



"ESTUDI DE COMPLEXOS FORMATS PELS LIGANDS
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



7.4 CONCLUSIONS

1) Una diferència important entre el comportament dels lligands MPA i MEA enfront de Co(III), és que el complex CoL_3 només s'ha obtingut amb MEA.

El complex Co(MPA)_3 s'ha intentat obtenir per tots els camins de síntesi utilitzats en el cas del Co(MEA)_3 , i variant gran nombre dels paràmetre que intervenen en la reacció, temperatura, temps, excés de lligand, pH, oxidació de complexos de Co(II), síntesi a partir d'altres complexos de Co(III) etc. En totes les experiències realitzades, el producte final ha estat sempre el complex $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$.

Al diferenciar-se els lligands MPA i MEA únicament per la presència d'un grup metilè adicional en la cadena del primer, sembla que aquesta diferència de comportament sigui atribuïble a factors estèrics, tot i que l'existència del complex $(\text{Co}_3\text{L}_6)^{3+}$, tant amb L=MPA com amb L=MEA , sembla que hauria de fer possible també la de Co(MPA)_3 .

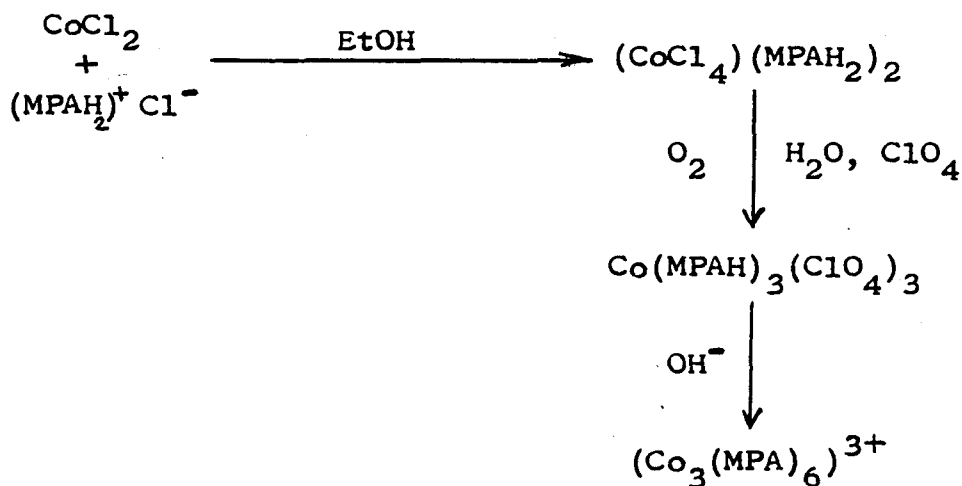
Pot ésser que la síntesi d'aquest complex necessiti unes condicions especials que no s'han trobat en aquest treball.

2) Les diferències entre els complexos $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$ i $(\text{Co}_3(\text{MEA})_6)^{3+}$ han d'ésser molt petites, tal com es pot deduir dels espectres electrònics, que presenten diferències mínimes. En els dos casos, l'estructura està formada per tres octaedres que comparteixen una cara, estant els tres àtoms de cobalt alineats. Possiblement, la diferència més important entre aquests dos complexos prové del diferent valor de l'angle NCoS . A les estructures cristal·lines dels complexos $\text{Ni}_3(\text{MPA})_4\text{Cl}_2$ i $\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2$ el valor d'aquest angle (NMS) és sempre força més gran en els complexos amb γ -mercaptoamines, respecta al mateix complex, que amb β -mercaptoamines. S'ha d'esperar doncs, que el valor de l'angle NCoS augmenti en l'ordre:



3) El complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ és realment un cas atípic entre els complexos obtinguts amb MPA. Es l'únic de tots els complexos sintetitzats amb aquest lligand que no està quelatat, sinó que forma únicament enllaços Co-S.

La síntesi d'aquest complex passa possiblement per la formació inicial del tetraclorocobalthidrat de MPA (en una solució etanòlica de CoCl_2 , l'anió predominant és el CoCl_4^{2-}). Posteriorment aquest complex s'oxidaria per acció de l'aire fins a donar lloc a $(\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3)$



El complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, té propietats i possiblement estructura, idèntiques al complex $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$. L'única diferència és que aquest últim, en medi bàsic, perd el protó unit a l'àtom de nitrogen precipitant $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$, mentre que el complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, també en medi bàsic, origina el complex $\text{Co}_3(\text{MPA})_6^{3+}$, el qual, tal com ja hem vist, és quelat.

8.1 SINTESE I ANALISI

8.1.1 Co(MPDMA)₃.- Es dissolen 0,75 g de $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ (2,8 mmols) en 100 ml. d'aigua, i a aquesta solució s'afegeixen 3ml d'amoniac concentrat. La solució es traspassa a un matràs en el qual s'hi fa bombollear un corrent de nitrogen i es situa en un bany d'aigua a la temperatura de 60°C. Tot seguit s'afegeix 1 g de MPDMA (8,4 mmols) agitant vigorosament.

Es deixa en aquestes condicions remenant força i al cap de 10 minuts s'observa que comença a formar-se un precipitat floculent. La reacció es completa al cap de 1/2 hora.

Arribat aquest punt, no convé filtrar el producte, car aquest embussa ràpidament qualsevol filtre. El mètode més convenient és la centrifugació a 5000 rpm.

Un cop aïllat el producte cal rentar-lo amb força aigua freda i tornar a centrifugar, repetint aquest procés varies vegades a fi d'obtenir un producte amb el màxim grau de puresa.

El producte s'asseca sota la pressió d'una trompa d'aigua a la temperatura de 40°C; quan ja no s'observen desprendiments de gasos, es canvia la trompa per una bomba de buit, i s'acaba d'assecar sota la pressió de 1 mmHg.

El producte humit és de color vermell fosc, però quan està ben sec, és de color verd amb una intensíssima lluentor metàl·lica.

Aquest producte es pot recristal·litzar aprofitant que és molt més soluble en cloroform calent que en fred. El mètode utilitzat és dissoldre'l en la mínima quantitat possible de cloroform calent, filtrar ràpidament i deixar refredar el filtrat.

Resultats de les anàlisis.-

	% Calculat suposant <u>Co(MPDMA)₃</u>	<u>% Trobats</u>
Co	14,26	13,82
C	43,59	42,67
H	8,72	8,31
N	10,17	9,82
S	23,25	22,53

8.1.2 Co(MPDMAH)₃(ClO₄)₃.-

Es prepara una suspensió de 0,38 g de Co(MPDMA)₃ (0,92mmols) en 300 ml d'aigua; a aquesta suspensió s'afegeix 1ml de HCl concentrat (12 mmols) remenant vigorosament. La solució esdevé ràpidament de color vermell intens. Es filtra per a eliminar qualsevol residu insoluble, i al filtrat limpid s'afegeix una solució de 10 g de NaClO₄ (81 mmols) en 30 ml d'aigua.

Apareix ràpidament un precipitat floculent de color vermell fosc, físicament molt semblant al Co(MPDMA)₃.

S'aïlla per centrifugació seguint un mètode idèntic al que s'ha fet servir en la síntesi del complex Co(MPDMA)₃. L'única diferència és que en els últims rentats pot fer-se servir etanol en lloc d'aigua per tal d'assecar el complex amb més facilitat.

Resultat de les anàlisis.-

	% Calculats suposant <u>Co(MPDMAH)₃(ClO₄)₃·H₂O</u>	<u>% Trobats</u>
Co	8,04	7,84
C	24,58	24,57
H	5,60	5,51
N	5,73	5,69

8.2 ESPECTRES IR

8.2.1 Co(MPDMA)₃.- L'espectre va ésser enregistrat en un espectrofotòmetre Beckman IR mitjançant la tècnica de pastilla de KBr.

4000-2000 cm⁻¹.-

Vibracions ν (C-H).- Si comparem l'espectre del complex que estem considerant amb el del lligand, a l'interval 3000-2700 cm⁻¹ s'observa una gran semblança amb només petites diferències que poden atribuir-se a les condicions d'enregistrament. Ara bé, si comparem amb l'espectre del complex Ni(MPDMA)₂ en el mateix interval, podem dir que no s'observen diferències apreciables.

Les dues absorcions de 2810 i 2780 cm⁻¹ són característiques de les vibracions ν (C-H) del grup N(CH₃)₂ amb un parell electrònic localitzat sobre l'àtom de nitrogen. Això és una prova que fa palès que el lligand no està quelatat en aquest complex al no formar-se enllaç nitrogen-metall (secció 2.2.1).

La resta d'absorcions de 2860 i 2940 cm⁻¹ s'assignen a les vibracions ν (C-H) tal com s'ha fet a les seccions (2.2.1) i (5.3.3)

2000-600 cm⁻¹.- En aquest interval la coincidència entre els espectres dels complexos Co(MPDMA)₃ i Ni(MPDMA)₂ és gairebé total tal com es pot veure a la taula (8.1).

Taula (8-1)

<u>Espectres IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹)</u>	
<u>Ni(MPDMA)₂</u>	<u>Co(MPDMA)₃</u>
1470(f)	1470(f)
	1420(f)
1380(m)	1380(m)
1345(d)	1350(d)
1290(es)	1290(es)
1270(f)	1270(m)

1240(m)	1230(m)
1210(d)	1210(d)
1180(d)	1180(d)
1140(d)	1150(d)
1100(m)	1100(m)
1050(f)	1050(f)
1030(f)	1020(f)
950(m)	950(f)
850(m)	870(d)
800(f)	810(m)
740(d)	760(m)
700(d)	650(d)

Les diferències entre els dos espectres són mínimes, desdoblament de la banda de 1470 cm^{-1} (complex de níquel) en dues de 1470 i 1420 (complex de cobalt), i petits desplaçaments i variacions d'intensitat.

Aquesta gran semblança fa pensar, evidentment, que la situació del lligand en ambdós complexos és molt semblant.

$600-250\text{ cm}^{-1}$. - A aquesta zona apareixen bàsicament dues bandes. La primera, a 500 cm^{-1} , molt feble, s'observa també en el complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$. Pot ser deguda a vibracions esquel·tals o a una banda de combinació, car la seva posició és molt alta i la intensitat massa feble per assignar-la a vibracions $\nu(\text{Co-S})$ (secció 7.2.1)

La banda ampla centrada a 340 cm^{-1} pot, per la seva intensitat i posició, assignar-se a les vibracions $\nu(\text{Co-S})$. Això està d'acord amb les assignacions fetes en treballs anteriors (taula 7-5).

Conclusió. - La gran semblança entre els espectres dels complexos $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ i $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ ens demostra que el lligand està en una situació molt semblant en ambdós complexos. Per tant, en el complex $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$, està coordinat únicament mitjançant l'àtom de sofre quedant el grup $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ lliure.

8.2.2 $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$. - Les condicions d'enregistrament varen ésser idèntiques a les anteriors.

4000-1500 cm^{-1} .

Vibracions $\nu(\text{O-H})$ i $\delta(\text{OH}_2)$. - A 3420 cm^{-1} s'observa una banda ampla, que per la seva posició i forma és característica de les vibracions $\nu(\text{O-H})$ de molècules d'aigua. Això està amb bon acord amb les anàlisis elementals. La presència de molècules d'aigua està confirmada per la banda de 1630 cm^{-1} deguda a la vibració $\delta(\text{OH}_2)$.

La posició de les vibracions $\nu(\text{O-H})$ és lleugerament inferior a la característica corresponent a molècules d'aigua lliures (3500 cm^{-1}) i $\delta(\text{OH}_2)$ lleugerament superior (1600 cm^{-1}). Aquest desplaçament batocròmic de $\nu(\text{O-H})$ i hipso-cròmic de $\delta(\text{OH}_2)$ s'associa amb la formació d'enllaços hidrogen de les molècules d'aigua.

Vibracions $\nu(\text{C-H})$. - Centrada a 2920 cm^{-1} s'observa una banda força ampla que per la seva posició s'assigna a les vibracions $\nu(\text{C-H})$.

Comparant amb l'espectre del lligand MPDMA, es pot veure com ha desaparegut l'absorció entre $2840-2750 \text{ cm}^{-1}$ característica del grup $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (secció 2.2.1).

Aquest fenomen s'associa amb la pèrdua del parell electrònic sobre l'àtom de nitrogen per formació d'un enllaç $(\text{CH}_3)_2\text{N-X}$ (secció 2.2.1).

La forma de la banda és molt semblant a l'observada en els halohidrats de la MPDMA (secció 2.2.1.b.2) i en el complex $\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2$ que té un enllaç Pd-N (secció 6.4).

Vibracions $\nu(\text{N-H})$. - Entre 2760 i 2400 cm^{-1} apareix un conjunt d'absorcions format bàsicament per dues bandes, una de més intensa, centrada a 2650 cm^{-1} , i una altra, d'intensitat molt feble, a 2440 cm^{-1} .

Comparant aquest conjunt amb els espectres, en aquesta zona, dels compostos $(\text{MPDMAH})\text{I}$ i $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$ s'observa una coincidència total només amb petits desplaçaments de l'ordre de 20 cm^{-1} .

Assignem doncs aquest conjunt a les vibracions $\nu(\text{N-H})$ del grup $\text{HN}^+(\text{CH}_3)_2$. La similitud amb l'espectre de $(\text{MPDMAH})\text{I}$ possi

blement sigui degut al fet que l'anió I^- dóna lloc a enllaços d'hidrogen febles cosa que també passa amb l'anió $(ClO_4)^-$. Per tant, l'espectre IR ens demostra que, en el complex $Co(MPDMAH)_3(ClO_4)_3 \cdot H_2O$, el lligand no ha quelatat i els enllaços metall-lligand són únicament Co-S.

1500-250 cm^{-1} . - A $1475cm^{-1}$ s'observa una banda intensa molt semblant a l'observada en els espectres dels complexos $Ni(MPDMAH)_2X_2$ (secció 5.3.1) i en els halohidrats de MPDMA (secció 2.2.1.b.2). S'assigna aquesta absorció a les vibracions $\delta(C-H_3)$ i $\delta(CH_2)$ dels metils i metilens respectivament.

A $1420 cm^{-1}$ s'observa un senyal molt estret que apareix també en els espectres dels complexos $Ni(MPDMAH)_2X_2$ i els halohidrats. S'assigna a la vibració $\delta(C-N-H)$ (secció 2.2.1).

Taula (8-2)

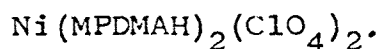
Complex	$\delta(C-N-H) (cm^{-1})$
$Ni(MPDMAH)_2I_2$	1415
$Ni(MPDMAH)_2(ClO_4)_2$	1420

De les absorpcions que resten, destaquem per la seva intensitat les bandes de $1100 cm^{-1}$ i $630 cm^{-1}$, que corresponen a les vibracions ν_3 i ν_4 de l'anió perclorat.

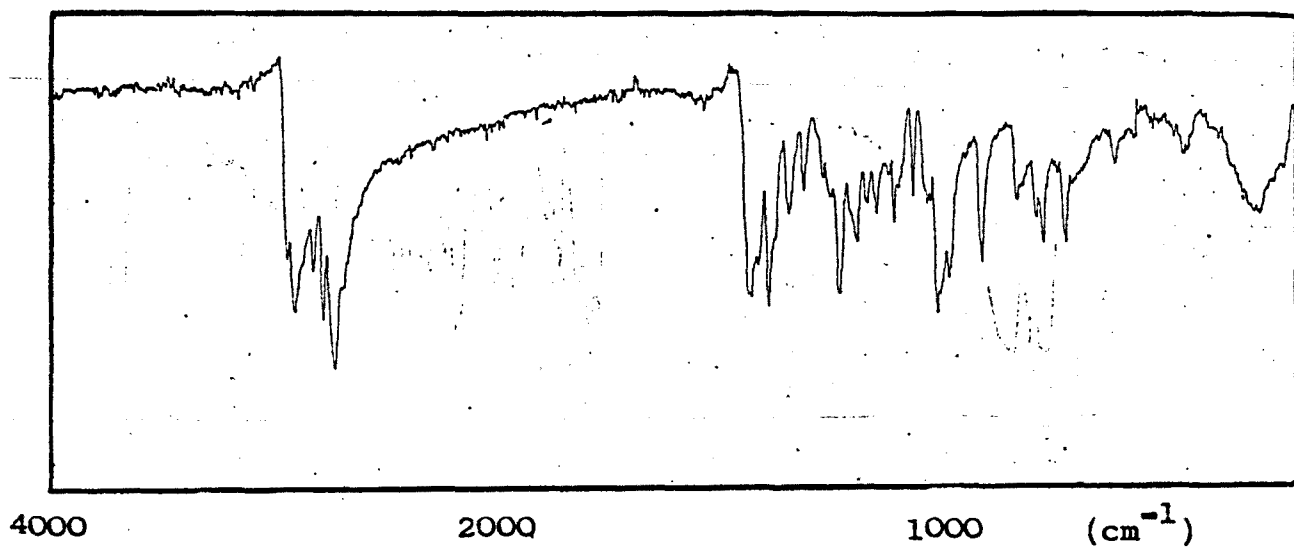
S'aprecien també a l'espectre IR del complex $Co(MPDMAH)_3(ClO_4)_3$, dèbils absorpcions a les posicions: 1310, 1280, 1230, 960, 940(ClO_4) i 740. Totes es localitzen també, en els espectres dels complexos $Ni(MPDMAH)_2X_2$ i de l'halohidrat $(MPDMAH)I$.

A la zona $600-500 cm^{-1}$, no es resol cap banda clarament; per tant no es poden fer assignacions respecte a les vibracions metall-sofre.

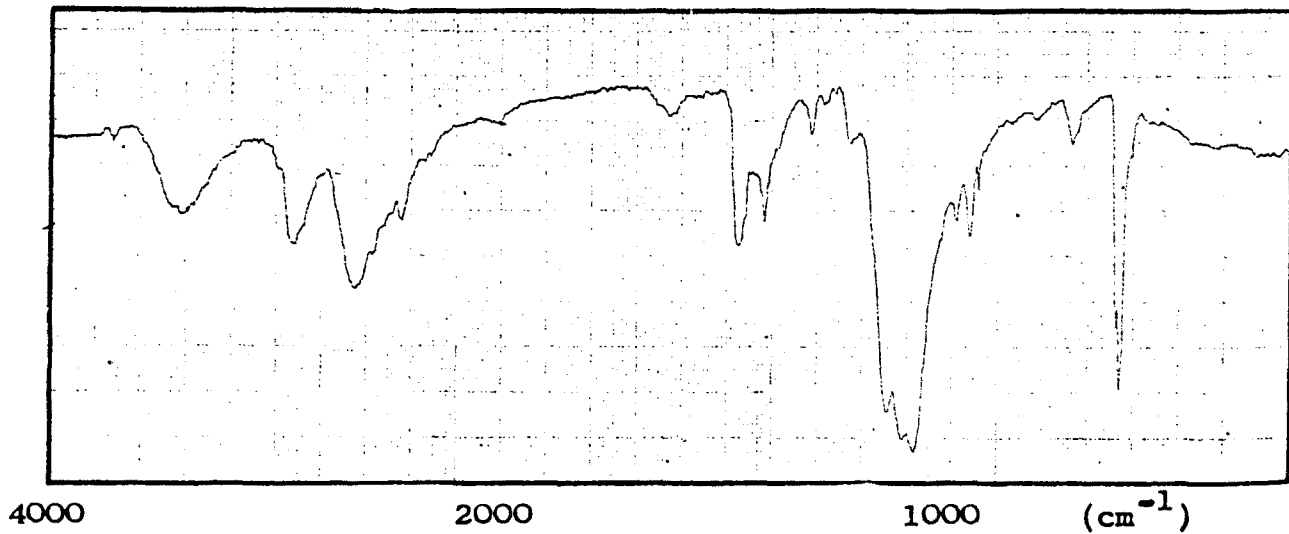
Conclusions. - Resumint, l'espectre del complex, a la zona $4000-1500 cm^{-1}$, és idèntic al dels complexos $Ni(MPDMAH)_2X_2$ i al del iodhidrat del lligand. A la zona $1500-250 cm^{-1}$, l'espectre és gairebé indiferenciable del corresponent al complex



Això fa que es pugui afirmar que el lligand està en una situació pràcticament idèntica a l'observada en el complex $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$. L'estructura d'aquest complex de níquel ha estat resolta per difracció de raigs X (secció 5.2) i per tant, amb força certesa, podem afirmar que en el complex $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ el lligand està enllaçat únicament per l'àtom de sofre. La resta de la cadena queda lliure, formant els grups $\text{HN}^+(\text{CH}_3)_2$ dèbils enllaços d'hidrogen amb les molècules d'aigua i els anions perclorat.



