

Tesi doctoral presentada per En/Na

**David CASANOVA I CASAS**

amb el títol

**"Mesures de forma i simetria en química:  
algorismes i aplicaciones"**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 28 de juny del 2006.

Facultat de Química  
Departament de Química Inorgànica



UNIVERSITAT DE BARCELONA



### 3. ESTEROQUÍMICA DELS POLIEDRES DE SET VÈRTEXS

En aquest capítol s'estudia l'estereoquímica dels complexos de metalls de transició heptacoordinats amb l'ajuda de les mesures contínues de forma (CShM) i de simetria (CSM). Les CSM segueixen la mateixa idea que les CShM, però enlloc de referir-se a les propietats de forma de les estructures, són una mesura de les propietats de simetria (veure capítol 1). Tot i que aquestes mesures es discutiran amb detall al capítol 6, s'ha decidit col·locar aquest capítol (igual que els capítols 4 i 5) aquí ja que aquest es basa, principalment, en les CShM i serveix d'il·lustració del que s'ha descrit en el capítol anterior.

Aquest estudi es farà analitzant la distribució de l'heptacoordinació al llarg de les sèries de metalls de transició d'acord amb els resultats de cerques en bases de dades estructurals que inclouen complexos moleculars organometàl·lics i de tipus Werner, així com metal·loproteïnes i sòlids estesos. Es presenten també els mapes de forma per a l'heptacoordinació i es mostra com aquests ens poden ser d'utilitat per detectar tendències estereoquímiques.

#### 1. Introducció

En els últims anys ha ressorgit l'interès pels compostos amb número de coordinació set, des de la preparació de compostos ferromagnètics emprant heptacianometal·lats,<sup>[1]</sup> fins a estructures de nous complexos heptacoordinats homolèptics,<sup>[2]</sup> com és el cas dels compostos  $[\text{MoMe}_7]$  o  $[\text{ReF}_7]$ , i d'halocarbonil complexos heptacoordinats de Mo i W, que han demostrat la seva versatilitat com a productes de partida per a diferents reaccions sintètiques.<sup>[3]</sup> A més, els complexos heptacoordinats són interessants com a intermedis en reaccions associatives de complexos hexacoordinats i en reaccions dissociatives de complexos octacoordinats.<sup>[4]</sup> Finalment, alguns centres actius de metal·loproteïnes semblen presentar un número de coordinació set, com el centre de Mo en la forma oxidada d'una *dms*o reductasa,<sup>[5]</sup> els àtoms de manganès en la glutamina sintetasa,<sup>[6]</sup> la inositol monofosfatasa<sup>[7]</sup> complexada amb troponina (una proteïna fixadora de calci)<sup>[8]</sup> o en la L-fucosa isomerasa de l'*Escherichia Coli*,<sup>[9]</sup> i els centres de Cd en els dominis citocròmics de la cel·lobiosa oxidasa<sup>[10]</sup> o complexats per hidrolases.<sup>[8, 11]</sup>

L'abundància relativa dels complexos heptacoordinats és, en general, un tema que no està ben estudiat. En molts textos sobre estereoquímica només apareixen uns pocs exemples de compostos heptacoordinats, on s'indica que aquests formen un grup poc representatiu, mentre que a la literatura també apareixen afirmacions com la que diu que la química de coordinació del molibdè està dominada pel número de coordinació set.<sup>[12]</sup> Fent una cerca estructural (veure annex A) s'observa que potser cap dels dos punts de vista és del tot correcte. Els resultats obtinguts en les cerques a la base de dades estructural de Cambridge (CSD),<sup>[13]</sup> indiquen que el total dels complexos de metalls de transició heptacoordinats amb enllaços  $\sigma$  (948 compostos) representa un 1.8% del total d'estructures de la base de dades. La distribució de l'heptacoordinació al llarg de les sèries de transició (figura 3.1) indica que del grup 7 al grup 11 de la taula periòdica l'heptacoordinació sembla més comuna per a la primera sèrie de transició, mentre que per als grups 3 a 6 i el grup del Zn l'heptacoordinació és més comuna per a la segona i tercera sèries. En general, l'heptacoordinació és menys habitual en els últims grups (a excepció del grup del Zn, en què el nombre d'estructures és força significatiu) que en els grups inicials. En aquest sentit, es pot dir que no s'han trobat estructures heptacoordinades per als àtoms de Rh, Ir, Pd o Au. També s'ha vist que el Cr no segueix la tendència general i que, a diferència dels seus companys de grup (Mo i W), apareix en un nombre molt petit d'estructures.

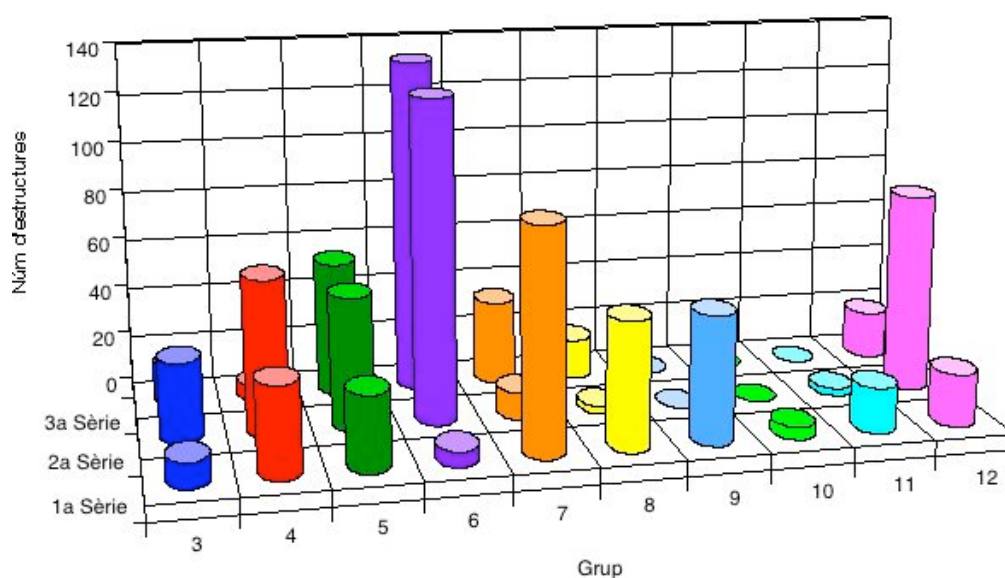
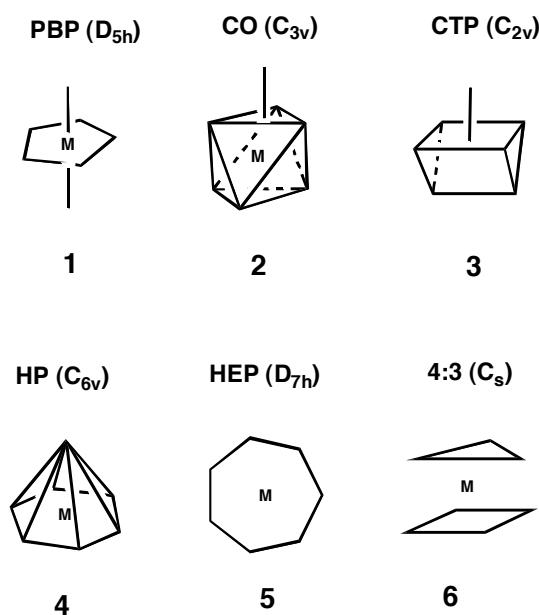


Figura 3.1. Distribució dels complexos heptacoordinats amb lligands de tipus  $\sigma$  per als metalls de transició.

No existeix cap poliedre regular que pugui descriure l'esfera de coordinació d'un metall heptacoordinat. Els poliedres més utilitzats tenen dos, com la bipiràmide pentagonal (**1**), o tres com l'octaedre cofiat (**2**) i el prisma triangular cofiat (**3**) conjunts de vèrtexs diferents, cosa que hauria de permetre una fàcil identificació a partir d'experiments de RMN en solució o per espectroscòpia IR en estat sòlid.<sup>[14]</sup> No obstant, és habitual obtenir espectres en solució corresponents a set lligands equivalents, producte de l'existència de processos fluxionals amb barreres d'energia baixes.<sup>[15]</sup> La cristal·lografia de raigs X pot ser de més ajuda a l'hora de caracteritzar l'estereoquímica de les molècules heptacoordinades, tot i que no és gens fàcil decidir, visualment o a partir de la mesura d'angles i distàncies, quina és la geometria que millor descriu l'estereoquímica d'un complex heptacoordinat. Aquest és un problema habitual en la descripció de les geometries associades a compostos amb nombres de coordinació elevats. En la majoria de casos, la simetria al cristall és inferior a la simetria  $D_{5h}$ ,  $C_{3v}$  i  $C_{2v}$  corresponents a la bipiràmide pentagonal (**1**), a l'octaedre cofiat (**2**) i al prisma triangular cofiat (**3**). A més dels tres poliedres indicats, també es poden tenir en compte altres geometries, com la piràmide hexagonal (**4**), l'heptàgon (**5**) o la geometria anomenada **4:3** (**6**). Per a aquestes figures s'utilitzaran les abreviatures provinents del seu nom en anglès: **PBP** (*pentagonal bipyramid*), **CO** (*capped octahedron*), **CTP** (*capped trigonal prism*), **HP** (*heptagonal pyramid*), **HEP** (*heptagon*) i **4:3** (*4:3 geometry*), respectivament.



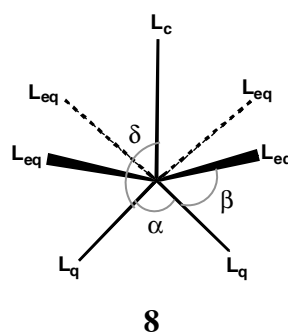
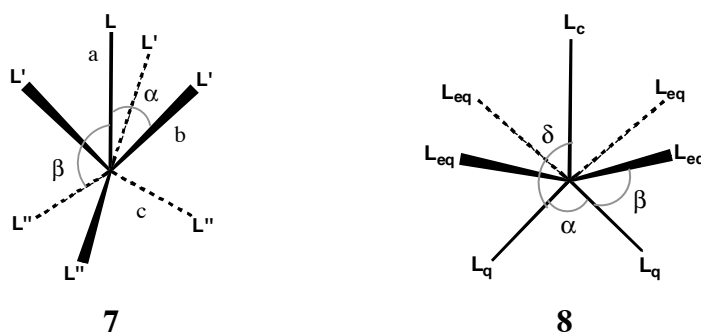
Un estudi teòric de l'estereoquímica dels complexos heptacoordinats basat en el model de càrregues puntuals fet per Kepert,<sup>[16]</sup> mostrà que les diferències entre els tres poliedres característics (**1-3**), tant pel que fa a la geometria com per la seva energia, són petites. Petits desplaçaments angulars dels lligands porten d'una geometria a una altra. Hoffmann i col·laboradors<sup>[17]</sup> realitzaren una anàlisi orbital de l'enllaç i l'estereoquímica en complexos heptacoordinats basat en càlculs extended Hückel. Més recentment, Lin i Bytheway<sup>[18]</sup> han realitzat diferents càlculs Hartree-Fock dels complexos  $d^0$   $[\text{MoF}_7]^-$ ,  $[\text{WF}_7]^-$ ,  $[\text{ReOF}_6]^-$ , i han arribat a la conclusió que per a aquests fluorocompostos, les geometries **CO** i **CTP** tenen pràcticament la mateixa energia i són, aproximadament, entre 1 i 4 kcal/mol més estables que la bipiràmide pentagonal (**PBP**). Per altra banda, per al  $[\text{ReOF}_6]^-$  la geometria **PBP** és unes 28 kcal/mol més estable que les geometries **CO** i **CTP**. Els mateixos autors indiquen que les estructures experimentals de heptafluorocomplexos es poden trobar amb formes properes a qualsevol de les tres geometries indicades (**PBP**, **CO** i **CTP**).

A la bibliografia apareixen diferents estudis sobre l'estereoquímica dels complexos heptacoordinats que usen diferents mètodes per descriure'n la geometria, com ara el procediment de mínims quadrats utilitzat per Drew,<sup>[19,20]</sup> una aproximació semblant proposada més recentment per Maseras i Eisenstein,<sup>[20]</sup> o l'aproximació a l'estudi de la forma dels complexos heptacoordinats duta a terme per Allen i col·laboradors,<sup>[21]</sup> en què s'analitzen els  $n(n-1)/2$  angles d'enllaç del centre  $\text{ML}_n$  comparant-los amb els angles corresponents als diferents poliedres de referència. De tota manera, l'assignació dels poliedres de coordinació per a estructures amb 7 vèrtexs, en la majoria de casos, es realitza d'una manera no sistemàtica.

