



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Estudi comparatiu de les reaccions d'anionització, en estat sòlid, d'aquo-complexos de crom (III) amb diverses amines: en, tmd, chx i mixtes

Montserrat Corbella i Cordoní

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**ESTUDI COMPARATIU DE LES REACCIONS  
D'ANIONITZACIÓ, EN ESTAT SÒLID,  
D'AQUO-COMPLEXOS DE CROM (III)  
AMB DIVERSES AMINES:  
EN, TMD, CHX I MIXTES**

**Memòria presentada en la Facultat  
de Química de la Universitat de  
Barcelona, per aspirar al grau de  
Doctor en Química, per Montserrat  
Corbella i Cordomí**

JOAN RIBAS I GISPERT, Professor Titular  
de Química Inorgànica de la Facultat de  
Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA que el treball "Estudi  
comparatiu de les reaccions d'anionitza-  
ció, en estat sòlid, d'aquo-complexos de  
crom (III) amb diverses amines: en, tmd,  
chx i mixtes", que presenta Montserrat  
Corbella i Cordoní, per aspirar al grau  
de Doctor en Química, ha estat realitzat,  
sota la meua direcció, en el Departament  
de Química Inorgànica d'aquesta Facultat.

Barcelona, a 19 de Març de 1986

La realització d'aquesta Tesi m'ha permès utilitzar diverses eines de treball, tant de tipus experimental com teòric, que m'han ajudat a veure la gran importància que tenen aquests dos factors, en qualsevol investigació. És per això que agraeixo al Dr. Joan Ribas el tema de treball proposat, així com l'interès que ha demostrat en tot moment, estant sempre disposat a discutir qualsevol punt, i a escoltar qualsevol suggerència.

D'altra banda, l'ambient agradable que hi ha en el Departament, ha facilitat la realització d'aquest treball, essent d'agraïr la col.laboració desinteressada, d'una o altra forma, de tots aquells que han estat sempre al meu costat, quan els he necessitat.

## ÍNDEX

# I

<b>I-INTRODUCCIÓ</b>	
1-INTRODUCCIÓ	3
2-BIBLIOGRAFIA	9
<b>II-SÍNTESI</b>	
1-PRODUCTES DE PARTIDA	
1.1-Complexos catiónics aminats de crom (III)	13
1.2-Complexos aniònics cianurats	20
2-COMPLEXOS AMINATS DE CROM (III) AMB ANIONS SENZILLS	
2.1-Aquo-complexos del tipus $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2$	23
2.2-Complexos deshidratats-anionitzats de fórmules generals $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{aa})(\text{bb})]_1$ $[\text{CrFX}(\text{aa})(\text{bb})]_x$	25
3-COMPLEXOS AMINATS DE CROM (III) AMB ANIONS CIANURATS	
3.1-Sals doblement complexes	27
3.2-Compostos dinuclears amb pont cianur	29
4-COMPOSTOS POLINUCLEARS DE CROM (III) AMB PONT BROMUR	31
5-BIBLIOGRAFIA	33
<b>III-CARACTERITZACIÓ</b>	
1-ANÀLISIS ELEMENTALS	
1.1-Complexos aminats de crom (III) amb anions senzills	37
1.2-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats	41
1.3-Compostos polinuclears de crom (III) amb pont bromur	43
2-ESPECTROSCÒPIA INFRAROJA	
2.1-Productes aminats de partida	45
2.2-Productes cianurats de partida	50
2.3-Complexos aminats de crom (III) amb anions senzills	53

## II

2.4-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats	63
2.5-Complexos polinuclears de crom (III) amb pont bromur	69
3-ESPECTROSCÒPIA ELECTRÒNICA	
3.1-Complexos catiònics aminats, de partida	71
3.2-Complexos aniònics cianurats de partida	77
3.3-Complexos aminats de crom (III) amb anions senzills	78
3.4-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats	85
3.5-Compostos polinuclears de crom (III) amb pont bromur	92
4-ANÀLISIS TERMOGRAVIMÈTRICQUES	
4.1-Compostos aminats de crom (III) amb anions senzills	95
4.2-Compostos aminats de crom (III) amb anions cianurats	107
4.3-Compostos del tipus $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	109
5-BIBLIOGRAFIA	113
IV-INTERACCIÓ Pt-Pt	
1-INTRODUCCIÓ	117
2-DESCRIPCIÓ QUALITATIVA PER ORBITALS MOLECULARS	121
3-CÀLCUL DE LA CONSTANT D'ASSOCIACIÓ EN SOLUCIÓ	129
3.1-Resultats experimentals	131
3.2-Conclusions	134
4-BIBLIOGRAFIA	137
V-REACCIONS D'ANIONITZACIÓ D'AQUO-COMPLEXOS EN ESTAT SÒLID	
1-INTRODUCCIÓ I TÈCNiques EMPRADES	141
2-CALOR DE REACCIÓ A PARTIR DEL DSC	
2.1-Introducció a la tècnica DSC	143
2.2-Resultats experimentals	145

### III

2.3-Conclusions	155
3-ESTUDI CINÈTIC A PARTIR DEL TG	
3.1-Introducció a la tècnica	161
3.2-Models matemàtics	
3.2.1-Introducció	164
3.2.2-Lleis cinètiques	165
3.2.3-Mètodes de càlcul	170
3.3-Resultats experimentals	
3.3.1-Complexos aminats de crom (III) amb anions senzills	172
3.3.2-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats	196
3.3.3-Complexos polinuclears de crom (III) amb pont bromur	203
3.4-Discussió dels resultats	
3.4.1-Temperatura de reacció	208
3.4.2-Model físic i forma dels ions	212
3.4.3-Paràmetres cinètics	218
3.4.4-Obtenció de nous paràmetres per comparació amb el DSC	230
4-MECANISME PROPOSAT	239
5-BIBLIOGRAFIA	253
VI-CONCLUSIONS	257
VII-APENDIX	265



## **I-INTRODUCCIÓ**

## 1-INTRODUCCIÓ

En el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química d'aquesta Universitat, s'ha dut a terme, en els darrers anys, un estudi sobre la cinètica de les reaccions de deshidratació-anionització, en estat sòlid, de compostos de coordinació aquo-aminats de Cr(III), Co(III), Rh(III) i Ir(III), per tal d'aprofundir en el mecanisme d'aquest procés. Gairebé tots els anions amb els quals s'ha treballat són ciano-complexos del tipus  $M(CN)_4^{2-}$  ( $M=Ni, Pd, Pt$ ) i  $M'(CN)_6^{3-}$  ( $M'=Co, Cr$ ) (1-10).

Al llarg de tot aquest estudi s'ha pogut observar, que hi ha tres paràmetres essencials en les reaccions de deshidratació-anionització en estat sòlid; aquests paràmetres són:

- Influència de l'ió central. A partir dels estudis de mecanismes de reaccions en solució, ja s'havia posat de manifest que un factor important és l'energia d'estabilització del camp cristal·lí, que depèn essencialment de l'ió central.
- Influència dels lligands que formen l'esfera de coordinació de l'ió central. Aquesta influència és molt important en les reaccions en estat sòlid, ja que, segons el volum dels lligands, l'empaquetament podrà ser més o menys compacte. Com més compacte és l'empaquetament, més dificultada està la deshidratació.
- Influència de l'anió entrant. En les reaccions en solució, l'efecte de l'anió entrant és important, especialment quan el mecanisme del procés és associatiu. Ara bé, en les reaccions en estat sòlid, s'ha posat de manifest que hi ha una certa influència de l'anió entrant, tant si el mecanisme és associatiu com dissociatiu, ja que l'efecte que té és sobre l'empaquetament.

D'aquests tres punts, el més estudiat fins ara en el Departament ha estat la influència de l'ió central (Cr, Co, Rh, Ir). En canvi, s'ha estudiat molt menys, la influència dels lligands o del tipus d'anió entrant.

Per tant, com a tema de treball per a aquesta Memòria, es va preferir limitar-se a un únic ió central i variar, en canvi, de forma sistemàtica els lligands i els contra-anions. Es per això que s'ha pres com a ió central el Cr(III), ja que la seua química d'aquo-complexos és una de les més extenses, juntament amb la del Co(III). Ara bé, s'ha escollit el primer, ja que en la bibliografia es troben diversos aquo-complexos aminats, que reuneixen les condicions necessàries:

- tenen una molècula d'aigua de coordinació
- les amines són bidentades i molt estables a efectes d'escalfament
- són fluoro-complexos, que són molt millors que els cloro o bromo-complexos, ja que aquests poden enmascarar les reaccions de deshidratació estudiades, degut a que són fàcilment substituïbles.

Per altra banda, molts dels complexos fluoroaquo-aminats de Cr(III), presenten reaccions d'anionització que comporten isomerització trans  $\rightarrow$  cis. Això permet estudiar la influència que té aquesta isomerització en els paràmetres cinètics.

En base a tot això, s'han escollit els següents ions:

- Els cations de fórmula general trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

En la bibliografia es troben descrites diverses sals amb les amines:



Es va descartar immediatament la sèrie de compostos amb  $\text{aa}=\text{bb}=\text{pn}$ , ja que s'havia comprovat anteriorment en aquest Departament, que és impossible obtenir sals del tipus trans- $[\text{CrF}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})]X_2$  (14), degut a que són molt solubles i en intentar precipitar-les, sempre s'obté una barreja de productes trans- $[\text{CrF}(\text{pn})_2(\text{H}_2\text{O})]X_2$  cis- $[\text{CrFX}(\text{pn})_2]X$ , degut a la facilitat que tenen per anionitzar-se.

A més de les sèries amb en i amb tmd, es va pensar en una

nova sèrie amb un lligand molt més voluminos: 1,2-ciclohexanodiamina (chx).

Per altra banda, en un treball previ del Departament (15) s'havia aconseguit la síntesi i caracterització de dos nous compostos:  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  i  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ . A partir d'aquests productes, s'han preparat les dues noves sèries amb amines mixtes. Posteriorment, i un cop finalitzada la part experimental d'aquesta Tesi, Vaughn i col.laboradors (16) varen publicar la síntesi de la sèrie  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]_2$ .

-Els anions estudiats són de diferents tipus:

halurs:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (esfèrics)

ditionat (cilíndric)

$\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$  (M=Ni, Pd, Pt) (plano-quadrats)

$\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$  (octaèdric)

El motiu pel qual es van escollir aquests anions és múltiple. En el cas dels halurs, es volia veure la variació dels paràmetres cinètics en augmentar el volum de l'anió entrant. En el cas del ditionat, pel fet de tractar-se d'un anió poc coordinant, ja que s'evita la possible reacció d'anionització en la pròpia solució, i a més, és un lligand voluminos, però no és esfèric. En quant als anions  $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ , es volia comparar els resultats amb els obtinguts previament en el Departament (1, 3, 7, 8). Finalment, es va escollir un anió cianurat, però que no fos pla sino octaèdric, amb la qual cosa, la seva simetria és més propera a l'esfèrica; d'aquesta forma es pot comparar amb els anions cianurats, plano-quadrats, i amb els halurs, esfèrics.

Un cop clarificats els objectius d'aquesta Tesi, calien dues coses:

- artibar a sintetitzar els nous productes, ja que molts d'ells no estaven descrits en la bibliografia i
- escollir una tècnica per estudiar quantitativament les reaccions de deshidratació-anionització en estat sòlid.

El primer punt, va ser el previ, i tal i com es comenta al

llarg d'aquesta Memòria, es va poder assolir en la majoria dels casos.

Respecte al segon punt, hi havia, de fet, dues possibilitats: estudiar les reaccions per mitjà de la termogravimetria (TG) o bé a partir de la calorimetria diferencial d'escombratge (DSC). El tractament matemàtic per les dues tècniques és similar, ara bé, pel tipus de reaccions estudiades, la termogravimetria va semblar més adient i més senzilla. De totes formes, en alguns casos s'ha emprat el DSC per tal d'aconseguir una major informació, especialment, en quant al procés d'isomerització trans  $\rightarrow$  cis.

La termogravimetria s'ha utilitzat tant en règim dinàmic com isotèrmic. A partir de les corbes obtingudes, es calcula quina és la  $g(x)$  apropiada pel procés, i això permet trobar l'energia d'activació.

Aquest estudi cinètic permet proposar un mecanisme químic per les reaccions de deshidratació-anionització. Fins ara, només existia en la bibliografia la teoria de House (17) sobre el mecanisme de les reaccions en estat sòlid pels compostos de coordinació. Aquesta teoria dóna una especial importància a l'energia d'estabilització del camp cristal·lí, i considera que l'energia d'activació depèn, gairebé exclusivament, d'aquest paràmetre. Ara bé, en els darrers anys, en aquest Departament s'ha demostrat que hi ha altres factors a tenir en compte: i que poden ser molt més importants. El més rellevant és l'espai lliure que hi ha en l'estructura cristal·lina, que permet que la molècula d'aigua es pugui escapar amb més o menys facilitat.

En aquesta Tesi, s'ha volgut veure l'efecte del volum dels lligands i dels anions (que varien l'espai lliure), en l'energia d'activació. Per arribar a conclusions rigoroses caldria tenir les estructures cristal·lines i moleculars. Ara bé, això no ha estat possible, ja que en solució s'afavoreix molt l'anionització. Per tant, els resultats obtinguts permeten fer únicament un estudi comparatiu entre els diferents

compostos.

Així doncs, al llarg d'aquesta Memòria es pot trobar:

En el capítol II, la síntesi i caracterització dels compostos de partida, així com els de les diferents sèries abans i després de l'anionització.

En el capítol III, la caracterització de tots els compostos estudiats, segons les tècniques habituals: anàlisis elementals, espectroscòpia vibracional i electrònica i termogravimetria.

A partir de l'espectroscòpia electrònica es posa de manifest la presència d'interaccions Pt-Pt en els compostos cis- $[(aa)(bb)FCr-NC-Pt(CN)_3]$ . En el capítol IV s'estudia amb detall aquesta interacció. Per una banda es pot trobar un estudi qualitatiu, per orbitals moleculars, per justificar la presència d'aquesta interacció en els compostos amb cianur pont i no en les sals doblement complexes. Per altra banda, es pot trobar el càlcul de les constants d'associació, per formació d'oligòmers, en els compostos en solució.

En el capítol V s'ha realitzat l'estudi cinètic de les reaccions de deshidratació-anionització, calculant els diferents paràmetres cinètics que han permès proposar un possible mecanisme per aquest tipus de reaccions, segons els diferents lligands i anions entrants.

Finalment es donen els llistats obtinguts en el càlcul realitzat, per un dels productes, amb el programa FORTRAN utilitzat.

## 2-BIBLIOGRAFIA

- 1-M.Serra,A.Escuer,J.Ribas,M.D.Baró,J.Casabó Therm.Acta 56,(1982) 183
- 2-M.Corbella,M.Serra,M.L.Martinez,J.Ribas Therm.Acta 57,(1982) 283
- 3-M.Serra,A.Escuer,J.Ribas,M.D.Baró Therm.Acta 64,(1983) 237
- 4-M.Monfort,M.Serra,A.Escuer,J.Ribas Therm.Acta 69,(1983) 397
- 5-M.Corbella,C.Diaz,A.Escuer,A.Seguí,J.Ribas Therm.Acta 74,(1984) 23
- 6-J.Ribas,A.Escuer,M.Monfort Therm.Acta 76,(1984) 201
- 7-J.Ribas,M.Serra,A.Escuer Inorg.Chem.23,(1984) 2236
- 8-M.Serra,A.Escuer,J.Ribas Therm.Acta 80,(1984) 103
- 9-J.Ribas,A.Escuer,M.Monfort Inorg.Chem.24,(1985) 1874
- 10-J.Ribas,M.Monfort Therm.Acta 91(1985) 115
- 11-J.W.Vaughn,O.J.Stvan,V.E.Magnusson Inorg.Chem.7,(1968)
- 12-J,W.Vaughn Inorg.Nucl.Chem.Lett.4,(1968) 183
- 13-J.Glerup Acta Chem.Scand.24,(1970) 247
- 14-J.Ribas,N.Navarro Tr.Metal Chem.8,(1983) 87
- 15-J.Casabó,A.Seguí,A.Solans,C.Diaz,J.Ribas,M.Corbella Tr.Met.Chem. 19,(1985) 128
- 16-J.W.Vaughn,J.Frigerio Inorg.Chem.24,(1985) 2110
- 17-J.E.House Therm.Acta 38,(1980) 59

## **II-SÍNTESI**



## 1-PRODUCTES DE PARTIDA

1.1-Complexos catiònics aminats de crom (III)

Els complexos catiònics aminats de crom (III) que s'han utilitzat com a productes de partida tenen les fòrmules generals:  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Br}$  i  $\text{trans-} [\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$  en que aa i bb són amines bidentades, tals com:

en: 1,2-etanodiamina o etilendiamina

tmd: 1,3-propanodiamina o trimetilendiamina

chx: 1,2-ciclohexanodiamina

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}_2(\text{en})_2] \text{Cl}$  (1)

Es dissolen 30 g (0,11 mols) de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en 100 ml d'aigua, en un got de polietilè de 400 ml; a continuació s'hi afegixen 24 g (0,6 mols) d'una solució de HF del 48% i la mescla es refreda en un bany de gel mentre s'hi addicionen, gota a gota i durant una hora aproximadament, 100 ml d'etilendiamina al 95%.

Finalitzada l'addició, la solució que presenta un color roig porprat s'escalfa en un bany de vapor (2 hores) per tal de completar la reacció. Durant l'escalfament, la solució es va enfosquant i transcorregudes les dues hores, es trasllada del got de polietilè a un cristal·litzador i es fa un escalfament addicional a 90-95°C per tal d'eliminar l'excés d'aigua. De tant en tant s'ha d'agitar per evitar que es formi una pel·lícula superficial.

Transcorregudes dues hores més, la mescla es refreda a 10°C, es filtra, es renta amb 100 ml d'etanol i 100 ml d'èter i el producte vermell-taronja que en resulta, es deixa eixugar a l'aire. (R: 56%)

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  (1)

Es dissolen 10 g de trans-  $[\text{CrF}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  en 50 ml de  $\text{HClO}_4$  del 60%. La solució resultant es filtra, per tal d'eliminar els possibles residus sòlids, i el filtrat es deixa a temperatura ambient durant 1 hora. A continuació es refreda en un bany de gel, per tal de que s'acabi de cristal·litzar.

S'obtenen uns cristalls taronges-rogençs, brillants, que es filtren, es renten amb etanol i acetona, i es deixen eixugar a l'aire. (R:58%)

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$  (2)

Es dissolen 30 g (0,11 mols) de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en 100 ml d'aigua, i la dissolució es posa en un vas de polietilè de 400 ml; a continuació s'hi afegixen 24 g (0,6 mols) d'una solució de HF al 48%. La mescla obtinguda es refreda en un bany de gel mentre s'hi addicionen 120 ml de tmd del 95%, gota a gota i aproximadament durant una hora.

La solució resultant, de color roig porprat, s'escalfa en un bany de vapor per tal de completar la reacció (2 hores), i transcorregut aquest temps es trasllada a un cristal·litzador, en el qual se l'hi fa un nou escalfament a 90-95°C, durant dues hores més, per eliminar l'excés d'aigua. En el cas que es formés una pel·lícula superficial, s'hauria de trencar amb una vareta, per agitació.

Finalment, la mescla es refreda a 10°C, es filtra i els cristalls vermells-taronges obtinguts, es renten amb etanol i acetona i es deixen eixugar a l'aire. (R:55%)

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  (2)

Es dissolen 10 g de trans-  $[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$  en 50 ml de

$\text{HClO}_4$  del 60% i la solució obtinguda es filtra per tal d'eliminar possibles residus sòlids; el filtrat es deixa a temperatura ambient durant 1 hora i després es refreda en un bany de gel perquè s'acabi de cristal·litzar.

El producte brillant de color roig-taronja que en resulta, es filtra, es renta amb etanol i èter i es deixa eixugar a l'aire. (R:40%)

### Obtenció del trans- $[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$

Es prepara una dissolució de sal de crom (III) a partir de 5 g (0.019 mols) de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  i 7 ml d'aigua; aquesta dissolució es barreja amb 4 g de HF del 45% en un vas de polietilè de 400 ml. La mescla es refreda en un bany de gel i s'agita mentre s'hi afegeixen, gota a gota, 40 ml (0.287 mols) de 1,2-ciclohexanodiamina del 85%.

Finalitzada l'addició, la solució s'escalfa en un bany de vapor durant dues hores, per tal de completar la reacció i eliminar l'excés d'aigua. Durant l'escalfament s'ha d'anar agitant de tant en tant, per evitar que es formi una pel·lícula superficial. Transcorregut aquest temps, es refreda la pasta rogenca obtinguda, es centrifuga, es renta amb acetona i amb èter i, finalment, es deixa eixugar a l'aire. (R:80%)

Recristal·lització: es dissol en la mínima quantitat d'aigua a  $80^\circ\text{C}$  i la solució obtinguda es refreda en un bany de gel. Cristal·litza en forma d'agulles roges.

En la síntesi d'aquest producte s'ha de tenir cura de no posar un excés de HF que podria facilitar la formació del producte de color blau  $(\text{chxH}_2)[\text{CrF}_4(\text{chx})]\text{Cl}$ , que impurificaria el trans-  $[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ .

### Obtenció del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

A 5 g de trans-  $[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$  recristal·litzat s'hi

afegeixen 10 ml de  $\text{HClO}_4$  del 65%, en petites fraccions i agitant la suspensió; el producte no acaba de dissoldre's totalment. Ara bé, la reacció d'hidròlisi es dona igualment. La suspensió es continua agitant durant dues hores per tal que precipiti tot el producte rosa-vermellós.

Aquest producte es filtra i es renta amb etanol i èter. A continuació, degut a que el producte reté  $\text{HClO}_4$ , es posa en acetona i s'agita durant 1 hora; finalitzat aquest temps es filtra, es renta amb acetona i s'eixuga a l'aire.

Obtenció del cis-  $[\text{CrF}_2(\text{en})_2][\text{CrF}_4(\text{en})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3)

En un vas de precipitats es barregen 44.1 g (0.24 mols) de  $\text{CrF}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  i 42.0 g (0.70 mols) d'etilendiamina destil·lada. La mescla s'escalfa en un bany d'aigua durant 1 hora. A continuació la pasta de color porpra obtinguda es posa en un plat evaporador de gran tamany i s'escalfa de nou, en un bany d'aigua, durant 2 hores (o més, si és necessari) per tal d'evaporar l'excés d'amina.

Un cop es té el sòlid sec, es tritura i per tal d'eliminar la possible amina encara retinguda, es posa en etanol i s'agita durant 5 minuts. Després es filtra i s'asseca a l'aire.

Purificació: es dissolen 7.3 g del compost en 27 ml d'aigua a  $50^\circ\text{C}$ . Es filtra per tal d'eliminar els possibles residus sòlids, i al filtrat s'hi afegeixen 6 ml de HF del 48%; per addició de 100 ml d'etanol es precipita novament el compost, que es renta amb etanol i èter, i s'eixuga a l'aire.  
(R:20%)

Obtenció del  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Br}]$  (4)

30 g (0.072 mols) de  $[\text{CrF}_2(\text{en})_2][\text{CrF}_4(\text{en})]$  sense purificar s'agiten durant 30 segons en 48 ml de HBr del 48%,

i es filtren immediatament en una placa filtrant de grà 3 i de 10 cm de diàmetre, evitant que transcorri més d'un minut. Es separa el residu blanquinós i el filtrat es posa en un vas de precipitats a on se'l deixa reposar 10 minuts a temperatura ambient. A continuació es posa en un bany de gel, durant 15 minuts més. El precipitat porpra obtingut, es filtra i es renta amb tres fraccions de 15 ml d'etanol i després amb acetona.

El filtrat s'escalfa en un bany d'aigua durant 15 minuts, després s'hi afegeixen 1/3 del seu volum d'acetona i es refreda durant unes hores a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Després es filtra i es renta de la mateixa forma que la fracció anterior.

Purificació: Es dissol tot el producte obtingut en 30 ml d'aigua i es filtra per eliminar les impureses. Després s'hi afegeixen 30 ml de HBr del 48% i es deixa reposar 15 minuts en un bany de gel. Es filtra, es renta amb etanol i acetona i s'asseca a l'aire. (R:31%)

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{tmd})]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (5)

A una suspensió de 5 g de  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  en 100 ml d'etanol del 96% s'hi afegeixen 2 ml de trimetilendiamina (tmd). La mescla s'escalfa a reflux durant 3 hores. A continuació es refreda i es filtra el producte rosa-taronja. Es renta amb etanol, acetona i èter. (R:91%)

Purificació: 1 g del producte obtingut s'agita en 35 ml d'etanol del 96% durant 1 hora, es filtra i es repeteix l'operació un parell de cops. El sòlid que queda es dissol en 10 ml d'una mescla d'etanol i aigua, en la proporció 1:1, i la solució un cop filtrada es deixa una nit a  $-20^{\circ}\text{C}$ . El sòlid vermell-rosat es filtra i es renta amb etanol, acetona i èter. (R:15%)

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  (5)

Es dissolen 3 g de trans-  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{tmd})]\text{Br}\cdot\text{H}_2\text{O}$  en 150ml

de  $\text{HClO}_4$  del 72% a  $0^\circ\text{C}$ ; la solució s'agita durant 5 minuts, es filtren els possibles residus sòlids i es deixa a temperatura ambient durant 1 hora, mantenint l'agitació constant. El precipitat obtingut, de color taronja, es filtra, es renta amb etanol i acetona i s'asseca amb èter. (R:38%)

Aquest compost es pot purificar dissolent 1.3 g en 6 ml de  $\text{HClO}_4$  del 72% a  $0^\circ\text{C}$ , i a continuació filtrant les possibles impureses, i afegint 3 ml d'etanol. Després es refreda a  $-20^\circ\text{C}$  durant 3 hores, i el precipitat obtingut es filtra i es renta a l'igual que abans. (R:64%)

Obtenció del  $(\text{chxH}_2)_2[\text{CrF}_4(\text{chx})_2\text{Cl}]$  (6)

Es dissolen 33 g del  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  en 40 ml d'aigua en un vas de polietilè; a continuació s'hi afegixen 26 g de HF del 48% i la mescla s'agita durant 5 minuts en un bany de gel. Després s'addicionen, gota a gota i durant mitja hora, 64 g de 1,2-ciclohexanodiamina (chx) del 85%.

