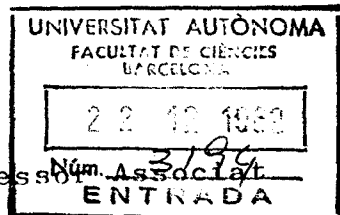




"ESTUDI DE COMPLEXOS FORMATS PELS LLIGANDS
3-AMINO-1-PROPANTIOL I 3-(DIMETILAMINO)-1-
PROPANTIOL AMB METALLS DE TRANSICIO I AMB
METALLS DEL GRUP IIB"

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

JOAN SUADES ORTUÑO



HERTBERT BARRERA I COSTA, Professor
de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFICO:

Que la present memòria, de títol
" ESTUDI DE COMPLEXOS FORMATS PELS LLI-
GANDS 3-AMINO-1-PROPANTIOL I 3-(DIMETIL-
AMINO)-1-PROPANTIOL AMB METALLS DE TRAN-
SICIO I AMB METALLS DEL GRUP IIB" ha es-
tat realitzada sota la meua direcció per
D. Joan Suades i Ortuño, llicenciat en
Ciències, i constitueix la seva Tesi per
optar al grau de Doctor en Ciències, Secció de Químiques.

I perquè així consti signo el present
certificat a Bellaterra, a vint-i-dos de Desem-
bre de mil nou-cents vuitanta dos.

Herbert Barrera

El present treball ha estat dirigit pel Dr. Heribert Barrera i Costa, a qui vull agrair el seu interès i que hagi sapigut trobar sempre un moment per mi malgrat les seves obligacions públiques.

El meu reconeixement també a tots els companys amb els que he treballat durant aquests darrers anys. El diàleg amb ells ha estat una peça bàsica, tan científica com moralment, per a la realització d'aquest treball.

La "Comisión Asesora de Investigación Científica i Técnica" del trienni 1980-82 ha finançat parcialment aquest treball.

ALS MEUS PARES

"Realment el fet de que m'hagués dedicat a la química ve marcat per l'espectacle de la natura, que a mi m'ha impressionat sempre. En realitat, el fenomen químic és entrar una mica dins de la mecànica del misteri de la natura, que és complexíssim"

JOAN RION

I N D E X
=====

1. <u>INTRODUCCIO</u>	1
1.1 Objecte d'aquest treball	1
1.2 Introducció bibliogràfica	2
1.2.1. MPA	2
1.2.2. MEA i derivats	2
1.2.3. Altres mercaptoamines	8
1.2.3.1. γ -mercaptoamines	8
1.2.3.2. Complexos amb γ -mercaptoamines sintetitzats al Departament de Química Inorgànica de la U.A.B.	9
1.2.3.3. β -mercaptoamines	12
1.2.4. Tiols	13
1.2.4.1. Tiols alifàtics	13
1.2.4.2. " aromàtics	15
1.2.5. Mercaptoaminoàcids	16
1.2.6. Tiols amb altres grups funcionals	18
1.2.6.1. Tioeter	18
1.2.6.2. Tiol	20
1.2.6.3. Alcohol	21
1.2.6.4. Fosfina	21
1.2.6.5. Arsina	22
 2. <u>ELS LLIGANDS</u>	 23
2.1 Síntesi dels lligands	23
2.1.1. MPA	23
2.1.2. MPDMA	27
2.2 Estudi espectroscòpic dels lligands	30
2.2.1. Espectres infrarroig	30
2.2.1.a. MPA	30
2.2.1.b. MPDMA	48
2.2.2. Espectres electrònics	66
2.2.3. " RMN	71
2.2.3.a. MPA	71
2.2.3.b. MPDMA	75

3. <u>METODES D'ANALISI</u>	82
3.1. Anàlisi de metalls	82
3.1.1. Anàlisi de ferro	82
3.1.2. " " cobalt	83
3.1.3. " " níquel	84
3.1.4. " " zinc	84
3.1.5. " " cadmi	84
3.1.6. " " mercuri	85
3.2. Anàlisi d'anions	86
3.2.1. Anàlisi de clorur	86
3.2.2. " " sofre	86
3.2.3. " " bromur i iodur	87
3.3. Anàlisi del grup tiol	87
3.4. Anàlisi elemental de C, H i N	87
4. <u>COMPLEXOS DE NIQUEL AMB MPA</u>	88
4.1. Síntesi i anàlisi	88
4.1.1. Ni(MPA)_2	88
4.1.2. $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$	89
4.1.3. $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ (X=Br, I, (ClO_4))	90
4.1.4. $\text{Ni(MPA)}_2(\text{CS}_2)_2$	91
4.2. Estudi dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$	92
4.2.1. Estructura cristal·lina del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$	92
4.2.2. Estudi dels anells quelats	109
4.2.3. Enllaços metall-metall	119
4.2.4. Mesures conductimètriques	125
4.2.5. Espectres IR	128
4.2.6. Espectre electrònic	140
4.2.7. Descomposició tèrmica	154
4.3. Estudi del complex Ni(MPA)_2	158
4.3.1 Espectre IR	160
4.3.2. Espectre electrònic	167
4.3.3. Estudi de la formació de complexos mixtos amb Ni(MPA)_2	172
4.3.3.1. Mètode experimental	173
4.3.3.2. Estudi de la reacció del complex Ni(MPA)_2 amb metalls del grup IIB	175

4.3.3.2.1. Estudi mitjançant espectroscòpia electrònica	175
4.3.3.2.2. Estudi mitjançant diagrames de difracció de raigs X	179
4.3.3.2.3. Conclusions	184
4.3.4. Solubilitat del complex Ni(MPA)_2	188
4.3.5. Reacció: $3\text{NiL}_2 \longrightarrow (\text{Ni}_3\text{L}_4)^{2+} + 2\text{L}^-$	189
4.3.6. Reacció amb CS_2	192
4.3.6.1. Mètode experimental	192
4.3.6.2. Espectre IR	193
4.3.6.3. " de masses	199
4.2.6.4. " electrònic	202
4.3.7. Propostes estructurals per Ni(MPA)_2	205
 5. <u>COMPLEXOS DE NIQUEL AMB MPDMA</u>	211
5.1. Síntesi i anàlisi	211
5.1.1. Ni(MPDMA)_2	211
5.1.2. $\text{Ni(MPDMAH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	212
5.1.3. $\text{Ni(MPDMAH)}_2\text{I}_2$	213
5.1.4. $\text{Ni(MPTMA)}_2\text{I}_2$	213
5.2. Estructura cristal·lina $\text{Ni(MPDMAH)}_2(\text{ClO}_4)_2$	215
5.3. Espectres IR	231
5.3.1. Complexos $\text{Ni(MPDMAH)}_2\text{X}_2$	231
5.3.2. Complex $\text{Ni(MPTMA)}_2\text{I}_2$	234
5.3.3. " Ni(MPDMA)_2	235
5.4. Espectres electrònics	240
5.5. Propostes estructurals per Ni(MPDMA)_2	244
 6. <u>COMPLEX DE PAL·LADI AMB MPDMA</u>	249
6.1. Síntesi i anàlisi	249
6.2. Estructura cristal·lina	250
6.3. Estudi de l'anell quelat	260
6.4. Espectre IR	264
6.5. Espectre electrònic	267
6.6. Conclusions	274

7. <u>COMPLEXOS DE Co(III) AMB MPA</u>	276
7.1 Síntesi i anàlisi	276
7.1.1. $\text{Co(MPA)}_2\text{Cl}$	276
7.1.2. $\text{Co(MPA)}_2\text{Br}$	277
7.1.3. $\text{Co(MPAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$	277
7.2. Estudi dels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$	279
7.2.1. Espectres IR	279
7.2.2. Espectre electrònic	286
7.2.3. Estudi del complex $\text{Co(MPA)}_2\text{Cl}$ mitjançant reïnes de bescanvi catiònic	296
7.2.4. Propostes estructurals pels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$	298
7.3. Estudi del complex $\text{Co(MPAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$	301
7.3.1. Espectre IR	301
7.3.2. Espectre electrònic	305
7.3.3. Propostes estructurals per $\text{Co(MPAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$	305
7.4. Conclusions	307
8. <u>COMPLEXOS DE Co(III) AMB MPDMA</u>	309
8.1 Síntesi i anàlisi	309
8.1.1. Co(MPDMA)_3	309
8.1.2. $\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$	310
8.2. Espectres IR	311
8.3. " electrònics	317
8.4. Propietats físiques	325
8.5. Propostes estructurals	326
9. <u>COMPLEX DE Fe(III) AMB MPA</u>	330
9.1. Síntesi i anàlisi	330
9.2. Espectre IR	330
9.3. Espectre electrònic	334
9.4. propostes estructurals	336
10. <u>COMPLEXOS DE Fe(II) AMB MPDMA</u>	338
10.1 Síntesi i anàlisi	338
10.1.1 Fe(MPDMA)_2	338

10.1.2. $\text{Fe}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$ -	339
10.2 Espectre IR	339
10.3 Propietats físiques dels complexos de ferro amb MPDMA	342
10.4 Espectre electrònic	342
10.5 Estructures possibles	347
 11. <u>COMPLEXOS DE MPA AMB METALLS DEL GRUP IIB</u>	350
11.1 Síntesi i anàlisi	350
11.1.1. $(\text{Zn}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$	350
11.1.2. $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$	351
11.1.3. $(\text{Hg}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$	352
11.2 Espectres IR	354
11.3. Estructures possibles	362
 12. <u>COMPARACIO ENTRE EL COMPORTAMENT DE LES β</u> <u>I LES γ-MERCAPTOAMINES</u>	366
 13. <u>CONCLUSIONS</u>	373
 14. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	378

1.1 OBJECTE DE LA TESI

Aquest treball s'inclou dins una de les línies de recerca que s'estan duent a terme al Departament de Química Inorgànica de la U.A.B. L'objectiu general d'aquesta recerca és la síntesi i caracterització de complexos formats entre cations metàl·lics i lligands γ -mercaptoamines.

Els lligands estudiats anteriorment han estat γ -mercapto-piperidines, i en tots els complexos obtinguts, el comportament d'aquests lligands fou el d'un simple tiol. Aquest comportament contrasta amb el de les β -mercaptoamines, amb les quals s'obtenen complexos quelats.

L'objecte d'aquest treball es estudiar les γ -mercaptoamines més senzilles, les mercaptoamines alifàtiques 3-Amino-1-propantiol(MPA) i 3-Dimetilamino-1-propantiol(MPDMA), per a determinar si la no quelació que s'ha observat en les γ -mercaptoamines, fins ara estudiades, és deguda a la presència de l'anell piperidinic, o al fet que el grup amina està en posició γ respecte al tiol. L'estudiar dues mercaptoamines, una amb el grup amina primari i l'altre terciari, ens permet també determinar l'influència que puguin tenir els substituents en el grup amina, sobre la capacitat complexant de les γ -mercaptoamines alifàtiques.

Com es veura en la secció següent, s'han dut a terme gran quantitat d'estudis amb les β -mercaptoamines 2-Amino-1-etantiol i 2-Dimetilamino-1-etantiol. Comparant aquests resultats amb els obtinguts en aquest treball, podrà determinar-se quina és l'influència d'un metilè més en la cadena hidrocarbònica de les γ -mercaptoamines pel que fa a la seva capacitat complexant.

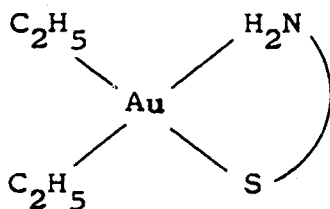
1.2 INTRODUCCIÓ BIBLIOGRÀFICA

1.2.1 MPA. - Aquest compost ha estat molt estudiat com a agent protector contra les radiacions, però malgrat la seva senzillesa no s'ha publicat gairabé res sobre la seva capacitat complexant. Només es coneixen dos treballs, un de polarografia de complexos de Cu(I)(1), i un altre en el qual s'estudien les vibracions metall-lligand en diferents compostos sintetitzats(2).

1.2.2 MEA i derivats. - És l'aminotiol que ha estat més estudiat, i el més semblant a la MPA. Un dels aspectes més importants del present treball és precisament poder comparar el comportament d'aquest lligand amb el de la MPA.

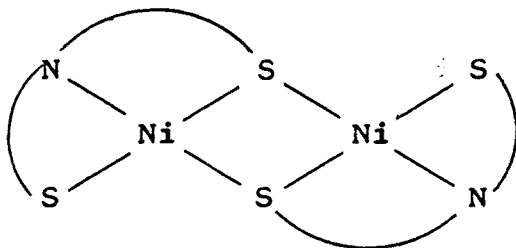
Seguint un ordre cronològic, ja l'any 1936 Jensen(3), va observar la formació de dos complexos de níquel amb aquest lligand en solució. Posteriorment, l'any 1944 el mateix autor va sintetitzar el complex sòlid NiL₂(4).

L'any 1949, es reporta la síntesi d'un complex quelat de MEA amb AuEt₂(5), d'estructura:

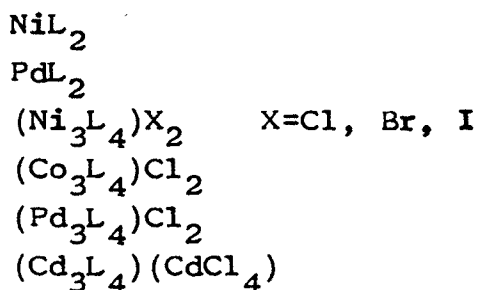


Els mateixos investigadors citen la formació de complexos entre aquest lligand i Pd, Cu i Co, però no publiquen l'este quiometria i propietats d'aquests complexos.

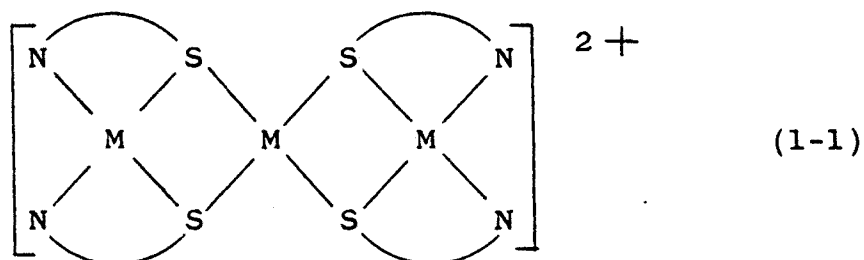
L'any 1952 es sintetitzen els complexos de Ni(II) amb els lligands 2,2'-dimercaptodietilamina HN(CH₂CH₂SH)₂ i metil-2,2'-dimercaptodietilamina CH₃N(CH₂CH₂SH)₂(6). A partir de mesures cioscòpiques se'ls proposa l'estructura:



L'any 1962 Jicha i Bush iniciaren un estudi exhaustiu d'aquests lligands, sintetitzant amb MEA els complexos(7):

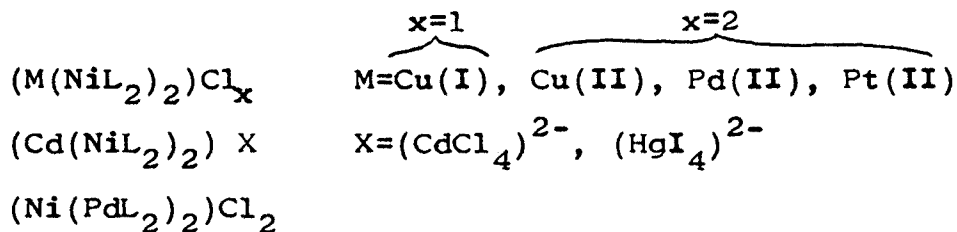


Basant-se en mesures magnètiques, assignen entorns plano-quadrats als complexos de níquel i pal·ladi. Pels monòmers ML_2 es proposa una isomeria cis, i pels trimers una estructura:

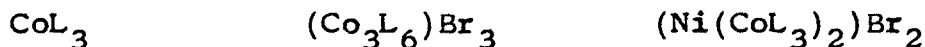


Aquesta estructura seria confirmada uns quants anys més tard en el complex $(\text{Ni}_3\text{L}_4)\text{Cl}_2$, per difracció de raigs X(8).

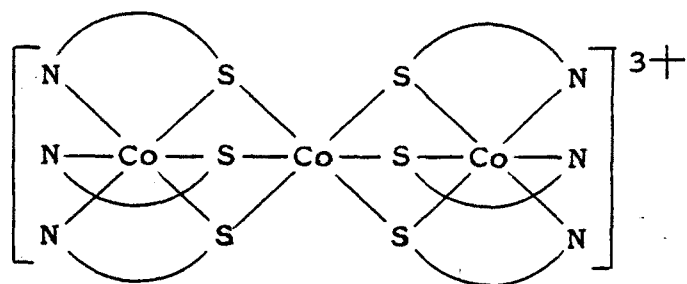
Jicha i Busch aïllen també complexos mixtos d'estructura (1-1) en els quals el metall central es diferent dels altres dos(9). En el present treball s'han trobat dades experimentals que fan que existeixi un dubte raonable sobre l'existència d'aquests complexos (secció 4).



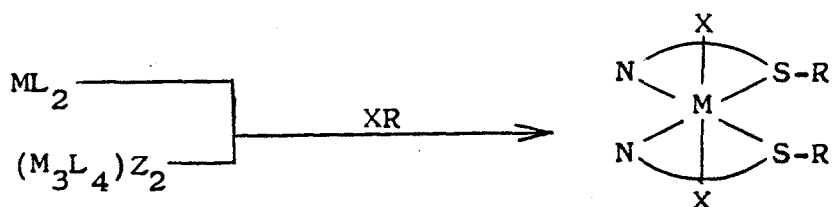
Els mateixos autors preparen, amb $\text{Co}(\text{III})$, els complexos(10):



Al primer se li assigna una estructura de monòmer amb isomeria fac., i al trimer;

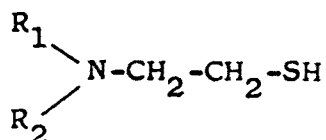


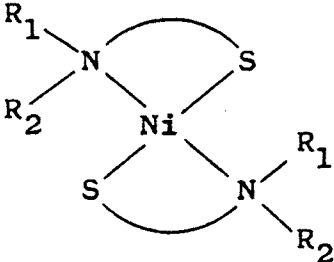
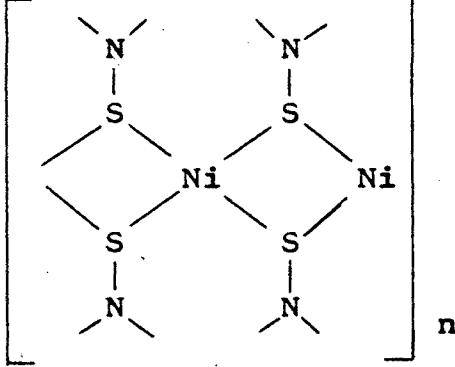
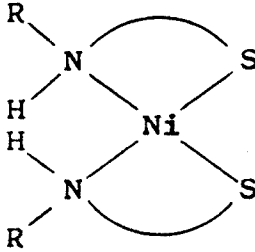
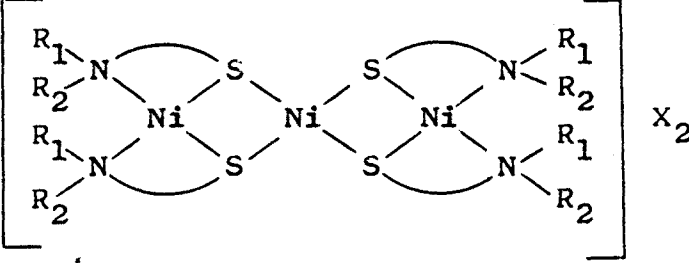
L'any 1964 Busch estudia la reaccionabilitat d'alguns dels complexos anteriors amb halurs d'alquil, obtenint complexos d'estructura(11);



M	R	X	Z
Ni	Me	I	-
Ni	Me	I	I
Ni	Ph	I	-
Ni	Ph	Br	-
Pd	Me	I	-

L'any 1968 Root i Busch publiquen un extens estudi sobre complexos de níquel amb mercaptoetilamines N-mono i disubstituídes(12)

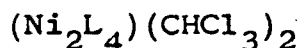


SUBSTITUENTS	ESTRUCTURA PROPOSADA
$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = \text{H}, R_2 = i\text{-Pr}$	
$R_1 = R_2 = \text{Et}$ $R_1 = \text{H}, R_2 = t\text{-But}$	
$R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ $R = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ $R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ $R = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$ $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	
$R_1 = R_2 = \text{CH}_3, X = (\text{BPh}_4)$ $R_1 = \text{H}, R_2 = i\text{-C}_3\text{H}_7, X = (\text{ClO}_4)$	

L'estructura del complex $\text{Ni}(\text{MEDMA})_2$ va ésser confirmada per difracció de raigs X(13).

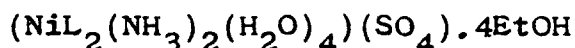
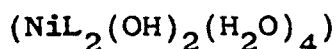
Aquest mateix any, Jain i Nigam publiquen la síntesi d'un

nou complex de níquel amb el lligand MEDMA(14);

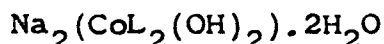


Les mesures magnètiques indiquen que aquest complex és paramagnètic, la qual cosa interpreten considerant que un àtom de níquel és plano-quadrat i l'altre octaèdric.

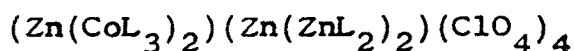
Aquests mateixos autors aïllen amb el lligand MEDMA els complexos(15);



Suposen que els dos àtoms de níquel són octaèdrics i que els complexos tenen molècules de NH_3 o grups OH pontals. Amb Co(II) aïllen un compost aniònic que suposen que és octaèdric.



L'any 1967 Brubaker i Douglas sintetitzen un complex mixt amb MEA;



i comparant el seu espectre electrònic amb el del complex $(\text{Co}_3\text{L}_6)^{3+}$, estudien el cromofor (CoS_6) (16).

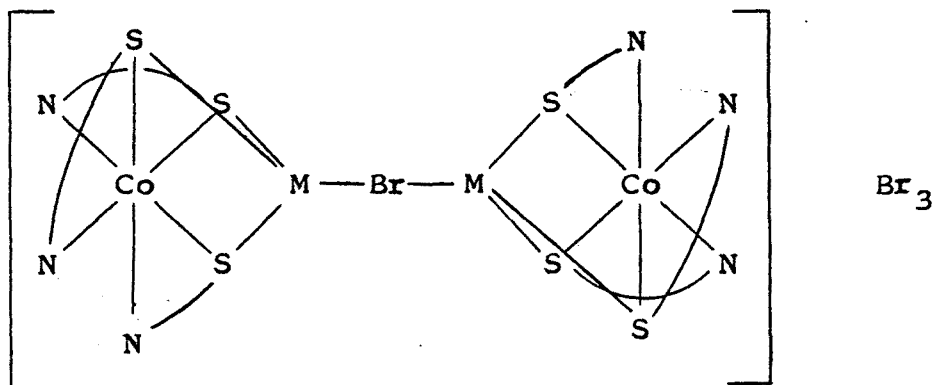
L'any 1969 Chang i Martin estudien l'espectre electrònic de complexos de níquel planoquadrats, trobant-se entre els lligands estudiats la MEA(17).

L'any 1972 Nakamoto estudia les vibracions metall-lligand dels complexos(2);



L'any 1973 Artz, Blinn, i Newman, estudien el complex mixt sintetitzat anteriorment per Jicha i Bush, $(\text{Cd}(\text{NiL}_2)_2)(\text{NO}_3)_2$, i els seus equilibris mitjançant cadmi radioactiu(18).

L'any 1977 aquests mateixos investigadors(19) estudien els complexos mixtos formats per reacció de $\text{Co}(\text{MEA})_3$ amb $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Zn}(\text{II})$. A partir de mesures conductimètriques dedueixen que les estructures més probables són:



Aquest mateix any Tiwari et al.(20) obtenen els següents complexos amb el lligand diisopropilaminoetantiol;



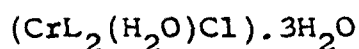
$\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ (tetraèdrics)

$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ (plano-quadrats)

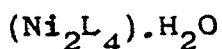
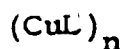
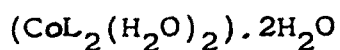


Polímer digonal

Aquests mateixos autors obtenen amb el mateix lligand i metalls de la primera sèrie de transició, els complexos(21):

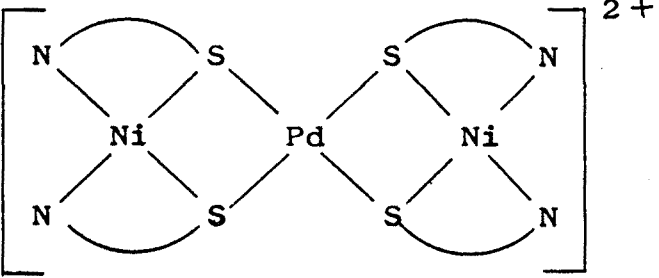
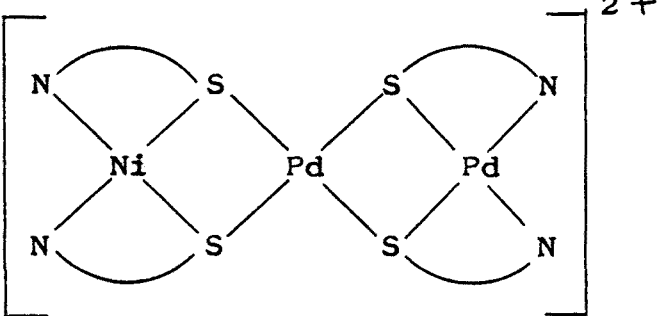


octaèdrics



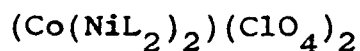
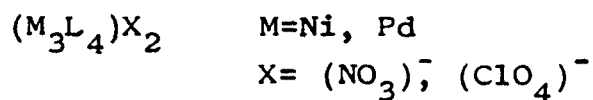
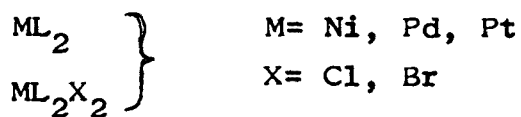
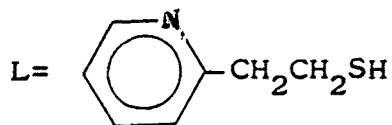
Un níquel octaèdric i
l'altre plano-quadrat

L'any 1977 Reichert i Schlapfer publiquen un estudi de complexos mixtos de níquel i pal·ladi amb MEA. Mitjançant espectroscopia electrònica, níquel radioactiu, i RMN troben les estructures(22):

Estequiometria	Estructura més estable
$(\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4)\text{Cl}_2$	
$(\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4)\text{Cl}_2$	

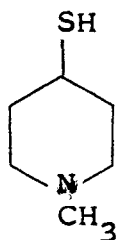
1.2.3 Altres mercaptoamines

1.2.3.1 γ -Mercaptoamines.- Hi ha molt poca bibliografia sobre complexos amb γ -mercaptoamines. Considerant apart els treballs realitzats en el Departament de Química Inorgànica de la UAB, l'únic lligand que ha estat estudiat és la 2-(2-mercaptoetil)piridina(23), amb la qual s'han obtingut els complexos:

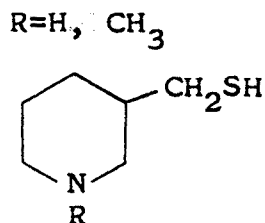


Amb aquests mateis lligand Uhlig i Heinrich varen sintetitzar un complex amb plata, d'estequiometria $AgL(24)$.

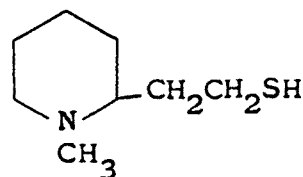
1.2.3.2 Complexos amb γ -mercaptoamines sintetitzats al Departament de Química Inorgànica de la UAB.- S'han estudiat les següents mercaptoamines:



(I)



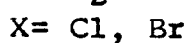
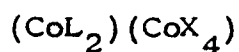
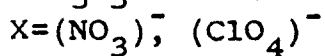
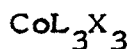
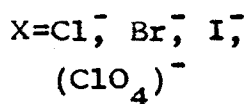
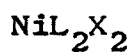
(II)



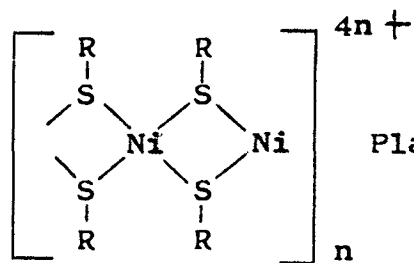
(III)

Amb (I) s'han aïllat els complexos(25)(26):

Complex	Estructura
* $(CdL_2)(ClO_4)_2$	(a) tetraèdric
* $(HgL_2)(ClO_4)_2$	(b) $R-S-Hg-S-R$ lineal
* $ZnLX_2$ $X=Cl, Br, I$	(c) tetraèdric
$ZnL_2(ZnX_4)$ $X=Cl, Br$ $ZnL_2(NO_3)_2$	(d) tetraèdric

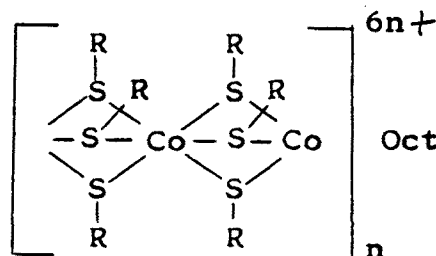


(e)



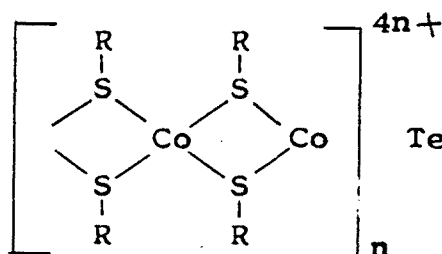
Plano-quadrat

(f)



Octaèdric

(g)



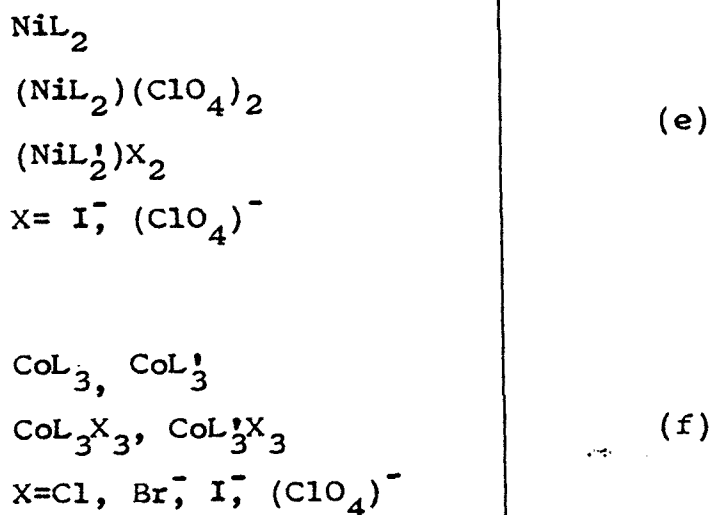
Tetraèdric

* Estructura resolta per difracció de raigs X

S'ha estudiat també el comportament d'aquest lligand en solució amb metalls del grup IIB(26), i Co(II)(27), mitjançant potenciomètries.

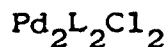
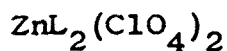
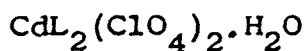
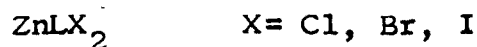
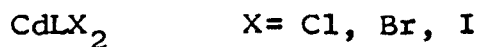
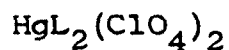
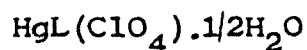
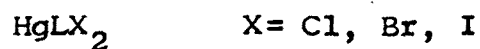
Amb (II) s'han obtingut els complexos(28):

Estequiometria	Estructura
$(\text{CoL}_2)(\text{ClO}_4)_2$ $(\text{CoL}_2)(\text{CoX}_4)$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	(g)



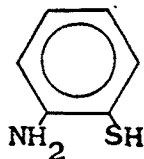
En els complexos de Co(II) amb aquest lligand s'han dut a terme estudis magnetics(28).

Amb (III) s'han aïllat complexos d'estequiometries(29):



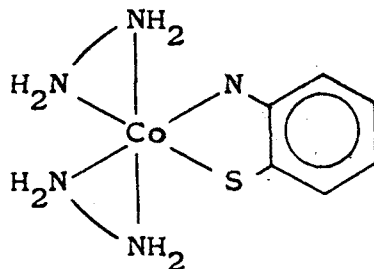
S'està estudiant per a determinar les estructures d'aquests complexos.

1.2.3.3 β -Mercaptoamines.- El 2-aminobenzentiol forma complexos estables amb Co(II), Co(III), Ni(II), Pd(II).



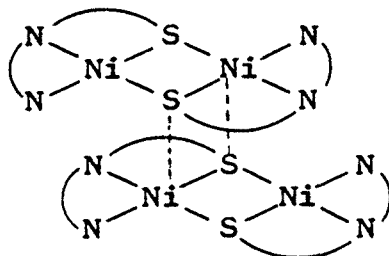
En absència d'aire s'han preparat també els complexos de Cr(III), Mn(II), Fe(II), Cu(I). Els complexos ML_2 $M=Mn, Fe, Co$ presenten antiferromagnetisme(30).

Recentment, s'ha publicat l'estructura cristal·lina del complex(31);



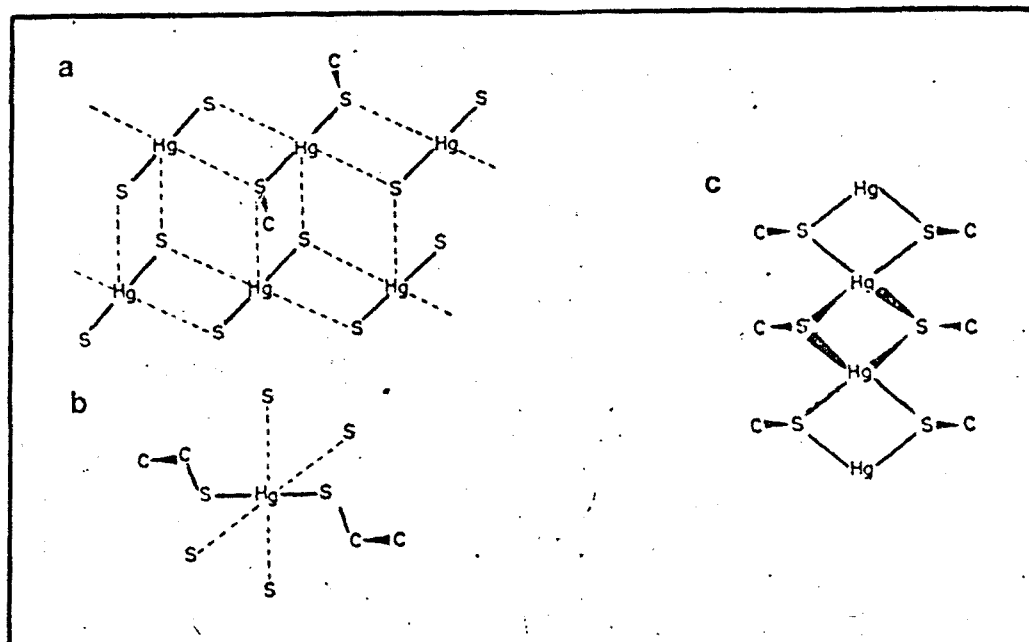
S'ha estudiat també la capacitat complexant dels lligands: 2-piridin-tiol, 4-piridin-tiol, 2-metil-6-piridintiol, amb Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Bi(III) i Sn(IV). En tots els complexos aïllats, la coordinació s'efectua únicament mitjançant l'àtom de sofre, quedant el nitrogen sense coordinar(32).

Blinn ha estudiat els complexos de níquel amb els lligands $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_2-SH$ $n=2,3,4$, obtenint-se complexos d'estequiometria $(NiLX)_n$ $X=Cl^-, BPh_4^-$, pels quals es proposa una estructura de dímer, en solució; en estat sòlid, quan $X=BPh_4^-$, les mesures magnètiques indiquen la possible existència d'interaccions del tipus(33):



1.2.4 Tiols. - Es interessant coneixer el comportament dels tiols com a lligands, car tal com es veurà al llarg d'aquest treball, quan un aminotiol no coordina mitjançant l'àtom de nitrogen, el seu comportament és molt semblant al d'un tiol.

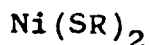
1.2.4.1 Tiols alifàtics. - Des de final del segle passat es coneix la gran tendència dels tiols, de combinar-se amb mercuri; d'aquí deriva precisament el seu nom "mercaptans" (34). Així, s'han aïllat complexos d'estequiometria $\text{Hg}(\text{SR})_2$, en els quals l'estructura depèn del volum del grup R. La difracció de raigs X ha fet possible determinar l'estructura d'alguns d'ells(35)(36)(37).



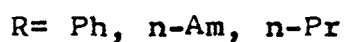
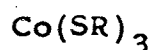
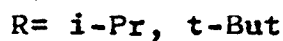
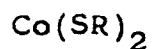
Fig(1-2) Estructura de mercapturs de mercuri $\text{Hg}(\text{SR})_2$
a) $\text{R}=\text{Me}$, b) $\text{R}=\text{Et}$, c) $\text{R}=\text{t-But}$

Es coneixen també els complexos $\text{M}(\text{SR})_2$ amb els metalls Zn i Cd(38).

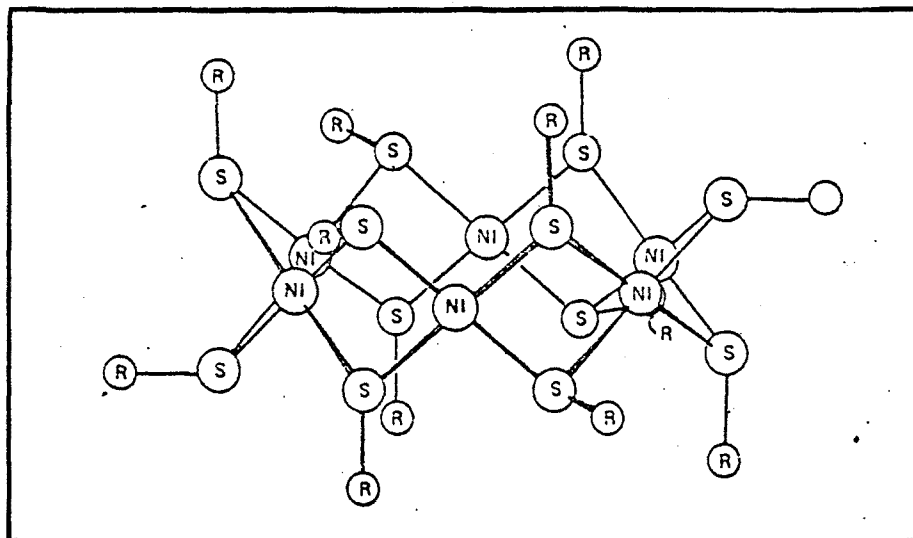
Diferents mercapturs de $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, i $\text{Co}(\text{III})$ varen ésser sintetitzats per Bradley i Marsh(39).