En comparació als algorismes de mínims quadrats proposats per Drew i per Maseras i Eisenstein, el formalisme de les CShM que aquí s'utilitza té l'avantatge que les mesures resultants estan normalitzades a la mida de l'estructura, cosa que permet comparar dins la mateixa escala la desviació de diferents molècules respecte un poliedre, o la desviació d'una molècula respecte diferents poliedres de referència. Comparant les CShM amb les mesures proposades per Allen i col·laboradors, val a dir que les primeres presenten l'avantatge que no només tenen en compte distorsions angulars, sinó que també es computen les distorsions en les distàncies interatòmiques.

## 2. Poliedres de referència de 7 vèrtexs i mapes de forma

De totes les estructures de referència de 7 vèrtexs considerades, només l'heptàgon regular està totalment determinat per simetria, i les seves mesures de forma o simetria coincideixen. Dit d'una altra manera, la mesura contínua de forma d'una determinada estructura amb set vèrtexs respecte l'heptàgon regular és igual a la mesura contínua de simetria  $D_{7h}$ . Per a la resta de casos hi ha un nombre infinit de possibles formes per a cadascuna de les simetries associades. El que s'ha fet en l'estudi que aquí es presenta és escollir una determinada forma de referència per a cada poliedre a partir de diversos criteris. Així per exemple, per al cas de l'octaedre cofiat, que pertany al grup de simetria  $C_{3v}$ , existeix un conjunt de variables (tres distàncies d'enllaç i 2 angles) independents ( $a, b, c, \alpha$  i  $\beta$  a 7). El criteri seguit per definir el poliedre de referència es basa en escollir l'octaedre cofiat (**CO**) que millor descriu el conjunt d'estructures heptacoordinades properes a aquesta forma. Analitzant les mesures de forma entre diverses estructures, s'obté que petites diferències en les distàncies entre metall i lligand suposen un canvi petit en el valor de la mesura, mentre que les variacions angulars donen a lloc a diferències més importants. D'aquesta manera, un possible criteri d'idealitat és el d'escollir totes les distàncies metall-lligand iguals ( $a = b = c$ ). Aquesta distància se l'anomena *radi de coordinació* al voltant de l'àtom o ió central,<sup>[22]</sup> i els poliedres definits sota aquest criteri s'anomenen, per raons prou òbvies, *poliedres esfèrics*.



Per veure quins són els valors dels angles  $\alpha$  i  $\beta$  que millor s'ajusten a les estructures experimentals s'ha fet una anàlisi del conjunt de compostos heptacoordinats homolèptics. D'aquí s'extreu que l'angle  $\alpha$  pren valors entre  $72$ - $77^\circ$  i que, per tant, és considerablement més gran que l'angle corresponent a l'octaedre ( $54.7^\circ$ ). D'altra banda, els angles  $\beta$  poden ser superiors o inferiors al valor corresponent a l'octaedre ( $125.3^\circ$ ). A partir de càlculs basats en un model de càrregues puntuals,<sup>[23]</sup> s'obté que la mínima repulsió entre lligands es produeix

per a valors dels angles dins els intervals  $73.3 \leq \alpha \leq 75.8^\circ$  i  $128.8 \leq \beta \leq 131.4^\circ$ , mentre que en càlculs d'orbitals moleculars<sup>[17]</sup> els valors òptims trobats són  $70 \leq \alpha \leq 84^\circ$  i  $127 \leq \beta \leq 138^\circ$ . Tenint en compte aquestes consideracions, el criteri d'idealitat per al **CO** que proposa Drew ( $\alpha = 74.1^\circ$ ,  $\beta = 125.5^\circ$ ) sembla una bona elecció. Aquests valors es troben en l'estructura del ió  $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ ,<sup>[19]</sup> que conté simetria  $C_{3v}$ . A partir d'això, s'utilitzarà aquesta estructura com a **CO** convencional, i les mesures contínues de forma respecte a ella s'expressaran com  $S(Q, \text{cCO})$  on  $Q$  representa l'estructura problema de set vèrtexs. Cal tenir clar que és possible que una certa molècula tingui la simetria  $C_{3v}$  (corresponent al **CO**) però amb una forma diferent al **CO** convencional. Això farà que els valors de  $S(Q, \text{cCO})$ , en aquests casos, siguin no nuls. La incertesa associada al fet d'haver escollit aquest **CO** com a referència i no un altre es pot tenir en compte de dues maneres: 1) considerant només com a distorsions significatives aquelles mesures que siguin superiors a les mesures contínues de forma entre els diferents possibles **CO**, i 2) analitzant l'existència d'un eix de simetria  $C_3$  a partir de mesures contínues de simetria  $S(C_3)$ .

A la figura 3.2a es mostra com varia la mesura  $S(\text{CO}, \text{cCO})$  per a diferents desviacions dels angles  $\alpha$  o  $\beta$  respecte els valors convencionals. Es pot veure que, per a variacions angulars de  $\pm 5^\circ$ , la mesura respecte el **cCO** pren valors fins a 0.2. Conseqüentment, es considera que la incertesa en la mesura  $S(Q, \text{cCO})$  associada a l'elecció d'un determinat **CO** com a referència és d'aproximadament 0.2.

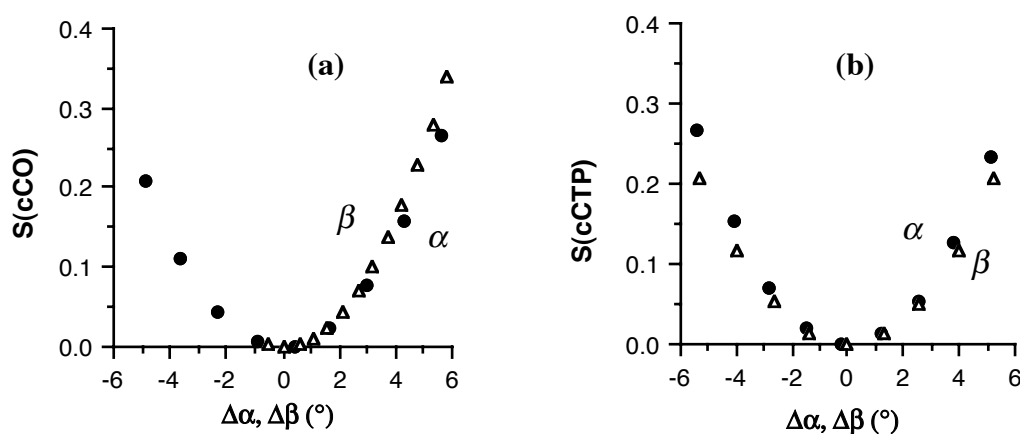


Figura 3.2. Variació de  $S(\text{CO}, \text{cCO})$  i  $S(\text{CTP}, \text{cCTP})$  com a funció de la desviació dels angles  $\alpha$  (circumferències) i  $\beta$  (triangles) descrits a 7 i 8 a partir dels valors corresponents als poliedres de referència.

De la mateixa manera que s'ha procedit en el cas de l'octaedre cofiat (**CO**), s'escull una forma concreta per al prisma triangular cofiat (**CTP**)<sup>[19]</sup>. En aquest cas, però, les distàncies metall-ligand no són totes iguals. Es consideren tres tipus de vèrtexs del poliedre, els quals estaran a distàncies diferents de l'àtom central (veure **8**). Les distàncies del metall als lligands seran 2.0539, 2.1295 i 2.1687Å, que es corresponen als lligands  $L_{eq}$ ,  $L_q$  i  $L_c$  respectivament. Els angles proposats per Drew són  $\alpha = 71.50^\circ$ ,  $\beta = 75.08^\circ$ ,  $\gamma = 118.90^\circ$  i  $\delta = 144.25^\circ$ . Aquesta serà la forma que s'utilitzarà com a prisma triangular cofiat convencional i, igual que per a l'octaedre cofiat, la incertesa deguda a l'elecció de la forma convencional es pot avaluar aproximadament com a 0.2 (figura 3.2b). Els valors escollits estan novament d'acord amb la forma obtinguda a partir del model de la repusió de càrregues puntuals,<sup>[23]</sup> els càlculs realitzats a partir d'orbitals moleculars<sup>[17]</sup> i també amb les estructures experimentals corresponents als complexos homolèptics.

Finalment, per al cas de la bipiràmide pentagonal (**PBP**) l'única elecció que cal fer és la de la relació de distàncies equatorial i axial, ja que la resta de paràmetres estan determinats per la simetria  $D_{5h}$ . Per les mateixes raons d'idealitat que en el cas del **CO**, s'han escollit totes les distàncies metall-ligand iguals per al poliedre de referència. Variant la relació de distàncies axial-equatorial, i calculant la mesura respecte la **PBP** de referència, és possible fer-se una idea de la incertesa en la mesura. En aquest cas, la incertesa deguda a l'elecció d'una **PBP** concreta és d'aproximadament 0.01. Per a la piràmide hexagonal (**HP**) s'agafa com a referència aquella amb totes les distàncies metall-ligand iguals i amb el metall situat al centre de la base hexagonal.

A l'hora de determinar quina és la geometria d'una o més estructures serà molt útil utilitzar els valors de la mesura contínua de forma respecte les diferents estructures de referència indicades. A partir de l'experiència en l'ús de les mesures de forma per a altres nombres de coordinació,<sup>[24, 25]</sup> es pot afirmar que, per a valors de CShM respecte una forma  $A$ ,  $S(Q, A)$ , inferiors a 1.0, la forma de l'estructura problema  $Q$  és molt propera a la del poliedre de referència  $A$ . En molts casos, però, els diferents valors obtinguts per a les estructures de referència no seran prou baixos com per poder assignar de manera unívoca l'estructura problema a una determinada forma de referència. En aquests casos és molt útil l'ús dels mapes de forma entre parelles de poliedres de referència. En el cas de l'heptacoordinació serà



habitual representar els mapes de forma corresponents a les mesures  $S(\text{ML}_7, \text{cCTP})$  i  $S(\text{ML}_7, \text{PBP})$  en funció de  $S(\text{ML}_7, \text{cCO})$ . Aquests dos mapes s'escullen pel fet que la majoria de complexos heptacoordinats apareixen amb formes no massa allunyades d'algun d'aquests tres poliedres de referència.

Els valors relatius de les mesures entre els diferents poliedres de referència donen una idea de la semblança entre formes. Aquests valors (annex, taula B.1) també serviran per indicar, sobre els mapes de forma, en quins punts es troben els poliedres de referència (figura 3.3), cosa que serveix de guia per poder interpretar les diferents zones dels mapes.

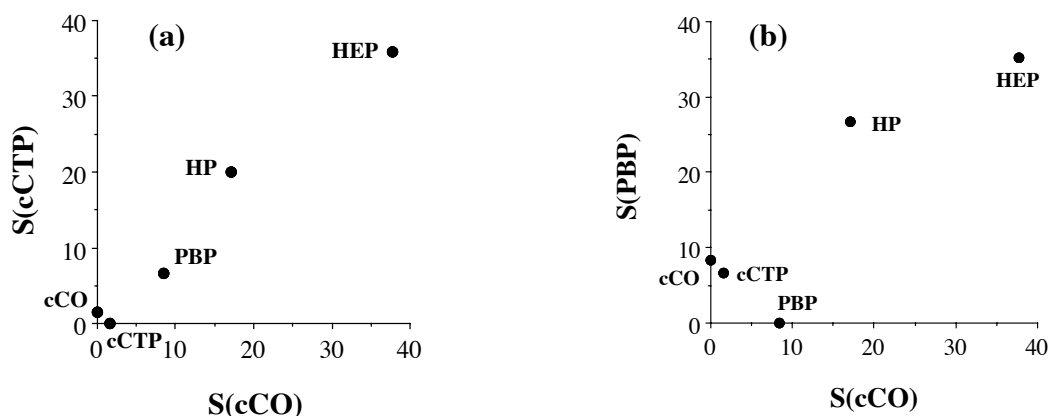


Figura 3.3. Posició dels poliedres de referència (1-5) als mapes  $\text{cCO-cCTP}$  (a) i  $\text{cCO-PBP}$  (b).

