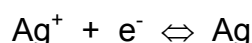

2	SÍNTESI DELS COMPLEXOS	65
2.1	SÍNTESIS DELS COMPLEXOS AMB ETILENTIOUREA (ETU)	65
2.1.1	Síntesi de $[Ag(etu)](NO_3)$	65
2.1.2	Síntesi de $[Ag(etu)](ClO_4)$	66
2.1.3	Síntesi de $[Ag(etu)_2](ClO_4)$	67
2.1.4	Síntesi de $[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$	68
2.2	SÍNTESIS DELS COMPLEXOS AMB TETRAMETILTIOUREA (TMTU)	69
2.2.1	Síntesi de $[Ag(tmtu)](ClO_4)$	69
2.2.2	Síntesi de $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	69
2.3	SÍNTESIS DELS COMPLEXOS AMB PIRIDIN-2-TIONA (PY2TH)	70
2.3.1	Síntesi de $[Ag(py2tH)](ClO_4)$	70
2.3.2	Síntesi de $[Ag(py2tH)_2](ClO_4)$	71
2.3.3	Síntesi de $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$	72

2 Síntesi dels complexos

Consideracions generals:

Aquestes síntesis es duen a terme a l'aire, ja que les tiones són, al contrari dels tiolats, força estables. La precaució que aquí s'ha d'adoptar és la protecció de l'ió Ag^+ , perquè en presència de llum solar pot experimentar la següent reducció:



El que es fa per a minimitzar aquest efecte és embolcallar tot el material de vidre que contingui ió Ag^+ , coordinat o no, amb paper d'alumini.

Pel que fa a la manera de concentrar les solucions amb solvents orgànics i degut a la presència de l'anió ClO_4 , oxidant fort en calent, es preferí fer-ho mitjançant el pas d'un corrent de N_2 , que permet arrossegar lentament la fase vapor en equilibri amb la solució.

Totes les síntesis aquí descrites són inèdites a excepció de la de $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2](\text{ClO}_4)$, que ha estat feta, amb algunes modificacions, seguint la síntesi prèviament descrita a la bibliografia^a.

2.1 Síntesis dels complexos amb etilentiourea (etu)

2.1.1 Síntesi de $[\text{Ag}(\text{etu})](\text{NO}_3)$

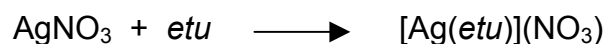
A una solució formada per 1.3 mmol d'*etu* (0.133 mg) i 30 ml d'una solució d' H_2O /metanol 1:2 s'afegeix, gota a gota i amb agitació continuada, una quantitat equimolar de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (0.169 mg) dissolta en el mateix volum del solvent anterior.

En afegir el metall sobre el lligand va apareixent un precipitat blanquinós en forma de grumolls. Acabada l'addició es deixa 30 minuts en agitació i

^a Evans, I.P.; Wilkinson G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 946-51.

després 1 hora a la nevera a 4-5 °C. Es filtra al buit el sòlid separat i es renta dos cops amb 10 ml d'etanol i dos cops més amb 10 ml d'èter etílic. El rendiment final de la reacció és d'un 70%.

La reacció és la següent:



La solubilitat d'aquest complex és molt baixa, essent només soluble en DMSO. No s'han pogut obtenir cristalls per a fer difracció de raigs X.

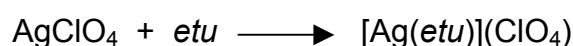
Anàlisi elemental

[Ag(etu)](NO₃)	Calc.	%N=15.45	%C=13.25	%H=2.22
				%S=11.79
	Exp.	%N=14.86	%C=13.51	%H=2.03
				%S=11.81

2.1.2 Síntesi de [Ag(etu)](ClO₄)

Es dissolen 2 mmol de AgClO₄ (414 mg) en uns 20 ml de metanol i s'hi afegeixen 15 ml d'una solució metanòlica que conté 1.5 mmol d'etu (154 mg). L'addició es fa molt a poc a poc i agitant; abans d'acabar-la, ja s'ha format un precipitat fi de color blanc. S'agita durant mitja hora i es guarda 1 hora més a la nevera. Passat aquest temps, es filtra al buit, es renta amb 5 ml d'etanol i posteriorment amb 10 ml d'èter etílic, i s'asseca a la línia de buit. S'obté un rendiment d'un 65%.

La reacció és la següent:



El complex és soluble en acetonitril, DMSO i DMF. S'han pogut obtenir cristalls adients per a difracció de raigs X per evaporació lenta de solucions concentrades del producte en acetonitril.

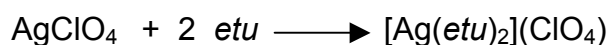
Anàlisi elemental:

[Ag(etu)](ClO₄)	Calc.	%N=9.05	%C=11.64	%H=1.95	%S=10.36
	Exp.	%N=8.78	%C=11.68	%H=2.15	%S=10.27

2.1.3 Síntesi de [Ag(etu)₂](ClO₄)

A una solució de 4 mmol d'*etu* (409 mg) en 60 ml metanol/H₂O 2:1 s'addicionen, gota a gota i amb agitació constant, uns 10 ml d'una solució metanòlica que conté 2 mmol de AgClO₄ (414 mg). Un cop afegit el metall, res no precipita. Es concentra la solució fins a 30 ml mitjançant un corrent de N₂ i es refreda en un bany de gel. Per a accelerar la formació de nuclis de precipitació, es ratlla la paret del flascó de reacció amb una espàtula, aconseguint-se així l'aparició d'un sòlid blanc. Aquest sòlid resultant es filtra al buit, es renta amb 5ml d'etanol fred i 10 ml d'èter etílic, i s'asseca a la línia de buit. El rendiment obtingut és d'un 55%.

La reacció és la següent:



El complex és soluble en acetonitril, metanol, acetona i DMSO. S'han obtingut cristalls prou bons per a fer difracció de raigs X mitjançant evaporació lenta d'una solució concentrada del producte en acetonitril.

Anàlisi elemental:

[Ag(etu)₂](ClO₄)	Calc.	%N=13.61	%C=17.51	%H=2.94
				%S=15.58

Exp. %N=13.62 %C=18.21 %H=3.13
 %S=15.67

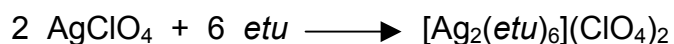
2.1.4 Síntesi de $[\text{Ag}_2(\text{etu})_6](\text{ClO}_4)_2$

A una solució de 4mmol d'*etu* (409 mg) en 30 ml de metanol se n'afegeix una altra formada per 1 mmol de AgClO_4 (207 mg) en 20 ml del mateix solvent.

L'addició es fa a poc a poc i agitant contínuament. En resultar la mescla de reacció transparent, es concentra mitjançant un corrent de N_2 fins a uns 25 ml i es deixa dues hores a la nevera. Precipita un sòlid blanc cristal·lí, que es filtra al buit, es renta amb una mica d'èter i s'asseca a la línia de buit tota una nit.

S'obté el mateix complex si es treballa amb relacions molars **L/M** compreses entre 2.5 i 5. El rendiment obtingut és d'un 62 %.

La reacció és la següent:



El complex és soluble en acetonitril, acetona, etanol i DMSO. A partir de les mateixes aigües mares metanòliques es van obtenir cristalls adients per a fer difracció de raigs X.

Anàlisi elemental:

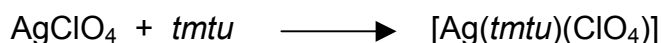
$[\text{Ag}_2(\text{etu})_6](\text{ClO}_4)_2$	Calc.	%N=16.36	%C=21.04	%H=3.53	%S=18.72
	Exp.	%N=16.33	%C=21.50	%H=3.67	%S=19.12

2.2 Síntesi dels complexos amb tetrametiltiourea (tmtu)

2.2.1 Síntesi de $[\text{Ag}(tmtu)(\text{ClO}_4)]$

A una solució formada per 1.5 mmol de AgClO_4 (310 mg) i 20 ml de metanol s'afegeix, a poc a poc i amb agitació constant, 1 mmol de *tmtu* (132 mg) dissolt prèviament en 10 ml de metanol. Ja en començar l'addició es va formant un precipitat blanc amb aspecte de cotó. Després d'agitar durant una hora, es deixa mitja hora més a la nevera, es filtra el precipitat al buit i es renta amb 10 ml d'èter etílic. S'asseca finalment a la línia de buit. El rendiment és d'un 75 %.

La reacció és la següent:



El sòlid resultant és soluble en acetona, metanol, acetonitril i DMSO. S'han obtingut cristalls prou bons per a fer difracció de raigs X mitjançant l'evaporació lenta d'una solució concentrada del complex en acetonitril (veure apartat 4.3).

Anàlisi elemental:

$[\text{Ag}(tmtu)(\text{ClO}_4)]$	Calc.	%N=8.25	%C=17.69	%H=3.56	%S=9.44
	Exp.	%N=8.35	%C=17.87	%H=3.53	%S=9.37

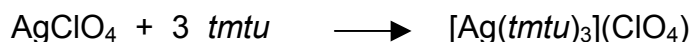
2.2.2 Síntesi de $[\text{Ag}(tmtu)_3](\text{ClO}_4)$

S'afegeix, a poc a poc i amb agitació continuada, 1 mmol de AgClO_4 (207 mg) dissolt en 15 ml de metanol a una solució de 3mmol de *tmtu* (396 mg) en el mateix volum de metanol.

Acabada l'addició, i en no haver-hi precipitat, es concentra la solució a la meitat de volum mitjançant un corrent de N₂. A continuació es deixa a la nevera. Es forma un precipitat cristal·lí que es filtra al buit, es renta amb 5 ml d'etanol i 10 ml d'èter i s'asseca a la línia de buit.

El rendiment de la reacció és d'un 58%. El mateix complex es pot obtenir amb relacions estequiomètriques **L/M** compreses entre 2 i 5.

La reacció és la següent:



El complex és soluble en metanol, acetona, acetonitril i DMSO. S'han obtingut cristalls de prou qualitat per a fer difracció de raigs X mitjançant l'evaporació lenta de solucions concentrades del complex en metanol/acetonitril (50% v/v).

Anàlisi elemental:

[Ag(tmtu)₃](ClO₄) Calc. %N=13.91 %C=29.83 %H=6.01
%S=15.92

Exp. %N=13.99 %C=29.96 %H=6.10 %S=15.79

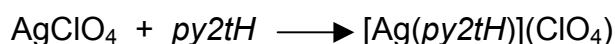
2.3 Síntesis dels complexos amb piridin-2-tiona (py2tH)

2.3.1 Síntesi de [Ag(py2tH)](ClO₄)

S'afegeix, a poc a poc i amb agitació constant, 1 mmol de *py2tH* (111 mg) dissolt en 10ml de metanol a una solució formada per 2 mmol de AgClO₄ (414 mg) i 20 ml de metanol. Només començar a afegir el lligand es va formant un precipitat blanc. La mescla de reacció resultant es deixa en agitació durant 45 minuts a temperatura ambient i després 1 hora a la nevera.

Es filtra al buit el sòlid separat i es renta amb 10 ml d'etanol (per a eliminar possible lligand coprecipitat) i amb 10 ml d'acetonitril (per a minimitzar la possible presència de complexos d'estequiometria L/M més gran que hagin pogut precipitar). Es renta finalment amb 10 ml d'èter i s'asseca al buit tota una nit. El rendiment obtingut és d'un 53%.

La reacció és la següent:



El complex només és soluble en DMSO i DMF i no s'ha pogut obtenir cap cristall per a fer difracció de raigs X.

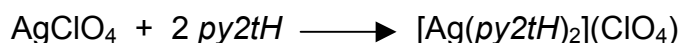
Anàlisi elemental:

[Ag(py2tH)](ClO₄)	Calc.	%N=4.40	%C=18.86	%H=1.58	%S=10.07
	Exp.	%N=4.50	%C=19.35	%H=1.45	%S=10.07

2.3.2 Síntesi de [Ag(py2tH)₂](ClO₄)

A 3 mmol de *py2tH* (334 mg) dissolts en 15 ml d'etanol s'afegeixen, a poc a poc i amb agitació constant, 10 ml d'etanol que contenen 1.5 mmol de AgClO₄ (311 mg). Es forma un precipitat groc, es manté la mescla de reacció en agitació durant 45 minuts i es guarda finalment uns 30 minuts més a la nevera. Es filtra el sòlid al buit, es renta amb 15 ml d'èter etílic i s'asseca a la línia de buit. El rendiment obtingut és d'un 70%.