$\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{i-Pr}, \text{n-But}, \text{n-Am}$

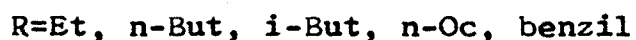
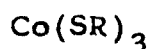


Tots aquests complexos semblen de naturalesa polimèrica, amb els àtoms de sofre fent pont entre els dos metalls. Mitjançant difracció de raigs X s'ha pogut determinar que el complex $\text{Ni}(\text{SEt})_2$ té l'estructura de la figura(1-3)(40).



Fig(1-3)

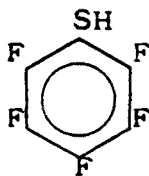
Un estudi semblant va ésser realitzat per Swam i Trim(41), obtenint-se els complexos:



Mc Cormick i Gorin(42), varen estudiar el trishexantiolat de $\text{Co}(\text{III})$ i a partir de mesures de difusió i viscositat varen determinar que el seu pes molecular era molt alt. Proposen una estructura octaèdrica amb sofres pontals.

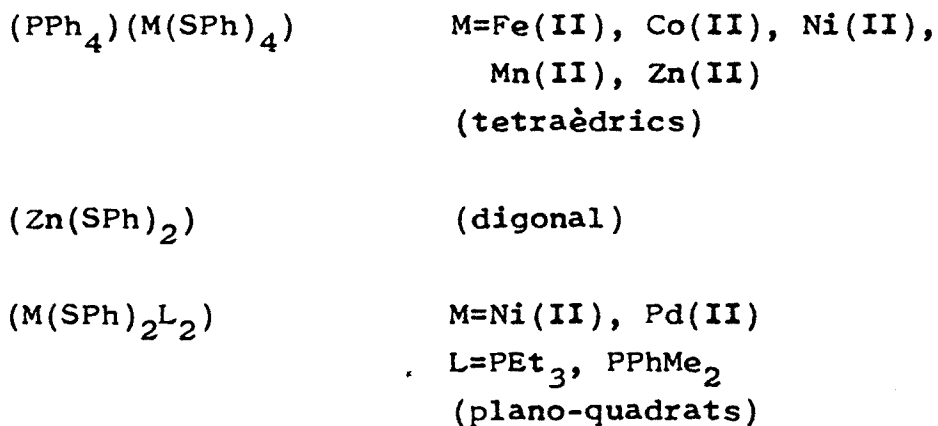
S'ha sintetitzat també el mercaptur de $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{SMe})_3$ (43), pel qual es proposa una estructura semblant a la dels complexos de $\text{Co}(\text{III})$.

1.2.4.2 Tiols aromatics.- La diferència de comportament entre els tiols alifàtics i aromàtics és gran. Mentre els primer tenen unagran tendència a polimeritzar-se, perquè l'àtom de sofre sol fer de pont entre dos àtoms metàl·lics, els segons poden originar complexos monòmers aniònics, del tipus $(M(SR)_4)^{2-}$, on els quatre àtoms de sofre són terminals. Aquesta diferència de comportament sol associar-se a la disminució de la densitat electrònica sobre l'àtom de sofre en els tiols aromàtics, degut a la deslocalització per tot l'anell. Aquest efecte esdevé molt més important encara en el pentafluorotiofenol, on l'efecte electro-atraient dels cinc fluors

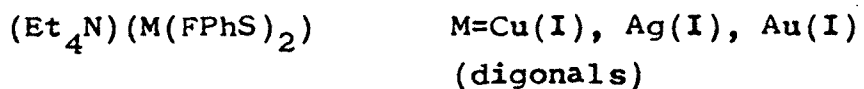


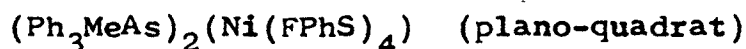
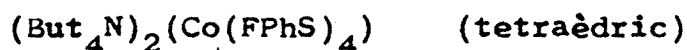
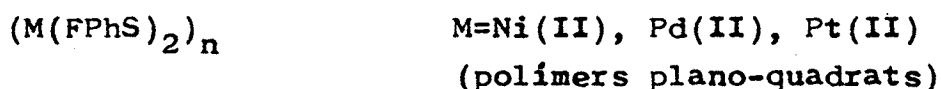
disminueix encara més la densitat electrònica sobre l'àtom de sofre respecta al Ph-SH.

Amb el lligand Ph-SH s'han aïllat els complexos(44)(45):

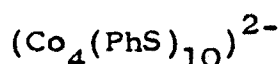


Amb pentafluorotiofenol (FPhS)(46), (47), (48):

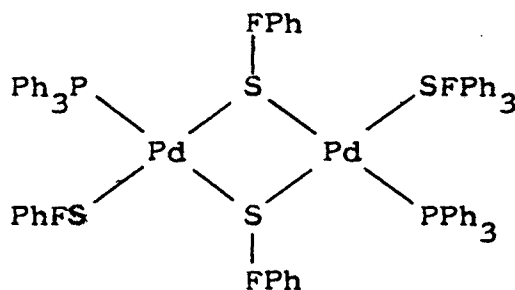




S'han trobat alguns complexos amb aquests lligands en els quals l'àtom de sofre és pontal, amb el tiofenol(49):

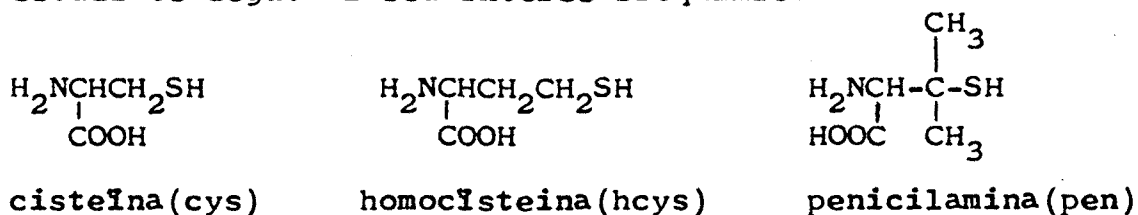


Amb el pentafluorotiofenol(50):



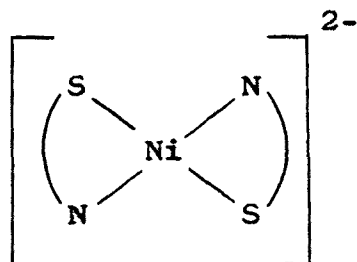
L'estructura d'aquest complex ha estat resolta per difracció de raigs X, s'ha comprovat que l'anell Pd_2S_2 és pla, quan normalment en aquests tipus d'estructures amb tiols pontals sol ésser guerro. Això s'ha relacionat amb la disminució de la densitat electrònica sobre l'àtom de sofre(51).

1.2.5 Mercaptoaminoàcids.- Aquests compostos han estat força estudiats degut al seu interès bioquímic:

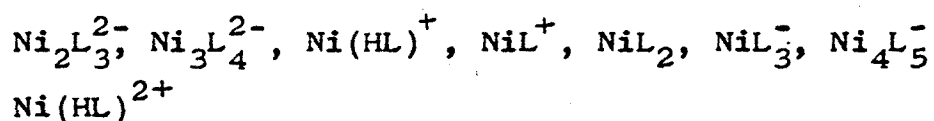


Es interessant conèixer el seu comportament com a lligands perquè la cys i hcys es diferencien de la MEA i MPA només per l'addició d'un grup carboxílic. Quan la coordinació és via N, S, els complexos han d'estar relacionats amb els obtinguts amb els aminotiols.

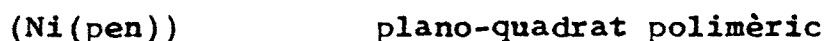
Amb níquel s'han obtingut els complexos; $(\text{Ni}(\text{cys}))$, $(\text{Ni}(\text{cys})_2)^{2-}$ havent-se proposat en aquest darrer cas l'estructura(52):



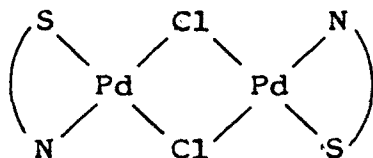
Mesures potenciomètriques han detectat la presència en solució de les espècies(53):



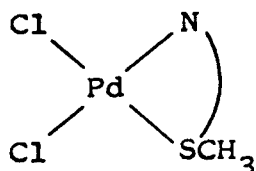
S'han obtingut també complexos en els quals el lligand coordina via N, O, S (54):



Amb pal·ladi i pen s'ha obtingut el complex(54):



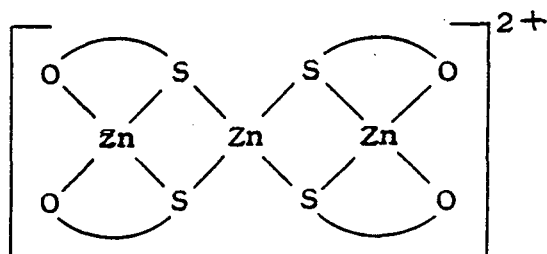
Mitjançant difracció de raigs X s'ha determinat l'estructura cristal·lina del complex (PdCl_2L) amb el lligand metionina, derivat S-metil de la homocisteïna(54).



Tres complexos s'han obtingut amb Co(III) i cys; dos isòmers d'estequirmetria $\text{Co}(\text{cys})_3$, de colors roig i verd, i un tercer $(\text{Co}(\text{cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2)$. Els tres són monomèrics i octaèdrics, l'isòmer verd amb coordinació N,S, i S,O, el roig. En el tercer compost la coordinació és N, S, completant la coordinació del metall dues molècules d'aigua en posició cis. Mc Cormick i Gorin(42) van suggerir que en l'isòmer roig, la coordinació s'efectua únicament via els àtoms de sofre.

Dos complexos s'han aïllat amb Zn(II) i cys, $\text{Zn}(\text{cys})_2$ i $\text{Na}_2(\text{Zn}(\text{cys})_2)$. Han estat força estudiats i se'ls hi assigna una coordinació N,S(54).

A pH~2, s'ha obtingut amb cys un compost molt insoluble pel qual s'ha proposat l'estructura:



Amb pen s'ha trobat un comportament molt semblant al de la cys(54).

Amb Cd(II) s'han aïllat les espècies CdL , CdL_2^{2-} , $\text{Cd}_3\text{L}_4^{2-}$ amb cys i pen(55).

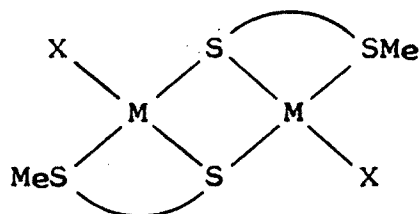
Amb Hg(II) s'han aïllat els complexos $\text{Hg}(\text{cys})_2$, $\text{Hg}(\text{cys})$ i $\text{Hg}(\text{pen})_2$; proposant-se per l'estequirmetria 1:1 una coordinació ternària N, O, S, i N, S, pels altres dos(56).

1.2.6 Tiols amb altres grups funcionals.

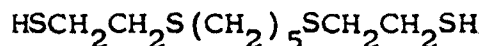
1.2.6.1 Tioèter.- Es coneixen els complexos d'estequirmetria ML_2 amb el lligand 3-etiltiopropà-1-tiol $(\text{EtS}(\text{CH}_2)_3\text{SH})$ $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$. Tots són quelats, essent la geometria al voltant de l'àtom metàl·lic plano-quadrada(57).

Amb el 2-metiltioetantiol $(\text{MeSCH}_2\text{CH}_2\text{SH})$ s'han obtingut com-

plexos d'estequiometria ($M_2L_2X_2$) $M=Ni(II)$, $Pd(II)$, $Pt(II)$, $Co(II)$ $X=Cl$, Br , I , d'estructura(58):

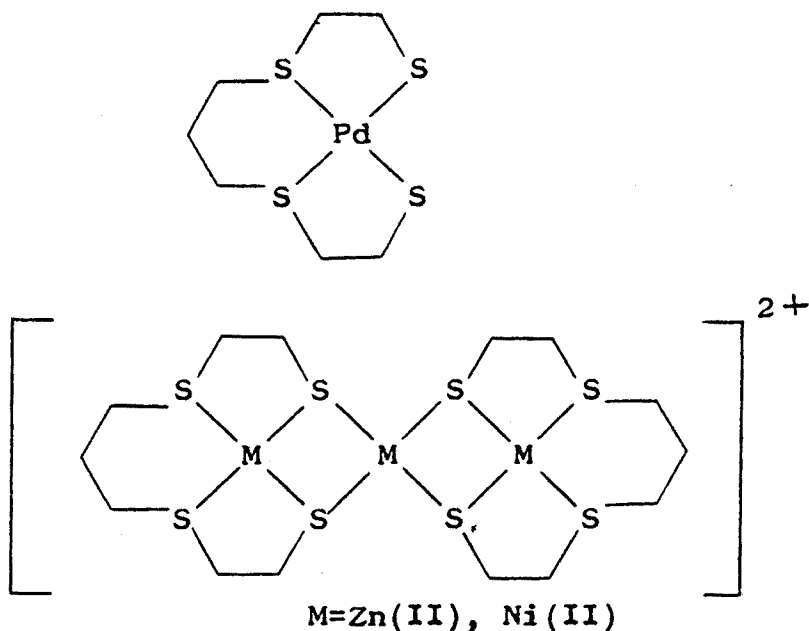


Amb el lligand 1,5-bis(2-mercaptoetiltio)pentà;



s'han sintetitzat complexos amb $Fe(III)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(I)$, i $Zn(II)$. En tots ells s'ha trobat una relació metall/ligand 1:1, proposant-se una estructura polimèrica amb el lligand quelatant, llevat del complex de ferro, en el qual el lligand no es quelata(59).

Complexos d'estequiometria $(M_3L_2)X_2$, $M=Ni$, Zn ; i PdL , s'han obtingut amb el lligand 1,4,8,11-tetrathiaundecà, assignant-los-hi una estructura:



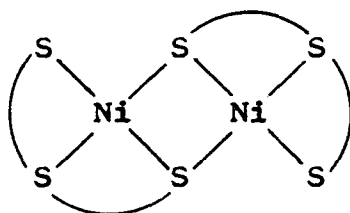
S'ha preparat també el complex mixt $((PdL)_2Ni)(ClO_4)_2$. Alguns d'aquests complexos presenten propietats interessants en

estat sòlid com a semiconductors i catalitzadors(60).

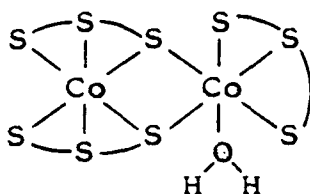
El lligand tridentat 2,2'-dimercaptoetilsulfur $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ origina complexos del tipus;

ML	M=Pt, Pd, Hg
$(\text{NiL})_2$	dímer amb 2 ponts S
$(\text{PdL})_3$	Trímer amb 3 ponts S

L'estructura del complex de níquel ha estat resolta per difracció de raigs X(61)(62).

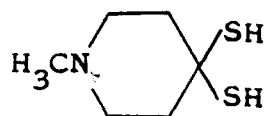


Al complex de cobalt $(\text{Co}_2\text{L}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ se li ha assignat l'estructura següent(63):



1.2.6.2 Tiol.- Entre els ditiols estudiats destacarem el 1,2-etaneditiol $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH})$, amb el qual s'han obtingut complexos d'estequiometria $\text{Ni}_2\text{L}_3^{2-}$ i NiL_2^{2-} (64). Les mateixes estequiometries s'han obtingut amb el 2,3-dimercapto-1-propanol(65). L'estudi espectral demostra que en ambdós lligands la coordinació s'efectua mitjançant els àtoms de sofre, i el metall és plano-quadrat.

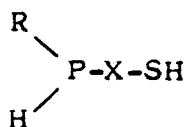
En el Departament de Química Inorgànica de la UAB, s'ha estudiat la capacitat complexant del lligand 1-metil-4,4-dimercaptopiperidina(66)(67)(68).



S'han aïllat complexos amb Fe, Co, Ni i Hg.

1.2.6.3 Alcohol.- El lligand més estudiat és el 1-hidroxietan-2-tiol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). S'ha vist que el grup OH no intervé en la coordinació (tal com passa en el 2,3-dimer-capto-1-etanol) i per tant aquest lligand actua de forma semblant a un tiol alquílic. S'han aïllat els complexos NiL_2 i PdL_2 , les estructures dels quals han estat resoltes per difracció de raigs X, resultant idèntiques a l'obtinguda en el complex $(\text{Ni}(\text{SEt})_2)_6$ (69).

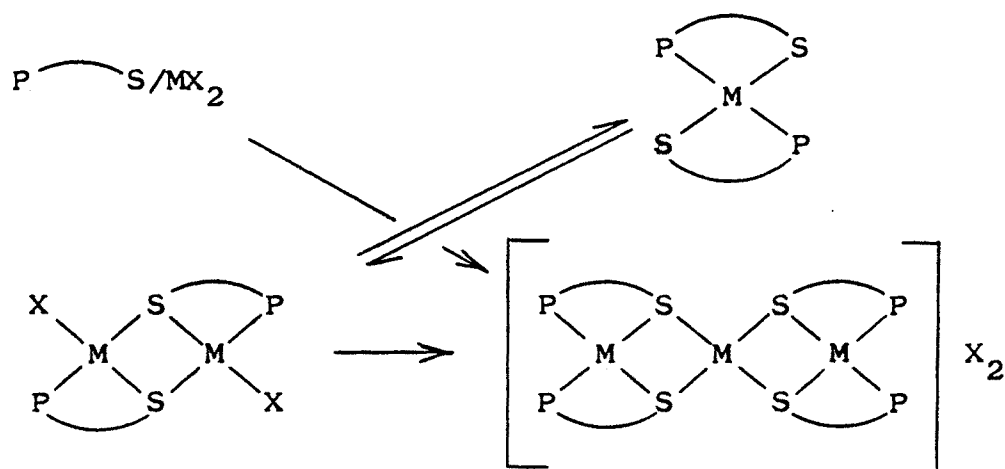
1.2.6.4 Fosfina.- Isseib i Wiebeck (70) varen estudiar la capacitat complexant de les següents mercaptoalquilfosfines:



X	R
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	H, C_6H_5 , C_6H_{11} , C_2H_5
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	
$-1,2-\text{C}_6\text{H}_{10}-$	

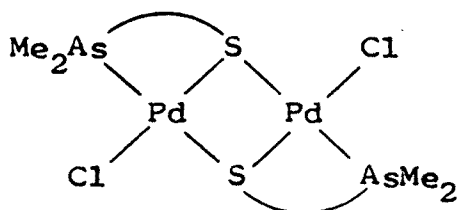
Amb Ni, Pd, i Pt, s'obtingueren complexos mono-, di-, i

trinuclears, d'estructures:



Amb aquests lligands s'han obtingut també complexos mixtos.

1.2.6.5 Arsina.- Livingstone va sintetitzar un complex de Pd(II) amb el lligand $HSCH_2CH_2CH_2AsMe_2$, d'estequiometria $Pd_2L_2Cl_2$, pel qual va proposar l'estructura(71):



2. ELS LLIGANDS

=====

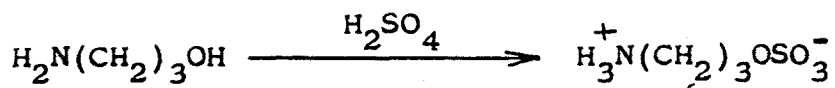
2.1 SINTESE DELS LLIGANDS

2.1.1 MPA. - S'han utilitzat dos mètodes diferents per a obtenir l'esmentat lligand. De bon principi es va utilitzar el mètode descrit per Owen(72), mitjançant el qual obtenim com a producte final el clorhidrat de l'aminotiol. Aquest compost és difícil de cristal·litzar degut a la seva gran higroscopicitat; a més a més, el mètode és molt llarg i el rendiment global molt petit.

El segon mètode es basa en un procediment general de síntesi de tiols partint dels alcohols corresponents(76). Mitjançant aquest mètode obtenim el lligand en forma de base. Es un mètode molt més ràpid i globalment dona lloc a un rendiment molt més elevat, podent-se purificar el sòlid obtingut per sublimació.

2.1.1.1 Mètode I. - Com a producte de partida va utilitzar-se l'aminoalcohol corresponent.

El primer pas consisteix en una esterificació amb àcid sulfúric segons el mètode de Dewey i Bafford(73) amb les modificacions de Owen(72).

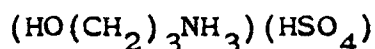


A 75 ml. d'aminoalcohol(1 mol) s'addicionen lentament 56 ml. d'àcid sulfúric concentrat(1 mol). Cal que el matràs de reacció estigui dins d'un bany d'aigua i gel per tal que la temperatura no passi de 40°C, i que estigui equipat amb un bon agitador, car a mesura que la reacció avança, la mescla es va espessint fins arribar a formar-se una pasta blanca. Si calgués s'hi poden afegir petites quantitats d'aigua per tal d'afavorir l'agitació.

Acabada l'adició, s'escalfa la mescla de reacció al bany maria mitjançant un rotavapor, sota el buit d'una trompa d'aigua. Quan ja no s'observa més desprendiment de gasos, es subs-

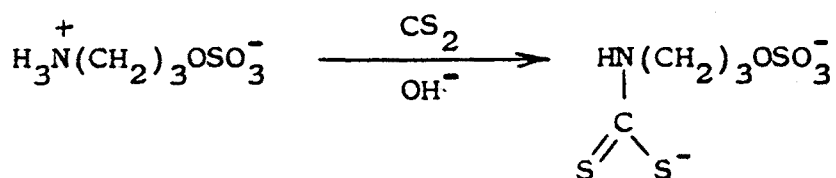
titueix el bany d'aigua per un d'oli de parafina, i s'escalfa a 180-200°C a la pressió de 1mm Hg. S'ha de continuar l'evaporació en aquestes condicions fins que el producte cristal·litzi, o al menys fins que no s'observi cap desprendiment de gasos. El producte final és un oli viscos, el qual al refredar-se, es transforma en una pasta molt dura d'aspecte vitri, que cristal·litza triturant-la i deixant-la dos o tres dies en etanol.

Abans de recrystal·litzar cal tornar a triturar el producte obtingut amb etanol del 96 % per a dissoldre possibles impureses, principalment l'hidrogenosulfat d'alquilamoni que pugui haver-hi.

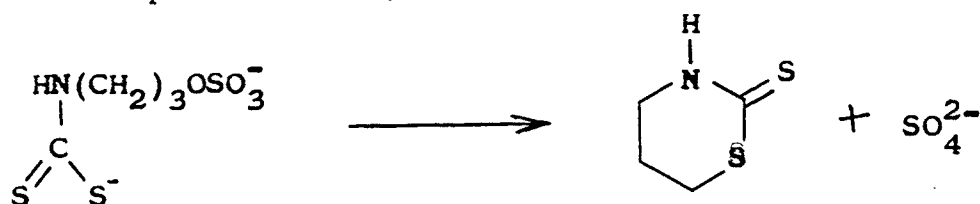


Es recrystal·litza dissolent-lo en la mínima quantitat d'aigua calenta, afegint-hi després metanol i deixant-ho refredar. El producte pur no dóna precipitat de sulfat de bari amb solució de clorur de bari, essent aquesta una prova per a comprovar la puresa del producte. El punt de fusió és 227-228°C (a la bibliografia 226-227.5°C (74)).

El següent pas consisteix en la síntesi de la tetrahidro-1,3-tiazina-2-tiona, mitjançant la reacció del sulfat d'aminoalquil i el disulfur de carboni en presència d'hidròxid potàssic. De bon principi es forma el ditiocarbamat:



produint-se seguidament una ciclació mitjançant la qual s'origina la corresponent tiona.



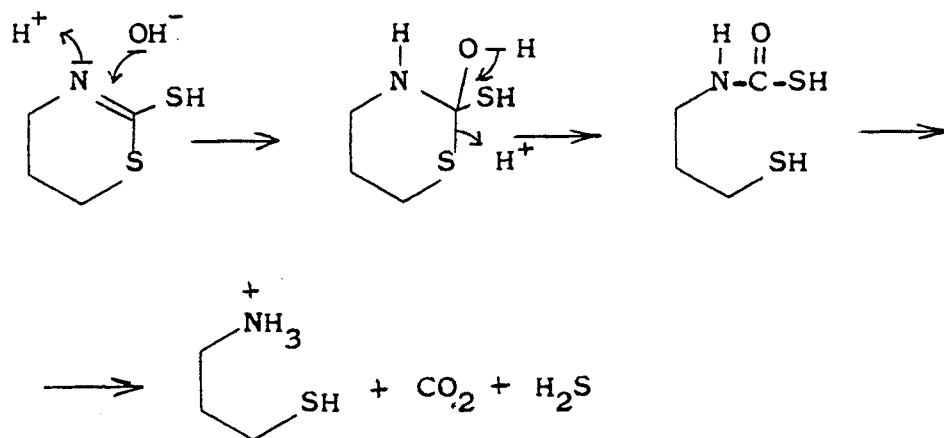
Una possible reacció competitiva seria la hidròlisi del sulfat d'alquilamina, a la qual seguiria una reacció cíclica intramolecular que formaria una imina.

Aquesta reacció, però, és mínima perquè el temps de reacció és petit i la temperatura de reacció, baixa (temperatura d'ebullició del disulfur de carboni).

Es prepara en un matràs submergit dins d'un bany d'aigua i gel una suspensió de 0.6 mols de sulfat d'alquilamoni, 0.72 mols de disulfur de carboni i 420 ml. d'aigua destil·lada. Seguidament s'afegeixen, gota a gota, 120 ml. de solució d'hidròxid potàssic (40 % en pes) amb agitació constant. A l'acabar l'adició, s'escalfa el matràs a la temperatura de reflux del disulfur de carboni durant 45 minuts. Es deixa refredar, es filtra el sòlid que precipita i es repeteix l'operació amb més disulfur de carboni per tal de millorar el rendiment.

El producte obtingut es recristal·litza en metanol. El punt de fusió del producte recristal·litzat és 134-135°C (133-135°C bibliografia (75)).

El darrer pas consisteix en una hidròlisi de la tiazolidina per a donar el tiol corresponent. El procés té lloc mitjançant un atac nucleofilic sobre la forma tiòlica de l'equilibri tautomèric.



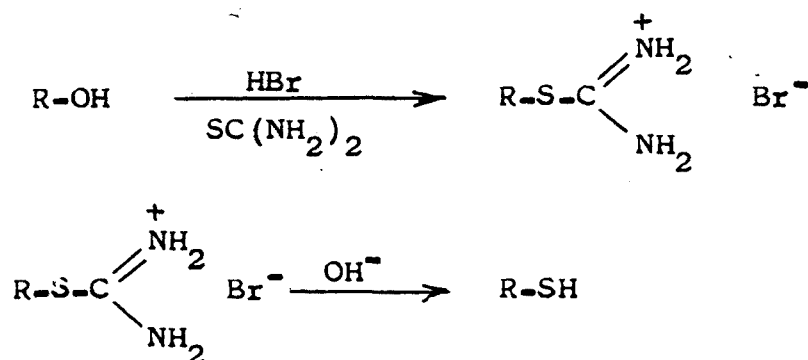
Es posen en un matràs 33g. (0.28 mols) de tetrahidro-1,3-tiazina-2-tiona i 200 ml. d'àcid clorhídric del 18 % que s'escalfen a reflux durant una setmana, en atmosfera inert per tal d'evitar l'oxidació del tiol. Tot seguit s'evapora

a baixa pressió, fent passar nitrogen a través d'un capil·lar, a una temperatura inferior a 60°C, per tal d'eliminar completament l'aigua.

Es convenient dissoldre el producte que queda després d'aquesta evaporació, en etanol i toluè, i evaporar una altra vegada, repetint aquesta operació tants cops com calgui per a disminuir al màxim la quantitat d'aigua present. Finalment es dissol el producte en etanol i s'afegeix èter sec, lentament. Les primeres fraccions que precipiten solen ésser majoritàriament disulfur, i finalment precipita el clorhidrat de l'aminotiol. Aquest producte és extraordinàriament higroscòpic i fàcilment precipita en forma líquida, havent-lo de deixar aleshores en una nevera perquè cristal·litzi.

2.1.1.2 Mètode II.- Es basa en un mètode general de síntesi de tiols(76). Igual que abans, partim de l'aminoalcohol corresponent; aquest es fa reaccionar amb tiourea i àcid bromhídric aquós.

De bon principi es forma el derivat bromat que "in situ" reacciona amb tiourea donant lloc a la sal de d'isotiouroni corresponent.



A una solució d'àcid bromhídric concentrat(48 %)(3mols), s'afegeix lentament 1 mol d'aminoalcohol i posteriorment 1.7 mols de tiourea, i s'escalfa a reflux durant 72 h. Tot seguit s'elimina l'aigua en un rotavapor així com l'àcid bromhídric. A mesura que es va concentrant precipita bromur amònic, el

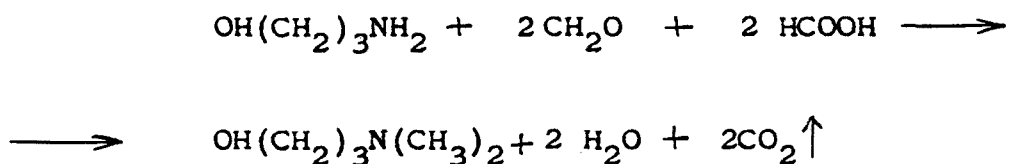
qual es va separant per filtració. Aquest bromur amònic s'origina per l'hidròlisi de la tiourea en presència d'àcid bromhidrid concentrat. Finalment s'acaba d'eliminar l'aigua, ja sigui escalfant a baixa pressió, o afegint etanol i toluè, i evaporant. En aquest cas, l'aigua s'elimina per formació de l'azeòtrop etanol-toluè-aigua.

La hidròlisi de la sal d'isotiouroni es fa mitjançant una amina d'alt pes molecular, la tetraetilenpentamina (TEPA).

Es posen en un matràs 1.75 mols de TEPA, 1 mol de sal d'isotiouroni i 200ml. d'etanol. S'escalfa a reflux, en atmosfera inert, durant 1 h. A l'acabar es destil·la l'etanol, i quan ja no es recull més destil·lat, s'acobla un refrigerant en posició vertical, tot continuant escalfant sota una pressió de 10 mmHg. En aquestes condicions l'aminotiol sublima i es deposita sobre les parets del refrigerant.

El rendiment de la reacció respecte a l'aminoalcohol es d'un 60 %. El producte obtingut és també molt higroscòpic i convé guardar-lo en absència d'humitat.

2.1.2 MPDMA. - L'aminoalcohol corresponent (3-(dimetilamino)-1-propanol) s'obté mitjançant la reacció de Eschweiler-Clark (77) adaptada als aminoalcohols (78).



A 1 mol d'aminoalcohol (75 g) s'addicionen lentament i refreden en un bany de gel, 2,5 mols de HCOOH (130g de solució aquosa 88 %). Seguidament s'afegeixen 2,5 mols de CH₂O (215 g de solució aquosa 35 % en pes). Amb molta cura s'escalfa molt suaument, car al començament la reacció és molt violenta, havent-hi gran desprendiment de gasos. Poc a poc, i a mesura que l'ebullició esdevé més suau, es va escalfant, deixant-ho finalment en reflux durant cinc hores.

Es refreda i s'afegeix hidròxid potàssic en pastilles fins que se separen dues capes.

S'aïlla l'aminoalcohol, que es troba a la capa superior, i es repeteix l'operació fins que no s'observi estratificació.

Es destil·la el líquid obtingut (punt d'ebullició del aminoalcohol 163-164 °C).

Pot augmentar-se el rendiment si un cop acabada la destil·lació, s'afegeix hidròxid potàssic a la fracció que destil·la a la temperatura 130° > T > 90°, car es produeix una nova estratificació, i podem separar l'aminoalcohol que ens ha arrossegat l'aigua.

Cal fer una segona destil·lació amb una columna Vigreux per tal d'obtenir un producte prou pur. El rendiment obtingut després de les dues destil·lacions és del 77 %.

L'aminotiol s'obté mitjançant el mètode general descrit anteriorment: reacció de l'alcohol corresponent amb àcid bromhídric i tiourea(76).

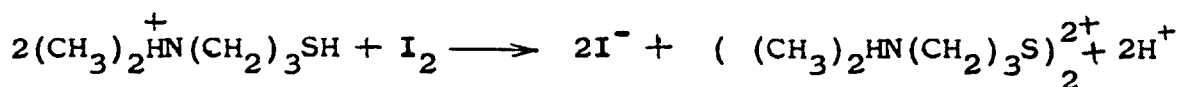
A 4 mols d'àcid bromhídric s'afegeix lentament, amb agitació constant i refredant, 1 mol de 3-(dimetilamino)-1-propanol, i després 1.7 mols de tiourea, escalfant la mescla de reacció a reflux durant 72 h.

Arribat aquest punt, pot procedir-se segons el mètode indicat en la síntesi de la MPA(76), però s'ha comprovat que és molt difícil la separació de l'aminotiol de l'etanol. Arran d'això s'ha fet la síntesi per un altre camí(77).

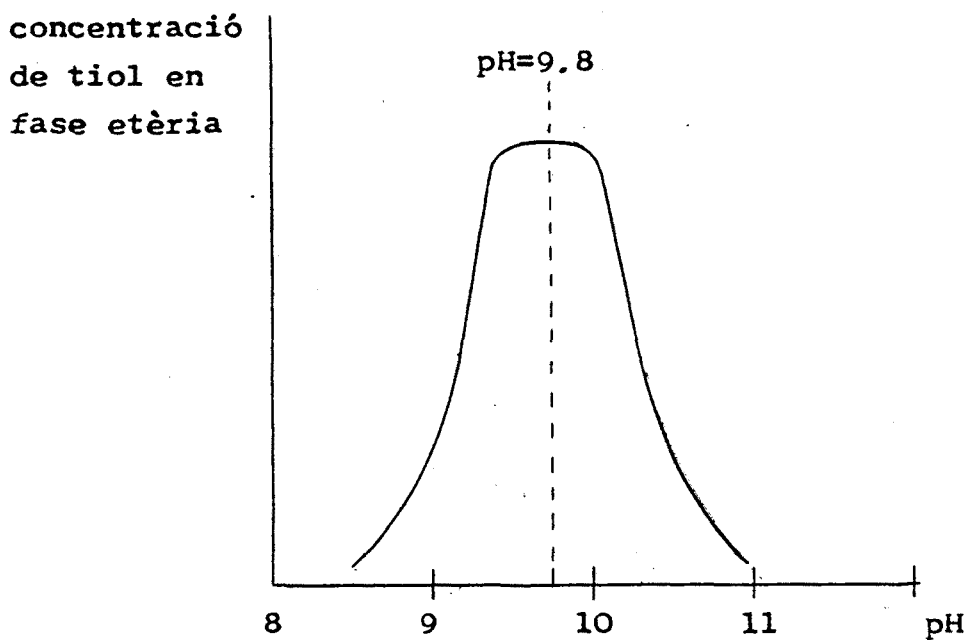
A l'acabar el reflux s'afegeixen 4 mols d'hidròxid potàssic, i es tornar a escalfar a reflux en atmosfera inert durant 45 minuts. Amb això s'aconsegueix hidrolitzar la sal d'isotiouroni, la qual cosa s'observa clarament, car en el matràs de reacció se separen dues capes.

Per tal d'aïllar el tiol cal fer una extracció, però degut a la naturalesa diàcida de l'aminotiol, s'ha de determinar prèviament el pH adequat per a la extracció.

Es varen fer extraccions a diferents valors de pH amb 100ml. d'èter sobre un volum de 1 l. de solució aquosa de l'aminotiol. Després de cada extracció es calculava la concentració d'aminotiol de la fase etèria, prenent 20ml. de la mateixa i afegint-els a 50 ml. d'una solució d'àcid sulfúric 2N. Es remenava vigorosament per tal que l'aminotiol passés a la fase aquosa i tot seguit es valorava el tiol amb iode segons:



Els resultats obtinguts foren els següents:



Es veu clarament que un pH adequat per a l'extracció seria 9.8, és interessant observar que si comparem aquests resultats aproximats amb els obtinguts amb la N-metil-4-mercaptopiperidina(78)(79), el pH adequat per a l'extracció en el nostre cas és sensiblement més àcid. Aquest fet podria ésser degut a la rigidesa estèrica de l'anell piperidínic de la N-metil-4-mercaptopiperidina.

Els resultats obtinguts a l'apartat anterior, van permetre ajustar el pH de la solució aquosa al valor òptim per a l'extracció (9.8). Varen fer-se extraccions amb èter fins que la concentració de tiol fos inferior a 0.1 M. S'ajunten les fases etèries i s'assequen deixant-les tota la nit amb carbonat potàssic anhidre, tot remenant. A continuació es destil·la en atmosfera inert i pressió atmosfèrica, separant-se primer l'èter. Tot seguit es baixa la pressió fins a

10mmHg i es destil·la l'aminotiol a una temperatura de 40°C.

Cal una rectificació amb una columna Vigreux del producte obtingut, per tal de purificar-lo. Finalment s'obté un rendiment total del 60 %.

2.2 ESTUDI ESPECTROSCOPIC DELS LLIGANDS

2.2.1 Espectres IR.-

2.2.1.a MPA.- S'ha enregistrat l'espectre IR del lligand MPA en solució de tetraclorur de carboni i en fase sòlida mitjançant pastilles de KBr i de polietilè.

Els espectres dels halohidrats dels lligands (clorhidrat, bromhidrat i iodhidrat) han estat enregistrats mitjançant pastilles de KCl, KBr, KI respectivament, per evitar possibles intercanvis d'halogen.

Tant en els espectres de la MPA base com els seus halohidrats han estat enregistrats en condicions de màxima sequedat. Les manipulacions prèvies s'han realitzat en una bossa de guants amb atmosfera de nitrogen i en presència de sílica-gel.

Aquests productes són extraordinàriament higroscòpics, i la presència d'aigua no permetria d'arribar a cap tipus de conclusió.

2.2.1.a.1 MPA base.- La gran diferència entre els espectres obtinguts en fase sòlida i en solució en tetraclorur de carboni, fa que sigui convenient estudiar-los per separat.

Espectres en fase sòlida.- Comparant els espectres obtinguts amb pastilla de KBr o de polietilè, es pot veure que són totalment coincidents en les zones en les quals el polietilè no absorbeix. D'aquí se'n pot treure una primera conclusió, que seria la inexistència d'interaccions importants entre els anions bromur i els protons del grup amina i tiol. Si això passés, haurien d'observar-se desplaçaments de les bandes respecte

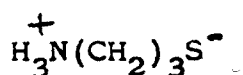
a l'espectre amb polietilè, car amb aquest no poden formar-se enllaços d'hidrogen.

Vibracions γ (N-H)..- Les amines primàries lliures presenten dues vibracions característiques a l'infraroig, γ (N-H)s i γ (N-H)as, que es localitzen a la zona de 3400 cm^{-1} (80).

A l'espectre de la MPA no s'observa cap banda fins a 3100 cm^{-1} , on comença una absorció força intensa y de gran amplitud.

