

Oligómeros metálicos lineales

Cristina Tejel

Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
CSIC-Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias, 50009-Zaragoza

Premio a la Investigación de la Academia 2005. Sección de Químicas

Resumen.- En el presente artículo se ofrece una visión del estado del arte en la síntesis de compuestos que contienen cadenas lineales de átomos de metales de transición discretas (oligómeros metálicos) y se revisan los escasos compuestos con cadenas infinitas unidimensionales de rodio e iridio. Dentro de los oligómeros metálicos se encuentran dos tipos de compuestos. En uno de ellos, la estructura metálica está soportada por ligandos puente que envuelven y alojan a los metales. En el otro, los metales están unidos por un enlace metal-metal policéntrico, deslocalizado a lo largo de la cadena y no soportado por ligandos puente. La visión se enmarca en un panorama más general de búsqueda de sistemas con propiedades físicas anisotrópicas y de miniaturización de conductores eléctricos de posible utilidad como componentes electrónicos.

1 Introducción

Los materiales mono-dimensionales y “pseudo” mono-dimensionales han fascinado durante años a físicos y químicos tanto por sus curiosas propiedades como por sus posibles aplicaciones, en particular, en la industria electrónica. El estudio de estos materiales tiene, además, la ventaja de ser más fáciles de tratar mediante modelos teóricos que los sistemas bi- o tri-dimensionales.

La característica estructural fundamental de los sistemas mono-dimensionales consiste en un apilamiento de moléculas o motivos a lo largo de una dirección privilegiada, que conlleva una conductividad eléctrica notablemente anisotrópica y máxima en la dirección del apilamiento. Sin embargo, estos compuestos presentan una

inestabilidad intrínseca debido a su carácter monodimensional, y sufren, a una temperatura más o menos baja, una distorsión estructural periódica que se traduce en una transición hacia un estado semiconductor o aislante descrito por Peierls.[1]

Mediante el dopado de algunos sistemas que han sufrido dicha transición pueden crearse estados solitónicos capaces de interactuar entre sí dando lugar a estados superconductores. Por otra parte, si dicha inestabilidad de tipo estructural puede evitarse, el sistema puede llegar también a ser superconductor, si bien por otros mecanismos (BSC).[2]

Durante el periodo 1960-80 tuvo lugar una explosión en este campo con la aparición de numerosos trabajos en la literatura. Físicos y químicos reconocieron que tanto las cadenas de valencia mixta orgánicas como inorgánicas, mostraban propiedades eléctricas poco usuales y, de hecho, el término “molecular metal wires” (cables metálicos moleculares) ha llegado a ser de uso común en las últimas décadas. La principal meta en éste área ha sido preparar “metales sintéticos”, sin descartar la posibilidad de estabilizar el estado superconductor en materiales de baja dimensionalidad. Este interés fue alimentado a lo largo de los años por la teoría de superconductividad propuesta por W.A. Little en 1964,[3] y por el trabajo sobre fluctuaciones superconductoras en el compuesto, que actúa como un metal monodimensional, (TTF)(TCNQ) (TTF = tetratiafulvaleno, TCNQ = tetracianoquinolidato) descrito en 1973[4] por Heeger y colaboradores. La teoría de Little, que está basada en un mecanismo de acoplamiento electrón-polarización (excitón), predice que se pueden conseguir materiales superconductores con un valor de la temperatura crítica próxima a la temperatura ambiente en sistemas monodimensionales formados por un esqueleto conductor y cadenas laterales activas fotoquímicamente. Sin embargo, la teoría aún no ha sido demostrada debido a la ausencia de un sistema químico adecuado[5] y gradualmente ha ido cayendo en la oscuridad.

La contribución de la Química de la Coordinación en esta época encuentra su principal exponente en las denominadas sales de Krogmann.[6]

Su estructura se caracteriza por columnas de aniones tetracianoplatinato (figura 1) donde la configuración plano-cuadrada del átomo de platino unida a la pequeña demanda estérica de los ligandos cianuro permite la interacción de los centros metálicos

a través de los orbitales d_{z^2} y p_z en la dirección perpendicular al plano formado por los ligandos cianuro.

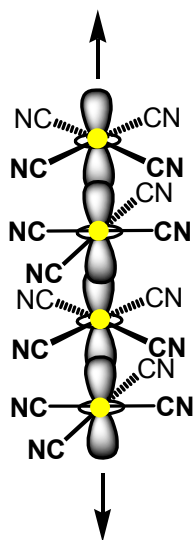


Figura 1. Pt (●).

Las distancias Pt-Pt en este tipo de compuestos es del orden de 2.88 Å, ligeramente más larga que la distancia Pt-Pt en platino metal (2.77 Å). La sugerencia de que este tipo de compuestos podría presentar nuevas propiedades eléctricas basadas en su estructura y quizás, a su brillo metálico, fue confirmada por Zeller.^[7] La conductividad eléctrica a lo largo de la cadena es del orden de 300 S cm⁻¹, altamente anisotrópica (en la dirección perpendicular a la cadena la conductividad eléctrica es 10⁵ veces menor que en la dirección de la cadena), y su dependencia con la temperatura es consistente con una estructura de bandas metálica.

En estos compuestos, de formulación general $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3} \cdot (H_2O)_n$ ($X = Cl, Br$) el comportamiento metálico es consecuencia de la deslocalización electrónica sobre los orbitales $5d_{z^2}$ solapados de los átomos de platino y por la formación de una banda de valencia parcialmente llena inducida por la oxidación parcial de los centros metálicos. Estos materiales representan los primeros “wires” sintéticos basados en moléculas inorgánicas y han sido objeto de numerosas modificaciones químicas así como de múltiples estudios físicos y teóricos.^[6c] Sin embargo, y hasta la fecha, ninguno de estos compuestos ni de sus modificaciones químicas, tales como las sales derivadas del anión bis(oxalato)platino,^[9] mantienen el comportamiento metálico a bajas temperaturas. A pesar de ello, merece la pena señalar que, en los últimos años, una nueva familia de cadenas de platino basadas en cationes y aniones alternativos del tipo $[Pt(CNR)_4]^{2+}$ ($R = i\text{-Pr}, c\text{-C}_{12}\text{H}_{23}, p\text{-(C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ y $[Pt(CN)_4]^{2-}$ están siendo estudiadas como nuevos sensores vapocrómicos.^[9]

Tras el aparente fracaso de los materiales basados en cadenas de átomos de platino se inició el desarrollo de una ruta alternativa basada en compuestos puramente orgánicos. En este campo, el primer metal orgánico conductor es el compuesto (TTF)(TCNQ) comentado anteriormente. Este material presenta dos tipos de columnas

monodimensionales, una de moléculas de TTF y otra de moléculas de TCNQ (figura 2), produciéndose una transferencia de carga parcial entre ambas desde el donador (TTF) al aceptor (TCNQ), lo que produce la formación de las bandas de valencia parcialmente llenas.

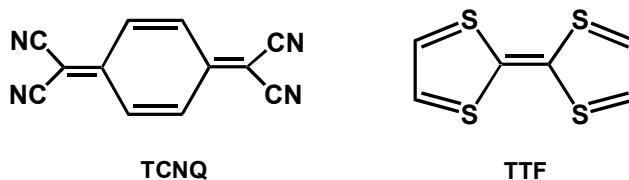


Figura 2.

Este resultado fue el inicio de un importante esfuerzo en la preparación de compuestos relacionados^[10] pero hasta 1980 ninguno de ellos retuvo las propiedades metálicas a baja temperatura. Como en el caso de las sales de Krogmann, todos ellos sufren una transición metal-aislante al disminuir la temperatura. En 1980, Bechgaard utilizó una molécula derivada del TTF, el TMTSF (tetrametiltraselenofulvaleno, figura 3) para preparar sales radicales del tipo $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4$, etc). Por lo menos, el objetivo inicial se vio realizado y la especie $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ fue el primer compuesto molecular que es superconductor bajo presión^[11] mientras que el compuesto $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ representa el primer “superconductor molecular” a presión atmosférica.^[12] Posteriormente, otra modificación química del TTF, el BEDT-TTF (bis(etilenoditio)tetratiafulvaleno, figura 3) también dio lugar a superconductores a temperatura ambiente del tipo $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ donde X es el anión triyoduro^[13] o aniones inorgánicos del tipo $[\text{Cu}(\text{NCS})_2]^-$ ^[14] o $[\text{Cu}\{\text{N}(\text{CN})_2\}][\text{Y}]$ ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$),^[15] siendo la fase κ de este último ($\text{Y} = \text{Cl}$) uno de los metales moleculares superconductores de mayor temperatura crítica ($T_c = 12.8 \text{ K}, 0.3 \text{ Kbar}$).^[16]

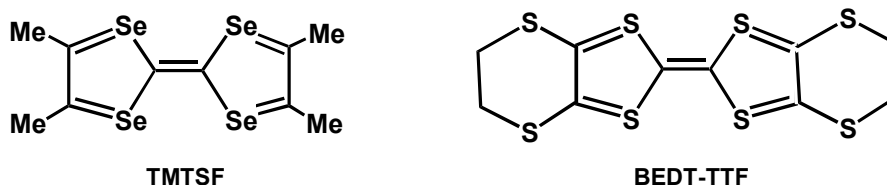


Figura 3.