La reacció és la següent:



El compost és soluble en acetona, acetonitril i DMSO. S'han obtingut cristalls prou bons per a difracció de raigs X mitjançant difusió lenta d'èter

etílic en una solució concentrada del complex en acetonitril, a temperatura ambient

Anàlisi elemental:

[Ag(py2tH)₂](ClO₄)	Calc.	%N=6.52	%C=27.96	%H=2.35
	Exp.	%N=6.40	%C=27.54	%H=2.69
%S=14.92				
%S=14.36				

2.3.3 Síntesi de [Ag(py2tH)₃](ClO₄)

De manera semblant a la síntesi anterior, a una solució formada per 3 mmol de *py2tH* (333 mg) i 15 ml d'etanol s'afegeix, a poc a poc i agitant contínuament, 1 mmol de AgClO₄ (207 mg) dissolt en 10ml d'etanol. Es forma un precipitat groc clar. Es deixa 1 hora a la nevera, es filtra al buit, es renta amb 10 ml d'èter etílic i s'asseca a la línia de buit.

Al cap d'una setmana, s'obté de les aigües mares una altra fracció de sòlid cristal·lí, que correspon al mateix compost. El rendiment global és d'un 72%. S'obté sempre el mateix complex si es fa la reacció amb relacions estequiomètriques **L/M** iguals o superiors a 3, havent-se assajat amb **L/M=4**, 5.

La reacció és la següent:



El complex és soluble en acetonitril, acetona i DMSO. A partir de les aigües mares de la reacció s'han obtingut cristalls adients per a difracció de raigs X.

Anàlisi elemental:

[Ag(py2tH)₃](ClO₄)	Calc.	%N=7.77	%C=33.31	%H=2.80	%S=17.78
	Exp.	%N=7.91	%C=33.99	%H=2.90	%S=17.90

4	Caracterització espectroscòpica i estructural dels complexos amb tetrametiltiourea.....	121
4.1	Espectroscòpia IR	121
4.1.1	Estudi previ del lligand i dels complexos.....	121
4.2	Espectroscòpia de RMN.....	125
4.2.1	Estudi previ del lligand	125
4.2.2	Estudi dels complexos	127
4.3	Estructura cristal·lina del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$	130
4.3.1	Dades cristal·logràfiques.....	130
4.3.2	Descripció i discussió de l'estructura cristal·lina.....	134
4.4	Estructura cristal·lina del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	140
4.4.1	Dades cristal·logràfiques.....	140
4.4.2	Descripció de l'estructura	144
4.4.3	Discussió.....	147
4.5	Bibliografia.....	150

Fig. 4-1	Espectre IR de la tetrametiltiourea	121
Fig. 4-2	Espectre IR del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]$	123
Fig. 4-3	Espectre IR del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	123
Fig. 4-4	Espectre de 1H de la tetrametiltiourea.....	125
Fig. 4-5	Espectre de ^{13}C de la tetrametiltiourea.....	126
Fig. 4-6	Espectre de 1H del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	127
Fig. 4-7	Espectre de ^{13}C del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$	127
Fig. 4-8	Correlació entre els espectres de 1H del lligand i dels complexos	128
Fig. 4-9	Correlació entre els espectres de ^{13}C del lligand i dels complexos	128
Fig. 4-10	Estructura de $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$	133
Fig. 4-11	Distàncies d'enllaç més importants del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$	134
Fig. 4-12	Angles de coordinació al voltant d'Ag1	135
Fig. 4-13	Angles de coordinació al voltant d'Ag2	135
Fig. 4-14	Lligand <i>tmtu</i> amb la nomenclatura	137
Fig. 4-15	Visió de la cel·la en la direcció de l'eix x.....	138
Fig. 4-16	Visió de la cel·la en la direcció de l'eix y.....	139

Fig. 4-17 Estructura del catió $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3]^+$	143
Fig. 4-18 Paràmetres h i α definidors del vector S-C en relació al pla AgS_3.....	145
Fig. 4-19 Visió de la cel·la cristal·lina de $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3](\text{ClO}_4)$	146
Fig. 4-20 Estructura del catió $[\text{AgL}_3]^+$ del complex $[\text{Ag}(\text{Hmimt})_3](\text{NO}_3)$.....	149
Fig. 4-21 Estructura del catió $[\text{CuL}_3]^+$ del complex $[\text{Cu}(\text{tmtu})_3](\text{BF}_4)$	150

4 Caracterització espectroscòpica i estructural dels complexos amb tetrametiltiourea

4.1 Espectroscòpia IR

4.1.1 Estudi previ del lligand i dels complexos

Els espectres IR de la *tetrametiltiourea* i dels seus complexos s'han aplegat a les

Fig. 4-1, Fig. 4-2 i Fig. 4-3.

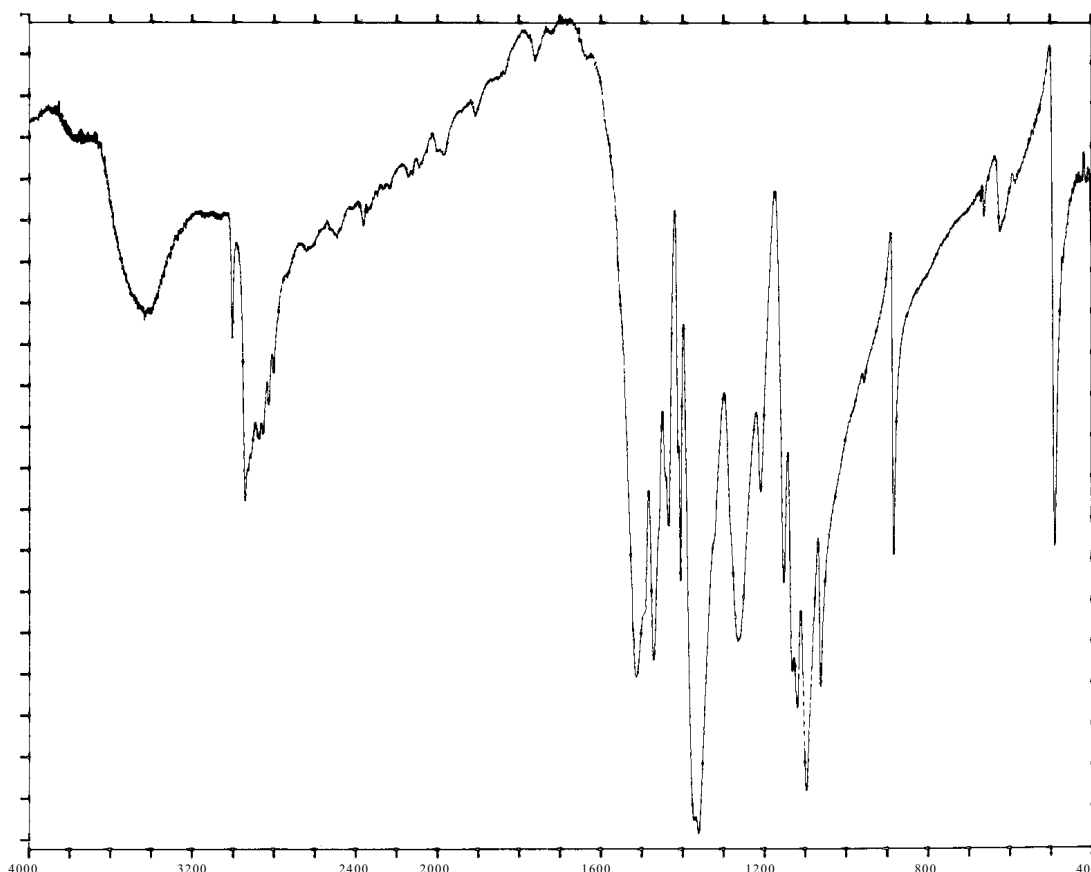


Fig. 4-1 Espectre IR de la *tetrametiltiourea*

Cal considerar, tal com assenyala la bibliografia¹, que la majoria de bandes de la *tetrametiltiourea* són combinacions de modes vibracionals. És a dir, una freqüència no és assignable purament a una única vibració, sinó que té una determinada participació, en diferents proporcions, d'un cert nombre de modes vibracionals.

Així, a l'hora d'etiquetar les bandes, s'han assignat a les vibracions que contribueixen en major proporció i en els casos on no hi ha una assignació majoritària, s'ha indicat el tant per cent de participació de les principals, tot plegat d'acord amb les dades aportades per la bibliografia^{1,2}.

Taula 4-1 Bandes més característiques de l'espectre IR de la tetrametiltiourea i dels seus complexos

<i>tmtu</i>	[Ag(<i>tmtu</i>)(ClO ₄)]	[Ag(<i>tmtu</i>) ₃](ClO ₄)	Assignació
3004		3004	
2939	2930	2930	$\nu(\text{CH}_3)$
1511	1584	1537	$\nu_a(\text{N-C-N})$
	1548		
1471	1468	1467	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1433	1442	1442	
1404	1405	1405	37 % $\nu_s(\text{NCN})+$ +25 % $\nu(\text{CS})$
1360	1386	1383	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1262	1271	1270	
	1215	1213	
1152	1150	1154	$\nu(\text{C}'\text{N})$
1119			
1097			
	1093	1092	$\nu_{as}(\text{ClO}_4^-)$
1061	881	881	$\nu(\text{C}'\text{N})$
882			
622			
	626	624	$\delta_{as}(\text{ClO}_4^-)$
488	465	480	$\nu(\text{CS})^a$

^a Contribució parcial no pas majoritària.

A continuació es presenten els espectres IR dels dos complexos aïllats

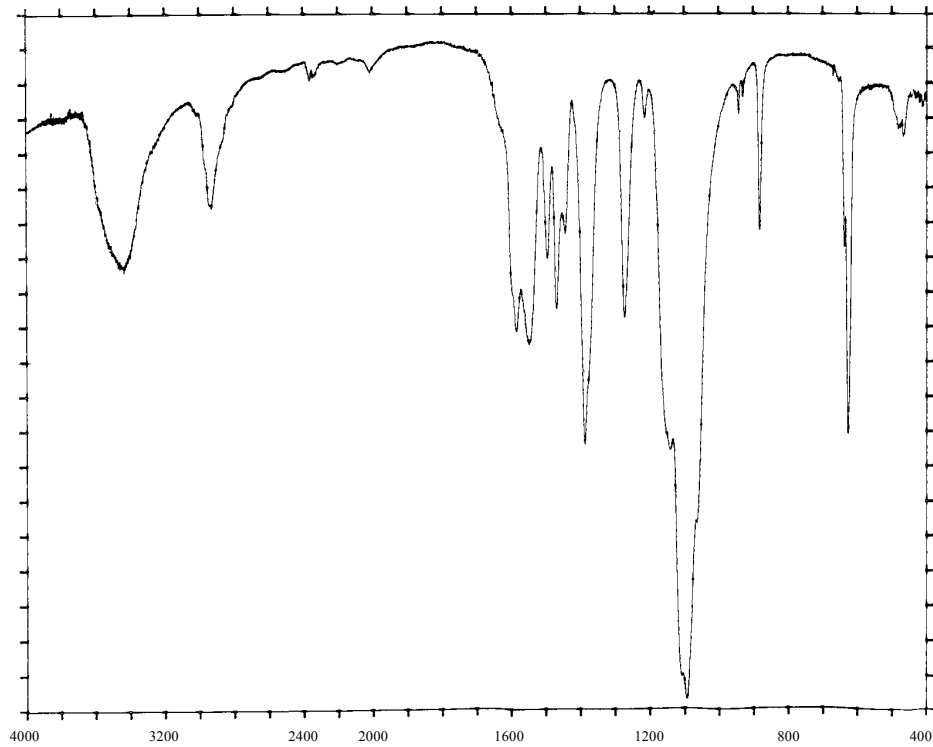


Fig. 4-2 Espectre IR del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]$

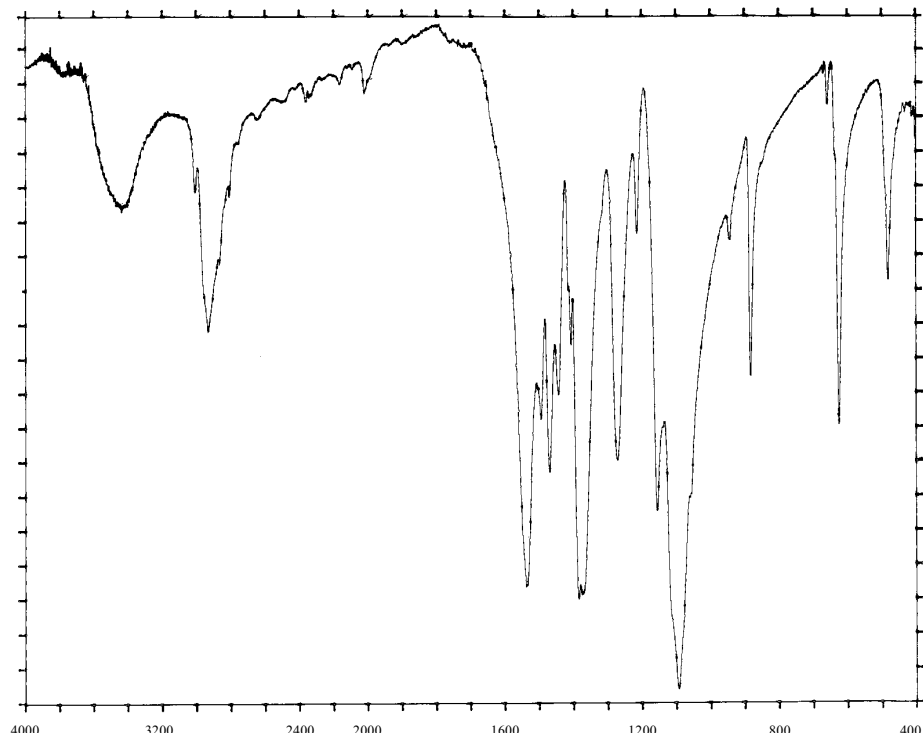


Fig. 4-3 Espectre IR del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$

De l'estudi de la taula V-1 es poden extreure les següents conclusions:

- En ambdós complexos i com en el cas de l'*etu*, hi ha un desplaçament positiu (30-70 cm^{-1}) de la freqüència de l'absorció corresponent a la vibració $\nu_a(\text{N-C-N})$ (1511 cm^{-1} en la *tmtu* lliure)
- En canvi, la banda que apareix a 488 cm^{-1} en el lligand lliure es desplaça a 465 i 480 cm^{-1} en els complexos. Per comparació amb l'*etilentiourea* s'ha suggerit que pot tenir una certa contribució, no pas majoritària, de $\nu(\text{C-S})$.
- La banda que correspon majoritàriament a la vibració de deformació simètrica dels grups $-\text{CH}_3$ (1360 cm^{-1}) experimenta en la complexació un increment d'uns 25 cm^{-1} en els dos complexos.