Finalitzada l'addició s'escalfa la mescla en un bany d'aigua i es manté l'agitació durant 2 hores i mitja. Transcorregut aquest temps, es refreda el vas en un bany de gel i s'afegixen, 200 ml de metanol, a la pasta blavosa obtinguda, agitant vigorosament durant uns deu minuts. A continuació es filtra, per tal de separar el precipitat blau de la solució roja i es renta amb etanol fins que no s'observa coloració roja en el filtrat; llavors es renta amb acetona i finalment amb èter, deixant eixugar el producte a l'aire. (R:89%)

Purificació: es dissolen 4 g del producte obtingut en 40 ml d'aigua, es filtra i es separa un residu verd. Al filtrat s'hi afegix, lentament i agitant, 1 volum de metanol i un volum d'acetona. La mescla s'agita durant 5 minuts i a continuació es filtra el precipitat blau i es renta amb etanol, acetona i èter. (R:73%)

Obtenció del  $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (6)

Es barregen 18 g de  $(\text{chxH}_2)[\text{CrF}_4(\text{chx})\text{Cl}]$  amb 45 ml de HBr del 48% i la mescla s'agita durant 1 hora a temperatura ambient. La pasta obtinguda es centrifuga i després s'agita amb etanol, es filtra i es repeteix l'operació amb acetona, i finalment amb èter.

Purificació: el producte blau obtingut es dissol en la mínima quantitat d'aigua a 70°C, es filtren les possibles impureses i s'acidifica la solució amb 20 ml de HBr del 48% i es refreda en un bany de gel. El producte lila obtingut, es renta amb etanol i acetona i s'asseca a l'aire.

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (5)

En un matràs de 100 ml es barregen 3 g de  $[\text{CrF}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  i 50 ml d'etanol del 95%, i s'afegeix 1 ml de tmd. Aquesta mescla s'escalfa a reflux, en un bany d'aigua i agitant-la, durant 3 hores.

Primerament es pot observar que el complex es dissol totalment donant una solució blava, després apareix lentament un precipitat rosa-roig en una solució roja. Finalitzat el temps de reflux, es refreda la solució, es filtra i es renta el precipitat amb etanol, acetona i èter. (R:22%)

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  (5)

S'afegeixen 3.5 g de trans-  $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  a 21 ml de  $\text{HClO}_4$  del 72% a 0°C; la mescla es deixa a temperatura ambient i amb agitació constant, durant dues hores. A continuació s'afegeixen 4 ml d'aigua, gota a gota, i es deixa una hora més a temperatura ambient. El precipitat taronja es filtra, es renta amb etanol i s'asseca a l'aire. (R:60%)

Purificació: es dissolen 2.5 g del producte en 100 ml

d'acetona. Després de filtrada la solució s'hi afegixen, gota a gota, 130 ml d'èter i la barreja es deixa 3 hores a  $-20^{\circ}\text{C}$ . El precipitat taronja obtingut es filtra, es renta amb èter i es deixa eixugar a l'aire. (R:60%)

## 1.2- Complexos aniónics cianurats

### Obtenció del $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)

En 100 ml d'aigua bullint es dissolen 0.60 mole d'una sal de níquel soluble i s'hi afegix una solució de 7 g de KCN en 100 ml d'aigua, efectuant l'addició lentament, (gota a gota) i tot agitant. La suspensió del precipitat verd grisós format, de cianur de níquel hidratat, s'escalfa durant una hora en un bany d'aigua, per tal que el precipitat es pugui filtrar amb més facilitat.

Un cop filtrat, es renta amb tres fraccions de 20 ml d'aigua calenta i es comprimeix bé. El producte obtingut es dissol en una solució de 7 g de KCN en 15 ml d'aigua i la solució adquireix un color vermell-taronja. Aquesta solució s'evapora en un bany d'aigua, fins que en refredar-se comenci a cristallitzar. Es filtren els cristalls de color groc intens i es deixen escórrer i assecar a l'aire.

### Obtenció del $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (8)

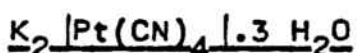
Es dissolen 10 g de  $\text{PdCl}_2$  en 600 ml d'aigua a la que se li ha afegit, prèviament, 10 gotes de HCl 12M. En un vas apart es prepara una solució amb 7.5 g de KCN en 100 ml d'aigua i s'afegix a la solució anterior, gota a gota durant 10 minuts.

S'obté un precipitat groc de  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , quedant les aigües mares totalment incolores. El producte es separa per filtració i es renta amb aigua freda. Aquest  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  es torna a dissoldre en una solució formada per 8 g de KCN en 150 ml d'aigua.

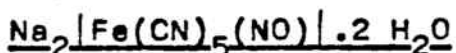


La redissolució és immediata; pot ser que quedi algun residu de  $\text{PdCl}_2$  sense reaccionar, de color marró i que s'ha de separar per filtració.

El volum de líquid es redueix, per ebullició, fins a uns 40 ml i es guarda en un bany de gel durant 1 hora. Transcorre gut aquest temps, apareixen unes agulles blanques que es separen per filtració, es renten amb 8 o 10 gotes d'aigua freda, amb etanol, i èter. Les aigües mares es poden concentrar més per tal de separar una nova fracció del producte. (R:65%)



S'ha utilitzat el producte comercial de Johnson Matthey Chimie.



S'ha utilitzat el producte comercial PANREAC després de purificar. Per a això, es dissol el producte en aigua, es filtren les impureses de color fosc i es precipita amb acetona i èter.

## 2-COMPLEXOS AMINATS DE CROM (III) AMB ANIONS SENZILLS

2.1-Aquo-complexos del tipus trans- [CrF(aa)(bb)(H<sub>2</sub>O)]X<sub>2</sub>

Els complexos en els quals les amines bidentades són etilendiamina, (aa=bb=en) han estat descrits per Vaughn (1) per X=Cl, Br i I, a l'igual que alguns en què les amines són trimetilendiamina, (aa=bb=tmd) (2). De forma similar a la síntesi d'aquests s'han obtingut els compostos amb les amines aa=bb=chx. Els compostos amb amines mixtes (en i tmd) han estat descrites per Vaughn (9) al mateix temps que s'acabava i es redactava aquesta Tesi.

Obtenció del trans- [CrF(aa)(bb)(H<sub>2</sub>O)]X<sub>2</sub>.n H<sub>2</sub>O X=Cl, Br

Es dissolen 0.002 mols de trans- [CrF(aa)(bb)(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en la mínima quantitat d'àcid HX concentrat. La solució es filtra i es refreda en un bany de gel; es precipita el nou compost per addició de 40 ml d'acetona freda. El producte rosa es filtra, es renta amb acetona i es deixa eixugar a l'aire.

En el cas del trans- [CrF(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub>, no és necessari afegir-hi acetona, ja que després d'haver estat agitat 1 minut, precipita tot sol.

En la taula 2.1 es poden trobar el nombre d'aigües d'hidratació que presenta cada un dels compostos.

Taula 2.1

Nombre de molècules d'aigua de cristallització

(aa)(bb)	(en) <sub>2</sub>	(tmd) <sub>2</sub>	(chx) <sub>2</sub>	(en)(tmd)	(chx)(tmd)
Cl	0	0.5	0.5	0.5-1	0
Br	0	0.5	0	0	0

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] \text{I}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (5)

Una solució aquosa del trans-  $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$  es refreda en un bany de gel i es tracta amb un excés d'àcid HI concentrat; la mescla s'agita uns minuts, amb la qual cosa s'observa la formació d'abundant precipitat. El producte rosa-taronja format, es filtra, es renta amb acetona i s'asseca a l'aire.

En el cas dels compostos amb amines mixtes s'hi ha d'afegir acetona per tal de precipitar el producte.

En la taula 2.2 es poden trobar el nombre de molècules d'aigua d'hidratació amb que s'obté cada compost.

Taula 2.2

Nombre de molècules d'aigua de cristal·lització

(aa)(bb)	(en) <sub>2</sub>	(tmd) <sub>2</sub>	(chx) <sub>2</sub>	(en)(tmd)	(chx)(tmd)
	0	1	0	0	0

Obtenció del trans-  $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] \text{S}_2\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (10)

1 g del trans-  $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$  es dissol en una solució de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  que s'obté prèviament passant una dissolució concentrada de 2.5 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  per una resina de bescanvi iònic àcida. La solució resultant es refreda i es precipita per addició d'acetona. S'obté un producte rosa que es filtra i es deixa eixugar a l'aire.

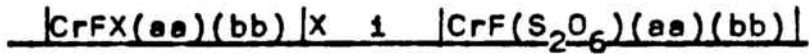
En la taula 2.3 es poden trobar el nombre de molècules d'aigua d'hidratació amb que s'obté cada compost.

Taula 2.3

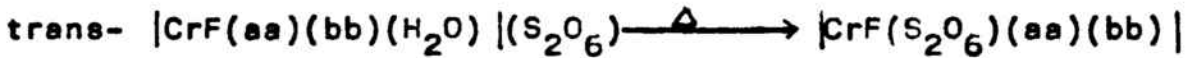
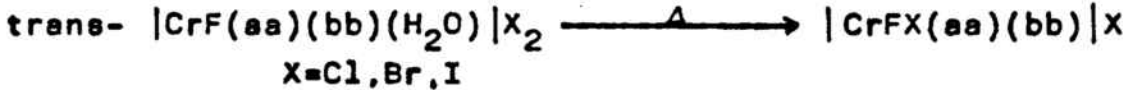
Nombre de molècules d'aigua de cristal·lització

(aa)(bb)	(en) <sub>2</sub>	(tmd) <sub>2</sub>	(chx) <sub>2</sub>	(en)(tmd)	(chx)(tmd)
	0	0	1	0	1.5

2.2-Complexos deshidratats-anionitzats de fórmules generals:



Aquests tipus de complexos s'han preparat per escalfament en estat sòlid dels aquo-complexos, segons les reaccions:



En la taula 2.4 es donen els temps i temperatures de reacció per cada cas, indicant-se també si el producte que s'obté és trans o cis.

Taula 2.4

Condicions de la reacció de deshidratació-anionització pels diferents compostos

producte final	temps	T(°C)	Ref
cis- $ CrFCl(en)_2 Cl$	6 hores	125	1
cis- $ CrFBr(en)_2 Br$	8 hores	155	1
cis- $ CrFI(en)_2 I$	12 hores	160	1
cis- $ CrF(S_2O_6)(en)_2 $	20 min.	140	-
trans- $ CrFCl(tmd)_2 Cl$	20 min.	80	-
trans- $ CrFBr(tmd)_2 Br$	2 hores	130	2
cis- $ CrFI(tmd)_2 I$	20 min.	125	-
trans/cis- $ CrF(S_2O_6)(tmd)_2 $	25 min.	160	-
cis- $ CrFCl(chx)_2 Cl$	1 hora	200	-
cis- $ CrFBr(chx)_2 Br$	1 hora	200	-
cis- $ CrFI(chx)_2 I$	1 hora	200	-
cis- $ CrF(S_2O_6)(chx)_2 $	10 min.	180	-

Taula 2.4 (cont.)

producte final	temps	T(°C)	Ref
trans-   CrFCl(en)(tmd)   Cl	30 min.	100	-
cis-   CrFCl(en)(tmd)   Cl	24 hores	120	-
cis-   CrFBr(en)(tmd)   Br	90 min.	115	-
cis-   CrFI(en)(tmd)   I	90 min.	160	-
cis-   CrF(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(en)(tmd)	20 min.	165	-
cis-   CrFCl(chx)(tmd)   Cl	3 hores	140	-
cis-   CrFBr(chx)(tmd)   Br	3 hores	140	-
cis-   CrFI(chx)(tmd)   I	90 min.	175	-
cis-   CrF(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(chx)(tmd)	20 min.	165	-

- Aquest treball

## 3-COMPLEXOS AMINATS DE CROM (III) AMB ANIONS CIANURATS

3.1-Sals doblement complexesObtenció del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{Ni}(\text{CN})_4 | \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Es dissolen 0.5 g de  $\text{K}_2 \text{Ni}(\text{CN})_4 | \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 3 ml d'aigua i la solució groga transparent es passa a través d'una resina de bescanvi iònic, amònic. Aquesta solució es refreda en un bany de gel i s'hi afegix 0.5 g del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | (\text{ClO}_4)_2$  sòlid, s'agita bé durant 5 minuts i el precipitat obtingut es filtra, es renta amb etanol, acetona i s'asseca amb èter. (R:85%)

Obtenció del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{Pd}(\text{CN})_4 | \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Es dissolen 0.2 g de  $\text{K}_2 | \text{Pd}(\text{CN})_4 | \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  en la mínima quantitat d'aigua (aproximadament 1 ml) i la solució transparent es passa a través d'una resina de bescanvi iònic, àcida. A la solució obtinguda se l'hi afegix, després de refredar-la en un bany de gel, 0.2 g de trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | (\text{ClO}_4)_2$  sòlid; s'agita bé i immediatament apareix un precipitat de color rosa, que es filtra, es renta amb unes gotes d'aigua gelada, acetona i èter. (R:68%)

Obtenció del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{Pt}(\text{CN})_4 | \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Es dissolen 0.11 g del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{Cl}_2$  en la mínima quantitat d'aigua. La solució es refreda en un bany de gel i s'hi afegix 0.11 g de  $\text{K}_2 | \text{Pt}(\text{CN})_4 |$  sòlid tot agitant per tal que es dissolgui bé. Passats dos o tres minuts apareix un precipitat de color rosa que es filtra, es renta amb aigua gelada, i es deixa eixugar a l'aire. (R:49%)

Obtenció del trans- $[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Es dissolen 0.3 g de trans- $[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$  en la mínima quantitat d'aigua, es filtren els possibles residus in solubles i la solució es refreda en un bany de gel; quan està ben freda s'hi afegeix una solució concentrada de 0.21 g de  $\text{Na}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ , s'agita bé i es precipita per addició d'una mescla d'acetona i èter.

En el cas del compost trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  el producte precipita sol, després d'haver agitat 1 minut, sense necessitat d'afegir-hi acetona i èter.

En la taula 3.1 es poden trobar el nombre de molècules d'aigua d'hidratació que presenta cada un dels compostos, així com el rendiment de la reacció.

Taula 3.1

Nombre de molècules d'aigua de cristal·lització

aa	en	tmd	chx
n	2	1	5
R	47%	64%	70%

Obtenció del trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Pt}(\text{CN})_4]$

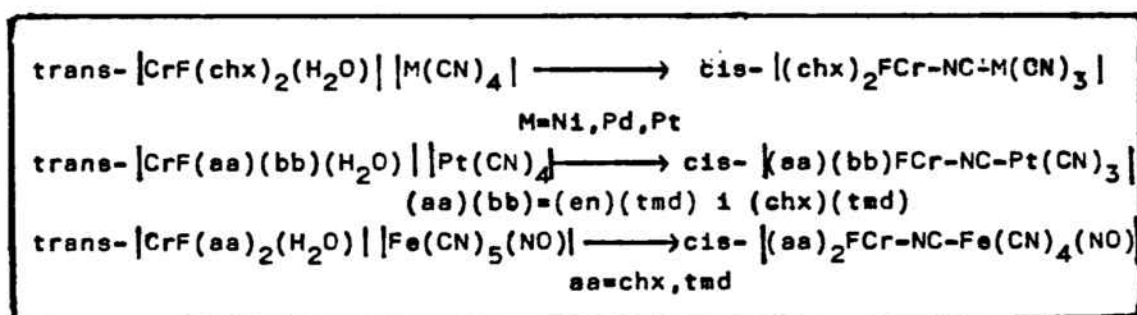
Es dissolen 0.15 g de  $\text{K}_2 [\text{Pt}(\text{CN})_4]$  en la mínima quantitat d'aigua. La solució obtinguda es passa a través d'una resina de bescanvi iònic, àcida, i el  $\text{H}_2 \text{Pt}(\text{CN})_4$  eluit es refreda en un bany de gel. Quan està ben fred s'hi afegeix 0.15 g de trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$  sòlid, s'agita bé i es precipita per addició d'acetona (100 ml). El precipitat es renta amb acetona i es deixa eixugar a l'aire.

El compost trans- $[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})] [\text{Pt}(\text{CN})_4]$  no s'ha pogut obtenir pur, degut a la gran facilitat que té per

coordinar-se el grup cianur, donant lloc al nou compost  $\text{cis-}[(\text{chx})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$ .

### 3.2- Compostos dinuclears amb pont cianur

Els compostos dinuclears amb pont cianur s'han preparat per escalfament en estat sòlid de les sals doblement complexes, segons les següents reaccions:



Per escalfament en estat sòlid de la sal doblement complexa  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]|\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})|$  no s'ha pogut obtenir el corresponent compost dinuclear amb pont cianur, ja que aquest procés es superposa amb el procés de descomposició.

En la taula 3.3 es donen els temps i temperatures de reacció dels diferents productes.

Taula 3.2

Condicions de reacció per la formació de compostos dinuclears amb pont cianur

Producte final	temps	T(°C)
$\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Ni}(\text{CN})_3]$	2 h	110
$\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pd}(\text{CN})_3]$	2 h	110
$\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	2 h	110
$\text{cis-}[(\text{chx})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	2 h	130
$\text{cis-}[(\text{en})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	2 h	130
$\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$	2 h	110
$\text{cis-}[(\text{tmd})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$	2 h	90

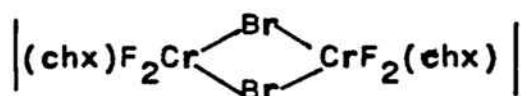


## 4-COMPOSTOS POLINUCLEARS DE CROM (III) AMB PONT BROMUR

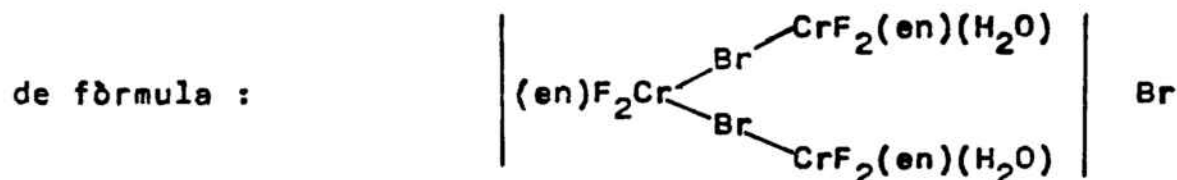
En l'apartat 1.1 s'ha indicat la síntesi dels dos compostos  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  ( $\text{aa}=\text{en}, \text{chx}$ ). El corresponent compost de partida amb  $\text{aa}=\text{tmd}$ , no s'ha pogut sintetitzar.

Per escalfament en estat sòlid d'aquests productes, s'obtenen els nous compostos polinuclears amb pont bromur. El comportament d'aquestes sals, en front de l'escalfament, és lleugerament diferent segons si  $\text{aa}=\text{en}$  o  $\text{chx}$ .

El compost  $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  escalfat en estat sòlid a  $120^\circ\text{C}$  durant 1 hora, canvia de color donant un producte blau, que correspon al compost dinuclear de fórmula:



Per altra banda, el compost  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  quan s'escalfa en estat sòlid a  $120^\circ\text{C}$  durant 1 dia, canvia de color, donant també un producte de color blau, lleugerament lila, que correspon al  $[\text{CrF}_2\text{Br}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$ . Ara bé, quan aquest producte s'escalfa progressivament fins a  $180^\circ\text{C}$ , s'obté un nou compost, d'un color similar i que un cop caracteritzat per anàlisi elemental i per termogravimetria, s'ajusta al trimer



Finalment s'ha observat que si el producte de partida, amb  $\text{aa}=\text{en}$ , s'escalfa directament a  $180^\circ\text{C}$  durant unes hores, no es pot obtenir el trimer pur, ja que es comença a descompondre.

## 5-BIBLIOGRAFIA

- 1-J.W.Vaughn,O.J.Stvan,V.E.Magnusson Inorg.Chem.7,(1968),  
736
- 2-J.W.Vaughn Inorg.Nucl.Chem.Lett.4,(1968),183
- 3-J.W.Vaughn,A.M.Yeoman Inorg.Chem.15,(1976),2320
- 4-J.W.Vaughn,G.J.Seiler Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem.  
9,(1979),1
- 5-J.Casabó,A.Solans,C.Díaz,J.Ribas,A.Seguí,M.Corbella  
Transit.Metal.Chem.19,(1985),128
- 6-J.Casabó,A.Solans,X.Solans,M.Font-Altava,C.Díaz,J.Ribas  
Transit.Metal Chem.9,(1984),469
- 7-W.C.Fernelius Inorg.Synthesis 2,(1946),229
- 8-J.H.Bigelow Inorg.Synthesis 2,(1946),245
- 9-J.W.Vaughn,J.S.Frigerio Inorg.Chem.24,(1985),2110
- 10-J.Ribas,J.Casabó,D.Baró Thermochem.Acta 47,(1981),271

### **III-CARACTERITZACIÓ**

## 1-ANÀLISIS ELEMENTALS

Les anàlisis elementals de C, H i N s'han realitzat mitjançant un analitzador automàtic Carlo Erba 1104, de l'Institut de Química Orgànica, del CSIC de Barcelona.

## 1.1-Complexos aminate de crom(III) amb anions senzills

En la taula 1.1 s'indiquen els resultats de les anàlisis elementals, obtinguts pels diferents compostos de fórmula general  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{X}_2$  on  $\text{aa}, \text{bb} = \text{en}, \text{tmd}, \text{chx}$  i  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  i  $\text{S}_2\text{O}_6$ .

Taula 1.1

Resultats de les anàlisis elementals dels aquo-complexos

COMPOST	calc. trobat	% C	% H	% N
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Cl}_2$	17.14 16.9	6.43 6.2	20.00 19.3	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Br}_2$	13.01 12.8	4.88 4.7	15.18 14.6	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{I}_2$	10.37 10.3	3.89 3.8	12.10 11.8	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{S}_2\text{O}_6$	13.01 13.1	4.88 4.7	15.18 14.8	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	22.71 22.5	7.26 7.3	17.67 17.2	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{Br}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	17.74 17.6	5.67 5.6	13.80 13.5	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.15 14.0	4.72 4.8	11.01 11.2	
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{S}_2\text{O}_6$	18.14 18.1	5.54 5.5	14.11 14.1	

Taula 1.1 (cont)

COMPOST	calc. trob.	% C	% H	% N
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Cl <sub>2</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	36.31 35.9	7.87 7.8	14.11 14.1	
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Br <sub>2</sub>	30.20 30.5	6.29 6.5	11.74 11.8	
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) I <sub>2</sub>	25.21 25.7	5.25 5.4	9.80 9.9	
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	29.09 28.1	6.46 6.4	11.32 11.3	
trans-CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O) Cl <sub>2</sub>	20.41 20.3	6.80 6.7	19.05 18.6	
trans-CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O) Br <sub>2</sub>	15.67 15.6	5.22 5.1	14.63 14.3	
trans-CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O) I <sub>2</sub>	12.58 12.4	4.19 4.1	11.74 11.9	
trans-CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O) S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	15.67 15.5	5.22 5.0	14.63 14.4	
trans-CrF(chx)(tmd)(H <sub>2</sub> O) Cl <sub>2</sub>	31.03 30.8	7.47 7.6	16.09 15.9	
trans-CrF(chx)(tmd)(H <sub>2</sub> O) Br <sub>2</sub>	24.73 24.7	5.95 5.8	12.82 12.6	
trans-CrF(chx)(tmd)(H <sub>2</sub> O) I <sub>2</sub>	20.35 20.2	4.90 4.8	10.55 10.3	
trans-CrF(chx)(tmd)(H <sub>2</sub> O) S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	23.74 23.5	6.15 6.2	12.31 12.2	

Les anàlisis elementals dels productes de partida per l'obtenció del nou compost trans-CrF(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)|(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> es donen en la taula 1.2.

Taula 1.2

COMPOST	calc. % C trob.	% H	% N
$[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	20.76 20.7	6.05 6.1	8.07 7.9
trans- $[\text{CrF}_2(\text{chx})_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	38.80 39.0	8.14 8.3	15.08 14.7
trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] (\text{ClO}_4)_2$	27.93 28.5	5.86 5.9	10.86 11.0

Les anàlisis elementals dels complexos deshidratats-anionitzats, obtinguts per escalfament en estat sòlid, es donen en la taula 1.3. Es pot observar que alguns d'aquests compostos, que en principi caldria esperar que fossin anhidres, s'hidraten fàcilment.

