



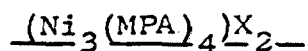
"ESTUDI DE COMPLEXOS FORMATS PELS LLIGANDS
3-AMINO-1-PROPANTIOL I 3-(DIMETILAMINO)-1-
PROPANTIOL AMB METALLS DE TRANSICIO I AMB
METALLS DEL GRUP IIB"

Memòria per a aspirar al grau de
Doctor en Ciències Químiques.

JOAN SUADES ORTUÑO



4.2.6 ESPECTRE ELECTRONIC DELS COMPLEXOS



Els espectres electrònics dels compostos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, (\text{ClO}_4)$) es varen registrar mitjançant un espectrofòtometre Bekman Acta-III en solució aquosa i en fase sòlida.

Tant en solució com en fase sòlida, s'ha vist que els espectres de tots els productes són idèntics, confirmant-se que en cap cas l'anió es troba dins de l'esfera de coordinació del metall. Els complexos estan constituïts, doncs, per un mateix catió, $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, i els corresponents anions, essent les absorcions observades degudes exclusivament al catió.

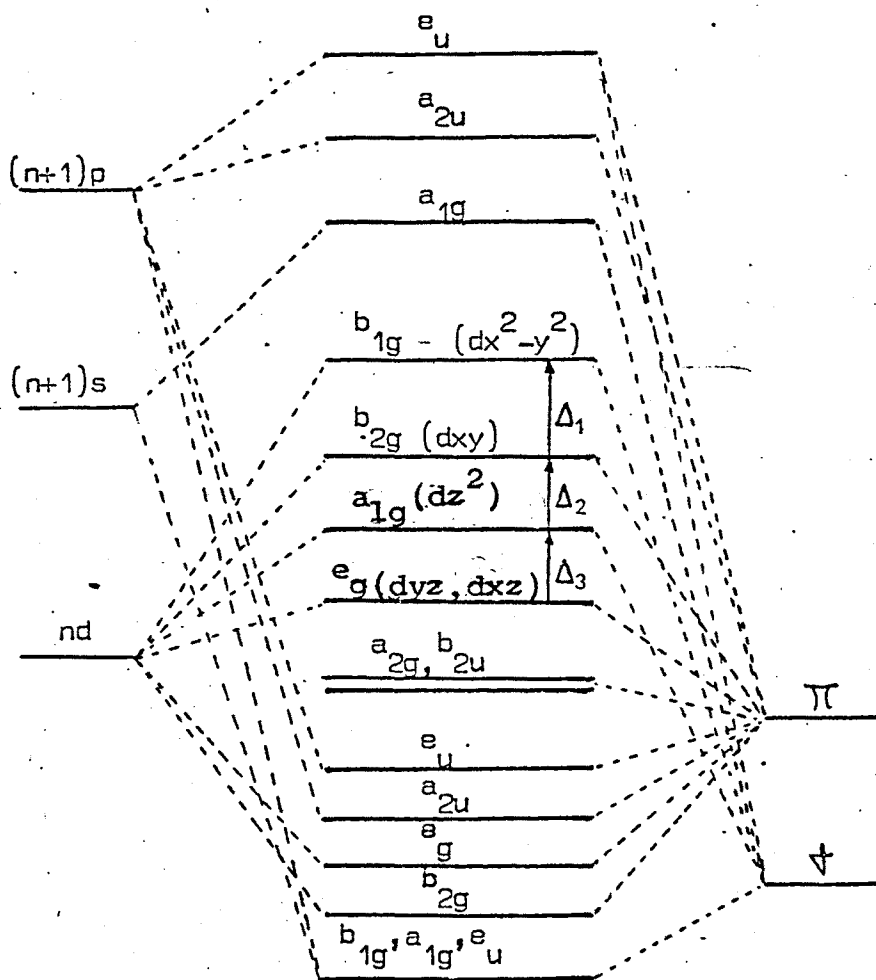
Al no haver-hi cap mena d'absorció per damunt de 800 nm, s'exclou qualsevol possibilitat d'estructures octaèdriques o tetraèdriques. La simetria al voltant de l'àtom de níquel és doncs plano-quadrada en tots els compostos, la qual cosa coincideix amb els resultats obtinguts mitjançant difracció de raigs X de l'estructura cristal·lina del compost $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2\text{Cl}_2$.

El catió $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ té dos grups cromòfors, NiS_4 i NiS_2N_2 . Gray i Ballhausen(144) varen estudiar el diagrama d'orbitals moleculars d'un complex plano-quadrat pertanyent al grup de simetria D_{4h} , tal com ho és el cromofor NiS_4 .

Situant l'àtom metàl·lic en l'origen de coordenades i els lligands sobre els eixos x i y, els orbitals del metall i del lligand és transformen segons les següents espècies de simetria:

Espècie de simetria	Orbitals del metall	Orbitals dels lligands
a_{1g}	4s, $3d_z^2$	$1/2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
a_{2g}	-	$1/2(\pi_{1h} + \pi_{2h} + \pi_{3h} + \pi_{4h})$
a_{2u}	p_z	$1/2(\pi_{1v} + \pi_{2v} + \pi_{3v} + \pi_{4v})$

b_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	$1/2(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
b_{2g}	d_{xy}	$1/2(\pi_{1h} - \pi_{2h} + \pi_{3h} - \pi_{4h})$
b_{2u}	-	$1/2(\pi_{1v} - \pi_{2v} + \pi_{3v} - \pi_{4v})$
e_g	d_{yz}, d_{xz}	$1/\sqrt{2}(\pi_{1v} - \pi_{3v}), 1/\sqrt{2}(\pi_{2v} - \pi_{4v})$
e_u	p_x, p_y	$1/\sqrt{2}(\sigma_1 - \sigma_2), 1/\sqrt{2}(\sigma_2 - \sigma_4)$ $1/\sqrt{2}(\pi_{2h} - \pi_{4h}), 1/\sqrt{2}(\pi_{1h} - \pi_{3h})$



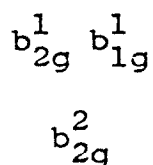
L'ordenació relativa dels diferents orbitals en el diagrama d'energies no es coneix exactament(145), car no s'han dut a terme càlculs quantitativs per cap sistema NiS_4 en el qual els lligands no tinguin cap sistema π propi, tal com és el nostre cas.

En canvi s'han fet càlculs en complexos de níquel amb els lligands maleonitriloditiolat, ditiooxalat, ditioacetilaceto

nat, tots ells tenen un sistema π propi. Malgrat això, sembla que en el sistema NiS_4 , es compleix generalment que l'orbital $b_{2g}(d_{xy})$ està per sota de $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, essent la diferència energètica entre aquests dos nivells molt més gran que la que separa els dos nivells inferiors. Expressant-ho analíticament (146):

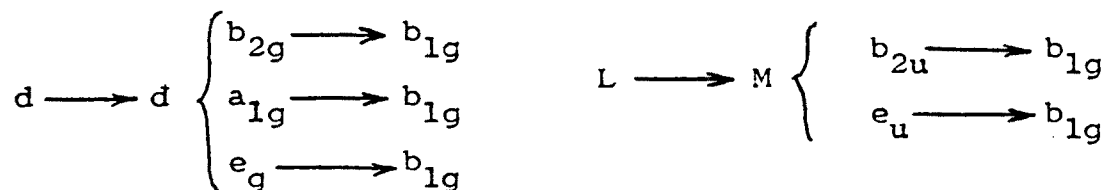
$$\Delta_1 > \Delta_2 + \Delta_3$$

Al situar els 8 electrons de l'ion d^8 en els cinc orbitals antienllaçants en els quals hi ha una gran participació dels orbitals d del metall ($e_g(d_{xz}, d_{yz})$, $a_{1g}(d_{z^2})$, $b_{2g}(d_{xy})$, $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$), podem tenir dues configuracions segons el valor de Δ_1 :



Per valors grans de Δ_1 , existirà la configuració b_{2g}^2 i el complex serà diamagnètic, i per valors més petits, la configuració serà $b_{2g}^1 b_{1g}^1$, paramagnètica. Ballhausen (147) va estimar el valor límit entre les dues configuracions, trobant $\Delta_1 = 9900 \text{ cm}^{-1}$. Tots els complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2^X$ són diamagnètics i per tant pertanyen a la configuració b_{2g}^2 .

Al següent diagrama podem veure les possibles transicions monoelèctriques entre els diferents orbitals (no considerem les transicions de dos electrons per estar prohibides per la regla de selecció)



D'aquestes cinc transicions, les tres primeres poden considerar-se bàsicament transicions $d \longrightarrow d$, ja que els orbitals

a_{1g} , b_{2g} , e_g , b_{1g} tenen una contribució molt important dels orbitals del metall, mentre que les dues últimes són transicions de transfèrència de càrrega $L \rightarrow M$ per estar els orbitals b_{2u} i e_u localitzats essencialment en els lligands, i b_{1g} en el metall. Gray (144) opina que, a partir de l'examen de les integrals de moment de transició de les dues últimes transicions, la $e_u \rightarrow b_{1g}$ ha d'ésser més intensa que no pas la $b_{2u} \rightarrow b_{1g}$.

L'estat fonamental té tots els orbitals plens i per tant pertany a l'espècie de simetria A_{1g} . Per a trobar l'espècie de simetria a la qual pertanyen els estats excitats amb orbitals semiplens, fem servir el producte directe.

$$B_{2g} \times B_{1g} = A_{2g}$$

$$A_{1g} \times B_{1g} = B_{1g}$$

$$E_g \times B_{1g} = E_g$$

$$B_{2u} \times B_{1g} = A_{2u}$$

$$E_u \times B_{1g} = E_u$$

Les transicions electròniques són:

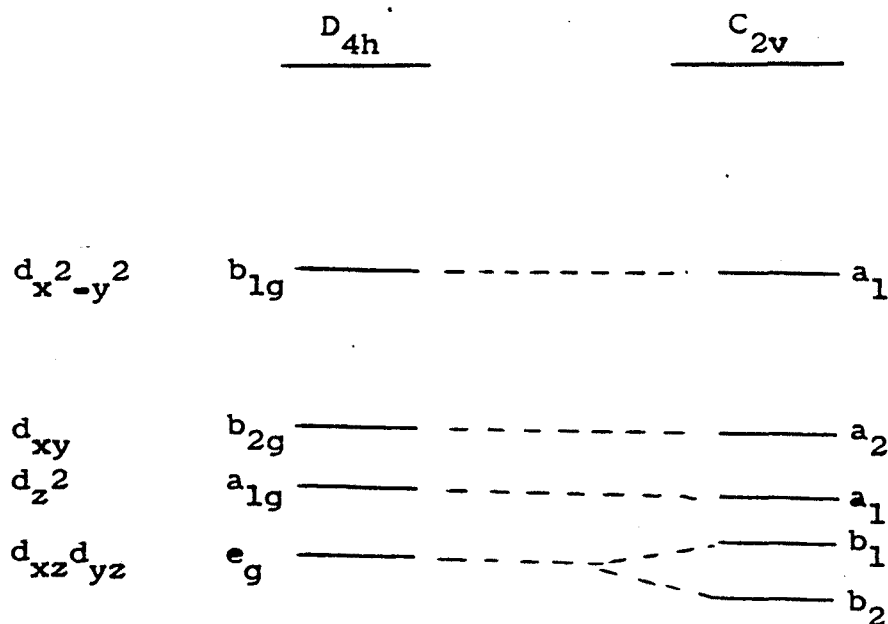
$$d \rightarrow d \left\{ \begin{array}{ll} {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} & (b_{2g} \rightarrow b_{1g}) \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g} & (a_{1g} \rightarrow b_{1g}) \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g & (e_g \rightarrow b_{1g}) \end{array} \right.$$

$$L \rightarrow M \left\{ \begin{array}{ll} {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u} & (b_{2u} \rightarrow b_{1g}) \\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u & (e_u \rightarrow b_{1g}) \end{array} \right.$$

Ballhausen i Liehr varen calcular les energies corresponents a cadascun dels estats anteriors, expressant-ho en funció dels paràmetres de Condon i Shortley (147):

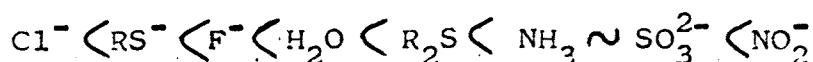
$$\begin{aligned} \psi_1 &= \Delta_1 - 35F_4 & ({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}) \\ \psi_2 &= \Delta_1 + \Delta_2 - 4F_2 - 15F_4 & ({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}) \\ \psi_3 &= \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 3F_2 - 20F_4 & ({}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_g) \end{aligned}$$

En el cromòfor NiS_2N_2 la situació és sensiblement diferent perquè la simetria passa de D_{4h} a C_{2v} i ha de desaparèixer la degeneració dels orbitals d_{xz} i d_{yz} . D'altra banda, ara disposem de dos lligands σ donors i π donors (sofre) i dos que només són σ donors (nitrogen).



No s'han trobat estudis d'orbitals moleculars d'aquesta situació ni d'altres semblants, però degut al fet que en qual sevol tractament per orbitals moleculars de complexos plano-quadrats d'ions d^8 (ja sia amb lligands σ o π donors) es suposa que en l'ordenació energètica dels cinc orbitals, sempre el $d_{x^2-y^2}$ està per damunt del d_{xy} , podem acceptar que aquest és també el cas del cromòfor NiS_2N_2 .

Observant la sèrie espectroquímica (145):



podem veure que el nitrogen aminic produeix un desdoblament més gran que el tiolat, la qual cosa fa que les transicions electròniques siguin més energètiques i les bandes es desplaçin cap a l'ultraviolat respecta a les absorcions de l'espectre del cromòfor NiS_4 .

Segons això, a l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ s'hauria en d'obtenir teòricament tres transicions degudes al cromòfor NiS_4 i tres més degudes a NiS_2N_2 , desplaçades cap a zones més energètiques respecta a les anteriors.

A la taula (4-20) es pot veure l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ en solució aquosa i en metanol.

Taula (4-20)

λ (nm)	ϵ (H_2O)	ϵ (MeOH)
480(es)	1000	1500
398	4500	7500
325	7400	9320
288	9400	11400
230	19500	27700
200	18200	-

Tal com es pot veure a la taula (4-20), els elevats valors de la intensitat de les bandes de 398 i 325 nm, fan difícil pensar que cap d'elles pugui associar-se a una transició $d \rightarrow d$, perquè solen tenir valors de λ més petits. Sembla doncs, que aquestes absorcions han d'ésser degudes a transferències de càrrega.

D'altra banda, la posició d'aquestes dues bandes és molt semblant als valors trobats en els espectres electrònics de diferents mercapturs de níquel(39) (taula 4-21).

Taula (4-21)

Espectres electrònics de mercapturs de níquel

Compost	λ (log ϵ)
$\text{Ni}(\text{SEt})_2$	246(3,84), 336(3,84), 412(3,38)
$\text{Ni}(\text{SPr}^n)_2$	245(3,86), 336(3,86), 412(3,86)

Ni(SBut)₂ 247(3,85), 337(3,84), 413(3,34)

Ni(SAm)₂ 253(3,86), 337(3,90), 410(3,34)

Bradley i Marsh (39) assignen les dues bandes al voltant de 400 i 325 nm d'aquests complexos, a transferències de càrrega degut als elevats valors de ϵ .

A tots els compostos de la taula (4-21) se'ls assigna una estructura de tipus polimèric, en el qual els àtoms de níquel es situen en un entorn plano-quadrat; per tant, les absorpcions han d'ésser degudes al cromòfor NiS₄.

Observant la banda situada cap a 480 nm (el màxim d'aquesta absorció no s'observa clarament al superposar-se amb l'absorció de 398 nm), es veu que aquesta va devallant molt lentament cap a la zona de baixa freqüència.

Evidentment, és molt possible que aquesta absorció ens n'amagui d'altres menys intenses, que podrien estar situades a $\lambda > 480\text{nm}$. Si això fos així, la banda de 480 nm no seria l'absorció de més baixa energia.

Dissortadament, els mètodes al nostre abast no ens permeten d'esbrinar això, cosa que tampoc s'ha aconseguit en els espectres electrònics de complexos semblants.

Jorgensen (145), va estudiar els espectres electrònics dels complexos metàl·lics amb lligands que continguin sofre i ja va indicar que l'assignació de bandes en el cromòfor NiS₄ no estava pas ben determinada.

A la taula (4-22) es poden veure les posicions de les bandes assignades a les transicions $d \rightarrow d$; ν_1 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$), ν_2 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$), ν_3 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$), en una gran quantitat de compostos que tenen el cromòfor NiS₄.

Taula (4-22)

Compost	Espectres electrònics (cm^{-1})(145)		
	ν_1	ν_2	ν_3
Ni(S ₂ P(C ₂ H ₅) ₂) ₂	13700	17700	26000
Ni(S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂) ₂	14500	19100	26100
Ni(S ₂ CNH ₂) ₂	15600	20400	-

$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$	15800	(21200)	-
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CC}(\text{CN})_2)_2^{2-}$	15700	-	-
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_2$	15500	-	-
$\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CHSCH}_2\text{OH})_2^{2-}$	16200	20900	-
$\text{Ni}(\text{S}_2(\text{CO})_2\text{CH}_2)_2^{2-}$	17400	-	-

Segons Jorgensen (145), la primera banda permesa en complexos de Co(III) octaèdrics, ha d'ésser molt pròxima a la primera banda permesa en complexos de Ni(II) plano-quadrats, tot comparant els espectres electrònics de complexos de Ni(II) i Co(III) obtinguts amb el mateix lligand.

Aquesta hipòtesi es confirma experimentalment; així, comparant les taules (4-22) i (7-10) es pot veure que la primera banda en els complexos de Ni(II) sol aparèixer a freqüències de l'ordre de 0-10 % més altes que en els corresponents complexos de Co(III).

Aquesta hipòtesi està justificada pel fet que les dues transicions tenen lloc entre els mateixos orbitals $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (145). El fet que la primera banda en els complexos de Ni(II) plano-quadrats aparegui a freqüències lleugerament més altes que en els complexos de Co(III) octaèdrics, s'associa amb la disminució de les distàncies metall-lligand al passar de complexos octaèdrics M(III) a plano-quadrats M(II) (145).

Aquesta propietat és interessant, car si bé com ja s'ha indicat abans, no s'han dut a terme estudis en els espectres electrònics de complexos semblants al nostre, sí que ha estat estudiat l'espectre electrònic del complex $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)^{3+}$ (secció 7.2).

A la secció (7.2.2) es compara l'espectre del complex $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$ amb el corresponent al $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)^{3+}$, trobant-se que les diferències són mínimes.

Comparant els complexos $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$ i $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, es pot veure que segueixen perfectament les condicions esmentades abans per a relacionar les primeres bandes dels espectres; són exactament idèntics, però un conté Co(III) octaèdric i l'altre, Ni(II) plano-quadrat.

La primera absorció que s'aprecia en el complex $(Co_3(MPA)_6)^{3+}$ es situa cap a 19000cm^{-1} . Per tant, segons la regla de Jorgensen, en l'espectre del complex $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$, la primera absorció hauria de situar-se en una posició semblant o de l'ordre d'un 10% superior.

Segons això es factible pensar que l'absorció centrada aproximadament a $480\text{ nm}(20800\text{ cm}^{-1})$ sigui la primera absorció corresponent al complex $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$.

No obstant, la forma d'aquesta banda fa que no es pugi precisar exactament la seva posició, ja que la banda que observem pot ser el resultat de la superposició de vàries absorcions, podent estar situada la primera entre $20800 > \nu_1 > 19000\text{ cm}^{-1}$.

Segons això podem fer una estimació del valor de ν_1 mitjançant l'equació:

$$\nu_1 = \Delta_1 - 35 F_4$$

Els paràmetres de repulsió electrònica F_2 i F_4 poden avaluar-se a partir de $F_2 = 10 F_4$. Prenet com a valor aproximat $F_2 = 10F_4 = 800\text{ cm}^{-1}$ i operant:

$$23600 < \Delta_1 < 21800\text{ cm}^{-1}$$

Aquests valors ens permeten de situar aproximadament el lligand a la sèrie espectroquímica de complexos de Ni(II) plano-quadrats, comparant amb els valors de la taula (4-23).

Taula (4-23) (28)

Lligand	Complex	$\Delta_1 (\text{cm}^{-1})$
Maleonitriloditiol	$(NiL_2)^{2-}$	14490
Ditiobenzoat	NiL_2	16000
Dietilditiofosfat	NiL_2	17300
Ditioacetilacetona	NiL_2	17690
Etilxantat	NiL_2	18300

Dietilditiocarbamat	NiL_2	18600
2,3-dimercaptopropanol	$(\text{NiL}_2)^{2-}$	19000
Piridin-2-tiol	$(\text{Ni}(\text{HL})_4)^2$	19610
Etilentiourea	$(\text{NiL}_4)(\text{NO}_3)_2$	19800
Tioacetamida	$(\text{NiL}_4)(\text{NO}_3)_2$	20000
Ditiomalonat	$(\text{NiL}_2)^{2-}$	20200
Ditiooxalat	$(\text{NiL}_2)^{2-}$	20500

maleonitrilditiol < ditiobenzoat < dietilditiofosfat < ditioacetilacetona < etilxantat < 2,3-dimercaptopropanol < piridin-2-tiol < etilentiourea < tioacetamida < ditiomalonat < ditiooxalat < MPA

4.2.6.1 Comparació dels espectres electrònics dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ i $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$. Tot i que la bibliografia de complexos amb lligands β -mercaptoamines és molt extensa, no s'ha trobat cap treball que estudies específicament els espectres electrònics dels complexos formats entre aquests lligands i Ni(II).

L'únic treball en el qual s'ha estudiat una mica l'espectre electrònic del complex $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$ va ser realitzat per R.Reichert (22). Consisteix en una investigació sobre la formació de complexos mixtos de pal.ladi i níquel mitjançant les tècniques d'espectroscòpia electrònica, IR, RMN, i la utilització d'isòtops radioactius.

Les assignacions que es fan en aquest treball, corresponents a les diferents absorcions de l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)\text{Cl}_2$ són:

Taula (4-24)

λ (nm)	Assignació
714(es)	d \rightarrow d (NiS_4)
574(es)	d \rightarrow d (NiS_2N_2)
492	TC (NiS_4)
377	TC (NiS_2N_2)
303(es)	TC (NiS_4)
268	TC (NiS_2N_2)

TC = Transferència de càrrega

Aquestes assignacions s'han fet per comparació amb els espectres de diferents complexos mixtos (22).²²

A la taula (4-25) poden veure les diferències més importants entre els espectres dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ i $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$. Aquest últim ha estat sintetitzat en el nostre laboratori, i com pot observar-se, les posicions de les bandes són idèntiques a les trobades per Reichert.

Taula (4-25)

nº	MEA		MPA		$\Delta\lambda$	$\Delta\epsilon$
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ		
I	574	800				
II	492	1450	480	1500	12	50
III	377	3600	398	7500	-22	-3900
IV	303	10000	325	9320	-22	680

No considerem ara les bandes que surten per sobre de 600nm, perquè no s'observen clarament en l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$.

A la zona entre 450-300 nm, els espectres són força semblants. La banda II té pràcticament la mateixa intensitat en ambdós complexos i la petita diferència no és gens significativa.

tiva si tenim en compte l'error experimental. En canvi, és força significatiu el lleuger desplaçament cap a l'ultraviolat en el complex amb MPA.

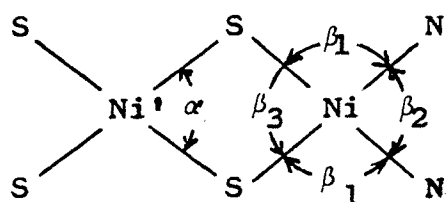
A la banda III s'observen dues diferències importants:

a) Un gran augment de la intensitat d'aquesta banda en el complex amb MPA respecte a MEA.

b) un desplaçament clar cap a l'infrarroig d'aquesta banda en el complex amb MPA.

La banda IV experimenta un desplaçament cap a l'infrarroig idèntic a l'observat en la banda III, però pel que fa a la intensitat, el fenomen és l'invers. Tot i que no podem mesurar amb precisió la intensitat de la banda IV en el complex $(Ni_3(MEA)_4)^{2+}$, qualitativament s'observa un augment respecte al complex $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$.

Taula (4-26)



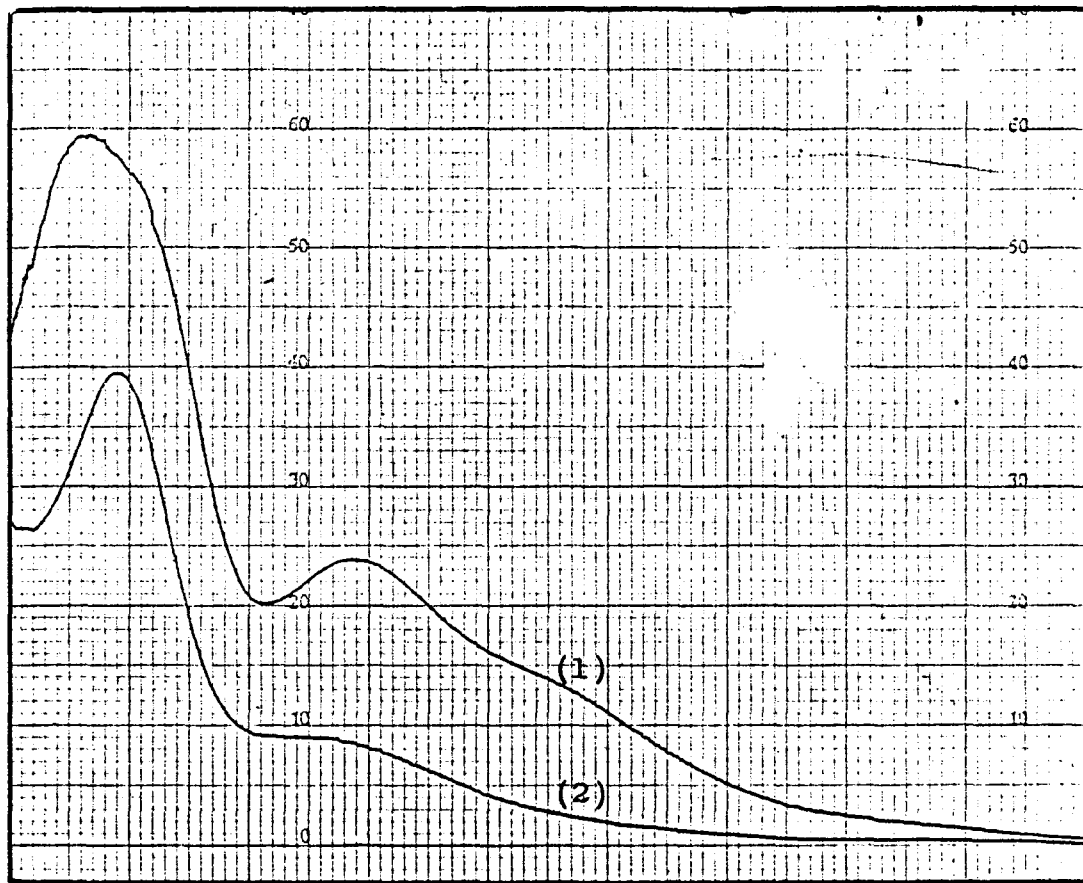
	MEA	MPA
Ni-N	1,902(7) 1,926(6)	1,956(17) 1,952(17)
Ni-S	2,154(5) 2,156(3)	2,185(5) 2,202(5)
Ni'-S	2,212(5) 2,212(4)	2,185(5) 2,202(5)
α	81,4(0,2)	80,6(0,3)
β₁	88,2(0,2) 90,3(0,3)	94,8(0,9) 96,7(0,9)
β₂	96,1(0,3)	87,2(1,1)
β₃	84,0(0,2)	81,2(0,3)

Tal com es pot veure a la taula (4-26), les estructures cristal·lines dels dos complexos mostren que els cromòfors NiS_4 i NiS_2N_2 tenen una geometria molt semblant que no està gens d'acord amb les importants diferències observades en els espectres electrònics. Aquestes diferències poden resumir-se en:

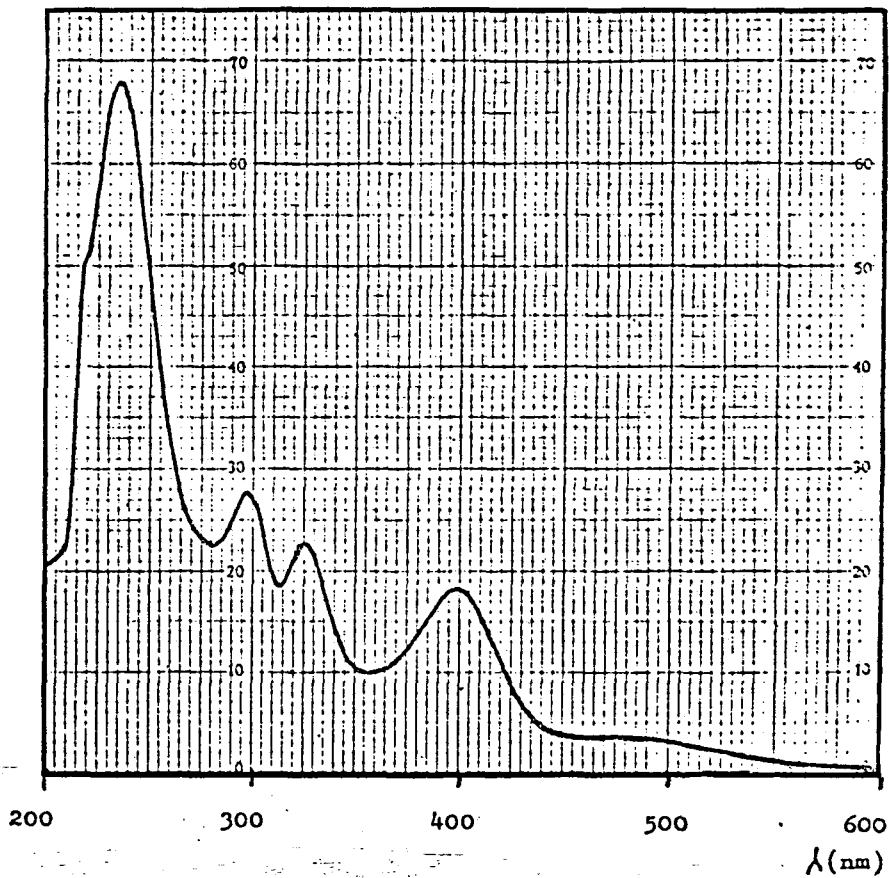
- a) Desplaçament de 22 nm de les bandes III i IV cap a l'infrarroig, en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$
- b) Un fort augment de la intensitat de la banda III en $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^2$.
- c) Apareix una nova banda a 574 nm en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$.

Sembla evident que el contrast entre les espectres electrònics dels dos complexos ens indica que hi ha importants diferències entre les distribucions electròniques. L'únic factor que aparentment pot explicar això és un enllaç Ni-Ni, el qual seria molt més intens en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$ a l'estar els dos àtoms de níquel molt més propers. Aquest enllaç podria originar variacions importants en el diagrama d'orbitals moleculars d'aquests compostos (secció 4.2.3), les quals explicarien les diferències entre els espectres electrònics d'ambdós complexos.

	MEA	MPA
Ni-Ni (Å)	2,733	3,104



400 600 800
 (1) $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)\text{Cl}_2$ (2) $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ (nm)



$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$

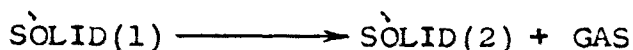
4.2.7 DESCOMPOSICIÓ TÈRMICA DELS COMPLEXOS (Ni₃(MPA)₄)X₂

Tots els complexos (Ni₃(MPA)₄)X₂ (X=Cl, Br, I) són estables a l'aire fins a una temperatura de 250°C; a l'arribar a aquest valor, s'observa un ennegriment de la substància i una pèrdua de l'estructura cristal·lina.

Aquesta descomposició ha estat estudiada mitjançant les següents tècniques:

- a) Termogravimetria i ATD
- b) Descomposició tèrmica en atmosfera inert.

4.2.8.1 Termogravimetria i ATD. - La termogravimetria estudia la variació del pes de la mostra mentre se l'escalfa de manera lineal. Es una tècnica molt adient per a estudiar reaccions de descomposició del tipus:

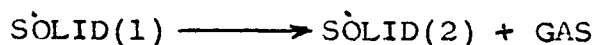


tal com les que es produeixen en el nostre cas.

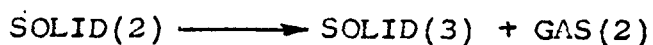
L'ATD és una tècnica complementària de l'anterior, en la qual al mateix temps que es subministra calor a la mostra, s'escalfa una referència transmetent-li la mateixa quantitat de calor. Es mesura la diferència de temperatura entre la mostra i la referència. Al produir-se alguna reacció en la mostra, es detecta la variació de temperatura respecte a la referència, la qual és d'un signe o de l'altre, segons que la reacció sigui endo- o exotèrmica.

Aquesta tècnica ens permet de detectar les reaccions que es produeixen en la mostra. Tant els termogrames com l'ATD dels tres compostos són molt semblants. Tots els termogrames mostren dues pèrdues de pes successives a partir de 250°C; simultàniament, a l'ATD s'observen dos pics en la zona corresponent a les dues pèrdues de pes a 280°C i 325°C, que corresponen a dues reaccions de caire endotèrmic.

Això indica que possiblement a 250°C comença una reacció del tipus:



i posteriorment se'n produeix una altra d'identica:



Els valors d'aquestes pèrdues de pes en els tres compostos són:

Compost	Pèrdua de pes(%)	
	1era	2ona
$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$	18.5	36.5
$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Br}_2$	16	46
$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{I}_2$	14	54

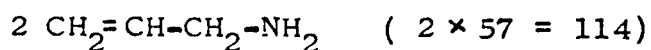
Si multipliquem aquests percentatges pels pesos moleculars de cadascun dels tres compostos, tindrem una idea del pes molecular del/s gas/os que es desprenen:

X	1era	2ona
Cl	112	222
Br	111	320
I	111	426

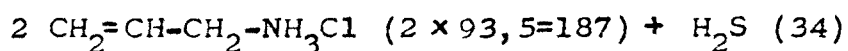
Es veu clarament que la primera pèrdua de pes és independent de l'halogen, mentre que la segona creix a l'augmentar el pes atòmic de l'halogen.

Això fa pensar que és la segona pèrdua de pes on es despren l'halogen, mentre que en la primera surt sempre la mateixa substància en els tres casos, que no conté halogen.

La primera pèrdua de pes podria correspondre a:

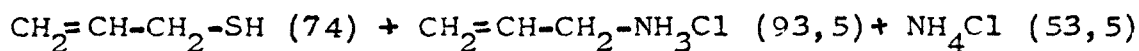


i la segona a:



$$187 + 34 = 221$$

també és possible:



$$74 + 93,5 + 53,5 = 221$$

4.2.8.2 Descomposició tèrmica en atmosfera inert.-

En aquest mètode es vanposar 1,25 mmols del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ en un tub de vidre en forma de U, per on es feia circular un corrent de nitrogen, tot mantenint-ho submergit en un bany metàl·lic que s'anava escalfant gradualment.

Els gasos de sortida es feuen bombollejar per dos "traps", amb àcid sulfúric diluït i aigua respectivament. El muntatge permetia de fer contínuament assaigs químics amb els gasos de sortida.

Els resultats obtinguts amb aquests assigs foren els següents:

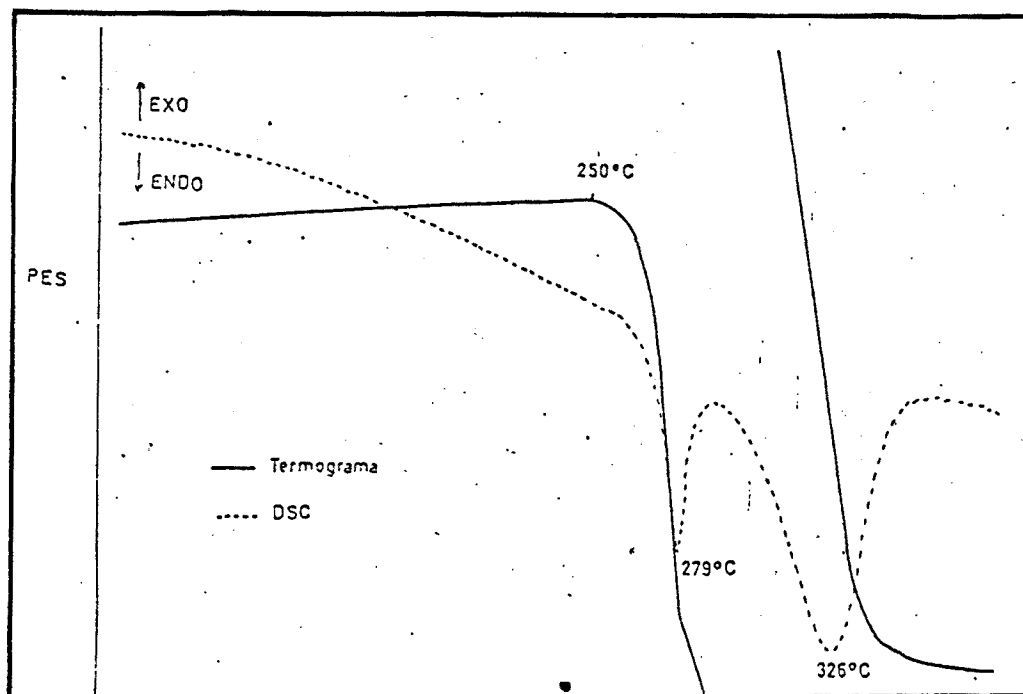
- 1) Reacció bàsica amb fenolftaleïna
- 2) Formació d'un precipitat de color marró fosc amb Ni(II)
- 3) Decoloració del Br_2
- 4) Decoloració d'una solució de KMnO_4
- 5) Ennegriment de paper amb acetat de plomb
- 6) Desprendiment de vapors blancs amb una olor característica que recorda a la d'allis.

En els flascons rentadors de gasos es detecta la presència de clorurs i d'una substància bàsica.

L'anàlisi del producte que queda després de la descomposició indica que majoritàriament és sulfur de níquel.

	Residu	NiS
Ni (%)	64,12	64,72
S (%)	30,10	35,28

concluïm doncs, que a l'escalfar els complexos $(Ni_3(MPA)_4)X_2$ ($X=Cl, Br, I$), inicialment es perd una fracció orgànica que podria ser una amina ja que s'ha vist que els vapors són bàsics des del primer moment ($CH_2=CH-CH_2-NH_2$). A la segona pèrdua de pes indicada pel termograma i ATD, no hi ha dubte que es despren l'halogen, ja sia en forma d'àcid HX , o en forma d'halohidrat d'alguna amina. Al mateix temps, com que sembla que el producte final sigui NiS , en algun moment s'ha d'eliminar H_2S o algun compost que conté sofre. És interessant recordar que l'olor característica dels alls és deguda, en part, a l'al·lilmercaptà i al disulfur d'al·lil, i és una olor molt semblant, la que se sent en els vapors despresos en la descomposició tèrmica.



4.3 ESTUDI DEL COMPLEX Ni(MPA)₂

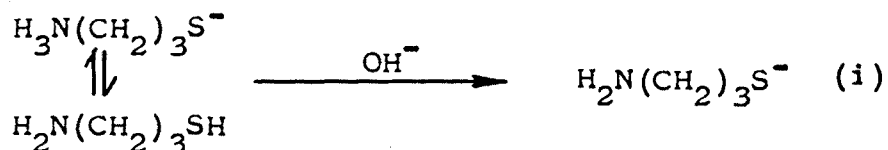
El complex Ni(MPA)₂ és l'únic de tots els estudiats en aquest treball que ha estat sintetitzat anteriorment (2). Nakamoto va realitzar un estudi de les vibracions Ni-S i Ni-N en el qual va preparar aquest compost i en va estudiar l'espectre IR.

A l'ésser l'estudi de Nakamoto un treball molt específic d'espectroscopia IR, i al presentar el complex propietats molt interessants, tal com la reaccionabilitat i solubilitat anormals, es va creure convenient dur a terme un estudi més a fons a fi de comparar els resultats amb els obtinguts amb MEA i determinar la influència d'un grup metilè més en la cadena hidrocarbonada del lligand.

S'ha de destacar que tot i que el complex Ni(MEA)₂ ha estat ampliament estudiat (secció 1.2) no s'ha resolt encara la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X. Nakamoto, al sintetitzar el complex Ni(MPA)₂, el descriu juntament amb el Ni(MEA)₂ tractant-los ambdós de compostos insolubles en qualsevol solvent i que no poden ser sintetitzats en forma cristal·lina (2).

Al ser la difracció de raigs X una de les tècniques més resolutives per a conèixer l'estructura d'un compost, es va intentar obtenir Ni(MPA)₂ en forma cristal·lina.

El mètode de síntesi utilitzat per Nakamoto és afegir una solució aquosa de NiCl₂·6H₂O a una solució aquosa de MPA i NaOH. Treballant d'aquesta manera, el producte que s'obté no és cristal·lí, i el mateix passa utilitzant el mètode a) descrit en la secció (2.1.1). En les condicions d'aquests dos mètodes, la presència d'un medi molt bàsic degut a l'hidròxid fa que el lligand estigui fortament desplaçat cap a la forma bàsica



Això possiblement accelera la reacció del lligand amb Ni(II) per a formar Ni(MPA)₂, i de manera tan ràpida, que no hi ha prou temps per que es formi una estructura de cristall visible.

A fi de poder obtenir el complex Ni(MPA)₂ en forma cristal·lina, es va efectuar la reacció de síntesi afegint el lligand a una solució de Ni(II) en medi amoniacal.

L'acció del amoniac pot considerar-se des de dos punts de vista:

1) Es un medi complexant en el qual es forma el catió (Ni(NH₃)₆)²⁺, més estable en aquestes condicions que el (Ni(H₂O)₄Cl₂). Això pot influir en el fet que la reacció de desplaçament del amoníacs i posterior formació de Ni(MPA)₂ sigui més lenta.

2) L'amoniac no és un medi de reacció tan bàsic com el NaOH, fent que l'equilibri (i) no estigui tan desplaçat cap a la dreta, i reduint possiblement la velocitat de formació del complex.

Amb aquest mètode es varen obtenir productes cristal·lins i fins i tot, cristalls de grandaria i qualitat aparentment adequats per a l'anàlisi mitjançant raigs X (observant els cristalls sota llum polaritzada, es produeix una extinció al girar-los 90°). No obstant, fins al moment present no s'ha aconseguit enregistrar cap difractograma prou bo per a ésser analitzat.

Això s'atribueix al fet que una de les tres dimensions del cristall és molt petita (plaques), i possiblement els cristalls prou grans són un conjunt de "plaques" les unes sobre les altres.

4.3.1 ESPECTRE IR

L'espectre va éser enregistrat en un aparell Beckman IR 20 A mitjançant la tècnica de pastilla de KBr.

Vibracions $\nu(\text{N-H})$.- A l'espectre IR del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, apareixen dues absorcions intenses a freqüències superiors a 3000 cm^{-1} , les quals, per la seva posició, s'atribueixen a les vibracions $\nu(\text{N-H})$.