Per definició l'octaedre cofiat convencional té  $S(\text{cCO}, \text{cCO}) = 0$ , i per tant es troba sobre l'eix de coordenades corresponent a aquest valor i amb un valor de  $S(\text{cCO}, \text{cCTP}) = 1.53$  al mapa  $\text{cCO/cCTP}$ . Aquest valor relatiu entre les estructures emprades per construir el mapa, en comparació a les mesures relatives entre alguns dels poliedres utilitzats en altres treballs, com per exemple entre l'octaedre i el prisma triangular<sup>[25]</sup> ( $S = 16.74$ ) per complexos hexacoordinats o entre el tetraedre i el pla quadrat<sup>[24]</sup> ( $S = 33.33$ ) per complexos tetracoordinats, és un valor considerablement petit. El  $\text{cCO}$  i el  $\text{cCTP}$  són, per tant, dues estructures molt *properes*, i això farà que la resta d'estructures de referència, al mapa  $\text{cCO/cCTP}$ , es trobin pràcticament alineades sobre la diagonal dels dos eixos. Per altra banda, un fet destacable a partir de les mesures obtingudes (taula B.1 de l'annex i figura 3.3), és que l'heptàgon es troba molt lluny de la resta de formes de referència. Una idea global, que

s'extreu dels mapes de forma, és que la separació entre dos poliedres depèn essencialment del seu caràcter bi o tridimensional. Concretament, tant el **cCO** i com el **cCTP** són dues estructures molt *esfèriques* (en el sentit que els seus vèrtexs estan repartits d'una manera relativament isotròpica en les tres direccions de l'espai) i es troben molt properes entre elles ( $S(\text{cCO}, \text{cCTP}) = 1.53$ ); la **PBP** té una forma lleugerament el·lipsoidal, cosa que fa que ja es trobi una mica més allunyada de les dues primeres ( $S(\text{PBP}, \text{cCO}) = 8.4$  i  $S(\text{PBP}, \text{cCTP}) = 6.6$ ); la **HP** té forma semiesfèrica i això fa que la separació amb les estructures esfèriques sigui més important ( $S(\text{HP}, \text{cCO}) = 17$  i  $S(\text{HP}, \text{cCTP}) = 20$ ); i finalment l'heptàgon (**HEP**), que és bidimensional, és la forma de referència més allunyada de l'esfericitat ( $S(\text{HEP}, \text{cCO}) = 35$  i  $S(\text{HEP}, \text{cCTP}) = 38$ ). Aquest comportament es fa explícit en la representació del mapa de la figura 3.3a. La posterior pèrdua de dimensionalitat a partir de l'heptàgon, com podria ser una estructura lineal i una suposada figura puntual (tots els vèrtexs col·lapsats en un mateix punt), portarien a una separació progressiva de l'esfericitat en la direcció de la diagonal del mapa de forma entre **cCO** i **cCTP**.

El segon mapa que s'utilitza per a l'heptacoordinació (figura 3.3b) representa la mesura  $S(\text{PBP})$  en funció de  $S(\text{cCO})$ . Novament, s'observa com **cCO** i **cCTP** es troben molt properes. Per altra banda, també es pot veure com l'heptàgon (**HEP**) i la piràmide hexagonal (**HP**) es troben relativament separats de la zona entre **cCO** i **PBP**.

Un altre poliedre de set vèrtexs que s'ha considerat en aquest estudi és el prisma triangular cofiat per una de les cares triangulars. La seva posició als dos mapes de la figura 3.3 és propera a la **HP**. Igual com passava en el cas del **CO**, la forma del prisma triangular cofiat per la cara triangular no està unívocament determinada per la simetria  $C_{3v}$  i existeix un grau de llibertat en la seva definició que no queda fixat. La mitjana de les mesures corresponents a aquesta nova geometria respecte els principals poliedres de referència, juntament amb les seves desviacions són:  $S(\text{PBP}) = 23.2 (1.2)$ ,  $S(\text{cCO}) = 17.8 (1.4)$  i  $S(\text{cCTP}) = 18.3 (1.0)$ .

### 3. Anàlisi estructural de les dades experimentals

En aquest apartat es pretén fer una anàlisi estereoquímica de grups de compostos obtinguts experimentalment. D'aquesta manera s'intenta associar l'entorn de coordinació

d'aquests compostos als diferents poliedres de referència. Aquest estudi permet establir quines són les formes més usuals per als complexos heptacoordinats; així mateix s'ha fet una anàlisi per determinar si el tipus de metall heptacoordinat, la seva configuració electrònica o el tipus de lligand, fan que s'afavoreixi alguna de les formes considerades. Es començarà mostrant com l'ús de les CShM permet reconèixer, fàcilment i de forma rigurosa, la forma dels poliedres de coordinació d'alguns complexos. Es farà després un estudi global de tots els compostos heptacoordinats de metalls de transició obtinguts de la CSD (*Cambridge Structural Database*),<sup>[13]</sup> que s'analitzaran després amb més detall classificant-los per famílies segons el tipus de lligands.

### 3.1 Exemple d'assignació estructural

Les mesures contínues de forma (CShM), conjuntament amb la utilització dels mapes de forma, seran de gran utilitat en l'assignació estructural de compostos experimentals. Com a exemple de la utilitat de les CShM en el cas de l'heptacoordinació, es pot considerar l'assignació estructural de tres compostos per als quals, a simple vista, no és senzill associar-los una certa geometria de coordinació. A la figura 3.4 es representen les esferes de coordinació dels tres compostos a les que s'han superposat les arestes corresponents a dues possibles maneres de descriure la seva forma.

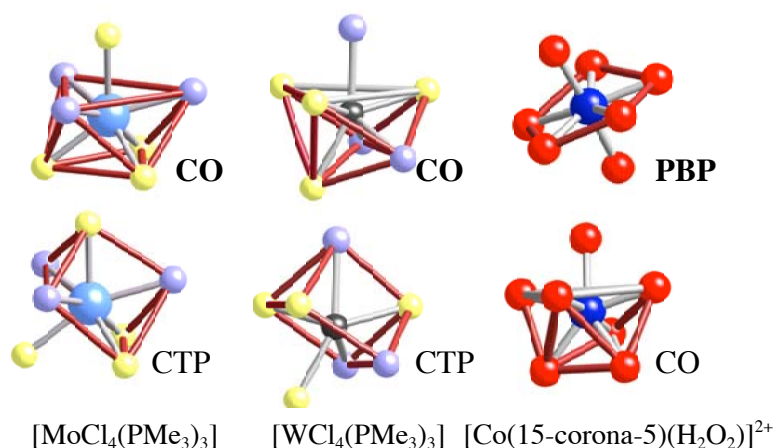


Figura 3.4. Esferes de coordinació per a 3 complexos heptacoordinats als quals s'han superposat dos dels possibles poliedres de referència que se'ls pot associar. Els valors de les corresponents mesures de forma es recullen a la taula 3.1 i a partir d'aquests es marca en negreta la forma assignada.

L'assignació visual de la forma que millor descriu les geometries de coordinació dels tres complexos no és ni molt menys immediata o evident. Aquest és un fet molt habitual per als compostos amb un número de coordinació elevat. En canvi, les CShM dels tres complexos respecte els possibles poliedres de referència per a l'heptacoordinació mostren, d'una manera senzilla, a quin poliedre s'hauria d'associar cadascun d'ells (taula 3.1). La geometria de coordinació per cadascun dels tres complexos heptacoordinats estudiats s'assigna en aquests casos, de manera unívoca, al poliedre per al qual s'obté un valor de CShM inferior (valor en negreta).

Complex	S(PBP)	S(cCO)	S(cCTP)	Poliedre
[MoCl <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	8.91	<b>0.19</b>	1.81	CO
[WCl <sub>4</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	7.39	<b>0.23</b>	0.80	CO
[Co(15-corona-5)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<b>0.65</b>	5.42	3.85	PBP

Taula 3.1. Mesures contínues de forma corresponents a les esferes de coordinació dels tres complexos estudiats respecte a les geometries de referència de la **PBP**, el **CO** i el **CTP**.

Un altre exemple per al qual es fa evident aquesta dificultat en l'assignació de poliedres de set vèrtexs és el corresponent als halocarbonil complexos de wolframi estudiats per Baker.<sup>[3]</sup> Donant un cop d'ull als valors de les CShM (taula 3.2) s'observa que l'assignació feta pels autors no sembla del tot encertada. Per exemple, l'assignació feta per al complex [WI(acac)(CO)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] com a bipiràmide pentagonal no és la millor opció si es tenen en compte les mesures contínues de forma respecte el **cCO** i el **cCTP**.

Complex	Poliedre			Poliedre		
	proposat <sup>[a]</sup>	PBP	CO	CTP	més proper	ref. CSD
[WI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> (CNMe) <sub>2</sub> ]	CO	7.09	<b>2.32</b>	2.88	CO	icbicw
[WI <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> (NCMe)(SbPh <sub>3</sub> )]	CTP	8.44	<b>2.51</b>	3.46	CO	yevfag
[WI(CO) <sub>3</sub> ([9]aneS <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	4:3	6.63	<b>1.90</b>	2.09	CO	tundel
[WI(acac)(CO) <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PBP	4.82	4.44	4.08	cap	poyfis

Taula 3.2. Geometries proposades i mesures de forma calculades respecte els poliedres convencionals per a alguns exemples de complexos heptacoordinats de wolframi. Els valors en negreta indiquen el valor de la mesura més petita. <sup>[a]</sup>Aquestes són les geometries proposades per a l'entorn de coordinació d'aquest complexos de W que apareixen a la bibliografia.<sup>[3]</sup>

### 3.2 Classificació estructural dels complexos de metalls de transició heptacoordinats

En aquest apartat es realitza una anàlisi del conjunt de complexos heptacoordinats obtinguts de la CSD. Per al conjunt d'estructures heptacoordinades s'han calculat les mesures respecte la **PBP**, el **cCO** i el **cCTP (1-3)** i s'ha procurat assignar cada estructura a una d'aquestes tres formes.

A la introducció ja s'ha indicat quina és la distribució de complexos heptacoordinats segons el metall de transició. Aquesta distribució es troba directament relacionada amb la configuració electrònica del metall. En la majoria de complexos el nombre d'electrons *d* va de 0 a 4, essent *d*<sup>4</sup> la configuració electrònica majoritària, cosa que es pot entendre a partir de la regla dels 18 electrons. Només aquells compostos amb, com a mínim, quatre nitrògens o quatre oxígens com a àtoms donadors i un metall de la primera columna de transició (grup 3) o un metall del grup del Zn, tenen 5 o més electrons *d*.

Si es representen les mesures de forma del total de les 948 estructures trobades de complexos heptacoordinats als mapes de forma descrits anteriorment, s'obté una perspectiva general de la distribució de les seves geometries (figura 3.5).

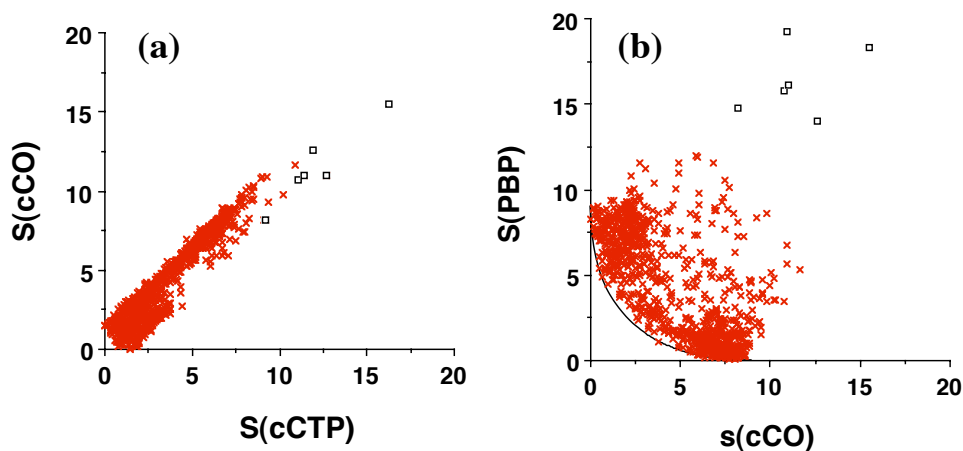


Figura 3.5. Mapes de forma de complexos heptacoordinats amb lligands de tipus  $\sigma$ . Els punts que s'aparten del comportament majoritari (quadrats) estan discutits al text.