A partir de finales de los 90 se observó un declive del área. Una posible explicación a esta tendencia es, sin duda, el hecho de que el interés en esa época se centró en la búsqueda de materiales que mostraran superconductividad a alta

temperatura y ordenación magnética, una propiedad que, como hemos comentado anteriormente no parece asociada a los materiales unidimensionales y el tema evolucionó hacia el estado sólido y la síntesis de óxidos metálicos mixtos. No obstante, como en muchas tendencias de la ciencia, esta situación es cíclica y, en la actualidad, nos encontramos ante un resurgimiento de la investigación en la preparación y caracterización de nuevos materiales con alta anisotropía y dimensionalidad restringida, que constituyen una vía de entrada a una nueva era de nanociencia y tecnología. La razón para ello es muy simple: pequeños fragmentos de materia presentan propiedades ópticas, magnéticas y conductoras poco comunes debido a su tamaño miniaturizado. De hecho, gran parte de la atención en el área de nanociencia está dirigida al estudio de “pequeños dominios” en la forma puntos cuánticos, nanotubos y moléculas eléctrica o magnéticamente biestables. En este sentido, un excelente trabajo, recientemente publicado, por Schön y colaboradores sobre la superconductividad de películas del polímero regioregular poli(3-hexiltiofeno) ha despertado la especulación sobre la teoría de Little y sobre las propiedades de los polímeros monodimensionales en general. [17]

2 Oligómeros y cadenas metálicas

En este apartado describiremos el reciente renacimiento del área de oligómeros 1-D basados en centros metálicos sobre la que existe un esfuerzo sistemático en varios laboratorios encaminado al diseño de cadenas lineales de átomos metálicos de metales de transición, que podrían considerarse como pequeñas piezas “nanowires” de un cable molecular (“molecular wire”).[18] En términos generales podemos suponer que un hilo de átomos puede proporcionar un camino de conducción para los electrones y, en consecuencia, el interés obvio en estos compuestos proviene de la posibilidad de utilizarlos como conductores en nanocircuitos.[19] Además, si consideramos la posibilidad de controlar su resistencia, aparecen otras aplicaciones como resistores reostatos o interruptores.

En el mundo macroscópico, un “wire” sería un cable metálico, es decir, una pieza larga y estrecha de un metal recubierta de un aislante. Con el objetivo de la miniaturización en mente, la máxima reducción en tamaño de este cable consistiría en una cadena de átomos metálicos rodeados de una, proporcionalmente fina, capa de aislante, que estaría formada por los ligandos que mantienen la estructura metálica. Esta miniaturización implica un factor de reducción de 10^{-7} (figura 4).

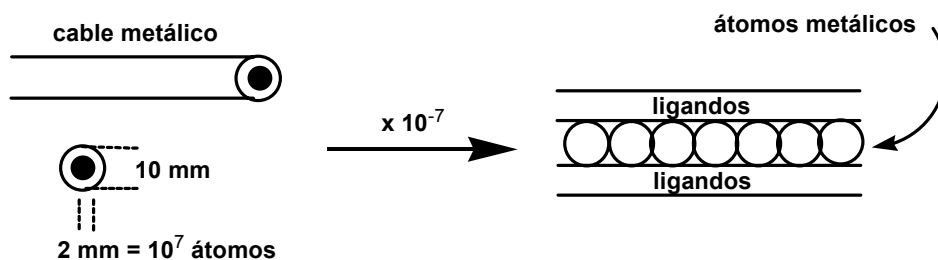


Figura 4.

Amén de la cuestión evidente de cómo conseguirlo, la simple existencia de este objetivo en el mundo científico lleva implícita otras cuestiones y consideraciones. Por ejemplo, ¿cuál es el comportamiento estereoelectrónico de una cadena simple de átomos metálicos?. Para el caso de una cadena infinita esta cuestión ya fue apuntada por Peierls, como hemos comentado en la introducción, y una cadena infinita es más estable cuando las distancias entre los átomos que constituyen la cadena son, alternativamente, corta y larga, lo que en general conlleva a una transición desde el estado conductor al estado aislante. Aunque a primera vista esta situación parece indicar la presencia de una “enfermedad” inherente a la hora de construir “wires”, como los recogidos en la figura 4, ésta podría ser inefectiva, ya que el resurgimiento del que hemos hablado al principio está dirigido hacia la preparación de oligómeros, y no de cadenas infinitas, por lo que las condiciones de contorno pueden ser diferentes. Sin embargo, el planteamiento mostrado en la figura 4 es más complicado de lo que pudiera parecer a primera vista ya que la capa aislante (ligandos) son moléculas orgánicas con su propio comportamiento químico (incluido el relacionado con el transporte de electrones) que puede modificar el comportamiento de la cadena metálica. En otras palabras, la capa de aislante no es exactamente “inocente”. En este contexto se sitúa el desarrollo y estudio de las cadenas de átomos metálicos extendidas (“extended metal atom chains, EMACs de aquí en adelante) que comentaremos a continuación.

Para conseguir este nuevo objetivo existen, de forma general, dos tipos de aproximaciones sintéticas. Una de ellas tiene como fundamento para la colocación de átomos metálicos en una disposición lineal la utilización de ligandos polidentados específicamente diseñados con esta finalidad. Mediante esta metodología se ha demostrado que es posible preparar oligómeros metálicos formados por un número predeterminado de centros metálicos. La segunda aproximación se basa en una idea completamente diferente: unir pequeñas piezas mediante la formación de enlaces metal-metal no soportados por ligandos puente.

2.1 Oligómeros metálicos basados en ligandos polidentados.

El descubrimiento en los años 90 de que el anión derivado de bis(α -piridil)amina (Hdpa, figura 5) podía servir para estabilizar cadenas lineales de tres centros metálicos, con distancias intermetálicas que sugerían la presencia de interacciones enlazantes entre los centros metálicos, fue el punto de partida para el desarrollo de esta línea. Este tipo de compuestos presenta la formulación general $[M_3(\mu\text{-dpa})_4(X)_2]$ (figura 5) donde X es un monoanión y el átomo metálico es Co,^[20] Cr,^[21] Cu,^[22] Ni,^[23] Rh^[24a] y Ru^[24] y representan el prototipo más simple de los EMACs.

En estos compuestos los centros metálicos pueden interaccionar de dos maneras, ya sea formando una ordenación simétrica con las dos distancias intermetálicas similares, o bien formando una ordenación asimétrica con una distancia corta y otra larga (figura 5). Parece razonable suponer que los primeros presentan un sistema de enlace metal-metal deslocalizado entre los tres centros metálicos mientras que los segundos pueden ser considerados como complejos que presentan un enlace metal-metal y una unidad aislada X-MN₄.

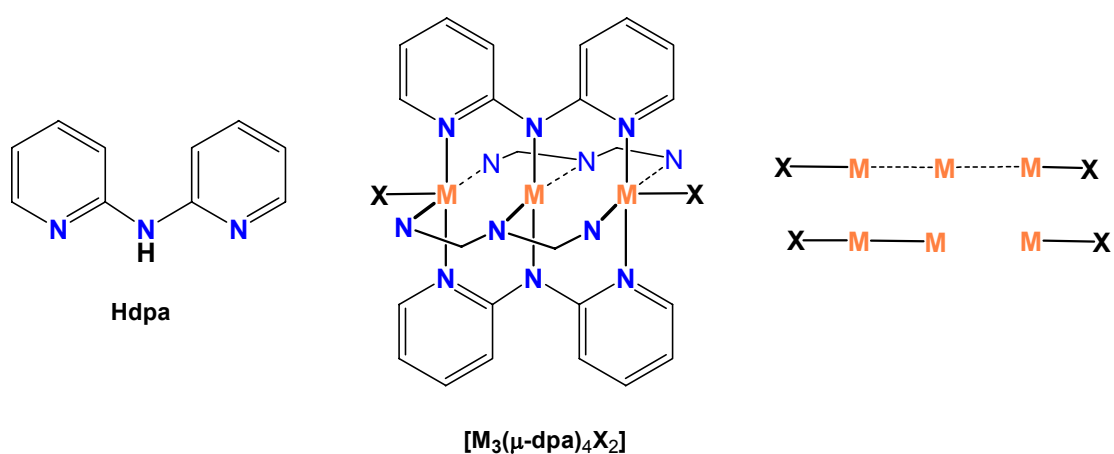


Figura 5.

