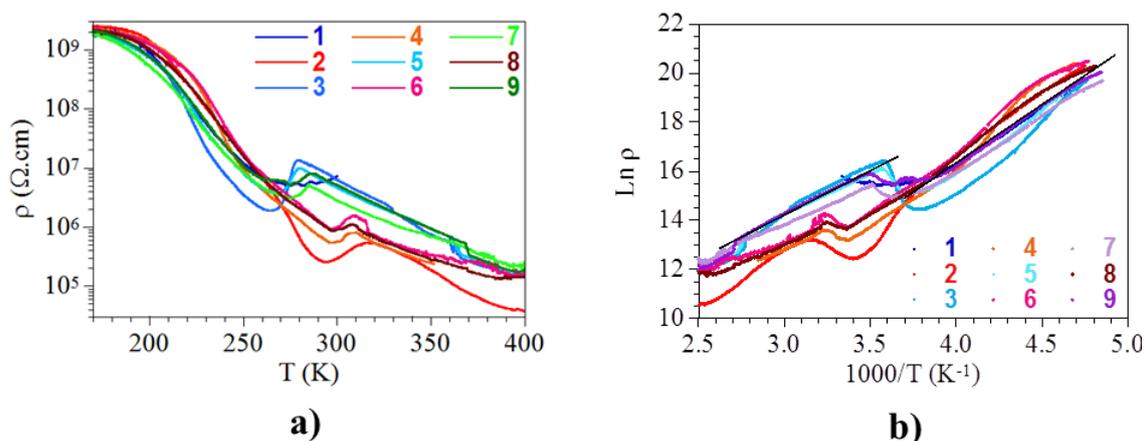


Figura 59: a) Variación térmica de la resistividad del compuesto **9B** en escala logarítmica, entre 140 y 400 K. b) Gráfica de Arrhenius para los diferentes barridos. Las energías de activación (pendiente de la recta) se muestran en la Tabla 9

Los resultados observados en los compuestos **5-9B** y también en **4**, parecen indicar que claramente las cadenas encontradas en esta familia de compuestos, son estructuralmente muy flexibles, y pueden distorsionarse fácilmente. Estas pequeñas distorsiones, producen importantes cambios en la conductividad, la cual depende fuertemente de los ángulos y longitudes de enlace, como se puede observar claramente en los compuestos polimorfos **9A** y **9B**. La inusual presencia de grandes ciclos de histéresis, de hasta 60 K en alguno de los compuestos (principalmente en los compuestos **4**, **5** y **9B**), sugieren, que estas distorsiones pueden tener direcciones de propagación opuestas a lo largo de la

cadena, dando lugar a altas energías de activación para las distorsiones y, por consiguiente, a la gran histéresis térmica.

Finalmente, es interesante comparar la conductividad eléctrica de los polimorfos $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9A** y **9B**, los cuales presentan una estructura similar, aunque con ligeras variaciones en las distancias $\text{Na}\cdots\text{Cl}$ y $\text{Na}\cdots\text{S}$ (Tabla 9). La conductividad eléctrica del polimorfo **9B**, es aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayor que la encontrada en el compuesto **9A**. Si nos fijamos en las longitudes de enlace expuestas en el apartado 3.1.3 (Tabla 7), las distancias $\text{Na}\cdots\text{S}$ son bastante similares (en el compuesto **9A**, son 0.020\AA más cortas), pero las distancias $\text{Na}\cdots\text{Cl}$, muestra una tendencia opuesta (en **9B** estas son 0.043\AA más cortas). Además, el compuesto $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9B** presenta una distancia $\text{Na}\cdots\text{Cl}$ corta, de $3.085(1)\text{\AA}$, la cual es mucho más corta que las observadas en el compuesto $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9A** de $3.177(4)$ y $3.203(4)\text{\AA}$. Estas cortas distancias de enlace, deben de ser el origen de la mayor conductividad eléctrica en el polimorfo **9B** comparado con **9A**, ya que por lo demás, sus estructuras son idénticas.

Al igual que ocurrió con el compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4**, los intentos de resolver la estructura a las temperatura de transición de los compuestos **5-9B** no nos proporcionaron resultados satisfactorios. Por este motivo, decidimos llevar a cabo estudios de DSC y TGA con el fin de esclarecer las transiciones de fase observadas mediante los estudios de conductividad.

De forma generalizada, las medidas de TGA y DSC (Figura 60-Figura 62) de los compuestos **5-9A**, muestran una pérdida sucesiva de disolvente de coordinación con el calentamiento de las muestras. Esta pérdida irreversible de disolvente, haría que las cadenas poliméricas se reordenaran lo que podría ser la causa de las transiciones observadas en las medidas de conductividad dependiente de la temperatura.

Los análisis termogravimétricos (TGA) del compuesto $\{[K_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **5** (Figura 60a) muestran una pérdida de aproximadamente un 20.4 % del peso al empezar a calentar desde temperatura ambiente hasta 100 °C donde se produce una estabilización. Dicha pérdida, corresponde a la pérdida irreversible de las moléculas de THF coordinadas lábilmemente al centro metálico, cuyo porcentaje teórico calculado es de un 21.9 %. Es de esperar, que esta pérdida irreversible, conlleve una reorganización de los cationes K^+ (con una nueva estructura desconocida), lo que produce un incremento aproximadamente en dos órdenes de magnitud la resistividad (Figura 54). Cabe destacar, que en los monocristales utilizados para llevar a cabo las medidas de conductividad, esta pérdida no se completa en el primer barrido de calentamiento, y necesita un ciclos térmicos adicionales debido a los problemas de difusión que se generan en el seno del monocristal, lo cual no ocurre, en la muestra analizada por TGA, debido a que esta se realizó con polvo cristalino.

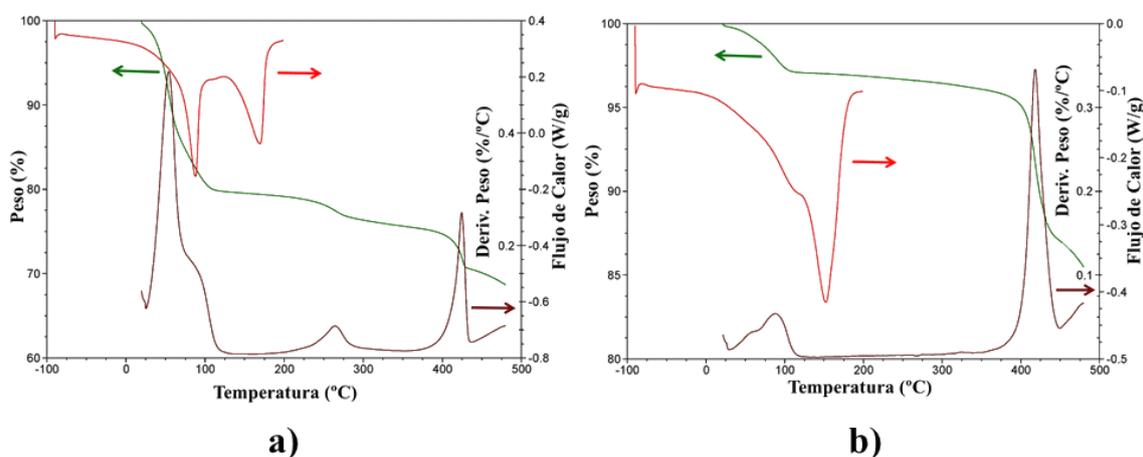


Figura 60: Medidas DSC (líneas rojas) y TGA (peso, líneas verdes; derivada, líneas marrones) de los compuestos: *a)* **5**. *b)* **6**.

Durante el segundo scan de calentamiento del compuesto $\{[K_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **5** todavía se puede apreciar la transición en torno a 390 K. De las mediciones de conductividad se puede deducir que la transición de fase

reversible a alta temperatura, la cual presenta una gran histéresis, la presenta una especie carente de THF.

El DCS (Figura 60a) del compuesto $\{[K_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **5** confirma la presencia de una transición endotérmica irreversible a altas temperaturas (en torno a 360 K), la cual corresponde a la pérdida de las 4 moléculas de THF. El bajo valor de la temperatura de transición observado mediante DSC, en comparación con el observado en medidas de conductividad (360 K vs. 390 K), puede achacarse a los problemas de difusión del THF en el interior del monocristal utilizado en conductividad.

Las medidas de TGA del compuesto $\{[Rb_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **6** (Figura 60b) muestra una pérdida muy pequeña pero continua de aproximadamente un 2.9 % al calentar de temperatura ambiente a 400 K. Esta leve pérdida podría corresponder a la pérdida de media molécula de THF por fórmula, cuyo valor calculado corresponde a 2.6 %, y podría explicar el incremento irreversible de la resistividad observado en el compuesto **6**, tras calentar hasta los 400 K (Figura 55). Las medidas de DCS de **6** (Figura 60b) muestran un pico endotérmico en torno a 420 K (Temperatura superior al límite de la conductividad), con un hombro en torno a 380 K que corrobora la ausencia de transiciones por debajo de los 400 K.

El compuesto $\{[Cs_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **7** muestra en las medidas de TGA, un comportamiento análogo al observado en el compuesto **6**, generando una leve pérdida de aproximadamente un 2.9% en peso, correspondiente a la pérdida de media molécula de THF por fórmula (porcentaje calculado = 2.4 %) al calentar de temperatura ambiente a 400 K (Figura 61a). Esta pérdida, podía explicar el incremento de la resistividad del compuesto **7**, tras someterla a aumento progresivo de la temperatura hasta 400 K (scans 2 y 3 Figura 56).

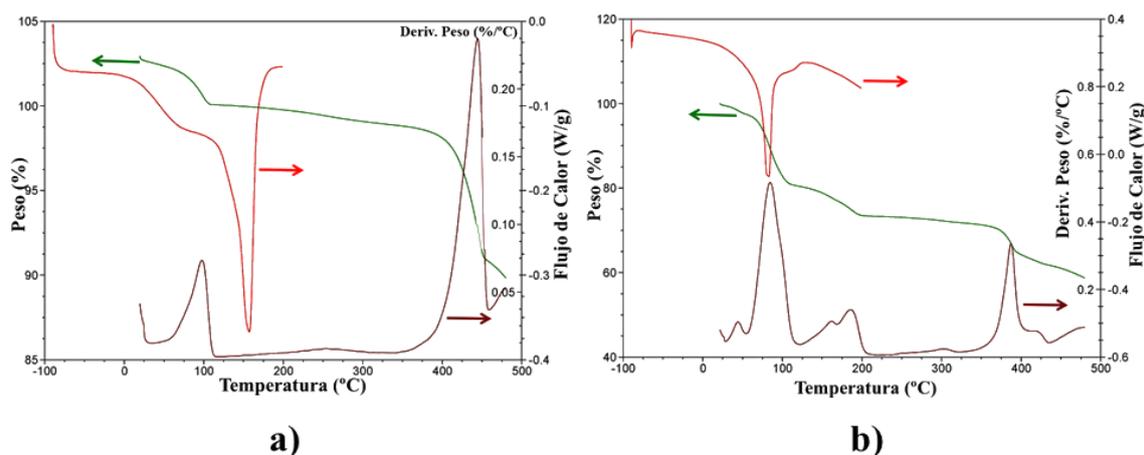


Figura 61: Medidas DSC (líneas rojas) y TGA (peso, líneas verdes; derivada, líneas marrones) de los compuestos: *a)* **7**. *b)* **8**.

Las medidas DSC (Figura 61a) del compuesto $\{[\text{Cs}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$ **7**, muestran al igual que en el compuesto **6**, un hombro a 420 K y un hombro a unos 340 K, el cual podría corresponder a la leve transición observada a 330 K al realizar las medidas de conductividad.

En el caso del TGA para el compuesto $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]$ **8** (Figura 61b), el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400 K, conlleva la pérdida de un 19.5 % en peso del compuesto, lo que corresponde a aproximadamente 4 moléculas de THF, cuyo porcentaje calculado es de 18.7 %. Dicha pérdida de disolventes conllevaría la formación de nuevos enlaces $\text{Li}^{\cdots}\text{Cl}$ o $\text{Li}^{\cdots}\text{S}$, que producirían una reorganización estructural del compuesto. Dicha reorganización, parece indicar que es la responsable del aumento de la conductividad del compuesto, tras calentar hasta los 400 K (Figura 57). La medida de DSC (Figura 61b) revela un pico endotérmico en torno a 360 K, correspondiente a la suave transición observada a la misma temperatura mediante medidas de conductividad.

Finalmente, para el compuesto $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9A**, se observa en el análisis térmico realizado (Figura 62) una pérdida de un 2.7 % en peso tras el calentamiento hasta unos 370 K. Esta pérdida corresponde a las 2 moléculas de agua

punto entre los cationes Na^+ , cuyo porcentaje teórico es de un 3%. Un calentamiento entre 370-450 K, produce una pérdida adicional de un 5.8 % correspondiente a 2 moléculas de THF (6.1 %). Estas pérdidas irreversibles, conllevan un incremento en la resistividad, como queda reflejado en la Figura 58. Las medidas de DSC (Figura 62), no muestran picos por debajo de los 400 K, lo que concuerda con que no se observaran transiciones reversibles al realizar las medidas de conductividad.

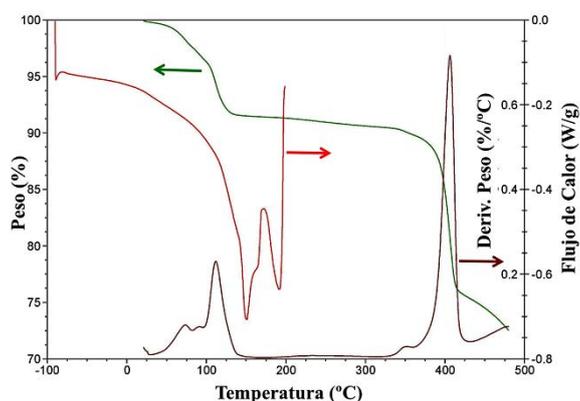


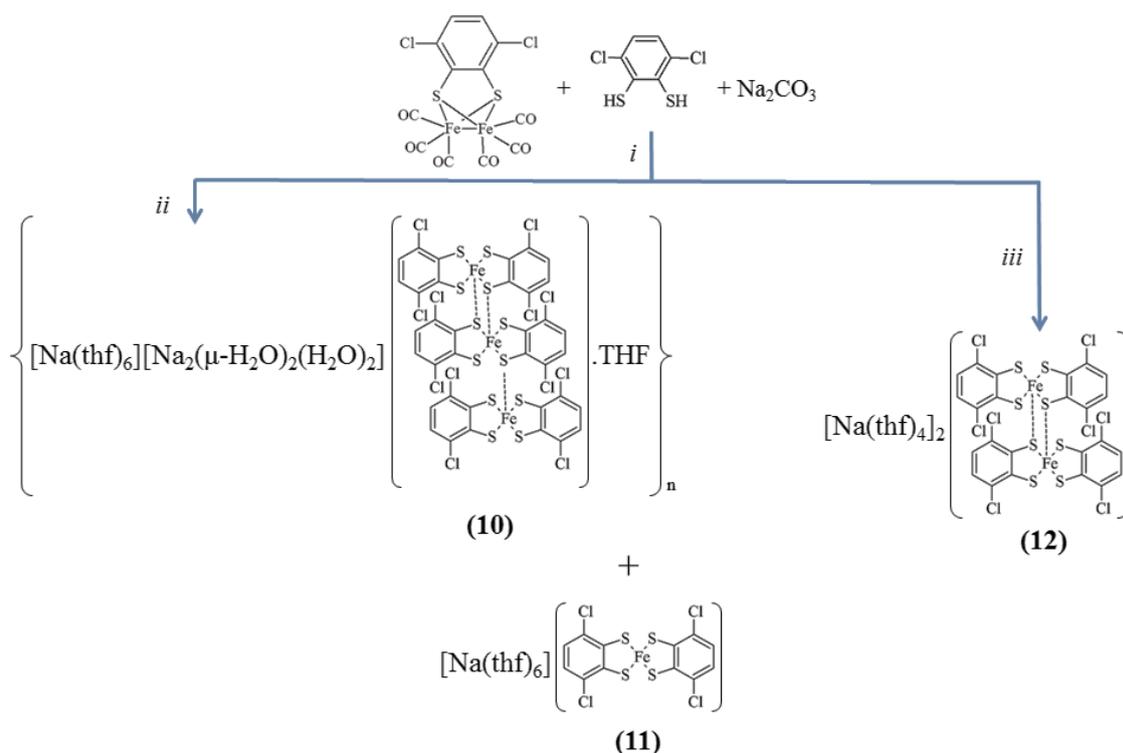
Figura 62: Medidas DSC (línea roja) y TGA (peso, línea verde; derivada, línea marrón) del compuesto **9A**.

Para el polimorfo $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **9B**, no fue posible realizar las medidas de DSC y TGA debido a que en el proceso de cristalización solo se obtuvieron unos pocos cristales.

3.1.4 Evaluación de factores como naturaleza del precursor de hierro, ausencia de átomos dadores en el anillo del grupo ditioleno o condiciones de cristalización en síntesis de polímeros de metales alcalino/hierro.

Hemos comentado anteriormente que la diferente naturaleza del precursor de hierro, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A** o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en presencia de K_2CO_3 o

KOH y el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, permite obtener el polímero 1D $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4** o $\{[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **5** respectivamente. Sobre esta base, nos planteamos comprobar si esta conducta era solo característica del potasio o una tendencia general en los alcalinos. Para eso llevamos a cabo la reacción entre el precursor $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A** en presencia del ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ y Na_2CO_3 (Esquema 6).



i: EtOH/H₂O, temperatura ambiente.

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

iii: Cristalización en THF/n-heptano secos

Esquema 6: Síntesis de los compuestos **10-12**.

Tras la cristalización del producto obtenido en esta reacción mediante difusión lenta de n-heptano sobre una disolución del compuesto en THF, pudimos obtener monocristales aptos para realizar un estudio por difracción de rayos X. Sorprendentemente, la estructura del compuesto $\{[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}_3(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_6] \cdot \text{THF}\}_n$ **10** (Figura 63) confirma la formación de

un inusual polímero 1D diferente al obtenido mediante la utilización de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor^[221].

La estructura cristalina del compuesto **10**, consiste en entidades triméricas $[\text{Fe}_3(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_6]^{3-}$ unidas entre sí mediante especies catiónicas de sodio con fórmula $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Estas uniones se llevan a cabo mediante la formación de enlaces de coordinación Na-Cl y Na-S, generándose así una cadena cargada negativamente. Adicionalmente, complejos catiónicos discretos $[\text{Na}(\text{thf})_6]^+$ se sitúan al lado de la cadena para contrarrestar la carga (Figura 63). El empaquetamiento de estas entidades, deja cavidades en la estructura en la que una molécula de THF de cristalización se localiza de manera desordenada. Como es típico en este tipo de complejos, cada átomo de hierro muestra una geometría de pirámide de base cuadrada (4+1). De hecho, una búsqueda en la CSD^[222] de complejos de Fe con ligandos quelato S, S' mostró 46 ejemplos con preferencia de este tipo de geometría, frente a 7 estructuras con índice de coordinación 6, y 9 estructuras con índice de coordinación 4.

En este punto, cabe señalar que el átomo de hierro central, en lugar de adoptar una geometría de octaedro distorsionado (4+2), muestra una estructura desordenada en dos posiciones simétricas relacionadas, adoptando la geometría 4+1 anteriormente comentada. Como es normal para una geometría de pirámide cuadrada el centro metálico se desplaza desde el plano ecuatorial hacia la posición apical, siendo dicho desplazamiento de 0.357 y 0.338 Å para Fe_1 y Fe_2 , respectivamente. La distancia $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ es de 3.146 Å, lo que demuestra que no

[221] S. Benmansour, E. Delgado, C. J. Gómez-García, D. Hernández, E. Hernández, A. Martín, J. Perles, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2015**, 54(5), 2243-2252.

[222] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, 58B, 380-388.

existe enlace M-M. El ángulo dihédrico entre los planos principales de los ligandos quelatos a los centros metálicos situados en los extremos de complejo la entidad trimérica, es de 6.9° .

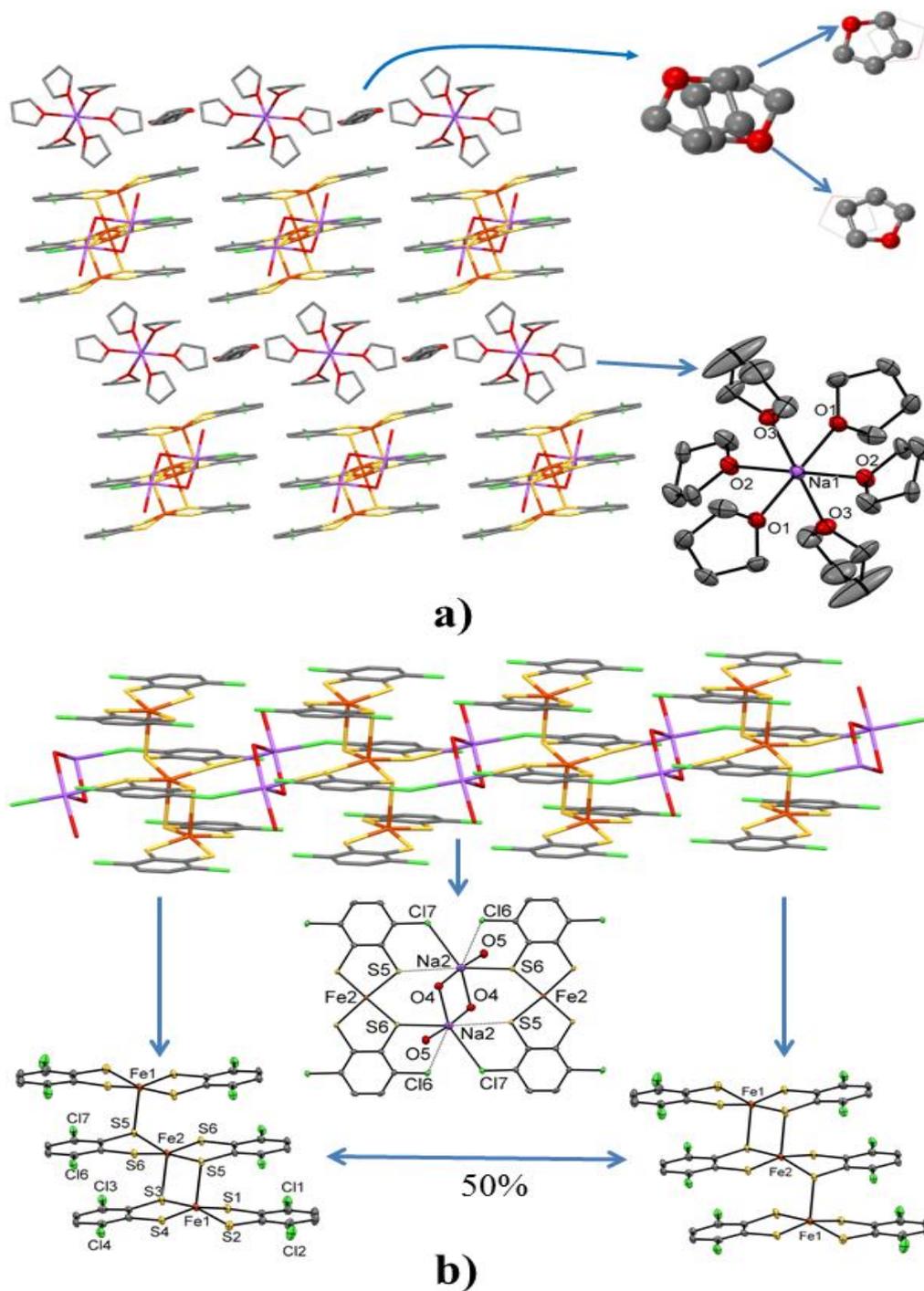


Figura 63: Representación del compuesto **10**: a) Empaquetamiento cristalino, ampliación del desorden de la molécula de THF y ORTEP del catión [Na(thf)₆]⁺. b) Cadena aniónica junto a los ORTEP de los fragmentos que la forman.

Adicionalmente, cabe destacar, que en la estructura hay algunos contactos próximos C...S entre ditiolenos vecinos que podrían ser relevantes en la estabilización de la entidad trinuclear $[\text{Fe}_3(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_6]^{3-}$.

Todas las distancias Fe-S (Tabla 10) están en el rango que muestran otros complejos similares^[186, 223-227]. Por otra parte, las entidades dicatiónicas $[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ unidas a las unidades dianiónicas así como los monocationes externos $[\text{Na}(\text{thf})_6]^+$, muestran una geometría pseudo-octaédrica, donde las distancias Na-O concuerdan con otros complejos reportados^[221].

Tabla 10: Distancias de enlace (Å) seleccionadas para los compuestos **10-12**. ^{ec}, ecuatorial; ^{ap}, apical; ^t, terminal; ^p, puente.

	Fe-S	M-O _{agua}	M-O _{thf}	M-S	M-Cl
10	2.198(1)-2.270(1) ^{ec} 2.547(9)-2.602(1) ^{ap}	2.235(3) ^t 2.333(3)-2.432(3) ^p	2.358(2)-2.404(3)	3.011(1)	3.117(1)
11	2.169(2)-2.184(2) ^{ec}	-	2.322(7)-2.434(5)	-	-
12	2.217(6)-2.235(6) ^{ec} 2.497(6) ^{ap}	-	2.276(2)-2.373(2)	2.997(1)	-

En la misma reacción, aparecen también unos pocos cristales del compuesto $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **11**, el cual pudo ser aislado y caracterizado mediante difracción de rayos X. Como puede verse en la Figura 64, el compuesto **11** consiste en una unidad discreta del anión $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^-$ que contrarresta su carga con un catión $[\text{Na}(\text{thf})_6]^+$.

[186] S. Tanaka, G. E. Matsubayashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2837-2843.

[221] S. Benmansour, E. Delgado, C. J. Gómez-García, D. Hernández, E. Hernández, A. Martín, J. Perles, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2015**, 54(5), 2243-2252

[223] S. Bruna, I. Cuadrado, E. Delgado, C. J. Gómez-García, D. Hernández, E. Hernández, R. Llusar, A. Martín, N. Menéndez, V. Polo, F. Zamora, *Dalton Trans.* **2014**, 43(35), 13187-13195.

[224] F. E. Hahn, T. Eiting, W. W. Seidel, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010(16), 2393-2399.

[225] D. Bellamy, N. G. Connelly, G. R. Lewis, A. Guy Orpen, *Cryst. Eng. Commun.* **2002**, 4(10), 51-58.

[226] D. Sellmann, F. Lauderbach, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005(2), 371-377.

[227] B. Zhou, S. Ogura, N. Kato, Y. Idobata, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2013**, 42(9), 977-979.

En esta ocasión, el anión adopta una geometría plano cuadrada, con cuatro distancias Fe-S muy similares en torno a 2.18 Å (Tabla 10), la cual es muy poco usual en este tipo de complejos, debido a la gran tendencia que tienen a dimerizar. Por otra parte, el catión sodio, se rodea de seis moléculas de THF en disposición octaédrica.

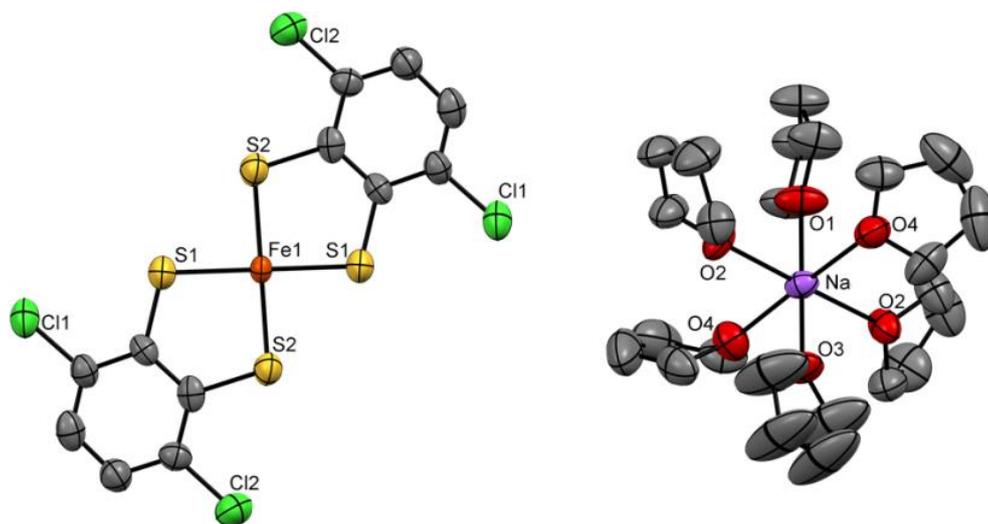


Figura 64: Estructura y empaquetamiento del compuesto **11**. Los hidrógenos se han suprimido para mayor claridad

Al comparar las estructuras cristalinas de los compuestos **10** y **11**, con la los polímeros polimorfos **9A** y **9B** anteriormente sintetizados, consideramos que sería interesante comprobar si por cristalización de una mezcla de los compuestos **9** y **11** se pudiese aislar el polímero **10**.

Previamente, debido a que en la reacción entre **1A**, el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ y Na_2CO_3 genera el compuesto **10** junto con unos pocos cristales de **11**, decidimos buscar otro método que permitiese aislar **11** en mayor rendimiento. Así, teniendo en cuenta la ausencia de moléculas de H_2O en su estructura, llevamos a cabo la cristalización del producto obtenido en la reacción anterior utilizando disolventes secos. Sorprendentemente, bajo estas condiciones cristalizó un único compuesto cuya estructura cristalina resuelta por difracción de rayos X, confirmó que se

trataba de la especie molecular de fórmula $[\text{Na}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **12** (Figura 65).

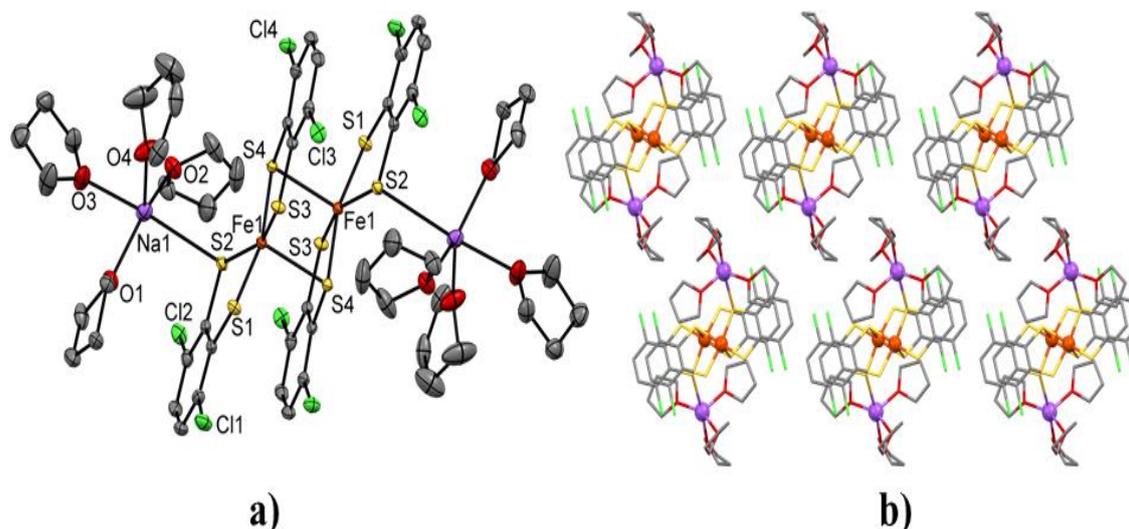


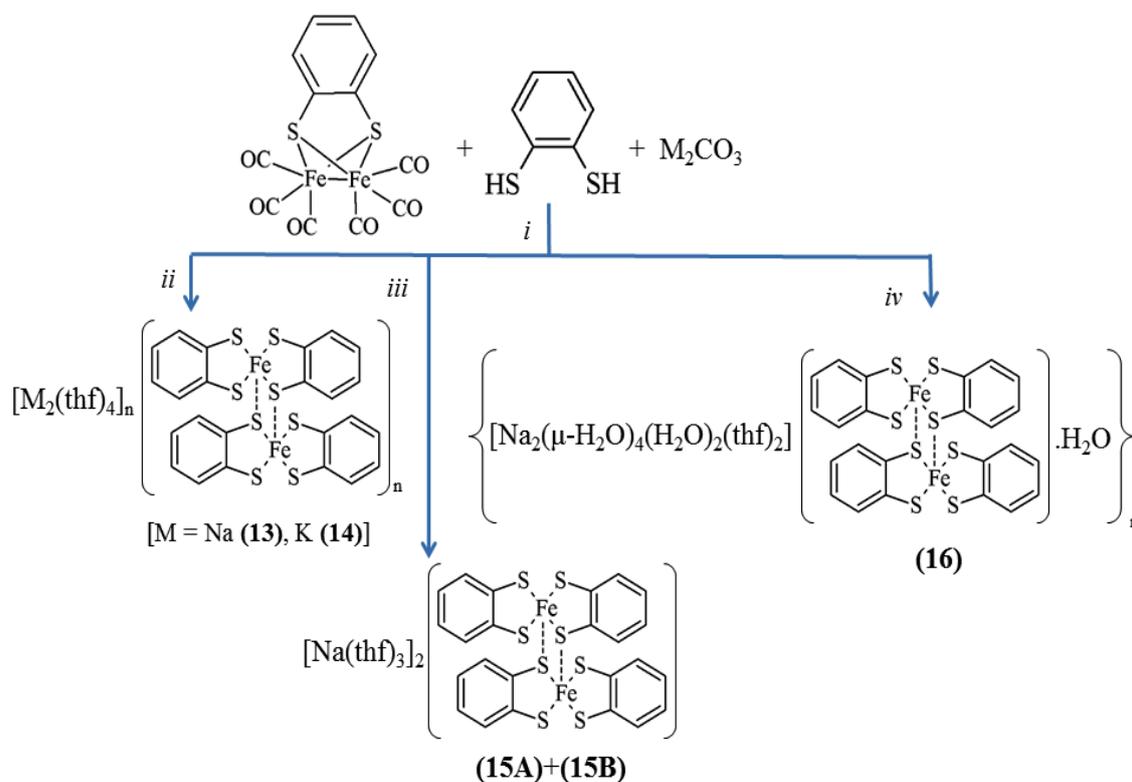
Figura 65: Representación del compuesto **12**: a) ORTEP. b) Empaquetamiento cristalino. Los hidrógenos se han suprimido para mayor claridad.

Este nuevo compuesto consiste en un núcleo central formado por la entidad $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$, al que se coordinan por los extremos dos fragmentos $[\text{Na}(\text{thf})_4]^+$ mediante un enlace Na-S. En los átomos de Fe se presenta la esperada geometría de pirámide de base cuadrada con distancias Fe-S ecuatorial, significativamente más cortas que las distancias Fe-S apical (Tabla 10). Los centros metálicos están desplazados 0.38\AA , respecto al plano generado por los ligandos. De nuevo, una distancia Fe-Fe de 3.110\AA demuestra la ausencia de enlace metal-metal. Los ligandos que puentean a los centros de hierro, no se disponen de manera completamente paralela, formándose un ángulo dihédrico de 4.9° . Finalmente, también pueden apreciarse, al igual que en el compuesto **10**, evidencias de débiles interacciones de tipo π -stacking ($\text{C}\cdots\text{S}$; 3.400\AA).

Los dos cationes sodio, muestran un índice de coordinación 5 con una geometría de bipirámide trigonal, que no es muy habitual, aunque en la bibliografía hay

recogidos algunos ejemplos^[228, 229]. Las moléculas neutras se empaquetan en el cristal mediante la formación de interacciones débiles inespecíficas, y contactos intermoleculares Cl[⋯]Cl relativamente cortos (3.471 Å).

Una vez comprobado como las condiciones de cristalización del producto de la reacción entre el precursor carbonílico de hierro **1A** y Na₂CO₃, afectaban al producto de cristalización, el siguiente objetivo fue evaluar el comportamiento, como precursor de hierro, de la especie carbonílica análoga **1B**, que no presenta átomos dadores en el anillo bencénico frente a M₂CO₃ (M = Na; K) (Esquema 7).



i: THF, temperatura ambiente.

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

iii: Cristalización en THF/n-heptano secos

iv: Cristalización en THF-H₂O/n-heptano

Esquema 7: Síntesis de los compuestos **13-16**.

[228] R. Bolligarla, S. K. Das, *Cryst. Eng. Commun.* **2010**, 12(11), 3409-3412.

[229] S. Gupta, M. V. Kirillova, S. Guedes, A. J. L. Pombeiro, A. M. Kirillov, *Inorg. Chem.* **2013**, 52(15), 8601-8611.

Como hemos comentado previamente, los sustituyentes Cl del anillo aromático del ligando ditioleno, juegan un papel importante en la formación de cadenas poliméricas 1D Fe/alcalino. Este hecho nos hizo pensar que la ausencia de sustituyentes dadores en el anillo harían necesaria la incorporación de átomos de azufre adicionales a la esfera de coordinación de los cationes, favoreciéndose así la formación de redes de mayor dimensionalidad. Por ello, llevamos a cabo la reacción del precursor $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ **1B** en presencia de $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ y las bases M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Na}; \text{K}$). Sin embargo, la cristalización de los productos de reacción, utilizando las mismas condiciones, THF/n-hexano húmedos, empleadas en la obtención del compuesto **10**, no conducen a especies análogas. En este caso, los estudios por difracción de rayos X de los compuestos obtenidos confirmaron que se trataba de los polímeros 1D $\{[\text{M}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]\}_n$ [$\text{M} = \text{Na}$ (**13**), K (**14**)] (Figura 66 y Figura 67).