Co(MPDMA)_3



$\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$

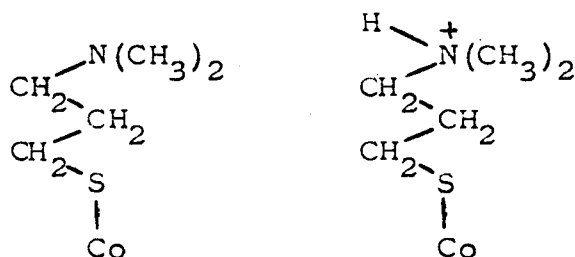
8.3 ESPECTRES ELECTRONICS

Els espectres electrònics dels complexos varen ésser enregistrats en les següents condicions en un aparell Beckman Acta III.

Co(MPDMA)_3 - fase sòlida
- solució clorofòrmica

$\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ - fase sòlida
- solució aquosa lleugerament acidificada amb HCl

Tots aquests espectres són practicament idèntics, per tant, hem de suposar que els dos complexos tenen la mateixa estructura i només es diferencien pel fet que en un cas el grup amina està protonat i en l'altre no (secció 8.2).



Aquesta situació l'hem trobada anteriorment en els complexos Ni(MPDMA)_2 i $\text{Ni(MPDMAH)}_2(\text{ClO}_4)_2$ (secció 5).

L'espectre electrònic dels complexos Co(MPDMA)_3 i $\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ (taula 8-3) és molt diferent de tots els espectres obtinguts fins ara en els complexos amb els lligands MPA i MPDMA. El seu tret característic és la presència d'una banda intensíssima (la més intensa de totes) a 512 nm.

Taula (8-3)

<u>Espectre electrònic $\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ (solució aquosa)</u>		
<u>λ (nm)</u>	<u>γ (cm^{-1})</u>	<u>ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{l}$)</u>
512	19500	24000
415	24100	8000

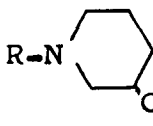
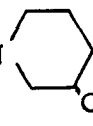
325(es)	30800	6200
275	36400	8100

La intensitat i la posició de la banda de 512 nm són del tot anormals, en un complex metàl·lic. Generalment, en el visible solen aparèixer les transicions d-d, d'intensitat feble, mentre que les bandes de transferència de càrrega solen situar-se en l'ultraviolat.

No obstant, és interessant destacar que la majoria de complexos de Co(III) amb tiols alifàtics tenen espectres electrònics gairebé idèntics als obtinguts en els complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ tal com es pot veure a la taula (8-4).

Taula (8-4)

Espectres electrònics complexos $\text{Co}(\text{SR})_3$

R	λ nm (ϵ)	
n-Hexà	510(23400), 417(8590), 270(8430)	
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	510(22600), 417(6400), 270(8200)	
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (forma vermella)	510(24100), 417(8000), 270(8900)	
Et	508, 418, 330, 275	
n-But		
i-But		
n-Oc		
 R-N  CH ₂ -	R=H R=Me	515(26500), 415(8750), 330(6500) 275(8300)
$-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$		512(24000), 415(8000), 325(6200) 275(8100)

(41) (42) (28)

La gran semblança entre els espectres electrònics de tots aquests complexos amb tiols alifàtics de Co(III), fins i tot amb lligands molt diferents, possiblement és deguda al fet

que tots tinguin una mateixa estructura d'enllaços Co-S. La resta de la molècula del lligand possiblement ha de situar-se de tal manera que afecti molt poc a aquesta estructura d'enllaços Co-S (figura 8-3).

Recordem que una situació d'aquest tipus també es produeix en els complexos de níquel amb tiols alifàtics (secció 5).

Els resultats obtinguts a la secció (8-4) estan també d'acord amb l'existència d'una mateixa estructura en tots aquests complexos de Co(III) amb tiols alifàtics.

Dissortadament, no s'ha aconseguit resoldre cap estructura cristal·lina de cap dels complexos de la taula(8-4). Els únics estudis dels espectres electrònics dels complexos $\text{Co}(\text{SR})_3$ han estat realitzats en el nostre departament (25)(28).

La presència de lluentor metàl·lica i de bandes molt intenses en el visible són dues característiques típiques dels complexos de valència mixta. En aquests complexos, les bandes intenses en el visible han estat associades a bandes de transferència per canvi de valència.

L'existència en els complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, de dos estats de valència diferents(probablement Co(II) i Co(III)), pot ésser no detectada mitjançant els mètodes d'anàlisi convencionals: Percentatges molt petits d'un dels dos estats (taula 8-5) són suficients per a donar lloc a les

Taula (8-5)

Complex	n	Pt-Pt (Å)	Brill metal·lic
$\text{K}_2(\text{Pt}(\text{CN})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	+2	3,48	no (189)
$\text{K}_2(\text{Pt}(\text{CN})_4)\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+2,3	2,88	si (190)
$\text{K}_{1,75}(\text{Pt}(\text{CN})_4) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	+2,25	2,96	si (191)
$\text{K}_{1,78}(\text{Pt}(\text{CN})_4)\text{Br}_{0,034} \cdot \text{H}_2\text{O}$	+2,254	2,95	si (192)

n = estat d'oxidació del Pt

típiques propietats dels complexos de valència mixta: lluentor, conductivitats, bandes d'absorció intenses en el visible, etc.

La presència de petites quantitats de Co(II) en la síntesi dels complexos Co(MPDMA)_3 i $\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ és perfectament plausible tot i havent-se partit d'espècies de Co(III), com és ara $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$, a causa de la reacció:



Les transicions associades a canvi de valència varen ser estudiades per Husch (175) i Robin i Day (176). Es considera que aquestes transicions són degudes al salt electrònic des d'un ion a un altre amb estat d'oxidació més gran. Això serà més probable quan la distància intermolecular sigui petita. Un cas límit és aquell en el qual la distància intermolecular és tan petita que s'arriba a la formació d'un enllaç metàl·lic. En aquest cas el problema ha de tractar-se mitjançant la teoria de bandes.

Husch va estudiar la situació en la qual la distància internuclear és tal que les interaccions metall-metall són petites i els electrons ocupen orbitals moleculars localitzats a cada nucli. Segons aquest autor s'han de considerar tres factors importants.

a) La diferència entre els estats d'oxidació (Δz). Així, les transicions es classifiquen en simètriques, $\Delta z=1$, i asimètriques, $\Delta z \neq 1$. En el nostre cas, probablement $\Delta z=1$.



b) Si la transició té lloc entre àtoms d'un mateix element (transicions homonuclears) o entre elements diferents (transicions heteronuclears). En el nostre cas seria una transició homonuclear.

c) La presència o absència de lligands pontals. En el primer cas tindrà lloc la formació d'un orbital molecular amb participació dels ions i el lligand pontal; en el segon, la

transició tindria lloc directament entre els orbitals dels ions. En els nostres complexos, la transició probablement tingui lloc mitjançant atòms de sofre pontals.

D'altra banda, les transicions poden classificar-se de dos tipus:

1) Transicions entre orbitals atòmics de diferent espècie de simetria, "t-e". La transició té lloc des d'un orbital t_{2g} a un orbital eg (si el camp de lligands és octoèdric).

2) Transicions entre orbitals de la mateixa espècie de simetria, "t-t" o "e-e".

La intensitat de les transicions (1) ha d'ésser més feble que les del tipus (2) segons les regles de selecció.

Husch ha trobat que hi ha una relació entre la posició de les bandes de transferència per canvi de valència i les energies d'activació del procés termodinàmic corresponent a transferències electròniques entre els ions (175).

Aquests darrers valors es coneixen en solució aquosa, pels parells M(III)/M(II) de diferents metalls de transició (177).

Les posicions de les bandes de transferència per canvi de valència calculades a partir d'aquests valors es poden veure a la taula (8-6).

Taula (8-6)

<u>Parells</u>	<u>M(III)/M(II)</u>	<u>$\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$</u>	<u>λ (nm)</u>
	Ti	13300	752
	V	12300	813
	Cr	27300	366
	Mn	18800	532
	Fe	17200	581
	Co	16100	621

Observis que la majoria d'aquestes absorcions es situen en el visible.

A la taula (8-7) es poden veure les posicions de les bandes de transferència per canvi de valència (TV) corresponents a

diferents complexos de valència mixta.

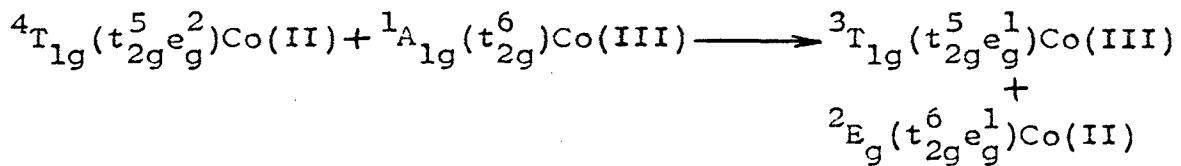
Taula (8-7)

Complex	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})\text{TV}$	Intens.	Transició	Referència
$\text{K}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)$	14200	f	t-t	(178)
	25000	d	t-e	
$(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)$ (parcilament oxidat)	20000	f	t-t	(179)
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6)_2$	27800	d	t-e	(180)
$(\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)$	27000	f	$t(\text{Fe}^{\text{II}})-t(\text{Co}^{\text{II}})$	(180)
	35000	f	$t(\text{Fe}^{\text{II}})-e(\text{Co}^{\text{II}})$	
$\text{Co}_3^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6)_2$	20000	f	t-t	(180)
	26000	d	t-e	
	40000	f	t-t	

S'aprecien notables diferències entre els valors de la taula (8-6) i els assignats en (8-7). Això s'explica perquè els valors de (8-6) estan calculats en absència de lligands.

Hi ha també una sensible diferència entre el valor de la taula (8-6) corresponent al parell $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ i els valors observats en els nostres complexos. Aquí ha d'influir també la presència dels lligands, i a més a més, el fet que els àtoms de sofre possiblement siguin pontals. Aquests dos factors poden originar la diferència entre el valor teòric de la taula (8-6) i l'experimental.

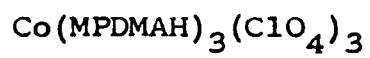
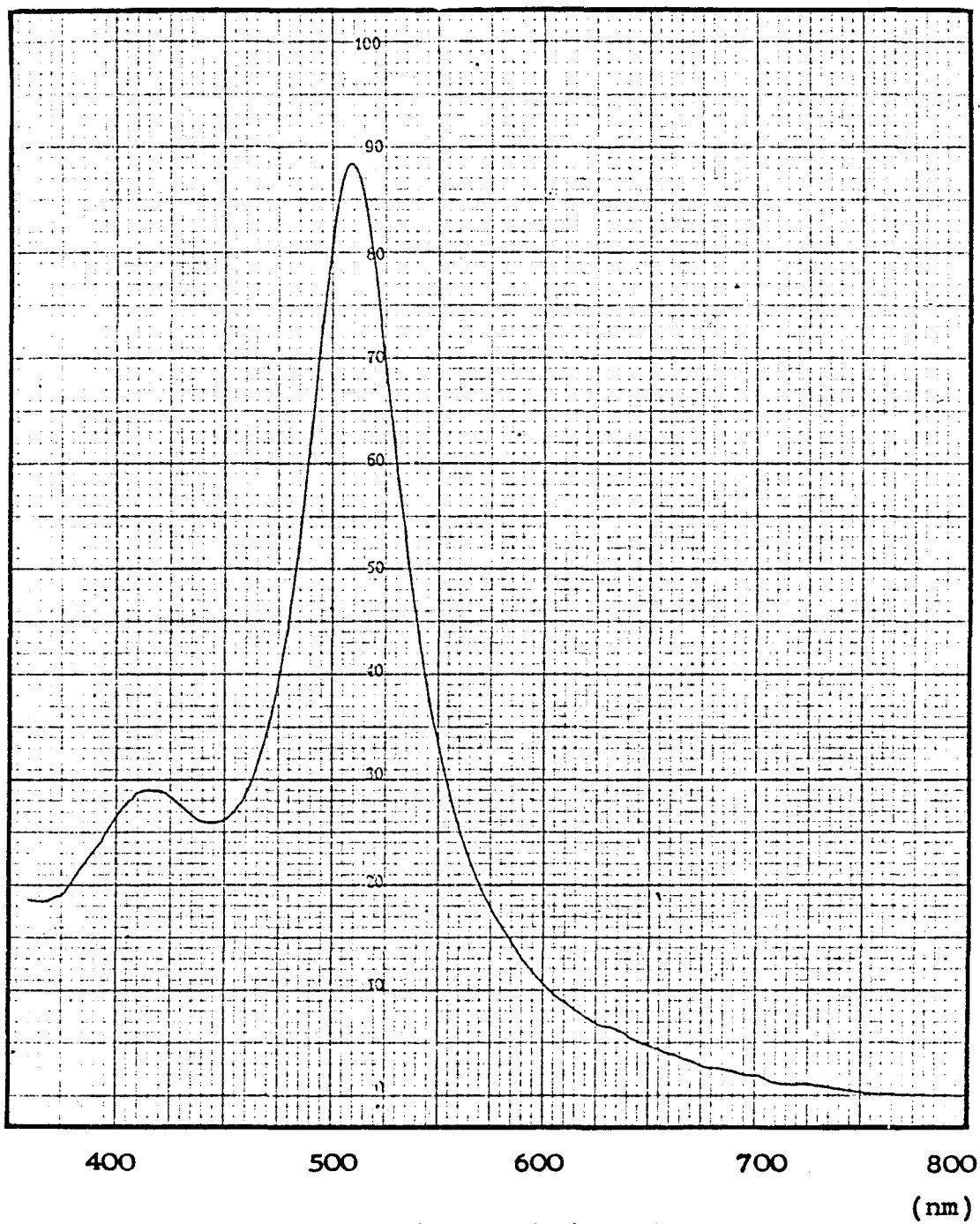
J. Sola (28) va assignar la banda de 512 nm a una transició per canvi de valència del tipus e-e. La configuració associada al terme fonamental de $\text{Co}(\text{II})$ en un entorn octaèdric és $t_{2g}^5 e_g^2$, mentre que per $\text{Co}(\text{III})$ és t_{2g}^6 . La gran intensitat de la banda de 512 nm només és compatible amb una transició t-t o e-e. Una transició t-t a l'orbital t_{2g} de l'àtom de $\text{Co}(\text{III})$ està prohibida pel principi d'exclusió de Pauli, i per tant el més probable és que aquesta banda sigui deguda a una transició e-e del tipus:



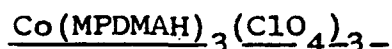
La banda de 512nm que hem assignat a una transició per canvi de valència, encobreix qualsevol altre transició que pugui trobar-se a l'interval 450-600nm. No podem doncs discernir entre si la presència de la banda de transferència per canvi de valència ha modificat les transicions d-d i aquestes no apareixen, o si hi són, però estan encobertes per la intensitat de la banda de 512 nm.

El cromòfor més probable que constitueixi els complexos $Co(MPDMA)_3$ i $Co(MPDMAH)_3(ClO_4)_3$ és (CoS_6) amb un entorn octaèdric, puix que tots els enllaços metall-lligand tenen lloc mitjançant els àtoms de sofre.

Com pot veure en la taula(8-3), conjuntament amb la banda que hem assignat a transferència per canvi de valència s'observen absorpcions a 24100, 30800 i 36400 cm^{-1} . Brubaker i Douglas (secció 7.2.2) troben que en un cromòfor (CoS_6) amb distorsió trigonal, s'han d'esperar les transicions: 18100, 20500 i 24000(es). Comparant aquests valors amb els obtinguts en el nostre complex, es pot veure que és possible que la banda de 24000 cm^{-1} correspongui a la transició γ_2 (secció 7.2.2) característica dels complexos de $Co(III)$ octaèdrics. Les altres transicions corresponen probablement a transferències de càrrega.



8.4 PROPIETATS FÍSÍQUES DELS COMPLEXOS $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ I



Els complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ s'obtenen en forma de precipitats molt voluminosos de color vermell intens quan estan humits. A l'assecar-se van perdent volum, i quan estan del tot secs, normalment presenten la forma de plaques, amb una intensíssima lluentor metàl·lica de color verd.

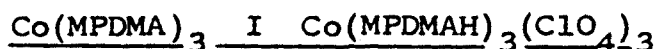
Aquesta descripció és literalment idèntica a la que fan Mc Cormick i Gorin (42), en els complexos CoL_3 (L=hexantiol).

Tots aquests complexos presenten difracció; observats en plaques molt fines, són vermells degut al fet que observem la llum refractada a través del complex. Observant-los en plaques d'un gruix prou gran que les faci opaques, esdevenen de color verd intens, ja que la llum que observem és reflectida per la superfície del complex.

Aquesta lluentor metàl·lica és característica dels complexos de valència mixta; això fa pensar que tots els complexos amb estequiometries $\text{Co}(\text{SR})_3$ puguin tenir una petita proporció d'àtoms de $\text{Co}(\text{II})$ (secció 8.3) (28).

L'examen del precipitat sota el microscopi de llum polaritzada utilitzant plaques prou primes d'aquest producte, ens mostra una estructura microcristalina, no havent-se pogut aïllar cristalls de volum macroscòpic.

8.5 PROPOSTES ESTRUCTURALS PELS COMPLEXOS



L'estudi dels espectres IR dels complexos Co(MPDMA)_3 i $\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ ens permet de determinar que, en aquests complexos, el lligand coordina només mitjançant l'àtom de sofre, car en el primer, l'àtom de nitrogen té un parell electrònic no compartit, el qual, en el segon està enllaçat a un àtom d'hidrogen (secció 8.2).

Els espectres electrònics dels complexos Co(MPDMA)_3 i $\text{Co(MPDMAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ són idèntics, suggerint per tant, que aquests dos compostos tenen el mateix entorn al voltant dels àtoms metàl·lics. A més a més, la gran semblança entre els espectres electrònics d'aquests dos complexos i els dels complexos d'estequiometria Co(SR)_3 sintetitzats amb tiols alifàtics, fa pensar que tots ells tinguin una estructura molt semblant.

Dissortadament, no s'ha determinat l'estructura cristal·lina de cap dels complexos del tipus Co(SR)_3 (SR=tiol alifàtic) mitjançant difracció de raigs X.

Les propietats físiques d'aquest complex, conjuntament amb l'estudi dels espectres electrònics (secció 8.3), estan d'acord amb la presència de petites quantitats de Co(II) no detectables per anàlisi elemental. Podem considerar que és molt possible que aquests compostos siguin complexos de valència mixta (28).

La banda intensíssima que s'observa en l'espectre electrònic a 512 nm, s'ha assignat a una transferència per canvi de valència. Perquè aquesta transició sigui possible, els àtoms de cobalt han d'estar relativament pròxims i per tant hem de suposar una naturalesa polimèrica en aquests complexos.