Taula (4-27)

MPA	$\text{Ni}(\text{MPA})_2$
3400 cm^{-1}	3190 cm^{-1}
3325 "	3140 "
	3070 "

Comparant amb la posició on apareixen en el lligand lliure, es dedueix que hi ha hagut un desplaçament batocròmic, que pot ésser estudiat mitjançant el paràmetre Δ (secció 4.2.5).

$$\Delta = 230 \text{ cm}^{-1}$$

Aquest desplaçament és característic de la formació d'un enllaç N-M mitjançant el parell electrònic de l'àtom de nitrogen (secció 4.2.5).

Aquest resultat ens indica, amb força certesa, que en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ l'àtom de nitrogen està coordinat a l'àtom metàl·lic i per tant hi ha quelació.

Pel que fa al nombre de bandes, hauriem d'esperar teòricament dues vibracions, ν_s i $\nu_{as}(\text{NH}_2)$. En el complex s'observen dues vibracions principals, però com que la que està situada a freqüències més altes està desdoblada en dues, hi ha un total de tres pics clarament resolts. Cal fer notar que el pic de 3070 cm^{-1} té una esmena a freqüències més baixes; això fa pensar que possiblement les dues bandes principals puguin correspondre a les vibracions ν_s i ν_{as} desdoblada una d'elles en dues més.

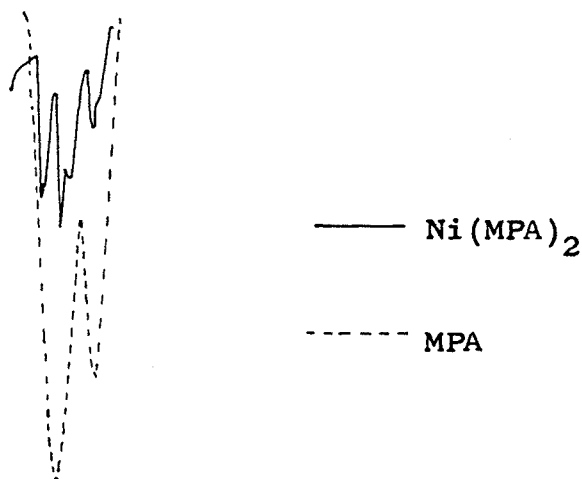
Vibracions $\gamma(\text{C-H})$.- Entre 2950 i 2800 cm^{-1} s'observa un conjunt de tres bandes principals desdoblades cadescuna d'elles en dues, fent un total de sis pics.

Aquestes absorcions, per la seva posició, s'atribueixen a les vibracions de tensió $\gamma(\text{C-H})$; aquesta assignació està d'acord amb els resultats trobats en el lligand lliure (secció 2.2.1) i en d'altres complexos (secció 4.2.5).

Cal remarcar que, de tots els espectres enregistrats amb el lligand MPA (ligand i complexos), aquest desdoblament és únic, puix que en els casos de màxima resolució, apareixen dues bandes, les quals, per les seves característiques, corresponen a les vibracions γ_s i $\gamma_{as}(\text{CH}_2)$.

Si superposem l'espectre del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ amb el del lligand (figura 4-11) en aquesta zona, es pot veure que no hi ha desplaçaments apreciables d'un respecte a l'altre, i que la vibració $\gamma_{as}(\text{CH}_2)$ del lligand podria englobar els quatre primers pics, i la vibració $\gamma_s(\text{CH}_2)$ els altres dos.

Figura (4-11)



Això fa que no puguem coneixer amb exactitud si el desdoblament que s'observa en les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)$, en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, és degut a l'estructura del mateix, o bé a una millor resolució de l'espectre respecte a els altres compostos.

Vibracions $\delta(\text{NH}_2)$.- A 1565 cm^{-1} apareix un senyal intens i agut que correspon, per la seva posició, a la vibració

$\delta(\text{NH}_2)$. Aquesta posició és lleugerament més baixa que en d'altres compostos amb el lligand MPA. Això possiblement és degut al fet que aquest és l'únic que no té una càrrega formal positiva sobre el complex, la qual en un percentatge elevat sol situar-se en els àtoms de nitrogen.

Vibracions $\delta(\text{CH}_2)$. - Entre 1470 i 1400 cm^{-1} s'observa un conjunt d'absorcions de les quals se'n destaquen tres de principals 1460(m), 1435(m) i 1400(d); per la seva posició, s'assignen a les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$.

Comparant aquestes absorcions amb les del lligand lliure, es pot veure que hi ha una gran disminució de la intensitat, fet que s'observa també en l'espectre IR del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.

Vibracions entre 1350 i 600 cm^{-1} . - Les absorcions en aquesta zona són difícils d'assignar per motius explicats a les seccions anteriors (secció 2.2.1, 4.2.5).

A l'haver confirmat la posició de les bandes $\gamma(\text{N-H})$ que el lligand quelata l'àtom de níquel, podem intentar dur a terme una correlació entre aquest espectre i el del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$, puix que els anells quelats han d'ésser els mateixos en ambdós complexos.

La taula (4-28) ens indica que hi ha una bona correlació entre les posicions de les bandes més intenses d'ambdós complexos; aquest resultat està d'acord amb la quelació del lligand en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$.

Taula (4-28)

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	
$\text{Ni}(\text{MPA})_2$	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$
1300(f)	1320(m)
	1300(m)
1260(mf)	1250(f)
1230(f)	1230(m)
1170(mf)	1180(m)
1120(m)	1100(m)
1085(f)	1080(mf)

1020(m)	1010(m)
1000(m)	990(m)
920(f)	910(m)
860(m)	850(m)
840(m)	825(m)
	830(m)
725(d)	720(d)
670(d)	660(d)

Zona de baixa freqüència. - Tal com ja s'ha indicat al començament d'aquesta secció, Nakamoto va dur a terme un estudi de l'espectre IR d'aquest complex en aquesta zona, conjuntament amb els lligands 2-N,N-dimetilaminoetantiol i 2-aminoetantiol.

En aquest estudi, Nakamoto per a determinar les vibracions metall-lligand, sintetitzà els complexos amb els isòtops ^{58}Ni i ^{62}Ni per separat. Comparant ambdós espectres pugué determinar les bandes que han sofert desplaçament, les quals conseqüentment s'han d'assignar a les vibracions metall-lligand.

Per a diferenciar les vibracions Ni-S de les Ni-N, preparà el lligand canviant els grups NH_2 per ND_2 . De les possibles bandes metall-lligand determinades anteriorment, les que es desplaçin ara, s'hauran d'assignar a vibracions M-N.

Es coneix, per difracció de raigs X, que l'estructura del complex $\text{Ni}(\text{MEDMA})_2$ és trans (secció 1.2). Per tant, ha d'aparèixer una sola vibració $\nu(\text{Ni-S})$ i $\nu(\text{Ni-N})$ perquè la molècula pertany al grup de simetria C_i . Segons els resultats de la taula (4-29), Nakamoto fa les assignacions corresponents de les vibracions metall-lligand. Per a diferenciar $\nu(\text{M-N})$ de $\nu(\text{M-S})$, es basa en:

1) La intensitat de la banda $\nu(\text{M-N})$ sol ésser més feble que la $\nu(\text{M-S})$.

2) Seguint la regla (1), en el complex $\text{Pd}(\text{MEDMA})_2$ s'haurien de fer les assignacions de la taula(4-29). essent $\nu(\text{Pd-N}) > \nu(\text{Ni-N})$. Aquesta tendència està en bon acord amb els resultats obtinguts en els complexos trans-bis(glicinat) de Pd(II) i de Ni(II)(148).

Les altre tres bandes s'assignen a modes de deformació, estant això d'acord amb l'anàlisi de coordenades del catió $(\text{Pd}(\text{en})_2)^{2+}$, on s'han observat almenys tres modes de deformació: 580 cm^{-1} (A), 280 cm^{-1} (B) i 175 cm^{-1} (C).

Taula (4-29)

$\text{Ni}(\text{MEDMA})_2$		$\text{Pd}(\text{MEDMA})_2$	Assignació
$\nu(^{58}\text{Ni})$	$\Delta\nu$		
513,7	1,0	478	(A)
397,3	3,2	367	$\nu(\text{M-S})$
371,2	3,7	394	$\nu(\text{M-N})$
282,0	1,3	294	$\delta(\text{NMS})$ (B)
179,6	1,7	140	$\delta(\text{NMS})$ (C)
105,0	0	105	l·ligand

Els assignament fets en els complexos $\text{Ni}(\text{MEA})_2$, $\text{Pd}(\text{MEA})_2$ i $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ s'indiquen a la taula (4-30).

En el nostre laboratori s'ha mesurat l'espectre del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ en aquesta zona, obtenint-se uns resultats experimentals idèntics als de Nakamoto.

Tot i que no disposem de resultats experimentals addicionals, pensem que es poden fer algunes objeccions a la interpretació dels resultats experimentals feta per Nakamoto.

1) En complexos amb etilendiamines, la posició de les vibracions $\nu(\text{M-N})$, sol ésser molt superior als valors assignats en aquest treball per Nakamoto (taula 4-31).

2) En les assignacions fetes en la taula (4-30), les vibracions $\nu(\text{M-N})$ estan a freqüències inferiors a les $\nu(\text{M-S})$. En principi, s'hauria d'esperar que això fos al revés, ja que l'àtom de sofre és més pesant que l'àtom de nitrogen.

3) La primera norma utilitzada per a diferenciar les vibracions $\nu(\text{Ni-N})$ de les $\nu(\text{Ni-S})$ en el complex $\text{Ni}(\text{MEDMA})_2$, no es compleix en les assignacions de la taula (4-30), car la banda més intensa s'assigna a la vibració $\nu(\text{M-N})$ (354 cm^{-1}).

4) Així com a la taula (4-29) hi ha una diferència important

entre els valors de $\Delta\nu_a$ corresponents a les vibracions γ (M-N) i γ (M-S) i els observats en les altres absorcions (A)(B)(C), això no s'observa a la taula (4-30), puix que totes són del mateix ordre de magnitud.

Taula (4-30)

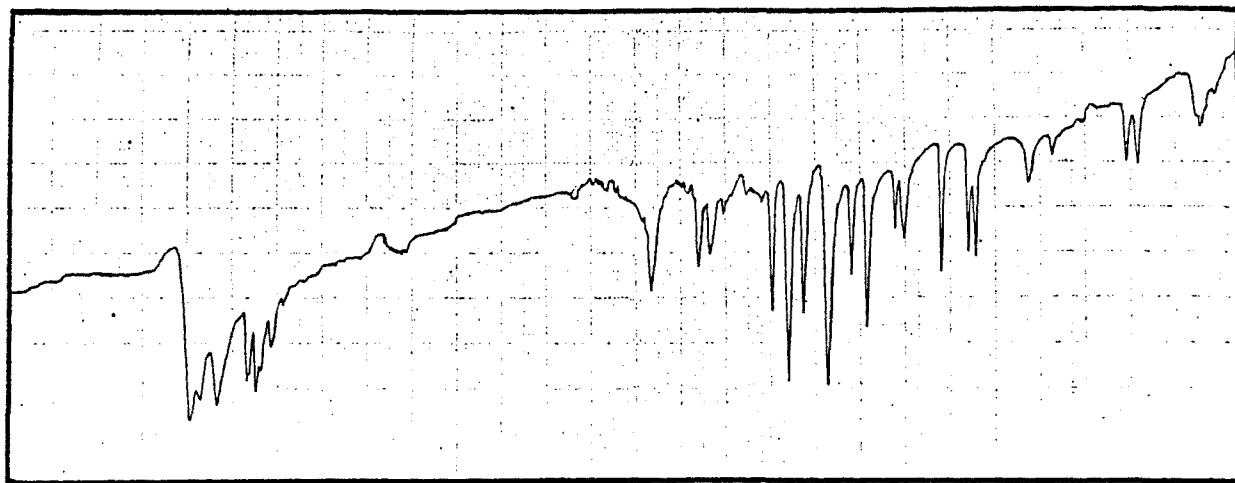
Ni(MEA) ₂			Pd(MEA) ₂			Ni(MPA) ₂			Assig.
γ	$\Delta\nu_a$	$\Delta\nu_b$	γ	$\Delta\nu_c$	$\Delta\nu_b$	γ	$\Delta\nu_a$	$\Delta\nu_b$	
550,4	2,9	35,8	535	3,0	53	515	3,0	25	} (A)
479,1	1,7	18,1	500	2,0	33	490	2,0	12	
377,1	5,9		421	3,0	19,5	385,5	2,5	12,5	γ (M-N)
377,1	5,9	0,1	367,5	1,6	5,6	312,0	2,0	2,0	γ (M-S)
330,1	1,9	0,3	337,5	2,5	5,5	277,5	2,5	3,5	γ (M-S)
336,1	2,1	8,6	308,5	2,7	8,5	354,7	3,7	8,7	γ (M-N)
291,9	1,9	26,9	290,7	1,7	13,2	229,2	2,0	19,2	(B)
167,2	1,1	2,7	155,5	2,0	0,4	165,0	2,0	0	} (C)
154,2	0,8	4,2	139	1,5	1,0	153,0	1,0	3,0	
114,5	0,4	10	123	0	0	128,0	1,0	3,0	lilig.

$$\Delta\nu_a = ({}^{58}\text{Ni}) - ({}^{62}\text{Ni}) \quad \Delta\nu_b = (\text{NH}_2) - (\text{ND}_2) \quad \Delta\nu_c = ({}^{104}\text{Pd}) - ({}^{110}\text{Pd})$$

Taula (4-31)

Vibracions γ (M-N) en complexos quelats amb etilendiaminas (cm^{-1}) (149).

Pt(II).....583	Cu(II).....538
Rh(II).....580	Ni(II).....515
Co(III).....585	Co(II).....502
Pd(II).....573	Zn(II).....478
Cr(III).....567	Cd(II).....478



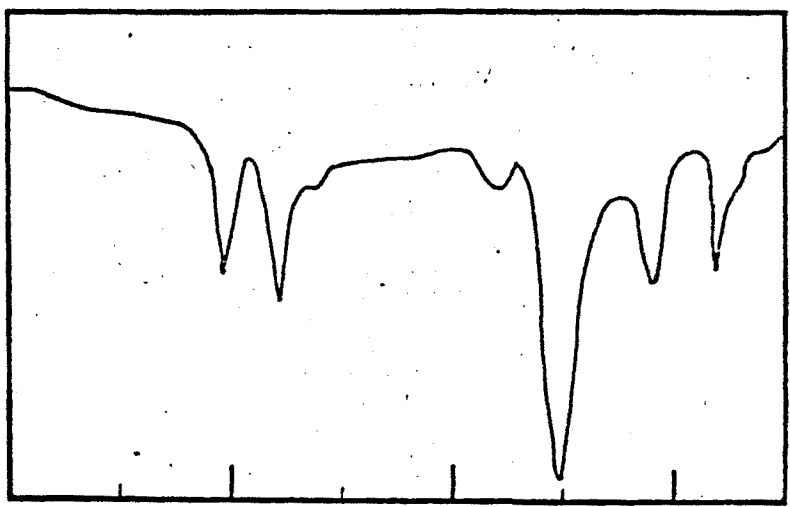
4000

2000

1000

(cm⁻¹)

Ni(MPA)₂



600

500

400

300

(cm⁻¹)

Ni(MPA)₂

4.3.2 ESPECTRE ELECTRONIC

L'espectre electrònic del complex va ésser enregistrat mitjançant un espectrofotòmetre Beckman Acta III entre 800 i 200 nm. L'enregistrament es feu en fase sòlida, car no es possible obtenir una solució del complex sense que aquest s'alteri.

L'espectre obtingut es pot veure a la taula (4-32).

Taula(4-32)

λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
610	16400
465	21500
390	25600
325	30800

Les posicions de la taula són aproximades, car a l'espectre en fase sòlida els màxims no s'aprecien clarament.

Si comparem aquest espectre amb l'obtingut en el complex Ni(MEA)₂, podem veure que les diferències són mínimes(150).

Taula (4-33)

Espectre electrònic Ni(MEA)₂

λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
610	16400
467	21400
376	26500

Aquest resultat està d'acord amb l'existència d'una mateixa estructura en ambdós complexos, semblant que la presència d'un metilè més a la cadena hidrocarbonada del lligand MPA, afecta molt poc l'estructura del complex d'estequiometria 1:2 respecte a la MEA.

Podem comparar també amb l'espectre del complex Ni(cys)₂ (151)(coordinació via N, S)(taula 4-34), observant que les

diferències són també mínimes en relació als espectres dels complexos Ni(MPA)_2 i Ni(MEA)_2 .

Taula (4-34)

<u>Espectre electrònic Ni(cys)_2</u>	
<u>λ (nm)</u>	<u>$\bar{\nu}$ (cm^{-1})</u>
590	16900
475	21100
390	25600

Pel complex Ni(cys)_2 , es proposa una estructura en la qual la geometria al voltant de l'àtom metàl·lic seria plano-quadrada, essent la disposició d'ambdós lligands del tipus trans.

En canvi, pel complex Ni(MEA)_2 s'ha proposat una disposició cis degut a la gran facilitat d'aquest complex per a reaccionar amb un excés de níquel per a formar $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ (secció 4.3.5).

El complex Ni(MEDMA)_2 ha estat resolt per difracció de raigs X, havent-se comprovat que la seva estructura és del tipus trans. A la taula (4-35) es pot veure el seu espectre electrònic (150).

Taula (4-35)

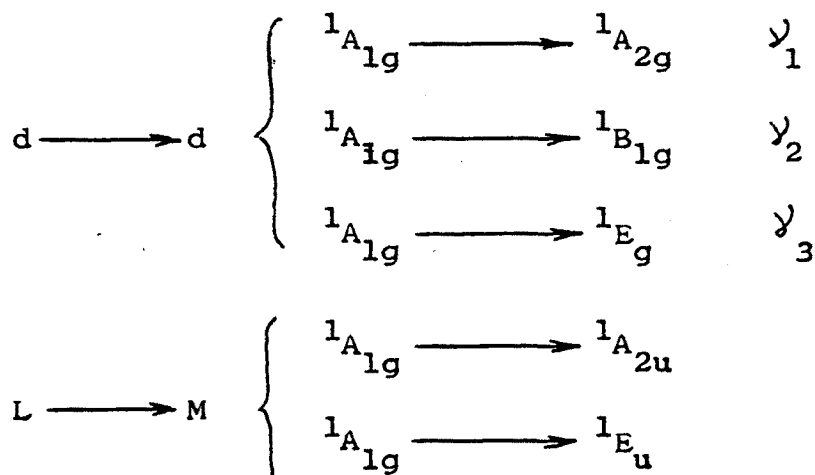
<u>λ (nm)</u>	<u>$\bar{\nu}$ (cm^{-1})</u>
704	14200
495	20200
375	26700

Comparant les taules (4-32, 33, 34, 35) s'observa que els espectres dels complexos Ni(MEA)_2 , Ni(MPA)_2 i Ni(cys)_2 són molt semblants, i en canvi difereixen força del corresponent al Ni(MEDMA)_2 .

Aquest resultat fa pensar que els tres complexos Ni(MPA)_2 , Ni(MEA)_2 i Ni(cys)_2 tinguin la mateixa estructura (cis), mentre que el Ni(MEDMA)_2 sigui trans.

A la secció (4.2.6), s'han discutit les absorpcions corres-

ponents a un ion d^8 en una geometria plano-quadrada, havent-se trobat:



Es molt possible que la primera absorció que s'observa a l'espectre del complex $Ni(MPA)_2$ (16400 cm^{-1}) correspongui a l'absorció γ_1 , ja que valors molt semblants s'han trobat en complexos plano-quadrats de níquel (taula 4-22) i no s'aprecia cap més absorció cap a freqüències més baixes.

Si suposem doncs, que l'absorció de 16400 cm^{-1} , en el complex $Ni(MPA)_2$ correspon a γ_1 , podem estimar el valor de Δ_1 (secció 4.2.6) a partir de la igualtat:

$$\gamma_1 = \Delta_1 - 35 F_4$$

i prenent com a valors aproximats (secció 4.2.6):

$$F_2 = 10 F_4 = 800 \text{ cm}^{-1}$$

obtenim:

$$\Delta_1 = 19200 \text{ cm}^{-1}$$

Les posicions de les absorcions de 21500 i 25600 cm^{-1} en el complex $Ni(MPA)_2$ són molt semblants a les assignades a les transicions γ_2 i γ_3 respectivament, en complexos plano-quadrats de níquel (taula 4-22). Amb aquesta hipòtesi, podem calcular els valors de Δ_2 i Δ_3 que correspondrien a aquestes assignacions de les absorcions γ_2 i γ_3 , segons (secció 4.2.6):

$$\nu_2 = \Delta_1 + \Delta_2 - 4F_2 - 15F_4$$

$$\nu_3 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 3F_2 - 20F_4$$

tenint en compte l'aproximació anterior pels valors de F_2 i F_4 ;

$$\Delta_2 = 6700 \text{ cm}^{-1}$$

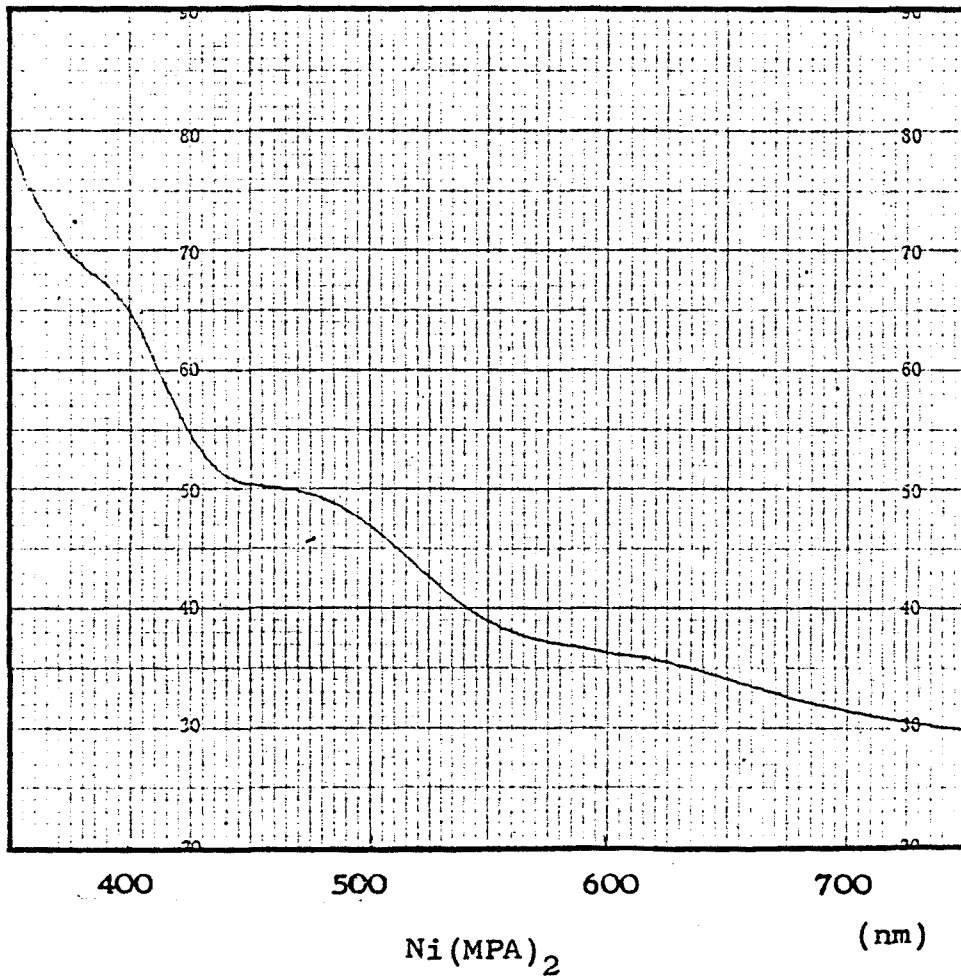
$$\Delta_3 = 3700 \text{ "}$$

Aquests valors estan d'acord amb la condició indicada en la secció (4.2.6):

$$\Delta_1 > \Delta_2 + \Delta_3$$

Aquest valor de Δ_1 , ens permet de situar el lligand, aproximadament, a la sèrie espectroquímica dels complexos de níquel plano-quadrats:

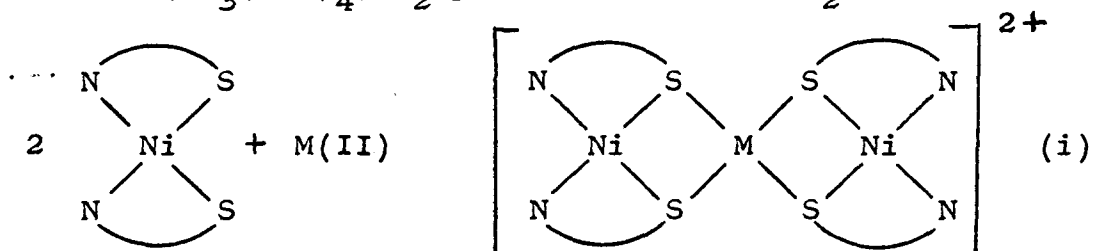
maleonitriloditiol < ditiobenzoat < dietilditiofosfat < ditioacetilacetona < etilxantat < ditiocarbamat < 2,3-dimercaptopropanol \approx MPA \approx MEA < Piridin-2-tiol < ditiomalonat < ditiooxalat.



4.3.3 ESTUDI DE LA FORMACIO DE COMPLEXOS MIXTOS

AMB Ni(MPA)₂

Al complex Ni(MEA)₂ se l'ha assignat una estructura cis, entre d'altres raons (7) per la facilitat per a formar el el trimer (Ni₃(MEA)₄)Cl₂ per addició de NiCl₂.



Aquesta reacció és plausible degut al fet que els àtoms de sofre del lligand MEA tenen 3 parells d'electrons capaços de coordinar quan el sofre està en forma de tiolat. En el complex Ni(MEA)₂ només se'n fa servir un d'aquests parells per a formar l'enllaç Ni-S, restant-ne encara dos capaços també de reaccionar amb una altre àtom metàl·lic.

Tal com ja s'ha indicat en la secció (1.2) la reacció (i) (M=Ni(II)) va fer pensar en la possibilitat de fer reaccionar el complex Ni(MEA)₂ amb d'altres metalls (M ≠ Ni) per a obtenir complexos trinuclears heteronuclears. Així, amb el lligand MEA s'han fet gran quantitat d'estudis sobre la formació de complexos mixtos (M(Ni(MEA)₂)₂)²⁺ (secció 1.2).

El complex Ni(MPA)₂ té propietats físiques i químiques molt semblants a Ni(MEA)₂, permetent d'obtenir també el complex (Ni₃(MPA)₂)Cl₂ (secció 4.1.2) mitjançant la reacció (i) fins i tot amb més facilitat.

Això fa pensar que s'hauria de suposar, en el complex Ni(MPA)₂, una estructura idèntica a la del Ni(MEA)₂, que podria fer plausible la reacció (i) amb M ≠ Ni(II), obtenint complexos mixtos del tipus (M(Ni(MPA)₂)₂)²⁺.

Per a dur a terme aquest estudi es van triar com a metalls M en la reacció (i), els del grup IIB, principalment el cadmi, bàsicament per dues raons:

a) Eren els que havien estat més estudiats en l'obtenció de complexos mixtos amb Ni(MEA)₂, disposant així de més

dades per a poder comparar els resultats.

b) Solen formar complexos molt estables amb els tiols.

4.3.3.1 METODE EXPERIMENTAL

a) De bon principi es va intentar la síntesi reproduint les condicions utilitzades en la del complex $(Cd(Ni(MEA)_2)_2)^{2+}$, però canviant el lligand MEA per MPA (9).

Els resultats obtinguts foren negatius puix que en el moment de mesclar $Ni(MPA)_2$ amb $Cd(II)$ s'obtenia un precipitat de color blanc, on evidentment no hi havia níquel.

Aquesta síntesi es va repetir variant les condicions de temperatura, temps de reacció, concentració, essent els resultats sempre negatius.

b) Davant d'això es va canviar el medi de reacció aquós per metanol, tot variant les relacions $Cd(II)/Ni(MPA)_2$ des de 0,5 fins a 1,5. Amb aquest mètode s'obtenia un producte d'aspecte semblant al descrit per Jicha i Busch, les anàlisis del qual no menaven a cap estequiometria correcta i variaven segons la relació $Cd(II)/Ni(MPA)_2$.

El mètode seguit era afegir el $Ni(MPA)_2$ sòlid a una solució metanòlica de $CdCl_2$, amb agitació contínua. En el moment d'afegir el $Ni(MPA)_2$, la solució esdevenia de color teula i immediatament apareixia un precipitat del mateix color. L'agitació es mantenia un cop acabada la reacció durant 30 minuts, tot seguit el producte es filtra i es renta amb MeOH assecant-se sota una pressió de 1mmHg.

c) Finalment es va canviar l'anió clorur per un altre de baix poder coordinant, tal com el ClO_4^- , a fi d'eliminar factors que poguessin influir en la complexació. Com a solvent s'utilitzà el metanol i el mètode seguit va ésser el mateix que el de l'apartat b). Les anàlisis dels productes obtinguts no varen menar tampoc a cap estequiometria concreta.

d) Els resultats dels apartats anteriors fan pensar que el producte que s'obté està impurificat. Per a solventar això, es va procedir a una recristal·lització en acetona, analitzant tot seguit el producte obtingut. El resultat va ser sorprenent, puix que en el producte recristal·litzat, el percentatge de níquel era molt petit mentre que el de cadmi era molt gran (Cd 25,56%, Ni 3,48 %).

Aquest resultat va fer pensar que el producte que s'obtenia no era un compost mixt de cadmi i níquel, sinó més aviat una mescla de compostos de cadmi i níquel. Per a confirmar això es va repetir unes quantes vegades la recristal·lització, fins arribar a separar un complex de cadmi d'un de níquel. L'anàlisi espectral d'aquests compostos (IR, UV) indicava que possiblement es tractava dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ i $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$.

e) L'experiment descrit a l'apartat c) es va repetir canviant el cadmi per zinc, i es va observar que a l'afegir el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ a la solució de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, precipitava un complex que només contenia níquel, l'anàlisi espectral del qual indicava que es tractava de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$.

Aquesta diferència de comportament entre el zinc i el cadmi (apartat c) pot explicar-se tenint en compte que el complex $(\text{Zn}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ és molt més soluble que el $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ (secció 11); per tant, en aquest cas el complex de zinc segurament queda en solució.

f) Es va intentar dur a terme l'assaig c) amb Hg(II), però dificultats de tipus experimental no varen permetre d'arribar a cap conclusió.

4.3.3.2 ESTUDI DE LA REACCIÓ DEL COMPLEX $Ni(MPA)_2$

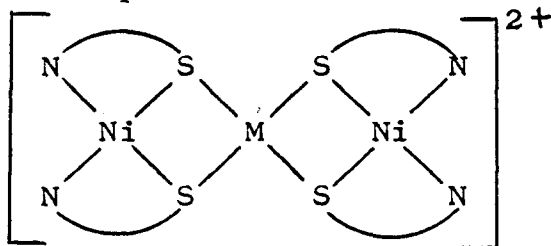
AMB METALLS DEL GRUP IIB

Els resultats obtinguts en l'apartat anterior indiquen que contràriament al comportament del complex $Ni(MEA)_2$, el $Ni(MPA)_2$ no dona lloc a complexos mixtos, almenys en les condicions experimentals emprades. A fi d'aprofundir en el coneixement de les propietats d'aquest darrer complex es va procedir al seu estudi mitjançant diagrames de difracció de raigs X i mitjançant espectroscòpia electrònica.

4.3.3.2.1 Estudi mitjançant espectroscòpia electrònica

Tractament qualitatiu.- Podem suposar, pels resultats de la secció anterior i les referències bibliogràfiques, que a l'afegir $Ni(MPA)_2$ a una solució de $M(ClO_4)_2$ ($M=Zn(II)$, $Cd(II)$) poden tenir lloc bàsicament dues reaccions:

i) Formació del complex mixt.



ii) Formació d'una mescla dels complexos $(M_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$ i $(Ni_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$.

Com que coneixem l'espectre electrònic dels complexos $(M_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$ i $(Ni_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$, estudiats a les seccions 4.2 i 11, l'espectroscòpia electrònica pot ésser un bon mètode per a distingir entre i) i ii).

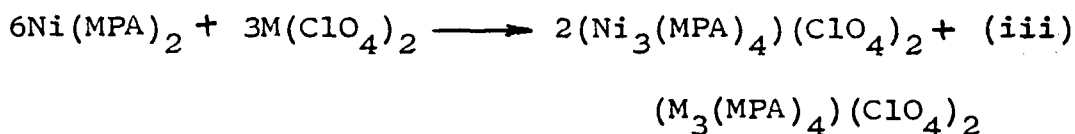
Si tinguéssim i), l'espectre que hauríem de trobar a la zona 300-600 nm seria el corresponent al complex $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$ menys les absorcions degudes al cromòfor (NiS_4) (hi han antecedents bibliogràfics en els quals s'ha utilitzat aquest mètode per a l'assignació de bandes) ja que els metalls del grup IIB normalment no absorbeixen en aquesta zona al ser ions d^{10} (secció 7.2.2).

Si tingues lloc ii), l'espectre que s'obtingria seria l'addició dels espectres dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ i $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ en les proporcions en que es trobesin cadascun d'ells. Si l'espectre es mesura a la zona 300-600 nm, tindriem únicament l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ puix que els complexos amb metalls del grup IIB no absorbeixen en aquesta zona.

Els espectres obtinguts a la zona 300-600 nm a l'addicionar $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ a una solució de $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ (veure secció següent), són idèntics, pel que fa al nombre de bandes i a la relació d'intensitat de les mateixes, al del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ (secció 4.2.6). Per tant aquest resultat indica que la reacció entre el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ s'ha produït segons el camí ii).

Tractament quantitatiu.- Com que coneixem els coeficients d'extinció del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ en metanol (secció 4.2.6) i la no absorció dels complexos de zinc i cadmi a la zona 600-300 nm podem dur a terme un estudi quantitatiu de la reacció entre el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $\text{M}(\text{II})$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$).

A una solució de $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ afegim $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ fins que aquest ja no es dissol més. Si el $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ no ha format cap complex mixt i s'ha transformat del tot en $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, cosa que podrà comprovar-se mitjançant l'espectre electrònic a la zona 600-300 nm, podrem coneixer la concentració de $\text{Ni}(\text{II})$ en la solució en aquesta forma. Si aquesta és igual a la que resulta del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ afegit, la reacció que s'haurà produït serà:



trobant-se tot el níquel de $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ en forma de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$

Mètode experimental.- Prèviament, i a fi de comparar els resultats en idèntiques condicions, es van mesurar les absorptions del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ a la concentració $5 \cdot 10^{-5}$ en metanol. Els resultats s'indiquen a la taula (4-36)

Taula (4-36)

λ (nm)	Absorbància
398	0,36
325	0,45
288	0,55
230	1,35

La banda de 480nm (secció 4.2.6) no és considerada, ja que no està del tot resolta i no és útil per l'estudi quantitatiu.

Estudi amb Cd(II). - Es va preparar una solució de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ dissolent $11,3 \cdot 10^{-5}$ mols de perclorat de cadmi en 500 ml de metanol, a la qual es van afegir $7,5 \cdot 10^{-5}$ mols de $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, tot remenant fins a dissolució total. Seguidament es registrà l'espectre electrònic d'aquesta solució, obtenint-se els resultats indicats en la taula (4-37).

Si hagues tingut lloc la reacció (iii) tot el níquel hauria d'estar en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, i per tant la concentració d'aquesta espècie seria:

$$\frac{7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mols Ni(MPA)}_2}{0,5 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol } (\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}}{3 \text{ mols Ni(MPA)}_2} = 5,10^{-5}$$

Comparant els valors obtinguts a les taules (4-36) i (4-37), es veu que hi ha un bon acord amb els valors de l'absorbància. A la tercera columna de la taula (4-37) s'indiquen les concentracions de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ calculades a partir dels valors d'absorbància de la segona columna, els valors obtinguts són pròxims al valor teòric de $5 \cdot 10^{-5}$. Aquest càlcul s'ha fet únicament amb els valors d'absorbància de les bandes de 398 i 325 nm, ja que en les altres hi pot haver-hi superposició amb les absorpcions del complex de cadmi.

Aquests resultats estan d'acord amb la reacció hipotètica (iii).

Taula (4-37)

λ (nm)	Absorvència	Concentració (Ni ₃ (MPA) ₄) ²⁺
398	0,30	4,2.10 ⁻⁵
325	0,38	4,2.10 ⁻⁵
288	0,55	-
230	1,36	-

Estudi amb zinc.- Es varen dissoldre 11,25.10⁻⁵ mols de Zn(ClO₄)₂ en 250 ml de metanol (el volum és més petit perquè els complexos de zinc són molt més solubles que els de cadmi) i a aquesta solució s'hi afegiren 7,5.10⁻⁵ mols de Ni(MPA)₂, tot remenant fins a dissolució total. Tot seguit es registrà l'espectre electrònic d'aquesta solució obtenint-se els resultats indicats a la taula (4-38).

Taula (4-38)

λ (nm)	Absorvència	Absorvència/2	Concentració (Ni ₃ (MPA) ₄) ²⁺
398	0,65	0,32	9,0.10 ⁻⁵
325	0,95	0,47	10,0.10 ⁻⁵
288	1,36	0,68	-
230	2,56	1,28	-

Els valors d'absorvència de la tercera columna de la taula (4-38) estan en bona concordança amb els de la taula (4-36). Foren obtinguts dividint per dos els valors mesurats experimentalment perquè en aquest cas es treballà a una concentració que era el doble de la del experiment anterior.

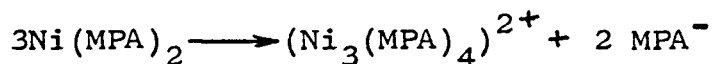
A la columna quarta de la taula (4-38) s'indiquen les concentracions de (Ni₃(MPA)₄)²⁺, les quals estan força d'acord amb la reaccio (iii), car tot el níquel que hem posat com

Ni(MPA)_2 es troba pràcticament en la forma $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$.

Conclusions.- L'espectre electrònic a la zona 300-600 nm d'una solució de $\text{M(ClO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Zn, Cd}$), a la qual s'ha afegit Ni(MPA)_2 , és idèntic pel que fa al nombre de bandes i a la seva intensitat, al del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$. Això indica que no s'ha format cap complex mixt del tipus (i), perquè en aquest cas, s'observarien alguns canvis a l'espectre degut a la desaparició del cromòfor central (NiS_4).

L'estudi quantitatiu de la intensitat de les bandes entre 600 i 300 nm, confirma que gairebé tot el níquel que afegim a la solució com Ni(MPA)_2 , es troba en la forma de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ un cop s'ha dissolt el Ni(MPA)_2 sòlid.

Si tenim en compta que això correspondria a la reacció:



en la qual s'alliberen 2 mols de lligand, és lògic pensar que aquests reaccionarien en presència d'un excés de $\text{M(ClO}_4)_2$ formant $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$, puix que és en aquestes condicions en les quals té lloc la síntesi de $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ (secció 11). Per tant la reacció global podria ésser (iii).

4.3.3.2 Diagrames de difracció de raigs X.-

Els resultats de les seccions anteriors indiquen que a la reacció entre Ni(MPA)_2 i $\text{M(ClO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Zn, Cd}$) possiblement es forma una mescla dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ i $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$.

A l'haver estat sintetitzats aquests dos compostos (seccions 11.1 i 4.1.2) ens permet d'estudiar-los per difracció de raigs X pel mètode dels diagrames de pólvores, i compararlos amb el del producte de reacció de Ni(MPA)_2 amb $\text{M(ClO}_4)_2$, per a comprovar si es tracta d'una mescla dels altres dos.

Els diagrames s'han enregistrat en un difractòmetre Philips format per un generador de raigs X de 3 Kw de potència, tub de difracció d'alta intensitat amb anticàtode de coure de

200 W de potència, goniòmetre d'exploració vertical equipat amb tub contador proporcional i un plafó electrònic de mesures amb registrador automàtic.

Per a l'obtenció dels difractogrames s'han utilitzat porta mostres adients on es posava la mostra finament dividida i compacta.

Per motius experimentals els diagrames varen ésser enregistrats des d'un angle inicial $2\theta = 9^\circ$. Això pot fer que reflexions que es produeixin a angles més petits no siguin registrades. Aquestes són típiques de cel·les unitàries grans, perquè segons la llei de Bragg:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}}$$

com més gran sigui d_{hkl} , més petits seran els valors de pels quals es produeix reflexió.

Així, en el compost $(Ni_3(MPA)_4)Cl_2$ els paràmetres cristallins dels quals són: $a=8,136\text{\AA}$ $b=10,666\text{\AA}$ $c=13,150\text{\AA}$ $\beta=103^\circ$, les reflexions 001 i 010 corresponen a valors de $2\theta = 6,90^\circ$ i $8,28^\circ$ respectivament.

En el cas que el compost $(Ni_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$ fos isomorf amb el clorur, s'hauria d'esperar una cel·la unitària més gran, havent-hi per tant més reflexions no observades. No obstant, per la finalitat aquí cercada, de simple individualització de fases cristallines, aquest fet no té pas més importància.

Compost I $(Cd_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$. - L'espectre de difracció de raigs X mostra que es tracta d'una substància "amorfa", es a dir; constituïda per cristalls de diàmetre mitjà més petit de 10^{-6} cm (152). En aquestes substàncies, els màxims de difracció són tan amples, que no es possible distingir-los de la radiació de fons.

Només es pot diferenciar un màxim, bastant ample i petit, al voltant de $2\theta = 11,5^\circ$, el qual permet de fer una estimació del volum mitjà dels cristalls. Segons Sherrer, el gruix mitjà de les partícules és pot calcular mitjançant la rela-

ció (153).

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta}$$

t = gruix mitjà (Å)

λ = longitud d'ona (Å)

θ = angle de Bragg

B = amplada del màxim mesurada
a l'altura mitjana (radians)

En el nostre cas; $B=2,6^\circ=0,05$ rad, $\lambda=1,54$, $\theta=5,7'$, d'on $t=30\text{Å}$ ($3 \cdot 10^{-7}$ cm), o sigui més petit de 10^{-6} cm.

Tal com indica la fórmula, per valors de θ més grans, l'amplada t de les reflexions augmenta, i això juntament amb la disminució de la intensitat fa que no siguin observables.

Compost II ($\text{Ni}_3(\text{MPA})_4(\text{ClO}_4)_2$).- El diagrama de difracció de raigs X mostra que es tracta d'una substància cristal·lina, tot i que els màxims de la difracció, a angles $2\theta > 22^\circ$, són petits i amples, cosa que indica que es tracta de cristalls petits. Aplicant l'equació de Scherrer, resulta un gruix mitjà de l'ordre de 400Å ($4 \cdot 10^{-6}$ cm). Els màxims de difracció corresponents a angles més petits estan ben definits i es mostren en la taula (4-39)

Taula (4-39)

Màxims de difracció pels compostos II i III i les seves intensitats relatives.