Taula 1.3

Anàlisis elementals dels complexos deshidratats-anionitzats

COMPOST	calc. % C trob.	% H	% N
cis- $[\text{CrFCl}(\text{en})_2] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	17.20 17.4	6.40 6.3	20.00 19.8
cis- $[\text{CrFBr}(\text{en})_2] \cdot \text{Br}$	13.70 14.0	4.60 4.8	16.00 15.7
cis- $[\text{CrFI}(\text{en})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	10.58 10.8	3.75 3.7	12.34 12.4
cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	13.33 12.9	4.76 4.7	15.56 14.9

Taula 3.1 (cont)

COMPOST	calc. trob.	% C	% H	% N
trans-CrFCl(tmd) <sub>2</sub>  Cl.0.5 H <sub>2</sub> O	24.08 23.8	7.02 6.9	18.73 18.5	
trans-CrFBr(tmd) <sub>2</sub>  Br	19.00 18.8	5.28 5.3	14.78 14.6	
cis-CrFI(tmd) <sub>2</sub>  I	15.23 15.1	4.23 4.3	11.84 11.7	
cis/trans-CrF(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(tmd) <sub>2</sub>  .0.5 H <sub>2</sub> O	18.56 18.6	5.41 5.4	14.43 14.3	
cis-CrFCl(chx) <sub>2</sub>  Cl.1.5 H <sub>2</sub> O	36.31 36.9	7.87 8.0	14.11 14.1	
cis-CrFBr(chx) <sub>2</sub>  Br.1.5 H <sub>2</sub> O	29.10 29.2	6.47 6.5	11.32 11.2	
cis-CrFI(chx) <sub>2</sub>  I	25.25 25.4	5.30 5.4	9.81 9.7	
cis-CrF(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(chx) <sub>2</sub>	31.40 31.5	6.15 6.3	12.21 12.1	
trans-CrFCl(en)(tmd) Cl.0.5 H <sub>2</sub> O	21.05 20.9	6.67 6.6	19.65 19.4	
cis-CrFCl(en)(tmd) Cl	21.74 21.6	6.52 6.4	20.29 19.9	
cis-CrFBr(en)(tmd) Br	16.44 16.5	4.93 5.2	15.34 15.1	
cis-CrFI(en)(tmd) I	13.08 13.1	3.92 4.0	12.21 12.1	
cis-CrF(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(en)(tmd)	16.44 16.5	4.93 4.8	15.34 15.3	
cis-CrFCl(chx)(tmd) Cl.0.5 H <sub>2</sub> O	31.86 31.8	7.37 7.4	16.52 16.4	
cis-CrFBr(chx)(tmd) Br.0.5 H <sub>2</sub> O	25.25 25.3	5.84 5.7	13.09 12.9	

Taula 1.3 (cont)

COMPOST	calc.	% C	% H	% N
	trob.			
cis-[CrFI(chx)(tmd)] I		21.06	4.68	10.92
		21.1	4.7	10.8
cis-[CrF(S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )(chx)(tmd)] · 0.5 H <sub>2</sub> O		25.25	5.84	13.09
		25.3	5.8	12.9

### 1.2-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats

Les anàlisis elementals de les sals doblement complexes del tipus trans-[CrF(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] [M(CN)<sub>4</sub>] (per M=Ni, Pd, Pt) es donen en la taula 1.4. En aquesta taula també s'hi poden trobar els resultats obtinguts pel compost trans-[CrF(en)-(tmd)(H<sub>2</sub>O)] [Pt(CN)<sub>4</sub>] que s'ha preparat degut a l'interès que té en l'estudi de les interaccions Pt-Pt; el compost anàleg amb chx-tmd, com amines, no s'ha pogut obtenir, ja que es troba impurificat pel corresponent complex dinuclear que es forma ràpidament.

Els resultats de les anàlisis elementals dels compostos del tipus trans-[CrF(aa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] [Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)] (per aa=en, tmd, chx) també es poden veure en la taula 1.4



Taula 1.4

Anàlisis elementals de les sals doblement complexes

COMPOST	calc. trob.	% C	% H	% N
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Ni(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	38.58 38.0	6.43 6.5	22.50 22.1	
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Pd(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	35.20 34.7	5.87 5.8	20.54 19.9	
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Pt(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	30.28 30.2	5.05 4.9	17.66 17.2	
trans-CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O) Pt(CN) <sub>4</sub>	20.73 20.6	3.84 3.7	21.49 21.2	
trans-CrF(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Fe(CN) <sub>5</sub> (NO)·H <sub>2</sub> O	28.03 27.6	5.10 5.0	29.73 29.0	
trans-CrF(tmd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Fe(CN) <sub>5</sub> (NO)·.2 H <sub>2</sub> O	23.43 23.7	4.77 4.6	30.38 30.0	
trans-CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Fe(CN) <sub>5</sub> (NO)·.5 H <sub>2</sub> O	32.75 32.6	6.42 6.3	22.48 21.6	

En la taula 1.5 es poden trobar els resultats obtinguts en les anàlisis elementals dels complexos dinuclears amb un grup cianur pont.

Taula 1.5

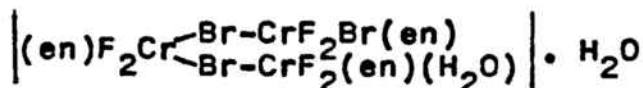
Anàlisis elementals dels complexos dinuclears amb pont cianur

COMPOST	calc.	% C	% H	% N
	trob.			
cis-  (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Ni(CN) <sub>3</sub>	41.59	3.03	24.26	
	40.8	3.2	23.2	
cis-  (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Pd(CN) <sub>3</sub>	37.69	2.75	21.99	
	37.4	2.8	21.0	
cis-  (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Pt(CN) <sub>3</sub>	32.10	2.34	18.73	
	31.9	2.4	18.1	
cis-  (en)(tmd)FCr-NC-Pt(CN) <sub>3</sub>	21.42	3.57	22.22	
	21.3	3.5	21.8	
cis-  (chx)(tmd)FCr-NC-Pt(CN) <sub>3</sub>	27.95	4.30	20.07	
	28.1	4.4	19.8	
cis-  (tmd) <sub>2</sub> FCr-NC-Fe(CN) <sub>4</sub> (NO)	30.36	4.60	32.19	
	29.5	4.4	30.9	
cis-  (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Fe(CN) <sub>4</sub> (NO)	39.62	5.44	27.19	
	38.3	5.3	26.3	

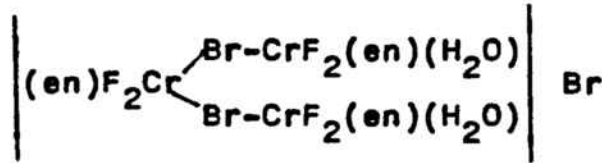
### 1.3-Compostos polinuclears de crom (III) amb pont bromur

En la taula 1.6 es donen els valors teòrics i experimentals, de les anàlisis elementals dels compostos polinuclears amb pont bromur, tant amb l'amina 1,2-ciclohexanodiamina com amb l'etilendiamina. El producte obtingut en el cas de la chx és un dímer de fórmula |(chx)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>Cr(Br)<sub>2</sub>CrF<sub>2</sub>(chx)| que és totalment anhidre.

En el cas del compost amb en, s'obté un trímer, que segons els resultats de les anàlisis elementals es podria ajustar a la fórmula:



Ara bé, sembla més lògic pensar que aquest producte, en realitat, és iònic i té la fórmula:



ja que un ió  $\text{Br}^-$  coordinat, però sense ser pont, serà força làbil.

Taula 1.6

Anàlisis elementals dels compostos polinuclears amb pont bromur.

COMPOST	calc.	% C	% H	% N
	trob.			
$ (\text{chx})\text{F}_2\text{Cr}(\text{Br})_2\text{CrF}_2(\text{chx}) $	25.36	4.93	9.86	
	24.7	5.1	9.4	
$ (\text{en})\text{F}_2\text{Cr}(\text{BrCrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O}))_2 \text{Br}$	9.93	3.89	11.57	
	9.6	3.8	11.1	

## 2-ESPECTROSCÒPIA INFRAROJA

Tots els espectres infrarojos s'han realitzat en l'espectrofotòmetre Beckman Acculab 4, aplicable a l'interval comprès entre 4000 i 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Aquests espectres s'han fet amb pastilles de KBr, preparades de la forma habitual, en motlle, sota pressió i al buit.

Les condicions d'operació han estat les determinades per l'aparell, en treball de rutina, per un escombratge de 10 minuts.

### 2.1-Productes aminats de partida

Els complexos de crom (III) amb amines bidentades, com són l'etilendiamina, la trimetilendiamina i la 1,2-ciclohexanodiamina, presenten en l'infraroig gran nombre de bandes. Dins d'aquests tipus de complexos, en la bibliografia, s'han estudiat amb detall, els que tenen la fórmula general  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (1-4), especialment quan  $\text{aa}=\text{en}$  (5,6). D'una forma general, es pot fer l'assignació de bandes per aquests compostos i que ve donada en la taula 2.1.

La banda corresponent a la deformació asimètrica  $\delta(\text{NH}_2)$ , que per l'etilendiamina es troba a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (1), pot variar segons si les amines es troben en posició trans o en cis, observant-se que aquesta banda apareix a freqüències més grans en el cas del compost trans. Per altra banda, hi ha autors (1,7) que indiquen que pot presentar un cert desdoblament en el cas de l'isòmer cis, mentre que el compost en trans presenta una sola banda.

Diversos autors assenyalen també, que l'estudi d'altres regions de l'espectre també permet diferenciar la forma trans de la cis. Ara bé, les proves experimentals aportades són menys clares. Per exemple, hi ha autors (2), que indiquen que en la

Taula 2.1

Assignació de bandes pels compostos  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

Freqüència ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignació
3300,2077	stretching NH
1600	bending $\text{NH}_2$
1460	bending $\text{CH}_2$
1300	deformació assim. wagging $\text{CH}_2$
900	rocking $\text{CH}_2$
800	rocking $\text{NH}_2$
550,395	stretching CrN deformació amines
355,370	stretching CrF

regió entre  $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  es poden trobar 4 bandes, pels complejos amb les amines en posició cis, mentre que si estan en trans tan sols n'hi ha tres. Per altra banda, aquesta regió és molt sensible a la presència d'aigua d'hidratació, per tant, no és massa fiable basar-se en aquest criteri per justificar si el compost és cis o trans.

En tots els compostos aquí estudiats, el què realment ens interessa és el grup de bandes característiques de cada amina (8), que permet diferenciar-les. Aquestes bandes es troben en la taula 2.2.

En les figures 2.1-2.5 es poden veure els espectres infrarojos dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]^+$ . En el compost en que les dues amines són la chx, ha estat possible obtenir el compost cis, per escalfament en estat sòlid del producte trans, i el seu espectre infraroig es pot veure, juntament amb

Taula 2.2

Bandes característiques dels compostos de crom(III) amb diferents amines bidentades

Amina	Freqüències de vibració ( $\text{cm}^{-1}$ )
en	1000, 1140, 1280, 1450
tmd	1040, 1200
chx	1030, 1070, 1100, 1140, 1200, 1240

amb el del producte sense escalfar, en la fig.2.2. Es pot observar que l'espectre pràcticament no es modifica.

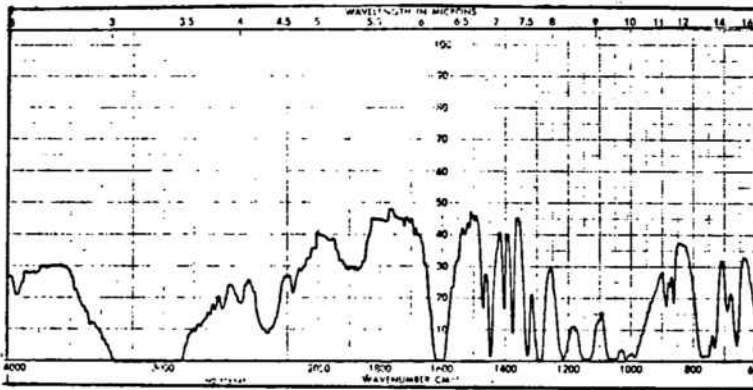
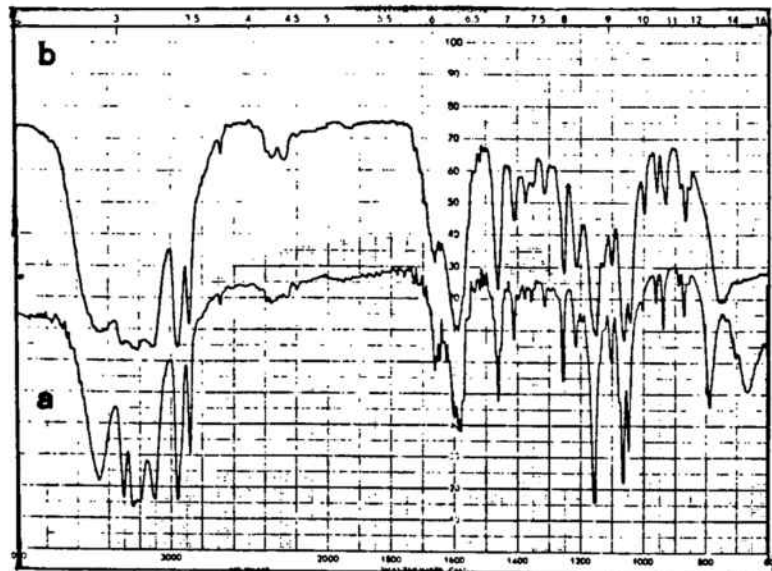


Fig.2.1  
Espectre infraroig  
del  
 $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

Fig.2.2  
Espectre infraroig  
dels compostos  
 $[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ ,  
(a) trans i (b) cis



En el cas en que  $aa=bb=tm_d$ , per escalfament en estat sòlid del compost trans, s'obté un nou producte, amb un espectre infraroig idèntic, que segueix sent trans, però en el que probablement hi ha hagut canvis conformacionals. (veure cap. 5, apartat 2.2). (Fig.2.3)

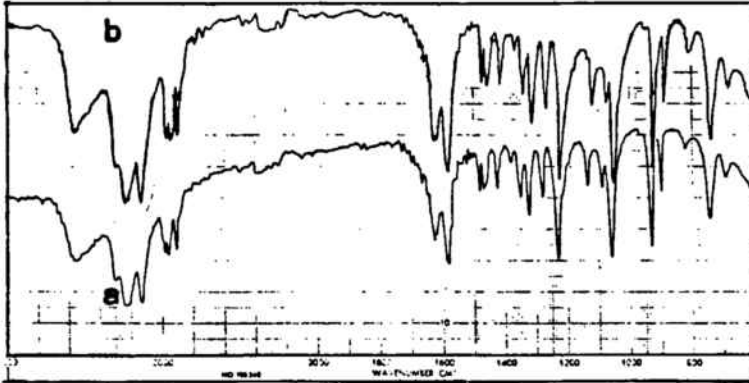


Fig.2.3  
Espectre infraroig  
del  
trans- $[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$   
(a) abans d'escalfar  
(b) després d'escalfar

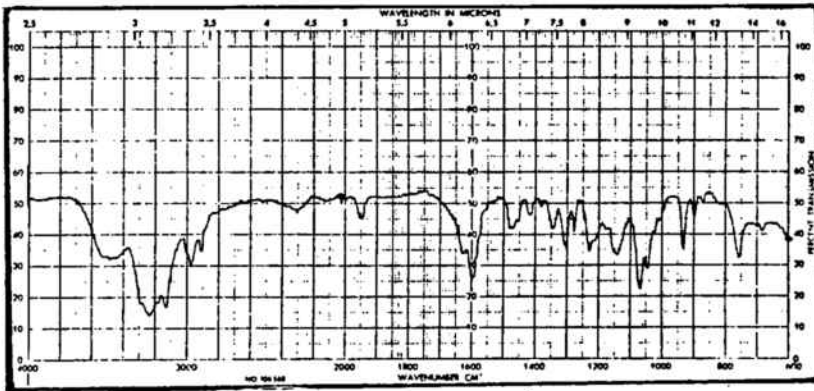


Fig.2.4-Espectre infraroig del  
trans- $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{tmd})]\text{Br}$

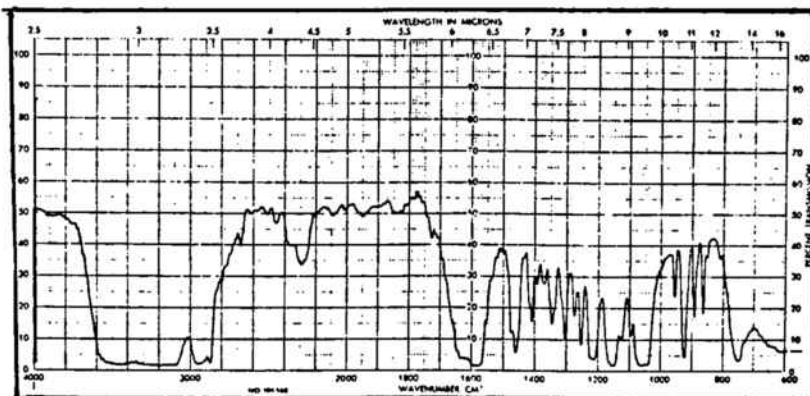


Fig.2.5-Espectre infraroig del  
trans- $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br}$

En els compostos del tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$  la banda deguda a l'anió  $\text{ClO}_4^-$  enmascara les bandes corresponents a les amines, com es pot veure en la fig. 2.6. És per això que l'espectroscòpia infraroja d'aquests compostos no ens dóna cap informació.

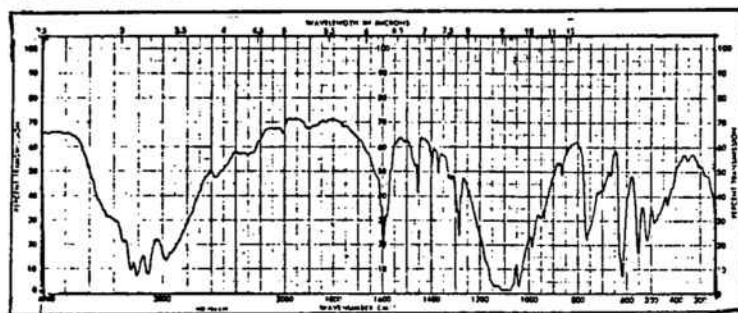


Fig.2.6-Espectre infraroig del  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

El compost  $(\text{chxH}_2)[\text{CrF}_4(\text{chx})]\text{Cl}$ , presenta en l'infraroig una banda a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , a més de les pròpies de l'amina coordinada, que correspon a l'ió  $\text{chxH}_2^+$  (9). (Fig. 2.7)

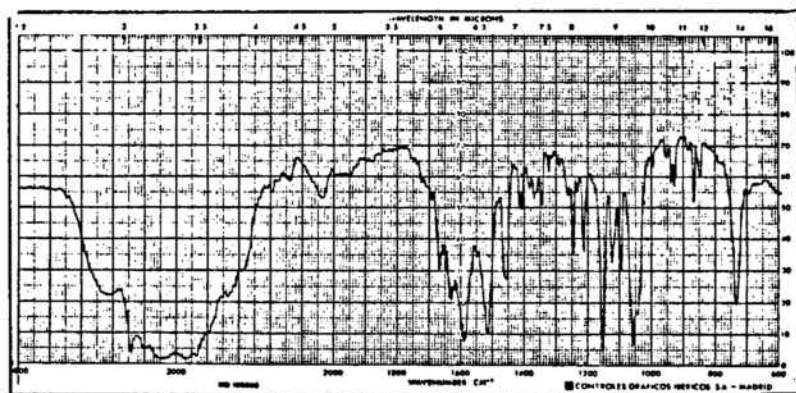
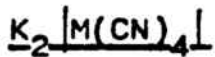


Fig.2.7 -Espectre infraroig del  $(\text{chxH}_2)[\text{CrF}_4(\text{chx})]\text{Cl}$



## 2.2-Productes cianurats de partida



El grup puntual de simetria d'aquests complexos plano-quadrats és el  $D_{4h}$ ; segons això, aquestes molècules presenten 16 modes normals de vibració fonamentals:  $2A_{1g}, 1A_{2g}, 2B_{1g}, 2B_{2g}, 1E_g, 2A_{2u}, 2B_{2u}$  i  $4E_u$ . De tots ells, els modes normals de les espècies de simetria  $E_u$  i  $A_{2u}$  són actius en l'infraroig, mentre que els  $A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}$  i  $E_g$  ho són en el Raman, sent els  $A_{2g}$  i els  $B_{2u}$  inactius tant en l'infraroig com en el Raman.

L'assignació de bandes per aquest tipus de compostos, quan  $M=Ni, Pd, Pt$  es troben en la taula 2.3 (10)

Taula 2.3

Assignació de bandes de l'espectre vibracional dels compostos de fórmula general  $[M(CN)_4]^{2-}$ , per  $M=Ni, Pd$  o  $Pt$

Assignació				Freqüència ( $cm^{-1}$ )		
				Ni	Pd	Pt
R	$\nu_1$	stretching sim.CN	$A_{1g}$	2142	2159	2164
R	$\nu_2$	stretching sim.MC	$A_{1g}$	405	424	467
R	$\nu_4$	stretching CN	$B_{1g}$	2133	2146	2145
IR	$\nu_8$	stretching asim.CN	$E_u$	2121-26	2134	2134-23
IR	$\nu_9$	stretching asim.MC	$E_u$	541	485	506
IR	$\nu_{10}$	bending asim.MCN	$E_u$	422-416	383	407
IR	$\nu_{12}$	defor.fora plà MCN	$A_{2u}$	443	---	468

En la fig. 2.8 es poden veure els espectres vibracionals d'aquestes tres sals. A més de les bandes pròpies del grup  $CN^-$ , en la regió entre  $3550$  i  $3200\ cm^{-1}$  es veuen les bandes corresponents als modes normals de stretching dels grups  $OH^-$  de l'aigua d'hidratació, i entre  $1630$  i  $1600\ cm^{-1}$  les

corresponents als modes normals del bending HOH.

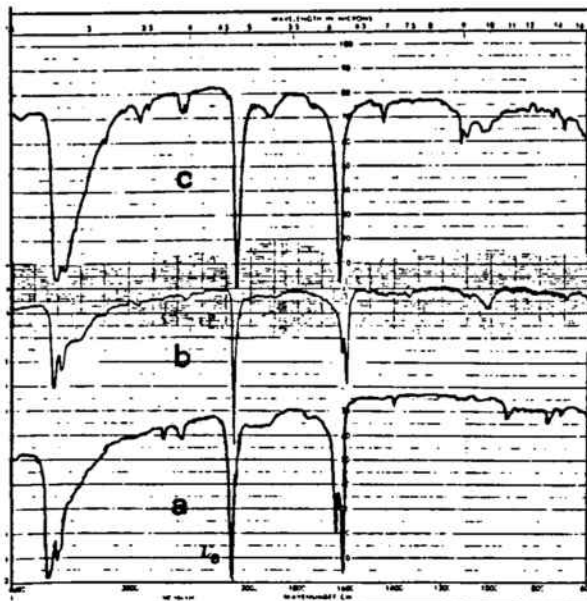


Fig. 2.8  
Espectre infraroig dels  
compostos  $K_2[M(CN)_4]$ .  
(a)  $M=Ni$ , (b)  $M=Pd$ , (c)  $M=Pt$



Aquest complex pertany a l'espècie de simetria  $C_{4v}$ , i presenta 33 modes normals de vibració:  $8A_1, A_2, 4B_1, 2B_2, 9E$ . De tots ells, tan sols els  $A_1$  i els  $E$  són actius en l'infraroig. Segons estudis realitzats per diferents autors (11) es pot fer l'assignació de bandes, que es dona en la taula 2.4.

L'ió nitroprussiat ha estat ampliament estudiat, per tal de determinar si l'estat d'oxidació del ferro és II o III, i per tant, si el grup NO és neutre o catiónic. En la bibliografia es troba que els compostos amb NO presenten la banda  $\nu(NO)$  a  $1878\text{ cm}^{-1}$  (12), mentre que els que tenen el grup  $NO^+$  la presenten a  $2220\text{ cm}^{-1}$  (13). A més, es pot comparar la freqüència de stretching CN en compostos de ferro(II) i de ferro(III) amb la del nitroprussiat, observant-se que en aquest cas, és ferro(II) i que el grup NO és catiónic (14).

L'espectre vibracional d'aquesta sal es troba en la fig. 2.9.

Taula 2.4

Assignació de les freqüències de vibració de l'anió pseudo-octaèdric  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

Espècie de Simetria					
$A_1$			E		
Assignació	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Assignació	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
$\nu_1$	$\nu(\text{CNax})$	2173	$\nu_{16}$	$\nu(\text{CNeq})$	2143
$\nu_2$	$\nu(\text{CNeq})$	2162	$\nu_{17}$	$\nu(\text{FeCeq})$	420
$\nu_3$	$\nu(\text{NO})$	1947	$\nu_{18}$	$\lambda(\text{FeCN})$	322
$\nu_4$	$\nu(\text{FeCeq})$	405	$\nu_{19}$	$\theta(\text{FeCN})$	436
$\nu_5$	$\nu(\text{FeCax})$	468	$\nu_{20}$	$\gamma, \delta'(\text{FeCN})$	494
$\nu_6$	$\nu(\text{FeN})$	654	$\nu_{21}$	$\gamma, \delta(\text{FeNO})$	665
$\nu_7$	$\theta(\text{FeCN})$	501			

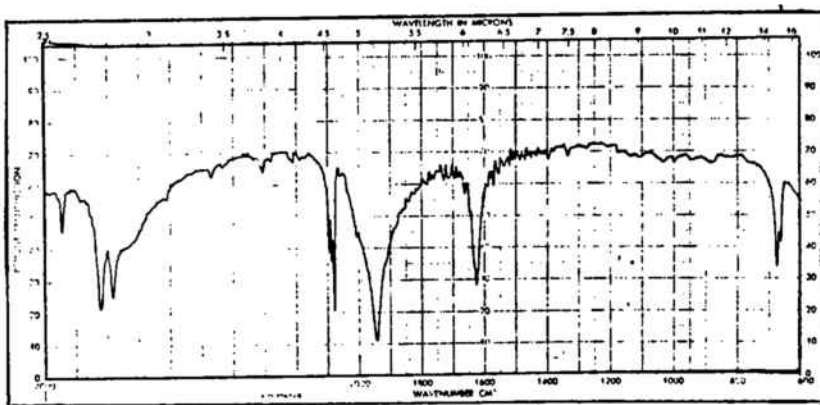


Fig.2.9-Espectre infraroig del  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$

Segons G.Bor (15), en la regió del  $\nu(\text{CN})$  apareixen 4 bandes en lloc de tres.