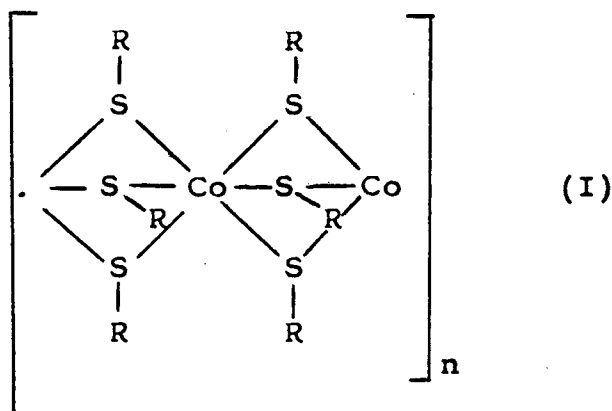
Aquesta hipòtesi està d'acord amb la baixa solubilitat d'aquests complexos. Precisament aquesta solubilitat fa que les mesures crioscòpiques no siguin útils per a determinar el pes molecular d'aquests complexos. McCormick i Gorin (42) mitjançant mesures de difusió i viscositat, intentaren determinar el pes molecular del complex Co(SR)_3 (R=hexà),

però els resultats obtinguts només els permeten d'afirmar que aquest ha d'ésser molt elevat. Aquests mateixos autors proposen dues estructures pels complexos $\text{Co}(\text{SR})_3$.

La primera està formada per una cadena d'àtoms de cobalt octaèdrics, units mitjançant tres àtoms de sofre pontals, tal com es pot veure a la figura(8-1).

Amb d'altres paraules, l'estructura consta d'octaedres (CoS_6) que comparteixen una cara.

Figura (8-1)



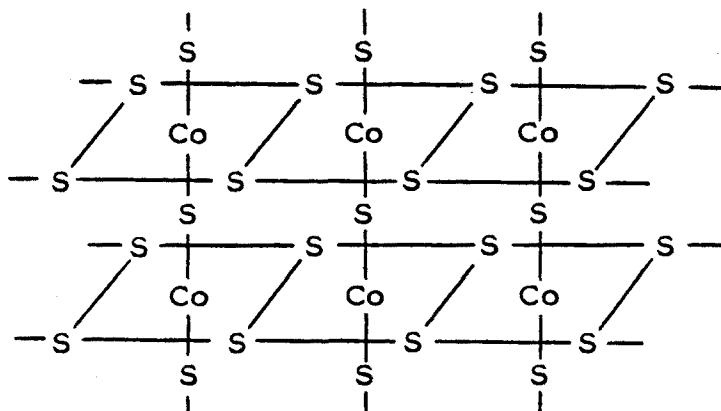
La segona estructura està formada per cadenes d'octaedres (CoS_6) que comparteixen una aresta (figura 8.2), unint-se les diferents cadenes mitjançant els àtoms de sofre que queden en els vèrtexs. El resultat final és una estructura laminar en forma de capes.

Degut al fet que els complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ tenen propietats molt semblants a les trobades per McCormick i Gorin en els complexos $\text{Co}(\text{SR})_3$, la hipòtesi de l'existència d'aquestes dues estructures pot fer-se extensiva als nostres complexos.

No obstant, creiem que s'ha de tenir en compte una tercera possibilitat. Aquests compostos presenten solubilitats baixes, però és possible obtenir solucions diluïdes, els espectres electrònics de les quals, són gairebé idèntics als obtinguts en fase sòlida.

Les estructures polimèriques I i II implicarien que aquests compostos fossin insolubles, podent-se explicar

Figura (8-2)



la petita solubilitat com un trencament del polímer en unitats més petites per acció del solvent.

Si bé això és possible, s'ha de tenir en compte que així com en els complexos amb tiols l'enllaç Ni-S (secció 4) es trenca bastant fàcilment per l'acció del solvent, aquest és el motiu pel qual les solucions aquoses de complexos de níquel amb tiols descomposen ràpidament. Les solucions dels complexos de Co(III) són extremadament estables, fins i tot en presència d'àcids forts i oxidants.

Aquest comportament pot ser aparentment contradictori amb un procés de solubilització dels complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ per trencament de l'estructura polimèrica.

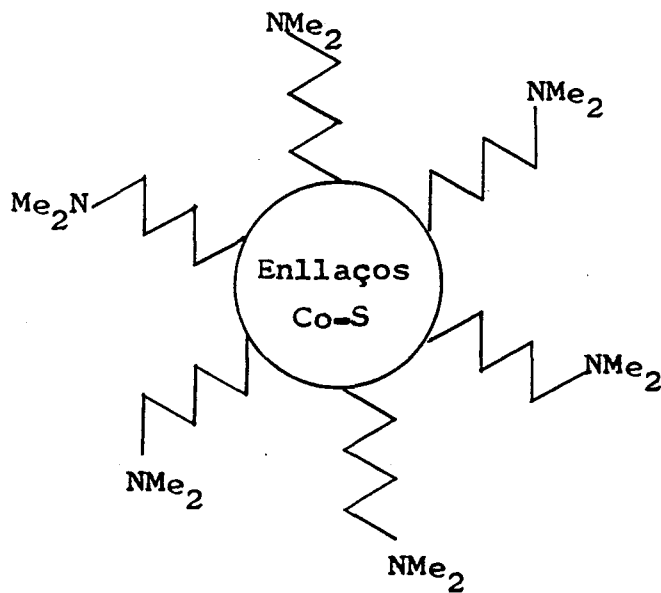
Un altre aspecte important és el fet que no s'observin canvis importants entre els espectres en fase sòlida i en dissolució, car si fossin espècies diferents, hauria d'haver hi variacions en els espectres electrònics.

Aquests resultats fan que pugui pensar-se en l'existència en aquests complexos d'una estructura polimèrica, possiblement amb un pes molecular elevat, però amb un grau de polimerització finit.

Es difícil especular, amb els coneixements al nostre abast, sobre com hauria d'ésser aquesta estructura, però no per això

s'ha de bandejar aquesta possibilitat. Podem esquematitzar aquesta estructura com un conjunt d'àtoms de cobalt units mitjançant àtoms de sofre pontals entre dos o tres àtoms de metall, però formant unitats discretes (figura 8-3). Cal recordar que una estructura d'aquest tipus s'ha trobat en els complexos de níquel amb el lligand MPDMA.

Figura (8-3)



9.1 SINTESE I ANALISI

Fe(MPA)₂Cl. - Es dissolen 0,519 g de MPA (5,7 mmols) en la mínima quantitat possible de metanol desairejat. Aquesta solució, a la temperatura de 0°C, s'afegeix a una solució de 0,86 g de (Fe(C₅H₅N)₄)Cl₂ (1,9 mmols) (Sintetitzat segons (181)) dissolts en la mínima quantitat de metanol desairejat amb nitrogen.

La mescla d'aquestes dues solucions es fa dins d'un bany d'aigua i gel i en atmòsfera de nitrogen, però un cop acabada l'addició, es deixa remenant a l'aire durant uns 2-3 minuts i això és suficient perquè es formi el complex de Fe(III).

Seguidament, la solució resultant es deixa en una nevera a -10°C, i el producte cristal·litza.

Resultats de les anàlisis.-

	% Calculats suposant <u>Fe(MPA)₂Cl.H₂O</u>	% Trobats
Fe	19,30	18,95
S	22,12	21,48

9.2 ESPECTRE IR

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

4000-2000 cm⁻¹. - En aquest interval apareixen quatre absorcions a 3400, 3170, 3100 i 2920 cm⁻¹.

L'absorció a 3400 cm⁻¹ s'atribueix per la seva posició a les vibracions γ(O-H) de les molècules d'aigua de cristal·litza.

lització, resultat que està d'acord amb les anàlisis elementals.

Les dues vibracions intenses a 3170 i 3100 cm^{-1} , per la seva posició i intensitat s'assignen a les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$, probablement simètric i asimètrica d'un grup NH_2 coordinat a un àtom metàl·lic (Seccions 4.2.5, 2.2.1). Aquest resultat implica que en aquest complex el lligand MPA ha quelatat.

Comparant l'espectre del complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ amb el corresponent a $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, únic complex amb el lligand MPA en el qual el lligand no quelata (secció 7.3.1), i amb els complexos quelats obtinguts amb el lligand MPA (seccions 4.2.5, 4.3.1, 7.2.1) (Taula 9.1), s'observa perfectament que l'espectre del complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ s'ha de classificar dins d'aquest últim grup, car en l'espectre del complex $\text{Co}(\text{MPAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ apareix una sola banda molt ampla al voltant de 3000 cm^{-1} .

Comparant amb les posicions obtingudes per les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ en els altres complexos quelats amb el lligand MPA (Taula 9-1):

Taula (9-1)

$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$						
<u>$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2$</u>						
<u>Cl</u>	<u>Br</u>	<u>I</u>	<u>(ClO_4)</u>	<u>$\text{Ni}(\text{MPA})_2$</u>	<u>$\text{Co}_3(\text{MPA})_6^{3+}$</u>	<u>$\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$</u>
3170	3150	3200	3300	3190	3190	3170
3100	3090	3130	3260	3140	3110	3100
3030				3070		

S'observa una semblança molt gran quan a posició i nombre de bandes entre els compostos $\text{Co}_3(\text{MPA})_6\text{Cl}_3$ i $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$. Aquesta semblança s'aprecia molt millor si es comparen directament els dos espectres en aquesta zona, ja que gairebé són indistinguibles pel que fa referència a les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$.

El valor de Δ (secció 4.2.5) per aquest complex és de 228 cm^{-1} , que està dins del marge esperat per un grup NH_2 coordinat a un àtom metàl·lic.

Taula(9-2)

<u>Complex.</u>	<u>Δ (cm⁻¹)</u>
Ni(MPA) ₂	230
$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2 \times \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Br} \\ \text{I} \\ (\text{ClO}_4) \end{cases}$	263
	243
	203
	82,5
$(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$	213
Fe(MPA) ₂ Cl	228

A 2920 cm⁻¹ apareix l'absorció característica de les vibracions $\nu(\text{C-H})$ dels metilens.

2000-800 cm⁻¹. - L'espectre IR del complex Fe(MPA)₂Cl en aquest interval és exactament idèntic a l'obtingut amb el complex $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$ pel que fa referència a el nombre, posició e intensitat de les bandes com pot veures a la taula (9-3).

Taula (9-3)

<u>$(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$</u>	<u>$\overline{\nu}$ (cm⁻¹)</u>	<u>Fe(MPA)₂Cl</u>
1630(d)		1620(d)
1600(f)		1590(f)
		1500(d)
1450(m)		1450(m)
1430(m)		1420(m) (*)
1410(m)		
1350(m)		1340(m)
1300(m)		1300(d)
1260(f)		1260(m)
1220(f)		1220(m)
1200(m)		1190(d)
1180(m)		1180(d)
1120(d)		1120(d)
1070(f)		1070(f)

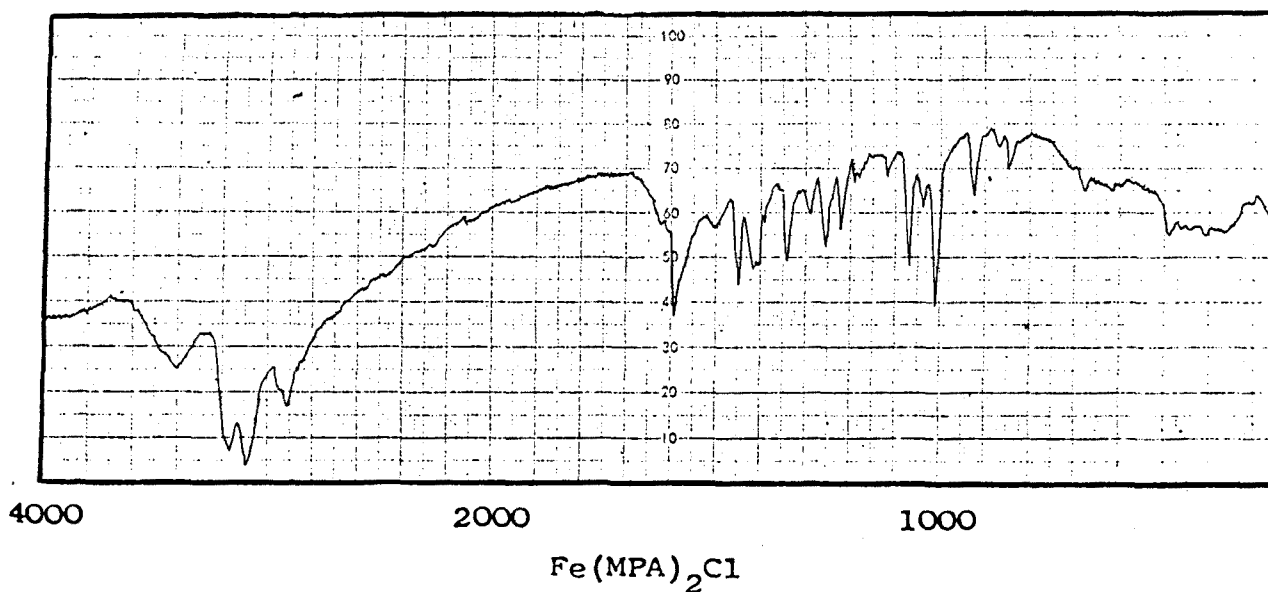
1020(d)	1020(d)
990(f)	990(f)
910(m)	920(m)
850(f)	870(d)
830(m)	850(d)

(*) s'aprecien dues bandes, però no es resolen

Observant els dos espectres és difícil poder distinguir cadascun d'ells a quin compost correspon, car les petites diferències que s'aprecien en la taula (9-3) poden atribuir-se fàcilment a les condicions d'enregistrament.

L'única diferència significativa consisteix en la banda d'intensitat feble que en el complex de ferro s'observa a 1510 cm^{-1} , la qual no s'aprecia en el complex de cobalt.

$800-250\text{ cm}^{-1}$. - A l'espectre del complex de ferro, a diferència del de cobalt, no es resol cap absorció en aquesta zona. S'aprecia una banda molt feble al voltant de 670 cm^{-1} ($\nu(\text{C-S})$) i una de molt ampla entre $500-350\text{ cm}^{-1}$, que és possible que sigui el resultat de la superposició de les bandes de 500 i 350 cm^{-1} que s'observen en el complex $\text{Co}_3(\text{MPA})_6\text{Cl}_3$ (secció 7.2.1).



9.3 ESPECTRE ELECTRONIC

L'espectre electrònic del complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ va ésser enregistat sobre una solució metànolica del complex amb un aparell Beckman Acta III.

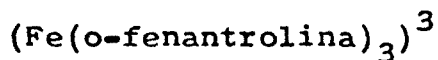
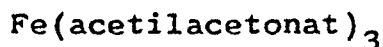
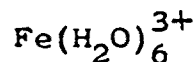
L'espectre obtingut pot veure's a la taula (9-4).

Taula (9-4)

λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})
740(es)	13500
505	19800
350(es)	28600
265(es)	37700
225	44400

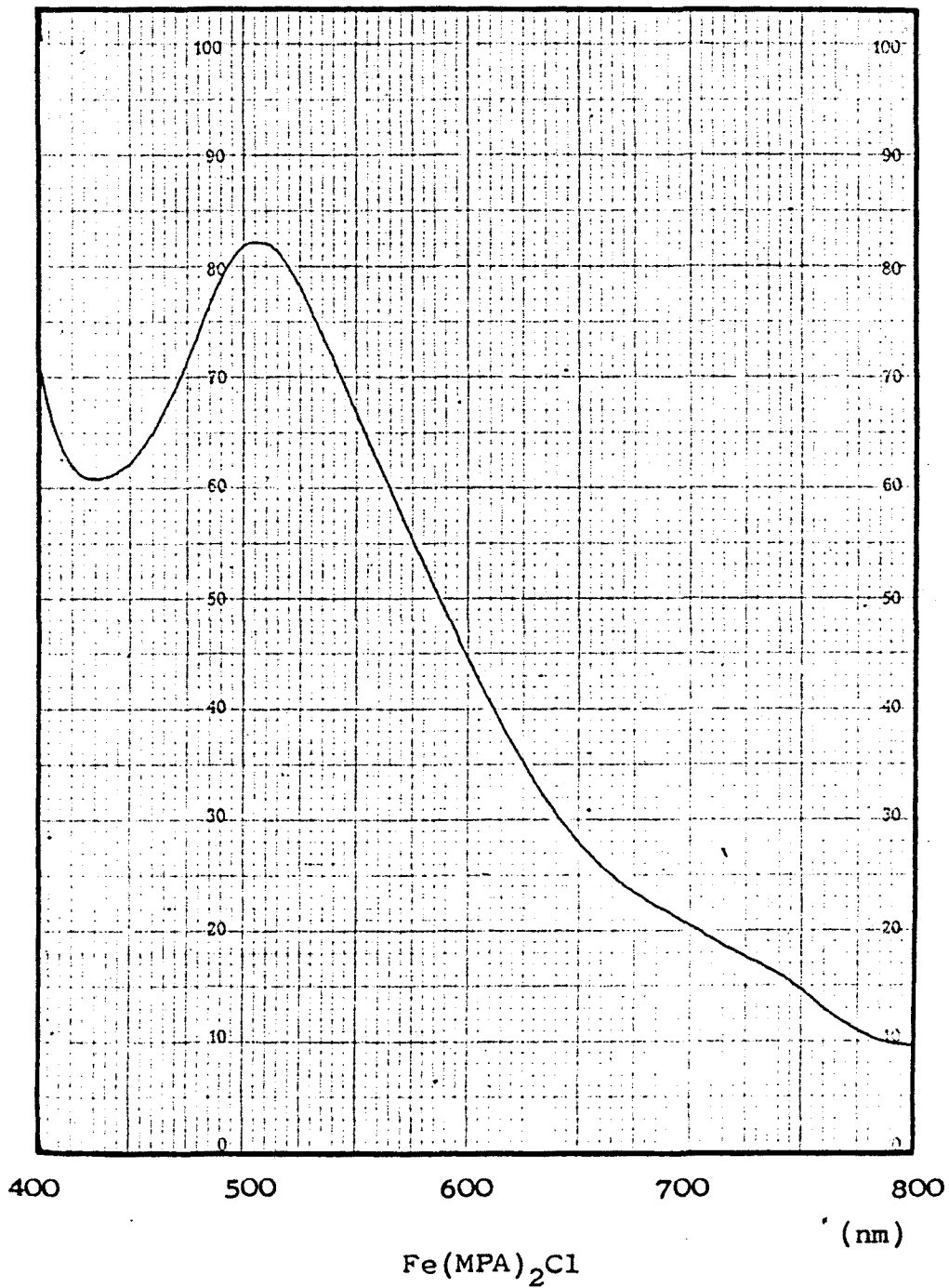
Si tenim en compte els resultats de la secció anterior, i l'estequiometria d'aquest complex, es veu que és molt possible que el complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ sigui un trimer $(\text{Fe}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$ d'estructura idèntica a la del complex de Co(III) octaèdric (secció 7) d'idèntica estequiometria.

Els complexos de Fe(III) octaèdrics poden ser de spin alt en complexos amb lligands de camp feble, en aquest cas la configuració és $t_{2g}^3 e_g^2$ (6A_1). Exemples de complexos d'spin alt són:



En els complexos amb el cromòfor $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$ s'han trobat situacions complexes. Així, per exemple, en els ditiocarbamats de ferro, s'ha comprovat que hi ha un equilibri tèrmic entre spin alt ($S=5/2$) i spin baix ($S=1/2$) (182).