Davant d'això hem de bandejar la possibilitat que el grup amina estigui lliure i cal pensar en la presència d'intensos ponts d'hidrogen, ja siguin intra o intermoleculars.

Això pot explicar-se recordant que la MPA és un aminotiol, i que la presència a la mateixa molècula d'un grup àcid i un altre de bàsic fa que, en segons quines condicions, el compost estigui en forma d'ions dipolars (zwitterions).



Aquest es el cas d'un gran nombre d'aminoàcids, en els espectres IR dels quals, en fase sòlida o en solucions concentrades, s'observa la presència de bandes corresponents a les vibracions de les amines protonades. Aleshores, els espectres IR presenten una sola banda, molt ampla i d'estructura fina, que es considera característica tant dels halohidrats com dels aminoàcids en forma zwitterionica (80). La posició d'aquesta banda oscil·la entre $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$; a més a més, apareixen entre 2800 i 2000 cm^{-1} , tot un seguit de bandes dèbils, destacant-se'n una de molt intensa cap a 2000 cm^{-1} (81). L'espectre en fase sòlida de la MPA s'ajusta perfectament a les consideracions anteriors. La banda ampla centrada a 2600 cm^{-1} és d'estructura hiperfina, i presenta tot un conjunt de bandes de menor intensitat, de les quals en sobresurt una a 2130 cm^{-1} .

Podem deduir doncs, que degut a la naturalesa d'aminotiol de la MPA possiblement es troba, en fase sòlida, en forma de zwitterion.

Si comparem la posició de la banda γ (N-H) a la MPA (aquesta posició és difícil de determinar exactament per la gran amplitud

da de la banda) amb les tabulades en la majoria d'aminoàcids, veiem que en el nostre cas es produeix un gran desplaçament cap a freqüències més baixes.

Això és idèntic a afirmar que els enllaços N-H són molt més febles en la MPA, la qual cosa pot ser deguda a l'existència de fortíssims enllaços entre els hidrògens i els parells electrònics del sofre, que hipòteticament estaria en forma de tio-lat. Això està d'acord amb la següent regla general: quan els enllaços d'hidrogen són forts, la freqüència de les vibracions de tensió disminueix, mentre que la de les de deformació augmenta(82).

La banda ampla centrada a 2600 cm^{-1} s'assigna a les vibracions $\nu(\text{NH}_3^+)$ simètrica i antisimètrica(82)(83), i a les vibracions $\nu(\text{C-H})$ (81). El conjunt de bandes que, en forma d'espatlles, acompanyen a la banda principal, són degudes a combinacions de les vibracions de deformació $\delta(\text{NH}_3^+)$ (83).

Deuteració.- L'assignació d'aquesta banda a les vibracions $\nu(\text{N-H})$ es va confirmar mitjançant deuteració. El mètode experimental consistí en dissoldre el producte en deuterometanol o aigua deuterada, evaporant posteriorment el solvent. La deuteració no és total, però suficient per a observar el desplaçament de les bandes corresponents a els protons àcids.

En l'espectre obtingut després de la deuteració s'observa la banda corresponent a les vibracions $\nu(\text{N-H})$ molt més estreta, degut a la disminució d'intensitat, confirmant així la posició de 2600 cm^{-1} . Al mateix temps es pot veure que la deuteració desplaça aquesta banda a 1950 cm^{-1} aproximadament (igual que abans, és difícil precisar-ho per la gran amplitud de la banda).

El desplaçament teòric que hauríem d'esperar pot calcular-se segons:

$$\frac{\nu_{\text{N-H}}}{\nu_{\text{N-D}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{N-D}}}{\mu_{\text{N-H}}}} = 1.37$$

Aquest valor està amb bon acord amb els resultats experimentals:

$$\frac{\nu_{\text{N-H}}}{\nu_{\text{N-D}}} = \frac{2600}{1950} = 1.33$$

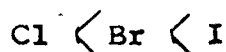
Un detall important que s'observa a l'espectre de la MPA deuterada, és que al minvar la intensitat de la banda N-H per efectes de la deuteració, es separen les bandes de tensió $\nu_{\text{N-H}}$ i $\nu_{\text{C-H}}$. Es distingeixen clarament dues bandes corresponents a les vibracions $\nu(\text{C-H})$, que coincideixen amb les que s'observen a l'espectre de la MPA en solució de CCl_4 .

Comprovem doncs, que del conjunt de pics que formen la banda ampla de 2600 cm^{-1} a la MPA sense deutarar, els dos primers (2840 i 2920 cm^{-1}), són deguts a les vibracions $\nu(\text{C-H})$.

$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	<u>assignació</u>
2920	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{as}}$
2840	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{s}}$
2600	$\nu(\text{N-H})$

Vibracions de deformació $\delta(\text{NH}_3^+)$. - Si el lligand està en forma zwitteriònica, el grup NH_3^+ per analogia amb CH_3 , ha de donar lloc a dues vibracions; $\delta(\text{NH}_3^+)_{\text{s}}$ i $\delta(\text{NH}_3^+)_{\text{as}}$.

Els halohidrats de les amines primàries presenten dues bandes de deformació $\delta(\text{NH}_3^+)$ a 1600 i 1510 cm^{-1} , amb desplaçament batocròmic degut a la variació de la força de l'enllaç d'hidrogen de 10 a 20 cm^{-1} seguint la serie(83):

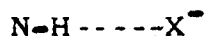


Per analogia amb els halohidrats, els zwitterions de la MPA han de presentar unes absorpcions semblants en aquesta zona. La posició de les vibracions de deformació no sol alterar-se

massa per la presència dels ponts d'hidrogen, podent-se esperar posicions semblants a les anteriors, tot i que pugin formar-se enllaços d'hidrogen molt forts amb els parells electrònics del sofre. Les bandes de 1620 i 1510 cm^{-1} poden assignar-se a les vibracions $\delta(\text{NH}_3^+)$ as i $\delta(\text{NH}_3^+)$ s, respectivament, per la seva posició a l'espectre.

Com ja s'ha indicat a l'apartat anterior, a 2120 cm^{-1} apareix una banda molt intensa que és característica dels halohidrats de les amines, i per tant dels aminoàcids en forma zwitteriònica. Aquesta banda ha estat molt estudiada per Chenon i Sandorfy(83), els quals dedueixen que possiblement sigui una banda de combinació entre les vibracions de deformació $\delta(\text{NH}_3^+)$ i una banda que tinguéss una freqüència aproximada de 400 cm^{-1} . Aquesta hipòtesi es basa en els següents fets experimentals:

- 1) Al formar-se enllaços d'hidrogen entre el nitrogen i un tercer element X^- , de la forma;



s'ha observat que les vibracions $\gamma(\text{N-H})$ es desplacen cap a freqüències més baixes a l'augmentar la força de l'enllaç H-X . En canvi la banda que estem considerant a 2000 cm^{-1} , igual que les vibracions $\delta(\text{NH}_3^+)$, donen lloc a desplaçaments hipsocròmics(taula 2-1). Sembla més raonable doncs, relacionar aquesta absorció amb una deformació.

TAULA(2-1)

Posicions de la banda de 2000 cm^{-1} a diferents
sals de la terbutilamina

<u>Anió</u>	<u>$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$</u>
Br^-	2030
SO_4^{2-}	2065
Cl^-	2080
NO_3^-	2080
Acetat	2220

2) Aquesta banda apareix tan sols en las sals de les amines primàries i secundàries, però no en les terciàries. Al no haver-hi vibracions $\delta(\text{NH}_3^+)$ en les sals de les amines terciàries, no pot haver-hi combinació amb cap banda a 1600 cm^{-1} .

L'assignació d'aquesta banda a una combinació en la que hi participi la vibració $\delta(\text{NH}_3^+)$, es confirma en l'espectre de la MPA deuterada, en el qual s'observa el següent desplaçament experimental:

$$\frac{\gamma_{\text{N-H}}}{\gamma_{\text{N-D}}} = \frac{2120}{1520} = 1.39$$

Concretament, aquesta banda sol assignar-se a la combinació d'una oscil·lació torsional del grup NH_3^+ (480 cm^{-1}) amb la vibració de deformació asimètrica (1580 cm^{-1}).

Sense més dades, és difícil d'escollir, en el cas de la MPA, quines són les bandes que es combinen. Tant per les de deformació, com per les de baixa freqüència, hi ha les següents possibilitats.

- a) $1620 + 540 = 2160$
- b) $1590 + 540 = 2130$
- c) $1620 + 460 = 2080$
- d) $1590 + 460 = 2050$

Les més raonables per la posició de les bandes poden ésser la a) i la b).

La presència d'aquesta banda reforça la hipòtesi que la MPA en fase sòlida està en forma de zwitterió, estant la seva posició d'acord amb la suposició de l'existència d'intenses forces d'enllaç entre els protons i els parells electrònics del sofre.

$\gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	assignació
2120	$\delta(\text{NH}_3^+) + \text{Torsió}(\text{NH}_3^+)$
1620	$\delta(\text{NH}_3^+)s$
1590	$\delta(\text{NH}_3^+)as$

Vibracions γ (C-H) i δ (CH₂). - A l'espectre de la MPA en fase sòlida queden encobertes per les vibracions γ (N-H), però no obstant i això, l'espectre de la MPA parcialment deuterada mostra clarament una absorció formada per dues bandes, idèntica a la que s'obté a l'espectre de la MPA en solució. Per la més bona resolució que s'obté en aquest darrer cas, estudiarem aquestes vibracions a la secció següent, tot tractant l'espectre de la MPA en solució.

A 1470 cm^{-1} apareix una banda amb una serie d'espatlles a freqüències més baixes, la posició i la forma de les quals són idèntiques a les de la banda assignada a les vibracions δ (CH₂) en la MPDMA (secció 2.2.1.b). Assignem aquesta banda doncs, a la vibració δ (CH₂). Aquesta assignació esdevé reforçada pel fet que aquesta banda no es mogui al deuterar.

Vibracions γ (CH₂). - Una banda que pot assignar-se amb força certesa és la banda de 730 cm^{-1} , la qual podria correspondre a la vibració γ (CH₂), essent els factors que ens permeten de fer aquesta suposició:

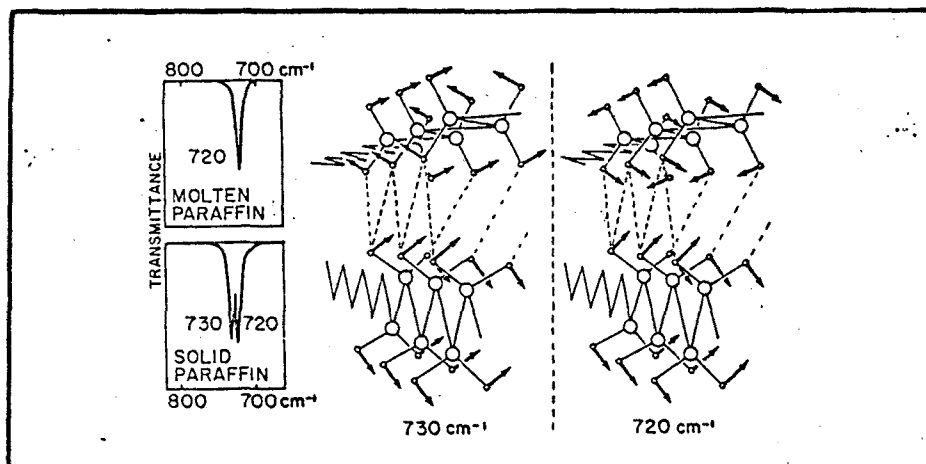
- 1) La posició de la banda està perfectament d'acord amb els valors tabulats(80).
- 2) La seva posició no s'altera al deuterar, confirmant que es tracta d'una banda deguda a elements que no s'intercanvien amb el deuteri en el mètode utilitzat.
- 3) La banda està desdoblada en dues, tractant-se d'un fenomen característic de les vibracions de balanceig γ (CH₂) en cadenes linials quan els compostos són cristal·lins.

Aquest desdoblament és degut a la consideració del conjunt del cristall com una gran molècula, amb un gran nombre de modes de vibració. De tot aquest conjunt només seran actives a l'IR o Raman, aquelles vibracions en les quals cada cel·la unitària vibri en fase amb les altres. Qualsevol vibració que no compleixi això, donarà lloc a un moment dipolar total per a tot el cristall, de valor zero.

A la figura(2-1) es mostren les vibracions de balanceig γ (CH₂) de dues cadenes en fase. Tal com es pot veure, hi ha dues formes possibles d'orientar-se aquestes vibracions entre les dues cadenes, i això origina el desdoblament de la banda característica de 730 cm^{-1} .

El desdoblament que sol observar-se és de 10 cm^{-1} , i aquest valor és justament el que s'ha trobat en la MPA.

Figura (2-1)



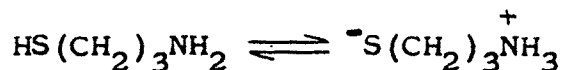
2.2.1.a.2 Espectre de la MPA en solució (CCl_4). - La solubilitat del lligand MPA en tetraclorur de carboni és molt petita; no obstant si es fan servir cel.les prou amples (1-3 mm) poden registrar-se espectres amb una intensitat de les bandes adequada per al seu estudi.

Es coneix que algunes amines reaccions amb tetraclorur de carboni (84) (85) a temperatura ambient precipitant el clorhidrat corresponent. Al dissoldre la MPA en aquest solvent no es va observar que aquesta reacció fos important, almenys durant el temps necessari per a registrar l'espectre.

Vibracions $\nu(\text{N-H})$. - L'espectre IR de la MPA en solució de tetraclorur de carboni, entre $4000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, zona en la qual gairebé no absorbeix aquest dissolvent, és completament diferent de l'espectre en fase sòlida.

S'observen clarament dos pics aguts en la zona $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, que corresponen a les absorcions típiques de les vibracions de tensió $\nu(\text{NH}_2)$ s i $\nu(\text{NH}_2)$ as de les amines lliures. Això, conjuntament amb l'absència de cap mena d'absorció al voltant de

2600 cm⁻¹ ens indica que al contrari del que passava en fase sòlida, la MPA es troba en forma de base en l'equilibri:



Bellamy i Williams(86), estudiant un gran nombre d'espectres d'alta resolució d'amines, han arribat a la conclusió que al dependre les freqüències de tensió $\nu(\text{NH}_2)_s$ i $\nu(\text{NH}_2)_a$ de la mateixa constant de força, han d'estar directament relacionades entre elles. Així, han trobat que l'equació:

$$\nu_s = 345.5 + 0.876 \nu_a$$

representa tots els casos estudiats amb una desviació estàndard de 4.8 cm⁻¹. Aquesta equació és una bona prova per tal d'esbrinar si els dos enllaços N-H són equivalents, car en cas contrari no es compleix.

En la MPA en solució:

$$\nu_s = 345.5 + 0.876(3400) = 3324$$

L'equació s'ajusta amb un error absolut de 1cm⁻¹ i per tant, està d'acord amb l'hipòtesi que els dos enllaços N-H són equivalents.

Si es comparen els valors obtinguts de les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ en la MPA en solució amb els corresponents a la n-propilamina i n-butilamina;

	<u>n-Pr</u>	<u>n-But</u>	<u>MPA</u>
$\nu(\text{NH}_2)_a$	3390	3387	3400
$\nu(\text{NH}_2)_s$	3322	3324	3325

es pot deduir que, en el nostre cas, el grup amina està situat en un entorn molt semblant al d'una amina lliure, car els valors de les freqüències de tensió $\nu(\text{NH}_2)$ són molt pròxims als d'amines alifàtiques amb la cadena carbonada del mateix ordre de magnitud.

Aparentment, sembla com si la presència del grup tiol no afectés l'amina mitjançant la formació de ponts d'hidrogen.

Vibracions de tensió γ (C-H)..- A la zona 3000-2800 cm^{-1} s'observen dues bandes molt intenses degudes a les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)\text{s}$ i $\gamma(\text{CH}_2)\text{as}$.

La banda ampla centrada a 2935 cm^{-1} s'assigna a la superposició de les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)\text{as}$ dels tres grups metilens, que tal com es pot veure a la taula (2-2) apareixen en posicions molt pròximes(82).

Taula (2-2)

	<u>$\gamma(\text{CH}_2)\text{s}$</u>	<u>$\gamma(\text{CH}_2)\text{as}$</u>
R- <u>CH</u> ₂ -R	2863-2843	2936-2916
R- <u>CH</u> ₂ -NH ₂	2878-2835	2955-2922
R- <u>CH</u> ₂ -SH	2878-2846	2948-2922
MPA	2860	2935

El valor de la vibració $\gamma(\text{CH}_2)\text{as}$, obtingut experimentalment en la MPA, està dins el marge dels valors tabulats corresponents a tres grups metilens (taula 2-2). De manera semblant la segona banda s'assigna a la superposició de les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)\text{s}$. Aquesta darrera banda és d'intensitat més feble que l'anterior, tal com és normal en les bandes corresponents a les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)\text{s}$ (80)(82).

Altres absorcions..- Entre 2800 i 1700 cm^{-1} no s'observa cap més absorció. A partir d'aquí el tetraclorur de carboni presenta absorcions molt intenses que es superposen amb les de la MPA, essent difícil el seu estudi. No obstant si comparem aquesta zona de l'espectre de la MPA en solució, amb l'espectre del solvent en podem treure algunes conclusions.

Entre les bandes de 1550 i 1250 cm^{-1} del tetraclorur de carboni apareixen dos grups de bandes. El primer és un conjunt de tres bandes de les quals dues estan desdobladés; per la seva posició poden atribuir-se a vibracions $\delta(\text{CH}_2)$ (taula 2-3).

Aquest conjunt de bandes està sensiblement desplaçat respecte a les assignacions fetes a l'espectre en fase sòlida, i fins i tot el seu desdoblament sembla diferent. Aquest efecte ha estat àmpliament observat en estudis d'un gran nombre d'hidrocarburs en diferents estats d'agregació(87), i s'atribueix a la interacció entre grups metilens de cadenes veïnes, en fase sòlida(87).

L'altre grup que està format bàsicament per dues bandes, i per la seva posició tant podria ésser degut a vibracions $\delta(\text{CH}_2)$, com pertanyer a la "finger print" de la molècula (conjunt de vibracions de cisallament, aleteig i balanceig fortament acoblades).

Finalment una altra absorció que es distingeix clarament de les absorcions degudes al solvent, és una banda aguda a 660cm^{-1} la qual per la seva posició podria pertànyer a la vibració $\gamma(\text{C-S})$ (80).

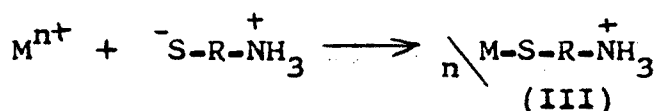
Taula (2-3)

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	assignació
1410 } 1435 } 1460 }	$\delta(\text{CH}_2)$
1350 } 1380 }	?
660	$\gamma(\text{C-S})$

2.2.1.a.3 Halohidrats de la MPA.- Es coneix pels estudis realitzats fins ara amb γ -mercaptoamines(25)(26)(28), i es veura també al llarg d'aquest treball, que és molt freqüent que quan el lligand reacciona amb un metall de transició, ho fa mitjançant la forma (II) (zwitterionica),



formant-se enllaços metall-sofre i quedant l'amina protonada segons:



L'espectre IR dels compostos tipus(III) ha de fer palesa una gran semblança amb els dels halohidrats del lligand, principalment en totes les bandes degudes a vibracions on hi intervingui l'àtom de nitrogen, car aquest es troba en un entorn semblant en els dos casos.

Veiem doncs, la necessitat d'un estudi dels espectres IR dels halohidrats del lligand, el qual ens permetrà de treure importants conclusions en l'estudi dels corresponents complexos.

Les causes de les diferències entre els espectres dels halohidrats i de la base són molt variades, però en destacarem dues molt especialment.

1) El parell electrònic no compartit que tenia l'àtom de nitrogen, esdevé enllaçat

2) Es forma un nou enllaç entre els àtoms de nitrogen i hidrogen.

Vibracions de tensió $\gamma(\text{NH}_3^+)$. - En la secció anterior, al discutir els espectres de la MPA, hem vist que hi ha una gran diferència entre els espectres de la MPA en solució de tetraclorur de carboni i en fase sòlida. En solució el grup amina dóna lloc a les mateixes absorcions que una amina lliure, mentre que en fase sòlida la MPA està en forma d'ions dipolars (zwitterions).

L'espectre dels halohidrats de la MPA presenten grans semblances amb el de la MPA en fase sòlida, tal com es podia esperar al tenir tots aquests compostos el nitrogen en un entorn del tipus (NH_3^+) .

Per damunt de 3100 cm^{-1} , tant sols s'observa una banda molt ampla, d'intensitat molt feble, a 3500 cm^{-1} deguda a petites quantitats d'aigua que no s'han pogut eliminar. Es comprova doncs, que les absorcions característiques del grup NH_2 lliure han desaparegut.

El grup NH_3^+ hauria de donar lloc a dues absorcions $\gamma(\text{NH}_3^+)$ s

i $\gamma(\text{NH}_3^+)\text{as}$, que haurien d'ésser visibles separatament en solucions en solvents no polars. Com que aquests compostos no es poden dissoldre en aquests solvents, en la pràctica no s'ha observat mai la degeneració(83).

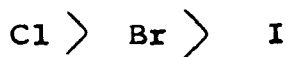
En la secció(2.2.b.2)s'indica que les absorcions $\gamma(\text{N-H})$ en els halohidrats de les amines solen donar lloc a bandes amples, cosa que es confirma en els halohidrats de la MPA. En la mateixa secció s'observa també que del conjunt d'absorcions que configuren la banda ampla $\gamma(\text{N-H})$, en sobresurten dues per la seva intensitat.

Això mateix s'observa en els halohidrats de la MPA, però hi ha més diferència d'intensitat entre les dues bandes.

Taula (2-4)

	$\overline{\gamma}_1$	$\overline{\gamma}_2$
Clorhidrat	2920	2480(es)
Bromhidrat	2940	2480(es)
Iodhidrat	3060	2520

La banda situada a freqüències més baixes, $\overline{\gamma}_2$, en el clorhidrat i bromhidrat apareix en forma d'espalla, essent difícil de determinar amb exactitud la seva posició i intensitat. Això no impedeix, però, que si comparem els tres espectres fig.(2-2), s'observi una clara tendència a disminuir la intensitat d'aquesta banda segons la sèrie:



Aquest efecte es identic a l'observat en la secció(2.2.b.2) en els halohidrats de la MPDMA.

La banda situada a freqüències més altes, $\overline{\gamma}_1$, presenta un desplaçament hipsocròmic segons la sèrie:

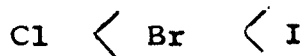
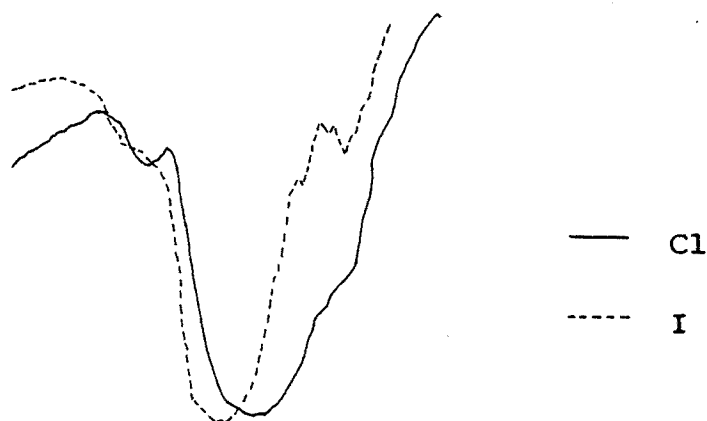


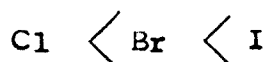
Figura (2-2)



Aquest desplaçament és idèntic al dels halohidrats de la MPDMA.

Aquest darrer comportament és anòmal respecte al que caldria esperar en una amina primària.

Experimentalment s'ha comprovat que les amines terciàries donen lloc a corriments hipsocròmics segons(83):



mentre que en les amines primàries i secundàries, aquest desplaçament és batocròmic. Chenon i Sandorfy han proposat una explicació d'aquest fet basant-se en la diferent càrrega localitzada sobre els hidrògens(secció 2.2.b.2).

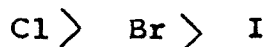
Per a comprobar si aquesta anomalia és característica de la MPA, o si al contrari, pot donar-se en d'altres aminotiols, s'ha registrat l'espectre IR dels halohidrats de la mercaptoetilamina(MEA). L'espectre obtingut és molt semblant al de la MPA en la zona $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, observant-se també una banda ampla de la qual se'n destaquen dues per la seva intensitat.

Taula (2-5)

Halohidrats de la MEA

	$\bar{\nu}_1(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_2(\text{cm}^{-1})$
Clorhidrat	2940	2480
Bromhidrat	2950	2480
Iodhidrat	3000	2480

Aquests valors són molt semblants als obtinguts amb la MPA(taula 2-4). La banda $\bar{\nu}_2$ segueix sense desplaçar-se i aparentment l'intensitat disminueix segons:



Aquests resultats fan pensar que així com hi ha uns factors (secció 2.2.b.2) que fan que en els halohidrats de les amines, els desplaçaments siguin batocròmics en les amines primàries i secundaàries i hipsocròmics en les terciàries, en els aminotiols n'hi poden haver d'altres, més importants, que farien que aquests desplaçaments fossin sempre hipsocròmics.

Així en la taula(2-6) poden veure's resultats obtinguts amb aminotiols:

Taula (2-6)

	$\bar{\nu}_1$ en diferents mercaptoamines (cm^{-1})				
	MPA	MEA	MPDMA	(i)	(ii)
Clorhidrat	2920	2940	2620	2600	2620
Bromhidrat	2940	2950	2680	2660	2655
Iodhidrat	3060	3000	2690	2700	2680

(i)-N-metil-4-mercaptopiperidina(25)

(ii)-1-metil-3-(mercaptometil)piperidina(28)

Es pot veure que el desplaçament observat és sempre hipso-cròmic al passar de clorur a iodur.

Això és equivalent a dir que els aminotiols formen l'enllaç d'hidrogen més fort amb el clorur, i per això la freqüència de la vibració $\gamma(\text{N-H})$ és la més baixa al ser l'enllaç N-H més feble.

Aquest diferent comportament dels halohidrats dels amino-tiols envers els de les amines, podria ser degut a la presència dels parells electrònics del sofre.

Finalment, si comparem la posició de la banda $\gamma(\text{NH}_3^+)$ en la MPA en fase sòlida amb la dels seus halohidrats, veiem que en la MPA, està desplaçada cap a freqüències molt més baixes, mentre que en els halohidrats es troba dins del marge indicat per les taules(81).

Això és lògic si considerem que en els halohidrats, els ponts d'hidrogen es formen amb els corresponents halurs, mentre que en la MPA en fase sòlida, hem de suposar que els enllaços d'hidrogen es formen amb els parells electrònics del grup tiolat, i evidentment, en aquest darrer cas l'enllaç és molt més fort.

Vibracions de deformació $\delta(\text{NH}_3^+)$..- El grup NH_3^+ per analogia amb CH_3 ha de donar lloc a dues vibracions de deformació, simètrica i asimètrica. En les amines primàries solen observar-se dues bandes a 1600 cm^{-1} i 1510 cm^{-1} que s'assignen a aquestes absorpcions (83).

En la MPA tan sols s'observa clarament la banda de freqüència més alta, perquè l'altra es superposa amb la banda corresponent a les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$. Això s'intueix, perquè la banda corresponent a la vibració $\delta(\text{CH}_2)$ apareix en tots els casos a 1470 cm^{-1} , i en canvi, en els halohidrats de la MPA es desplaça fins a 1500 cm^{-1} . Segurament, això es degut a que es superposen l'absorció $\delta(\text{CH}_2)$ a 1470 cm^{-1} amb $\delta(\text{NH}_3^+)$ a aproximadament 1510 cm^{-1} , donant lloc a la banda que s'observa a 1500 cm^{-1} .

Les posicions de les vibracions $\delta(\text{NH}_3^+)$ que s'observen clarament son:

Clorhidrat

1600 cm^{-1}

Bromhidrat	1600 cm^{-1}
Iodhidrat	1565 "

Té lloc un desplaçament batocròmic al passar de clorur a iodur, cosa que està d'acord amb la regla general que les vibracions de deformació solen moure's en direcció contrària a les de tensió.

Com ja s'ha indicat al parlar de l'espectre de la MPA en fase sòlida (secció 2.1.1.a.1), en els halohidrats de les amines primàries és característica l'aparició d'una banda al voltant de 2000 cm^{-1} , la qual s'assigna a una combinació de la vibració de deformació $\delta(\text{NH}_3^+)$ (1580 cm^{-1}) amb una oscil·lació torsional (480 cm^{-1}).

En els halohidrats de la MPA aquesta banda apareix, però la seva intensitat disminueix al passar de clorur a iodur, essent gairebé inexistent en aquest darrer.

Els valors obtinguts són:

Clorhidrat	2020 cm^{-1}
Bromhidrat	2020 "
Iodhidrat	-

Possiblement les bandes que es combinen són les de 1600 cm^{-1} i la banda ampla centrada a 450 cm^{-1} .

Altres vibracions.- Si comparem els espectres dels tres halohidrats entre $1500\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ (pàgines 62-63), podem veure que són pràcticament idèntics, només amb petites diferències que són degudes possiblement a les condicions experimentals en les quals es va registrar l'espectre.

Es difícil fer assignacions en aquesta zona, pel fet d'acoblarse fortament les diferents vibracions d'aleteig, cissellament i balanceig dels grups metilens (81).

Es poden assignar amb un alt grau de certesa les vibracions de deformació $\delta(\text{CH}_2)$, a la banda de 1500 cm^{-1} . La posició no és molt correcta si comparem amb el que caldria esperar, però tal com ja s'ha indicat abans, aquesta banda podria ésser el resultat de la superposició de la vibració $\delta(\text{CH}_2)$, que apareix en aquests compostos a 1470 cm^{-1} , i la vibració $\delta(\text{NH}_3^+)$

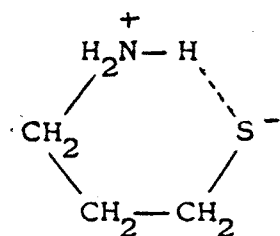
a 1500 cm^{-1} .

En els espectres dels halohidrats de la MPA no s'observa clarament la banda de 660 cm^{-1} que s'assigna a les vibracions $\gamma(\text{C-S})$.

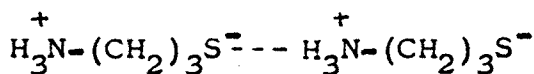
2.1.1.a.4 Conclusions. - L'espectre IR de la MPA en fase sòlida indica que l'àtom de nitrogen està en un entorn del tipus NH_3^+ , cosa que implica que el lligand estigui en forma d'ions dipolars d'acord amb la seva naturalesa aminoàcida.

Els desplaçaments que tenen lloc a l'espectre de la MPA en fase sòlida envers els halohidrats del mateix lligand, poden indicar que en el primer cas es formen enllaços d'hidrogen molt forts, cosa que només sembla possible per la presència de l'àtom de sofre en forma de tiolat.

Hi ha dues grans possibilitats de disposició dels ions dipolars en l'estructura cristal·lina, en funció de l'enllaç d'hidrogen;



(I)



(II)

Segons que l'enllaç sigui intra(I) o intermolècular(II).

La MPA es dissol molt lleugerament en CCl_4 , però ho fa prou per a registrar l'espectre IR. Es veu clarament que en solució diluïda de CCl_4 la MPA està en forma lliure, sense que els hidrògens amínics formin cap mena de pont.

Aquest resultat està molt més d'acord amb l'estructura (II) que la (I), doncs es coneix àmpliament que els enllaços intermolèculars desapareixen amb la dilució, mentre que els intramoleculars resten inalterats.

L'espectre IR de la MPA en fase sòlida és també l'únic en el qual apareix la banda de 720 cm^{-1} corresponent a la vibració $\gamma(\text{CH}_2)$ desdoblada. Aquest desdoblament és característic

dels hidrocarburs de cadenes lineals i per tant sembla més compatible amb l'hipòtesi (II) que la (I).

Finalment, si suposem que la MPA en fase sòlida està formada per zwitterions segons (II), això estaria d'acord amb algunes de les seves propietats físiques.

La MPA és un sòlid cristal·lí a temperatura ambient, mentre que la majoria d'aminotriols de pes molecular més elevat són líquids. El fet que en la MPA en fase sòlida existissin ions dipolars explicaria la seva cristal·linitat respecte a la resta d'aminotriols.

Pot explicar-se també el motiu per que aquest compost sublimi; a l'augmentar la temperatura, augmenta la vibració dels enllaços S-H i N-H, podent-se trencar l'enllaç N-H i quedar l'aminotriol lliure. Al tenir la MPA un pes molecular petit, a la temperatura en la qual això es produeix passaria a la fase gasosa.

La MPDMA en les mateixes condicions és líquida, i el seu espectre IR no indica pas que es formin zwitterions (secció 2.1.1.b). Això és possible que sigui degut a que l'impediment esteric dels metils dificulta l'empaquetament, i per tant la cristal·lització.

2.2.1.b MPDMA. - L'espectre IR del lligand MPDMA s'ha enregistrat en film líquid, entre dues finestres de CsI amb un pas de llum de 0.05 mm.

Els espectres dels halohidrats del lligand (clorhidrat, bromhidrat, iodhidrat) han estat enregistrats mitjançant pastilles de l'halur potàssic corresponent, per evitar possibles intercanvis d'halogen.

2.2.1.b.1 MPDMA base. -

Vibracions de tensió γ (C-H). - Dins la zona d'alta freqüència de l'espectre, aquesta és la primera absorció significativa que ens apareix. L'absència d'absorcions dins la zona de 3500 cm^{-1} ens indica que s'ha aconseguit una bona separació de l'aigua.

Es veu clarament que l'absorció està formada per la superposició d'un conjunt de bandes molt pròximes, que li donen l'aspecte extern d'una banda ampla, amb petits pics ben resolts i

d'intensitat elevada.

Dins d'aquest conjunt de bandes, pertenyents totes elles a les diferents vibracions de tensió $\nu(\text{C-H})$, mereix un tractament especial el grup de bandes situat a freqüències més baixes ($2700\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$), que s'assignen a les vibracions de tensió $\nu(\text{C-H})$ dels grups metils units a nitrogen (81).

Normalment, la presència de grups polars units a un grup metil ($\text{CH}_3\text{-X}$) dóna lloc a desplaçaments de les freqüències de vibració $\nu(\text{C-H})$. Si X és un substituent electròfil, les vibracions $\nu(\text{C-H})$ es desplaçen cap a freqüències més altes, tal com passa per exemple, en els halurs de metil (81). Aquest desplaçament depèn també d'altres factors, tal com es pot deduir del fet que la freqüència $\nu(\text{C-H})$ sigui més alta en el clorur de metil que en el fluorur, tot i que aquest últim té una electronegativitat molt més gran.

Una excepció important a la situació anterior, és aquella en la qual l'àtom X disposa d'un parell electrònic no compartit ($\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{S}$). En aquest cas es produeix un desplaçament batocròmic de l'absorció $\nu(\text{CH}_3\text{N})$, separant-se de la resta d'absorpcions $\nu(\text{C-H})$ i esdevenint clarament identificable. Aquest desplaçament ha estat atribuït a la interacció entre el parell electrònic no compartit i l'enllaç C-H situat en posició trans respecte al parell electrònic no compartit, la qual cosa fa que els tres àtoms d'hidrogen deixin d'ésser equivalents (88).

A l'espectre de la MPDMA les posicions de les dues bandes característiques del grup $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ($2815, 2775\text{ cm}^{-1}$) juntament amb un altre de menor intensitat (2725 cm^{-1}) estan d'acord amb els valors esperats (80) (taula 2-7).

El gran interès analític d'aquesta banda en l'estudi dels complexos metàl·lics formats amb el lligand MPDMA, prove del fet que desaparegui quan el parell electrònic sobre l'àtom de nitrogen esdevé enllaçat. Això passa en els clorhidrats de les amines, car es forma un enllaç N-H amb un protó mitjançant el parell electrònic del nitrogen; també en els compostos de coordinació, quan es forma un enllaç entre el nitrogen i l'àtom metàl·lic.

Això ens forneix una eina de treball valuósíssima per tal d'esbrinar si l'àtom de nitrogen està o no dins l'esfera de co-

ordinació del metall. Com veurem al llarg d'aquest treball aquest sera un mètode rapidíssim de coneixer si un complex és un quelat o si només conte enllaços metall-sofre.

Un cop assignades les absorcions corresponents a les vibracions $\gamma(\text{C-H})$ dels metils, la resta de la banda ha d'ésser deguda a les vibracions $\gamma(\text{C-H})$ dels tres metilens.

L'estudi de la posició de les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)$ en funció dels seus substituents és molt més complex que en el cas dels metils terminals, i no poden determinar-se amb prou precisió (87). No obstant podem treure alguna informació si comparem els espectres dels lligands MPA i MPDMA.

Si observem (figura 2-3) les bandes corresponents a les vibracions $\gamma(\text{C-H})$ dels lligands MPA i MPDMA, veiem que les dues bandes que apareixen en la MPA, possiblement degudes a la superposició de les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)_s$ i $\gamma(\text{CH}_2)_{as}$ de tots els metilens, són coincidents amb les bandes de 2940 i 2860 cm^{-1} de la MPDMA. Si suposem que el canvi de l'amina primària a terciària no afecta el metilè central ni tampoc el metilè enllaçat a l'àtom de sofre, l'assignació hauria d'ésser idèntica en ambdós lligands(82) (taula 2-7).

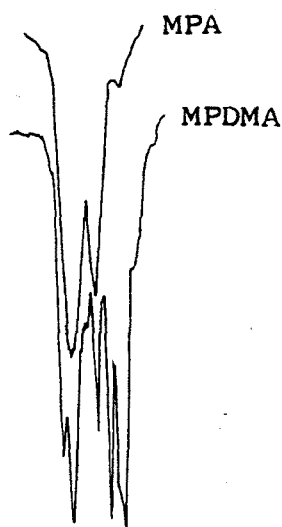
La vibració $\gamma(\text{CH}_2)_s$ hauria de desplaçar-se batocròmicament en l'amina terciària respecte a la primària (82). A l'estar desdoblada la banda de 2780 cm^{-1} i trobar-se dins el marge tabulat (82) s'assigna aquest mode a la posició anterior. L'altre mode hauria de tenir un petit desplaçament hipsocròmic, i podria correspondre a la banda de 2970 cm^{-1} o 2940 cm^{-1} . Es difícil de decidir-se entre aquestes dues possibilitats amb els mètodes al nostre abast, car la banda de 2970 cm^{-1} surt fora del marge esperat, però no es pot fer cap altre assignació factible per aquesta posició.

Taula (2-7)

<u>Vibracions $\gamma(\text{C-H})$ (MPDMA)</u>	
<u>γ (cm^{-1})</u>	<u>assignació</u>
2970	$(\text{CH}_2\text{-N})_{as}$?
2940	$(\text{CH}_2\text{-N})_{as}$?