La diferencia de energía entre ambas situaciones debe de ser pequeña y de hecho, pequeñas perturbaciones en el cristal, cambios en los ligandos auxiliares o en el índice de oxidación de los metales producen transiciones de una a otra. Por ejemplo, el complejo de cobalto $[Co_3(\mu\text{-dpa})_4(Cl)_2]$ (**1**) cristaliza de disoluciones de diclorometano como dos tipos de cristales diferentes: $1 \cdot CH_2Cl_2$ y $1 \cdot 2CH_2Cl_2$. El primero de ellos presenta una disposición de los metales simétrica, mientras que en el segundo la disposición es asimétrica con un enlace sencillo Co-Co y el tercer átomo de cobalto sin

participación en el enlace. Esta pareja de compuestos representa un elegante ejemplo de los denominados “bond-strech isomers” y pone de manifiesto que sutiles cambios en la composición del cristal (en este caso el número de moléculas del disolvente de cristalización) afectan de manera considerable la distribución electrónica de la cadena.[25]

Otro ejemplo lo constituyen los complejos relacionados de cromo $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ y $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})(\text{BF}_4)]$, donde el paso de idénticos ligandos axiales (Cl, Cl) a dos diferentes (Cl, BF_4) conlleva un cambio drástico en las características estructurales y electrónicas de la cadena de tres átomos de cromo, desde una estructura simétrica (ordenes de enlace metal-metal 2 y 2) a una muy asimétrica (ordenes de enlace metal-metal 0 y 4).[26]

La tendencia del ión Cr(II) a formar la ordenación asimétrica puede atribuirse la favorable formación de un enlace cuádruple entre dos iones $d^4\text{-Cr}$ dejando al tercero en un entorno pentacoordinado de pirámide de base cuadrada.

Con respecto a cambios en el estado de oxidación de los metales existe una gran diversidad de comportamientos. Así, la oxidación de $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ a $[\text{Cr}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2](\text{BF}_4)$ produce solamente especies asimétricas[27] en las que el tercer átomo de cromo se encuentra aislado de la unidad Cr-Cr enlazada, mientras que la oxidación del complejo $[\text{Ni}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ a $[\text{Ni}_3(\mu\text{-dpa})_4](\text{PF}_6)_3$ conlleva un cambio profundo en la estructura de enlace del esqueleto Ni_3 . El compuesto no oxidado contiene tres átomos de Ni(II), los externos de alto spin y diamagnético el central, mantenidos próximos por los cuatro ligandos puente. Tras el proceso de oxidación con intercambio de un electrón se obtiene una unidad Ni_3 con un sistema de enlaces metal-metal deslocalizado sobre los tres átomos de níquel.[28] Si bien en este caso el proceso de oxidación va acompañado con una reducción de la distancia intermetálica, en el caso de cobre la oxidación de $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2]$ a $[\text{Cu}_3(\mu\text{-dpa})_4(\text{Cl})_2](\text{SbCl}_6)$ se acompaña con un alargamiento de las distancias Cu-Cu, un comportamiento explicable como consecuencia de un aumento en la carga electrostática entre iones metálicos no enlazados cargados positivamente.[29]

En el caso del complejo de níquel este comportamiento sugiere la posibilidad de crear “nanointerruptores” mediante la manipulación de los potenciales en el electrodo.

Aunque en este caso particular el hecho de que el potencial de oxidación sea alto unido a la baja estabilidad química de la especie oxidada hace que la propuesta sea inviable, un reciente estudio^[30] ha mostrado que la incorporación de grupos etilo al ligando dpa disminuye el potencial de oxidación y, más importante, la especie oxidada es estable.

La incorporación de una función fenilamina en la posición orto de uno de los anillos de piridina en Hdpa conduce al ligando N-fenildipiridildiamina ($H_2Phdpda$) que presenta una disposición de átomos dadores apropiada para la preparación de complejos tetranucleares lineales (figura 6). Dentro de esta familia, el único representante hasta la fecha es el compuesto de níquel $[Ni_4(\mu-Phdpda)_4]$ ^[31] con cuatro ligandos puente.

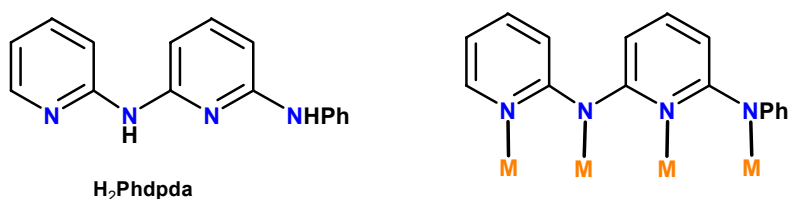


Figura 6.

La síntesis en 1997 del compuesto N,N'-bis(α -piridil)-2,6-diaminopiridina,^[32] más comúnmente llamado tripiridildiamina (H_2tpda , figura 7) abrió la puerta a la preparación de cadenas de cinco átomos metálicos (figura 7) siempre y cuando el ligando dideprotonado se coordine con la conformación syn-syn-syn. En este sentido, la preparación de este tipo de compuestos se complica porque la conformación anti-anti-anti produce complejos mononucleares del tipo recogido en la figura 7. En la actualidad se conocen cadenas pentanucleares de Cr,^[33] Ni^[34] y Co.^[35]

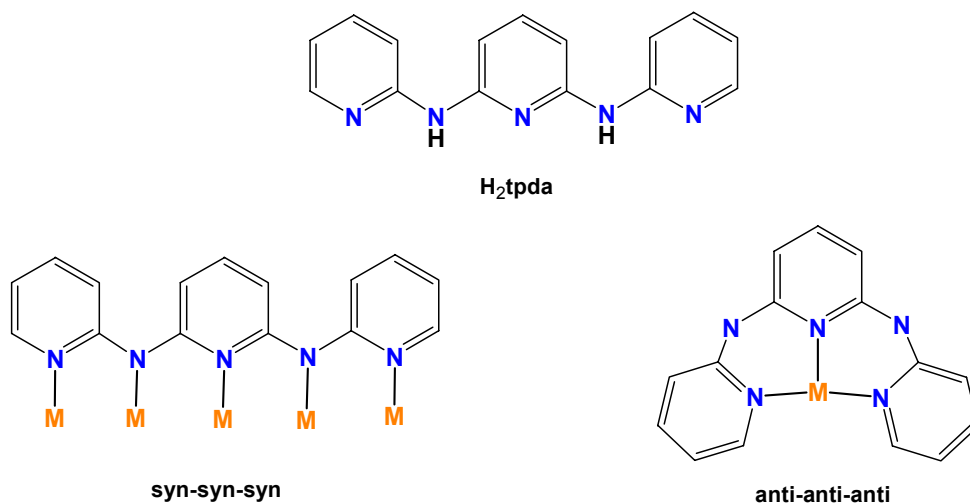


Figura 7.

El complejo de cromo $[\text{Cr}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{Cl})_2]$ ^[33] presenta distancias alternadas corta/larga que se corresponden con dos enlaces metal-metal cuádruples entre el primer y segundo, tercero y cuarto átomos de cromo, quedando el quinto sin interaccionar con los restantes. Los derivados de níquel^[34] descritos se corresponden con una formulación $[\text{Ni}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCS}$). Todos ellos son isoestructurales con los cinco átomos de níquel en una disposición prácticamente lineal envueltos helicoidalmente por los cuatro ligandos y, de acuerdo con un estudio de orbitales moleculares,^[32] no existen interacciones de enlace entre los átomos de níquel. En estos compuestos existen dos tipos de distancias Ni-Ni, las terminales son más largas y varían en función de los ligandos auxiliares mientras que las internas son más cortas y permanecen aproximadamente constantes en todos ellos. Los átomos de níquel de los extremos son de alto spin mientras que los tres centrales son de bajo spin, existiendo un acoplamiento antiferromagnético en los dos átomos de níquel terminales. Para las especies pentanucleares de cobalto, de formulación $[\text{Co}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{N}_3, \text{NCS}, \text{OTf}$)^[35] la disposición de la cadena es simétrica, con distancias Co-Co similares, si bien la distancia central Co-Co es ligeramente más corta (en unos 0.06 Å) que las otras. A diferencia del sistema trinuclear de cobalto, para el que existen las estructuras simétrica y asimétrica, en los complejos pentanucleares caracterizados cristalográficamente sólo se ha descrito la distribución simétrica que es coherente, de forma cualitativa, con un modelo de enlace deslocalizado.