Moltes de les estructures es troben properes a la zona corresponent a les formes de referència **PBP**, **CO** i **CTP**, però també hi ha un nombre significatiu d'estructures que es desvien de manera considerable d'aquestes geometries. Si es comparen aquests mapes amb els de la figura 3.3, en els que es representen les formes de referència, es pot veure que no apareixen estructures experimentals amb una forma propera a l'heptàgon i només una estructura apareix relativament propera a la zona de la piràmide hexagonal, corresponent al punt (17, 17) al mapa **cCO/cCTP**. Als mapes apareixen 6 estructures (quadrats) que se separen del comportament general, cosa que es fa evident al mapa **cCTP/PBP** (figura 3.5b). Algunes d'aquestes estructures amb un entorn geomètric que s'aparta del comportament general (figura 3.6) són:

- a) Un dels àtoms de Ti de les dues molècules cristal·logràficament independents en el complex  $[\text{Ti}_2\text{Me}_8]^-$  i que es descriu com a coordinat per tres grups metil i per tres àtoms d'hidrogen d'un altre metil que actua com a pont.<sup>[26]</sup> La millor manera de descriure aquesta estructura és com a bipiràmide triangular amb un grup  $\eta^3$ -metil ocupant una posició axial de coordinació (figura 3.6a).
- b) L'àtom de ferro en el complex  $[\text{FeH}_3(\text{PPh}_2\text{nBu})_3(\text{SnMe}_3)]$  també presenta<sup>[27]</sup> un entorn de coordinació **CO**, tot i que la seva geometria es troba allunyada del **CO** convencional perquè els tres lligands a la cara cofiada són hidrurs (veure taula B.2 de l'annex). El valor elevat de la mesura  $S(\text{cCO})$  es deu a les diferències en les distàncies d'enllaç. Una manera alternativa de descriure l'estructura podria ser com un grup  $\text{FeP}_3\text{Sn}$  tetraèdric, tal com suggereix la seva mesura petita respecte la geometria de tetraedre,  $S(T_d) = 0.85$ , amb tres cares cofiades pels 3 hidrurs (figura 3.6b).
- c) Un cas semblant és el de l'entorn de coordinació de l'àtom de W en  $[\text{WH}_3(\text{N}\{\text{EtNSiMe}_3\}_3)]$ <sup>[28, 29]</sup> (figura 3.6c), en què la geometria de coordinació es troba distorsionada respecte el **cCO** ja que tres dels lligands són hidrurs, si bé en aquest cas els hidrurs ocupen la cara basal (taula B.2 de l'annex).
- d) La geometria aproximada 5:2 podria servir per descriure l'entorn de coordinació de l'àtom d'Ag ( $S(C_5) = 1.84$  per l'àtom de Ag i els 5 lligands basals) en el complex d'un antibiòtic<sup>[29]</sup> (figura 3.6d), i en un complex d'éter corona ( $S(C_5) = 5.16$ )<sup>[30]</sup> que podria

també descriure's com a antiprisma pentagonal amb l'ió Ag entre dos éters corona, un dels quals té tres àtoms d'oxigen a distàncies llargues de la plata.

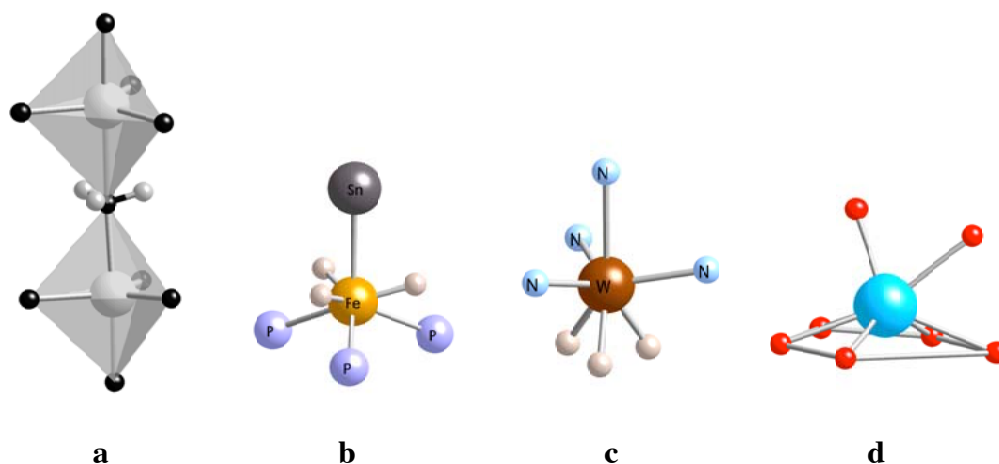


Figura 3.6. Esfera de coordinació dels compostos (a)  $[\text{Ti}_2\text{Me}_8]^-$  considerant el grup metil pont com a monodentat, (b)  $[\text{FeH}_3(\text{PPh}_2\text{nBu})_3(\text{SnMe}_3)]$ , (c)  $[\text{WH}_3(\text{N}\{\text{EtNSiMe}_3\}_3)]$ , (d) antibiòtic A-130A-plata(I).

A partir d'aquest punt s'assigna a cada estructura experimental una certa geometria ideal, per tal d'establir la classificació estructural del conjunt de complexos heptacoordinats. Per fer-ho, es pren com a criteri arbitrari que la mesura de forma respecte el poliedre al qual s'associa l'estructura experimental sigui menor a 1.0. En els casos en què la mesura respecte a dos poliedres de referència sigui baixa, cosa que només podrà succeir quan aquests poliedres siguin **cCO** i **cCTP**, s'assigna l'estructura al poliedre amb un valor de la CShM menor. Amb aquest criteri només una tercera part de les estructures queden identificades amb un dels tres poliedres. Una conclusió interessant és que la bipiràmide pentagonal és significativament més abundant (20% de les estructures) que l'octaedre cofiat i el prisma triangular cofiat (7% cadascun). Si es pren un criteri menys restrictiu,  $S(\text{poliedre}) < 5.0$ , això permet assignar les geometries admetent algun tipus de desviació respecte la idealitat sense que aquesta sigui massa important. D'aquesta manera pràcticament totes les estructures es poden assignar a un dels tres poliedres de referència (taula B.3 de l'annex). L'estructura **PBP** (47%) també és la majoritària en aquesta nova classificació, però els **COs** (21%) i els **CTPs** (24%) combinats presenten pràcticament la mateixa abundància. Hi ha 85 estructures que no han pogut ser assignades a cap d'aquests poliedres. És remarcable dir que després d'una anàlisi semblant per a complexos heptacoordinats de terres rares amb lligands  $\sigma$ , s'ha vist que aquests

segueixen una distribució similar (46, 27 i 26% de **PBP**, **CO** i **CTP** d'un total de 288 estructures experimentals).

Per altra banda, per al conjunt d'estructures estudiades no apareix cap valor de la CShM respecte els tres poliedres convencionals que excedeixi de 20, essent els valors màxims de les CShM de 15.5, 16.2 i 19.3 per **PBP**, **cCO** i **cCTP**, respectivament. Si es comparen aquests valors amb els mapes de forma de la figura 3.3, s'observa que la forma d'heptàgon queda totalment descartada per als complexos heptacoordinats de tipus  $\sigma$ . De la mateixa manera, la forma de piràmide hexagonal només podrà aparèixer amb distorsions molt importants respecte la piràmide ideal.

A partir d'aquí, es fa una anàlisi detallada per a aquelles famílies amb un nombre significatiu de compostos. Els resultats corresponents a l'estudi per famílies de compostos es mostren a la taula B.3 de l'annex.

### 3.3 Complexos hepta(monodentats)

Les dades corresponents a l'estudi detallat dels complexos homolèptics es mostra a la taula B.4 (annex), mentre que els complexos amb diferents tipus de lligands es troben a la taula B.5 (annex). La majoria d'aquests compostos es poden associar unívocament a un determinat poliedre de referència amb un valor de la mesura inferior a 1. Per a aquests compostos, tots amb una configuració electrònica entre  $d^0$  i  $d^4$ , no apareix cap preferència general clara per cap de les tres geometries de referència principals (**PBP**, **CO** o **CTP**). Aquest fet està d'acord amb la semblança entre els diagrames d'orbitals moleculars dels tres poliedres convencionals,<sup>[17]</sup> que mostra l'existència de dos orbitals  $d$  no enllaçants i tres orbitals  $d$  antienllaçants entre el metall i els lligands, cosa que indica que l'heptacoordinació del metall es troba desfavorida per a les configuracions electròniques amb 5 o més electrons  $d$ .

Si s'analitzen els resultats segons la naturalesa dels lligands en els complexos homolèptics, tampoc s'observa cap preferència estructural clara i, fins i tot el mateix anió pot aparèixer amb diferents geometries segons el contraió, com passa per al  $[\text{WF}_7]^-$ . També es poden trobar dues formes diferents per dues molècules cristal·logràficament independents en



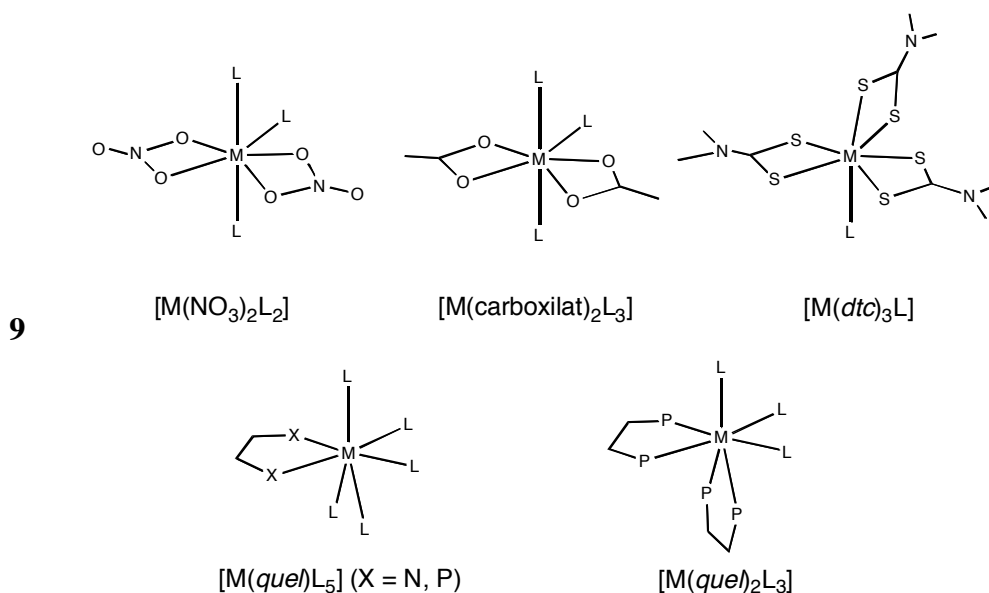
la unitat asimètrica de l'anió  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ . La diversitat estructural no s'ha de prendre com una afirmació massa categòrica, ja que no es poden determinar tendències basades en un nombre bastant limitat de dades estructurals. Un exemple clar d'aquest fet és el del complex  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ , que mentre que a la bibliografia es diu que prefereix l'estructura **PBP**,<sup>[31]</sup> l'estudi amb les CShM indica que majoritàriament pren la forma de **CTP**, i només s'ha trobat un exemple per al qual mostra una geometria **PBP** (taula B.4 de l'annex).

Entre els complexos amb més d'un tipus de lligand monodentat, aquells amb tres o quatre lligands carbonil o fosfina presenten una geometria de **CO** (en la majoria dels casos) o de **CTP**, però no de **PBP**. L'exemple més clar d'estructures **CO-CTP** correspon als complexos tetrahalotrisfosfina ( $0.19 \leq S \leq 0.60$ , respecte **cCO** o **cCTP**). Per altra banda, les famílies de compostos de tetrahidrofurà de fórmula química  $[\text{M}(\text{thf})_4\text{L}_3]$  i  $[\text{M}(\text{thf})_5\text{L}_2]$  prefereixen la geometria de **PBP**. Encara que només s'han trobat cinc estructures d'aquest tipus, amb  $\text{M} = \text{Y}$  o  $\text{La}$ , el mateix comportament sembla aparèixer per als anàlegs de terres rares. També s'han trobat uns pocs exemples de complexos amb 6 lligands monodentats idèntics  $[\text{MXL}_6]$ . Novament, la varietat estructural sembla ser la norma. L'única tendència aparent és que els oxo complexos semblen adoptar, preferentment, una geometria de **PBP**, amb el lligand oxo ocupant una de les posicions axials. Tot i això, aquesta conclusió s'ha de prendre amb molta cura, sobretot tenint en compte que només s'han pogut estudiar 4 estructures d'aquest tipus, de les quals 3 presenten una geometria **PBP**, mentre que l'entorn de coordinació del Nb en el complex  $[\text{NbCl}_3\text{O}(\text{PMe}_3)_3]$ ,<sup>[32]</sup> es troba més proper a la geometria **CO** amb el lligand oxo ocupant la posició de la còfia.