D'altres autors (16,17) assignen el bending FeCN a la banda de  $518\text{ cm}^{-1}$  i el bending FeNO a la de  $663\text{ cm}^{-1}$ , mentre que la freqüència de stretching Fe-C es troba a  $422\text{ cm}^{-1}$  i la de stretching Fe-N a  $496\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3-Complexos aminate de crom (III) amb anions senzills

Els espectres infraroig dels compostos de fórmula general  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$  per  $\text{aa}=\text{en, tmd, chx}$  i  $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$  coincideixen amb els dels productes de partida corresponents (Fig. 2.10-2.29). Es pot observar en tots ells, que en la zona de  $1100\text{ cm}^{-1}$  no apareix la banda del  $\text{ClO}_4^-$ , el que indica que no ha quedat producte sense reaccionar i que en tots els casos s'ha canviat aquest anió per l'halur corresponent.

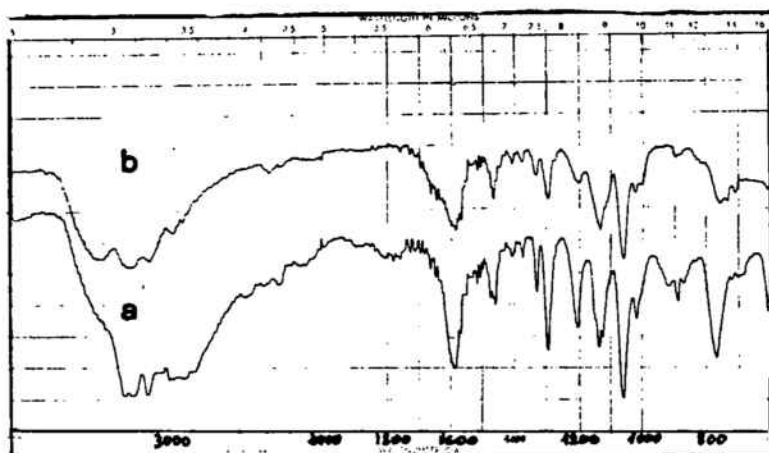


Fig.2.10-Espectre infraroig dels compostos

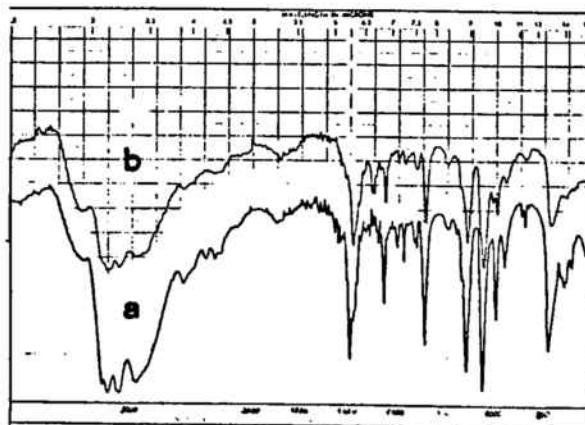
a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

b)  $\text{cis-}[\text{CrFCl}(\text{en})_2]\text{Cl}$

Fig.2.11-Espectre infraroig

a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{en})_2]\text{Br}$



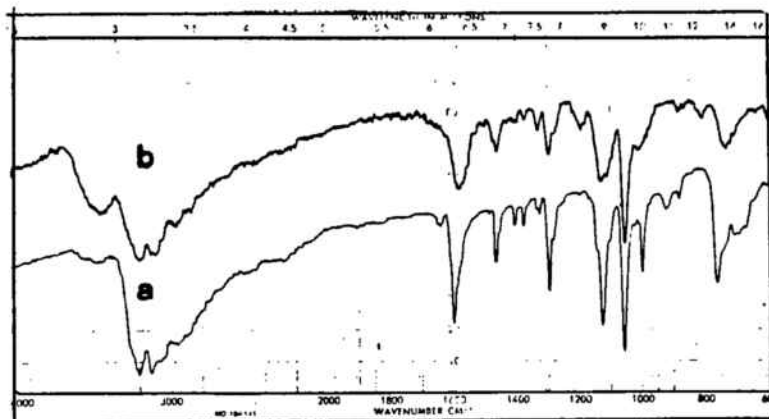


Fig. 2.12-Espectre infraroig dels compostos  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{en})_2]\text{I}$

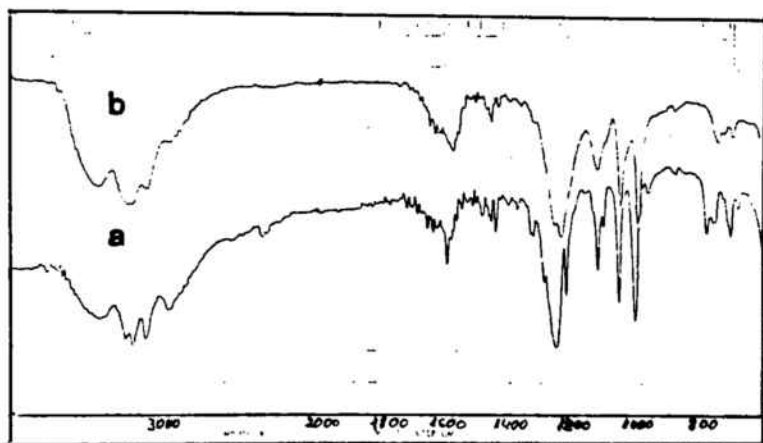


Fig.2.13-Espectre infraroig dels compostos  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})_2]$

En el cas dels compostos de fórmula general  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$ , s'observa, a més de les bandes típiques de les amines, les bandes típiques de l'anió ditionat: a  $1240\text{ cm}^{-1}$  i a  $1000\text{ cm}^{-1}$  que es superposa amb les de les amines.

En quant als espectres vibracionals dels productes deshidratats-anionitzats, es pot observar que varien molt poc respecte als inicials.

Els compostos en els quals les amines són  $\text{aa}=\text{bb}=\text{en}$  (fig. 2.10-2.13), presenten, un cop deshidratats, una lleugera diferència respecte als inicials, en la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

S'observa que mentre el producte inicial (a) dóna una banda estreta i ben definida, el producte deshidratat-anionitzat (b) la presenta més ampla i té una espatlla per sobre dels  $1600\text{ cm}^{-1}$ , típic del bending  $\text{NH}_2$  quan les amines estan en cis.

En quant al compost amb  $\text{X}=\text{S}_2\text{O}_6$ , es pot veure que la banda corresponent a aquest anió pràcticament no varia en passar d'estar lliure a estar coordinat (fig. 2.13) (18).

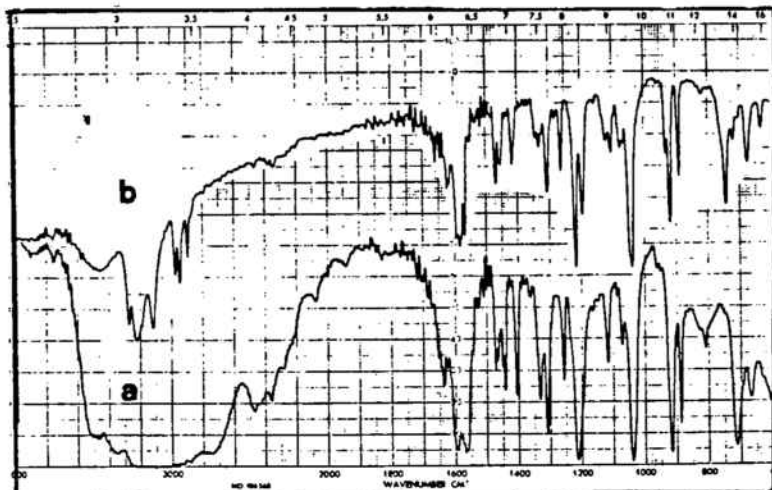


Fig. 2.14-Espectre infraroig dels compostos

- a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrFCl}(\text{tmd})_2]\text{Cl}$

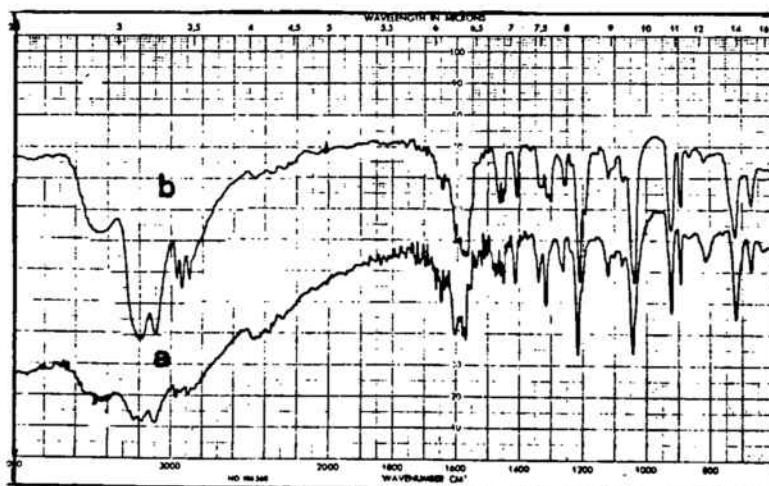


Fig. 2.15-Espectre infraroig dels compostos

- a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrFBr}(\text{tmd})_2]\text{Br}$

Quan es té com amines aa=bb=tmd (fig. 2.14-2.17) s'observa que mentre que si  $X=Cl^-$  o  $Br^-$  la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  no s'altera en deshidratar i anionitzar el producte, ja que tots dos són trans, quan la  $X=I^-$  o  $S_2O_6^{2-}$ , aquesta banda es fa més ampla i presenta una petita espatlla per sobre de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la qual cosa és lògica ja que les amines estan en cis.

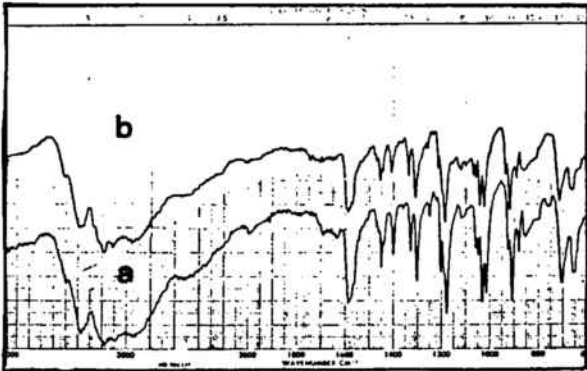


Fig. 2.16-Espectre infraroig de  
a)  $trans-[CrF(tmd)_2(H_2O)]I_2$   
b)  $cis-[CrFI(tmd)_2]I$

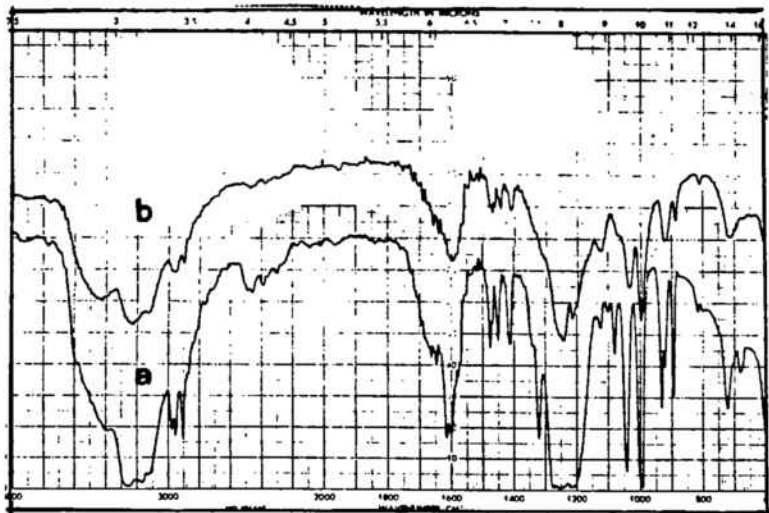


Fig. 2.17-Espectre infraroig dels compostos  
a)  $trans-[CrF(tmd)_2(H_2O)]S_2O_6$   
b)  $trans/cis-[CrF(S_2O_6)(tmd)_2]$

En la sèrie en la qual les dues amines són la chx, (fig. 2.18-2.21) es pot observar que en el cas del compost deshidratat-anionitzat, la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  és més ampla i presenta una espatlla; això és degut a la posició cis de les amines, mentre que el producte inicial  $[CrF(chx)_2(H_2O)]X_2$  és trans.

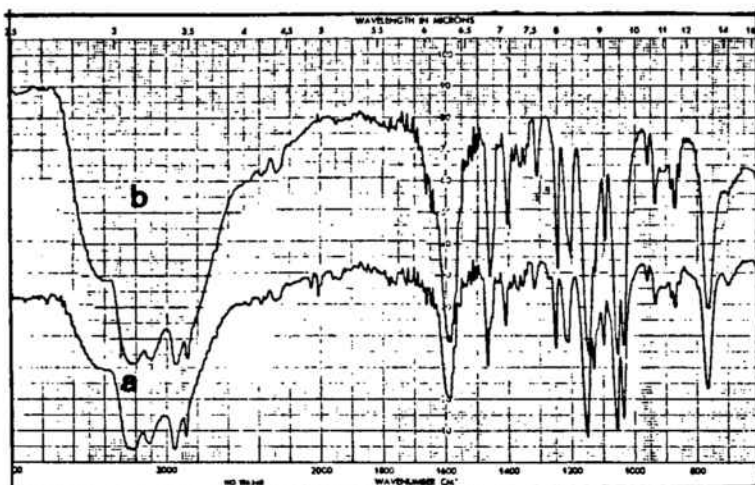


Fig. 2.18-Espectre infraroig dels compostos:

- a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFCl}(\text{chx})_2]\text{Cl}$

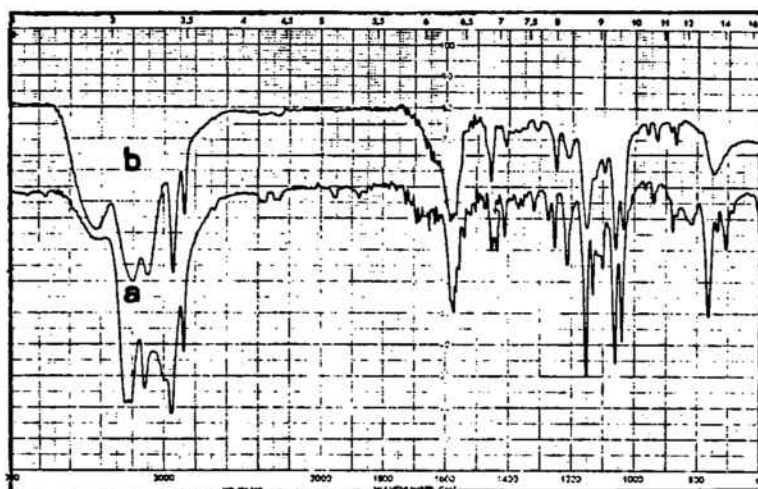


Fig.2.19- Espectre infraroig dels compostos

- a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{chx})_2]\text{Br}$



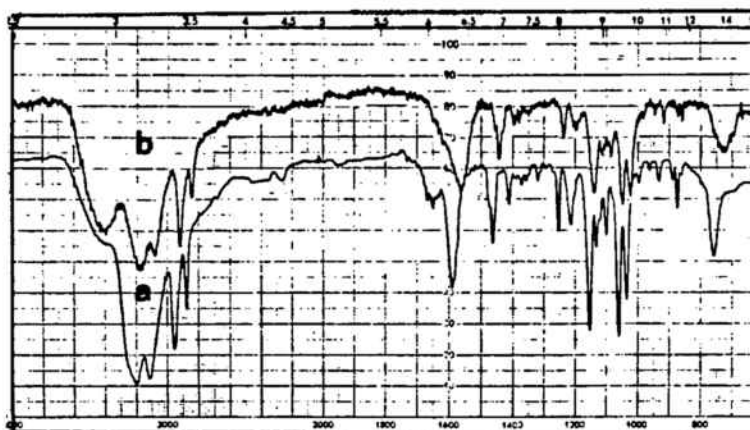


Fig. 2.20-Espectre infraroig dels compostos  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] \text{I}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{chx})_2] \text{I}$

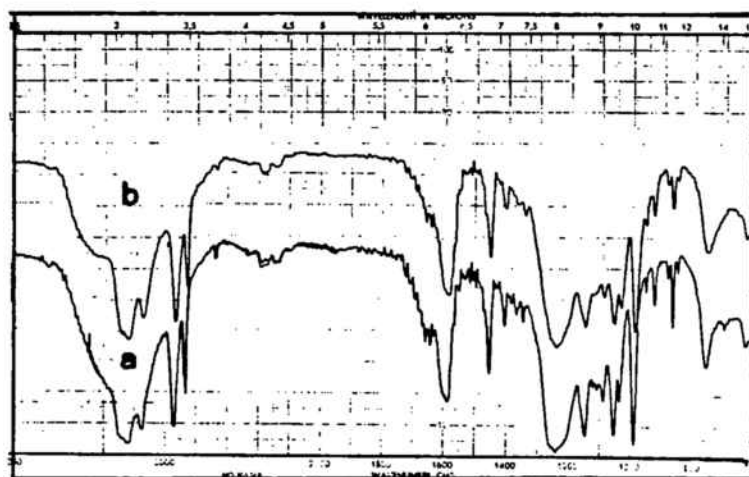


Fig. 2.21-Espectre infraroig dels compostos  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] \text{S}_2\text{O}_6$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})_2]$

En el cas de les sèries amb amines mixtes: en-tmd (fig. 2.22-2.25) i chx-tmd (fig. 2.26-2.29) s'observa la presència de les bandes típiques de cada amina. En aquests casos també es poden observar lleugeres variacions en la banda de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , degut a la diferent posició, trans o cis, de les amines, tal i com ja s'ha vist en les sèries anteriors.

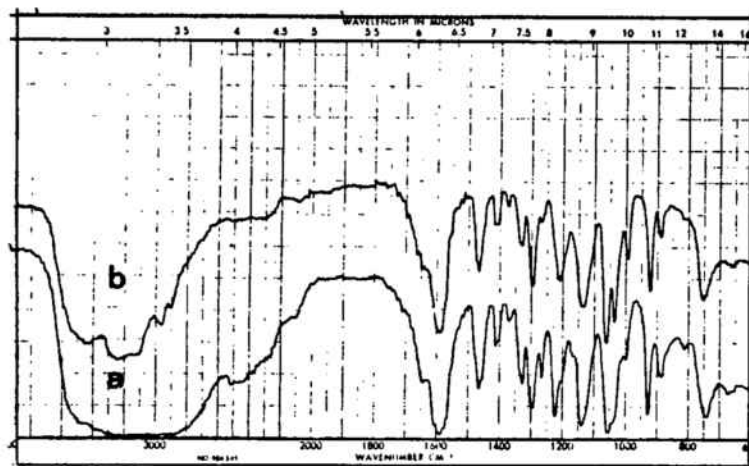


Fig. 2.22- Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrFCl}(\text{en})(\text{tmd})]\text{Cl}$

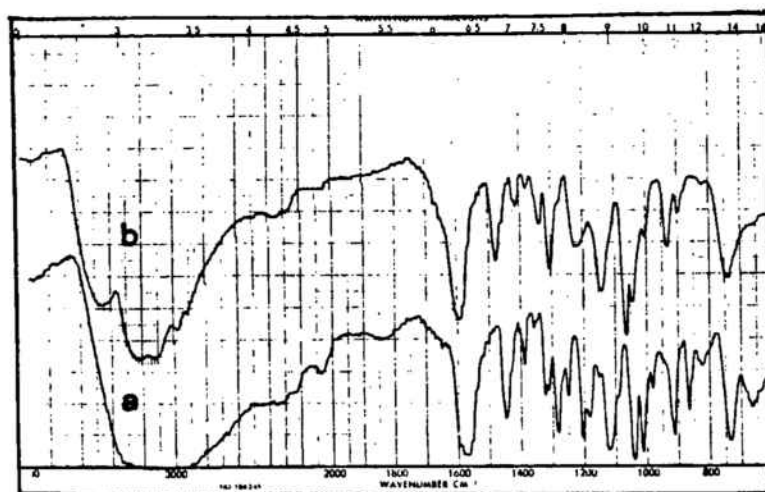


Fig. 2.23- Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{en})(\text{tmd})]\text{Br}$

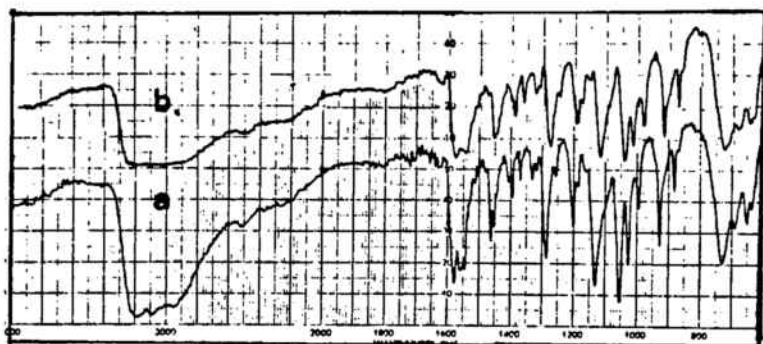


Fig. 2.24-Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{en})(\text{tmd})]\text{I}$

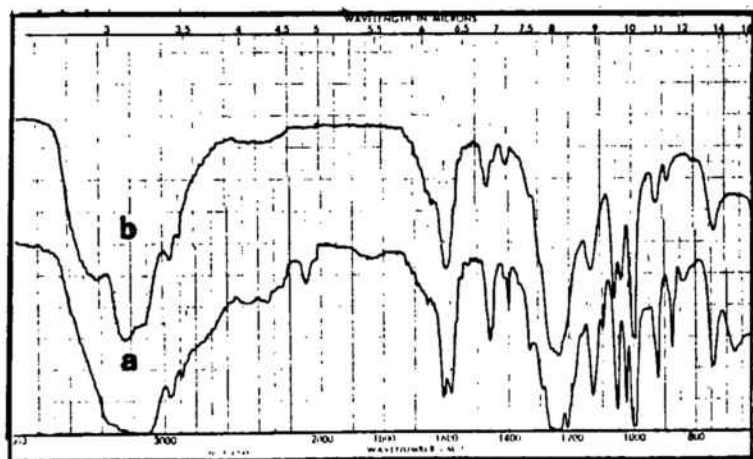


Fig. 2.25-Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})(\text{tmd})]$

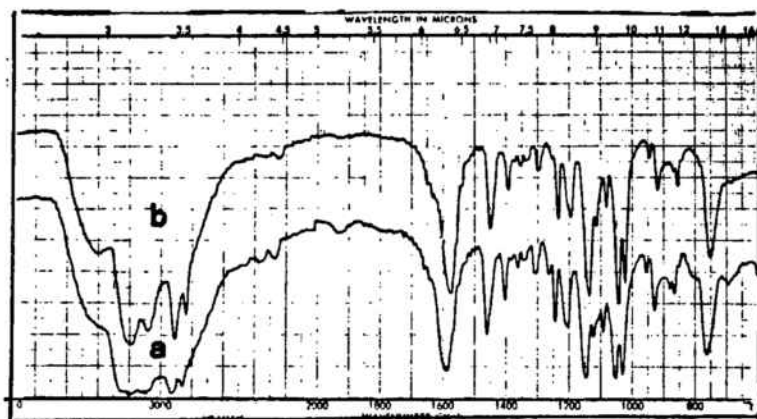


Fig. 2.26-Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFCl}(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Cl}$

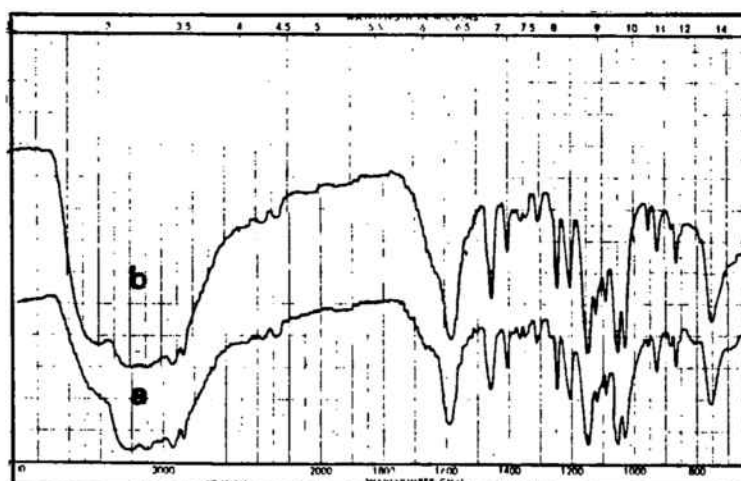


Fig. 2.27- Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br}$

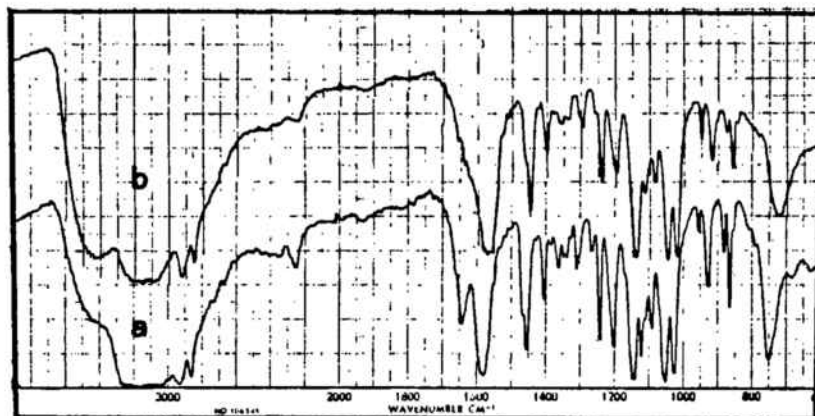


Fig. 2.28-Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{chx})(\text{tmd})]\text{I}$

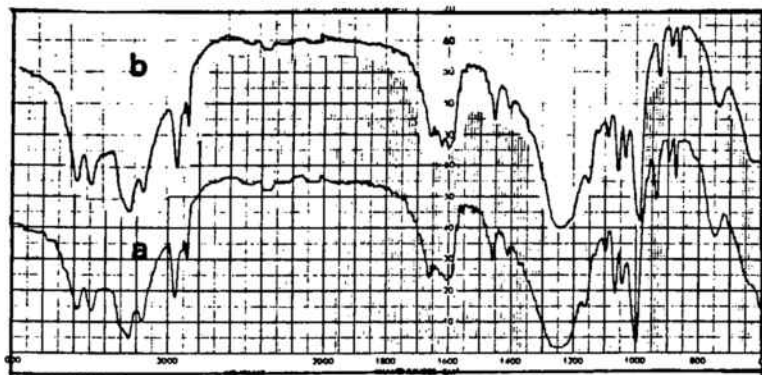


Fig. 2.29-Espectre infrarouge de  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})(\text{tmd})]$

## 2.4-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats

Els espectres infraroig de les sals doblement complexes trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{M}(\text{CN})_4 |$  (per  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$  i  $\text{Pt}$ ) (fig. 2.30-2.32) i trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})] | \text{Pt}(\text{CN})_4 |$  (per  $\text{aa}=\text{tmd}$  i  $\text{bb}=\text{en}, \text{chx}$ ) (fig. 2.33, 2.34), presenten les bandes corresponents al catió aminat, i en la zona de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , la banda corresponent a l'anó cianurat. Aquesta banda, corresponent al stretching asimètric dels grups CN, en formar-se el complex dinuclear amb pont cianur, es desdobra, degut a la pèrdua de simetria (passa del grup  $D_{4h}$  al  $C_{4v}$ ), donant una nova banda a freqüències més altes, i que s'assigna a la vibració de stretching del grup CN pont.