En lo que respecta al estudio de las reacciones de transferencia de un electrón, la oxidación del compuesto $[\text{Cr}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{F})_2](\text{BF}_4)$ a $[\text{Cr}_5(\mu\text{-tpda})_4(\text{F})(\text{OTf})(\text{OTf})]$ ^[33a] está asociada a la oxidación de uno de los centros de Cr(II) a Cr(III), permaneciendo los otros cuatro como Cr(II). De acuerdo con distancias encontradas en el complejo oxidado la estructura queda descrita por la presencia de dos enlaces cuádruples entre los átomos de cromo adyacentes y el quinto, más alejado, sin interaccionar con los otros. Para el complejo de cobalto, el proceso de oxidación da lugar a compuestos con una estructura^[35] que no difiere significativamente de los complejos sin oxidar. Por último, la oxidación de los compuestos pentanucleares de níquel^[36] conduce en unos casos a una disposición asimétrica, en la que uno de los átomos de níquel terminales es de alto spin estado ($S = 1$) y los otros cuatro son de bajo spin,^[36a] y en otros a una disposición

simétrica con una estructura electrónica deslocalizada, un electrón desemparejado y enlaces níquel-níquel parciales que no presentan los compuestos sin oxidar. [36b]

La preparación de los ligandos tetrapiridiltriamina (H_3tepta) y pentapiridiltetramina ($H_4peptea$) ha permitido la preparación de dos nuevos compuestos heptanucleares $[Ni_7(\mu-tepta)_4(Cl)_2]^{[31]}$ y $[Cr_7(\mu-tepta)_4(Cl)_2]^{[37]}$ y del nonanuclear $[Ni_9(\mu-peptea)_4(Cl)_2]^{[38]}$ (figura 8) que representa el oligómero más largo preparado hasta la fecha mediante esta metodología.

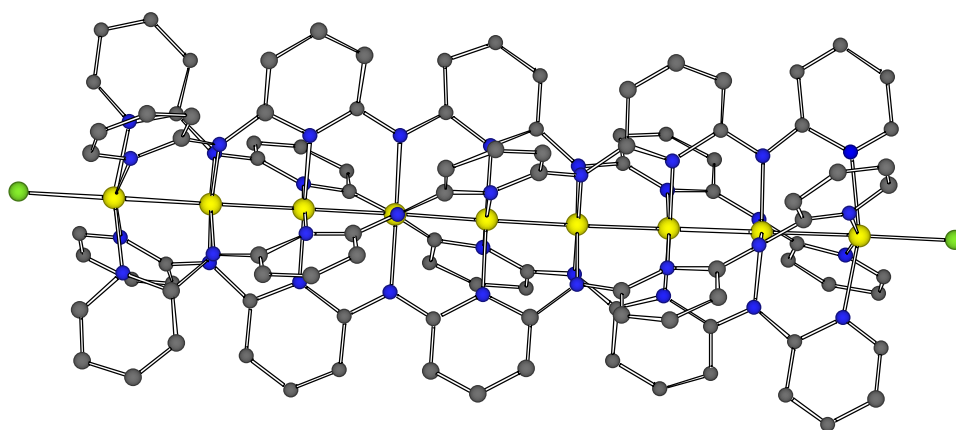


Figura 8. Ni (●), Cl (●), N (●), C (●).

2.2 Oligómeros metálicos basados en polienos conjugados.

Otra alternativa para la preparación de este tipo de materiales consiste en acoplar sistemas con electrones π deslocalizados, como es el caso de los polienos, con cadenas de átomos metálicos, de tal manera que la parte orgánica haga de sandwich de la parte metálica. Esta metodología, que combina las propiedades de las cadenas metálicas de metales de transición con las de compuestos como poliacetileno, ha permitido la preparación de modelos simples de tres, cuatro y cinco átomos de paladio. Una cadena desnuda de Pd_n^{2+} , hipotética y que no se ha aislado como tal, sería una cadena discreta con $(n-1)$ enlaces Pd-Pd y $2(n-1)$ electrones de enlace.[39] En teoría, ésta sería accesible por una combinación de átomos de paladio(0) y paladio(II) $\{1Pd(II) + (n-1)Pd(0)\}$, ya que el Pd(II) puede ser visto como un contribuyente de 0 electrones y el Pd(0) con un contribuyente de dos electrones a los enlaces Pd-Pd en la dirección de la cadena. La figura 9 muestra la hipótesis de partida para el ensamblaje de sustratos de

paladio mononucleares, portando el número correcto de electrones, junto con el polieno correspondiente para estabilizar la cadena de átomos de paladio.

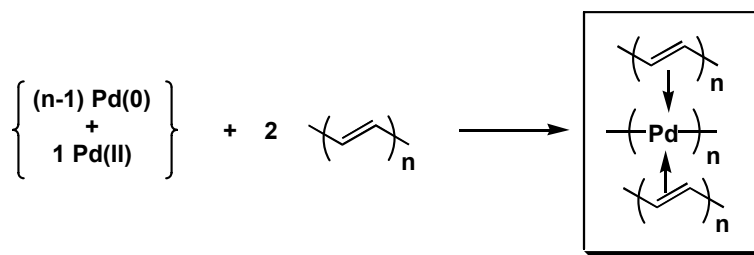


Figura 9.

El desarrollo de esta idea ha conducido a la preparación de un compuesto de cuatro átomos de paladio^[40] mantenidos en proximidad mediante dos unidades *trans*-1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraeno (DPOT), cuya estructura cristalina se muestra en la figura 10 junto con el polieno que hace de sandwich de los átomos de paladio. En este compuesto, el dieno presenta una coordinación $\eta^3:\eta^2:\eta^2:\eta^3$ en estado sólido. Sin embargo, se trata de una especie fluxional en disolución, lo que podría implicar un camino fácil hacia un tipo de coordinación $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\eta^2$. De hecho, la adición de piridina al complejo anterior conduce al derivado con dos moléculas de piridina coordinadas en posiciones axiales a cada uno de los átomos de paladio de los extremos de la cadena, en el que los dienos presentan el segundo tipo de coordinación.^[40]

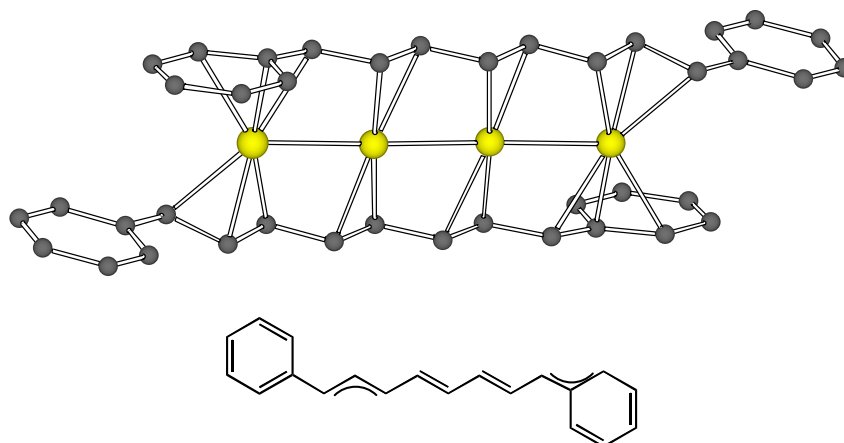


Figura 10. Pd (●), C (●).

Este tipo de compuestos es relevante como posibles materiales para comprobar la teoría de Little, puesto que la cadena orgánica podría ser fotoactiva, y en el ámbito de los catalizadores metálicos soportados sobre carbono así como en el conocimiento de cómo agregados polinucleares de metales enlazados podrían acomodarse en fragmentos

formados por carbonos sp^2 tales como grafito, carbón o nanotubos de carbono.[41] En este sentido, merece la pena destacar un compuesto preparado recientemente[42] que incorpora perileno formando un sandwich con cuatro átomos de paladio (figura 11).

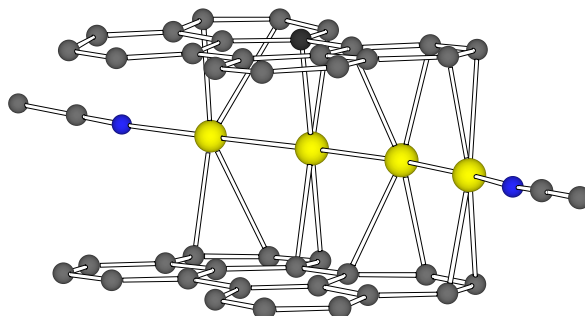


Figura 11. Pd (●), N (●), C (●).

2.3 Oligómeros metálicos basados en enlaces metal-metal no soportados por ligandos puente

Dentro de este grupo, tal vez los más conocidos tanto por ser los primeros que se describieron como por las propiedades que presentaban, sean un conjunto de compuestos de platino conocidos como “azules de platino”. A principios del siglo pasado, en 1908, Hofman y Bugge[43] describieron la transformación de *cis*-[PtCl₂(NCMe)₂] en un compuesto de un intenso color azul marino al tratarlo con agua y nitrato de plata. Este material intrigante, inicialmente por su color anómalo en compuestos de platino, fue llamado “platinblau” por sus autores y formulado como el complejo [Pt(NHCOMe)₂(H₂O)]. Curiosamente, el ligando acetamidato resulta como consecuencia de la hidratación de acetonitrilo. A pesar de numerosos intentos de conocer la naturaleza de los “platinum blues” preparados con diferentes amidas,[44] tanto su estructura molecular como su estructura electrónica fueron desconocidas durante muchos años y objeto de una gran controversia.[45] A mediados de 1970, tuvo lugar un acontecimiento que revitalizó el área y que fue el descubrimiento por parte del grupo de Rosenberg[46] de las propiedades antitumorales de algunos “azules de platino” que incorporan bases pirimidínicas, como timina o uracilo, que carecían de la fuerte nefrotoxicidad de *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], más conocido como *cis*-platino. Sin embargo la ausencia de muestras cristalinas para su estudio por difracción de rayos-X y la ausencia de rutas de síntesis reproducibles paralizó el desarrollo de este tema. Afortunadamente,

usando ligandos amidato más sencillos como α -piridonato (C_5H_4NO) el grupo de Lippard^[47] consiguió aislar el complejo $[Pt_4(C_5H_4NO)_4(NH_3)_8](NO_3)_5$, bautizado como “ α -piridonato-azul de platino”, que representa el primer complejo completamente caracterizado que se supone es un análogo de los “azules de platino”. La figura 12 muestra la estructura esquemática de α -piridonato y del correspondiente compuesto de platino.