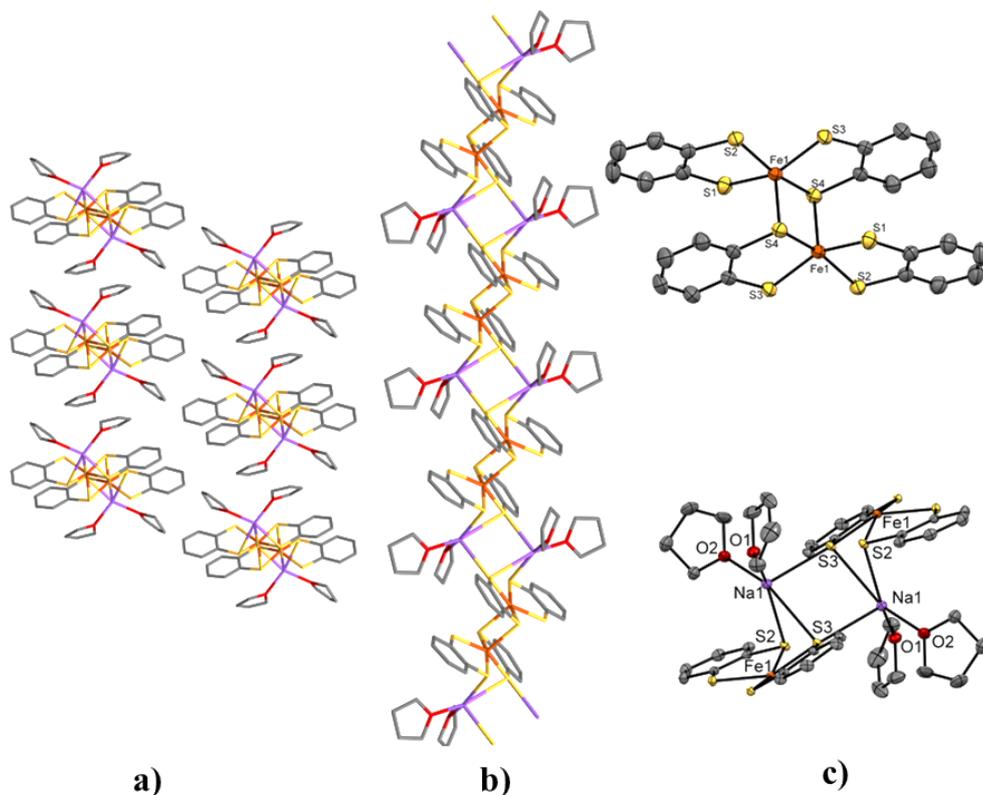


Figura 66: Representación del compuesto **13**: a) Empaquetamiento cristalino. b) Cadena vista desde el eje c. c) ORTEP. Los átomos de hidrogeno se han suprimido para mayor claridad.

En ambos compuestos, los fragmentos dinucleares de hierro presentan una gran semejanza con los fragmentos diméricos vistos anteriormente, donde los átomos de hierro presentan una geometría de pirámide cuadrangular con distancias Fe-S apicales más largas que las Fe-S ecuatoriales (Tabla 11). También están presentes débiles interacciones C \cdots S (3.433 Å). Adicionalmente, una distancia Fe-Fe de 3.149 Å, confirma la ausencia de enlace metal-metal.

Tabla 11: Distancias de enlace (Å) seleccionadas para los compuestos **13-17**. ^{ec}, ecuatorial; ^{ap}, apical; ^t, terminal; ^p, puente.

	Fe-S	M-O _{agua}	M-O _{thf}	M-S
13	2.220(7)-2.230(7) ^{ec} 2.442(7) ^{ap}	-	2.267(2)-2.276(2)	2.826(1)-2.980(1)
14	2.219(6)-2.230(6) ^{ec} 2.480(6) ^{ap}	-	2.662(2)-2.692(2)	3.225(7)-3.408(7)
15A	2.216(6)-2.239(6) ^{ec} 2.496(6) ^{ap}	-	2.276(2)-2.314(2)	2.820(1)-3.044(1)
15B	2.220(4)-2.238(4) ^{ec} 2.476(4) ^{ap}	-	2.280(1)-2.339(1)	2.837(6)-2.934(6)
16	2.215(6)-2.249(6) ^{ec} 2.445(6)-2.464(6) ^{ap}	2.324(2)-2.423(2) ^t 2.394(2)-2.452(2) ^p	2.369(2)-2.4628(2)	-
17	2.196(2)-2.215(2) ^{ec} 2.468(2) ^{ap}	2.722(5)-2.758(5) ^p	2.713(5)	3.294(3)-3.384(2)

En el polímero {[Na₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₄S)₄]}_n **13**, cada catión Na⁺ exhibe una geometría de pirámide de base cuadrada, debido a la formación de enlaces con tres átomos de azufre de dos y dos moléculas de THF. La base de la pirámide está conformada por dos azufres de una entidad [Fe₂(SC₆H₄S)₄]²⁻ y los dos átomos de oxígeno de las moléculas de THF, los cuales se sitúan en disposición cis. La quinta posición de coordinación la ocupa otro S proveniente de una unidad dianiónica diferente. El gran impedimento estérico originado por los ligandos THF y las entidades [Fe₂(SC₆H₄S)₄]²⁻ vecinas, hacen que los átomos de sodio presenten este bajo número de coordinación

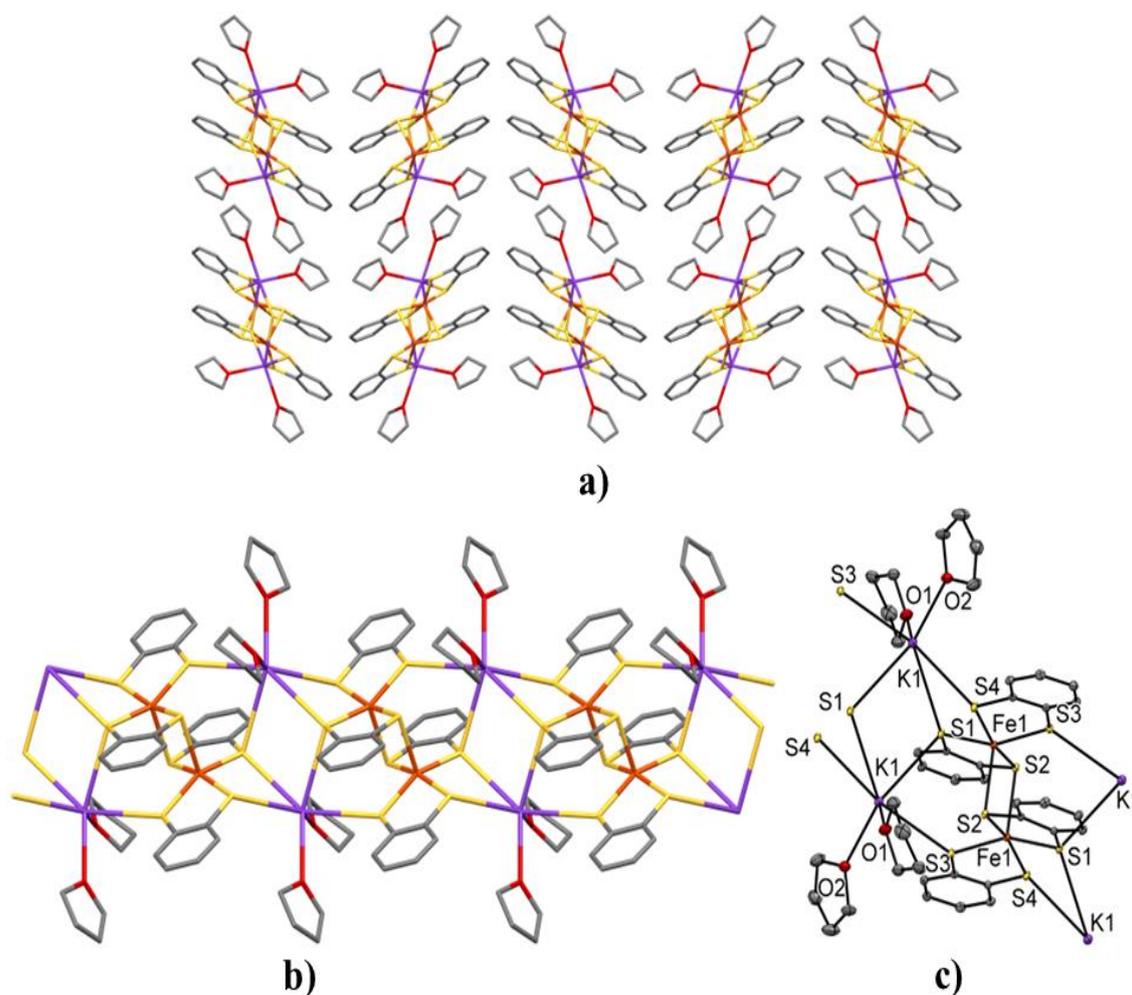


Figura 67: Representación del compuesto **14**: *a*) Empaquetamiento cristalino. *b*) Cadena vista desde el eje *b*. *c*) ORTEP. Los átomos de hidrogeno se han suprimido para mayor claridad.

Por otra parte, el compuesto $\{[K_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_4S)_4]\}_n$ **14** forma una cadena similar a la encontrada en el compuesto **13**, pero en éste polímero, el mayor tamaño del potasio, hace que presente en la estructura un índice de coordinación mayor (6 en vez de 5). Tanto el catión como las moléculas de THF coordinadas se encuentran más alejados del eje central de la cadena polimérica. Esto implica que los ligandos THF están más disponibles para establecer interacciones supramoleculares, generándose así empaquetamientos muy diferentes (Figura 68).

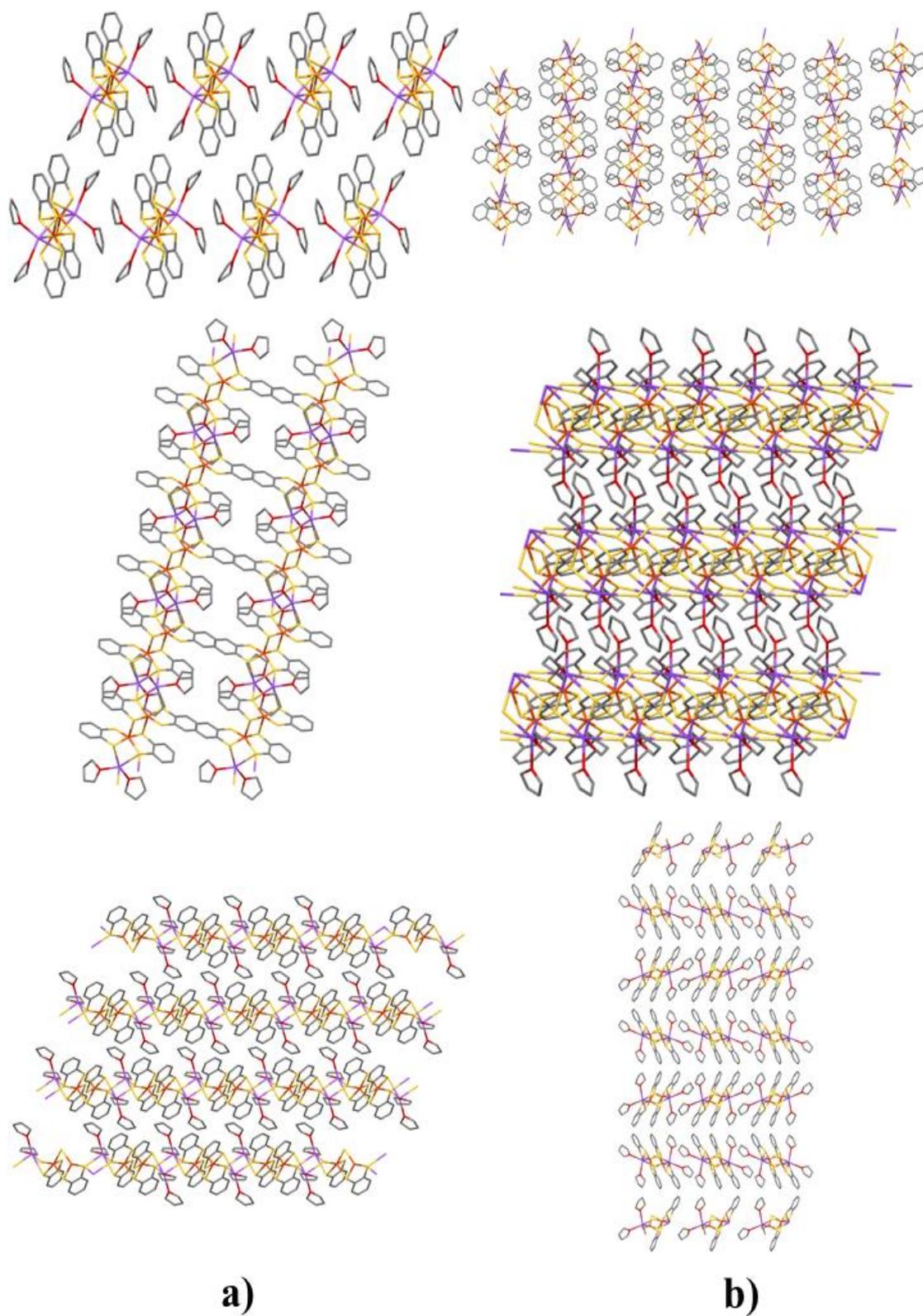


Figura 68: Comparación de los compuestos a) **13** y b) **14**. De arriba abajo, empaquetamientos cristalinos vistos desde los ejes *a*, *b* y *c*, respectivamente.

La utilización de una mezcla de disolventes secos THF/n-hexano en el proceso de cristalización de los compuestos obtenidos en la reacción, dio lugar a la obtención de los nuevos polimorfos $[\text{Na}(\text{thf})_3]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ (**15A**, **15B**) (Figura 69) Las distancias seleccionadas para ambos compuestos, se muestran en la Tabla 10.

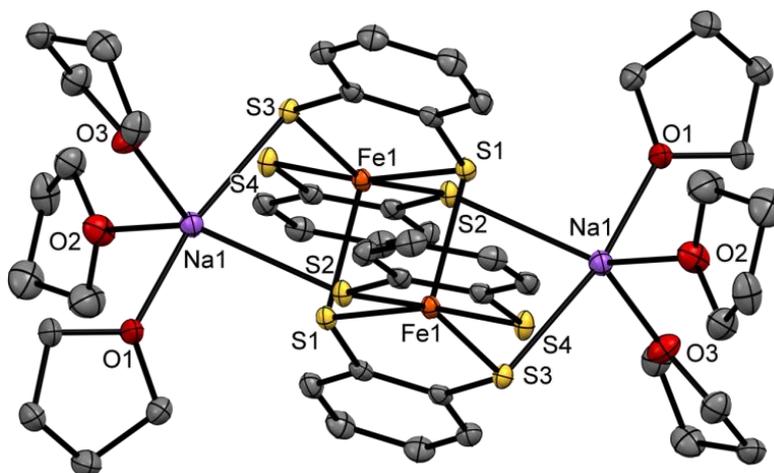


Figura 69: ORTEP de los polimorfos **15A** y **15B**. Los átomos de hidrogeno se han suprimido para mayor claridad.

Ambos compuestos consisten en entidades tetraheterometálicas similares a la encontrada en el compuesto **12**. Aunque el índice de coordinación de los metales alcalinos es común a todos ellos, las diferencias encontradas son básicamente debidas a la naturaleza de los ligandos coordinados. Así, en ambos polimorfos cada catión se rodea de tres ligandos THF terminales y de dos átomos de azufre de la entidad $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]^{2-}$, en un entorno de coordinación $\{\text{NaO}_3\text{S}_2\}$, mientras que en el compuesto **12**, cada catión sodio se coordina a cuatro moléculas de THF y un único átomo de azufre $\{\text{NaO}_4\text{S}\}$. Esta diferencia es achacable a que en los polimorfos **15A** y **15B**, la ausencia de sustituyentes en el anillo aromático del ligando, hace que disminuya el impedimento estérico y por lo tanto, pueden acercarse más los cationes alcalinos a los átomos de los azufres de los ligandos.

La diferencia encontrada en los empaquetamientos de los polimorfos **15A** y **15B** (Figura 70), es debido a la labilidad de las interacciones supramoleculares que lo generan. De esta manera en el compuesto **15A**, las moléculas se unen mediante interacciones débiles CH \cdots S entre las moléculas de THF y los ligandos ditioleno de entidades tetrametálicas vecinas, mientras que en el compuesto **15B** se forman cadenas debido a la formación de enlaces de hidrógeno ligeramente fuertes entre los hidrógenos aromáticos de los ligandos ditioleno y los azufres de moléculas vecinas, haciendo que el polimorfo **15B** sea ligeramente más denso que **15A** (1.463 y 1.411 gr/cm, respectivamente)

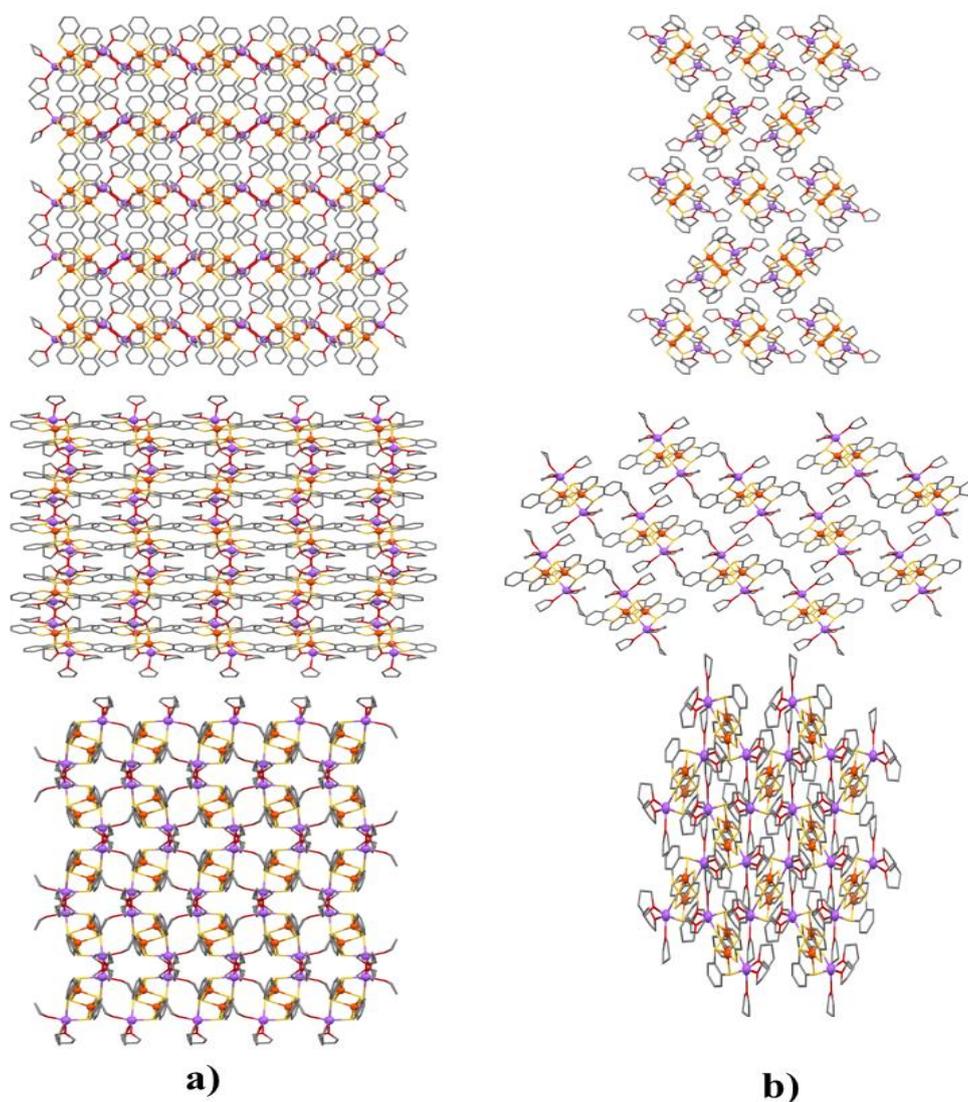


Figura 70: Comparación de los compuestos *a)* **15A** y *b)* **15B**. De arriba abajo, empaquetamientos cristalinos vistos desde los ejes *a*, *b* y *c*, respectivamente.

Debido a que conseguimos aislar diferentes compuestos dependiendo del uso de disolventes secos o húmedos utilizados en la cristalización, decidimos modular la cantidad de agua existente en el medio para evaluar su efecto en la formación de diferentes compuestos. Así, pudimos confirmar que si a la mezcla de disolventes húmedos THF/n-hexano utilizados para la cristalización del residuo obtenido en la reacción del precursor carbonílico **1B** en presencia de ditiol y Na_2CO_3 , se adiciona un 2 % más de agua, se aíslan cristales correspondientes al nuevo polímero **1D** $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ **16** (Figura 71) que presenta moléculas de agua tanto de coordinación como de cristalización.

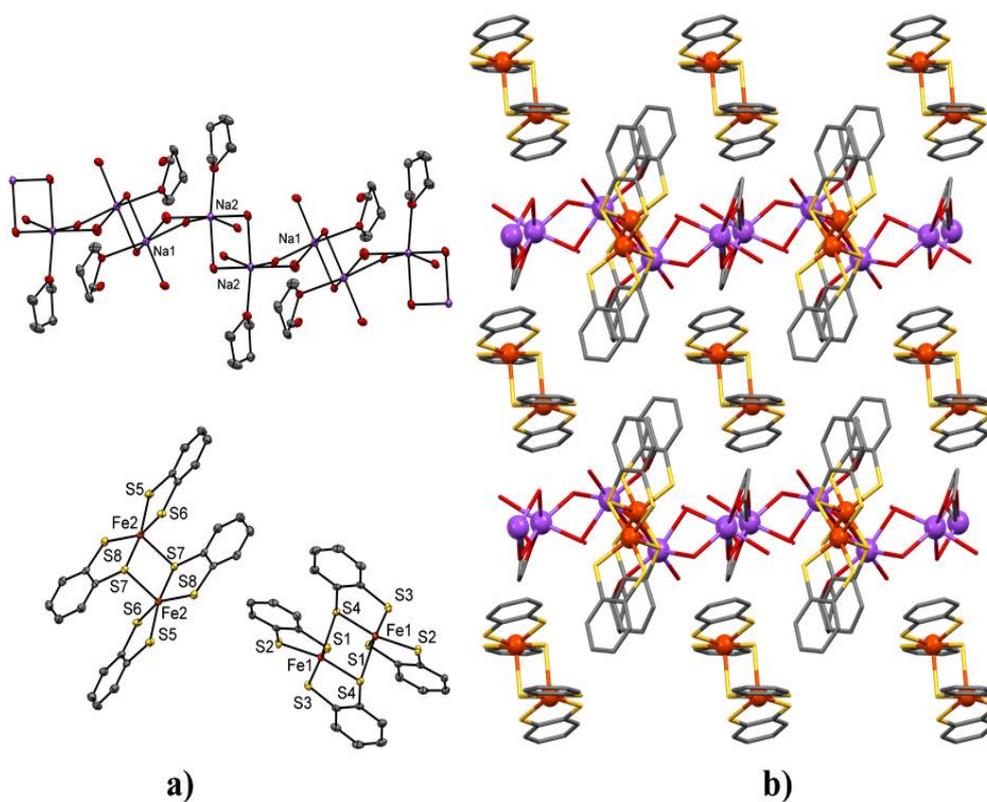


Figura 71: Representación del compuesto **16**: a) ORTEP de la cadena catiónica $\{[\text{Na}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2]^{2+}\}_n$ y de los dímeros aniónicos $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]^{2-}$. b) Empaquetamiento cristalino. Los átomos de hidrogeno se han suprimido para mayor claridad.

La estructura cristalina del compuesto **16**, indica que se trata de una cadena polimérica en *zig-zag* de cationes sodio, unidos entre sí mediante moléculas de

H₂O (Figura 71) Los entornos octaédricos de los sodios, se completan mediante una molécula de agua y otra de THF en disposición terminal. La carga positiva de la cadena se contrarresta con la presencia de entidades diméricas [Fe₂(SC₆H₄S)₄]²⁻. Tanto las distancias Fe-S como las Na-O (Tabla 10) están en el rango descrito para otros compuestos^[161-165, 230-232]. Las moléculas de agua parecen jugar un importante rol en el empaquetamiento del compuesto, ya que además de las interacciones electrostáticas entre las cadenas y las entidades aniónicas aisladas, existen enlaces de hidrógeno (Figura 72) entre las aguas de coordinación, la molécula H₂O de cristalización y los átomos de azufre de los ligandos ditioleno.

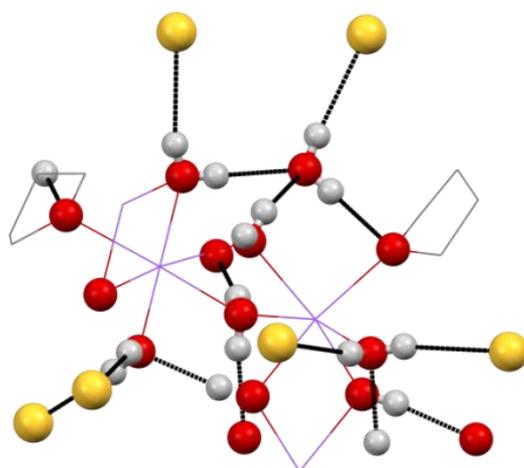
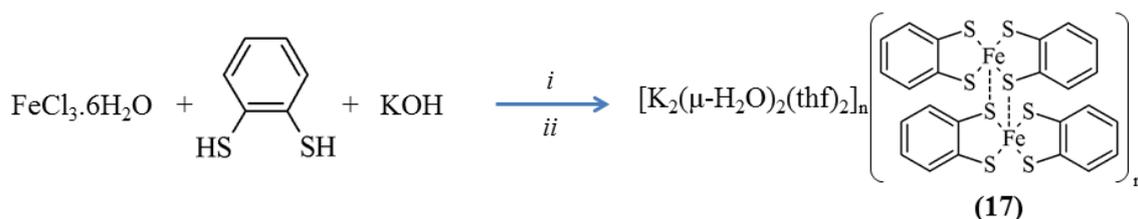


Figura 72: Ampliación esquemática de los enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto **16**.

- [161] M. Fettouhi, L. Ouahab, M. Hagiwara, E. Codjovi, O. Kahn, H. Constantmachado, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1995**, 34(16), 4152-4159.
- [162] A. C. Cerdeira, D. Simão, I. C. Santos, A. Machado, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361(14–15), 3836-3841.
- [163] H. Alves, D. Simão, H. Novais, I. C. Santos, C. Giménez-Saiz, V. Gama, J. C. Waerenborgh, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron.* **2003**, 22(14–17), 2481-2486.
- [164] D. Simao, J. A. Ayllon, S. Rabaca, M. J. Figueira, I. C. Santos, R. T. Henriques, M. Almeida, *Cryst. Eng. Commun.* **2006**, 8(8), 658-661.
- [165] T. Yamaguchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, 77-78.
- [230] M. Mehring, C. f. Nolde, M. Schürmann, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18(9), 487-488.
- [231] M. J. Pilkington, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron.* **1991**, 10(22), 2641-2645.
- [232] K. Kirakci, P. Kubát, M. Kučeráková, V. Šícha, H. Gbelcová, P. Lovecká, P. Grznárová, T. Ruml, K. Lang, *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, 441, 42-49.

Finalmente, se evaluaron las reacciones entre el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ en presencia de NaOH o KOH (Esquema 8). De estas reacciones cabe destacar que no ha sido posible caracterizar el compuesto obtenido para el catión sodio al no poder aislar cristales adecuados para un estudio por difracción de rayos X, y que para el catión K^+ se aisló el polímero bidimensional $\{[\text{K}_2(\text{thf})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]\}_n$ **17** (Figura 73). La cristalización, se llevó a cabo bajo las mismas condiciones empleadas para los compuestos obtenidos de reacciones análogas pero utilizando el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$.



i: EtOH/H₂O, temperatura ambiente.
ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

Esquema 8: Síntesis del compuesto **17**.

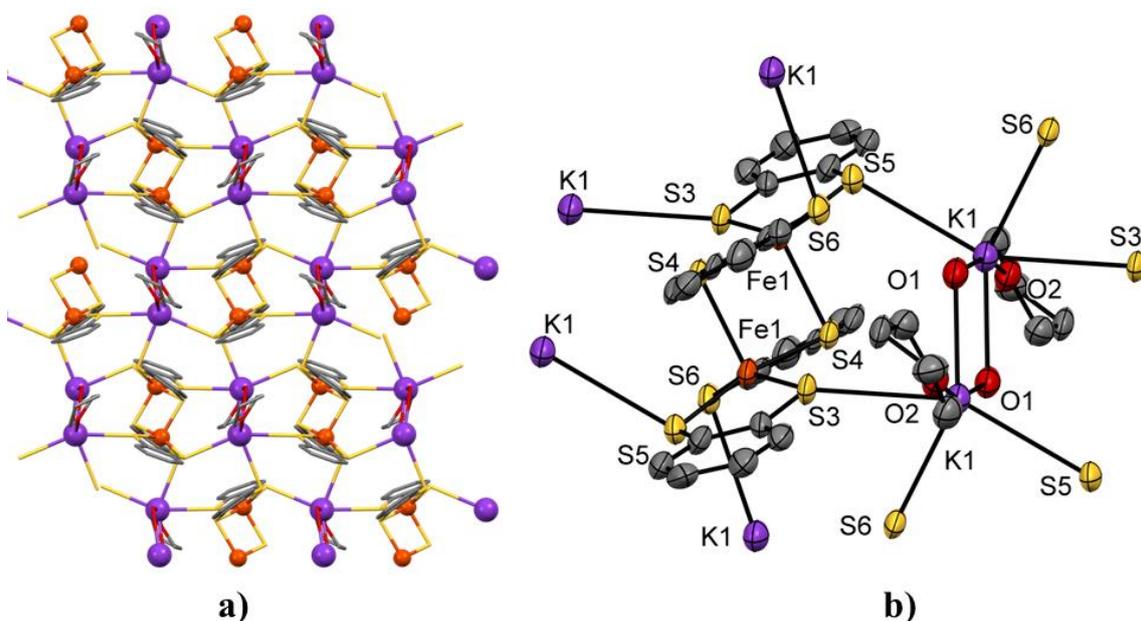


Figura 73: Representación del compuesto **17**: *a*) Lámina 2D y *b*) ORTEP. Los átomos de hidrogeno se han suprimido para mayor claridad.

Este polímero 2D está formado por entidades $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]^{2-}$ unidas entre sí mediante complejos octaédricos centrosimétricos de fórmula $[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2]^{2+}$, en los que cada metal alcalino se coordina a tres átomos de azufre de dos entidades aniónicas adyacentes en disposición “*mer*”. En este sentido, en la estructura están presentes dos tipos de ligandos ditioleno cristalográficamente independientes, con el mismo modo de coordinación, pero diferentes conectores siendo estos $2\text{Fe} + 1\text{K}$ o $1\text{Fe} + 2\text{K}$ respectivamente (Figura 74).

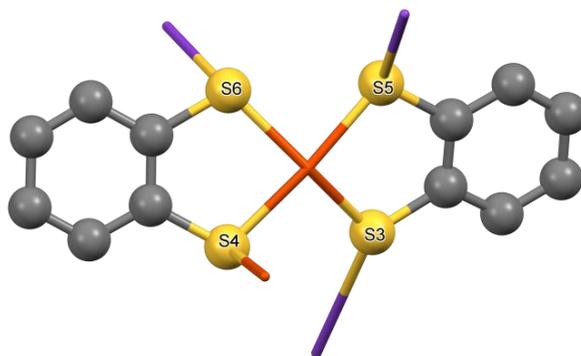


Figura 74: Vista de los diferentes modos de coordinación de los ligandos ditioleno encontrados en el compuesto **17**.

La misma reacción fue llevada a cabo en presencia de NaOH. Desafortunadamente no fuimos capaces de obtener cristales aptos para su caracterización mediante rayos X.

3.2 Nuevos ditioleno derivados de hierro conteniendo contracciones divalentes.

Como hemos visto anteriormente, la obtención de polímeros de coordinación basados en unidades diméricas $[\text{Fe}_2(\text{SRS})_4]^{2-}$ está fuertemente condicionada además de por las condiciones de cristalización, y por el tamaño de contracción conector.

Adicionalmente, el hecho de que todos los polímeros se formen mediante la unión de complejos dicatiónicos diméricos de gran tamaño, nos motivó a evaluar si la presencia de un solo catión divalente sería suficiente para formar una red polimérica ya que como se muestra en la Figura 75, cabe esperar que las redes que se formen sean más estables debido a la minimización de las repulsiones electrostáticas.

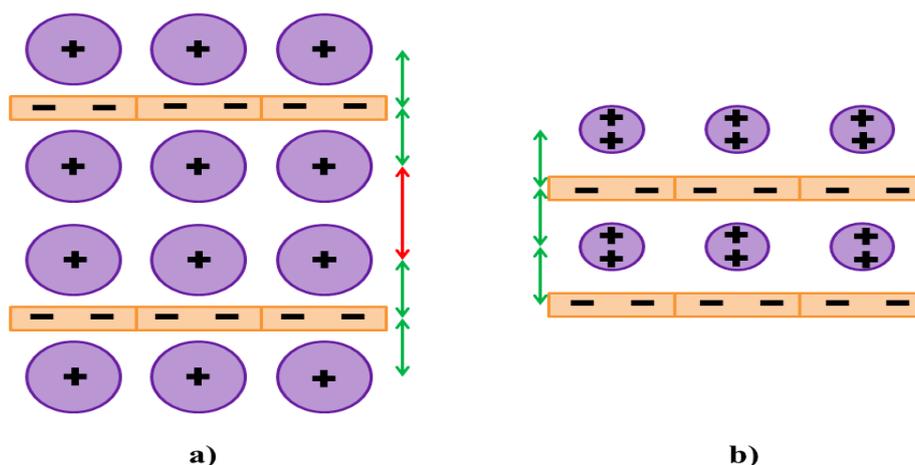


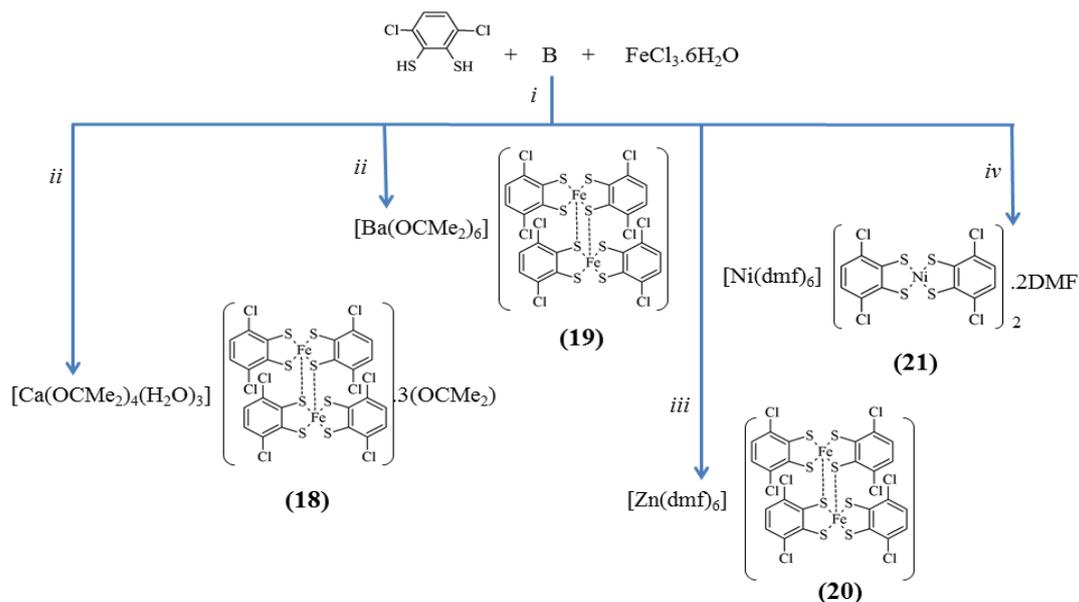
Figura 75: Representación de las posibles interacciones atractivas (verde) y repulsivas (rojo) entre cadenas catiónicas y aniónicas presentes en: a) los polímeros con dímeros de metales alcalinos. b) cationes divalentes.

Hasta donde conocemos, no existen polímeros de coordinación que contengan unidades $[\text{Fe}_2(\text{SRS})_4]^{2-}$ y complejos catiónicos metálicos divalentes, a excepción del compuesto $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2)_4] \cdot 2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ^[233].

3.2.1 Reactividad de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ en presencia de bases de metales divalentes. Ditioleno derivados de Hierro y Niquel.

Inicialmente, llevamos a cabo reacciones análogas a las descritas en el capítulo anterior, pero esta vez en presencia de bases de metales alcalinotérreos (Esquema 9).

[233] T. Yamaguchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, 1557-1558.



Esquema 9: Síntesis de los compuestos **18-21**.

Entre estos, seleccionamos Ca y Ba, cuyos radios covalentes (1.74 y 1.98 Å respectivamente) se asemejan a los del Na (1.54 Å) y K (1.96 Å).

Tras llevar a cabo la reacción entre el $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ en presencia de CaO, se obtiene un precipitado de color morado correspondiente al compuesto $[\text{Ca}(\text{OCMe}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4] 3(\text{OCMe}_2)$ **18** (Figura 76).

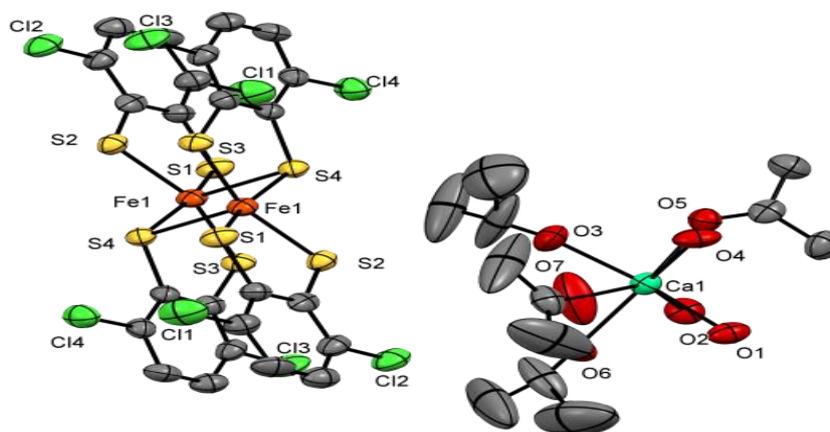


Figura 76: ORTEP del compuesto **18**. Las moléculas de acetona de cristalización, y los hidrógenos, se han suprimido para mayor claridad.