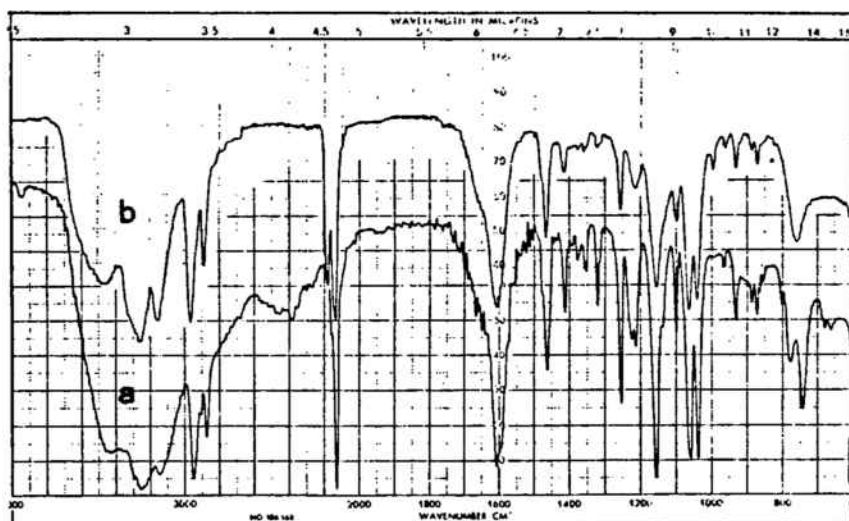


Fig. 2.30-Espectre infraroig del  
 a) trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{Ni}(\text{CN})_4 |$   
 b) cis- $[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Ni}(\text{CN})_3]$

Es pot observar també, que en formar-se el corresponent compost dinuclear amb cianur pont, les bandes corresponents a les amines pràcticament no es modifiquen; no obstant, es pot veure una lleugera variació en la banda de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  degut a la posició cis de les amines.

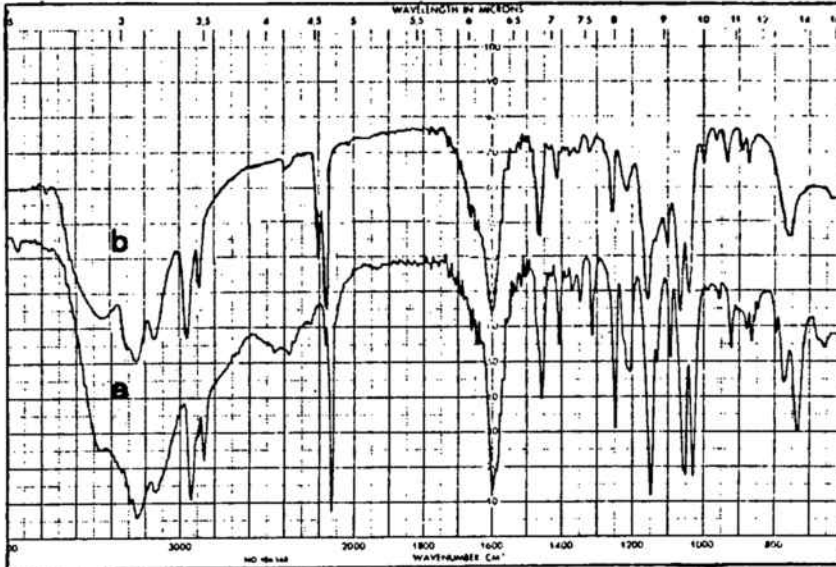


Fig. 2.31-Espectre infraroig del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]|\text{Pd}(\text{CN})_4|$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pd}(\text{CN})_3]$

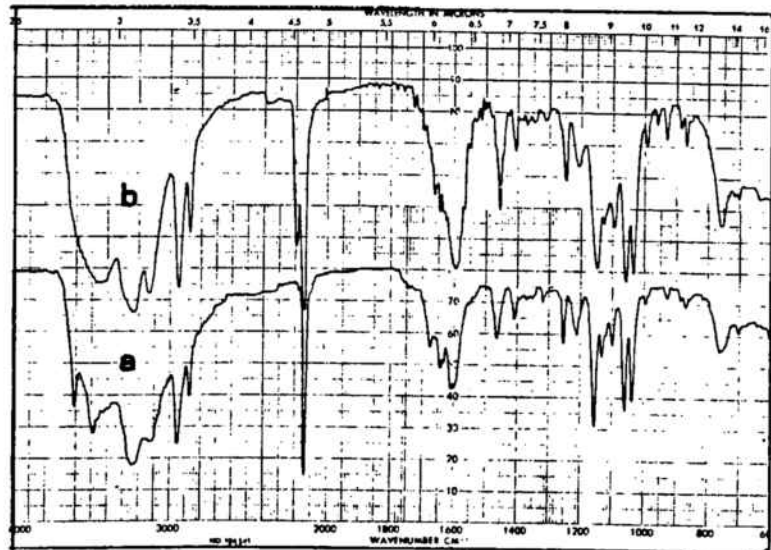


Fig. 2.32-Espectre infraroig del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]|\text{Pt}(\text{CN})_4|$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$

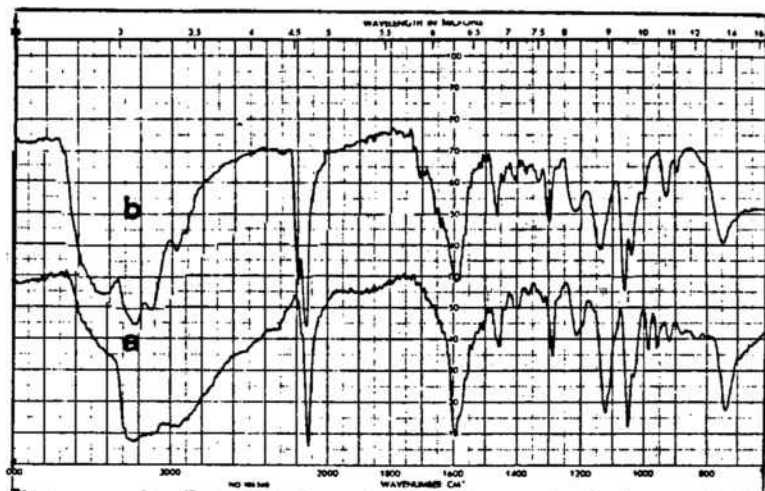


Fig. 2.33-Espectre infraroig del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})][\text{Pt}(\text{CN})_4]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{en})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$

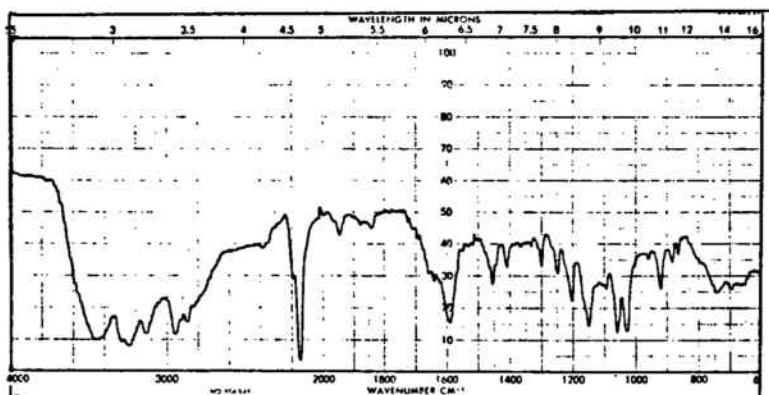


Fig.2.34-Espectre infraroig del  
 $\text{cis-}[(\text{chx})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$

En la taula 2.5 s'indiquen les posicions de les bandes, tant per les sals doblement complexes com pels compostos dinuclears amb pont cianur. Aquests compostos dinuclears tenen tots els modes normals de vibració de stretching CN actius en l'infraroig, ara bé, els dos més intensos són els deguts al desdoblament de la vibració  $\nu_8$  i les altres dues bandes es solapen amb aquestes.



Taula 2.5

Variació de la freqüència de stretching  $\nu(\text{CN})$  de les sals doblement complexes, en passar al corresponent compost dinuclear amb pont cianur. Les posicions de les bandes vénen expressades en nombre d'ones.

$D_{4h}$					$C_{2v}$			
trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]   \text{M}(\text{CN})_4  $					cis- $[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-M}(\text{CN})_3]$			
		Ni	Pd	Pt		Ni	Pd	Pt
$\nu_1$	$A_{1g}(\text{R})$	2142	2159	2164	$A_1(\text{IR})$	solapades		
$\nu_4$	$B_{1g}(\text{R})$	2133	2146	2145	$B_1(\text{IR})$	solapades		
$\nu_8$	$E_u(\text{IR})$	2120	2130	2130	$A_1(\text{IR})$	2120	2120	2130
					$B_1(\text{IR})$	2180	2160	2180
trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]   \text{Pt}(\text{CN})_4  $					cis- $[(\text{aa})(\text{bb})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$			
		en-tmd				en-tmd	chx-tmd	
$\nu_1$	$A_{1g}(\text{R})$	2164		$A_1(\text{IR})$	solapades			
$\nu_4$	$B_{1g}(\text{R})$	2145		$B_1(\text{IR})$	solapades			
$\nu_8$	$E_u(\text{IR})$	2125		$A_1(\text{IR})$	2125	2120		
				$B_1(\text{IR})$	2180	2175		

Quan l'anió cianurat és el nitroprussiat, les sals doblement complexes trans- $[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})] | \text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) |$  (per aa = en, tmd, chx) (fig. 2.35-2.37), presenten les bandes corresponents al catió aminat i també les corresponents a l'anió cianurat, amb la qual cosa es troba una banda prop de  $2150 \text{ cm}^{-1}$  deguda al stretching  $\nu(\text{CN})$  i una altra a  $1950 \text{ cm}^{-1}$  deguda al stretching  $\nu(\text{NO})$ .

En la taula 2.6 s'indica la posició de les bandes de stretching  $\nu(\text{CN})$  i  $\nu(\text{NO})$ , tant per l'anió lliure com per les

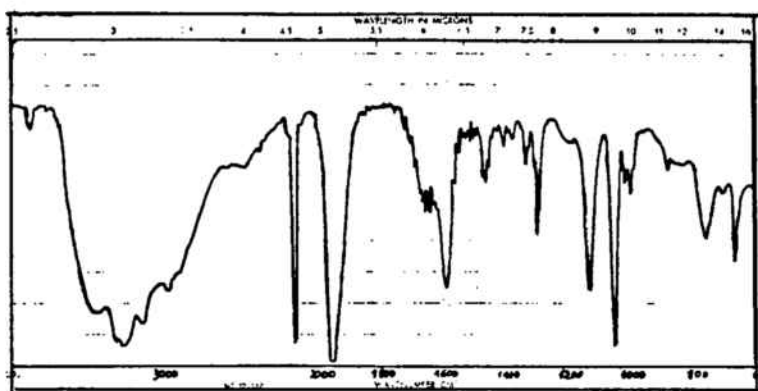


Fig. 2.35-Espectre infraroig del  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$

sals doblement complexes.

Quan el compost té com a amines chx o tmd, s'ha pogut obtenir el compost dinuclear amb pont cianur; degut a la pèrdua de simetria de la molècula, la banda de stretching  $\nu(\text{CN})$  es desdobra.

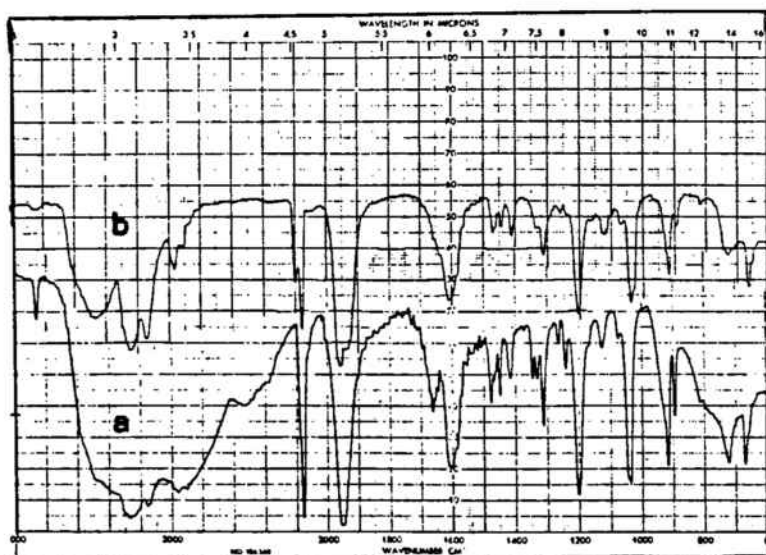


Fig. 2.36-Espectre infraroig del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{tmd})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$

En quant a la banda de stretching  $\nu(\text{NO})$ , es pot observar

que en formar-se el pont experimenta una lleugera modificació, tot i que la seva posició no s'altera.

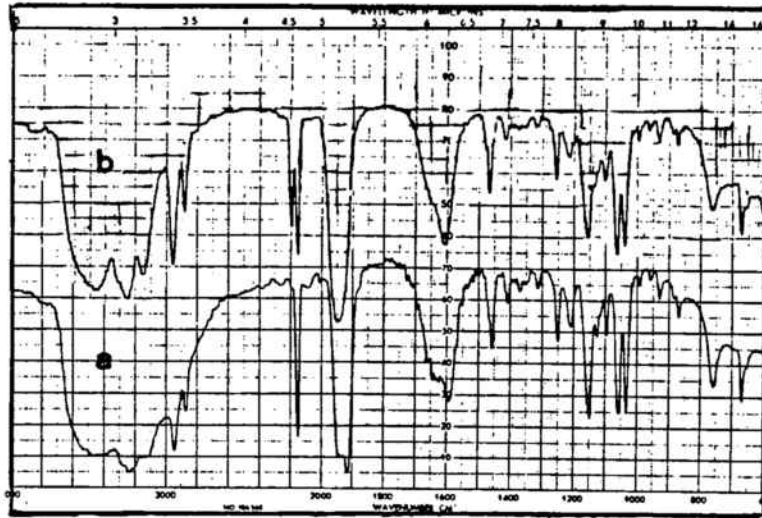


Fig. 2.37-Espectre infraroig del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$

Taula 2.6

Vibracions de stretching  $\nu(\text{CN})$  i  $\nu(\text{NO})$  del nitroprussiat, en l'anió lliure, en les sals doblement complexes i en els corresponents dinuclears amb pont cianur.

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$			$\text{cis-}[(\text{aa})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$		
	en	tmd	chx		tmd	chx
$\nu(\text{CNax})$ 2173	2170	2170	2200	$\nu(\text{CNpont})$	2200	2200
$\nu(\text{CNeq})$ 2162	2160	2160	2160	$\nu(\text{CNterm})$	2160	2160
$\nu(\text{CNeq})$ 2143	2140	2130	2120			
$\nu(\text{NO})$ 1947	1940	1950	1930	$\nu(\text{NO})$	1960	1950
	1960		1950		1930	

## 2.5-Complexos polinuclears de crom (III) amb pont bromur

En la fig. 2.38 es pot observar l'espectre infraroig del  $|\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2|\text{Br}$  en comparació amb el del dinuclear

$[(\text{chx})\text{F}_2\text{Cr}(\text{Br})_2\text{CrF}_2(\text{chx})]$ . Es pot veure que en la regió de  $3000\text{ cm}^{-1}$  no apareixen, en el segon cas, les bandes corresponents a l'aigua, sino únicament les pròpies del stretching N-H.

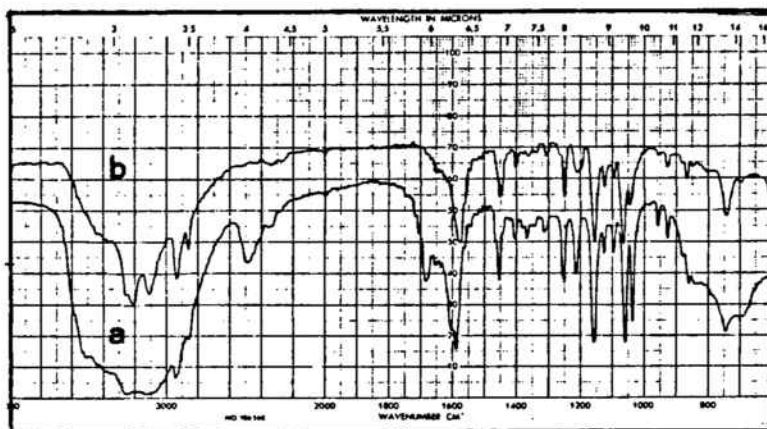


Fig. 2.38-Espectre infraroig del  
 a)  $|\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2|\text{Br}$   
 b)  $[(\text{chx})\text{F}_2\text{Cr}(\text{Br})_2\text{CrF}_2(\text{chx})]$

Per altra banda, també es troba una gran diferència en la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  corresponent al bending  $\text{NH}_2$ , ja que és molt sensible a la presència d'aigua.

En la zona de  $2500\text{ cm}^{-1}$  s'observa, en el producte de partida, una banda que es pot assignar a les vibracions per ponts d'hidrògen i que no apareix en el cas del compost dinuclear.

En la fig. 2.39 es pot veure l'espectre infraroig del  $|\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2|\text{Br}$  en comparació amb el trinuclear



rències entre tots dos en la zona estudiada.

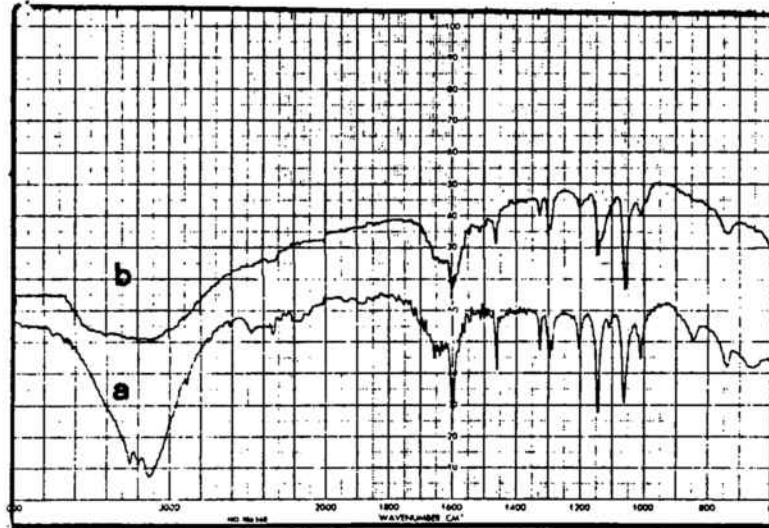
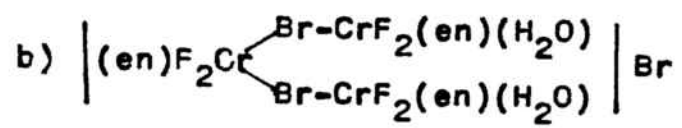
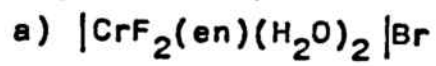


Fig. 2.39-Espectre infraroig del



### 3-ESPECTROSCÒPIA ELECTRÒNICA

Els espectres electrònics realitzats a partir de substàncies en solució, s'han registrat en un aparell Beckman UV-5230 amb escombratge automàtic entre 700 i 200 nm, de doble feix i amb un registrador potenciomètric Beckman.

Pels compostos en els quals ha estat necessari realitzar l'espectre en estat sòlid, s'ha utilitzat la tècnica de pastilles de KBr, obtingudes sota pressió, en motlle i al buit, amb referència de KBr. L'aparell utilitzat en aquestes casos ha estat el mateix.

#### 3.1-Complexos catiónics aminats, de partida

Els complexos de ions de configuració  $d^3$ , com és el cas del crom (III), que tenen simetria octaèdrica, poden presentar com a màxim tres bandes en l'espectre electrònic, que corresponen a les transicions d-d permeses per la regla de selecció de spin. En general, els compostos aminats de crom (III) presenten tan sols dues bandes en la zona del visible, ja que els valors del  $Dq$  són bastant elevats i la tercera transició té lloc a energies corresponents a la zona de l'ultraviolat, solapant-se amb les transicions de transferència de càrrega.

Quan en un compost octaèdric es canvia alguns dels lligands, la molècula perd simetria i es produeix un desdoblament de les bandes. En el cas dels compostos del tipus trans- $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]^+$  la seva simetria ja no és octaèdrica, sino que pertany al grup de simetria  $D_{4h}$ , amb la qual cosa, cada una de les bandes es desdobla. (Fig. 3.1)

La posició de les bandes pels diferents compostos del tipus  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]^+$  s'indiquen en la taula 3.1.

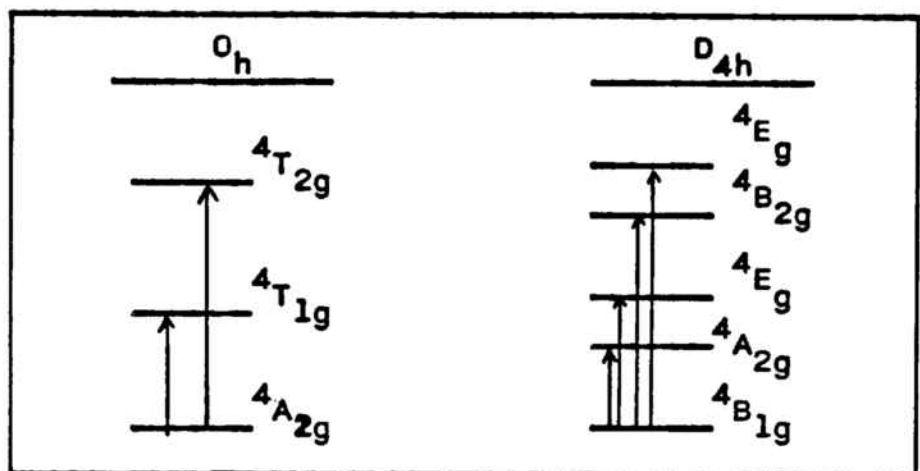


Fig. 3.1-Desdoblament de les bandes de l'espectre visible dels compostos del tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]^{+}$

Taula 3,1

Posició dels màxims d'absorció pels compostos  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]^{+}$

compost	ref	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$
$\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{en})_2]^{+}$	19	530 (sh)	465	397	351
$\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]^{+}$	19	538	468	398	360
$\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]^{+}$	19	530 (sh)	467	397	354
$\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{tmd})]^{+}$	8	533	467	396	354
$\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd})]^{+}$	8	528	465	394	355
$\text{cis-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]^{+}$		515		380	

Un cop hidrolitzats aquests productes, els compostos obtinguts dels tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , pertanyen al grup de simetria  $C_{4v}$ , i per tant també hi ha un desdoblament de les dues bandes pròpies del compost octaèdric. (Taula 3.2)

Ara bé, aquests compostos no presenten 4 bandes, sino tan sols tres, ja que el desdoblament de la segona és pràcticament nul.