Si bé les transicions $d \rightarrow d$ en aquests complexos s'han assignat a absorcions a $\lambda > 800 \text{ nm}$ (182) (Taula 9-5), s'ha comprovat que en la majoria de complexos amb el cromòfor



$\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$, en l'espectre electrònic apareixen bandes de transferència de càrrega al voltant de $17000\text{-}19000\text{ cm}^{-1}$ (145).

Taula (9-5)

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	
<u>$\text{Fe}(\text{S}_2\text{C-NR}_2)_3$ (182)</u>	<u>$\text{Fe}(\text{S}_2\text{CC}(\text{CN})_2)_3$ (183)</u>
6500 (d \rightarrow d)	
16700 (T.C.)	15600 (T.C.)
19400 (T.C.)	19000 (T.C.)
26000 (T.C.)	22500
29000 (T.C.)	26300(es)
	29400

En l'espectre del complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ apareix una banda intensa a 19800 cm^{-1} , i un altre de més feble a 13500 cm^{-1} , aquests resultats estan d'acord amb la presència d'un cromòfor $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$.

Per tant, l'espectre electrònic és compatible amb una estructura de trimer $(\text{Fe}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$ pel complex de ferro amb MPA.

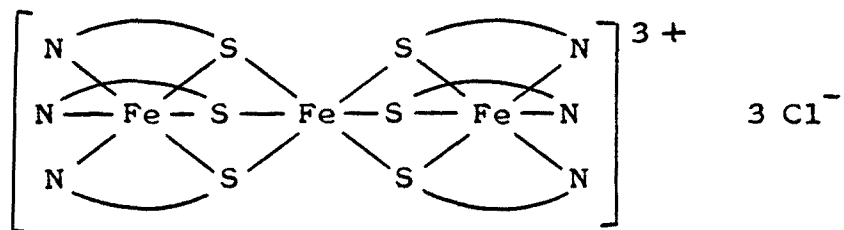
9.4 PROPOSTES ESTRUCTURALS

L'espectre IR del complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ ens indica que el lligand ha quelatat en aquest complex, a més a més, l'espectre és gairebé indistinguible del corresponent al complex $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$.

Aquest resultat, conjuntament amb el fet que ambdós complexos tinguin la mateixa estequiometria, ens fa pensar que és molt possible que ambdós complexos tinguin la mateixa estructura.

En l'espectre electrònic del complex $\text{Fe}(\text{MPA})_2\text{Cl}$ s'observa una banda a aproximadament 19000 cm^{-1} que és característica del cromòfor $\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_6$.

L'existència d'aquest cromòfor està d'acord amb una estructura de trimer per aquest complex que seria:



En aquest cas no podem comparar amb el comportament de les β -mercaptoamines, ja que no s'ha estudiat la capacitat complexant d'aquest lligand amb ferro.

M P D M A

=====

10.1 SÍNTESI I ANÀLISI

10.1.1 Fe(MPDMA)₂.- 1 g de $(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4)\text{Cl}_2$ (sintetitzat segons (181)) es dissol en 200 ml. de metanol desairejat amb nitrogen. Aquesta solució s'afegeix gota a gota amb agitació constant sobre una solució de 1,8 g de MPDMA (15 mmols) en 100 ml d'etanol absolut, refredada dins d'un bany d'aigua i gel.

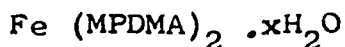
Un cop acabada l'addició, s'observa la formació d'un precipitat de color verd intens. Es deixa remenant durant uns 10 minuts, i tot seguit la suspensió resultant es porta a una nevera i es deixa fins a una temperatura de -10°C . Tot seguit, es centrifuga rentant dos cops amb etanol 99 % desairejat i refredat a -10°C .

El sòlid obtingut es dissol en una mescla cloroform-metanol (87:13) i es torna a centrifugar per separar qualsevol residu no dissolt. La solució obtinguda es concentra fins a sequedat, obtenint-se un sòlid extremadament higroscòpic i inestable que descomposa molt ràpidament.

Anàlisi.- Degut a l'extremada higroscopicitat del producte no ha estat possible dur a terme un anàlisi elemental complet del producte. Ara bé, sobre una mateixa mostra del complex s'ha pogut determinar la relació Fe/S.

$$\text{S/Fe} = 1,98$$

Proves qualitatives ens indiquen l'absència al complex de l'anió clorur, i l'espectre IR ens mostra que tampoc hi ha piridina (secció 10.2), per tant, la estequiometria més probable és:



10.1.2 $\text{Fe}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$. - Si s'afegeix una solució de MPDMA en metanol a una solució de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, s'obté un precipitat de color verd intens. L'espectre IR d'aquest producte ens mostra que el grup amina està protonat, si tenim en compte el comportament observat en el lligand MPDMA amb Fe, Co i Ni, deduem que és molt probable que aquest complex sigui $\text{Fe}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$.

L'estudi d'aquest compost va haver d'abandonar-se per l'elevada perillositat de la seva manipulació, ja que explota espontaniament.

10.2 ESPECTRE IR

L'espectre IR va ésser enregistrat en un aparell Beckman IR 20A mitjançant la tècnica de pastilla de KBr i en absència d'humitat, car el complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$ es extraordinàriament higroscòpic.

4000-2000 cm^{-1} . - Observem en aquesta zona una banda ampla centrada a aproximadament 3400 cm^{-1} , i un conjunt d'absorcions entre $2700-3000 \text{ cm}^{-1}$.

Si comparem amb els espectres del lligand MPDMA i dels complexos $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ i $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$, s'observa que el conjunt d'absorcions entre $3000-2700 \text{ cm}^{-1}$ és exactament el mateix en els quatre espectres, tan en nombre de bandes com en intensitat de les mateixes (seccions 2.1.1, 5.3.3, 8.2).

La presència d'aquest conjunt de bandes entre $3000-2700 \text{ cm}^{-1}$, i especialment les dues absorcions a 2810 cm^{-1} i 2760 cm^{-1} , impliquen que l'àtom de nitrogen disposa d'un parell electrònic no compartit (secció 2.2.1).

Per tant, en aquest complex, al igual que en $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ i $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$, l'àtom de nitrogen no coordina al metall i el lligand no ha quelatat. Pot comparar-se l'espectre del complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$ amb el corresponent a $(\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2)$ i s'observa una gran diferència, ja que en aquest últim, el lligand ha quelatat.

La banda ampla centrada a 3400 cm^{-1} aproximadament, s'assigna

na a les vibracions $\gamma(\text{O-H})$ de les molècules d'aigua. Com ja s'ha indicat anteriorment, aquest producte és extraordinariament higroscòpic.

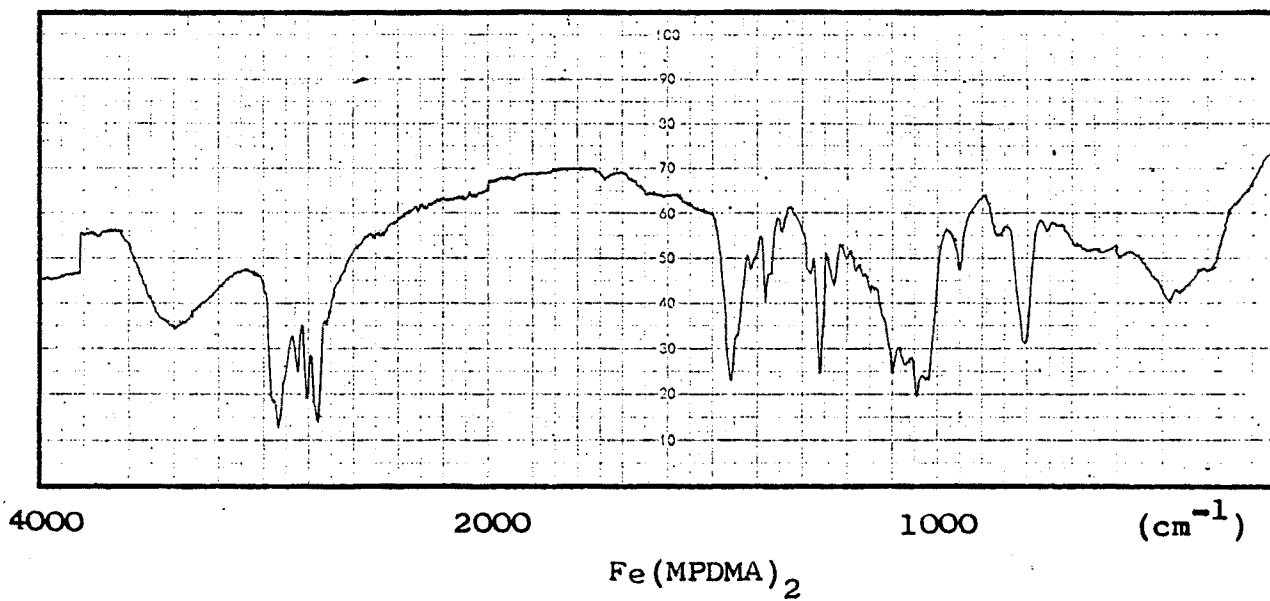
2000-800 cm^{-1} . - En les seccions 5.3.3 i 7.2.1 s'ha vist que existeix una correlació gairebé total entre els espectres dels complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$, $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ i el lligand MPDMA.

El complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$ pot afegir-se a aquests tres compostos, ja que com pot veure's en la taula (10-1) existeix una bona correlació entre els espectres dels complexos $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ i $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$.

Taula (10-1)
 $\bar{\nu}$ (cm^{-1})

<u>$\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$</u> -	<u>$\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$</u> -
1470(f)	1460(f)
1380(m)	1380(m)
1345(d)	1350(d)
1290(es)	1290(m)
1260(f)	1265(f)
1230(m)	1235(m)
1210(d)	1210(m)
1170(d)	1180(d)
1150(d)	1150(d)
1120(d)	1120(es)
1050(f)	1050(f)
950(m)	950(f)
850(m)	860(f)
800(f)	810(m)

800-250 cm^{-1} . - En aquest complex les vibracions metall-lligand, resten amagades per una banda molt ampla que apareix entre 600-300 cm^{-1} , deguda a les oscil·lacions rotacionals de les molècules d'aigua.



10.3 PROPIETATS FISIQUES DELS COMPLEXOS DE FERRO AMB MPDMA

L'aspecte del complexos $\text{Fe}(\text{MPDMA})_3$, i del que probablement sigui $\text{Fe}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$ (secció 10.1), quan estan humits recorda al dels complexos $\text{Co}(\text{MPDMA})_3$ i $\text{Co}(\text{MPDMAH})_3(\text{ClO}_4)_3$, car tots ells donen lloc a precipitats molt voluminosos de colors intensíssims (vermell els de cobalt, verd els de ferro). Quan s'assequen disminueixen extraordinàriament de volum, i quan estan secs del tot, tenen forma de plaques amb una intensíssima lluentor metàl·lica.

Els complexos de ferro amb MPDMA, presenten també difracció; si se'ls observa en plaques molt fines són de color verd, ja que veiem la llum refractada a través del complex. Ara bé, si observem plaques d'un gruix prou gran que les faci opaques, llavors esdevenen d'un color blau violeta fosc, ja que veiem la llum refractada per la superfície del complex.

En els complexos de $\text{Co}(\text{III})$ amb el lligand MPDMA s'ha fet l'hipòtesi que són complexos de valència mixta (secció 8.5) ja que això està d'acord amb la lluentor metàl·lica i les absorcions intenses al visible.

Sembla doncs plausible, davant de les propietats dels complexos de ferro amb MPDMA, que aques compostos puguin ésser també complexos de valència mixta. Segons això, aquest complex seria de $\text{Fe}(\text{II})$ amb petites quantitats de $\text{Fe}(\text{III})$, probablement no detectables en les anàlisis.

10.4 ESPECTRE ELECTRONIC

L'espectre electrònic va ésser enregistrat en un espectrofotòmetre Beckman Acta III sobre una solució clorofòrmica del complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$.

L'espectre electrònic d'aquest complex (taula 10-2) és molt diferent de la majoria d'espectres trobats amb els lligands MPA i MPDMA, ja que s'observa una banda molt intensa, la més intensa de totes, a les zones de més baixa energia.

Taula (10-2)

Espectre electrònic Fe(MPDMA)₂

λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
675	14800
400	25000
325	30800

Aquesta absorció molt ampla i intensa, ens amaga qualsevol absorció entre 800-500 nm, zona en la qual solen apareixer les transicions $d \rightarrow d$, i la seva intensitat ens fa descartar la possibilitat de que es tracti d'una transició $d \rightarrow d$.

Al llarg d'aquest treball s'ha trobat tan sols una situació molt semblant en els complexos de cobalt amb MPDMA (secció 8.3). En aquests complexos s'ha fet l'hipòtesi que són complexos de valència mixta; les propietats físiques del complex Fe(MPDMA)₂ (secció anterior), conjuntament amb aquest resultat fan que sigui plausible pensar en l'existència al complex Fe(MPDMA)₂ de petites quantitats de Fe(III). Aquesta hipòtesi està d'acord amb les propietats físiques del complex, i pot associar-se la banda a 675 nm amb una transició de transferència per canvi de valència (TV). A la secció (8.3) s'han comentat les principals característiques d'aquestes transicions.

En el complex Fe(MPDMA)₂ una TV seria probablement del tipus:



Per tant:

- a) $\Delta z=1$
- b) la transició seria homonuclear
- c) l'àtom de sofre és molt possible que fos pontal,

ja que aquest és el seu comportament més freqüent en els tio-lats.

Les TV s'han estudiat en alguns complexos de ferro, principalment els cianurs (178)(180). Així Robin assigna les ban-

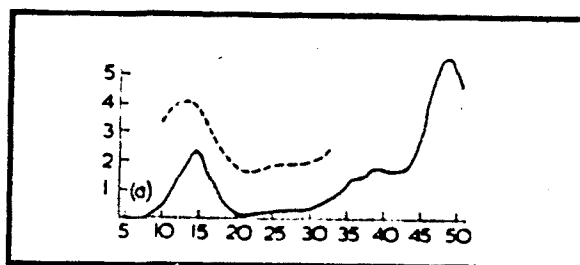
des de 14200 i 25000 cm^{-1} en el blau de prusia a una TV (taula 10-3).

Taula (10-3)

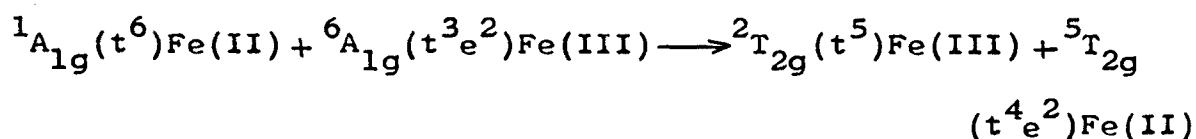
Espectre electrònic $\text{K}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_L$

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	λ (nm)
14200	704
25000	400
35400	282
38500	259

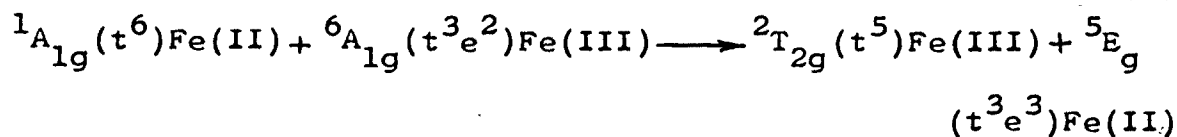
Figura (10-1)



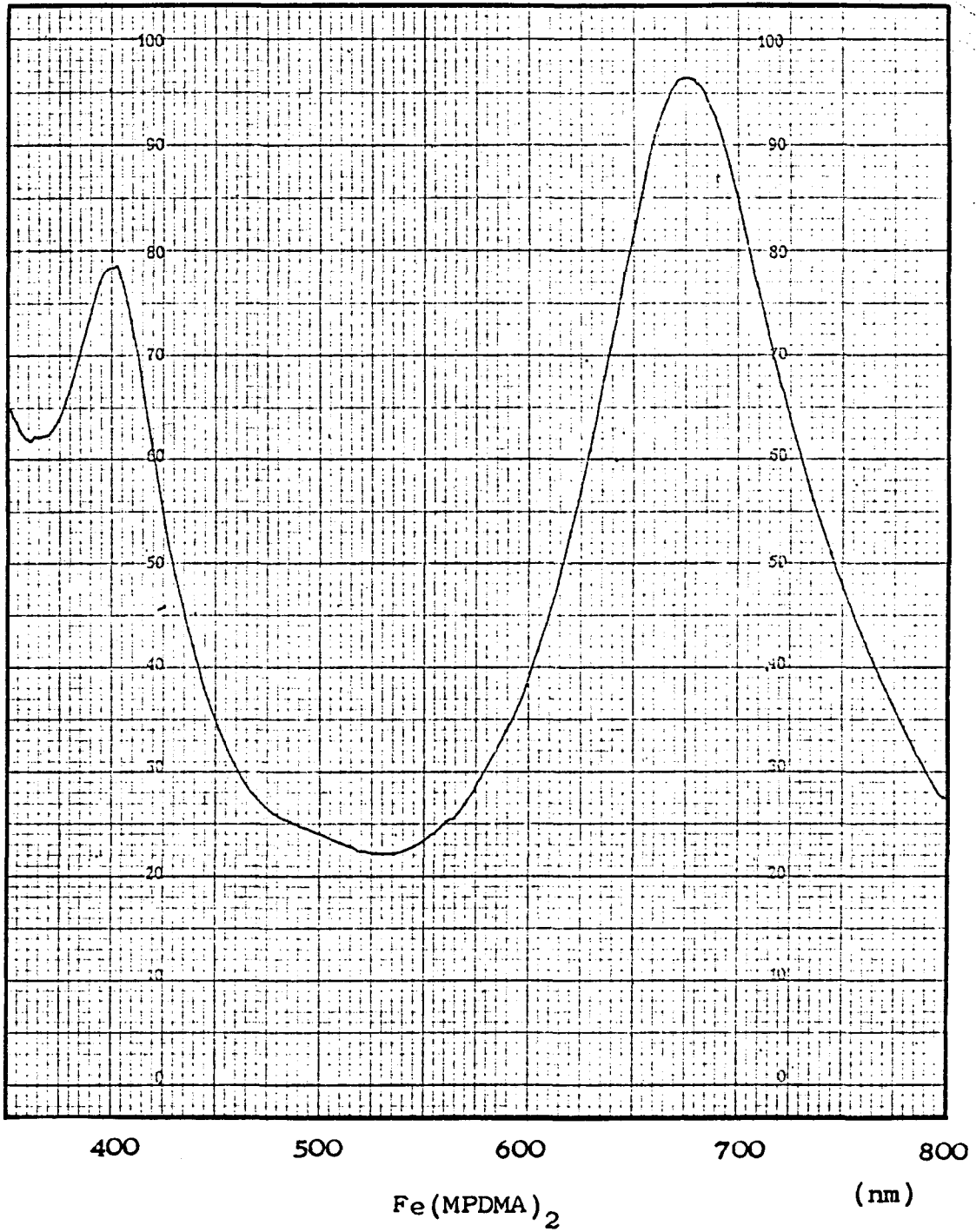
La banda intensa a 14200 cm^{-1} (figura 10-1) s'assigna a una transició t-t del tipus:



i la de 25000 cm^{-1} , molt més feble a una transició t-e segons:



Comparant les taules (10-2) i (10-3) es veu la gran proximitat entre l'absorció que Robin assigna a la transició t-t en el blau de Prusia, i l'absorció a 675 nm que apareix en el complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$. Això està d'acord amb l'assignació d'aquesta banda a una TV. La gran semblança en la posició d'aquestes dues bandes, fa pensar que pugui tractar-se d'una transició t-t del mateix tipus que la descrita per Robin, ara bé, en el blau de Prusia es coneix que la geometria dels àtoms de ferro és octaèdrica, mentre que en el complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$ si bé pot ésser octaèdrica, també és molt possible que sigui tetraèdrica, per tant és difícil especular en aquest sentit.