2940	$\gamma(-\text{CH}_2-)\text{as}$
	$\gamma(-\text{CH}_2-\text{S})\text{as}$
2860	$\gamma(\text{CH}_2-\text{S})\text{s}$
	$\gamma(-\text{CH}_2-)\text{s}$
2815	$\gamma(\text{CH}_3-\text{N})$
2780	$\gamma(\text{CH}_3-\text{N})$
2775	$\gamma(\text{CH}_2-\text{N})\text{s}$
2725	$\gamma(\text{CH}_3-\text{N})$

Figura (2-3)



Vibracions de tensió $\gamma(\text{S-H})$..- La intensitat de la banda

$\gamma(\text{S-H})$ és molt feble a l'IR en el cas dels alquilmercaptans, tant, que en molts casos no és apreciable(87). Aquest és també el nostre cas i tan sols s'observa una banda ampla molt feble centrada aproximadament a 2500 cm^{-1} , que podria assignar-se a aquesta vibració. La posició de la banda està força d'acord amb el que caldria esperar, tot i que el marge que sol considerar-se és de $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$; en solucions concentrades o en estat líquid aquests valors disminueixen degut a efectes d'associació mitjançant ponts d'hidrogen.

Vibracions de deformació $\delta(\text{CH}_2)$ — $\delta(\text{CH}_3)$..- Dels dos modes possibles, $\delta(\text{CH}_3)$ i $\delta(\text{CH}_3)\text{as}$, el primer sol ésser extraordinàriament sensible a l'electronegativitat de l'element amb

qui està unit(80) (81) (82) (87). El segon és molt menys sensible a aquest efecte i sol aparèixer conjuntament amb les vibracions $\delta(\text{N-CH}_2)$ (82). Per comparació amb d'altres compostos semblants podria fer-se l'assignació de la taula (2-8).

A 1470 cm^{-1} apareix una banda molt intensa, que està formada per la superposició de vàries bandes, tal com es pot deduir de les esquenes que s'observen a dreta i esquerra de la mateixa. Per la posició hauria d'assignar-se a les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$ de tots els metilens, perquè les seves freqüències característiques es troben dins del marge ocupat per l'amplada de la banda ($1475\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$)(82).

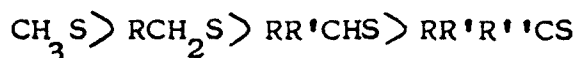
Vibracions d'alateig, cisallament i balanceig dels grups (CH_2) i (CH_3) . Aquestes vibracions, en compostos de cadena lineal, solen estar fortament acoblades les unes amb les altres i apareixen en un ampli ventall de freqüències (81) (87). No tant sols això, sinó que normalment també s'acoblen amb les vibracions $\gamma(\text{C-C})$ (89). Per tant, aquest conjunt de bandes solen ésser de poc interès analític i constitueixen el que se n'ha anomenat "finger print" de la molècula.

Un cas lleugerament especial és el de la vibració d'alateig del grup metilè unit a un àtom de sofre no oxidat. Es produeix un augment de la intensitat d'aquesta banda i això fa que sigui una de les més característiques del grup $(\text{CH}_2\text{-S})$ (90) (91). A l'espectre de la MPDMA apareix una banda molt intensa (1265 cm^{-1}) dins el marge tabulat que podria ésser deguda a aquesta vibració.

Taula (2-8)

$\gamma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	assignació
1470	$\delta(-\text{CH}_2-)$ $\delta(-\text{CH}_2\text{-N})$ $\delta(-\text{CH}_2\text{-S})$
1380	$\delta(\text{CH}_3\text{-N})$
1345	$\delta(\text{CH}_3\text{-N})$
1265	$\rho(\text{CH}_2\text{-S})$

Vibracions C-S.- Sheppard (92) ha realitzat un extens estudi de les vibracions $\nu(\text{C-S})$, trobant que la seva freqüència disminueix quan augmenta la substitució en l'àtom de carboni α .



Si comparem els valors del n-propiltiol i n-butiltiol amb el nostre cas,

<u>Compost</u>	<u>$\nu(\text{C-S})(\text{cm}^{-1})$</u>
MPDMA	655
n-propiltiol	653
n-butiltiol	658

podem veure una gran coincidència que ens permet d'assignar aquesta darrera banda possiblement a la vibració $\nu(\text{C-S})$.

Sheppard (92) situa la posició de la freqüència de deformació $\delta(\text{C-C-S})$ a 333 cm^{-1} , la qual coincideix força bé amb la posició de la banda situada a freqüències més baixes en la MPDMA (325 cm^{-1}).

Vibracions esquelètics C-C-C.- La freqüència de vibració de la deformació C-C-C en el propà s'assigna a 375 cm^{-1} (82), i pot associar-se amb la banda que ens apareix en la mateixa zona a 380 cm^{-1} .

2.2.1.b.2. Halohidrats de la MPDMA.- Al parlar dels halohidrats de la MPA en la secció (2.2.1.a.3) s'han discutit els motius que fan necessari un coneixement dels espectres IR dels halohidrats en l'estudi dels complexos formats amb metalls de transició. Els mateixos raonaments poden fer-se extensius al lligand MPDMA.

Vibracions de tensió $\nu(\text{C-H})$.- Al formar-se l'enllaç N-H, desapareix la banda característica del grup $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (secció 2.2.1.b.1) en la regió de 2800 cm^{-1} , perquè l'àtom de nitrogen ja no té cap parell electrònic no compartit.

Hi ha un cert dubte sobre si el que passa és un desplaça-

ment de les vibracions $\nu(\text{C-H})$ dels metils cap a una altra zona de l'espectre, o si al contrari aquesta banda desapareix conjuntament amb el parell electrònic del nitrogen.

Així, mentre que en un estudi sobre la naturalesa d'aquesta banda a la monometilamina en fase vapor, s'assigna la banda de 2800 cm^{-1} a la freqüència $\nu(\text{C-H})$ del metil (93), estudis posteriors de espectroscopia Raman (94), han suggerit que la mateixa banda (2815 cm^{-1}) i un altra absorció Raman (2880 cm^{-1}) són el resultat d'una ressonància de Fermi entre la freqüència fonamental de la vibració $\nu(\text{C-H})$ i un harmònic de la vibració de deformació simètrica $\delta(\text{CH}_3)$ (1430 cm^{-1}).

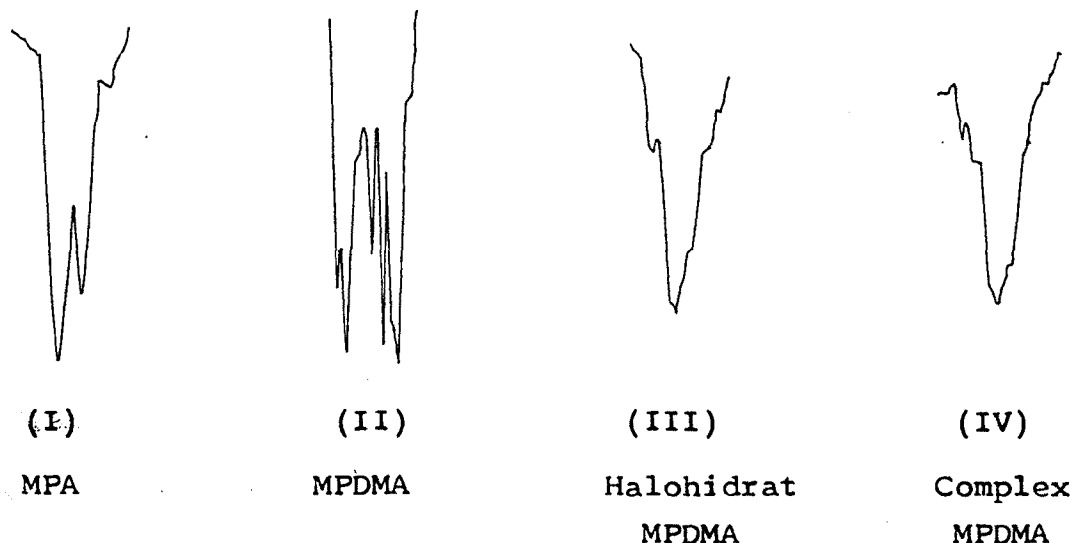
Braunholtz (95) opina que aquesta darrera assignació és poc plausible, i que en tot cas, no hi ha cap mena de dubte que la banda que apareix a l'IR sigui deguda a les vibracions $\nu(\text{C-H})$ del grup $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Això està d'acord amb un treball de Waldron (96), en el qual s'estudien els espectres IR de l'ion metilamoni i el seu homòleg deuterat, trobant freqüències corresponents a la vibració $\nu(\text{C-H})$, de 2917 cm^{-1} . Aquest valor es troba possiblement massa allunyat de la freqüència corresponent a l'harmònic de la vibració de deformació $\delta(\text{N-CH}_3)$ ($2 \times 1428\text{ cm}^{-1}$) per tal que pugui interaccionar mitjançant una ressonància de Fermi. Segons això sembla que el desplaçament de la banda de 2800 cm^{-1} sigui la causa de la seva desaparició al formar-se la sal corresponent (95).

A l'espectre IR dels halohidrats de la MPDMA les vibracions $\nu(\text{C-H})$ apareixen conjuntament en forma d'una sola banda ampla ($2800\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$), centrada a 2940 cm^{-1} , amb escomeses a 2860 , 2900 , 3000 cm^{-1} .

Si es comparen els espectres dels tres halohidrats en aquesta zona, les diferències no són significatives amb l'aparell utilitzat i són degudes a diferents graus de resolució. Tot i que aquesta manca de resolució no ens permet d'arribar a cap mena de conclusió definitiva, és interessant de comparar les absorcions corresponents a les vibracions $\nu(\text{C-H})$ en els espectres dels següents compostos: MPDMA, halohidrats de MPDMA, un complex de la MPDMA on l'àtom de nitrogen està coordinat a el metall i MPA (figura 2-4).

Comparant els espectres de la MPA (no tenim metils units al nitrogen) i MPDMA (les vibracions $\nu(\text{C-H})$ dels metils estan

Figura (2-4)



molt separades, a 2800 cm^{-1}), es pot veure que els dos espectres són molt semblants a l'interval $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$, observant-se dues bandes corresponents a les vibracions $\nu(\text{CH}_2)\text{s}$ i $\nu(\text{CH}_2)\text{as}$. En els espectres (III) i (IV) els grups metil estan units a un àtom de nitrogen que no disposa de cap parell electrònic no compartit. Es veu clarament que la forma de la banda és gairebé idèntica en els dos compostos.

Comparant els espectres (I) i (II) amb els (III) i (IV), en aquests, ja no s'aprecia el desdoblament en les bandes $\nu(\text{CH}_2)\text{s}$ i $\nu(\text{CH}_2)\text{as}$, i en canvi, apareix únicament una banda ampla amb una sèrie d'esquenes. Aquesta variació podria ser deguda al desplaçament hipsocròmic de les vibracions $\nu(\text{N-CH}_3)$, superposant-se amb les vibracions $\nu(\text{CH}_2)\text{s}$ i $\nu(\text{CH}_2)\text{as}$ i donant lloc a la banda ampla que s'observa experimentalment.

Vibracions de tensió $\nu(\text{N-H})$..- La presència de l'enllaç N-H en sals d'amines terciàries, es detecta a l'espectre IR per l'aparició d'una banda ampla molt característica i de posició variable segons la força de l'enllaç d'hidrogen format entre el nitrogen, l'hidrogen i l'anió corresponent.

La posició de la vibració $\nu(\text{N-H})$ quan no forma enllaços d'hidrogen, no ha estat ben determinada per la impossibilitat

de dissoldre aquestes sals en solvents no polars i registrar així l'espectre. En sals de trimetilamoni amb anions PF_6^- , BF_4^- , que no formen enllaç d'hidrogen amb el catió, la vibració $\nu(\text{N-H})$ apareix a 3200 cm^{-1} (97).

En una primera aproximació podem dir que les amines terciàries que formin ponts d'hidrogen, donaran lloc a vibracions per sota de 3200 cm^{-1} .

L'origen de l'amplada de les bandes $\nu(\text{N-H})$ en presència de ponts d'hidrogen ha estat molt estudiat, havent-se formulat diferents hipòtesis. De bon principi es va suposar que això era degut a l'eixamplament dels nivells d'energia per acció de forces intermoleculars (98). Posteriorment es va veure que aquesta explicació era insuficient, i es postularen teories basant-se en l'anharmonicitat de les vibracions on intervé l'àtom d'hidrogen (99), desordre en l'estructura cristal·lina (83) o d'altres (100) (101).

Chenon i Sandorfy (83) varen comprovar que tot i que normalment els enllaços d'hidrogen forts produeixen grans desplaçaments i bandes amples, això no és necessàriament sempre cert. Per exemple en les amines alifàtiques i aromàtiques les bandes apareixen a la mateixa zona de l'espectre, però les primeres formen una banda ampla, mentre que les segones estreta.

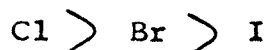
Als espectres IR dels tres halohidrats del lligand MPDMA s'observa una banda diferenciada de les vibracions $\nu(\text{C-H})$, la qual per la seva amplitud ($2800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$) i posició, assignarem a les vibracions $\nu(\text{N-H})$.

El gran desplaçament batocròmic respecte al valor hipotètic de les vibracions $\nu(\text{N-H})$ lliures, 3200 cm^{-1} , ens indica l'existència d'intensos ponts d'hidrogen que debiliten la força de l'enllaç N-H.

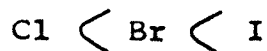
En els tres halohidrats, la banda $\nu(\text{N-H})$ està desdoblada, tal com es veu en els espectres (pagina 64), en dues de principals i en un gran nombre de petites absorcions de menor intensitat. Les intensitats i posicions d'aquests dos pics més importants varien segons l'anió amb el qual es formen els ponts d'hidrogen.

Comparant aquestes dues bandes més intenses dels tres espectres, es pot veure que la banda situada a freqüències més baixes no experimenta cap desplaçament, però la seva intensitat

disminueix segons:

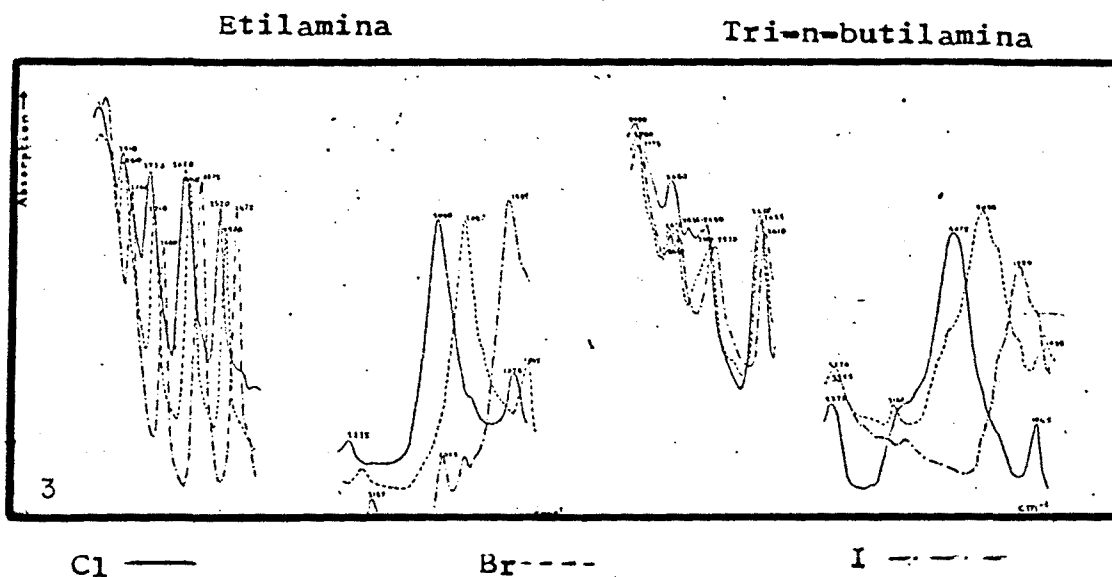


Al mateix temps, la banda situada a freqüències més altes experimenta un desplaçament hipsocròmic segons:

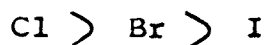


Tots aquests efectes, desplaçament i variació de la intensitat de les bandes, s'observen també en d'altres amines més senzilles tals com la etilamina i la tri-n-butilamina (figura 2-5).

Figura (2-5)

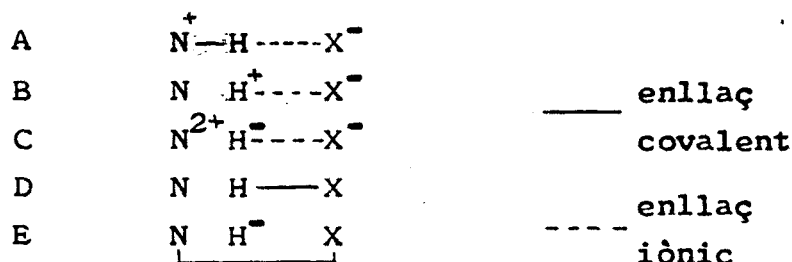


Aquesta variació és especialment important en el iodhidrat de la tri-n-butilamina, on la banda que correspon a freqüències més baixes pràcticament desapareix al passar de bromur a iodur. Aquest comportament dels halohidrats de les amines terciàries contrasta amb el de les amines primàries i secundàries en les quals el desplaçament és en sentit contrari, és a dir batocròmic segons:



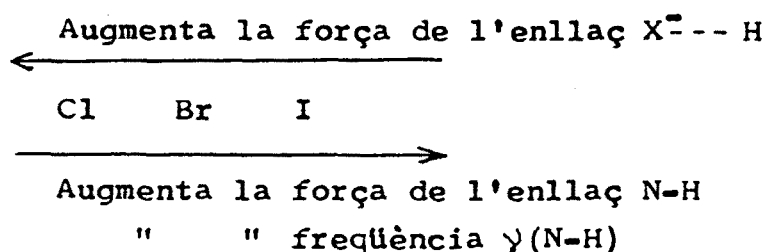
Aquests resultats experimentals han estat ampliament estudiats per Chenon i Sandorfy (83)(102). Aquests autors apliquen les idees de caràcter iònic i covalent als enllaços d'hidrogen dels halohidrats de les amines, tal com ho féu primer Tsubomura (103) en el sistema O-H...O.

Segons això postulen les següents possibilitats:



De totes aquestes possibles estructures, no hi ha cap dubte que la A és la que ha de tenir una contribució més gran a la formació de l'enllaç d'hidrogen, tant en les amines primàries com secundàries. Ara be, a les amines terciàries tenim que la càrrega positiva sobre el grup amina es reparteix tant sols entre l'àtom de nitrogen i un hidrogen, mentre que a les amines primàries i secundàries, s'ha de repartir entre un nitrogen i dos o tres hidrògens. Es força evident que la fracció de càrrega sobre els àtoms d'hidrogen serà més gran en les amines terciàries que no en les primàries o secundàries.

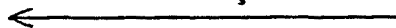
Per tant, al tenir l'àtom d'hidrogen de les amines terciàries una major fracció de carrega localitzada sobre ell, les interaccions de tipus iònic tindran més importància, i al formar-se l'enllaç d'hidrogen, hi haurà més contribució de l'estructura B que de la D. Al ser les interaccions H...X⁻ essencialment iòniques l'enllaç més fort es formara amb l'anió menys polaritzable:



Finalment com més fort sigui l'enllaç $H\cdots X^{\ominus}$, més feble se-
rà l'enllaç $N-H$, i la vibració $\gamma(N-H)$ apareixerà a freqüèn-
cies més baixes.

Les amines primàries i secundàries tenen menys fracció de
càrrega sobre els hidrògens i per tant en les interaccions
hidrogen-halogen tenen més importància que abans les formes
de tipus covalent. Al'enllaç hi contribuïran més les estruc-
tures tipus D que les B, i l'enllaç més fort es formarà amb
els anions més polaritzables.

Augmenta la força de l'enllaç $X-H$



I Br Cl



Augmenta la força de l'enllaç $N-H$

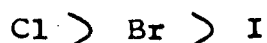
" " freqüència $(N-H)$

Tal com abans al augmentar la força de l'enllaç $X-H$, dis-
minueix la de l'enllaç $N-H$, així com la freqüència $\gamma(N-H)$.

Vibracions de deformació $\delta(C-N-H)$. - Aquesta banda és carac-
terística de les amines terciàries protonades (104), sol apa-
rèixer a la zona de 1400 cm^{-1} , presentant-se en el cas del
clorhidrat de la MPDMA en forma d'esquena, però clarament re-
solta en el iodhidrat. Es una banda poc sensible a la forma-
ció de ponts d'hidrogen (97), però no obstant s'observa un pe-
tit desplaçament segons cada halohidrat.

Clorhidrat	1450 cm^{-1}
Bromhidrat	1440 ''
Iodhidrat	1420 ''

Aquest corriment és batocròmic segons:



i està d'acord amb el fet general que les freqüències de de-

formació es desplaçen en sentit contrari a les de tensió.

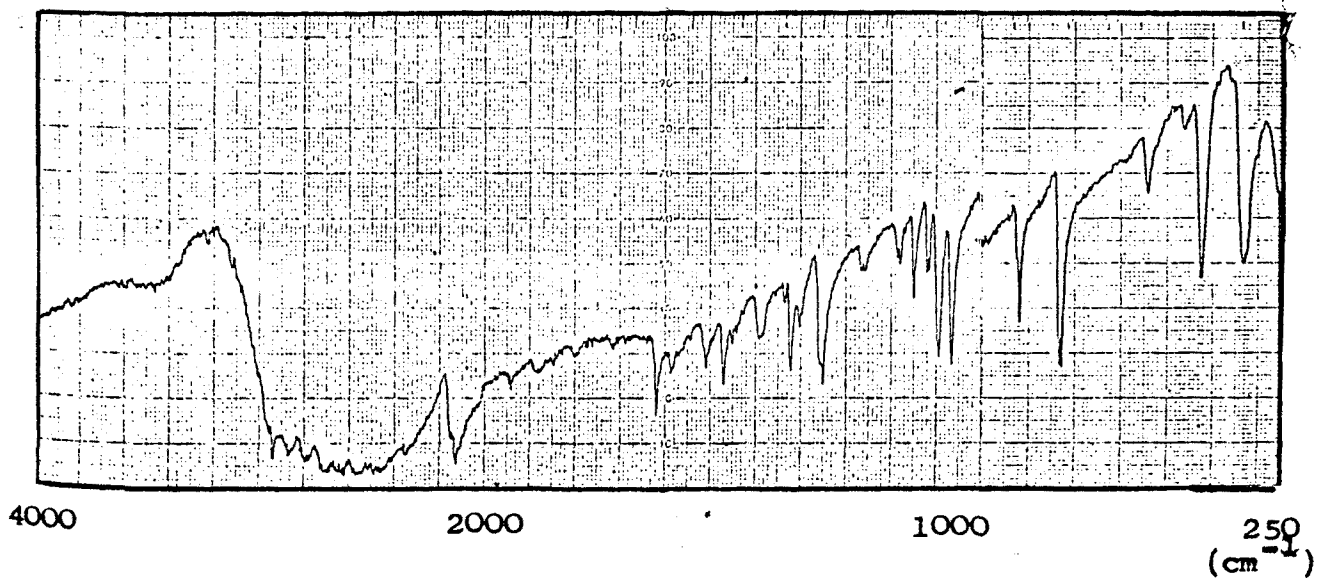
Vibracions de deformació, alateig, cisallament i balanceig dels metilens. - S'observa, en els tres espectres, una banda ampla i intensa a 1470 cm^{-1} , que pràcticament no varia de posició, ni en els tres halohidrats ni en la base.

Degut a l'amplada de la banda s'assigna aquesta absorció a les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$ i $\delta(\text{CH}_3)$ que estan tabulades dins d'aquest marge de freqüències.

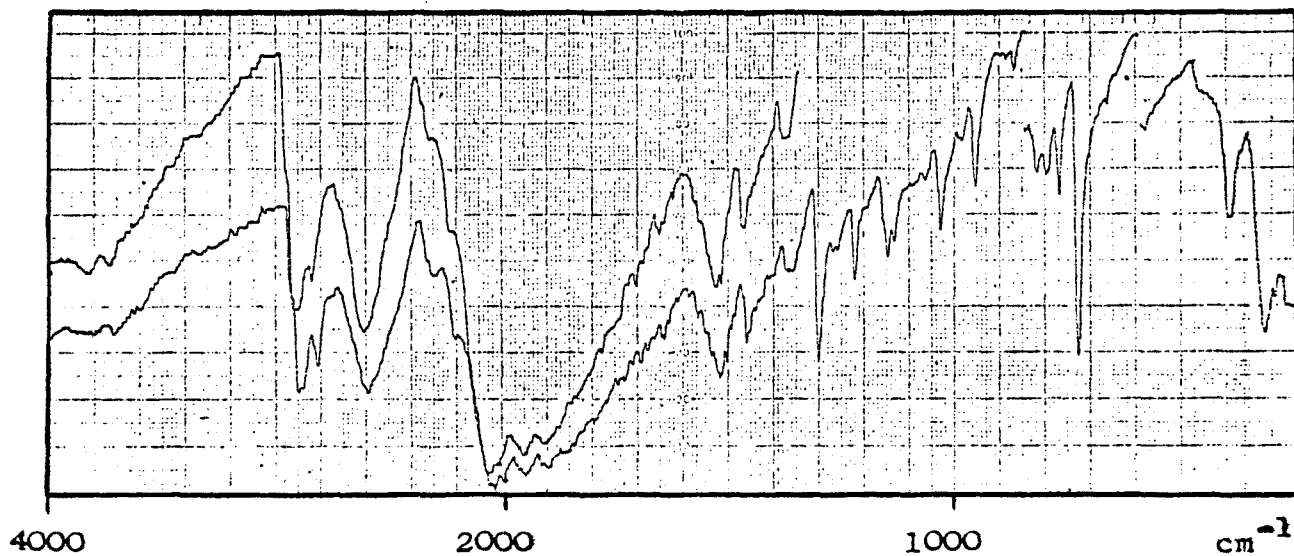
A la zona de $1400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ s'observen importants diferències entre els espectres dels halohidrats i de la MPDMA base. Aquestes absorpcions corresponen a les vibracions d'alateig, cisallament i balanceig que poden acoblar-se entre elles mateixes. Es difícil de poder realitzar comparacions entre els espectres dels halohidrats i de la MPDMA base en aquesta zona. Els espectres dels primers han estat registrats en fase sòlida i el segon en fase líquida, i és ben conegut que els canvis de fase produeixen alteracions importants en aquestes absorpcions.

Els espectres dels tres halohidrats en aquesta zona són pràcticament idèntics. Això ens fa pensar que la presència dels diferents anions afecta solament les vibracions (N-H) per formació d'un enllaç d'hidrogen, deixant inalterada la resta de la molècula.

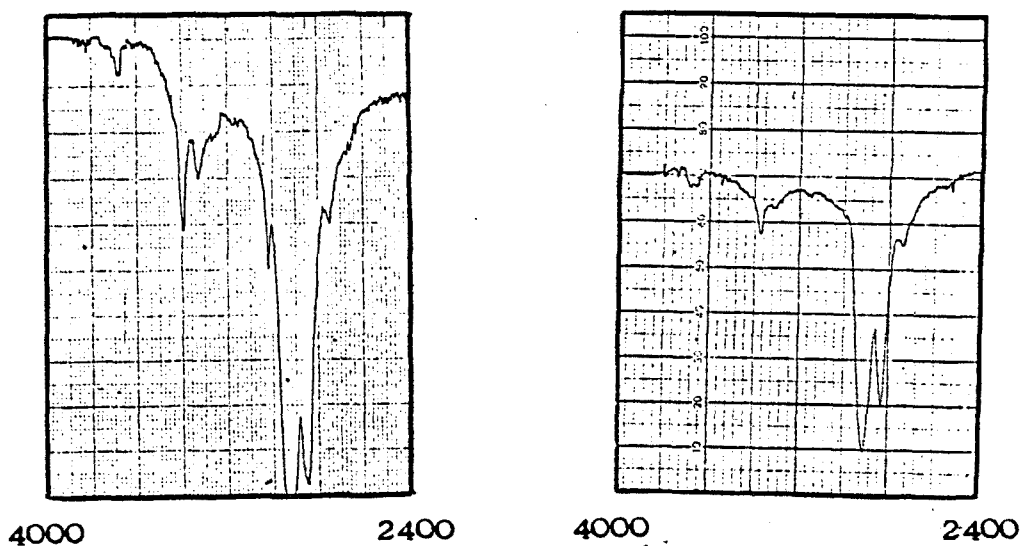
Vibracions de tensió $\nu(\text{C-S})$. - En els tres halohidrats apareix una petita banda a 660 cm^{-1} que coincideix amb la posició d'una banda de característiques semblants a l'espectre de la MPDMA base. Seguint doncs el mateix criteri assignem aquesta banda a la vibració $\nu(\text{C-S})$.



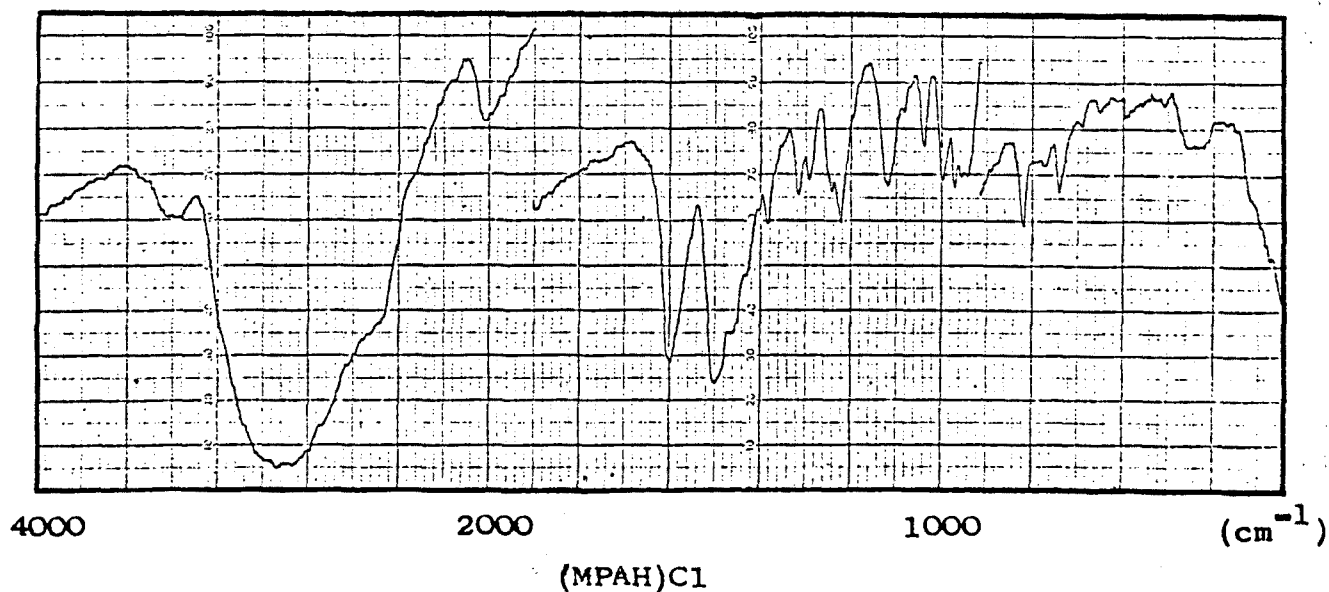
Espectre IR MPA (fase sòlida)

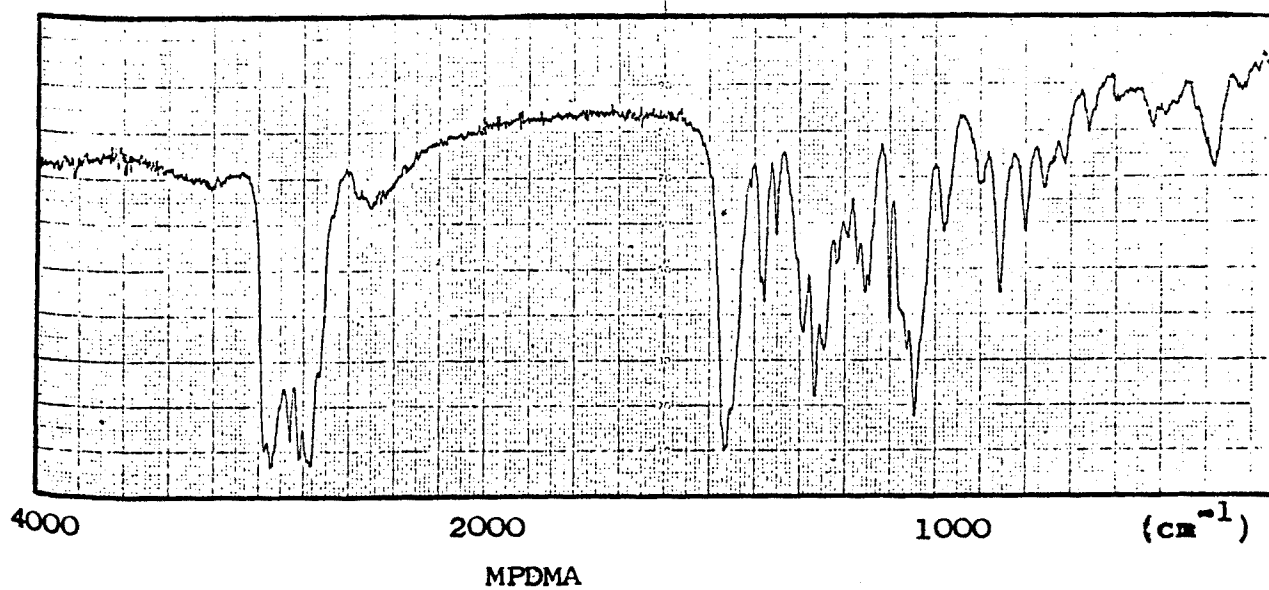
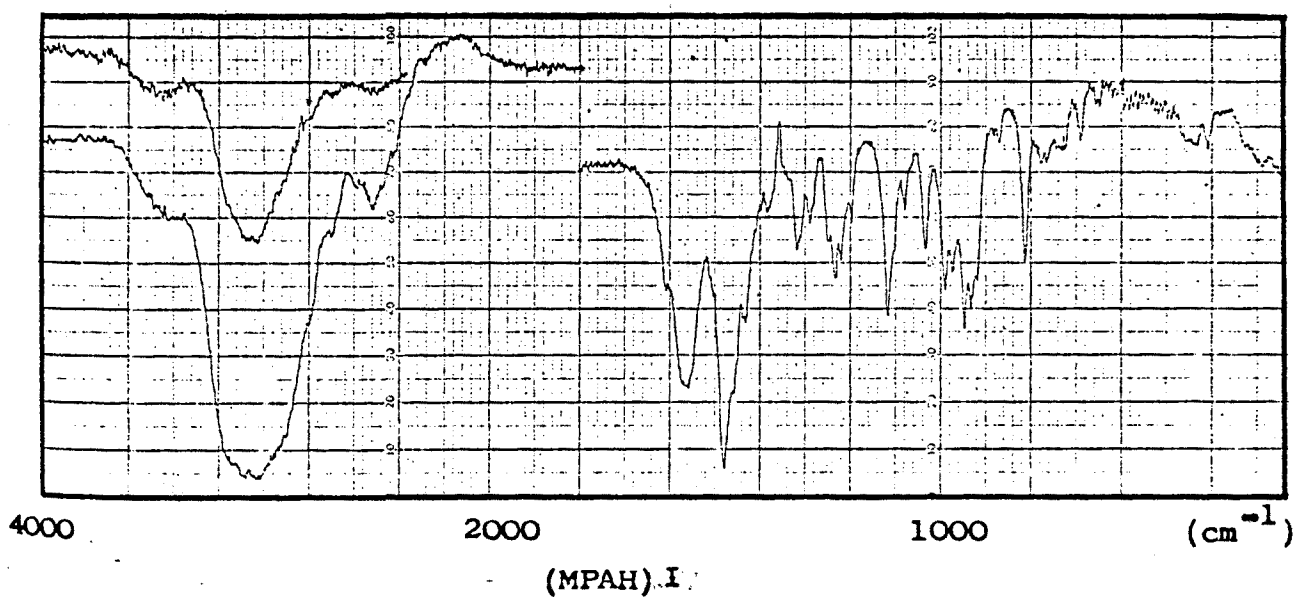
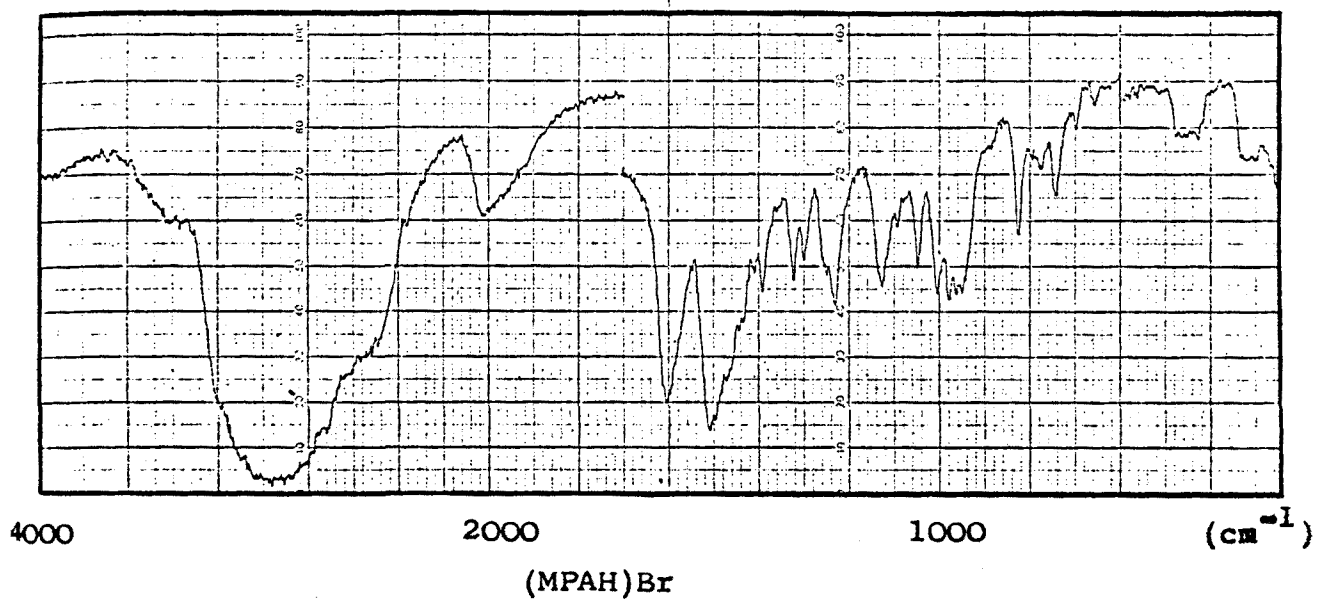