<u>Compost II</u>		<u>Compost III</u>	
<u>2θ</u>	<u>(I/I₀).100</u>	<u>2θ</u>	<u>(I/I₀).100</u>
10,0	89	10,0	88
12,0	53	12,0	50
15,6	9	-	-
16,45	100	16,45	100
16,8	82	16,8	85
18,05	62	18,05	58

18,6	58	18,6	60
20,5	28	20,5	30
20,9	36	20,9	35
21,55	80	21,55	75

Compost III. Producte obtingut a l'afegir $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ a una solució de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$.- El diagrama de pólvores d'aquesta substància indica, per la petita intensitat dels seus màxims i per llurs amplades, que es tracta de cristalls molt petits. Aplicant l'equació de Sherrer resulta un gruix de l'ordre de 300 \AA ($3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$). Això està d'acord amb el mètode de síntesi (secció 4.3.3.1), puix que la formació d'aquest producte és gairebé instantània, i aquesta rapidesa no permet que el cristall creixi massa. Això fa que, per angles $2\theta > 22^\circ$, sigui molt difícil localitzar els màxims amb exactitud.

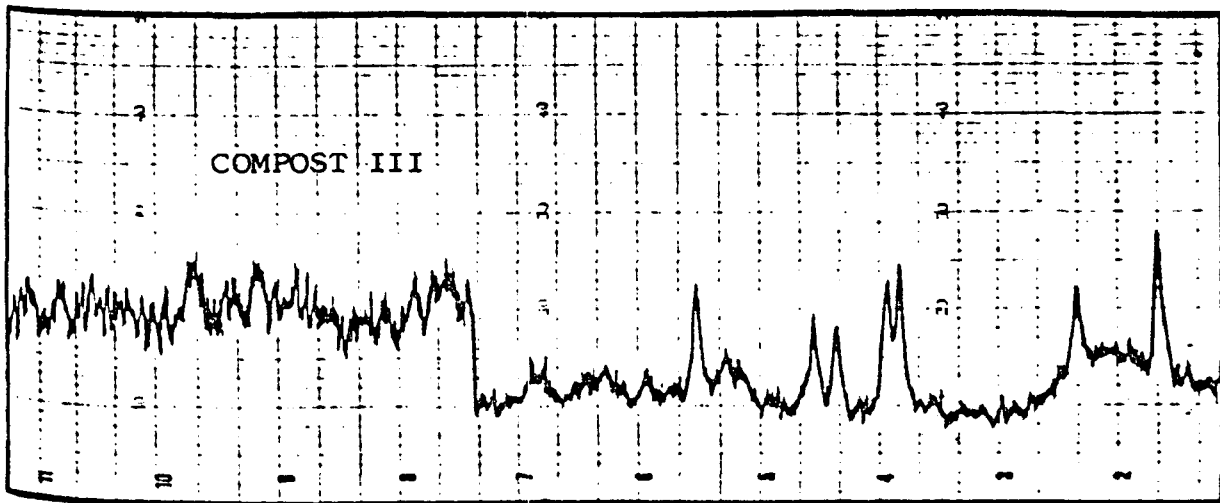
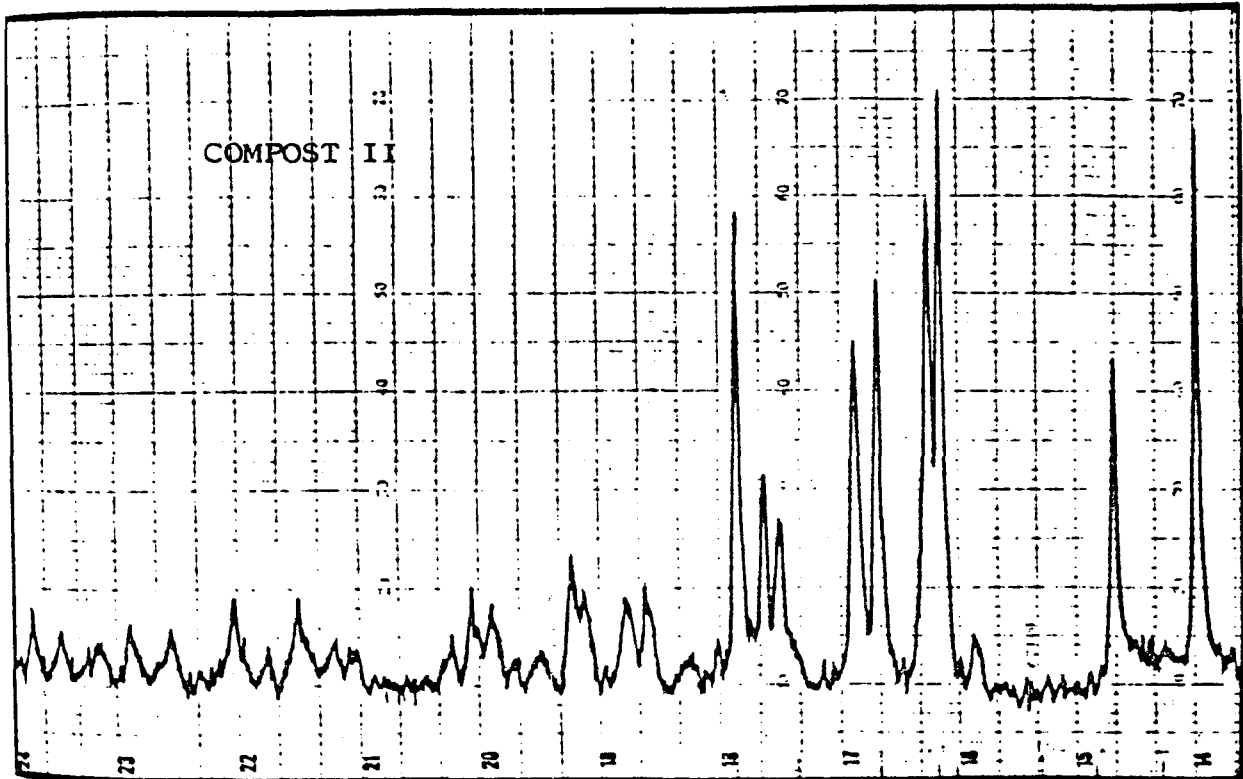
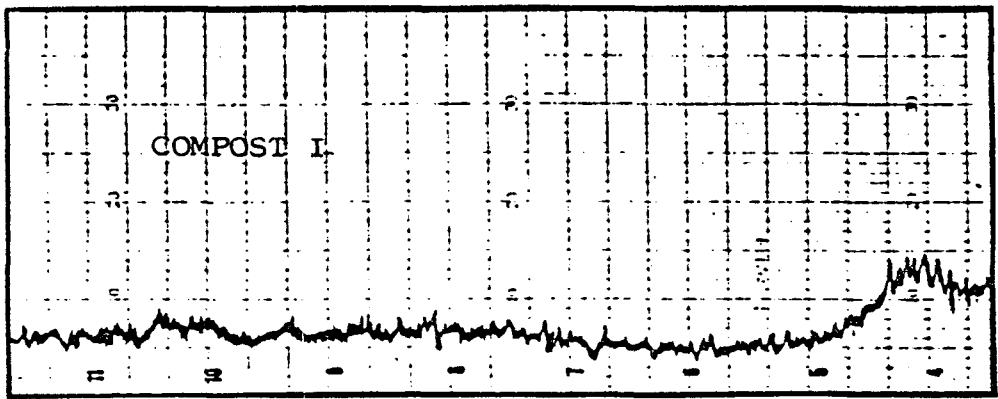
No obstant els 10 primers màxims es poden localitzar amb força precisió, i els valors de 2θ i les seves intensitats relatives són exactament les corresponents al compost (II) (taula 4-39). Es a dir, hi ha una gran coincidència entre els valors 2θ pels compostos II i III.

D'altra banda també s'observa el màxim ample al voltant de 11.5° que caracteritza al compost amorf I.

Per tant, aquest diagrama pot considerar-se com la superposició dels dos anteriors, la qual cosa indica, amb un alt grau de certesa, que aquest compost III és una mescla de I i de II.

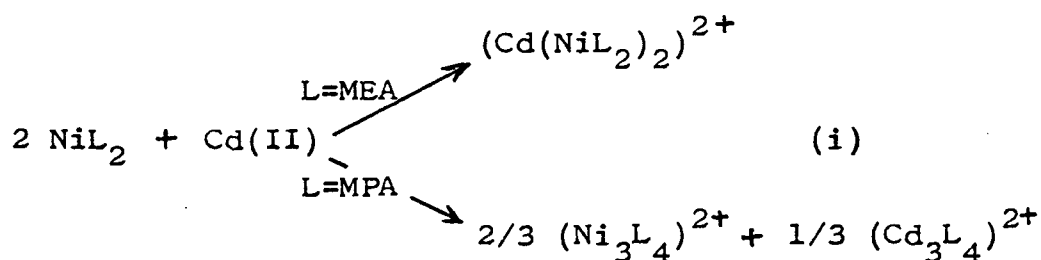
Aquest resultat està perfectament d'acord amb els dos apartats anteriors (seccions 4.3.3.1 i 4.3.3.2.1), confirmant que al reaccionar el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ amb $\text{Cd}(\text{II})$ es forma una mescla de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ i $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$.

Ara bé, respecta a l'apartat (4.3.3.1) (separació de III en I i II aprofitant la diferent solubilitat d'un d'ells en acetona), cal destacar que aquesta tècnica té l'avantatge de poder fer les mesures directament sobre el producte que hem obtingut en la secció (4.3.3.1), al adicionar $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ a $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$. Això és important, perquè mitjançant el mètode de

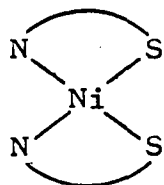


separació basat en les solubilitats, aconseguim separar també $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$; però això podria ésser degut a una descomposició del mixt en aquest procés. Aquesta possibilitat queda bandejada a l'estudi per diagrames de difracció de raigs X, puix que es treballa directament sobre el producte que s'obté a l'addicionar $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ a $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$.

4.3.3.2.3 Conclusions. - Els resultats experimentals de les seccions anteriors ens demostren que possiblement, la reacció entre el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Zn}$, Cd) no dóna lloc a complexos mixtos, sinó a una mescla d'un complex de níquel i un de cadmi o zinc. Si tenim en compte la bibliografia del complex $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ (secció 1.2), això vol dir que la següent reacció pren camins diferents segons que el lligand utilitzat sigui la MEA o la MPA (almenys en les condicions assajades en aquest treball).

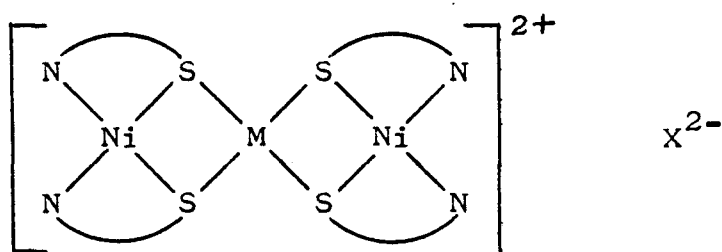


Aquest resultat en principi sembla sorprenent, perquè la diferència d'un grup metilè en la cadena hidrocarbonada no sembla que hagi d'afectar de manera tan important la reacció nabilitat del complex NiL_2 si suposem que en ambdós complexos l'estructura es del tipus:



No obstant, no es pot bandejar del tot aquesta possibilitat perquè al llarg d'aquest treball s'ha comprovat que, si bé la presència d'un grup metilè adicional en la cadena hidrocarbonada de la MPA respecte a la MEA, en molt casos no produeix alteracions estructurals importants en els seus complexos, això no és sempre cert (secció 12).

Per a completar aquesta discussió sobre la formació de complexos mixtos del tipus:



Creiem que és necessari fer palès que pot existir un dubte raonable sobre l'existència de complexos mixtos amb el lligand MEA, com a mínim en els compostos on $M = \text{Cd(II)}$, $X = (\text{CdCl}_4)^{2-}$ $(\text{HgI}_4)^{2-}$.

El mètode de síntesi (9) és dissoldre el complex Ni(MEA)_2 (0,02 mols) en una solució de CdCl_2 (0,02 mols); es filtren residus de Ni(MEA)_2 que no han reaccionat, i es precipita el complex mitjançant l'addició de KCl per a afavorir la formació de l'anió $(\text{CdCl}_4)^{2-}$; el rendiment obtingut és de 89,8 %.

En el segon compost el procediment és idèntic, però l'agent precipitant es l'anió $(\text{HgI}_4)^{2-}$, afegit en forma de HgI_2 dissolt en excés de I^- . El rendiment és del 99%. Els resultats de les anàlisis es poden veure a la taula (4-40).

Taula (4-40)

	$(\text{Cd}(\text{Ni}(\text{MEA})_2)(\text{CdCl}_4))$		$(\text{Cd}(\text{Ni}(\text{MEA})_2)_2)(\text{HgI}_4)$	
	%Trobats	%Calculats	%Trobats	%Calculats
C	12,00	12,18	7,75	7,73
H	3,18	3,07	2,11	1,95
N	7,04	7,11	4,90	4,51
S	16,52	16,27	10,61	10,32
Cl	17,70	17,98	-	-

Ni	-	-	9,75	9,45
I	-	-	36,22	40,85

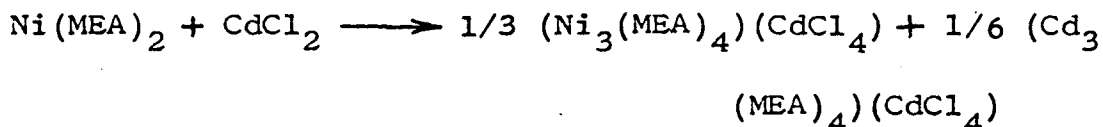
Si fem la hipòtesi que en aquest cas no es forma el complex mixt, sinó que té lloc la reacció:



i els lligands alliberats són els que reaccionen amb l'excés de metall, es pot veure que per cada mol que es forma de $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$ se n'alliberen dos de $(\text{MEA})^-$, i per tant es forma 1/2 mol de $(\text{Cd}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$. En tot moment ha de complir-se doncs que la relació $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+} / (\text{Cd}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$ sigui igual a dos.

D'altra banda com que es coneix que els compostos $(\text{Cd}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)$ i $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)\text{X}_2$ (X=Br, I) són molt insolubles, sembla lògic pensar que el $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)$ també ho sigui.

Per tant, sembla difícil, seguint la hipòtesi de formació de mescles de $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)$ i $(\text{Cd}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)$, que puguin precipitar altres compostos que no siguin aquests. Els elevats rendiments de les síntesis estan perfectament d'acord amb aquesta hipòtesi, ja que podríem dir que en els productes hi tenim tot el material de partida, conservant-se lògicament la seva relació.



Un detall importantíssim és destacar que els autors d'aquest treball sobre compostos mixtos, indiquen que les anàlisis del complex $(\text{Cd}(\text{Ni}(\text{MEA})_2)_2)(\text{HgI}_4)$ són de difícil reproductibilitat. Això evidentment pot estar relacionat amb la variació de la relació en els components de les hipotètiques mescles

de complexos.

Es evident doncs, que les anàlisis són incapaces de diferenciar per quin dels dos camins va la reacció (i), perquè l'estequiometria final podria ser idèntica.

Les mesures conductimètriques tampoc són útils per a esbrinar això, perquè en ambdós casos tenim al final el mateix nombre d'ions amb idèntica càrrega.

Es veu doncs, que en l'estudi de formació de complexos mixtos per addició de $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ a una solució de CdCl_2 , les dades experimentals no poden excloure la possibilitat que el producte obtingut sigui una mescla de complexos $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)$ i $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)_2$, i per tant seria convenient una revisió dels esmentats estudis.

Finalment cal dir que podríem preguntar-nos per què a l'apartat(4.3.3.1), segons tot l'esmentat aquí, no s'han obtingut també relacions estequiomètriques en els productes finals a l'intentar sintetitzar complexos mixtos. La resposta s'ha de buscar possiblement en la diferent estabilitat dels complexos amb MEA respecta a MPA. Normalment s'accepta que entre els complexos amb anells quelats de 5 i 6 membres hi ha una diferència d'estabilitat desfavorable pels últims(154).

Això ha estat comprovat experimentalment al llarg d'aquest treball i concretament en la síntesi dels complexos entre MPA i metalls del grup IIB (secció 11). Un dels problemes més grans va ésser la competència dels hidròxids, fins a tal punt que va obligar a una recristal·lització de la majoria d'ells, car en més o menys quantitat apareixen inicialment impurificat per hidròxids.

Així, amb el lligand MPA, al tenir lloc la reacció (ii) i reaccionar posteriorment els lligands amb $\text{Cd}(\text{II})$, pot haver hi competència amb la formació d'hidròxids i això podria ser la causa que la relació $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2 / (\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ ja no fos 2.

4.3.4 SOLUBILITAT DEL COMPLEX

Les solubilitats del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ en diferents medis (taula 4-41) és sense cap mena de dubte, una de les propietats més interessants que presenta.

Taula (4-41)

<u>Solvent</u>	<u>Ct. Dielèctrica</u>	<u>Solubilitat</u>	<u>Color (Solució)</u>
Pentà	1,84	-	
Tetraclorur de carboni	2,24	-	
Benzè	2,27	-	
Disulfur de carboni	2,64	+ -	verd
Eter etílic	4,33	-	
Cloroform	4,80	-	
Acetona	20,70	-	
Etanol	24,55	+ -	vermell
Metanol	32,70	+ -	"
Dimetilsulfòxid	46,68	+	"
Aigua	78,39	+	"

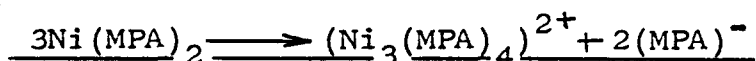
+ Soluble + - lleugerament soluble - insoluble

Tal com ja s'ha indicat anteriorment (pàg. 158), Nakamoto en el seu estudi dels complexos $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $\text{Ni}(\text{MEA})_2$, diu que ambdós són insolubles en qualsevol tipus de solvent. Si observem la taula (4-41), no sembla pas que això sigui rigurosament cert, car el complex es dissol en solvents polars i en disulfur de carboni.

En els primers, el canvi de color de la solució (vermell) respecte al sòlid (verd), sembla ser un senyal bastant clar que el complex en solució és diferent del sòlid. En disulfur de carboni, es pot pensar que el complex en solució és idèntic al sòlid, puix que no s'observa cap canvi de coloració.

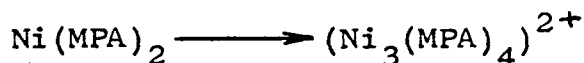
Estudiarem aquests dos processos per separat i més detingudament.

4.3.5 REACCIÓ



Estudi qualitatiu.- Les solucions del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ en solvents polars (taula 4-41) esdevenen de color vermell, essent el color molt semblant al que prenen les solucions dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ (secció 4.2.6).

Comparant els espectres d'ambdues solucions, només s'aprecien diferències mínimes, la qual cosa apunta cap a la possibilitat que en la solubilització del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, d'alguna manera té lloc el procés:



Aquesta hipòtesi està refermada pel fet que en tots els solvents en els quals té lloc aquest procés, coincideixen amb aquells en els quals són solubles els complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$, augmentant en ambdós casos la solubilització a l'augmentar la polaritat del solvent.

Estudi quantitatiu.- Per a poder dur a terme un estudi quantitatiu d'aquest procés és va triar com a solvent el metanol, puix que en aquest medi els complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ són prou solubles per a fer un estudi mitjançant espectroscòpia electrònica, essent les seves solucions molt estables (secció 4.2.6).

Primerament es registren els espectres d'una solució $1/3 \cdot 10^{-4}$ M de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$, i d'una solució $1 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ (taula 4-42)

Taula (4-42)

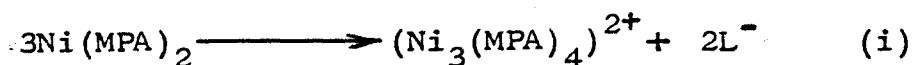
Absorbàncies

λ	$\text{Ni}(\text{MPA})_2 (1 \cdot 10^{-4} \text{ M})$	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2 (1/3 \cdot 10^{-4} \text{ M})$
480	0,045	0,050

398	0,248	0,250
325	0,321	0,310
288	0,393	0,380
230	0,953	0,923

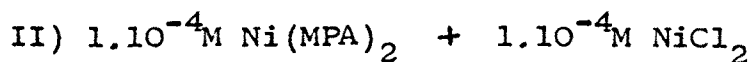
Les diferències entre els dos espectres són degudes essencialment a l'error experimental i potser a la presència, en un cas de lligand lliure.

Els resultats de la taula (4-42) ens indiquen que al dissoldre el complex Ni(MPA)_2 en metanol, ha tingut lloc la reacció



car l'espectre és gairebé idèntic al d'una solució de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ de concentració 1/3 de l'anterior.

La reacció (i) implica l'alliberament de dos mols de lligand. Per a comprovar això es varen enregistrar els espectres de les següents solucions:



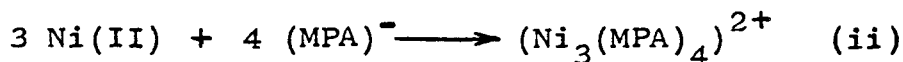
Els resultats es poden veure a la taula (4-43).

Taula (4-43)

λ	Absorbàncies	
	Solució I	Solució II
480	0,072	0,070
398	0,365	0,362
325	0,453	0,451
288	0,554	0,549
230	1,352	1,350

Les diferències que s'observen ara són molt més petites i atribuïbles perfectament a l'error experimental.

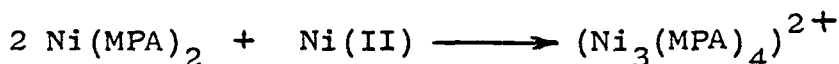
Els resultats obtinguts a la taula (4-43) estan d'acord amb la hipòtesi representada per la reacció (i), formant-se una solució $1/3 \cdot 10^{-4} M$ de $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$, i alliberant-se el lligand fins assolir una concentració $2/3 \cdot 10^{-4} M$. Aquest lligand reacciona ràpidament amb Ni(II) segons la reacció:



formant-se una quantitat addicional de $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$ de molaritat $1/6 \cdot 10^{-4} M$, la qual afegida a l'anterior, fa un total de $1/2 \cdot 10^{-4} M$.

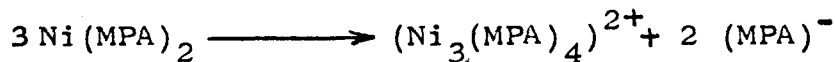
Segons això la solució II esdevindrà finalment $5 \cdot 10^{-5} M$ $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$ i $5 \cdot 10^{-5} M$ Ni(II), és a dir les concentracions de la solució I.

No podem pas oblidar que els resultats d'aquesta experiència poden explicar-se també sota la hipòtesi d'una reacció:



però com que la reacció (i) té lloc espontàniament en aquests medis, i considerant els resultats de la secció (4.3.3), sembla més plausible la possibilitat que inicialment tingui lloc la reacció (i) i posteriorment el lligand lliure reaccionari amb Ni(II) segons (ii).

Resumint, els resultats experimentals d'aquesta secció ens demostren que en el procés de solubilització del complex $Ni(MPA)_2$ en solvents polars, té lloc la reacció:



essent l'espècie majoritària en solució el complex $(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$.

4.3.6 REACCIO AMB CS₂

Tal com ja s'ha indicat al començament d'aquest capítol, quan es dissol el complex Ni(MPA)₂ en CS₂, s'obté una solució de color verd que aparentment fa pensar que en la solució hi tenim el complex Ni(MPA)₂.

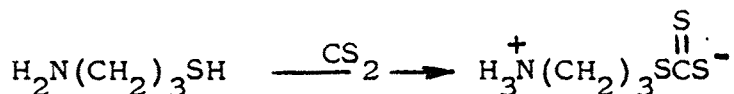
No obstant, hi ha referències bibliogràfiques de reaccions de inserció de CS₂ en complexos de níquel amb amines, originant ditiocarbamats de níquel (155) (156).



i en tiolats de níquel donant lloc a tioxantats (157).



D'altra banda es coneix la reacció de la MPA amb CS₂:



Aquest conjunt de resultats experimentals fan sospitar que l'espècie en solució pugui ser diferent de Ni(MPA)₂, i per a esbrinar-ho es va intentar recuperar el sòlid un cop dissolt per a després analitzar-lo.

4.3.6.1 Mètode experimental. - La solubilitat del complex Ni(MPA)₂ en CS₂ és baixa; tot i deixant una suspensió del complex a reflux en CS₂ durant 24 hores, no es poden aïllar quantitats prou grans per a un posterior estudi del producte recuperat.

Després de diferents assaigs, el mètode que va donar millors resultats està descrit en la secció (4.1).

L'anàlisi del producte obtingut apunta cap a una estequiometria $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)$. Les anàlisis de sofre difereixen força dels valors esperats, però és possible que el mètode utilitzat (secció (3.2.2)) no sigui el més adequat, car poden haver hi pèrdues de sofre en forma de CS_2 , al tenir aquest compost una forta tendència envers aquest comportament (secció 4.3.6.3). Tot i amb això, pot afirmar-se sense cap mena de dubte que el complex Ni(MPA)_2 ha addicionat CS_2 .

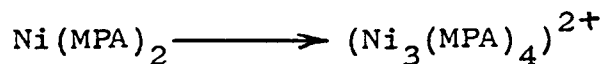
Propietats. - El complex recuperat de la solució té una colla de propietats que el diferencien clarament del complex Ni(MPA)_2 .

1) Quan s'escalfa el complex Ni(MPA)_2 , descompon sense fondre. Aquest fenomen s'observa per la pèrdua de l'estructura cristal·lina a l'examinar-lo sota la llum polaritzada i per un ennegriment final. Quan s'escalfa el complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$, aparentment té lloc un fenomen de fusió, el qual no es produeix pas quan s'intenta refondre el producte un cop ha solidificat.

El fenomen que possiblement té lloc és una pèrdua de CS_2 amb descomposició del producte.

2) Mentre que el complex Ni(MPA)_2 no és soluble pràcticament en cap tipus de solvent, el $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ ho és en nitròmetà, acetonitril i dimetilsulfòxid.

3) El complex Ni(MPA)_2 dóna lloc a la reacció:



quan es dissol en solvents polars, mentre que el $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ no.

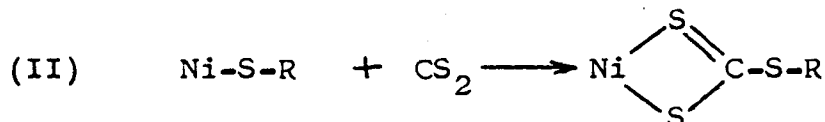
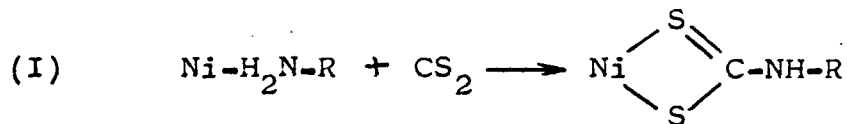
4) L'espectre IR és la tècnica que permet de diferenciar millor ambdós complexos

4.3.6.2 Estudi de l'espectre IR. - L'espectre IR va ésser enregistrat mitjançant la tècnica de pastilla de KBr.

Al comparar els espectres IR dels complexos Ni(MPA)_2 i $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ es veu clarament l'existència d'importants

diferències estructurals entre ambdós complexos.

Intentarem fer servir l'espectroscopia IR per a esbrinar si l'addició de CS_2 s'ha produït a l'enllaç Ni-N originant un di-tiocarbamat(I), o a l'enllaç Ni-S formant un tioxantat (II).



4000-1600 cm^{-1} . - Si la reacció d'addició de CS_2 fos del tipus (II), tindriem dues possibilitats pel grup NH_2 .

1) Que restés coordinat a l'àtom metàl·lic passant aquest d'una geometria plano-quadrada a una d'octaèdrica.

2) Que la geometria de l'àtom metàl·lic continués essent plano-quadrada, restant el grup amina lliure.

Segons 1), a l'espectre IR haurien d'aparèixer les vibracions $\gamma(\text{NH}_2)$ característiques del grup amina primària coordinat, es a dir no haurien d'observar-se grans diferències respecte a la posició d'aquestes bandes en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$.

Comparant els espectres de $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$ a la zona 4000-3000 cm^{-1} , es pot veure que el primer té tres bandes, mentre que en el segon s'observa una sola banda, car la que apareix a 3020 cm^{-1} té una intensitat molt feble per a atribuir-la a una vibració $\gamma(\text{N-H})$, podent-se tractar possiblement d'una banda de combinació.

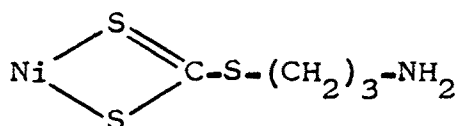
Taula (4-44)

Vibracions $\gamma(\text{N-H})$

<u>MPA</u>	<u>$\text{Ni}(\text{MPA})_2$</u>	<u>$\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$</u>
3400	3190	3200
3325	3140	
	3070	

Els resultats de la taula (4-44) fan poc plausible la hipòtesi (1).

Si la hipòtesi correcta fos la (2), tindriem una estructura del tipus:



on el grup NH_2 estaria lliure, havent-se d'observar per tant les vibracions característiques d'aquest grup sense coordinar, és a dir les observades en el lligand lliure. La taula (4-44) ens mostra que això no és així i per tant hem de bandejar també aquesta possibilitat.

Segons el raonament anterior, sembla més probable la reacció (I) on el producte obtingut seria un ditiocarbamat de níquel. En aquest cas, el grup ditiocarbamat només hauria de tenir, en aquesta zona, una absorció deguda a ν (N-H). Això està d'acord amb el resultat experimental (taula 4-44).

Cal destacar que la presència d'una sola banda ν (N-H) només és compatible amb l'existència d'un àtom d'hidrogen unit al nitrogen, ja que el grup NH_2 implicaria l'existència de com a mínim dues bandes ν (N-H) (secció 2.2.1).

Això es confirma si comparem els espectres de Ni(MPA)_2 i $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ al voltant de 1600 cm^{-1} , ja que en aquesta zona apareix la banda de deformació δ (NH_2) de totes les amines primàries (secció 2.2.1). Aquesta banda no s'observa en $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$, mentre que en Ni(MPA)_2 apareix a 1565 cm^{-1} .

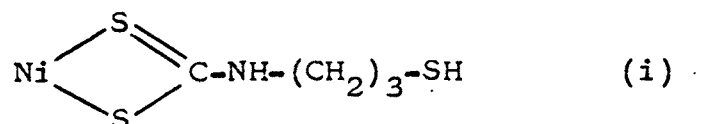
Per tant l'espectre IR indica que en el complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ només hi ha un àtom d'hidrogen unit al nitrogen.

Si la hipòtesi correcta és la (I), tenim encara dues possibilitats:

3) Que la geometria al voltant de l'àtom de níquel passi de plano-quadrada a octaèdrica, i el grup mercapto es mantingui coordinat.

4) Que la geometria no es modifiqui i el grup tiol quedi

lliure, de la forma:



Segons(3), no hauria d'apareixer, a la zona que estem considerant, cap més banda a part de les vibracions ν (N-H) i ν (C-H).

En la hipòtesi (4), podria apareixer la vibració característica del grup tiol a 2500 cm^{-1} aproximadament.

A l'espectre del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ s'observa una banda d'intensitat mitjana a 2500 cm^{-1} , zona en la qual només poden absorbir els enllaços triples i l'enllaç S-H. Un enllaç triple és més aviat inviable en aquest complex, i per tant sembla més raonable pensar en la presència d'un enllaç S-H.

Aquesta assignació està d'acord amb un estudi fet per Mc Kormick i Keplan (155), en el qual estudien les reaccions d'inserció de CS_2 en complexos de níquel. Un dels complexos estudiats és Ni(MEA)_2 ; l'espectre IR del producte resultant de l'addició de CS_2 a aquest complex presenta una banda a 2350 cm^{-1} que els autors assignen a ν (S-H).

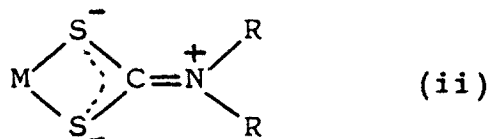
Concloent, a la taula(4-45) es poden veure les assignacions corresponents a aquesta zona de l'espectre pel complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$, les quals estan d'acord amb l'estructura(i).

Taula (4-45)

$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Assugnació
3100	ν (N-H)
2930	ν (C-H)
2500	ν (S-H)

$1600-800 \text{ cm}^{-1}$. - Segons els resultats de l'anàlisi de l'espectre IR a l'interval $4000-1600 \text{ cm}^{-1}$, el complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ és un ditiocarbamat de níquel. Els espectres IR

d'aquests complexos han estat molt estudiats, essent la seva absorció més característica, la vibració $\nu(\text{C-N})$ (158)(159). L'enllaç C-N té un cert caràcter de doble enllaç que fa que la vibració $\nu(\text{C-N})$ aparegui a freqüències molt més altes que les corresponents a un enllaç senzill.



Així, en la majoria de complexos ditiocarbamats en els quals els dos àtoms de sofre estan enllaçats a l'àtom metàl·lic, apareix una banda característica d'intensitat molt gran al voltant de 1500 cm^{-1} (taula 4-46) (156).

Taula (4-46)

Compost	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	(M—S)
$\text{Ti}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4$	1518	356
$\text{Zr}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4$	1520	353
$\text{V}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_4$	1521	354
$\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$	1507	382
$(\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCS}_2))_x$	1496	
$(\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{NHCS}_2))_x$	1500	
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_2\text{SH})_2$	1502	
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{SH})_2$	1520	

Tal com es pot veure a la taula (4-46) i a l'espectre, el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$ presenta una banda extraordinàriament intensa (la més intensa de totes) a 1520 cm^{-1} , que pot assignar-se a la vibració $\nu(\text{C-N})$ d'un ditiocarbamat.

Bonati i Hugo (160) han exposat un mètode per a esbrinar, mitjançant espectroscòpia IR, si els complexos ditiocarbamats són monodentats o bidentats. Es basa en l'absència, en aquests compostos, d'absorcions a l'interval $1000 \pm 70\text{ cm}^{-1}$.

Segons aquests autors, en els ditiocarbamats bidentats apareix una sola banda, pròxima a 995 cm^{-1} , mentre que en els mo

nodentats apareix un doblet. A l'espectre IR del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ apareix una sola banda a 970 cm^{-1} , la qual ens permet de suposar una estructura del tipus (ii) amb el ditio carbamat bidentat.

A fi de comparar, analitzarem les vibracions més característiques de l'espectre del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ si, segons la hipòtesi (II), aquest complex fos un tioxantat.

Fadini (161) va efectuar l'anàlisi de coordenades de l'anió (CS_3^{2-}) obtenint els resultats de la taula (4-47)

Taula (4-47)

CS_3^{2-}	(CS_3)	$\text{Ni}(\text{CS}_3)_2^{2-}$	$\text{Pd}(\text{CS}_3)_2^{2-}$	$\text{Pt}(\text{CS}_3)_2^{2-}$
	943	1010	1015	1025
905 (ν_3)	912	1000	1005	1010
	835	843	845	855
	836		835	830
530 (ν_1)	518	505	500	
505 (ν_2)	330	380	360	
320 (ν_4)	321			

Quan l'anió està coordinat, la simetria disminueix de D_{3h} a C_{2v} , la qual cosa implica els desdoblaments indicats a la següent taula de correlació (140).

	ν_1	ν_2	ν_3		ν_4	
D_{3h}	$A_1'(R)$	$A_2''(I)$	$E'(I,R)$		$E'(I,R)$	
D_3	$A_1(R)$	$A_2(I)$	$E(I,R)$		$E(I,R)$	
C_{2v}	$A_1(I,R)$	$B_1(I,R)$	$A_1(I,R)$	$B_2(I,R)$	$A_1(I,R)$	$B_2(I,R)$
C_s	$A'(I,R)$	$A''(I,R)$	$A'(I,R)$	$A'(I,R)$	$A'(I,R)$	$A'(I,R)$

L'absència, a l'espectre IR del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$, de doblets al voltant de 1000 cm^{-1} (ν_3) i 850 cm^{-1} (combinació

$\nu_2 + \nu_4$), característics dels grups CS_3 , ens fa bandejar aquesta estructura.

800-250 cm^{-1} . - En aquesta zona, les vibracions més característiques dels complexos ditiocarbamats, són les (M-S) (162). A la majoria d'aquests complexos apareixen senyals al voltant de 350 cm^{-1} que s'assignen a aquesta vibració (taula 4-46).

L'espectre del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$ presenta dues absorcions molt intenses a 380 i 330 cm^{-1} , la primera amb una esqueuena a freqüències més baixes.

En principi, les dues poden assignar-se a possibles vibracions $\nu(\text{Ni-S})$: No obstant, si comparem amb els resultats obtinguts en d'altres seccions (2.2.1), és factible que l'absorció de 380 cm^{-1} pugui assignar-se a una vibració esquelletal.

Això podria explicar la presència de les dues bandes, una de més intensa a 380 cm^{-1} , i l'altre en forma d'esqueuena.

Les vibracions a 535 , 500 i 410 cm^{-1} podrien ser vibracions esquelletals. En un treball de complexos ditiocarbamats es diu textualment "Bandes a 450 , 420 i 400 cm^{-1} apareixen tan aviat en els complexos com en els lligands i probablement són vibracions esquelletals" (156).

Aquesta zona de l'espectre no és massa útil per a diferenciar entre I i II perquè en ambdós casos apareixen vibracions $\nu(\text{M-S})$ en posicions molt semblants. Així, en els complexos tritiocarbonats, les vibracions $\nu(\text{M-S})$ s'assignen en idèntiques posicions (taula 4-47).

Conclusió. - L'anàlisi de l'espectre IR del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$ ens indica que possiblement la seva estructura sigui del tipus (i). Aquest resultat està d'acord amb un estudi previ d'addició de CS_2 a $\text{Ni}(\text{MEA})_2$.

4.3.6.3 Espectre de masses. - L'espectre va ser enregistrat en un espectrofotòmetre HP 5930A del Departament de Química Orgànica de la UAB.

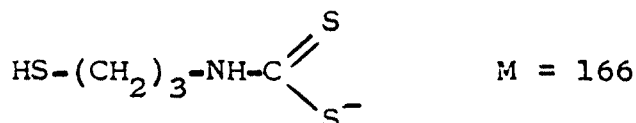
L'espectre de masses va furnir algunes dades interessants pel coneixement de l'estructura del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$.

L'espectre obtingut es pot veure a la figura (4-13), on es destaquen tres conjunts de pics al voltant de m/e 133, 100 i 76.

En el moment d'enregistrar l'espectre es va observar un fort desperendiment de CS₂, que sens dubte, correspon al pic de massa 76. Això està d'acord amb el intensitat del pic M+2 (78) que ens indica la presència de dos àtoms de sofre (108).

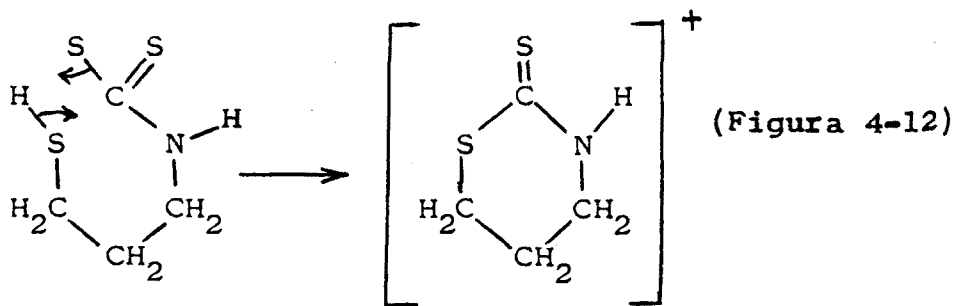
En aquests tipus de complexos normalment no apareix el pic molecular, sinó que solen trobarse els corresponents al metall i al lligand.

El pic corresponent al metall s'observa perfectament a 58, però no pas el del lligand, el qual segons la secció anterior tindria una massa de 166.

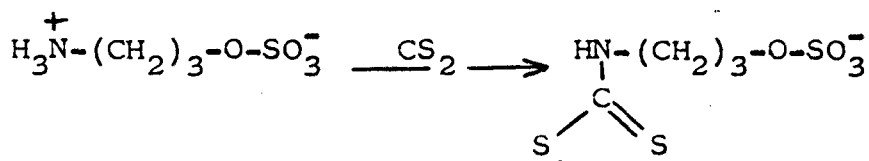


La diferència entre aquest valor i el trobat (133) és justament 33, fet que s'ajusta a la perda de SH.

Es força plausible suposar que un cop alliberat el lligand, pogui haver-hi una reacció de ciclació del tipus (figura 4-12) formant-se un compost estable, la tiazolidin-2-tiona (secció 2.1.1), per pèrdua de SH.

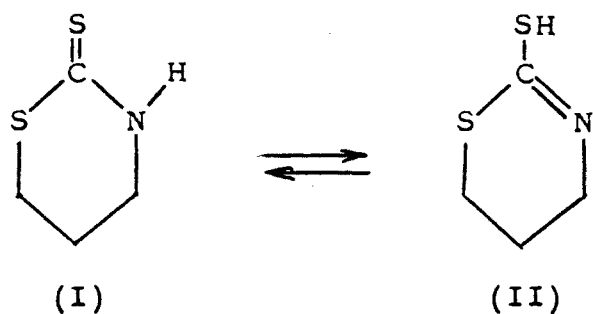


Aquest mecanisme està perfectament d'acord amb la síntesi de la tiazolidin-2-tiona mitjançant la reacció de CS₂ amb H₃N⁺-(CH₂)₃-O-SO₃⁻, on es forma el ditiocarbamat corresponent.



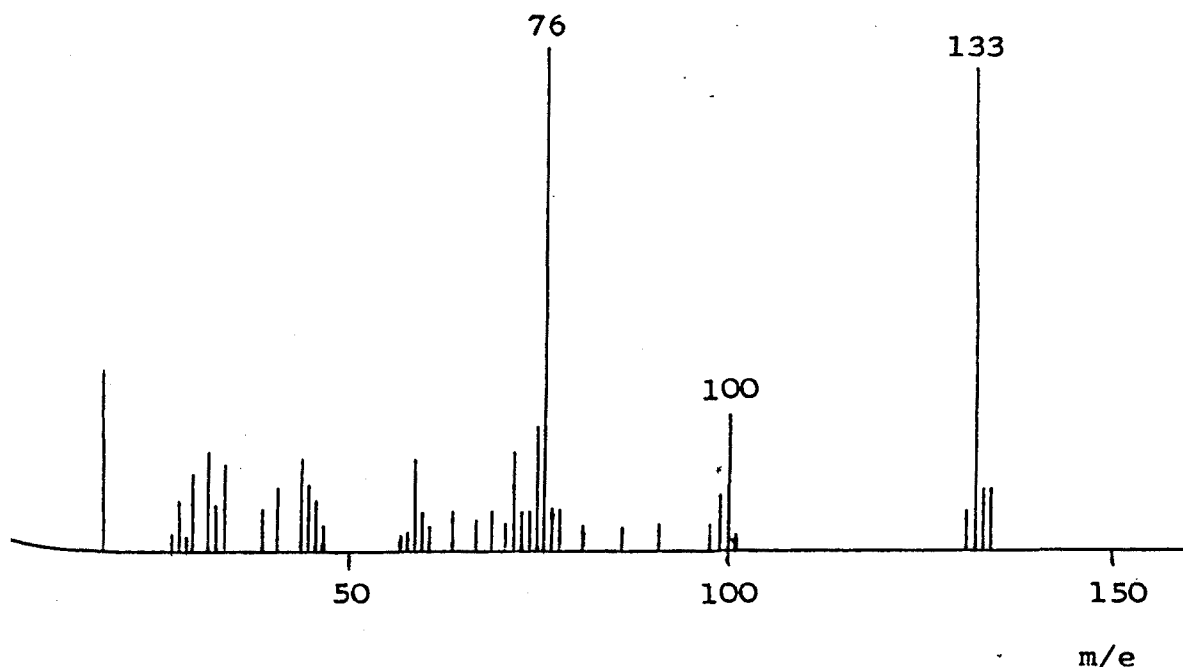
A continuació es produeix una ciclació que mena a la tiazolidin-2-ona, actuant el grup sulfat com a "leaving-group". En el nostre cas, el mecanisme podria ser idèntic, però el "leaving-group" seria el SH.