### 3.4 Complexos amb lligands bidentats

S'han identificat cinc famílies de complexos amb lligands bidentats (**9**), amb un nombre important d'estructures amb fórmules generals:  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}_3]$ ,  $[\text{M}(\text{carboxilat})_2\text{L}_3]$ ,  $[\text{M}(\text{dtc})_3\text{L}]$ ,  $[\text{M}(\text{quel})\text{L}_5]$  i  $[\text{M}(\text{quel})_2\text{L}_3]$ , on *dtc* es correspon a ditiocarbamats i *quel* es refereix als lligands bidentats que formen anells quelats de 5 membres, com el *dppe* (1,2-bis(difenilfosfino)età). A partir de les mesures contínues de forma (taula B.3 de l'annex), s'observa com les tres primeres famílies de compostos mostren una clara preferència per la **PBP**. En les dues primeres famílies  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}_3]$  i  $[\text{M}(\text{carboxilat})_2\text{L}_3]$ , els lligands bidentats ocupen posicions

equatorials, mentre que per als complexos amb ditiocarbamat un dels lligands ocupa una posició equatorial i una posició axial, forçant una certa desviació d'un àtom de sofre donador respecte la posició axial *ideal*. L'única excepció a la geometria de bipiràmide es troba a la família dels nitrato complexos, en l'estructura<sup>[33]</sup> de  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3(\text{NCMe})]$ , que és isomorfa (amb les mateixes CShM) respecte les tres geometries de referència.



El criteri de l'angle de mos diu que els lligands bidentats amb un angle de mos petit afavoriran les geometries en què apareguin angles d'enllaç L-M-L petits. Així, s'ha d'esperar que altres lligands amb un angle de mos semblant als anteriors afavoreixin la geometria de **PBP**. Aquest comportament es confirma per al complex amb dos lligands *dppm* (bis(difenilfosfino)metà),  $[\text{MoI}_2(\text{dppm})_2(\text{CO})]$  (angle de mos mitjà de  $72^\circ$ ), en què la mesura respecte la **PBP** és de 1.58. En el mateix sentit, s'ha vist que en els complexos dinuclears amb pont difluoro l'angle imposat al centre  $\text{M}_2\text{F}_2$  sembla afavorir la geometria **PBP**. En canvi, els complexos amb el lligand *dppe* (angle de mos de  $83^\circ$ ) i semblants només mostren una geometria **PBP** per a compostos de La,<sup>[34]</sup> mentre que per a tots els altres metalls presenten geometries **CO**, **CTP** o intermèdies.

### 3.5 Complexos amb lligands multidentats

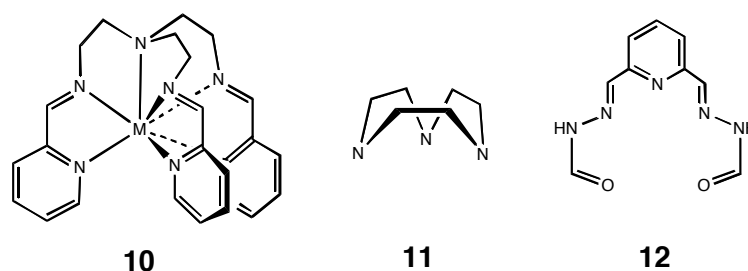
S'han realitzat les mesures de forma d'una varietat de complexos heptacoordinats amb lligands multidentats (taula B.3 de l'annex). Alguns exemples d'aquests compostos es troben

per al Mn, que forma complexos heptacoordinats amb el lligand trípede *pytren* (**10**) i el seu anàleg amb enllaços senzills N-C exocíclics. Aquests dos complexos<sup>[35,36]</sup> tenen una geometria de **CO** ( $S(cCO) = 0.61$  i  $0.91$ , respectivament).

El lligand macrocíclic tridentat triazaciclonoà (*tacn*, **11**) té una estructura relativament rígida, i aparentment té la forma adequada per ocupar la cara no cofiada del **CO**. Les estructures experimentals dels complexos tipus  $[M(tacn)L_4]$  es troben com a estructures **CO**<sup>[37]</sup> o **CTP**<sup>[38]</sup>, i els complexos amb el macrocicle anàleg, de sofre (tritiaciclonoà) presenten esferes de coordinació de **CO**<sup>[39]</sup>.

L'esfera de coordinació d'un dels complexos amb el lligand *tacn*<sup>[40]</sup> sembla ser propera a la geometria de **PBP**, però presenta un lligand peroxo enllaçat de forma  $\eta^2$ . Si es considera que el lligand peroxo ocupa tan sols una de les posicions de coordinació, s'hauria d'esperar una coordinació octaèdrica i la forma aproximada de **PBP** indica que el peroxo és quasi coplanar amb els altres tres lligands *mer*. El lligand tridentat tris(pirazolil)borat, tot i ser més flexible que el *tacn*, es comporta d'una manera semblant, donant lloc a geometries **CO** i **CTP**, però no **PBP**.

Els complexos amb el lligand pentadentat éter [15]corona-5 són, pràcticament tots, **PBP** (taula B.3 de l'annex). L'éter corona ocupa les 5 posicions del pla equatorial de la bipiràmide. L'única excepció és un complex de  $Cd^{41}$  que presenta una estructura quasi isomorfa respecte els tres poliedres de referència. En aquesta estructura, les dues posicions restants de l'esfera de coordinació del ió  $Cd^{2+}$  estan ocupades per dos ions bromur pont, cosa que requereix una disposició *cis* dels dos bromurs. Això fa que el macrocicle es trobi plegat per tal d'ocupar quatre posicions equatorials i una posició axial, fet que força a que dos dels oxígens donadors de les posicions equatorials es trobin fortament desplaçats respecte el pla. S'han trobat uns pocs complexos amb altres lligands macrocíclics amb cinc posicions de coordinació, tots ells amb una geometria **PBP** i amb el lligand pentadentat ocupant les cinc posicions equatorials. Fins i tot complexos amb lligands pentadentats semirígids de cadena oberta, com el que es mostra a **12**, apareixen coordinant a metalls de la primera sèrie de transició amb diferents configuracions electròniques i presenten una geometria **PBP**.



### 3.6 Complexos dinuclears amb pont dihalur

El nombre de compostos heptacoordinats que apareixen com a unitats di- o polinuclears és prou significatiu. S'ha estudiat la família de compostos di- i polinuclears amb dos halurs pont (taula B.3 de l'annex) per tal de veure quina és la influència dels lligands pont. La majoria de complexos de Zr i Hf amb ponts fluoro presenten angles del pont F-M-F bastant petits ( $65.1 \pm 0.3^\circ$  per a 10 estructures) i apareixen com a bipiràmides pentagonals pràcticament perfectes, com caldria esperar a partir del criteri de l'angle de mos discutit anteriorment. Tot i això hi ha algunes excepcions de compostos amb dos lligands bidentats amb un mos petit<sup>[42]</sup> i algun compost polinuclear<sup>[43]</sup> per als quals la **PBP** no és el poliedre que millor descriu la seva geometria, així com un compost de Cd coordinat per un éter corona pentadentat i amb dos ponts halur a les dues posicions de coordinació restants. Una altra estructura amb geometria **PBP** apareix en un compost amb ponts bromo amb un angle de mos de  $90^\circ$ . Mentre que els ponts fluoro ocupen dues posicions equatorials (angle de mos ideal de  $72^\circ$ ), els ponts bromo ocupen una posició equatorial i una axial (angle de mos ideal de  $90^\circ$ ) de la **PBP** (figura 3.7).

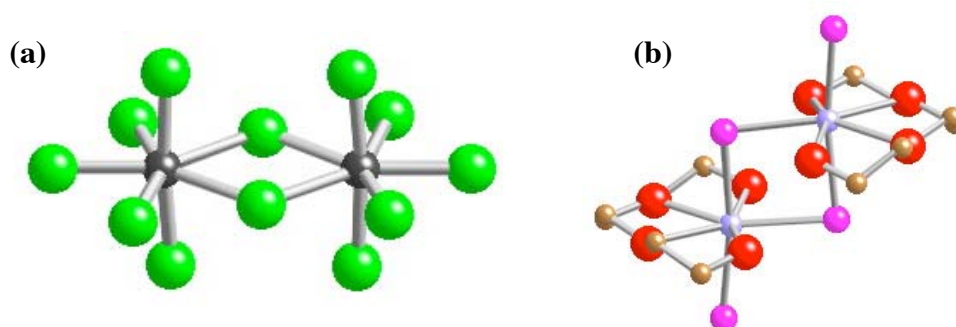


Figura 3.7. (a) Complex dinuclear d'Hf amb ponts fluoro ocupant dues posicions equatorials,  $[\text{Hf}_2(\mu_2\text{-F})_2\text{F}_{12}]^{4-}$ .<sup>[44]</sup> (b) Complex dinuclear de Cd amb ponts bromo ocupant una posició equatorial i una axial,  $[\text{Cd}_2(\text{teg})_2(\mu_2\text{-Br})_2]$  on *teg* = trietilenglicol.<sup>[45]</sup>

### 3.7 Geometria de coordinació 4:3

La geometria **4:3** (6) ha estat proposada per descriure les esferes de coordinació dels metalls en la forma monoclínic del  $\text{ZrO}_2$ ,<sup>[35]</sup> i també per al complex catiònic<sup>[3]</sup>  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{ttcn})]^+$ , on *ttcn* es correspon al lligand tritriaciclonoà. Les mesures de forma indiquen (taula B.3 de l'annex) que per al primer la geometria de **CO** és la que millor descriu la seva forma, tot i que el valor obtingut respecte la geometria **CTP** no és massa diferent. Per al complex  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{ttcn})]^+$ , les mesures de forma indiquen que el poliedre de coordinació del W es troba entre el **cCO** i el **cCTP**, igual que en molts complexos homolèptics vistos anteriorment. Analitzant les mesures de forma de complexos amb tres lligands en disposició triangular i quatre lligands formant un quadrat amb el metall al mig dels dos plans (compostos que es poden associar de forma clara a la geometria **4:3**), es pot determinar quins són els valors corresponents a aquesta geometria. Aquest és el cas dels complexos de butadiè, de fórmula general  $[\text{M}(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)\text{L}_3]$ . Aquestes estructures apareixen al mapa de forma **cCO/cCTP** (figura 3.8) formant dos conjunts de punts que es corresponen a les subfamílies amb  $\text{L} = \text{CO}$  i  $\text{L} = \text{Cl}$ .

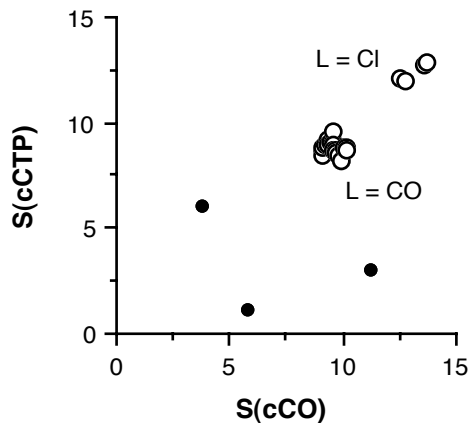


Figura 3.8. Complexos  $[\text{M}(\eta^4\text{-C}_4\text{R}_4)\text{L}_3]$  al mapa de forma **cCO/cCTP** (cercles blancs). La forma monoclínic de  $\text{ZrO}_2$  i  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{ttcn})]^+$ , que prèviament s'havien assignat a la geometria **4:3**, es mostren per comparació (cercles negres).

El compost  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{ttcn})]^+$ , que havia estat assignat a la geometria **4:3**, apareix a una zona del mapa **cCO/cCTP** ben diferent a la dels complexos de ciclobutadiè (figura 3.8). L'assignació d'aquesta estructura a la geometria **4:3**, probablement es deu al fet que la forma del lligand macrocíclic tridentat suggereix aquesta descripció. Però la cara basal, suposadament formada pels quatre lligands monodentats, està fortament distorsionada

respecte un quadrat (per exemple, l'angle C-I-C és de  $62.5^\circ$  i la mesura de simetria  $S(C_4)$  per als 4 lligands monodentats és de 3.98). De la mateixa manera, el grup  $ZrO_7$  en la forma monoclínic del  $ZrO_2$  s'aparta de la regió corresponent a la geometria **4:3**.