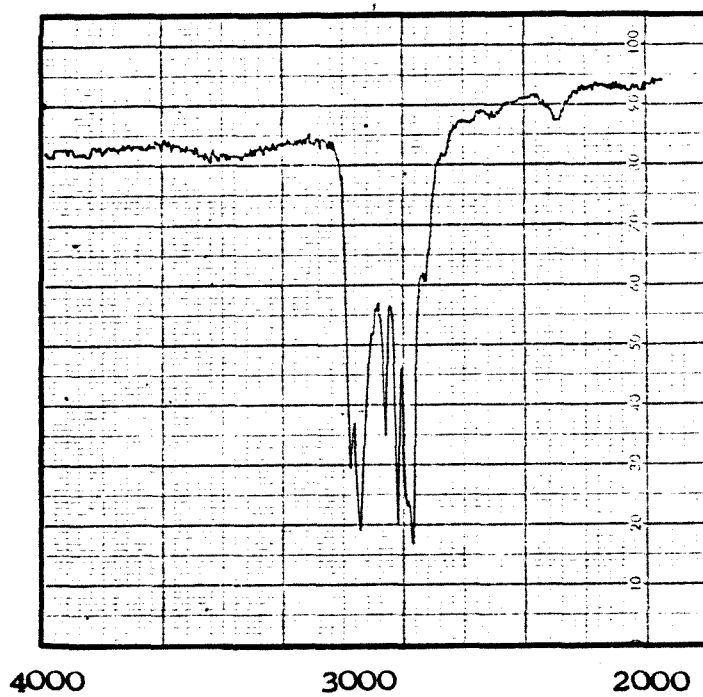
(3) MPA Deuterada



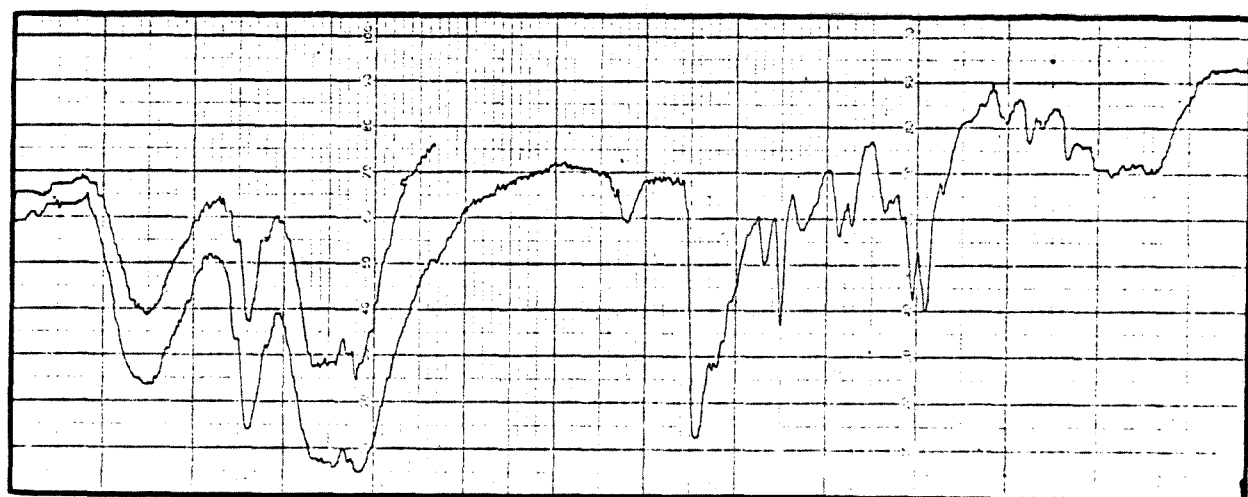
(4) MPA en solució (CCl_4)



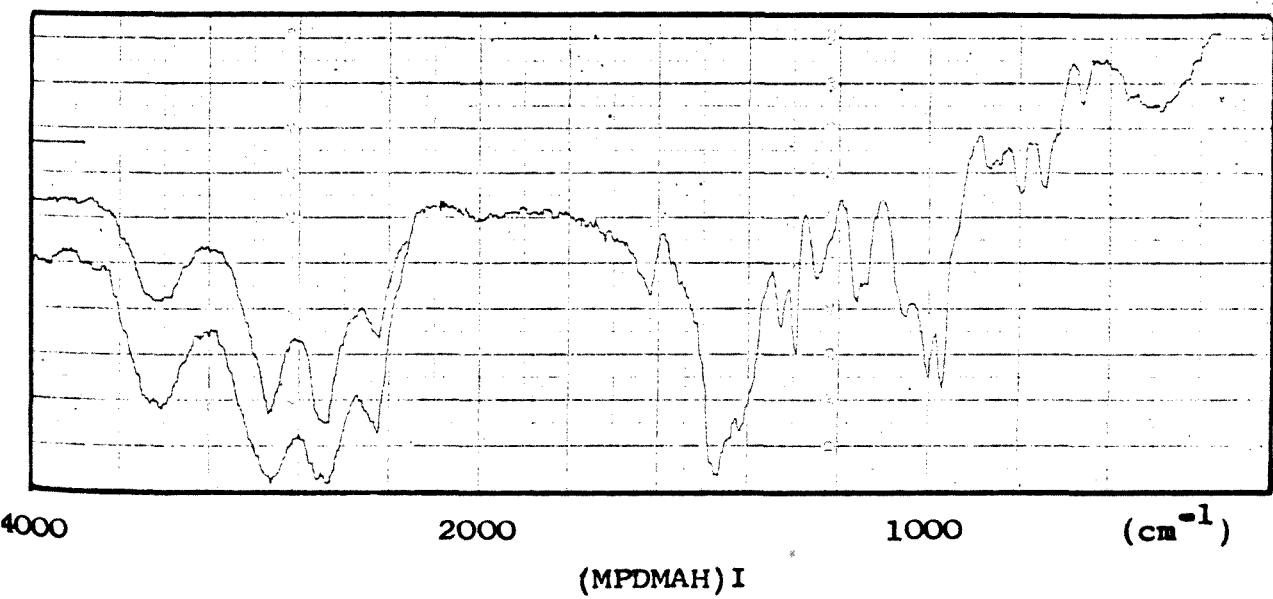
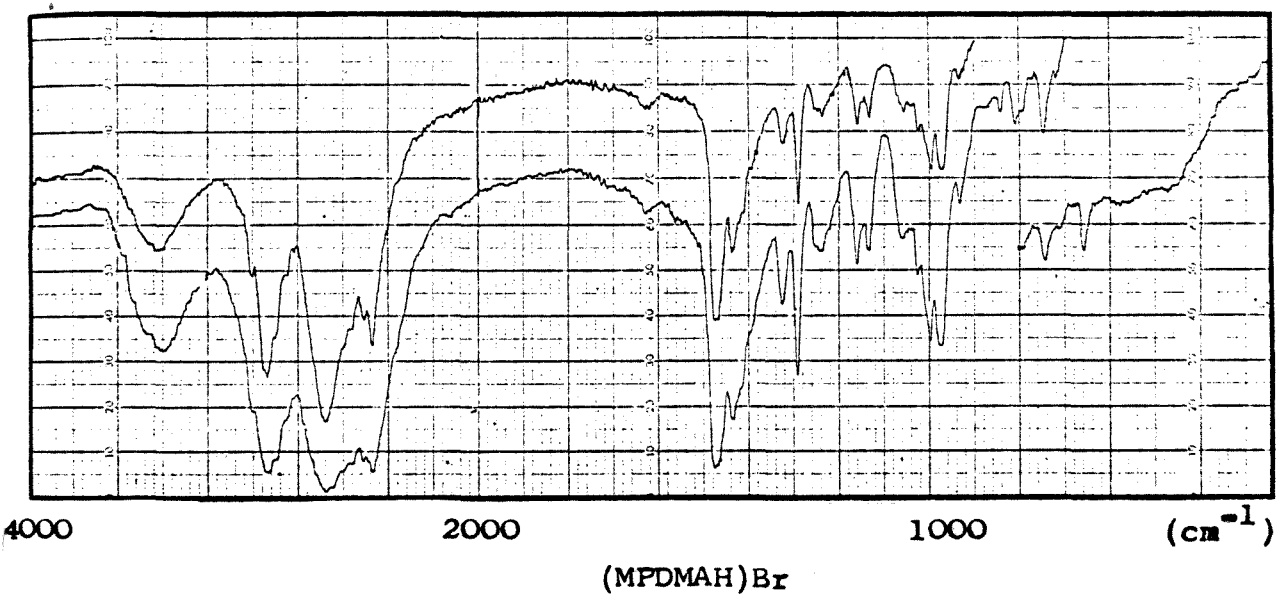




MPDMA en solució (CCl_4)



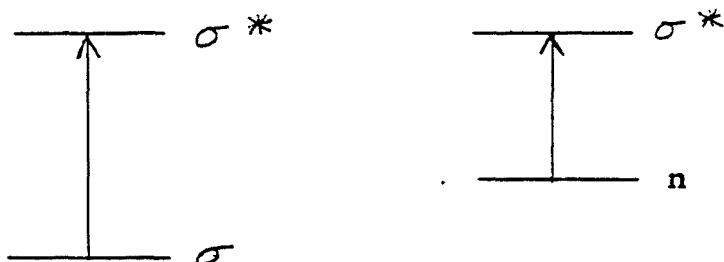
(MPDMAH)Cl



2.2.2 ESPECTRES ELECTRONICS. - Els espectres electrònics s'han enregistrat en un espectrofotòmetre Beckman Acta III, mitjançant cubetes de quarç de 1cm. de pas de llum, entre 300 i 200 nm. Per a $\lambda > 300$ nm qualsevol solució dels lligands és transparent. Els espectres s'han enregistrat en solució aquosa i metanòlica.

Al no disposar de sistemes π , els lligands MPA i MPDMA solament poden donar lloc a transicions del tipus $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ i $n \longrightarrow \sigma^*$.

Les transicions $\sigma \longrightarrow \sigma^*$, són característiques dels hidrocarburs saturats, apareixen a longituds d'ona inferiors a 200 nm, car els enllaços σ són molt forts i és molt gran la diferencia entre els nivells σ i σ^* .



Quan un compost té parells electrònics no enllaçats, aquests estan situats a un nivell n , d'energia superior als orbitals enllaçants σ . Això fa que sigui possible una transició $n \longrightarrow \sigma^*$ d'energia més baixa que la $\sigma \longrightarrow \sigma^*$, la qual sol situar-se a la zona de l'ultraviolat pròxim. Així, la majoria de compostos que tenen parells electrònics localitzats en àtoms d'oxigen, sofre, nitrogen o halògens poden donar lloc a absorcions del tipus $n \longrightarrow \sigma^*$ pròximes a 200 nm i que són conegudes com absorcions finals (105) (taula 2-9)

Taula (2-9)

<u>Compost</u>	<u>Transició $n \longrightarrow \sigma^*$ (nm)</u>
CH_3OH	183
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	227
CH_3Cl	173
CH_3I	258

2.2.2.1. Espectres en solució metanòlica.- Els espectres d'ambdós lligands en solució metanòlica són pràcticament idèntics i presenten una sola absorció centrada a 225 nm.

Aquest valor està d'acord amb les dades mesurades en d'altres aminotiols en el mateix medi i en ciclohexà (25) (26) (28).

En aquests solvents poc polars, suposem que els lligands estan en forma de base:



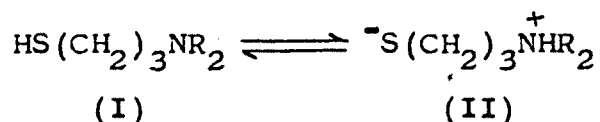
Unicament són possibles transicions $n \rightarrow \sigma^*$ relacionades amb els parells electrònics del sofre i del nitrogen. D'aquestes dues possibilitats sembla més plausible que en metanol, la transició sigui deguda als parells electrònics del nitrogen, per dues raons:

- 1) Els tiols no absorbeixen en aquesta zona(106)
- 2) La intensitat d'aquesta banda minva progressivament a l'afegir-hi àcid, i pràcticament desapareix en el clorhidrat.

A l'esdevenir enllaçat el parell electrònic degut a la protonació, desapareix la banda corresponent.

Per tant, sembla més lògic assignar aquesta banda a la transició des de l'orbital no enllaçant del nitrogen als nivells antienllaçants. El seu valor esta força d'acord amb els observats en amines (taula 2-9).

2.2.2.2 Espectres en solució aquosa.- Al ser l'aigua un solvent polar, en solució aquosa tindrem l'equilibri:



L'espectre de la base lliure(I) hauria d'ésser el mateix que l'obtingut en MeOH, amb un desplaçament degut al canvi de polaritat del solvent. Generalment, els solvents polars desplacen les bandes $n \rightarrow \sigma^*$ cap a longituds d'ona més curtes. Aquest efecte sol explicar-se acceptant que l'estat fonamental del cromòfor és més polar que l'excitat i per tant, considerant l'estat fonamental, els electrons no enllaçats

estan més estabilitzats en solvents polars per formació de ponts d'hidrogen. Això implica un salt energètic més gran, és a dir un desplaçament hipsocròmic.

En la forma (II) hem d'esperar que s'observi únicament la transició deguda als parells electrònics del tiolat.

Tal com abans, no s'observen diferències entre els espectres dels lligands MPA i MPDMA en medi aquós.

En solucions més concentrades apareix una sola banda que augmenta d'intensitat i es desplaça cap a longituds d'ona més curtes quan es dilueix (taula 2-10).

Taula 2-10

Concentració (M)	λ (nm)	ϵ (cm ⁻¹ mol ⁻¹ l)
38. 10 ⁻⁴	255	0.6 10 ³
7.6 10 ⁻⁴	238	2.6 10 ³
1.5 10 ⁻⁴	235	2.6 10 ³
	203	2.1 10 ³

En tots els espectres apareix una esquena a longituds d'ona més curtes, que en l'espectre de la solució més diluïda, es ressol donant lloc a dues bandes.

D'aquestes dues bandes la situada a longituds d'ona més grans ha estat força estudiada (25) (26) (106) (107), i s'assigna a una transició dels parells electrònics del grup tiolat. L'altra absorció podria assignar-se a la transició $n \rightarrow \sigma^*$ del parell electrònic del nitrogen (25) (26) (28) que ha experimentat un desplaçament hipsocròmic respecte a l'espectre en MeOH degut a la major polaritat del solvent.

Aquesta hipòtesi contrasta amb el fet que, en solució aquosa, l'aminotiol hauria d'estar majoritàriament en la forma (II) degut a la polaritat del solvent i per tant la banda de 203 nm hauria d'ésser de menor intensitat. D'altra banda, en un treball realitzat per J. Real, J. Serrat i J. Vives (107) es va estudiar l'espectre electrònic, en solució aquosa, d'un aminotiol el grup amina del qual era quaternari, i es va ob-

servar que també apareixien ambdues bandes.

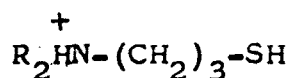
Al no tenir l'amina quaternària cap parell electrònic localitzat en el nitrogen, sembla lògic suposar, almenys en aquest cas, que les dues absorpcions són degudes al grup tiolat. Atès que aquests resultats són molt semblants als obtinguts en el nostre cas, la possibilitat que les dues bandes observades en els espectres electrònics dels aminotiols en solució puguin se atribuïdes a transicions $n \rightarrow \sigma^*$ de parells electrònics del sofre no pot pas ésser bandejada.

2.2.2.3 Clorhidrats.- Els clorhidrats dels dos lligands donen lloc, en solució aquosa, a espectres idèntics, on s'observa una sola banda a 203-210 nm segons la concentració.

A la MPDMA s'han mesurat els valors dels coeficients d'extinció a diferents concentracions, amb els següents resultats.

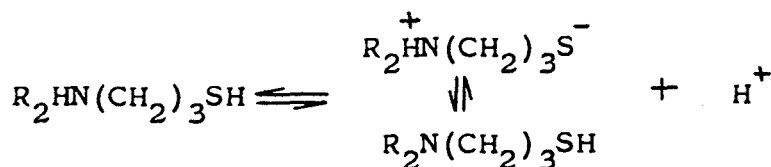
<u>Concentració (M)</u>	<u>λ (nm)</u>	<u>ϵ (mol⁻¹cm⁻¹l)</u>
$38 \cdot 10^{-4}$	209	$2,6 \cdot 10^2$
$7,7 \cdot 10^{-4}$	203	$7,1 \cdot 10^2$

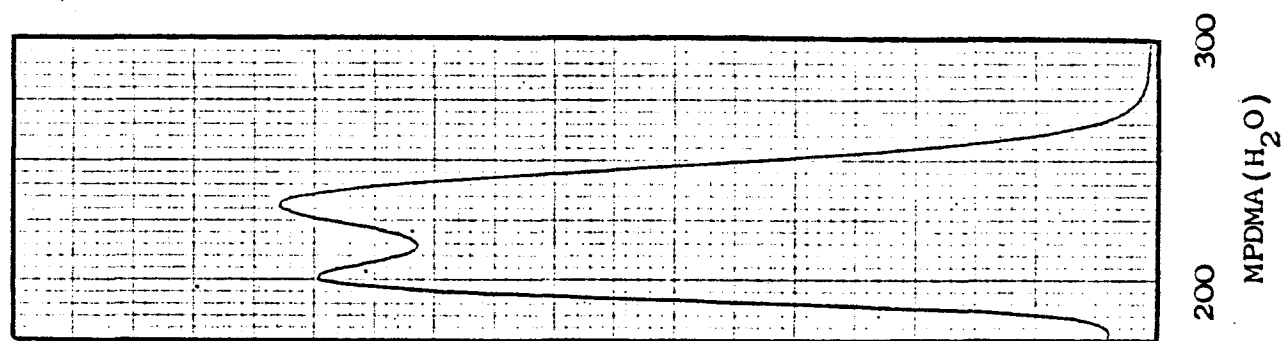
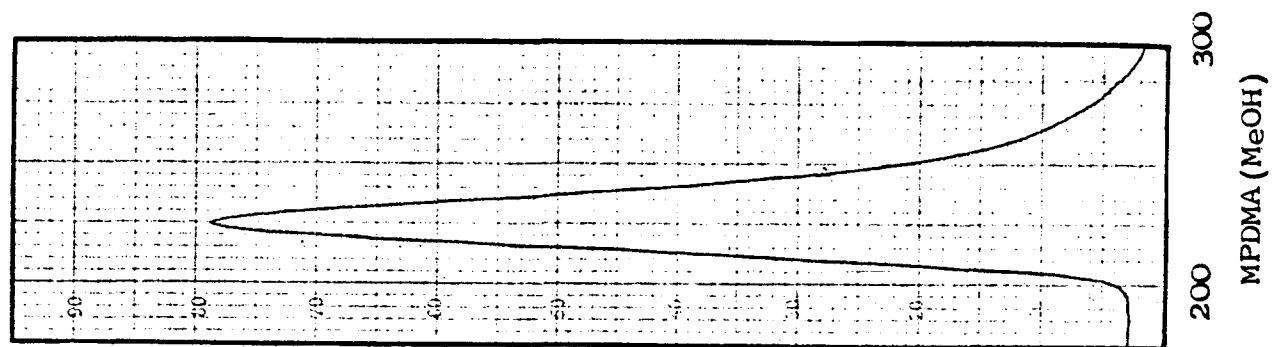
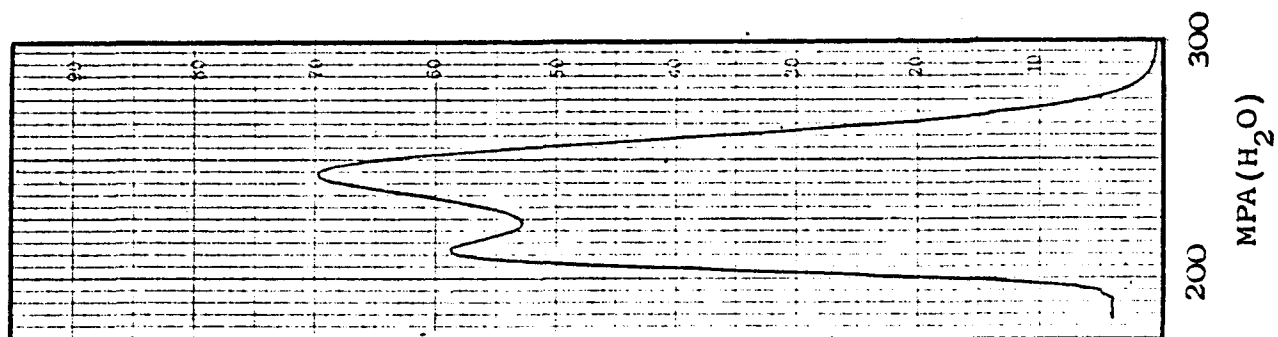
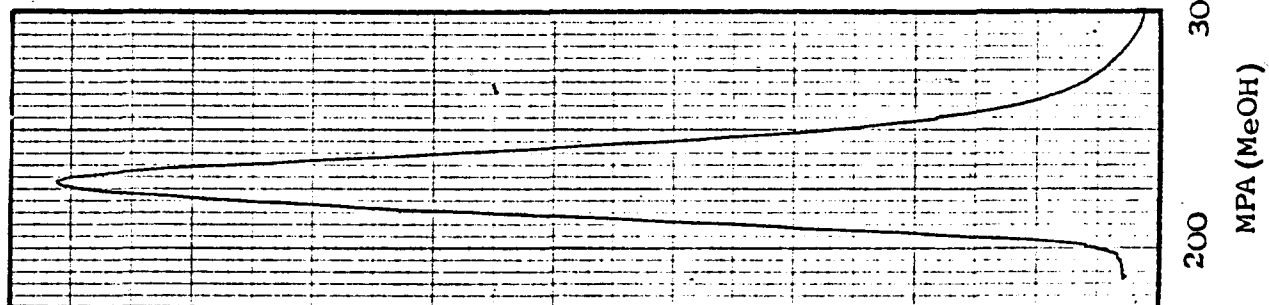
En solucions aquoses del clorhidrat, l'espècie predominant hauria d'ésser:



En aquestes condicions, l'única transició possible n seria la corresponent als parells electrònics del sofre.

Una altra possibilitat seria que aquesta banda fos deguda a l'espècie resultant de la pèrdua d'un protó en el següent equilibri:





2.2.3 ESPECTRES DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.- Els espectres de RMN d'ambdós lligands es van enregistrar en un aparell Perkin Elmer de 60 MHz del Departament de Química Orgànica de la UAB.

Al no ésser la MPA prou soluble en solvents apolars, l'espectre es registrà en una solució de D_2O , i el de la MPDMA directament sobre l'aminotiol en fase líquida. A fi de poder observar els protons més àcids també es van enregistrar espectres dels lligands utilitzant com a solvent l'àcid trifluoroacètic. La referencia útilitzada va ser TMS.

2.2.3.a.1 MPA en D_2O .- A l'espectre en solució en aigua deuterada es veuen clarament tres pics que integren 1:1:1 deguts als tres grups metilènics.

No s'observen els protons amínics ni el del grup tiol, car s'intercanvien molt ràpidament amb el solvent.

Els desplaçaments observats estan força d'acord amb els valors estimats a les taules(taula 2-11).

Taula (2-11)

Desplaçaments químics dels metilens
acíclics en derivats monosubstituïts (108)

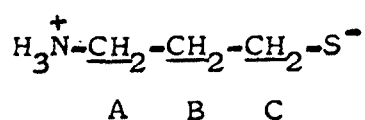
	δ
$\left\{ \begin{array}{l} R-\underline{CH_2}-C-SH \\ R-\underline{CH_2}-C-NH_2 \end{array} \right.$	1.6 1.3
$R-\underline{CH_2}-NH_2$	2.5
$R-\underline{CH_2}-SH$	2.4

Desplaçaments químics experimentals

$H_2N-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-SH$	δ
A	3.05
B	1.70
C	2.55

S'observa un desplaçament cap a freqüències més baixes en relació als valors esperats, principalment en el metilè unit a l'àtom de nitrogen. Això és explicable si tenim en compte que, en aigua, una fracció important de molècules estarà com a zwitterions, amb el grup amina en forma de NH_3^+ . La càrrega positiva del nitrogen provoca un desapantallament dels protons del metilè unit a nitrogen, i el conseqüent desplaçament cap a camps més baixos.

Interaccions spin-spin. - Els metilens units als àtoms de nitrogen i sofre estan acoblats amb el metilè central, i per tant ambdós senyals apareixen desdobllats en forma de triplet tal com era d'esperar.

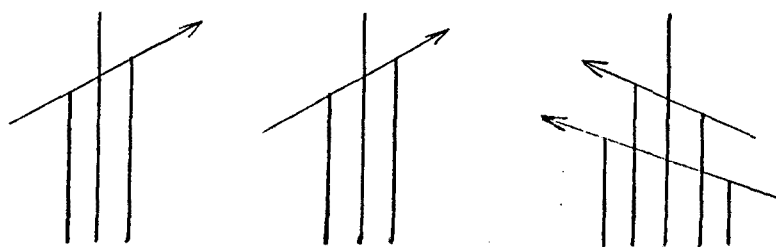


$$J_{AB} = 7 \text{ cps}$$

$$J_{BC} = 7 \text{ cps}$$

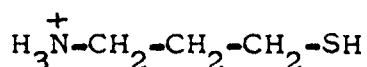
Atès que les constants d'acoblament entre el metilè central i els dos metilens veïns són pràcticament idèntiques, el desdobllament que s'hauria d'esperar en el metilè central seria el corresponent a un quintuplet amb unes intensitats relatives de 1:4:6:4:1. Això es el que s'observa a l'espectre, tot i que tant els dos triplets com el quintuplet estan distorsionats. Aquesta distorsió fa augmentar la intensitat de les línies que són més properes al grup amb qui s'acoblen, i disminuir les que són més llunyanes(108). Així a l'espectre de la MPA (figura 2-6).

Figura (2-6)



2.2.3.a.2 MPA en solució d'àcid trifluoroacètic.- L'àcid trifluoroacètic és un excel.lent solvent per a les amines, perquè presenta un únic senyal a camps molt baixos, que no interfereix. A més a més, és un àcid fort que afavoreix que l'intercanvi intermolecular dels protons amínics sigui molt lent, permetent-nos per tant d'observar el senyal dels protons del grup NH_3^+ (105).

L'espectre obtingut presenta cinc senyals amb una integració de 3:2:2:2:1 que està d'acord amb l'espècie:



El solvent ha fet disminuir la velocitat d'intercanvi del protó tiòlic, i aquest també apareix a l'espectre. Les posicions corresponents als tres metilens són molt semblants a a les de l'espectre obtingut en aigua deuterada, podent-se atribuir els petits desplaçaments al canvi de solvent o al pas de tiolat a tiol (taula 2-12).

Taula (2-12)

Desplaçaments químics tabulats (δ)

S-H	1-2 (108)
NH_3^+	7-8 (105)

Desplaçaments químics experimentals

$\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$					δ	
A	B	C	D	E		
					A	6.8
					B	3.05
					C	1.75
					D	2.40
					E	1.30

Les posicions corresponents als protons amínics i tiòlics estan d'acord amb els valors que es troben a la bibliografia.

Interaccions spin-spin.- Si comparem els espectres de la MPA en D_2O i en àcid trifluoroacètic, podem veure clarament que en aquest darrer solvent els senyals són més amples.

Aquest efecte pot atribuir-se a la viscositat més gran de la solució en trifluoroacètic que dificulta força la resolució de l'espectre, però tot i amb això ens permet de treure'n algunes conclusions.

El senyal corresponent al metilè unit a l'àtom de nitrogen apareix en forma de sextuplet si tenim en compte les dues esquesques de menor intensitat.



$$J_{AB} = 6.5 \text{ cps}$$

A B C D E

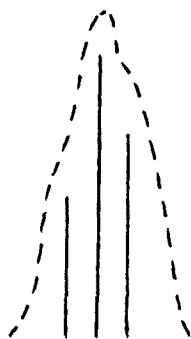
$$J_{BC} = 6.5 \text{ cps}$$

Si suposem acoblaments molt semblants, J_{AB} J_{BC} , hauriem d'obtenir el desdoblament corresponent a un sextuplet d'intensitats relatives 1:5:10:10:5:1, que estaria força d'acord amb els resultats experimentals.

El metilè central hauria de tenir el mateix desdoblament que en l'espectre obtingut en D_2O , i així ho observem.

El metilè unit a l'àtom de sofre hauria d'estar acoblat amb el metilè central i amb el protó tiòlic. Pràcticament veiem tan sols un senyal ample no resolt, però que presenta esquesques que estan d'acord amb les intensitats corresponents a un triplet distorsionat (figura 2-7).

Figura (2-7)



Es possible que el desdoblament d'aquest triplet per part del protó tiòlic sigui el causant que el senyal es faci més ample i no quedi ben resolt.

El protó tiòlic tampoc està ben resolt però el senyal és

concordant amb un triplet distorsionat (figura 2-8), havent-se

Figura (2-8)



produït el desdoblament per acció del metilè veí de sofre.

Finalment, els protons NH_3^+ apareixen en forma d'una banda ampla sense que es pugui apreciar cap desdoblament.

2.2.3.b.1 MPDMA en fase líquida.- L'espectre de la MPDMA, enregistrat directament sobre l'aminotiol en fase líquida, ens dóna poca informació perquè els senyals apareixen molt pròxims.

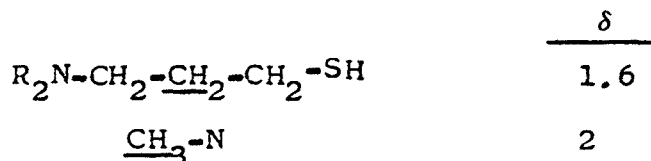
Taula (2-13).

Desplaçaments químics dels metilens
acíclics en derivats monosubstituïts

	δ
$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-\text{SH} \\ \text{R}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}-\text{NR}_2 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1.6' \\ 1.3 \end{array}$
$\text{R}-\underline{\text{CH}_2}-\text{NR}_2$	2.5
$\text{R}-\underline{\text{CH}_2}-\text{SH}$	2.4
$\underline{\text{CH}_3}-\text{N}$	2.2
$\text{R}-\underline{\text{NH}_2}$	1 - 4
$\text{R}-\underline{\text{SH}}$	1 - 2

A l'espectre obtingut s'observa un conjunt de bandes, totes elles molt pròximes (1.4 - 2.6 δ), de les quals se'n pot destacar una de molt intensa.

Per tant només podem assignar el singulet de major intensitat als dos metils, mentre que el senyal situat a camps més alts, pel seu desdoblament i la seva posició, pot ésser assignat al metilè central.

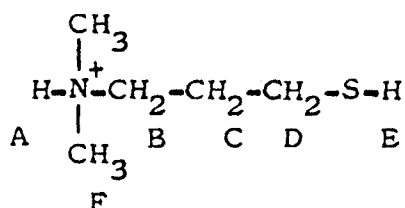


Interaccions spin-spin. - Els metils units a nitrogen no són desdobllats pels protons dels metilens enllaçats a l'àtom de nitrogen i apareixen en forma de singulet.

Si comparem el desdoblament del senyal a 1.6 δ amb els resultats obtinguts en els espectres de la MPA, podem veure que l'esmentat desdoblament és idèntic al del metilè central d'aquest darrer compost. El canvi de l'amina primària per terciària no ha d'afectar el desdoblament del metilè central, i és perfectament lògic que el desdoblament sigui el mateix en ambdues substàncies.

2.2.3.b.2 Espectre de la MPDMA en solució amb àcid trifluoroacètic. - A la secció anterior ja s'han esmentat els avantatges de la utilització d'aquest solvent en aquest tipus de compostos. En aquest cas és especialment útil, perquè en l'espectre obtingut, els diferents pics es separen mútuament, permetent de poder-los observar aïlladament.

En aquest solvent (àcid) la MPDMA (base) estarà en la forma:



A la taula (2-14) poden veure's els desplaçaments químics observats experimentalment.

Taula (2-14)

	δ
A	8.2
B	3.0
C	1.8
D	2.3
E	1.3
F	2.2

Si comparem aquesta taula amb la (2-13), podem veure que els desplaçaments dels tres metilens i del protó tiòlic són idèntics en els dos compostos.

Aquest resultat està d'acord amb les assignacions fetes en la MPA (secció 2.2.3.a.2). El protó A apareix a camps més baixos que els protons NH_3^+ de l'amina primària. Aquest resultat està d'acord amb la suposició que en l'amina primària la càrrega positiva es reparteix entre els tres protons, mentre que l'únic protó de l'amina terciària està sotmès a l'acció de la mateixa càrrega positiva i resulta per tant menys apanallat.

Acoblaments spinspin.— Els metils apareixen clarament desdoblats per l'acció del protó amínic amb una constata d'acoblament: $J_{FA} = 6\text{cps}$.

El metilè veï de nitrogen hauria d'estar acoblat amb el metilè central i també amb el protó amínic, la qual cosa podria donar lloc a un desdoblament tal, que si $J_{AB} = J_{BC}$, hauria d'aparèixer un quadruplet d'intensitats relatives 1:3:3:1. Si els acoblaments no fossin iguals, hauriem d'obtenir un doblet de triplets o un triplet de doblets.

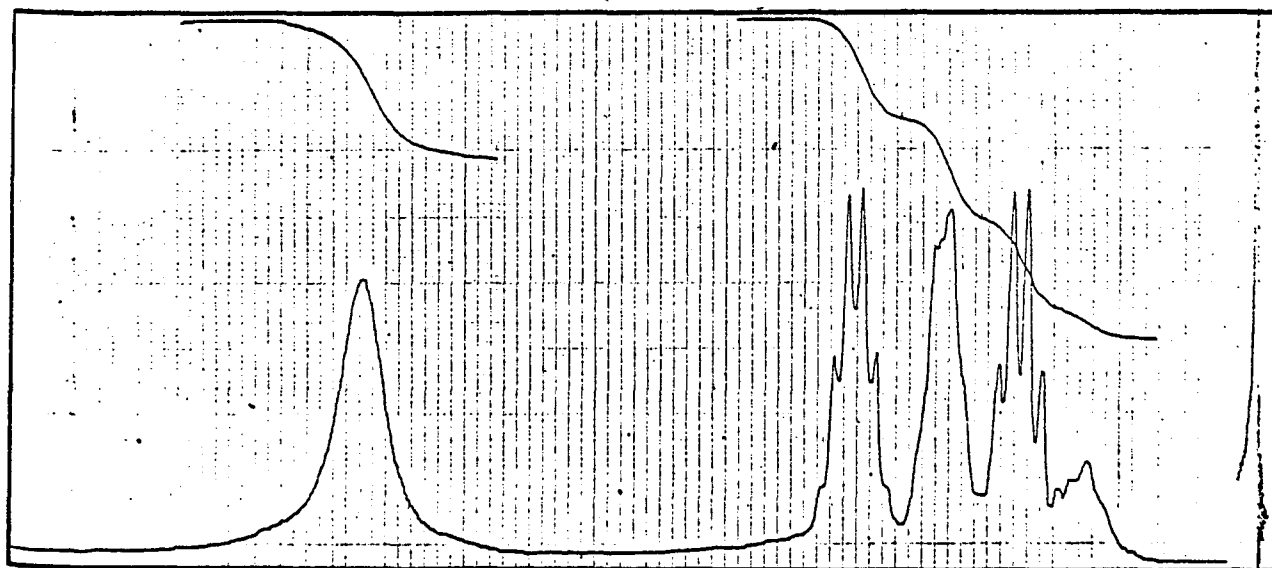
Aquesta podria ésser la justificació de la senyal que trobem experimentalment, tot i que la proximitat de l'absorció corresponent als metils no permet d'arribar a conclusions definitives.

El desdoblament del metilè central és pràcticament el mateix que hem vist en la resta d'espectres, tant de la MPA com de la MPDMA.

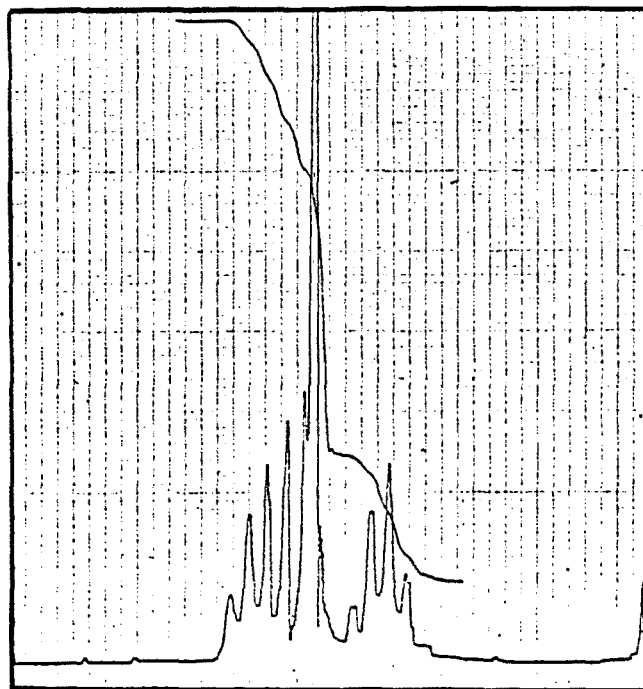
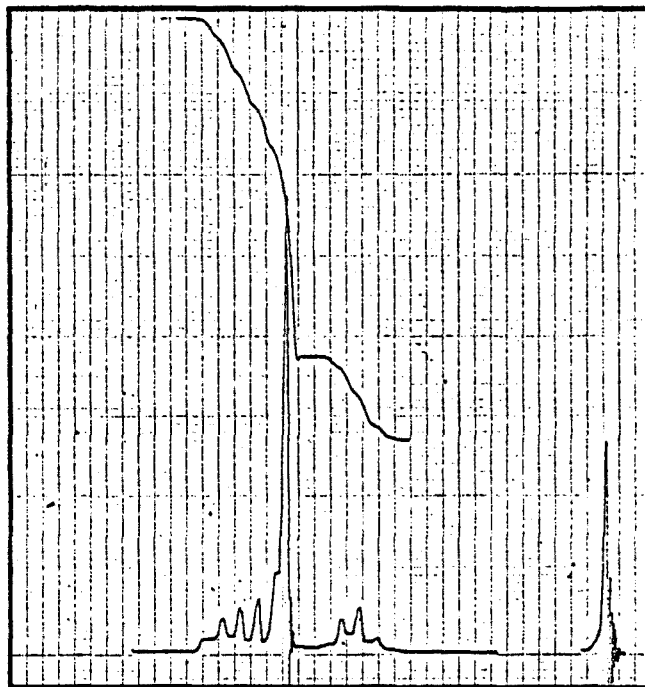
Tant el metilè veí de sofre com el protó tiòlic apareixen amb el mateix tipus de senyal que en la MPA, permetent-nos de considerar vàlides les consideracions fetes anteriorment (secció 2.2.3.a.2).