El pic de m/e 100 pot explicar-se com una pèrdua de SH que és molt probable si es té en compte l'equilibri tautomèric:



Veiem doncs que l'espectre de masses d'aquest complex està d'acord amb la inserció de CS_2 a $Ni(MPA)_2$ donant una estructura del tipus ditiocarbamat.

Figura (4-13)



4.3.6.4 Espectre electrònic. - L'espectre electrònic del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ va ésser enregistrat en fase sòlida. No s'observen diferències apreciables en l'interval 800-400 nm, entre aquest espectre i el d'una solució del complex Ni(MPA)_2 en disulfur de carboni.

Aquests espectres es poden veure a la taula (4-48).

Taula (4-48)

Espectre electrònic $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$

<u>$\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ (fase sòlida)</u>		<u>Ni(MPA)_2 (solució en CS_2)</u>		
<u>λ (nm)</u>	<u>ν (cm^{-1})</u>	<u>λ (nm)</u>	<u>ν (cm^{-1})</u>	<u>ϵ</u>
635	15700	644	15500	105
480(es)	20800	485(es)	20600	360

Si comparem aquests resultats amb els obtinguts a l'espectre del complex Ni(MPA)_2 en fase sòlida:

Ni(MPA)_2 (fase sòlida)

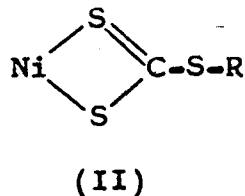
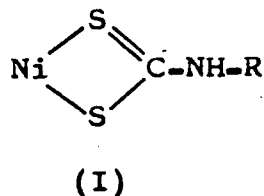
<u>λ (nm)</u>	<u>ν (cm^{-1})</u>
610	16400
465	21500

S'observa que els resultats de l'espectre del complex Ni(MPA)_2 en solució en CS_2 , són molt més semblants als obtinguts en el complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$, que no pas els del complex Ni(MPA)_2 en fase sòlida.

Aquest resultat està d'acord amb la hipòtesi segons la qual no s'ha aconseguit un solvent adequat pel complex Ni(MPA)_2 . Quan s'intenta dissoldre Ni(MPA)_2 en disulfur de carboni, allò que possiblement té lloc, és la reacció del solvent amb el complex Ni(MPA)_2 , essent l'espècie en solució el $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$.

Aquest fet està d'acord amb la gran semblança entre els espectres del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ en fase sòlida, i una solució de Ni(MPA)_2 en CS_2 acabada de preparar.

A les seccions anteriors s'ha indicat que podem pensar bàsicament, en dues estructures possibles pel complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$, segons que l'addició de la molècula de disulfur de carboni hagi tingut lloc a l'enllaç Ni-N (I) o al Ni-S (II).



A la taula (4-49) es poden veure els espectres electrònics de dos ditiocarbamat de níquel d'estructura (I), i el d'un tritiocarbonat de níquel d'estructura (II).

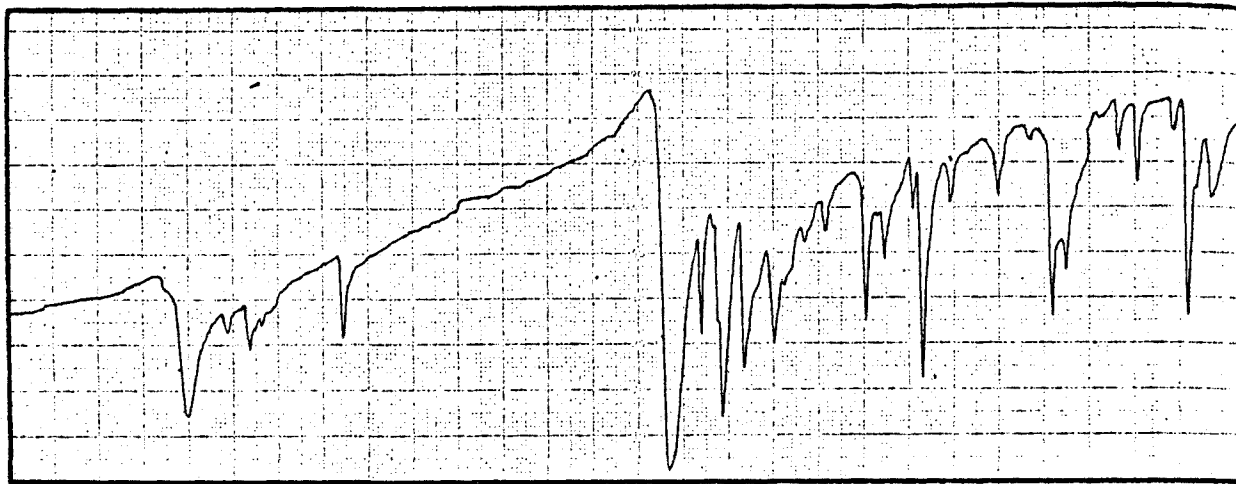
Taula (4-49)

Complex	ν (cm^{-1})
$\text{Ni(S}_2\text{CNH}_2)_2$	15600, 20400 (145)
$\text{Ni(S}_2\text{CN(C}_2\text{H}_5)_2)_2$	15800, 21200(es) (145)
$\text{Ni(CS}_3)_2^{2-}$	16400, 18400, 19800 (163)

Comparant les taules (4-49) i (4-48), s'observa clarament, que hi ha una coincidència gairebé total entre l'espectre del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$ i els ditiocarbamats de níquel.

Aquest resultat abona la hipòtesi de l'existència de l'estructura (I) en el complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$. Per tant, l'addició de disulfur de carboni al complex Ni(MPA)_2 , s'esdevé a Ni-N originant un ditiocarbamat. Aquest resultat està perfectament d'acord amb els resultats obtinguts en l'estudi de l'espectre IR del complex $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$.

Resultats semblants foren obtinguts per McCormick en un estudi sobre l'addició de CS_2 a complexos aminats de níquel (155).

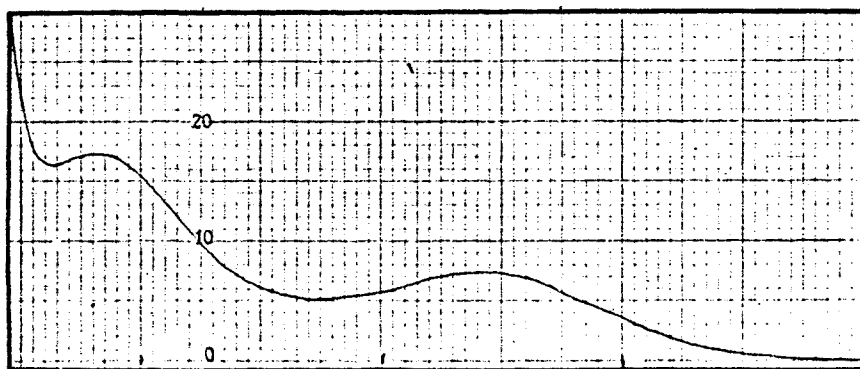
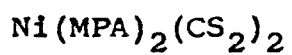


4000

2000

1000

(cm^{-1})

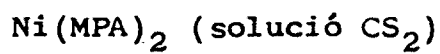


500

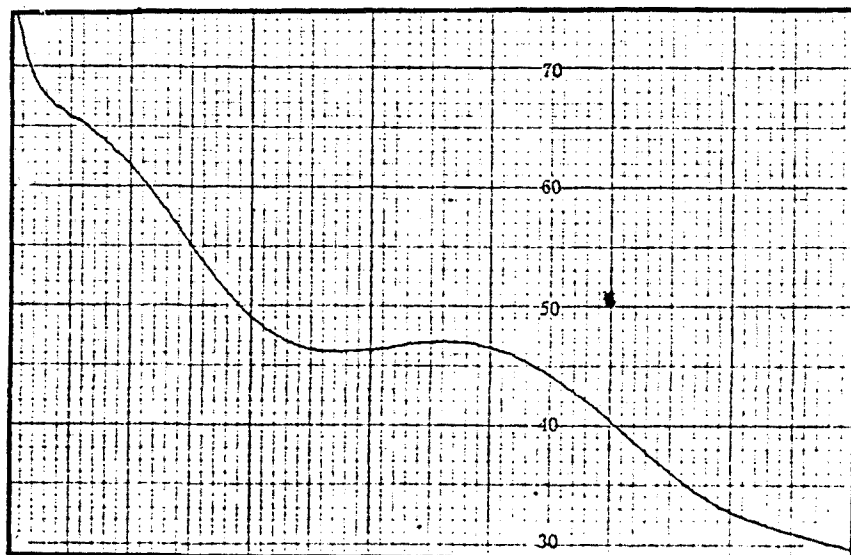
600

700

800



(nm)

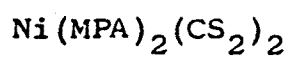


500

600

700

800



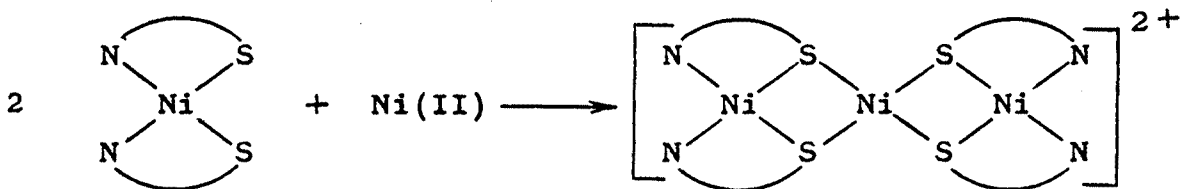
(nm)

4.3.7 PROPOSTES ESTRUCTURALS PEL COMPLEX $\text{Ni}(\text{MPA})_2$

L'estudi de l'espectre IR del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ (secció 4.3.1), no deixa cap mena de dubte sobre la quelació del lligand MPA en aquest complex. La posició característica de les vibracions $\gamma(\text{NH}_2)$, conjuntament amb la semblança amb l'espectre del complex $\text{Ni}_3(\text{MPA})_4\text{Cl}_2$, del qual coneixem la seva estructura per difracció de raigs X, ens indiquen que el lligand coordina via N, S.

L'estudi de l'espectre electrònic del complex també està d'acord amb aquesta hipòtesi (secció 4.3.2). L'espectre és característic d'un complex de Ni(II) plano-quadrat, i la gran semblança amb els espectres dels complexos $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ i $\text{Ni}(\text{cys})_2$ (tots dos amb coordinació via N, S), fa pensar que tots aquests complexos tenen una mateixa estructura plano-quadrada amb coordinació N, S.

Per a diferenciar entre els dos isòmers possibles (cis i trans), s'ha de tenir en compte la gran tendència d'aquest complex a reaccionar amb Ni(II) per a donar lloc al complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$.

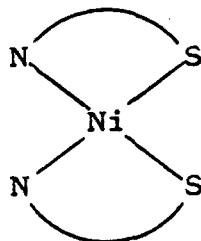


S'ha comprovat que aquesta reacció té lloc fins i tot espontàniament sense la presència de cap excés de níquel.

Aquests fets experimentals, estan més d'acord amb una estructura del tipus cis que no pas trans. Jicha i Busch (secció 1.2) fan el mateix raonament en el complex $\text{Ni}(\text{MEA})_2$, pel qual proposen també una estructura del tipus cis. A més a més, s'ha resolt l'estructura cristal·lina del complex $\text{Ni}(\text{MEDMA})_2$, havent-se comprovat que és trans. L'espectre electrònic d'aquest complex difereix bastant dels corresponents als complexos $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ i $\text{Ni}(\text{MPA})_2$. Aquest resultat està d'acord amb una estructura cis pels complexos $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $\text{Ni}(\text{MEA})_2$, car si fossin trans, els espectres electrònics

haurien d'ésser molt semblants als del complex $\text{Ni}(\text{MEDMA})_2$ (secció 4.3.2).

Ara bé, tot i suposant que és molt possible que en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ existeixi l'estructura:



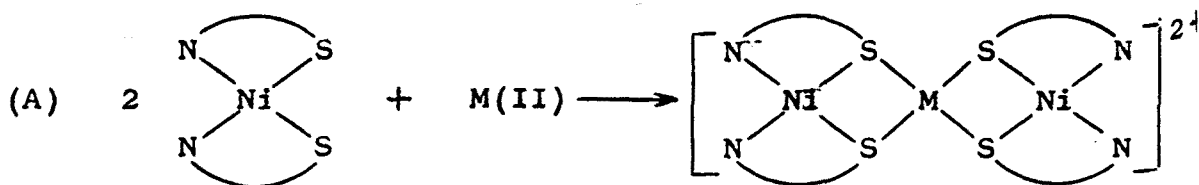
creiem que hi ha un conjunt de fets experimentals sobre els quals cal reflexionar.

1) Solubilitats. - Així com la majoria de complexos monomèrics de níquel obtinguts amb aminotiols, o polímers amb un grau de polimerització petit (dímers, trímers, i fins i tot hexàmers) s'han aconseguit solubilitzar, amb més o menys extensió, el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, així com el $\text{Ni}(\text{MEA})_2$, són els únics que no s'ha aconseguit dissoldre en cap tipus de solvent.

Tal com ja s'ha vist a la secció (4.3.4), en solvents prou polars (en els quals és soluble el $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$) el complex es dissol donant lloc a l'espècie $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$.

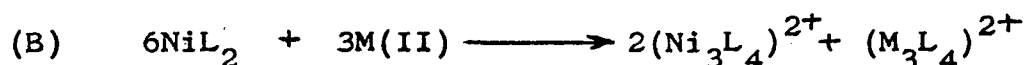
L'únic solvent apolar, en el qual s'ha aconseguit dissoldre, és el CS_2 , i tal com s'ha vist a la secció (4.3.6), té lloc una reacció amb el solvent que mena a un ditiocarbamat.

2) Reacció per a formar complexos mixtos. - Tal com ja s'ha indicat a les seccions anteriors (4.3.3), si suposem en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ una estructura monomèrica amb isomeria cis, es pot esperar que pugui tenir lloc una reacció del tipus (A) per a formar un complex mixt.



Els resultats experimentals d'aquest treball (secció 4.3.3)

indiquen que cal una revisió dels estudis efectuats en aquest camp, puix que s'ha trobat que en el ventall de condicions experimentals en el que s'ha treballat, el complex Ni(MPA)_2 no dóna lloc a la reacció (A), sinó que el que possiblement passa és:



S'ha vist també que hi pot haver un dubte raonable sobre l'existència del complex mixt $(\text{Cd}(\text{Ni}(\text{MEA})_2)_2)^{2+}$.

Aquests resultats, solubilitats que podríem qualificar d'anormals, i la possible no formació de complexos mixtos, fan que s'hagi de considerar la possibilitat d'una estructura polimèrica pel complex Ni(MPA)_2 que possiblement pot fer-se extensiva al Ni(MEA)_2 .

Una espècie polimèrica estaria d'acord amb la baixa solubilitat del complex Ni(MPA)_2 i podria explicar la formació de $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ al dissoldre'l en solvents polars, no com un procés de polimerització, sinó més aviat com un trencament d'un polímer més gran.

La formació d'aquest polímer podria fer-se bàsicament per dos camins:

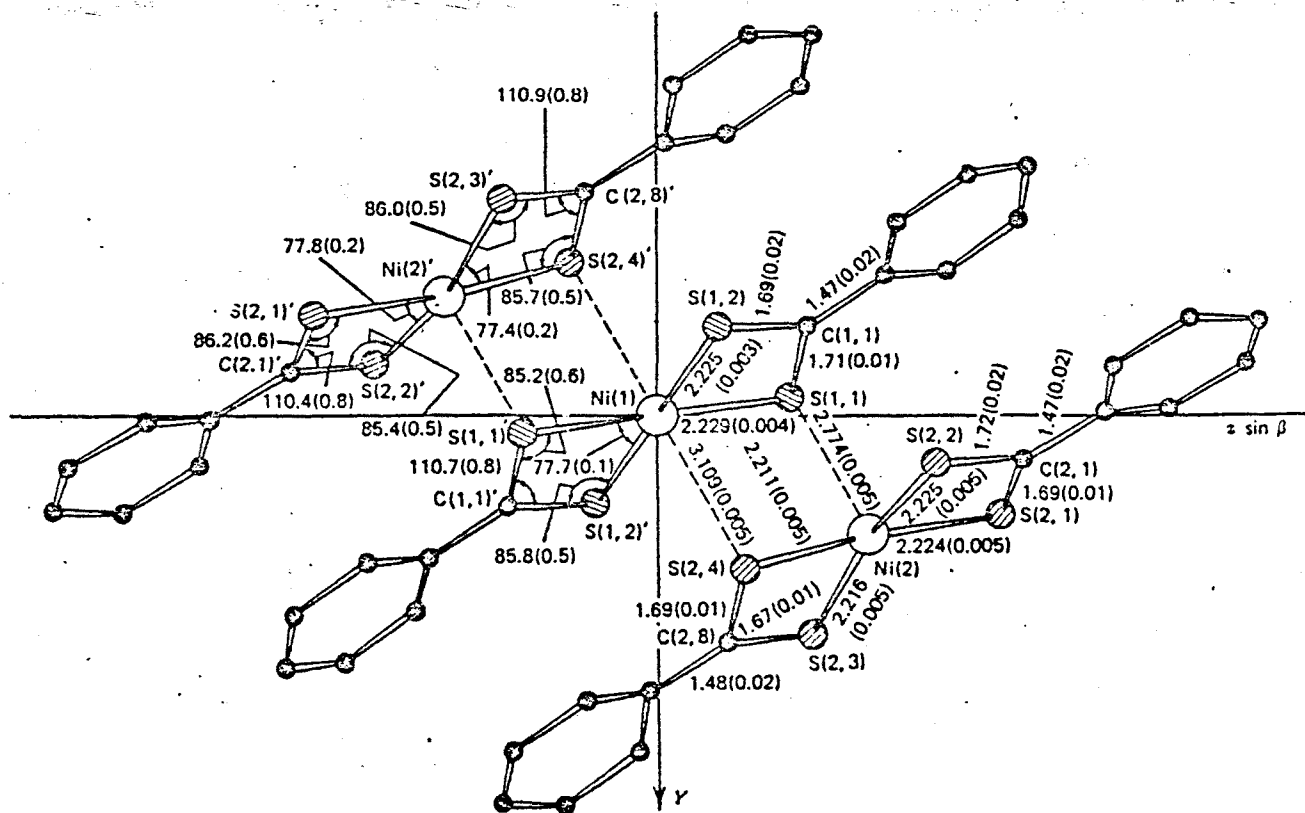
- 1) Debils interaccions Ni-Ni
- 2) " " Ni-S

Els exemples del primer cas són abundants, car es coneix ampliament la tendència dels complexos plano-quadrats de níquel a empaquetar-se els uns sobre els altres, formant enllaços metall-metall en una direcció perpendicular a la dels enllaços metall-lligand (secció 4.2.3). Un exemple clàssic d'aquest fenomen és el dimetilglioiximat de níquel, i serveix per a explicar el fet que el complex de coure sigui gairebé un milió de vegades més soluble que el de níquel.

Del segon cas també hi ha bastants exemples (51) perquè en els complexos plano-quadrats amb lligands contenint àtoms de sofre no pontals, aquests tenen parells electrònics capa-

ços d'interaccionar amb altres àtoms metàl·lics. Així, per exemple, en l'estructura cristal·lina del bis(ditiobenzoat) de níquel (figura 4.13)(164), s'ha comprovat que la geometria al voltant de l'àtom metàl·lic és plano-quadrada, amb distàncies Ni-S de 2,22 Å. Hi ha però, una interacció Ni-S intermolecular tal com es pot veure a la figura, amb unes distàncies Ni-S de 3,11 i 2,77 Å.

Figura (4-13)

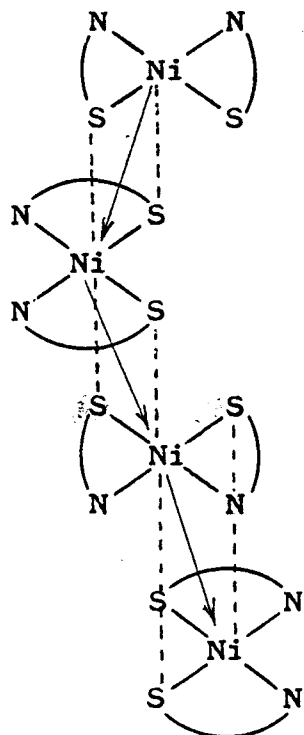


A la figura (4-14) es poden veure dues estructures possibles pel complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, amb interaccions Ni-S de tipus intermolecular.

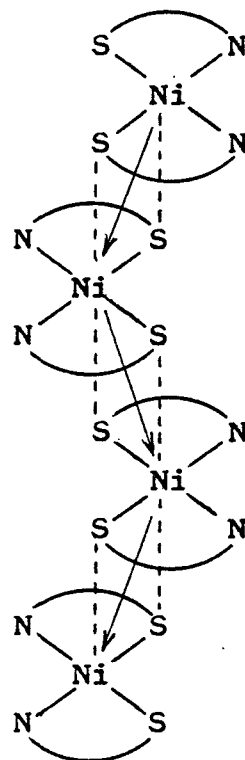
Tant si l'estructura del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ fos del tipus amb interaccions Ni-S intermoleculars, com si fos semblant a la del dimetilgloximat de níquel amb interaccions Ni-Ni, això podria explicar perquè no es formen els complexos mixtos.

La formació de complexos mixtos mitjançant la reacció (A) es basa en la capacitat dels parells electrònics dels àtoms de sofre de poder reaccionar amb un altre àtom metàl·lic. Si els àtoms de sofre estan situats en l'estructura cristal·li-

Figura (4-14)



Els àtoms de níquel
determinen una hèlice



Els àtoms de níquel
determinen una cadena
en forma de ziga-zaga

na pròxims als àtoms metàl·lics de les altres molècules, és possible pensar que puguin interaccionar preferiblement amb aquests darrers donant lloc al complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ segons la reacció (B) en lloc de fer-ho amb l'altre àtom metàl·lic M.

El mateix raonament serviria per a explicar perquè al dissoldre el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ s'obté sempre el $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$.

Aquesta hipòtesi, no està pas en contradicció amb l'espectre electrònic del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, típic d'un complex pla-no-quadrat. Pot ésser que les distàncies Ni-S intermoleculares siguin prou llargues com per a no produir alteracions importants en l'espectre electrònic del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$.

Així, a l'estructura del bis(ditiobenzoat) de níquel, els

mateixos autors indiquen la poca importància de les distàncies Ni-S intermoleculares, en front de les intramoleculares (164).

Un altra explicació possible de la no formació de complexos mixtos amb el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, podria ésser més la mateixa reaccionabilitat del complex, que no pas les qüestions estructurals.

Així, independentment de quina sigui l'estructura del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, és possible que tingui una tendència molt gran a reaccionar amb ell mateix, per a donar lloc al complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$. Segons aquesta hipòtesi, el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ es dissoldria reaccionant ràpidament amb ell mateix, i donant $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, essent aquesta l'única espècie que s'observa en solució. Pot estar cinètica o energèticament afavorida la formació del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ enfront del mixt.

Caldria ressoldre l'estructura cristal·lina del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ o $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ per a conèixer bé com és l'estructura d'aquest compost. Al llarg d'aquest treball, s'han assajat diferents mètodes a fi d'aconseguir cristalls de qualitat i volum adients.

El fet que els complexos no siguin solubles en cap solvent dificulta extraordinàriament aquesta tasca; no obstant, s'han aconseguit cristalls força òptims, que fan esperar que aquesta estructura cristal·lina pugui ésser resolta en un termini més o menys pròxim.

5 COMPLEXOS DE NIQUEL

AMB EL LLIGAND MPDMA

5.1 SINTESI I ANALISI

5.1.1 Ni(MPDMA)₂.- A una solució de 1g de NiCl₂·6H₂O (4.2 mmols) en 30 ml d'aigua s'afegeixen 2 ml de NH₃ concentrat, i tot seguit s'addiciona aquesta solució gota a gota a una suspensió de 1g de lligand (8.4 mmols) en 100 ml d'aigua, amb agitació constant. Un cop acabada l'addició es deixa remenar la mescla resultant durant 15 minuts. Seguidament es van fent extraccions amb 20 ml de cloroform fins que la solució aquosa perdi el color marró fosc, o fins que la solució clorofòrmica esdevingui gairebé incolora. S'asseca la solució cloròformica amb carbonat potàssic anhidre i es filtra a fi d'eliminar qualsevol residu a més a més del carbonat potàssic.

Es concentra la solució resultant en un rotavapor fins eliminar del tot el cloroform. Es deixa la pasta resultant durant tota una nit a la temperatura de 60°C i sota la pressió de 1 mmHg.

A l'acabar aquest procés, s'obté una pasta de color marró fosc que cristal·litza si es deixa durant unes quantes setmanes en un dessecador, en presència de sílica-gel.

El producte cristal·lí és extraordinàriament higroscòpic i es transforma ràpidament en una pasta al posar-lo en contacte amb l'aire.

Opció.- A la primera part de la síntesi, es pot fer servir una solució de 0.471g d'hidròxid potàssic (8.4 mmols) en 20 ml d'aigua en lloc dels 2 ml de NH₃ concentrat. Si es fa així, s'ha d'addicionar primer la solució d'hidròxid potàssic a la suspensió del lligand, i després afegir-hi la solució de NiCl₂·6H₂O.

Resultats de les anàlisis.-

	% Calculats suposant <u>Ni(MPDMA)₂·1/2 H₂O</u>	% Trobats
Ni	19,32	18,84
C	39,51	39,45
H	8,23	8,14
N	9,21	9,08

5.1.2 Ni(MPDMAH)₂(ClO₄)₂

Mètode I.- S'afegeixen 1,1g(60%) d'àcid perclòric (6,6 mmols) a 100 ml d'aigua, i a aquesta solució s'addicionen 0,9g del complex Ni(MPDMA)₂ (3 mmols). Es deixa remenant durant 10 minuts, s'addiciona NaClO₄ sòlid en excés, i es deixa en un bany d'aigua i gel.

Al cap d'unes hores comencen a aparèixer cristalls de color vermell fosc en forma de làmines. Si això no té lloc, s'ha d'afegir més excés de NaClO₄ sòlid.

No convé deixar la precipitació en medi aquós durant massa temps, perquè s'ha comprovat que el producte descompon lentament, precipitant hidròxid de níquel. Al cap de 24 hores aquesta descomposició ja és apreciable.

Mètode II.- Es prepara una solució de 1,54 g de Ni(ClO₄)₂·6H₂O (4,2 mmols) en 75 ml d'aigua i s'afegeix lentament, tot remenant, a una suspensió de 1 g (8,4 mmols) de lligand en 75 ml d'aigua.

Un cop acabada l'addició, se segueix un procediment idèntic al del mètode I, afegint NaClO₄ sòlid a la solució.

Recristal·lització.- El producte obtingut és força pur, però es pot recristal·litzar amb un elevat rendiment, dissolent-lo en la mínima quantitat possible de MeOH calent, filtrant i deixant refredar el filtrat.

Resultats de les anàlisis.-

% Calculats suposant		% Trobats
<u>Ni (MPDMA)₂ (ClO₄)₂ · 1/2 H₂O</u>		
Ni	11,63	11,32
C	23,77	23,60
H	5,34	5,19
N	5,54	5,37
S	12,68	12,35

5.1.3 Ni(MPDMA)₂I₂.- El procediment és idèntic a l'anterior, però en lloc de fer servir l'anió perclorat s'ha d'afegir iodur. S'ha comprovat que no cal utilitzar iodur de níquel, car pot fer-se la síntesi a partir de NiCl₂, afegint-hi posteriorment un excés de KI. Les impureses de clorur que s'obtenen en el producte final són pràcticament menyspreables.

El producte es pot recristal·litzar en etanol absolut.

Resultats de les anàlisis.-

% Calculats suposant		% Trobats
<u>Ni (MPDMA)₂I₂ · 1/2 H₂O</u>		
Ni	10,49	10,09
C	21,45	20,60
H	4,82	4,47
N	5,00	4,80

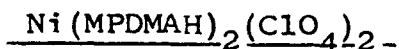
5.1.4 Ni(MPTMA)₂I₂.- Es prepara una solució de 0,9 g del complex Ni(MPDMA)₂ (3 mmols) en cloroform, s'hi afegeixen 0,86 g de iodur de metil (6 mmols) i es remena vigorosament. Un cop acabada l'addició es manté l'agitació, i al cap d'uns minuts precipita un producte de color vermell fosc i la solució esdevé gairebé incolora. Es filtra el producte i es renta amb cloroform.

El producte es pot recristal·litzar dissolent-lo en metanol calent, filtrant i deixant refredar.

Resultats de les analisis.-

	% Calculats suposant <u>Ni(MPTMA)₂I₂.1/2 H₂O</u>	<u>% Trobats</u>
Ni	9,99	9,87
C	24,51	24,01
H	5,28	5,11
N	4,77	4,62
S	10,89	10,58

5.2 ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX



5.2.1 Dades cristal·logràfiques. - Mitjançant el mètode descrit a la secció (5.1.2) es van obtenir cristalls de grandària i qualitat suficients per a ésser estudiats per difracció de raigs X. La resolució de l'estructura es va realitzar al Departament de Cristal·lografia de l'Universitat de Louvaine-la-neuve (Bèlgica) per J.C. Bayon, G.Germain i J.P. Declerc.

Els valors de $|I_{hkl}|$ foren mesurats mitjançant la radiació K_{α} del molibdèn. Varen enregistrar-se 6177 reflexions independents, de les quals tan sols 3387 que complien la condició $|F| < 5 \times \sigma(F)$ varen utilitzar-se per a la determinació estructural. L'absència de les reflexions $h0l$, $l=2n+1$ i $hkl=2n+1$, implica que el grup espacial ha d'ésser C_c o $C2/c$. Es va escollir el darrer i el refinament de l'estructura va indicar que l'elecció era correcta.

Les posicions dels àtoms de níquel i sofre es varen localitzar per mètodes directes(119). El programa SHELX 76 es va utilitzar en el refinament posterior, tots els àtoms excepte els hidrogens i les molècules d'aigua varen ésser localitzats. Amb factors isotròpics de temperatura es va arribar a un valor de $R=0,186$. Introduint els factors anisotròpics per tots els àtoms exceptuant els àtoms d'oxigen, que tenen factors isotròpics elevats, es va refinar fins a $R=0,104$.

Els àtoms d'oxigen dels anions perclorat estan molt desordenats, però una diferència de Fourier mostra que les senyals resultants tenen densitats electròniques inferiors a $0,8 \text{ e}/\text{Å}^3$.

$$a = 36,842(1)$$

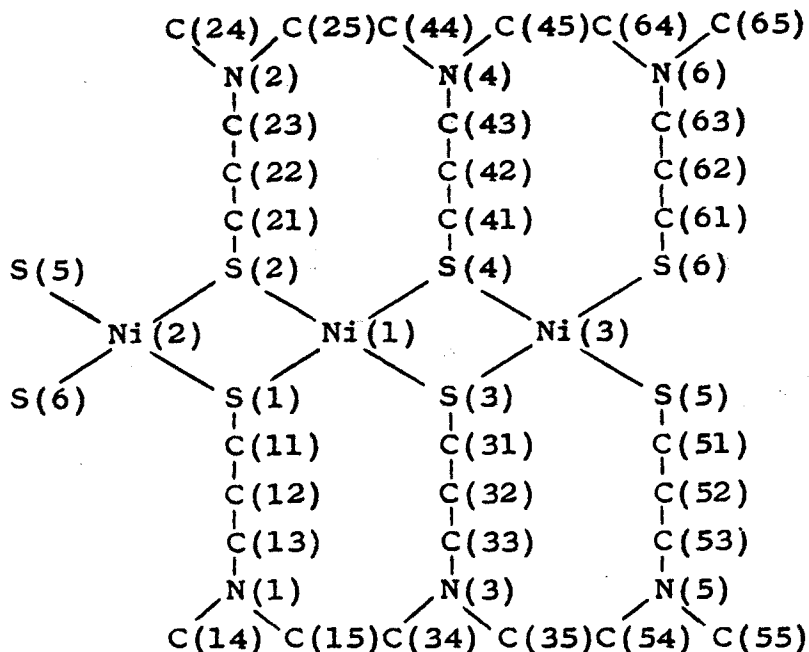
$$b = 16,077(1)$$

$$c = 25,403(1)$$

$$\beta = 118,36$$

5.2.2 Discussió.- A la figura (5-1) es pot veure el sistema de numeració que s'ha fet servir a les taules.

Figura (5-1)



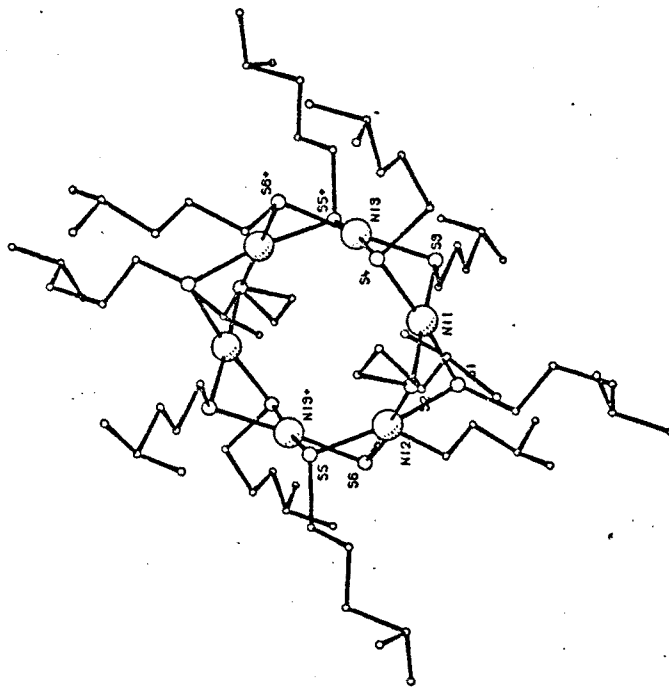
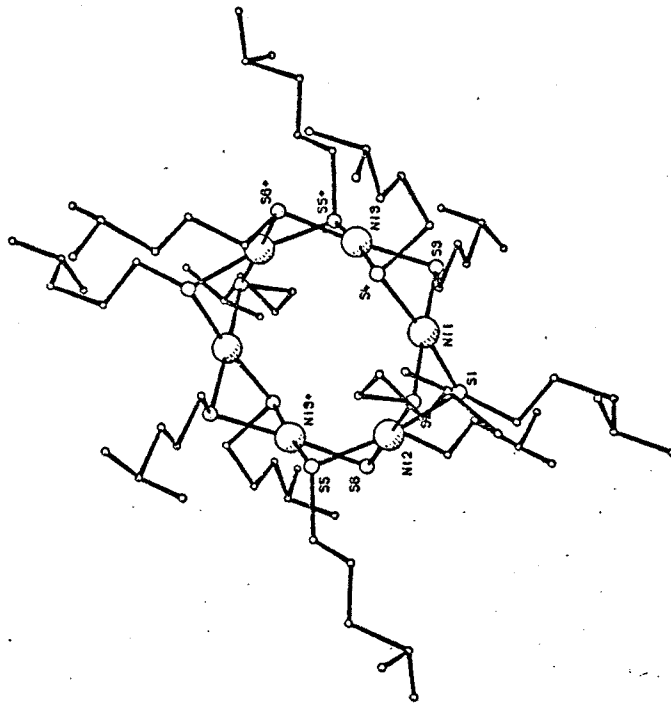
L'estructura cristal·lina està formada per cations discrets $(\text{Ni}_6(\text{MPDMAH})_{12})^{12+}$ i anions perclorat. Tot i tenint en compte l'elevat grau de desordre de l'estructura, principalment pel que fa a la localització de les posicions dels àtoms d'oxigen dels anions perclorat, es pot afirmar que no existeix cap senyal pròxim als àtoms metàl·lics, que no siguin els que corresponen als àtoms de sofre.

S'ha de bandejar doncs, qualsevol mena d'enllaç entre els anions i els àtoms metàl·lics. Aquest resultat està perfectament d'acord amb el baix poder coordinant de l'anió perclorat.

L'estructura del catió $(\text{Ni}_6(\text{MPDMAH})_{12})^{12+}$ té la forma d'un prisma hexagonal, on els àtoms de níquel ocupen el centre d'una cara i els àtoms de sofre els dotze vertexs, tal com pot veure's a la figura (5-2).

El prisma hexagonal no és exactament regular perquè no hi ha cap eix de simetria d'ordre 6 situat en el centre de la

Figura (5-2)



Taula (5-1)

Distàncies intramolecular (Å)

Ni(1)-Ni(2)	2,839(2)	N(3)-C(35)	1,592(59)
Ni(2)-Ni(3)	2,933(2)	C(41)-C(42)	1,604(41)
Ni(3)-Ni(1)	3,017(2)	C(42)-C(43)	1,486(37)
Ni(1)-S(1)	2,212(7)	C(43)-N(4)	1,553(47)
Ni(1)-S(2)	2,186(6)	N(4)-C(44)	1,692(50)
Ni(1)-S(3)	2,195(5)	N(4)-C(45)	1,431(74)
Ni(1)-S(4)	2,208(8)	C(51)-C(52)	1,392(46)
Ni(2)-S(1)	2,209(6)	C(52)-C(53)	1,446(57)
Ni(2)-S(2)	2,187(7)	C(53)-N(5)	1,605(83)
Ni(2)-S(5)	2,201(7)	C(54)-N(5)	1,549(129)
Ni(2)-S(6)	2,187(7)	N(5)-C(55)	1,331(101)
Ni(3)-S(3)	2,188(8)	C(61)-C(62)	1,619(44)
Ni(3)-S(4)	2,212(7)	C(62)-C(63)	1,451(31)
Ni(3)-S(5)	2,205(7)	C(63)-N(6)	1,520(46)
Ni(3)-S(6)	2,178(9)	N(6)-C(64)	1,361(56)
S(1)-C(11)	1,864(29)	N(6)-C(65)	1,536(35)
S(2)-C(21)	1,794(24)		
S(3)-C(31)	1,856(22)		
S(4)-C(41)	1,871(31)		
S(5)-C(51)	1,896(29)		
S(6)-C(61)	1,795(17)		
C(11)-C(12)	1,512(36)		
C(12)-C(13)	1,679(50)		
C(13)-N(1)	1,471(28)		
N(1)-C(14)	1,487(42)		
N(1)-C(15)	1,575(60)		
C(21)-C(22)	1,489(41)		
C(22)-C(23)	1,583(47)		
C(23)-N(2)	1,470(38)		
N(2)-C(24)	1,636(49)		
N(2)-C(25)	1,444(45)		
C(31)-C(32)	1,636(29)		
C(32)-C(33)	1,474(38)		
C(33)-N(3)	1,525(32)		
N(3)-C(34)	1,357(118)		

figura. Hi ha tres àtoms de níquel i sis de sofre que són cristal·logràficament independents, i un centre de simetria que origina la resta de l'estructura.

Les distàncies Ni-S (taula 5-1) estan totes dins de l'estret marge 2.18-2.21 Å, valors que estan perfectament d'acord amb els continguts en la bibliografia, corresponents a tio-lats de níquel(8) (taula 4-5).

A fi de poder estudiar les distorsions respecte a la geometria de prisma hexagonal, calcularem en primer lloc, mitjançant el mètode de mínims quadrats, el pla mitjà determinat per cadascun dels àtoms de níquel i els quatre àtoms de sofre que l'envolten.

Pla determinat pels àtoms

Ni(1)S(1)S(2)S(3)S(4)

A=0,7386	<u>Distàncies dels àtoms al pla (Å)</u>	
B=0,5508	Ni(1)	0,055
C=-0,3888	S(1)	-0,083
D=-7,8740	S(2)	0,053
	S(3)	0,080
	S(4)	-0,103

Pla determinat pels àtoms

Ni(2)S(1)S(2)S(5)S(6)

A=-0,8519	<u>Distàncies dels àtoms al pla (Å)</u>	
B=0,4664	Ni(2)	-0,100
C=-0,2381	S(1)	0,517
D=19,5802	S(2)	-0,250
	S(5)	-0,358
	S(6)	0,092

Pla determinat pels àtoms

Ni(3)S(3)S(4)S(5)S(6)

A=-0,0458	<u>Distàncies dels àtoms al pla (Å)</u>	
B=0,9260	Ni(3)	0,017
C=-0,2381	S(3)	0,109
D=19,5802	S(4)	-0,111
	S(5)	-0,086
	S(6)	0,072

Així com els plans determinats per l'àtom metàl·lic i els quatre àtoms de sofre que el coordinen estan situats pràcticament sobre el mateix pla en els àtoms de níquel Ni(1), Ni(3) (desviacions com a màxim de l'ordre de 0,1 Å), en l'àtom de níquel Ni(2) hi ha una gran desviació de la planaritat (desviacions fins a 0,5 Å).

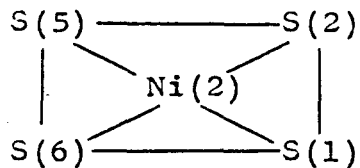
Per a estudiar la distorsió al voltant d'aquest àtom(Ni(2)) calcularem en el conjunt Ni(2)S(1)S(2)S(5)S(6), tots els possibles plans determinats per un àtom de níquel i dos de sofre, així com els angles que formen entre ells(taula 5-2).

Taula (5-2)

Pla determinat pel àtoms	A	B	C	D
Ni(2)S(1)S(2)	0,8771	-0,4758	-0,0652	0,1300
Ni(2)S(2)S(5)	-0,8546	0,5079	-0,0990	16,5164
Ni(2)S(5)S(6)	-0,8457	0,5258	-0,0917	16,1455
Ni(2)S(1)S(6)	0,8678	-0,4916	-0,0728	0,1200

Angle entre els plans		Angle(°)
Ni(2)S(1)S(2)	Ni(2)S(2)S(5)	10,0
	Ni(2)S(5)S(6)	9,6
	Ni(2)S(1)S(6)	1,2

Ni(2)S(2)S(5)	Ni(2)S(5)S(6)	2,7
	Ni(2)S(1)S(6)	10,2
Ni(2)S(5)S(6)	Ni(2)S(1)S(6)	9,7



Els valors de la taula (5-2) indiquen que els plans Ni(2) S(1)S(2) i Ni(2)S(1)S(6) d'una banda, i Ni(2)S(5)S(6) i Ni(2) S(2)S(5) d'altra banda són gairebé coincidents. Calculem doncs els plans mitjans determinats pels àtoms Ni(2)S(1)S(2) S(6) i Ni(2)S(2)S(5)S(6).