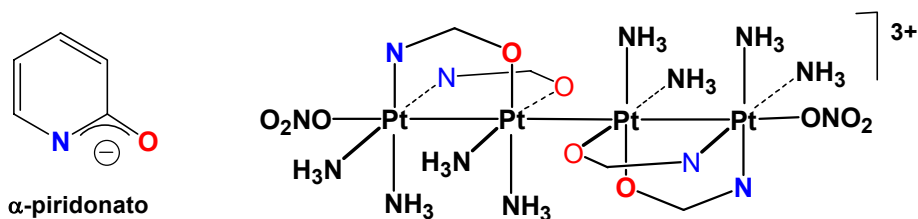


Figura 12.

Este compuesto presenta una cadena lineal de cuatro átomos de platino consecuencia de la formación de un enlace platino-platino entre dos unidades binucleares y es paramagnético con electrón desemparejado. En cada una de las unidades binucleares los ligandos α -piridonato adoptan una configuración cabeza-cabeza (HH en adelante), lo que genera entornos de coordinación diferentes de los átomos de platino, unos coordinados a dos nitrógenos y otros coordinados a dos oxígenos. El enlace platino-platino central, no soportado por ligandos puente, se produce entre los platinos O,O-coordinados, esto es, entre aquellos menos impedidos para su aproximación desde un punto de vista estérico. La preparación posterior de otros “azules de platino”^[48] que, sistemáticamente, presentaban esta configuración dio lugar a la creencia generalizada de que los isómeros cabeza-cola (HT en adelante) eran inapropiados para la formación de cadenas metálicas.^[49] En todos ellos los átomos de platino presentan un estado de oxidación formal de +2.25, que se corresponde con un enlace metal-metal deficiente en electrones de 1-electrón/4-centros por lo que, la reacción clave para obtener estos compuestos, es el proceso de oxidación de las unidades binucleares. Desde un punto de vista simplificado, una combinación lineal de cuatro orbitales atómicos d_{z^2} debería dar lugar a cuatro orbitales moleculares donde los tres primeros estarían llenos mientras que el cuarto tendría un solo electrón. Esta visión proporciona una explicación sencilla del paramagnetismo así como del intenso color azul observado en estos compuestos, consecuencia de una excitación del electrón de uno de los orbitales llenos al último semiocupado. De acuerdo con esta visión, la abstracción

de un electrón sobre estos compuestos debería dar lugar a una cadena con cuatro átomos de platino con un estado de oxidación formal de +2.5 y, en consecuencia, a un reforzamiento de los enlaces platino-platino de la cadena, la cual fue preparada por el grupo de Matsumoto.[50]

Algunos resultados recientes, relevantes en el crecimiento de este tipo cadenas mediante el proceso de oxidación antes comentado, incluirían la interesante cadena octanuclear[51] de platino $[\text{Pt}_8(\text{MeCONH})_8(\text{NH}_3)_{16}](\text{NO}_3)_{10}$ y la cadena infinita[52] $\{[\text{Pt}_2(\text{MeCO}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_{2.4}\}_\infty$. En la primera de ellas los átomos de platino presentan un estado de oxidación formal de +2.25 mientras que en la segunda el estado de oxidación promedio es de +2.20.

Un tipo de compuesto de platino diferente de los anteriores y más próximo a las cadenas de paladio basadas en polienos conjugados (Sección 2.2) lo constituyen los compuestos homo y heterometálicos $[\text{Pt}_4\text{M}_2(\mu\text{-dpmp})_4(\text{XylNC})_2](\text{PF}_6)_4$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; dpmp = bis(difenilfosfanilmetil)fenilfosfina) descritos recientemente.[53] La cadena hexametálica (figura 13) está formada por dos unidades trinucleares soportadas por ligandos tridentados puente y unidas por un enlace central M-M no soportado por ligandos y con metales en estados de oxidación 0 y II. Evidentemente, el tipo de átomos dadores de los ligandos propicia la estabilidad de estas cadenas con metales en bajo estado de oxidación, a diferencia de las anteriores.

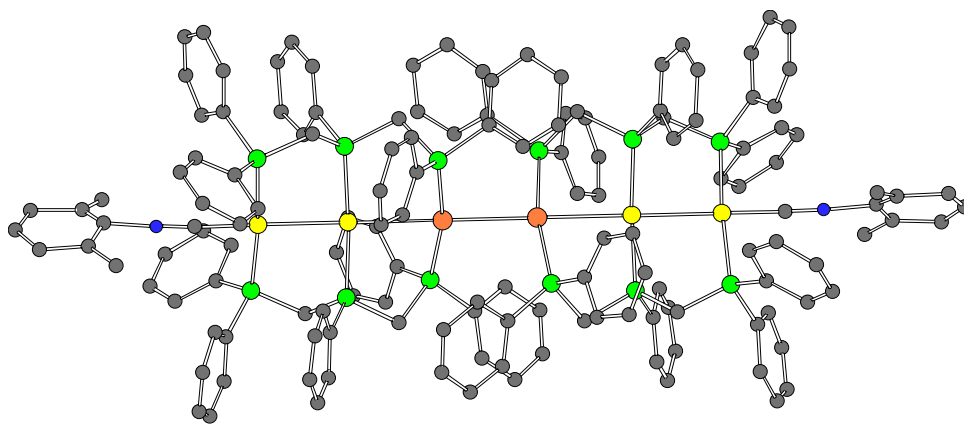


Figura 13. Pt (●), Pd (●), P (●), N (●), C (●).

A pesar de que las cadenas metálicas tienen su mayor exponente en el platino como metal base,[49a] sus vecinos en la Tabla Periódica son metales con los que también se podría acceder a este tipo de compuestos, por sus propiedades químicas y estructurales.

Con respecto a iridio, un precedente que se adelantó a su época es la sorprendente cadena de cuatro átomos de iridio (figura 14), con un estado de oxidación formal de los metales de +1.5, obtenida mediante la oxidación con yodo del complejo dinuclear $[\text{Ir}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{CO})_4]$ en tolueno, que cristaliza como un sólido de aspecto y brillo metálico aunque es dicróico púrpura/azul marino/verde cuando está finamente pulverizado^[54]

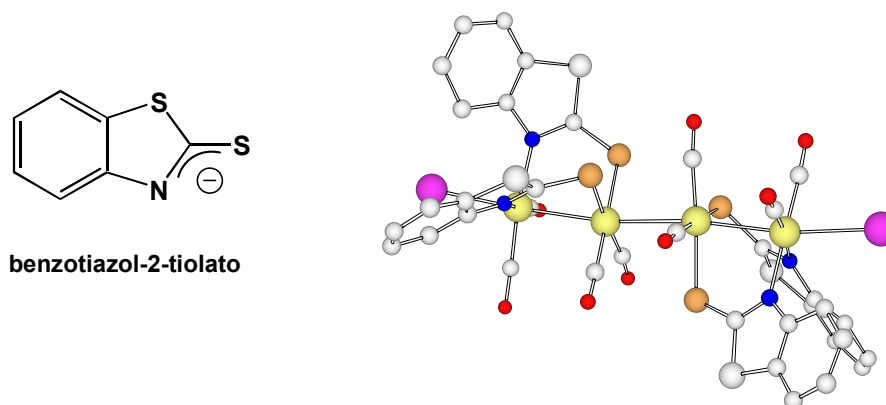


Figura 14. Ir (●), I (●), S (●), N (●), C (●).

La elección de las condiciones de reacción fue fundamental para el aislamiento de este compuesto diamagnético de fórmula $\text{HH,HH-}[\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_4(\text{CO})_8]$, puesto que si la reacción se efectúa bajo la luz solar y en diclorometano se obtiene el compuesto de iridio(II) $[\text{Ir}_2\text{I}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{CO})_4]$ también diamagnético. La estructura del primer “azul de iridio” es similar a la descrita para los “azules de platino” donde el enlace iridio-iridio no soportando por ligandos puente tiene lugar a través de los átomos de iridio S,S-coordinados, es decir la cara menos impedida estéricamente para la aproximación axial de dos entidades dinucleares.