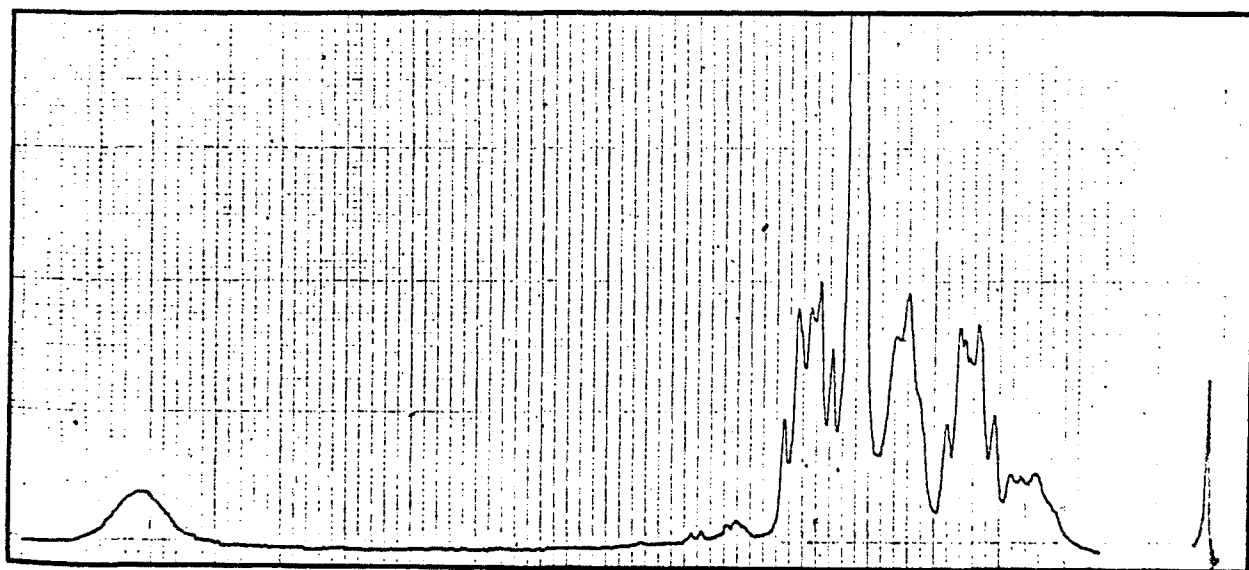
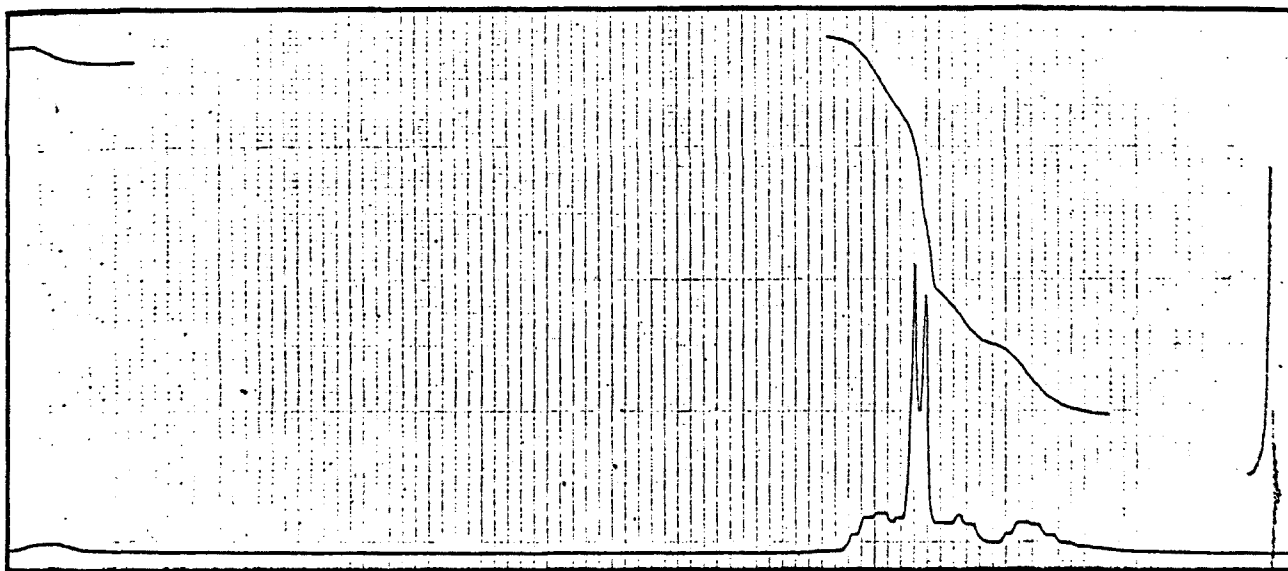
MPA (D₂O)



MPA(àcid trifluoroacètic)



MPI:MA (D₂O)



MPDMA (àcid trifluoroacètic)

3. METODES DE ANALISI DELS =====

COMPOSTOS SINTETITZATS =====

3.1 ANALISI DE METALLS

Prèviament a l'anàlisi, és necessària una mineralització del complex per tal de passar el metall quantitativament a una sal soluble. El mètode de mineralització ha estat el següent:

- 1) Es pesa la quantitat de complex necessària per a l'anàlisi.
- 2) Es posa la mostra en un matràs de Kjeldhal i s'hi afegeix 5 ml. de HNO_3 concentrat.
- 3) Es manté en ebullició durant 5 minuts
- 4) S'afegeixen 5 ml. de HNO_3 1:1 i 5ml. de HClO_4 concentrat.
- 5) Es fa bullir fins a fums blancs d'àcid perclòric i es continua l'evaporació gairebé fins a sequedat.

3.1.1 Anàlisi de ferro. - Es determinà volumètricament amb dicromat (109). Prèviament a la valoració, es necessari reduir el Fe(III) provinent de la mineralització a Fe(II) amb Sn(II) . El mètode experimental és el següent:

El residu que s'obté de la mineralització es dissol en 12-15 ml. de HCl concentrat i es passa a un vas de precipitats utilitzant un volum igual d'aigua per a rentar el matràs. S'escalfa la solució a 70-90 °C, i si el volum total passés de 25-30 ml., per haver utilitzat massa líquid al rentar, s'evapora molt curosament fins a reduir el volum a aquest valor.

En aquestes condicions la solució serà 5-6N en àcid clorhídric. La solució de ferro calenta és reduïda, afegint amb precaució i agitant, solució concentrada de clorur de estany (II), gota a gota mitjançant una bureta, fins que el color groc de la solució hagi gairebé desaparegut. La reducció és aleshores

completada diluint un volum de solució concentrada de clorur de estany (II) amb dos volums d'àcid clorhídric diluït, i afegint aquesta solució gota a gota sobre la solució de ferro, fins que el líquid tingui un lleuger color grisós, sense cap mena de matís groc. La solució és aleshores refredada sota l'aixeta fis a aproximadament 20°C (cal operar ràpidament per a evitar l'oxidació per l'aire), i el lleuger excés de clorur de estany (II) present és eliminat afegint-hi ràpidament, amb agitació vigorosa i d'una sola vegada, 10 ml. de clorur de mercuri (II). S'ha d'obtenir un lleuger precipitat d'aspecte sedós, de clorur de mercuri (I). En el cas que aquest precipitat aparegués en quantitat elevada s'hauria de repetir l'experiment.

Després de l'adició de la solució de clorur de mercuri(II), es deixa reposar la solució durant cinc minuts i es passa de manera quantitativa a un vas de precipitats de 400 ml. mitjançant uns 200 ml. d'aigua. S'hi afegeixen 10 ml. d'àcid sulfúric 1:5, 5 ml. d'àcid fosfòric del 85 % i 6-8 gotes d'indicador difenilaminosulfonat sòdic. Es valora lentament amb solució patró de dicromat, agitant constantment fins que el color verd pur canviï cap al verd grisós. S'afegeixen aleshores el dicromat molt lentament fins que aparegui la primera tonalitat porpre.

3.1.2 Anàlisi de cobalt.-

Mètode I.- Determinació gravimètrica de cobalt en forma d'antranilat (110).

La solució resultant de la mineralització no pot contenir més de 0.10 g. de cobalt en 250 ml., ni tampoc pot contenir concentracions elevades d'acetat sòdic o sals amòniques. El pH ha d'ésser aproximadament 4.5. S'escalfa a ebullició, s'afegeixen amb agitació 15-20 ml. de solució d'antranilat sòdic al 3 % i es continua l'ebullició durant cinc minuts. Es deixa reposar ens 15 minuts i es filtra amb un gresol de placa filtrant del nº 4. Es renta amb solució d'antranilat sòdic al 0.15 % i després amb alcohol. S'asseca a 110-120°C fins a pes constant. El cobalt és pesat en forma de $\text{Co}(\text{C}_7\text{O}_2\text{NH}_6)_2$.

Mètode II.- (111) La solució feblement àcida provinent de la mineralització s'escalfa a 60-70°C, s'afegeixen 12 ml de solució reguladora $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ de pH 5 i una mica d'indicador taronja de xilenol, barrejat en estat sòlid amb NaNO_3 a l' 1%.

Es valora amb solució patró d'EDTA fins al punt final, en el qual la coloració de la solució passa de vermell a groc-carabassa.

3.1.3 Anàlisi de níquel.- Determinació gravimètrica de níquel amb dimetilglioxima (112).

La solució resultant de la mineralització és diluïda fins a 100 ml., ajustant-se el pH a 1.85. S'afegeixen tot seguit 10 g. d'urea i 30 ml. d'una solució alcohòlica al 1 % de dimetilglioxima. Es tapa el vas amb un vidre de rellotge i s'escalfa al bany maria. Després de 10 minuts comença la precipitació que esdevé completa 90 minuts més tard. Es deixa refredar i es recull el precipitat en un gresol de placa filtrant del nº3; es renta amb aigua freda i s'asseca fins a pes constant a 110-120°C. El níquel és pesat en forma de $\text{Ni}(\text{C}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_7)_2$.

3.1.4 Anàlisi de zinc.- Determinació volumètrica de zinc amb EDTA (113).

La solució que resulta de la mineralització es dilueix fins a 75 ml. de manera que sigui aproximadament 0.05M en Zn i es porta a pH 5-6 mitjançant solució reguladora d'àcid acètic-acetat sòdic.

S'afegeixen tres gotes d'indicador taronja de xilenol, esdevinent la solució de color vermell. Es valora amb solució patró d'EDTA 0.05 M fins que la solució passa de vermell a groc.

1 ml. 0.05 M EDTA = 3.269 mg. Zn

3.1.5 Anàlisi de cadmi.-

Determinació gravimètrica de cadmi en forma de tetraiodocadmiat de β -naftoquinoleina (114).

El residu provinent de la mineralització (que ha de tenir aproximadament 0.15 g. de cadmi), es dissol amb àcid sulfúric diluït a fi que el volum final sigui 50 ml. i la solució sigui aproximadament 2N en H_2SO_4 .

S'afegeixen a aquesta solució 50 ml. d'una solució de tartrat sòdic al 10 %, la quantitat calculada d'una solució de β -naftoquinoleïna al 2.5 % en H_2SO_4 0.5N per a precipitar tot el cadmi, unes gotes de H_2SO_4 diluït i finalment un excés de KI 0.2 M (tres vegades el necessari teòricament). Es deixa reposar la solució resultant durant 20 minuts i es filtra amb un gresol de placa filtrant del nº4.

Es renta el precipitat amb una solució que contingui:

- 1) 10 ml. de KI 0.2 M
- 2) 10 ml. de β -naftoquinoleïna al 2.5 % en H_2SO_4 0.5 N
- 3) 80 ml. d'aigua
- 4) 1-2 gotes de H_2SO_3 diluït

S'escorre a fons el precipitat i s'asseca a 80°C durant 12 hores fins a pes constant.

Es pesa en forma de $((C_{13}H_9N)_2H_2)(CdI_4)$

3.1.6 Anàlisi de mercuri.- En aquest cas no es pot fer servir el mètode general de mineralització, car el mercuri, en presència de $HClO_4$, dóna lloc a $Hg(ClO_4)_2$, que és una sal molt inestable.

El mètode utilitzat en aquest cas és el següent:

- 1) Es pesa la quantitat de complex necessària per a l'anàlisi.
- 2) S'afegeixen 10 ml. de HNO_3 concentrat i s'escalfa. La mineralització ha de tenir lloc a baixa temperatura (60-80°C).
- 3) Es va reposant el HNO_3 que s'evapora per a evitar que s'arribi a sequedat. Es deixa en aquestes condicions dues hores.

El mètode utilitzat és una volumetria amb EDTA (115).

A la solució resultant de la mineralització s'afegeixen 75 ml. d'aigua a fi que la solució sigui aproximadament 0.05 M en mercuri, i es regula a $pH \sim 6$ amb hexametilentetramina.

S'afegeixen tres gotes de taronja de xilenol i la solució esdevé de color vermell. Es valora amb solució estàndard d'EDTA fins que la solució viri de vermell a groc.

3.2 ANALISI D'ANIONS

Els anions analitzats han estat Cl^- , Br^- , I^- i SO_4^{2-} .

3.2.1 Anàlisi de clorur. - Determinació gravimètrica de clorur en forma de clorur de plata (116).

Es parteix d'una mostra d'on resultin uns 100 mg. de AgCl . La mostra és dissolta en un petit volum d'aigua i s'afegeix dissolució de AgNO_3 en quantitat una vegada i mitja o dues la teòrica. S'afegeixen 50 ml. d'àcid nítric i s'escalfa al bany maria fins que ja no es formin vapors nitrosos i el precipitat sigui del tot blanc. A mesura que s'escalfa es reposa el líquid que s'evapora afegint-hi més HNO_3 . Es deixa reposar tota la nit i es filtra amb un gresol de placa porosa del número 4. Finalment, es renta amb solució diluïda freda d'àcid nítric (3 parts per 1000 d'aigua) fins que a les aigües de rentat no precipiti AgCl per addició de HCl diluït. S'asseca a pes constant a 105-110°C.

3.2.2 Anàlisi de sofre. - El mètode es basa en l'oxidació de sofre a sulfat i precipitació d'aquest en forma de BaSO_4 (117).

Es pesa la quantitat de mostra adequada, es passa a un vas de 400 ml. i s'afegeixen de 10 a 30 ml. de solució de NaBr/Br_2 preparada dissolvent 138 g. de NaBr en el mínim d'aigua possible, afegint-hi 100 ml. d'aigua de brom (solució saturada de brom en aigua) i completant fins a un litre.

Es deixa 10 minuts en fred i s'afegeixen de 10 a 25 ml. de HNO_3 concentrat.

Es deixa 15 minuts en fred. S'escalfa a poc a poc durant una hora.

S'afegeixen 15 ml. de HClO_4 concentrat i s'escalfa fins a gairebé sequedat. S'afegeixen 40 ml. de HCl concentrat i s'evapora fins a un volum de 5-10 ml. Es dilueix amb aigua fins a 250 ml., s'escalfa, i tot bullint, s'afegeixen gota a gota, 10 ml. de solució calenta de BaCl_2 al 10 % agitant contínuament.

Es deixa reposar el precipitat i es comprova amb unes gotes

de BaCl_2 , que la precipitació hagi estat completa. Es tapa el vas amb un vidre de rellotge i es deixa digerir dues hores a $80-90^\circ\text{C}$. Es filtra amb paper sense cendres de baixa porositat i es renta el precipitat amb petites quantitats d'aigua destil·lada fins que les aigües de rentat no continguin clorurs (es prova amb solució de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$).

Es col·loquen precipitat i paper en un gresol de porcellana calcinat i tarat, s'asseca primer dins una estufa a $105-110^\circ\text{C}$, i després es posa a una mufla i s'escalfa fins a pes constant a $800-900^\circ\text{C}$.

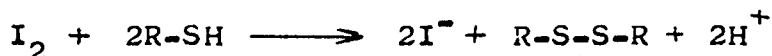
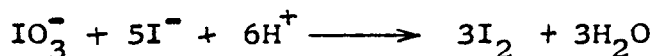
3.2.3 Anàlisi de bromur i iodur. - Les anàlisis de bromur i iodur foren realitzades a l'Institut de Química Orgànica Aplicada i Bioinorgànica de Catalunya del C.S.I.C.

3.3 ANALISI DEL GRUP TIOL

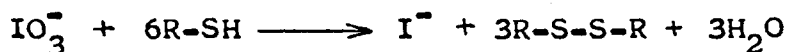
Determinació volumètrica amb iodat(118). Es dissol la mostra en 20-25 ml. de H_2SO_4 2N i s'afegeixen 0.5g. de NaI i 1ml. de solució de midó al 1 %.

Es valora amb IO_3^- fins que la solució esdevingui d'un color blau intens.

Les reaccions que tenen lloc són:



globalment:



3.4 ANALISI ELEMENTAL DE C,H,N

Els continguts en C, H i N es van determinar mitjançant un analitzador elemental Perkin Elmer 240 a l'Institut de Química Orgànica Aplicada i Bioinorgànica de Catalunya, i amb el mateix aparell al Departament de Química Inorgànica de la UAB.

4. COMPLEXOS DE NIQUEL =====

A M B M P A =====

4.1 SINTESI I ANALISI

4.1.1 Ni(MPA)₂.-

a) Síntesi del producte amorf.- Es posen en un matràs de 250 ml., 100 ml. d'una solució 0.1 M de MPA (10 mmols) i s'introdueix en un bany de gel tot fent-hi passar un corrent de nitrogen. Mitjançant un embut d'addició s'afegeixen gota a gota i amb agitació constant, 50 ml. d'una solució etanòlica 0.2 M d'hidròxid potàssic (10mmols).

Tot seguit, s'afegeix lentament, i amb les mateixes condicions, 60 ml. d'una solució etanòlica de perclorat de níquel 0.05 M (3 mmols).

A l'acabar l'addició, es deixa remenant durant 10 minuts, tot seguit es filtra i es renta, primer amb etanol del 99 %, i finalment amb èter sec. El producte s'asseca fent el buit sota la pressió de 1 mmHg i en presència de sílica-gel. El rendiment obtingut és pràcticament quantitatiu.

b) Síntesi del producte cristal·lí.- Es preparen 30 ml. d'una solució aquosa del lligand 0.5 M (15 mmols), i s'hi afegeixen 20 ml. d'amoníac concentrat. A aquesta solució s'hi afegeixen ràpidament 10 ml. d'una solució aquosa de clorur de níquel (II) 0.5 M (5 mmols). S'ajusta el pH amb hidròxid sòdic a un valor de 11-12 i es deixa reposar. Pocs minuts després comencen a formar-se uns cristalls de Ni(MPA)₂ completant-se la precipitació al cap d'una hora. El producte obtingut es filtra i es renta amb metanol, etanol del 99 % i finalment èter sec.

Resultats de les anàlisis.-

	<u>% Calculats suposant Ni(MPA)₂</u>	<u>% Trobats</u>
Ni	24.59	24.68
C	30.16	30.28
H	6.70	6.98
N	11.73	11.64
S	26.81	25.85

4.1.2 (Ni₃(MPA)₄)Cl₂. Es refreden en un bany de gel, tot fent-hi passar un corrent de nitrogen 50 ml. de solució etanòlica de lligand 0.16 M (8 mmols). A aquesta solució s'afegeixen poc a poc, amb un embut d'addició, 25 ml. de solució etanòlica d'hidròxid sòdic 0.29 M (7.25 mmols) per a transformar el tiol en tiolat. A la solució resultant s'afegeixen, lentament, amb agitació constant i fent-hi passar un corrent de nitrogen, 50 ml. d'una solució etanòlica de NiCl₂·6H₂O 0.12 M (6 mmols). De bon principi precipita el complex Ni(MPA)₂, però aquest reacciona ràpidament en presència de Ni(II), de tal manera que al final de l'addició el sòlid és de color bru vermellós. Es filtra, es renta amb etanol i s'aseca sota el buit d'una bomba i en presència de sílica gel. Aquest producte està impurificat amb clorur sòdic que ha precipitat conjuntament durant la reacció de síntesi. El producte es recristal·litza fent una suspensió en metanol calent; lentament s'hi van afegint petites quantitats d'aigua calenta fins que la suspensió esdevingui una solució. Arribat aquest punt es filtra per a eliminar petites quantitats de producte que no s'haguessin dissolt o d'hidròxid de níquel provinent de la lleugera descomposició del complex en calent.

Al deixar refredar, el producte cristal·litza. Es filtra, es renta amb etanol del 99 % i s'asseca sota el buit d'una bomba, en presència de sílica gel. El rendiment total es del 30 %.

Resultat de les anàlisis.-

% Calculats suposant $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ % Trobats

Ni	29.02	29.02
C	23.72	23.38
H	5.27	5.13
N	9.23	8.94
S	21.09	20.30
Cl	11.68	11.60

4.1.3 $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ (X=Br, I, (ClO_4)). - Es dissol el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ en la mínima quantitat possible d'aigua freda, es filtra qualsevol residu que no s'hagi dissolt i s'afegeix una solució aquosa de la sal sòdica corresponent.

El producte precipita immediatament, gairabé de manera quantitativa. Es renta amb una solució diluïda de la sal sòdica corresponent, després amb aigua freda i finalment amb etanol. S'asseca sota el buit d'una bomba i en presència de sílica-gel.

Resultats de les anàlisis.-

% Calculats per $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Br}_2$ % Trobats

Ni	25.31	24.58
C	20.69	20.25
H	4.60	4.64
N	8.05	7.67
Br	22.96	23.22

% Calculats per $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{I}_2$ % Trobats

Ni	22.29	21.93
C	18.23	18.40
H	4.05	4.21
N	7.09	7.29
I	32.13	31.90

	<u>% Calculats per $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$</u>	<u>% Trobats</u>
Ni	23.95	24.11
C	19.58	19.67
H	4.35	3.98
N	7.61	7.32

4.1.4 $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$. - Es prepara una suspensió de $\text{Ni}(\text{MPA})_2$, finament dividit, en CS_2 , s'afegeix etanol fins que la relació CS_2/EtOH sigui 1:1 i es deixa remenant tota la nit.

S'evapora el solvent a baixa pressió i mantenint el líquid saturat de CS_2 en tot moment. Quan el volum és molt petit es refreda a 0°C , precipitant el complex.

El producte es filtra i es renta amb CS_2 .

Resultats de les anàlisis.-

	<u>% Calculats suposant $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$</u>	<u>%Trobats</u>
Ni	15.02	14.77
C	24.57	25.62
H	4.09	4.21
N	7.16	7.10
S	49.14	45.82

4.2.1 ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DEL COMPLEX



Mitjançant el mètode de recristal·lització descrit a la secció (4.1.2), es van obtenir cristalls de grandària i qualitat suficients per a ésser estudiats mitjançant difracció de raigs X.

La resolució de l'estructura cristal·lina es va realitzar al Departament de Cristal·lografia de la Universitat de París VI (França) per Marie Claire Briansó i J.L. Briansó.

4.2.1.1 Dades cristal·logràfiques. - Les fotografies Weissenberg preliminars van indicar que el complex cristal·litzava en el sistema monoclínic, grup espacial P2₁/a, d'acord amb les condicions observades per reflexió. Es va escollir un cristall i va ésser muntat en un difractòmetre de quatre cercles Philips PW 1100 amb monocromador de grafit.

Els valors de $|I_{hkl}|$ foren mesurats mitjançant la radiació K α del coure ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Varen registrar-se 2084 intensitats diferents, les quals complint la condició $|F_o|^2 > 2\sigma(|F_o|^2)$, s'han fet servir posteriorment per a la determinació estructural.

Les intensitats han estat ·corregides només pels factors de polarització de Lorentz.

L'amplitud normalitzada de l'estructura, el factor absolut d'escala i els factors isotròpics de temperatura es van obtenir mitjançant el mètode de Wilson.

L'estructura es va resoldre per mètodes directes a partir de 150 reflexions amb una $|E| \geq 1.33$, mitjançant el programa MULTAN(119). En els mapes de Fourier es van localitzar tots els àtoms llevat dels hidrogens.

L'estructura va ésser refinada per càlculs matricials de mínims quadrats amb el programa AFFINE(120), arribant-se a un valor $R=0.177$ amb factors isotròpics de temperatura. Amb la introducció dels factors anisotròpics de temperatura es va refinar fins a $R=0.108$ per tots els F_{hkl} . Els càlculs es van realitzar en una computadora IBM 370-168 (C.I.R.C.E. Orsay, França).

Taula (4-1)

Dades cristal·logràfiques

Sistema cristal·li: monoclinic

Grup espacial: P21/a

a = 8.136 (1) Å

b = 10.666 (1) Å

c = 13.150 (1) Å

$\beta = 103.3^\circ$

Z = 2

4.2.1.2 Discussió.- La figura (4-1) mostra el sistema de numeració que s'ha fet servir en les taules.

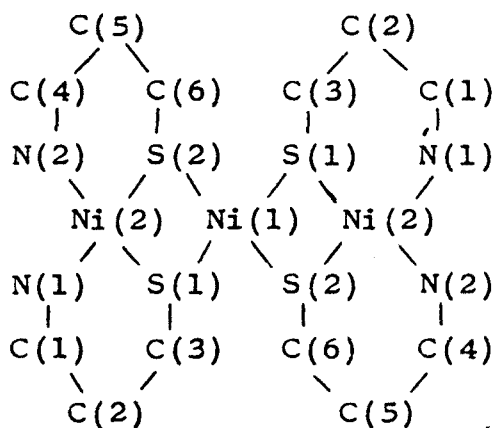


Figura (4-1)

Les figures (4-3) i (4-2) són una projecció de la cel·la sobre els plans ZX i ZY , i una vista estereoscòpica de la molècula respectivament.

L'estructura cristal·lina està formada per cations discrets $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ i anions clorur.

L'anió clorur no està situat dins l'esfera de coordinació dels àtoms de níquel, tal com pot deduir-se de les distàncies

Figura (4-2)

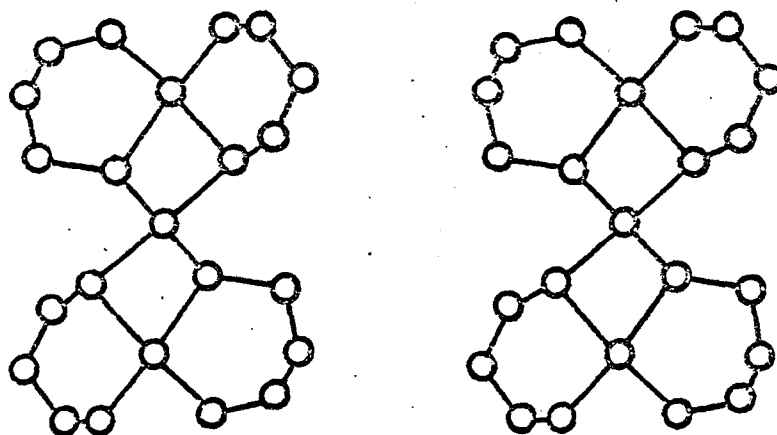
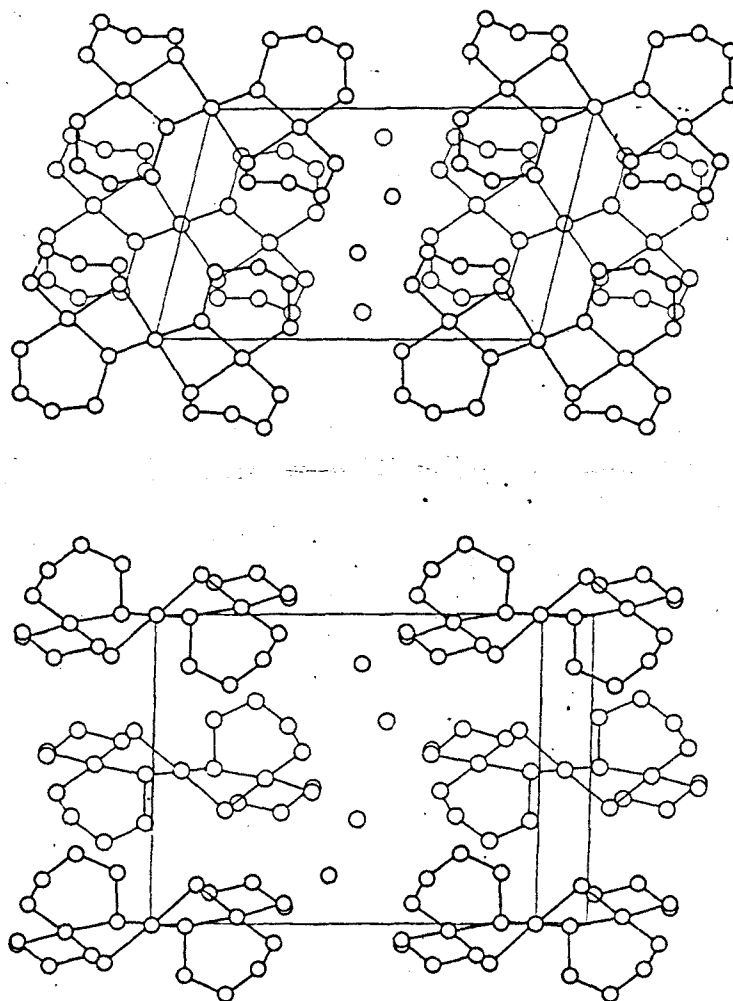


Figura (4-3)



Ni(1)-Cl, i Ni(2)-Cl (7,03 Å i 4,14 Å respectivament).

L'estructura del catió consisteix en tres àtoms de níquel plano-quadrats. L'àtom de níquel central està envoltat per quatre àtoms de sofre que s'enllaçen al mateix temps amb els àtoms de níquel terminals de manera pontal. Els àtoms de nitrogen completen la coordinació dels àtoms de níquel dels dos extrems.

La disposició dins la cel.la elemental és la següent: Tots els cations tenen l'àtom de níquel central Ni(1) situat en el pla (001), estant vuit d'ells col.locats als vèrtex de la cel.la, i dos més situats als centres de les cares (001). Això dona lloc a un valor de $Z=2$.

Els àtoms de níquel centrals(Ni(1)), estan situats en centres d'inversió cristal.logràfics, i per tant el catió pertany al grup de simetria Ci.

Tots els anions clorur se situen molt a prop del pla (002), separant-se d'ells només 0.28 Å. Podem dir doncs, que l'empaquetament està constituït per capes alternes de cations i anions, disposats de tal manera que la distància entre els grups NH_2 i els anions clorur permet que aquests últims formin enllaços d'hidrogen del tipus $N-H\cdots Cl$ entre les dues capes de cations.

Cada àtom de clor està envoltat per quatre àtoms de nitrogen a les distàncies de 3.21, 3.23, 3.26 i 3.33 Å, tots ells valors prou curts com per a denotar l'existència d'enllaços d'hidrogen del tipus $N-H\cdots Cl$, que estableixen l'estructura cristal.lina.

Aquests valors estan dins del marge tabulat corresponent a distàncies N-Cl de 2.91-3.41 Å en compostos on existeixen enllaços d'hidrogen del tipus $N-H\cdots Cl$ (121)

Taula (4-2)

Distàncies N-Cl en diferents compostos amb enllaços d'hidrogen del tipus $N-H\cdots Cl$

<u>Compost</u>	<u>N-Cl (Å)</u>
Metilglioxal bisguanilhidrazona didhidroclorur(122)	3.15-3.51

Clorur de bis(2-amino-2-metil-3-butan- ona oximat) de níquel (II)(123)	3.26, 3.28, 3.29
Clorur de bis(etilendiamina) pal.ladi (II)(124)	3.22, 3.25, 3.26, 3.36
Clorur de tetrakis (β -mercap- toetilamina) triníquel(II) (8)	3.22, 3.23, 3.24

Podem veure en la taula (4-2) que hi ha un bon acord amb els valors obtinguts amb el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.

Així com cada àtom de clor està envoltat per quatre àtoms de nitrogen a la distància d'enllaç d'hidrogen, cada àtom de nitrogen és pròxim a dos anions clorur.

Hem de suposar que els àtoms d'hidrogen del grup amina no localitzats a l'estructura cristal·lina, estaran en la direcció dels enllaços d'hidrogen, pròxims a la línia d'unió N-Cl. Si suposem que en l'amina la hibridació del nitrogen és sp^3 , els angles C(1)-N(1)-Cl i C(4)-N(2)-Cl haurien d'ésser pròxims als tetraèdrics. Els valors trobats poden veure's en la taula (4-3).

Taula (4-3)

<u>Angles $\widehat{\text{C-N-Cl}}$</u>	
C(1)-N(1)-Cl	83.9
C(1)-N(1)-Cl	93.4
C(4)-N(2)-Cl	110.8
C(5)-N(2)-Cl	119.7

Aquests valors es desvien força de l'angle tetraèdric. Ara bé, és molt freqüent en els enllaços N-H...Cl que l'angle Cl-H-N no sigui exactament pla. Així en el clorur de tetrakis (β -mercaptoetilamina) triníquel (II) tenim:

<u>Angles $\widehat{\text{ClHN}}$</u>
138
145
158

Això podria explicar les distorsions que es troben en els angles Cl-N-C respecte els angles tetraèdrics.

Taula (4-4)

Distàncies intramoleculars(Å)

Ni(1)-Ni(2)	3.104 (2)
Ni(1)-S(1)	2.185 (5)
Ni(1)-S(2)	2.202 (5)
Ni(2)-S(1)	2.182 (6)
Ni(2)-S(2)	2.182 (6)
Ni(2)-N(1)	1.956 (17)
Ni(2)-N(2)	1.952 (17)
S(1)-C(3)	1.843 (22)
S(2)-C(6)	1.861 (25)
N(1)-C(1)	1.509 (28)
N(2)-C(4)	1.514 (30)
C(3)-C(2)	1.506 (31)
C(2)-C(1)	1.520 (32)
C(5)-C(6)	1.503 (34)
C(5)-C(4)	1.530 (34)

Angles

S(1)-Ni(1)-S(2)	80.6 (0.3)
S(1)-Ni(2)-S(2)	81.2 (0.3)
S(1)-Ni(2)-N(1)	94.8 (0.9)
S(1)-Ni(2)-N(2)	177.1 (1.7)
S(2)-Ni(2)-N(1)	174.9 (1.6)
S(2)-Ni(2)-N(2)	96.7 (0.9)
N(1)-Ni(2)-N(2)	87.2 (1.1)
Ni(1)-S(1)-Ni(2)	90.7 (0.3)
Ni(1)-S(1)-C(3)	109.7 (1.4)
Ni(2)-S(1)-C(3)	106.2 (1.4)
Ni(1)-S(2)-Ni(2)	90.2 (0.3)
Ni(1)-S(2)-C(6)	110.9 (1.6)

Ni(2)-S(2)-C(6)	110.2 (1.6)
Ni(2)-N(1)-C(1)	121.5 (2.8)
Ni(2)-N(2)-C(4)	121.2 (2.9)
S(1)-C(3)-C(2)	110.9 (3.0)
C(3)-C(2)-C(1)	115.7 (3.8)
C(6)-C(5)-C(4)	114.8 (4.0)
S(2)-C(6)-C(5)	112.9 (3.4)
N(1)-C(1)-C(2)	111.4 (3.5)
N(2)-C(4)-C(5)	110.7 (3.6)

El conjunt $\text{Ni}(\text{NiS}_2\text{N}_2)_2$:- L'àtom de níquel central, Ni(1), està situat en un centre d'inversió cristal·logràfic. Això fa que els cinc àtoms NiS_4 estiguin situats en un mateix pla. Les distàncies Ni-S són semblants a les que es troben en la bibliografia per a compostos semblants (taula 4-5). La desviació que s'observe respecte al model plano-quadrat es deguda a la petita diferència entre les dues distàncies Ni(1)-S(1) i Ni(1)-S(2), i sobretot a la desviació dels angles S(1)Ni(1)S(2) respecte a l'angle teòric de 90° . La geometria al voltant de l'àtom de Ni(1) és doncs plano-quadrada amb una distorsió rectangular.

Els dos àtoms de níquel terminals són cristal·logràficament idèntics degut al caràcter centrosimètric de l'àtom de níquel Ni(1). L'àtom Ni(2) és també plano-quadrat i el conjunt d'àtoms format per ell i pels quatre que l'envolten està situat pràcticament en un mateix pla.

Si calculem pel mètode de mínims quadrats el pla més pròxim a tots cinc àtoms:

$$Ax + By + Cz + D = 0$$

$$A=0.5296$$

$$B=-0.8341$$

$$C=-0.1540$$

$$D=9.2487$$

Distàncies dels àtoms
al pla ($\text{\AA}$)

Ni(2)	0.036
S(1)	0.003
S(2)	-0.016
N(1)	-0.023
N(2)	-0.002

Podem veure que les distàncies dels cinc àtoms al pla pràcticament no són significatives. La mateixa deducció pot fer-se si sumem els angles determinats pels enllaços al voltant de l'àtom Ni(2), $96.7 + 87.2 + 94.8 + 81.2 = 359.9$

En aquest cas la distorsió respecte a la geometria plano-quadrada es deguda a la diferència de volum entre l'àtom de sofre i el de nitrogen.

Els valors de les distàncies Ni-N estan d'acord amb els valors obtinguts en compostos semblants (taula 4-5).

Taula (4-5)

Distàncies mitjanes en complexos plano-quadrats de níquel ($\text{\AA}$) (8)

	Ni-S	Ni-N	C-N	C-S
$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$	2.188	1.95	1.51	1.85
$(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)\text{Cl}_2$	2.184	1.91	1.48	1.84
$\text{Ni}(\text{CH}_5\text{N}_3\text{S})_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2.16	1.90		
$\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{Cl}_2\text{CHCOO})_2$				
$2/3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$		1.89		
$(\text{Ni}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2)_6$	2.20			
$((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2$	2.165			
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$	2.157			1.82
$\text{Ni}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2$	2.201			
$(\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}))_2$	2.189			
$\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2$	2.146			
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{ONS})_2$	2.15			
$\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{S}_2)_2$	2.101			
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CS}_2)_2$	2.215			
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NiO}_2\text{S}_2$	2.15			
$\text{NiC}_7\text{H}_7\text{ON}_5\text{S}_4$	2.155			

$\text{Ni}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	2.198	1.82
$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2\text{NiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	1.91	1.52
$((\text{C}_6\text{H}_5)\text{As})_2(\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNCN})_2)$	2.189	
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2$	2.238	

Observant el catió, es veu que tot i que els tres àtoms de níquel siguin plano-quadrats, no tots els àtoms del conjunt estan situats en un mateix pla, sinó que prenent com a referència el pla central format per l'àtom de níquel i els quatre àtoms de sofre, els àtoms de níquel terminals (Ni(2)) estan desplaçats 1.113 Å en direccions oposades tal com ho exigeix el centre de simetria situat a l'àtom de níquel central.

La intersecció del pla NiS_4 amb el pla NiS_2N_2 segons la línia S(1)-S(2) forma un angle dièdric entre ambdós plans, inferior a 180°

Aquest fenomen és conegut àmpliament (51) en compostos de níquel plano-quadrats del tipus:

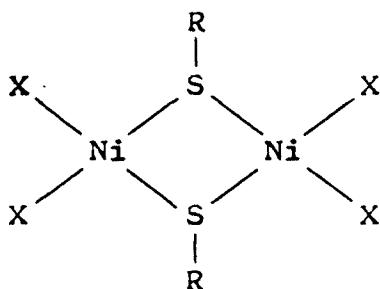
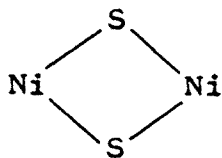
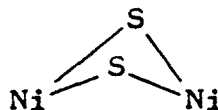


Figura (4-2)

En aquestes estructures l'anell Ni_2S_2 pot ésser pla (i) o angular (ii).