Pla determinat pel àtoms

Ni(2)S(1)S(2)S(6)

A= 0,8721
B=-0,4851
C=-0,0640
D= 0,1300

Distàncies dels àtoms al pla(Å)

Ni(2)	0,014
S(1)	0,002
S(2)	-0,008
S(6)	-0,008
S(5)	-0,343

Pla determinat pel àtoms

Ni(2)S(2)S(5)S(6)

A=-0,9015
B= 0,4124
C=-0,1315
D=18,1939

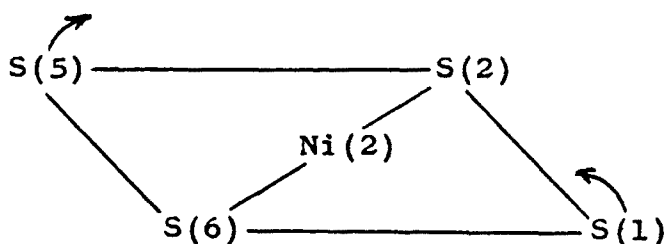
Distàncies dels àtoms al pla(Å)

Ni(2)	-0,163
S(2)	0,179
S(5)	-0,143
S(6)	0,126
S(1)	-0,409

Els àtoms Ni(2)S(1)S(2)S(6) estan pràcticament sobre un mateix pla, mentre que en el conjunt Ni(2)S(2)S(5)S(6) hi ha una desviació més gran envers la coplanaritat. L'angle format per aquests dos plans és de 12,1°.

Tots aquests càlculs ens permeten de constatar que la distorsió al voltant de l'àtom de níquel Ni(2) es pot descriure com un plegament del pla Ni(2)S(1)S(2)S(5)S(6) seguint la diagonal que uneix els àtoms S(6)-Ni(2)-S(2) (figura 5-3)

Figura (5-3)



Un altra característica important de la distorsió en el conjunt (Ni₆S₁₂) són els angles determinats per cada dues cares laterals adjacents del prisma hexagonal (taula 5-3).

Taula (5-3)

<u>Angle entre els plans</u>		<u>Angle(°)</u>
Ni(1)S(1)S(2)S(3)S(4)	Ni(2)S(1)S(2)	114,3
Ni(2)S(1)S(2)	Ni(3)S(5)S(6)	124,9
Ni(1)S(1)S(2)S(3)S(4)	Ni(3)S(3)S(4)S(5)S(6)	128,5

Es pot veure que els angles no són de 120°, valor teòric en un prisma hexagonal, però s'acosten a aquest valor.

Un altre aspecte important és comprovar si els àtoms de sofre situats sobre els dos hexàgons estan en un mateix pla.

També convé fer el mateix pel que fa als àtoms de níquel.

Pla determinat pels àtoms

Ni(3)Ni(1)Ni(2)

A=-0,2036

B=-0,3626

C=-0,9094

D=24,9558

Distàncies al pla (Å)

Ni(3) 0,001

Ni(1) -0,003

Ni(2) 0,003

Pla determinat pels àtoms

S(5)S(2)S(4)S(6)

A=-0,2031

B=-0,3720

C=-0,9057

D=26,3411

Distàncies al pla (Å)

S(5) -0,039

S(2) 0,083

S(4) -0,092

S(6) 0,049

Ni(1) 1,423

Ni(2) 1,459

Ni(3) 1,468

Pla determinat pel àtoms

S(6)S(1)S(3)S(5)

A=-0,200

B=-0,372

C=-0,906

D=23,434

Distàncies al pla (Å)

S(6) -0,038

S(1) 0,075

S(3) -0,075

S(5) 0,039

Ni(1) -1,447

Ni(2) -1,411

Ni(3) -1,409

Distància entre els plans S(5)S(2)S(4)S(6) i
S(6)S(1)S(3)S(5) = 2,91 Å

En un prisma hexagonal, les cares superior i inferior formen angles de 90° amb les cares laterals. El valor d'aquests angles en el conjunt (Ni₆S₁₂) es pot veure a la taula (5-4).

Taula (5-4)

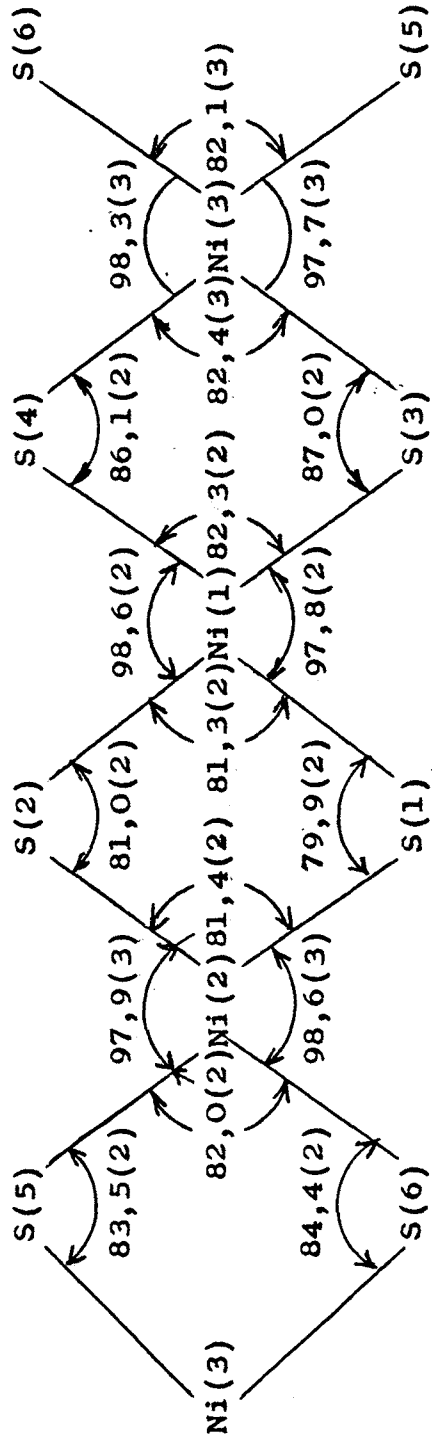
<u>Angle entre els plans</u>		<u>Angle(°)</u>
Ni(1)S(1)S(2)S(3)S(4)	Ni(3)Ni(1)Ni(2)	89,8
	S(5)S(2)S(4)S(6)	89,8
	S(6)S(1)S(3)S(5)	90,0
Ni(2)S(2)S(5)	S(5)S(2)S(4)S(6)	85,7
Ni(2)S(1)S(6)	S(6)S(1)S(3)S(5)	85,7
Ni(3)S(3)S(4)S(5)S(6)	Ni(3)Ni(1)Ni(2)	89,2
	S(5)S(2)S(4)S(6)	89,8
	S(6)S(1)S(3)S(5)	89,8

Tots els angles són pràcticament de 90°, llevat dels que corresponen a la cara que conté l'àtom Ni(2), que tal com ja s'ha explicat abans, està lleugerament distorsionada.

De la mateixa manera que hi ha una certa distorsió en els angles i plans que determinen l'estructura de prisma hexagonal, hi ha força regularitat en les distàncies de les arestes, és a dir les distàncies S-S. Aquestes es poden classificar en dos tipus, segons que les arestes pertanyin o no a l'hexagon.

S(1)-S(2)	2,866 Å	S(4)-S(6)	3,318 Å
S(3)-S(4)	2,898 "	S(4)-S(2)	3,334 "
S(5)-S(6)	2,879 "	S(2)-S(5)	3,307 "
		S(5)-S(3)	3,307 "
		S(3)-S(1)	3,322 "
		S(1)-S(6)	3,331 "

Figura (5-4)



Pel que fa referència als angles determinats pel enllaços entre un àtom de níquel i els quatre àtoms de sofre que l'envolten, també hi ha força regularitat, tal com es pot veure en el gràfic de la figura (5-4).

Es poden considerar clarament dos tipus d'angles S-Ni-S, segons que els àtoms de sofre estiguin situats o no en el mateix costat de l'hexàgon, la qual cosa és evidentment una conseqüència directa del fet de l'existència de dos tipus de distàncies S-S. Si els dos àtoms de sofre considerats estan sobre un mateix hexàgon, els valors dels angles oscil·len dins de l'estret marge de 98,3-97,7 Å: en cas contrari, entre 81,3-82,4 Å.

Els tres plans NiS_4 tenen doncs una distorsió rectangular pràcticament idèntica en els tres àtoms de níquel. Aquesta distorsió és molt freqüent en els complexos de Ni(II) amb tiols (51). A l'estructura cristal·lina del complex $(Ni_3(MPA)_4)Cl_2$ (secció 4.2) s'observa el mateix tipus de distorsió, fenomen que darrerament (51) ha estat atribuït a interaccions S-S.

Anell Ni_2S_2 .- A la secció 4.2 ja s'han explicat detalladament les principals característiques, així com la importància de la geometria dels anells M_2S_2 en els complexos formats entre tiols i àtoms metàl·lics.

En el complex $(Ni_6(MPDMA)_{12})^{12+}$ hi ha tres anells Ni_2S_2 cristal·logràficament independents en configuració anti. Cal recalcar que en la bibliografia consultada, només s'ha trobat la configuració anti en els complexos d'estequiometria $M_6(SR)_{12}$ que tenen també l'estructura de prisma hexagonal. En aquests compostos hi ha, teòricament, més possibilitats d'isòmers, puix que els dos anells adjacents anti poden estar orientats de dues formes diferents, tal com es pot veure a la figura (5-5).

La configuració que trobem en el nostre cas és la (II), la qual es repeteix idènticament en els sis anells Ni_2S_2 , essent tots anti i alternats els uns respecta als altres. Això fa que en el conjunt (Ni_6S_{12}) , els enllaços S-C estiguin orientats els uns respecta als altres (figura 5-6) d'una manera

Figura (5-5)

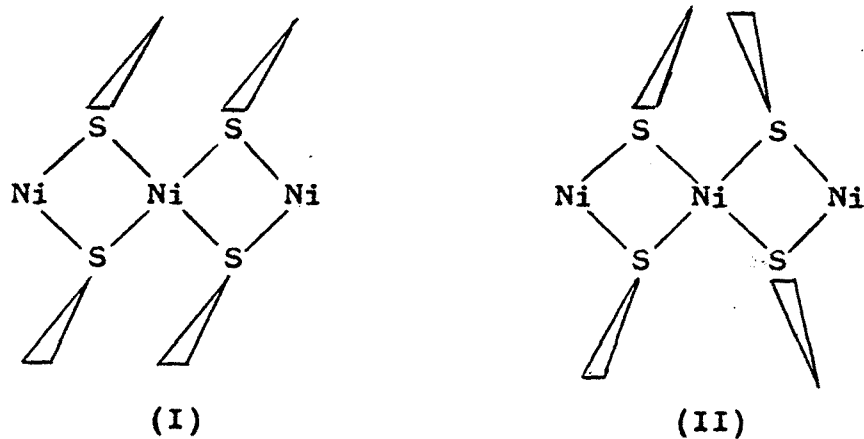
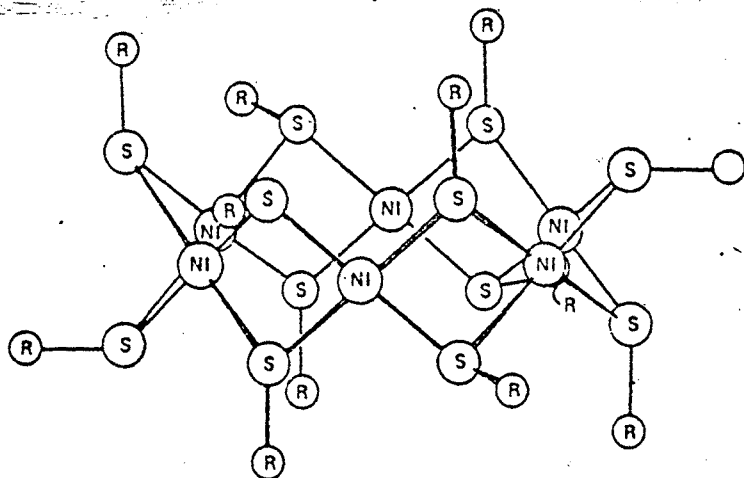


Figura (5-6)



tal, que recorda la dels substituents axials i equatorials en l'anell del ciclohexà, nomenclatura que podriem fer servir en aquest cas per analogia (40).

Les altres característiques dels anells Ni₂S₂ estan resumides en la taula (5-5).

Taula (5-5)

	Anell 1 Ni(1)S(1)S(2)Ni(2)	Anell 2 Ni(2)S(5)Ni(3)S(6)	Anell 3 Ni(3)S(3)Ni(1)S(4)
Ni-Ni	2,839	2,933	3,017
Ni-S	2,199	2,193	2,201
S-S	2,866	2,879	2,898
SNiS	81,4	82,1	82,4
NiSNI	81,0	84,0	86,6
α	114,3	124,9	128,5
est.	anti	anti	anti

Observant la taula es pot veure que les distàncies Ni-Ni i S-S, i els angles NiSNI i SNiS, estan relacionats entre ells puix que les quatre magnituds augmenten simultàniament en l'ordre:



L'augment d'aquestes magnituds es pot considerar físicament com una aproximació a la planaritat dels anells. El fet que l'augment dels angles dièdrics α segueixi el mateix sentit, n'és una confirmació.

Comparant la taula (5-5) amb la taula (4-6) es pot veure clarament que en aquest cas es compleix també una de les hipòtesis desenvolupades en la secció (4-2): els valors dels angles dièdrics α (o el que és equivalent, les distàncies Ni-Ni) són molt més grans en aquells complexos en els quals no es formen anells quelats de 5 membres.

Comparant aquests resultats amb els obtinguts en complexos formats amb lligands β -mercaptoamines i γ -mercaptoamines, podríem apuntar la següent conclusió: Si suposéssim que el valor de l'angle α en els complexos entre níquel i tiols té un valor que podríem definir com no distorsionat en aquells

casos en els quals no es formen tals anells quelats, la formació d'aquests darrers, quan són de cinc membres, produeix un plegament de l'angle α . En canvi, si l'anell és de sis membres, l'angle α és forçat a obrir-se, adoptant valors més grans.

Valors de l'angle α en diferents
complexos ($^{\circ}$)

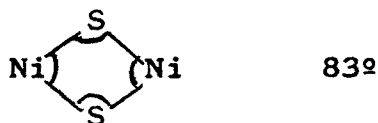
<u>Complexos amb anells quelats de cinc àtoms</u>	<u>Complexos sense anells quelats</u>	<u>Complexos amb anells quelats de sis àtoms</u>
82,1 109	114,3 ~ 120	139

Comparació amb d'altres compostos amb l'estructura
(Ni₆S₁₂).- Woodward i Dahl varen publicar (40) l'any 1965 una breu comunicació de l'estructura cristal·lina del complex (Ni(SET)₂)₆, que presenta l'estructura de prisma hexagonal. Posteriorment, no varen publicar totes les dades referents a l'estructura, però les poques que indiquen casen perfectament amb les trobades en el nostre complex.

Taula (5-6)

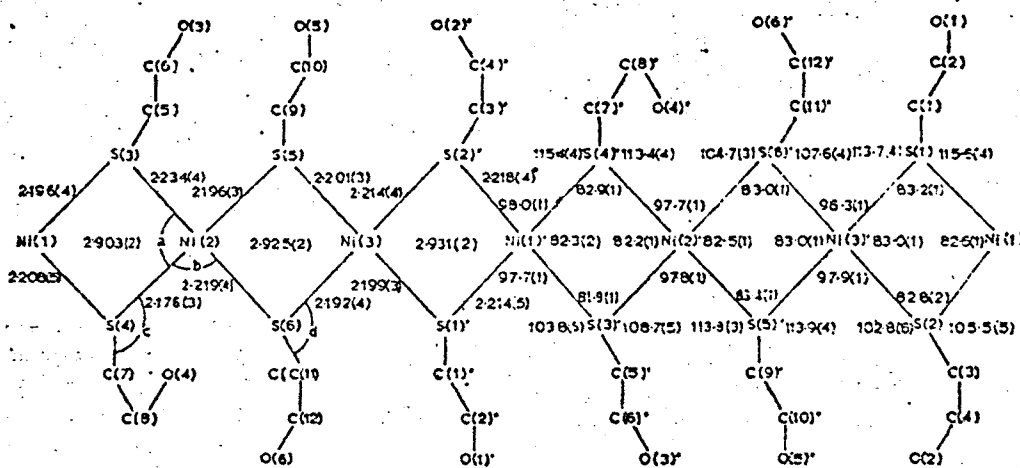
Dades cristal·logràfiques pel
complex (Ni(SET)₂)₆

Ni-Ni	2,92 - 0,013 Å
Ni-S	2,20 - 0,017 Å



Una descripció més completa d'una estructura (Ni_6S_{12}) es troba en el complex $(\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)_6$; així, si comparem els valors de distàncies i angles de la figura (5-7), amb els obtinguts en el nostre complex, es pot veure que la coincidència és molt gran (taula 5-1) (figura 5-4) (165).

Figura (5-7)



El fet que tres lligands tan diferents com Et-SH , $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ i $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, els dos últims amb possibilitats de coordinació per altres punts, reaccionin amb Ni(II) originant complexos amb una estructura idèntica i gairebé sense distorsions, fa pensar en una elevada estabilitat d'aquesta estructura. Això podria ésser degut a la formació d'enllaços Ni-Ni i S-S (51) conjuntament amb els Ni-S .

Woodward (40) va descriure aquesta estructura com una molècula en forma de "ratera", capaç d'atrapar molècules "rateres" riques en densitat electrònica com acetilè, I_2 , UO_2^+ , etc, degut a la presència dels orbitals desocupats p_z , però fins ara no s'ha trobat cap evidència experimental d'això.

5.3 ESPECTRES IR

5.3.1 COMPLEXOS (Ni(MPDMAH)₂)X₂

Els espectres IR han estat enregistrats en un espectrofotòmetre Beckman IR 20A entre 4000-250 cm^{-1} mitjançant la tècnica de pastilla de iodur potàssic quan $X=I$ i bromur potàssic quan $X=(\text{ClO}_4)$.

Si es comparen els espectres dels halohidrats de la MPDMA amb els dels complexos $(\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2)\text{X}_2$ a la zona 4000-2000 cm^{-1} , s'observa clarament que la coincidència és total, confirmant-se la presència en aquests complexos del grup $\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$.

Vibracions $\gamma(\text{C-H})$.- apareix una banda ampla, idèntica a l'observada en $(\text{MPDMAH})\text{X}$ i centrada a 2940 cm^{-1} ; apreciànt-se també clarament una esquena a 3000 cm^{-1} .

Vibracions $\gamma(\text{N-H})$.- Tant en $X=(\text{ClO}_4)$ com en $X=I$ apareixen dues bandes que s'assignen a la vibració $\gamma(\text{N-H})$, una més ampla i més intensa, centrada aproximadament a 2700 cm^{-1} , i una altra menys intensa i més estreta, a 2450 cm^{-1} ($X=I$), 2460 ($X=\text{ClO}_4$).

Aquests resultats estan perfectament d'acord amb els obtinguts amb $(\text{MPDMAH})\text{I}$ pel que fa a la posició, relació d'intensitats i forma de les bandes (secció 2.2.1). La semblança de l'espectre del complex $X=(\text{ClO}_4)$ amb $(\text{MPDMAH})\text{I}$ és deguda al fet que tant l'anió perclorat com el iodur formen enllaços d'hidrogen molt febles.

Vibracions $\gamma(\text{O-H})$ i $\delta(\text{HOH})$.- Els espectres IR indiquen la presència de molècules d'aigua en ambdós complexos $(\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2)\text{X}_2$. Les vibracions $\gamma(\text{O-H})$ apareixen en forma d'una banda molt ampla tal com passa sovint en les molècules d'aigua. La posició ($X=I$ 3420 cm^{-1} ; $X=(\text{ClO}_4)$ 3450 cm^{-1}) és lleugerament inferior a la del aigua lliure degut a la formació d'enllaços d'hidrogen. Aquest efecte és també el motiu que les vibracions $\delta(\text{HOH})$ apareguin per damunt de 1600 cm^{-1} ($X=I$ 1620

cm^{-1} ; $\text{X}=\text{ClO}_4$ 1625 cm^{-1})

Vibracions $\delta(\text{CNH})$.-A l'estudi dels espectres dels halohidrats s'ha assignat aquesta vibració a una banda que en el iodhidrat apareix a 1420 cm^{-1} (secció 2.2.1). En els complexos $(\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2)_2\text{X}_2$ apareixen dues bandes en aquesta posició, de característiques semblants a l'observada en el iodhidrat. Amb aquestes dades únicament, no es pot diferenciar entre si s'ha produït un desdoblament, una millor resolució, una variació d'intensitat d'alguna banda o algun desplaçament.

I	1415 cm^{-1}	1435 cm^{-1}
(ClO_4)	1420 ''	1440 ''

$1400-600 \text{ cm}^{-1}$.- En els dos complexos, s'observa una banda molt intensa a 1470 cm^{-1} , idèntica a l'observada en els halohidrats i que s'assigna a les vibracions $\delta(\text{HCH})$ dels grups metilens i metils.

Les dues bandes de 1280 i 1320 cm^{-1} , es desplacen lleugerament respecte als halohidrats del lligand, variant la relació d'intensitats.

Comparant la zona entre 1250 i 900 cm^{-1} , en el complex $\text{X}=\text{I}$ i el iodhidrat del lligand, s'observa que els espectres són molt semblants estant però molt més ben resolts.

Algunes de les bandes apareixen clarament desdobladades, tal com les bandes de $1150(1120,1160)$ i $1050 \text{ cm}^{-1}(1050, 1030)$. En el complex $\text{X}=\text{ClO}_4$, la majoria d'absorpcions a la zona $1250-900 \text{ cm}^{-1}$ resten amagades per l'absorció intensa de l'anió perclorat, podent-se però diferenciar clarament les bandes de 1230 i 960 cm^{-1} .

Taula (5-7)

<u>Espectres IR $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$</u>	
<u>$\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2\text{I}_2$</u>	<u>$\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$</u>
1230	1230

1160	}	1200-1000(ClO ₄)
1120		
1050		
1030		
1000		
960	960	
	940(ClO ₄)	
880		
850		
780	780	
740	740	
715(es)	715(es)	
	630(ClO ₄)	

A la zona 900-250 cm⁻¹ es produeixen les diferències més importants entre l'halohidrat i els complexos. Desapareix la banda de 800 cm⁻¹ i es forma un conjunt de dos pics molt aguts a 850 cm⁻¹; simultàniament augmenta molt l'intensitat de la banda de 740 cm⁻¹. Aquests efectes s'observen molt millor en el complex Ni(MPDMAH)₂I₂ que en el Ni(MPDMAH)₂(ClO₄)₂ car en aquest darrer la banda de 850 cm⁻¹ pràcticament no s'aprecia i l'augment de l'intensitat de la banda de 740 cm⁻¹ és molt més feble.

Vibracions Ni-S. - En el complex (Ni(MPDMAH)₂)I₂ s'observa clarament una banda ampla però ben resolta a 390 cm⁻¹; que no apareix en cap dels halohidrats. Degut a això i a la seva posició, sembla raonable assignar-la a les vibracions Ni-S.

Aquesta absorció no s'observa en el complex (Ni(MPDMAH)₂)(ClO₄)₂ al quedar encoberta per una banda molt ampla entre 600 i 300 cm⁻¹ deguda possiblement a les oscil·lacions rotacionals de l'aigua (140).

5.3.2 (Ni(MPTMA)₂)I₂-

4000-2000 cm⁻¹.- Si comparem l'espectre del complex (Ni(MPTMA)₂)I₂ amb (Ni(MPDMAH)₂)I₂ en aquesta zona, s'observen diferències molt importants. Primer de tot, l'aparició d'un senyal molt agut i intens a 3000 cm⁻¹, que és característic de la presència del grup $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ en espectroscòpia IR (82).

A 2940 cm⁻¹, apareix un senyal que correspon a la resta de les vibracions $\nu(C-H)$, en la mateixa posició que en el complex (Ni(MPDMAH)₂)I₂.

L'altra diferència important és que no s'observa cap dels senyals de 2700 cm⁻¹ i 2450-60 cm⁻¹ deguts a les vibracions $\nu(N-H)$.

Aquestes variacions confirmaen que el iodur de metil, en reaccionar amb el complex Ni(MPDMA)₂, ho ha fet amb l'àtom de nitrogen, formant-se el grup $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (senyal característic) i per tant, ara no pot haver-hi cap protó unit a l'àtom de nitrogen (desaparició dels senyals característics de la vibració $\nu(N-H)$).

S'observen també en aquest compost senyals molt intensos a 1630 i 3430 cm⁻¹, característics de la presència de molècules d'aigua.

1500-1000 cm⁻¹.- L'absorció que correspon a les vibracions $\delta(HCH)$ apareix lleugerament desplaçada cap a freqüències més grans en aquest complex respecte al (Ni(MPDMAH)₂)I₂.



1480 cm⁻¹



1470 cm⁻¹

Segueixen observant-se les bandes de 1420, 1390 i 1230 (amb una intensitat molt més feble i amb petits desplaçaments), però desapareixen les bandes de 1160, 1120, 1000 cm⁻¹.

Les dues bandes de 1000 i 960 cm⁻¹ en el complex Ni(MPDMAH)₂I₂, per la seva posició i intensitat, podrien correspondre a les vibracions $\nu(N-C)$; això està d'acord amb el desdoblament que s'observa en el complex (Ni(MPTMA)₂)I₂ de la banda

de 960 cm^{-1} (960, 950) i l'aparició d'una nova banda a 920 cm^{-1}

$900-300\text{ cm}^{-1}$. - En aquesta zona apareixen aproximadament les mateixes bandes que en el complex $(\text{Ni}(\text{MPDMA})_2)_2$, però amb una intensitat molt més feble, llevat de la banda de 780 cm^{-1} , que s'intensifica.

La banda que correspon a les vibracions γ (Ni-S) no s'observa tan clarament com en el complex $(\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2)_2$ perquè les absorcions degudes a les molècules d'aigua (rotacionals) són molt intenses i gairebé amaguen del tot la banda de 380 cm^{-1} .

5.3.3 $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$

L'espectre IR del complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ s'ha enregistrat mitjançant el mètode de pastilla KBr, però treballant en condicions anhidres degut a la gran higroscopicitat del producte.

Vibracions γ (C-H). - Comparant els espectres del complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ i el lligand MPDMA (secció 2.2.1) en la zona $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ es veu que són pràcticament idèntics, només amb molt petites diferències de resolució degudes possiblement al fet que un espectre ha estat enregistrat en film líquid (ligand) i l'altre, en fase sòlida (complex). No obstant, poden identificar-se perfectament cadescuna de les bandes, essent les relacions entre les intensitats, també molt semblants.

L'única absorció que no apareix a l'espectre del complex és l'absorció ampla a 2500 cm^{-1} que va assignar-se (secció 2.2.1) a la vibració γ (S-H), que evidentment desapareix al perdre's el protó i produir-se la complexació mitjançant l'àtom de sofre en forma de tiolat.

Les dues absorcions de freqüències més elevades, 2940 cm^{-1} i 2860 cm^{-1} , s'han d'assignar a les vibracions de tensió γ (C-H) dels hidrogen dels grups metilens.

Les dues absorcions de 2810 i 2780 cm^{-1} són característiques de les vibracions γ (C-H) dels grups metils (secció 2.

2.1) units a un àtom de nitrogen que té un parell electrònic no compartit. Això és doncs una prova que fa palès que el grup $-N(CH_3)_2$ no complexa pas l'àtom metàl·lic.

A fi de comprendre millor tot això, es pot comparar l'espectre del complex $Ni(MPDMA)_2$ amb el del $Pd_2(MPDMA)_2Cl_2$ (secció 6.4), entre 3000 i 2700 cm^{-1} .

En aquest últim, es coneix per difracció de raigs X (secció 6.2) que l'àtom de nitrogen està enllaçat a l'àtom metàl·lic, observant-se tan sols una absorció ampla a 2900 cm^{-1} , deguda a les vibracions $\nu(C-H)$, i no havent-hi cap altra absorció per sota d'aquest valor fins a 1470 cm^{-1} .

1500-500 cm^{-1} . - A 1470 cm^{-1} s'observa un conjunt de bandes superposades, idèntic a l'observat en el lligand, que s'atribueix a les vibracions de deformació $\delta(CH_2)$ dels grups metilens (secció 2.2.1).

Les absorcions de 1380 i 1345 cm^{-1} s'assignen temptativament a les vibracions $\delta(CH_3N)_s$ i $\delta(CH_3N)_a$ tal com s'ha fet en el lligand.

A 1265 cm^{-1} s'observa una absorció intensa que possiblement sigui deguda a la vibració d'aletes del grup metilè unit a l'àtom de sofre (secció 2.2.1).

La resta d'absorcions són difícils d'assignar perquè solen estar força acoplades entre elles, però la taula (5-8) ens mostra que hi ha una gran coincidència entre els espectres del lligand i del complex, cosa que està d'acord amb la presència del grup amina lliure sense coordinar l'àtom metàl·lic.

Un detall destacable és que no s'observa el senyal de 660 cm^{-1} que sol atribuir-se a la vibració $\nu(C-S)$ (secció 2.2.1). Això pot ésser degut al fet que, tractant-se d'una banda d'intensitat feble, i tenint l'espectre del complex $Ni(MPDMA)_2$ menys resolució que el del lligand, pot quedar encoberta pel soroll de fons, o també el fet que s'hagi desplaçat fins a 620 cm^{-1} per efecte de la coordinació.

Zona de baixa freqüència. - En aquesta zona apareixen les vibracions entre els àtoms pesants $\nu(Ni-S)$; en el complex $Ni(MPDMA)_2$ és difícil d'assignar aquesta vibració, perquè

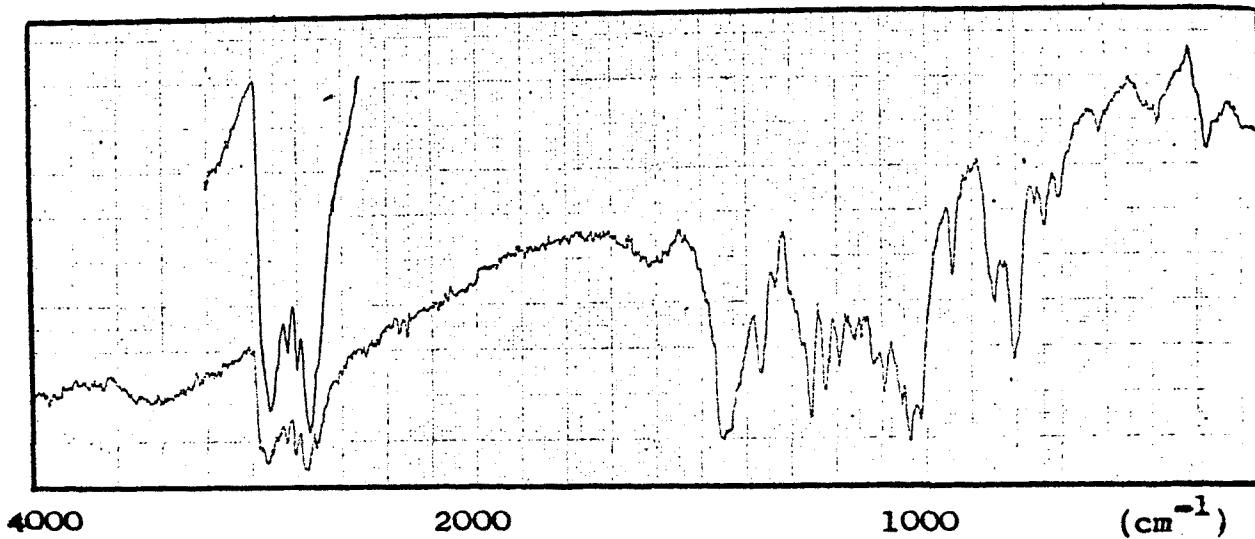
Taula (5-8) (cm^{-1})

<u>Lligand(MPDMA)</u>	<u>Complex (Ni(MPDMA)₂)</u>
1470(f)	1470(f)
1380(m)	1380(m)
1345(d)	1345(d)
1290(m)	1290(es)
1270(f)	1270(m)
1240(m)	1240(m)
1210(d)	1210(m)
1150(m)	1180(d)
	1140(d)
1100(m)	1100(m)
1050(f)	1050(f)
	1030(f)
975(m)	950(m)
900(d)	
850(f)	850(m)
800(m)	800(m)
760(d)	740(d)
710(d)	700(d)
660(d)	620(d)
	490(d)
380(d)	380(d)

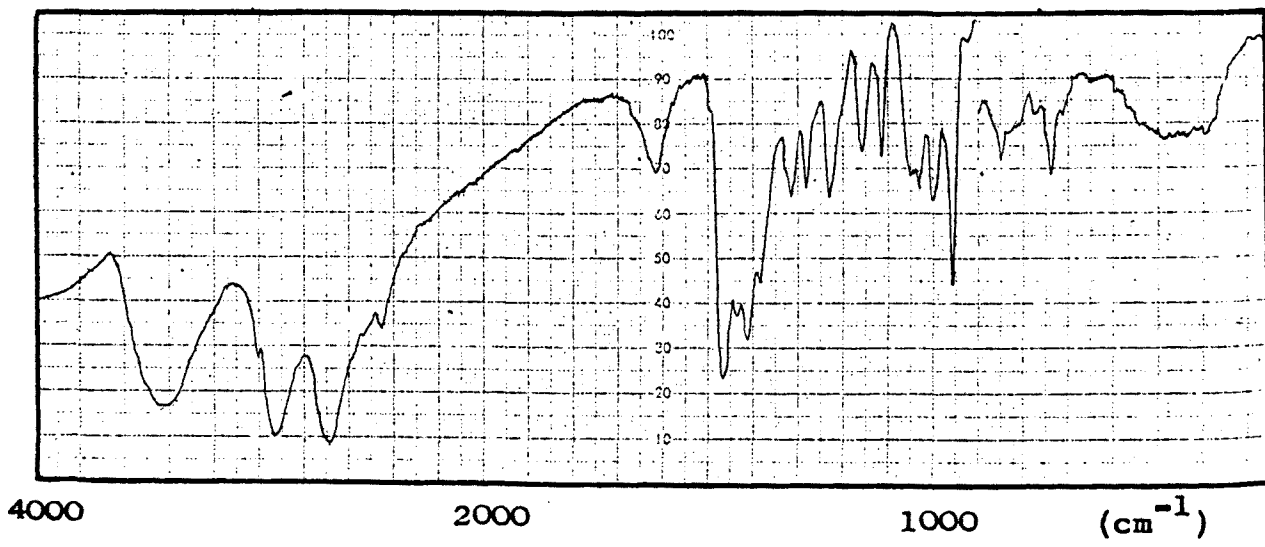
només s'observa clarament una banda a 380 cm^{-1} , que apareix també a l'espectre del lligand i que s'assigna a vibracions esquelètics.

Ara bé, les vibracions $\nu(\text{Ni-S})$ solen aparèixer també entre 400 i 300 cm^{-1} , havent-se assignat precisament a 380 cm^{-1} en complexos semblants (28).

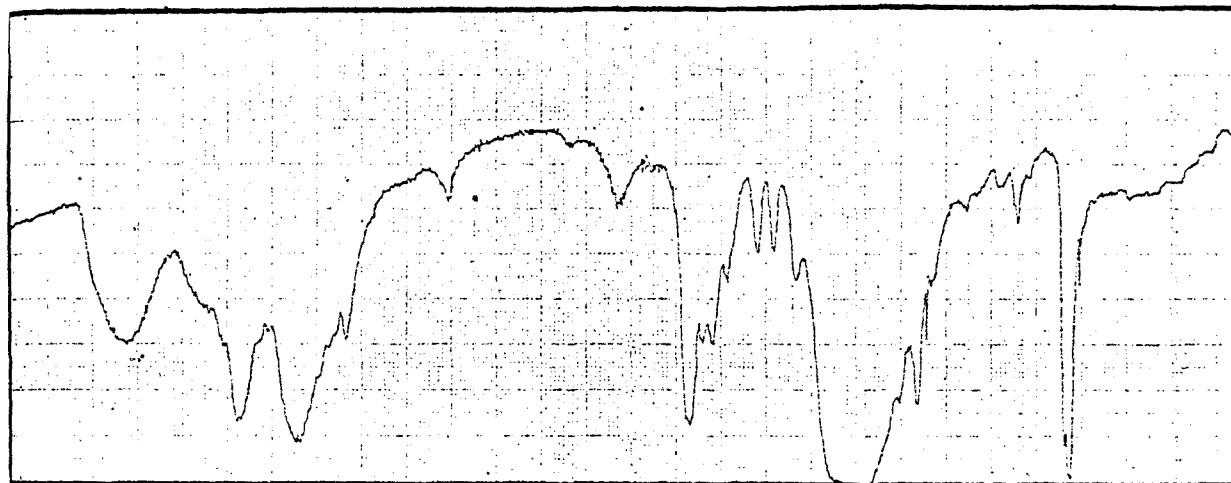
Possiblement hi hagi una superposició d'ambdues vibracions perquè la banda de 380 cm^{-1} presenta clarament una esmena cap a freqüències més baixes en l'espectre del complex.



$\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$



$\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2\text{I}_2$

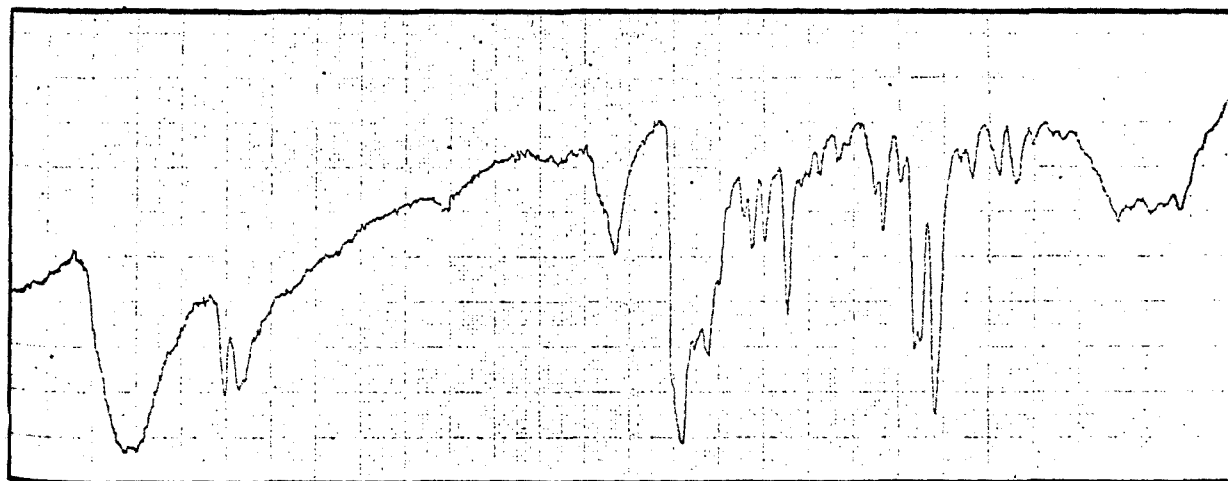
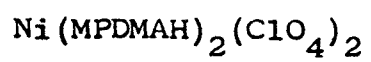


4000

2000

1000

(cm⁻¹)

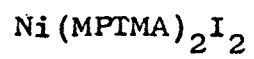


4000

2000

1000

(cm⁻¹)



5.4 ESPECTRES ELECTRONICS

Els espectres electrònics d'aquests complexos varen ser enregistrats en les següents condicions:

Ni(MPDMA) ₂	solució clorofòrmica
Ni(MPDMAH) ₂ (ClO ₄) ₂	" metanòlica
Ni(MPDMAH) ₂ I ₂	" "
Ni(MPTMA) ₂ I ₂	" "

Tots els espectres dels complexos de níquel amb el lligand MPDMA, i fins i tot amb el MPTMA, són indiferenciables.

Això implica la presència en tots aquests complexos dels mateixos cromòfors. A la taula (5-9) es pot veure l'espectre obtingut (Ni(MPDMAH)₂(ClO₄)₂).

Taula (5-9)

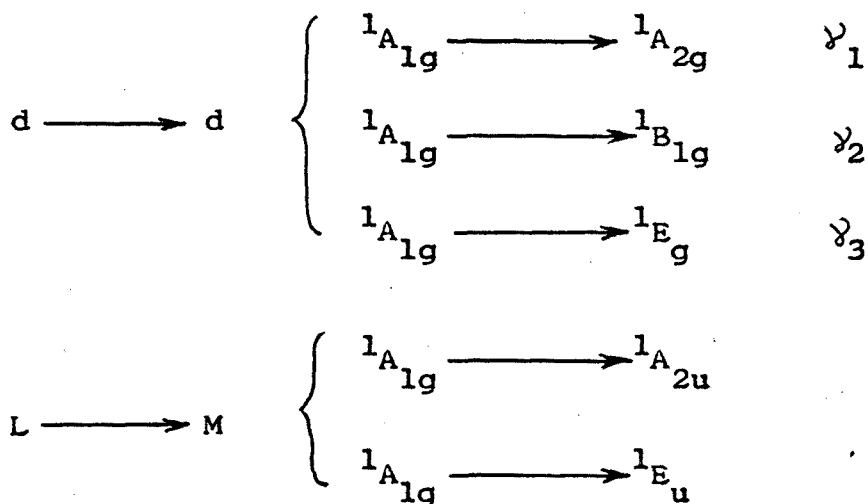
λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ϵ
530	18870	1050
407	24510	3370
335	29850	8760

La forma de la banda de 530 nm, molt ampla, fa pensar en la possibilitat que no es tracti d'una sola banda, sinó el resultat de la superposició de més d'una banda.

A fi d'estudiar això, es va registrar l'espectre del complex Ni(MPDMA)₂ en una aparell Perkin Elmer 220 del Departament de Biofísica de la UAB. Aquest aparell permet d'enregistrar la quarta derivada de l'espectre. Si la banda de 530 nm fos el resultat de la superposició de dues bandes, això s'hauria de resoldre a l'espectre de la quarta derivada (166). Aquesta resolució no va observar-se, però tot i això no es pot bandejar la possibilitat de dues bandes perquè la intensitat de la quarta derivada és inversament proporcional a l'amplada de la banda, i en cas de bandes molt amples és possible que aquesta tècnica no tingui prou poder de resolució.

Veiem doncs, que els mètodes experimentals no ens permeten de discernir entre si l'absorció de 530 nm és una sola banda o el resultat de la superposició de més bandes. Tampoc es pot bandejar la possibilitat que en el davallament de la absorció des de $\lambda=530$ nm fins a 700 nm puguin haver-hi altres bandes d'intensitat més feble encobertes.