10.5 ESTRUCTURES POSSIBLES

L'espectre IR indica molt clarament, que en el complex $\text{Fe}(\text{MPDMA})_2$, el lligand està enllaçat a l'àtom de ferro única_{ment} mitjançant els àtoms de sofre, mentre que el grup amina resta lliure.

Si el lligand ha coordinat en forma de tiolat i el grup amina està en forma bàsica, la càrrega d'aquest serà -1 . S'ha comprovat que en el complex no hi han clorurs, i el complex ha d'ésser neutre (això està d'acord amb la solubilitat en cloroform) per tant, el ferro és $\text{Fe}(\text{II})$. Això concorda amb els fets experimentals que demostren que aquest complex s'oxida fàcilment en presència d'aire o d'oxidants (I_2), per donar lloc a un altre compost, que desgraciadament no s'ha pogut aïllar prou pur.

Ara bé, l'espectre electrònic (secció 10.4), conjuntament amb les propietats físiques especials en aquest compost (secció 10.3) estan d'acord amb la presència de petites quantitats de $\text{Fe}(\text{III})$ que no serien detectables pels mètodes d'anàlisi. Es probable doncs, que aquest complex sigui de valència mixta.

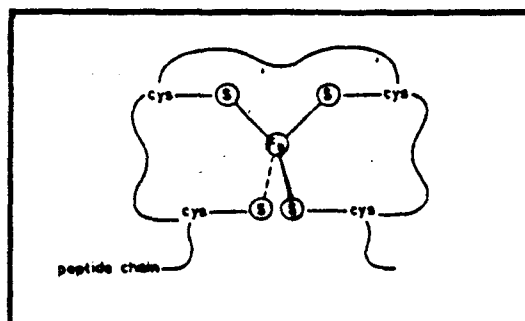
La banda intensa que apareix en el visible s'assigna, segons aquesta hipòtesi a una transferència per canvi de valència (TV). Per que aquesta transició sigui possible és necessari que els àtoms de ferro estiguin pròxims, tot i que les distàncies M-M poden ésser molt superiors a la de l'enllaç metall-metall. Això implica necessàriament una naturalesa polimèrica en aquest complex.

Es difícil determinar quina és la geometria al voltant de l'àtom metàl·lic en aquest complex, car la presència de la banda de TV impideix veure qualsevol altra absorció en el visible.

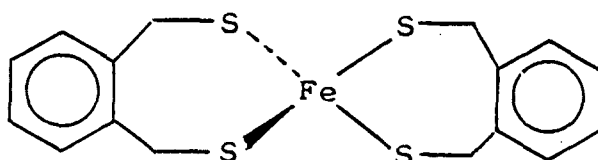
Els complexos de ferro han estat poc estudiats amb mercaptoamines i tiols, no obstant, es coneixen complexos de $\text{Fe}(\text{II})$ octaèdrics, com és $\text{Fe}(\text{cys})_3$, i també de tetraèdrics, car el grup (FeS_4) tetraèdric s'ha identificat en gran nombre de

proteïnes (figura 10-2)(184);

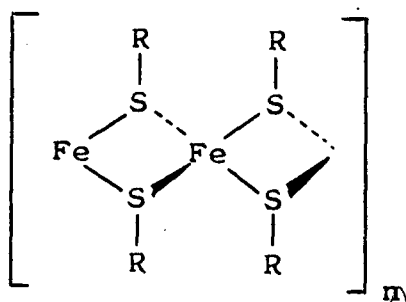
Figura (10-2)



i també en complexos, per exemple(185):



En principi ambdues geometries s'han de considerar possibles, no obstant l'estructura polimèrica més senzilla compatible amb l'estequiometria és:



Ara bé, com ja s'ha discutit en els complexos de cobalt amb MPDMA el fet que aquests complexos siguin parcialment solubles, sembla contradictori amb una existència polimèrica infinita. Cal doncs, considerar la possibilitat d'estructures del tipus de l'indicada en la figura (8-3), a on els àtoms de ferro podrien ésser octaèdrics.

Concluint, el comportament de la MPDMA amb ferro està d'acord amb els resultats obtinguts amb Ni i Co, ja que amb els tres metalls obtenim compostos polinuclears en els que tan sols coordina l'àtom de sofre. L'estructura del compost de níquel s'ha pogut determinar per difracció de raigs X, mentre que pels complexos de ferro i cobalts són possibles estructures polimèriques infinites o finites. Per discernir entre aquestes dues opcions, seria necessària la resolució de l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X.

11 COMPLEXOS DE MPA AMB METALLS

=====

DEL GRUP IIB

=====

11.1 SINTESE I ANALISI

11.1.1 $(Zn_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$.- Els solvents s'han de desairejar prèviament fent-hi passar un corrent de nitrogen durant uns 30 minuts.

A una solució de 0,89 g de clorhidrat de MPA (7 mmols) en 15 ml d'etanol absolut, s'afegeixen 0,52 g de NaOH (13 mmols) dissolts en 20 ml d'etanol absolut. Es refreda la solució obtinguda en un bany de gel fent-hi passar un corrent de nitrogen. Tot seguit es filtra ràpidament el NaCl que ha precipitat, i a aquesta solució de tiolat sòdic se li afegeix lentament una solució de 1,86 g de $Zn(ClO_4) \cdot 6H_2O$ (5 mmols) en 15 ml d'aigua. Aquesta addició ha de fer-se en atmosfera de nitrogen i dins d'un bany de gel.

El precipitat de color blanc, es filtra i es renta amb la mínima quantitat possible d'etanol fred. El producte obtingut no és pur, sinó que sol estar impurificat possiblement per $Zn(OH)_2$, fet que s'aprecia perfectament a l'espectre IR.

A fi d'obtenir un producte més pur cal efectuar un recristal·lització; el solvent més adequat és l'etanol, car en aquest solvent, el complex és molt més soluble en calent que en fred.

Es prepara una suspensió del producte en la mínima quantitat possible d'etanol bullint, i s'hi va afegint etanol calent fins que ja no es dissolgui més sòlid. Es filtra en calent i es concentra el filtrat en un rotavapor fins que s'observi la formació d'un precipitat.

El sòlid obtingut és difícil d'aïllar per filtració i és preferible la centrifugació. El producte final sembla microcristal·lí a l'observar-lo sota llum polaritzada.

Resultats de les anàlisis.-

	% Calculats suposant <u>$(Zn_3(MPA)_4)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$</u>	<u>% Trobats</u>
Zn	25,37	25,42
C	18,63	18,01
H	4,40	4,28
N	7,24	6,93
S	16,55	16,87

11.1.2 $(Cd_3(MPA)_4)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$.- Els solvents s'ha de desairejar fent-hi passar prèviament un corrent de nitrogen.

Es prepara una solució de tiolat sòdic seguint un procediment idèntic a l'anterior, però mesclant una solució de 1 g de clorhidrat de MPA (7,8 mmols) en 25 ml. d'etanol, amb 0,55 g de NaOH (13,7 mmols) dissolts en 35 ml d'etanol.

A aquesta solució s'afegeix, amb les mateixes precaucions que en la síntesi anterior, una solució de 3,27 g de $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (7,8 mmols) en 25 ml d'etanol absolut.

Es filtra el precipitat blanc i es renta amb petites porcions d'etanol fred. S'asseca el producte sota el buit d'una bomba (1mmHg) i en presència de sílica-gel.

Resultats de les anàlisis.-

	% Calculats suposant <u>$(Cd_3(MPA)_4)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$</u>	<u>% Trobats</u>
Cd	36,88	37,22
C	15,75	15,28
H	3,28	3,03
N	6,12	5,93
S	14,00	13,98

Aquest complex és lleugerament soluble en metanol i bastant soluble en acetona calenta. No obstant, si es recristal·litza el producte en aquest solvent, addiciona acetona tal com es pot veure tant per les anàlisis del producte recristal·litzat en aquest medi com per l'espectre IR (secció 11.2)

Resultat de les anàlisis del producte recristal·litzat en acetona.-

	% Calculats suposant $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	<u>% trobats</u>
Cd	34,68	34,33
C	18,51	18,57
H	4,22	4,03
N	5,76	5,72
S	13,16	13,10

11.1.3 $(\text{Hg}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$.- El solvent utilitzat va ser metanol prèviament desairejat amb nitrogen, car l'etanol origina la formació de HgO.

Es prepara una solució de tiolat sòdic tal com s'ha fet en la síntesi de $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ i una solució de 3 g de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,9 mmols) en 25 ml de metanol molt pur per a evitar la formació de HgO. Si s'observés l'aparició d'algun sòlid en suspensió, cal filtrar-lo i obtenir una solució lim-pida.

A aquesta solució, refredada en un bany de gel i fent-hi passar un corrent de nitrogen, s'afegeix gota a gota, però de manera ràpida i remenant vigorosament, la solució de tiolat sòdic. Es filtra el producte precipitat, es renta amb metanol fred i s'asseca sota el buit d'una bomba, en presència de sílica-gel.

Aquest producte és molt més inestable que els anteriors, ja que descompon a la temperatura de 95°C.

S'ha de destacar que aquest compost pot descompondre's de manera espontania i fulminant, fins i tot a temperatura ambient i en un dessecador, transformant-se en un residu d'aspecte metàl·lic. No s'han pogut determinar els factors relacionats aquesta descomposició. Tampoc s'ha aconseguit trobar cap dissolvent d'aquest complex. Es dissol en aigua calenta, però al cap d'uns moments, apareix un precipitat gris indicant que hi ha hagut descomposició.

Resultats de les analisis.-

	% Calculats suposant <u>(Hg₃(MPA)₄)(ClO₄)₂</u>	<u>% Trobats</u>
Hg	51,84	51,71
C	12,42	13,03
H	2,76	2,84
N	4,82	4,85
S	11,05	11,15

11.2 ESPECTRES IR

Tots els espectres han esta enregistrats en un espectrofo-
tòmetre Beckman IR 20A entre 4000-250 cm^{-1} mitjançant la tèc-
nica de pastilla de KBr.

11.2.1 $(\text{Zn}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.-

4000-2000 cm^{-1} .- A freqüències altes s'observa una banda am-
pla, centrada a 3500 cm^{-1} , la qual per la seva posició, s'as-
signa a les vibracions $\nu(\text{O-H})$ de l'aigua. Això està d'acord
amb els resultats de les anàlisis, que indiquen la presència
d'una molècula d'aigua.

A 3300 i 3260 cm^{-1} apareix una absorció resolta molt
lleugerament en aquests dos pics, que s'assigna a les vibra-
cions ν_s i $\nu_{as}(\text{NH}_2)$. Això implica un desplaçament
d'aquesta absorció cap a freqüències més baixes de $\Delta = 83 \text{ cm}^{-1}$
(secció 4.2.6.1) cosa que és característica d'un grup amina
amb el nitrogen coordinat a l'àtom metàl·lic.

(taula 11.1) Vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ (cm^{-1})

MPA	$(\text{Zn}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$
3400	3300	3300
3325	3260	3260

La posició de les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ en les amines coor-
cinades, depèn també de l'anió present (secció 4.2.6.1), de-
gut a la formació d'enllaços d'hidrogen $\text{N-H} \cdots \text{X}^-$. Tal com es
pot veure a la taula (11.1), la posició de les vibracions

$\nu(\text{NH}_2)$ en el complex de zinc està perfectament d'acord
amb les trobades en el complex de níquel, on el lligand tam-
bé coordina via l'àtom de nitrogen i l'anió també és perclo-
rat.

A 2940 cm^{-1} apareix l'absorció característica de les vibra-
cions $\nu(\text{C-H})$ dels grups metilens (seccions 4.2.6, 2.2.1).

2000-250 cm⁻¹. - A 1730 cm⁻¹ apareix un senyal que no s'ha pogut assignar amb les dades al nostra abst. Aquesta posició és típica de l'enllaç γ (C-O), possiblement deguda a petites quantitats d'acetona provinent del rentat del producte, que s'ha addicionat, car sembla difícil que s'hagi pogut generar per un altre camí.

Les altres possibilitats, poc acceptables, serien que es tractés d'una banda de combinació, o potser d'una vibració δ (HOH) anormalment alta.

A 1600 cm⁻¹ s'observa una banda intensa que s'assigna a les vibracions δ (NH₂) (secció 4.2.6). Les absorcions de 1440 i 1470 cm⁻¹ són degudes a les vibracions δ (CH₂) (seccions 2.2.1, 4.2.6).

Les vibracions entre 1400-1200 cm⁻¹ són difícil d'assignar (secció 2.2.1), però comparant aquest espectre amb el de (Ni₃(MPA)₄)(ClO₄)₂, les absorcions de 1230 i 1260 cm⁻¹ podrien ser degudes a les vibracions ρ (NH₂) i ρ (CH₂-S).

A 1090 i 615 cm⁻¹ s'observen dues absorcions intenses que són característiques de les vibracions γ_3 i γ_4 de l'anió perclorat (140). La vibració γ_1 que no hauria d'ésser activa a IR, sol aparèixer per efectes de distorsió i podria associar-se a l'absorció de 920 cm⁻¹.

La banda de 990 cm⁻¹ es pot associar possiblement a l'absorció que apareix a la mateixa posició en el (Ni₃(MPA)₄)(ClO₄)₂ (secció 4.2.6).

A 615 cm⁻¹, conjuntament amb la banda estreta γ_4 de l'anió perclorat, s'observa una altra absorció més ampla que possiblement sigui deguda a modes vibracionals de l'aigua (140).

Entre 600 i 250 cm⁻¹, apareix una absorció ampla en la qual no es distingeix cap pic, no permetent per tant d'assignar les vibracions γ (M-N) i γ (M-S).

11.2.2 (Cd₃(MPA)₄(ClO₄)₂·H₂O) -

4000-2000 cm⁻¹. - Centrada a 3520 cm⁻¹, s'observa una banda ample que s'assigna a la vibració γ (O-H), i que ens confirma la presència de molècules d'aigua d'acord amb els resultats de les anàlisis.

Les bandes corresponents a les vibracions ν_s i $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ apareixen clarament resoltes a 3260 i 3330 cm^{-1} . Això implica un valor de $\Delta = 83 \text{ cm}^{-1}$ (secció 4.2.6.1) característic del grup amina coordinat a l'àtom metàl·lic mitjançant l'àtom de nitrogen.

Taula(11-2)

MPA	Vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ (cm^{-1})		
	$(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$		
	Zn	Cd	Ni
3400	3300	3300	3300
3325	3260	3260	3260

Tal com es pot veure a la taula (11.2), la posició de les vibracions $\nu(\text{NH}_2)$ coincideix perfectament amb els valors trobats en els altres complexos amb el mateix lligand on l'àtom de nitrogen també està coordinat i l'anió present és perclorat. El valor de Δ és petit, perquè els enllaços d'hidrogen $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$ són molt febles (secció 4.2.6.1).

A 2920 cm^{-1} s'observa la banda corresponent a les vibracions $\nu(\text{CH}_2)$ dels grups metilens (secció 2.2.1).

2000-500 cm^{-1} . - A 1590 cm^{-1} apareix una absorció intensa i estreta, associada a la vibració $\delta'(\text{NH}_2)$ (secció 4.2.6.1). Simultàniament s'observa una absorció més ampla el màxim de la qual queda encobert per l'absorció anterior, estant probablement relacionada amb les vibracions $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

Les bandes de 1460 i 1430 cm^{-1} es poden associar possiblement a les vibracions $\delta(\text{CH}_2)$ (secció 4.2.6.).

Tal com ja s'ha comentat anteriorment (seccions 2.2.1, 4.2.6), és difícil fer assignacions entre 1400-1200 cm^{-1} . Tentativament, podem assignar la banda de 1240 cm^{-1} a $\rho(\text{CH}_2\text{-S})$.

A 1080, 920 i 610 cm^{-1} , s'observen les absorcions característiques de l'anió perclorat (secció anterior).

De la mateixa manera que a l'espectre del complex de zinc s'observen unes absorcions degudes possiblement als rotacio-

nals de les molècules d'aigua.

500-250 cm⁻¹. - En aquesta zona haurien d'aparèixer les absorcions corresponents a les vibracions metall-lligand. A l'espectre s'observen dues absorcions, una d'intensitat més feble a 460 cm⁻¹, i una altra en la qual no podem distingir el màxim prou bé, però que per la seva forma podem suposar que se situa al voltant de 250 cm⁻¹. La primera absorció podria ser deguda a les vibracions γ (M-N), el valor de 460 cm⁻¹, està força d'acord amb els valors trobats en complexos de cadmi amb etilendiamines (478 cm⁻¹) ().

L'absorció final centrada a 250 cm⁻¹ pot assignar-se a les vibracions γ (Cd-S). Aquesta posició està d'acord amb els resultats trobats per Haberkon (), que estima un interval de 220-144 cm⁻¹ per les vibracions γ (Cd-S). Dins d'aquest interval es troben també les bandes γ (Cd-S) de l'etil i t-butilmercapturs de cadmi (). Aquestes assignacions estarien d'acord també amb el fet que la intensitat de les bandes γ (M-S) sol ser més gran que la de les bandes γ (M-N) (secció 4.3.1).

11.2.2.b (Cd₃(MPA)₄)(ClO₄)₂·2H₂O·3H₆O.-

L'espectre IR d'aquest complex és pràcticament idèntic a l'anterior, amb l'única diferència d'una banda addicional a 1720 cm⁻¹. Com que l'única diferència entre aquest complex i l'anterior és el fet de la seva recristal·lització en acetona, i les anàlisis elementals estan d'acord amb la presència d'una molècula d'aquest solvent, la posició de la banda característica de la qual se situa al voltant de 1700 cm⁻¹, sembla plausible assignar la banda addicional a la vibració γ (C=O) d'una tal molècula d'acetona.

11.2.3 (Hg₃(MPA)₄)(ClO₄)₂.-

4000-2000 cm⁻¹. - L'espectre IR d'aquest complex té, en general, molta menys resolució que els anteriors. Així, a 3230 cm⁻¹, s'observa una absorció, la qual per la seva posició,

assignem a les vibracions $\gamma(\text{NH}_2)$, essent aquest l'únic dels tres complexos $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) en el qual no s'observa el desdoblament de les vibracions $\gamma(\text{N-H})$ en simètrica i asimètrica.

A 2920 cm^{-1} apareix la banda característica de les vibracions $\gamma(\text{C-H})$ dels grups metilens (secció 4.2.6).

A 3500 cm^{-1} s'observa una petita esquena deguda possiblement a la presència de petites quantitats d'aigua. En aquest complex les anàlisis no indiquen aigua d'hidratació, però és possible que es tracti de quantitats petites que no puguin ésser determinades per anàlisi.

$2000-600 \text{ cm}^{-1}$. - A 1580 cm^{-1} s'observa una banda molt intensa que s'assigna a les vibracions $\delta(\text{NH}_2)$.

Entre 1490 i 1400 cm^{-1} trobem una banda intensa amb un màxim a 1420 cm^{-1} , que s'assigna a vibracions $\delta(\text{CH}_2)$.

Tal com ja s'ha indicat a les seccions anteriors, entre $1400-1200 \text{ cm}^{-1}$, només es pot assignar temptativament la banda de 1240 cm^{-1} ($\rho(\text{CH}_2\text{-S})$).

A 1080 i 620 cm^{-1} s'observen les vibracions γ_3 i γ_4 corresponents respectivament a l'anió perclorat.