Taula 3.2

Desdoblament de les bandes dels compostos  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

$O_h$		$C_{4v}$	
$4A_{2g}$	$\longrightarrow$	$4B_1$	$4A_2$
		$4B_1$	$4E$
$4A_{2g}$	$\longrightarrow$	$4B_1$	$4B_2$
		$4B_1$	$4E$

\* solapades

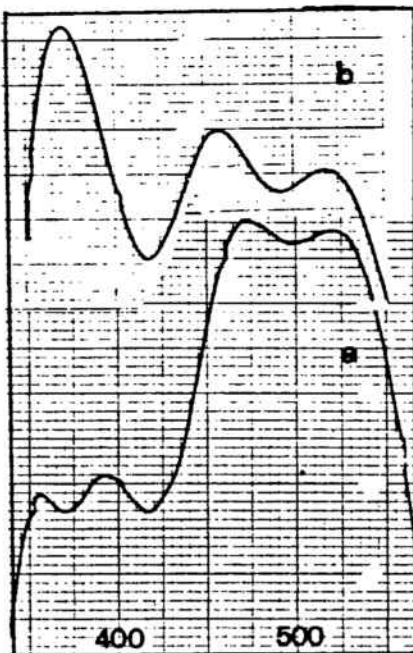
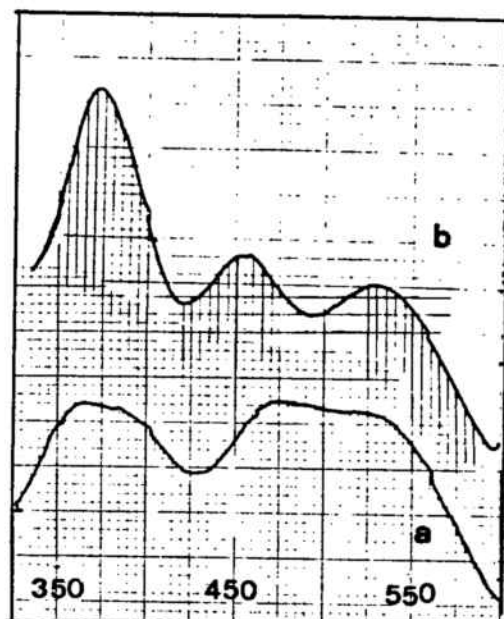


Fig. 3.2-Espectre visible del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

En les figures 3.2 i 3.3 es poden veure els espectres visibles dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})_2]^+$  i dels hidrolitzats  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  per  $\text{aa}=\text{en}, \text{tmd}$ , observant-se la



Fig. 3.3-Espectre visible del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$



desaparició del desdoblament de la segona banda. Els espectres corresponents als compostos amb  $\text{aa}=\text{chx}$  es troben en la figura 3.4, en la que es pot observar també l'espectre visible del nou compost, obtingut per escalfament en estat sòlid del  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ ,  $\text{cis-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ .

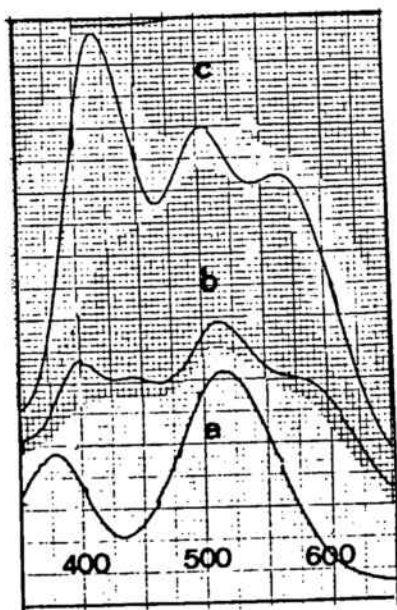


Fig. 3.4-Espectre visible del  
 a)  $\text{cis-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$   
 c)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

En les figures 3.5 i 3.6 es poden veure els espectres visibles dels compostos anàlegs amb amines mixtes.

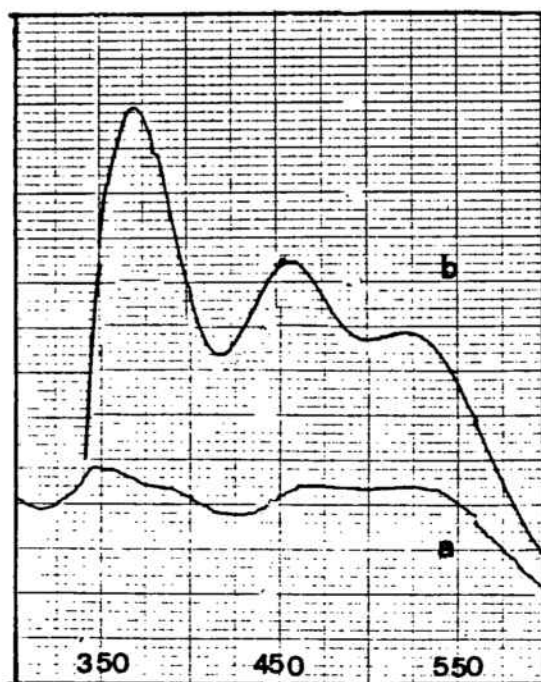
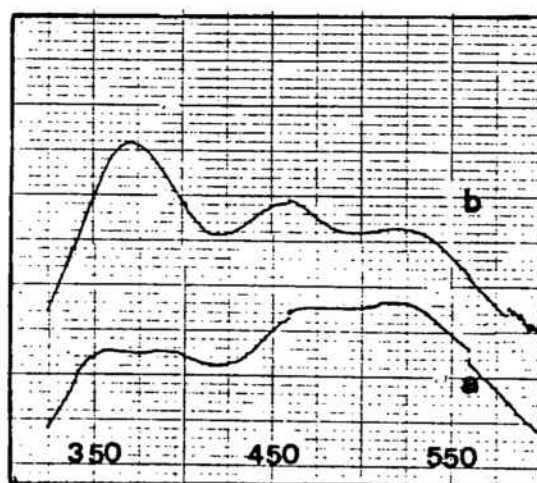


Fig. 3.5-Espectre visible del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{tmd})]\text{Br}$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$

Fig. 3.6-Espectre visible del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br}$   
 b)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$



La posició dels màxims d'absorció pels diferents compostos hidrolitzats ve donada en la taula 3.3.

Taula 3.3

Posició dels màxims d'absorció pels compostos del tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

compost	ref	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	21,20	515	455	367
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	22	535	457	380
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	23	520	460	373
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	8	519	456	368
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	8	521	457	370

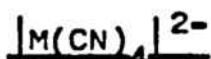
Els compostos de fórmula general  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  presenten en l'espectre visible dos màxims, (fig.3.20 i 3.21) un d'ells, amb una espatlla, probablement deguda als dos lligands fluor en trans (25). La posició d'aquests màxims ve indicada en la taula 3.4.

Taula 3.4

Posició dels màxims d'absorció pels compostos del tipus  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

compost	ref	$\lambda_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{sh}}$	$\lambda_{\text{max}}$
$[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	25	544	415	372
$[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	-	546	415	375

### 3.2-Complexos aniònics cianurats de partida

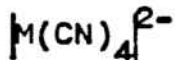


Aquests tipus de complexos, quan  $M=Ni, Pd$  o  $Pt$ , pertanyen al grup puntual de simetria  $D_{4h}$ . Tots ells presenten absorció en la regió de l'ultraviolat, solapant-se les transicions  $d-d$  amb les bandes de transferència de càrrega, que són molt intenses.

Els espectres electrònics d'aquests complexos han estat molt estudiats (25-28); en la taula 3.5 es donen la posició i la intensitat de les bandes, pels diferents metalls centrals.

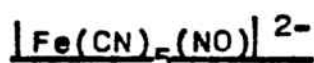
Taula 3.5

Posició dels màxims d'absorció pels compostos del tipus



compost	$\lambda_{max} (\epsilon)$	assignació
$K_2[Ni(CN)_4]$	*   330.0 (409)	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$
	309.5 (770)	${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_g$
	284.0 (4820)	transferència
	266.0 (16150)	de càrrega
$K_2[Pd(CN)_4]$	*   240.2 (1200)	transferència
	220.5 (7200)	de càrrega
	212.0 (9000)	
$K_2[Pt(CN)_4]$	279.9 (1590)	-----
	*   258.4 (26000)	transferència
	255.2 (29500)	de càrrega
	242.0 (1850)	

\* bandes solapades



L'espectre visible i ultraviolat de l'anió nitroprussiat està ampliament estudiat en la bibliografia (29-31); l'assignació de bandes, així com la posició dels màxims i la seva intensitat es troben en la taula 3.6

Taula 3.6

Assignació de bandes de l'espectre d'absorció del  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$

$\lambda_{\text{màx}}$ ( $\epsilon$ )	Assignació
498 (8)	$^1A_1 \longrightarrow ^1E$ ( $d_{xy} \longrightarrow \pi^* \text{NO}$ )
398 (25)	$^1A_1 \longrightarrow ^1A_1$ ( $d_{xz}, d_{yz} \longrightarrow \pi^* \text{NO}$ )
(330sb)(40)	$^1A_1 \longrightarrow ^1A_2$ ( $d_{xy} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ )
(264sh)(900)	$^1A_1 \longrightarrow ^1E$ ( $d_{xz}, d_{yz} \longrightarrow d_z^2$ )
(238sh)(700)	$^1A_1 \longrightarrow ^1E$ ( $d_{xz}, d_{yz} \longrightarrow d_{x^2-y^2}$ )
200 (24000)	$^1A_1 \longrightarrow ^1E$ ( $d_{xy} \longrightarrow \pi^* \text{CN}$ )

### 3.3-Complexos aminats de crom (III) amb anions senzills

A partir de l'espectre visible dels complexos aminats de crom (III) es pot veure si les amines bidentades estan en trans o en cis. S'ha comentat anteriorment (apartat 3.1) que els compostos del tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  presenten tres màxims d'absorció, entre 350 i 700 nm, degut a la simetria pseudo-tetragonal de la molècula. Tal i com es podia esperar, tots els compostos obtinguts, del tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en que  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  o  $1/2 \text{S}_2\text{O}_6$ , presenten un espectre electrònic idèntic al del producte de partida  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$

Quan s'estudia el producte procedent de la reacció de deshidratació-anionització s'observa, que en la majoria dels casos, el producte obtingut és cis; això es posa de manifest per l'espectre visible, ja que ens dóna tan sols dues bandes, a l'igual que els cis- $[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$  comentat anteriorment (apartat 3.1).

En la figura 3.7 es poden veure els espectres electrònics dels compostos cis- $[\text{CrFX}(\text{en})_2]\text{X}$  i del cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})_2]$ , observant-se que tots ells presenten únicament dues bandes, indicant això, que les amines estan en cis. Els valors de les longituds d'ona on es troben els màxims d'absorció es donen en la taula 3.7.

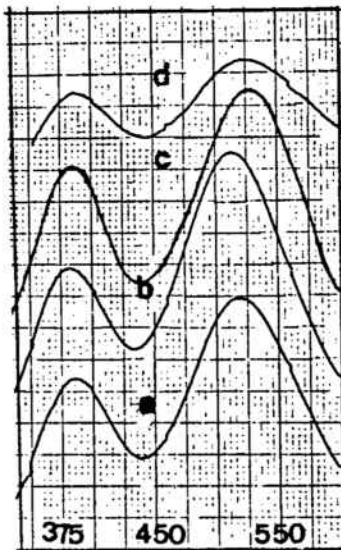
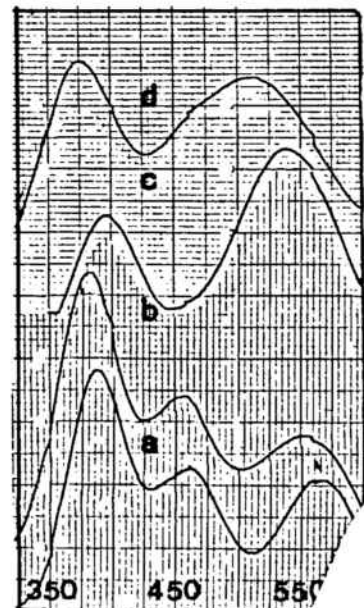


Fig. 3.7-Espectre visible del  
 a) cis- $[\text{CrFCl}(\text{en})_2]\text{Cl}$   
 b) cis- $[\text{CrFBr}(\text{en})_2]\text{Br}$   
 c) cis- $[\text{CrFI}(\text{en})_2]\text{I}$   
 d) cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})_2]$

Fig. 3.8-Espectre visible del  
 a) trans- $[\text{CrFCl}(\text{tmd})_2]\text{Cl}$   
 b) trans- $[\text{CrFBr}(\text{tmd})_2]\text{Br}$   
 c) cis- $[\text{CrFI}(\text{tmd})_2]\text{I}$   
 d) trans/cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{tmd})_2]$



Taula 3.7

Posició dels màxims d'absorció dels compostos del tipus  
 $[\text{CrFX}(\text{aa})(\text{bb})] \times 1 [\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{aa})(\text{bb})]$

Compost	$\lambda_{\text{màx}}$ (nm)		
cis- $[\text{CrFCl}(\text{en})_2] \text{Cl}$	519		385
cis- $[\text{CrFBr}(\text{en})_2] \text{Br}$	512		380
cis- $[\text{CrFI}(\text{en})_2] \text{I}$	527		388
cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})_2]$	529		390
trans- $[\text{CrFCl}(\text{tmd})_2] \text{Cl}$	570	460	389
trans- $[\text{CrFBr}(\text{tmd})_2] \text{Br}$	552	460	382
cis- $[\text{CrFI}(\text{tmd})_2] \text{I}$		537	397
trans/cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{tmd})_2]$	510	465	375
cis- $[\text{CrFCl}(\text{chx})_2] \text{Cl}$	518		386
cis- $[\text{CrFBr}(\text{chx})_2] \text{Br}$	510		376
cis- $[\text{CrFI}(\text{chx})_2] \text{I}$	505		358
cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})_2]$	503		376
trans- $[\text{CrFCl}(\text{en})(\text{tmd})] \text{Cl}$	542	463	382
cis- $[\text{CrFCl}(\text{en})(\text{tmd})] \text{Cl}$		523	385
cis- $[\text{CrFBr}(\text{en})(\text{tmd})] \text{Br}$		515	380
cis- $[\text{CrFI}(\text{en})(\text{tmd})] \text{I}$		507	365
cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})(\text{tmd})]$		515	378
cis- $[\text{CrFCl}(\text{chx})(\text{tmd})] \text{Cl}$	520		380
cis- $[\text{CrFBr}(\text{chx})(\text{tmd})] \text{Br}$	513		380
cis- $[\text{CrFI}(\text{chx})(\text{tmd})] \text{I}$	500		350
cis- $[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})(\text{tmd})]$	505		372

En la figura 3.8 es pot veure la diferent isomeria dels productes amb  $aa=bb=ttdd$ , segons quin sigui l'anó. Quan l'anó és  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$  l'espectre visible presenta tres màxims d'absorció, que posen de manifest la disposició en trans de les amines; en aquests casos es pot observar que el primer màxim es troba a longituds d'ona més grans que per l'aquo-complex de partida. Quan l'anó és  $\text{I}^-$  s'observen tan sols dues bandes, la qual cosa indica que les amines estan en posició cis. Ara bé, quan l'anó és el ditonat, s'observen dues bandes, però no són simètriques, sino que la segona presenta una espatlla; la posició d'aquestes bandes indica que el producte obtingut és una barreja dels dos isòmers: trans i cis. La posició dels màxims d'absorció per aquesta sèrie es dona en la taula 3.7.

Quan l'amina és la  $\text{chx}$ , (fig. 3.9) s'observa que amb tots els anions aquí estudiats, el producte obtingut és cis.



Fig. 3.9-Espectre visible dels

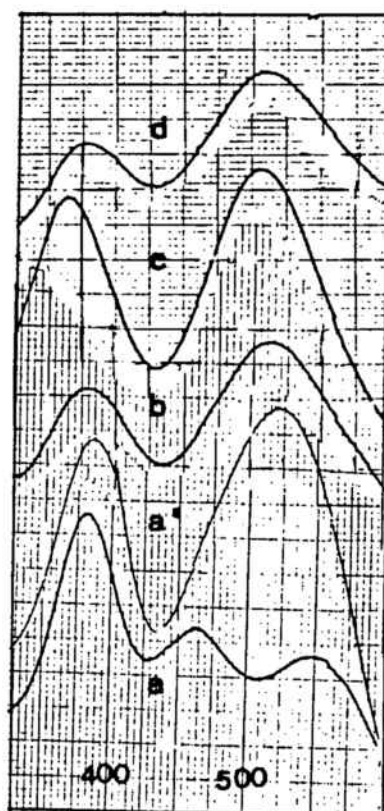
- a)  $\text{cis-}[\text{CrFCl}(\text{chx})_2]\text{Cl}$
- b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{chx})_2]\text{Br}$
- c)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{chx})_2]\text{I}$
- d)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})_2]$

Ara bé, la posició dels màxims d'absorció per anions  $\text{I}^-$  o  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  és marcadament diferent a la dels compostos anàlegs amb etilendiamina; les longituds d'ona en les quals apareixen (aproximadament 500 nm) corresponen a les dels compostos  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , el que posa de manifest la labilitat



de l'enllaç Cr-X, en el cas en que l'amina és la chx, probablement degut al seu major volum.

Fig. 3.10-Espectre visible del  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrFCl}(\text{en})(\text{tmd})]\text{Cl}$   
 a')  $\text{cis-}[\text{CrFCl}(\text{en})(\text{tmd})]\text{Cl}$   
 b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{en})(\text{tmd})]\text{Br}$   
 c)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{en})(\text{tmd})]\text{I}$   
 d)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})(\text{tmd})]$



En la figura 3.10 es poden observar els espectres visible dels compostos de la sèrie en que aa=en i bb=tmd. Tots els productes obtinguts són cis, excepte el compost amb  $\text{Cl}^-$ , en que segons la temperatura i el temps de reacció, s'obté l'isòmer trans o el cis.

En la figura 3.11 es donen els espectres visible dels compostos de la sèrie en que aa=chx i bb=tmd. Es pot veure que tots els productes obtinguts són cis, ja que tan sols presenten dos màxims d'absorció.

En les dues sèries amb amines mixtes es pot observar també, la major facilitat d'aquatització dels compostos  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{aa})(\text{tmd})]\text{I}$  i  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{aa})(\text{tmd})]$  (per aa=en, chx) en comparació amb els compostos anàlegs amb anió  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ .

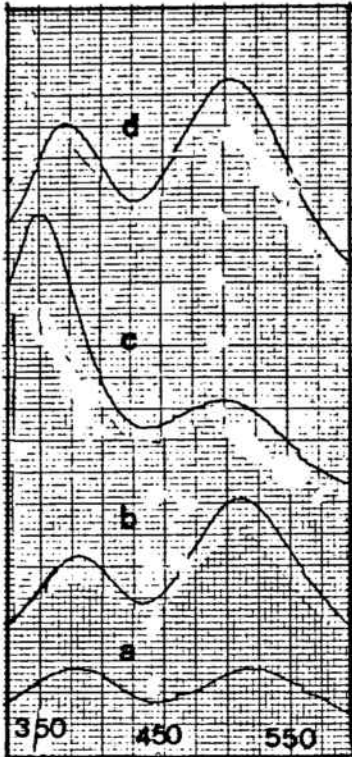


Fig. 3.11-Espectre visible del

- a)  $\text{cis-}[\text{CrFCl}(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Cl}$
- b)  $\text{cis-}[\text{CrFBr}(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br}$
- c)  $\text{cis-}[\text{CrFI}(\text{chx})(\text{tmd})]\text{I}$
- d)  $\text{cis-}[\text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})(\text{tmd})]$

Per altra banda, cal remarcar que mentre els compostos  $[\text{CrFX}(\text{tmd})_2]\text{X}$  (per  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) són trans, en les sèries mixtes, el compost amb  $\text{X}=\text{Br}$  és cis, en els dos casos, mentre que el compost amb  $\text{X}=\text{Cl}$ , és cis en la sèrie amb  $\text{chx-tmd}$  i en canvi pot ser trans o cis en la sèrie amb  $\text{en-tmd}$ .

En la taula 3.8 es dóna la isomeria que presenta cada un dels productes anionitzats obtinguts.

Taula 3.8

Isomeria dels diferents compostos anionitzats

$ \text{CrFCl}(\text{en})_2  \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CIS}$	$ \text{CrFCl}(\text{en})(\text{tmd})  \text{Cl} \begin{cases} \rightarrow \text{TRANS} \\ \rightarrow \text{CIS} \end{cases}$
$ \text{CrFCl}(\text{tmd})_2  \text{Cl} \rightleftharpoons \text{TRANS}$	$ \text{CrFCl}(\text{chx})(\text{tmd})  \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrFCl}(\text{chx})_2  \text{Cl} \rightleftharpoons \text{CIS}$	
$ \text{CrFBr}(\text{en})_2  \text{Br} \rightleftharpoons \text{CIS}$	$ \text{CrFBr}(\text{en})(\text{tmd})  \text{Br} \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrFBr}(\text{tmd})_2  \text{Br} \rightleftharpoons \text{TRANS}$	$ \text{CrFBr}(\text{chx})(\text{tmd})  \text{Br} \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrFBr}(\text{chx})_2  \text{Br} \rightleftharpoons \text{CIS}$	
$ \text{CrFI}(\text{en})_2  \text{I} \rightleftharpoons \text{CIS}$	$ \text{CrFI}(\text{en})(\text{tmd})  \text{I} \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrFI}(\text{tmd})_2  \text{I} \rightleftharpoons \text{CIS}$	$ \text{CrFI}(\text{chx})(\text{tmd})  \text{I} \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrFI}(\text{chx})_2  \text{I} \rightleftharpoons \text{CIS}$	
$ \text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})_2  \rightleftharpoons \text{CIS}$	$ \text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{en})(\text{tmd})  \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{tmd})_2  \rightleftharpoons \text{TRANS/CIS}$	$ \text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})(\text{tmd})  \rightleftharpoons \text{CIS}$
$ \text{CrF}(\text{S}_2\text{O}_6)(\text{chx})_2  \rightleftharpoons \text{CIS}$	

### 3.4-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats

Els espectres electrònics de les sals doblement complexes del tipus  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]|\text{M}(\text{CN})_4|$  i  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})]|\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})|$ , presenten les bandes corresponents als dos ions que les formen. Després de la reacció de deshidratació-anionització, en que s'obté el corresponent compost amb cianur pont, s'observa un canvi notable en la zona corresponent al visible: desapareixen les tres bandes típiques d'aquests compostos de crom amb les amines en posició trans, i s'observen tan sols dues bandes; això posa de manifest el reordenament de trans a cis que té lloc en formar-se el compost amb un grup CN pont.

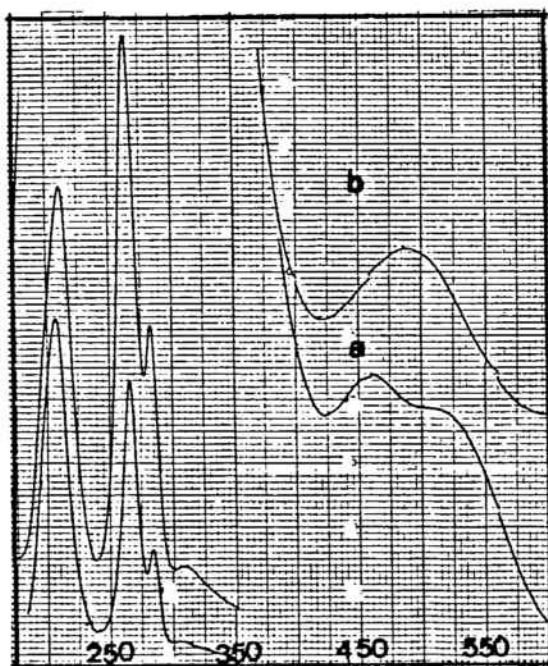


Fig. 3.12-Espectre electrònic  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]|\text{Ni}(\text{CN})_4|$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Ni}(\text{CN})_3|$

En la fig. 3.12 es pot veure l'espectre electrònic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]|\text{Ni}(\text{CN})_4|$  en comparació amb el del  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCrNCNi}(\text{CN})_3|$ .

S'observa una única banda en la regió del visible degut a que la segona banda, que apareix a longitud d'ona més baixes, queda solapada amb les bandes pròpies de l'anion.