Una clave para la preparación de compuestos con cadenas metálicas está en los requerimientos espaciales de los ligandos puente en los materiales de partida. Parece evidente que éstos no deben presentar impedimentos estéricos en la aproximación de unidades dinucleares a lo largo del eje metal-metal para que pueda formarse la cadena metálica. Un ligando con estas características, el α -piridonato ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$, O-N en la figura 15), ha permitido abordar con éxito la preparación de compuestos de iridio con cadenas lineales mediante la oxidación controlada de complejos dinucleares de iridio(I). Así, la oxidación de $[\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{CO})_4]$, un compuesto muy sensible al oxígeno, con yodo no solamente da lugar a la cadena tetranuclear $\text{HH,HH-}[\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4(\text{CO})_8]$,

con dos unidades cabeza-cabeza enlazadas por un enlace iridio-iridio sin soportar, sino también a su isómero HH,HT-[Ir₄I₂(C₅H₄NO)₄(CO)₈],[⁵⁵] demostrando así que los isómeros cabeza-cola pueden participar en la formación de este tipo de cadenas en contra de la opinión establecida antes comentada.

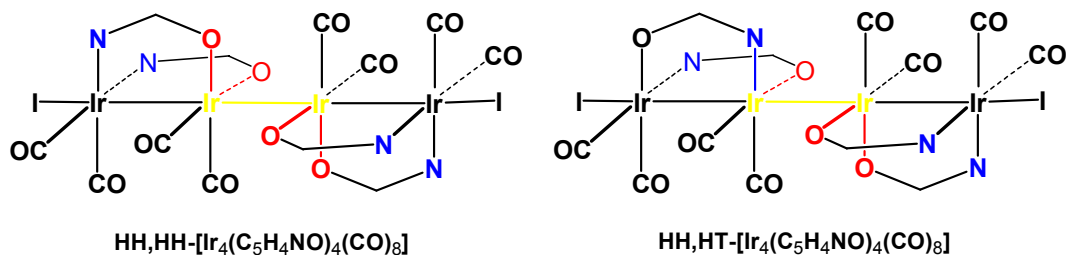


Figura 15.

Por otra parte, el propio complejo dinuclear de partida, [Ir₂(C₅H₄NO)₂(CO)₄], presenta en estado sólido una estructura, que es un esbozo de la cadena tetranuclear. Está formada por un dímero de complejos dinucleares de configuración HH, que se aproximan por los átomos de iridio coordinados al oxígeno en la dirección de los ejes Ir-Ir, como se muestra en la figura 16. La interacción entre los átomos de iridio de dos unidades dinucleares, que es suficiente para mantener el dímero en estado sólido, no se puede atribuir a un enlace metal-metal y, de hecho, la separación entre los átomos de iridio (2.989Å) está fuera del rango de distancias de enlace Ir-Ir. No obstante, el compuesto de iridio(I) [Ir₂(C₅H₄NO)₂(CO)₄] existe en disolución como una mezcla equimolecular de los isómeros HH y HT en equilibrio, de la que cristaliza solamente el dímero de unidades HH debido probablemente a esta interacción metal-metal.[⁵⁶]

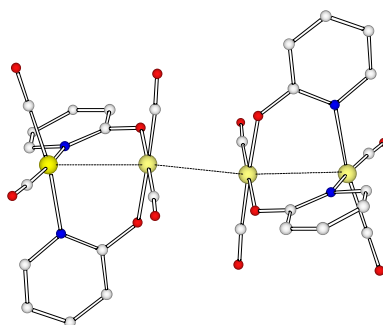


Figura 16. Ir (●), N (●), O (●), C (●).

Como consecuencia de la formación de enlaces metal-metal debida a la oxidación, todas las distancias Ir-Ir se acortan unos 0.2 Å, como se observa al compararlas con su correspondiente especie oxidada. El isómero HH,HT-

$[\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4(\text{CO})_8]$ es el producto cinético de la reacción de oxidación del complejo dinuclear $[\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2(\text{CO})_4]$ con yodo, que puede ser aislado puro. Este se transforma en el producto termodinámico, el isómero HH,HH- $[\text{Ir}_4\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4(\text{CO})_8]$, por calentamiento de disoluciones del primero a temperaturas próximas a la ambiente.[56]

La elección cuidadosa de las condiciones de reacción, teniendo en cuenta el equilibrio entre especies del material de partida, y la metodología de oxidación con yodo de entidades dinucleares de iridio(I) también ha permitido la preparación del compuesto HH,HT,HH- $[\text{Ir}_6\text{I}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_6(\text{CO})_{12}]$, que presenta la única cadena hexanuclear hecha con átomos de iridio (figura 17) y que se aisló como un sólido cristalino con aspecto de cobre metálico.[57]

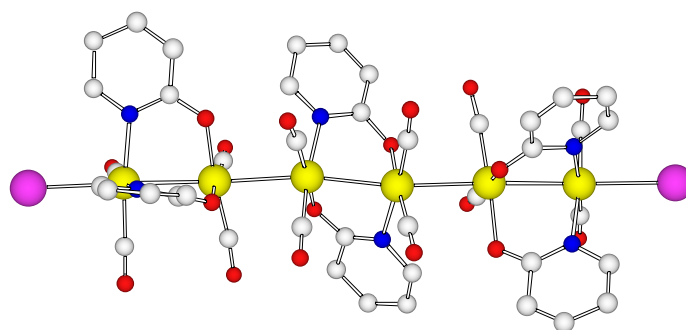
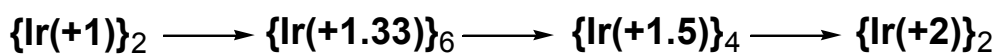


Figura 17. Ir (●), I (●), O (●), N (●), C (●).

La pieza clave en esta cadena es sin duda el eslabón central, un dímero con la configuración cabeza-cola. Esta configuración HT no solamente puede implicarse en la formación de cadenas tetranucleares, para lo que se había declarado inadecuada, sino que, como se muestra en la estructura, es la base para unir dos unidades HH. Este oligómero unidimensional es un fragmento molecular de un “cable metálico” que tiene una estrecha relación con las cadenas metálicas infinitas de valencia mixta. La estabilidad del complejo hexanuclear, que tiene un enlace de 2-electrones/6-centros es destacable. Otro aspecto destacable del compuesto es el estado de oxidación de los átomos de iridio (+1.33) que suministra una nueva unión en la secuencia electrónica mostrada en el esquema 1.



Esquema 1. Estados de oxidación y composiciones de compuestos que contienen enlaces iridio-iridio.

Puesto que esta metodología para el crecimiento de cadenas no tiene otra limitación que la estabilidad termodinámica de las mismas, parece plausible imaginar la preparación de oligómeros de mayor nuclearidad por incorporación sucesiva de unidades dinucleares. Sin embargo, a medida que crece el número de átomos de la cadena decrece el estado de oxidación promedio de los metales, llegando en el extremo a un estado de oxidación entero (I), como en el complejo dinuclear, que únicamente muestra interacciones iridio-iridio sin ninguna otra estabilización adicional para la cadena infinita. En este sentido, estudios teóricos sobre este tipo de compuestos, sugieren que la estabilidad de los mismos disminuye a medida que crece la cadena.^[56] Sin embargo, la interacción metalofílica observada en el complejo dinuclear es de efecto opuesto a la disminución del índice de oxidación de los metales en este crecimiento y podría compensar la inestabilidad termodinámica predicha para cadenas largas. Ello abre un rayo de esperanza para su síntesis en contra de las predicciones teóricas. Además, la experiencia indica que las predicciones en química son hipótesis de trabajo y tengo la convicción de que la cinética también puede jugar su papel favorable en este proyecto.

Es interesante indicar que la accesibilidad de estas cadenas de átomos no está restringida al uso de ligandos puente del tipo N-C-X (X = O, piridonato; S, benzotiazol-2-tiolato) ni al metal iridio, sino que otros complejos dinucleares, aunque aparentemente a priori poco apropiados, permiten acceder a la estabilización de enlaces iridio-iridio o rodio-rodio no soportados. Tal es el caso de los complejos dinucleares $[M_2(C_3H_3N_2)_2(CNBut)_4]$ (M = Rh, Ir) con ligandos pirazolato ($C_3H_3N_2$) puente. En particular, la reacción de oxidación con ferrocenio del complejo de rodio da lugar al “azul de rodio” $[Rh_4(C_3H_3N_2)_4(MeCN)_2(CNBut)_8](PF_6)_2$ cuya estructura cristalina se muestra en la figura 18. De igual manera se puede preparar el correspondiente compuesto de iridio $[Ir_4(C_3H_3N_2)_4(MeCN)_2(CNBut)_8](PF_6)_2$, que es más estable frente a reacciones con nucleófilos que el de rodio. La oxidación del compuesto de rodio conlleva una tremenda contracción de la distancia Rh-Rh de aproximadamente 1.2 Å, que pasa de ser la más larga en complejos dinucleares de rodio con pirazolatos puente (3.8996 Å) a una distancia típica de enlaces Rh-Rh (2.722 Å). En la estructura del compuesto de rodio cabe destacar también la distorsión que experimentan los entornos plano-cuadrados de los átomos centrales (y los ligandos pirazolato y tercbutilisocianuro) para permitir la formación del enlace rodio-rodio no soportado, lo que

indica que, si la termodinámica lo permite, en los casos posibles los efectos electrónicos superan los posibles impedimentos estéricos que puedan interferir en la formación de determinados compuestos.[58]

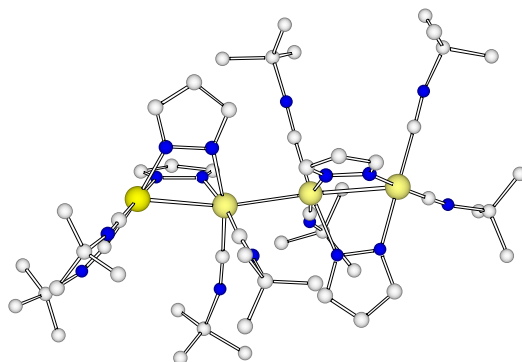


Figura 18. Rh (●), N (●), C (●).