Entre 750 i 700 cm^{-1} apareix un conjunt de tres bandes, idèntic a l'observat en el complex $(\text{Cd}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$, les quals poden ser assignades temptativament, per la seva posició, a les vibracions $\gamma(\text{CH}_2)$.

$600-250 \text{ cm}^{-1}$. - Tampoc s'observa en aquest complex cap banda clarament resolta, però igual que en el complex de cadmi, podem considerar un màxim aproximadament a 250 cm^{-1} , i una esquena al voltant de 450 cm^{-1} .

Segons Canty (187) hi ha una relació entre la posició de la banda $\gamma(\text{Hg-S})$ i la coordinació al voltant de l'àtom de mercuri. Quan la coordinació és 2, les bandes $\gamma(\text{Hg-S})$ apareixen entre 400 i 300 cm^{-1} , mentre que en el cas de la coordinació quatre, s'observen per sota de 200 cm^{-1} . Aquest efecte s'explica perquè, en general amb un mateix lligand, quan augmenta el nombre de coordinació al voltant del metall, augmenta la distància d'enllaç.

En el nostre cas, a la zona de $400-300\text{ cm}^{-1}$, no s'observa cap absorció, mentre que s'aprecia en canvi una absorció que té el seu màxim a 250 cm^{-1} o a valors inferiors. Aquest resultat està més aviat d'acord amb la presència d'àtoms de mercuri tetraèdrics.

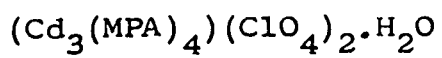
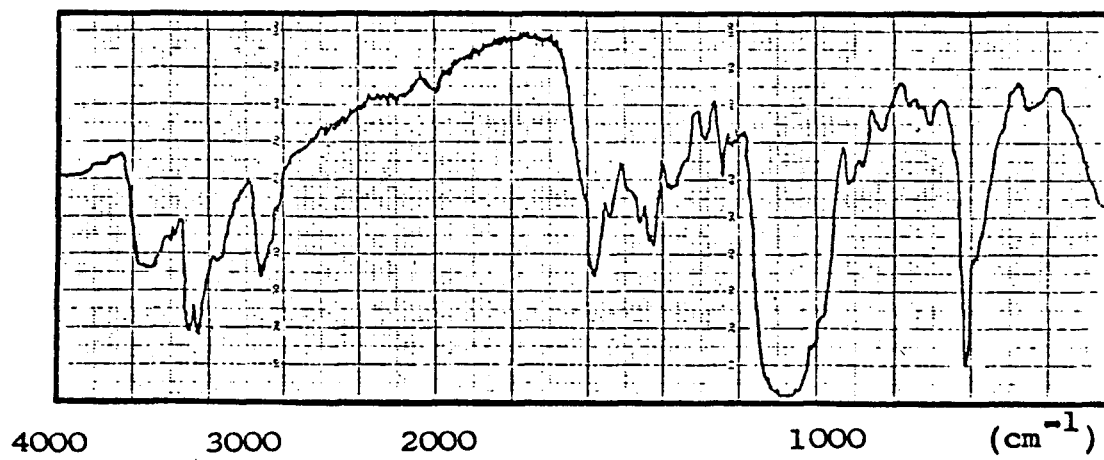
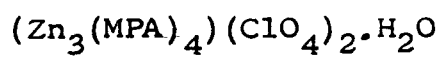
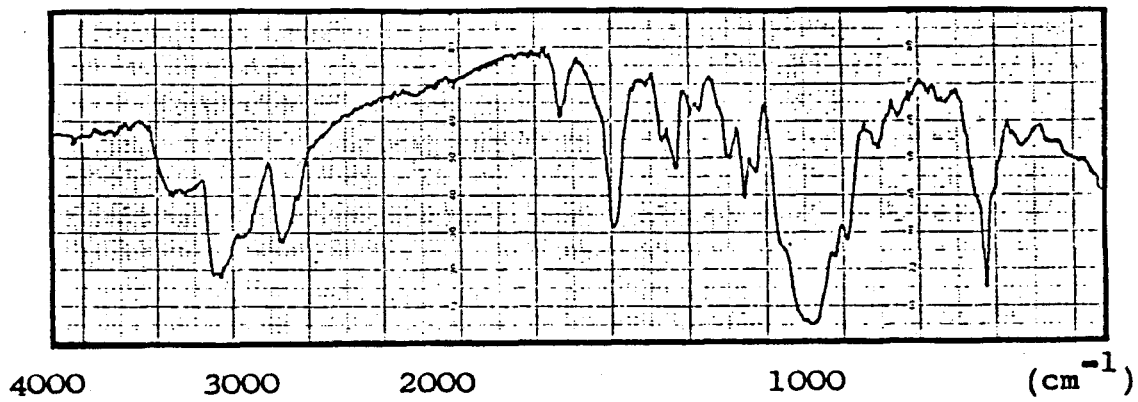
Les vibracions $\gamma(\text{Hg-N})$ possiblement queden encobertes per l'esquena que s'observa al voltant de 450 cm^{-1} .

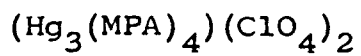
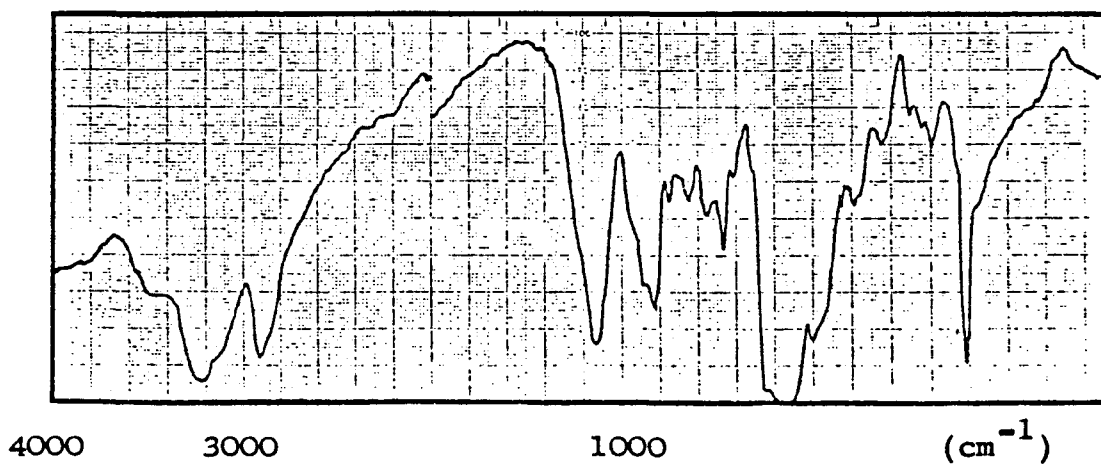
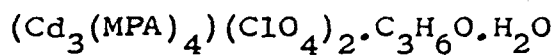
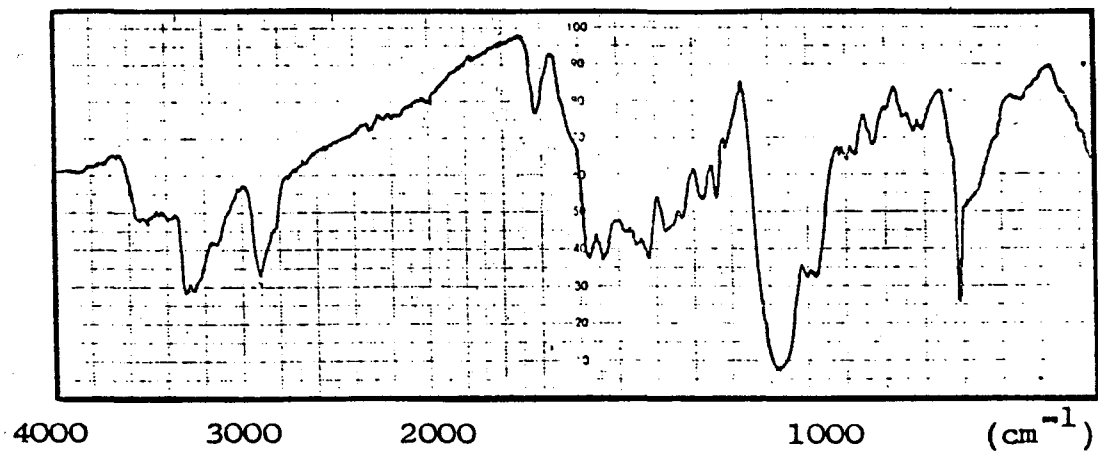
11.2.4 Conclusions. - Comparant els espectres IR dels tres complexos $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) es veu clarament una gran semblança entre ells. Llevat de petites diferències, gairebé podem afirmar que el nombre de bandes i posicions de les mateixes és idèntic en els tres espectres.

Això ens fa pensar, conjuntament amb el fet que tots ells tinguin les mateixes estequiometries, que també les estructures siguin possiblement les mateixes.

Observant els espectres IR dels tres complexos, i comparant los amb l'espectre del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$, pot afirmar-se amb gran probabilitat de certesa, que el lligand està quelatat en tots ells.

Una altra dada important és que sembla poc probable que les molècules d'aigua puguin estar coordinades directament a l'àtom metàl·lic. Això implicaria vibracions característiques (M-O) que no s'observen en els espectres IR d'aquests complexos (140).





11.3 ESTRUCTURES POSSIBLES

Les anàlisis dels complexos sintetitzats fent reaccionar el lligand MPA amb metalls del grup IIB indiquen una mateixa estequiometria per tots ells:

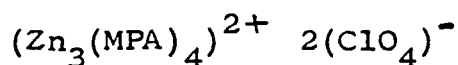


La solubilitat d'aquests complexos en metanol i etanol segueixen l'ordre:



el qual és aproximadament el contrari del que segueixen els radis covalents d'aquests elements.

La poca solubilitat dels complexos de cadmi i mercuri ha fet totalment impossible determinar la conductivitat de les seves solucions. En el complex amb zinc (taula 11.3), les mesures conductimètriques indiquen la presència en solució d'un electròlit del tipus 1:2. Si tenim en compte el poc poder coordinant de l'anió perclorat, l'única alternativa raonable és que en solució existeixin les espècies:



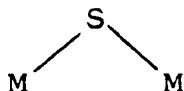
Taula (11.3)

<u>Compost</u>	<u>Conductivitat molar</u>
$(Zn_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$	220
$(Ni_3(MPA)_4)(ClO_4)_2$	250

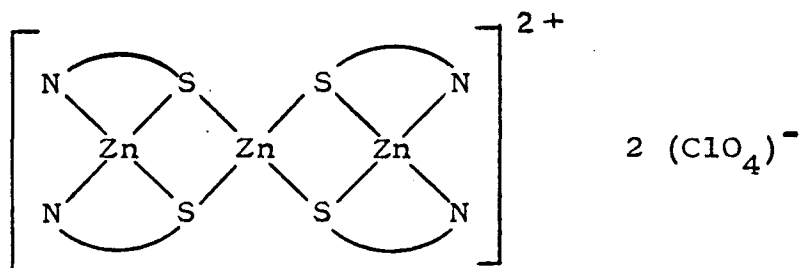
La càrrega dipositiva del catió complex concorda amb un nombre d'oxidació II pel zinc (gairebé l'únic possible en aquest metall), i amb el lligand present en forma d'aminotiolat. L'espectre IR està d'acord amb aquesta suposició, perquè no apareixen vibracions γ (S-H), i les vibracions γ (N-H) correponen a un grup NH_2 amb l'àtom de nitrogen coordinat al metall.

Es molt freqüent que amb els metalls zinc i cadmi, el grup tiolat formi pont entre dos metalls, tal com indica la figura (11-1).

figura (11-1)



A partir d'això, i tenint en compte que l'espectre IR indica que el lligand està quelatant, l'estructura més probable seria:



La geometria al voltant dels àtoms de zinc és probablement tetraèdrica, ja que és la més freqüent en els complexos amb aminotiols, tiols i aminoàcids (54).

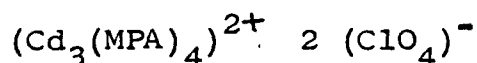
Aquesta estructura està perfectament d'acord amb les assignades en la bibliografia corresponents a complexos d'estequiometria idèntica, tal com $(\text{Zn}_3(\text{Me-cys})_4)(\text{ZnX}_4)$ $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ $\text{Me-cys}=\text{S-metil-cisteïna}$ (55).

Aquests tipus de complexos pertanyen als anomenats "core-link", i al llarg d'aquest treball se n'han aïllat gairebé amb tots els metalls amb els quals s'ha treballat.

Pel que fa al complex de cadmi, cal destacar que el comportament d'aquest metall és molt semblant al del zinc, tot i que al tenir un radi més gran, és més probable que adopti una configuració octaèdrica. No obstant en la majoria de

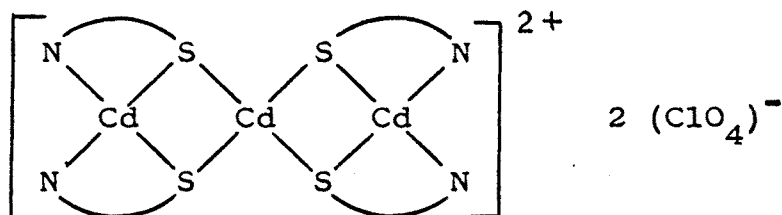
complexos sintetitzats entre aquest metall i tiols, s'ha trobat una geometria tetraèdrica (54).

En aquest complex no s'han pogut determinar mesures conductimètriques, car la seva solubilitat és molt petita. No obstant el poc poder coordinant de l'anió perclorat, juntament amb el fet que a l'espectre IR només apareixin les vibracions ν_3 i ν_4 de l'anió perclorat, fan pensar en una estructura iònica semblant a la proposada pel complex de zinc.



Si l'anió perclorat coordinés en qualsevol de les formes possibles, experimentaria una disminució de la seva simetria, observant-se per tant un desdoblament de les bandes ν_3 i ν_4 i l'aparició de ν_1 i ν_2 (140).

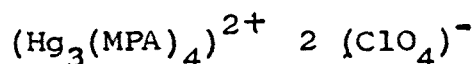
Finalment, podem aplicar també a aquest complex els raonaments fets en el complex de zinc, perquè en els complexos entre cadmi i tiols (secció 1.2), el sofre sol ésser també pontal. Per tant l'estructura més probable és:



Aquesta estructura ha estat proposada també pel complex $(\text{Cd}_3(\text{MEA})_4)(\text{CdCl}_4)$ (7).

El comportament del mercuri és sensiblement diferent del zinc i cadmi, car pot presentar la valència I a part de tenir una gran tendència a formar compostos lineals. D'altra banda, els complexos de mercuri solen tenir constants d'estabilitat d'ordres de magnitud força més grans que els de zinc i cadmi, sobretot amb lligands que contenen tiol.

Repetint el raonament fet en el complex de cadmi, podem deduir que possiblement el complex sigui iònic, del tipus:

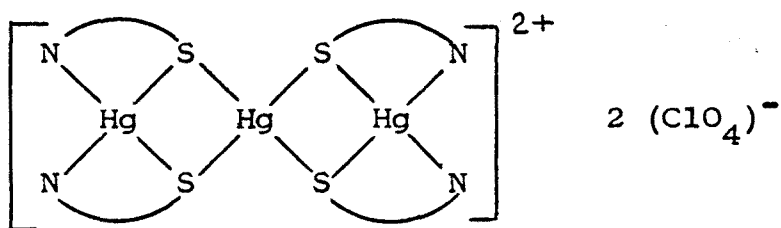


També en aquest complex, el lligand possiblement està quelatant mitjançant els àtoms de nitrogen i sofre (espectre IR).

Resta encara el problema de si el mercuri serà digonal o tetraèdric.

A la bibliografia de complexos de mercuri amb mercapturs, hi trobem un comportament bivalent. Així, en els complexos amb els tiols MeSH i EtSH l'àtom de sofre no és pontal i el mercuri és lineal, mentre que amb el t-butSH, el sofre és pontal i el mercuri tetraèdric, determinant un polímer infinit.

A partir de l'estequiometria, i tenint en compte que l'únic agent coordinant és el lligand que està quelatant, sembla que l'estructura més raonable per a aquest complex és:



on la geometria al voltant de l'àtom de mercuri és tetraèdrica.

Sembla difícil pensar en una estructura on el mercuri fos lineal perquè com a mínim el sofre coordinaria per un lloc (si no es pontal) i el nitrogen per un altre. Això implicaria 4 lligands \times 2 llocs de coordinació = 8 llocs de coordinació, mentre que el mercuri lineal tant sols en pot acceptar; 3 $\text{Hg} \times 2 = 6$.

12 COMPARACIO ENTRE EL COMPOR TA-
=====

MENT DE LES β I γ -MERCAPTOAMINES
=====

A la taula(12-1), es pot veure un resum de les estructures trobades al llarg d'aquest treball, en els complexos amb el lligand MPA i MPDMA, conjuntament amb els resultats obtinguts amb els lligands MEA i MEDMA.

La MPA dóna lloc a la formació de complexos quelats amb tots els metalls amb els quals s'ha treballat (Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg). Amb tots aquests metalls s'han obtingut estructures del tipus "core-link", concretament trinuclears, amb els àtoms de sofre pontals entre l'àtom metàl·lic central i els dos terminals. Aquest comportament és independent de la geometria al voltant de l'àtom metàl·lic, ja que s'han obtingut compostos d'aquest tipus amb geometries octaèdriques (Fe(III), Co(III)), plano-quadrades(Ni(II)) i tetraèdriques (Zn(II), Cd(II), Hg(II)).

Totes les estructures trobades amb el lligand MPA, han estat determinades amb MEA, llevat del complex amb Fe(III), ja que no es té coneixement que s'hagi estudiat la reaccionabilitat de la MEA amb aquest metall.

Comparant les estructures dels complexos trinuclears obtinguts amb MEA i MPA, es veu que les diferències poden augmentar segons:

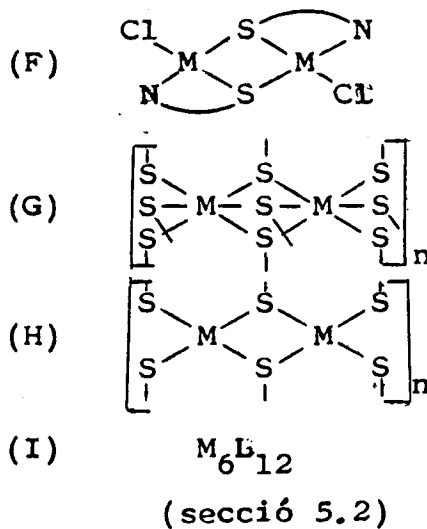
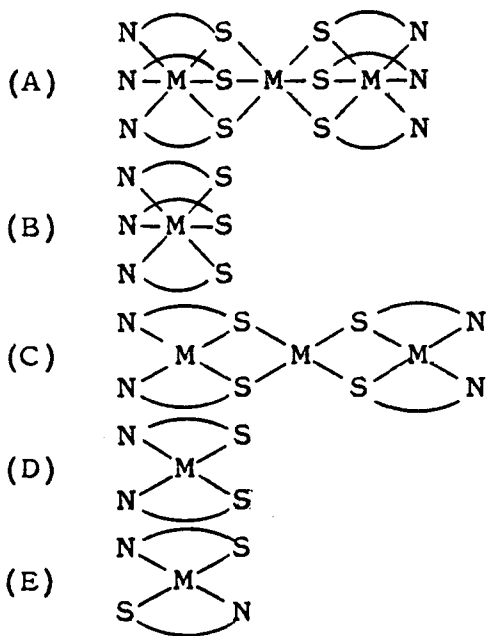
plano-quadrats > tetraèdrics > octaèdrics

En el cas de geometria octaèdrica, els trinuclears estan formats per tres octaedres units per una cara i per tant, els requeriments estèrics produïts pel fet que l'anell quelat sigui de cinc o sis membres, només poden fer variar lleugerament els angles SMN.