Aquestes conclusions, d'acord amb la bibliografia³, apunten cap al fet que la coordinació de la *tetrametiltiourea* amb el metall es dugui a terme exclusivament mitjançant el grup tiona.

4.2 Espectroscòpia de RMN

Els espectres tant del lligand com dels seus complexos han estat enregistrats en espectròmetres Bruker AC-250, emprant en tots ells DMSO-d₆ com a solvent deuterat. Els seus senyals característics són:

- ¹H: un quintuplet a 2.50 ppm (-CHD₂) i el senyal de HDO a 3.35 ppm.
- ¹³C: un septuplet centrat a 39.7 ppm.

4.2.1 Estudi previ del lligand

D'acord amb l'esquelet del lligand (veure dibuix), cal esperar un sol senyal a l'espectre de ¹H i dos a l'espectre de ¹³C.

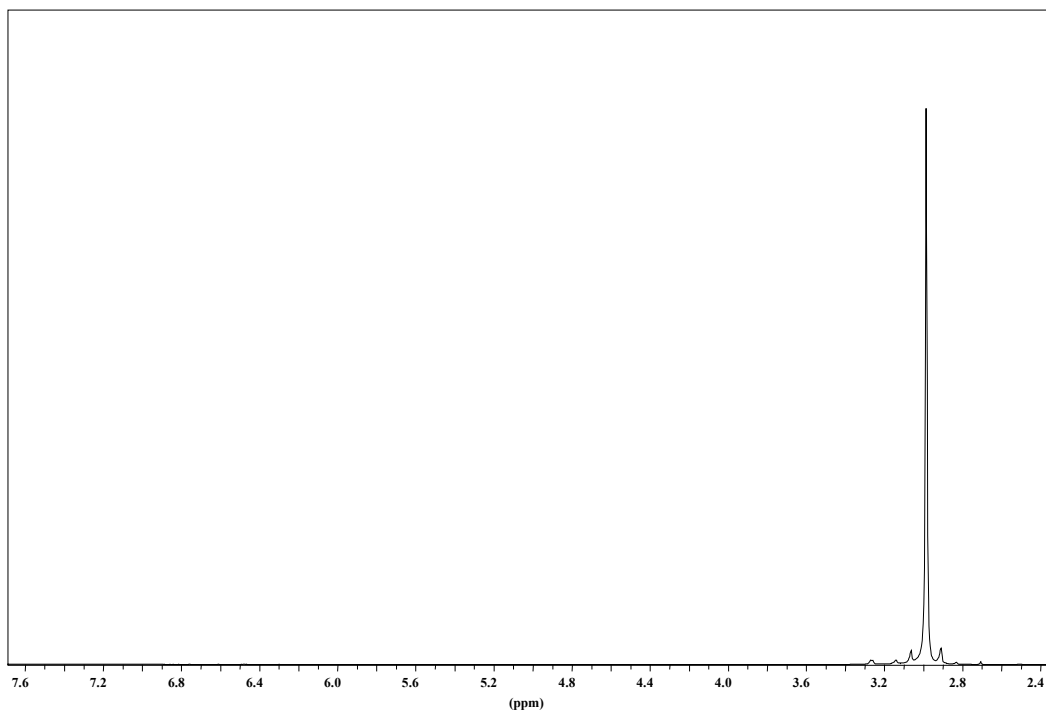
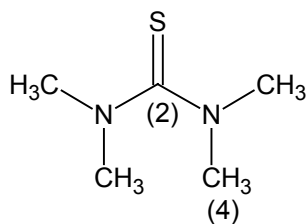


Fig. 4-4 Espectre de ¹H de la tetrametiltiurea

En efecte, com es mostra a les Fig. 4-4 i Fig. 4-5, els senyals apareixen a 2.98 ppm a l'espectre de ^1H i en el de ^{13}C , a 193 ppm, assignat al carboni del grup tiourea, i a 42.8 ppm, assignat als grups metil.

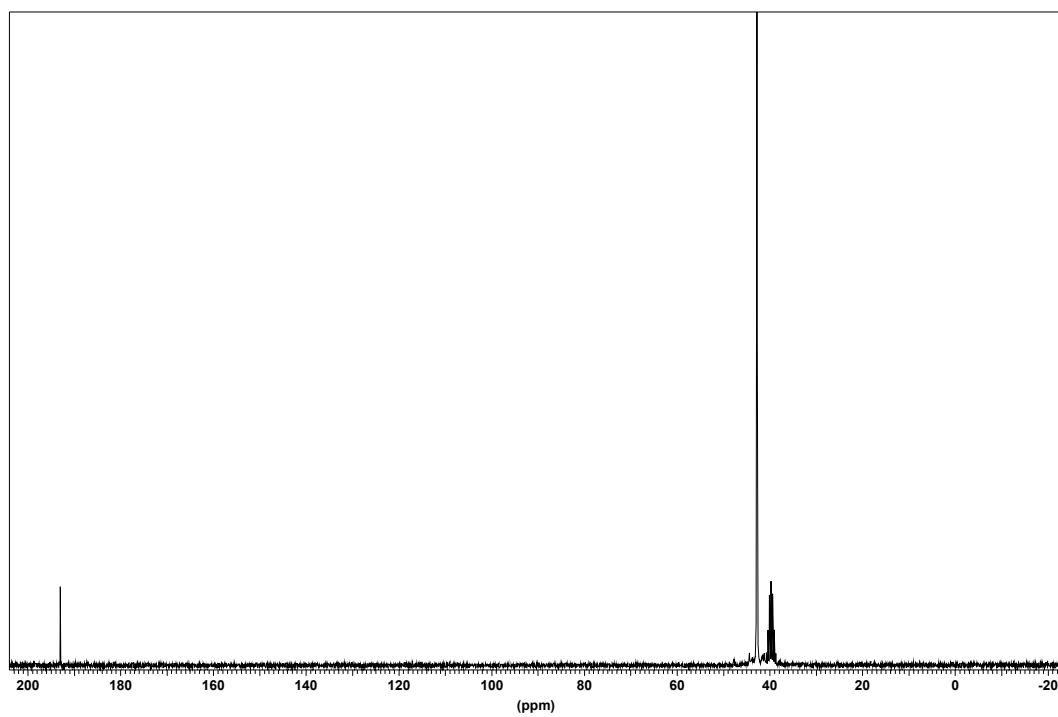


Fig. 4-5 Espectre de ^{13}C de la tetrametiltiourea

4.2.2 Estudi dels complexos

Tal com s'ha fet a l'apartat 3.2.2, només es presenten dos espectres dels complexos sintetitzats (un de ^1H i un de ^{13}C), així com les Fig. 4-8 i Fig. 4-9, on s'han aplegat tots els espectres junts com a visió general dels desplaçaments per coordinació experimentats.

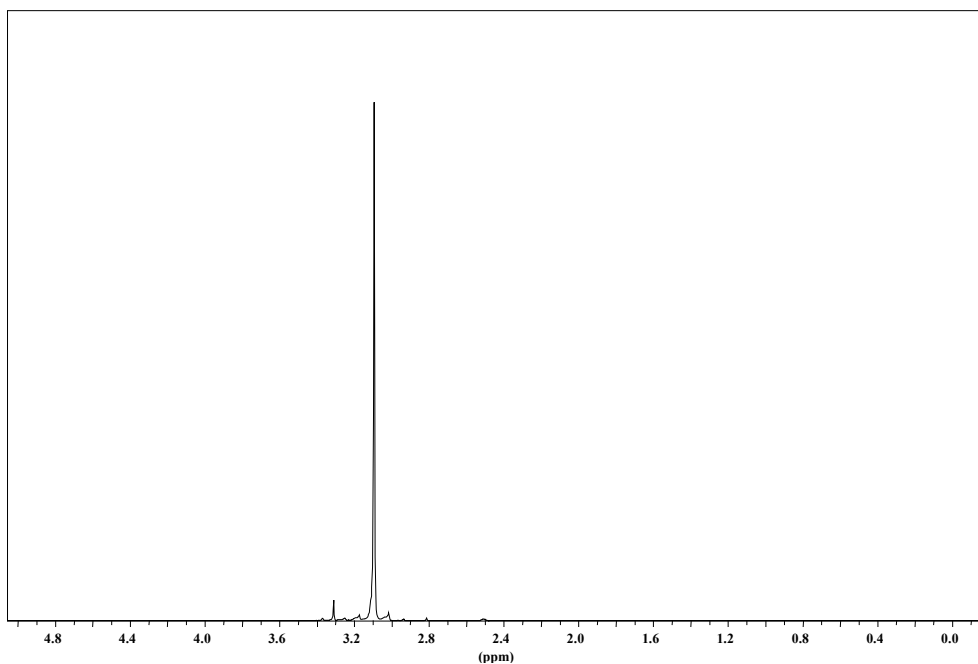


Fig. 4-6 Espectre de ^1H del complex $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3](\text{ClO}_4)$

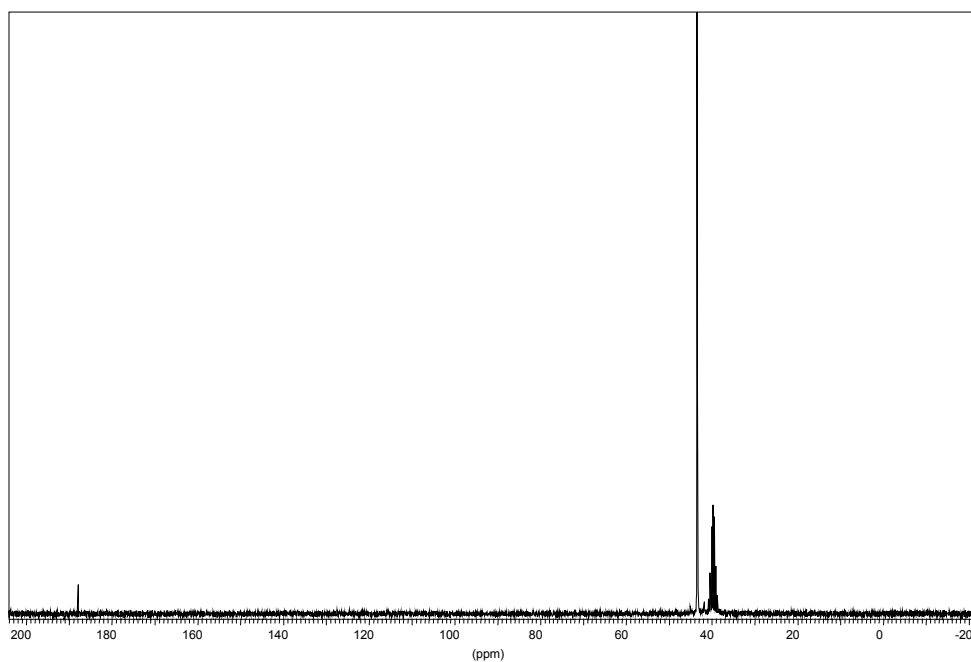


Fig. 4-7 Espectre de ^{13}C del complex $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3](\text{ClO}_4)$