El compuesto **18** consiste en una especie anión-cación en el que las unidades $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ contrarrestan su carga con complejos de Ca^{2+} . La entidad dinegativa está formada por complejos diméricos de Fe(III) en el que los centros metálicos poseen un índice de coordinación 5 con una geometría de pirámide de base cuadrada. Esta disposición de las entidades $[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^-$ se encuentra en la mayoría de hierro-bisditioleno derivados descritos^[225, 233-237]. El compuesto cristaliza con dos entidades dianiónicas cristalográficamente independientes. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 12. Por otra parte, los átomos de calcio heptacoordinados, se rodean de cuatro moléculas de acetona y tres de H_2O generándose en su entorno una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada. Las moléculas de agua ocupan dos posiciones alternas de la base pentagonal y una de las posiciones axiales. Las distancias Ca-O (Tabla 12) concuerdan con las distancias $\text{Ca-O}_{\text{agua}}$ ^[238-246] y $\text{Ca-O}_{\text{acetona}}$ ^[246-248] de otros compuestos descritos en la bibliografía.

[225] D. Bellamy, N. G. Connelly, G. R. Lewis, A. Guy Orpen, *Cryst. Eng. Commun.* **2002**, 4(10), 51-58.

[233] T. Yamaguchi, S. Masaoka, K. Sakai, *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, 1557-1558.

[234] X. Ren, P. Wu, W. Zhang, Q. Meng, X. Chen, *Trans. Met. Chem.* **2002**, 27(4), 394-397.

[235] A. J. Schultz, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1973**, 12(3), 518-525.

[236] U. Jayarathne, K. Williams, V. M. Kasyanenko, J. T. Mague, I. V. Rubtsov, J. P. Donahue, *Polyhedron.* **2012**, 31(1), 98-103.

[237] A. I. S. Neves, I. Cordeiro, D. Belo, M. Almeida, *Cryst. Eng. Commun.* **2009**, 11(6), 1046-1053.

[238] A. R. Kennedy, P. C. Andrikopoulos, J. B. Arlin, D. R. Armstrong, N. Duxbury, D. V. Graham, J. B. A. Kirkhouse, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15(37), 9494-9504.

[239] R. Yoshida, S. Ogasahara, H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta.* **2012**, 383, 157-163.

[240] O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, *Acta Crystallogr.* **1997**, C53(7), 845-848.

[241] W. H. Ojala, L. K. Lu, K. E. Albers, W. B. Gleason, T. I. Richardson, R. E. Lovrien, E. A. Sudbeck, *Acta Crystallogr.* **1994**, B50, 684-694.

[242] C. J. Brown, M. Ehrenberg, H. R. Yadav, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 58-60.

[243] P. Suresh, C. Naga Babu, N. Sampath, G. Prabusankar, *Dalton Trans.* **2015**, 44(16), 7338-7346.

[244] E. t. Herdtweck, T. Kornprobst, R. Sieber, L. Straver, J. Plank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637(6), 655-659.

[245] Y. Zhao, L. L. Liang, K. Chen, N. M. Ji, X. J. Cheng, X. Xiao, Y. Q. Zhang, S. F. Xue, Q. J. Zhu, N. Dong, Z. Tao, *Dalton Trans.* **2014**, 43(3), 929-932.

[246] C. Spies, B. Finkler, N. Acar, G. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15(45), 19893-19905.

[247] C. H. Lee, C. L. Wu, S. A. Hua, Y. H. Liu, S. M. Peng, S. T. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015(8), 1417-1423.

[248] K. Neupert-laves, M. Dobler, *J. Cryst. Spect. Res.* **1982**, 12, 271-286.

Tabla 12: Rangos de distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto **18**.

C=C	1.406(9)-1.426(9)	S-Fe-S	88.15(6)-89.17(7)
C-S	1.747(6)-1.777(6)	S-Fe-S' _{cis}	86.42(6)-89.41(6)
Fe-S	2.223(2)-2.252(2)	S-Fe-S' _{trans}	158.81(7)-162.98(7)
Fe-S'	2.502(2)-2.510(2)		
Ca-O _{agua}	2.369(5)-2.434(5)	Fe-S-Fe'	80.98(6)-81.93(6)
Ca-O _{acetona}	2.356(5)-2.452(5)	S-Fe-S'	98.07(6)-99.02(6)

Adicionalmente, interacciones débiles generan una red supramolecular 2D (Figura 77). El empaquetamiento está dominado por la formación de cadenas de entidades dianiónicas unidas mediante contactos $\text{Cl}_6 \cdots \text{Cl}_7$ (3.372 Å; 163.67 y 164.30°), las cuales se unen entre sí a través de los complejos catiónicos de Ca^{2+} , mediante enlaces de hidrógeno (Tabla 13), dando lugar a láminas que se unen mediante contactos cortos $\text{H} \cdots \text{Cl}$ y $\text{H} \cdots \text{S}$. Adicionalmente, dos moléculas de acetona de cristalización, forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua que coordinan al Ca^{2+} (Tabla 13).

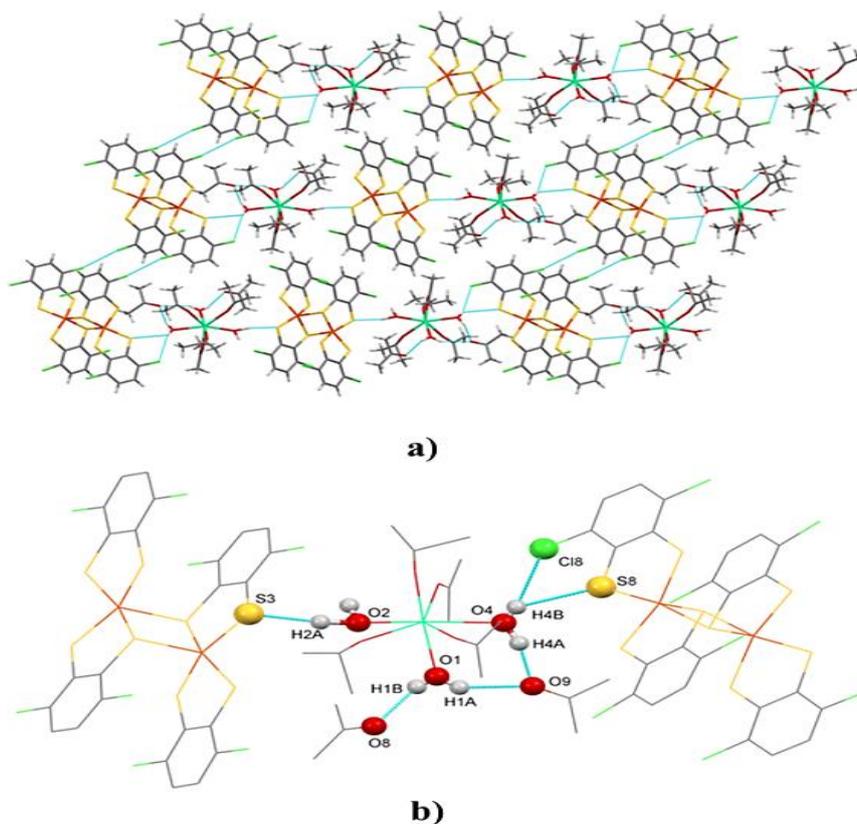


Figura 77: a) Red 2D generada por el compuesto **18** b) Ampliación de los enlaces de hidrógeno que la constituyen.

Hasta donde conocemos, los compuestos $\text{Ca}(12\text{-crown-4})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, $\text{Ca}(15\text{-crown-5})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{CH}_3\text{CN})_{0.7}$, $\text{Ca}(\text{A}18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ y $\text{Ca}(\text{DA}18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, son los únicos ejemplos de complejos metal-bisditioleno de calcio^[249].

Tabla 13: Parámetros de los enlaces de hidrógeno encontrados en el compuesto **18**. Las distancias se dan en Å y los ángulos en °

	$d(\text{D}\cdots\text{H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$^\circ(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A})$
$\text{O}_4-\text{H}_{4B}\cdots\text{S}_8$	0.761	2.948	3.554	138.55
$\text{O}_4-\text{H}_{4B}\cdots\text{Cl}_8$	0.761	2.692	3.344	145.04
$\text{O}_2-\text{H}_{2A}\cdots\text{S}_3$	1.187	2.176	3.346	167.71
$\text{O}_4-\text{H}_{4A}\cdots\text{O}_9$	0.964	1.827	2.767	164.14
$\text{O}_1-\text{H}_{1A}\cdots\text{O}_9$	0.845	2.234	2.971	145.88
$\text{O}_1-\text{H}_{1B}\cdots\text{O}_8$	0.784	2.049	2.764	160.20

Una reacción análoga pero utilizando $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ como base, conduce a la obtención del compuesto $[\text{Ba}(\text{OCMe}_2)_6][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **19** (Figura 78).

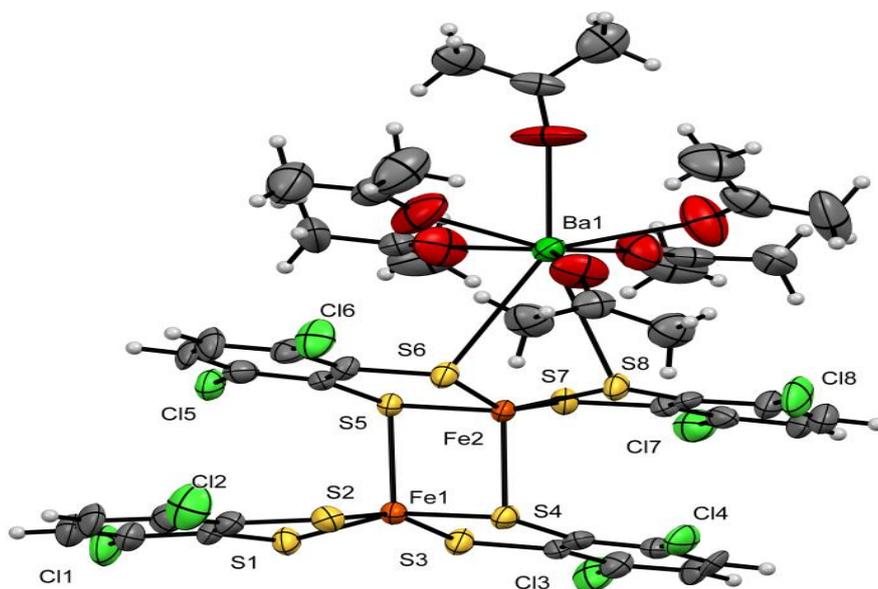


Figura 78: ORTEP del compuesto **19**.

[249] T. Akutagawa, N. Takamatsu, K. Shitagami, T. Hasegawa, T. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11(9), 2118-2124.

Este compuesto es una especie molecular neutra debido a que el átomo de bario coordina mediante uno de los azufres a la entidad dimérica de Fe(III). Estructuralmente el dímero de hierro es prácticamente idéntico al encontrado en el compuesto **18**, presentando unas distancias promedio Fe-S_{basal}, Fe-S_{axial}, S-C y C=C de 2.234, 2.498, 1.755 y 1.416 Å respectivamente, y un rangos de ángulos C=C-S (118.2-121.1°), C-S-Fe (100.6-105.6°), S_{basal}-Fe-S_{basal} (88.51-89.91°), S_{basal}-Fe-S_{basal cis}* (85.85-87.83°), S_{basal}-Fe-S_{basal trans}* (152.74-162.03°), S_{axial}-Fe-S_{axial} (98.18-99.32°), y Fe-S_{axial}-Fe (81.01-81.40°) Adicionalmente, el átomo de Ba presenta un índice de coordinación 8 con geometría de prisma trigonal biapicado distorsionado. Además de dos átomos de azufre del complejo dianiónico, se rodea de seis moléculas de acetona.

Las distancias Ba-O_{acetona} (2.605-2.795 Å) que presenta el compuesto **19**, están en concordancia con las distancias encontradas en los compuestos $\{(\eta^1\text{-C}_{28}\text{H}_{40}\text{BO}_4)_2\text{Ba}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OCMe}_2)_2(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{BO}_4)_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[250], $[\text{BaI}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_6)_2]_2$ ^[251], $[\text{Ba}(\text{triglyme})_2(\text{acetona})_2][\text{Cu}_4\text{I}_6]$ y $[\text{Ba}(\text{tetraglyme})_2][\text{Pb}_2\text{Ag}_2\text{I}_{10}] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ ^[252], $[\text{Ba}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ^[253] y $[\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ^[254], los cuales representan los únicos descritos en la bibliografía con este tipo de enlace. Por otra parte, se conocen varios complejos con ligando tiolato^[255-258], tioéteres^[259-261],

[250] N. R. Halcovitch, M. J. Geier, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, 9, 386-390.

[251] K. M. Fromm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36(24), 2799-2801.

[252] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *Inorg. Chem.* **2014**, 53(21), 11721-11731.

[253] J. Jokiniemi, S. Peräniemi, J. Vepsäläinen, M. Ahlgréna, *Acta Crystallogr.* **2009**, C65, 165-167.

[254] R. Postma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1221-1225.

[255] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Commun.* **1998**(19), 2149-2150

[256] N. N. Golovnev, M. S. Molokeev, *J. Struct. Chem.* **2014**, 55, 871-878.

[257] R. J. Butchera, P. P. Andrew, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, 342-344.

[258] E. Jesionka, J. Chojnacki, W. Wojnowski, *Acta Crystallogr.* **2006**, E62, 1982-1984.

[259] A. Bilyk, J. W. Dunlop, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. A. Koutsantonis, Skelton, B. W., White, A. H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2089-2105.

[260] R. Mukherjee, S. D. Bunge, N. E. Brasch, *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 2821-2830.

[261] T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1976-1982.

sulfuros/disulfuros^[262, 263], tiocianatos^[264-267], y del tipo X=S (X = C; P)^[268-274], con distancias similares a las de 3.362 y 3.511 Å encontradas en el complejo **19**.

Puesto que en las condiciones de reacción estudiadas, los cationes alcalinotérreos no conducían a la formación de polímeros de coordinación, nos propusimos evaluar el comportamiento de otros cationes divalentes como el Zn²⁺ y el Ni²⁺. Una revisión bibliográfica nos mostró que los compuestos Zn[Ni(pedt)₂]₂(dmf)_{2n} (n = 1; 2)^[275], [Zn(C₂H₈N₂)₃][Ni(C₄N₂S₂)₂]^[276] y [Zn(C₂H₈N₂)₃][Cu(C₄N₂S₂)₂]^[277] eran los únicos ejemplos reportados en los que bisditioleno derivados de metales de transición contrarrestan su carga con complejos de Zn²⁺, siendo los de fórmula {Zn[Ni(pedt)₂]₂(dmf)_{2n}} (n = 1; 2)^[275] los únicos que forman PCs.

La reacción de Zn(OH)₂ con el ditioleno HSC₆H₂Cl₂SH en presencia de FeCl₃·6H₂O da lugar a la obtención del compuesto [Zn(dmf)₆][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄] **20** (Figura 79). Los estudios de difracción de rayos X confirman que **20** es un compuesto iónico, formado por la entidad dianiónica [Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)]²⁻, que contrarresta su carga con el complejo catiónico [Zn(dmf)₆]²⁺.

[262] S. Chantrapromma, A. Anwar Usmanb, F. Hoong-Kun, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, 534-536.

[263] R. Murugavel, K. Baheti, G. Anantharaman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6870-6878.

[264] Y. Takai, Y. Okumura, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi, M. Shiro, M. Kawamura, T. Uchiyama, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2967-2975.

[265] W. N. Watson, D. A. Grossie, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 720-723.

[266] G. Weber, *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, 58, 27-33.

[267] S. Wöhlert, I. Jess, C. Näther, *Z. Naturforsch.* **2011**, 66B, 133-141.

[268] G. Kräuter, S. K. Sunny, W. S. Rees Jr, *Polyhedron.* **1998**, 17, 391-395.

[269] A. Çetin, C. J. J. Ziegler, *Dalton Trans.*, **2006**, 1006-1008.

[270] J. A. Balanta-Díaz, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R. A. Toscano, T. J. Morales-Juárez, R. Cea-Olivares, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1346-1354.

[271] F. A. Banbury, M. G. Davidson, A. Martin, P. R. Raithby, R. Snaith, K. L. Verhorevoott, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1152-1154.

[272] J. Beck, Y. Ben-Amer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1522-1526.

[273] R. K. Kottalanka, K. Naktode, S. Anga, T. K. Panda, *Phosphorus, Sulfur.* **2014**, 189, 1624-1632.

[274] P. Mikulcik, P. R. Raithby, R. Smith, D. S. Wright, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 428-430.

[275] T. B. Faust, P. M. Usov, D. M. D'Alessandro, C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2014**, 50(84), 12772-12774.

[276] A. Y. Fu, D. Q. Wang, T. Yu, *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, 1939-1940.

[277] D. Q. Wang, A. Y. Fu, J. Y. He, *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, 1915-1917.

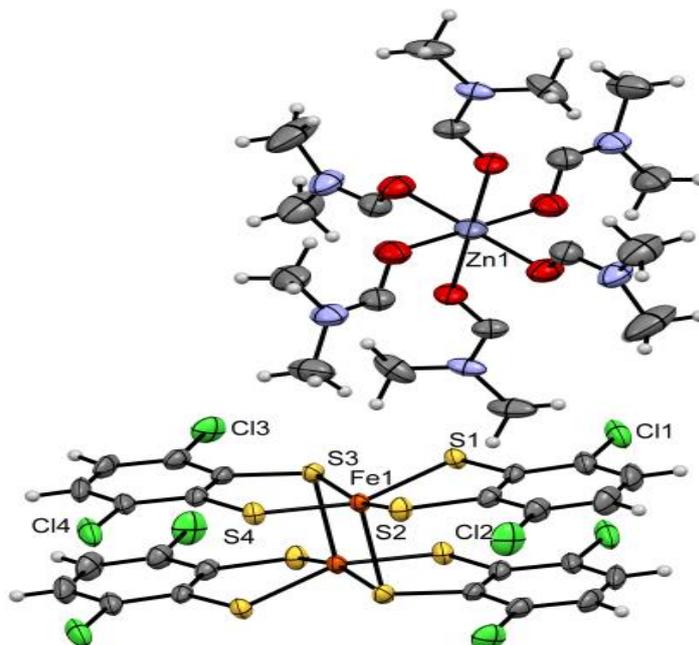


Figura 79: ORTEP del compuesto **20**.

En la especie dianiónica, los átomos de Fe(III) muestran la esperada geometría de pirámide de base cuadrada con distancias y ángulos de enlace en buen acuerdo con los encontrados en especies similares (Tabla 14).

Tabla 14: Rangos de Distancias (Å) y ángulos (°) encontrados en el compuesto **20**. ^aOxígenos en disposición *cis*. ^bDisposición *cis*. ^cDisposición *trans*.

Zn-O	2.030(3)-2.127(3)	^a O-Zn-O	88.94(1)-91.06(1)
C=C	1.396(6)-1.400(6)	C=C-S	120.0(3)-118.9(3)
C-S	1.750(4)-1.760(4)	C-S-Fe	104.0(1)-105.6(1)
Fe-S _{basal}	2.211(1)-2.230(1)	^b S _{basal} -Fe-S _{basal}	87.13(4)-89.48(4)
Fe-S _{axial}	2.497(1)	^c S _{basal} -Fe-S _{basal}	156.2(5)-163.7(5)
		Fe-S _{axial} -Fe	82.82(4)
		S _{axial} -Fe-S _{axial}	97.18(4)

A su vez, el complejo de Zn²⁺ presenta un índice de coordinación 6, con geometría octaédrica. Tres ángulos de 180.0° son encontrados en los ejes O-Zn-O que conforman el octaedro. Dichos ejes se cortan en ángulos de aproximadamente 90°, generándose una geometría de octaedro achatado por el eje O₃-Zn₁-O₃ (distancia de 2.030 Å), las cuales

concuerdan con las encontradas en otros complejos con enlaces Zn-O_{dmf} terminales^[278-287].

El compuesto **20** forma una red supramolecular 3D generada por cadenas de entidades anionicas unidas mediante contactos débiles CH \cdots Cl, con distancias H \cdots Cl de 2.809 y 2.945Å. Adicionalmente cada complejo catiónico de Zn(II) se une a cuatro entidades anionicas de cadenas diferentes mediante contactos CH \cdots S (2.711-2.987Å) y CH \cdots Cl (2.921Å) (Figura 80).

Finalmente, decidimos llevar a cabo una reacción análoga utilizando una base de un metal de transición como es el [Ni(CO₃)₂].[Ni(OH)₂]₃.4H₂O. Por cristalización en DMF/éter del residuo obtenido se aisló un nuevo compuesto trinuclear **21**.

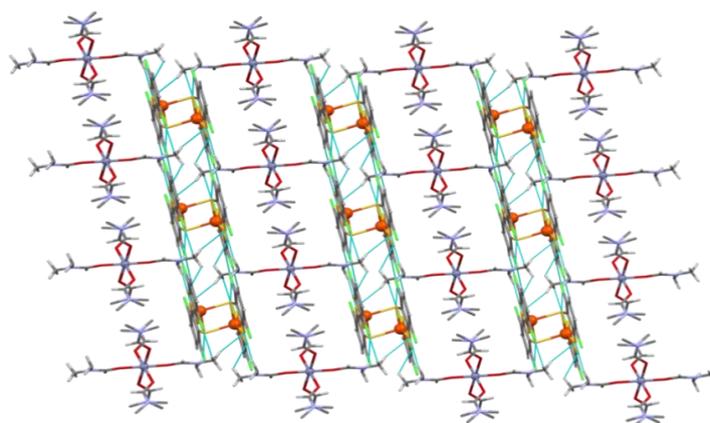


Figura 80: Vista desde el eje c de la red supramolecular 3D del compuesto **20**. Los hidrógenos que no intervienen en las interacciones supramoleculares se han suprimido para mayor claridad.

- [278] Z. Yu, F. Wang, X. Lin, C. Wang, Y. Fu, X. Wang, Y. Zhao, G. Li, *J. Solid State. Chem.* **2015**, 232, 96-101.
- [279] C. W. Lv, J. Li, Z. Hou, M. K. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 36, 1-3.
- [280] X. He, J. J. Liu, H. M. i. Guo, M. Shao, M. X. Li, *Polyhedron.* **2010**, 29(3), 1062-1068
- [281] X. N. Zhang, X. M. Cao, M. Hao, B. B. Kang, M. L. Gao, Z. B. Han, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 52, 23-26.
- [282] K. Alfooty, Y. He, F. R. Fronczek, B. Chen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641(8-9), 1571-1574.
- [283] J. P. Wang, Q. Wu, J. Y. Niu, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, 18, 957-960.
- [284] S. M. Humphrey, P. K. Allan, S. E. Oungoulian, M. S. Ironside, E. R. Wise, *Dalton Trans.* **2009**(13), 2298-2305.
- [285] S. M. Hawxwell, H. Adams, L. Brammer, *Acta Crystallogr.* **2006**, B62, 808-814.
- [286] X. J. Kong, X. Z. Li, L. N. Zhu, *J. Coord. Chem.* **2012**, 65, 4315-4326.
- [287] X. X. Zhou, H. C. Fang, Y. Y. Ge, Z. Y. Zhou, Z. G. Gu, X. Gong, G. Zhao, Q. G. Zhan, R. H. Zeng, Y. P. Cai, *Cryst. Growth. Des.* **2010**, 10(9), 4014-4022.

Los estudios de difracción de rayos X mostraban la presencia en la molécula de dos entidades monoaniónicas metal(bisditioleno) cuya carga estaba neutralizada por un complejo metálico catiónico. Dado que tanto el Fe como Ni muestran una densidad electrónica similar, fue necesario realizar un estudio por fluorescencia de R.X., para determinar la naturaleza de todos los centros metálicos. Los resultados obtenidos (Figura 81) confirmaron la ausencia de hierro en el compuesto **21**. Sobre esta base, la fórmula parece corresponder a la de la especie trinuclear de níquel $[\text{Ni}(\text{dmf})_6][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]_2 \cdot 2\text{DMF} **21** (Figura 82).$

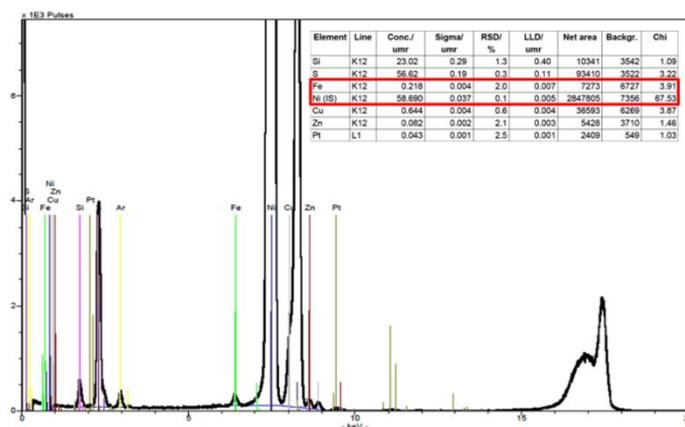


Figura 81: TXRF del compuesto **21**.

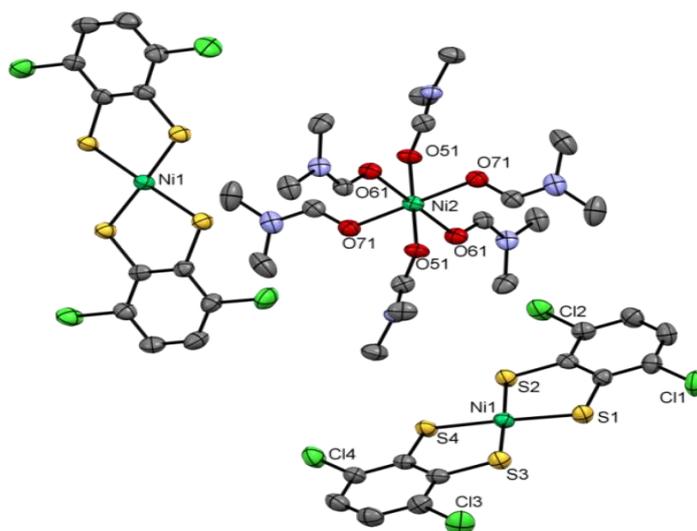


Figura 82: ORTEP del compuesto **21**. Los hidrógenos y las moléculas de DMF de cristalización, se han suprimido para mayor claridad.

El átomo de níquel del complejo catiónico, posee un índice de coordinación 6, con geometría de octaédrica, con distancias Ni-O en el rango de 2.035-2.065 Å, las cuales están en buen acuerdo con las mostradas por otros compuestos análogos^[288-290]. A su vez, en las entidades $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$, el Ni(II) muestra la típica geometría plano cuadrada, con distancias de enlace Ni-S de entre 2.136 y 2.146 Å. Estas distancias se encuentran en el rango de otros derivados $[\text{Ni}(\text{SRS})_2]^+$ descritos previamente^[291-293].

Supramolecularmente, el compuesto **21** genera una red 2D. La organización de dicho compuesto puede verse como complejos catiónicos $[\text{Ni}(\text{dmf})_6]^{2+}$ que se unen mediante contactos $\text{CH}\cdots\text{O}$ (2.631-2.633 Å). A su vez cada catión se une mediante interacciones débiles $\text{CH}\cdots\text{S}$ (2.938Å) a dos entidades aniónicas. Finalmente, estas cadenas de “trímeros” se unen entre sí mediante las moléculas de DMF de cristalización ($\text{CH}\cdots\text{O}$ 2.667-2.701 Å) generando la red bidimensional (Figura 83).

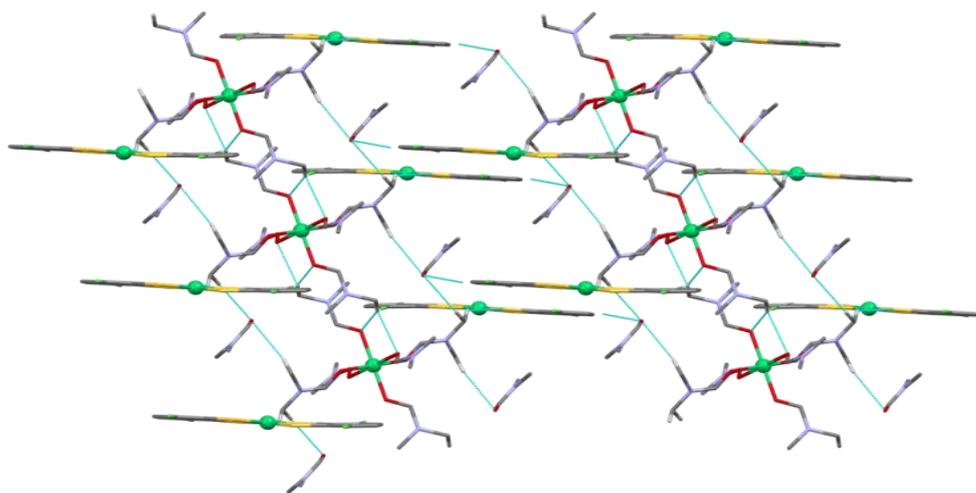


Figura 83: Red supramolecular 2D del compuesto **21**.

[288] S. Curreli, P. Deplano, M. L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe, F. Bigoli, M. A. Pellinghelli, E. Coronado, C. J. Gómez-García, E. Canadell, *J. Solid State. Chem.* **2002**, 168(2), 653-660.

[289] Karlheinz, S., Dietmar, R., *Z. Naturforsch.* **2014**, 68, 546-550.

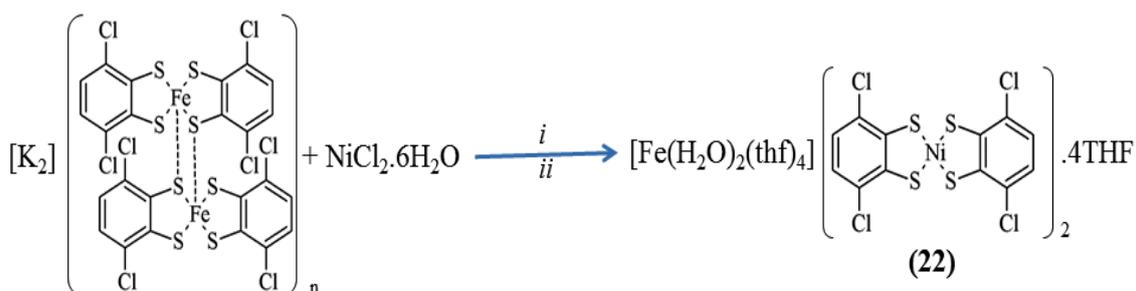
[290] A. Famengo, D. Pinero, O. Jeannin, T. Guizouarn, M. Fourmigue, *Dalton Trans.* **2012**, 41(5), 1441-1443.

[291] V. Madhu, S. K. Das, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(12), 5055-5070.

[292] C. E. Keefer, S. T. Purrington, R. D. Bereman, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **1999**, 38(23), 5437-5442.

[293] L. Qu, Y. Guo, H. Luo, C. Zhong, G. Yu, Y. Liu, J. Qin, *Chem. Commun.* **2012**, 48(80), 9965-9967.

El hecho de que el uso de $[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como base, conducía a un resultado muy diferente al obtenido con los cationes Ca^{2+} , Ba^{2+} y Zn^{2+} , y no se había cumplido el objetivo de obtener un PC del tipo $\{[\text{NiL}_n][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]\}_n$, nos motivó a evaluar como método alternativo, la vía de sustitución de las entidades dicationicas $[\text{K}_2]^{2+}$ por cationes Ni^{2+} en el polímero precursor $[\text{K}_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]_n$ **5**. Con este fin, se adicionó $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sobre una disolución en THF del compuesto **5** (Esquema 10).



i: THF, temperatura ambiente.
ii: Cristalización en THF/n-heptano

Esquema 10: Síntesis del compuesto **22**.

Posterior cristalización del residuo obtenido nos permitió aislar un nuevo compuesto trimetálico, cuyos datos cristalográficos indicaban una situación diferente a la anterior en relación al complejo metálico catiónico. En este caso, la fluorescencia de Rayos X (Figura 84) confirmó la presencia en la molécula de Fe/Ni en una relación 1/2. De este modo fue posible asignar correctamente la fórmula del compuesto como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]_2 \cdot 4\text{THF}$ **22** (Figura 85).

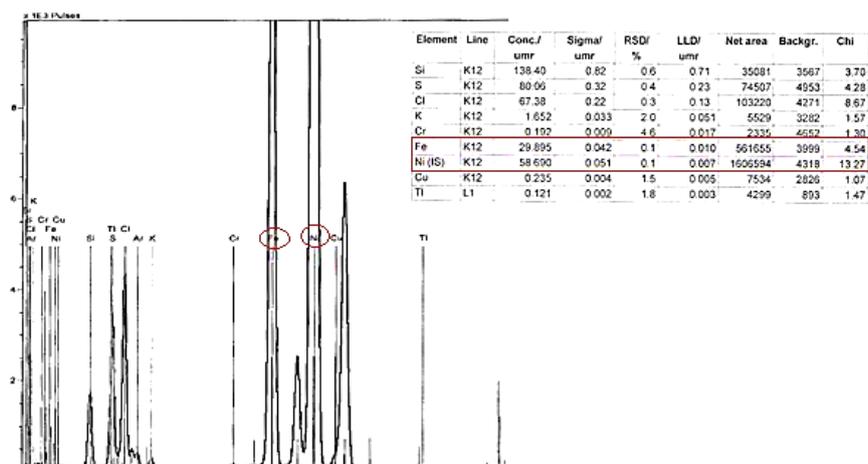


Figura 84: TXRF del compuesto 22.

Los datos de difracción de rayos X mostraban unos valores para las distancias de enlace M-S en el rango de 2.143-2.148Å, similares todas ellas, y cuyos valores estaban en concordancia con las exhibidas por otros Ni-bisditioleño derivados^[275, 294-296].

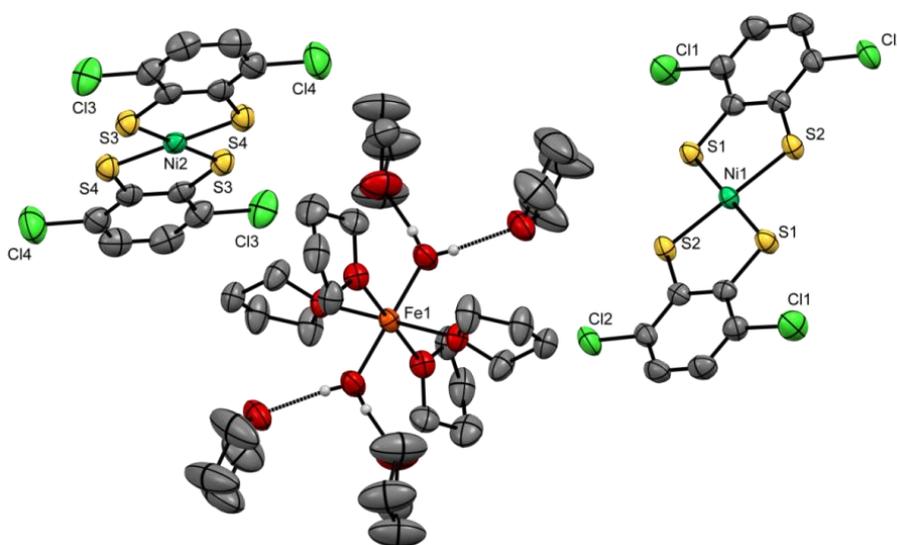


Figura 85: ORTEP del compuesto 22.

[275] T. B. Faust, P. M. Usov, D. M. D'Alessandro, C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2014**, 50(84), 12772-12774.

[294] A. C. Ghosh, K. Weisz, C. Schulzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016(2), 208-218.

[295] S. Rabaça, A. Cerdeira, A. I. S. Neves, S. I. G. Dias, C. Mézière, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, M. Fourmigué, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron.* **2009**, 28(6), 1069-1078.

[296] V. Gama, D. Belo, S. Rabaça, I. C. Santos, H. Alves, J. C. Waerenborgh, M. T. Duarte, R. T. Henriques, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000(9), 2101-2110.

Adicionalmente, un estudio estructural de las distancias de enlace del complejo catiónico revela unas distancias M-O_{agua} de 2.026Å y M-O_{thf} de 2.149 y 2.150Å. Una búsqueda en la base de datos CCDC^[297] del complejo [M(thf)₄(H₂O)₂] (M = Ni o Fe), mostró únicamente los compuestos [Ni(thf)₄(H₂O)₂][B₁₈H₂₀Ni(η⁵-C₅H₅)₂]^[298], [Fe(thf)₄(H₂O)₂][Cd₈{Fe(CO)₄}₄Cl₉(thf)₆]₂^[299], siendo estos valores más concordantes con los encontradas en el compuestos de Fe(II). Estos datos parecen indicar que el compuesto **22**, es [Fe(H₂O)₂(thf)₄][Ni(SC₆H₂Cl₂S)₂]₂·4THF.

Supramolecularmente, el compuesto [Fe(H₂O)₂(thf)₄][Ni(SC₆H₂Cl₂S)₂]₂·4THF **22**, cristaliza generando una red supramolecular 3D (Figura 86) dominada por la formación de interacciones débiles de tipo Cl[⋯]Cl, CH[⋯]S y CH[⋯]Cl con valores de 3.366, 2.858-2.983 y 2.812-2.939Å respectivamente.

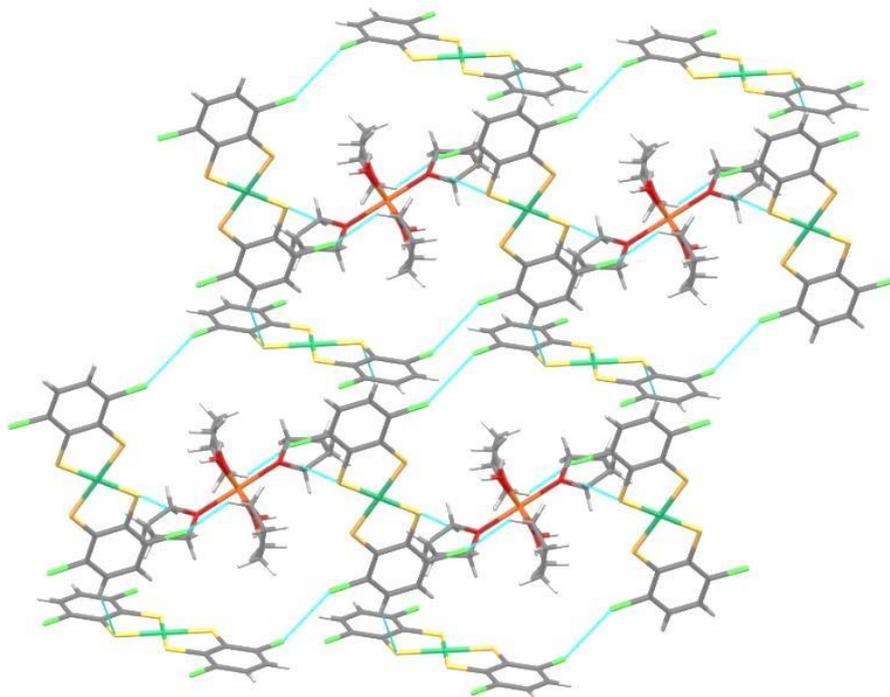


Figura 86: Red supramolecular del compuesto **22**. Las moléculas de THF de cristalización se han suprimido para mayor claridad.