Los compuestos de rodio e iridio con cadenas metálicas lineales conocidos, que con una excepción[59] todos ellos han sido preparados en nuestro laboratorio, son diamagnéticos, a diferencia de la mayoría de los azules de platino, y sus disoluciones en disolventes orgánicos son suficientemente estables para poder ser caracterizados y estudiar su comportamiento por diferentes espectroscopias (IR, V-UV, RMN).

2.4 *El enlace en oligómeros metálicos basados en enlaces metal-metal*

Los compuestos con cadenas metálicas de rodio, iridio y platino tienen varias singularidades comunes que permiten definirlos como una clase de compuestos llamados “blues” o “azules” independientemente de su color: una disposición aproximadamente lineal de un número par de átomos metálicos en estado de oxidación fraccionario y enlaces metal-metal no soportados por ligandos puente.[60] El enlace entre los átomos metálicos de la cadena puede interpretarse fácilmente mediante un esquema cualitativo de cálculo de orbitales moleculares Extended Hückel (EHMO) con todas las combinaciones posibles de orbitales d_z^2 procedentes de los metales. El número de orbitales moleculares frontera σ deslocalizados de una cadena de m átomos metálicos es justamente m . Su energía aumenta con el número de nodos en la cadena y todos ellos están doblemente ocupados excepto el de mayor energía, que tiene un carácter antienlazante entre cada par de metales adyacentes. Por ejemplo, la figura 19 representa los orbitales moleculares frontera σ para las cadenas de iridio y rodio. La vacante de éste orbital molecular σ es responsable del enlace de la cadena metálica. Para cadenas

tetranucleares, este esquema suministra un enlace σ deslocalizado (de 2-electrones/4-centros) y soporta una distribución uniforme la carga formal +6 a lo largo de la cadena que produce el estado formal de oxidación de los metales de 1.5. Para la cadena hexametálica los seis OM σ están doblemente ocupados excepto el de mayor energía que está vacío, lo que proporciona un enlace σ de 2-electrones/6-centros.

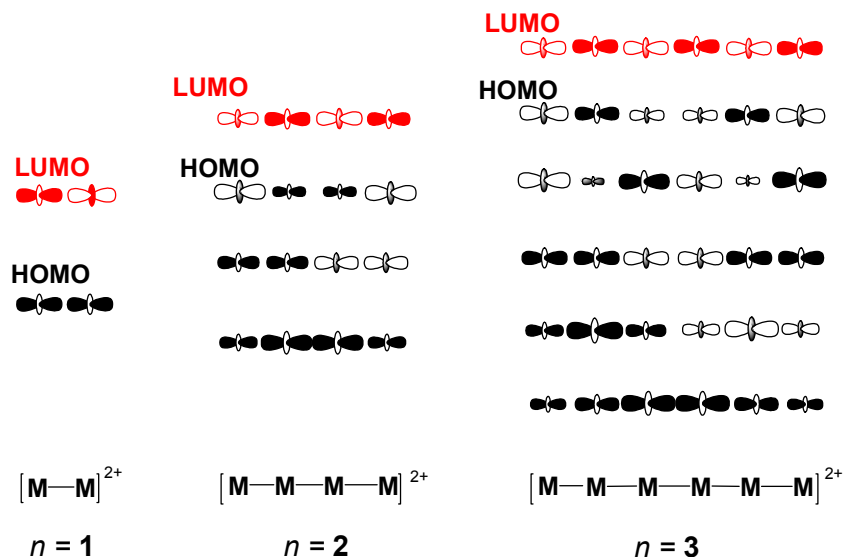


Figura 19. Orbitales frontera σ deslocalizados de cadenas de Ir y Rh.

En general, para un hipotético compuesto de rodio o iridio de $2n$ -átomos, la carga formal positiva de la cadena metálica será $2n+2$, lo que corresponde a un total de $16n-2$ electrones de los metales. Puesto que todos los orbitales procedentes del set t_{2g} están ocupados, los $4n-2$ electrones que restan se acomodarán en los OM σ deslocalizados de la cadena. Si hubiera $4n$ electrones disponibles para el enlace, todos los OM σ estarían ocupados y la cadena se rompería o, al menos, experimentaría un importante aumento de las distancias M-M debido a la desaparición del enlace deslocalizado. Por tanto, en cadenas de este tipo reales o imaginarias, el enlace deslocalizado que las soporta se debe a la eliminación de dos electrones del conjunto.^[56] Es lógico suponer que, con estas previsiones, este enlace es tanto más débil cuanto mayor sea el número de átomos metálicos que es del orden 2-electrones/ $2n$ -centros.

Por otra parte, una fuente del enlace metal-metal en la cadena debe esperarse de la transferencia de densidad $5d \rightarrow 6sp$ para iridio y $4d \rightarrow 5sp$ para rodio, un proceso de donación mutua/retrodonación, que es responsable, en parte, de la interacción metalofílica entre átomos metálicos con una configuración de capa cerrada. Esta

transferencia de densidad es activa a lo largo del eje z y debe incrementar con la población de los orbitales dadores d_z^2 , por lo que es máxima en los precursores en estado de oxidación I. En las especies oxidadas la población de los orbitales d_z^2 individuales de los metales aumenta con el tamaño de la cadena metálica como consecuencia de la mayor proporción de OM σ doblemente ocupados y el correspondiente descenso del estado de oxidación de los metales. Por tanto, es esperable que las interacciones metalofílicas contrarresten en parte la esperada disminución de la fortaleza del enlace deslocalizado 2-electrones/ $2n$ -centros.[56]

2.5 Cadenas metálicas infinitas de rodio

Si bien todos los oligómeros descritos en el apartado anterior 2.3 se han preparado mediante reacciones de oxidación sobre precursores adecuados de rodio(I), iridio(I) o platino(II) otra alternativa, particularmente útil en el caso de rodio, es la reducción de compuestos de Rh(II). Tal vez por la metodología o tal vez por la naturaleza intrínseca del precursor, el hecho es que el resultado de esta estrategia conduce a la formación de cables metálicos. El primero de ellos fue preparado por Dunbar[61] en 1996 por reducción electrolítica del complejo dinuclear de rodio(II) $[\text{Rh}_2(\text{MeCN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ que conduce al primer compuesto de rodio con una cadena monodimensional infinita, $\{[\text{Rh}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_{1.5}\}_\infty$. Sin embargo, este compuesto se descompone al disolverse y no puede ser recuperado de sus disoluciones. La misma estrategia sintética aplicada a precursores adecuados de rodio(II), tales como $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{bipy})_2](\text{BF}_4)_2$ y utilizando reductores químicos, como el etanol, ha permitido la preparación de los posteriores cables moleculares[62] de rodio de fórmula $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{N-N})_2](\text{BF}_4)$ (N-N = bipyridina o fenantrolina). La figura 20 muestra la estructura cristalina de uno de ellos, $\{[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CMe})_2(\text{bipy})_2](\text{BF}_4)\}_\infty$, un compuesto que, como los de esta familia, presenta los metales en estado de oxidación +1.50 y muestra un comportamiento de semiconductor cuando se mide la resistencia del sólido en polvo.[63]

Los compuestos de esta familia de carboxilatos de rodio con cadenas metálicas unidimensionales son sensibles al aire, particularmente en disolución, pero pueden cristalizarse como sólidos dicróicos muy oscuros, a diferencia de la cadena de Dunbar.

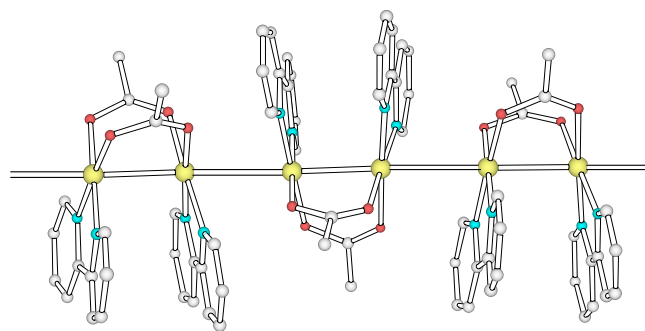


Figura 20. Rh (●), O (●), N (●), C (●).