### 3.8 Piràmides hexagonals

Del conjunt d'estructures recuperades de la CSD, se n'ha obtingut una, corresponent a un compost de plata<sup>[46]</sup> amb dos fragments cristal·logràficament independents, que donen valors de CShM respecte els tres poliedres de referència molt elevats (amb  $S(PBP) = 23.23$ ,  $S(cCO) = 18.19$  i  $S(cCTP) = 20.62$  per un dels fragments i amb valors semblants per l'altre). L'esfera de coordinació del ió plata per aquests dos fragments s'aproxima a la geometria de piràmide hexagonal, cosa que queda reflectida en els valors petits de  $S(C_6)$  (1.43 i 1.10) i també en els valors corresponents a les mesures de forma amb la **HP** com a referència ( $S(HP) = 1.57$  i 1.22). La geometria de piràmide hexagonal no s'ha identificat en cap dels altres compostos heptacoordinats de metalls de transició estudiats. Per tal de facilitar la identificació de noves estructures de piràmide hexagonal de metalls de transició en el futur s'ha estudiat una bona varietat de piràmides hexagonals caracteritzades estructuralment. Aquestes es troben entre els complexos [18]corona-6 de metalls alcalins. Entre aquests, s'han representat en un mapa de forma **cCTO/cCTP** (figura 3.9) aquells que presenten aproximadament un eix de simetria  $C_6$  (en aquest cas s'han considerat les estructures amb  $S(C_6) < 3.6$ ). Comparant aquelles estructures amb la piràmide hexagonal de referència, s'obté una bona correlació lineal entre les mesures de forma  $-S(HP)-$  i de simetria  $-S(C_6)-$ , que s'ajusten a l'expressió  $S(HP) = 0.05 + 1.41 S(C_6)$  ( $r^2 = 0.892$  per un conjunt de 33 estructures). Per altra banda, no s'ha trobat cap relació entre  $S(C_6)$  i la mesura respecte les altres formes (**PBP**, **cCO** i **cCTP**).

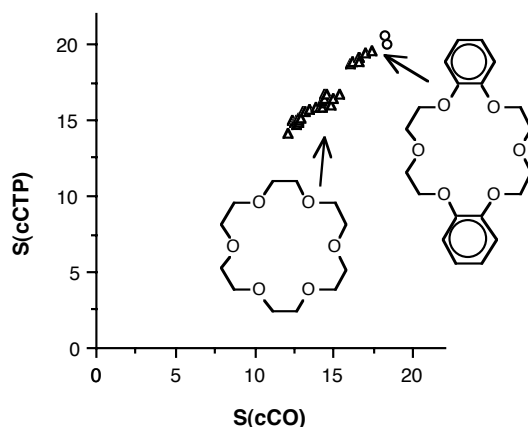


Figura 3.9. Mapa de forma **cCO/cCTP** dels complexos heptacoordinats de tipus [18]corona-6 dels ions metàl·lics alcalins (triangles), i complexos relacionats de  $\text{Ag}^{461}$  (cercles).

Les estructures dels complexos de metalls alcalins formen dos conjunts diferenciats al mapa **cCO/cCTP** (figura 3.9). El grup d'estructures amb mesures de forma més grans es correspon als compostos amb dos anells benzoics en l'éter corona i tots ells apareixen propers a la piràmide hexagonal (amb valors de  $S(\text{HP})$  inferiors a 1.3). Per altra banda, complexos amb lligands no substituïts apareixen lleugerament més propers al **cCO** i al **cCTP**, però les seves mesures de piràmide hexagonal són més variables (entre 0.5 i 6.3). També s'ha trobat un compost amb només un grup benzoic, el qual apareix al mapa de forma entre les estructures amb lligands no substituïts.

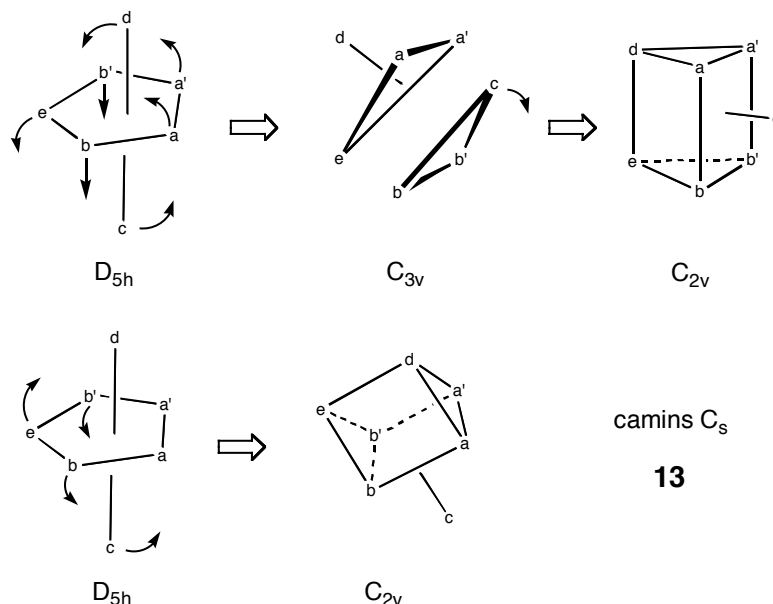
### 3.9 Metal·lobiomolècules

S'han calculat les CShM corresponents a les metal·lobiomolècules amb centres de metalls de transició heptacoordinats recuperats de la MDB.<sup>[47]</sup> El conjunt de mesures es mostra a la taula B.6 de l'annex. No s'ha observat cap estructura propera als poliedres **cCO** i **cCTP**, mentre que algunes d'elles sí que es troben properes a la **PBP**. De fet, la majoria d'estructures es poden considerar al llarg del camí de **CO** a **PBP** o del camí de **CTP** a **PBP**.

## 4. Camins d'interconversió

Els camins de mínima distorsió per la interconversió entre les geometries de **PBP**, **CO** i **CTP** corresponen al grup de simetria  $C_s$ , un subgrup comú a cada parella de simetries ideals

( $D_{5h}$ ,  $C_{3v}$  i  $C_{2v}$ ). D'aquesta manera només es conserva un pla de simetria al llarg d'aquests camins, que en la representació esquemàtica **13** es correspon al pla format pels lligands  $c$ ,  $d$  i  $e$ .



Aquests camins són un bon exemple per a la realització d'una anàlisi en termes de les mesures contínues de simetria (CSM, veure capítol 6). Com a exemple, en la distorsió de la geometria de **CO** fins a la geometria de **CTP** s'hauria de poder apreciar com l'eix de rotació  $C_3$  desapareix gradualment, alhora que la rotació  $C_2$  esdevé una operació de simetria i el pla de reflexió  $\sigma_v$  (pla  $cde$ ) es manté.

A la figura 3.10 es mostra un conjunt de mesures de simetria d'aquelles estructures que es troben properes al camí d'interconversió **cCO-cCTP**. Algunes de les tendències interessants que s'observen són:

- Les estructures amb valors de  $S(cCO)$  més petits que 0.4 contenen, de manera quasi perfecta, simetria  $C_3$ , cosa que es comprova pels valors de  $S(C_3)$  inferiors a 0.1 d'aquestes estructures.
- La quantitat de simetria  $C_3$  i la proximitat al **cCO** mostren aproximadament una correlació lineal.
- Hi ha una pèrdua gradual de simetria  $C_3$  al passar del **cCO** al **cCTP**.



- d) La simetria  $C_2$  augmenta (i  $S(C_2)$  disminueix) al llarg del camí **cCO-cCTP**, esdevenint simetria  $C_2$  perfecta pel **cCTP**, mostrant una correlació lineal amb  $S(\text{cCTP})$ .

Finalment, s'ha de fer notar que totes les estructures seleccionades retenen, de manera aproximada, un pla de simetria, cosa que queda indicada pel fet que les mesures de reflexió són sempre menors a 0.18. Les observacions fetes en la definició del **CO** convencional, en què es deia que l'elecció d'un dels possibles poliedres de referència induïa una incertesa en el valor de  $S(\text{cCO})$  aproximadament de 0.2 unitats, es confirma, ja que els valors més petits de  $S(\text{cCO})$  són entre 0.1 i 0.2 unitats més grans que els corresponents valors de  $S(C_3)$  (figura 3.9).

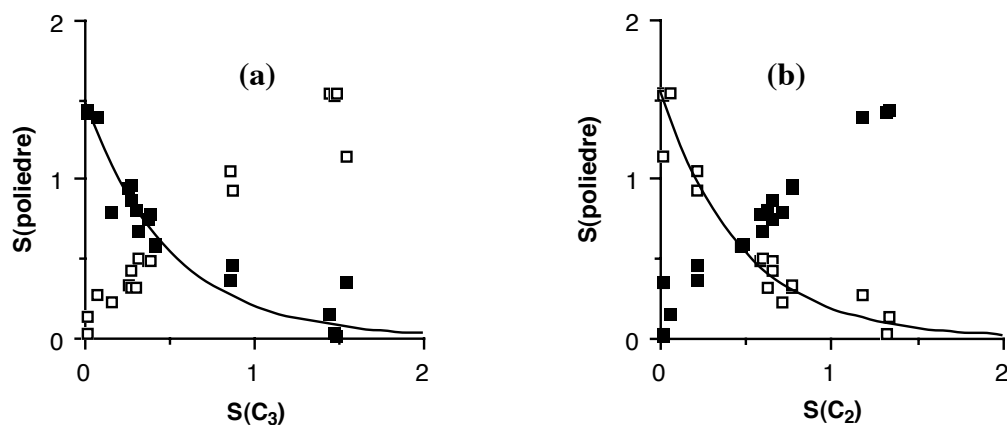


Figura 3.10. Evolució de les mesures de forma respecte el **cCO** (quadrats buits) i respecte el **cCTP** (quadrats plens) com a funció de les mesures de simetria rotacionals (a)  $S(C_2)$  i (b)  $S(C_3)$  per a un conjunt d'estructures que representen el camí d'interconversió de mínima distorsió entre les geometries **cCO** i **cCTP**.

Igualment com s'ha fet per al camí **cCO-cCTP**, es defineix el camí entre les estructures **cCO** i **PBP**. Novament s'obtenen bones correlacions entre les mesures de simetria associades als grups puntuals  $C_{3v}$  i  $C_{5v}$  dels dos extrems del camí d'interconversió. Com a exemples, les correlacions entre  $S(\text{PBP})$ ,  $S(C_3)$  i  $S(C_5)$  es mostren a la figura 3.11. Igual que en el cas anterior, es conserva un pla de simetria al llarg de la interconversió **cCO-PBP**, tal com indiquen les mesures de reflexió sempre inferiors a 0.31. Per al camí **cCTP-PBP** es pot fer una anàlisi semblant.

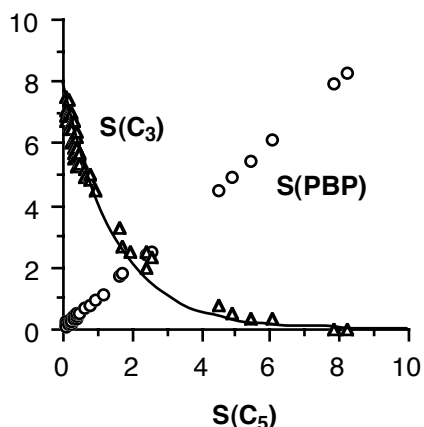


Figura 3.11. Dependència en  $S(C_5)$  de  $S(PBP)$  (cercles) i  $S(C_3)$  (triangles) per complexos al llarg del camí d'interconversió **cCO-cCTP**.

## 5. Conclusions

S'han escollit poliedres de referència convencionals per a l'estudi dels compostos heptacoordinats de metalls de transició: bipiràmide pentagonal **PBP**, octaedre cofiat convencional **cCO** i prisma triangular cofiat convencional **cCTP**. Amb l'ajuda dels mapes de forma construïts a partir dels poliedres de referència, s'ha estudiat la distribució estructural d'aquest conjunt de compostos. La majoria de complexos heptacoordinats corresponen a metalls amb configuracions electròniques de  $d^0$  a  $d^4$ , i les úniques excepcions són els complexos amb àtoms donadors d'O o N per a la primera sèrie dels metalls de transició o per al grup del Zn.