[297] CCDC. **2012**, v1.14.

[298] J. W. Taylor, U. Englich, K. Ruhlandt, J. T. Spencer, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5(4), 274-277.

[299] O. Fuhr, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626(8), 1822-1830

Adicionalmente, cada molécula de agua del complejo catiónico, interviene como dador en dos enlaces de hidrógeno con las moléculas de THF de cristalización. Las distancias y ángulos de dichas interacciones se recogen en la Tabla 15.

Tabla 15: Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) encontrados en los enlaces de hidrógeno del compuesto **22**.

	d (D-H)	d(H-A)	d(D-A)	A(D-H-A)
$O_3-H_{3WB}-O_4$	0.839	1.764	2.592	168.89
$O_3-H_{3WA}-O_5$	0.761	1.900	2.658	174.07

3.3 Ditioleno derivados de metales del grupo 10.

La facilidad de los Metales del grupo 10 por coordinarse a ligandos ditioleno, queda reflejada en el número de compuestos que estos metales forman en reacciones frente este tipo de ligandos^[55, 300, 301]. Además, como hemos comentado anteriormente, otra vía de obtención de ditioleno derivados de Ni, consiste en llevar a cabo procesos de transmetalación en ditioleno derivados de hierro Así, por reacción de $\{[K_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **5** con $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, se obtiene el compuesto $[Fe(H_2O)_2(thf)_4][Ni(SC_6H_2Cl_2S)_2]_2 \cdot 4THF$ **22**^[302].

Desde un punto de vista estructural, los ditioleno derivados de metales del grupo 10, forman fundamentalmente moléculas discretas o redes supramoleculares, siendo pocos los polímeros de coordinación (CPs) sintetizados.

[55] D. Belo, M. Almeida, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254(13–14), 1479-1492.

[300] B. S. Lim, D. V. Fomitchev, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(17), 4257-4262.

[301] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(20), 9741-9751.

[302] E. Delgado, y col., *Artículo en preparación*.

Aunque algunos 1D-CPs como $[\text{Na}(\text{N15C5})_2][\text{Pt}(\text{i-mnt})_2]$ ^[158], $[\text{K}(\text{DC18C6-A})_2][\text{M}(\text{mnt})_2]$ (M = Ni, Pd y Pt)^[159], $[\text{Na}(\text{N15C5})_2][\text{Pd}(\text{i-mnt})_2]$ ^[303], $[\text{K}(\text{DC18C6-B})_2][\text{M}(\text{i-mnt})_2]$ (M = Pd y Pt)^[304], $[\text{K}(\text{DC18C6-B})_4][\text{Pt}(\text{mnt})_2]_2$ ^[305], $[\{\text{Na}(\text{benzo-15-crown-5})\}_2\text{Ni}(\text{i-mnt})_2]_n \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $[\{\text{Na}(\text{benzo-15-crown-5})\}_2\text{Ni}(\text{mnt})_2]_n$ ^[306], $[\text{K}(\text{18-crown-6})][\text{Ni}(\alpha\text{-tpdt})_2]$ ^[307], $[\{\text{CuL}^1\}_2\text{Gd}(\text{O}_2\text{NO})\{\text{Ni}(\text{mnt})_2\}](\text{CH}_3\text{OH})_x(\text{CH}_3\text{CN})_y$ (x = y = 1; x = 0, y = 2.)^[308], $[\text{M}(\text{DA18-crown-6})][\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ (M = K y Rb)^[309], han sido descritos, no conocemos ejemplos de polímeros de coordinación 2D. El compuesto $\{[\text{K}(\text{N18C6})]_2(\text{CH}_3\text{CN})\}[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$ ^[310] forma una estructura laminar, pero no se considera un PC bidimensional puesto que el ensamblaje tiene lugar a través de interacciones débiles del tipo $\text{K}\cdots\text{N}$ y $\pi\text{-}\pi$. Algo análogo ocurre en el compuesto $[\text{K}(\text{DC18C6-B})_4][\text{Pt}(\text{mnt})_2]_2$, que exhibe débiles interacciones $\text{K}\cdots\text{S}$ y $\text{K}\cdots\text{Pt}$ ^[305].

Por otra parte, es conocido que los complejos M(bisditioleno), y especialmente los complejos de metales del grupo 10, pueden dar lugar a diferentes compuestos dianiónicos, monoaniónicos, neutros, o incluso catiónicos dependiendo de la naturaleza

-
- [158] X. K. Gao, J. M. Dou, D. C. Li, F. Y. Dong, D. Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, 733(1–3), 181-186.
 [159] F. Y. Dong, J. M. Dou, D. C. Li, X. K. Gao, D. Q. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2005**, 15(2), 231-237.
 [303] X. K. Gao, J. M. Dou, D. C. Li, F. Y. Dong, D. Q. Wang, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2005**, 53(1-2), 111-119.
 [304] Y. M. Sun, F. Y. Dong, J. M. Dou, D. C. Li, X. K. Gao, D. Q. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, 16(1), 61-67.
 [305] F. Y. Dong, J. M. Dou, D. C. Li, X. K. Gao, D. Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, 738(1–3), 79-84.
 [306] D. L. Long, Y. Cui, J. T. Chen, W. D. Cheng, J. S. Huang, *Polyhedron.* **1998**, 17(22), 3969-3975.
 [307] A. I. S. Neves, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, C. Rovira, E. Ruiz, D. Belo, M. Almeida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011(31), 4807-4815.
 [308] A. M. Madalan, N. Avarvari, M. Fourmigué, R. Clerac, L. F. Chibotaru, S. Clima, M. Andruh, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(3), 940-950.
 [309] N. Takamatsu, T. Akutagawa, T. Hasegawa, T. i. Nakamura, T. Inabe, W. Fujita, K. Awaga, *Inorg. Chem.* **2000**, 39(5), 870-871.
 [310] X. K. Gao, J. M. Dou, F. Y. Dong, D. C. Li, D. Q. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2004**, 14(4), 227-237.

del metal y de los ligandos^[311] como consecuencia de la actividad redox de los ligandos ditioleno (Figura 87). A veces, es difícil determinar el estado de oxidación del metal en estas especies. En casos muy concretos, el valor de las distancias M-S encontradas en las estructuras cristalinas pueden ayudar a discernir si se trata de un catión M^{2+} o M^{3+} , aunque como consecuencia de la deslocalización electrónica a lo largo del ligando ditioleno, existen muchos ejemplos donde no es fácil hacer esa asignación.

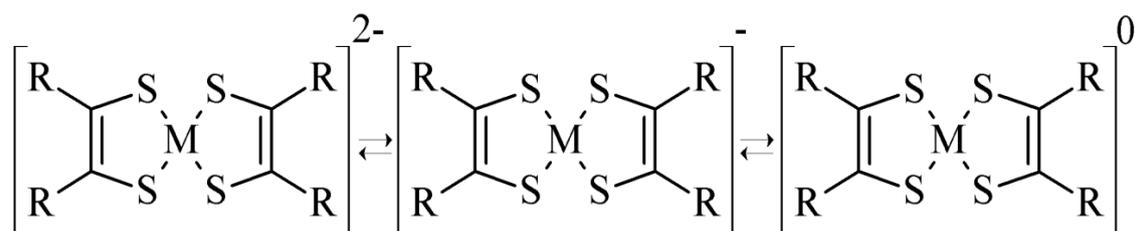


Figura 87: Representación de las tres formas más comunes en complejos M(bisditioleno).

Adicionalmente, los complejos M-bisditioleno de metales del grupo 10, pueden sufrir la oxidación de sus átomos de azufre, transformándose en grupos sulfenato/sulfinato^[312-317]. Este proceso se ve favorecido en medios alcalinos^[294], o en presencia de H_2O_2 , aunque en este caso, se ve favorecida la obtención de la especie ditiolénica neutra^[313]. La adición del oxígeno a los azufres de ditioleno derivados puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos diferentes (Figura 88).

En presencia de exceso de oxígeno, este proceso puede darse en varios de los azufres generándose especies con diferente grado de oxidación en el medio de reacción.

[294] A. C. Ghosh, K. Weisz, C. Schulzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016(2), 208-218.

[311] A. I. S. Neves, I. C. Santos, J. T. Coutinho, L. C. J. Pereira, R. T. Henriques, E. B. Lopes, H. Alves, M. Almeida, D. Belo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014(24), 3989-3999.

[312] R. Bolligarla, S. K. Das, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012(17), 2933-2939.

[313] G. N. Schrauzer, C. Zhang, R. Chadha, *Inorg. Chem.* **1990**, 29(20), 4104-4107.

[314] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Chem. Commun.* **1999**(10), 875-876.

[315] N. Robertson, S. Parsons, K. Awaga, W. Fujita, *Cryst. Eng. Commun.* **2000**, 2(22), 121-124.

[316] R. Tokunoh, M. Sodeoka, K. I. Aoe, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36(44), 8035-8038.

[317] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(7), 1550-1556.

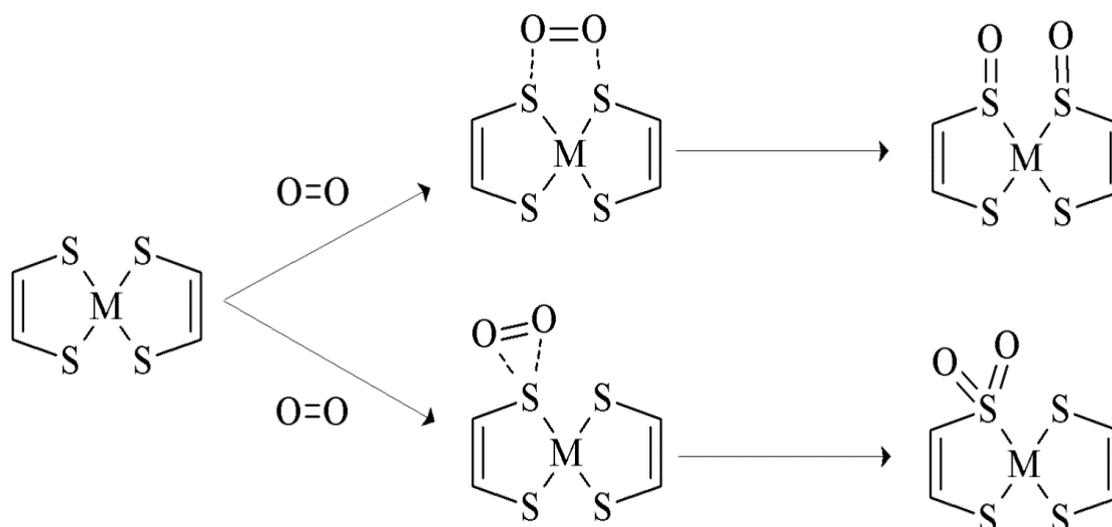


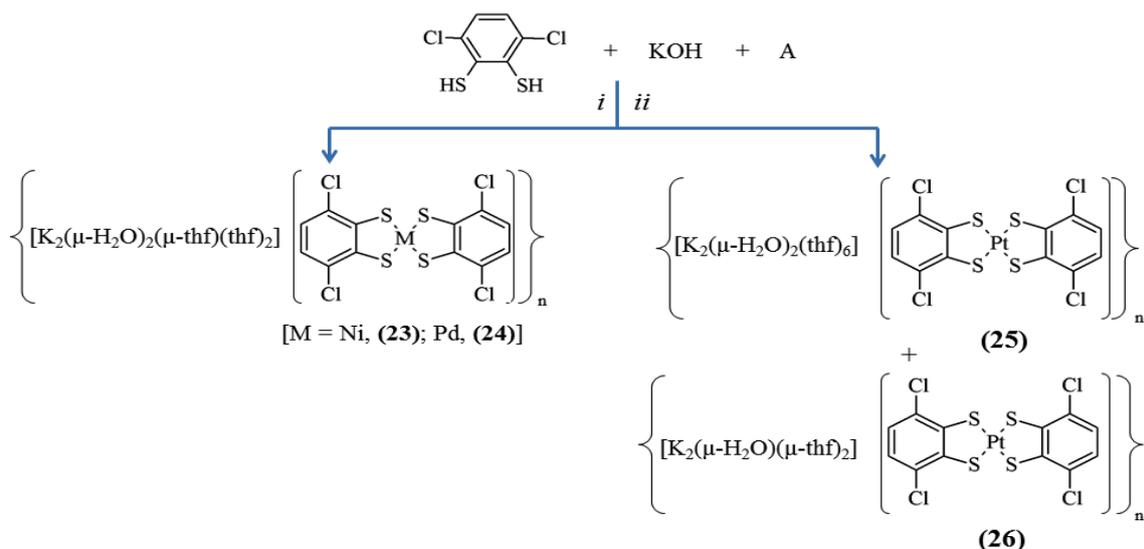
Figura 88: Representación de las posibles adiciones de oxígeno molecular a los azufres, en complejos M (bisditioleno).

Ejemplo de ello es el compuesto $0.6(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_2\text{S}_4)0.4(\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4\text{S}_4)$ ^[314] en el que mediante difracción de rayos X se ha podido obtener un modelo del compuesto que avala que el 60% de la moléculas han sufrido la adición de una molécula de O_2 en uno de los azufres, y el 40% restante, sufre una incorporación del oxígeno molecular en los dos azufres de un mismo ligando.

3.3.1 Síntesis y caracterización de derivados de Ni, Pd y Pt conteniendo ligandos $\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}^-$. Polímeros de coordinación .

La reacción, en atmosfera inerte, entre $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ o K_2PtCl_4 y el ditiol 1,2 $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ en presencia de KOH , lleva a la formación de los compuestos $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-thf})(\text{thf})_2][\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ $[\text{M} = \text{Ni}$ (**23**), Pd (**24**)], $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_6][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ **25** y $[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-thf})_2][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **26** respectivamente (Esquema 11).

[314] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Chem. Commun.* **1999**(10), 875-876.



i: EtOH/H₂O, temperatura ambiente.

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

A = NiCl₂·6H₂O, **(23)**; Pd(OAc)₂, **(24)**; K₂PtCl₄, **(25)**+**(26)**

Esquema 11: Síntesis de los compuestos **23-26**.

Las estructuras cristalinas de los compuestos **23** y **24** se muestran en la Figura 89, y las distancias de enlace se recogen en la Tabla 16. Ambos compuestos son polímeros de coordinación bidimensionales (2D-CPs) isoestructurales, y están constituidos por entidades dianiónicas $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^{2-}$ [$\text{M} = \text{Ni}$ (**23**), Pd (**24**)] conectadas por complejos catiónicos de potasio, mediante enlaces K-S y K-Cl.

Los centros metálicos, en las entidades dianiónicas, están coordinados por dos ligandos ditiolato en una geometría plano cuadrada. Las distancias M-S, C-S, C=C y C-C (Tabla 16) se encuentran en el rango mostrado por otros complejos de Ni(II) o Pd(II) con ligandos de similares características^[105, 303, 306, 318].

[105] K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(12), 4403-4415.

[303] X. K. Gao, J. M. Dou, D. C. Li, F. Y. Dong, D. Q. Wang, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2005**, 53(1-2), 111-119.

[306] D. L. Long, Y. Cui, J. T. Chen, W. D. Cheng, J. S. Huang, *Polyhedron.* **1998**, 17(22), 3969-3975.

[318] S. A. Baudron, P. Batail, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, 575-577.

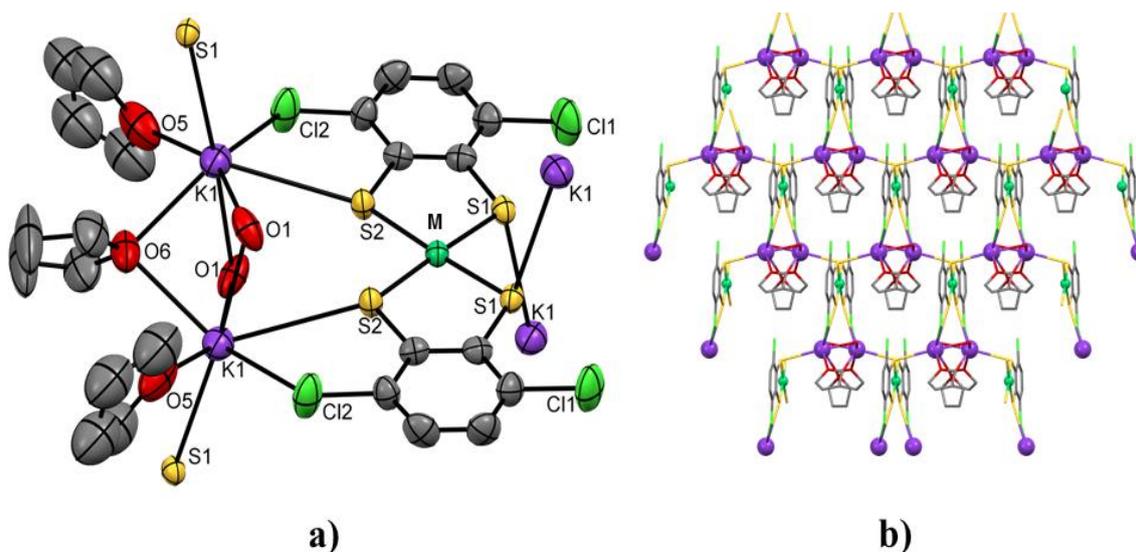


Figura 89: Representación de los compuestos isoestructurales **23** y **24**: a) ORTEP. b) Red 2D.

En las entidades dicatiónicas $[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-thf})(\text{thf})_2]^{2+}$ los dos cationes potasio forman una entidad bimetalica mediante puentes entre dos moléculas de agua y una de THF. Adicionalmente, cada potasio contiene un ligando THF terminal y está enlazado a dos átomos de azufre, de dos entidades dianiónicos diferentes, y a un Cl de uno de los ligandos ditioleno, dando lugar a una geometría de octaedro monoapicado distorsionado. Las distancias K-O_{thf} , K-O_{agua} , K-Cl y K-S , son similares a las encontradas en los compuestos Fe-K vistos en capítulos anteriores y concuerdan con las encontradas en la bibliografía^[170-175].

Por otra parte, la reacción llevada a cabo con K_2PtCl_4 , da lugar a la obtención de dos nuevos polímeros de coordinación (**25** y **26**) diferentes a los anteriores. La Figura 90 muestra la estructura del compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_6][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ **25**.

[170] R. D. Bergougnant, A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Cryst. Growth. Des.* **2005**, 5(5), 1691-1694.

[171] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, 914.

[172] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, E67, 1015.

[173] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics.* **1997**, 16(26), 5792-5803.

[174] J. Hu, L. J. Barbour, G. W. Gokel, *Chem. Commun.* **2002**(17), 1808-1809.

[175] K. Molcanov, B. Kojic-Prodic, D. Babic, D. Zilic, B. Rakvin, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, 13(16), 5170-5178.

A diferencia de los compuestos **23** y **24**, el compuesto **25** se trata de un polímero 1D donde los grupos dianiónicos de Platino están conectados a través de entidades $[K_2]^{2+}$ mediante enlaces K-S. Las distancias de enlace (Tabla 16), concuerdan con las de otros Pt(bisditioleno) complejos previamente publicados^[158, 304, 305, 319, 320]. Los átomos de Pt exhiben la esperada geometría plano-cuadrada (S-Pt-S 180°; Pt-S 2.310 y 2.301 Å) para cationes del grupo 10, con configuración d^8 .

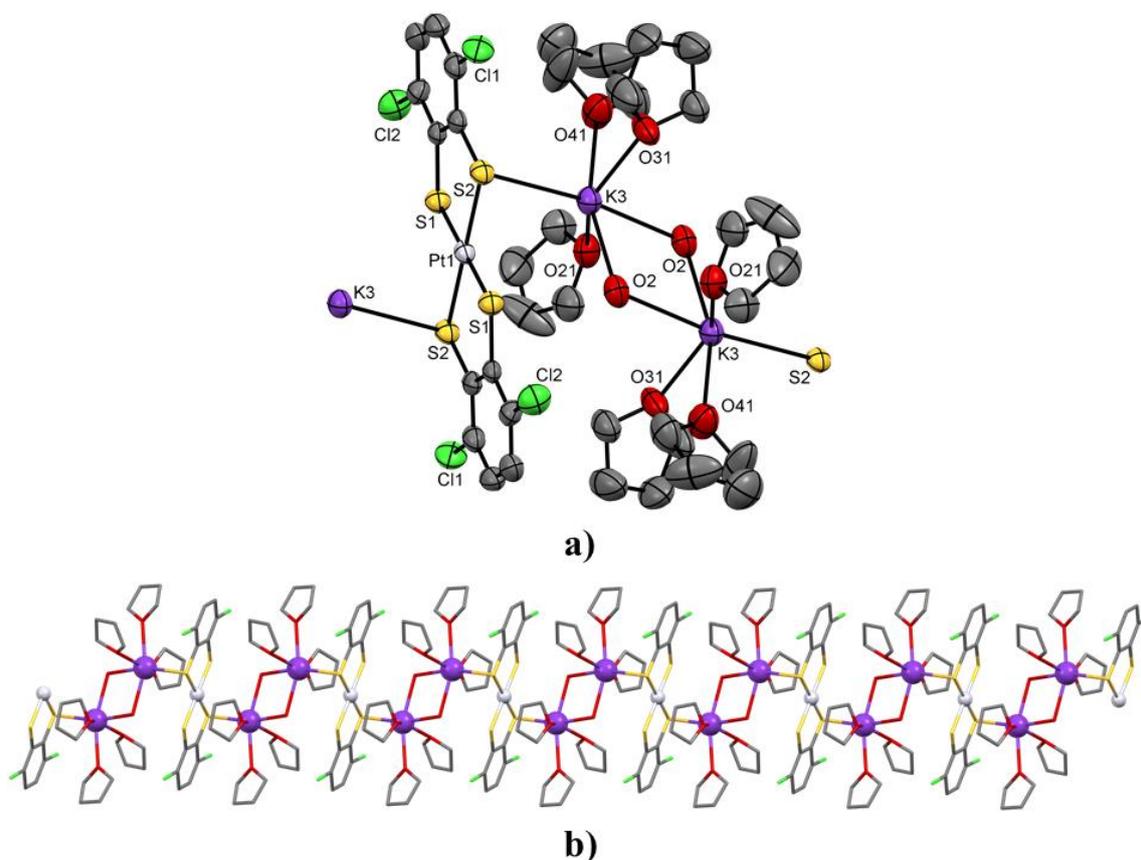


Figura 90: a) ORTEP y b) cadena 1D del compuesto **25**. Los átomos de hidrógeno se han suprimido para mayor claridad.

[158] X. K. Gao, J. M. Dou, D. C. Li, F. Y. Dong, D. Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, 733(1–3), 181-186.

[304] Y. M. Sun, F. Y. Dong, J. M. Dou, D. C. Li, X. K. Gao, D. Q. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2006**, 16(1), 61-67.

[305] F. Y. Dong, J. M. Dou, D. C. Li, X. K. Gao, D. Q. Wang, *J. Mol. Struct.* **2005**, 738(1–3), 79-84.

[319] K. Arumugam, R. Yu, D. Villagrán, T. G. Gray, J. T. Mague, J. P. Donahue, *Inorg. Chem.* **2008**, 47(13), 5570-5572.

[320] R. Bolligarla, R. Kishore, G. Durgaprasad, S. K. Das, *Inorg. Chim. Acta.* **2010**, 363(12), 3061-3069.

Tabla 16: Distancias seleccionadas (Å) de los compuestos **23-26**.

	23	24	25	26
C=C	1.390(1)	1.420(2)	1.415(6)	1.390(1)
C-S	1.757(1)	1.712(1)-1.757(1)	1.766(4)	1.760(5)
M-S	2.175(1)	2.283(4)	2.305(4)	2.273(3)-2.300(3)
K-O_{thf}	2.684(6)-2.805(6)	2.679(9)-2.828(9)	2.702(4)-2.858(4)	2.834(9)
K-O_{agua}	2.778(2)	2.763(4)	2.808(4)-2.841(3)	2.717(9)
K-Cl	3.388(3)	3.457(4)	-	3.317(4)-3.543(4)
K-S	3.414(3)-3.482(3)	3.390(4)-3.497(4)	3.407(2)	3.169(4)-3.694(4)

Adicionalmente, el compuesto **25** cristaliza junto a trazas de $[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-thf})_2][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **26**. Como se observa en la Figura 91, la estructura del compuesto **26**, consiste en capas de unidades dicatiónicas de potasio en zig-zag, conectadas por entidades dianiónicas $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^{2-}$ (Figura 91c). Los dos átomos de potasio son cristalográficamente independientes y poseen entornos de coordinación diferentes (Figura 91b).

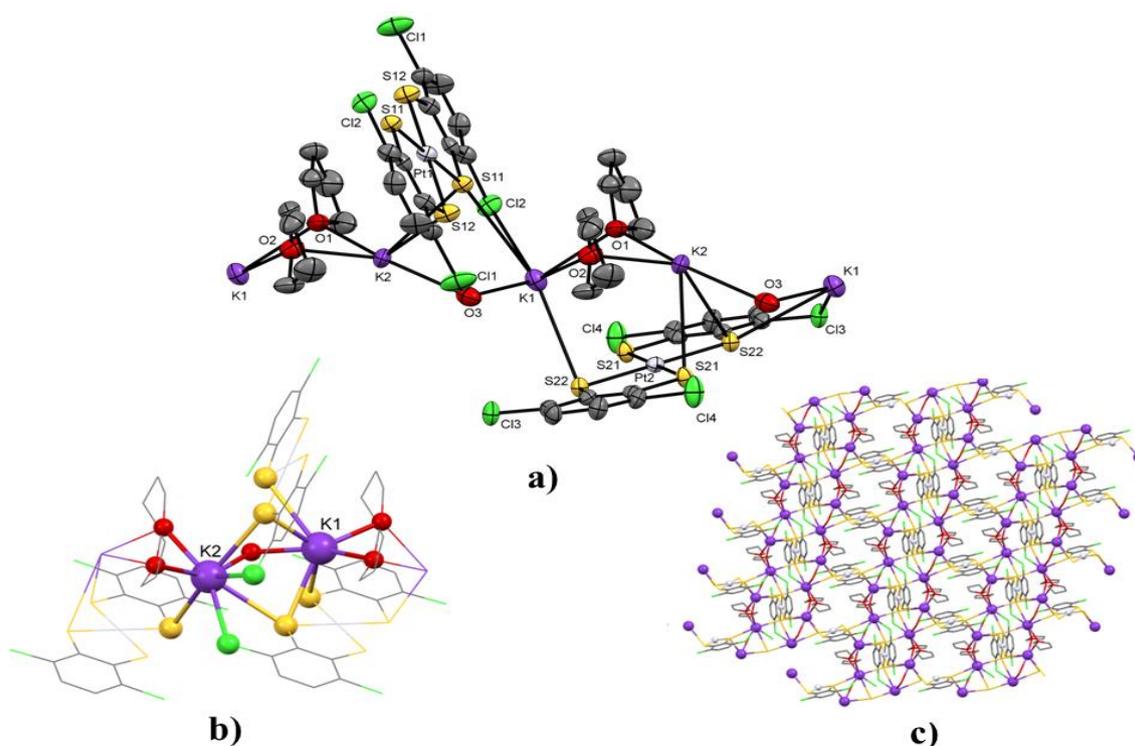


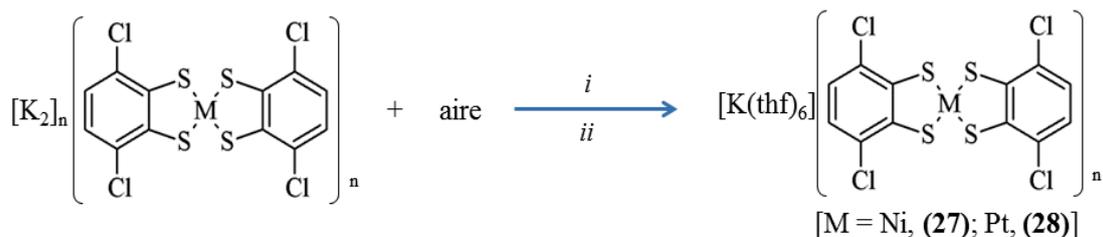
Figura 91: Representación del compuesto **26**: *a)* ORTEP. *b)* Ampliación de los entornos de coordinación de los cationes K^+ . *c)* Red 2D.

El K_1 , se enlaza a cuatro átomos de S de dos entidades dianiónicas de Pt(II) vecinas y la esfera de coordinación la completa con dos ligandos THF terminales y una molécula de agua puente, generándose en su entorno una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada. Por otra parte, K_2 se une a tres átomos de azufre y a dos de cloro de diferentes ligando ditioleno, además de dos ligandos THF terminales y una molécula de agua puente, conformando una geometría de octaedro monoapicado distorsionado. Las distancias de enlace se muestran en la Tabla 16.

3.3.1.1 Síntesis de los compuestos 27-28.

Por otra parte, los derivados con ligandos ditioleno de metales del grupo 10, fundamentalmente los derivados de Ni(II) son muy sensibles a la oxidación, de hecho hemos observado que las disoluciones en THF de los compuestos $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(\mu-thf)(thf)_2][Ni(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **23** y $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_6][Pt(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **25** cambian de color (de rojo o amarillo a verde) cuando se exponen al aire, aunque en el caso del compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(\mu-thf)(thf)_2][Pd(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **24** es apenas perceptible.

Basándonos en este hecho, conseguimos sintetizar los nuevos compuestos $[K(thf)_6][M(SC_6H_2Cl_2)_2]$ [M = Ni (**27**), Pt (**28**)] (Esquema 12) siguiendo el método de síntesis descrito previamente para los polímeros **23** y **25**, pero antes de intentar su cristalización, se burbujeo aire sobre las disoluciones en THF durante una hora. A continuación, la cristalización en THF/n-heptano de los residuos obtenidos en estas reacciones, nos permitió aislar cristales adecuados para llevar a cabo estudios por difracción de rayos X.



i: THF, temperatura ambiente.

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

Esquema 12: Síntesis de los compuestos **27** y **28**.

Las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{K}(\text{thf})_6][\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_2]$ [M = Ni (**27**), Pt (**28**)] se muestran en la Figura 92 y las distancias de enlace en la Tabla 17.

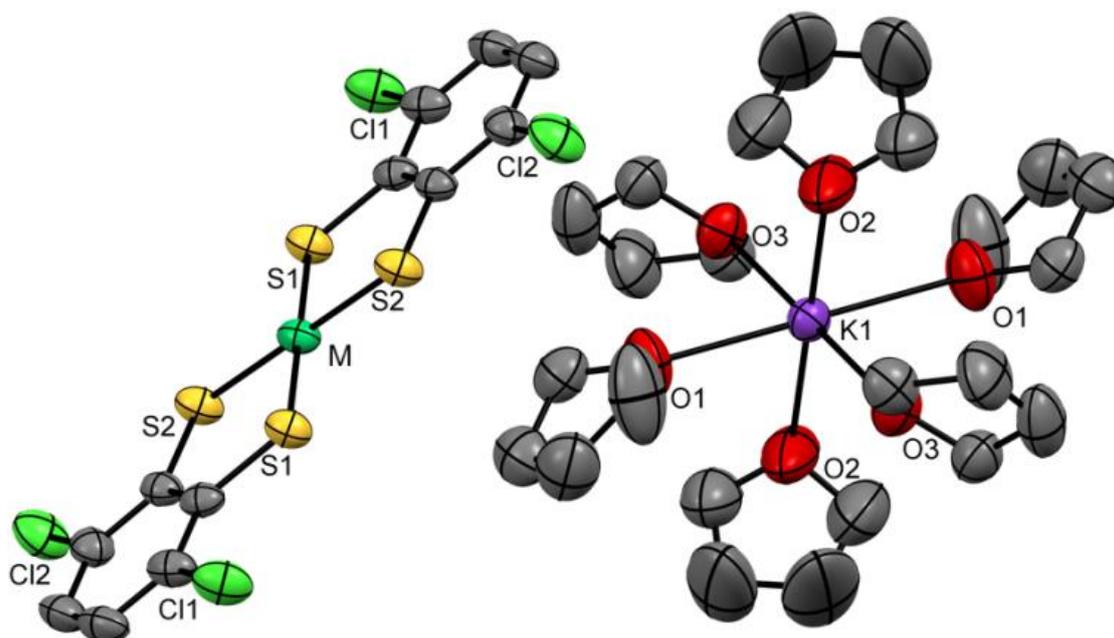


Figura 92: ORTEP de los compuestos **27** y **28**.

Ambos compuestos son isoestructurales y forman pares anión-catión. Las entidades catiónicas, están constituidas por complejos octaédricos de K rodeados por seis moléculas de THF, mientras que las unidades aniónicas, forman complejos plano cuadrados de Ni o Pt por coordinación a dos ligandos ditioleno.

Tabla 17: Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para los compuestos **27** y **28**.

	27	28
C=C	1.398(4)	1.410(7)
C-S	1.737(3)	1.732(4)
M-S	2.146(1)	2.263(1)
K-O	2.708(8)	2.692(7)-2.716(5)
C-C-S	122.3(3)	120.7(4)
C=C-S	119.2(2)	120.6(3)
S-M-S	92.19(3)	90.47(5)
S-M-S' _{cis}	87.81(3)	98.53(5)
S-M-S' _{trans}	180.0(0)	180.0(0)

Finalmente, el empaquetamiento cristalino en ambos compuestos, está dominado por débiles interacciones $\text{CH}\cdots\text{S}$ (Figura 93) entre entidades aniónicas [$d(\text{S}-\text{C}) = 3.689 \text{ \AA}$ (**27**), 3.641 \AA (**28**)], generando una red supramolecular 2D.

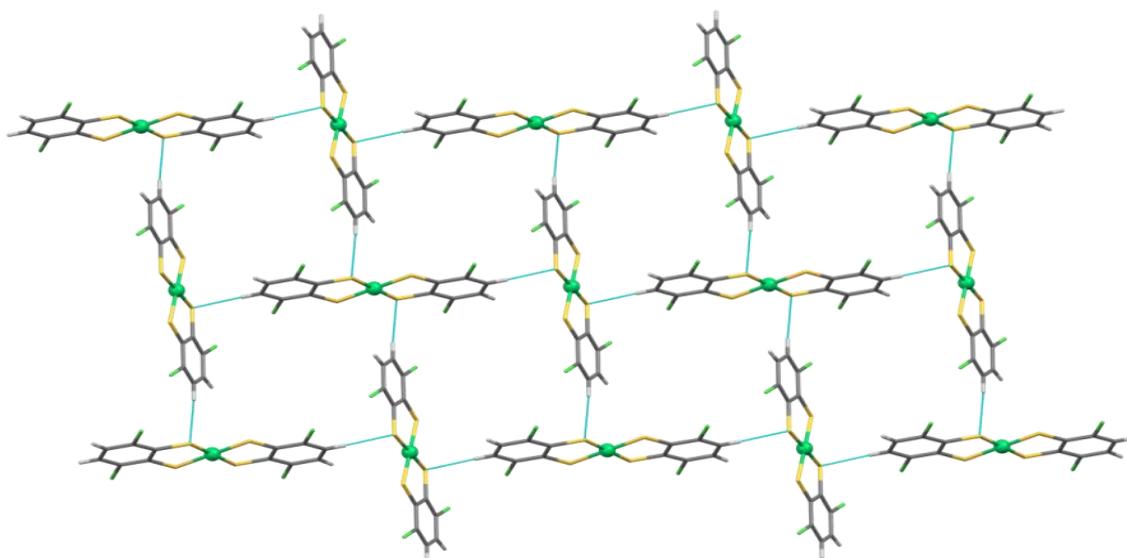


Figura 93: Red aniónica supramolecular 2D generada en los compuestos **27** y **28** por interacciones débiles tipo $\text{CH}\cdots\text{S}$ (Azul)

El hecho de que la exposición al aire de una disolución en THF del compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-thf})(\text{thf})_2][\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]\}_n$ **24**, no mostrara un cambio de color tan evidente como sucede en las correspondientes a los compuestos, $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu\text{-$

thf)(thf)₂][Ni(SC₆H₂Cl₂S)₂]_n **23** y {[K₂(μ-H₂O)₂(thf)₆][Pt(SC₆H₂Cl₂S)₂]_n **25** y además, el que no conseguimos cristales del posible compuesto oxidado de Pd, nos llevó a realizar por voltametría cíclica, un estudio comparativo de los procesos de oxidación/reducción de los compuestos **23-25** (Figura 94).