En el cas del compost amb l'anion  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  (fig. 3.13), s'observa que la formació del compost en cis, no enmascara la segona banda de l'espectre electrònic del crom (III), ja que les bandes pròpies d'aquest anion apareixen a longituds

d'ona més baixes que les del  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Fig. 3.13-Espectre electrònic  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}(\text{CN})_4]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pd}(\text{CN})_3]$

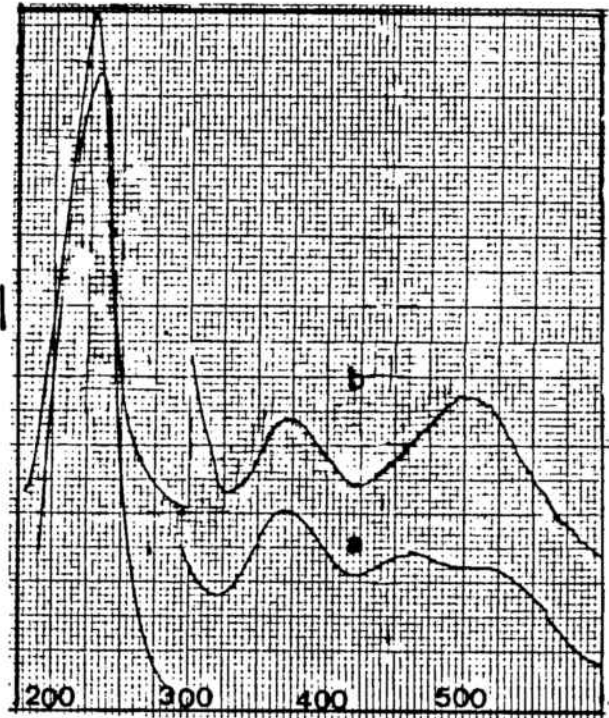
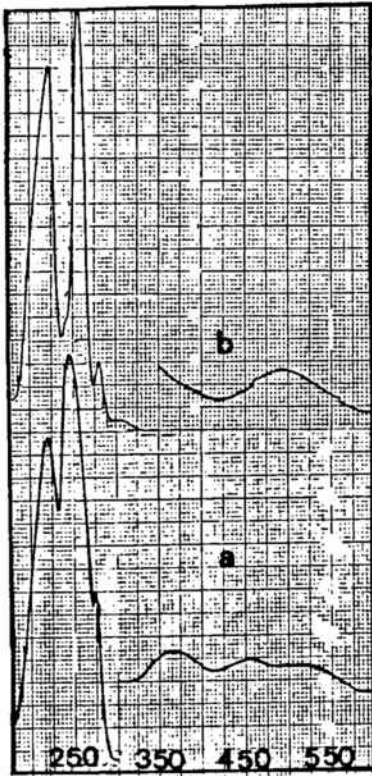
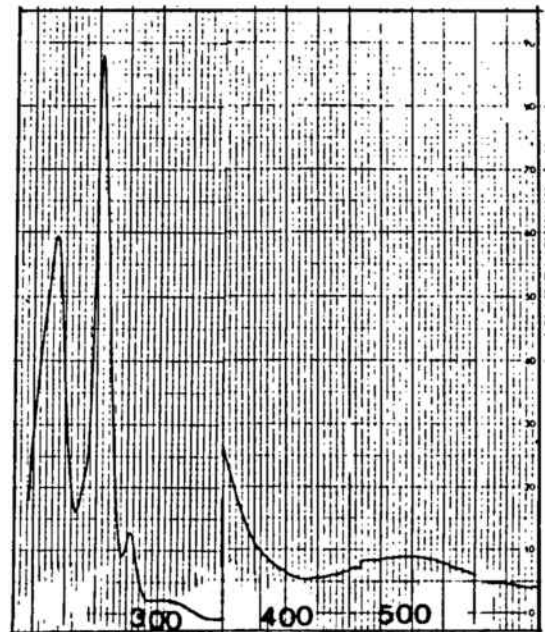


Fig. 3.14-Espectre electrònic  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Pt}(\text{CN})_4]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$

Fig. 3.15-Espectre electrònic del  
 $\text{cis-}[(\text{chx})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$



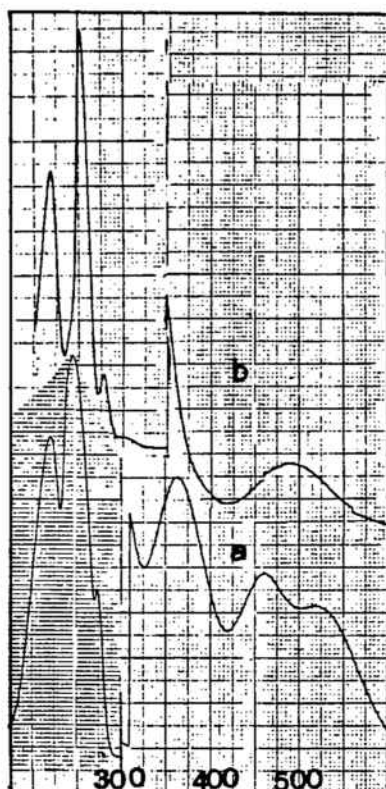


Fig. 3.16-Espectre electrònic  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})][\text{Pt}(\text{CN})_4]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{en})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$

En les figures 3.14-3.16 es donen els espectres electrònics dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  en comparació amb els dels corresponents  $\text{cis-}[(\text{aa})(\text{bb})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$ . En tots ells es pot observar que a més del canvi degut a la isomerització  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ , en formar-se el pont, apareix una nova banda a 305 nm, que es pot assignar a la interacció Pt-Pt. (L'explicació i justificació d'aquest fet es pot trobar en el capítol IV)

En el cas dels compostos amb l'anió nitroprussiat (fig. 3.17-3.19), l'espectre electrònic també posa de manifest el canvi de configuració de trans a cis, en formar-se el corresponent compost dinuclear amb CN pont.

En la taula 3.9 es dona la posició dels màxims d'absorció pels diferents compostos cianurats aquí estudiats.

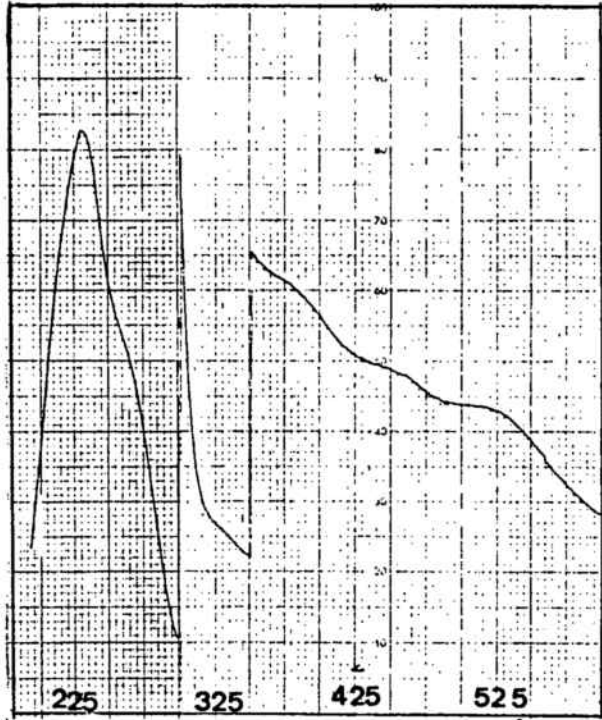


Fig. 3.17-Espectre electrònic del  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^-$

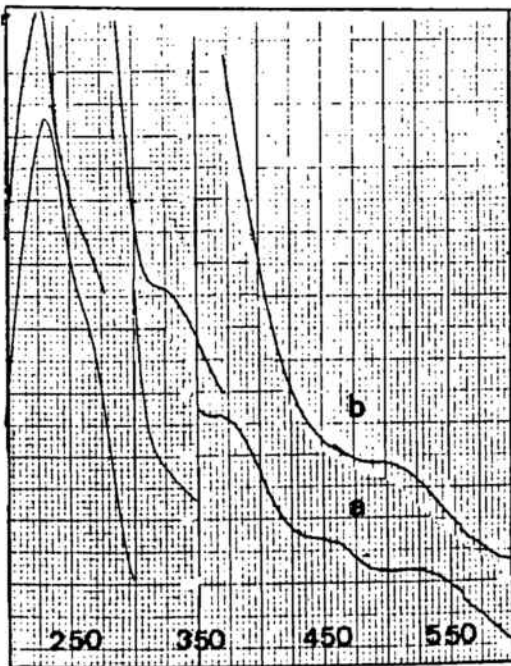


Fig. 3.18'Espectre electrònic  
 a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^-$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{tmd})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$

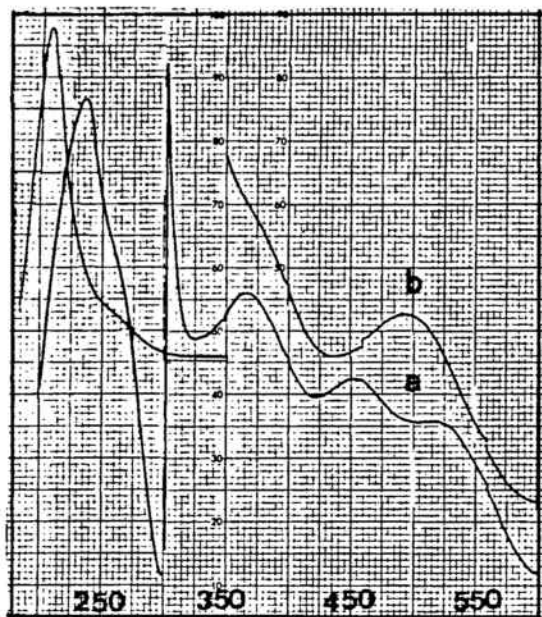


Fig. 3.19-Espectre electrònic

- a)  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$   
 b)  $\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$



Taula 3.9

Posició dels màxims d'absorció per les sals doblement complexes i els corresponents compostos dinuclears amb grup CN pont

compost	$\lambda_{\text{màx}}$ (nm)					
trans-[CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]Ni(CN) <sub>4</sub>	206	267	283	307	318(sh)	460 517
cis-[ (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Ni(CN) <sub>3</sub> ]	210	265	285	307		495
trans-[CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]Pd(CN) <sub>4</sub>		232		370		460 518
cis-[ (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Pd(CN) <sub>3</sub> ]		230		365		500
trans-[CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]Pt(CN) <sub>4</sub>	220	250	280		365	460 518
cis-[ (chx) <sub>2</sub> FCr-NC-Pt(CN) <sub>3</sub> ]	223	257	280	305		495
trans-[CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O)]Pt(CN) <sub>4</sub>	223	250	280		363	460 520
cis-[ (en)(tmd)FCr-NC-Pt(CN) <sub>3</sub> ]	220	250	280	305		490
cis-[ (chx)(tmd)FCr-NC-Pt(CN) <sub>3</sub> ]	218	255	280	305		495
trans-[CrF(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]Fe(CN) <sub>5</sub> (NO)	230	260		325	370	450 515

Taula 3.9 (cont)

trans- $[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	235	265	325	367	450	520
cis- $[(\text{tmd})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$	225	260	320		500	
trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$	235	265	325	367	455	518
cis- $[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]$	210	260	325	375	495	

### 3.5-Compostos polinuclears de crom (III) amb pont bromur.

Els complexos polinuclears amb pont bromur  $[(\text{chx})\text{F}_2\text{Cr}(\text{Br})_2\text{CrF}_2(\text{chx})]_2$  i  $[(\text{en})\text{F}_2\text{Cr}(\text{BrCrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O}))_2]\text{Br}$  s'aquaititzen molt fàcilment, per la qual cosa no s'han pogut realitzar els espectres electrònics en solució.

S'han fet els espectres visibles en estat sòlid dels dos compostos polinuclears (fig.3.20 i 3.21), observant-se, que a l'igual que els productes de partida  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$ , presenten dues bandes, però que desapareix l'espalla que hi havia en el compost inicial.

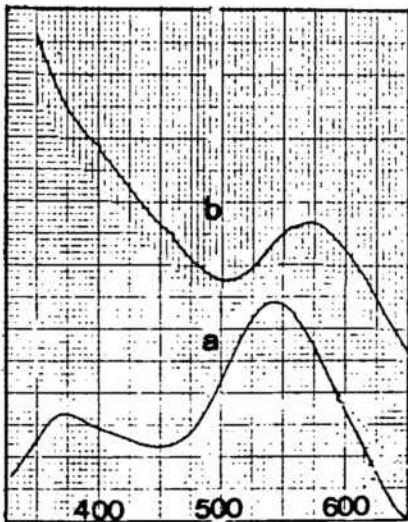
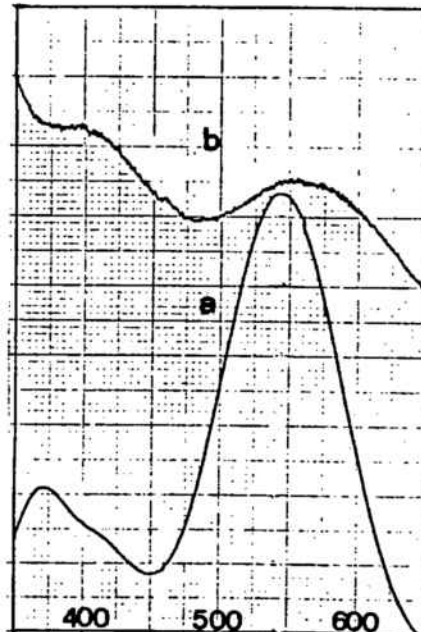


Fig. 3.20-Espectre visible del  
a)  $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$   
b)  $[(\text{chx})\text{F}_2\text{Cr}(\text{Br})_2\text{CrF}_2(\text{chx})]_2$   
(a-solució, b-sòlid)

Fig. 3.21-Espectre visible del  
a)  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$   
b)  $[(\text{en})\text{F}_2\text{Cr}(\text{BrCrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O}))_2]\text{Br}$   
(a-solució, b-sòlid)



En la taula 3.10 es donen les posicions dels màxims d'absorció en comparació amb els del producte de partida.

Taula 3.10

Posició dels màxims d'absorció de l'espectre visible dels compostos  $\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Br}$  i els polinuclears corresponents

compost		$\lambda$ màx (nm)		
$[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	*	544	415(sh)	372
$[(\text{en})\text{F}_2\text{Cr}(\text{BrCrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O}))_2]\text{Br}$	**	560	400	
$[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	*	546	415(sh)	375
$[(\text{chx})\text{F}_2\text{Cr}(\text{Br})_2\text{CrF}_2(\text{chx})]$	**	570	400(sh)	

\* solució

\*\* sòlid

#### 4-ANÀLISIS TERMOGRAVIMÈTRIQUES

Les anàlisis termogravimètriques s'han realitzat amb una termobalança Perkin-Elmer TGS-1 de l'Institut de Química Orgànica del CSIC de Barcelona, i amb una termobalança Perkin-Elmer TGS-2 del Departament de Cristal·lografia de la Facultat de Geologia d'aquesta Universitat.

A partir dels termogrames obtinguts per cada producte, es pot determinar si el producte és anhidre o bé si té molècules d'aigua d'hidratació i quantes en té. De la mateixa manera permet determinar si la reacció de deshidratació-anionització:

$$[\text{CrL}_5(\text{H}_2\text{O})]X_n (\text{s}) \longrightarrow [\text{CrL}_5X_{n-1}] (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$$

es dona de forma neta amb l'obtenció d'un producte estable, o bé si hi ha més d'un procés simultàniament

##### 4.1-Compostos aminats de crom (III) amb anions senzills

##### Sèrie trans- $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]X_2$

Els termogrames realitzats en règim dinàmic, per  $X=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  i  $\text{S}_2\text{O}_6$  (Fig 4.1-4.4), mostren que tots aquests productes són anhidres, amb una pèrdua de pes corresponent a 1 molècula d'aigua de coordinació per cada mol de producte.

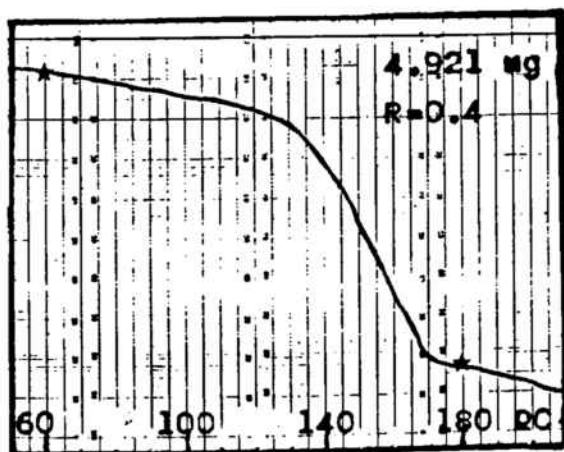


Fig. 4.1  
Termogravimetria en règim dinàmic del compost  
trans- $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ .

Fig. 4.2  
Termogravimetria  
en règim dinàmic  
del compost  
trans-[CrF(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub>

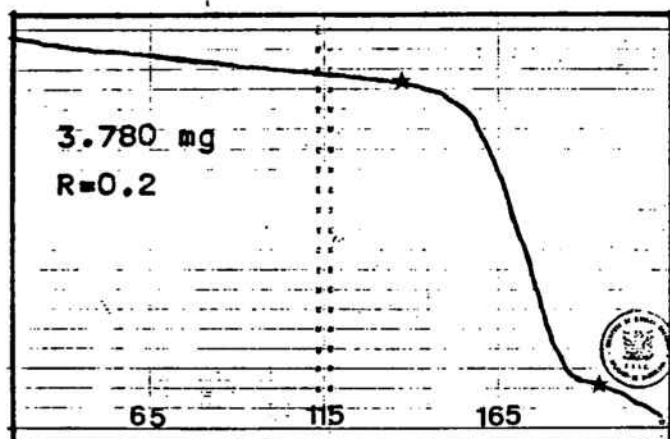
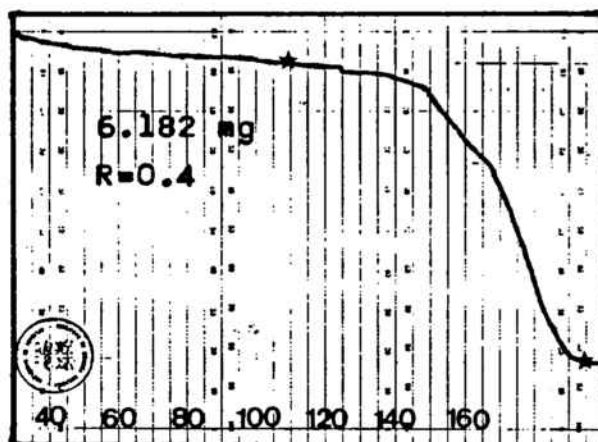


Fig. 4.3  
Termogravimetria  
en règim dinàmic  
del compost  
trans-[CrF(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]I<sub>2</sub>

En el cas del compost trans-[CrF(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (fig.4.4) es pot observar que hi ha un canvi de pendent en el punt que correspon a la pèrdua d'una molècula d'aigua, iniciant-se després ràpidament, la descomposició de l'anió ditionat.

En la taula 4.1 s'indiquen els valors teòrics i els valors experimentals de la pèrdua de pes, així com les temperatures inicials i finals del procés.

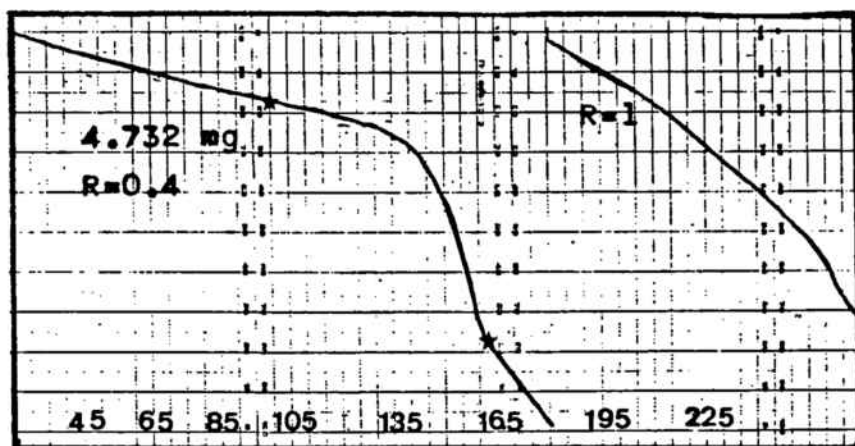


Fig. 4.4-Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$

Taula 4.1

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la deshidratació.

compost	Ti-Tf °C	% H <sub>2</sub> O	
		calc.	exp.
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	60--180	6.43	6.42
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$	110--190	4.88	4.86
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$	140--200	3.89	3.87
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$	100--160	4.88	4.79

Sèrie  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$

Els termogrames realitzats en règim dinàmic, per  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  mostren que tots ells són productes hidratats, amb una certa separació entre la pèrdua de pes corresponent a l'aigua d'hydratació i la de coordinació. (Fig. 4.5-4.7)

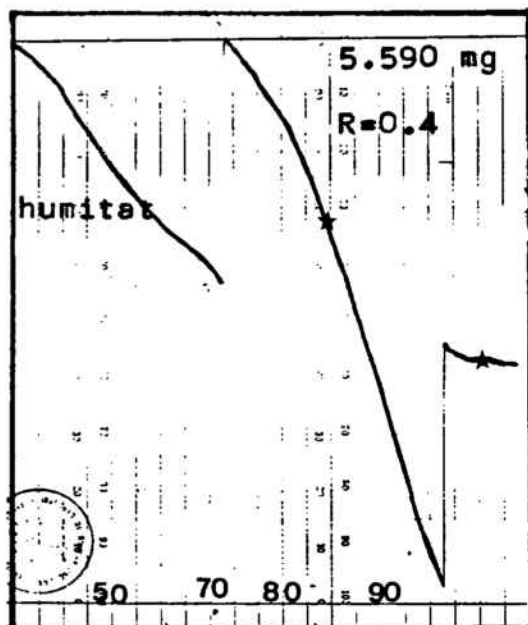
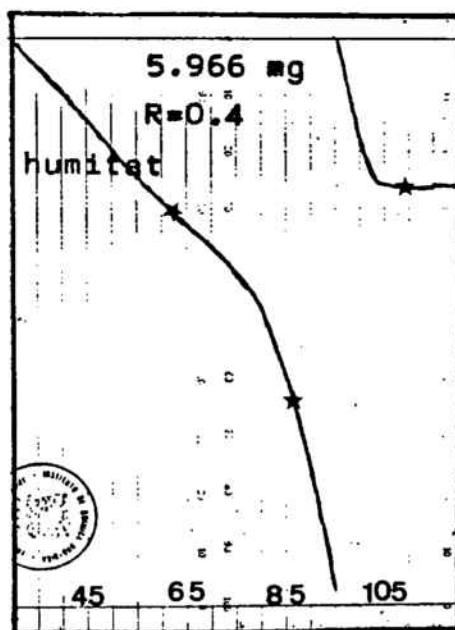


Fig. 4.6  
Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Fig. 4.5  
Termogravimetria en règim dinàmic pel compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$



En el cas del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  que té 0.5 molècules d'aigua d'hydratació, la separació amb l'aigua de coordinació no és massa clara. El mateix passa amb el compost amb  $\text{X}=\text{Br}$ . En canvi, per  $\text{X}=\text{I}$  (fig. 4.7), la molècula d'aigua



d'hidratació es pot separar molt bé de l'aigua de coordinació.

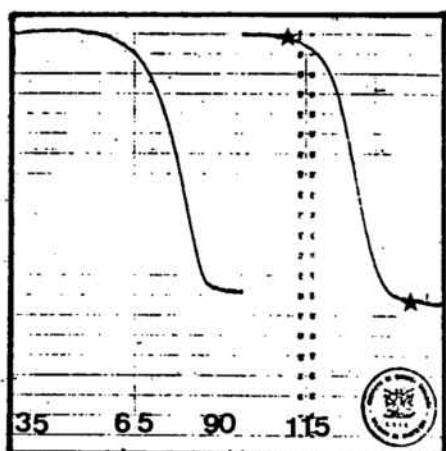


Fig. 4.7  
Termogravimetria en règim  
dinàmic pel compost  
 $\text{trans-[CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En el cas del compost  $\text{trans-[CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$ , que és un producte anhidre, la pèrdua de pes corresponent a l'aigua de coordinació i la pèrdua de pes corresponent a la descomposició no es poden separar. (fig. 4.8)

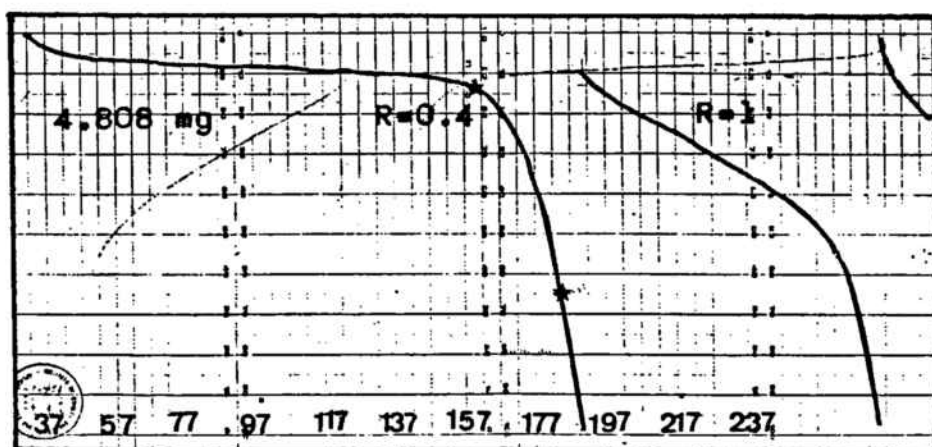


Fig. 4.8 - Termogravimetria en règim dinàmic del  
compost  $\text{trans-[CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$

En la taula 4.2 s'indica l'interval de temperatures en que es dona la reacció, així com la pèrdua de pes tant teòrica com experimental.

Taula 4.2

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la deshidratació.

compost	T <sub>i</sub> -T <sub>f</sub> °C	% H <sub>2</sub> O	
		calc.	exp.
trans- CrF(tmd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Cl <sub>2</sub> ·½H <sub>2</sub> O	85--100	5.84	5.83
trans- CrF(tmd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Br <sub>2</sub> ·½H <sub>2</sub> O	85--100	4.54	4.55
trans- CrF(tmd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) I <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	110--150	3.67	3.66
trans- CrF(tmd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	160--185	4.54	--

Sèrie trans-|CrF(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)|X<sub>2</sub>

Els termogrames en règim dinàmic, per aquesta sèrie de productes (fig. 4.9-4.12) presenten un únic salt, corresponent a la pèrdua de l'aigua de coordinació, per X=Br, I, S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

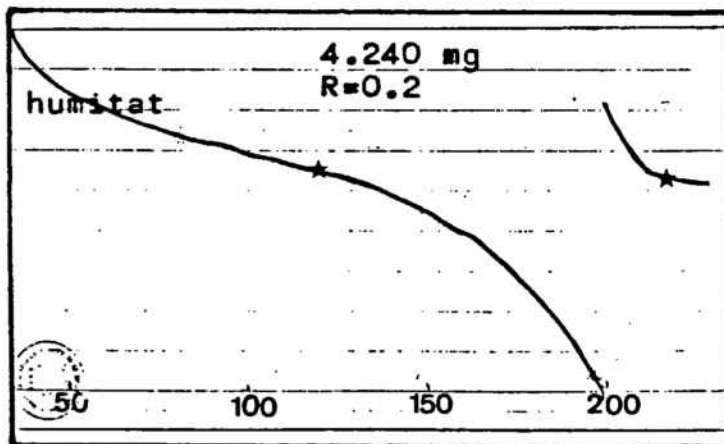


Fig. 4.9  
Termogravimetria  
en règim dinàmic  
del compost  
trans-|CrF(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)|Br<sub>2</sub>

El compost amb X=Cl té 0.5 molècules d'aigua d'hidratació, que donen una primera pèrdua de pes a temperatures baixes.