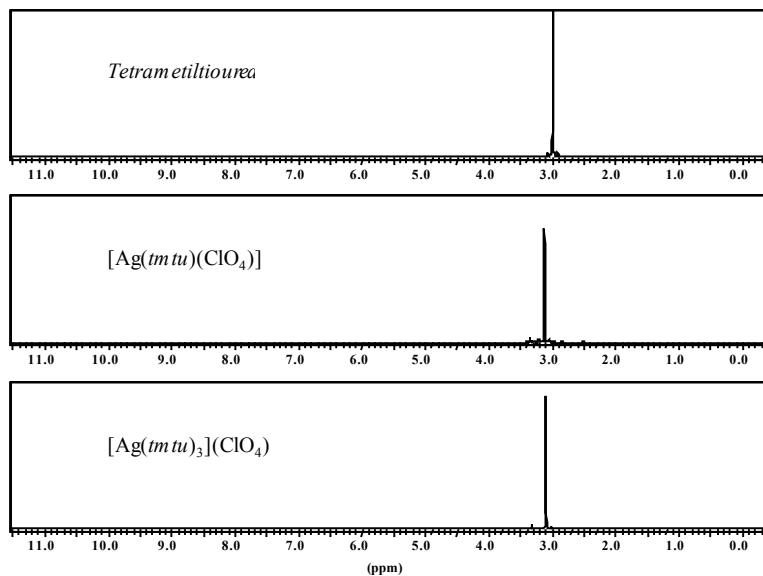


Fig. 4-8 Correlació entre els espectres de ^1H del lligand i dels complexos

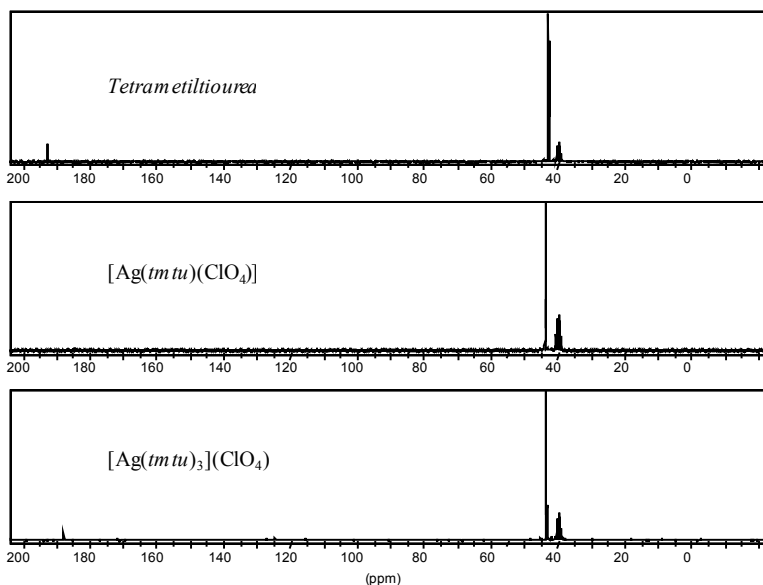


Fig. 4-9 Correlació entre els espectres de ^{13}C del lligand i dels complexos

A la Taula 4-2 es poden observar els valors numèrics de tots els desplaçaments químics i les seves diferències en relació al lligand lliure.

Taula 4-2 Valors dels desplaçaments químics de carboni en el lligand i en els seus complexos

Espècie	δH_1 (ppm)	δC_2 (ppm)	δC_4 (ppm)
Lligand	2.98	193	42.8
[Ag(tmtu)(ClO ₄)]	3.12 (+0.14)	184 (-9)	43.66 (+0.86)
[Ag(tmtu) ₃](ClO ₄)	3.09 (+0.11)	187 (-6)	43.44 (+0.64)

Dels valors anteriors es pot concloure el següent:

- El fet que el desplaçament, cap a camps més alts, del C₂ sigui molt més gran que el del C₄ implica que la coordinació del lligand amb el metall és exclusivament via-S, atès que si coordinés via-N, hauria de ser C₄ qui experimentés un desplaçament força superior.
- En aquests compostos, com també s'apunta en el cas de l'*etilentiourea*^{4,5}, els desplaçaments per coordinació són més grans en el cas dels complexos d'estequiometria 1:1 que en els complexos amb relació L/M més gran.
- Els desplaçaments per coordinació de $\delta(^{13}\text{C})$ en el complex 1:3, del qual es coneix la seva estructura cristal·lina de monòmer trigonal, són molt semblants als trobats en el compost de la mateixa estequiometria amb el lligand *etilentiourea*, que és dinuclear en fase sòlida. Això fa pensar que, apart dels processos dinàmics en dissolució ja esmentats, comuns als complexos amb lligands de tipus tiourea, l'espècie predominant en solució en els dos compostos 1:3 pugui ésser mononuclear, $[\text{AgL}_3]^+$.

4.3 Estructura cristal·lina del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$

Es van obtenir cristalls transparents en deixar refredar lentament fins a temperatura ambient una dissolució concentrada del complex en acetonitril a uns 60 °C, que havia estat inicialment col·locada dins un Dewar que contenia aigua calenta a aproximadament la mateixa temperatura. Així fou possible l'obtenció de monocristalls adients per a difracció de raigs X. La resolució de l'estructura cristal·lina va ser duta a terme el Dr. Hemann Yenawar del Servei de Difracció de RX de la Pennsylvania State University (Estats Units).

Les dades de reflexió foren enregistrades a baixa temperatura, 93 K, amb un difractòmetre Siemens SMART equipat amb un detector de superfície CCD.

4.3.1 Dades cristal·logràfiques

Fórmula química	$[Ag(C_5H_{12}N_2S)](ClO_4)$	
Pes molecular	679.09	
Sistema	Monoclínic	
Grup espacial	$P2_1/n$	
Paràmetres de cel·la	$a=12.026(3) \text{ \AA}$	$\alpha=90^\circ$
	$b=7.794(2) \text{ \AA}$	$\beta=92.029^\circ$
	$c=22.631(6) \text{ \AA}$	$\gamma=90^\circ$
Volum	$2119.8(10) \text{ \AA}^3$	
Molècules/cel·la	$Z=4$	
Valors de R	$R=0.0698$	
	$R_w=0.1614$	

Relacions d'equivalència

Per a generar el conjunt d'àtoms de la cel·la elemental a partir dels cristal·logràficament independents, cal aplicar les següents equacions de simetria,

$$(\neq 1) \quad x' = -x + 0.5 \quad y' = y + 0.5 \quad z' = -z + 0.5$$

$$(\neq 2) \quad x' = -x \quad y' = -y \quad z' = -z$$

$$(\neq 3) \quad x' = x - 0.5 \quad y' = -y - 0.5 \quad z' = z - 0.5$$

Taula 4-3 Coordenades atòmiques del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$

àtom	$x \cdot 10^4$	$y \cdot 10^4$	$z \cdot 10^4$
Ag(1)	6719.8	7298.7	9970.3
Ag(2)	4061.7	7630.8	9957.6
S(1)	5914.4	9760.9	9450.9
S(2)	6159.5	4983.8	10615.4
C(1)	6588	10146	8788
C(2)	7249	4547	11127
C(11)	8279	9810	8221
C(12)	8426	10458	9282
C(13)	6229	11487	7815
C(14)	4806	9657	8251
C(21)	5951	5044	11920
C(22)	7587	3192	12097
C(23)	9250	4847	11385
C(24)	8649	4147	10372
Cl(1)	7412.3	5187.1	8719.6
Cl(2)	8179.6	9395.0	10687
N(11)	7682	10200	8763
N(12)	5940	10353	8301
N(21)	6980	4338	11688
N(22)	8304	4452	10974
O(11)	8004	6260	9150
O(12)	6658	4069	9018
O(13)	6805	6259	8311
O(14)	8213	4173	8411
O(21)	7699	8293	1500
O(22)	8521	8371	572
O(23)	7368	10642	872
O(24)	9123	10265	1328

Taula 4-4 Distàncies interatòmiques més importants del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$

àtoms	distància(Å)	àtoms	distància(Å)
Ag(1)-S(1)	2.433	N(11)-C(1)	1.320
Ag(1)-S(2)	2.431	N(11)-C(11)	1.475
Ag(2)-S(1)	2.434	N(11)-C(12)	1.465
Ag(2)-S(2)	2.425	N(12)-C(1)	1.337
Ag(1)-O(11)	2.580	N(12)-C(13)	1.462
Ag(1)-O(22)	2.653	N(12)-C(14)	1.468
Ag(2)-S(1B)	3.036	N(21)-C(7)	1.468
Ag(1)-Ag(2B)	3.206	N(21)-C(21)	1.463
S(1)-C(1)	1.756	N(21)-C(31)	1.331
S(2)-C(2)	1.751	N(22)-C(2)	1.329
		N(22)-C(23)	1.476
		N(22)-C(24)	1.458

 Taula 4-5 Angles d'interès del complex $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$

angle	graus	angle	graus
Ag(1)-S(1)-Ag(2)	113.35	Ag(1)-S(1)-C(1)	111.08
Ag(2)-S(2)-Ag(1)	109.27	Ag(1)-S(2)-C(2)	108.94
S(1)-Ag(1)-S(2)	139.62	Ag(2)-S(1)-C(1)	109.29
S(2)-Ag(1)-O(11)	112.58	Ag(2)-S(2)-C(2)	104.81
S(2)-Ag(1)-O(22)	99.45	S(1)-C(1)-N(11)	122.20
S(1)-Ag(1)-O(11)	97.91	S(1)-C(1)-N(12)	116.87
S(1)-Ag(1)-O(22)	107.66	S(2)-C(2)-N(21)	122.51
O(11)-Ag(1)-O(22)	88.26	S(2)-C(2)-N(22)	116.94
S(1)-Ag(2)-S(2)	174.28		
S(2)-Ag(2)-S(1B)	109.1		
S(1)-Ag(2)-S(1B)	75.89		

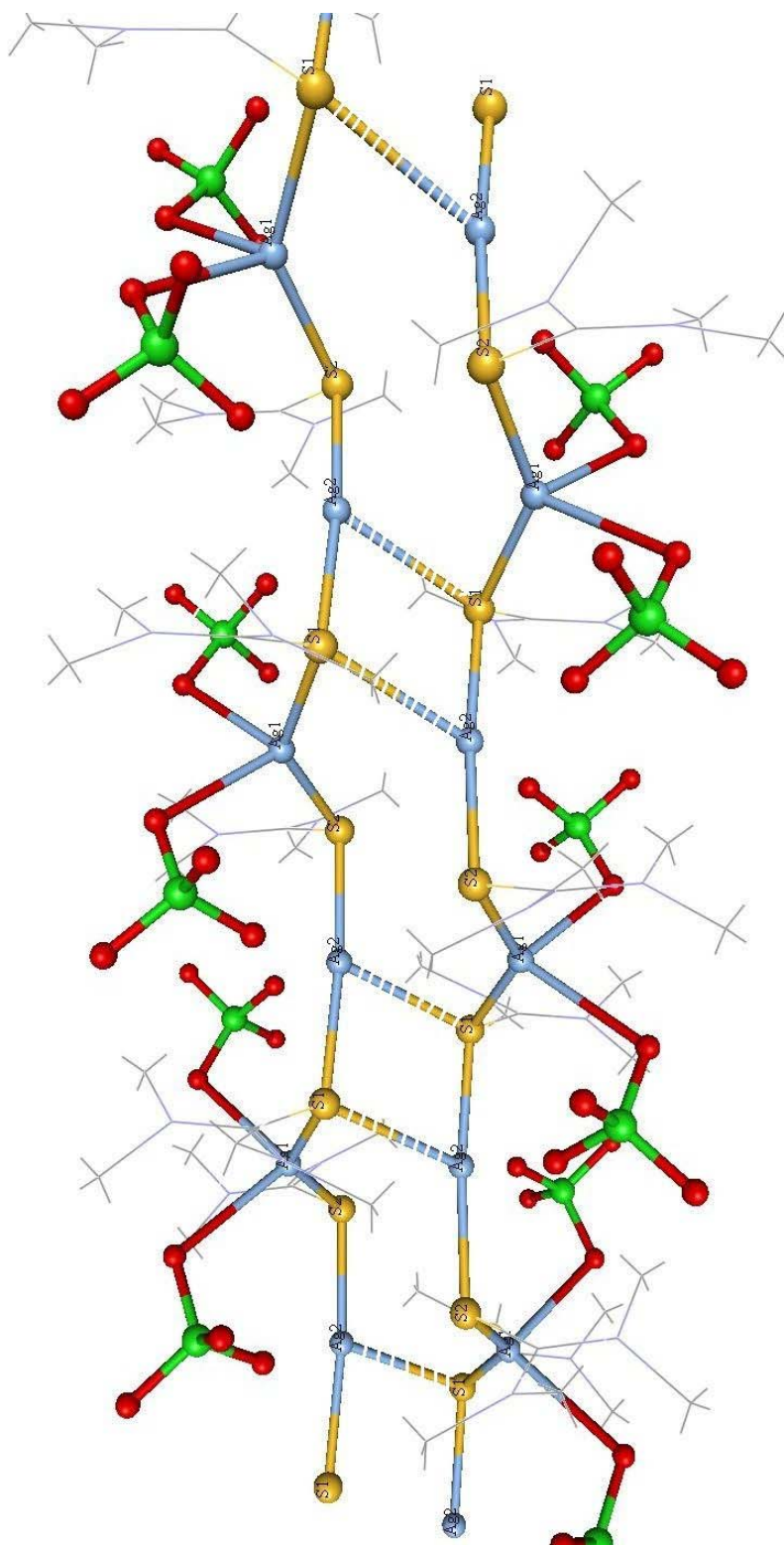


Fig. 4-10 Estructura de $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$

4.3.2 Descripció i discussió de l'estructura cristal·lina

L'estructura del complex $[\text{Ag}(\text{tmtu})(\text{ClO}_4)]_n$ està formada per cadenes polimèriques lineals $(\text{Ag-S-Ag-S-Ag})_n$ que s'estenen paral·lament a l'eix y . La càrrega del catió polimèric esdevé compensada per la presència d'anions perclorat, els quals, com es descriurà més endavant, participen en la coordinació d'un dels dos centres d'Ag cristal·logràficament independents.