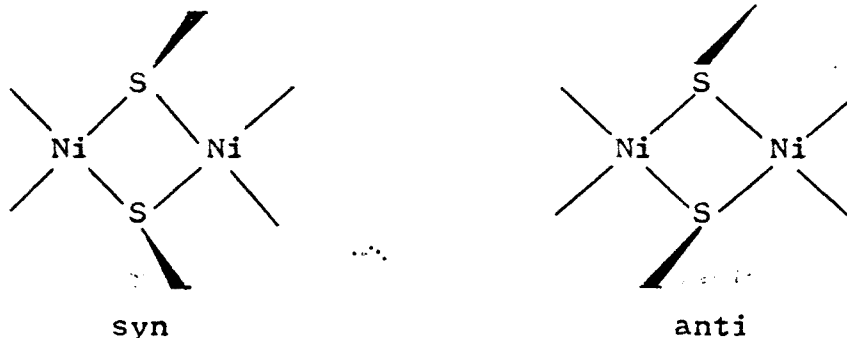


(i)

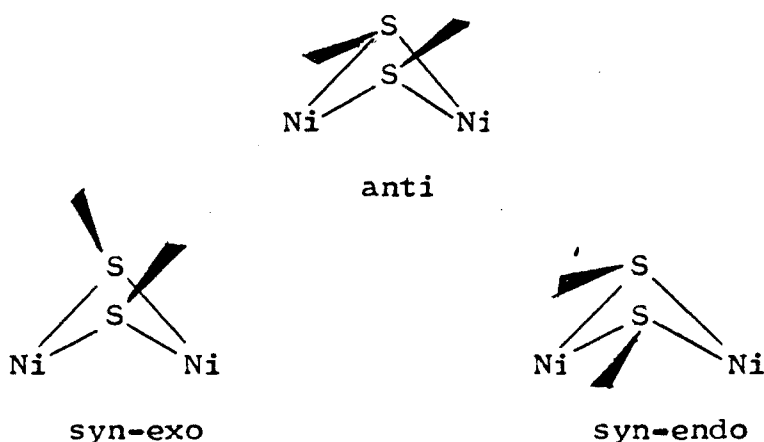


(ii)

En el primer cas, hi ha dos isòmers possibles, syn i anti, segons que els àtoms enllaçats amb els sofres estiguin separats del pla Ni_2S_2 en una mateixa direcció o en direccions oposades.



Tres isòmers són possibles en l'anell angular, syn-exo, syn-endo, i anti, car en aquest cas, tenim dos possibles isòmers syn degut a la pèrdua de la planaritat de l'anell Ni_2S_2 .



El motiu d'aquest plegament ha estat força estudiat (51) i sembla que podria ser degut bàsicament a tres efectes, ja sia individualment, ja sia conjuntament.

1º) Impediments estèrics dels lligands, els quals al ser el sofre aproximadament piramidal, podrien forçar aquesta configuració.

2º) Interaccions Ni-Ni. Es evident que al disminuir l'angle dièdric de plegament, els dos àtoms de níquel s'apropen.

3º) Interaccions S-S que originarian el mateix tipus de plegament (figura 4-3).

Figura (4-3)



En el compost que estem estudiant, els dos anells Ni_2S_2 pertanyen a la forma syn-endo. Això es dedueix analíticament calculant les distàncies dels àtoms de sofre S(1) i S(2) als plans Ni(1)Ni(2)C(3) i Ni(1)Ni(2)C(6), i observant que els dos àtoms de sofre estan separats dels plans Ni(1)Ni(2)C en la mateixa direcció.

Distància del àtom
S(1) al pla Ni(1)Ni(2)C(3)

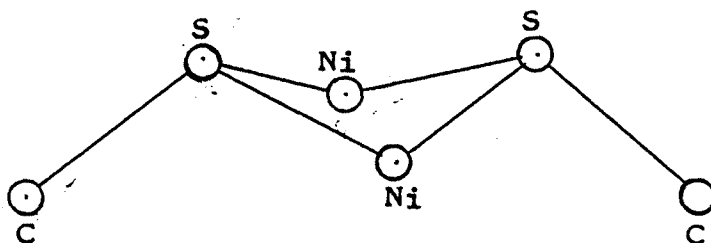
0,8858 Å

Distància del àtom
S(2) al pla Ni(1)Ni(2)C(6)

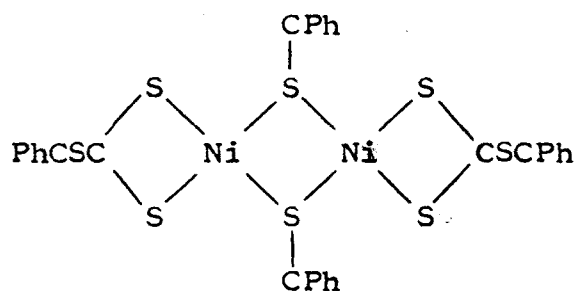
0,8450 Å

Gràficament això es pot veure en una projecció sobre el pla XY del conjunt Ni(1)Ni(2)S(1)S(2)C(3)C(6) (figura 4-4).

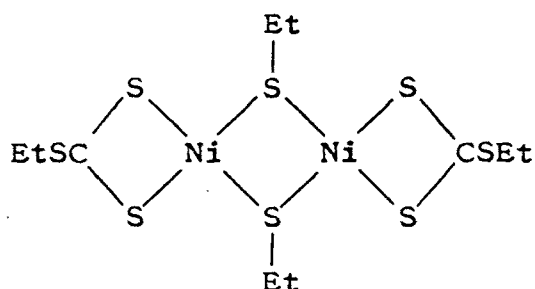
Figura (4-4)



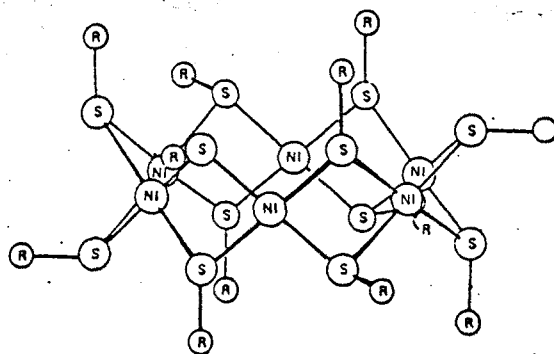
Per a poder estudiar millor l'anell Ni_2S_2 és interessant comparar-lo amb d'altres compostos que tenen el mateix conjunt.



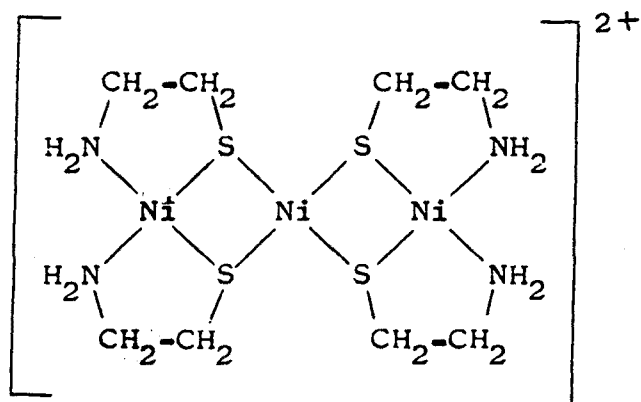
(I) (125)



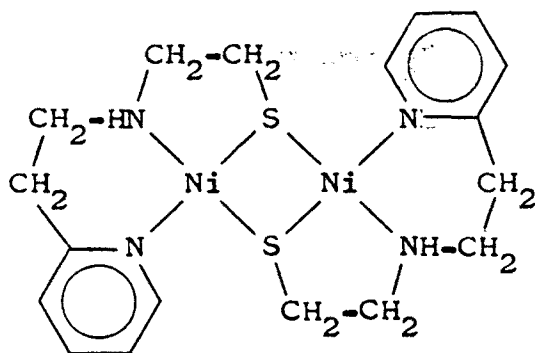
(II) (126)



(III) (40)



(IV) (8)



(V) (127)

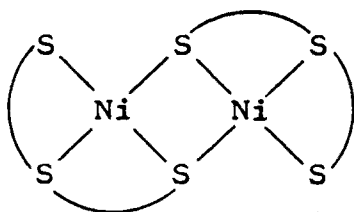
Taula (4-6)

Comparació entre algunes distàncies i angles en diferents mercapturs de níquel

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$
Ni-Ni	2.795	2.763	2.92	2.733	2.739	3.104
Ni-S	2.188	2.183	2.20	2.212	2.186	2.185
S-S	2.862	2.84	2.9	2.89	2.786	2.84
S-Ni-S	81.7	81.6	83	81.4	79.6	80.6
Ni-S-Ni	79.5	78.4	83	77.5	77.9	90.2
Isomeria	s-end	s-end	anti	s-end	s-end	s-end
α	114.3	110.2	~ 120	109	110	139

α = angle dièdric de plegament
de l'anell Ni_2S_2

L'any 1967, Barday estudia l'estructura cristal·lina d'un complex de níquel amb el lligand 2,2'-dimercaptodietilsulfur (128).



(VI)

$\alpha = 82.2^\circ$

Aquest compost presenta també l'estructura angular entre els plans (NiS_4), i els seus autors atribueixen aquest plegament a la interacció Ni-Ni. Proposen la hipòtesi que si una molècula del tipus de la Fig.(4-2) té estructura angular, podria ésser degut a la interacció metall-metall.

Segons aquesta hipòtesi, en el compost (II), que presenta també l'estructura angular entre els plans (NiS_4), hauria d'haver-hi enllaç Ni-Ni. Experimentalment es veu que l'angle dièdric entre els plans és de 110.2° , 30° més obert que l'obtingut en el compost (VI). Comparant aquests resultats, sembla evident doncs, que el plegament en (VI) pot ésser degut en gran part als requeriments estèrics dels anells quelats sobre els sofre piramidals, car en (II) a l'estar l'àtom de sofre lliure d'aquests efectes, l'angle dièdric del plegament és més gran.

Les mateixes conclusions poden treure's de l'estructura cristal·lina de (I). En aquest cas, l'angle dièdric entre els plans (NiS_4) assoleix el valor de 114.3° .

Sembla doncs, que la presència d'anells quelats en aquests compostos de sofre angulars, podria afectar l'àtom piramidal de sofre obligant-lo a adoptar una conformació en la qual actuaria com una frontissa. Aquesta seria una de les causes del plegament entre els plans.

Si observem la taula (4-7) podem veure que la majoria de compostos en els quals l'àtom de sofre no està sotmès a la formació d'anells quelats de cinc membres, els angles dièdrics i les distàncies Ni-Ni són lleugerament més grans.

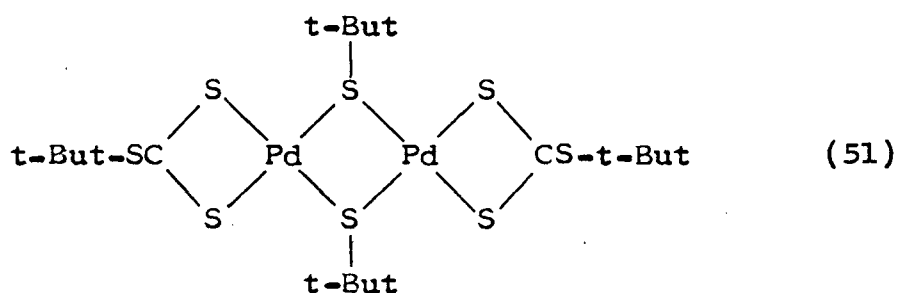
Taula (4-7)

<u>Sofre pontal</u>			<u>Sofre pontal i formant un anell quelat de 5 àtoms</u>		
<u>Compost</u>	<u>Ni-Ni (Å)</u>	<u>$\alpha (^\circ)$</u>	<u>Compost</u>	<u>Ni-Ni (Å)</u>	<u>$\alpha (^\circ)$</u>
(I)	2.795	114.3	(IV)	2.733	109
(II)	2.763	110.2	(V)	2.739	110
(III)	2.92	120	(VI)	2.73	82.2

No obstant, les petites difereències que s'observen, fan pensar que d'altres factors addicionals poden tenir influències en el plegament d'aquests compostos.

Un altre factor que podria ser important és la distància S-S. A la majoria d'aquests compostos, aquesta distància sól ser força inferior a la distància S-S corresponent a àtoms de sofre no enllaçats, 3.2 Å(129). Tot i amb això podria ser que aquesta disminució fos una conseqüència de les interaccions Ni-Ni o dels impediments estèrics dels anells quelats.

Per tal d'estudiar això és interessant comentar l'estructura cristal·lina del compost:



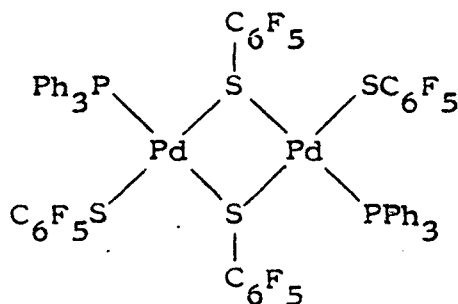
$$\text{Pd-Pd} = 3.162 \text{ \AA}$$

$$\text{S-S} = 3.088 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 131.8^\circ$$

La distància Pd-Pd en aquest compost d'estructura angular (estereoquímica de l'anell Pd₂S₂ anti) amb un angle dièdric de 131.8° i una distància S-S de 3.088 Å. Comparant aquest compost amb el seu homoleg de níquel, es veu que hi ha un augment de la distància M-S degut a l'augment del radi del pal·ladi, acompanyat d'un augment de la distància M-M i una distància S-S que no augmenta proporcionalment a la M-M, sinó que ho fa molt menys. Per tant, les forces S-S podrien ésser tan importants com les M-M en aquest tipus de compostos (51).

Un altre exemple il·lustratiu d'aquest fenomen és:



En aquest cas l'anell Pd_2S_2 és pla (50), amb una distància Pd-Pd de 3.54 Å i S-S de 3.2 Å. Al ser el pentafluorotiofenol menys donador d'electrons que el tertbutilmercaptà, i la tri-fenilfosfina un π -acceptor més gran que el tritiocarbamat, hi haurà molta menys densitat electrònica en el conjunt Pd_2S_2 , podent ésser aquest el factor que fa disminuir les interaccions S-S i Pd-Pd.

Si comparem ara tots aquests resultats coneguts amb els que hem obtingut amb el compost $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ (taula 4-6) podem treure'n importants conclusions.

En primer lloc sembla confirmar-se la hipòtesi de la gran importància que té en l'estructura de l'anell M_2S_2 la presència d'anells quelats que continguin l'àtom de sofre.

Tenim, per primer cop, dues estructures idèntiques però amb anells quelats de diferent nombre d'àtoms, cinc i sis. La influència d'un àtom de carboni més en l'anell quelat sembla importantíssima en el plegament dels plans NiS_4 i NiS_2N_2 , car l'angle dièdric augmenta aproximadament 30° (taula 4-6). Simultàniament augmenten la distància Ni-Ni i l'angle Ni(1)S Ni(2).

Aquests tres valors són els més alts de tots els tabulats en aquests tipus de compostos (taula 4-6), fins i tot més alts que els observats en compostos en els quals l'àtom de sofre fa únicament de pont entre els dos àtoms metalls i no forma part de cap anell quelat.

Això sembla indicar que la presència d'un anell quelat de sis àtoms podria forçar l'opertura de l'angle dièdric per damunt dels valors que es troben en compostos en els quals l'àtom de sofre tan sols es pontal.

L'elevat valor de la distància Ni-Ni fa difícil pensar en l'existència d'interaccions Ni-Ni, però aquest aspecte serà discutit àmpliament més endavant (secció 4.2.3)

A la taula(4-6) contrasta l'augment claríssim dels valors de Ni-Ni, Ni-S-Ni i α en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$, magnituds totes elles relacionades amb l'opertura de l'angle dièdric α , amb l'inalterabilitat de les distàncies S-S i de l'angle S-Ni-S.

Respecte a (IV) aquests dos valors disminueixen lleugerament en $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ i el mateix fenomen s'observa comparant amb la majoria de dades de la taula.

Això està d'acord amb la hipòtesi anterior segons la qual, en aquest tipus de compostos, podria ser que tinguessin gran importància les interaccions S-S. En compostos en els quals els àtoms de sofre són semblants, ho són també les distàncies S-S, però aquestes augmenten dràsticament (pàg. 107) quan disminueix la densitat electrònica sobre l'àtom de sofre.

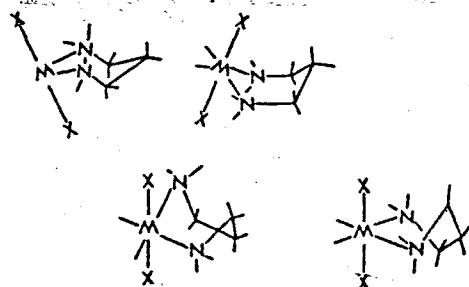
Si féssim la hipòtesi que en els anells Ni_2S_2 no plans hi hagessin interaccions Ni-Ni i S-S, els resultats obtinguts en el compost que estem estudiant, comparats amb (IV), estarien d'acord amb el fet que l'augment del nombre d'àtoms de l'anell quelat en aquests compostos té molta influència sobre les interaccions Ni-Ni, però molt poca sobre les S-S.

4.2.2 ESTUDI DELS ANELLS QUELATS

Dels quatre anells quelats del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ només dos són cristal·logràficament independents degut a la presència d'un centre de simetria a l'àtom de níquel Ni(1). D'aquests dos anells, un té conformació de cadira i l'altra de nau distorsionada per analogia amb el ciclohexà.

No s'han trobat treballs anteriors en els quals s'estudies- sin els anells quelats de sis membres formats pels àtoms NiSCCCN. Els més semblants serien els complexos formats amb trimetilendiamines, en els quals poden haver-hi tres confor- macions bàsiques: cadira, nau i nau distorsionada (130) (figu- ra 4-6).

Figura (4-6)



Evidentment, totes estan distorsionades respecte a les conformacions del ciclohexà degut a que l'angle NMN serà pro- per a 90° .

En els anells $\overline{\text{MSCCCN}}$ hi haurà una distorsió addicional de- guda a la diferència de volum entre els àtoms de nitrogen i de sofre.

L'anell $\overline{\text{Ni}(2)\text{S}(1)\text{C}(3)\text{C}(2)\text{C}(1)\text{N}(1)}$ té conformació de cadira

i els àtoms S(1)C(3)C(1)N(1) estan situats pràcticament en un mateix pla.

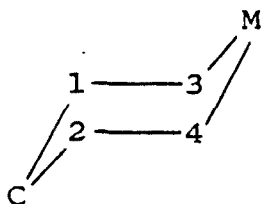
El mètode mínims quadrats aplicat a aquests quatre àtoms permet de comprovar que les distàncies dels quatre àtoms al pla de regressió són gairabé menyspreables, essent per tant la distorsió respecte a la configuració de cadira molt petita.

Els àtoms de níquel i carboni se separen d'aquest pla en direccions oposades confirmant-se analíticament la conformació de cadira. L'àtom de níquel se separa més d'aquest pla perquè els enllaços Ni-S i Ni-N són més llargs que els C-C.

Es interessant comparar la geometria d'aquest anell amb la d'altres anells cadira de complexos amb trimetilendiamines, per a poder estudiar quins efectes produeix, en els anells de sis membres, la substitució d'un àtom de nitrogen per un de sofre.

A la taula (4-8) es presenten les distàncies dels sis àtoms al pla format pels àtoms 1,2,3,4 en els tres anells cadira del complex $(Co(tn)_3)Br_3$, en els dos de $(Cr(tn)_3)Br_3$ i $(Ni(CN)_5)$ i en el nostre complex.

Taula (4-8)



Atom	(131) $Co(tn)_3^{3+}$			(132)(133) $Cr(tn)_3^{3+}$		$(Ni_3(MPA)_4)^{2+}$
	Anell 1	Anell 2	Anell 3	Anell 1	Anell 2	
1	.01	.02	.00	.00	.02	.01
2	-.01	-.01	.00	-.01	-.02	-.01
3	.01	.02	.00	.00	-.02	-.01
4	-.01	-.02	.00	.00	.02	.01
M	-.77	.65	1.00	.69	-.73	.91
C	.72	-.76	-.81	-.71	.71	-.72
$\phi_1(^{\circ})$	58.4	64.4	61.9	61.1	61.4	62.7
$\phi_2(^{\circ})$	34.1	30.7	41.9	27.8	29.5	40.6

Les desviacions de la planaritat dels àtoms SNCC, que s'observen en el nostre compost, són del mateix ordre de magnitud que les observades en els anells quelats dels complexos amb trimetilendiamines. Sembla concs, que la substitució d'un àtom de nitrogen per un de sofre no afecta la planaritat d'aquests quatre àtoms.

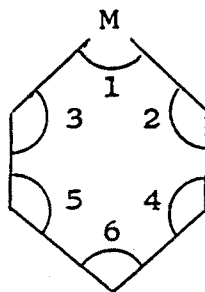
Una altra magnitud que tampoc es veu afectada pel canvi de l'àtom de nitrogen pel de sofre és l'angle dièdric ϕ_1 format pels plans SNCC i CCC, ja que es manté dins d'un estret marge de valors en la majoria dels compostos. Al contrari, s'observen diferències apreciables en els valors de l'angle dièdric ϕ_2 format pels plans SNCC i NMS en el complex amb aminotiol i NNCC, NMN en els complexos amb amines.

A la majoria de complexos amb tetrametilendiamines, aquest angle és més obert, havent-se produït un aplanament ("flattening") de l'anell. La diferència no pot atribuir-se solament a la presència d'un àtom de S en el cas dels aminotiols, car és un fenomen molt freqüent en els complexos octaèdrics i sol atribuir-se a la interacció intramolecular entre els tres anells quelats en el cas de les trimetilendiamines (131) (133). En el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ és impensable una interacció intramolecular entre els diferents anells degut a la disposició geomètrica resultant dels àtoms de níquel plano-quadrats.

A la taula (4-9) és poden veure els valors dels angles entre els diferents àtoms adjacents de l'anell. Les diferències entre els complexos amb diamines i amb l'aminotiol són petites, llevat de l'angle MSC que ésta força més tancat.

Taula (4-9)

Angle	$\text{Co}(\text{tn})_3^{3+}$			$\text{Cr}(\text{tn})_3^{3+}$		$\text{Ni}_3(\text{MPA})_4^{2+}$
	Anell			Anell		
	1	2	3	1	2	
1	96	92	95	91	89	95
2	117	118	116	120	122	121(N)
3	118	119	117	121	120	106(S)
4	110	111	112	113	111	110
5	110	111	112	113	111	110
6	114	114	114	114	115	115



L'anell $\text{Ni}(2)\text{-S}(2)\text{-C}(6)\text{-C}(5)\text{-C}(1)\text{-N}(2)$ adopta una conformació de nau distorsionada. Això s'observa clarament al calcular pel mètode dels mínims quadrats el pla més pròxim als àtoms $\text{S}(2)\text{C}(6)\text{C}(4)\text{N}(2)$.

<u>Distàncies al pla (Å)</u>	
A = -0.5607	S(2) 1.05
B = 0.2168	N(2) -1.49
C = -0.7991	C(6) 1.07
D = 11.7880	C(4) -0.64

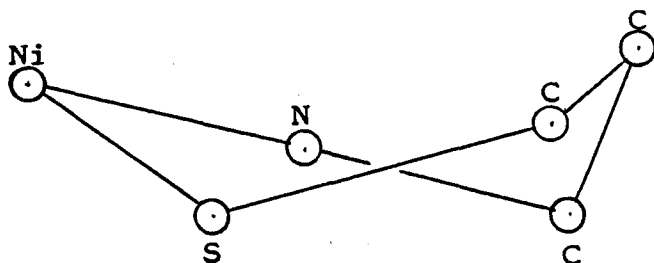
Si la conformació fos de nau, aquests quatre àtoms haurien d'estar situats en un mateix pla i els enllaços $\text{C}(4)\text{-N}(2)$, $\text{C}(6)\text{-S}(2)$ serien paral·lels. A l'estar aquests dos enllaços inclinats entre ells, tal com es pot veure a la figura (4-7), la configuració de l'anell és de nau distorsionada.

Tal com hem fet abans, comparem aquest anell amb un d'identica conformació però en el qual el lligand sigui una diamina. Això té lloc en un anell del complex $\text{Cr}(\text{tn})_3^{3+}$. Si calculem el pla més pròxim als àtoms NNCC:

<u>Distàncies dels àtoms al pla (Å)</u>	
A = 0.2544	N -0.1692
B = -0.3913	N 0.4351
C = -0.8844	C 0.2021
D = 3.9383	C -0.4679

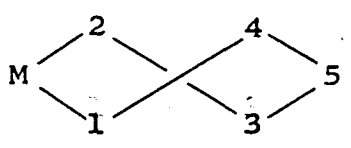
Figura (4-7)

Projecció de l'anell Ni(2)S(2)C(6)C(5)C(1)N(2) sobre el pla XY



Relacionant les desviacions dels quatre àtoms al pla mig, en el complex amb aminotiol amb els valors trobats en el complex amb diamina, sembla aparentment que la distorsió en el complex $\text{Ni}_3(\text{MPA})_4^{2+}$ és molt més gran que en els complexos amb diamines. No obstant, la desviació dels quatre àtoms en relació al pla no és una manera rigurosa de mesurar el grau de distorsió de l'anell.

Un mètode més precís per a estimar el grau de distorsió en un anell de conformació nau distorsionada fa ús dels angles dièdrics D_1 i D_2 .

		Angle entre els plans	
	D_1	M-1-4	1-4-5
	D_2	M-2-3	2-3-5

En un anell de conformació nau, els àtoms 1,2,3,4 estan situats en un mateix pla, tal com indica la figura (4-8).

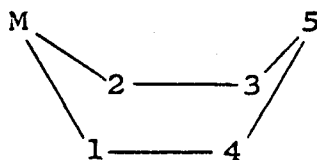


Figura (4-8)

Els àtoms M,1,4,5, també són coplanars, i el mateix passa

amb els àtoms M,2,3,5 car l'anell té un pla de simetria. Quan passem de la configuració nau a nau distorsionada, els àtoms M,1,4,5 ja no pertanyen a un mateix pla perquè els àtoms M i 5 se separen del mateix en direccions oposades. El valor de l'angle dièdric entre els plans M-1-4 i 1-4-5, ens donarà per tant una bona idea del grau de distorsió de la conformació respecta a la nau ideal.

Taula (4-10)

<u>Anell Ni-S-C-C-C-N</u>		
	Angle entre els plans	
D ₁	Ni-S-C, S-C-C	15.7°
D ₂	Ni-N-C, N-C-C	45.6°

<u>Anell Cr-N-C-C-C'-N'</u>		
	Angle entre els plans	
D ₁	Cr-N-C, N-C-C	82.7°
D ₂	Cr-N'-C', N'-C'-C	75.3°

Comparant els resultats obtinguts (taula 4-10) en l'anell Ni-S-C-C-C-N amb els del Cr-N-C-C-C-N podem veure que a diferència del que obteniem en el càlcul anterior, l'anell Cr-N-C-C-C-N està força més distorsionat respecta a la conformació nau que el Ni-S-C-C-C-N, car els valors dels angles dièdrics D₁ i D₂ són molt més grans.

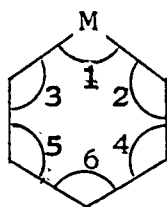
Un altra conclusió important que en podem treure es la següent. Tal com podem esperar, la diferència entre els valors de D₁ i D₂ és molt més gran en l'anell Ni-S-C-C-C-N que en el Cr-N-C-C-C-N degut a la diferència de volum entre l'àtom de sofre i el de nitrogen.

	$\overline{\text{Cr-N-C-C-C-N}}$	$\overline{\text{Ni-S-C-C-C-N}}$
D_1-D_2	7.4°	30.1°

El fet que el valor de l'angle dièdric D_2 sigui més gran que D_1 en l'anell $\overline{\text{NiSCCCN}}$, possiblement s'ha de interpretar tenint en compte el següent: La conformació més estable per un anell quelat amb la conformació nau distorsionada, probablement sigui l'observada en l'anell $\overline{\text{CrNCCCN}}$, amb valors dels angles dièdrics D_1 i D_2 al voltant de 75°. El canvi d'un àtom de nitrogen per sofre segurament distorsiona aquesta situació, disminuint els valors de D_1 i D_2 . Això sembla que ha d'afectar molt més a D_1 , ja que és l'angle dièdric en el que intervé l'àtom de sofre.

A la taula (4-11) es poden veure els valors dels angles entre els diferents àtoms adjacents, en els anells de sis membres amb conformació de nau distorsionada.

Taula (4-11)

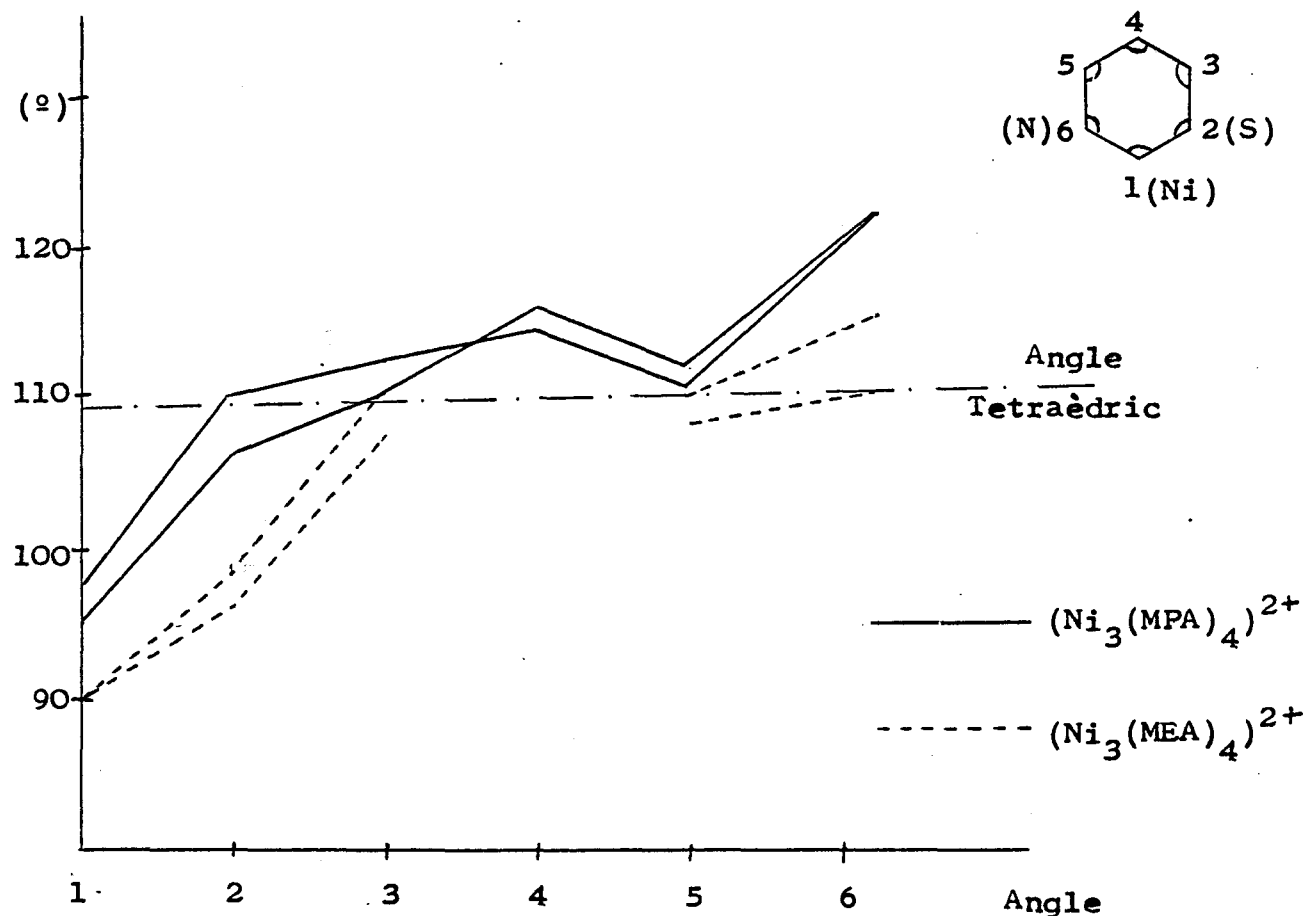


Angle	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$	$\text{Cr}(\text{tn})_3^{3+}$
1	95	89
2	106(S)	117
3	121(N)	116
4	110	118
5	111	120
6	115	117

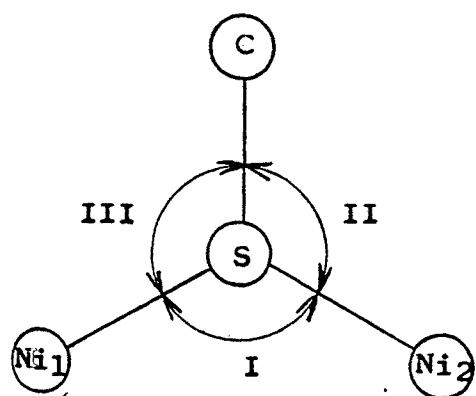
Comparació entre els anells quelats dels complexos

$(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)\text{Cl}_2$ i $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.- A la secció (4.2) s'ha discutit la possibilitat que l'augment de l'angle dièdric entre els plans NiS_4 i NiS_2N_2 pugui ser degut a requeriments estèrics dels lligands.

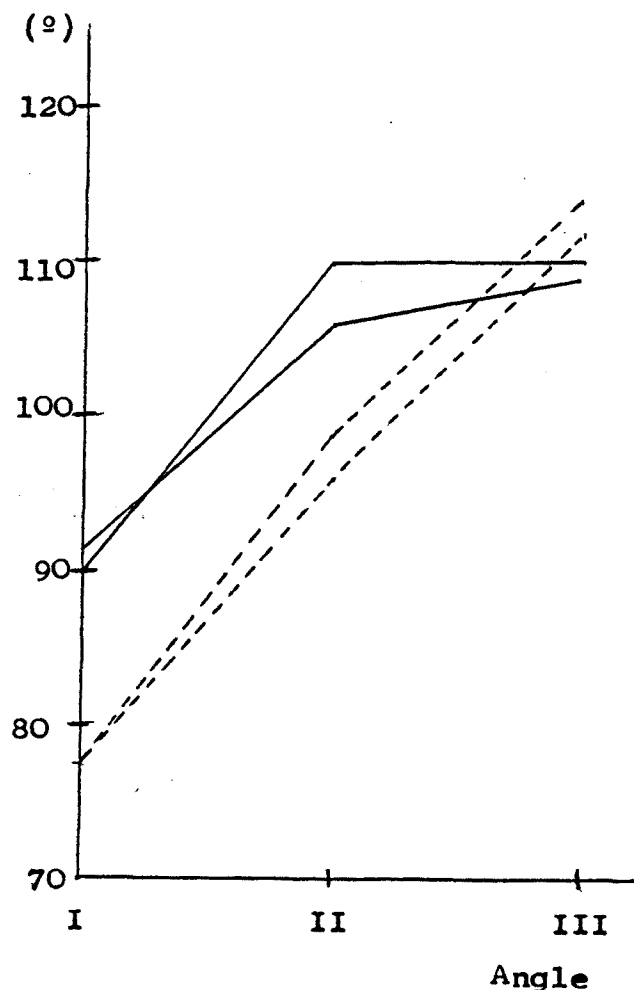
Si comparem els anells quelats de cinc àtoms del complex $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$, en front dels de sis àtoms en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, mitjançant el següent gràfic:



La primera conclusió que se'n pot treure és que el fet d'afegir un grup metilè més a l'anell, produeix un augment general de tots els angles, car la gràfica que correspon a l'anell de sis membres sempre està per damunt de la de l'anell de cinc. Només són comparables els valors dels angles 3 i 5, els altres tres difereixen en uns quants graus sexagesimals. Aquest augment és especialment important en els angles 2 i 6. L'augment de l'angle $\text{Ni}(2)\text{-S-C}$ sembla que ha de donar lloc a una disminució de l'angle $\text{C-S-Ni}(1)$, tal com s'observa en el següent gràfic:



————— $\text{Ni}_3(\text{MPA})_4^{2+}$
 ----- $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4^{2+}$



Però aquesta disminució és molt petita comparada amb l'augment de l'angle C-S-Ni(2) i per tant ha d'haver donat lloc a d'altres canvis a més de la lleugera disminució de l'angle C-S-Ni(1). Al gràfic s'observa també que s'ha produït un gran augment de l'angle Ni(1)-S-Ni(2) en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$, tot i que les distàncies S-S han restat pràcticament constants.

Veiem doncs, que en $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ els angles entre els enllaços que determinen l'estructura piramidal de l'àtom de sofre s'han fet més grans, essent la seva suma:

$$\begin{array}{l}
 (\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+} \quad \begin{cases} 110 + 110 + 90.2 = 310.2 \\ 109 + 106 + 90.7 = 305.7 \end{cases} \\
 \\
 (\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+} \quad \begin{cases} 114 + 98.5 + 77.5 = 290 \\ 112.7 - 96.2 + 77.5 = 286.4 \end{cases}
 \end{array}$$

Aquesta apertura dels angles de la piràmide del sofre és equivalent a un aplanament de la mateixa; dit d'altre manera, els àtoms de sofre són més pròxims als plans C Ni(1) Ni(2), analíticament:

	<u>$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$</u>	<u>$\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$</u>
Distàncies dels àtoms de sofre als plans	0,886	1,017
Ni(1)Ni(2)C.(A)	0,845	0,986

Si els àtoms de sofre estan a la mateixa distància dels àtoms de níquel i carboni tant en $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ com en $(\text{Ni}_3(\text{MEA})_4)^{2+}$, però en el primer, l'àtom de sofre piramidal és molt més pla, això és equivalent a dir que l'angle dièdric entre els plans NiS_4 i NiS_2N_2 ha augmentat.

Cal no oblidar que totes aquestes consideracions són qualitatives i molt aproximades perquè hi ha molts factors que no s'han tingut en compte tals com els angles de torsió entre els diferents enllaços. Per a fer un estudi rigorós, caldria adoptar a les mercaptoamines els mètodes de càlcul que s'han utilitzat en les diamines (CFF) (134).