Taula (12-1)

	Fe	Co(III)	Ni(II)	Pd(II)	Zn(II) Cd(II)Hg(II)
MPA	(A)(Fe ^{III}) OC	(A) OC	(C)(D) PQ	(i)	(C) TR
MPDMA	(H)(Fe ^{II}) TR	(G) OC	(I) PQ	(F) PQ	(i)
MEA	(i)	(A)(B) OC	(C)(D) PQ	(C)(D) PQ	(C)(Zn,Cd) TR
MEDMA	(i)	(i)	(E) PQ	(E) PQ	(i)

(i) = No s'ha estudiat OC = Octaèdric PQ = Plano-quadrat
TR = Tetraèdric



Angle SMN (complexos octaèdrics $M_3L_6^{3+}$)

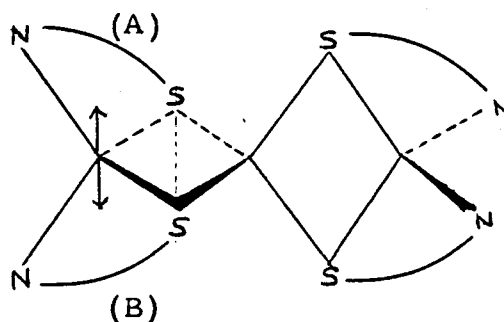
MEA < MPA

Les diferències entre les dues estructures han de ser mínimes, ja que en ambdós casos els tres àtoms han de quedar sòlidament alineats.

En els complexos tetraèdrics, podrien haver-hi petites diferències entre els complexos amb els lligands MPA i MEA, ja que en tres tetraedres units per una aresta, pot produir-se una lleugera desviació de la planaritat de l'anell M_2S_2 , mitjançant la variació de l'angle dièdric α .

Tot i amb això, sembla difícil que pugui haver-hi diferències importants entre els complexos amb MEA i MPA perquè és molt probable que les tensions produïdes per la diferència en la grandària de l'anell quelat es compensin. Si el fet d'augmentar l'anell quelat (A) (figura 12-2) tendeix a desplaçar l'àtom metàl·lic cap amunt, el mateix augment en (B) produeix l'efecte contrari.

Figura (12-2)



Es probable doncs, que l'única diferència entre els complexos d'aquesta estructura amb MPA i MEA, sigui els valors de l'angle SMN. No obstant, la planaritat dels anells M_2S_2 en els complexos trinuclears tetraèdrics amb els lligands MEA i MPA, no ha pogut ésser demostrada de moment per difracció de raigs X.

En els complexos plano-quadrats, és perfectament plausible (secció 4.2), que tingui lloc una pèrdua de la planaritat dels anells M_2S_2 , adoptant el complex una estructura de fulla plegada. Això ha pogut demostrar-se per difracció de raigs X, ja que s'han determinat les estructures dels complexos $(Ni_3(MPA)_4)Cl_2$ i $(Ni_3(MEA)_4)Cl_2$. Tal com es podia esperar, el valor de l'angle dièdric α és molt més gran en el complex amb MPA que amb MEA (secció 4.2).

Amb Ni(II), s'ha aïllat també un complex d'estequiometria $Ni(MPA)_2$ homòleg de l'obtingut amb MEA, $Ni(MEA)_2$. Aquests complexos poden, en principi, formular-se com monòmers cis, però les seves propietats fan pensar que podrien haver-hi en fase sòlida interaccions importants entre les diferents molècules.

El complex CoL_3 , que es coneix amb $L=MEA$, no s'ha pogut aïllar amb $L=MPA$. Això pot atribuir-se a interaccions de tipus estèric que dificulten la seva existència, o també al fet que no s'hagin trobat les condicions adequades per a la seva formació. Allò que si pot afirmar-se, es que si existeix, sembla que hauria d'ésser més inestable que $Co(MEA)_3$ perquè dins d'un ampli ventall de possibilitats en les quals s'obté $Co(MEA)_3$, no és possible aïllar $Co(MPA)_3$.

Amb MPA, s'ha aïllat el complex $Co(MPAH)_3(ClO_4)_3$, únic de tots els complexos obtinguts amb MPA on el lligand no quelata. Es van intentar obtenir complexos homòlegs amb Fe i Ni d'hipotètiques estequiometries $Fe(MPAH)_x(ClO_4)_x$ ($x=2,3$), però aquests complexos si existeixen, han d'ésser molt menys estables que $CoL_3(ClO_4)_3$ perquè no ha estat possible aïllar-los treballant en condicions semblants en els tres casos. Això sembla que pot atribuir-se a una estabilitat més gran dels enllaços Co-S.

No es coneixen compostos homòlegs amb el lligand MEA; ara bé, no sabem si això és perquè no poden obtenir-se, o bé perquè no s'ha intentat. En principi, aplicant la regla general que els complexos amb anells quelats de cinc membres són més estables que els de sis, s'hauria d'esperar que l'hipotètic complex $Co(MEAH)_3(ClO_4)_3$ tingués una tendència més gran a quelatar donant lloc a $Co(MEA)_3$ o $(Co_3(MEA)_6)^{3+}$ que el complex homòleg amb MPA.

Així com els complexos obtinguts amb el lligand MPA són molt semblants als obtinguts amb MEA, només amb diferències mínimes, el comportament de la MPDMA és radicalment diferent de l'observat amb MEDMA.

Amb Ni(II), s'obté el complex $Ni(MEDMA)_2$, d'isomeria trans; el canvi de cis a trans al metilar l'amina s'ha d'interpretar en termes dels impediments estèrics entre els metils units a nitrogen.

En canvi, amb MPDMA, l'impediment estèric degut a la presència d'un metilè més a la cadena hidrocarbonada respecta a MEDMA, ha d'ésser prou important com per impedir la formació de l'enllaç Ni-N. Així, els complexos obtinguts amb el lligand MPDMA, presenten la mateixa estructura que els obtinguts amb els alquiltiols (concretament de l'etiltiol se'n coneix l'estructura cristal·lina idèntica a la del complex de níquel). Aquesta estructura (determinada per difracció de raigs X) (secció 5.2), està formada per hexàmers $(Ni(SR)_2)_6$ amb solament àtoms de sofre al voltant dels níquels plano-quadrats.

Si bé no es coneix el comportament del lligand MEDMA en front de Co(III), comparant la reaccionabilitat dels lligands MPDMA i MPA envers Co(III), té lloc el mateix fenomen que amb Ni(II). Amb MPDMA s'obté amb Co(III), un complex de tipus polimèric, en el qual l'àtom de nitrogen no intervé en la coordinació al voltant del metall. Les propietats físiques i espectrals d'aquests complexos són idèntiques a les observades en els complexos de Co(III) amb tiols alifàtics.

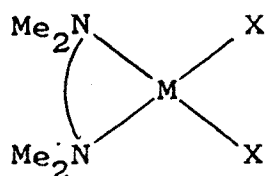
El mateix podem dir amb ferro; mentre que amb MPA s'obté un complex quelat, amb MPDMA aïllem un polímer, en el qual, l'àtom de nitrogen tampoc participa en la coordinació al voltant de l'àtom metàl·lic.

Aquest comportament radicalment diferent de la MPDMA respecte a la MPA, de no quelatar en cap dels elements de la primera sèrie de transició, Fe, Co i Ni, canvia quan passem a la segona sèrie de transició, amb pal·ladi. Amb aquest metall, s'ha aconseguit aïllar l'únic complex de la MPDMA, en el qual aquest lligand forma un quelat.

Aquest comportament està força d'acord amb estudis fets amb amines terciàries. Mann i Watson (188) indiquen en un

treball en el qual estudien la capacitat quelatant de les amines terciàries: " Les amines terciàries rarament coordinen sals metàl·liques, però el poder coordinant del grup amina terciari augmenta si el grup pertany a una molècula que tingui un segon grup fortament coordinant, col·locat en una posició tal que els dos grups puguin formar un quelat". La MPDMA seria un exemple típic dels lligands citats per Mann i Watson, car el grup tiol és fortament coordinant.

Aquest diferent comportament d'un lligand, entre Ni(II) i Pd(II), s'observa també amb d'altres lligands amb amines terciàries, tals com la $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Aquest lligand forma complexos quelats amb Pd, Pt, Ir, d'estructura:



mentre que han fallat els intents de preparar complexos d'aquest lligand amb Co(III) i Ni(II) (188).

Aquesta diferència de comportament, s'ha atribuït a l'impediment estèric dels metils, que fa que sigui impossible la quelació amb els elements de la 1^a sèrie de transició. Això és possible amb els de la 2^a sèrie degut al fet que l'augment del radi metàl·lic permet de disminuir els impediments estèrics (188).

Aquesta explicació també és probablement vàlida en el nostre cas per a explicar la diferència de comportament del lligand MPDMA entre Ni(II) i Pd(II).

Resumint, podem dir que al comparar el comportament de les γ -mercaptoamines amb les β -mercaptoamines en la formació de complexos metàl·lics, hem de distingir dues possibilitats:

1) Quan el grup amina és primari, la MPA es comporta de forma bàsicament idèntica a la MEA, amb lleugeres diferències en les estructures obtingudes, degut a la presència d'un grup metilè addicional en la cadena hidrocarbonada.

2) Quan el grup amina és terciari, la MEDMA segueix comportant-se com a tal, i coordina via N, S, mentre que la MPDMA ja no actua com aminotiol, i amb tots els metalls estudiats de la 1^a sèrie de transició, origina complexos de propietats i estructures idèntiques a les obtingudes amb els alquiltiols.

Amb Pd(II) aquest comportament canvia i es forma un quelat coordinant via N, S. Es pot esperar que aquesta tendència es mantingui amb la resta d'elements de la 2^a i 3^a sèrie de transició.

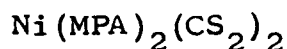
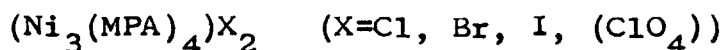
Els comportaments són doncs molt semblants entre MEA i MPA, però radicalment diferents entre MEDMA i MPDMA.

1 3 C O N C L U S I O N S

=====

1era) S'han sintetitzat els següents complexos entre el lligand MPA i Ni(II):

lligand



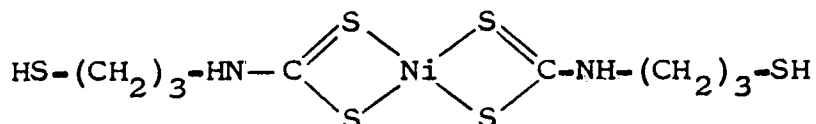
2ona) S'ha determinat l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X del complex $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)\text{Cl}_2$. L'estructura d'aquest complex és idèntica a la del compost homòleg amb MEA, però l'angle dièdric entre els plans (NiS_4) i (NiS_2N_2) és més overt. Aquest fet s'associa a requeriments estèrics dels lligands.

3era) Els espectres infrarroig i electrònic dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}, (\text{ClO}_4)$) estan d'acord amb l'existència en aquests compostos del mateix catió que en $\text{X}=\text{Cl}$, i que en cap cas l'anió està dins l'esfera de coordinació del metall.

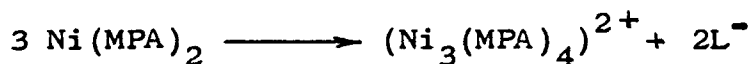
4arta) S'ha estudiat la reacció del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ amb $\text{Zn}(\text{II})$ i $\text{Cd}(\text{II})$ per a formar complexos mixtos del tipus $(\text{M}(\text{Ni}(\text{MPA})_2)_2)_2^{2+}$, havent-se demostrat per espectroscòpia electrònica i diagrames de difracció de raigs X, que el que s'obté és una mescla dels complexos $(\text{Ni}_3(\text{MPA})_4)_2^{2+}$ i $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)_2^{2+}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$).

5ena) Aquests resultats, conjuntament amb l'anàlisi de les dades dels treballs fets amb el lligand MEA, fan que s'hagi de qüestionar l'existència del compost mixt $(\text{Cd}(\text{Ni}(\text{MEA})_2)_2)(\text{CdCl}_4)$.

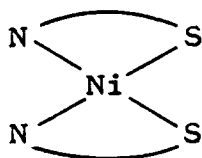
6ena) S'ha demostrat a l'aïllar el compost $\text{Ni}(\text{MPA})_2(\text{CS}_2)_2$ i estudiar-lo per espectroscòpia IR, electrònica i EM, que quan el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ es dissol en CS_2 , el complex reacciona amb el solvent formant-se un ditiocarbamat.



7ena) S'ha demostrat per espectroscòpia electrònica que quan el complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ es dissol en solvents polars, el que te lloc és la reacció:



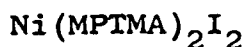
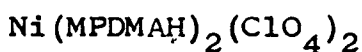
8ena) L'estudi del complex $\text{Ni}(\text{MPA})_2$ porta a proposar per aquest complex una estructura del tipus:



però en la que s'ha de considerar la possible existència d'interaccions intermoleculars que li confereixin una naturalesa polimèrica.

Aquesta hipòtesi explicaria les solubilitats anormals i l'absència de la reacció amb zinc i cadmi per a formar un complex mixt.

9ena) S'han sintetitzat els complexos de níquel amb el lligand MPDMA:



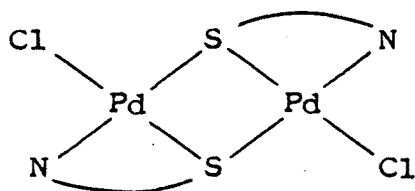
10ena) S'ha determinat l'estructura cristal·lina del complex $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2(\text{ClO}_4)_2$ trobant-se que es tracta d'un hexàmer en el que l'àtom de nitrogen no coordina al metall. Estructures analoges s'havien obtingut amb els lligands EtSH i $\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$.

11ena) S'ha comprovat que el complex $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$ reacciona amb iodur de metil formant-se $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2\text{I}_2^+$, en el qual l'espectre IR indica l'existència del grup $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$.

12ena) Els espectres electrònics i IR demostren que en tots els complexos de níquel amb MPDMA existeix el conjunt $(\text{Ni}_6\text{S}_{12})$, estant l'amina en forma bàsica en $\text{Ni}(\text{MPDMA})_2$, protonada en $\text{Ni}(\text{MPDMAH})_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{I}, (\text{ClO}_4)$) i metilada en $\text{Ni}(\text{MPTMA})_2\text{I}_2$.

13ena) S'ha trobat doncs, la primera diferència de comportament important entre una β i una γ -mercaptoamina; la MEDMA dóna lloc a complexos quelats d'isomeria trans amb Ni(II), mentre que la MPDMA es comporta com un tiol i coordina tan sols mitjançant l'àtom de sofre. Aquesta diferència de comportament s'atribueix a l'allargament de la cadena hidrocarbonada en les γ -mercaptoamines.

14ena) S'ha sintetitzat el complex $\text{Pd}_2(\text{MPDMA})_2\text{Cl}_2$ i s'ha determinat la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X. L'estructura del complex és:

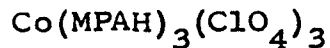


S'han trobat compostos d'estructura semblant amb tiols γ -substituïts, si bé és el primer cas en que es determina l'estructura per difracció de raigs X.

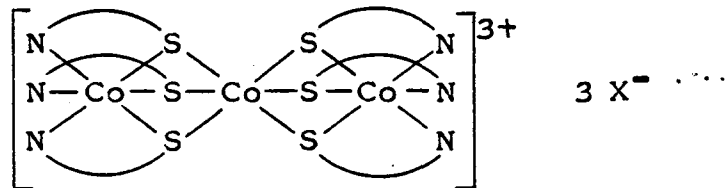
15ena) El diferent comportament de la MPDMA entre Ni i Pd (amb el segon quelata i amb el primer no) s'atribueix a l'augment del radi del metall al baixar en la taula periòdica. Aquest resultat està d'acord amb estudis de complexació amb amines terciàries.

16ena) S'han sintetitzat els complexos de Co(III) amb MPA:





17ena) Els espectres IR i electrònic, mesures conductimètriques, i estudis amb reïnes de bescanvi iònic estan d'acord amb l'estructura pels complexos $\text{Co(MPA)}_2\text{X}$.

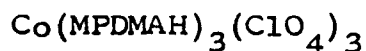


Aquest comportament és idèntic a l'observat amb la MEA, l'única diferència és que no s'ha aconseguit aïllar el complex CoL_3 amb MPA.

18ena) L'espectre IR indica que en el complex $\text{Co(MPAH)}_3(\text{ClO}_4)_3$ l'amina no coordina al metall, essent per tant, l'únic complex sintetitzat amb MPA en el que el lligand no quelata.

L'estructura d'aquest complex possiblement sigui idèntica a la dels complexos de Co(III) amb MPDMA. En medi bàsic aquest complex dóna lloc a $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)^{3+}$.

19ena) S'han sintetitzat els complexos de Co(III) amb MPDMA:



20ena) L'espectre IR indica que en aquests complexos el nitrogen tampoc coordina al metall, diferenciant-se en que un té l'amina en forma bàsica i l'altre protonada. El comportament de la MPDMA amb Co(III) és el mateix que el d'un tiol.

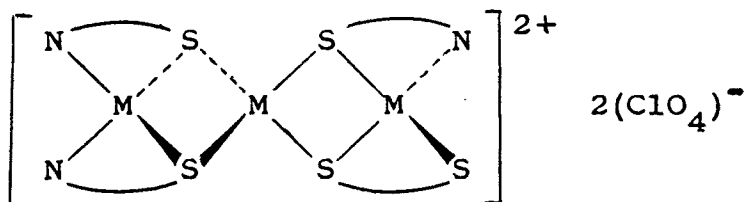
L'espectre electrònic, conjuntament amb la lluentor metàlica d'aquests compostos, indica que possiblement siguin complexos de valència mixta, amb petites quantitats de Co(III) no detectables en les anàlisis.

L'estructura dels mateixos possiblement és polimèrica.

21ena) Amb la MPA s'ha obtingut un complex amb ferro d'es-tequiometria $\text{Fe(MPA)}_2\text{Cl}$, els espectres IR i electrònic indi-
quen que la seva estructura possiblement sigui idèntica a la
del complex $(\text{Co}_3(\text{MPA})_6)\text{Cl}_3$.

22ena) Amb la MPDMA i ferro s'ha obtingut el complex
 $\text{Fe(MPDMA)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. L'espectre IR demostra que en aquest com-
post l'amina no coordina al metall. L'espectre electrònic,
conjuntament amb la lluentor metàl·lica, indiquen que aquest
complex possiblement sigui també de valència mixta. La seva
estructura probalblement és polimèrica.

23ena) S'han sintetitzat amb els metalls del grup IIB els
complexos d'estequiometria: $(\text{M}_3(\text{MPA})_4)(\text{ClO}_4)_2$. Els espectres
IR indiquen que el lligand ha quelatat en tots ells i la seva
estructura possiblement sigui:



24ena) La MPA quelata amb tots els metalls que s'han estudiat
donant lloc a complexos amb les mateixes estructures que els
obtinguts amb MEA, però amb lleugeres distorsions.

25ena) La MPDMA no quelata amb cap dels metalls de la prime-
ra sèrie de transició estudiats (Fe, Co, Ni), però sí que ho
fa amb l'únic que ha estat estudiat de la segona sèrie (Pd).

La MEDMA en canvi quelata amb el metall estudiat de la pri-
mera serie (Ni) i també de la segona (Pd).