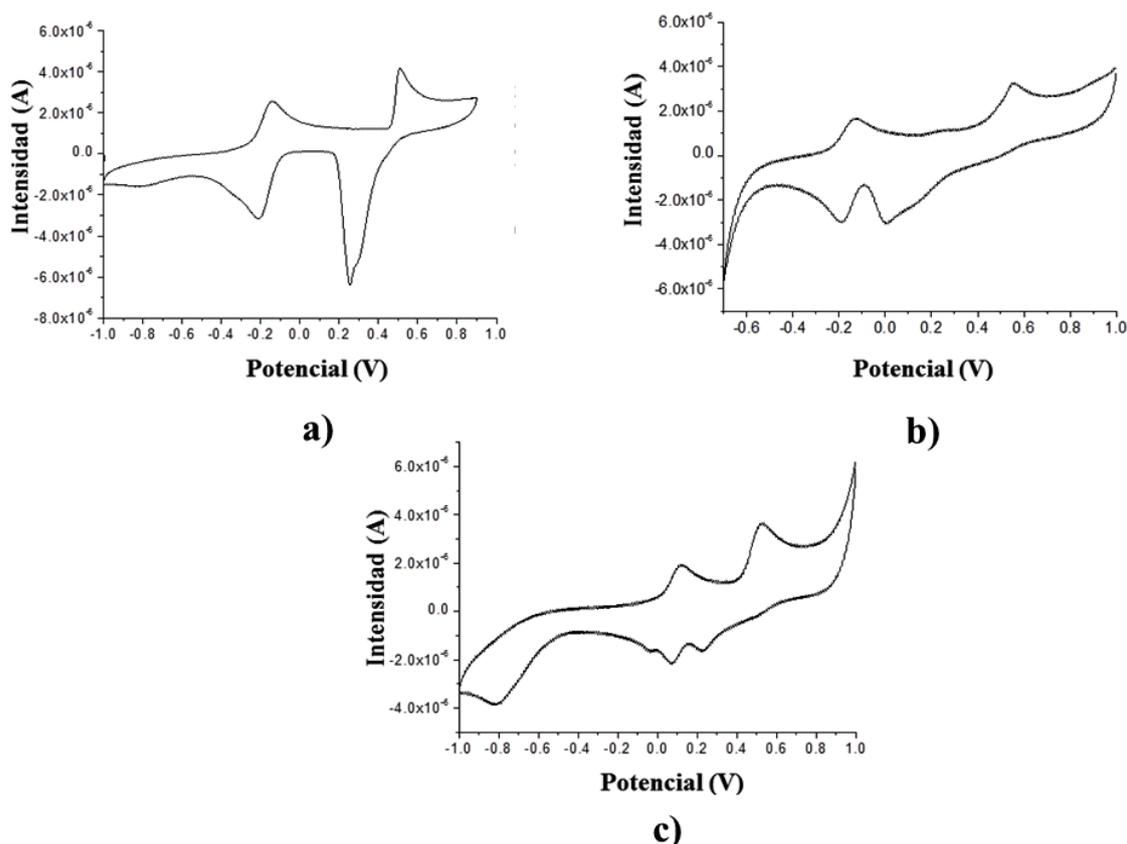


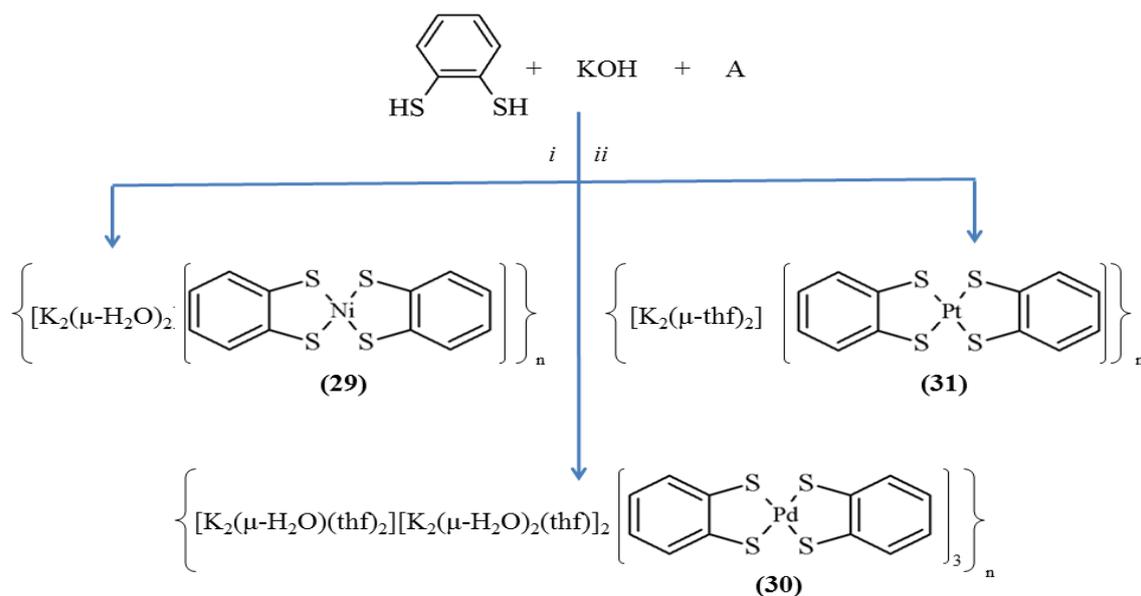
Figura 94: VC de los compuestos a) **23**, b) **25**, y c) **24**. Registrados en una disolución 0.1M en MeOH de $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ como electrolito soporte, con un electrodo de trabajo de carbón vítreo, y una velocidad de trabajo de 100 mVs^{-1} .

Los voltamogramas cíclicos, muestran dos claros picos diferenciados con potenciales de -0.142 y 0.54 V (**23**), 0.117 y 0.527 V (**24**), y -0.125 y 0.55 V (**25**). Estos datos sugieren una mayor tendencia a la oxidación de las especies dianiónicas a monoaniónicas para los derivados de Níquel y Platino en comparación con la análoga de Paladio. Esto confirmaría que en el caso del Pd, el O₂ no es lo suficientemente oxidante y que sería necesario utilizar otros más fuertes como I₂ o [Cp₂Fe][PF₆]. Por este motivo, intentamos

llevar a cabo la oxidación química del compuesto **24** utilizando I_2 como agente oxidante. Desafortunadamente, no conseguimos obtener cristales aptos para difracción de rayos X que pudieran confirmar dicha oxidación.

3.3.2 Comportamiento de Metales del Grupo 10 frente al ditioleno HSC_6H_4SH en presencia de KOH. Síntesis y caracterización de nuevos Polímeros de Coordinación y Organometálicos.

Como se ha comentado anteriormente, es conocido que la presencia o ausencia de sustituyentes dadores en el anillo de un ditioleno afecta a su comportamiento frente a Metales de Transición. Con fines comparativos, hemos considerado interesante ampliar el estudio anterior, evaluando la reactividad de los metales del grupo 10 frente a 1,2-benceno ditioleno (Esquema 13).



i: EtOH/H₂O; temperatura ambiente
ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos
A= NiCl₂·6H₂O (**29**); Pd(OAc)₂ (**30**); K₂PtCl₄ (**31**)

Esquema 13: Síntesis de los compuestos **29-31**.

La reacción de $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ con KOH en presencia de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ da lugar al compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ **29**. Se trata de una especie polimérica bidimensional, formada por entidades dianiónicas $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ que neutralizan su carga con especies dipotásicas (Figura 95).

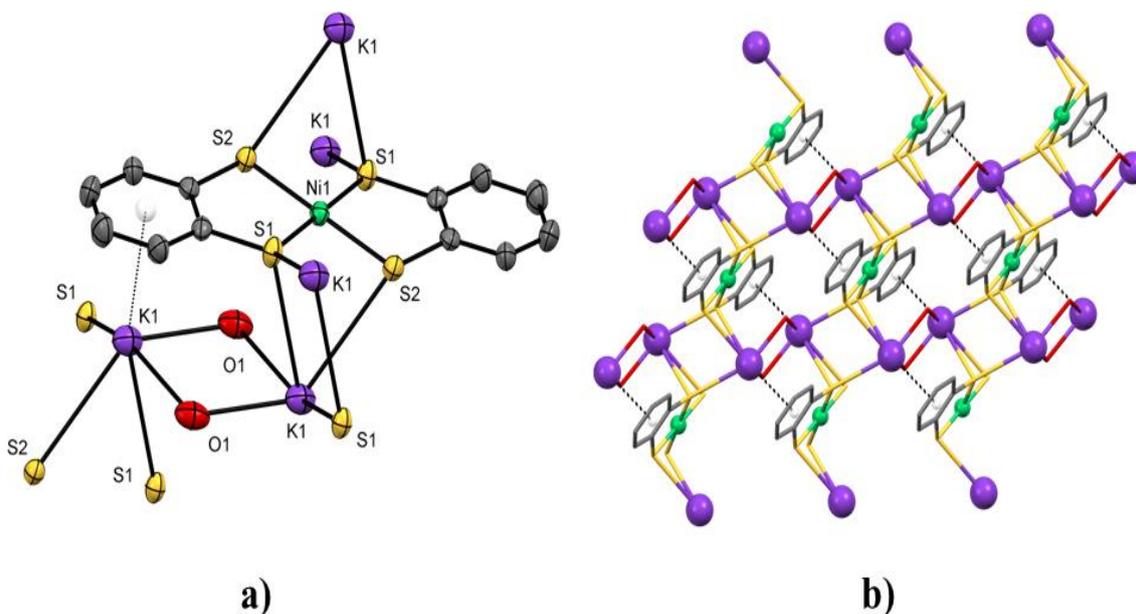


Figura 95: Representación del compuesto **29**: a) ORTEP, y b) Red 2D. Los hidrógenos se han suprimido para mayor claridad.

Los átomos de Ni(II) están coordinados por dos ligandos ditiolato, en un entorno plano cuadrado con ángulos $S_1\text{-Ni}_1\text{-S}_1$ y $S_2\text{-Ni}_1\text{-S}_2$ de 180.0° , como es habitual en complejos con configuración d^8 . Las distancias Ni-S (2.171 y 2.178 \AA) concuerdan con las descritas para otros derivados análogos de Ni(II)^[275, 294, 321-323].

[275] T. B. Faust, P. M. Usov, D. M. D'Alessandro, C. J. Kepert, *Chem. Commun.* **2014**, 50(84), 12772-12774.

[294] A. C. Ghosh, K. Weisz, C. Schulzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016(2), 208-218.

[321] M. Fourmigue, J. N. Bertran, *Chem. Commun.* **2000**(21), 2111-2112.

[322] L. N. Dawe, J. Miglioi, L. Turnbow, M. L. Taliaferro, W. W. Shum, J. D. Bagnato, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, A. M. Arif, M. Fourmigué, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(21), 7530-7539.

[323] S. Rabaca, D. Belo, A. C. Cerdeira, G. D. Isabel, C. B. Berkemeier, J. P. Cristina, I. C. Santos, M. Fourmigue, M. Almeida, *Cryst. Eng. Commun.* **2009**, 11(10), 2154-2159.

Por otra parte, en relación a los ligandos, las distancias C=C (1.399 Å), C-S (1.760 y 1.767 Å) y los ángulos C=C-S (118.1 y 119.8°) concuerdan con otros bisditiolato complejos de Ni²⁺[101, 105, 303, 306, 318]. Las entidades dicatiónicas están constituidas por dos átomos de potasio equivalentes enlazados entre sí a través de dos ligandos H₂O (d K-O de 2.711 y 2.757 Å). El entorno de coordinación de cada potasio, se completa mediante una interacción tipo π al anillo aromático del ditiolato y tres tipo σ a átomos de azufre con distancias K-S de 3.317, 3.395 y 3.462 Å (Figura 95). La distancia K-centroide de 3.140 Å se encuentra dentro del rango observado en compuestos de coordinación de cationes K⁺ con ciclos aromáticos^[324-327].

Es reseñable indicar que hasta el momento, sólo se conocen los derivados [K₂Fe(SPh)₄]_n^[211] (polímero 3D), y (K·OEt₂)₂[L^{tBu}Ni(SPh)]₂^[328] (no polimérico), donde el catión potasio estaba coordinado a la nube π del anillo aromático, siendo estos los únicos ejemplos de este tipo de interacción. El compuesto **29** es el primer ejemplo de un polímero organometálico en el que los cationes K⁺ se coordinan con la nube π de un ditioleno.

Una reacción análoga a la llevada a cabo para la obtención de **29**, pero utilizando Pd(OAc)₂, da lugar al polímero organometálico 2D {[K₂(μ -H₂O)₂(thf)₂][K₂(μ -H₂O)₂(thf)₂][Pd(SC₆H₄S)₂]₃]_n **30** (Figura 96) que presenta diferencias respecto al **29**.

[101] D. Sellmann, H. Binder, D. Häußinger, F. W. Heinemann, J. Sutter, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 300–302, 829-836.

[105] K. Ray, A. Begum, T. Weyhermüller, S. Piligkos, J. van Slageren, F. Neese, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(12), 4403-4415

[211] X. Y. Yu, G. X. Jin, L. H. Weng, *Chem. Commun.* **2004**(13), 1542-1543.

[303] X. K. Gao, J. M. Dou, D. C. Li, F. Y. Dong, D. Q. Wang, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2005**, 53(1-2), 111-119.

[306] D. L. Long, Y. Cui, J. T. Chen, W. D. Cheng, J. S. Huang, *Polyhedron.* **1998**, 17(22), 3969-3975.

[318] S. A. Baudron, P. Batail, *Acta Crystallogr.* **2002**, C58, 575-577.

[324] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science.* **2011**, 334(6057), 780-783.

[325] Z. Cai, D. Xiao, L. H. Do, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(49), 15501-15510.

[326] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**(6), 554-555.

[327] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, *Inorg. Chem.* **2014**, 53(13), 6867-6874. [328] R. J. Schwamm, M. P. Coles, C. M. Fitchett, *Organometallics.* **2015**, 34(11), 2500-2507.

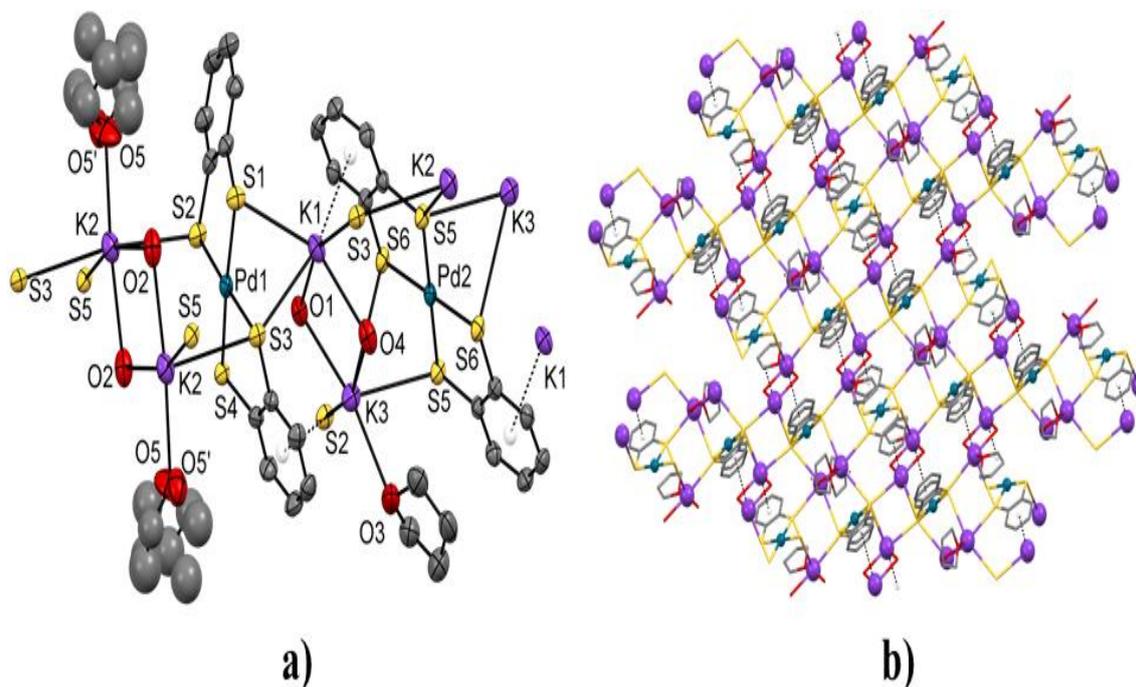


Figura 96: a) ORTEP, y b) Red 2D del polímero **30**. Los hidrógenos se han suprimido para mayor claridad

En el compuesto **30**, se observan dos entidades $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ cristalográficamente independientes y tres tipos distintos de entornos de coordinación en los cationes K^+ , generando dos especies dicationicas diferentes (Figura 97a). Los átomos de paladio, como era de esperar, presentan una geometría plano cuadrada por coordinación a dos ligandos ditiolato. El Pd_2 , está situado en un centro de inversión, con ángulos S-Pd-S^* de 180.0° (Tabla 18)

Por el contrario, en el complejo de Pd_I los ligandos se coordinan formando un ángulo de 19.12 y 22.27° entre los planos de los anillos aromáticos y el plano generado por los cuatro azufres que enlazan con el metal (Figura 96). El K_I presenta el mismo entorno de coordinación encontrado en el compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ **29**. (Figura 95) Las moléculas de agua actúan como ligandos puente, lo unen con el K_3 , que presenta una geometría de coordinación de octaedro monoapicado distorsionado.

Tabla 18: Distancias (Å) y ángulos (°), encontrados en los dos tipos de bisditioleno complejos del compuesto **30**.

	[Pd(SC₆H₄S)₂]²⁻ (Pd₁)	[Pd(SC₆H₄S)₂]²⁻ (Pd₂)
C=C	1.397(7); 1.409(7)	1.401(7)
C-S	1.755(5); 1.763(5); 1.762(5); 1.763(5)	1.768(5); 1.757(5)
S-Pd	2.296(1); 2.295(1); 2.304(1); 2.299(1)	2.290(1); 2.287(1)
C=C-S	120.9(4); 120.4(4); 120.5(4); 120.4(4)	121.2(4); 120.7(4)
C-S-Pd	104.27(2); 103.61(2); 103.46(2); 103.26(2)	104.07(2); 104.31(2)
S-Pd-S_{cis}	88.10(5); 87.93(4)	89.24(4)
S-Pd-S_{cis}*	90.94(5); 92.84(5)	90.76(4)
S-Pd-S_{trans}*	174.72(5); 177.69(5)	180.0(6)

Además de las dos moléculas de agua ya mencionadas, dicho centro metálico completa su esfera de coordinación con tres azufres de entidades dianiónicas diferentes, una molécula de THF y además interacciona con la nube π de un ligando $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$, siendo esta interacción bastante más débil que la presente en el K_1 , como se puede deducir de la distancia K-areno (Tabla 19)

Finalmente, el K_2 presenta una geometría de octaedro distorsionado, con enlaces a tres átomos de azufre procedente de entidades $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ diferentes, dos moléculas de agua puente y un ligando THF terminal. Dos átomos K_2 forman entidades diméricas mostrando un centro de inversión (Figura 97a) Cabe destacar que para el desorden de la molécula de THF en la estructura, ha sido posible realizar un modelo para dos disposiciones diferentes dentro del cristal con ocupaciones del 51% y 49% (Figura 97b). La esfera de coordinación del K_2 es parecida a la de K_1 , con la diferencia de la ausencia de interacción π con la nube.

Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 18 y están en concordancia con otros bisditiolatos derivados de Pd^[90, 329-333].

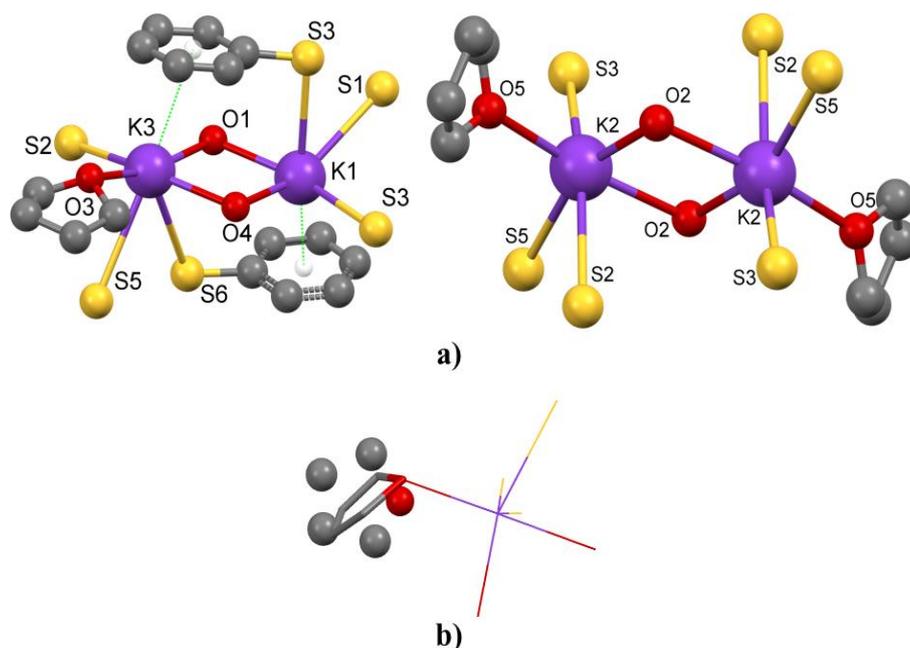


Figura 97: Representación de: a) Los entornos de coordinación encontrados en los complejos de potasio del compuesto **30**. b) Desorden del ligando thf coordinado a K_2 .

Tabla 19: Distancias (Å) encontradas en los complejos catiónicos del compuesto **30**.

	K-S	K-O_{agua}	K-O_{thf}	K-areno
K₁	3.286(2)	2.711(3)	-	2.953
	3.287(2)	2.763(4)		
	3.306(2)			
K₂	3.275(1)	2.793(5)	2.690(3)	-
	3.451(2)	2.709(4)	2.730(4)	
	3.507(2)			
K₃	3.218(2)	2.682(4)	2.802(5)	3.474
	3.545(2)	2.735(4)		
	3.586(2)			

Finalmente, cuando se utiliza como precursor en una reacción análoga a las dos anteriores K_2PtCl_4 , se aísla el polímero de coordinación, no organometálico, 2D $\{[K_2(\mu\text{-thf})_2][Pt(SC_6H_4S)_2]\}_n$ **31** (Figura 98).

[90] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(15), 5345-5360.

[329] H. Alves, D. Simão, I. C. Santos, V. Gama, R. T. Henriques, H. Novais, M. Almeida, *Inorg. Chem.* **2004**, *2004*(6), 1318-1329.

[330] A. C. Cerdeira, M. L. Afonso, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, J. T. Coutinho, S. Rabaça, D. Simão, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron*. **2012**, *44*(1), 228-237.

[331] M. Tomura, Y. Yamashita, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, 57.

[332] M. Tomura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Synth. Met.* **1994**, *64*(2), 197-202.

[333] S. Shibahara, H. Kitagawa, Y. i. Ozawa, K. Toriumi, T. Kubo, K. Nakasuji, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(4), 1162-1170.

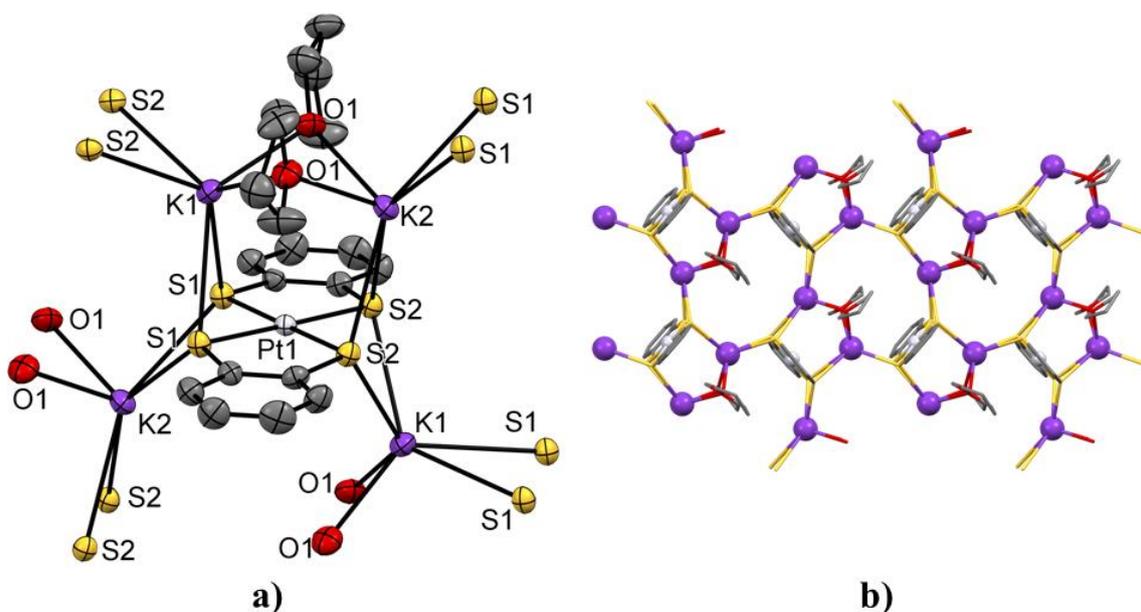


Figura 98: a) ORTEP y b) red 2D del compuesto **33**. Los átomos de hidrógeno se han suprimido para mayor claridad.

A diferencia de los compuestos **29** y **30**, ahora los cationes potasio, no exhiben interacción π con el anillo bencénico y todas las uniones con las entidades $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ para formar la red polimérica son de tipo σ . El átomo de platino, como era de esperar, se coordina a los cuatro azufres de dos ligandos ditioleno generando un entorno plano cuadrado. Las distancias y ángulos de enlace más representativos se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20: Rangos de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) encontrados en el compuesto **31**.

C=C	1.420(1)	C-C=C	118.6(6)-119.2(6)
C-S	1.756(7)-1.759(7)	C-C-S	119.8(6)-120.6(6)
Pt-S	2.298(2)-2.299(2)	C=C-S	120.7(5)-121.1(5)
K-O	2.750(6)-2.790(6)	C-S-Pt	104.3(3)-104.6(2)
K-S	3.187(3)-3.343(3)	S-Pt-S	89.10(6)
		S-Pt-S' _{cis}	90.58(8)-91.22(9)
		S-Pt-S' _{trans}	179.33(7)

Los cationes K^+ (K_1 y K_2), que poseen el mismo entorno de coordinación y son cristalográficamente independientes, forman especies dicatiónicas mediante dos ligandos THF puentes (Figura 98a). Se unen a las entidades dianiónicas mediante dos de

los azufres de distintos ligandos $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$, generando un entorno hexacoordinado con geometría de prisma trigonal distorsionado, como puede apreciarse en la Figura 98. Una búsqueda en la CCDC^[297] del fragmento $\{\text{KS}_4\text{O}_2\}$ muestra únicamente siete entradas^[77, 334-338], de las cuales solo los compuestos $[\{(\text{PhC}(\text{NBU}^t)_2)\text{Si}(\text{S})_2\}\text{K}(\text{THF})_2]_2$ ^[337] y $\{\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})\text{K}(\text{thf})_2\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}; \text{Nd}$)^[77] se coordinan a moléculas de THF como ligandos oxígeno dadores. Adicionalmente, las tres estructuras poseen una geometría de prisma trigonal distorsionado aunque en los compuestos $\{\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2(\text{ddd})\text{K}(\text{thf})_2\}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ce}; \text{Nd}$) las caras triangulares del prisma están definidas por $\{\text{S}_3\}$ y $\{\text{SO}_2\}$, mientras que en el compuesto $[\{(\text{PhC}(\text{NBU}^t)_2)\text{Si}(\text{S})_2\}\text{K}(\text{thf})_2]_2$, al igual que en el compuesto **31** las dos caras que definen el prisma tiene una conformación $\{\text{S}_2\text{O}\}$.

Ante el hecho observado de que los cationes potasio muestran interacción π con los anillos bencénicos de las entidades $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$, solo para $\text{M} = \text{Ni}$ o Pd hemos considerado interesante llevar a cabo cálculos teóricos para poder explicarlo. Actualmente dichos cálculos están en fase de ejecución.

3.3.2.1 Síntesis de los compuestos 32-35.

El comportamiento frente a la oxidación comentado anteriormente, en los compuestos K-Metal del grupo 10, con ligandos $[\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S}]^{2-}$ (véase apartado 3.3.1), se ha vuelto a observar para los derivados análogos con ligandos $[\text{SC}_6\text{H}_4\text{S}]^{2-}$.

[77] M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(3), 584-593.

[297] CCDC. **2012**, v1.14.

[334] M. G. Babashkina, D. A. Safin, F. Fayon, A. I. Rakhmatullin, F. D. Sokolov, A. Klein, D. B. Krivolapov, T. Pape, F. E. Hahn, H. Kozlowski, *Dalton Trans.* **2010**, 39(35), 8261-8268.

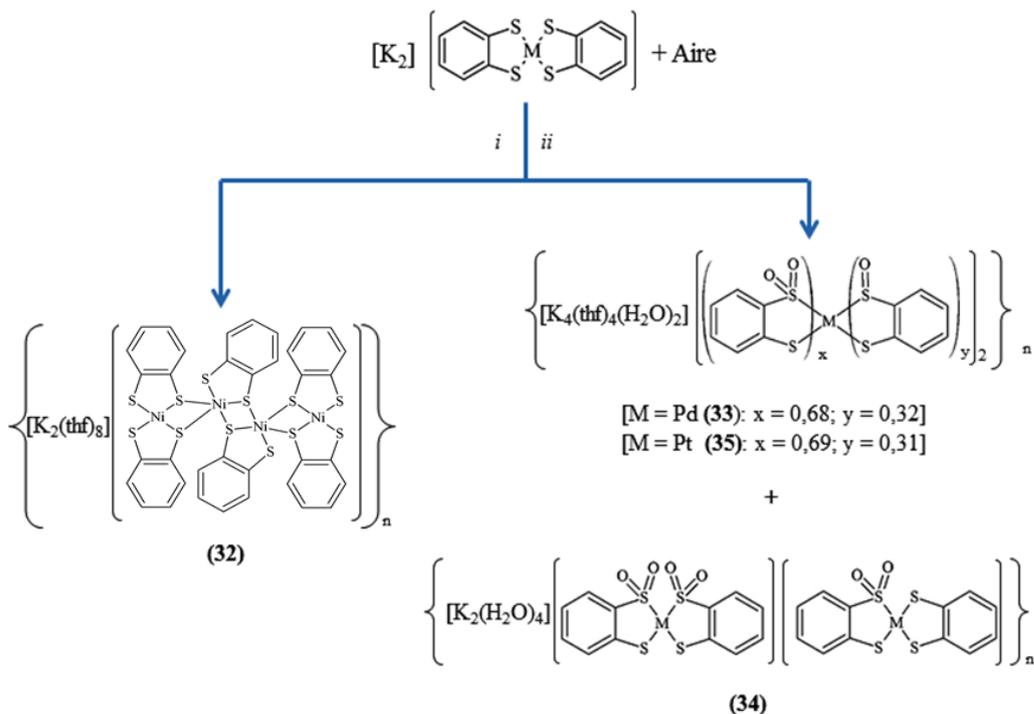
[335] F. Ceconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *343*, 377-382.

[336] M. J. D. Champion, W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *Dalton Trans.* **2015**, *44*(43), 18748-18759.

[337] S. H. Zhang, H. W. Xi, K. H. Lim, C. W. So, *Organometallics.* **2011**, *30*(13), 3686-3689.

[338] D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *New J. Chem.* **2015**, *39*(10), 7563-7566

Ante este hecho, decidimos llevar a cabo la reacción de oxidación por burbujeo de aire sobre disoluciones de los compuestos **29-31**. (Esquema 14)



[M = Ni, (32); Pd, (33)+(34); Pt, (35)]

i: THF; temperatura ambiente

ii: Cristalización en THF/n-heptano húmedos

Esquema 14: Síntesis de los compuestos **32-35**.

La oxidación del compuesto **29**, condujo a la obtención del polímero $\{[\text{K}_2(\text{thf})_8][\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_6]\}_n$ **32** (Figura 99). Este compuesto, está constituido por entidades dianiónicas tetranucleares de Níquel de valencia mixta Ni(II)-Ni(III), conectados a través de entidades dicatiónicas $[\text{K}_2(\text{thf})_8]^{2+}$ generando una cadena polimérica (Figura 99c)

Los átomos externos (Ni_2) se unen a dos ligandos ditiolato en un entorno plano cuadrado. Dos de los cuatro átomos de azufre, están compartidos por los átomos de Ni internos (Ni_2).

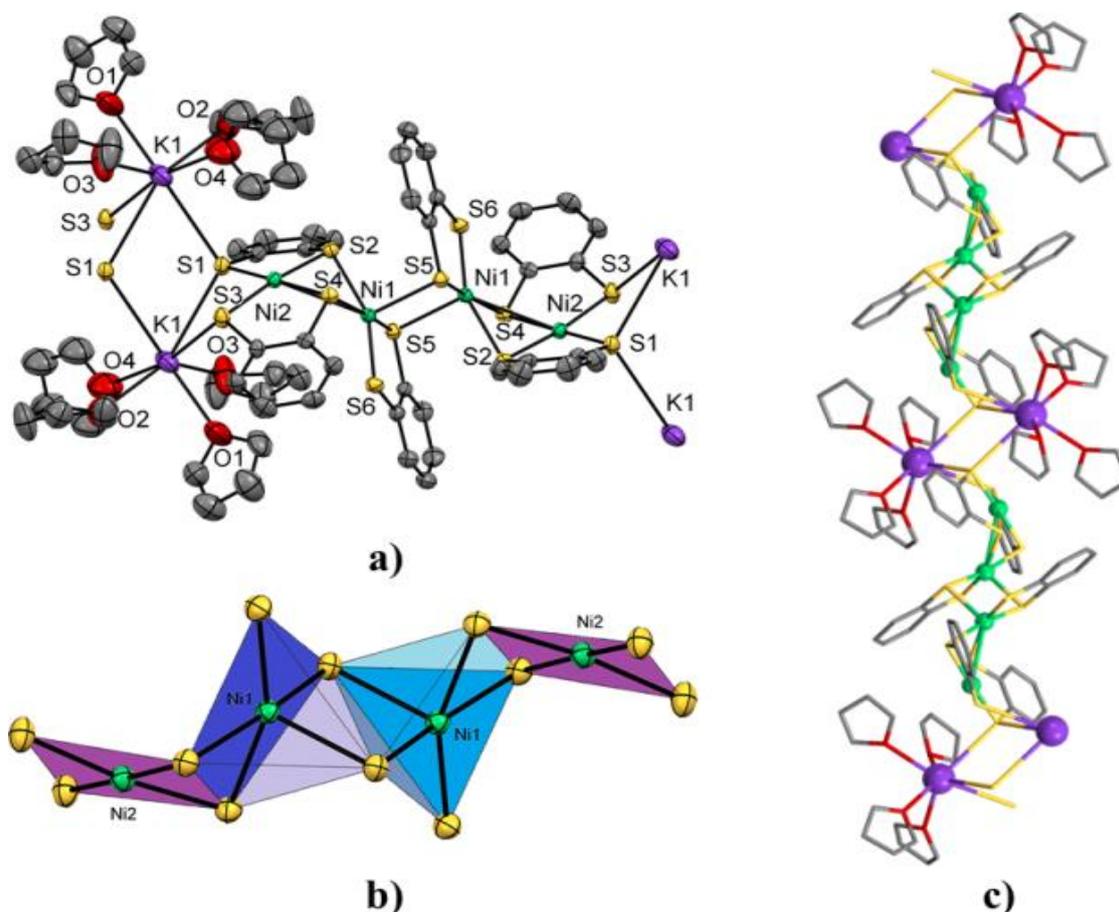


Figura 99: a) ORTEP, b) representación de los entornos de coordinación de los átomos de níquel, y c) red 1D del polímero **32**.

Adicionalmente, los Ni_I se unen a otro ligando ditiolato de una unidad $[Ni(SC_6H_4S)]$ vecina, ocupando la quinta posición de coordinación, generándose una geometría de pirámide de base cuadrada entorno a cada níquel (Figura 99b). Tanto los entornos de coordinación, como las distancias de enlace (Tabla 21), parecen indicar que los Ni_2 poseen un estado de oxidación formal +2, mientras que los Ni_I serían +3.

Tabla 21: Distancias de enlace (Å) del cluster $[Ni_4(SC_6H_4S)_6]^{2-}$, en el compuesto **32**. ^S, Azufre proveniente del fragmento $\{Ni(SC_6H_4)\}$ adyacente.

	$[Ni(SC_6H_4S)] (Ni_I)$	$[Ni(SC_6H_4)_2] (Ni_2)$
C=C	1.393(6)	1.404(6); 1.408(6)
C-S	1.744(4); 1.756(4)	1.751(4); 1.765(4)/ 1.744(4); 1.770(4)
M-S	2.176(1); 2.185(1)	2.160(1); 2.173(1)/ 2.164(1); 2.174(1)
M-S'	2.403(1)	2.300(1); 2.300(1)

Por otra parte, una distancia de enlace de 2.901Å ente los centros metálicos Ni₁-Ni₂, confirmaría cierta interacción entre ellos. No ocurre lo mismo entre los dos átomos de Ni internos, cuya distancia de 3.126Å es demasiado grande.

Los átomos de potasio exhiben una heptacoordinación a través de tres átomos de azufre y cuatro moléculas de THF terminales. Tanto las distancias K-S (3.247, 3.402 y 3.502Å como las K-O (2.675 y 2.802Å), se encuentran en el mismo rango que otros complejos análogos descritos^[77, 170-172, 339-341].

Adicionalmente, esta estructura exhibe varias interacciones intramoleculares del tipo S··S (Figura 100), con distancias que oscilan entre 3.218 y 3.489Å.

La estructura del polímero **32**, es bastante inusual, siendo el compuesto [K(15-crown-5)₂]₂[Ni₄(α-tpdt)₆]^[307] el único ejemplo descrito con una entidad dianiónica similar, pero se trata de un compuesto no polimérico.

Por oxidación de una disolución del compuesto **30**, se obtiene el polímero 2D $\{[K_4(thf)_4(H_2O)_{2.28}][Pd(O_2SC_6H_4S)_{1.36}(OSC_6H_4S)_{0.64}]_2\}_n$ **33** (Figura 101). Dicho compuesto está formado por dos complejos aniónicos de Pd(II) que neutralizan su carga mediante cationes potasio.

[77] M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(3), 584-593

[170] R. D. Bergougnant, A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Cryst. Growth. Des.* **2005**, *5*(5), 1691-1694.

[171] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, 914.

[172] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, 1015

[307] A. I. S. Neves, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, C. Rovira, E. Ruiz, D. Belo, M. Almeida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*(31), 4807-4815

[339] W. W. Seidel, M. J. Meel, U. Radius, M. Schaffrath, T. Pape, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(23), 9616-9629.

[340] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, T. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhine, *Organometallics.* **2005**, *24*(21), 4940-4952.

[341] J. M. Zadrozny, S. M. Greer, S. Hill, D. E. Freedman, *Chem. Sci.* **2016**, *7*(1), 416-423.

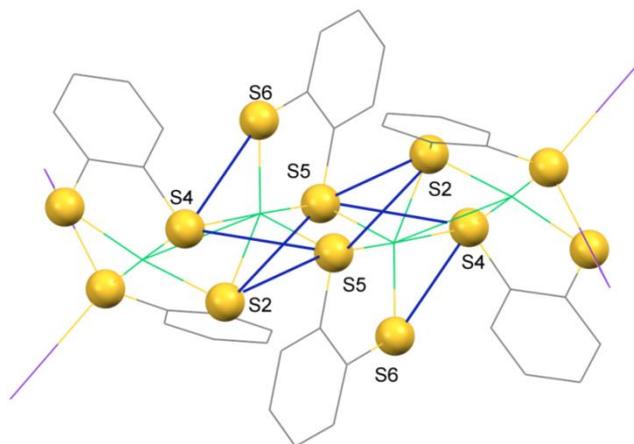


Figura 100: Representación de las interacciones tipo S...S presentes en el clúster $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_6]^{2-}$.