4.2.3 ENLLAÇOS METALL-METALL

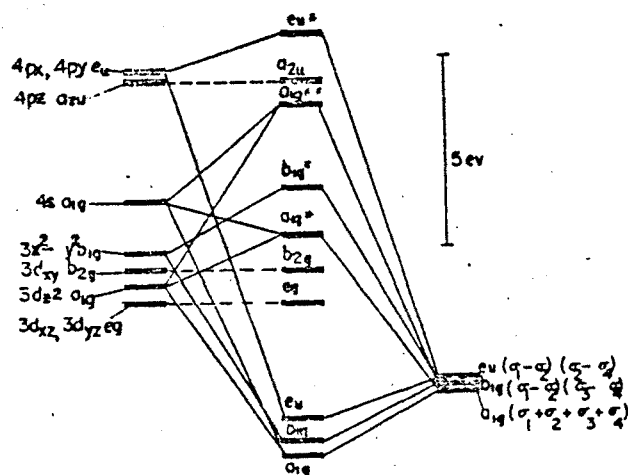
4.4.1 Teoria de Rundle.- Des de l'any 1953 Rundle va suggerir en diverses publicacions (135) (136) (137) que en els compostos plano-quadrats de Ni(II), Pd(II), Pt(II) i Au(III), podien produir-se interaccions metall-metall que permetien explicar les distàncies, una mica més curtes que les normals, entre els àtoms metal·lics i també algunes diferències de solubilitat com la que s'observa entre els complexos de la dimetilglio-xima amb Ni(II) i Cu(II) on, malgrat una geometria quasi idèntica, el compost de Cu(II) és gairabé un milió de vegades més soluble que el de Ni(II). Aquestes interaccions donen lloc a un apilament molecular de manera a formar, fins a cert punt, cadenes metàl·liques perpendiculars als plans dels enllaços amb els lligands, però les distàncies M-M en aquestes cadenes (per exemple 3.25 Å en el bis(dimetilglio-ximat) de níquel o 3.23 Å en la sal verde de Magnus (Pt(NH₃)₄ (PtCl₄)) són de totes maneres molt més elevades que les distàncies M-M en el metall. Les idees de Rundle han despertat novament interès una vintena d'anys més tard a causa dels estudis fets sobre polímers "en columna" que poseeixen conductivitats elèctriques anisotròpiques altes, tal com els compostos de color bronze K₂(Pt(CN)₄)X_{0.3}·3H₂O X=Cl, Br (sals de Krogmann que resulten de l'oxidació parcial del complex K₂(Pt(CN)₄)·3H₂O. En les sals de Krogmann el nombre d'oxidació del Pt és 2.3 i la distància Pt-Pt es redueix a 2.87-2.88 Å o sigui que és molt pròxima ja de la distància metàl·lica (2.77 Å). La proximitat dels àtoms metal·lics permet una deslocalització electrònica en la direcció de les cadenes metàl·liques i per tant explica que la conductivitat monodimensional s'aproximi a la dels metalls. Alguns investigadors opinen que si s'aconsegüís sintetitzar compostos d'aquest tipus amb lligands que estabilitzessin la deslocalització dels electrons, podrien obtenir-se cristalls que manifestarien en una direcció el fenomen de la superconductivitat.

Rundle proposà, inicialment (1953) (135) que la interacció metall-metall en els compostos per ell considerats podia pro-

venir de la promoció parcial d'un electró 3d en un orbital vacant 4p, però posteriorment (137) va redescriure la interacció, de manera més adequada, considerant el diagrama d'orbitals moleculars pels complexos plano-quadrats.

Un diagrama d'orbitals moleculars qualitatiu típic, per a un complex plano-quadrat d^8 , considerant només enllaços amb el lligand (és a dir prescindint dels enllaços π) és el següent:

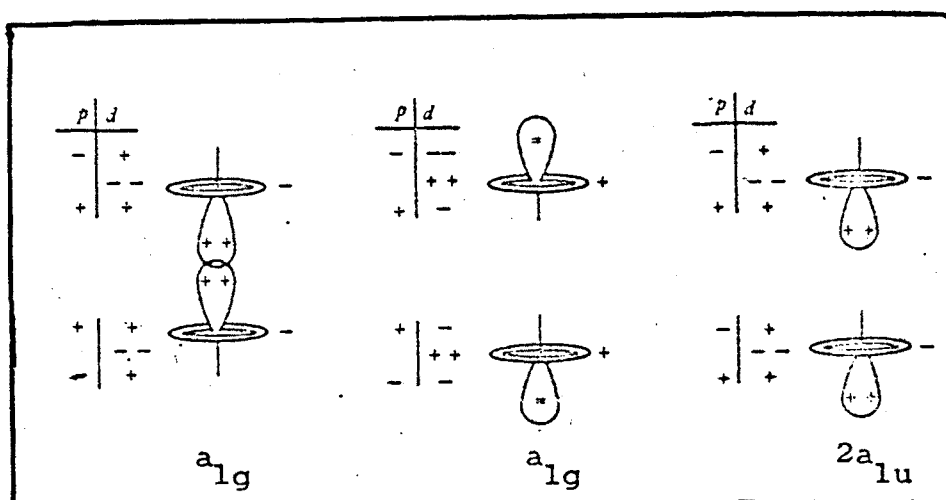
Figura (4-9)



D'acord amb aquest diagrama, si considerem un complex ML_4^{2-} de l'ion d^8 tenim un total de 16 electrons a situar (8 dels lligands i 8 del metall), i el primer orbital no ocupat és l'orbital antienllaçant b_{1g}^* . Els enllaços σ amb els lligands s'han format especialment amb els orbitals $4s(a_{1g})$, $3d_{x^2-y^2}(b_{1g})$, $4p_x(e_u)$ i $4p_y(e_u)$ de manera que la resta dels orbitals són orbitals del metall. En el model de Rundle, si prenem la direcció d'interacció com eix de les z , l'orbital ple a_{1g}^* , que correspon essencialment a $3d_{z^2}$ i l'orbital buit a_{2u} , que correspon a $4p_z$ s'hibriditzen i els híbrids interaccionen amb els orbitals corresponents del segon àtom metàl·lic donant quatre orbitals σ : a_{1g} , a_{1g}^* , a_{1u} , a_{1u}^* . De la col·locació

de 4 electrons en els orbitals de més baixa energia d'aquest conjunt, pot resultar un enllaç σ M-M, la força del qual depèn de la distància metall-metall i de la diferència entre $3d_{z^2}$ i $4p_z$. La formació dels 4 orbitals σ pot esquematitzar-se segons la figura(4-8).

Figura (4-8)



En realitat els orbitals que podrien participar en aquesta interacció no són solament el $3d_{z^2}$ i el $4p_z$ sinó tots els orbitals simètrics al voltant de l'eix de les z i per tant també el 4s, tal com es veu considerant sistemàticament quines són les representacions reduïbles dels orbitals del metall que poden formar un enllaç σ al llarg del eix de les z (taula 4-12).

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_{4s}	2	2	2	0	0	0	0	0	2	2
Γ_{4p_z}	2	2	2	0	0	0	0	0	2	2
$\Gamma_{3d_{z^2}}$	2	2	2	0	0	0	0	0	2	2

Aquestes representacions en forma reduïda són:

$$\Gamma_{4s} = A_{1g} + A_{2u}$$

$$\Gamma_{4p_z} = A_{1g} + A_{2u}$$

$$\Gamma_{3d_{z^2}} = A_{1g} + A_{2u}$$

O sigui que totes tres pertanyen a les mateixes espècies de simetria i per tant, tal com indica la teoria dels orbitals moleculars, poden combinar-se entre elles. No obstant res no varia si a fi de simplificar, prescindim dels orbitals 4s, tal com hem fet anteriorment, i aquesta simplificació ve justificada pel fet que els orbitals 4s són utilitzats essencialment per a la formació dels enllaços σ entre el metall i els lligands.

Enllaços metall-metall en el complex

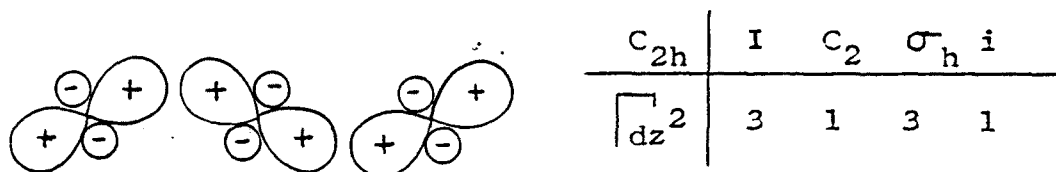
$(Ni_3(MPA)_4)Cl_{12}$ En aquest complex podem utilitzar bàsicament els mateixos raonaments de la secció anterior per a poder explicar un possible enllaç níquel-níquel.

En primer lloc fem l'aproximació de suposar que l'orbital 4s forma únicament enllaços σ entre el metall i els lligands i per tant no el tindrem en compte en la formació d'enllaços σ metall-metall. Aquesta aproximació no influeix en el tractament qualitatiu que desenvoluparem seguidament, perquè igual que en l'apartat anterior, s'assoleixen els mateixos resultats tant si es considera un orbital d_{z^2} com un híbrid

sdz^2 .

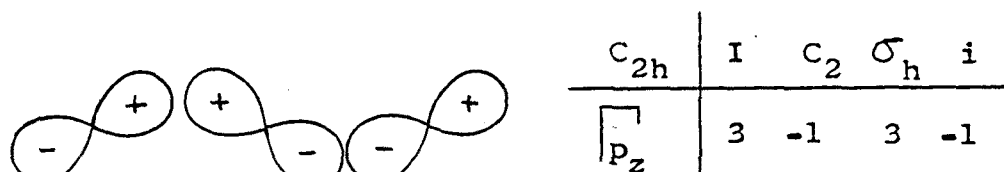
Segons el diagrama d'orbitals moleculars d'un complex pla-
no quadrat de Ni(II) (figura 4-9) podem emprar un orbital
 dz^2 ocupat i un p_z buit per cada àtom de níquel.

La simetria del conjunt $Ni(NiS_2N_2)_2$ és C_{2h} . Les espècies
de simetria a les quals pertanyen els tres orbitals dz^2 dels
àtoms metàl·lics són:



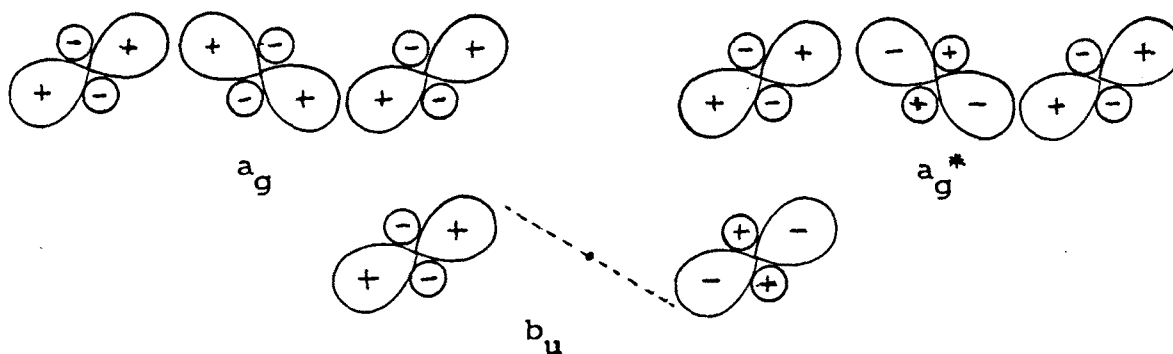
$$\Gamma_{dz^2} = 2A_g + Bu$$

Repetint la mateixa operació pels orbitals p_z dels àtoms
de níquel:

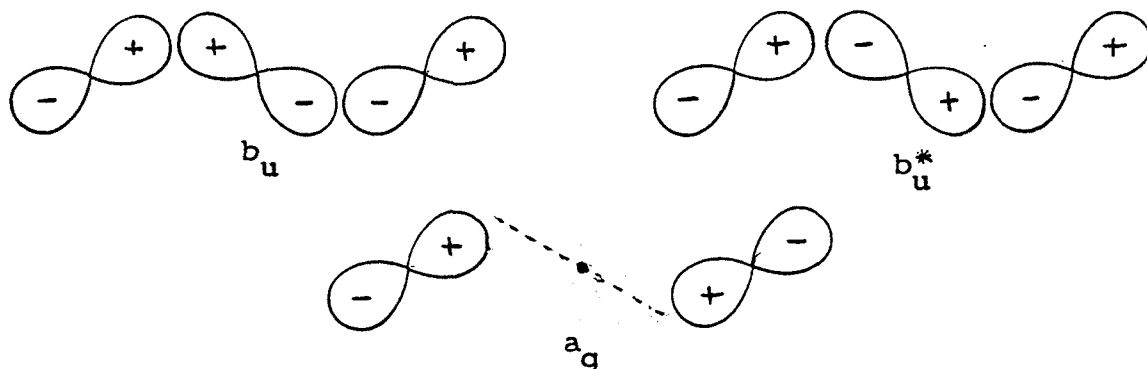


$$\Gamma_{p_z} = A_g + 2Bu$$

Els orbitals dz^2 ens forneixen dues combinacions pertan-
yents al grup de simetria A_g , $a(dz^2 + dz'^2) + b dz'^2$ enllaçant
i $b(dz^2 + dz'^2) - a dz'^2$ antienllaçant (dz'^2 i p'_z són els orbi-
tals corresponents a l'àtom de níquel central), i una que
pertany al grup de simetria B_u $c(dz^2 - dz'^2)$, de caràcter no en-
llaçant (8).



Els orbitals p_z originen una combinació A_g , $e(p_z + p_z)$, de caire no enllaçant, i dues B_u , una enllaçant $f(p_z - p_z) + gp_z$ i una antienllaçant $g(p_z - p_z) - fp_z$.



Si no hagués interacció entre els orbitals p_z i dz^2 , a l'estar plens els dz^2 , no és produiria cap estabilització del sistema per interacció níquel-níquel. Ara bé, a l'ésser algunes combinacions dels orbitals p_z i dz^2 de la mateixa simetria, pot haver-hi una interacció entre ells que dongui lloc a estabilització, principalment per interacció de a_g^* (dz^2) amb a_g (p_z) i de b_u (dz^2) amb b_u (p_z).

Aquest tipus d'enllaç ha estat descrit en complexos de Ni(II) amb els tiols amb sofre pontal, en els quals l'angle dièdric entre els plans formats per l'àtom de níquel i els quatre àtoms coordinats és inferior a 180° (8).

No obstant, tal com es pot veure a la taula(4-6), el valor extremadament alt que trobem en aquest compost (el més obert de tots els que s'han trobat a la bibliografia de complexos de níquel), fa que sigui difícil pensar en un interacció metall-metall, almenys segons el model acabat d'esmentar.

Tot i amb això, no es pot oblidar que la distància metall-metall en aquest compost, és inferior a la trobada en el dimetilglioximat de níquel(II)(135), en el qual s'accepta l'existència d'enllaços níquel-níquel. Tot i que l'estructura del nostre compost fa que sigui molt més improbable pensar en l'existència d'enllaç Ni-Ni, creiem que no pot bandejar-se del tot aquesta hipòtesi.

4.2.4 MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

Es varen efectuar mesures conductimètriques en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ mitjançant dos mètodes diferents (puntuals i continues), mentre que en els altres compostos de la mateixa serie $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_4^-$) no va ésser possible dur a terme mesures conductimètriques, degut a la baixa solubilitat d'aquests compostos.

Mètode I.- Varen preparar-se solucions del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ de diferents concentracions, a partir d'una solució concentrada que s'anava afegint a un volum inicial de 10 ml. d'aigua destil·lada. Va mesurar-se la conductivitat específica de cadescuna de les solucions obtingudes (taula 4-13).

Taula (4-13)

k(mho)	C (mol l ⁻¹)	Ceq(eq l ⁻¹)	$\sqrt{C_{eq}}$	Λ_{eq}
76	3,1 10 ⁻⁴	6,2 10 ⁻⁴	2,5 10 ⁻²	122,5
204	8,6 "	17,2 "	4,1 "	118,7
250	10,8 "	21,6 "	4,7 "	115,3
290	13,2 "	26,3 "	5,1 "	110,1
330	15,2 "	30,4 "	5,5 "	108,6
372	17,1 "	34,2 "	5,8 "	108,9
406	18,8 "	37,6 "	6,1 "	107,9
463	22,0 "	43,9 "	6,6 "	105,4
530	24,7 "	49,4 "	7,0 "	107,3
580	27,1 "	54,2 "	7,4 "	106,9
650	31,2 "	62,4 "	7,9 "	104,2
690	34,5 "	69,0 "	8,3 "	100,0
780	38,4 "	76,9 "	8,8 "	101,6
830	41,5 "	83,0 "	9,1 "	100,0

885	43,9 10^{-4}	87,8 10^{-4}	9,4 10^{-2}	100,6
920	46,5 "	93,0 "	9,6 "	98,9
960	49,0 "	98,0 "	9,9 "	98,0
990	51,2 "	102,5 "	10,1 "	96,7
1000	52,7 "	105,4 "	10,3 "	94,9

Segons l'equació d'Onsager, la relació entre la conductivitat específica i la concentració equivalent és:

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_o - B \sqrt{C_{eq}}$$

Amb les dades reflectides en la taula(4-13) fem tres representacions gràfiques $\Lambda_{eq} = f(\sqrt{C_{eq}})$ suposant que en la solució hi tenim un electròlit 1:1, 1:2, 1:3 (figura 4-10).

Si extrapolem les tres rectes fins a dilució infinita, els valors de l'ordenada a l'origen obtinguts han de correspondre, segons l'equació d'Onsager, a Λ_o .

Coneixem experimentalment que en l'aigua com a dissolvent, aquest valor oscil·la entre 120-180. Per tant, en el gràfic, l'única recta que compleix aquesta condició és la que suposa l'existència en solució d'un electròlit 1:2.

No podem oblidar que les solucions aquoses del complex $(Ni_3(MPA)_4)Cl_2$ descomponen lentament, però es pot suposar que aquest factor és molt petit en front del temps de realització de les mesures.

Mètode II.- Es va preparar una solució 0,001 M del complex en metanol i es va mesurar la seva conductivitat, obtenint-se un valor de:

$$\Lambda_M = 160 \text{ mho}$$

Segons Geary(138) tenim els següents intervals correspo-

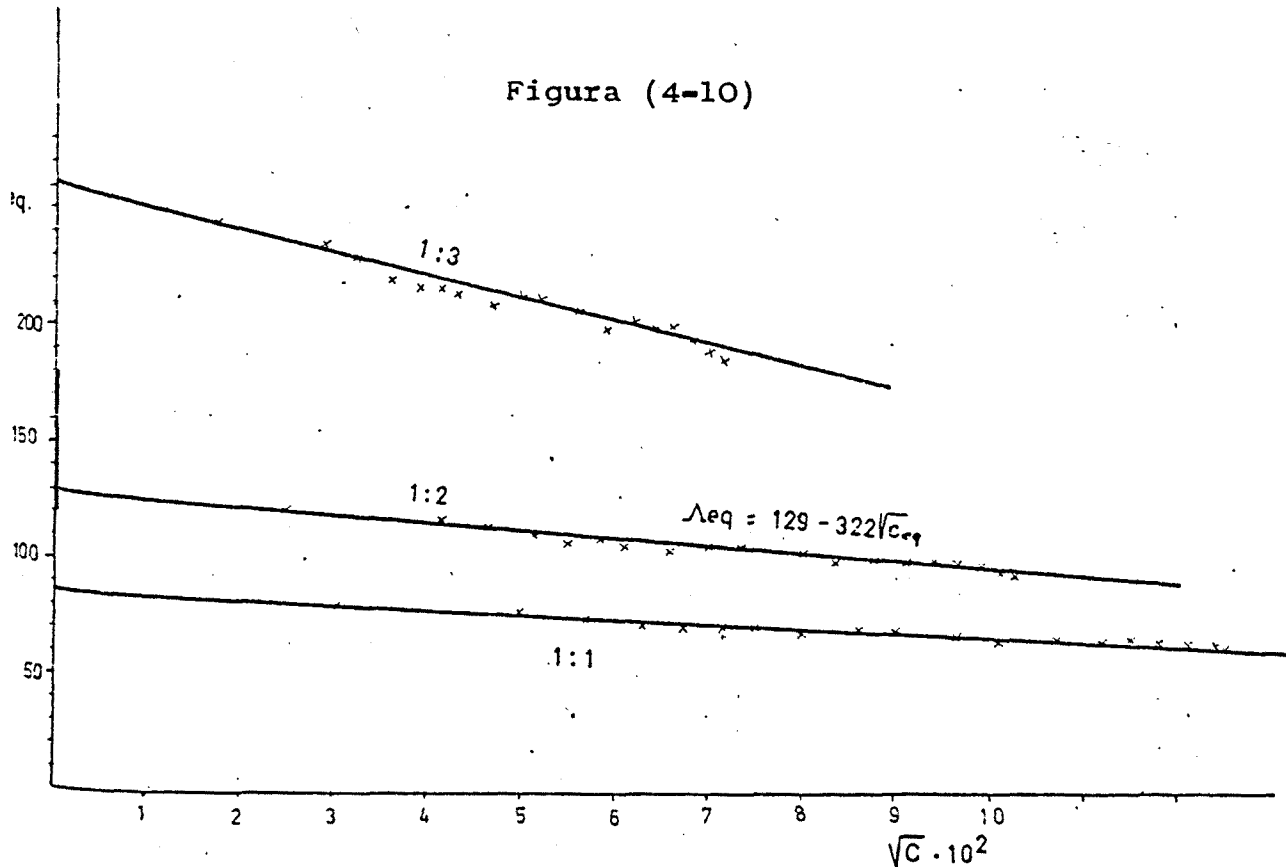
nents a conductivitats d'electròlits en solució metanòlica.

Electròlit	Λ_M
1:1	80-115
1:2	160-220
1:3	290-350?
1:4	450 ?

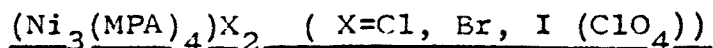
El valor obtingut està dins del marge esperat pels electròlits 1:2, però en el límit inferior. Això possiblement sigui degut a el gran volum del catió, que fa que tingui una mobilitat petita,

Ressumint, veiem que les mesures conductimètriques estan d'acord amb els resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi per difracció de raigs X, i indiquen que el compost $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$ està constituït per cations discrets $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)^{2+}$ i anions clorur.

Figura (4-10)



4.2.5 ESTUDI DELS ESPECTRES INFRAROIG DEL COMPLEXOS



Els espectres varen ser enregistrats mitjançant un espectro fotòmetre Beckman IR 20A entre 4000 i 250 cm^{-1} amb pastilles de l'halur potàssic corresponent, llevat de $\text{X} = (\text{ClO}_4)$, en el qual la matriu va ser de KBr.

4.2.5.1 Vibracions $\nu(\text{N-H})$. - El grup amina pertany al grup de simetria C_{2v} i igual que en la molècula d'aigua, hem d'esperar dues vibracions de tensió ν_s i ν_{as} si tots els grups amina són equivalents.

Respecta a l'espectre de l'aminotiol lliure, hem d'esperar que es produxi un desplaçament batocròmic d'aquestes vibracions degut a la formació de l'enllaç metall-nitrogen. Aquest desplaçament és característic de la coordinació de l'àtom de nitrogen a l'àtom metal·lic(139). La formació de l'enllaç N-M origina un desplaçament de càrrega $\text{N} \rightarrow \text{M}$ que fa disminuir la força de l'enllaç N-H(139). Això implica una disminució de la constant de força d'aquest enllaç i per tant de la freqüència de vibració $\nu(\text{N-H})$.

En tots els compostos de la sèrie ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, (\text{ClO}_4)$) apareix entre 3300-3000 cm^{-1} una absorció de diferent multiplicitat segons l'anió, la qual pot assignar-se a les vibracions de tensió $\nu(\text{N-H})$ (Taula 4-14).

En tots els compostos apareix una absorció a 2920 cm^{-1} que possiblement sigui deguda a les vibracions $\nu(\text{C-H})$. Per a assegurar això es va procedir a la deuteració del grup amina en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.

El procediment utilitzat fou el de dissoldre en aigua deuterada el complex, filtrar i evaporar fins que el producte cristal·litzi (es va fer servir el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$, que és el més soluble en aigua). La deuteració no és total, però si suficient per a observar el desplaçament de les bandes sensibles a la deuteració.

A la zona 2200-2400 cm^{-1} ens apareix un conjunt de tres bandes que corresponen a les vibracions $\nu(\text{N-D})$, de les quals

una no es resol del tot, però s'observa clarament en forma d'esquena.

El desplaçament teòric que s'hauria d'esperar pot calcular-se mitjançant l'expressió:

$$\frac{\nu_{\text{N-H}}}{\nu_{\text{N-D}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{N-D}}}{\mu_{\text{N-H}}}}$$

i està en bon acord amb els desplaçaments observats experimentalment.

$\nu_{\text{N-H}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{N-D}}(\text{cm}^{-1})$	$\frac{\nu_{\text{N-H}}}{\nu_{\text{N-D}}}$
3030	2260	1.34
3100	2320	1.34
3170	2380	1.33

La banda de 2940 cm^{-1} no s'ha mogut al deuterar, fet que confirma la seva assignació a vibracions $\nu(\text{C-H})$, perquè aquests hidrògens no són àcids i per tant no són sensibles a la deuteració. Les bandes entre $3200\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ són degudes a les vibracions $\nu(\text{N-H})$ (taula 4-14)

Taula (4-14)

Vibracions $\nu(\text{N-H})(\text{cm}^{-1})$				
MPA	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2$			
	Cl	Br	I	(ClO_4)
3400	3030	3090	3130	3160(es)
3325	3100	3150	3200	3260
	3170			3300

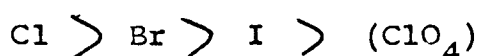
A la taula (4-14) es poden veure les absorcions de tensió γ (N-H) corresponents a la sèrie de compostos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ i al lligand lliure. S'observa clarament un desplaçament de les bandes al canviar l'anió. Per a estudiar-ho millor s'ha calculat la mitjana de les vibracions γ (N-H) de cada compost. Definim ara el paràmetre Δ com la diferència entre aquesta mitjana en cada compost i el del lligand lliure (taula 4-15).

Taula (4-15)

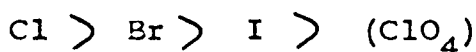
	MPA	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$			
		Cl	Br	I	(ClO_4)
Mitjà	3363	3100	3120	3160	3280(i)
Δ	-	263	243	203	83

(i) la mitjà s'ha calculat amb els valors de 3260 i 3300, car l'esquena a 3160 pot ser deguda a intercanvi d'ha logen amb el bromur potàssic

Ala taula (4-15) es pot veure que el valor de Δ augmenta segons la sèrie:



la qual cosa està d'acord amb la presència de ponts d'hidrogen del tipus $\text{N-H} \cdots \text{X}^-$ entre els hidrògens amínics i els anions. La força de l'enllaç $\text{H}-\text{X}^-$ augmenta segons la sèrie:



Com més fort és l'enllaç $\text{H}-\text{X}$, més s'afebleix l'enllaç N-H i per tant, la freqüència de vibració γ (N-H) es desplaça cap a freqüències més baixes fent-se el valor de Δ més gran.

La presència d'enllaços d'hidrogen s'observa també pel fet que les vibracions $\nu(\text{N-H})$ siguin amples i poc resoltes. Comparant els quatre espectres ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, (\text{ClO}_4)$) es pot veure que quan $X = (\text{ClO}_4)$, les bandes ν_s i ν_{as} són molt més estretes que en els altres casos, degut a la poca tendència de l'anió $(\text{ClO}_4)^-$ per a formar enllaços d'hidrogen.

Una altra característica dels enllaços d'hidrogen és l'absorció ampla que apareix entre 3000 i 2200 cm^{-1} , en l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$, la qual gairebé arriba a amagar les vibracions $\nu(\text{C-H})$. Comparant aquesta zona de l'espectre en aquest cas i en els complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), es pot veure que aquesta absorció ha minvat força, destacant-se ara molt millor les vibracions $\nu(\text{C-H})$. Finalment en $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ pràcticament ha desaparegut.

Aquestes absorpcions entre $3000\text{-}2200\text{cm}^{-1}$, visibles perfectament en el complex amb anions clorur, molt menys quan els anions són Br^- , I^- i desapareixen amb l'anió perclorat, són degudes a les vibracions $\text{H}-\text{X}$, i s'observen molt millor en els compostos en els quals els ponts d'hidrogen són més intensos(140).

Multiplicitat de les bandes.-

$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$.- Com ja hem comentat al començament d'aquest capítol, si els grups NH_2 fossin equivalents només haurien d'apareixer dues absorpcions, $\nu(\text{NH}_2)_s$ i

$\nu(\text{NH}_2)_{as}$. Però l'estructura cristal·lina d'aquest compost (secció 4.2) ens indica que tenim dos grups NH_2 cristal·logràficament independents, amb unes distàncies N-Cl que demostren l'existència d'enllaços d'hidrogen $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ diferents(taula 4-16).

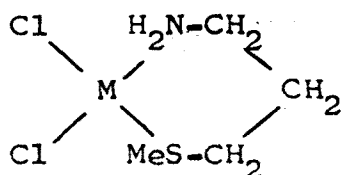
Taula(4-16)

Distàncies N-Cl en el complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$

$\text{N}(2)-\text{Cl}$	$3.23 \text{ \AA}$
$\text{N}(2)-\text{Cl}$	3.21 ''
$\text{N}(1)-\text{Cl}$	3.33 ''
$\text{N}(1)-\text{Cl}$	3.26 ''

Segons això, podrien aparèixer quatre absorcions $\nu(\text{N-H})$, dues per cadascun dels grups NH_2 . Només n'observem tres, podent la quarta quedar sense resoldre degut a la proximitat i a l'amplada de les bandes. La banda central és sensiblement més ampla que les altres dues, i podria contenir dues absorcions no resoltes. D'altra banda, tan a 3200 com a 3000 cm^{-1} , apareixen esqueses que podrien estar relacionades amb la quarta absorció.

Aquest fenomen d'aparició de tres bandes principals en espectres IR de complexos amb amines primàries és troba àmpliament descrit a la bibliografia. Per exemple en un complex amb un anell quelat molt semblant al de la MPA(141):



M	$\nu(\text{N-H})$
Pd	3259
	3176
	3105
Pt	3251
	3172
	3096

En complexos plano-quadrats amb etilendiamines (142):

Complex	$\nu(\text{N-H})$
$(\text{Pt}(\text{en})_2)\text{Cl}_2$	3207, 3141, 3064
$(\text{Pd}(\text{en})_2)\text{Cl}_2$	3190, 3145, 3046

Es interessant assenyalar que es coneix l'estructura cristal·lina del compost $(\text{Pd}(\text{en})_2)\text{Cl}_2$, els enllaços d'hidrogen del qual són molt semblants als del nostre cas (124) (Cl-N : 3.22, 3.25, 3.26, 3.36 Å).

$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$). - En aquests dos compostos s'observen clarament dues bandes principals de tensió $\nu(\text{N-H})$. La

disminució de la intensitat de les bandes γ (H-X) entre 3000-2200 cm^{-1} , permet d'observar molt més clarament aquestes bandes, conjuntament amb la vibració γ (C-H).

En principi podríem assignar aquestes dues absorpcions a les vibracions $\gamma(\text{NH}_2)_s$ i $\gamma(\text{NH}_2)_a$, però observant l'espectre podem veure que les dues són bandes amples, principalment la situada a freqüències més altes, en la qual s'observa clarament una esquena; és molt possible doncs que el problema sigui més complex.

$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$. - En aquest compost s'observen molt bé dues bandes estretes i ben resoltes que probablement corresponguin a les vibracions $\gamma(\text{NH}_2)_s$ i $\gamma(\text{NH}_2)_a$. Això és degut al fet que l'anió (ClO_4) forma ponts d'hidrogen molt febles (la posició de les bandes $\gamma(\text{N-H})$ confirma aquesta hipòtesi) i per tant els àtoms d'hidrogen estan molt més lliures que en els altres compostos. Aquí ha desaparegut del tot l'absorció entre 3000-2200 cm^{-1} per l'absència d'enllaços H-X.

4.2.5.2 Vibracions $\gamma(\text{CH}_2)$. - En tots els compostos d'aquesta sèrie destaca una banda ampla centrada a 2920-2940 cm^{-1} que no experimenta cap tipus de desplaçament al deuterar. En els compostos en els quals s'aconsegueix una millor resolució d'aquesta banda ($X=\text{I}, (\text{ClO}_4)$), es pot veure que hi ha una altra banda de menor intensitat a freqüències més baixes.

Tot això, conjuntament amb la posició, fa que puguem assignar aquesta banda gairebé inequívocament a les vibracions de tensió $\gamma(\text{CH}_2)_s$ i $\gamma(\text{CH}_2)_a$. L'assimètrica apareix generalment a freqüències més altes i té una intensitat més gran.

Aquesta assignació està perfectament d'acord amb l'espectre del lligand (secció 2.2.1.a) $\gamma(\text{CH}_2)_s = 2860 \text{ cm}^{-1}$ i $\gamma(\text{CH}_2)_a = 2935 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.5.3 Vibracions $\delta(\text{NH}_2)$. - Aquesta banda sol aparèixer al voltant de 1600 cm^{-1} , amb força intensitat(143). En els nostres complexos aquesta vibració apareix com una banda

única, centrada a 1600 cm^{-1} . Quan $X=\text{Cl}$, apareixen dues bandes, una de més intensa centrada a 1600 cm^{-1} i un altra a 1580 cm^{-1} . Aquest resultat abona la hipòtesi que les tres bandes principals que apareixen en les vibracions $\gamma(\text{NH}_2)$ en aquest compost, són degudes a l'existència de dos grups NH_2 diferenciables pels seus enllaços d'hidrogen, i està d'acord amb el resultat de l'anàlisi per difracció de raigs X.

4.2.5.4 Altres vibracions degudes als grups NH_2 .

Els grups NH_2 donen lloc també a vibracions d'aleteig, cisallament i balanceig. En els complexos amb etilendiamines aquestes vibracions s'assignen aproximadament a les zones:

$\rho(\text{NH}_2)_{\text{al}}$	$1250-1150\text{ cm}^{-1}$
$\rho(\text{NH}_2)_{\text{cis}}$	$1000-1100\text{ ''}$
$\gamma(\text{NH}_2)$	$850-700\text{ ''}$

L'assignació de les vibracions d'aleteig i cisallament és difícil de dur-la a terme, ja que en aquest interval solen apareixer gran nombre de bandes de combinació. No obstant, en la taula(4-17) s'aprecia que hi ha una bona correlació entre els espectres dels quatre complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ en els intervals anteriorment indicats.

Taula (4-17)

Espectres IR dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{X}_2$ en els intervals: $1250-1150$, $1100-1000$ i $850-700\text{ cm}^{-1}$.

<u>Cl</u>	<u>Br</u>	<u>I</u>	<u>(ClO_4)</u>
1320(m)	1320(f)	1330(f)	-
1300(m)	1300(es)	1310(es)	1310(m)
1250(f)	1260(es)	1260(m)	1260(m)
1230(m)	1250(m)	1240(m)	1240(m)
1010(d)	1010(d)	1020(d)	(amagat per les
990(f)	990(f)	990(f)	absorcions del
			grup (ClO_4))

$\begin{cases} 825(m) \\ 830(m) \end{cases}$	830(m)	830(m)	830(d)
850(m)	850(m)	850(m)	850(m)

Es curiós veure que les dues bandes a 850 i 830 cm^{-1} són idèntiques en els compostos amb els anions Br^- , I^- , $(\text{ClO}_4)^-$ pel que fa a la forma i posició, però quan $\text{X}=\text{Cl}^-$ la banda a 830 cm^{-1} apareix desdoblada 10 cm^{-1} . Podria ser que aquest desdoblament fos degut a l'estructura cristal·lina, de manera semblant al que passa amb les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)$ de productes cristal·lins amb cadenes hidrocarbonades. A l'estar situats els grups NH_2 (veure secció 4.2) els uns damunt dels altres i encarats tal com indica la figura(4.3), podria ésser que hi hagessin dues maneres possibles de moure's els uns respecta als altres, tal com ja s'ha comentat en la secció (2.2.1.a) en el cas dels grups CH_2 .

4.2.5.5 Altres vibracions dels grups CH_2 .- Tots els compostos de la sèrie presenten un conjunt de bandes en l'interval $1480\text{-}1400\text{cm}^{-1}$, els quals per la seva posició, poden atribuir-se a les vibracions de deformació $\delta(\text{CH}_2)$ (taula 4-18).

Taula (4-18)

<u>Cl</u>	<u>Br</u>	<u>I</u>	<u>(ClO_4)</u>
1460(d)			
1450(m)	1460(es)	1470(d)	1470(m)
1440(m)	1450(es)	1460(m)	1460(m)
1430(d)	1440(es)	1450(m)	1440(d)
1420(d)	1430(f)	1430(f)	1430(f)
1400(d)	1400(d)	1400(d)	1400(d)

Els tres espectres ($\text{X}=\text{Br}$, I , (ClO_4)) són molt semblants en aquesta zona i es diferencien del compost $\text{X}=\text{Cl}$ en el fet que la banda de 1430 cm^{-1} és molt intensa.

Es destacable que quan $\text{X}=\text{Cl}$, aquestes bandes tenen una in-

tensitat molt feble respecta a les altres i al lligand lliure. Això podria atribuir-se a l'estructura cristal·lina.

En tots els compostos de la sèrie, apareix una banda de petita intensitat cap a 720 cm^{-1} , la qual per la seva posició, i comparant amb les assignacions fetes en el lligand pot ser deguda a la vibració $\gamma(\text{CH}_2)$ (secció 2.2.1.a).

Cl	Br	I	(ClO ₄)
720 cm^{-1}	740 cm^{-1}	730 cm^{-1}	720 cm^{-1}

Les altres vibracions dels grups CH_2 són difícils d'assignar perquè solen acoblar-se i apareixen en posicions molt variables (secció 2.2.1.a).

4.2.5.6 Vibracions C-S.- Les vibracions C-S en el lligand apareixen a 660 cm^{-1} segons Sheppard (92) (secció 2.2.1.a) i com que en tots aquests compostos apareix una absorció d'intensitat dèbil en la mateixa posició, podem pensar que pugui ser deguda a la vibració $\gamma(\text{C-S})$.

4.2.5.7 Absorcions en la zona de baixa freqüència.- En els espectres de tots els compostos de la sèrie, apareixen en aquesta zona, dues bandes principals amb una intensitat mitjana o feble segons els casos, les posicions de les quals són exactament idèntiques en tots ells (taula 4-19).

Taula (4-19)
Espectres IR dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2$ entre
 $500-250\text{ cm}^{-1}$

Cl	Br	I	(ClO ₄)
485	480	490	490
445	440	440	440
410			
390			
360	350	350	360
350	340	340	350
290	290	290	290
260	?	?	?

La banda a $480-490\text{ cm}^{-1}$, per la seva posició podria atribuir-se a les vibracions M-N, ja que valors semblants s'han trobat en els complexos amb etilendiamines (secció 4.3.1). No obstant, Nakamoto assignà en el complex Ni(MPA)_2 dues bandes a 515 i 490 cm^{-1} a una vibració de l'anell quelat (secció 4.3.1.).

Les absorpcions a aproximadament 360 cm^{-1} , per la seva posició, podrien assignar-se a vibracions ($\text{Ni}\cdots\text{S}$), però aquesta assignació tampoc està d'acord amb l'estudi fet per Nakamoto de l'espectre IR del complex Ni(MPA)_2 .

L'espectre del complex Ni(MPA)_2 serà discutit a la secció (4.3.1.).