Tanmateix, al reticle cristal·lí les cadenes s'agrupen paral·lament en forma de parelles o cadenes dobles mitjançant interaccions secundàries Ag2-S1B, la distància de contacte de les quals, 3.04 Å, és inferior a la suma dels corresponents radis de van der Waals (3.50 Å)⁶. Probablement també contribueixen a la formació d'aquestes cadenes dobles, tot i que de manera molt feble, possibles interaccions Ag...Ag, atès que les distàncies Ag1-Ag2B, 3.21 Å, són lleugerament inferiors a dues vegades el corresponent radi de van der Waals (3.44 Å).

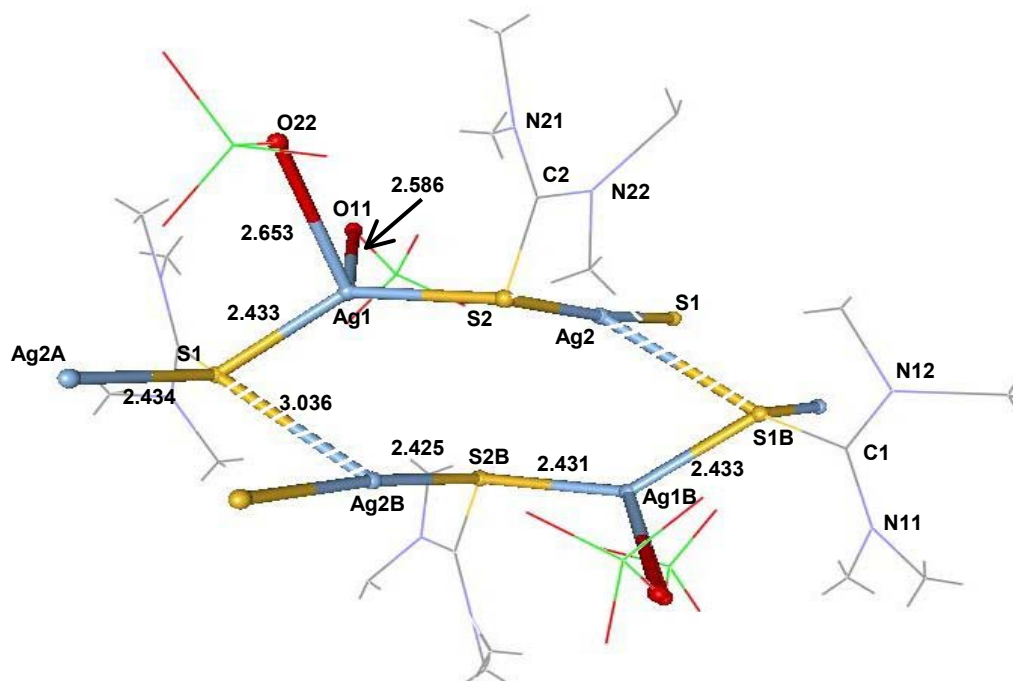


Fig. 4-11 Distàncies d'enllaç més importants del complex $[\text{Ag}(\text{tmtu})(\text{ClO}_4)]_n$

La coordinació al voltant dels dos àtoms d'Ag independents és diferent. Així, l'àtom Ag1 resta enllaçat, tal com es pot veure a la Fig. 4-11, a dos àtoms de sofre i a dos àtoms d'oxigen de dos anions perclorat monodentats, mentre

Ag2 ho fa amb enllaços forts a dos àtoms de sofre i feblement a un tercer àtom de sofre de la segona cadena del parell mitjançant la ja esmentada interacció secundària. Les distàncies i angles dels dos entorns de coordinació es presenten a les Fig. 4-11, Fig. 4-12 i Fig. 4-13.

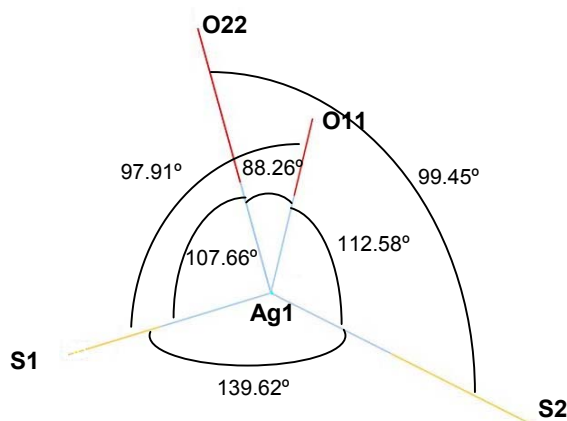


Fig. 4-12 Angles de coordinació al voltant d'Ag1

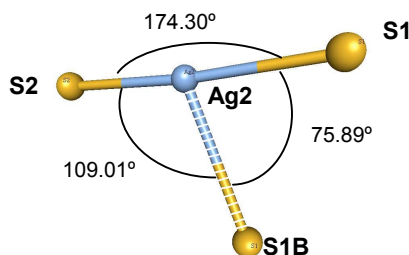


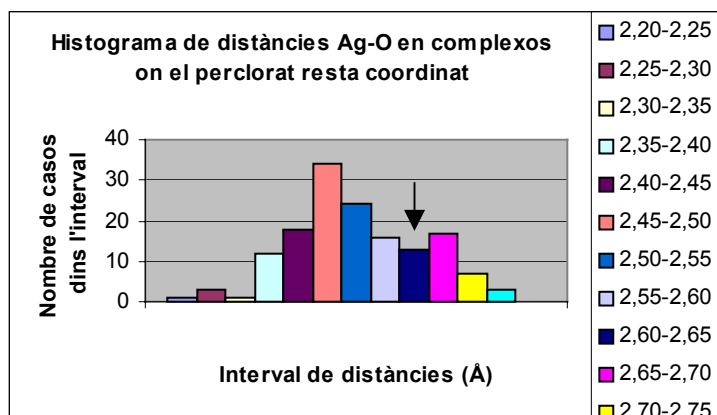
Fig. 4-13 Angles de coordinació al voltant d'Ag2

La coordinació al voltant d'Ag2 es pot considerar lineal o bé *pseudotrigonal* (2 + 1) si es considera la interacció secundària. El motiu per a considerar-la digonal és l'angle S1-Ag2-S2, igual a 174.3°, proper per tant al valor ideal de 180°. El seu petit tancament podria explicar-se per la feble interacció secundària amb S1B.

Tanmateix, els motius per a considerar-la com a *pseudotrigonal* serien que la suma dels tres angles S-Ag1-S és de 359.2, propera als 360°. A més a més, l'àtom metàl·lic es separa tan sols 0.05 Å del pla format pels tres àtoms de sofre (l'equació del qual segueix l'expressió $0.6242x - 0.4458y + 0.6416z = 14.2897$).

Els valors de les dues distàncies curtes Ag-S (2.425, 2.434 Å) són només una mica més grans que el de 2.41 Å trobat a l'entorn estrictament lineal del complex $[\text{Ag}(\text{etu})_2](\text{ClO}_4)$ (veure capítol 3).

El segon entorn de coordinació, $\text{Ag1S}_2\text{O}_2$, és de geometria tetraèdrica distorsionada. Els valors de les distàncies Ag-S (Ag1-S2, 2.431 Å; Ag1-S1, 2.433 Å) són gairebé iguals als de l'entorn digonal al voltant d'Ag2, de manera que es tracta d'enllaços forts. En canvi, les distàncies Ag-O (2.586, 2.653 Å) són superiors a la suma dels corresponents radis covalents (2.26 Å), però cauen ben bé dins l'interval de distàncies d'aquest tipus trobades en complexos d'Ag on hi ha coordinació de l'anió perclorat (veure Graf. 4-1, feta a partir de dades de la Cambridge Structural Database⁷).



Graf. 4-1 Histograma de distàncies Ag-O en complexos on el perclorat resta coordinat

Els dos enllaços Ag1-O són doncs més febles que no pas els dos enllaços Ag1-S, cosa que podria estar relacionada amb el fet que a l'espectre IR no s'observi desdoblament de la banda de l'anió perclorat ν_3 (T_2) en $\nu(A_1) + \nu(E)$, com a conseqüència del seu comportament com a monodentat. En aquest sentit, en un complex⁸ on àtoms d'Ag estan enllaçats a dos ClO_4^- monodentats amb distàncies Ag-O de 2.26 i 2.47 Å, inferiors a les del nostre cas i per tant corresponents a enllaços Ag-O més forts, s'observa l'esmentat desdoblament, mentre en d'altres complexos⁹ d'Ag amb ClO_4^- també monodentat i distàncies Ag-O compreses entre 2.60 i 2.70 Å, semblants a les nostres, no s'ha descrit.

La distorsió del tetràedre $\text{Ag1S}_2\text{O}_2$ es reflecteix també en els valors dels angles L-Ag-L (Fig. 4-12), que varien des de 88.3 fins a 139.6° (mitjana 107.6°).

En concordança amb la fortalesa més gran de l'enllaç S-Ag1-S, el valor més gran correspon a l'angle S-Ag1-S. També l'angle dièdric Ag1S1S2/Ag1O11O22, 81.7°, s'allunya del valor ideal de 90°, de la mateixa manera que els altres dos díedres de l'entorn tetraèdric, 81.8 i 87.0°.

Pel que fa als dos lligands *tmtu* independents, els respectius esquelets SCN1N2 són plans, mentre els àtoms de carboni dels grups metil se separen, respectivament, per sobre i per sota dels esmentats plans per a minimitzar les repulsions estèriques entre ells. Les respectives desviacions dels àtoms de carboni, calculades a partir de la mesura dels angles de torsió SCNC', s'apleguen a la Taula 4-6 .

Taula 4-6 Desviació dels àtoms de C dels grups metil de la *tmtu* en relació al pla SCN₂

Lligand	Àtom de C del grup CH ₃	Desviació α (°)
S1C1N1N2	C _{ext1}	22.5
	C _{int1}	31.8
	C _{int2}	27.9
	C _{ext2}	20.4
S2C6N3N4	C _{ext1}	18.7
	C _{int1}	25.9
	C _{int2}	32.8
	C _{ext2}	23.5

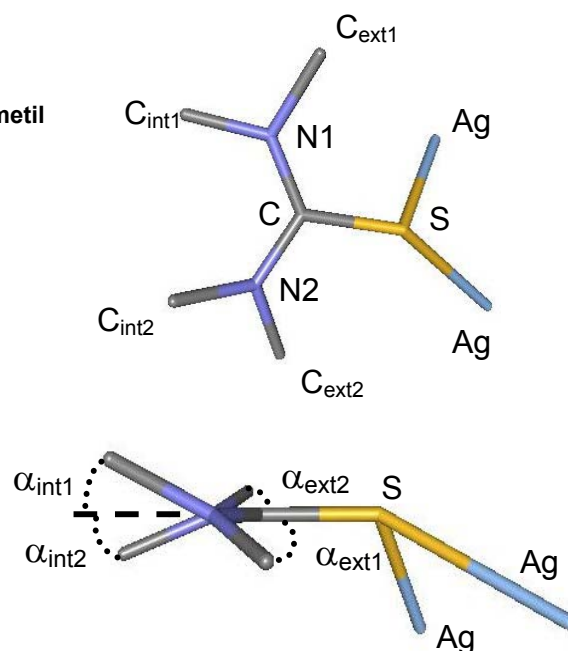


Fig. 4-14 Lligand *tmtu* amb la nomenclatura emprada per a calcular la desviació dels àtoms de C dels grups metil en relació al pla SCN₂

A la Fig. 4-15 es presenta una representació de com es distribueixen les cadenes dobles al reticle cristal·lí vist en la direcció de l'eix *x*, i a la Fig. 4-16, vist en la mateixa direcció de propagació de les cadenes, eix *y*. Es pot apreciar que els conjunts de cadenes aparellades queden ben separats els uns dels altres, atès que els grups metil dels lligands se situen al seu voltant embolcallant-los de manera que no hi ha interaccions enllaçants significatives

entre les cadenes dobles, sinó únicament forces de van der Waals. El complex és doncs, estructuralment, un polímer monodimensional de cadena doble.