Como puede observarse, en este caso la oxidación no implica modificación en el estado de oxidación del Pd, formándose en su lugar enlaces S=O, transformando los grupos tiolato en sulfinatos ($[\text{O}_2\text{S-R}]$) o sulfenatos ($[\text{OS-R}]$) en distinta proporción. En esto se diferencia con lo observado en el derivado.

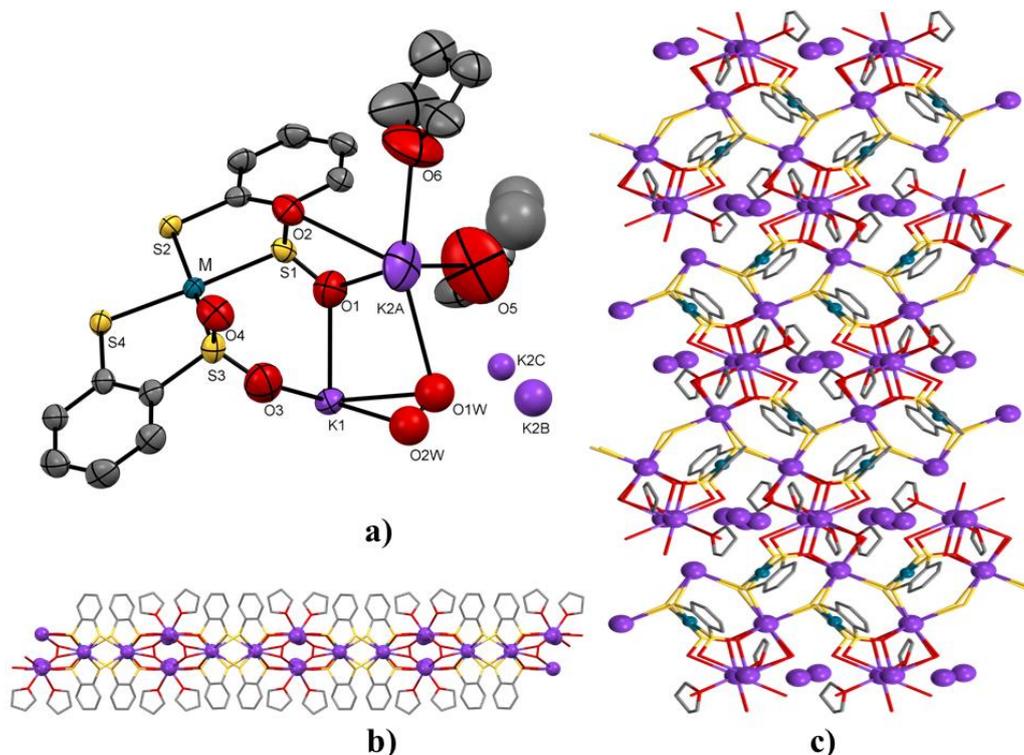


Figura 101: Representación de los compuestos isoestructurales **33** ($M = \text{Pd}$) y **35** ($M = \text{Pt}$): a) ORTEP de la unidad asimétrica. b) Vista lateral. c) Lámina

Como se puede observar en la Figura 101, los átomos de paladio, se coordinan a cuatro azufres de dos ligandos ditiolato dando lugar a la esperada geometría plano cuadrada. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 22. Dichas distancias y ángulos se encuentran en el rango esperado para este tipo de compuestos^[90, 316, 317, 329, 330, 342]. Cabe destacar, que los compuestos [Pd(bpy)(bdtO₂)], [Pd(bpy)(bdtO₄)]^[317] y (PdCl₂[(S,S')-btsb])^[316] son los únicos ejemplos descritos en la bibliografía que presentan ligandos sulfinato.

Tabla 22: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace, más relevantes del compuesto **33**.

C=C	1.395(8); 1.396(8)	K _{2A} -O _{THF}	2.834(1); 2.849(1)
C-S	1.754(6); 1.760(6); 1.772(6); 1.789(6)		
Pd-S	2.301(1); 2.304(1)	C=C-C	118.1(5); 118.4(5); 120.6(5); 120.9(6)
Pd-SO	2.255(1); 2.261(1)	C-C-S	119.0(5); 119.7(5); 120.0(5); 120.4(5)
O-S	1.404(6); 1.417(7); 1.517(6); 1.528(7)	C=C-S	118.8(4); 119.5(4); 121.9(4); 122.9(4)
K _I -O _{SO2}	2.679(6); 2.714(7)	C-S-Pd	102.9(2); 103.2(2); 105.0(2); 105.2(2)
K _I -O _{agua}	2.818(1); 2.913(1)	S-Pd-S	89.07(5); 89.24(5)
K _I -S	3.274(2); 3.299(2); 3.444(2); 3.469(2)	S-Pd-S' _{cis}	88.95(5); 92.71(5)
K _{2A} -O _{SO2}	2.690(7); 2.709(7); 3.042(7); 3.045(8)	S-Pd-S' _{trans}	177.51(5); 177.82(5)
K _{2A} -O _{agua}	3.218(1); 3.233(1)	O-S-O	111.0(4); 111.9(4)

Los ángulos S-Pd-S' de 177.51y 177.82°, reflejan una desviación 0.027Å respecto al plano generado por los cuatro azufres de ambos ligandos y como se puede observar en la Tabla 22, las distancias Pd-S son ligeramente más largas que las Pd-SO. Esto es

[90] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(15), 5345-5360.

[316] R. Tokunoh, M. Sodeoka, K. I. Aoe, M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*(44), 8035-8038.

[317] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(7), 1550-1556.

[329] H. Alves, D. Simão, I. C. Santos, V. Gama, R. T. Henriques, H. Novais, M. Almeida, *Inorg. Chem.* **2004**, *2004*(6), 1318-1329.

[330] A. C. Cerdeira, M. L. Afonso, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, J. T. Coutinho, S. Rabaça, D. Simão, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron.* **2012**, *44*(1), 228-237.

[342] D. Shimizu, N. Takeda, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2006**(2), 177-179.

debido a que el oxígeno retira carga del azufre, por lo que labiliza el enlace Pt-S. Cada K_1 se une a tres entidades de paladio diferentes. A dos de ellas se enlaza por dos átomos de azufre, y a la tercera, mediante dos enlaces K- O_{SO_2} . Esta hexacoordinación, genera a su alrededor una geometría de prisma trigonal distorsionado. Adicionalmente, reseñar que los cationes K_2 , muestran un gran desorden posicional dentro de la estructura.

Dado que los ligandos sulfenato y sulfinato se alternan aleatoriamente, existe un desorden en la posición de uno de los cationes de potasio (K_2) y en las moléculas de agua que completan su esfera de coordinación. Esto hace que ocupe tres posiciones cristalográficas diferentes en la red (K_{2A} , K_{2B} y K_{2C}) Siendo K_{2A} la posición predominante.

Los K_{2A} presentan el mismo entorno geométrico que los K_1 , no obstante, se diferencian en que cada potasio se rodea de seis átomos de oxígeno, cuatro de grupos SO_2 de dos complejos aniónicos diferentes, y los dos restantes correspondientes a moléculas de THF terminal.

Aun con el desorden existente en la red cristalina, puede considerarse que el compuesto $\{[K_4(thf)_4(H_2O)_{2.28}][Pd(O_2SC_6H_4S)_{1.36}(OSC_6H_4S)_{0.64}]_2\}_n$ **33** es un polímero 2D (Figura 101c), constituido por cadenas 1D $\{[K_2][Pd(O_2SC_6H_4S)_2]_2\}^-$, unidas entre sí mediante entidades $[K(thf)_2]^+$ que ocupan dos posiciones de forma aleatoria. Los anillos bencénicos del ligando y las moléculas de THF están decorando la superficie externa de las láminas.

Adicionalmente, en el proceso de cristalización del compuesto **33**, aparecen unos pocos cristales del polímero 1D $\{[K_2(H_2O)_4][Pd(O_2SC_6H_4S)_2][Pd(O_2SC_6H_4S)(SC_6H_4S)]\}_n$ **34** (Figura 102).

Al igual que en el compuesto **33**, coexisten dos entidades aniónicas oxidadas en diferente proporción. El complejo formado por el Pd_1 , se coordina a dos ligandos

organoazufrados diferentes (1,2-bencenoditioleno y 2-sulfanilbencenosulfinato), mientras que el complejo de Pd₂, lo hace con dos ligandos 2-sulfanilbencenosulfinato. Al contrario que en **33**, estas dos diferentes entidades están bien ordenadas en la estructura cristalina

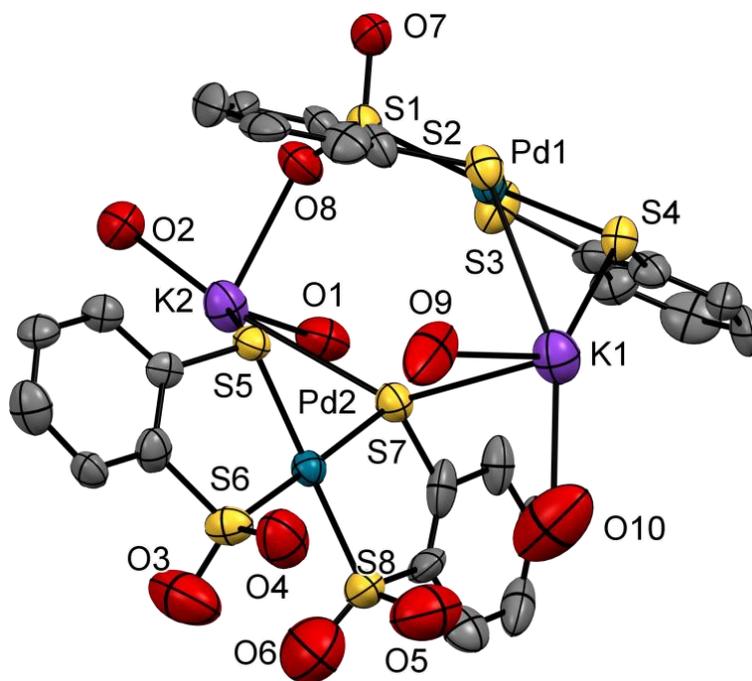


Figura 102: ORTEP de la unidad asimétrica del compuesto **34**.

El entorno de coordinación que presentan los átomos de Pd, es el típicamente observado en este tipo de complejos. La forma de “tejado” que presentan las entidades aniónicas, es debido a la coordinación no coplanar de los ligandos, los cuales forman un ángulo diédrico de 158,2 y 161,5°. La carga de estas entidades se neutraliza mediante dos cationes potasio diferentes.

El átomo K₁, presenta un índice de coordinación 7 con geometría de octaedro monoapicado distorsionado a consecuencia de la coordinación a tres átomos de azufre de dos entidades aniónicas vecinas, dos oxígenos de dos ligandos sulfinato y finalmente, a dos de moléculas de agua terminal.

El K_2 muestra también la misma geometría pero en esta ocasión, el catión se rodea de cuatro átomos de azufres, un oxígeno de un ligando sulfinato y dos moléculas de agua. Las distancias de enlace encontradas, tanto en las entidades de paladio como en los complejos de potasio (Tabla 23), se encuentran en el rango observado en otros compuestos descritos en la bibliografía^[90, 170-172, 329-332, 343-345].

Tabla 23: Rangos de Distancias (Å) y ángulos (°) del compuesto **34**.^S, Ligando; ^A, agua.

	$[\text{Pd}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]^{2-} (\text{Pd}_1)$	$[\text{Pd}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-} (\text{Pd}_2)$
C=C	1.330(2)-1.414(2)	1.40(2)-1.441(2)
C-S	1.750(1)-1.836(2)	1.763(1)-1.801(1)
S-O	1.458(1)-1.504(1)	1.34(2)-1.571(1)
Pd-S	2.255(3)-2.304(4)	2.249(4)-2.305(3)
K-O _L	2.696(2)-2.797(2)	2.711(1)
K-O _A	2.732(2)-2.760(2)	2.757(1)-2.781(1)
K-S	3.289(5)-3.324(5)	3.258(5)-3.569(5)
C-C=C	117.1(1)-122.1(1)	114.9(1)-124.5(1)
C-C-S	121.0(1)-122.3(1)	114.6(1)-122.6(9)
C=C-S	116.9(1)-121.8(1)	117.1(1)-122.5(9)
C-S-Pd	102.9(5)-106.7(5)	102.1(6)-105.9(5)
C-S-O	104.2(6)-104.9(6)	104.7(9)-110.4(1)
Pd-S-O	111.9(4)-118.0(5)	105.5(6)-117.5(7)
O-S-O	110.0(6)	112.2(1)-113.1(9)
S-Pd-S	88.19(1)-89.64(1)	88.41(1)-89.00(1)
S-Pd-S' _{cis}	88.27(1)-93.97(1);	88.81(1)-93.91(1)
S-Pd-S' _{trans}	175.06(1)-177.61(1)	175.14(1)-177.09(1)

- [90] K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(15), 5345-5360.
 [170] R. D. Bergougnant, A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Cryst. Growth. Des.* **2005**, *5*(5), 1691-1694.
 [171] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, 914.
 [172] B. T. Gowda, S. Foro, K. Shakuntala, *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, 1015.
 [329] H. Alves, D. Simão, I. C. Santos, V. Gama, R. T. Henriques, H. Novais, M. Almeida, *Inorg. Chem.* **2004**, *2004*(6), 1318-1329.
 [330] A. C. Cerdeira, M. L. Afonso, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, J. T. Coutinho, S. Rabaça, D. Simão, R. T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron.* **2012**, *44*(1), 228-237.
 [331] M. Tomura, Y. Yamashita, *Acta Crystallogr.* **2012**, *E68*, 57.
 [332] M. Tomura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Synth. Met.* **1994**, *64*(2), 197-202.
 [343] G. B. Deacon, A. Gitlits, G. Zelesny, D. Stellfeldt, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*(5), 764-772.
 [344] H. J. Gais, J. Vollhardt, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*(8), 1092-1094.
 [345] C. H. Chen, S. J. Chiou, H. Y. Chen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*(5), 2023-2025.

Como puede observarse en la Figura 103a, este modo de coordinación hace que el polímero **34** cristalice formando cadenas 1D reforzadas por enlaces de hidrógeno intracatenarios. A su vez éstas, se unen generando láminas mediante enlaces de hidrógeno en zig-zag entre las moléculas de agua de coordinación y los oxígenos de los grupos SO₂. Las distancias y ángulos de enlace, se muestran en la Tabla 24. Finalmente, las láminas se unen a través de débiles interacciones H⁺areno de tipo *T*, dando lugar a una red supramolecular 3D, con canales en los que se alojan moléculas de disolvente (14,2% del volumen) (Figura 103b).

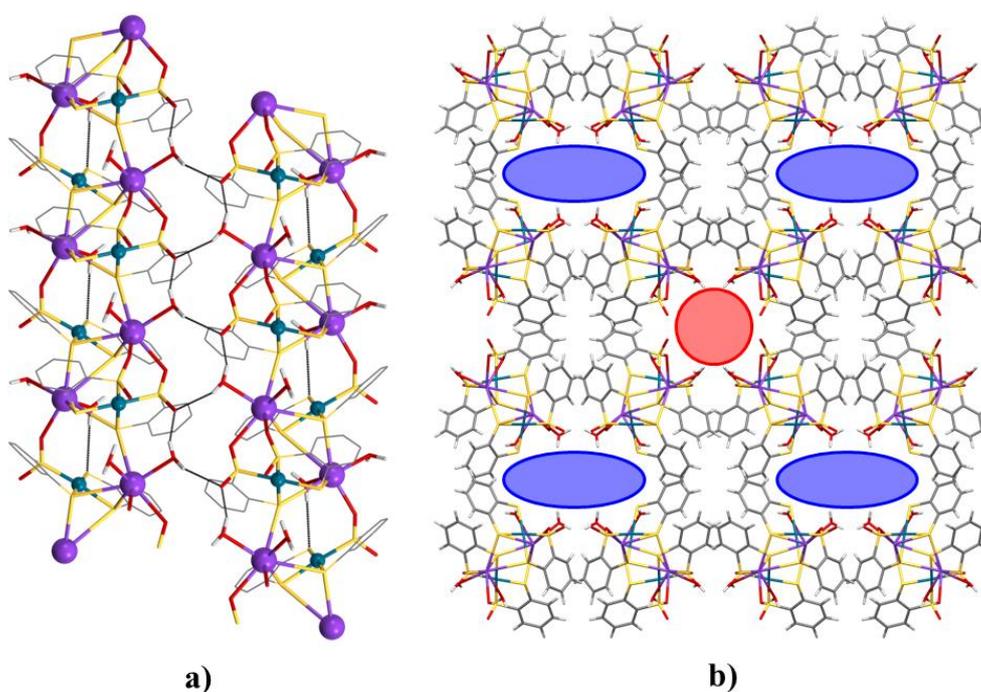


Figura 103: a) Representación de la red supramolecular del compuesto **34** vista desde el eje a. En negro se muestran los enlaces de hidrógeno. b) Representación de los canales presentes en la red.

Por último, la oxidación del compuesto **31**, ha dado lugar al polímero $\{[K_4(\text{thf})_4(\text{H}_2\text{O})_{2,24}][\text{Pt}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_{1,38}(\text{OSC}_6\text{H}_4\text{S})_{0,62}]_2\}_n$ **35** (Figura 104). Este compuesto es isoestructural con **33** (Figura 101) y presenta el mismo tipo de desorden.

Tabla 24: Distancias (Å) y ángulos (°) encontrados en los enlaces de hidrógeno generados por el compuesto **34**.

	d (D···H)	D (H···A)	D (D···A)	D···H···A
O₁···H₁₀₁···S₃	0.913	2.657	3.560	169.96
O₁₀···H₄₀₂···S₈	0.900	2.823	5.388	143.57
O₁₀···H₄₀₁···O₅	0.918	2.285	2.944	128.34
O₁₀···H₄₀₂···O₅	0.900	1.736	2.561	151.00

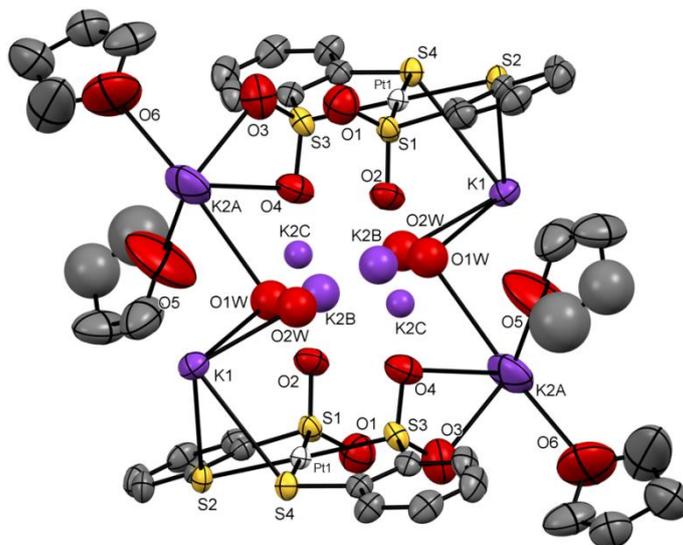


Figura 104: ORTEP del compuesto **35**.

En este compuesto, también existen diferentes proporciones de ligandos sulfinato y sulfenato, habiéndose podido modelar un 69 % y 31 % respectivamente. Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Tabla 25, estando todas estas en concordancia con compuestos similares encontrados en la bibliografía^[334-338, 346, 347].

- [334] M. G. Babashkina, D. A. Safin, F. Fayon, A. I. Rakhmatullin, F. D. Sokolov, A. Klein, D. B. Krivolapov, T. Pape, F. E. Hahn, H. Kozlowski, *Dalton Trans.* **2010**, 39(35), 8261-8268.
- [335] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 343, 377-382.
- [336] M. J. D. Champion, W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *Dalton Trans.* **2015**, 44(43), 18748-18759.
- [337] S. H. Zhang, H. W. Xi, K. H. Lim, C. W. So, *Organometallics.* **2011**, 30(13), 3686-3689.
- [338] D. E. Smiles, G. Wu, T. W. Hayton, *New J. Chem.* **2015**, 39(10), 7563-7566
- [346] J. J. Stace, P. J. Ball, V. Shingade, S. Chatterjee, A. Shiveley, W. L. Fleeman, A. J. Staniszewski, J. A. Krause, W. B. Connick, *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, 447, 98-104.
- [347] C. A. L. Filgueiras, P. R. Holland, B. F. G. Johnson, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 954-956

Tabla 25: Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace, del compuesto **35**.

C=C	1.382(1); 1.384(1)	K ₂ -O _{THF}	2.822(2); 2.843(2)
C-S	1.756(8); 1.769(8); 1.775(8); 1.780(9)		
Pt-S	2.303(2); 2.304(2)	C=C-C	119.1(8); 119.8(8); 120.0(8); 120.8(8)
Pt-SO	2.245(2); 2.250(2)	C-C-S	118.6(7); 119.0(7); 119.4(7); 119.5(7)
O-S	1.387(9); 1.408(1); 1.523(9); 1.528(1)	C=C-S	119.8(6); 120.5(6); 121.2(6); 122.4(6)
K ₁ -O _{SO2}	2.649(1); 2.693(1)	C-S-Pt	102.8(3); 103.1(3); 104.6(3); 104.8(3)
K ₁ -O _{agua}	2.800(1)	S-Pt-S	89.48(7); 89.55(7)
K ₁ -S	3.264(3); 3.278(3); 3.439(3); 3.444(3)	S-Pt-S' _{cis}	88.99(7); 91.98(8)
K ₂ -O _{SO2}	2.694(1); 2.707(1); 2.968(1); 2.991(1)	S-Pt-S' _{trans}	178.41(7); 178.54(7)
K ₂ -O _{agua}	3.384(2); 3.407(2); 3.417(2)	O-S-O	108.0(7); 110.7(6)

3.3.3 Estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de los compuestos obtenidos con metales del grupo 10.

Como se ha comentado anteriormente, los derivados de Metales de Transición con ligandos activos redox como los ditiolatos, pueden presentar propiedades físicas interesantes. Por ello hemos llevado a cabo el estudio de la conductividad eléctrica y propiedades magnéticas de los nuevos derivados de metales del grupo 10 sintetizados.

3.3.3.1 Propiedades magnéticas.

Inicialmente, se estudió el comportamiento magnético de los compuestos $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(\mu-thf)(thf)_2][M(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ [M = Ni (**23**), Pd (**24**)] y $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_6][Pt(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **25**, Como puede observarse en la (Figura 105), estos derivados muestran un carácter diamagnético.

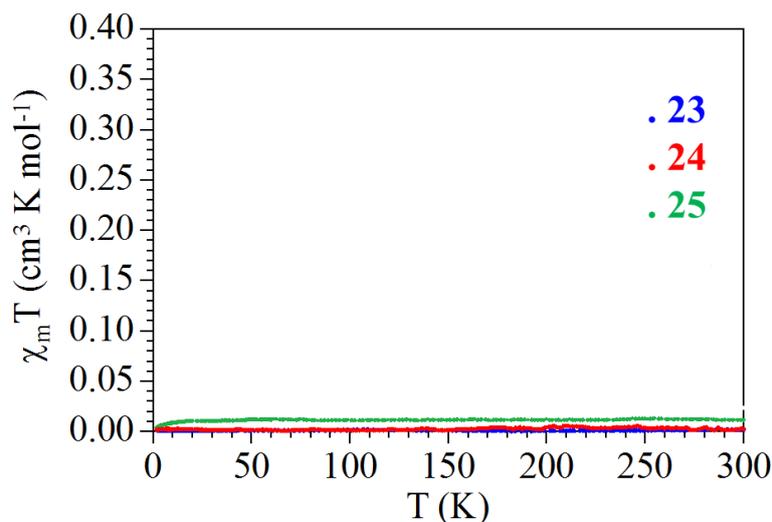


Figura 105: Variación térmica de $\chi_m T$ frente a T para los compuestos **23-25**.

Contrariamente, como era de esperar, un conducta paramagnética ha sido observada en los compuestos $[K(thf)_6][M(SC_6H_2Cl_2)_2]$ [$M = Ni$ (**27**), Pt (**28**)] (Figura 106).

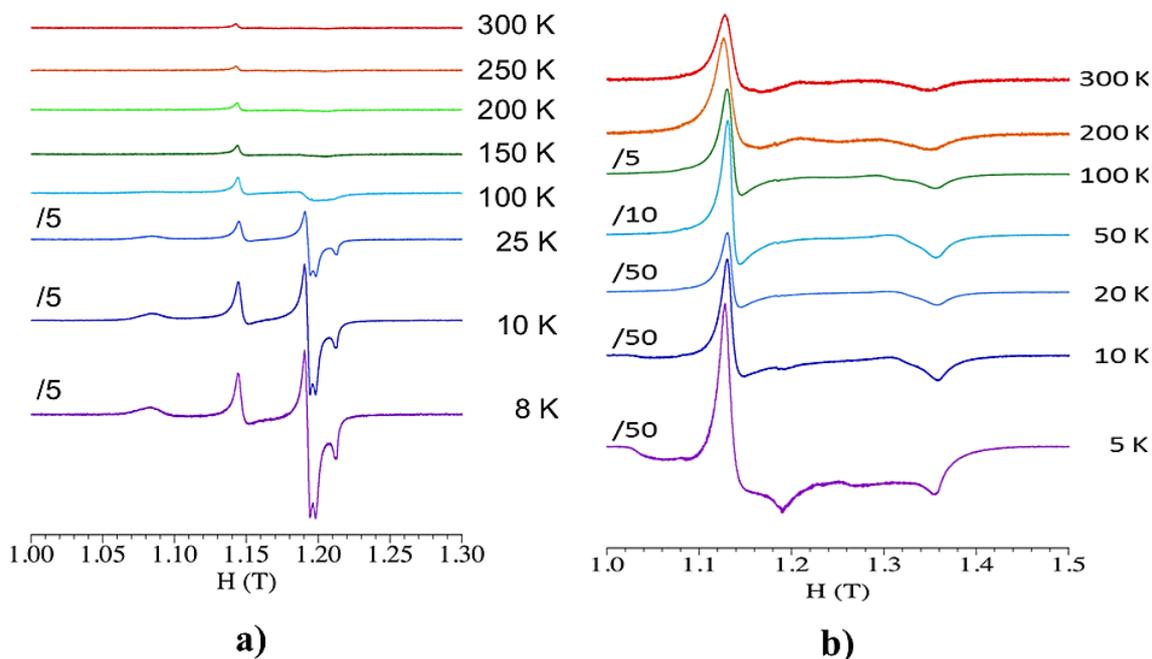


Figura 106: Espectros EPR a diferentes temperaturas, de los compuestos: a) **27**. b) **28**.

Los espectros EPR de ambos compuestos, aumentan de intensidad al bajar la temperatura. El compuesto **27**, muestra un espectro con un pattern rómbico, con valores

de 2.1255, 2.0393 y 2.0047 para g_1 , g_2 y g_3 respectivamente. Estos valores son similares a los encontrados en otros bisditioleno complejos de Ni^[348-351]. Por otra parte, el espectro del compuesto **28** muestra una anisotropía axial, con un valor de $g_{\perp} = 2.1376$, y 1.7927 para g_{\parallel} .

Continuando con estos estudios, las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos de $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ **29**, $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_2][\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]_3\}_n$ **30** y $\{[\text{K}_2(\mu\text{-thf})_2][\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ **31** (Figura 107) reflejan claramente que son diamagnéticos.

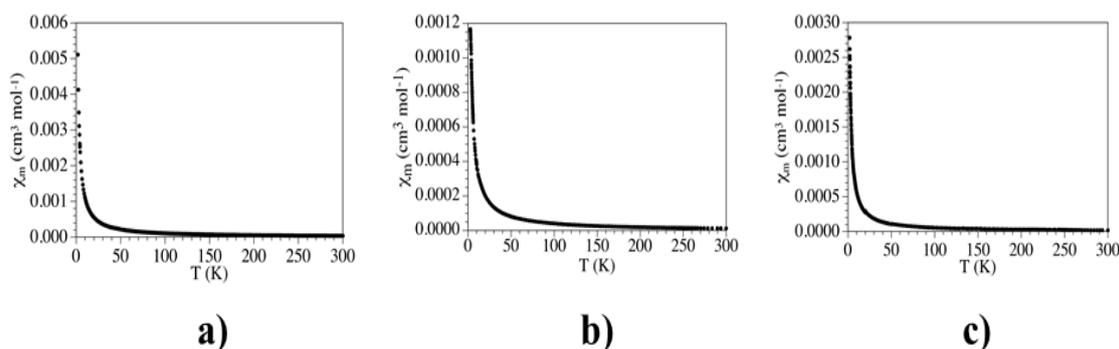


Figura 107: Representación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura para: a) **29**. b) **30**. c) **31**.

No obstante, los valores de $\chi_m T$ para los compuestos **29-31** (0.011, 0.004 y 0.005 $\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ respectivamente), demuestran la presencia de impurezas paramagnéticas en la muestra, correspondiendo aproximadamente a un 2.9%, 1.1% y 1.3% respectivamente

[348] A. Famengo, D. Pinero, O. Jeannin, T. Guizouarn, L. Piekara-Sady, M. Fourmigue, *New J. Chem.* **2012**, 36(3), 638-643.

[349] R. Kirmse, J. Stach, W. Dietzsch, G. Steimecke, E. Hoyer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19(9), 2679-2685.

[350] C. T. Vance, R. D. Bereman, J. Bordner, W. E. Hatfield, J. H. Helms, *Inorg. Chem.* **1985**, 24(19), 2905-2910.

[351] P. Machata, P. Herich, K. Luspai, L. Bucinsky, S. Soralova, M. Breza, J. Kozisek, P. Rapta, *Organometallics.* **2014**, 33(18), 4846-4859.

Finalmente, este estudio se completó analizando el comportamiento de los compuestos $\{[\text{K}_2(\text{thf})_8][\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_6]\}_n$ **32** y

$\{[\text{K}_4(\text{thf})_4(\text{H}_2\text{O})_{2.28}][\text{Pd}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_{1.36}(\text{OSC}_6\text{H}_4\text{S})_{0.64}]_2\}_n$ **33**

Las medidas magnéticas del compuesto **32**, con un valor de $\chi_m T$ de aproximadamente $0.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, indican que este compuesto tiene una importante contribución paramagnética correspondiente a la presencia de dos electrones desapareados. Este resultado está de acuerdo con la existencia en el tetrámero de Ni de dos cationes Ni^{2+} (plano cuadrado) y dos Ni^{3+} (pirámide de base cuadrada), con $S = 0$ y $1/2$ respectivamente.

Cuando desciende la temperatura, este valor decrece suavemente hasta alcanzar $0.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K (Figura 108), indicando un débil acoplamiento antiferromagnético a través de los puentes Ni-S-Ni (Figura 99).

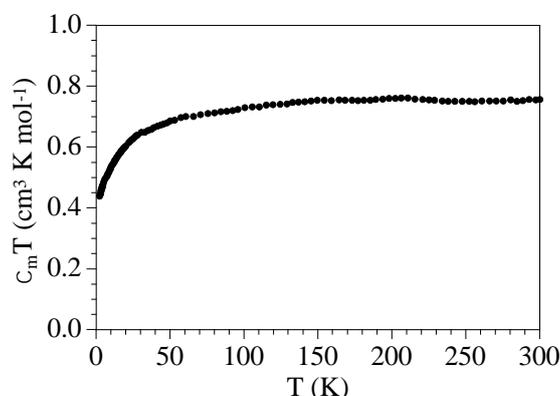


Figura 108: Variación térmica de $\chi_m T$ para el compuesto **32**.

La medida de susceptibilidad magnética del compuesto **33** (Figura 109) muestra que se trata de un compuesto diamagnético. En esta ocasión, el valor de $\chi_m T$ $0.025 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ refleja una mayor cantidad de impurezas paramagnéticas.

Las propiedades magnéticas de los compuestos **34** y **35**, no han podido debido a la pequeña cantidad de muestra que se aísla del proceso de cristalización .

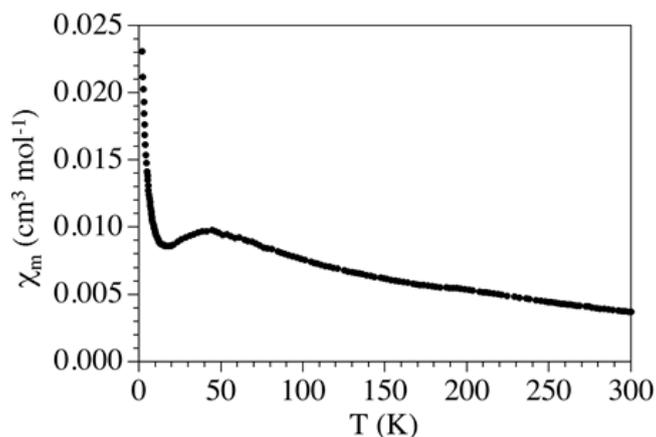


Figura 109: Representación de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura, para el compuesto **33**.

3.3.3.2 Estudios de conductividad eléctrica en monocristal.

Cabe destacar, que los compuesto **23-28** sufren una fácil degradación por la pérdida parcial de las moléculas de THF coordinadas, observándose cambios en el color del cristal, pérdida total de brillo y aparición de micro-fracturas en los cristales. Por este motivo, sus medidas de conductividad tuvieron que llevarse a cabo recubriendo los cristales con parafina (Figura 110).

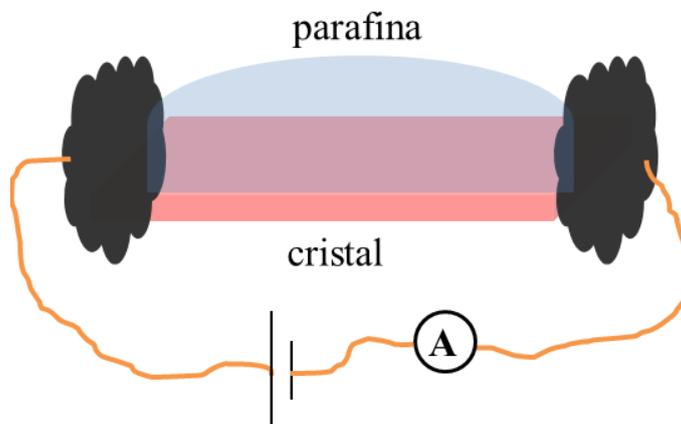


Figura 110: Representación esquemática del montaje de un cristal en el circuito, para la medición de la conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica de los complejos **23-25** muestran que son semiconductores, con valores de conductividad entre 10^{-6} y 10^{-7} Scm^{-1} . (Tabla 26).

Tabla 26: Valores de conductividad eléctrica y energía de activación de los compuestos **23-25**, **27**, y **28**. ^aPrimer scan de enfriamiento; ^bDespués de calentar a 400K.

	σ_{300} (S/cm)	σ_{400} (S/cm)	E_a (meV) ^a	E_a (meV) ^b
23	1×10^{-6}	-	2200	880
24	3×10^{-6}	-	880	720
25	2×10^{-7}	-	900	920
27	9×10^{-6}	1×10^{-5}	645	220
28	2×10^{-8}	9×10^{-7}	330	430

Cuando las muestras se enfrían, la resistividad incrementa bruscamente alcanzando el límite de detección del equipo ($5 \times 10^{11} \Omega$) entorno a 250K (Figura 111, parte superior). Además, en el caso del compuesto **23** esto conduce a una inusual energía de activación de 2200 meV, en comparación con la observada para **24** y **25** (Figura 111, parte inferior). En los tres compuestos, los elevados valores de E_a , junto a la no reversibilidad de los ciclos, son indictivos de degradación de la muestra.

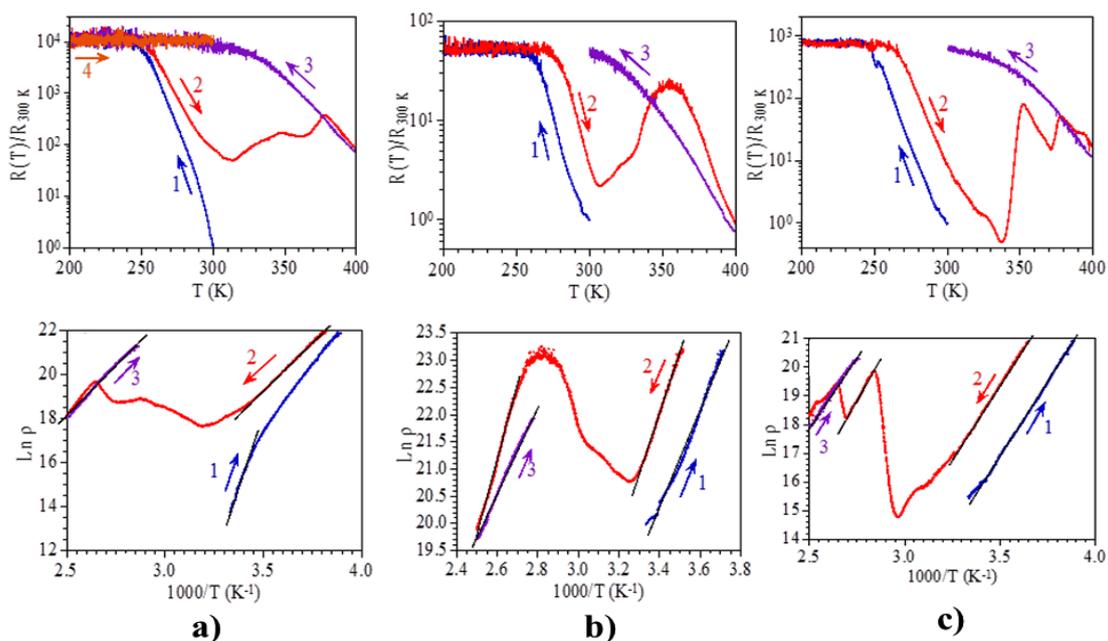


Figura 111: Variación térmica en diferentes barridos de la resistencia normalizada (arriba) y linealización de Arrhenius (abajo) para los compuestos: a) **23**. b) **24**. c) **25**.