S'han calculat les CShM respecte els tres poliedres de referència convencionals d'uns 950 compostos de metalls de transició heptacoordinats, dels quals aproximadament una tercera part s'han pogut associar, de forma inequívoca, a un dels poliedres de referència. L'estructura **PBP** ha resultat ésser la més comuna d'elles. Una manera per poder descriure la resta d'estructures que no s'han pogut assignar a un dels poliedres de referència és amb els camins de mínima distorsió entre dos dels poliedres. En compostos de metalls de transició no s'han trobat estructures amb una geometria heptagonal, i només un dels compostos presenta un entorn de coordinació de piràmide hexagonal, però s'ha vist que les piràmides hexagonals presents en els complexos de metalls alcalins es poden identificar de manera senzilla a partir de les seves mesures  $S(cCO)$  i  $S(cCTP)$ . També s'ha pogut fer una bona descripció de la

geometria **4:3**, i s'ha vist que alguns dels compostos per als quals s'havia proposat aquesta geometria queden millor descrits a partir dels poliedres convencionals.

De l'anàlisi feta per a famílies de compostos se'n deriva que:

- (i) No hi ha una preferència estructural clara per als complexos homolèptics amb lligands monodentats segons la seva configuració electrònica o el tipus de lligand.
- (ii) Per als complexos no homolèptics amb lligands monodentats s'ha observat algunes preferències estructurals per famílies: a) els complexos  $[M(PR_3)_3X_4]$  es troben com a **CO**, **CTP** o estructures intermèdies, però no com a **PBP**; b) els compostos  $[M(thf)_5L_2]$  ( $M = Y, La$ ) mostren una preferència per la **PBP**; c) els oxo complexos de composició  $[MOL_6]$  presenten una geometria de **PBP** amb el lligand oxo en una posició axial; d) els 13 complexos  $[M(CO)_4X_3]$  analitzats presenten una geometria **CO**.
- (iii) La presència d'un o dos lligands bidentats amb angles de mos petits (ditiocarbamats, carboxilats, nitrats) afavoreixen l'estructura de **PBP**, amb els lligands bidentats ocupant les posicions equatorials. S'han discutit també les excepcions a aquest comportament corresponents a complexos polinuclears.
- (iv) Entre els complexos amb lligands multidentats, el lligand tríode *pytren* sembla afavorir la geometria **CO**, mentre que d'altres lligands tridentats (com el triazaciclononà i el tris(pirazolil)borat mostren una diversitat de poliedres de coordinació. Els éter corona pentadentats, com el [15]corona-5, afavoreixen clarament la geometria **PBP**. Per altra banda, el lligand hexadentat [18]corona-6 i els éters corona relacionats afavoreixen la geometria de piràmide hexagonal per als ions dels metalls alcalins, així com per a l'únic complex obtingut amb un metall de transició coordinat a aquest tipus de lligand.
- (v) Els centres de Mn, Cd i Mo heptacoordinats en metal·lobiomolècules es troben als camins entre la **PBP** i el **CO** o el **CTP**. Algunes d'aquestes estructures es troben properes a la forma **PBP**, però cap d'elles s'aproxima molt al **CO** o al **CTP**.

- (vi) L'anàlisi de les estructures moleculars al llarg dels camins d'interconversió **cCO-cCTP**, **cCO-PBP** i **cCTP-PBP** mostren canvis graduals en la simetria rotacional corresponent als grups puntuals  $C_{5v}$ ,  $C_{3v}$  i  $C_{2v}$  dels tres poliedres de referència.

## 6. Annexes

### Annex A. Cerca d'estructures a la CSD (Cambridge Structural Database)

El conjunt d'estructures analitzades s'han obtingut usant la versió 5.23 de la base de dades CSD. S'han recuperat els complexos de metalls dels grups periòdics 3-12 i definits a la CSD com a heptacoordinats, per als quals s'ha fixat una sèrie de restriccions:

- (i) No s'han considerat lligands  $\pi$  enllaçats al metall.
- (ii) No s'han considerat aquelles estructures que presenten desordre o un valor de R superior al 10%.
- (iii) Com a àtoms donadors s'han considerat tots els elements dels grups 14-17 i l'hidrogen.

Sota aquestes condicions s'ha obtingut un total de 948 fragments cristal·logràficament independents.

Annex B. Taules

Taula B.1. Mesures de forma entre els poliedres de referència de set vèrtexs.

	<b>PBP</b>	<b>cCO</b>	<b>cCTP</b>	<b>HP</b>	<b>HEP</b>
<b>PBP</b>	0.000	8.404	6.641	26.688	35.213
<b>cCO</b>		0.000	1.528	17.056	37.774
<b>cCTP</b>			0.000	19.951	35.874
<b>HP</b>				0.000	25.468

Taula B.2. Estructures de **CO** no convencional (per a la definició dels angles vegeu **13**). Es mostren els angles corresponents al **CO** convencional per a la comparació.

M	l·ligand còfia	cara cofiada	cara basal	$\alpha$	$\beta$	S(cCO)	S(C <sub>3</sub> )	refcode
Fe	SnMe <sub>3</sub>	H <sup>-</sup>	PPh <sub>2</sub> <sup>n</sup> Bu	76	115	10.94	0.00	poswoj
W	N(tripod)	N(tripod)	H <sup>-</sup>	78	146	8.21	0.01	zagkey01
Ti	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	90	160	10.73	0.07	kelqoh
cCO				74.1	125.5	0.00	0.00	

Taula B.3. Distribució dels compostos de metalls de transició heptacoordinats classificats segons les seves mesures de forma.<sup>[a]</sup>

Família/subfamília	PBP	CO	CTP	altres	no assignats	total
Total $\sigma$ enll. i metal·loproteïnes	443	195	232	58	20	948
Lligands monodentats	16	43	25	0	5	89
Homolèptics	8	11	15	0	3	37
[M(CO) <sub>4</sub> X <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	0	12	0	0	0	12
[M(CO) <sub>3</sub> L <sub>n</sub> X <sub>4-n</sub> ]	0	16	3	0	0	19
[M(PR <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> X <sub>4</sub> ]	0	3	1	0	2	6
[M(thf) <sub>n</sub> X <sub>7-n</sub> ] <sup>+</sup> (n = 4,5)	5	0	0	0	0	5
[MXL <sub>6</sub> ]	4	1	3	0	0	8
Lligands bidentats	38	19	22	0	4	83
[M(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ]	12	0	0	0	1	13
[M(dtc) <sub>3</sub> L]	15	0	0	0	0	15
[M(carbox) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ]	10	0	0	0	0	10
[M(diphos)L <sub>5</sub> ]	0	14	7	0	1	22
[M(diphos) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> ]	1	5	15	0	2	23
Lligands multidentats	72	8	8	0	3	91
[M( <b>10</b> )L <sub>2</sub> ]	23	0	0	0	0	23
[M(O <sub>5</sub> -corona)L <sub>2</sub> ]	34	0	0	0	1	35
[M(N <sub>5</sub> -macrocycle)L <sub>2</sub> ]	13	0	0	0	0	13
[M(tacn)L <sub>4</sub> ]	1	1	3	0	0	5
[M(tpb)L <sub>4</sub> ]	1	7	5	0	2	15
Metal·lobiomolècules	5	0	3	0	5	13
Ponts dihalur <sup>[b]</sup>	16	6	5	0	3	30
Ciclobutadiè <sup>[b]</sup>	0	0	0	<b>26 4:3</b>	0	26
Corona-O6 alcalins <sup>[b]</sup>	0	0	0	<b>32 HP</b>	0	32

[a] L'assignació a un poliedre es fa per la mesura de forma més petita, sempre que aquesta sigui inferior a 5.0, sinó no s'assigna cap poliedre a l'estructura.

[b] No s'han inclòs al conjunt d'estructures tipus  $\sigma$ .

Taula B.4. Mesures de forma de complexos homolèptics heptacoordinats. Els valors en negreta indiquen quin és el poliedre de referència més proper segons els valors de CShM.

Compost	Poliedre assignat	d <sup>n</sup>	S(PBP)	S(cCO)	S(cCTP)	ref <sup>[a]</sup>
<b>σ-donadors</b>						
[MoMe <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	CO	0	8.75	<b>0.42</b>	1.89	lojdod
[WMe <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	CO	0	8.61	<b>0.36</b>	1.77	retnej
[WMe <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	CO	0	8.67	<b>0.28</b>	1.79	retnin
[RuH <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>	PBP	4	<b>0.98</b>	6.34	5.41	Na <sub>3</sub> [RuH <sub>7</sub> ]
[OsH <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>	PBP	4	<b>0.37</b>	6.94	5.71	Na <sub>3</sub> [OsH <sub>7</sub> ]
<b>π-donadors</b>						
[ScF <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	CTP	0	6.22	2.01	<b>0.58</b>	Sr <sub>2</sub> ScF <sub>7</sub>
[ZrF <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>	CTP	0	4.99	1.74	<b>0.36</b>	dadvin
	CTP	0	4.97	1.66	<b>0.36</b>	enfzrb10
	CTP	0	6.22	1.15	<b>0.35</b>	enfzrb10
	PBP	0	<b>0.25</b>	6.71	5.13	pivvar
	CTP	0	7.04	2.10	<b>0.77</b>	NaBaZrF <sub>7</sub>
[HfF <sub>7</sub> ] <sup>3-</sup>	PBP	0	<b>0.24</b>	7.73	6.16	Ag <sub>3</sub> HfF <sub>7</sub>
	PBP	0	<b>0.09</b>	8.41	6.68	KPdHfF <sub>7</sub>
[NbF <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	CTP	0	6.18	1.19	<b>0.39</b>	K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub>
[TaF <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	CTP	0	6.25	1.19	<b>0.37</b>	K <sub>2</sub> TaF <sub>7</sub>
[MoF <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	CO	0	5.23	<b>0.84</b>	1.13	zobgig
	CO	0	8.26	<b>0.33</b>	1.69	CsMoF <sub>7</sub>
	CO-CTP	0	4.49	<b>0.95</b>	<b>0.89</b>	zobgus
[WF <sub>7</sub> ] <sup>-</sup>	CTP	0	4.02	1.52	<b>1.25</b>	yidbes
	CO	0	8.29	<b>0.36</b>	1.32	CsWF <sub>7</sub>
[ReF <sub>7</sub> ]	PBP	0	<b>1.13</b>	3.78	3.00	ReF <sub>7</sub>
ZrO <sub>7</sub>	CO	0	5.82	<b>1.16</b>	1.34	monocl.-ZrO <sub>2</sub>
		0	11.23	<b>3.07</b>	<b>3.16</b>	ortoròmb.-ZrO <sub>2</sub>
[Sc(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ] <sup>3+</sup>		0	<b>2.08</b>	2.76	<b>2.17</b>	hosfok
<b>π-acceptors</b>						
[V(CN) <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	PB	2	<b>0.14</b>	7.90	6.19	6083
[Mo(CN) <sub>7</sub> ] <sup>4-</sup>	CTP	3	2.39	2.69	<b>1.36</b>	86685



$[\text{La}(\text{NCS})_7]^{4-}$	CTP	0	6.79	1.70	<b>0.42</b>	kerhuk
$[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$	CTP	3	3.90	1.68	<b>0.72</b>	86686
	CTP	3	4.08	1.69	<b>0.76</b>	280015
	CTP	3	5.66	4.05	<b>0.50</b>	bocmel
$[\text{Ta}(\text{CN-Xyl})_7]^+$	CO	4	6.99	<b>0.50</b>	0.66	wodnos
$[\text{Cr}(\text{CNBu})_7]^{2+}$	CO	4	4.93	<b>0.61</b>	1.17	begsov
$[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$	PBP	4	<b>0.22</b>	7.99	6.35	200038
$[\text{Mo}(\text{CNMe})_7]^{2+}$	CO	4	5.43	<b>0.50</b>	0.77	hpmimo
$[\text{Mo}(\text{CNPh})_7]^{2+}$	CO	4	6.08	<b>0.50</b>	0.75	bezfuH
$[\text{Mo}(\text{CNBu})_7]^{2+}$	CTP	4	6.65	1.54	<b>0.01</b>	ibicmo
$[\text{W}(\text{CNBu})_7]^{2+}$	CTP	4	6.69	1.52	<b>0.03</b>	bavxur

[a] Per a les estructures de la CSD s'indiquen els refcodes, mentre que per a les obtingudes de la ICSD s'utilitza el codi numèric.

Taula B.5. Mesures de forma de diferents famílies de complexos heptacoordinats no homolèptics. Els valors en negreta indiquen el poliedre de referència més proper.