A la secció(4.2.5), s'ha estudiat l'espectre que s'hauria d'esperar en un complex plano-quadrat de níquel. Així són possibles les transicions:



A la taula (4-22) podem veure les posicions corresponents a les transicions γ_1 , γ_2 i γ_3 en diferents complexos de níquel amb el cromòfor NiS_4 . No és segur que la banda de 530 nm (18870 cm^{-1}) correspongui a l'absorció γ_1 . Comparant amb els valors obtinguts a la taula (4-22), s'observa que és possible que el valor de 18870 cm^{-1} correspongui als valors més alts de γ_1 , o als més baixos de γ_2 . Aquesta darrera possibilitat implica que si l'absorció a 530 nm correspon a γ_2 , γ_1 ha d'estar encoberta, a $\lambda > 530$, per γ_2 .

De tots els compostos de la taula (4-22), els més semblants al nostre, haurien d'ésser aquells en els quals els àtoms de sofre siguin tiols, és a dir el 2,3-dimercapto-1-propanol i 1,2-etanditiol.

Comparant la posició de la banda de 530 nm amb γ_1 i γ_2 en aquests dos complexos veiem que es situa gairebé al bell mig de les dues (taula 5-10).

Taula (5-10)

Compost	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	$\frac{\nu_1 + \nu_2}{2}$
OH-CHSH-CH ₂ -SH	16200	20900	18550
HS-CH ₂ -CH ₂ -SH	16400	20900	18650

Veiem doncs, que l'espectre obtingut no ens permet de fer una assignació de les bandes en els complexos de níquel amb el lligand MPDMA.

Es molt probable que l'absorció de 530nm sigui el resultat de la superposició de dues absorcions; ja s'ha indicat al començament d'aquesta discussió, que la forma ampla i asimètrica de la banda abonen aquesta possibilitat. Si això fos així, la banda de 530 nm seria el resultat de la superposició entre dues bandes a $\lambda > 530$ nm i $\lambda < 530$ nm.

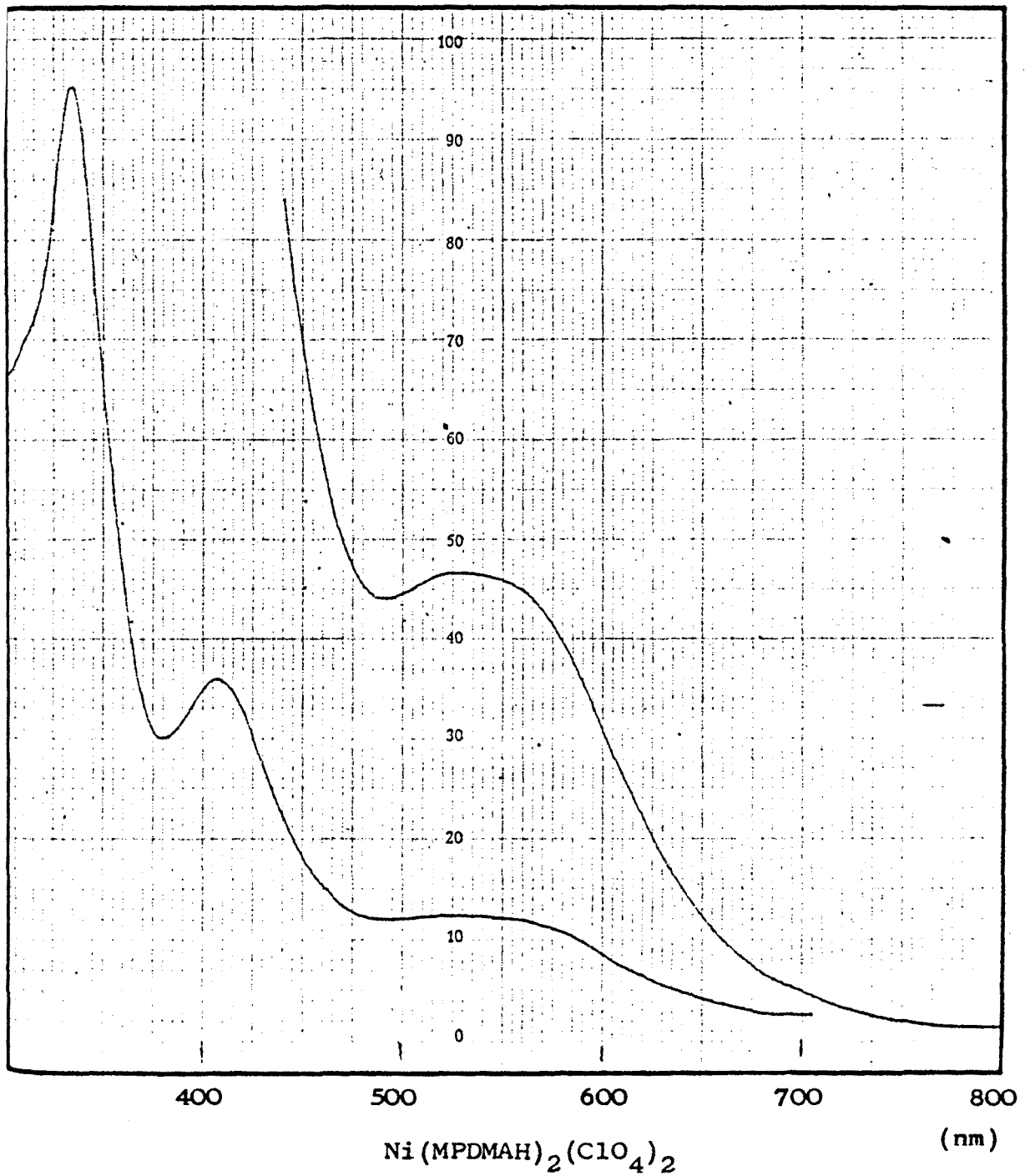
Aquesta hipòtesi està d'acord amb el fet que la posició de la banda de 530 nm sigui aproximadament el centre de les absorcions ν_1 i ν_2 en els complexos amb els lligands 1,2-etanoditiol i dimercaptopropanol.

Les absorcions de 335 i 408 nm es troben en la majoria de complexos de níquel amb tiols (taula 4-21). Concretament la coincidència és molt gran en el complex $(\text{Ni}(\text{SEt})_2)_6$, perquè tal com ja sabem (secció 5-2), té la mateixa estructura que el complex $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$.

L'absorció a $\lambda = 408$ nm, també pot correspondre a una transferència de càrrega, si bé també podria ésser deguda a ν_3 (taula 4-22).

Tot i que no podem fer assignacions en l'espectre electrònic d'aquests complexos, el fet que siguin tots idèntics, ens indica que possiblement tenen la mateixa estructura. Aquest resultat està d'acord amb les dades obtingudes per espectroscòpia IR (secció 5.3), segons la qual en tots aquests complexos la coordinació s'efectua mitjançant l'àtom de sofre.

Per tant, tots aquests complexos tenen probablement una estructura d'hexàmer com la del complex $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$;



l'únic que varia és que en el $\text{Ni}(\text{MPDMAH})\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{ClO}_4, \text{I}$) l'amina està protonada, en el $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ està en forma bàsica, i en el $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2$, l'amina és quaternària.

5.5 PROPOSTES ESTRUCTURALS PEL COMPLEX

$\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$

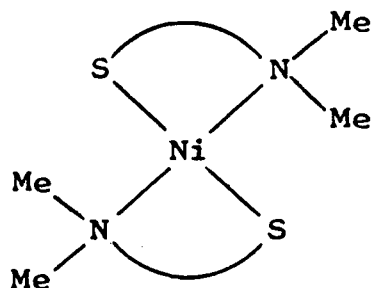
L'obtenció d'aquest complex va fer pensar inicialment que la MPDMA tenia un comportament idèntic a la MEDMA (secció 1.2).

S'obtenia un complex d'estequiometria ML_2 , idèntica a la que s'havia obtingut amb MEDMA, i aparentment, també amb les mateixes propietats, puix que ambdós són solubles en solvents no polars com el cloroform.

No obstant, l'estudi d'aquest complex va permetre de constatar la primera difeència important entre el comportament de les β -mercaptoamines i les γ -mercaptoamines.

1) El complex, sorprenentment, era soluble tant en aigua com en solvents apolars com cloroform, benzè i tetraclorur de carboni. A més a més, aquesta solubilitat no era molt més gran en un medi que en l'altre, sinó que semblava ser força gran en tots dos.

Això és incompatible amb una estructura del tipus de l'observada en la MEA (I).

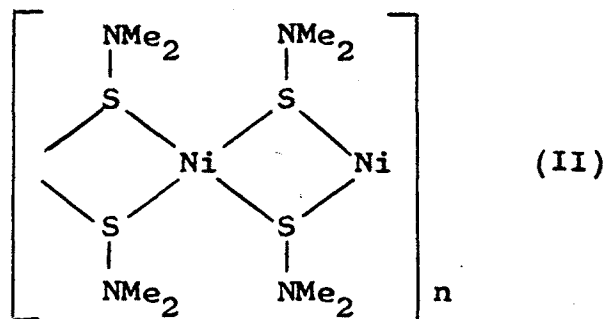


(I)

Aquesta molècula hauria de tenir un moment dipolar nul, havent d'ésser la seva solubilitat en aigua molt baixa.

2) Més sorprenent encara, va ser el fet de comprovar, que si bé al dissoldre el complex en aigua i efectuar una extracció en cloroform, passava a la capa orgànica, això era funció del pH. En medis bàsics el complex passa completament a la capa clorofòrmica, mentre que en medis àcids el fenomen és al contrari, passant el complex a la capa aquosa.

Aquest comportament va fer pensar en l'existència d'un polímer del tipus (II) amb un grau d'associació petit que expliqués la solubilitat del complex.



Aquesta estructura explicaria la solubilitat del complex tant en medis no polars com aquosos, car en aquest darrer cas es protonen els grups $N(CH_3)_2$, originant un equilibri que és funció del pH.

3) A partir de solucions aquoses del complex $Ni(MPDMA)_2$ i afegint-hi quantitats estequiomètriques d'àcid en la relació 1 mol complex/2 mols àcid, varen aïllar-se, amb anions prou grans, els complexos sòlids cristal·lins, $(Ni(MPDMAH)_2)X_2$ ($X=I, ClO_4$). L'estructura cristal·lina del complex $X=ClO_4$ va confirmar la hipòtesi que el complex $Ni(MPDMA)_2$ tenia una estructura del tipus (II) amb $n=3$.

Tot i amb això, queda la possibilitat que el complex $Ni(MPDMA)_2$ tingués en fase sòlida i en solució clorofòrmica l'estructura (I), i que en presència d'un àcid, o senzillament d'aigua, es produís un trencament de l'enllaç Ni-N seguit de la formació de l'enllaç N-H, amb una ràpida polimerització

per a donar lloc a l'estructura (II). Aquesta possibilitat va ser bandejada a l'estudiar l'espectre IR del complex.

4) L'espectre IR del complex (sòlid o en solució de CCl_4) en la zona de $3000-2700 \text{ cm}^{-1}$ és idèntic al del lligand líquid i en solució de CCl_4 . En la secció (2.2.1) s'ha discutit el gran interès analític de les vibracions $\nu(\text{C-H})$ associades al grup $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, les quals aparentment desapareixen quan el nitrogen complexa un àtom metàl·lic. Així, en el complex $\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2$ l'àtom de nitrogen està coordinat a l'àtom metàl·lic i s'observa clarament la desaparició de les vibracions $\nu(\text{C-H})$ corresponents a els metils units al àtom de nitrogen.

La presència d'aquesta banda en el complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ és una prova inequívoca del fet que l'àtom de nitrogen no coordina a l'àtom metàl·lic ni en el complex en fase sòlida ni tampoc en solució en CCl_4 .

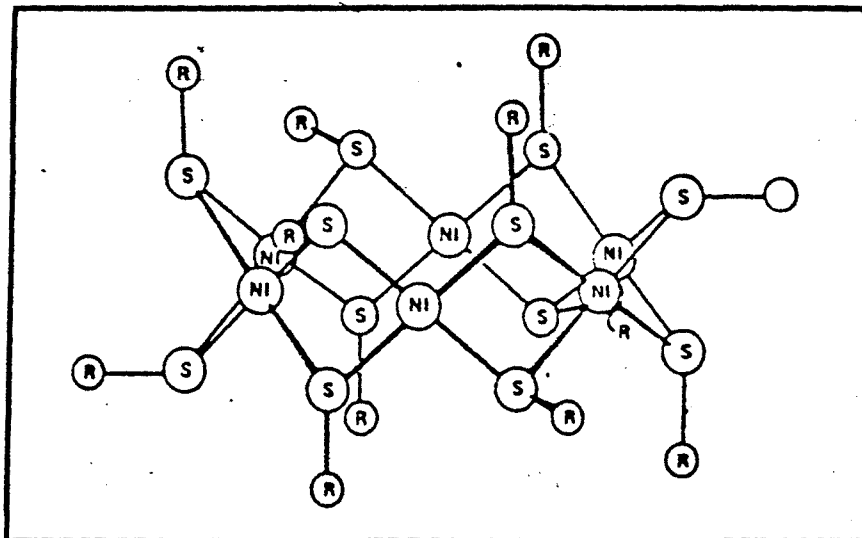
5) Les solucions clorofòrmiques de $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ reaccionen ràpidament amb iodur de metil, precipitant un complex sòlid d'estequiometria $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2\text{I}_2$.

Aquest compost, a diferència del $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$, no es pot extreure en $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ ajustant el pH, i només és soluble en solvents polars.

L'espectre IR demostra que els grups $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ han reaccionat amb iodur de metil formant-se $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$, fet pel qual el complex $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2$ no es pot extreure amb cloroform en medi bàsic. Aquesta capacitat de reaccionar ràpidament el compost $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ amb I_2 per a formar $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2$ està d'acord també amb l'existència de l'estructura (II).

6) Finalment els espectres electrònics de les solucions: aquoses o clorofòrmiques de $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$, aquoses de $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{I}, \text{ClO}_4$), i aquoses de $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2\text{I}_2$ presenten els mateixos espectres en l'interval (800-300nm). Això és una prova indicativa del fet que tots aquests complexos tenen els mateixos cromòfors, i per tant, possiblement la mateixa estructura.

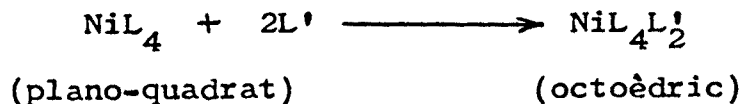
Conclusions. - Tots aquests resultats experimentals fan parlar que l'estructura més probable que pot assignar-se al complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ és la (III), la qual és idèntica a la troba-



(III)

da en el complex $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$, però on les amines estan en forma bàsica.

De bon principi sembla extrany que aquesta estructura sigui compatible amb l'existència de grups amina lliures, car els complexos de $\text{Ni}(\text{II})$ plano-quadrats tenen tendència a passar a octaèdrics en presència de grups coordinants com les amines (167).



En el complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ amb estructura (III), conformacionalment és perfectament plausible que un àtom de nitrogen coordini a un àtom de níquel de la mateixa molècula, originant-se una geometria de piràmide plano-quadrada al voltant de l'àtom metàl·lic.

No obstant, s'ha observat que la reacció anterior no és gens freqüent en complexos plano-quadrats amb àtoms de

sofre tiòlics (NiS_4)(8), i d'acord amb això, no se n'ha trobat cap ni en aquest treball, ni tampoc en la bibliografia consultada.

6 COMPLEX DE PAL·LADI
=====

A M B M P D M A
=====

6.1 SINTESI I ANALISI

(Pd₂(MPDMA)₂Cl₂).- Es dissolen 24 mg (0,20 mmols) de MPDMA en 2 ml. de metanol, i s'afegeixen a una solució d'amoniac 1 amoniac concentrat/3 metanol. A aquesta solució s'afegeixen ràpidament i remenant força, 30 mg de pal·ladi provinents d'una solució 0,2M de (PdCl₄)K₂.

En aquest punt sol aparèixer un petit precipitat que es dissol escalfant lleugerament i afegint-hi (si calgués) petites quantitats d'aigua. La solució límpida es deixa evaporar lentament a l'aire i al cap d'uns dies apareixen uns cristalls de color groc taronja.

Resultats de les anàlisis.-

	% Calculats <u>suposant (Pd(MPDMA)Cl)</u>	<u>% Trobats</u>
C	23,09	23,24
H	4,62	4,56
N	5,39	5,36

6.2 ESTRUCTURA CRISTAL·LINA

Segons el mètode de síntesi descrit a l'apartat anterior, varen obtenir-se directament cristalls de volum i qualitat suficients per a ésser estudiats mitjançant difracció de raigs X.

La resolució de l'estructura cristal·lina fou duta a terme per X. Solans en el Departament de Cristal·lografia de la Universitat de Barcelona.

6.2.1 Dades cristal·logràfiques. - L'espectre va ser enregistrat en un difractòmetre Philips PW-1100. La cel·la unitària es va determinar mitjançant 25 reflexions independents i posterior refinament dels paràmetres pel mètode de mínims quadrats.

Els valors de (I_{hkl}) foren mesurats a partir de la radiació MoK .

A la taula (6-1) poden veures les principals dades cristal·logràfiques.

Taula (6-1)

Sistema Monoclinic

Grup espacial: $P2_1/n$

$a=7,207(2)A$

$b=20,616(4)A$

$c=5,854(1)A$

$\beta=96,05(1)^\circ$

$V=864,9(6)A^3$

$Z=2$

Nombre d'intensitats registrades: 1518

(interval $2\theta \leq 60^\circ$)

Reflexions observades: 1492

($I > 2,5 \sigma(I)$)

El complex cristal·litzat en el sistema $P2_1/n$ amb $Z=2$, havent se resolt l'estructura mitjançant el programa MULTAN (119).

Es varen localitzar els àtoms Pd, S, i Cl, mitjançant els mapes de Fourier, i la resta d'àtoms, amb el programa DIRDIF (168). A l'intentar refinar la posició d'aquests àtoms no hi va haver convergència, i una altre síntesi de Fourier indica un doble pic pels àtoms de sofre i pal.ladi. El procés de refinament va efectuar-se amb el programa SHELX 76 (169); la funció minimitzada va ser: $W \left| |F_o| - |F_c| \right|^2$ $W = (\sigma^2(F) + 0,0127|F|^2)^{-1}$.

El procés de refinament es considerà enllestit a l'assolir un valor $R=0,065$ per totes les reflexions observades.

Els àtoms que no estan desordenats tenen valors elevats pels factors tèrmics anisotròpics.

$$\text{Interval: } B_{eq} = 4,2 - 8,7 \text{ \AA}^2$$

$$B_{eq} = 8n^2 \sum U_{ij} a_i^* a_j^* \rightarrow a_i \rightarrow a_j$$

Això és degut a una petita deslocalització d'aquests àtoms, però no va ser possible distingir dos màxims per diferència o síntesi de Fourier.

6.2.2 Discussió.- L'estructura cristal.lina del complex, d'estequiometria $(Pd(MPDMA)Cl)$, està formada per molècules discretes $(Pd_2(MPDMA)_2Cl_2)$ unides per dèbils forces de Van Der Wals, ja que la distància més curta intermolecular és Cl-H (3,15 Å).

A la figura (6-2) es pot veure el sistema de numeració que s'ha fet servir a les taules.

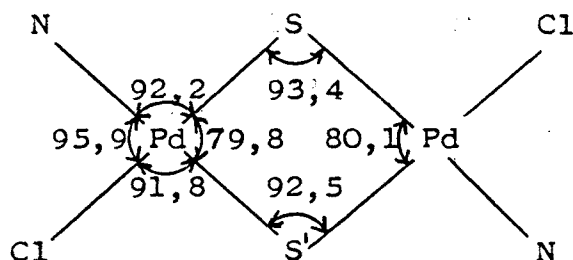
La molècula és un dímer en el qual els dos àtoms de sofre formen pont entre els dos àtoms metàl.lics. Els àtoms de nitrogen s'enllacen cadescun a àtoms de pal.ladi diferents i els dos clors completen la coordinació.

La geometria al voltant dels àtoms de pal.ladi és plano-quadrada. Si calculem pel mètode de mínims quadrats quin es el pla més pròxim al conjunt d'àtoms (PdS_2NCl) :

Pla deteminat pels àtoms PdS_2NCl	Distàncies dels àtoms al pla (Å)
A = 0,4161	Pd -0,075
B = 0,5299	Cl 0,075
C = -0,7390	S 0,077
D = -0,9065	S' -0,039
	N -0,037

Es pot veure que les desviacions envers el pla són pràcticament menyspreables i degudes a la lleugera deslocalització dels àtoms de nitrogen i clor (secció 6.2.1) i a errors experimentals.

Figura (6-1)



Veiem (figura 6-1) que les distorsions respecte a la geometria plano-quadrada no ho són per manca de planaritat del conjunt (PdSSNCl), sinó que són de tipus trapezoidal, car l'angle NPdS és pràcticament igual al ClPdS , però el NPdCl és aproximadament 15° més obert que el SPdS !

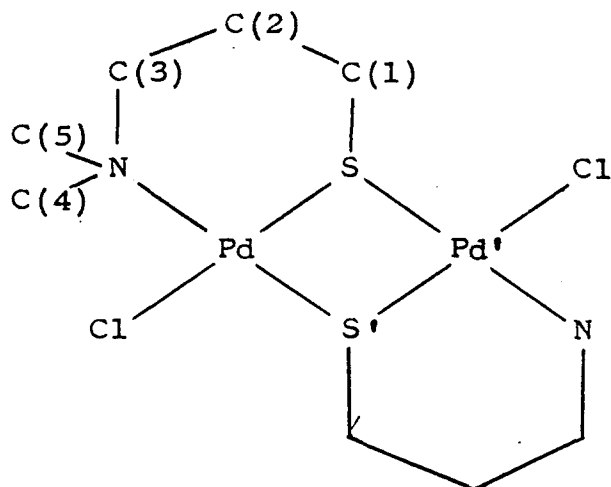


Aquests tipus de distorsió podria estar relacionat amb febles interaccions S-S que ja s'han esmentat en aquests tipus de complexos (51).

Els plans formats pels àtoms ($\text{PdSS}'\text{NCl}$) i ($\text{PdSS}'\text{NCl}$) no són coincidents, sinó que tal com és normal en els complexos amb

tiols pontals (51), formen un angle dièdric de 154.4°

Figura (6-2)



Taula (6-2)

Distàncies intramoleculares(Å)

Pd'-Pd	3,305(1)
Cl-Pd	2,213(3)
S-Pd	2,270(3)
S'-Pd	2,294(3)
N-Pd	2,220(5)
Pd-Pd'	3,442(2)
S-Pd'	2,271(3)
S'-Pd'	2,282(3)
S'-S	2,929(4)
C(1)-S	1,641(12)
C(2)-C(1)	1,474(11)
C(3)-C(2)	1,521(22)
N-C(3)	1,452(13)
C(4)-N	1,461(12)
C(5)-N	1,445(12)
HC(1)-C(1)	0,937(77)
HC(1)'-C(1)	1,025(77)
HC(2)-C(2)	1,046(88)
HC(2)'-C(2)	1,004(76)

HC(3)-C(3)	1,623(78)
HC(3)'-C(3)	0,782(79)
HC(4)-C(4)	1,096(71)
HC(4)'-C(4)	1,031(74)
HC(4)''-C(4)	0,908(79)
HC(5)-C(5)	0,784(75)
HC(5)'-C(5)	0,878(73)
HC(5)''-C(5)	0,951(76)

Angles

S'-Pd-S	79,8(0,1)
S'-Pd-Cl	91,8(0,1)
N-Pd-Cl	95,9(0,2)
N-Pd-S	92,2(0,2)
S'-Pd'-S	80,1(0,1)
Pd'-S-Pd	93,4(0,1)
C(1)-S-Pd	111,3(0,4)
C(1)-S-Pd'	119,7(0,5)
Pd'-S'-Pd	92,5(0,1)
C(2)-C(1)-S	122,0(0,9)
C(3)-C(2)-C(1)	114,4(1,1)
N-C(3)-C(2)	121,8(1,1)
C(4)-N-C(3)	103,0(0,9)
C(5)-N-C(3)	111,4(1,0)
C(5)-N-C(4)	107,3(0,9)

Les distàncies Pd-S, Pd-N i Pd-Cl estan en bon acord amb les trobades a la bibliografia (170).

Les distàncies S-C són bastant més curtes que les esperades; això s'ha d'atribuir a la deslocalització dels àtoms de sofre, més que no pas a un escurçament de la distància S-C, ja que a l'IR apareix la vibració ν (S-C) a una posició típica d'enllaç S-C corresponent a un tiol alquílic (secció 2.2.1).

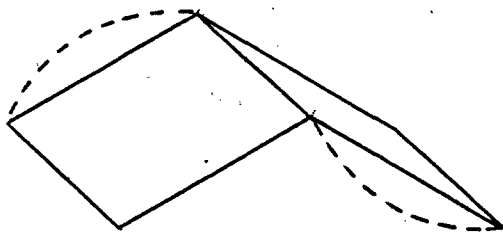


Anell Pd₂S₂.- En el capítol 4, ja s'ha indicat la gran importància d'aquest conjunt en els complexos metàl·lics amb mercapturs pontals.

En aquest complex l'anell Pd₂S₂ no és pla, sinó que es guera, i això dona lloc a l'existència de tres isòmers possibles; anti, syn-endo i syn-exo (secció 4.2.1).

En aquest cas, el fet que els lligands estiguin quelatats afavoreix possiblement que l'isomeria sigui syn-endo, tal com s'indica a la figura (6-3).

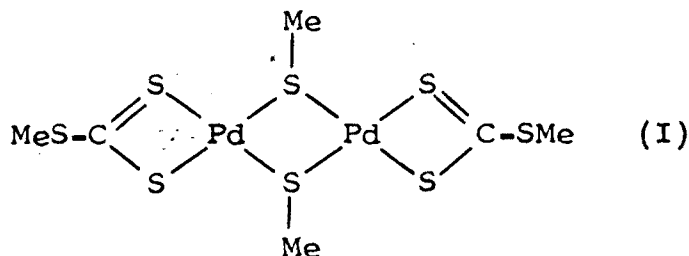
Figura (6-3)

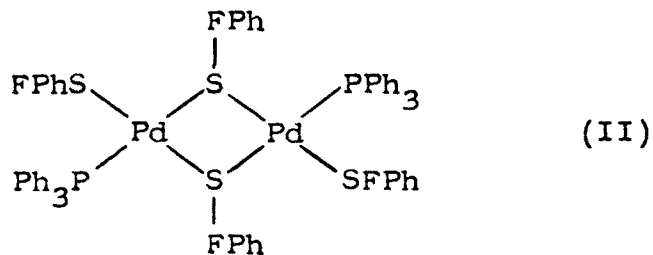


La distància Pd-Pd és 3,305 Å, sensiblement més gran que la distància d'enllaç Pd-Pd (171) (172)‰.

La distància S-S és lleugerament inferior al valor característic (3,05 Å) de dos àtoms de sofre no enllaçats (129).

Es interessant comparar les característiques dels anells Pd₂S₂ d'aquest complex amb els dels complexos:



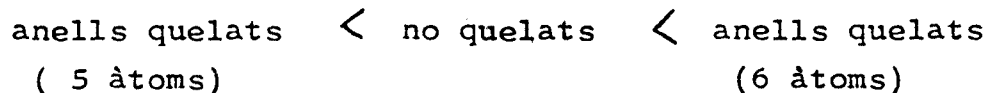


Els quals ja han estat esmentats a la secció(4.2.1).

Taula (6-3)

	(Pd ₂ (MPDMA) ₂ Cl ₂)	(I)	(II)
Pd-Pd(Å)	3,305	3,162	3,54
Pd-S(Å)	2,279	2,320	2,370
S-S(Å)	2,929	3,088	3,2
S-Pd-S(°)	80,0	81,4	87,6
Pd-S-Pd(°)	93,0	86,1	
estereoq.	syn-endo	anti	anti
α	154,4	131,8	180

A la secció (4.2.1), al comparar els complexos de níquel amb sofres pontals no quelats amb d'altres quelats (amb anells de 5 i 6 àtoms), s'ha vist que els valors de l'angle dièdric α segueixen l'ordre:



Això es compleix també en aquest cas en complexos de pal·ladi, essent el valor de α 22,6° més obert en el nostre complex que en (I).

El compost (II)(secció 4.2.1), no pot comparar-se sota aquests termes, ja que els àtoms de sofre pontals són molt diferents al tenir una densitat electrònica més baixa degut a la deslocalització sobre l'anell aromàtic i a l'efecte electro-attractiu dels àtoms de fluor.

Dissortadament, no podem comparar-lo amb cap compost de pal·ladi d'estructura semblant al nostre complex i anell quelat de cinc àtoms, ja que no s'ha resolt cap estructura cristal·lina d'aquest tipus.

L'augment de l'angle dièdric α es relaciona lògicament amb l'augment de l'angle Pd-S-Pd, tal com es pot veure a la taula (6-3).

Si comparem els valors dels angles MSM M=Ni (secció 4.2.1) amb els de M=Pd:

Taula (6-4)

Angles MSM ($^{\circ}$)

M	Quelats (5 àtoms)	No quelats	Quelats (6 àtoms)
Ni	77,5-77,9	78,4-83,0	90,2
Pd	-	86,1	93,0

es pot veure que en els complexos amb anells quelats de 5 àtoms trobem valors lleugerament inferiors a 80° , en els no quelats valors al voltant de 80° o lleugerament superiors, i únicament en els complexos amb anells quelats de sis àtoms, trobem valors que en ambdós casos superen els 90° .

Aquest resultat fa pensar que, tot i amb la manca de dades sobre complexos quelats de 6 àtoms amb sofres pontals, podem assignar intuïtivament aquests valors a una característica pròpia dels complexos quelats amb γ -mercaptoamines.

Així com les diferències entre els angles MSM són importants (taula 6-4), els angles SMS oscil·len tots dins d'un interval molt semblant, al voltant dels 80° (taula 4-6) (taula 6-3).

En el nostre complex s'observa una disminució d'aquest angle respecte a (I), de $1,4^{\circ}$, cosa que també passa en els complexos de níquel (secció 4.2.1), amb disminucions respecte als complexos no quelats de l'ordre de $1-2^{\circ}$

Els valor elevats de la distància Pd-Pd i de l'angle α fan que en aquest complex sigui molt difícil pensar en l'existència d'interaccions Pd-Pd, almenys tal com s'han descrit en d'altres complexos d'aquests tipus (secció 4.2.3).

Darrerament s'ha indicat la importància que poden tenir en aquests complexos les interaccions S-S (secció 4.2.1). En la majoria d'aquests complexos amb àtoms de sofre pontals, les distàncies S-S són inferiors al valor de 3,05 Å, característic de dos àtoms de sofre no enllaçats. Comparant el valor d'aquesta distància en els complexos (I) i $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$, s'observa una lleugera disminució en aquest últim de 0,164 Å.

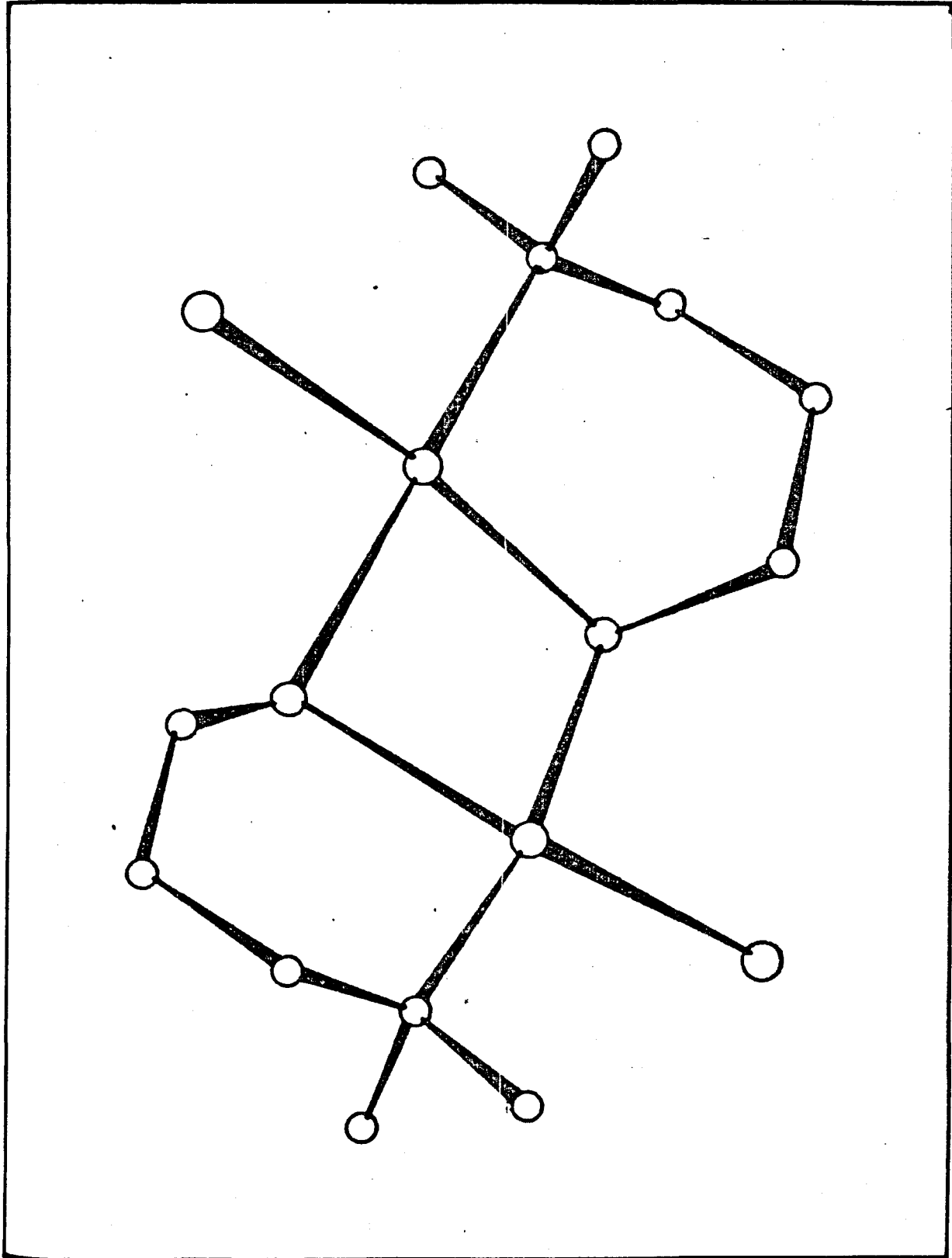
Aquesta disminució no és apreciable en els complexos de níquel (secció 4.2.1).

Tot i tenint en compte aquesta reducció de la distància S-S en el complex $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$, el valor és força pròxim al de dos àtoms de sofre no enllaçats, i per tant sembla difícil considerar un enllaç S-S, que en qualsevol cas seria molt feble.

Resumint, en aquest complex, s'observa respecte al complex (I), un augment del valor de l'angle dièdric α , NiS Ni, i de la distància Pd-Pd. Això podria ésser característic de la presència d'un anell quelat de sis àtoms. Aquesta hipòtesi està d'acord amb els resultats obtinguts en els complexos de níquel.

Els valors de les distàncies Pd-Pd i S-S fan difícil de poder considerar l'existència d'enllaços entre aquests àtoms, tal com passa en d'altres complexos d'aquest tipus.

Figura (6-4)

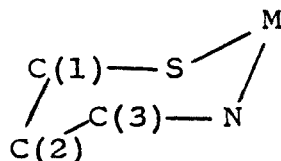


6.3 ESTUDI DELS ANELLS QUELATS

Tal com ja s'ha indicat a la secció (4.2.2), hi ha diferents conformacions possibles corresponents a un anell quelat de sis àtoms.

En el complex que estem considerant, els dos anells quelats són idèntics i pertanyen a la conformació cadira.

Segons això els àtoms (SC(1)C(3)N) haurien d'estar situats en un mateix pla. Si calculem pel mètode de mínims quadrats el pla més pròxim a aquests quatre àtoms:



Taula (6-5)

<u>Pla determinat pels àtoms</u>	<u>Distàncies dels àtoms</u>	
<u>SC(1)C(3)N</u>	<u>al pla (Å)</u>	
	(i)	(ii)
A = 0,7145		
B = 0,5446	C(1)	-0,01 0,01
C = -0,4393	C(3)	0,01 -0,01
D = -1,4301	S	0,01 -0,01
	N	-0,01 0,01
(i) (Pd ₂ (MPDMA) ₂ Cl ₂)	M	-0,72 0,91
(ii) (Ni ₃ (MPA) ₄ Cl ₂)	C(2)	0,62 -0,72
	φ ₁	50,6° 62,7°
	φ ₂	27,8° 40,6°

S'observa que les desviacions dels àtoms SNC(1)C(3) envers la planaritat, són totalment menyspreables, cosa que també passa en l'altre anell "cadira" conegut amb una γ-mercaptoamina, i en els complexos amb propilendiamines (secció 4.2.2),

A la taula (6-5) es pot veure que el valor de l'angle dièdric φ₁ format pels plans (SNC(1)C(3)) i (C(1)C(2)C(3)) és sensiblement més pla en el complex de pal·ladi que en el de

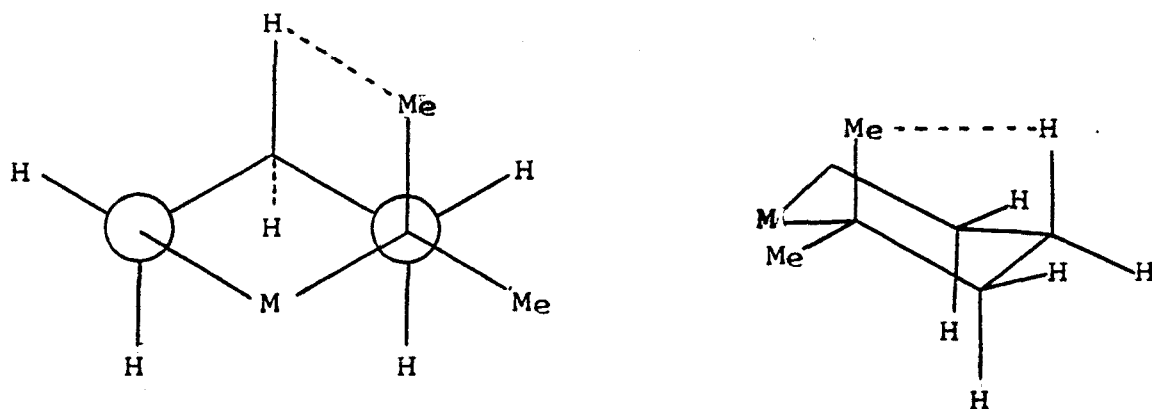
níquel. El mateix s'observa al comparar el complex de pal.la di amb complexos amb propilendiamines (secció 4.2.2), ja que en tots els casos, els valors de ϕ_1 oscil·len dins de l'estret interval 58,4-64,4°.

Més important és encara l'aplanament de l'angle dièdric ϕ_2 , format pels plans (SNC(1)C(3)) i (SPdN). Aplanaments d'aquests tipus en l'angle ϕ_2 , es troben en els complexos amb propilendiamines, però són deguts a que l'àtom metàl·lic és octaèdric (secció 4.2.2). Tampoc pot explicar-se aquest fenomen mitjançant interaccions intermoleculares, car la distància mes curta és superior a 3 Å (Cl—H 3,15 Å).

Aquest aplanament dels angles dièdrics ϕ_1 i ϕ_2 pot ésser degut possiblement a la presència d'una amina terciària en el complex de pal.ladi, car en el complex $(Ni_3(MPA)_4)Cl_2$ i en les propilendiamines (secció 4.2.2), l'amina és primària.

Mitjançant un model del complex fet a escala, s'observa perfectament com poden haver-hi importants interaccions entre el metil en posició axial i l'hidrogen del C(2) en la mateixa posició (figura 6-5).

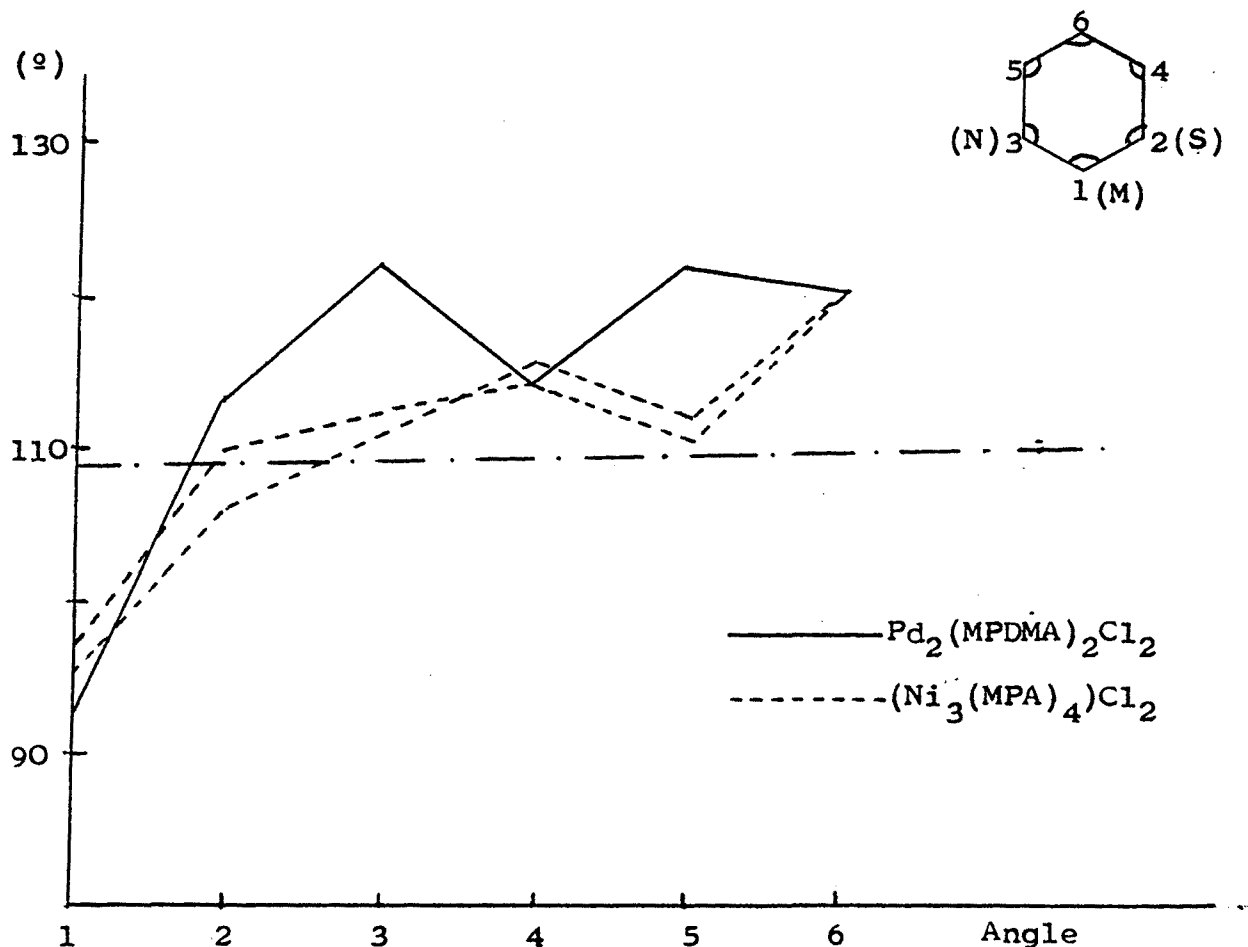
Figura (6-5)



Això possiblement produeix una lleugera separació de l'àtom d'hidrogen HC(2) i el grup metil, que fa variar els angles torsionals HC(3)-C(3)-C(2)-HC(2) i C(4)-N-C(3)-HC(3). La variació d'aquests angles origina possiblement un aplanament dels angles dièdrics ϕ_1 i ϕ_2 .