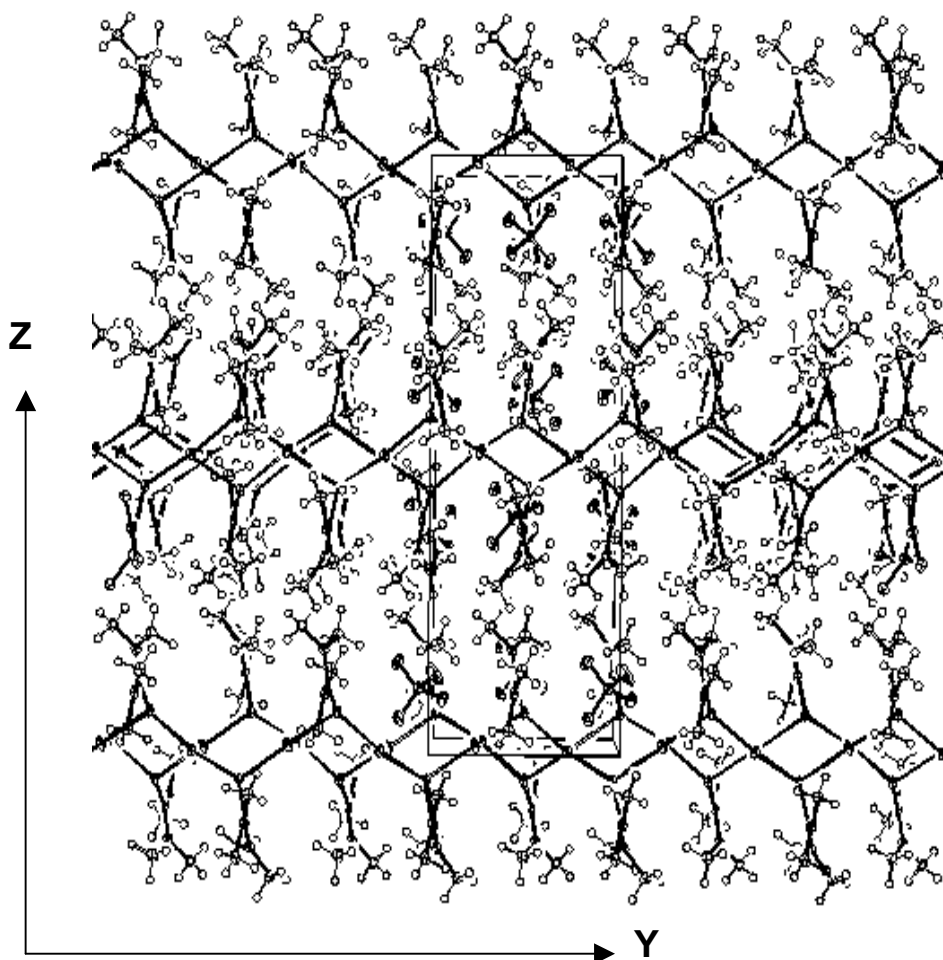


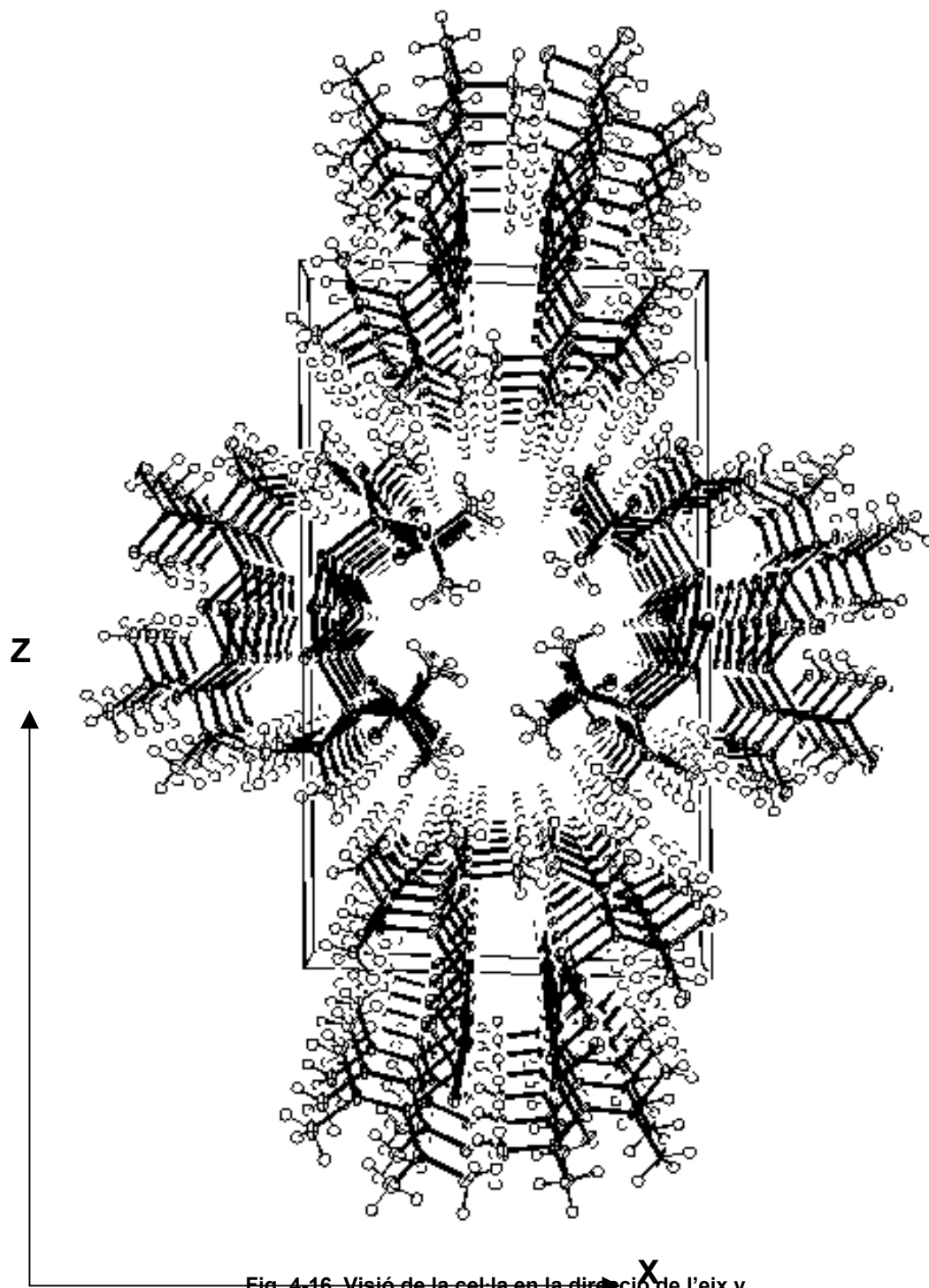
Fig. 4-15 Visió de la cel·la en la direcció de l'eix x

Conclusió final

A la bibliografia¹⁰ ja s'havia descrit la síntesi d'alguns complexos catiónics d'Ag amb lligands tioamida d'estequiometria 1:1, per als quals s'havia suggerit, però no demostrat per difracció de raigs X, una estructura polimèrica lineal amb centres metàl·lics digonalment coordinats via àtoms de S pont, proposats també per als complexos $[Ag(etu)](NO_3)$ i $[Ag(etu)](ClO_4)$ (veure capítol III).

Així doncs, el compost $[Ag(tmtu)(ClO_4)]_n$ és el primer complex de les característiques anteriors en què s'ha pogut establir inequívocament per raigs X la presència de cadenes infinites Ag-S-Ag-S-, les quals, però, s'agrupen

mitjançant interaccions secundàries $\text{Ag}\cdots\text{S}$ en forma de parelles o cadenes dobles. Un dels entorns de coordinació, $\text{AgS}_2\cdots\text{S}$, és gairebé de geometria lineal, mentre dos anions perclorat monodentats participen en el segon entorn, tetraèdric AgS_2O_2 .



4.4 Estructura cristal·lina del complex $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$

S'obtenen cristalls transparents en dissoldre el complex en acetonitril i deixar que la solució s'evapori lentament a l'aire. Així fou possible l'obtenció de monocristalls adients per a difracció de raigs X. La resolució de l'estructura cristal·lina va ser duta a terme pel grup d'investigació del Dr. William Clegg, de la Universitat de Newcastle upon Tyne (U.K.).

Les dades de reflexió foren enregistrades a baixa temperatura, 160 K, amb un difractòmetre Siemens SMART equipat amb un detector de superfície CCD.

4.4.1 Dades cristal·logràfiques

Fórmula química	$[Ag(C_5H_{12}N_2S)_3](ClO_4)$	
Pes molecular	604.00	
Sistema	Monoclínic	
Grup espacial	$P2_1/c$	
Paràmetres de cel·la	$a=13.4318(9) \text{ \AA}$	$\alpha=90^\circ$
	$b=12.6787(9) \text{ \AA}$	$\beta=105.225^\circ$
	$c=15.9454(10) \text{ \AA}$	$\gamma=90^\circ$
Volum	$2620.2(3) \text{ \AA}^3$	
Molècules/cel·la	$Z=4$	
Valors de R	$R=0.0591$	
	$R_w=0.1419$	

Relacions d'equivalència

Tots els àtoms d'una mateixa molècula són cristal·logràficament independents. Per a generar la resta d'àtoms de la cel·la elemental cal aplicar les següents equacions de simetria,

$$\begin{array}{lll}
 (\neq 1) & x' = 1-x & y' = -0.5+y & z' = 0.5-z \\
 (\neq 2) & x' = 1-x & y' = 1-y & z' = 1-z \\
 (\neq 3) & x' = x & y' = 1.5-y & z' = 0.5+z
 \end{array}$$

Taula 4-7 Coordenades atòmiques del complex [Ag(*tmtu*)₃](ClO₄)

àtom	x·10 ⁴	y·10 ⁴	z·10 ⁴
Ag(1)	1104.1	5852.4	2532.1
S(1)	1474.9	4975	1056.6
C(1)	2558	4506	1408
N(1)	3008	4634	692
C(2)	2754	5352	-170
C(3)	3669	3841	606
N(2)	2884	4034	2270
C(4)	2353	3587	2916
C(5)	3826	4080	2793
S(2)	-471.1	6070.5	2379.2
C(6)	-542	6604	3429
N(3)	-1034	6193	4065
C(7)	-1328	5091	3905
C(8)	-1538	6823	4617
N(4)	-140	7528	3841
C(9)	190	8247	3198
C(10)	174	7781	4884
S(3)	2148.7	6561.5	4101.7
C(11)	3113	6822	3757
N(5)	3126	7276	2895
C(12)	2391	7888	2268
C(13)	3825	7075	2389
N(6)	3875	6559	4451
C(14)	3922	5804	5270
C(15)	464	7253	4586
Cl(1)	3959.5	4215.6	7681.0
O(1)	4026	3904	6694
O(2)	3989	5317	7783
O(3)	4646	3780	8459
O(4)	3193	3850	7847

Taula 4-8 Distàncies interatòmiques més importants

àtoms	distància(Å)	àtoms	distància(Å)
Ag(1)-S(1)	2.763	C(6)-N(4)	1.382
Ag(1)-S(2)	2.084	N(3)-C(7)	1.456
Ag(1)-S(3)	2.683	N(3)-C(8)	1.477
S(1)-C(1)	1.535	N(4)-C(9)	1.523
C(1)-N(1)	1.435	N(4)-C(10)	1.635
C(1)-N(2)	1.457	S(3)-C(11)	1.569
N(1)-C(2)	1.608	C(11)-N(5)	1.494
N(1)-C(3)	1.372	C(11)-N(6)	1.337
N(2)-C(4)	1.509	N(5)-C(12)	1.435
N(2)-C(5)	1.321	N(5)-C(13)	1.413
S(2)-C(6)	1.831	N(6)-C(14)	1.607
C(6)-N(3)	1.446	N(6)-C(15)	1.332

Taula 4-9 Angles d'interès del complex [Ag(*tmtu*)₃](ClO₄)

angle	graus	angle	graus
S(2)-Ag(1)-S(1)	111.00	N(4)-C(6)-N(3)	99.5
S(2)-Ag(1)-S(3)	109.33	N(3)-C(6)-S(2)	130.7
S(3)-Ag(1)-S(1)	139.66	N(4)-C(6)-S(2)	129.8
Ag(1)-S(1)-C(1)	102.2	N(6)-C(11)-N(5)	131.8
Ag(1)-S(2)-C(6)	103.72	N(5)-C(11)-S(3)	127.8
Ag(1)-S(3)-C(11)	91.2	N(6)-C(11)-S(3)	100.4
N(1)-C(1)-N(2)	135.4		
N(1)-C(1)-S(1)	102.9		
N(2)-C(1)-S(1)	121.7		