Complex		Poliedre	d <sup>n</sup>	S(PBP)	S(cCO)	S(cCTP)	ref [b]
M	X / L [a]						
<b>[M(CO)<sub>4</sub>X<sub>3</sub>]<sup>-</sup></b>							
Mo	I	CO	4	9.92	<b>2.32</b>	3.60	elecav
Mo	I	CO	4	9.87	<b>2.71</b>	3.63	feykoj
Mo	Br	CO	4	8.57	<b>1.47</b>	2.56	jumcav
W	Br	CO	4	8.79	<b>1.42</b>	2.52	dukcu
W	I	CO	4	8.51	<b>2.48</b>	3.35	lepdit
W	I	CO	4	9.80	<b>2.40</b>	3.71	lepdoz
W	Cl	CO	4	8.98	<b>1.71</b>	2.79	nuwsaz
W	I	CO	4	10.07	<b>2.38</b>	3.67	sarnii
W	Cl	CO	4	7.10	<b>1.03</b>	1.80	xuwrem
W	Cl	CO	4	7.95	<b>0.86</b>	1.80	yocsis
W	Cl	CO	4	8.17	<b>0.95</b>	1.98	yocsoy
		CO		7.95	<b>1.02</b>	1.98	
<b>[M(CO)<sub>3</sub>L<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub>]</b>							
Nb		CO	4	8.09	<b>1.92</b>	2.16	sodzug
Ta		CTP	4	6.04	3.29	<b>1.67</b>	cusmim
		CTP		5.68	2.96	<b>1.75</b>	
Ta		CO	4	7.79	<b>1.82</b>	2.03	cuyzeb
Mo		CO	4	8.38	<b>1.35</b>	2.13	tcdepm
W		CTP	4	8.36	2.69	<b>2.03</b>	cipwpb
W		CO	4	9.35	<b>2.53</b>	3.71	gifgad
W		CO	4	8.55	<b>2.59</b>	3.41	givqad
W		CO	4	9.06	<b>2.31</b>	3.29	givqeh
W		CO	4	9.37	<b>2.75</b>	3.58	payyet
W		CO	4	9.05	<b>2.95</b>	3.75	sabcut
W		CO	4	8.78	<b>1.93</b>	2.93	suqmew
W		CO	4	7.66	<b>2.51</b>	2.74	tundip
W		CO	4	7.60	<b>1.87</b>	2.70	yevduy
W		CO	4	8.44	<b>2.51</b>	3.46	yevfag
W		CO	4	9.38	<b>2.38</b>	3.34	yundug

W		CO	4	9.50	<b>2.69</b>	3.69	yuvtoy
W		CO	4	7.90	<b>2.62</b>	3.06	zabnev
W		CO	4	8.68	<b>2.37</b>	3.27	zabniz
<b>[M(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X<sub>4</sub>]</b>							
Nb	Br	CTP	1	5.49	0.92	<b>0.45</b>	devyos
Nb	Cl	CO-CTP	1	7.17	<b>0.60</b>	<b>0.60</b>	gijbuw
Ta	Cl	CO-CTP	1	6.98	<b>0.58</b>	<b>0.58</b>	cukrij
Mo	Cl	CO	2	8.91	<b>0.19</b>	1.81	cmpmoc
Mo	Cl	CO	2	7.89	<b>0.14</b>	1.43	mppcmo10
W	Cl	CO	2	7.39	<b>0.23</b>	0.80	cugsus
<b>[M(thf)<sub>n</sub>X<sub>7-n</sub>]<sup>+</sup> (n = 4, 5)</b>							
Y	Cl, O	PBP	0	<b>0.27</b>	7.65	5.98	kelsup
Y	Cl	PBP	0	<b>0.44</b>	6.30	4.65	pehjan
La	I <sub>2</sub>	PBP	0	<b>1.04</b>	8.68	6.92	riktag
La	Br <sub>3</sub>	PBP	0	<b>1.23</b>	6.07	4.87	rigruu
La	I <sub>3</sub>	PBP	0	<b>1.49</b>	7.89	6.35	ronmem
<b>[MXL<sub>6</sub>]</b>							
	[NbOF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	PBP	0	<b>0.48</b>	6.26	4.83	Na <sub>3</sub> NbOF <sub>6</sub>
	[W(CN) <sub>6</sub> O] <sup>2-</sup>	PBP	0	<b>0.38</b>	7.98	6.31	vecguf10
	[WF <sub>6</sub> (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup>	CO	0	5.78	<b>0.64</b>	1.43	joncaq
	[WF <sub>6</sub> (Fpy)]	CTP	0	6.64	1.89	<b>0.72</b>	lahrob
	[ReOF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	PBP	0	<b>0.23</b>	8.61	6.85	CsReOF <sub>6</sub>
	[V(CN) <sub>6</sub> (NO)] <sup>4+</sup>	PBP	4	<b>0.31</b>	7.87	6.25	1451
	[Mo(CNBu) <sub>6</sub> Br] <sup>+</sup>	CTP	4	6.72	2.51	<b>0.73</b>	tbicmo
	[Mo(CNBu) <sub>6</sub> I] <sup>+</sup>	CTP	4	7.09	3.14	<b>1.25</b>	buicmo

[a] X representa un lligand aniònic i L neutre.

[b] Per a les estructures de la CSD s'indica el refcode i per a les de la ICSD el codi numèric.

Taula B.6. Mesures de forma de l'esfera de coordinació de metalls de transició heptacoordinats en metal·lobiomolècules. Els valors en negreta indiquen quin és el poliedre més proper segons les CShM.

M	PBP	cCO	cCTP	Compost / font	codi PDB
Mo	7.46	8.90	8.14	dmso reductasa / <i>Rhodobacter capsulatus</i>	1dmr
Mo	5.74	5.54	4.62	dmso reductasa oxidada / <i>Rhodobacter capsulatus</i>	1e5v
Mn	<b>3.68</b>	6.97	6.27	Arginasa (hidrolasa) / <i>Rattus norvegicus</i>	1d3v
Mn	5.74	3.52	<b>2.18</b>	Manganès concanavalina A / <i>Canavalia ensiformis</i>	1dq5
Mn	5.38	3.52	<b>1.81</b>	Proteïnes enllaçants de sucre / <i>Canavalia Ensiformis</i>	dq6
Mn	4.42	3.25	<b>2.58</b>	Glutamina sintetasa / <i>Salmonella typhimurium</i>	1f52
Mn	5.49	9.11	8.38	L-Fucosa Isomerasa / <i>Escherichia coli</i>	1fui
Mn	5.58	7.14	6.54	Hidrolasa / <i>Methanococcus jannaschii</i>	1g0i
Mn	<b>3.10</b>	4.64	3.87	Complex de Mn Troponina-C / <i>Gallus gallus</i>	1ney
Cd	<b>1.80</b>	8.93	7.38	Oxidoreductasa / <i>Phanerochaete Chrysosporium</i>	1d7b
Cd	<b>0.66</b>	5.93	4.42	Complex carragenasa / <i>Pseudoalteromonas carrageenovora</i>	1dyp
Cd	6.56	4.78	4.58	Cel·lulasa alcalina / <i>Bacillus sp.</i>	1g0c
Cd	<b>3.59</b>	4.88	4.06	Troponina C (proteïna enllaçant Ca) / <i>Gallus gallus</i>	1nec

## 7. Referències

- [1] O. Khan, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945.
- [2] V. Pfennig, N. Robertson, K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1350; T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockroft, *Science* **1994**, *263*, 1265.
- [3] P. K. Baker, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 125.
- [4] J. R. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reactions Mechanism*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [5] R. C. Bray, B. Adams, A. T. Smith, B. Benett, S. Bailey, *Biochemistry* **2000**, *39*, 11258; A. S. McAlpine, A. G. McEwan, A. L. Shaw, S. Bailey, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 590.
- [6] H. S. Gill, D. Eisenberg, *Biochemistry* **2001**, *40*, 1903.
- [7] K. A. Johnson, L. Chen, H. Yang, M. F. Roberts, B. Stec, *Biochemistry* **2001**, *50*, 618.
- [8] S. T. Rao, K. A. Satyusur, M. L. Greaser, M. Sundaralingam, *Acta Cryst., Sect. D* **1996**, *52*, 916.
- [9] J. E. Seeman, G. E. Schuz, *J. Mol. Biol.* **1997**, *273*, 256.
- [10] B. M. Hallberg, T. Bergfors, K. Backbro, G. Pettersson, G. Henriksson, C. Divne, *Structure Fold. Des.* **2000**, *8*, 79.
- [11] G. Michel, L. Chantalat, E. Duee, T. Barbeyron, B. Henrissat, B. Kloareg, O. Dideberg, *Structure* **2001**, *9*, 513; T. Shirai, H. Ishida, Y. Noda, T. Yamane, K. Ozaki, Y. Hakamada, S. Ito, *J. Mol. Biol.* **2001**, *310*, 1079.
- [12] M. Melnik, P. Sharrock, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 49.
- [13] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* **1993**, *8*, 31.
- [14] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, J. Wiley, New York, **1997**.
- [15] S. Giese, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 473; S. Giese, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 461.
- [16] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin, **1982**.
- [17] R. Hoffman, B.F. Beier, E.L. Muetterties, A. R. Rossi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 511.
- [18] I. B. Z. Lin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 594.
- [19] M. G. B. Drew, *Progr. Inorg. Chem.* **1977**, *23*, 67.
- [20] F. Maseras, O. Eisenstein, *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 961.
- [21] J. W. Yao, R. C. B. Copley, J. A. K. Howard, F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Cryst.* **2001**, *B57*, 251.
- [22] S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3288.
- [23] H. B. Thompson, L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 488.
- [24] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 190.
- [25] S. Alvarez, Avnir D., M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996.
- [26] S. Kleinhenz, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3573.
- [27] S. Gilbert, M. Knorr, S. Mock, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 241.
- [28] D. A. Dobbs, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 171.
- [29] R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609.
- [30] P. D. Prince, J. W. Steed, *Supramol. Chem.* **1998**, *10*, 155.

- [31] B. Douglas, D.H. McDaniel, J. J. Alexander, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, New York, **1983**; M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3642; M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3535.
- [32] V. C. Gibson, T. P. Kee, R. M. Sorrell, A. P. Bashall, M. McPartlin, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2221.
- [33] J. O. Albright, J. C. Clardy, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1977.
- [34] D.R. Cary, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2520; D. R. Cary, G. E. Ball, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3492.
- [35] A. Deroche, I. Morgensten-Badarau, M. Cesario, J. Ghilhem, B. Keita, L. Nadjo, C. Houee-Levin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4567.
- [36] M. Quian, S.-H. Gou, L. He, Y.-M. Zhou, C.-Y. Duan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 742.
- [37] J. E. Ellis, A. J. DiMaio, A. L. Rheingold, B. S. Haggery, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10676.
- [38] P. Chudhuri, K. Wiegardt, Y.-H. Tsai, C. Kruger, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 427; T. Weyhermuller, K. Wiegardt, P. Chaudhuri, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3805.
- [39] P. K. Baker, S. J. Coles, M. C. Durrant, S. D. Harris, D. L. Hubhes, M. B. Hursthouse, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4003; R. Hart, W. Levason, B. Patel, G. Reid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3153.
- [40] P. Jeske, G. Haselhorst, T. Weyhermuller, K. Wiegardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2462.
- [41] R. D. Rogers, A. H. Bond, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 105.
- [42] M. Polamo, M. Leskela, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4345.
- [43] V. V. Tkachev, R. L. Davidovich, L. O. Atovmyan, *Koord. Khim* **1993**, *19*, 292; B. C. U. Nair, J. E. Sheats, R. Ponteciello, D. Van Engen, V. Petrouleas, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1582; A. V. Gerasimenko, I. P. Kondryatuk, R. L. Davidovich, M. A. Medkov, B. V. Bukvetskii, *Koord. Khim* **1986**, *12*, 710.
- [44] V. V. Tkachev, L. O. Atovmyan, V. B. Logvinova, R. L. Davidovich, *Koord. Khim.(Russ.)(Coord. Chem.)* **1996**, *22*, 727.
- [45] R. D. Rogers, A. H. Bond, S. Aguinaga, A. Reyes, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 225.
- [46] L. Zuocai, S. Meicheng, *Beijing Dax. Xue. Zir. Kex (Acta Sci. Nat. Univ. Pek.)* **1987**, *17*.
- [47] J. M. Castagnetto, S. W. Hennessy, V. A. roberts, E. D. Getzoff, J. A. Tainer, M. E. Pique, *Nucleic Acid Res.* **2002**, *30*.