Es sorprendente que todavía no se conozcan compuestos de iridio de composición definida que presenten cadenas metálicas unidimensionales. Realmente, hay descritos carbonilos de iridio parcialmente oxidados de composición indefinida y pobremente caracterizados que podrían pertenecer a la misma clase de compuestos. Sin embargo, los datos adicionales para establecer su naturaleza son escasos.[64]

3. Conclusión

El tema de los materiales unidimensionales se ha revitalizado motivado por la intención de preparar metales sintéticos, establecer el estado semiconductor en materiales de baja dimensionalidad o miniaturizar componentes electrónicos. En este resurgimiento, los químicos preparativos han dado los primeros pasos para establecer las síntesis racionales de compuestos que poseen cadenas de átomos metálicos unidimensionales desde distintas aproximaciones. En la actualidad, las síntesis se enfrentan al problema del crecimiento de las cadenas, o al problema del control del crecimiento infinito. Entre ambas situaciones aparecen resultados inesperados en ocasiones que indican nuevas posibilidades sintéticas.[65] Alternativamente, los químicos preparativos pueden modificar sus sistemas acoplando las cadenas a otras especies con electrones deslocalizados para buscar nuevas propiedades. En cualquier caso, se han marcado unas pautas que pueden llevar a la construcción de materiales con nuevas condiciones de contorno intermedias entre las de especies moleculares y las de la materia a tamaño macroscópico. Cabe esperar que el avance en esta experimentación en el futuro produzca el desarrollo de un campo que posiblemente se encuentra en sus comienzos.

Referencias

- 1 R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London **1955**, p. 108.
- 1 (a) P. B. Allen, D. Rainer, *Nature*, **1991**, *349*, 396; (b) J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schieffer, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1175.
- 2 W. A. Little, *Phys. Rev. A* **1964**, *134*, 1416.
- 3 L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, *12*, 1125.
- 4 S. Roth, *One-Dimensional Metals*, VCH, New York, **1995**.
- 5 (a) J. M. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 235; (b) K. Krogmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 35; (c) J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, San Diego, **1987**, Cap. 4.
- 6 R. H. Zeller, A. Beck, *J. Phys. Chem. Solids* **1973**, *35*, 77.
- 7 A. E. Underhill, D. W. Watkins, J. M. Williams, K. Carneiro, *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York, **1982**, `Cap.1, p.120.
- 8 (a) C. E. Buss, C. E. Anderson, M. K. Pomije, C. M. Lutz, D. Britton, K.R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7783; (b) J. W. Grate, L. K. Moore, D. E. Janzen, D. J. Veltkamp, S. Kaganove, S. M. Drew, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1058; (c) C. E. Buss, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031.
- 9 J. R. Ferraro, J. M. Williams, *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, San Diego, **1987**, Cap. 1.
- 10 D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, 95.
- 11 K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, H. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. Pedersen, J. E. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440.
- 12 J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Copps, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2558.
- 13 H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 55.

- 14 A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thomson, D. L. Stupka, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2555.
- 15 H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, A. J. Schultz, J. M. Williams, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, U. Welp, K. G. Vandervoort, S. J. Boryschuk, A. V. Strieby, J. M. Kommers, D. M. Watkins, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Synth. Met.* **1991**, *41-43*, 1983.
- 16 J. H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, Ch. Clock, O. Schenker, B. Batlogg, *Nature* **2001**, *410*, 189. (b) D. Jerome, K. Bechgaard, *Nature* **2001**, *410*, 162.
- 17 J. K. Bera, K. R. Dunbar *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4453.
- 18 (a) J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435; (b) G. Treboux, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9823; J. M. Tour, A. M. Eawlett, M. Kozaki, Y. Yao, R. C. Jagessar, S. M. Dirk, D. W. Price, M. A. Reed, C.-W. Zhou, J. Chen, W. Wang, I. Campbell, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5118.
- 19 (a) E.-C. Yang, M.-C. Cheng, M.-S. Tsai, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2377; (b) F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3327; (c) F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10377; (d) R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2272.
- 20 (a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, I. Pascual, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10223; (b) L.-P. Wu, P. Field, T. Morrissey, C. Murphy, P. Nagle, B. Hathaway, C. Simmons, P. Thornton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3835
- 21 (a) G. J. Pyrka, M. El-Mekki, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 84; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 377.
- 22 (a) R. Clérac, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, X. Wang, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2655; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3595.
- 23 (a) J.-T. Sheu, C.-C. Liu, I. Chao, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 315; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3847

- 24 R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, K. Kirschbaum, C. A. Murillo, A. A. Pinkerton, A. J. Schultz, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6226.
- 25 R. Clérac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, K. R. Dunbar, C. A. Murillo, I. Pascual, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 748.
- 26 J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, B. K. Roberts, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7082.
- 27 J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3212.
- 28 J. F. Berry, F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2418.
- 29 J. F. Berry, F. A. Cotton, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4425.
- 30 S.-Y. Lai, T.-W. Lin, Y.-H. Cheng, C.-C. Wang, G.-H. Lee, M.-H. Yang, M.-K. Leung, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 250.
- 31 S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 56.
- 32 (a) H.-C. Chang, J.-T. Li, C.-C. Wang, T.-W. Lin, H.-C. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1243; (b) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, X. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 2461; (c) J. F. Berry, F. A. Cotton, C. S. Fewox, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Trans.* **2004**, 2297.
- 33 C.-C. Wang, W.-C. Lo, C.-C. Chou, G.-H. Lee, J.-M. Chen, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4059.
- 34 C.-Y. Yeh, C.-H. Chou, K.-C. Pan, C.-C. Wang, G.-H. Lee, Y. O. Su, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2670.
- 35 (a) C.-Y. Yeh, Y.-L. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4096; (b) J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Lei, T. Lu, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3534.
- 36 Y.-H. Chen, C.-C. Lee, C.-C. Wang, G.-H. Lee, S.-Y. Lai, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1999**, 1667.

- 37 S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *209*, 80.
- 38 R. F. Schramm, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 898.
- 39 T. Murahashi, E. Mochizuki, Y. Kai, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10660.
- 40 (a) C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2453. (b) J. Kong, M. Chapline, H. Dai, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1384.
- 41 T. Murahashi, T. Uemura, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8436-8437.
- 42 K. A. Hofmann, G. Bugge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 312.
- 43 A. I. Stetsenko, L. S. Tikhonova, *Sov. J. Coord. Chem.* **1989**, *15*, 515.
- 44 (a) R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2835. (b) B. Lippert, "Platinum Blues: On the way toward unraveling a Mystery" en *Cisplatin Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, B. Lippert (ed.), VHCA Zürich y Wiley-VCH Weinheim, **1999**, part 5, 379.
- 45 B. Rosenberg, *Cancer Chemother. Rep. Part 1*, **1975**, *59*, 589.
- 46 K. Barton, H. N. Rabinowitz, D. J. Szalda, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2827.
- 47 T. V. O'Halloran, P. K. Mascharak, I. D. Williams, M. M. Roberts, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1261 y referencias allí incluidas.
- 48 (a) K. Matsumoto, K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *49*, 375. (b) B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 263. (c) K. Sakai, Y. Tanaka, Y. Tsuchiya, K. Hirata, T. Tsubomuro, S. Ijima, A. Bhattacharjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8366.
- 49 (a) K. Matsumoto, F. Fuwa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 897. (b) K. Matsumoto, H. Takahashi, F. Fuwa, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4086.
- 50 K. Matsumoto, K. Sakai, K. Nishio, Y. Tokisue, R. Ito, T. Nishide, Y. Schichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8110.
- 51 K. Sakai, E. Ishigami, Y. Konno, T. Kajiwara, T. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12088.

- 52 E.Goto, R. A. Begum, S. Zhan, T.Tanase, K. Tanigaki, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5029.
- 53 M. A. Ciriano, S. Sebastián, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 402.
- 54 C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, R. Gelpi, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4084.
- 55 B. E. Villarroya, C. Tejel, M.-M. Rohmer, L. A. Oro, M. Bénard, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6536.
- 56 C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 529.
- 57 C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1542.
- 58 K. R. Mann, M. J. DiPierro, T. P. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3965.
- 59 C. Tejel, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1132.
- 60 (a) G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2772. (b) M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finniss, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, E. Canadell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8005.
- 61 (a) F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 726. (b) F. P. Pruchnik, A. Jutarska, Z. Ciunik, M. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 609. (c) F. P. Pruchnik, A. Jutarska, Z. Ciunik, M. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3019.
- 62 F. P. Pruchnik, P. Jajimowicz, Z. Ciunil, K. Stanislawek, L. A. Oro, C. Tejel, M. A. Ciriano, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *2*, 19.
- 63 G. J. Leigh, R. L. Richards, "Iridium" en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol 5, Cap.36, p. 619.
- 64 K. Uemura, K. Fukui, H. Nishikawa, S. Arai, K. Matsumoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5459.