Cuando las muestras se calientan desde 200K, se observa el decrecimiento esperado en la resistividad con una histéresis de entre 10 y 20 K. Esta histéresis térmica se observa en los cristales de las tres muestras y puede ser atribuido al efecto aislante de la parafina. Un posterior calentamiento de los compuestos **23-25**, muestra en todos ellos un mínimo de resistividad de 313, 308 y 338 K respectivamente. (Figura 111 parte superior). Por encima de estas temperaturas la resistividad incrementa y alcanza máximos a 378 K en **23**, en unos 355 K en **24** y alrededor de 353 K en **25** (Figura 12 arriba). En lugar de un comportamiento metálico, el incremento observado cuando se calientan los cristales es atribuido a la degradación de los mismos.

Las medidas de conductividad de los compuestos no poliméricos $[K(thf)_6][M(SC_6H_2Cl_2S)_2]$ ($M = Ni$, **27**; Pt , **28**) (Figura 112), indican un comportamiento semiconductor, con valores de conductividad a temperatura ambiente de 9×10^{-6} y 2×10^{-8} respectivamente (Tabla 26).

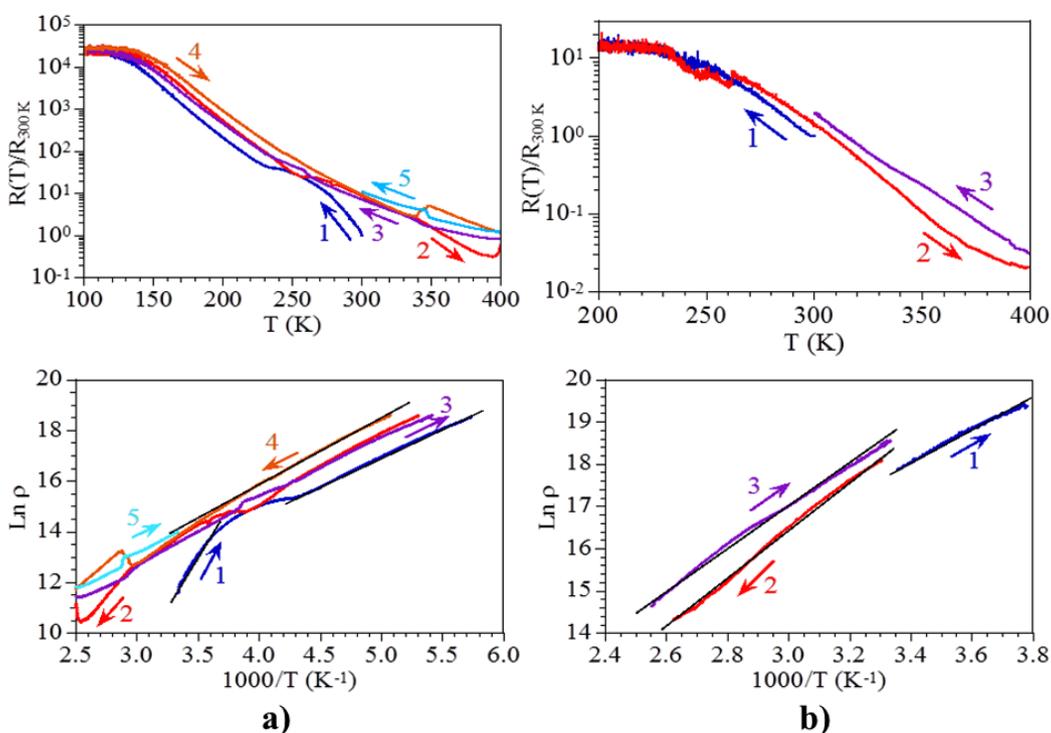


Figura 112: Variación térmica en diferentes barridos de la resistencia normalizada (parte superior) y linealización de Arrhenius (parte inferior) para los compuestos: a) **27**. b) **28**.

Cuando las muestras se enfrían, la resistividad incrementa mostrando unas energías de activación de 645 y 330 meV respectivamente. El barrido de calentamiento de las muestras, confirma el comportamiento semiconductor de ambos compuestos. En ambos compuestos, a penas se observa degradación y en consecuencia, los sucesivos scans térmicos son reversibles (Figura 112)

Finalmente, llevamos a cabo el estudio de conductividad de los compuestos $\{[K_2(\mu-H_2O)_2][Ni(SC_6H_4S)_2]\}_n$ **29**, $\{[K_2(\mu-H_2O)_2][Ni(SC_6H_4S)_2]\}_n$ **30**, $\{[K_2(\mu-thf)_2][Pt(SC_6H_4S)_2]\}_n$ **31**, $\{[K_2(thf)_8][Ni_4(SC_6H_4S)_6]\}_n$ **32** y $\{[K_4(thf)_4(H_2O)_{2.28}][Pd(O_2SC_6H_4S)_{1.36}(OSC_6H_4S)_{0.64}]_2\}_n$ **33** (Tabla 27).

Tabla 27: Valores de conductividad eléctrica y energía de activación de los compuestos **29-33**. ^aPrimer scan de enfriamiento; ^b Después de calentar a 400K. ^c Después de tres ciclos térmicos.

	σ_{300} (S/cm)	E_a (meV) ^a	E_a (meV) ^b	E_a (meV) ^c
29	6×10^{-7}	720	1120	-
30	1×10^{-8}	710	1410	-
31	6×10^{-9}	740	870	1540
32	2×10^{-7}	770	1030	-
33	5×10^{-8}	775	1090	-

Estos datos revelan que son semiconductores, con valores de conductividad en el rango de 6×10^{-9} a 6×10^{-7} S cm⁻¹, y energías de activación de entre 700 y 1400 meV. Todas las muestras cristalinas fueron enfriadas desde temperatura ambiente hasta 200 o 250 K, (Figura 113). En el enfriamiento inicial, se puede observar un rápido incremento de la resistividad, con unas energías de activación muy altas de entre 2000-3000 meV, excepto en **31** y **33**, donde el incremento es mucho más suave (Figura 113 c y d) A continuación las muestras se calentaron hasta 400K. En todos los compuestos excepto en **31** y **33**, la resistividad observada es mayor que la observada en el enfriamiento inicial, lo que sugiere que el rápido incremento de la E_a , puede ser debido a una degradación irreversible. Esta degradación inicial no se observa en los compuestos **31** y

33. Durante el primer calentamiento, todas las muestras se comportan como semiconductores con energías de activación muy similares (Tabla 27) y alcanzan mínimos de resistividad aproximadamente en el rango de. 310-350 K (Figura 113).

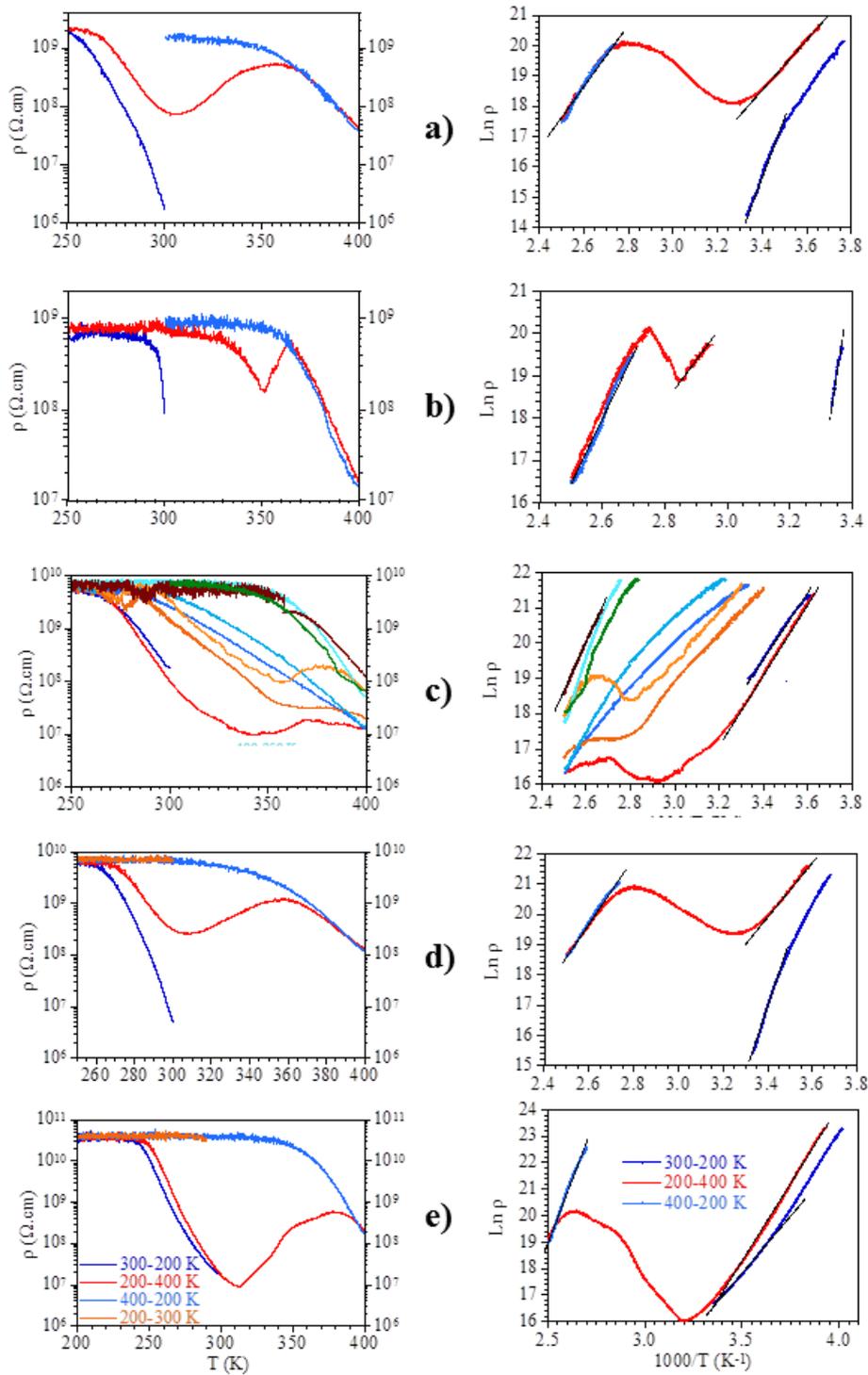


Figura 113: Representación de ρ frente a T (izquierda) y el $\ln \rho$ frente a $1/T$ (derecha), para los compuestos: a) 29; b) 30; c) 31; d) 32; e) 33.

En un segundo calentamiento, todos los compuestos muestran incrementos de resistividad que alcanzan máximos a aprox. 360-380 K para disminuir de nuevo hasta 400 K. Cuando los cristales se enfrían desde 400 K a 300 K, todos ellos muestran valores de resistividad más altos y energías de activación más altas (en el intervalo de 870-1410 meV (Tabla 27) que los observados durante el calentamiento, lo que indica que la degradación térmica sufrida durante el primer calentamiento es irreversible.

El compuesto **31** muestra una estabilidad térmica mayor que los compuestos **29**, **30**, **32** y **33**, y requiere hasta tres ciclos térmicos en el intervalo de temperatura para degradarse completamente (Figura 113c). Este hecho parece indicar que el compuesto **31** es más estable

En todos los casos, las conductividades eléctricas y las energías de activación similares pueden atribuirse a la semejanza en la deslocalización de electrones que implican las unidades de M ditioleno, las interacciones K-S y K-O.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Técnicas de caracterización de los compuestos.

4.1.1 Espectroscopia Infrarroja (IR).

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en disolución (zona comprendida entre 2200-1600 cm^{-1}) en un espectrofotómetro BX FT-IR (Perkin Elmer), con una célula con ventanas de NaCl, en el departamento de Química Inorgánica (UAM)

4.1.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón (^1H -RMN).

Los espectros ^1H -RMN, fueron registrados a temperatura ambiente, en un espectrómetro Bruker AMX-300 a temperatura ambiente, en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid. Los valores del desplazamiento químico (δ) en los espectros, se expresan en partes por millón (ppm) referenciados a la señal del tetrametilsilano (TMS).

4.1.3 Espectrometría de Masas.

Las medidas de espectrometría de masas se llevaron a cabo utilizando diferentes técnicas: ESI^+ y/o ESI^- (en un espectrómetro QSTAR-QTOF de Applied Biosystems), MALDI-TOF (en un espectrómetro Ultraflex III y usando trans-2-[3-(4-terbutifenil)-2-metil-2-propeniliden] malononitrilo (DCTB) como matriz) y FAB^+ (mediante un espectrómetro WG Autospec, usando como matriz ácido meta nitrobencílico (*m*-NBA).

Todos los estudios se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

4.1.4 Análisis Elemental.

Los análisis de C, H y S se determinaron con un analizador elemental LECO CHNS 932 en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la UAM.

4.1.5 Difracción de Rayos X en Monocristal

Los estudios de difracción de rayos X en monocristal, han sido realizados en diferentes centros: UAH (Dr. Avelino Martín), SIIdI-UAM (Dra. Josefina Perles), UV-ICMol (Dra. Samia Benmansour), y UPV (Dr. Oscar Castillo). Los cristales fueron cubiertos de un perfluoropoliéter (Fromblin Y) y montados en un cryoloopTM o MicroMount. Se han utilizado difractómetros Bruker-Nonius Kappa CCD, o Bruker Kappa Apex II, equipados con una unidad Oxford Cryostream 700. Las estructuras se resolvieron utilizando el paquete WINGX^[352], SHELXL^[353] o CRYALYS^[354], siendo SHELXS-97, SHELXS-2013, SHELXS-2014^[355], SIR92^[356] SIR2006^[357] los programas utilizados en la resolución y SHELXL-2013 o SHELXL-2014^[355], en el refinamiento. En los casos en los que se han encontrado maclas, se utilizó el paquete PLATON^[358]

[352] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.

[353] Bruker Analytical X-ray Instruments, **2000**.

[354] CRYALISPRO, Oxford Diffraction: Wroclaw, Poland, 2004., .

[355] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*(1), 112-122.

[356] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350.

[357] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381-388.

[358] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148-155.

4.1.6 Cálculos Teóricos.

Los cálculos teóricos han sido llevados a cabo por la Dra. Rosa M^a Llusar y el Dr. Víctor Polo en la universidad de Castellón y en el CSIC-Universidad de Zaragoza respectivamente. Se ha seguido la metodología DFT en combinación con el programa ADF^[359, 360]. La función OPBE se ha usado para los cálculos Mossbauer^[361-363].

4.1.7 Espectroscopia Mössbauer.

Los experimentos Mössbauer se llevaron a cabo a 293 y 77 K usando un espectrómetro convencional del Departamento de Química Física Aplicada (UAM) por la Dra. Nieves Menéndez, en modo de transmisión triangular simétrico, con fuente de ⁵⁷Co-(Rh). Los espectros fueron analizados mediante un ajuste no lineal utilizando el programa NORMOS^[364] y utilizando para la calibración la energía de una lámina de α -Fe (6 μ m)

4.1.8 Estudios Electroquímicos.

Las medidas de voltametría cíclica se llevaron a cabo en colaboración con diferentes grupos de investigación del Departamento de Química Inorgánica (Dra. Isabel Cuadrado y Dra. Sonia Bruña) y Química Física Aplicada de la UAM (Dra. Pilar Herrasti).

[359] ADF2010.02, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, .

[360] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22(9), 931-967.

[361] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* **2001**, 99(5), 403-412.

[362] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.

[366] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78(7), 1396-1396.

[364] R. A. Brand, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1987**, B28(3), 398-416.

Se utilizó un potenciostato BASCV-50W, o un potenciostato/galvanostato Autolab 30. Las muestras se prepararon en una concentración 10^{-3} M en disolventes MeOH o CH_2Cl_2 (calidad espectro). Como electrolito soporte, se utilizó una disolución de $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 0.1 M. Las medidas se tomaron en una celda convencional de 3 electrodos en atmósfera de nitrógeno. Todos los experimentos se realizaron utilizando un electrodo de trabajo de platino o carbón vítreo, pulidos previamente con pasta de diamante, enjuagados con agua destilada y secados. Los potenciales están referidos al electrodo de calomelanos (SCE) o Ag/AgCl. Como contra-electrodo se utilizó un hilo de platino.

4.1.9 Medidas Magnéticas.

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en el Instituto de Ciencia Molecular de la universidad de Valencia por el Dr. Carlos Gómez, con un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID en un rango de 2 a 300 K. Se analizaron muestras policristalinas sumergidas en las propias aguas de cristalización, a las cuales se les aplicó un campo magnético externo de 0.1 o 0.5T. Además, se les realizó una magnetización isotérmica (2K) aplicándoles un campo de 5T. Los datos de susceptibilidad magnética fueron corregidos utilizando las Tablas de las constantes de Pascal^[365], así como la contribución del soporte de la muestra.

4.1.10 Medidas de conductividad.

Las medidas de conductividad fueron realizadas por el Dr. Carlos Gómez en el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la universidad de Valencia, y llevadas a cabo

[365] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85(4), 532-536.

mediante la técnica de 2 o 4 contactos, dependiendo del tamaño del cristal, utilizando cable de Pt de 25 μm de diámetro y pasta de grafito. Debido a su inestabilidad, una vez montados los monocristales se cubrieron con un aceite cuando fue requerido. Se utilizó como equipamiento un PPMS-9 de Quantum Desings conectado a una fuente externa modelo 2450, y a un amperómetro modelo 6514 ambos de Keithley Las muestras se midieron aplicando un voltaje constante de 10 o 20 V y midiendo la intensidad, en el rango de voltajes para cristales conductores óhmicos, con un ratio de calentamiento/enfriamiento de entre 0.5 y 2 K/min.

4.1.11 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Los análisis termogravimétricos se realizaron en el Laboratorio de Análisis Térmico del SIdI (UAM). Los datos se recogieron en un en un Módulo DSC/DTA/TGA Q600 de TA Instruments

4.1.12 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los experimentos se llevaron a cabo sobre muestras policristalinas en un Calorímetro Mettler Toledo DCS-821e, o en un Módulo de DSC/DTA/TGA Q600 de TA Instruments, aplicándoles una variación de temperatura de 2 K/min. Todos experimentos se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid y por el Dr. Carlos Gómez en el Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) de la universidad de Valencia.

4.1.13 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).

Las medidas de EPR (banda Q) fueron realizadas con una frecuencia $\nu = 34.0$ GHz, en un espectrómetro Bruker ELEXSYS-E500, sobre muestras policristalinas en un rango de temperaturas entre 300 y 4.2K. Dichas medidas fueron llevadas a cabo por el Dr. Carlos Gómez en el Instituto de Ciencia Molecular de la universidad de Valencia,

4.1.14 Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).

Los espectros TXRF fueron registrados en los laboratorios del SIdI (UAM) en un espectrómetro de TXRF S2 PicoFox de Bruker, equipado con un detector SDD, con una microfuelle de rayos X con ánodo de Mo y un monocromador de superred Ni/C

4.2 Condiciones generales.

Todas las reacciones, se han llevado a cabo utilizando técnicas de Schlenk^[366]. Los disolventes se utilizaron sin tratamiento previo, tal como los suministró la casa comercial y solo cuando fue necesario se secaron por métodos estándar^[367] y se eliminó el oxígeno del aire.

Los reactivos utilizados $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$, ONMe_3 , K_2CO_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , LiOH , NaOH , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, y K_2PtCl_4 , fueron obtenidos

[366] R. J. Errington, *Advanced practical inorganic and metalorganic chemistry*, 1st ed edn., CRC Press, Newcastle **1997**

[367] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals (4th Edition)*, Pergamon Press Ltd, Oxford, U.K. **2002**

de diferentes casas comerciales y utilizados según se suministraron.

Los carbonilos metálicos precursores $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SRS})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$, **1A**; C_6H_4 , **1B**), se sintetizaron introduciendo modificaciones al método descrito en la bibliografía^[139]

4.3 Procedimiento experimental y datos de caracterización de los nuevos compuestos sintetizados.

4.3.1 Reacción del cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ frente a los ditiolenos HSRSH ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$; C_6H_4): Obtención de los carbonilos precursores **1A y **1B****

A una disolución de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (300 mg, 0.60 mmol) en 15 ml de tolueno, se añade $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ (250 mg, 1.19 mmol). La mezcla resultante se agita bajo argón a 110°C durante 3h. El disolvente se elimina bajo presión reducida, y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice. La elución con *n*-hexano da lugar a una primera banda mayoritaria de color rojo, correspondiente al compuesto conocido $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$ **1A** (180 mg; 63%). Una segunda banda de color marrón, que se identifica como el compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **2A** (30 mg; 6.4%) se separa utilizando diclorometano. Finalmente, la elución con acetona permite obtener una última banda de color morado, correspondiente al compuesto $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **3A** (95 mg; 17.3%). Monocristales de estos compuestos, fueron obtenidos por difusión de *n*-hexano sobre una disolución del compuesto **2A** en diclorometano (4/1) y **3A** en acetona húmeda (2/1) a -20°C.

[139] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chim.* **2008**, *11*(8), 875-889.

Una reacción análoga a la anterior, pero utilizando en este caso el ditiol $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$, permite aislar los compuestos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ **1B** (165 mg; 66.5%), y en cantidades traza. los compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ **2B** y $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_4]$ **3B**

Datos espectroscópicos del compuesto 2A:

IR (n-hexano): ν_{CO} (cm^{-1}) 2077 (m), 2054 (mf), 2022 (d), 2016 (f), 1999 (md), 1977 (f)

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz, 22 °C) δ 7.10 ppm (s, 4H, 2 C_6H_2).

EM (FAB): m/z 781.5 [M^+], 753.5-613.5 [$\text{M}^+ - n\text{CO}$, $n = 1-6$].

Análisis Elemental:

2A+2 CH_2Cl_2 ($\text{C}_{21}\text{H}_8\text{O}_7\text{S}_4\text{Cl}_8\text{Fe}_3$); Calculado (Encontrado): C, 26.48 (26.51); H, 0.84 (0.79); S, 13.45 (13.11).

Datos espectroscópicos del compuesto 3A:

EM (MALDI-TOF): m/z 947.5 [$[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^+$], 473.8 [$[\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^+$]

Análisis Elemental:

3A+4 H_2O + OCMe_2 , ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}_8\text{Cl}_8\text{Fe}_2$); Calculado (Encontrado): C, 30.07 (29.08); H, 2.06 (1.99); S, 23.79 (24.12).

Datos espectroscópicos del compuesto 2B:

IR (n-hexano): ν_{CO} (cm^{-1}) 2084 (d), 2072 (d), 2049 (f), 2043 (mf), 2020 (m), 2013 (mf), 1991 (md), 1969 (m).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz, 22 °C) δ 7.51 (s, 2H, C_6H_4), 7.27 (s, 2H, C_6H_4).

4.3.2 Reacción del cluster $Fe_3(CO)_{12}$ con $HSC_6H_2Cl_2SH$ en presencia de $ONMe_3$.

A una disolución de $Fe_3(CO)_{12}$ (150 mg, 0.3 mmol) en 15 ml de THF, se le añaden $HSC_6H_2Cl_2SH$ (126 mg, 0.6 mmol) y $ONMe_3$ (166 mg, 1.5 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente, bajo atmosfera inerte, durante 20 min. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida, y el residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna. La elución con n-hexano permite obtener el compuesto **1A** (11 mg; 7.7%). Seguidamente, la elución con diclorometano permite separar trazas del compuesto **2A**. Finalmente, el compuesto **3A** (115 mg; 40%) fue obtenido como tercera banda utilizando acetona como eluyente.

4.3.3 Síntesis del polímero $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **4**.

Sobre una disolución de K_2CO_3 (120 mg, 0.86 mmol) en DMF (15 ml), se añade $[Fe_2(CO)_6(\mu-SC_6H_2Cl_2S)]$ **1A** (300 mg, 0.61 mmol) y $HSC_6H_2Cl_2SH$ (386 mg, 1.83 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 8h. A continuación, el disolvente se lleva a sequedad y se lava el residuo varias veces con diclorometano. Y se extrae con THF Monocristales negro-rojizo del compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **4** (246mg; 30%), aptos para DRX, se obtuvieron a temperatura ambiente por difusión lenta de n-hexano sobre una disolución del compuesto en THF (1/1)

Datos espectroscópicos del compuesto 4:

EM (ESI; MeOH): m/z 473.7 $[Fe(SC_6H_2Cl_2S)_2]^+$

Análisis Elemental:

4-4THF, (C₂₄H₁₂O₂S₈Cl₈Fe₂K₂); Calculado (Encontrado): C, 27.12 (27.83); H, 1.13 (1.66); S, 24.10 (23.52)

4.3.4 Síntesis de los polímeros {[M₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]}_n [M = K (5), Rb (6), Cs (7)].

Sobre 10 ml de una disolución acuosa al 5% de KOH, Rb₂CO₃ o Cs₂CO₃ respectivamente, se adiciona HSC₆H₂Cl₂SH (156 mg, 0.74 mmol) y se deja en agitación durante 5 minutos. A continuación, se añade lentamente una disolución de FeCl₃·6H₂O (100 mg, 0.37 mmol) en 10 ml de EtOH/H₂O (1/1). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado formado en la reacción, se filtra y se lava varias veces con H₂O y hexano, y posteriormente se extrae con THF. Por difusión lenta de n-hexano en una disolución de los compuestos en THF (1/1), se obtienen cristales de color rojo oscuro, aptos para difracción de rayos X de los polímeros {[K₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]}_n **5** (185 mg; 48%), {[Rb₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]}_n **6** (235 mg; 38.2%) y {[Cs₂(thf)₄][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]}_n **7** (70 mg; 31 %)

Datos espectroscópicos del compuesto **5**:

EM (ESI⁺; MeOH): m/z 473.7 [Fe(SC₆H₂Cl₂S)₂]⁺; 947.5 [Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]⁺; 986.4 [KFe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]⁺

Análisis Elemental:

5-1THF, (C₃₆H₃₂O₃S₈Cl₈Fe₂K₂); Calculado (Encontrado): C, 34.79 (33.73); H, 2.57 (2.96); S, 20.60 (20.78).

Datos espectroscópicos del compuesto **6**:

EM (ESI⁻; MeCN): m/z 473.7 [Fe(SC₆H₂Cl₂S)₂]⁻; 947.5 [Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]⁻; 947.5 [Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]⁻; (ESI⁺; MeCN) 84.9 [Rb]⁺.

Análisis Elemental:

6, (C₄₀H₄₀O₄S₈Cl₈Fe₂Rb₂); Calculado (Encontrado): C, 34.13 (34.02); H, 2.86 (3.00); S, 18.23 (18.87).

Datos espectroscópicos del compuesto 7:

EM (ESI⁻; MeOH): m/z 473.7 [Fe(SC₆H₂Cl₂S)₂]⁻; (ESI⁺; MeOH) 132.9 [Cs]⁺.

Análisis Elemental:

7-THF, (C₃₆H₃₂O₃S₈Cl₈Fe₂Cs₂); Calculado (Encontrado): C, 30.23 (29.74); H, 2.24 (2.23); S, 17.90 (17.87).

4.3.5 Síntesis del compuesto [Li(thf)₄]₂[Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄] **8**.

Siguiendo el procedimiento de síntesis anteriormente descrito, y utilizando LiOH como base, se obtienen cristales rojos de [Li(thf)₄]₂[Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄] **8** (170 mg; 40.2%) aptos para estudios de difracción de rayos X, por difusión lenta de n-heptano sobre una disolución del compuesto en THF (1/1).

Datos espectroscópicos del compuesto 8:

EM (ESI⁻; MeOH): m/z 473.7 [Fe(SC₆H₂Cl₂S)₂]⁻; 947.5 [Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]⁻; (ESI⁺; MeOH) 968.5 [Li₃Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄]⁺

Análisis Elemental:

8, (C₅₆H₇₂O₈S₈Cl₈Fe₂Li₂); Calculado (Encontrado): C, 43.71 (43.25); H, 4.72 (4.77); S, 16.67 (16.62).

4.3.6 Síntesis del polímero $\{[Na_2(thf)_2(\mu-H_2O)_2][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **9**.

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis y cristalización que en el compuesto **5**, partiendo de la misma cantidad de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, pero utilizando NaOH como base, se obtienen cristales aptos para difracción de rayos X del polímero $\{[Na_2(thf)_2(\mu-H_2O)_2][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **9A** (190 mg; 34.8%). Adicionalmente, en el proceso de cristalización se obtuvieron unos pocos cristales del polimorfo $\{[Na_2(thf)_2(\mu-H_2O)_2][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]\}_n$ **9B**. Ambos cristales son de color rojo oscuro

Datos espectroscópicos del compuesto 9:

EM (ESI; MeOH): m/z 473.7 $[Fe(SC_6H_2Cl_2S)_2]^-$; 947.5 $[Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]^-$.

Análisis Elemental:

9, $(C_{32}H_{28}O_4S_8Cl_8Fe_2Na_2)$; Calculado (Encontrado): C, 32.73 (32.56); H, 2.40 (2.56); S, 21.84 (21.48).

4.3.7 Síntesis del polímero $\{[Na(thf)_6][Na_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2][Fe_3(SC_6H_2Cl_2S)_6].THF\}_n$ **10** y del compuesto mononuclear $[Na(thf)_6][Fe(SC_6H_2Cl_2S)_2]$ **11**.

Sobre una suspensión de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ al 5% en 10 ml de THF, se adicionan $[Fe_2(CO)_6(\mu-SC_6H_2Cl_2S)]$ **1A** (100 mg, 0.2 mmol) y $HSC_6H_2Cl_2SH$ (130 mg, 0.6 mmol). La mezcla se mantiene en agitación, a temperatura ambiente, durante 16h observándose un cambio de color de rojo a marrón. A continuación, se elimina el disolvente a vacío y el residuo se lava con hexano. Cristales rojo oscuro del polímero $\{[Na(thf)_6][Na_2(\mu-H_2O)_2(H_2O)_2][Fe_3(SC_6H_2Cl_2S)_6].THF\}_n$ **10** se obtienen por difusión

de n-heptano sobre una disolución del compuesto en THF húmedo (2/3) (120 mg; 44.09%) Adicionalmente, unos pocos cristales negro-rojizo del compuesto $[\text{Na}(\text{thf})_6][\text{Fe}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ **11** se han obtenido después de dejar el filtrado a -20°C durante varios días.

Análisis Elemental del compuesto 10:

10-5THF, ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_{12}\text{Cl}_{12}\text{Fe}_3\text{Na}_3$); Calculado (Encontrado): C, 30.95 (31.10); H, 2.13 (1.66); S, 22.54 (22.64)

Análisis Elemental del compuesto 11:

11, ($\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{S}_4\text{Cl}_4\text{FeNa}$); Calculado (Encontrado): C, 46.51 (46.66); H, 5.64 (5.31); S, 13.77 (13.89)

4.3.8 Síntesis del compuesto $[\text{Na}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **12.**

La reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito para el compuesto **10**, pero utilizando disolventes secos en el proceso de cristalización. Se obtuvieron cristales rojos muy oscuro, aptos para difracción de rayos X que confirmaron la obtención del compuesto $[\text{Na}(\text{thf})_4]_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ **12** (170 mg; 35,0%)

Análisis Elemental del compuesto 12:

12-2THF, ($\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{S}_8\text{Cl}_8\text{Fe}_2\text{Na}_2$); Calculado (Encontrado): C, 39.60 (40.41); H, 3.72 (3.96); S, 17.42 (17.98).

4.3.9 Síntesis de los polímeros de coordinación $\{[M_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_4S)_4]\}_n$ [$M = Na$ (13**), K (**14**)]**

Los compuestos **13** y **14** se sintetizaron siguiendo el método utilizado en la reacción anterior, partiendo de los mismos mg de $[Fe_2(CO)_6(\mu-SC_6H_4S)]$ **1B** como carbonilo precursor, utilizando el ditiol HSC_6H_4SH en la misma relación estequiométrica y como bases $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ o K_2CO_3 respectivamente. La cristalización de los compuestos se llevó a cabo por difusión lenta de n-heptano sobre las disoluciones de los compuestos en THF (1/1) permitiéndonos obtener cristales de color rojo muy oscuro, aptos para difracción de rayos X de los compuestos $\{[Na_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_4S)_4]\}_n$ **13** (pequeña cantidad) $\{[K_2(thf)_4][Fe_2(SC_6H_4S)_4]\}_n$ **14** (170 mg; 45.4%)

Análisis Elemental del compuesto 14:

14, $(C_{40}H_{48}O_4S_8Fe_2K_2)$; Calculado (Encontrado): C, 46.23 (45.64); H, 4.66 (4.62); S, 24.68 (23.70).

4.3.10 Síntesis del compuesto $[Na(thf)_3]_2[Fe_2(SC_6H_4S)_4]$ **15.**

La síntesis del compuesto **15** se llevó a cabo siguiendo el procedimiento utilizado para la obtención del compuesto **13**, pero utilizando disolventes secos en el proceso de cristalización. Se obtuvieron cristales de color rojo oscuro aptos para difracción de rayos x de los polimorfos **15A** (188 mg; 34.1%) y **15B** (40 mg; 7.2%)

Análisis Elemental del compuesto 15:

15, $(C_{48}H_{56}O_6S_8Fe_2Na_2)$; Calculado (Encontrado): C, 50,08 (49,22); H, 5,60 (5,00); S, 22,28 (21,01).

4.3.11 Síntesis del polímero de $\{[Na_2(\mu-H_2O)_4(H_2O)_2(thf)_2][Fe_2(SC_6H_4S)_4].H_2O\}_n$ 16.

La reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento indicado para el compuesto **13**. Cristales rojo muy oscuro del polímero $\{[Na_2(\mu-H_2O)_4(H_2O)_2(thf)_2][Fe_2(SC_6H_4S)_4].H_2O\}_n$ **16** (130mg; 53.1%) fueron obtenidos por difusión de n-heptano sobre una disolución del residuo de la reacción en THF húmedo al que se le adiciona previamente unas gotas de agua (130mg, 127mmol, 53.1%).

Análisis Elemental del compuesto 16:

16, ($C_{32}H_{46}Fe_2Na_2O_9S_8$); Calculado (Encontrado): C, 38.87 (37.50); H, 4.69 (4.49); S, 25.94 (24.32).

4.3.12 Síntesis del polímero $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_2][Fe_2(SC_6H_4S)_4]\}_n$ 17.

Sobre 10 ml de disolución acuosa al 5% de KOH, se añade el HSC₆H₄SH (157mg, 127μl, 1.10 mmol), y se deja agitando 5 minutos. A continuación, se añade lentamente una disolución de FeCl₃.6H₂O (150 mg, 0.55 mmol) en 10 ml de EtOH/H₂O (1:1) La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. El disolvente se lleva a sequedad y el residuo obtenido se lava repetidas veces con hexano y H₂O. Una difusión lenta de n-hexano en una disolución del compuesto en THF húmedo (1/1), nos permite obtener cristales negro-rojizo aptos para difracción de rayos X del compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_2][Fe_2(SC_6H_4S)_4]\}_n$ **17** (230mg; 55.8%)

Análisis Elemental del compuesto 17:

17+0.5 heptano ($C_{35.5}H_{44}Fe_2K_4O_4S_8$); Calculado (Encontrado): C, 43.46 (42,96); H, 4.52 (4,23); S, 26.15 (24,32).

4.3.13 Síntesis del compuesto $[Ca(OCMe_2)_4(H_2O)_3][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4] \cdot 3(OCMe_2)$ **18**.

Sobre 10 ml de una suspensión acuosa al 5% de CaO, previamente pulverizado, se adiciona $HSC_6H_2Cl_2SH$ (157 mg, 0.74 mmol) y se deja agitando 10 minutos. A continuación, se añade lentamente una disolución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (100 mg, 0.37 mmol) en 10 ml de (EtOH/ H_2O) (1/1). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado formado en la reacción, se filtra y se lava varias veces con H_2O y n-hexano. Una difusión lenta de n-hexano sobre una disolución del compuesto en acetona (1/1), permite obtener cristales morados aptos para difracción de rayos X del compuesto $[Ca(OCMe_2)_4(H_2O)_3][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4] \cdot 3(OCMe_2)$ **18** (90mg; 24.6%).

Análisis Elemental del compuesto **18**:

18- $OCMe_2$, ($C_{42}H_{50}O_9S_8Cl_8Fe_2Ca$); Calculado (Encontrado): C, 36.27 (36.51); H, 3.62 (3.36); S, 18.44 (17.74).

4.3.14 Síntesis del compuesto $[Ba(OCMe_2)_6][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]$ **19**.

La síntesis se llevó a cabo mediante el mismo procedimiento de la reacción anterior, pero utilizando una disolución acuosa de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ al 5%. Se obtuvieron cristales de color negro-rojizo aptos para difracción de rayos X del compuesto $[Ba(OCMe_2)_6][Fe_2(SC_6H_2Cl_2S)_4]$ **19** (130 mg; 32.4%). Por difusión de n-heptano en una disolución del compuesto en acetona (1/1)

Análisis Elemental del compuesto 19:

19-2OCMe₂, (C₃₆H₃₂O₄S₈Cl₈Fe₂Ba); Calculado (Encontrado): C, 32.81 (32.42); H, 2.45 (2.81); S, 19.47 (17.98).

4.3.15 Síntesis del compuesto [Zn(dmf)₆][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄] 20.

Sobre 10 ml de suspensión acuosa de Zn(OH)₂ al 5% se adiciona HSC₆H₂Cl₂SH (253 mg, 1.1 mmol) y se deja agitando 30 minutos. A continuación, se añade lentamente una disolución de FeCl₃·6H₂O (150 mg, 0.55 mmol) en 10 ml de mezcla (EtOH/H₂O) (1/1). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2.5 h y posteriormente, se lleva a sequedad. El residuo se extrae con DMF y se cristaliza por difusión de vapor de CH₂Cl₂, obteniendo cristales de color morado oscuro del compuesto [Zn(dmf)₆][Fe₂(SC₆H₂Cl₂S)₄] **20** (240 mg; 30.1%).

Análisis Elemental del compuesto 20:

20-2DMF (C₃₆H₃₆O₄N₄S₈Cl₈Fe₂Zn); Calculado (Encontrado): C, 33.11, (32.74); H, 2.78, (2.91); N, 4.29, (4.22); S, 19.64, (18.95).

4.3.16 Síntesis del compuesto [Ni(dmf)₆][Ni(SC₆H₂Cl₂S)₂]₂·2DMF 21.

Sobre 10 ml de una suspensión acuosa al 5% de [Ni(CO₃)₂·[Ni(OH)₂]₃·4H₂O se añade HSC₆H₂Cl₂SH (253 mg; 1.1 mmol) observando un cambio de color de la disolución a marrón rojizo-negro. A continuación, se adiciona una disolución de FeCl₃·6H₂O (150 mg; 0.55 mmol) en 10 ml de mezcla EtOH/H₂O (1/1) y se deja agitando durante 30 min. Por decantación se separa el sólido obtenido, se lava con EtOH y se extrae con DMF.