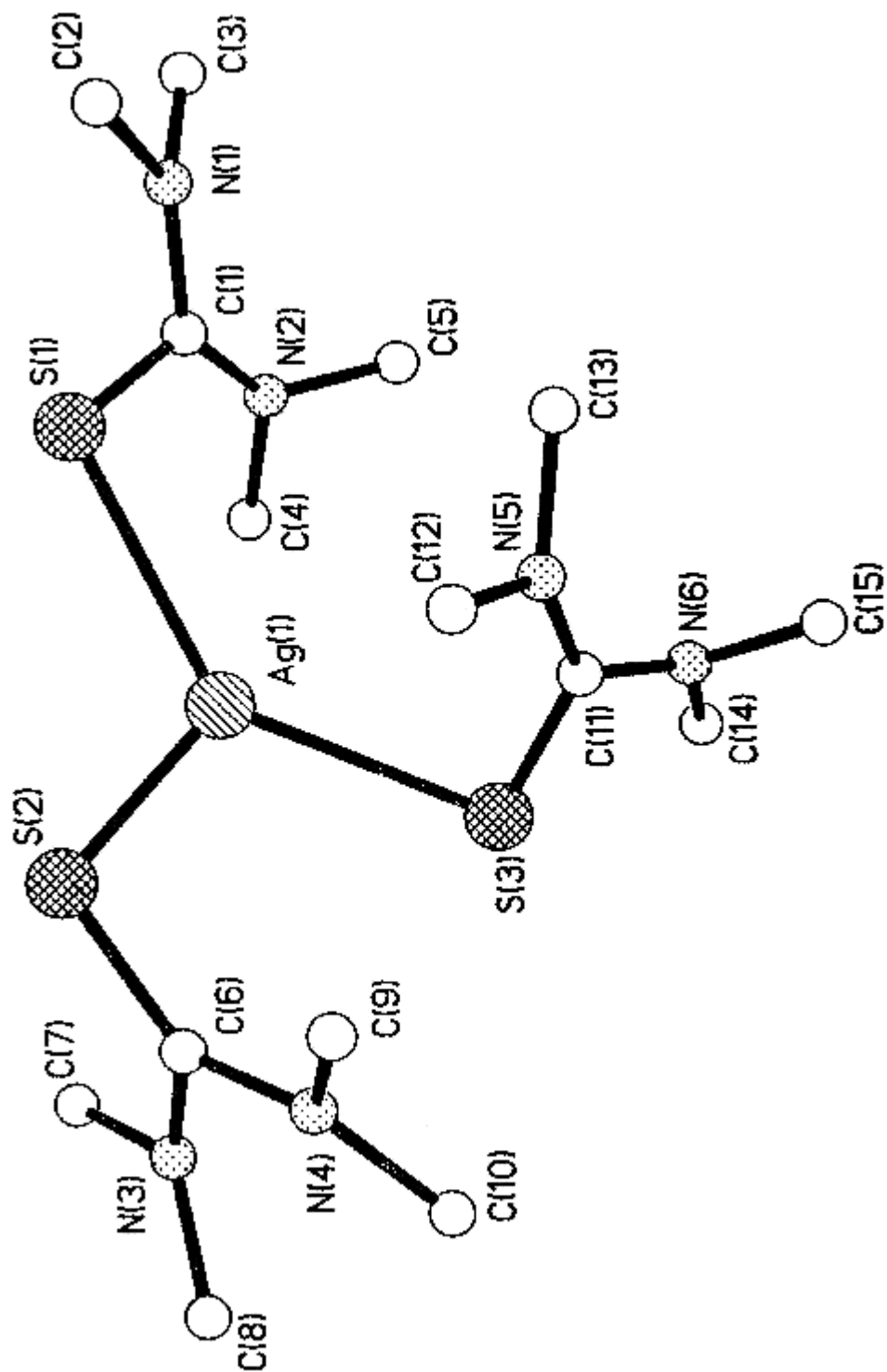


Fig. 4-17 Estructura del catió $[Ag(tmtu)_3]^+$

4.4.2 Descripció de l'estructura

L'estructura cristal·lina del complex $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3](\text{ClO}_4)$ està constituïda per cations mononuclears discrets $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3]^+$ i anions $(\text{ClO}_4)^-$. A la cel·la cristal·lina hi ha un total de 4 cations i 4 anions.

Els cations estan formats per un àtom de Ag coordinat via-S a tres lligands de tipus terminal, en un entorn pla trigonal distorsionat, donat que les tres distàncies d'enllaç i els tres angles corresponents són, respectivament, força diferents (Fig. 4-17).

No obstant això, la geometria al voltant de la plata és pràcticament plana, com ho demostra la suma dels angles S-Ag-S (359.99°). A més a més, l'àtom metàl·lic es distancia només 0.021 Å del pla determinat pels tres àtoms de sofre (l'equació del qual segueix l'expressió $-0.1562x-0.9121y+0.3791z = -5.3724$).

Quant a les distàncies d'enllaç Ag-S, cal destacar que la distància Ag1-S2 és força més curta (2.08 Å) que les altres dues (Ag1-S1= 2.76 Å; Ag1-S3=2.68 Å). La irregularitat de l'entorn metàl·lic es posa a la vegada de manifest en el valor dels angles S-Ag-S, dos prou semblants (S2-Ag-S1= 111° , S3-Ag-S2= 109°) però l'altre considerablement diferent (S3-Ag-S1= 140°). Precisament, aquest angle més gran és l'oposat a la distància Ag-S més curta.

També les distàncies C-S mostren una diferència notable entre els seus valors. Així, a l'àtom S2, que presenta la distància S-Ag més curta, li correspon una distància C-S molt llarga, 1.83 Å. Paral·lelament, als altres dos àtoms de sofre els corresponen distàncies C-S força curtes, 1.535 i 1.57 Å.

Mentre la mitjana de les distàncies N-C_{alq} és 1.47 Å, de l'ordre de la suma dels radis covalents senzills de N i C (1.45 Å)⁶, la corresponent a les distàncies C(S)-N és significativament menor, 1.42 Å.

També s'ha pogut comprovar que, en cadascun dels lligands, el conjunt d'àtoms SCN₂ determina un pla. No obstant, els tres plans SCN₂ que configuren els respectius esquelets de cada lligand no són coplanars, sinó que els tres vectors C-S formen angles α diferents amb el pla AgS₃ (veure Fig. 4-18 i Taula 4-10).

Com a conseqüència, les respectives desviacions dels àtoms C(S) en relació al pla AgS₃ (Fig. 4-18) també són diferents (veure Taula 4-10). El valor de l'esmentat angle α es pot calcular mitjançant l'expressió

$$\alpha = \arcsin [h/d(\text{C-S})]$$

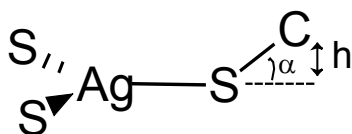


Fig. 4-18 Paràmetres h i α definidors del vector S-C en relació al pla AgS₃

Taula 4-10 Valors d'h i α dels lligands

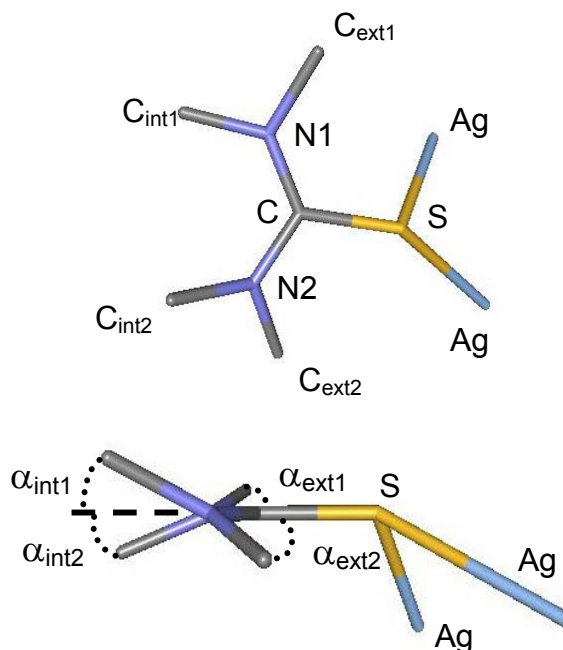
Lligand	h	α
1	0.54	20.5
2	0.07	2.3
3	0.73	27.8

L'angle α més petit ($\sim 2^\circ$) correlaciona amb la distància C-S anormalment llarga, de manera que C6 se situa gairebé en el pla de coordinació AgS₃. D'altra banda, el pla S2-C6-N3-N4 d'aquest lligand 2 forma amb l'anterior un angle dièdric de 60.4° .

Com en el complex polimèric [Ag(*tmtu*)(ClO₄)]_n, l'impediment estèric dels grups metil fa que se separin del pla de l'esquelet de cada lligand. A la Taula 4-11 s'han aplegat les respectives desviacions corresponents a cada lligand en el complex [Ag(*tmtu*)₃]ClO₄.

Taula 4-11 Desviació dels àtoms de C dels grups metil de la *tmtu* en relació al pla SCN₂

Lligand	Àtom de C del grup CH ₃	Desviació α (°)
S1C1N1N2	C _{ext1}	18.4
	C _{int1}	34.4
	C _{int2}	35.0
	C _{ext2}	20.1
S2C6N3N4	C _{ext1}	13.8
	C _{int1}	34.9
	C _{int2}	25.5
	C _{ext2}	14.0
S3C11N5N6	C _{ext1}	22.3
	C _{int1}	33.8
	C _{int2}	40.7
	C _{ext2}	21.3



Pel que fa a l'estructura cristal·lina (Fig. 4-19), les distàncies entre l'àtom metàl·lic d'un catió i els àtoms de S d'altres cations veïns són prou grans per a poder excloure l'existència d'interaccions covalents secundàries, per la qual cosa es pot considerar que les forces de cohesió del cristall són essencialment d'origen coulòmbic.

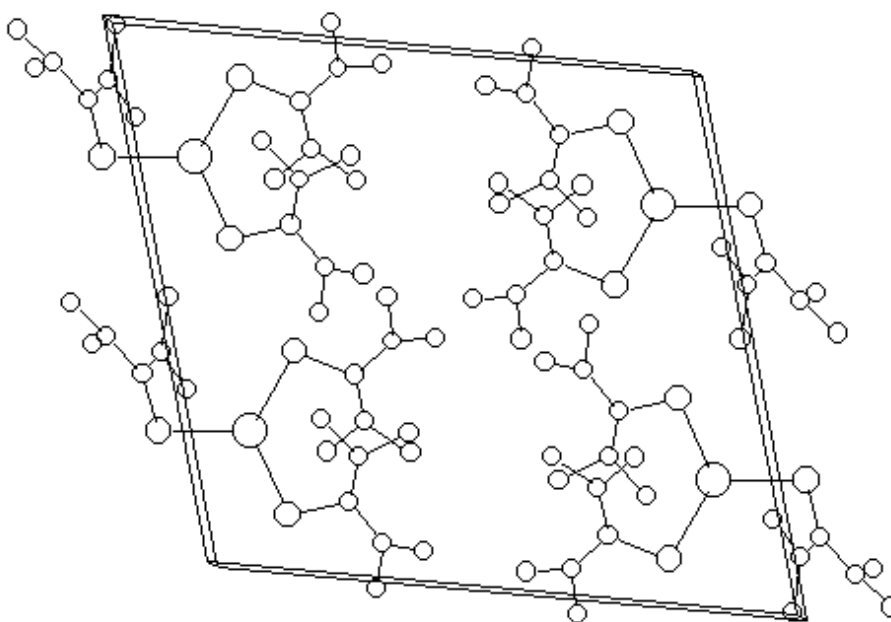


Fig. 4-19 Visió de la cel·la cristal·lina de $[Ag(tmtu)_3](ClO_4)$

(Per més claredat no s'han representat els anions ClO_4^-)

4.4.3 Discussió

L'aspecte més remarcable d'aquesta estructura plana és la distorsió mètrica i angular que presenta l'entorn AgS_3 , distorsió que s'estén també a les distàncies S-C.

Si prenem com a referència la bibliografia existent¹¹, aquest tipus de distorsió en el pla és força habitual en complexos tricoordinats de metalls d^{10} , tant amb S com amb d'altres àtoms donadors. No obstant i això, en el comportament més general, la distància M-L oposada a l'angle més gran és la que resulta més llarga^{12,13}, al contrari del que s'observa en el nostre cas.