A la gràfica de la figura (6-6) es comparen els angles que formen entre si els diferents enllaços de l'anell quelat, en els complexos $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$ i $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.

Figura (6-6)



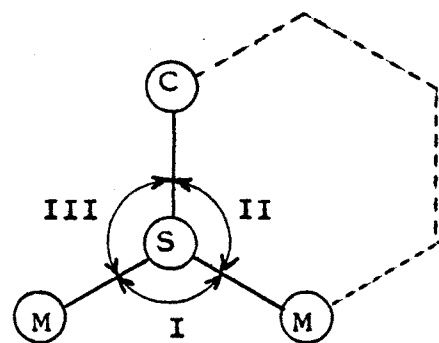
Observem que els angles 1,2,4,6 són molt semblants en els complexos, però al contrari hi ha un gran augment dels angles 3 i 5 en el complex de pal·ladi. Això s'ha de relacionar possiblement amb l'aplanament dels angles ϕ_1 i ϕ_2 que hem considerat abans, i que pot ser el resultat de la interacció entre el metil axial i el HC(2) axial.

Comparant aquesta gràfica amb la de la pàgina 116 es pot veure que en el complex de pal·ladi també es compleix que la majoria dels angles estan sensiblement per sobre del valor

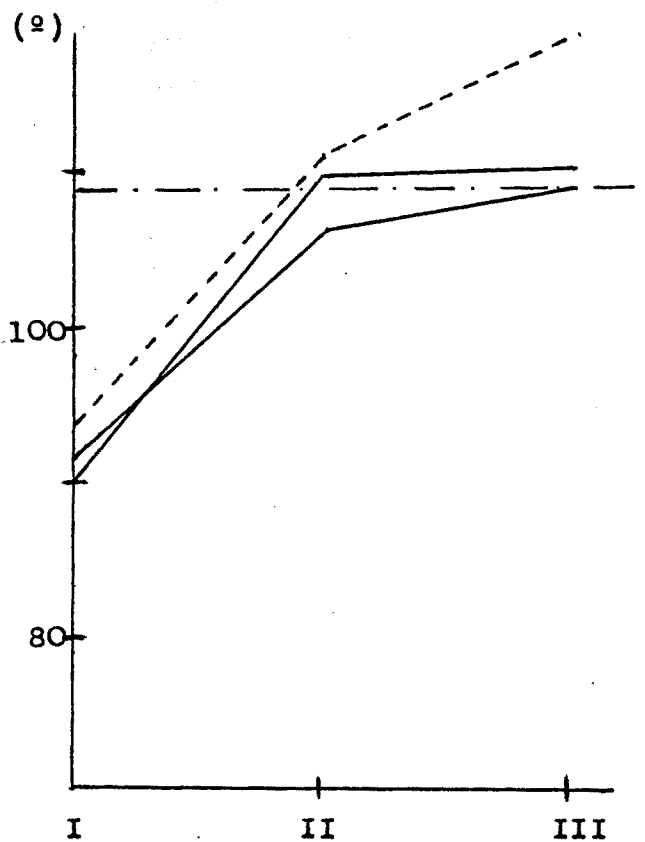
de l'angle tetraèdric i també per sobre dels d'un anell quelat amb una β -mercaptoamina.

Aquest augment dels angles formats per l'anell quelat podria ésser una característica dels anells quelats amb γ -mercaptoamines que lògicament calia esperar.

Comparant els angles al voltant de l'àtom de sofre piramidal, en els complexos de níquel i pal.ladi.



----- $\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2$
 ———— $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$



Es pot veure que ha augmentat el valor dels tres angles en el complex de pal.ladi, principalment a III; això vol dir que la piràmide formada pels enllaços al voltant de l'àtom de sofre és molt més plana, la qual cosa es relaciona lògicament amb l'augment de l'angle dièdric α .

6.4 ESPECTRE IR

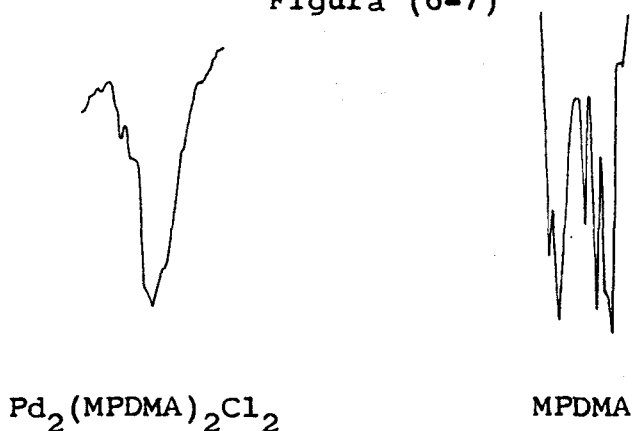
L'espectre IR va ésser enregistrat en un espectrofotòmetre Beckman IR 20A, mitjançant la tècnica de pastilla de KBr.

4000-2000 cm^{-1} .

Vibracions ν (C-H)..- A la secció(2.2.1), s'ha comentat el gran valor analític de les vibracions ν (C-H) dels grups metils en l'estudi dels complexos amb el lligand MPDMA.

Comparant els espectres del lligand MPDMA i del complex $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$ a l'interval $3200-2800 \text{ cm}^{-1}$ (figura 6-7)

Figura (6-7)



s'observa perfectament que a l'espectre del complex desapareixen les bandes entre 2800 i 2700 cm^{-1} , degudes a les vibracions ν (C-H) dels grups metils. Això és una prova evident que l'àtom de nitrogen està enllaçat a l'àtom metàl·lic (secció 2.2.1) i que el lligand està quelatat. Aquest resultat està d'acord amb la determinació de l'estructura cristal·lina mitjançant raigs X.

Veiem que a l'espectre IR del complex $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$, en l'interval $4000-2000 \text{ cm}^{-1}$, apareix només una banda ampla centrada a 2900 cm^{-1} que presenta varies esquenes a les freqüències 2800 , 2850 , 2920 i 2960 cm^{-1} . Aquesta banda possiblement provingui de la superposició de les vibracions ν (C-H) dels grups metilens (un doblet, secció 2.2.1) i de les corresponents als grups metils que han sofert un desplaçament hip-

socròmic (secció 2.2.1).

2000-700 cm^{-1} .- Entre 1470 i 1400 cm^{-1} apareix una banda ampla en la qual destaquen tot un conjunt de pics a 1470, 1460, 1440, 1430, 1415 i 1410 cm^{-1} . Tot aquest conjunt d'absorpcions són possiblement el resultat de la superposició de senyals corresponents a les vibracions de deformació dels metils i metilens. Comparant amb l'absorció corresponent en l'espectre del lligand (secció 2.2.1), es pot veure que en el complex hi ha un lleuger eixamplament i per tant una resolució més gran.

A 1350 i 1375 cm^{-1} s'observen dues bandes que en ambdós espectres apareixen a les mateixes posicions, però amb una intensitat més feble en el complex. Aquestes dues absorpcions podrien ésser degudes a un dels modes de les vibracions $\delta(\text{C-H}_3)$ (secció 2.2.1).

A 1275 cm^{-1} apareix una banda intensa que observem en la majoria dels complexos que s'han sintetitzat en aquest treball i que s'ha assignat a la vibració d'aleteig del metile unit a sofre.

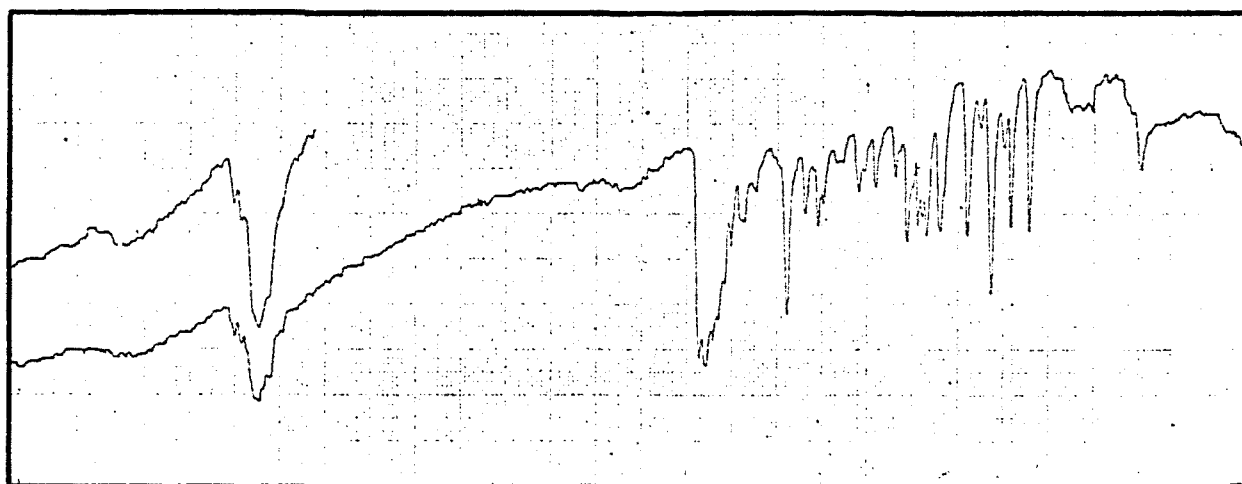
Entre 1250-700 cm^{-1} , l'espectre és molt diferent dels espectres del lligand i del clorhidrat del lligand. A l'espectre del complex les bandes solen ésser més estretes i desdobla des, apareixent en conjunt moltes més bandes. Aquesta zona de l'espectre és de poc interès analític perquè és difícil de fer assignacions. No obstant, és interessant destacar que aquest fenomen d'aparició de moltes bandes, sol estar relacionat amb la quelatació del lligand (seccions 4.2.5)

700-250 cm^{-1} .- A 650 cm^{-1} apareix una banda d'intensitat molt feble que per la seva posició pot ésser assignada a la vibració $\gamma(\text{C-S})$ (secció 2.2.1).

Entre 600 i 250 cm^{-1} s'observa una sola banda clarament resolta a 550 cm^{-1} . Aquesta banda és de característiques molt semblants a absorpcions idèntiques observades en tots els complexos quelats amb MPA (seccions 4.2.5, 4.3.1, 7.2.1). L'assignació d'aquesta banda és dubtosa car tant aviat pot assignar

nar-se a γ (M-N) com a una vibració de l'anell quelat (això ja s'ha discutit a la secció 4.3.1).

A l'espectre podem veure també d'altres absorpcions sense resoldre, tal com una absorció final, la qual per la seva posició podria correspondre a les vibracions γ (M-Cl). En el complex $\text{trans}-(\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2)$, la banda que correspon a la vibració γ (Pd-Cl) es troba a 333 cm^{-1} (140).



4000

2000

1000

(cm^{-1})



6.5 ESPECTRE ELECTRÒNIC

L'espectre va ésser enregistrat en solució clorofòrmica amb un espectrofotòmetre Beckman Acta III a l'interval 800-250 nm.

A l'espectre del complex només s'observa una banda clarament resolta, a 285 nm. A 250 nm s'aprecia clarament l'esque_{na} d'una altra banda, de la qual no es pot apreciar el màxim perquè el solvent absorbeix fortament cap a $\lambda < 240$ nm.

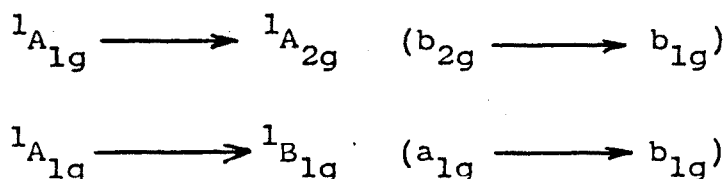
A 360nm s'aprecia clarament una altra absorció, tot i que no es ressol completament. A 320 nm s'observa un canvi sobtat de pendent, que s'ha de atribuir a la presència d'almenys una banda cap a $\lambda \approx 325$ nm aproximadament. El mateix passa a 420 nm, degut possiblement a la presència d'una absorció cap a $\lambda \approx 430$ nm.

Taula (6-6)

λ (nm)	ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}$)
285	18500
325(es)	~ 6000
360(es)	~ 3700
430(es)	~ 800

En els complexos plano-quadrats de Pd(II) s'ha d'esperar un desdoblament dels orbitals d qualitativament idèntic a l'observat en els complexos plano-quadrats de Ni(II) (secció 4.2.6), ja que ambdós ions tenen una configuració d^8 .

Aquesta situació ha estat estudiada a la secció (4.2.6), trobant-se en aquests complexos un desdoblament dels orbitals d del tipus de la figura (6-8), havent-hi tres transicions possibles:



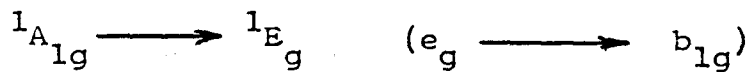
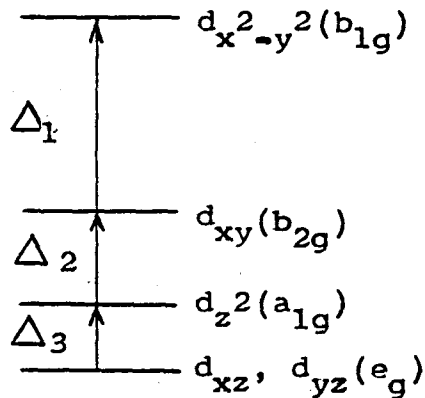
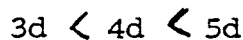


Figura (6-8)



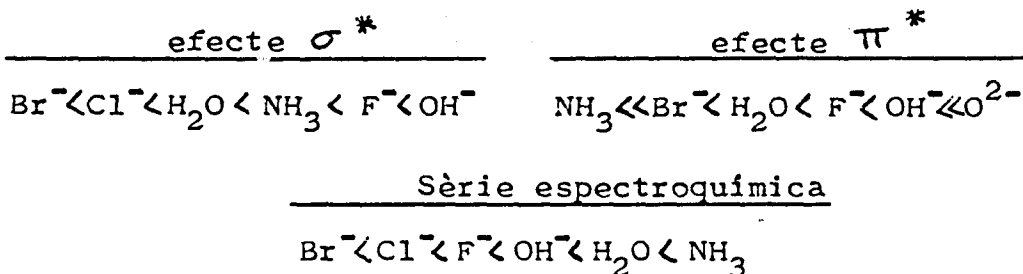
La principal diferència entre els espectres de Ni(II) i Pd(II) és deguda al fet que en el diagrama d'orbitals moleculars els valors de Δ_1 augmenten al passar de níquel a pal·ladi, perquè Δ_1 en els complexos plano-quadrats, augmenta segons:



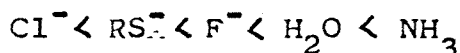
tal com experimenta Δ_o en els complexos octoèdrics(146)

L'orbital $d_{x^2-y^2}$ és fortament σ -antienllaçant mentre que d_{xy} és π -antienllaçant, la qual cosa fa que Δ_1 sigui bàsicament la diferència entre l'efecte σ^* i π^* del lligand.

El resultat d'aquests dos efectes origina la sèrie espectroquímica.



Jorgensen situa els tiols en aquesta sèrie entre Cl^- i F^- segons (145):



En el nostre complex, els dos àtoms de pal·ladi tenen el mateix cromòfor (PdS_2NCl). S'ha de tenir en compte que en aquest cas, la pèrdua de la simetria D_{4h} provoca la desaparició de la degeneració de l'orbital e_g (d_{xy} , d_{yz}) (secció 4.2.6).

Si comparem el cromòfor (PdS_2NCl) amb (PdCl_4) en l'ion (PdCl_4)²⁻, la substitució de dos àtoms de clor per sofres ha de produir un augment del valor de Δ_1 segons la sèrie espectroquímica. El canvi d'un àtom de clor per un de nitrogen ha d'augmentar encara més aquest efecte, ja que està situat més a la dreta a la sèrie espectroquímica.

Per tant, comparant els espectres de (PdCl_4)²⁻ i ($\text{Pd}_2(\text{MPDM A})_2\text{Cl}_2$), s'ha d'apreciar un clar desplaçament de les bandes cap a zones més energètiques en el nostre complex.

A la taula (6-7) es pot veure les absorpcions corresponents a l'espectre del complex (PdCl_4)²⁻ (144).

Taula (6-7)

Espectre electrònic (PdCl_4)²⁻

	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	Assignació
(PdCl_4) ²⁻ (sòlid)	599	16700	$1A_{1g} \longrightarrow 1A_{2g}$
	465	21500	$1A_{1g} \longrightarrow 1B_{1g}$
	429	23300	$1A_{1g} \longrightarrow 1E_{1g}$
(solució aquosa excés clorur)	278	36000	$1A_{1g} \longrightarrow 1A_{2u}$
	223	30000	$1A_{1g} \longrightarrow 1E_u$

A l'espectre del complex ($\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2$), la primera banda que s'insinua clarament és l'esquena a $\lambda \approx 430$ nm (23200 cm⁻¹), si bé no es pot bandejar que puguin haver-hi d'altres

absorcions encobertes a la cua d'aquesta absorció entre $475 > \lambda > 430$ nm. Per valors de $\lambda > 475$ nm, fins i tot en solucions concentrades, la transmittància és del 100 %.

L'interval 430-475 nm sembla molt estret per a pensar en la presència de dues bandes perquè la diferència entre els dos màxims difícilment podria superar els 40-50 nm, i això implicaria un valor de Δ_2 massa petit.

Sembla doncs més factible pensar en la presència d'una sola banda, centrada aproximadament a 430 nm. Les altres dues absorpcions que s'observen a ~ 360 i ~ 320 nm podrien ser degudes a ν_2 i ν_3 . Veiem doncs que, temptativament, car cap de les tres absorpcions resol completament, les següents assignacions semblen les més probables.

λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	Assignació
430	23200	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$ (ν_1)
360	27800	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1g}$ (ν_2)
320	31200	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_{1g}$ (ν_3)

En la taula (6-8) es poden veure els valors trobats corresponents a ν_1 , ν_2 i ν_3 , en d'altres complexos de Pd(II) plano-quadrats (145).

Taula (6-8)

Espectres electrònics de complexos de pal·ladi (cm⁻¹)

Compost	ν_1	ν_2	ν_3
(PdCl ₄) ²⁻ (sòlid)	16700	21500	23300
Pd(S ₂ P(OC ₂ H ₅) ₂) ₂	21800	-	-
Pd(S ₂ CN(C ₂ H ₅) ₂) ₂	21500	-	-
Pd(S ₂ CNCN) ₂ ²⁻	22800	25600	-
Pd(H ₂ O) ₄ ²⁺	24400 (es)	26400	-
Pd(NH ₃) ₄ ²⁺	33900	-	-

El valor de ν_1 és força semblant als valors observats en els complexos de Pd(II) planoquadrats amb el cromòfor (PdS_4).

El petit desplaçament en el nostre complex cap a energies més altes, pot explicar-se perquè la substitució d'un àtom de sofre per un de nitrogen, ha de provocar un desplaçament cap a energies més altes més gran, que el desplaçament invers produït al substituir un sofre per un clor. Dit d'una altra manera, a la sèrie espectroquímica, el nitrogen (NH_3) està molt més a la dreta del sofre que el clor ho està a la seva esquerra.

Amb els valors aproximats de les posicions de les bandes ν_1 i ν_2 , podem fer una estimació dels valors de Δ_1 i Δ_2 que correspondrien a aquestes absorcions mitjançant les equacions de la secció 4.2.6.

$$\nu_1 = \Delta_1 - 35F_4$$

$$\nu_2 = \Delta_1 + \Delta_2 - 4F_2 - 15F_4$$

Pels àtoms de pal·ladi es suposa $F_2 = 10F_4 = 600\text{cm}^{-1}$ (146), i amb aquests valors es poden calcular:

$$\Delta_1 = 25300\text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_2 = 6300\text{ cm}^{-1}$$

Aquests valors són orientatius perquè les posicions de les bandes no es coneixen amb precisió, i s'ha fet l'hipòtesi que les equacions anteriors poden aplicar-se en aquest cas.

Tot i amb això, aquestes dades són útils per a comparar amb els valors obtinguts amb d'altres lligands (taula 6-9)(146).

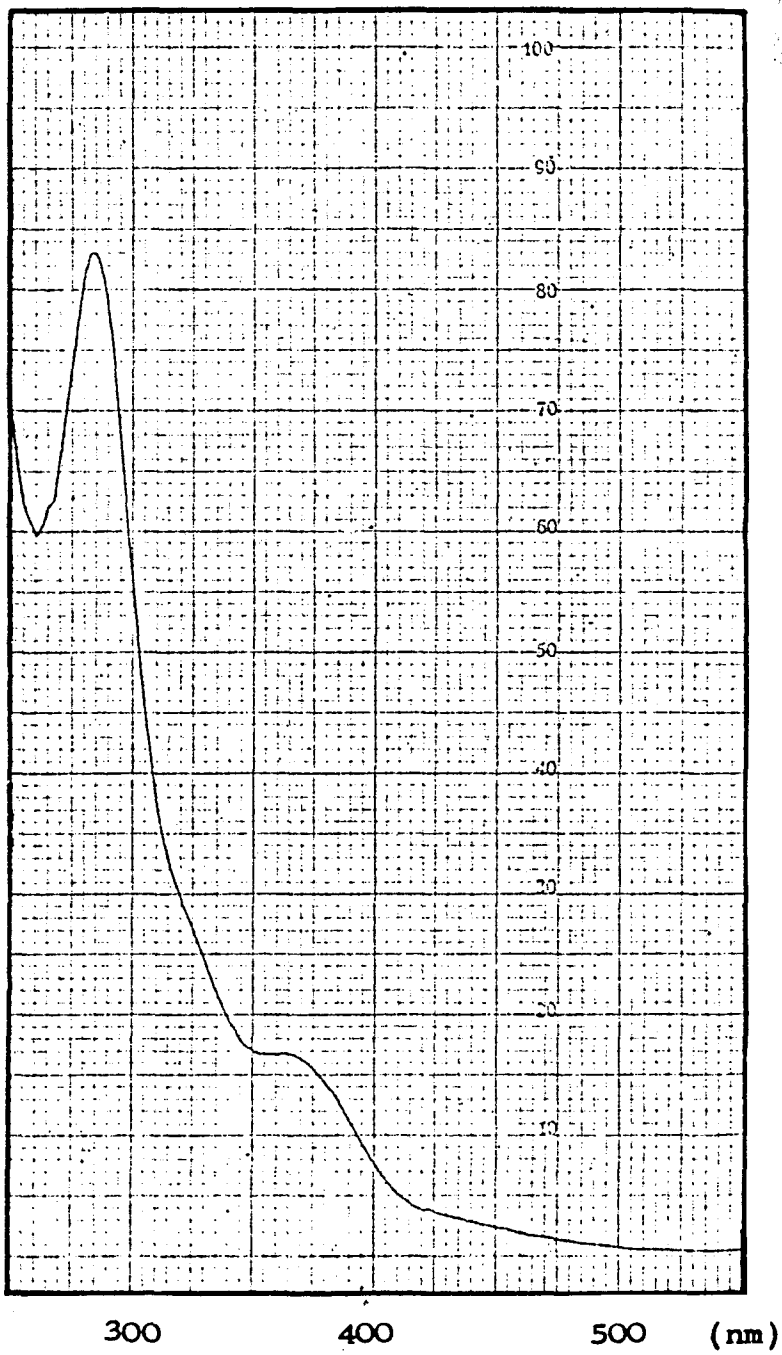
Taula (6-9)

Compost	Δ_1 (cm^{-1})
$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNCN})_2^{2-}$	17800 cm
PdBr_4^{2-}	18100
PdCl_4^{2-}	18800
$\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2^{2-}$	19050

$\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$	22100
$\text{Pd}(\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$	23900
$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$	24300
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	28500
$\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	28200
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	29300
$\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$	31500

Això ens permet de situar el lligand aproximadament dins la sèrie espectroquímica de complexos de Pd(II) plano-quadrats.

maleonitrilditiol < bromur < clorur < ditiiofosfinat < tiocianat <
dietetilditiiofosfat < dietilditiocarbamat < MPDMA < oxalat < aigua <
amoníac < etilendiamina

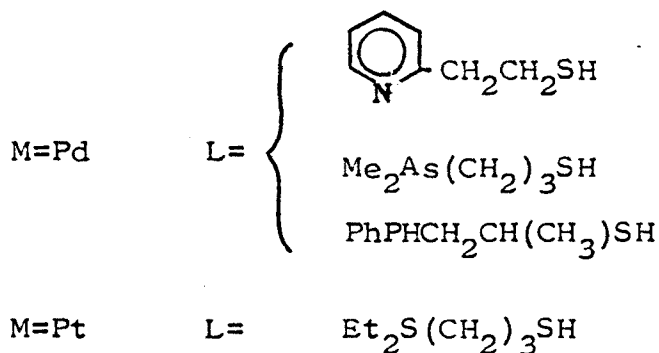
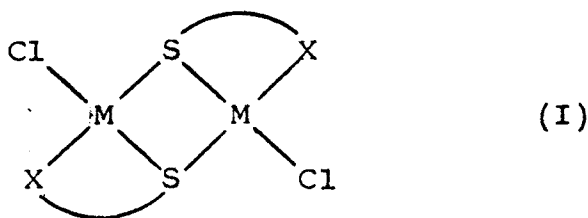


6.6 CONCLUSIONS

Seguint la línia d'estudi del present treball, és difícil en aquest cas poder dur a terme una comparació entre el comportament de la γ -mercaptoamina (MPDMA) i la corresponent

β -mercaptoetilamina (MEDMA), car tan sols Nakamoto (2) ha sintetitzat el complex $\text{Pd}(\text{MEDMA})_2$ atribuint-li una estructura trans (secció 4.3.1).

No obstant, sí que es coneixen diferents complexos pels quals s'han proposat estructures semblants a la trobada en el complex $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$, tot i que no es té cap notícia que en cap d'ells l'estructura hagi estat resolta per difracció de raigs X.



A partir d'aquests resultats es poden observar dues coses comuns en la majoria d'aquests complexos:

- 1) Són tiols γ -substituïts
- 2) Els substituents en posició γ estan units a grups d'un volum força gran (no hi ha cap cas en el qual aquests siguin hidrògens)

L'única excepció a 1) és el lligand $\text{PhPHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$, però té un grup metil a la posició α que sens dubte ha de donar lloc a importants impediments estèrics.

A partir d'aquests resultats no podem arribar, ni de bon tros, a cap norma general, però és interessant constatar que s'han estudiat molt pocs tiols γ -substituïts, i curiosament dins d'aquest petit conjunt, hi trobem a la majoria de comple_xos amb l'estructura (I).

Comparant el comportament de la MPDMA amb els metalls Ni i Pd, la diferència és important. Mentre que en el primer, els impediments, que hem de suposar que són de tipus estèric, són prou importants com per a impedir la quelació comportant-se el lligand com un tiol, amb pal.ladi es produeix la quelació i s'obté una estructura molt corrent en d'altres tiols γ -substituïts.

Aquesta diferència de comportament sembla que s'hagi d'atribuir a l'augment del radi covalent al baixar en la taula periòdica.

Un altre efecte que podria tenir importància en aquesta diferència de comportament, podria ser la major estabilitat de dels cloropaladats enfront dels cloroniquelats.

Resumint, s'ha trobat una altra diferència de comportament important entre les β i γ -mercaptoamines. Quan els substituents de l'amina són grups metil, amb níquel no té lloc la quelació mentre que la mateixa és possible en pal.ladi.

Amb les β -mercaptoamines dimetilades té lloc la quelació amb níquel (secció 1.2.2), i també amb pal.ladi (secció 4.3.1).

Per tant, a diferència de les β -mercaptoamines dimetilades, les γ -mercaptoamines dimetilades tenen un comportament selectiu entre Ni i Pd.

7.1 SINTESE I ANALISI

7.1.1 Co(MPA)₂Cl·H₂O .-

Mètode I.- Es prepara una solució de 1g de clorhidrat de MPA (7,84 mmols) en 25 ml d'aigua i s'hi afegeixen 2 ml d'amoniac concentrat. Ràpidament per a evitar l'oxidació del tiol a disulfur, s'afegeix a la solució anterior una solució de 0,847 g de CoCl₂·6H₂O (3,56 mmols) en 25 ml. d'aigua.

Es remena durant uns 10 minuts i es fa pasar un corrent d'aire a través de la solució durant unes 3-4 hores per a oxidar el Co(II) a Co(III), estona en la qual va precipitant el complex.

Es filtra el sòlid obtingut i es renta amb la mínima quantitat possible d'etanol gelat.

El rendiment d'aquesta síntesi és baix (50 %) perquè el complex es força soluble en aigua. El rendiment es pot augmentar afegint-hi abans de filtrar, 25 ml. de solució saturada de KCl, i refredant la solució en un bany d'aigua-gel.

Mètode II.- A un matràs per on es fa circular un corrent de nitrogen s'afegeix una solució de 1g de clorhidrat de MPA (7,84 mmols) en 25 ml. d'aigua i 2ml d'amoniac concentrat. A aquesta solució, remenant vigorosament, s'afegeixen 0,87 g. de (Co(NH₃)₆)Cl₃ dissolts en la mínima quantitat d'aigua a 60°C. La solució resultant es deixa remenant durant 1 h. en un bany d'aigua a 60°C.

El producte s'aïlla tal com s'ha indicat en el mètode I.

Recristal.lització.- El producte obtingut pot recristal.litzar-se dissolent-lo en la mínima quantitat possible d'aigua calenta, afegint-hi etanol calent en excés i deixant refredar.

El rendiment d'aquesta recristal·lització és baix, però el producte obtingut és sensiblement més pur, car el producte "cru" sol estar impurificat amb hidròxid de cobalt.

Resultat de les anàlisis.-

	<u>% Calculat suposant</u> <u>Co(MPA)₂Cl·H₂O</u>	<u>% Trobats</u>
Co	20,14	19,33
C	24,62	24,89
H	6,16	6,16
N	9,57	9,64
Cl	12,14	12,09

7.1.2 Co(MPA)₂Br·H₂O. - El mètode de síntesi és idèntic al mètode I de la síntesi anterior. En aquest cas és convenient afegir-hi, un cop acabat de passar-hi aire a través de la solució, 25 ml. de solució saturada de KBr.

Resultat de les anàlisis.-

	<u>%Calculat suposant</u> <u>Co(MPA)₂Br·H₂O</u>	<u>% trobats</u>
Co	17,48	17,46
C	21,37	21,96
H	5,38	5,49
N	8,31	8,51

7.1.3 Co(MPAH)₃(ClO₄)₃·2H₂O. - Es prepara una solució de clorhidrat de MPA en 30 ml d'etanol absolut, que s'afegeix sobre una solució de 5,7 g de CoCl₂·6H₂O dissolts en la mínima quantitat possible d'etanol absolut.

Es concentra la solució resultant per evaporació, remenant continuament i escalfant suaument (50°C). Quan s'ha format força precipitat de color blau-vermellós, es deixa refredar

la solució, i es filtra el sòlid que s'ha format.

Aquest producte es dissol en la mínima quantitat possible d'aigua, i es deixa la solució resultant tota la nit en agitació i a temperatura ambient.

Tot seguit, s'afegeix una solució de 25 g de NaClO_4 dissolts en 50 ml d'aigua. Precipita immediatament un sòlid de color vermell intens, que és convenient aïllar-lo mitjançant centrifugació. Es renta el producte amb força quantitat d'aigua freda, tal com s'ha fet en la síntesi del complex $\text{Co}(\text{MPD MA})_3$.

Resultat de les anàlisis.-

	% Calculats suposant <u>$\text{Co}(\text{MPA})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$</u>	<u>% Trobats</u>
Co	8,84	8,90
C	16,21	16,32
H	4,69	4,54
N	6,30	6,18

7.1.4 Mesures conductimètriques.- Es va preparar una solució 0,001 M del complex $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en metanol, obtenint-se una conductivitat molar (calculada suposant una estequiometria $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$):

$$\Lambda_M = 286 \text{ ohm}^{-1}$$

Aquest resultat està d'acord amb la presència d'un electrò lit 1:3 en aquest compost segons la taula de la pàgina 127.

7.2 ESTUDI DELS COMPLEXOS $\text{Co(MPA)}_2\text{X}\cdot\text{H}_2\text{O}$

7.2.1 ESPECTRES IR

L'espectre IR dels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) fou enregistrat en un aparell Bekman IR 20A mitjançant la tècnica de pastilla d'halur potàssic corresponent.

Entre els dos espectres no s'observa cap diferència important, per la qual cosa els estudiarem conjuntament.

$4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. - En aquesta zona s'observen tres grups de bandes, corresponents a les vibracions $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{N-H})$ i $\nu(\text{C-H})$.

$\nu(\text{O-H})$. - A l'espectre IR d'ambdós complexos ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) s'observa una absorció centrada a 3500 cm^{-1} , deguda a les vibracions $\nu(\text{O-H})$ de les molècules d'aigua. Aquest resultat està d'acord amb les anàlisis elementals.

Es interessant destacar que, en els espectres IR dels dos complexos, la banda $\nu(\text{O-H})$ està desdoblada en dues de clarament resoltes.

Teòricament, en la molècula d'aigua hem d'esperar tres absorpcions a l'espectre IR, corresponents a les vibracions

ν_s , ν_{as} i δ .

Normalment s'observa una sola banda al voltant de 3500 cm^{-1} , que és el resultat de la superposició de ν_s i ν_{as} , i un altra absorció, al voltant de 1600 cm^{-1} , que correspon a δ .

No obstant, se sap que, tot i que en condicions normals no s'observa, la banda de 3500 cm^{-1} sol tenir estructura fina. Així, per exemple, en els espectres d'alta resolució de la sal $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, s'han trobat 8 pics entre 3500 i 3400 cm^{-1} (173). Probablement, en els complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$, les molècules d'aigua de cristal·lització es troben situades en un entorn tal que dona lloc a aquest desdoblament de les vibracions $\nu(\text{O-H})$ ($3520, 3470\text{ cm}^{-1}$). Dissortadament, sense conèixer l'estructura cristal·lina és difícil especular sobre la situació d'aquestes molècules d'aigua en l'estructura.

$\nu(\text{N-H})$. - Les dues bandes intenses de 3110 i 3190 cm^{-1} , per la seva posició, i comparant amb els espectres d'altres complexos amb el mateix lligand (seccions 4.2.5, 4.3.1), s'han d'assignar a les vibracions $\nu(\text{N-H})$.

Si comparem amb la posició on apareixen aquestes vibracions en el lligand lliure es veu clarament que en el complex hi ha hagut un desplaçament batocròmic que podem estudiar mitjançant el paràmetre Δ (secció 4.2.5).

Taula (7-1)

<u>MPA</u>	<u>Co(MPA)₂X</u>	<u>(Co(en)₃)Cl₃</u>
3400	3190	3215
3325	3110	3086

$$\Delta = 213 \text{ cm}^{-1}$$

Tal com ja s'ha comentat anteriorment (secció 4.2.5) aquest desplaçament és característic d'un grup NH_2 amb l'àtom de nitrogen coordinat a un metall. Per tant, hem de suposar que en aquest complex, la MPA quelata l'àtom de cobalt.

Tal com es pot veure a la taula (7-1), les posicions de les vibracions $\nu(\text{N-H})$ són molt semblants a les trobades en $(\text{Co}(\text{en})_3)\text{Cl}_3$, on el grup amina està coordinat. D'altra banda, els valors de Δ són comparables amb els obtinguts en d'altres complexos amb MPA, en els quals el grup amina coordina el metall.

Taula (7-2)

<u>Complex</u>	<u>$\Delta(\text{cm}^{-1})$</u>
Ni(MPA) ₂	230
(Ni ₃ (MPA) ₄)Cl ₂	263
(Ni ₃ (MPA) ₄)Br ₂	243
(Ni ₃ (MPA) ₄)I ₂	203
Co(MPA) ₂ X	213

En el grup NH_2 , hem d'esperar dues vibracions, ν_s i ν_{as} (secció 2.2.1), les quals podrien coincidir amb les dues absorpcions de 3110 i 3190 cm^{-1} . No obstant, la banda de 3190 cm^{-1} possiblement està constituïda per dues de no resoltes;

si fos així, la posició i el desdoblament de les vibracions $\nu(\text{N-H})$ en aquest complex, serien molt semblants als observats en el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$.

$\nu(\text{C-H})$. - A 2910 i 2950 cm^{-1} s'observen dues bandes, les quals, per la seva posició, s'assignen a les vibracions

$\nu(\text{C-H})$ dels metilens. La forma i posició d'aquestes bandes coincideix amb les assignacions fetes en el lligand MPA (secció 2.2.1), i amb els complexos quelats amb MPA (seccions 4.2.5, 4.3.1).

$2000-1400 \text{ cm}^{-1}$. -

$\delta(\text{NH}_2)$. - La senyal punxeguda i intensa que s'observa a 1600 cm^{-1} , s'assigna a les vibracions $\delta(\text{NH}_2)$ (secció 4.2.5).

A 1580 cm^{-1} s'observa una esquena en el complex $\text{X}=\text{Cl}$, que es resol perfectament quan $\text{X}=\text{Br}$. Possiblement és deguda a les vibracions $\delta(\text{NH}_2)$ perquè aquest mateix fenomen s'observa també a l'espectre IR del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.

Un cop fetes aquestes assignacions, encara s'observa a l'espectre una banda d'intensitat feble, a 1630 cm^{-1} . La assignació d'aquesta banda és difícil perquè tant aviat pot tractar-se d'una banda de vibració $\delta(\text{NH}_2)$ com d'una

$\delta(\text{OH}_2)$. Normalment les vibracions $\delta(\text{OH}_2)$ donen lloc a bandes amples, situades lleugerament per sobre de 1600 cm^{-1} , mentre que les bandes $\delta(\text{NH}_2)$ solen ésser bandes punxegudes centrades a 1600 cm^{-1} . Així, és possible que la banda de 1630 cm^{-1} correspongui a una vibració $\delta(\text{NH}_2)$, mentre que

$\delta(\text{OH}_2)$ sigui l'absorció ampla que s'observa simultàniament a la mateixa posició.

D'altra banda, és possible que degut que l'aigua es troba en una situació especial en aquest complex, s'ha de tenir en compte que l'absorció estreta de 1630 cm^{-1} (que només s'observa en aquest complex) pot ser deguda a una vibració $\delta(\text{OH}_2)$.

$\delta(\text{CH}_2)$.- Entre 1460 i 1400 cm^{-1} , s'observa un conjunt de 4 bandes, les quals, per la seva posició, s'assignen a les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$ (secció 2.2.1). Hi ha una gran semblança, en aquesta zona, amb l'espectre del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$.

1400-800 cm^{-1} .- En aquesta zona tal com ja s'ha indicat anteriorment (secció 2.2.1), és difícil fer assignacions, car moltes de les vibracions solen estar acoblades. No obstant, ens es útil si la comparem amb les dels espectres dels complexos quelats $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$, ja que s'observa una correlació de bandes que confirma que el lligand està quelatat en els complexos $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{X}$.

Taula (7-3)

<u>$\text{Co}(\text{MPA})_2\text{X}$</u>	<u>$\text{Ni}(\text{MPA})_2$</u>	<u>$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$</u>
1350(m)		1320(m)
1300(m)	1300(f)	1300(m)
1260(f)	1260(mf)	1250(f)
1220(f)	1230(f)	1230(m)
1200(m)	1170(mf)	1180(m)
1180(m)		
1120(d)	1120(m)	1100(m)
1070(f)	1085(f)	1080(mf)
1020(d)	1020(m)	1010(m)
990(f)	1000(m)	990(f)
910(f)	910(f)	910(m)
850(m)	860(m)	850(m)
830(m)	840(m)	825(m)
		830(m)

D'aquest conjunt d'absorcions, podem assignar tentativament la corresponent a la vibració d'aleteig del grup metilè unit a l'àtom de sofre (1260 cm^{-1}) (secció 4.2.5).

800-250 cm^{-1} .- En aquesta zona, s'observa primerament una banda, d'intensitat feble, a 660 cm^{-1} , la posició de la qual

és característica de la vibració ν (C-S) (secció 2.2.1).

Tenim ara dues absorpcions en posicions gairebé idèntiques a les més intenses observades en els complexos $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ i $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.

Taula (7-4)

<u>Espectres IR (cm^{-1})</u>		
<u>$\text{Co}(\text{MPA})_2\text{X}$</u>	<u>$\text{Ni}(\text{MPA})_2$</u>	<u>$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$</u>
490	510	485
480	480	
360	350	360
285		
275		
260		

Les primeres dues bandes més intenses ($490, 480 \text{ cm}^{-1}$), poden ésser degudes tant a l'anell quelat, com a vibracions

ν (M-N), ja que aquesta vibració apareix clarament en tots els espectres de complexos amb anells quelats (seccions 4.2.5 i 4.3.1). També és possible que les dues absorpcions (anell quelat, ν (M-N)) apareguin conjuntament en aquesta banda, car s'aprecien clarament esqueses tant a freqüències superiors com inferiors.

L'absorció intensa de 360 cm^{-1} per la seva posició pot atribuir-se a les vibracions ν (Co-S). Aquesta assignació està d'acord amb altres treballs de complexos contenint enllaços Co-S (taula 7-5).