14 B I B L I O G R A F I A
=====

- 1.- E.C. Knoblock, W.C. Pudy, Welter Reed Army Inst. of Res, Washington
- 2.- C.W. Schlapfer, K. Nakamoto, Inorg. Chim. Acta, 6, 177 (1972)
- 3.- K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem., 229, 265 (1936)
- 4.- K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem., 252, 227(1944)
- 5.- R.V.G. Ewens, C.S. Gibson, J.Chem.Soc., 431 (1949)
- 6.- J.Harley-Mason, J.Chem.Soc., 146(1952)
- 7.- D.C. Jicha, D.H.Busch, Inorg.Chem., 1, 872(1962)
- 8.- C.H. Wei, L.F. Dahl, Inorg.Chem., 9, 1878(1970)
- 9.- D.C. Jicha, D.H. Busch, Inorg.Chem., 1, 878(1962)
- 10.- D.C. Jicha, D.H. Busch, Inorg.Chem., 1, 884(1962)
- 11.- D.H. Busch et al., JACS, 86, 3642()
- 12.- C.A.Root, D.H. Busch, Inorg.Chem., 7, 789(1968)
- 13.- R.L. Girling, E.L. Amma, Inorg.Chem., 6, 2009(1967)
- 14.- P.E. Jain, H.L. Nigam, Inorg.Chim.Acta, 1, 265(1967)
- 15.- P.E. Jain, H.L. Nigam, Chim.Anal., 50, 531(1968)
- 16.- G.R. Brubaker, B.E. Douglas, Inorg.Chem., 6, 1562(1967)
- 17.- J.W. Chang, R.B. Martin, J.Phys.Chem., A277, 73(1969)
- 18.- R.J. Artz, E.L. Blinn, D.S. Newman, J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 2831(1973)
- 19.- E.L. Blinn, P. Butler, H.M. Chapman, L. Harris, Inorg. Chim. Acta, 24, 139(1977)
- 20.- L.K. Tiwari, S. Jain, A. Kumar, Indian J.Chem., 15A, 310(1977)
- 21.- L.K. Tiwari, A. Kumar, L. Jain, Indian J.Chem., 16A, 495(1978)

- 22.- C.W. Schlapfer, R. Reichert, *Helvetica Chim.Acta*, 60, 722(1977)
- 23.- J.W. Wrathall, D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 2, 1182(1963)
- 24.- E. Uhlig, G. Heinrich, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 330, 40(1964)
- 25.- J. Ros, Tesi Doctoral, Dept.Química Inorgànica UAB(1981)
- 26.- J.C. Bayon, Tesi Doctoral, Dept.Química Inorgànica UAB (1981)
- 27.- J. Vives, Tesina de Licenciatura, Dept.Química Inorgànica UAB(1982)
- 28.- J. Sola, Tesi Doctoral, Dept. Química Inorgànica UAB(1982)
- 29.- J.M. Viñas, Tesi Doctoral en preparació, Dept. Quim. Inorg.
- 30.- M.A. Ali, S.E. Livingstone, *Coordination Chemistry Reviews*, 13, 101(1974)
- 31.- M.H. Dickman, R.J. Doedens, E.Deutsh, *Inorg.Chem.*, 19, 945(1980)
- 32.- B.P. Kennedy, B.P. Lever, *Can.Journal of Chem.*, 50, 3488, (1972)
- 33 - Blinn, et al., *Inorg.Chim.Acta*, 40, 7(1980)
- 34.- P.Claissen, *Ber.*, 20, 3410(1887)
- 35.- D.C.Bradley, N.R.Kunchur, *J.Chem.Phys.*, 40, 2258(1964)
- 36.- D.C.Bradley, N.R.Kunchur, *Can.J. Chem.*, 43, 2786(1965)
- 37.- N.R.Kunchur, *Nature*, 204, 468(1964)
- 38.- A.J. Canty et al., *Inorg.Chim.Acta*, 20, 161(1976)
- 39.- D.C.Bradley, C.H.Marsh, *Chem & Ind.*, 361(1967)
- 40.- P.Woodward, L.F.Dahl, E.W.Abel, B.Crosse, *JACS*, 87, 5251 (1965)
- 41.- C.J.Swam, D.L.Trimm, *Chem & Ind.*, 1363(1967)
- 42.- B.J. McCormick, G.Gorin, *Inorg.Chem.*; 2, 928(1963)
- 43.- D.A. Brown, W.K. Glass, B.Kumar, *Chem. Commun.*, 736(1967)
- 44.- D.G.Holah, D.Coucouvani, *JACS*, 97, 6917(1975)

- 45.- R.G. Hayter, F.S.Humiec, J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 807(1964)
- 46.- W.Beck, K.Stetter, Inorg.Nucl.Chem.Lett., 2, 383(1966)
- 47.- R.L.Nyholm, J.F.Skinner, M.H.B.Stiddat, J.Chem.Soc(A),
38, (1968)
- 48.- B.R.Hollebone, R.L.Nyholm, J.Chem.Soc. (A), 332(1971)
- 49.- I.G.Dance, J.C.Calabrese, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 762
(1975)
- 50.- R.H. Fenn, G.R.Segrott, J.Chem.Soc., 95, 8566(1976)
- 51.- J.P.Fackler Jr., Prog.Inorg.Chem., 21, 55(1976)
- 52.- G.R.Lenz, A.E.Martell, Biochem., 3, 745(1964)
- 53.- L.G.Porter, D.D.Perrin, R.W.Hay, J.Chem.Soc. (A), 118(1969)
- 54.- C.A.Mc Auliffe, S.G.Murray, Inorg.Chim.Acta Rev., 103
(1972)
- 55.- H. Shindo, T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 87, 1904,
(1965)
- 56.- E.J. Kuchinskas, J.Rosen, Arch.Biochem.Biophys., 97, 370
(1962)
- 57.- S.E. Livingstone, J.Chem.Soc., 1989(1956)
- 58.- B.C.Bloodworth, B.Demetriov, R.Grzeskowiak, Trans.Metal
Chem., 4, 187(1979)
- 59.- H.F. Steger, J.Inorg.Nucl.Chem., 33, 3399(1971)
- 60.- D. Max Roundhill, Inorg. Chem., 19, 557(1980)
- 61.- D.J. Baker et al., Chem. Commun., 325(1969)
- 62.- G.A. Barclay, C.M. Mc Patlin, N.C. Stephenson, Inorg.
Nucl. Chem. Lett., 3, 397(1967)
- 63.- A.Corsini, E.Niebbler, J.Inorg.Nucl.Chem., 35, 2131(1973)
- 64.- D.L.Lussing, G.S.Alberts, JACS, 82, 4458(1960)
- 65.- D.L.Leussing, JACS, 81, 4208(1959)
- 66.- F.Teixidor, Tesi Doctoral, Dept.Química Inorg.UAB(197

- 67.- A.Solans, Tesina llicenciatura, Dept.Quim.Inorg. UAB (1977)
- 68.- M.Espinet, Tesina llicenciatura, Dept.Quim.Inorg. UAB (1981)
- 69.- R.O. Gould, M.M. Harding, J.Chem.Soc.(A), 6, 875(1970)
- 70.- K.Issleib, D.Wienbeck, Z.Anorg.Allg.Chem., 440, 5(1978)
- 71.- S.E.Livingstone, J.Chem.Soc., 1989(1956)
- 72.- T.C.Owen, J.Chem.Soc.(C), 1373(1967)
- 73.- C.S.Dewey, R.A.Bafford, J.Org.Chem., 30, 495(1965)
- 74.- C.S.Dewey, R.A.Bafford, J.Org.Chem., 30, 491(1965)
- 75.- H.Bluestone, U.S.P. 2845339
- 76.- B.C.Cossar, J.O.Fournier, D.L.Fields, D.D.Reynolds, J. Org.Chem., 27, 93(1962)
- 77.- R.L.Frank, P.V.Smith, JACS, 68, 2103,(1946)
- 78.- J.Sola, Tesina llicenciatura, Dept.Quim.Inorg., UAB(1977)
- 79.- J.Real, J.Serrat, J.Vives, Dept.Quim.Inorg., UAB (1979)
- 80.- M.Avram, G.Mateescu, Infrared Spectroscopy, Wiley-Inter science, 1972
- 81.- L.J.Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" Chapman and Hall, London(1975)
- 82.- N.B.Colthup, L.H.Dahl, S.L.Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York(1964)
- 83.- B.Chenon, C.Sandorfy, Can.J.Chem., 38, 34 (1958)
- 84.- Russell, Thompson, J.Chem.Soc., 483(1955)
- 85.- Collins, Chem.& Ind., 704 (1957)
- 86.- L.J.Bellamy, Williams, Spectrochim.Acta, 9, 341 (1957)
- 87.- L.J.Bellamy, "Advances in Infrared Group Frequencies", Chapman and Hall, Londres (1975)
- 88.- Mc Kean, Chem.Comm., 1373, (1971)

- 89.- N.Sheppard, *Advances in Spectroscopy*, Vol I, Interscience, New York, 1959, p. 288
- 90.- I.T.Trotter, H.Thompson, *J.Chem.Soc.*, 481 (1946)
- 91.- S.E.Wiberley, S.C.Bruce, W.H.Baver, *Anal.Chem.*, 32, 217 (1960)
- 92.- N.Sheppard, *Trans.Faraday Soc.*, 46, 429 (1950)
- 93.- Gray, Lord, *J.Chem.Phys.*, 26, 690(1957)
- 94.- Kohlraush, "Ramanspektren", Becker and Erler, Liepzig (1943) p.216
- 95.- J.J.Braunholtz, E.A.V.Ebsworth, F.G.Mann, N.Sheppard, *J.Chem.Soc.*, 2780 (1958)
- 96.- Waldron, *J.Chem.Phys.*, 21, 734 (1953)
- 97.- R.H. Nuttal, D.W.Sharp, T.C.Waddington, *J.Chem.Soc.*, 4965 (1960)
- 98.- Mecke, *Discussions Faraday Soc.*, 9, 161 (1950)
- 99.- S.Bratoz, D.Hadz, *J.Chem.Phys.*, 27, 991 (1957)
- 100.- M.I.Batvev, *Zhur.Fiz.Khim.*, 23, 1399 (1949)
- 101.- B.I.Stepanov, *Zhur.Fiz.Khim.*, 20, 407 (1946)
- 102.- B.Chenon, C.Sandorfy, *Can.J.Chem.*, 38, 34 (1960)
- 103.- H.Tsubomura, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 27, 445 (1954)
- 104.- D.Cook, *Can.J.Chem.*, 42, 2292 (1976)
- 105.- J.R. Dyer, "Aplicaciones de espectroscopia de absorcion en compuestos organicos", Prentice-Hall Internacional, Madrid
- 106.- L.H.Noda, S.A.Kuby, H.A.Lardy, *JACS*, 75, 913 (1953)
- 107.- J.Real, J.Serrat, J.Vives, Beca d'investigació del INAPE, Dept. Química Inorgànica, U.A.B., (1979)
- 108.- W.Simon, T.Clerc, "Elucidacion estructural de compuestos organicos por metodos espectroscopicos", Alhambra, Madrid

- 109.- A.J.Vogel, "A text book of quantitative Inorganic Analysis", Third Ed., Longmans, p. 20
- 110.- Ibidem, p.530
- 111.- Ibidem, Fourth Ed., p.
- 112.- Ibidem, Third Ed., p. 526
- 113.- Ibidem, p.443
- 114.- Ibidem, p.456
- 115.- Ibidem, p.325
- 116.- I.M.Kolthoff, E.D.Sandell, E.J.Meehan, S.Bruckenstein, "Análisis Químico Cuantitativo", 4ª Ed., Nigar, Buenos Aires, p.611
- 117.- Ibidem, p.637
- 118.- Leussing, D.L., Kolthoff, I.M., J.Electrochem., 100, 334 (1953)
- 119.- P.Main, M.M.Woolfson, L.Lessinger, G.Germain, J.P.Delclerc, "MULTAN 76, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data", York(England) i Louvain-la-neuve (Belgium)(1976).
- 120.- R.Bally, J.Delettre, J.P.Morron, "AFFINE 1973", Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie associé au CNRS, Université de Paris VI: Tour 16, Paris(France).
- 121.- G.C.Pimentel, A.L.McClellan, "The Hidrogen Bond", W.H. Freeman, San Francisco, 1960, p.290
- 122.- W.C.Hamilton, J.A.Ibers, "Hidrogen bonding in solids" W.A.Benjamin, New York (1968) p.184
- 123.- E.O. Schlemper, Inorg.Chem., 7, 1130 (1968)
- 124.- J.R. Wiesner, E.C.Lingafelter, Inorg.Chem., 5, 1770 (1966)
- 125.- J.P.Fackler, Jr., W.J.Zegarski, JACS, 95, 8566 (1973)
- 126.- A.C.Vila, A.G.Manfredotti, M.Nardelli, C.Pelizzi, Chem. Commun., 1322 (1970)

- 127.- T.B.Vance et al., *Inorg. Chem.*, 16, 2106 (1977)
- 128.- G.A.Barclay, E.M.McPartlin, N.C.Stephenson, *Inorg.Nucl. Chem.Lett.*, 3, 397, (1967)
- 129.- R.L.Girling, E.L.Amma, *Acta Cryst.*, B32, 2903 (1976)
- 130.- D.A.Buckingham, A.M.Sargenson, *Top.Stereochem.*, 6, 219 (1971)
- 131.- T.Nomura, F.Marumo, Y.Saito, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 42, 1016, (1969)
- 132.- F.A.Jurnak, K.N.Raymond, *Inorg.Chem.*, 11, 3149 (1972)
- 133.- *Ibidem*, 13, 2387 (1974)
- 134.- S.R.Niketic, K.Rasmussen, "The Consistent Force Field", Springer-Verlag, (1977)
- 135.- L.E.Godyeki, R.E.Rundle, *Acta Cryst.*, 6, 487 (1953)
- 136.- R.E.Rundle, *JACS*, 76, 3101 (1954)
- 137.- R.E.Rundle, *J.Phys.Chem.*, 61, 45 (1957)
- 138.- W.J.Geary, *Coord.Chem.Rev.*, 7, 81, (1971)
- 139.-
- 140.- K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York
- 141.- C.A.Mc Auliffe, *J.Chem.Soc(A)*, 641, (1967)
- 142.- D.B.Powel, N.Sheppard, *J.Chem.Soc.*, 791(1959)
- 143.- Mizushima, Nakagawa, Quagliano, *J.Chem.Phys.*, 23, 136, (1955)
- 144.- H.B.Gray, C.J.Ballhausen, *JACS*, 85, 260 (1963)
- 145.- C.K.Jorgensen, *Inorg.Chim.Acta Rev.*, 65 (1968)
- 146.- H.B.Gray, *Prog.Transition Metal Chem.*, 1, 240 (1965)
- 147.- C.J.Ballhausen, A.D.Liehr, *JACS*, 81, 538 (1959)
- 148.- R.A.Condrate, K.Nakamoto, *J.Chem.Phys.*, 42, 2590 (1965)
- 149.- D.B.Powell, N.Sheppard, *J.Chem.Soc.*, 1112 (1961)
- 150.- G.Devoto, A.Diaz, G.Ponticelli, *Rendiconti del Sem.*

- della Fac. di Scienze(Univ.Cagliari, Italia), 43, 65
(1973)
- 151.- J.W.Chang, R.B.Martin, J.Phys.Chem., 73, 4277 (1969)
- 152.- L.V.Azaroff, M.J.Buerger, "The Power Method in X-ray
Cristallograpy", Mc Graw-Hill, p.255 (1958)
- 153.- W.L.Bragg, "The Cristalline State", G.Bell, London (1933)
- 154.- G.J.Dougall, R.D.Hancock, J.C.A.Boeyens, J.Chem.Soc.
Dalton, 1438 (1978)
- 155.- B.J.McCormick, R.I.Kaplan, Canad.J.Chem., 48, 1876(1970)
- 156.- D.C.Bradley, M.H.Gitlitz, J.Chem.Soc.(A), 1152 (1969)
- 157.- P.Blandon, R.Bruce, G.R.Knox, Chem.Comm., 21, 557
(1965)
- 158.- F.A.Cotton, J.A.Mc Clevery, Inorg.Chem., 3, 1398 (1964)
- 159.- R.Colton, R.Levitus, G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 5275
(1960)
- 160.- F.Bonati, R.Hugo, J.Organometal.Chem., 10, 257 (1967)
- 161.- A.Fadini, A.Müller, B.Krebs, Z.Naturforsch., 20a, 1241,
(1965)
- 162.- K.Nakamoto, J.Fujita, R.A.Condrate, Y.Marimoto, J.Chem.
Phys., 39, 423 (1963)
- 163.- J.P.Fackler Jr., D.Coucouvani, JACS, 88, 3913 (1966)
- 164.- M.Bonamico, G.Dessey, V.Fares, Chem.Comm., 324 (1969)
- 165.- R.O.Gould, M.M.Harding, J.Chem.Soc.(A), 6, 875 (1970)
- 166.- J.R. Morey, Anal.Chem., 40, 905 (1968)
- 167.- F.A.Cotton, G.Wilkinson, "Quimica Inorganica Avanzada",
Limusa-Wiley, Mexico (1971)
- 168.- Beurskens et al., Thecnical Report 1980/1 Univ. of Nij
megen
- 169.- G.M. Sheldrix, SHELX. A Computer Program for Crystal
Structure Determination, Univ. of Cambridge, England
(1976).

- 170.- J.M. Fowler, A.Griffiths, Acta Cryst., B34, 1709(1978)
- 171.- M.Bonamico, G.Dessy, V.Fares, J.Chem.Soc.Dal., 2315
(1977)
- 172.- D.Provessana et al., JACS, 99, 5190 (1977)
- 173.- M.Hass, G.B.B.M.Sutherland, Proc.Roy.Soc., A 236, 427
(1956)
- 174.- C.K.Jorgensen, "Modern Aspects of Ligand Field Theory",
North-Holland Publishing Company, (1971), p.301
- 175.- N.S.Husch, Prog.Inorg.Chem., 8, 391 (1967)
- 176.- M.B.Robin, P.Day, Adv.Inorg.Chem.Radiochem., 10, 247
(1967)
- 177.- N.S.Husch, Trans.Faraday Soc., 57, 557 (1961)
- 178.- M.B.Robin, Inorg.Chem., 1, 337 (1962)
- 179.- J.A.Ibers, N.Davidson, JACS, 73, 476 (1951)
- 180.- P.S.Braterman, J.Chem.Soc.(A), 1471 (1966)
- 181.- Inorg. Synthesis, Vol. I
- 182.- A.H.White, R.Roper, E.Kokot, Aust.J.Chem., 17, 294(1964)
- 183.- B.G.Werden, E.Billig, H.B.Gray, Inorg.Chem., 5, 78(1966)
- 184.- S.J.Lippard, Acc.Chem.Res., 282 (1972)
- 185.- R.H.Holm, Acc.Chem.Res., 10, 427 (1977)
- 186.- R.A.Haberkon et al., Inorg. Chem., 15, 2408 (1976)
- 187.- A.J.Canty et al., Inorg.Chim.Acta, 20, 161 (1976)
- 188.- F.G.Mann, H.R.Watson, J.Chem.Soc., 2772 (1958)
- 189.- M.L.Norbeau-Colin, Bull.Soc.Roy.Sci., 34, 778 (1965)
- 190.- C.Peters, C.F.Eagen, Phys.Rev.Lett., 34, 1132 (1965)
- 191.- G.D.Stucky, A.J.Shultz, J.M.Williams, Ann.Rev.Mater.
Sci., 7, 301(1977).
- 192.- M.J.Minot, J.H.Perlstein, T.J.Kistenmacher, Solid State
Commun, 13, 1319 (1973)



Universitat Autònoma de Barcelona

Servei de Biblioteques

Reg. 224626

Sig. I UAB/2557

Ref. 12500