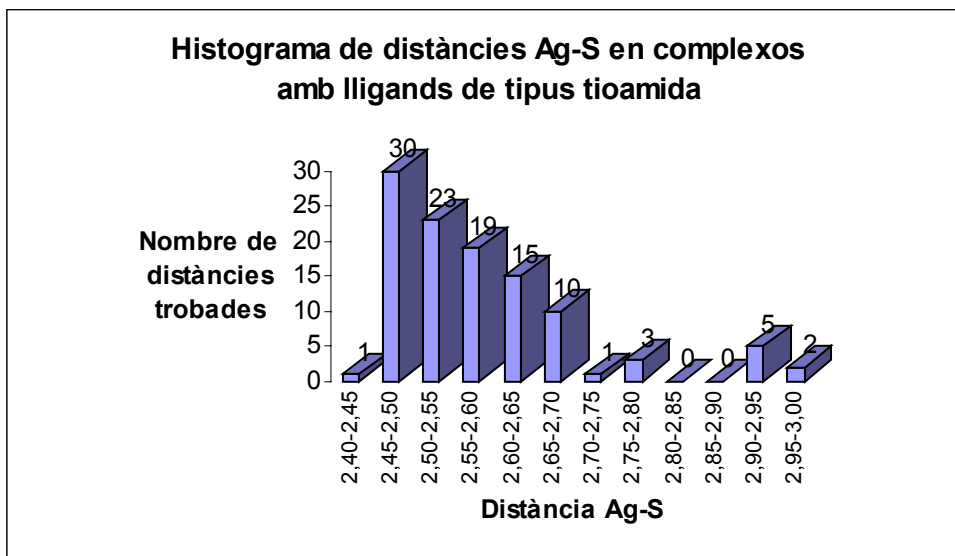
L'explicació de la distorsió més habitual considera una coordinació primària digonal, amb $\text{S-Ag-S}=180^\circ$, on la progressiva interacció d'un tercer lligand, que no arriba a apropar-se ni a interaccionar tant fort com els dos primers, força el tancament de l'esmentat angle^{14,15,16}. Com es comentarà posteriorment, aquest comportament no habitual pot estar relacionat amb l'impediment estèric dels grups $-\text{NMe}_2$ del lligand *tmtu*.

A més a més, si es compara la distància Ag-S2 (2.083 Å) en el complex aquí estudiat amb les de la resta de complexos trigonals de plata amb lligands que contenen sofre, resulta molt més curta que la distància mitjana en aquests casos (2.50 Å)¹⁷, i fins i tot més curta que la distància Ag-S corresponent a coordinació digonal (2.40 Å)¹⁷ (cap. III i V). Això fa pensar que l'enllaç Ag-S2 és extraordinàriament fort (la suma dels radis covalents de Ag i S és 2.46 Å).

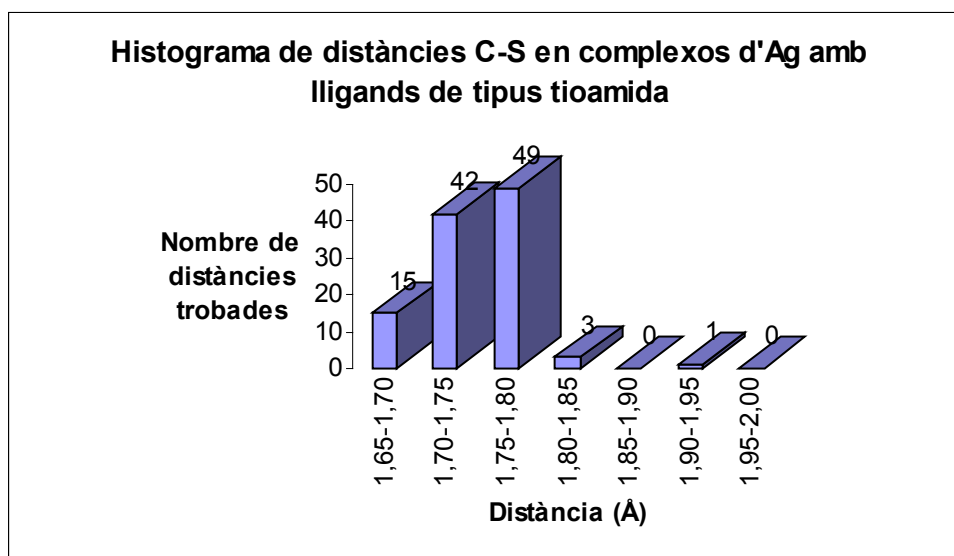
L'histograma de les distàncies Ag-S en complexos tioamida de plata descrits a la bibliografia (veure Graf. 4-2 feta a partir de dades de la Cambridge Structural Database⁷) permet comprovar que el valor de Ag-S2 és, amb diferència, el més petit de tots (0.3 Å per sota del límit inferior), incloent també en la comparança les estructures dels complexos descrits en aquest treball.

Aquest enllaç Ag-S2 tan fort té com a conseqüència que la distància S2-C6 (1.831 Å) esdevingui no solament més llarga que la distància normalment atribuïda a C=S (1.61 Å)⁶, sinó que fins i tot superi la corresponent a C-S (1.81 Å)⁶. De l'estudi de les distàncies C-S (veure Graf. 4-3) en els complexos esmentats en el capítol d'introducció (distància mitjana 1.724 Å), únicament en els complexos $[\text{Ag}_3(\text{py}2\text{t})_3]_n$ ¹⁸ (on una de les distàncies és de 1.79 Å), $[\text{Ag}_6(\text{pm}2\text{t})_6]_n$ ¹⁹ (amb distàncies C-S d'1.81 i 1.94 Å, entre d'altres) i

$[\{Ag_5(py2t)_4(py2tH)\}(BF_4)]_n^{20}$ (on una de les distàncies és de 1.79 Å) s'han trobat distàncies d'enllaç comparables.



Graf. 4-2 Histograma de distàncies Ag-S en complexos de tipus tioamida.



Graf. 4-3 Histograma de distàncies C-S en complexos d'Ag amb lligands de tipus tioamida

Els esmentats valors de les distàncies Ag-S2 i S2-C6, juntament amb el fet que els tiolats formen enllaços M-S més forts que no pas les tioamides, fan pensar que la contribució del lligand 2 a l'estructura electrònica del complex estigui més aviat dominada per una forma ressonant essencialment de tiolat.

D'altra banda, les distàncies Ag-S1 i Ag-S3 (2.76, 2.68 Å) són més llargues que les corresponents a una coordinació Ag-S tetraèdrica (valor mitjà 2.60 Å)¹⁷, podent-se per tant considerar com enllaços més aviat febles. Aquesta mateixa feblesa dels dos esmentats enllaços Ag-S també es correlaciona amb un escurçament de les corresponents distàncies C1-S1 i C11-S3 (1.535, 1.57 Å), més curtes que el valor mitjà associat a C=S (1.61 Å)⁶. Aleshores i de manera oposada al comportament del lligand 2, els lligands 1 i 3 contribuirien a l'estructura electrònica del complex amb formes ressonants més aviat de tiona.

Si bé el caràcter molt fort de l'enllaç Ag-S2 es correlaciona molt bé amb l'important allargament de l'enllaç S2-C6 en relació a la distància característica C=S, la correlació esdevé menys bona amb els enllaços (S)C6-N(3,4) (distància mitjana=1.414 Å), perquè el seu escurçament en relació al valor estàndard considerat per a C-N (1.45Å)⁶, tot i que significatiu, és menor que la variació que experimenten els enllaços Ag-S2 (2.08-2.76 Å) i S2-C6 (1.83-1.54 Å).

Aquest compost representa el segon exemple de la bibliografia de complexos homol·lèptics (amb tiourees o els seus derivats) d'estequiometria Ag/L 1:3 i d'estructura mononuclear discreta, amb l'àtom metàl·lic en una coordinació trigonal. És força més habitual la formació de dímers [M₂L₆], tal com passa en altres compostos que es comentaran més endavant.

En l'altre exemple mononuclear conegut, [Ag(Hmimt)₃](NO₃)²¹, tot i que l'entorn AgS₃ s'allunya lleugerament de la planaritat ($\sum (S-Ag-S) = 358.5^\circ$), les tres distàncies Ag-S i els tres angles corresponents tenen, respectivament, valors força propers, com es pot veure a la Fig. 4-20. La petita distorsió que presenta correspon, però, al comportament més habitual abans esmentat, en el qual l'enllaç M-S més feble s'oposa a l'angle S-M-S més obert.

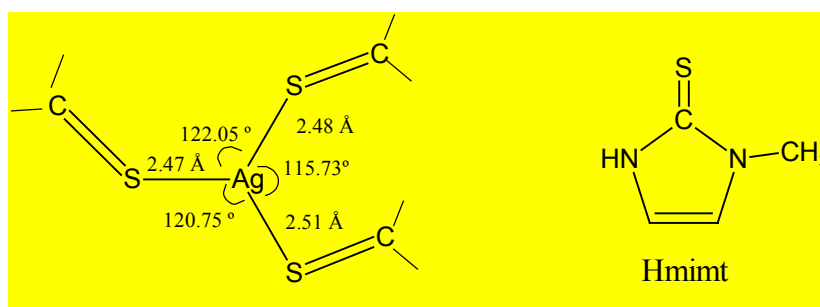


Fig. 4-20 Estructura del catió [AgL₃]⁺ del complex [Ag(Hmimt)₃](NO₃)

Per a comprovar si el comportament estructural no habitual del complex de Ag pot relacionar-se amb el lligand *tmtu*, es pot comparar amb l'estructura també mononuclear del compost $[\text{Cu}(\text{tmtu})_3](\text{BF}_4)^{22}$ (veure Fig. 4-21).

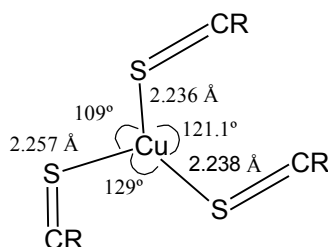


Fig. 4-21 Estructura del catió $[\text{CuL}_3]^+$ del complex $[\text{Cu}(\text{tmtu})_3](\text{BF}_4)$

En aquest compost, l'entorn del metall, $[\text{CuS}_3]$, també és molt proper a la planaritat ($\Sigma(\text{S}-\text{Cu}-\text{S})=359.1^\circ$). En canvi i a diferència del nostre entorn $[\text{AgS}_3]$, la distorsió dels paràmetres mètrics Cu-S és molt petita, alhora que la distorsió angular, bo i important, és menys significativa.

Ambdós complexos, però, segueixen la tendència estructural no habitual, on l'angle S-M-S més gran se situa de manera oposada a l'enllaç M-S més fort. Com ja s'ha suggerit prèviament²², una de les causes que pot contribuir a aquest tipus de distorsió és l'existència d'interaccions estèriques entre els grups $-\text{NMe}_2$ dels lligands.

4.5 Bibliografia

- ¹ Gosavi, R. K.; Agarwala, U.; Rao, C.N.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, vol. 89, p. 235-9.
- ² Jensen, K.; Nielsen, P.H. *Acta Chem. Scan.* 1966, vol. 20, p. 597-620.
- ³ Battaglia, L. P.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 1089-92.
- ⁴ Isab, A. A.; Hussain, M. S. *Transition. Met. Chem.*, 1986, vol. 11, p. 298-301.
- ⁵ Isab, A. A.; Hussain, M. K. *Polyhedron*, 1985, vol. 4, p. 1683-8.
- ⁶ Schriver, D. F. *Inorganic Chemistry*. 2^a ed. Oxford [etc.]: Oxford University Press, 1994. ISBN 0-19-855396-X.
- ⁷ Cambridge Crystallographic Data Centre. *Cambridge Structural Database* [CD-ROM]. [Cambridge]: CCDC, novembre 2002. [Consulta: abril 2003].
- ⁸ Usón, R.; et al. *Organometallics*, 1987, vol. 6, p. 1778-80.

- ⁹ Wen, M.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2001, vol. 322, p. 133-7.
- ¹⁰ Isab, A. A. *Transition. Met. Chem.*, 1992, vol. 17, p. 374-6
- ¹¹ Alsina, T., *Síntesi, Caracterització estructural i Reactivitat de Tiolats Metàl·lics alifàtics. La seva relació amb Centres Actius de Metal·loproteïnes*. Director: Joan Sola i Casadevall. Tesi Doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química, 1993. Exemplar fotocopiats.
- ¹² Christou, G.; Folting, K.; Huffman, J.C. *Polyhedron*, 1984, vol. 3, p. 1247-53.
- ¹³ Santos, R. A.; et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, p. 469-75.
- ¹⁴ Gruff, E. S.; Koch, S. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, vol. 111, p. 8762-3.
- ¹⁵ Coucouvanis, D.; Murphy, C. N.; Kanodia, S. K. *Inorg. Chem*, 1980, vol. 19, p. 2993-8.
- ¹⁶ Alsina, T.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, p. 1393-9.
- ¹⁷ Casals, I. *Síntesi i Caracterització estructural de Complexos de Mercaptoamines alifàtiques amb Zn, Cd, Hg i Ag*. Director: Pilar González Duarte. Tesi Doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química, 1991. Exemplar fotocopiats.
- ¹⁸ Hong, M.; et al. *Inorg. Chem.*, 1999, vol. 38, p. 600-2.
- ¹⁹ Su, W.; et al. *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, vol. 2, p. 241-3.
- ²⁰ Su, W.; et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2000, vol. 39, p. 2911-4.
- ²¹ Casas, J. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1996, vol. 241, p. 117-23.
- ²² Weininger, M. S.; Hunt, G. W.; Amma, E. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, p. 1140-1.