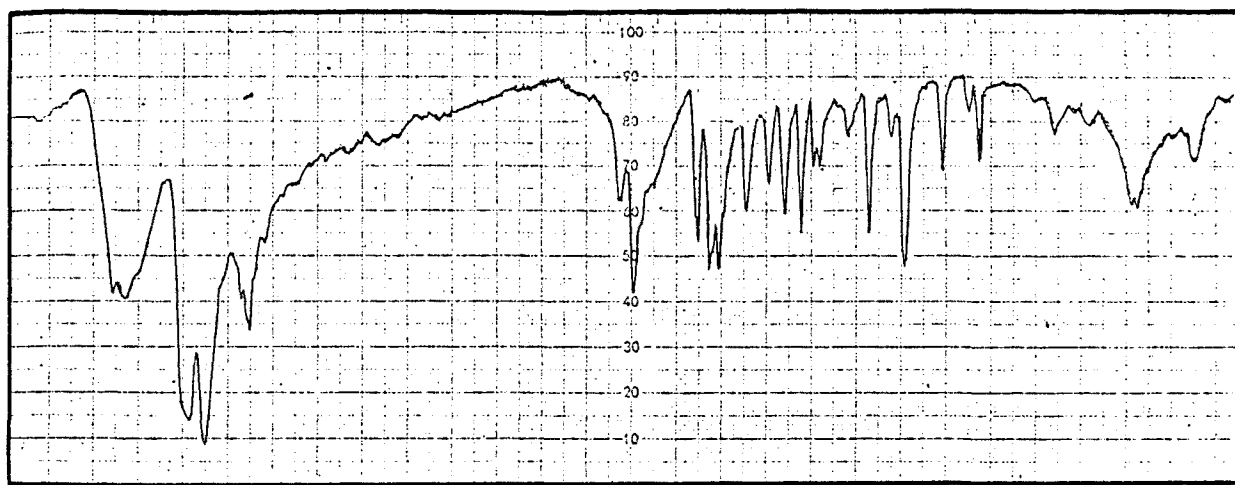
Taula (7-5)

ν (M-S) en complexos d'estequiometria CoL_3

$(\text{Co}(\text{III})\text{S}_6)$ (28)

<u>Lligands</u>	<u>ν (M-S) (cm^{-1})</u>
Dialquilditiofosfats	340
Dimetilditiocarbamat	362
Dietilditiocarbamat	362

Fenilditiocarbazat	375
Etiltiofantat	360
1-metil-3(mercapto- metil)piperidina	360
3-(mercaptometil) piperidina	360

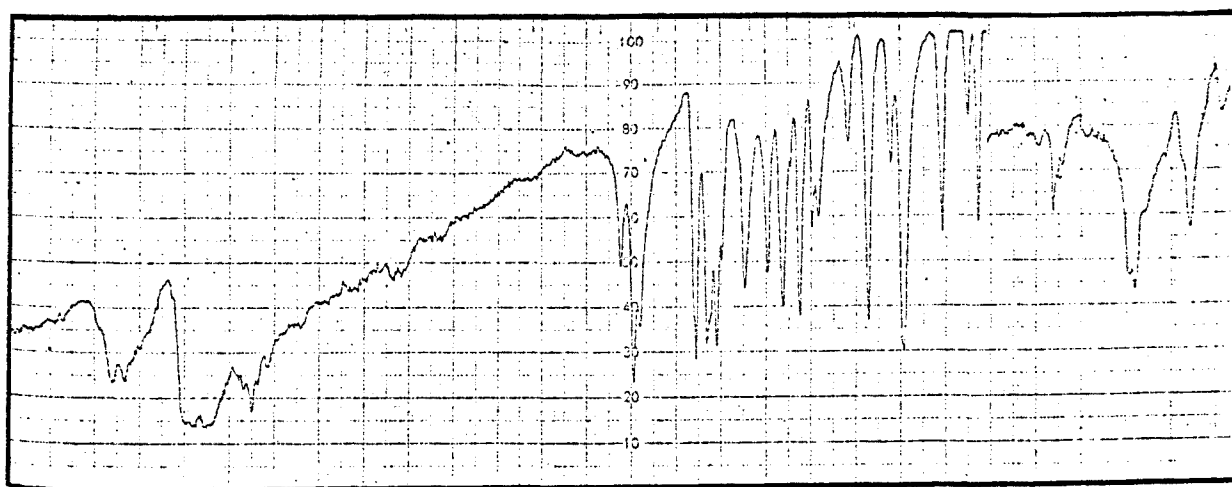


4000

2000

1000

(cm^{-1})

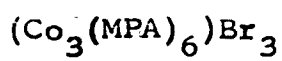


4000

2000

1000

(cm^{-1})



7.2.2 ESPECTRE ELECTRONIC

L'espectre va ésser enregistrat, en solució aquosa, amb un espectrofotòmetre Beckman Acta III a l'interval 800-200nm.

L'espectre obtingut es pot veure a la taula (7-6). Cal destacar que els espectres de les solucions dels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$ (X=Cl, Br) són indeferenciables.

Taula (7-6)

Espectre electrònic dels complexos



<u>λ (nm)</u>	<u>ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}$)</u>
525(es)	~ 2000
420(es)	~ 6400
361	18500
250	28500
200	23000

A l'espectre s'observa perfectament, a 525 i 420 nm, la presència d'almenys dues absorcions, que s'observen en forma d'esques no resoltes del tot.

La banda de 525 nm va devallant molt lentament cap a freqüències més baixes i és possible que ens impideixi veure alguna banda d'intensitat feble, tal com passa en la majoria d'espectres estudiats en aquest treball.

No s'ha utilitzat el mètode de descomposició de l'espectre en gaussianes per a intentar localitzar alguna banda a $\lambda > 525$ nm, perquè els errors comesos serien molt grans a l'haver hi dues bandes no resoltes a 420 i 525 nm. A més a més, la diferència d'intensitat seria molt gran entre la banda de 361 nm i les possibles absorcions a $\lambda > 525$ nm. L'error experimental podria portar-nos a resultats equivocats o de poca credibilitat.

A partir dels resultats obtinguts en l'estudi de complexos de Co(III) amb β -mercaptoetilamines (secció 1.2), podem suposar que la geometria al voltant dels àtoms de cobalt serà

del tipus octaèdrica. No tindrem en compte, de moment, les possibles distorsions d'aquesta geometria.

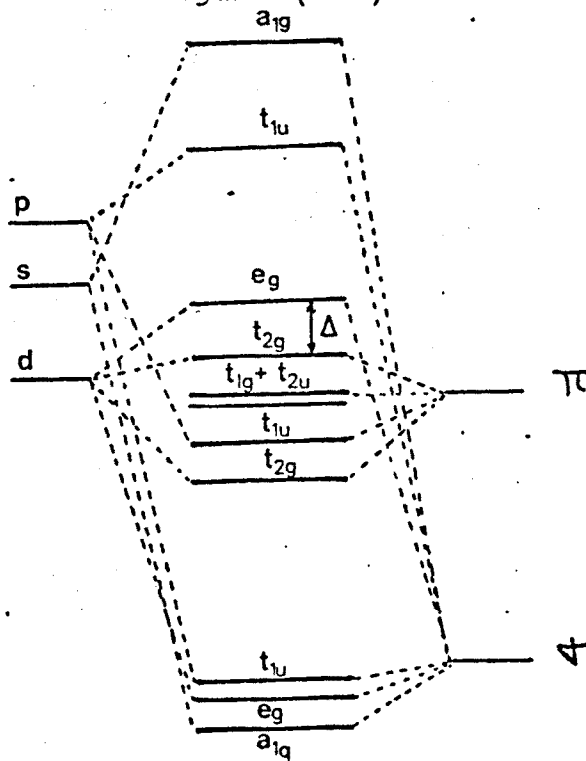
En el grup O_h , els orbitals atòmics del metall es classifiquen segons les espècies de simetria tal com s'indica a la taula (7-7). Si considerem que els lligands són àtoms de sofre, dels tres orbitals al nostre abast, un és del tipus σ i dos del π .

Taula (7-7)

<u>Espècie de simetria</u>	<u>Orbitals del cobalt</u>	<u>Tipus d'orbitals dels lligands</u>
A_{1g}	4s	σ
E_g	$3d_z^2, 3d_{x^2-y^2}$	σ
T_{1u}	$4p_x, 4p_y, 4p_z$	σ, π
T_{2g}	$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$	π
T_{1g}		π
T_{2u}		π

Això donarà lloc a un conjunt d'orbitals moleculars que qualitativament es pot veure a la figura(7-2).

Figura (7-2)



La majoria de complexos de Co(III) octaèdrics són de spin baix, adoptant el metall una configuració t_{2g}^6 (145).

A l'estar constituïts els orbitals t_{2g} i e_g , principalment pels orbitals d del metall, podem considerar les transicions entre aquests nivells com transicions d-d.

Aquests espectres han estat força estudiats, i podem calcular les energies dels diferents estats, a partir dels determinants de Tanabe-Sugano, obtenint expressions que, incloent la pertorbació de segon ordre, contenen només múltiples de Δ en el denominador (174).

$$E = a\Delta + bB + cC - \frac{kB^2}{\Delta}$$

Si suposem que $C=4B$ obtenim les següents expressions pels sistemes d^6 octaèdrics:

$$E(^1T_{2g}) = -1,4\Delta + 49B - 118 \frac{B^2}{\Delta}$$

$$E(^1T_{1g}) = -1,4\Delta + 33B - 34 \frac{B^2}{\Delta}$$

$$E(^3T_{2g}) = -1,4\Delta + 33B - 106 \frac{B^2}{\Delta}$$

$$E(^3T_{1g}) = -1,4\Delta + 25B - 70 \frac{B^2}{\Delta}$$

$$E(^1A_{1g}) = -2,4\Delta + 37B - 120 \frac{B^2}{\Delta}$$

Les quatre transicions possibles, des de l'estat fonamental ($^1A_{1g}$), a $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, $^3T_{1g}$ i $^3T_{2g}$ vindran donades per les equacions:

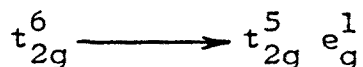
$$^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{1g} : \nu_1 = \Delta - 4B + \frac{86B^2}{\Delta} \quad (1)$$

$$^1A_{1g} \longrightarrow ^1T_{2g} : \nu_2 = \Delta + 12B + \frac{2B^2}{\Delta} \quad (2)$$

$$^1A_{1g} \longrightarrow ^3T_{2g} : \nu_3 = \Delta - 4B + \frac{14B^2}{\Delta}$$

$$^1A_{1g} \longrightarrow ^3T_{1g} : \nu_4 = \Delta - 12B + \frac{50B^2}{\Delta}$$

Totes aquestes transicions corresponen a salts d'un sol electró.



Els dos últims salts ν_3 i ν_4 , estan prohibits per la regla de selecció del spin. S'ha d'esperar, doncs, dues transicions, que es el que normalment s'observa en els complexos de Co(III) diamagnètics (145).

Combinant les equacions (1) i (2), podem escriure:

$$43 \nu_2 - \nu_1 = 42 \Delta + 520 B$$

d'on deduïm:

$$B = \frac{1}{520} (43 \nu_2 - \nu_1 - 42 \Delta) \quad (3)$$

Substituint aquesta igualtat en l'expressió (2), trobem una equació de segon grau:

$$\Delta^2 - \frac{1163 \nu_2 + 759 \nu_1}{1481} \Delta + \frac{(43 \nu_2 - \nu_1)^2}{5924} = 0$$

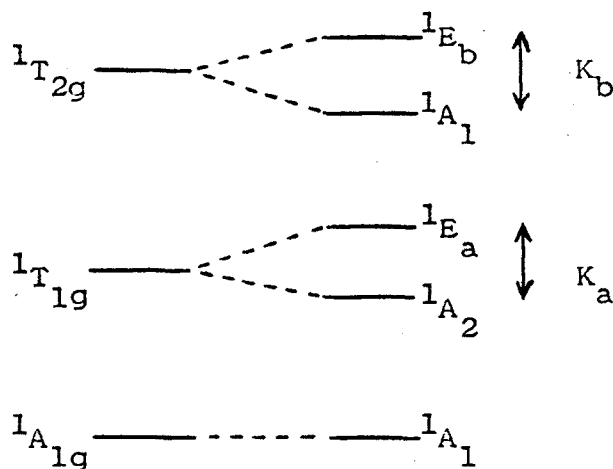
La solució amb signe negatiu no té significat físic; per tant:

$$\Delta = \frac{1163 \nu_2 + 759 \nu_1}{2962} + \sqrt{\left(\frac{1163 \nu_2 + 759 \nu_1}{2962} \right)^2 - \frac{(43 \nu_2 - \nu_1)^2}{5924}} \quad (4)$$

Si aconseguim determinar les posicions de ν_1 i ν_2 , aplicant les igualtats (3) i (4), podem determinar els paràmetres Δ , B.

Anem a considerar una de les distorsions més freqüents en els complexos octaèdrics, la distorsió trigonal deguda a la pèrdua de l'eix de simetria d'ordre quatre. Això fa que, sota l'acció d'un camp de lligands de simetria D_3 , els termes energètics ${}^1T_{1g}$ i ${}^1T_{2g}$ es desdoblin en ${}^1A_2 + {}^1E_a$ i ${}^1A_1 + {}^1E_b$ respectivament, tal com s'indica a la figura (7-3).

Figura (7-3)

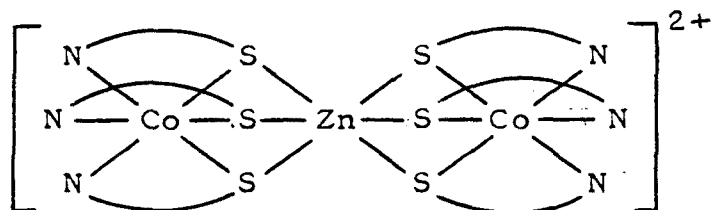


K_a i K_b són els paràmetres de distorsió trigonal, que no pas per força han d'ésser iguals.

Aquest desdoblament fa que ara siguin possibles quatre transicions, de les quals només tres són factibles perquè la transició $1A_1 \longrightarrow 1A_1$ és prohibida per la paritat.

Si es comparen els espectres dels complexos $Co(MPA)_2X$ i $(Co_3(MEA)_6)^{3+}$, s'observa una gran semblança entre ambdós espectres. Això, conjuntament amb el fet que tinguin la mateixa estequiometria, i els resultats de les seccions (7.2.1 i 7.2.3), ens fan pensar que l'estructura del complex sigui la mateixa que la del complex $(Co_3(MEA)_6)^{3+}$.

Brubaker i Douglas (16) van estudiar els espectres electrònic, dicroïsmes circular i dispersió rotatòria òptica (DC i DRO) del complex $(Co_3(MEA)_6)^{3+}$ i del mixt:



Cal destacar que tots els complexos amb una estructura d'aquest tipus, han d'ésser òpticament actius, ja que pertanyen al grup de simetria D_3 i no tenen cap eix impropri S_n .

Aquests autors, comparant els espectres dels complexos $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)^{3+}$ i $(\text{Zn}(\text{Co}(\text{MEA})_3)_2)^{2+}$, assignen per diferència les transicions d-d del cromòfor (CoS_6) . Consideren que l'espectre del complex amb zinc és degut exclusivament al cromòfor (CoS_3N_3) perquè el zinc no pot donar lloc a transicions d-d al ser un ion d^{10} . Per tant, fent la diferència entre l'espectre d'aquest complex i el del $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)^{3+}$, s'obté l'espectre corresponent al cromòfor (CoS_6) . Els resultats obtinguts per aquests autors es poden veure a la taula(7-8).

(Taula 7-8)

Compost	Espectre electrònic		Dicroïsmes circulars	
	ν ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^3$)	ϵ	ν ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^3$)	$\Delta\epsilon$
CoL_3 (sòlid)	17,24			
	21,98			
	28,17			
(+)- $(\text{Co}_3\text{L}_6)\text{Br}_3$	18,31	2140	16,50	-6,0
			18,35	23,7
	22,84	5620	19,99	-11,6
			22,68	3,0
			(25,0)	-3,0
	28,82	18190	28,39	-13,5
			31,00	8,0
(-) $(\text{Zn}(\text{CoL}_3)_2)$ $(\text{Zn}_3\text{L}_4)(\text{ClO}_4)_4$	36,36	25560	35,14	52,4
	17,69	978	17,60	-23,8
	23,65	1520	22,70	5,8
			28,10	12,6
	30,96	13100	31,00	-16,4
	38,08	47150	34,30	-59,2
(CoS_6)	20,00	1920	18,10	43,0
			20,50	-12,3
	22,85	2480	(24,0)	-4,8
	28,40	7200	28,10	-24,4
			(31,0)	25,6
		34,7	98,4	

L=MEA

Brubaker i Douglas, interpreten aquests resultats utilitzant el model descrit abans corresponent a complexos octaèdrics amb distorsió trigonal.

Tal com es pot veure a els espectres electrònics dels complexos $(\text{Co}(\text{MEA})_3)_3$, $(\text{Zn}(\text{Co}(\text{MEA})_3)_2)^{2+}$ i del cromòfor (CoS_6) , aquests estan molt poc resolts a l'interval $15000-25000 \text{ cm}^{-1}$. Degut a la presència d'una banda molt intensa a 28820 cm^{-1} tan sols s'aprecien dues esquenes. En canvi els espectres de DC estan molt més resolts, i això els permet de dur a terme les següents assignacions (taula 7-9).

Taula (7-9)

$\nu (\text{cm}^{-1})$		
(CoS_3N_3)	(CoS_6)	
17600	18100	${}^1A_1 \longrightarrow {}^1E_a$
(no es resol)	20500	${}^1A_1 \longrightarrow {}^1A_2$
22700	24000(es)	${}^1A_1 \longrightarrow {}^1E_b$
28100	28100	} Transferència de càrrega
31000	31000(es)	
34300	34700	

Comparant els espectres dels complexos $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{X}$ i $\text{Co}_3(\text{MEA})_6\text{Br}_3$ es pot veure que la situació en el nostre complex ha d'ésser gairebé idèntica a la del complex amb MEA.

Podem doncs, fer unes assignacions aproximades de l'espectre electrònic del complex $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{X}$, basant-nos amb els resultats experimentals obtinguts per Brubaker i Douglas.

El complex $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{X}$, que pot ésser formulat com $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$, segurament tindrà una distorsió trigonal del mateix tipus que l'observada en el complex homòleg amb MEA. Per tant, l'espectre del nostre complex serà el resultat de l'addició de les transicions corresponents al cromòfor (CoS_6) i al (CoS_3N_3) (aquest últim multiplicat per dos).

Pels dos cromòfors, és molt probable que hi hagi una distorsió trigonal i per tant hem d'esperar tres transicions

(figura 7-3).

La banda ampla de ~ 525 nm possiblement és el resultat de la superposició de les transicions ${}^1A_1 \longrightarrow {}^1A_2$ i ${}^1A_1 \longrightarrow {}^1E_a$ dels dos cromòfors, que no poden ésser resoltes en l'espectre electrònic, tal com passa en el $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)^{3+}$ ($525 \text{ nm} = 19000 \text{ cm}^{-1}$).

L'esquena de $\sim 420 \text{ nm}$ (23800 cm^{-1}) serà deguda a la superposició de les transicions ${}^1A_1 \longrightarrow {}^1E_b$ dels dos cromòfors.

Evidentment, les posicions d'aquestes absorcions són aproximades, ja que al ser esquenes, no coneixem exactament la posició i d'altra banda són el resultat de la superposició de varies bandes. No obstant, si relacionem les posicions de 525 nm i 420 nm amb γ_1 i γ_2 , podem fer una estimació dels valors de Δ i B en aquests complexos a partir de les equacions (3) i (4).

$$\gamma_1 = 19000 \text{ cm}^{-1} (525 \text{ nm})$$

$$\gamma_2 = 23800 \text{ cm}^{-1} (420 \text{ nm})$$

$$\Delta = 19800 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 330 \text{ cm}^{-1}$$

Aquests valors estan força d'acord amb els valors trobats en d'altres complexos amb lligands que contenen sofre (145). (taula 7-10).

Taula (7-10) ($\gamma \text{ cm}^{-1}$)

	γ_1	γ_2	Δ	B
$\text{Co}(\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_3$	13550	(19000)	14200	400
$\text{Co}(\text{S}_2\text{CC}(\text{CN})_2)_3^{3-}$	15000	-	-	-
$\text{Co}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_3$	15700	20700	16400	360
$\text{Co}(\text{S}_2\text{COC}_2\text{H}_5)_3$	16200	20800	16900	320
$\text{Co}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_3^{3-}$	16200	20900	18100	(230)
$\text{Co}(\text{O}_2\text{CO})_3^{3-}$	15700	22800	17300	540

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	16600	24900	18200	670
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	21000	29500	22900	620
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	32400	39000	33500	460
$\text{Co}(\text{MEA})_3$	17200	21980	18000	330
$\text{Co}(\text{en})_3$	-	-	23200	590
$\text{Co}(\text{cys})_3$	17200	22600	18000	380
$(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$	19000	23000	19800	330

Es interessant destacar que els valors orientatius de Δ i B trobats en el complex $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$, estan en bon acord amb els valors trobats en els complexos $\text{Co}(\text{MEA})_3$ i $\text{Co}(\text{cys})_3$ si tenim en compte que els valors calculats pel nostre complex són solament aproximats. Per aquests dos complexos se suposa una estructura monomèrica amb el lligand quelatat via N, S.

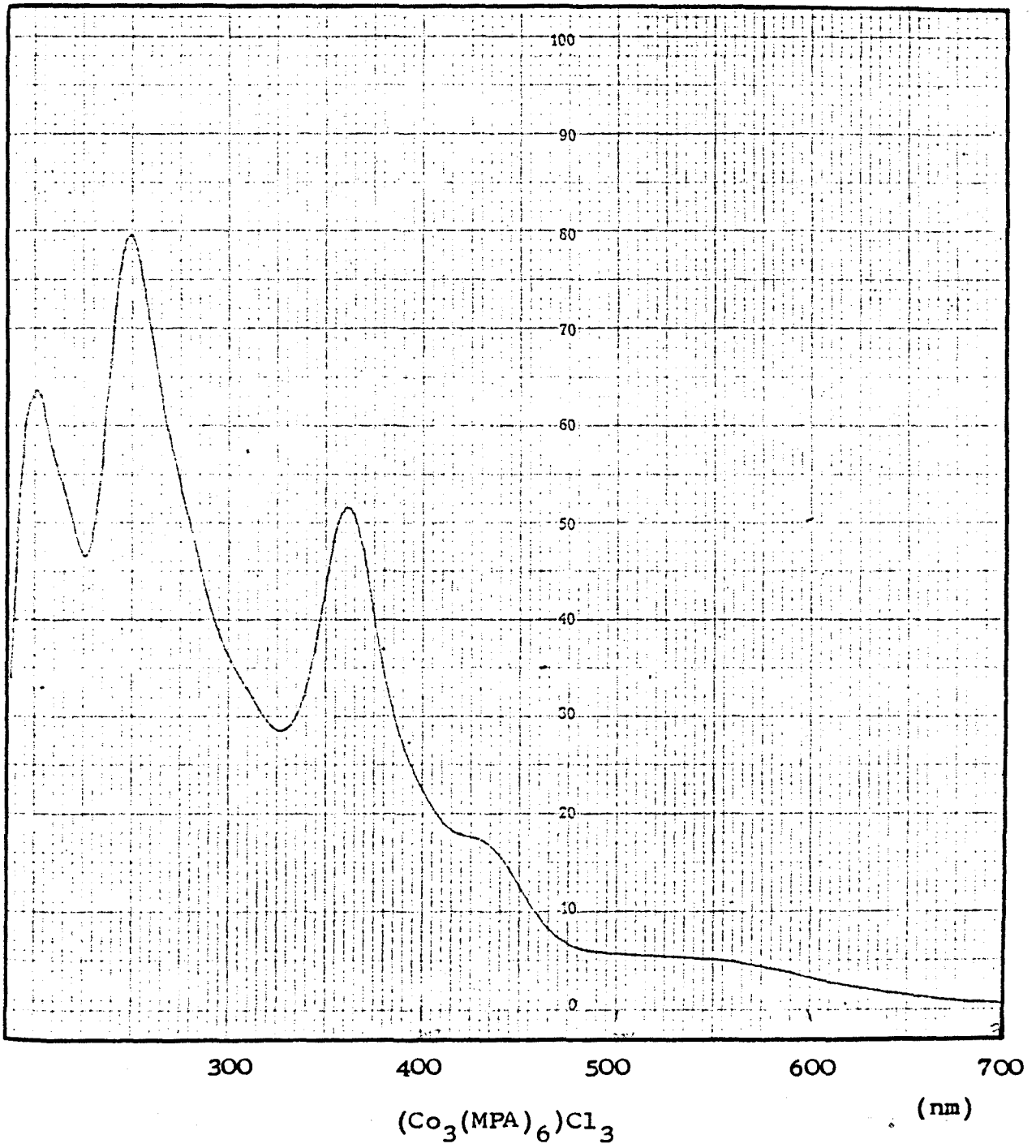
Jorgensen (145), va trobar una gran semblança entre els valors de Δ i B en els complexos quelats via N, S amb $\text{Co}(\text{III})$ i els valors mitjans dels complexos amb ditiòfosfat i etilèntiamina, el primer amb el cromòfor (CoS_6) i el segon (CoN_6) .

$$\Delta = \frac{14200 + 23200}{2} = 18700 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{400 + 590}{2} = 495 \text{ cm}^{-1}$$

A partir de la taula(7-10) podem situar el lligand MPA aproximadament a la serie espectroquímica de complexos de $\text{Co}(\text{III})$ octaèdrics.

ditiòfosfat < ditiocarbamat < etilxantat < carbonat
 ditiòoxalat \approx aigua \approx MEA \approx cys \approx MPA < NH_3 < en < CN



7.2.3 ESTUDI DEL COMPLEX $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ MITJANÇANT REÏNES
DE BESCANVI CATIÒNIC

Mètode experimental.- Es va preparar una columna de bescanvi catiònica omplint-la amb reïna Dowex S-100 . Primer es va fer passar solució de HClO_4 2N per a aconseguir que els únics tipus de cations presents a la reïna fossin els protons. Seguidament es va fer passar aigua destil.lada fins que el pH de l'aigua de sortida fos el mateix que el d'entrada.

Es va preparar una solució de 0,0182 g. del complex $\text{Co}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ ($6,22 \cdot 10^{-5}$ mols) en 20 ml d'aigua.

Aquesta solució es va fer passar per la reïna a una velocitat de 1 ml/min., i s'eluí amb 20 ml d'aigua destil.lada a la velocitat de 0,5 ml/min tot comprovant cap al final, que el pH de l'aigua abans d'entrar a la reïna fos el mateix que a la seva sortida.

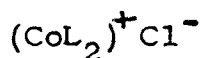
La solució formada per tot el líquid eluït, es valorà amb NaOH 0,025 M ($f=0,901$) fent servir fenolftaleïna com a indicador

$$V_{\text{NaOH}} = 2,66 \text{ ml}$$

$$2,66 \cdot 10^{-3} \text{ l. } 0,025 \text{ M. } 0,901 = 5,99 \cdot 10^{-5} \text{ mols}$$

En aquesta solució es va detectar únicament la presència de l'anió clorur.

Conclusions.- Aquests resultats experimentals confirmen els resultats obtinguts en les mesures conductimètriques (secció 7.1), i estan d'acord amb l'existència en solució d'un electro_lit 1:1, probablement del tipus:



El nombre de mols de protons que s'han alliberat després de passar per la reïna de bescanvi catiònic , és aproximadament el mateix que el nombre de mols inicials de complex.

$$\text{Mols Co(MPA)}_2\text{Cl} = 6,22 \cdot 10^{-5}$$

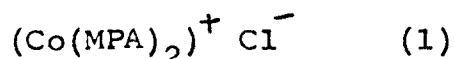
$$\text{Mols H valorats} = 5,99 \cdot 10^{-5}$$

Això vol dir que per cada mol de complex que passa a través de la reïna, aquesta bescanvia un mol de protons per un mol d'espècie catiònica.

A la solució eluïda trobem únicament protons i clorurs. Aquesta interpretació està d'acord amb l'existència en solució d'una espècie del tipus $(\text{CoL}_2)^+\text{Cl}^-$. L'absència de cobalt a la solució eluïda ens fa bandejar la possibilitat que els anions puguin ser clorocobaltats.

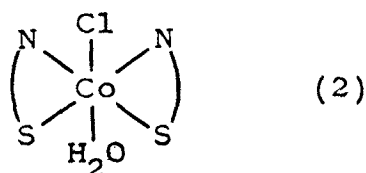
7.2.4 PROPOSTES ESTRUCTURALS PELS COMPLEXOS $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$

A partir de mesures conductimètriques i dels resultats obtinguts fent passar una solució del complex $\text{Co(MPA)}_2\text{Cl}$ per una reïna de bescanvi catiònic, deduím que en solució, el complex està dissociat de la forma:

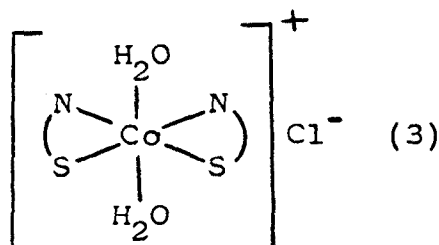


Això està d'acord amb la solubilitat d'aquest complex, que és gran en solvents polars i molt petita en solvents apolars.

L'estudi de l'espectre IR dels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$ va permetre de deduir que el lligand està coordinat a l'àtom metàl·lic mitjançant els àtoms de nitrogen i de sofre, es ha dir està quelatat. Això implica que el lligand actua amb una càrrega -1, éssent per tant el nombre d'oxidació del cobalt (III). Els complexos de Co(III) solen ser octoèdrics i per tant, l'estructura més senzilla possible corresponent a l'estequiometria $\text{Co(MPA)}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ seria:



Aquesta estructura és contradictòria amb les dades que ens indiquen la presència d'un electròlit (1:1) en solució.



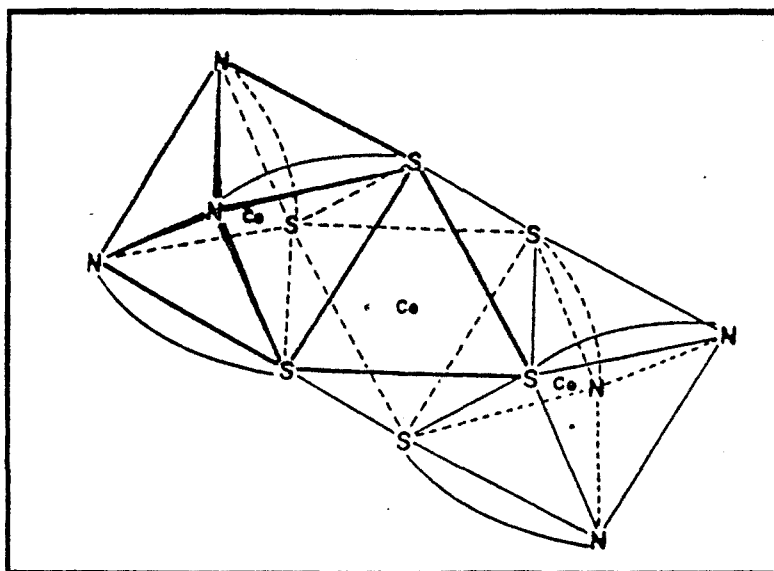
L'estructura (3) està d'acord amb l'existència d'un electròlit (1:1) en solució, però les anàlisis elementals indiquen l'existència d'una sola molècula d'aigua.

L'anàlisi dels espectres electrònics dels complexos

$\text{Co(MPA)}_2\text{X}$, confirma en primer lloc, que en solució aquosa el complex és dissocia en un catió complex i el corresponent anió. Aquesta és l'única explicació coherent amb el fet que els espectres electrònics de les solucions dels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) siguin indiferenciables. Si l'anió intervingues d'alguna manera en la complexació del metall, s'haurien d'apreciar el desplaçament d'algunes absorpcions degut a la diferent col.locació de Cl^- i Br^- a la sèrie espectroquímica. Aquest resultat, conjuntament amb les mesures conductimètriques i l'anàlisi per reïnes de bescanvi catiònic, ens fa bandejar l'estructura (2).

L'espectre electrònic del complex $\text{Co(MPA)}_2\text{Cl}$ és gairebé idèntic a l'obtingut en el complex $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)\text{Br}_3$. Aquesta coincidència ens fa bandejar l'estructura (3) perquè el complex $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)\text{Br}_3$ no té molècules d'aigua d'hidratació.

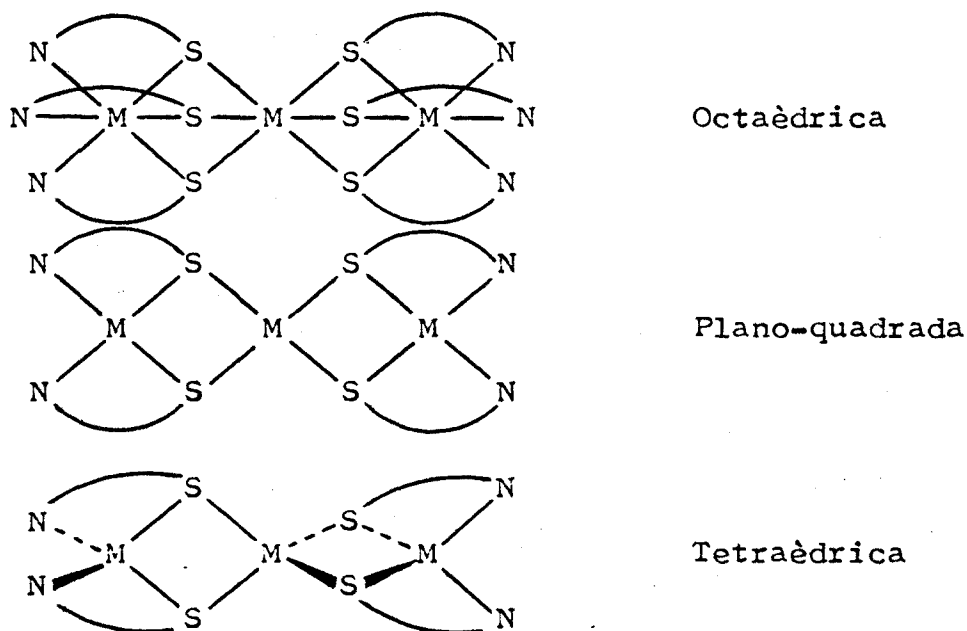
Si l'estructura del complex $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$ fos del tipus (3) s'haurien d'observar diferències més importants entre els espectres dels complexos $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)\text{Br}_3$ i $(\text{Co(MPA)}_2)\text{X}$ degut a la substitució dels àtoms N i S que envolten el cobalt, per oxígens.



(4)

Concluint, els resultats experimentals apunten cap a una estructura del tipus (4), la mateixa que s'ha proposat pel complex d'identica estequiometria però amb el lligand MEA.

Aquest comportament és coherent amb l'observat en aquest mateix lligand en els complexos amb geometries plano-quadrada i tetraèdrica al voltant de l'àtom metàl·lic.



En tots els casos s'han format trimers en els quals l'àtom metàl·lic central està envoltat per sofres que fan de pont amb els àtoms terminals, completant els àtoms de nitrogen la coordinació.

7.3 ESTUDI DEL COMPLEX $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$

7.3.1 ESPECTRE IR

L'espectre va ésser enregistrat mitjançant la tècnica de pastilla de bromur potàssic en un espectrofotòmetre Beckman IR 20 A.

$4000-1800 \text{ cm}^{-1}$. - L'espectre IR d'aquest complex està molt poc resolt en aquest interval, observant-se tan sols dues bandes molt amples, centrades aproximadament a 3440 i 3000 cm^{-1} .

Si comparem aquest espectre amb els obtinguts en tots els altres complexos sintetitzats amb MPA, s'observa una gran diferència. En la resta de complexos obtinguts amb MPA, destaca en aquesta zona, la presència de dos (en alguns casos 3) bandes, normalment punxegudes, situades entre 3100 i 3300 cm^{-1} i degudes a les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ del grup amina coordinat al metall, més una absorció que correspon a $\nu(\text{CH}_2)$.

D'altra banda, l'espectre del complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ és gairebé idèntic, en aquest interval, als espectres dels tres halohidrat de MPA (secció 2.2.1.a.3). En aquests complexos, la presència del grup NH_3^+ dona lloc a dues absorcions: una banda molt intensa i ampla al voltant de 3000 cm^{-1} , i un altra, més feble, a 2500 cm^{-1} aproximadament.

La intensitat d'aquesta segona banda minva en l'ordre:



Per tant, l'absorció ampla a 3000 cm^{-1} en el complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, és característica de la presència del grup NH_3^+ . L'altra absorció que s'hauria d'esperar al voltant de 2500 cm^{-1} , no s'aprecia clarament per falta de resolució. S'ha de tenir en compte que, si l'intensitat d'aquesta banda minva segons (i), s'ha d'esperar que sigui molt feble quan es acompanyada per l'anió perclorat, car aquest sol donar lloc a enllaços d'hidrogen molt dèbils.

La presència del grup NH_3^+ en aquest complex indica que és l'únic de tots els complexos sintetitzats amb el lligand MPA

que no ha quelatat mitjançant els àtoms de nitrogen i sofre. Per tant, el lligand està unit al metall únicament per l'àtom de sofre, tal com passa en la majoria de complexos amb el lligand MPDMA.

La banda de 3440 cm^{-1} s'assigna a les vibracions $\nu(\text{O-H})$ de les molècules d'aigua. Aquest resultat està d'acord amb les anàlisis elementals.

L'absorció al voltant de 2000 cm^{-1} és característica dels halohidrats de les amines primàries (secció 2.2.1.a.3), i és deguda possiblement a una banda de combinació entre la vibració $\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$ i una oscil·lació torsional.

$1800\text{-}250\text{ cm}^{-1}$. - A 1600 i 1490 cm^{-1} apareixen dues bandes molt semblants, tant en forma com en posició, a les observades en els espectres dels halohidrats de MPA.

La primera és deguda a la superposició d'una vibració $\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$ i $\delta(\text{OH}_2)$ de les molècules d'aigua. La segona, a la superposició de les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$ i l'altra vibració $\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$ (secció 2.2.1.a.3).

La resta d'absorpcions són difícils d'assignar pels motius ja comentats en les seccions anteriors, llevat de l'absorció ampla de 1090 cm^{-1} , i l'estreta de 620 cm^{-1} que s'assignen a les vibracions ν_3 i ν_4 de l'anió perclorat.

No obstant, es pot observar (taula 7-11) que hi ha una correlació molt bona entre els espectres del complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ i els halohidrats del lligand, a l'interval ($1600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$).

Taula (7-11)

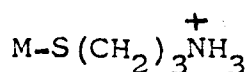
Espectres IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1})

<u>$\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$</u>	<u>(MPAH) X⁻</u>		
	<u>Cl</u>	<u>Br</u>	<u>I</u>
1600(f)	1600(f)	1600(f)	1565(f)
1490(f)	1500(f)	1500(f)	1500(f)
1420(f)	(l)	1420(d)	(l)
1380(d)	1380(d)	1390(d)	1380(d)
1320(d)	1320(d)	1320(d)	1320(d)

1290(d)	1290(d)	1300(d)	1290(d)
1220(d)	1220(m)	1220(m)	1220(m)
	1120(m)	1120(m)	1120(m)
1090(f)	1080(d)	1080(d)	1080(d)
(ClO ₄)	1040(d)	1040(d)	1040(d)
	1000(m)	1000(m)	990(m)
			980(m)
	970(m)	970(m)	970(m)
930(m)	960(m)	960(m)	930(m)
	940(m)	950(m)	920(m)
800(d)	820(d)	820(d)	810(d)
760(d)	770(d)	780(d)	780(d)
730(d)	740(d)	740(d)	740(d)

(1) no es resolen

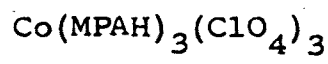
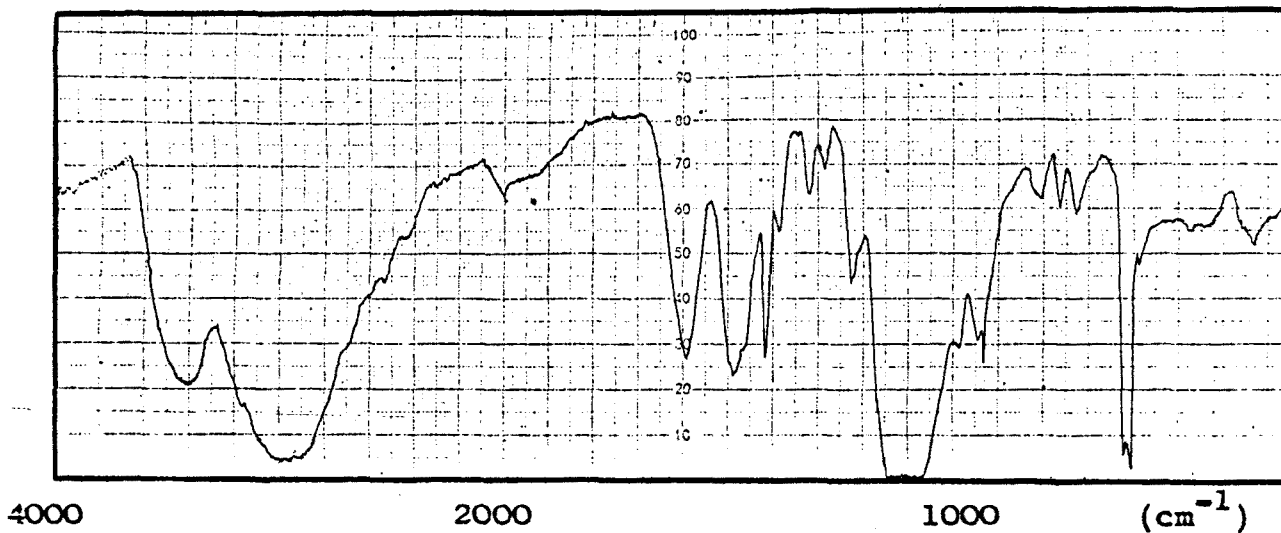
Aquesta correlació confirma que el lligand MPA en el complex $\text{Co(MPAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ està en la forma:



Entre 600 i 250 cm^{-1} no es resol clarament cap absorció i per tant no es poden fer assignacions de les vibracions $\nu(\text{M-S})$

Conclusions. - L'espectre IR del complex $\text{Co(MPAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ ens indica que en aquest complex el lligand no està quelatat, sinó que està enllaçat únicament per l'àtom de sofre.

Aquest és l'únic exemple que s'ha trobat amb el lligand MPA, car en la resta de complexos obtinguts, el lligand sempre quelata mitjançant els àtoms de nitrogen i sofre.



7.3.2 ESPECTRE ELECTRONIC

L'espectre va ésser enregistrat en solució aquosa (lleugerament acidificada amb HCl).

L'espectre electrònic del complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, és exactament idèntic a l'obtingut en els complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$.

Això està d'acord amb el fet que en aquests tres complexos, l'àtom de nitrogen no coordina l'àtom de cobalt (secció (8.3)), i per tant els enllaços metall-lligand tenen lloc només mitjançant els àtoms de sofre, tenint probablement tots aquests compostos una mateixa estructura.

L'espectre electrònic dels complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ s'estudiarà a la secció (8.3); tots els resultats obtinguts poden fer-se extensius a l'espectre del complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$.

7.3.3 PROPOSTES ESTRUCTURALS PEL

COMPLEX $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$

L'espectre IR d'aquest complex ens demostra que el grup amina està en la forma $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, essent per tant aquest l'únic de tots els compostos sintetitzats amb el lligand MPA en el qual no hi ha hagut quelació.

L'espectre electrònic és idèntic a l'obtingut en els complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, en els quals els enllaços amb el lligand tenen lloc també únicament mitjançant els àtoms de sofre.

Això fa que les propostes estructurals de la secció (8-5) pels complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ puguin fer-se extensives al $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, ja que tots tres complexos constitueixen una família amb les mateixes propietats

físiques (secció 8.4) i idèntics espectres electrònics.

L'única diferència important entre $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ i $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, és deguda al fet que el primer, en medi bàsic, dóna $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i el segon, $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$.