Posterior adición de éter etílico sobre esa disolución (2/1) y mantenimiento de la mezcla de disolventes a -20C, permite aislar cristales del compuesto $[\text{Ni}(\text{dmf})_6][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]_2 \cdot 2\text{DMF}$ **21** (52 mg, 34.3%)

Análisis Elemental del compuesto 21:

21, ($\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_8\text{Cl}_8\text{Ni}_3$); Calculado (Encontrado): C, 36.16 (36.08); H, 4.05 (4.05); N, 7.03 (6.88); S, 16.09 (15.70).

4.3.17 Reacción de $\text{K}_2[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$ con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Se lleva a cabo la reacción de obtención del compuesto **5** partiendo de 100 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sobre el extracto de la reacción en 10 ml de THF, se añade una disolución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (44 mg; 0.19 mmol) en 2 ml de mezcla EtOH/ H_2O (1/1). Se deja agitando 1,5 días, apareciendo un precipitado blancuzco y una disolución marrón verdosa. La disolución se concentra y se pone a cristalizar en THF/hexano (1/2) permitiendo obtener cristales de color verde, aptos para difracción de rayos X, del compuesto $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]_2 \cdot 4\text{THF}$ **22** (70 mg; 23.8%).

Datos espectroscópicos del compuesto 22:

MS (MALDI): m/z 475.9 $[\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^-$.

Análisis Elemental del compuesto 22:

22-8THF ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_8\text{Cl}_8\text{FeNi}_2$); Calculado (Encontrado): C, 27.57 (27.24); H, 1.16, (1.16); S, 24.53 (24.03).

4.3.18 Síntesis de los compuestos $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(\mu-thf)(thf)_2][M(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ [$M = Ni$ (23**), Pd (**24**)].**

Sobre 10 ml de una disolución acuosa de KOH al 5%, se adiciona $HSC_6H_2Cl_2SH$ (266mg; 1.27 mmol). A continuación, se añade lentamente $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (150 mg; 0.63 mmol) disuelto en 10 ml de una mezcla EtOH/ H_2O (1/1), y se deja agitando durante 30 minutos, a temperatura ambiente. Después de eliminar a vacío el disolvente, el residuo que se obtiene se lava varias veces con n-hexano y se extrae con THF. Cristales de color rojo aptos para difracción de rayos X del polímero $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(\mu-thf)(thf)_2][Ni(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **23** (328 mg; 64.5%) se obtuvieron por difusión lenta a temperatura ambiente de n-heptano, sobre una disolución del compuesto en THF (1/1). La obtención de monocristales de color rojo del compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(\mu-thf)(thf)_2][Pd(SC_6H_4Cl_2S)_2]\}_n$ **24**, (324mg; 56.69%) se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento, utilizando como material de partida $Pd(OAc)_2$ (150 mg; 0.67 mmol) y dejando reaccionar a temperatura ambiente durante 3.5 h. Los disolventes utilizados en los procesos de síntesis y cristalización han sido previamente desgasificados.

Análisis Elemental del compuesto 23:

23-2THF, ($C_{16}H_{16}O_3S_4Cl_4NiK_2$); Calculado (Encontrado): C, 28.97 (27.53); H, 2.43 (2.15); S, 19.34 (19.19)

Análisis Elemental del compuesto 24:

24-2THF, ($C_{16}H_{16}O_3S_4Cl_4PdK_2$); Calculado (Encontrado): C, 27.03 (26.56); H, 2.27 (2.32); S, 18.04 (17.85).

4.3.19 Síntesis de los polímeros $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_6][Pt(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **25 y $\{[K_2(\mu-H_2O)(\mu-thf)_2][Pt(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **26**.**

La reacción tiene lugar siguiendo el procedimiento anterior pero utilizando como precursor K_2PtCl_4 (150 mg, 0.36 mmol) y manteniendo la agitación durante 3.5 h, a temperatura ambiente. A continuación, se elimina el disolvente a vacío. El residuo se lava varias veces con n-hexano y se extrae con THF. Monocristales amarillos aptos para difracción de rayos X del compuesto $\{[K_2(thf)_6(\mu-H_2O)_2][Pt(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **25** (277 mg; 66.28%) se obtuvieron mediante difusión lenta a temperatura ambiente de n-heptano, sobre una disolución del compuesto en THF (1/1). Adicionalmente, una pequeña cantidad de cristales amarillos correspondientes al compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)(\mu-thf)_2][Pt(SC_6H_2Cl_2S)_2]\}_n$ **26** fueron obtenidos en del filtrado después de permanecer a 20°C durante varios días.

Análisis Elemental del compuesto 25:

25-2THF, ($C_{28}H_{40}O_6S_4Cl_4PtK_2$); Calculado (Encontrado): C, 33.10 (32.25); H, 3.97 (4.10); S, 12.62 (11.75).

4.3.20 Síntesis de los compuestos $[K(thf)_6][M(SC_6H_2Cl_2S)_2]$ [$M = Ni$ (27), Pt , (28)].

Inicialmente, la reacción se lleva a cabo siguiendo el procedimiento comentado anteriormente para la síntesis de los compuestos **23** y **25**. Una vez extraído el residuo de la reacción en THF, se burbujea oxígeno en la disolución durante 1 hora, observándose un cambio de la coloración a verde. La difusión de n-heptano sobre una disolución de los compuestos en THF (1/1) a -20 °C permite la obtención de los compuestos

$[\text{K}(\text{thf})_6][\text{M}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ [M = Ni, (**27**) (370mg; 61.9%); Pt, (**28**) (265 mg; 67.8%)]
en forma de monocristales verdes.

Análisis Elemental del compuesto 27:

27-2THF, ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{S}_4\text{Cl}_4\text{NiK}$); Calculado (Encontrado): C, 41.81 (39.89); H, 4.51 (4.33); S, 15.94 (15.55).

Análisis Elemental del compuesto 28:

28-THF ($\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{KO}_5\text{PtS}_4$); Calculado (Encontrado): C, 37.94 (37.81); H, 4.38 (4.38); S, 12.66 (11.09)

4.3.21 Síntesis del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ **29**

Sobre 10 ml de una disolución acuosa de KOH al 5%, se adiciona $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$ (181mg; 146 μl ; 1.27 mmol). A continuación, se añade lentamente $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (150 mg; 0.63 mmol) disuelto en 10 ml de una mezcla EtOH/ H_2O (1/1), obteniendo una disolución roja que se deja agitando durante 30 minutos, a temperatura ambiente. Después de eliminar a vacío el disolvente, el residuo obtenido se lava varias veces con n-hexano y se extrae con THF. Cristales de color rojo aptos para difracción de rayos X del polímero $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]\}_n$ **29** (125mg; 43.76%) se obtuvieron por difusión de n-hep sobre una disolución del compuesto en thf (1/1) a temperatura ambiente

Análisis Elemental del compuesto 29:

29+0.5hep ($\text{C}_{15.5}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_4\text{NiK}_2$); Calculado (Encontrado): C, 36.98 (37.96); H, 4.00 (4.20); S, 25.47 (26.47).

4.3.22 Síntesis del polímero $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_2][K_2(\mu-H_2O)_2(thf)]_2[Pd(SC_6H_4S)_2]_3\}_n$

30

La obtención de monocristales de color rojo del compuesto **30**, (257mg; 34.9%) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento empleado en la síntesis de $\{[K_2(\mu-H_2O)_2][Ni(SC_6H_4S)_2]\}_n$ **30** pero utilizando como material de partida $Pd(OAc)_2$ y manteniendo la reacción en agitación, a temperatura ambiente, durante 3.5 h. Una vez lavado el residuo con heptano, se extrae en THF y se cristaliza mediante difusión de n-heptano (1/1) permitiendo obtener cristales rojos del compuesto $\{[K_2(\mu-H_2O)_2(thf)_2][K_2(\mu-H_2O)_2(thf)]_2[Pd(SC_6H_4S)_2]_3\}_n$ **30**

Análisis Elemental del compuesto 30:

30, (C₅₂H₆₈O₁₀S₁₂Pd₃K₆); Calculado (Encontrado): C, 34.86 (34.51); H, 3.83 (3.81); S, 21.48 (22.26).

4.3.23 Síntesis del polímero $\{[K_2(\mu-thf)_2][Pt(SC_6H_4S)_2]\}_n$ 31.

La obtención del compuesto $\{[K_2(\mu-thf)_2][Pt(SC_6H_4S)_2]\}_n$ **31** (82mg; 32.64%) en forma de monocristales amarillos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento anterior pero utilizando como material de partida K_2PtCl_4 y cristalizando en THF/n-heptano (1/1) a temperatura ambiente.

Análisis Elemental del compuesto 31:

31-THF+2H₂O, (C₁₆H₂₀K₂PtO₃S₄); Calculado (Encontrado): C, 29.41 (29.73); H, 3.05 (3.01); S, 19.38 (15.13)

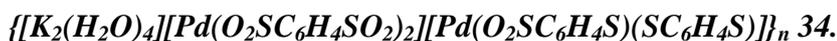
4.3.24 Síntesis del polímero $\{[K_2(thf)_8][Ni_4(SC_6H_4S)_6]\}_n$ **32**.

Sobre 10 ml de una disolución acuosa de KOH al 5%, se adiciona HSC₆H₄SH (181mg; 146µl; 1.27 mmol). A continuación, se añade lentamente NiCl₂·6H₂O (150 mg; 0.63 mmol) disuelto en 10 ml de una mezcla EtOH/H₂O (1/1), obteniendo una disolución roja que se deja agitando durante 30 minutos, a temperatura ambiente. Posteriormente, se burbujea aire, bajo agitación, durante 1 hora observándose un cambio de la coloración a verde. Después de eliminar a vacío el disolvente, el residuo obtenido se lava varias veces con n-hexano y se extrae con THF. Cristales de color verde, aptos para difracción de rayos X del polímero $\{[K_2(thf)_8][Ni_4(SC_6H_4S)_6]\}_n$ **32** (70mg, 43.71%) fueron obtenidos por difusión de n-heptano en una disolución del compuesto en THF (1/1) a -20 °C.

Análisis Elemental del compuesto 32:

32-4THF+4H₂O, (C₅₂H₆₄O₈S₁₂Ni₄K₂); Calculado (Encontrado): C, 41.23(41.58); H, 4.26(3.80); S, 25.40(23.63).

4.3.25 Síntesis de los compuestos



Siguiendo el procedimiento anterior pero utilizando Pd(OAc)₂ en lugar de NiCl₂·6H₂O, se burbujea aire dentro de la disolución durante 1h, observándose cambio de color en la misma. El residuo obtenido después de eliminar el disolvente, se puso a cristalizar en una mezcla de THF/ n-heptano/ unas gotas de H₂O y al cabo de unos días a temperatura

ambiente se aíslan cristales correspondientes al compuesto-
 $\{[K_4(thf)_4(H_2O)_{2.28}][Pd(O_2SC_6H_4S)_{1.36}(OSC_6H_4S)_{0.64}]_2\}_n$ **33** (45 mg, 27.2 %) que co-
cristaliza con unos pocos que confirmaron la formación de un segundo compuesto de
fórmula $\{[K_2(H_2O)_4][Pd(O_2SC_6H_4SO_2)_2][Pd(O_2SC_6H_4S)(SC_6H_4S)]\}_n$ **34**

Análisis Elemental del compuesto 33:

33-THF, (C₃₆H₄₄K₄O₁₂Pd₂S₈); Calculado (Encontrado): C, 33.04 (33.95); H, 3.43 (3.58); S, 19.82 (17.04).

4.3.26 Síntesis del polímero $\{[K_4(thf)_4(H_2O)_{2.24}][Pt(O_2SC_6H_4S)_{1.38}(OSC_6H_4S)_{0.62}]_2\}_n$
35.

La síntesis del compuesto $\{[K_4(thf)_4(H_2O)_{2.24}][Pt(O_2SC_6H_4S)_{1.38}(OSC_6H_4S)_{0.62}]_2\}_n$ **35**, se llevó a cabo mediante un procedimiento análogo al seguido para la obtención del compuesto **32** utilizando K₂PtCl₄ como precursor metálico. Pero por cristalización a temperatura ambiente en THF/heptano (1:1), solo se aislaron unos pocos cristales que fueron idóneos para difracción de Rayos X.

5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes que derivan de los resultados obtenidos en el desarrollo de esta Tesis Doctoral, han sido los siguientes:

- 1 Se han sintetizado 38 nuevos compuestos, en su mayoría Polímeros de Coordinación mono o bidimensionales
- 2 Una revisión de la reacción anteriormente descrita entre $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, ha permitido obtener dos nuevos compuestos $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu^3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ y $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]$, además del conocido derivado carbonílico $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$. De una reacción análoga pero utilizando el ditioleno $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{SH}$, se obtienen también dos nuevos compuestos análogos a los anteriores. Sólo para los derivados conteniendo Cl como sustituyente en el anillo del ligando ditioleno, se ha podido determinar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Es reseñable, la obtención del nuevo compuesto $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu^3\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$, donde por primera vez, los ligandos ditioleno muestran una coordinación inusual. Estudios Mössbauer y cálculos teóricos no permiten certificar con exactitud, el estado de oxidación de los átomos de Fe en éste compuesto. Adicionalmente, se ha estudiado su comportamiento como electrocatalizador en el proceso de la reducción de H^+ a H_2 molecular
- 3 El compuesto $\{[\text{K}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2)_4]\}_n$ **4**, es el primer ejemplo de ditioleno derivado de hierro que cristaliza como un Polímero de Coordinación monodimensional. Sus propiedades magnéticas muestran un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de Fe. Adicionalmente, medidas de conductividad eléctrica revelan que es semiconductor, probablemente por la

presencia de interacciones Cl...Cl en la red. Es destacable el hecho de ser el primer polímero de coordinación que contiene un metal del grupo “s” como bloque de construcción que muestra conductividad y el segundo ejemplo de polímero con biestabilidad eléctrica.

- 4 El tamaño de los metales del grupo 1, ha determinado la obtención de diferentes Polímeros de Coordinación en sus reacciones frente a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (precursor de hierro) y $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$ (ditioleno con sustituyentes dadores en el anillo bencénico). El Li que es el de menor tamaño, es el único que no forma polímero. En los restantes polímeros, el catión alcalino muestra interacciones tipo σ con los átomos Cl o S del ditioleno derivado de hierro. Los nuevos compuestos muestran acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de hierro y las medidas de conductividad revelan su carácter semiconductor y la presencia de biestabilidad eléctrica
- 5 Se ha observado como la naturaleza del precursor de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})]$), la presencia o ausencia de átomos dadores en el anillo bencénico, así como las condiciones de cristalización ejercen una influencia importante en la obtención de diferentes tipos de Polímeros.
- 6 La utilización de bases de metales divalentes en sus reacciones frente a FeCl_3 y $\text{HSC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SH}$, han dado lugar siempre a especies no poliméricas, manteniéndose la entidad $[\text{Fe}_2(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]^{2-}$ con la excepción para la base de níquel. En este último caso, el catión Ni^{2+} , ha desplazado los

ligandos ditiolato de la esfera de coordinación del hierro para dar el compuesto $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{thf})_4][\text{Ni}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_4]_2 \cdot 4\text{THF}$

- 7 Reacciones análogas a las comentadas anteriormente, pero utilizando sales de metales del grupo 10, han dado lugar a nuevos polímeros de diferente dimensionalidad mediante uniones entre entidades $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]^{2-}$ (M= Ni, Pd o Pt) y el catión potasio. Se trata de compuestos diamagnéticos y semiconductores. La facilidad de oxidación mostrada por estos compuestos, fundamentalmente para los que contienen Ni o Pt en su molécula, y corroborada mediante estudios por voltametría cíclica, ha permitido aislar dos nuevos compuestos no poliméricos de fórmula $[\text{K}(\text{thf})_6][\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{S})_2]$ (M = Ni o Pt).
- 8 La ausencia de átomos dadores en el anillo aromático del ditioleno, 1,2-bencenoditiol, ha permitido aislar los primeros ejemplos de polímeros organometálicos mediante interacción tipo π del potasio a la nube del anillo de las entidades $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ (M= Ni o Pd). Contrariamente, solo interacción tipo σ del catión alcalino ha sido observada en el caso del derivado de platino. La facilidad de oxidación de estos polímeros ha permitido aislar, en el caso del níquel, un interesante polímero de coordinación constituido por clusters tetranuclear de Ni como entidades dianiónicas. Las medidas de susceptibilidad magnética confirman la presencia de cationes níquel de valencia mixta (II, III). Sin embargo en el caso de los derivados de Pd o Pt, la oxidación ha tenido lugar en átomos azufres de los ligandos ditioleno generando grupos sulfinato y sulfenato. La oxidación de las especies $[\text{M}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]^{2-}$ es incompleta, por lo que

se generan redes con grandes desordenes estructurales. Las conductividades eléctricas muestran que son semiconductores.

6. ANEXOS

ANEXO I: Tablas de datos cristalográficos.

Compuesto	2A	3A	4	5
Fórmula	$C_{19}H_4O_7S_4Cl_4Fe_3$	$C_{27}H_{22}O_5S_8Cl_8Fe_2$	$C_{20}H_{22}O_3S_4Cl_4FeK$	$C_{20}H_{20}O_2S_4Cl_4FeK$
Peso molecular	781.81	1078.23	657.37	657.35
T (K)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Triclinico	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	$C 222_1$	$P \bar{1}$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$
a (Å)	8.735(6)	10.590(2)	9.361(9)	8.358(2)
b (Å)	15.412(8)	10.871 (1)	22.276(5)	12.207(9)
c (Å)	19.541(9)	14.426(4)	13.218(3)	13.146(3)
α (°)	90	68.868(2)	90	72.886(2)
β (°)	90	82.287(2)	103.525(1)	81.607(2)
γ (°)	90	74.817(8)	90	86.142(1)
V (Å³); Z	2631.0(3); 4	1493.6(5); 1	2679.9(9); 4	1267.7(4); 2
ρ (gr.cm⁻³)	1.974	1.199	1.674	1.722
μ (mm⁻¹)	2.396	1.148	1.451	1.528
F (000)	1536	540	1372	666
T. cristal (mm)	0.22x0.19x0.12	0.35x0.17x0.15	0.35x0.20x0.18	0.35x0.30x0.15
Rango de θ	De 3.37 a 27.51	De 3.03 a 27.50	De 3.03 a 27.53	De 3.06 a 27.50
Rangos indexados	De -11 a 11 De -20 a 20 De 0 a 25	De -13 a 13 De -12 a 14 De -0 a 18	De -12 a 11 De -28 a 28 De 0 a 17	De -10 a 10 De -15 a 15 De -17 a 17
Reflex. tomadas	25690	31995	43336	27678
Reflex. únicas	3036 [R _{int} = 0.041]	6825 [R _{int} = 0.115]	6142 [R _{int} = 0.060]	5800 [R _{int} = 0.073]
Reflex. (I>2σ(I))	2476	3739	3377	4167
GOF (F²)	0.877	0.923	0.97	1.15
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.031; 0.065	0.086; 0.219	0.045; 0.093	0.066; 0.174
R1; wR2 (todos los datos)	0.048; 0.070	0.136; 0.234	0.120; 0.111	0.096; 0.183
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	0.517; -0.374	0.739; -1.115p	0.656; -0.438	1.275; -0.895

Compuesto	6	7	8	9A
Fórmula	$C_{20}H_{20}O_2S_4Cl_4FeRb$	$C_{20}H_{20}O_2S_4Cl_4FeCs$	$C_{28}H_{36}O_4S_4Cl_4FeLi$	$C_{16}H_{14}O_2S_4Cl_4FeNa$
Peso molecular	703.72	751.16	769.40	585.14
T (K)	200(2)	200(2)	200(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$
a (Å)	8.391(5)	8.340(4)	11.098(6)	27.083(1)
b (Å)	12.224(6)	12.086(3)	13.187(5)	9.135(5)
c (Å)	13.386(6)	13.806(6)	13.701(9)	22.853(1)
α (°)	73.062(4)	74.440(2)	114.408(3)	90
β (°)	81.438(4)	80.270(3)	94.859(5)	103.735(2)
γ (°)	86.627(5)	86.240(3)	107.592(4)	90
V (Å³); Z	1298.6(1); 2	1321.1(9); 2	1689.03(2); 2	5492.0(5); 8
ρ (gr.cm⁻³)	1.800	1.888	1.513	1.415
μ (mm⁻¹)	3.194	2.667	1.043	1.268
F (000)	702	738	794	2344
T. cristal (mm)	0.32x0.16x0.12	0.28x0.24x0.16	0.25x0.23x0.17	0.09x0.08x0.05
Rango de θ	De 3.03 a 27.50	De 3.00 a 27.50	De 3.00 a 27.50	De 1.55 a 25.38
Rangos indexados	De -10 a 10 De -15 a 15 De -17 a 17	De -10 a 10 De -15 a 15 De -17 a 17	De -14 a 14 De -17 a 17 De -17 a 17	De -32 a 32 De -9 a 11 De -27 a 27
Reflex. tomadas	29730	28612	37190	21990
Reflex. únicas	5925 [R _{int} = 0.107]	6055 [R _{int} = 0.193]	7746 [R _{int} = 0.173]	5031 [R _{int} = 0.052]
Reflex. (I>2σ(I))	3926	2722	3687	3650
GOF (F²)	1.070	0.882	1.163	1.000
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.054; 0.102	0.082; 0.195	0.080; 0.153	0.077; 0.257
R1; wR2 (todos los datos)	0.103; 0.121	0.189; 0.251	0.201; 0.199	0.110; 0.289
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	0.809; -0.742	1.349; -3.024	0.758; -0.724	3.508; -1.248

Compuesto	9B	10	11	12
Fórmula	$C_{16}H_{14}O_2S_4Cl_4FeNa$	$C_{64}H_{68}O_{11}S_{12}Cl_{12}Fe_3Na_3$	$C_{36}H_{52}O_6S_4Cl_4FeNa$	$C_{28}H_{36}O_4S_4Cl_4FeNa$
Peso molecular	585.14	2959.82	929.65	785.45
T (K)	150(2)	100(2)	200(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Monoclinico	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	9.245(7)	9.322(6)	21.931(6)	11.153(6)
b (Å)	12.206(9)	13.008(1)	12.647(4)	12.862(6)
c (Å)	19.791(1)	18.348(1)	16.399(5)	13.261(6)
α (°)	98.708(6)	75.226(4)	90.	67.319(2)
β (°)	101.342(6)	83.517(4)	108.17(2)	74.607(2)
γ (°)	97.664(6)	73.140(3)	90	87.413(2)
V (Å³); Z	2133.6(3); 4	2057.0(3); 1	4322.0(2); 4	1688.70(1); 2
ρ (gr.cm⁻³)	1.822	1.663	1.429	1.545
μ (mm⁻¹)	1.632	1.287	0.841	1.056
F (000)	1172	1047	1940	810
T. cristal (mm)	0.20x0.19x0.17	0.21x0.19x0.12	0.37x0.20x0.09	0.40x0.28x0.21
Rango de θ	De 3.20 a 25.03	De 2.25 a 25.35	De 3.22 a 25.24	De 2.43 a 25.35
Rangos indexados	De -10 a 11 De -14 a 14 De -23 a 23	De -11 a 11 De -15 a 15 De -22 a 22	De -26 a 24 De -15 a 15 De 0 a 19	De -13 a 13 De -15 a 15 De -15 a 15
Reflex. tomadas	23124	76060	47549	31808
Reflex. únicas	7515 [R _{int} = 0.085]	7519 [R _{int} = 0.043]	3906 [R _{int} = 0.125]	6146 [R _{int} = 0.032]
Reflex. (I>2σ(I))	4064	6184	1721	5515
GOF (F²)	1.249	1.069	0.925	1.022
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.181; 0.451	0.038; 0.092	0.070; 0.156	0.032; 0.079
R1; wR2 (todos los datos)	0.221; 0.467	0.050; 0.098	0.128; 0.190	0.037; 0.082
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	2.063; -1.271	0.948; -0.098	0.506; -0.324	1.316; -0.496

Compuesto	13	14	15A	15B
Fórmula	$C_{20}H_{24}O_2S_4FeNa$	$C_{20}H_{24}O_2S_4FeK$	$C_{48}H_{64}O_{68}Cl_8Fe_2Na_2$	$C_{48}H_{64}O_{68}Cl_8Fe_2Na_2$
Peso molecular	503.47	519.58	1151.15	1151.15
T (K)	200(2)	200(2)	100(2)	110(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1/n$
a (Å)	9.214(5)	11.605(5)	15.125(4)	11.894(6)
b (Å)	10.080(6)	22.241(9)	17.333(4)	9.863(6)
c (Å)	13.693(7)	8.990(3)	20.235(5)	22.643(14)
α (°)	109.046(3)	90	90	90
β (°)	97.741(3)	96.808(2)	90	100.353(2)
γ (°)	104.436(3)	90	90	90
V (Å³); Z	1131.3(1); 2	2304.0(2); 4	5304.9(2); 4	2612.9(3); 2
ρ (gr.cm⁻³)	1.478	1.498	1.441	1.463
μ (mm⁻¹)	1.068	1.211	0.924	0.938
F (000)	522	1076	2408	1204
T. cristal (mm)	0.20x0.08x0.03	0.19x0.09x0.04	0.16x0.14x0.02	0.56x0.24x0.16
Rango de θ	De 2.52 a 25.35	De 2.55 a 25.35	De 2.35 a 26.39	De 2.75 a 25.35
Rangos indexados	De -11 a 11 De -12 a 12 De -16 a 16	De -13 a 13 De -26 a 26 De -10 a 10	De -18 a 18 De -21 a 21 De -25 a 25	De -14 a 14 De -11 a 11 De -27 a 27
Reflex. tomadas	36970	55531	85526	76911
Reflex. únicas	4130 [R _{int} = 0.044]	4204 [R _{int} = 0.049]	5433 [R _{int} = 0.072]	4776 [R _{int} = 0.030]
Reflex. (I>2σ(I))	3408	3502	4018	4429
GOF (F²)	1.032	1.021	1.011	1.046
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.031; 0.072	0.025 0.059	0.031; 0.063	0.019; 0.048
R1; wR2 (todos los datos)	0.042; 0.079	0.036; 0.063	0.058; 0.072	0.022; 0.050
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	0.519; -0.339	1.316; -0.496	0.773; -0.365	0.419; -0.210

Compuesto	16	17	18	19
Fórmula	$C_{32}H_{46}O_9S_8Fe_2Na_2$	$C_{16}H_{18}O_2S_4FeK$	$C_{45}H_{56}O_{10}S_8Cl_8Fe_2Ca$	$C_{42}H_{44}O_6S_8Cl_8Fe_2Ba$
Peso molecular	988.85	465.49	1448.75	1433.89
T (K)	110(2)	200(2)	200(2)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Ortorrombico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P bca$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	10.990(5)	9.181(5)	12.738(1)	10.672(3)
b (Å)	13.545(6)	13.593(6)	13.003(1)	10.887(3)
c (Å)	14.419(6)	29.281(9)	21.730(4)	25.613(2)
α (°)	88.739(2)	90	86.715(1)	94.871(1)
β (°)	77.110(2)	90	89.542(1)	97.871(1)
γ (°)	88.337(2)	90	63.187(1)	94.413(1)
V (Å³); Z	2091.24(2); 2	3654(3); 8	3206.5(8); 2	2925.1(1); 2
ρ (gr.cm⁻³)	1.570	1.692	1.501	1.628
μ (mm⁻¹)	1.163	1.517	1.174	1.847
F (000)	1024	1912	1484	1432
T. cristal (mm)	0.24x0.10x0.07	0.22x0.21x0.09	0.29x0.23x0.21	0.33x0.30x0.18
Rango de θ	De 1.90 a 25.35	De 3.02 a 25.69	De 3.02 a 25.24	De 3.01 a 25.24
Rangos indexados	De -13 a 13 De -16 a 16 De -17 a 17	De -11 a 11 De -16 a 16 De 0 a 35	De -15 a 15 De -15 a 15 De -26 a 26	De -12 a 12 De -13 a 13 De -30 a 30
Reflex. tomadas	60559	55019	53324	42906
Reflex. únicas	7654 [$R_{int} = 0.050$]	3458 [$R_{int} = 0.225$]	11552 [$R_{int} = 0.095$]	10277 [$R_{int} = 0.079$]
Reflex. ($I > 2\sigma(I)$)	6363	1744	7670	6663
GOF (F^2)	1.015	1.023	1.055	1.116
R1; wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.028; 0.059	0.080; 0.135	0.066; 0.149	0.076; 0.141
R1; wR2 (todos los datos)	0.039; 0.063	0.017; 0.162	0.112; 0.181	0.134; 0.167
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	0.804; -0.294	0.659; -0.932	1.512; -0.745	1.435; -0.901

Compuesto	20	21	22	23
Fórmula	$C_{42}H_{50}O_6N_6S_8Cl_8Fe_2Zn$	$C_{48}H_{64}O_8N_8S_8Cl_8Ni_3$	$C_{28}H_{38}O_5S_4Cl_4Fe_{0.5}Ni$	$C_{24}H_{32}O_5S_4Cl_4NiK_2$
Peso molecular	1452.03	1597.28	811.26	807.45
T (K)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$C2/c$
a (Å)	9.968(1)	8.730(8)	10.930(5)	9.064(3)
b (Å)	13.477(1)	17.174(6)	13.295(8)	14.446(5)
c (Å)	14.244(9)	23.789(8)	14.780(8)	26.473(4)
α (°)	108.073(6)	90	63.606(2)	90
β (°)	109.857(7)	101.060(4)	76.591(2)	97.273(1)
γ (°)	93.674(8)	90	69.262(2)	90
V (Å³); Z	1679.9(3); 1	3500(4); 2	1792.14(2); 2	3438.5(2); 4
ρ (gr.cm⁻³)	1.435	1.515	1.503	1.560
μ (mm⁻¹)	1.39	1.394	1.302	1.393
F (000)	738	1640	838	1656
T. cristal (mm)	0.38x0.24x0.23	0.28x0.27x0.12	0.35x0.18x0.12	0.26x0.24x0.14
Rango de θ	De 3.07 a 27.50	De 3.18 a 24.53	De 1.54 a 25.35	De 3.10 a 27.55
Rangos indexados	De -12 a 12 De -17 a 17 De -18 a 18	De -11 a 11 De -22 a 22 De -30 a 29	De -13 a 13 De -16 a 16 De -17 a 17	De -11 a 11 De -18 a 18 De -34 a 34
Reflex. tomadas	34631	58087	56197	26810
Reflex. únicas	7636 [R _{int} = 0.090]	8035 [R _{int} = 0.112]	6526 [R _{int} = 0.032]	3952 [R _{int} = 0.061]
Reflex. (I>2σ(I))	5061	5421	5339	2567
GOF (F²)	1.077	1.069	1.070	1.081
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.055; 0.097	0.069; 0.132	0.034; 0.103	0.086; 0.212
R1; wR2 (todos los datos)	0.104; 0.112	0.116; 0.160	0.049; 0.126	0.124; 0.228
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	0.549; -0.426	1.049; -0.839	0.709; -0.341	1.331; -0.718

Compuesto	24	25	26	27
Fórmula	$C_{24}H_{32}O_5S_4Cl_4PdK_2$	$C_{36}H_{56}O_8S_4Cl_4PtK_2$	$C_{20}H_{22}O_3S_4Cl_4PtK_2$	$C_{36}H_{52}O_6S_4Cl_4NiK$
Peso molecular	855.13	1160.13	853.7	948.62
T (K)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico
Grupo espacial	$C 2/c$	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$
a (Å)	9.064(3)	13.933(5)	8.206(7)	12.203(8)
b (Å)	14.446(5)	9.234(3)	12.704(1)	12.343(9)
c (Å)	26.473(4)	18.498(7)	14.475(8)	15.825(9)
α (°)	90	90	82.782(5)	90
β (°)	97.273(1)	99.239(1)	74.848(5)	110.087(6)
γ (°)	90	90	76.633(7)	90
V (Å³); Z	3438.5(2); 4	2349.2(1); 2	1413.6(2); 2	2238.8(3); 2
ρ (gr.cm⁻³)	1.652	1.640	2.006	1.407
μ (mm⁻¹)	1.365	3.614	5.945	0.990
F (000)	1.728	1168	828	990
T. cristal (mm)	0.10x0.10x0.10	0.36x0.30x0.29	0.38x0.26x0.13	0.34x0.23x0.21
Rango de θ	De 3.10 a 27.74	De 3.14 a 27.62	De 3.26 a 27.50	De 3.07 a 27.50
Rangos indexados	De -11 a 11 De -18 a 18 De -12 a 34	De -18 a 17 De -11 a 11 De 0 a 24	De -10 a 10 De -16 a 16 De -18 a 17	De -15 a 14 De -16 a 16 De 0 a 20
Reflex. tomadas	35756	44170	30685	49461
Reflex. únicas	3939 [R _{int} = 0.144]	5405 [R _{int} = 0.089]	6479 [R _{int} = 0.095]	5138 [R _{int} = 0.051]
Reflex. (I>2σ(I))	2121	3409	4584	3261
GOF (F²)	1.045	0.948	1.228	1.028
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.095; 0.241	0.042; 0.085	0.064; 0.144	0.051; 0.131
R1; wR2 (todos los datos)	0.173; 0.269	0.082; 0.097	0.099; 0.158	0.093; 0.152
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	1.693; -0.995	1.393; -2.331	2.900; -1.894	0.710; -0.535

Compuesto	28	29	30	31
Fórmula	$C_{36}H_{52}O_6S_4Cl_4PtK$	$C_{12}H_{12}O_5S_4NiK_2$	$C_{52}H_{68}O_{10}S_{12}Pd_3K_6$	$C_{20}H_{24}O_2S_4PtK_2$
Peso molecular	1085.05	453.37	1791.58	697.92
T (K)	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$	$P mna$
a (Å)	12.170(1)	6.998(4)	11.880(4)	13.879(2)
b (Å)	12.401(1)	19.160(13)	12.297(9)	25.133(4)
c (Å)	15.886(1)	7.106(6)	14.311(2)	7.396(3)
α (°)	90	90	101.661(8)	90
β (°)	109.710(6)	111.093(7)	98.624(6)	90
γ (°)	90	90	116.546(7)	90
V (Å³); Z	2257.1(4); 2	888.9(1); 2	1761.5(3); 1	2579.6(1); 4
ρ (gr.cm⁻³)	1.596	1.694	1.689	1.797
μ (mm⁻¹)	3.662	2.027	1.527	6.100
F (000)	1090	460	904	1360
T. cristal (mm)	0.28x0.28x0.24	0.39x0.20x0.20	0.36x0.32x0.27	0.41x0.31x0.19
Rango de θ	De 3.06 a 27.50	De 3.25 a 27.50	De 3.02 a 27.50	De 3.05 a 27.50
Rangos indexados	De -15 a 14 De -16 a 16 De 0 a 20	De -9 a 8 De -24 a 24 De -8 a 9	De -14 a 15 De -15 a 15 De -18 a 18	De -18 a 17 De -32 a 32 De -9 a 9
Reflex. tomadas	46197	19946	38360	23195
Reflex. únicas	5179 [R _{int} = 0.048]	2037 [R _{int} = 0.118]	8066 [R _{int} = 0.068]	2978 [R _{int} = 0.094]
Reflex. (I>2σ(I))	3238	1367	5612	2338
GOF (F²)	1.001	1.099	1.122	1.070
R1; wR2 (I>2σ(I))	0.038; 0.085	0.057; 0.124	0.046; 0.095	0.045; 0.096
R1; wR2 (todos los datos)	0.082; 0.098	0.107; 0.152	0.087; 0.116	0.068; 0.111
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	1.576; -0.768	1.265; -0.668	2.144; -1.163	2.743; -2.534

Compuesto	32	33	34	35
Fórmula	$C_{34}H_{44}O_4S_6Ni_2K$	$C_{40}H_{52}O_{13}S_8Pd_2K_4$	$C_{24}H_{24}O_{10}S_8Pd_2K_2$	$C_{16}H_{16}O_{4.5}S_4PtK_{1.5}$
Peso molecular	865.57	1366.49	1019.91	662.27
T (K)	200(2)	200(2)	200(0)	200(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P 2_1/c$	$P 2aa$	$P 2_1/c$
a (Å)	11.8592(9)	14.450(4)	8.1121(9)	14.4013(4)
b (Å)	12.8993(12)	23.698(5)	21.0123(5)	23.7193(5)
c (Å)	14.4758(7)	7.857(2)	23.590(5)	7.8356(2)
α (°)	105.182(5)	90	90	90
β (°)	107.403(5)	99.454(1)	90	99.5350(10)
γ (°)	105.346(7)	90	90	90
V (Å³); Z	1892.6(3); 2	2654.12(1); 2	4021.0(10); 4	2639.58(11); 4
ρ (gr.cm⁻³)	1.519	1.710	1.685	1.667
μ (mm⁻¹)	1.472	1.363	1.560	5.886
F (000)	902	1384	2024	1274
T. cristal (mm)	0.29x0.27x0.26	0.12x0.11x0.04	0.49x0.18x0.11	0.11x0.09x0.04
Rango de θ	De 3.00 a 20.00	De 1.67 a 25.35	De 3.034 a 27.499	De 3.3070 a 30.5712
Rangos indexados	De -15 a 15 De -16 a 16 De -18 a 18	De -17 a 17 De -26 a 28 De -9 a 9	De -10 a 10 De -26 a 26 De 0 a 30	De -17 a 17 De -28 a 28 De -9 a 9
Reflex. tomadas	40514	43966	15241	44425
Reflex. únicas	8670 [$R_{int} = 0.1111$]	4863 [$R_{int} = 0.0444$]	8394 [$R_{int} = 0.0551$]	4856 [$R_{int} = 0.0431$]
Reflex. ($I > 2\sigma(I)$)	5769	4034	5294	4212
GOF (F^2)	1.127	1.079	1.01	1.089
R1; wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.068; 0.131	0.051; 0.132	0.057; 0.148	0.041; 0.125
R1; wR2 (todos los datos)	0.121; 0.151	0.064; 0.141	0.103; 0.166	0.052; 0.138
$\Delta\rho_{max}$ y $\Delta\rho_{min}$ (e.Å⁻³)	1.23; -0.943	1.443; -1.342	1.29; -0.664	1.948; -1.608