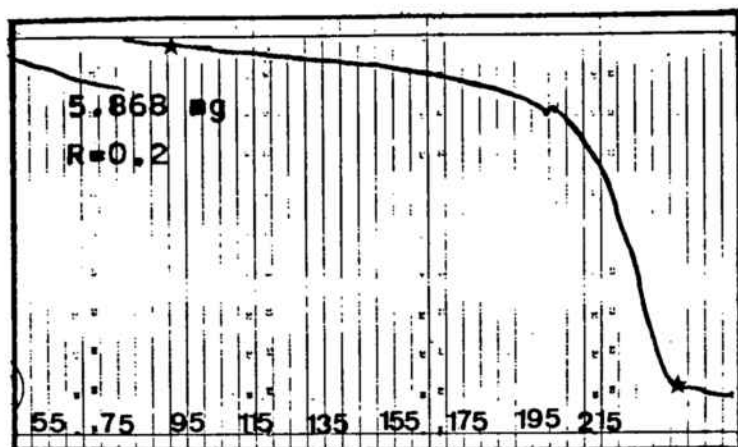


Fig. 4.10  
Termogravimetria en  
règim dinàmic del  
compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$

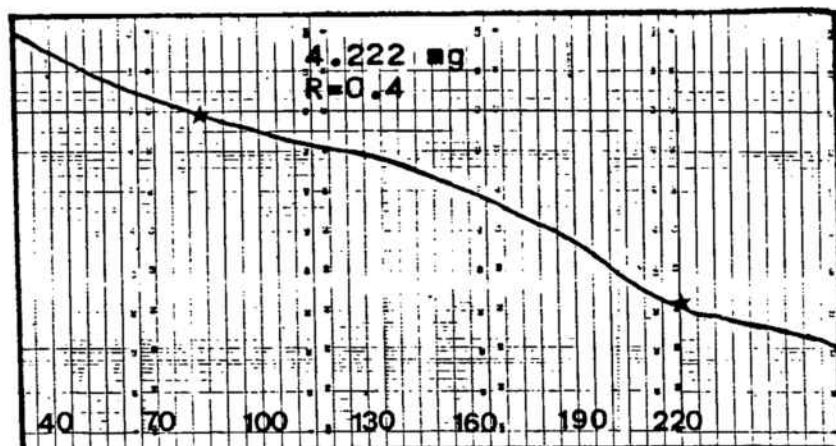


Fig. 4.11 -Termogravimetria en règim dinàmic  
del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

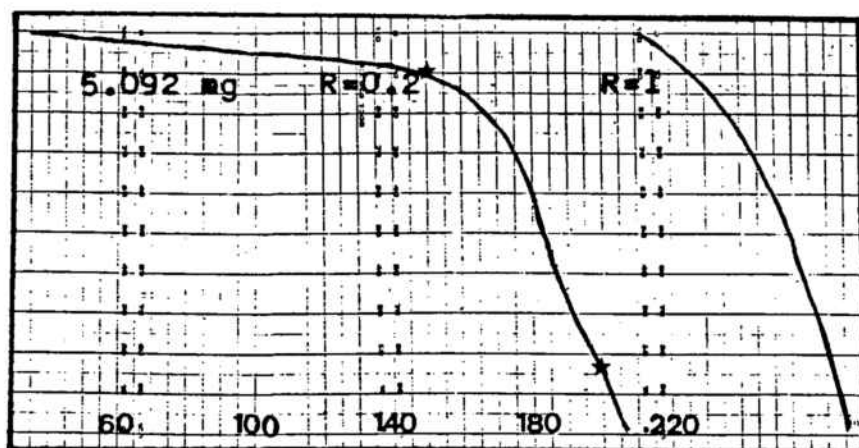


Fig 4.12 -Termogravimetria en règim dinàmic  
del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$

El compost amb  $X=S_2O_6$  presenta un canvi de pendent en el punt en que s'inicia la descomposició.

En la taula 4.3 vénen indicats els intervals de temperatura en què es dona la reacció, així com les pèrdues de pes, tant teòriques com experimentals.

Taula 4.3

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la deshidratació.

compost	T <sub>i</sub> -T <sub>f</sub> °C	% H <sub>2</sub> O	
		calc.	exp.
trans- CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	80--220	4.64	4.55
trans- CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) Br <sub>2</sub>	120--220	3.77	3.76
trans- CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) I <sub>2</sub>	85--235	3.15	3.09
trans- CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	150--200	3.77	3.75

Sèrie trans-|CrF(en)(tmd)(H<sub>2</sub>O)|X<sub>2</sub>

Els termogrames d'aquesta sèrie de compostos (fig. 4.13-4.16), indiquen que tots aquests productes són anhidres, presentant únicament una pèrdua de pes que correspon a la pèrdua d'una molècula d'aigua per cada mol de compost.

En el cas del compost amb  $X=S_2O_6$ , no hi ha separació entre la reacció de deshidratació i la descomposició de l'anhidrat.

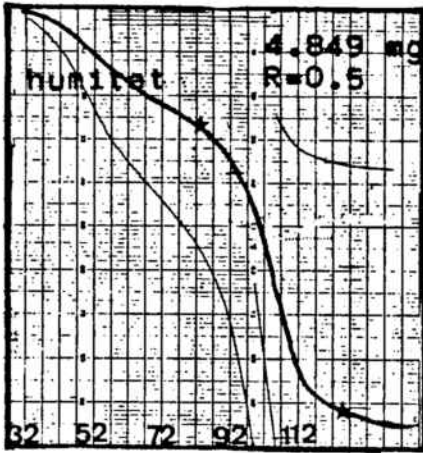


Fig. 4.13  
Termogravimetria en règim dinàmic  
del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

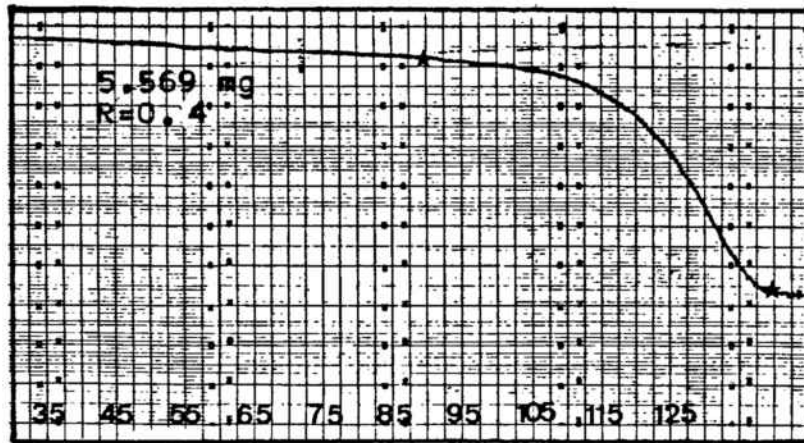


Fig. 4.14- Termogravimetria en règim dinàmic  
del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

Fig. 4.15  
Termogravimetria en règim di-  
nàmic del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$

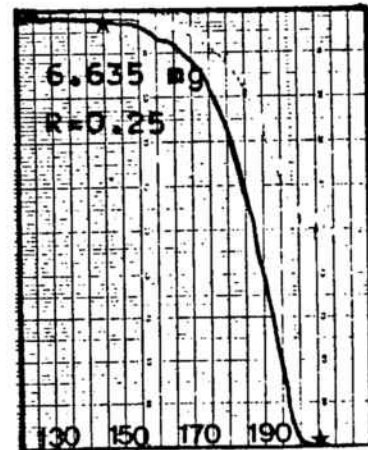
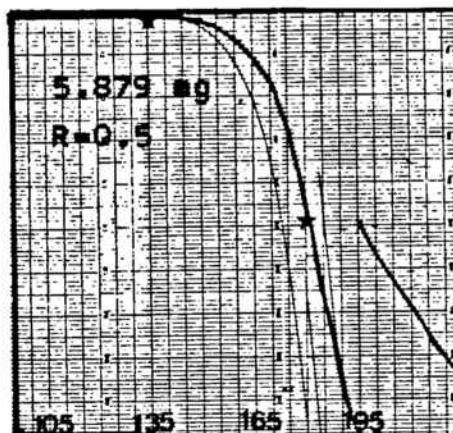


Fig. 4.16  
 Termogravimetria en règim  
 dinàmic del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$



En la taula 4.4 s'indiquen les pèrdues de pes corresponents a l'alliberament d'una molècula d'aigua per mol de compost, i els intervals de temperatura en què es dona la reacció.

Taula 4.4

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la deshidratació.

compost	Ti-Tf °C	% H <sub>2</sub> O	
		calc.	exp.
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	85--120	6.12	5.96
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$	90--140	4.70	4.67
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$	145--205	3.77	3.83
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$	135--180	4.70	--

Sèrie  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$

Els termogrames en règim dinàmic d'aquesta sèrie de compostos (fig. 4.17-4.20) indiquen que per  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , els productes són anhidres, observant-se la presència d'humitat en el cas de  $\text{X}=\text{Cl}$ .

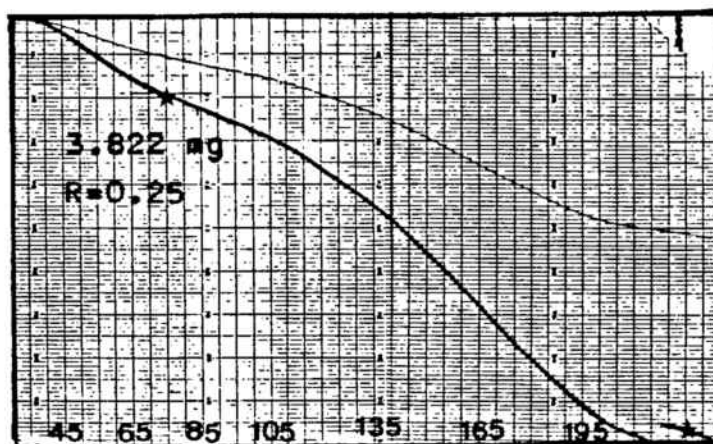


Fig. 4.17 -Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

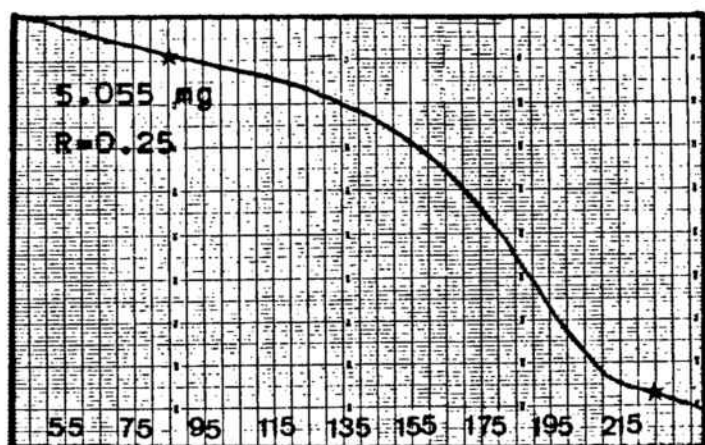
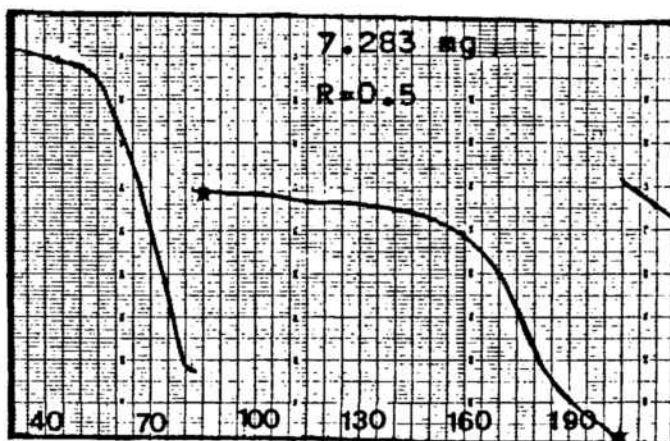


Fig. 4.18- Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

Fig. 4.19- Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$



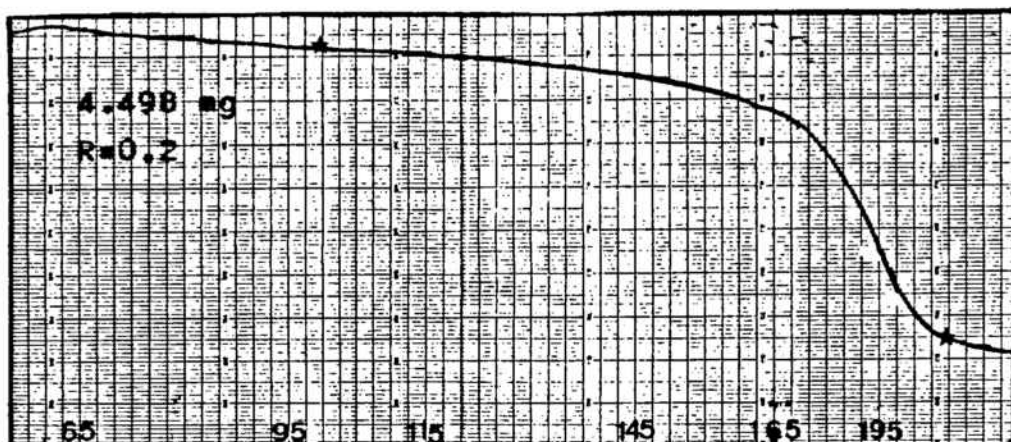


Fig. 4.20- Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$

El compost amb  $X=\text{S}_2\text{O}_6$ , té dues pèrdues de pes; la primera correspon a la pèrdua d'una molècula d'aigua d'hidratació i la segona correspon, a la pèrdua de l'aigua de coordinació i a la descomposició de l'anió ditionat.

En la taula 4.5 s'indiquen els percentatges teòrics i experimentals de pèrdua de pes per cada producte, així com l'interval de temperatures en que es dona la reacció.

Taula 4.5

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la deshidratació.

compost.	T <sub>i</sub> -T <sub>f</sub> °C	% H <sub>2</sub> O	
		calc.	exp.
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	75--205	5.17	5.16
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$	85--225	4.12	4.00
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$	100--220	3.39	3.35
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$ .H <sub>2</sub> O	85--205	4.12	--



#### 4.2-Compostos aminats de crom (III) amb anions cianurats

##### Sèrie $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_4]$

Les termogravimetries en règim dinàmic realitzades pels compostos amb  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$  i  $\text{Pt}$  (fig.4.21-4.23), presenten una única pèrdua de pes corresponent a dues molècules d'aigua, per mol de compost.

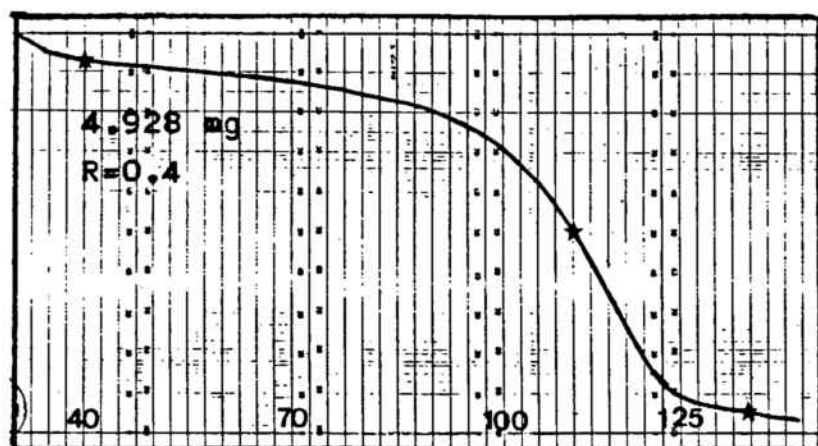


Fig. 4.21-Termogravimetria en règim dinàmic del  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

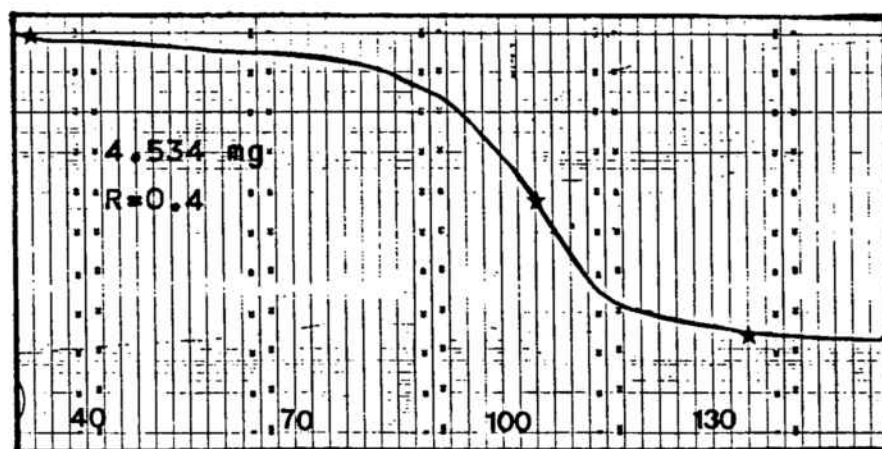


Fig. 4.22-Termogravimetria en règim dinàmic del  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

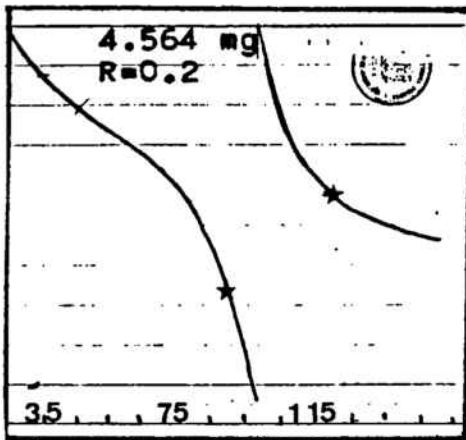


Fig. 4.23-Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

En la taula 4.6 s'indiquen la temperatura inicial i final del procés, així com la pèrdua de pes teòrica i experimental. Els resultats obtinguts concorden amb els de les anàlisis elementals, que indiquen que els tres productes tenen una molècula d'aigua d'hidratació.

Taula 4.6

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la deshidratació

Compost	Ti-Tf (°C)	% H <sub>2</sub> O	
		calc	exp
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	45---135	7.23	7.10
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	65---135	6.60	6.62
$\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] [\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	35---120	5.68	5.51

Sèrie trans- $[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})] | [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$

La termogravimetria en règim dinàmic pel compost en que  $\text{aa}=\text{chx}$  (fig.4.24) presenta dues pèrdues de pes: la primera, entre 25 i 100°C, que correspon a la pèrdua de 5 molècules d'aigua per mol de compost, que coincideix amb les 5 molècules d'aigua d'hydratació que indiquen les anàlisis elementals. La segona pèrdua de pes, correspon a la Pèrdua d'aigua de coordinació juntament amb el procés de descomposició.

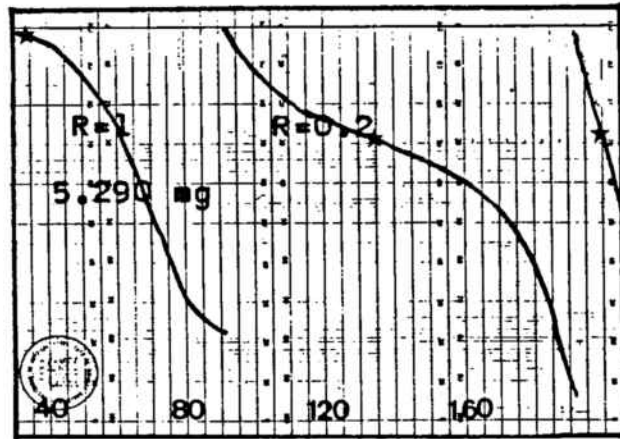


Fig. 4.24-Termogravimetria en règim dinàmic del trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] | [\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})].5\text{H}_2\text{O}$

En els casos en els quals  $\text{aa}=\text{en}$  o  $\text{tmd}$ , no ha estat possible la caracterització per anàlisi termogravimètrica, degut a la poca definició de les corbes obtingudes, a on hi ha solapament entre els processos de deshidratació, anionització i descomposició.

4.3-Compostos del tipus  $\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Br}$

La termogravimetria en règim dinàmic del compost amb  $\text{aa}=\text{chx}$  (fig. 4.25) presenta dues pèrdues de pes: la primera equival a la pèrdua de 2 molècules i mitja d'aigua, per cada mol de compost i la segona correspon a la pèrdua d'una sola molècula.

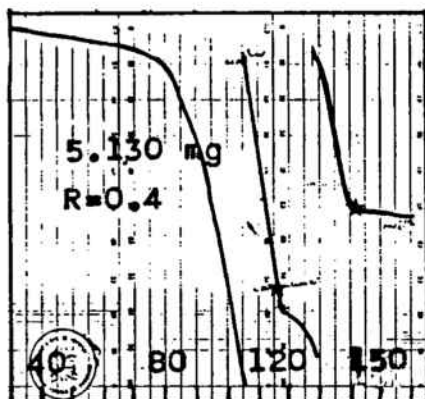


Fig. 4.25-Termogravimetria en règim dinàmic del  $[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts a partir de les anàlisis elementals, ja que en total, per formar el dímer, es perden 3.5 molècules d'aigua: 1.5 d'hidratació i 2 de coordinació. Es pot observar que les dues molècules d'aigua de coordinació no es perden simultàniament, sino que una d'elles es perd a temperatures baixes, juntament amb les aigües d'hidratació, amb el que s'obté un producte que s'ajusta a la fórmula  $[\text{CrF}_2\text{Br}(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})]$  però que és poc estable com a tal, ja que s'hidrata fàcilment.

En el cas del compost amb aa=en (fig. 4.26), s'observa una única pèrdua de pes, que correspon a la pèrdua de 5 molècules d'aigua per cada tres mols de compost. Per altra banda, s'observa que la temperatura en què s'inicia la pèrdua d'aigua és elevada, el que confirma els resultats obtinguts de les anàlisis elementals, que indiquen que és un compost anhidre. Ara bé, els resultats de les anàlisis pel producte final indiquen que tan sols s'han perdut 4 molècules d'aigua per cada tres mols de compost. Aquesta discrepància entre les dues tècniques analítiques es pot explicar suposant que el compost format en deshidratar-se és

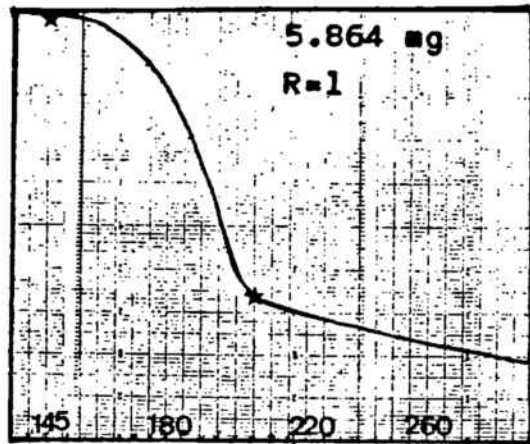
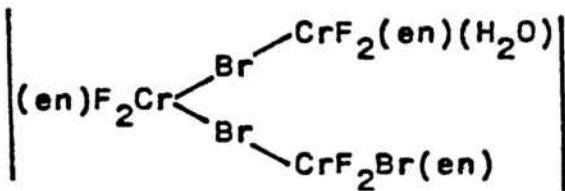


Fig. 4.26-Termogravimetria en règim dinàmic del compost  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$



Ara bé, aquest compost es pot hidratar fàcilment i perdre el  $\text{Br}^-$  coordinat, per donar un compost iònic.

En la taula 4.7 es donen els percentatges teòrics i experimentals de pèrdua de pes, així com les temperatures inicial i final de la reacció.

Taula 4.7

Interval de temperatures en què es dona el procés i pèrdua de pes corresponent a la reacció de deshidratació

Compost	T <sub>i</sub> -T <sub>f</sub> (°C)	% H <sub>2</sub> O	
		calc.	exp.
$[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	25--115	12.97	12.60
$[\text{CrF}_2\text{Br}(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})]$	115--140	5.96	5.86
$[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$	145--205	11.17	11.10

## 5-BIBLIOGRAFIA

- 1-J.A.McLean,A.F.Schreiner,A.F.Laethem J.Inorg.Nucl.Chem.  
26,(1964) 1245
- 2-N.Tanaka,M.Kamada,J.Fujita,E.Kyumo Bull.Chem.Soc.Japan  
37,(1964) 222
- 3-G.W.Watt,D.S.Kett Inorg.Chem.5,(1966) 1278
- 4-D.H.Brown,D.R.MacSween,D.W.A.Sharp Inorg.Nucl.Chem.Lett.  
5,(1969) 991
- 5-M.E.Baldwin J.Chem.Soc.(1960) 4369
- 6-M.N.Hughes,W.R.Mc Whimmie J.Chem.Soc.(A) (1967) 592
- 7-K.Krishnan,R.Plane Inorg.Chem.5(5),(1966) 852
- 8-J.Casabó,A.Solans,C.Diaz,J.Ribas,A.Seguf,M.Corbella Tran  
sit.Met.Chem.10,(1985) 128
- 9-S.Pinchas,I.Laulicht Infrared Spectra of Labelled Com-  
pounds (1971)
- 10-G.J.Kubas,L.H.Jones Inorg.Chem.13(12),(1974) 2816
- 11-J.B.Bates,R.K.Khanna Inorg.Chem.9,(1970) 1376
- 12-E.L.Saier,A.Pozefska Anal.Chem.26,(1954) 1079
- 13-O.J.Millen,D.Watson J.Chem.Soc.(1957) 1369
- 14-R.K.Khanna,C.W.Brown,L.H.Jones Inorg.Chem.8,(1969) 2195
- 15-G.Bor J.Inorg.Nucl.Chem.17,(1961) 174
- 16-B.Jezowska-Trzebiatowska,J.Ziolkowski Bull.Acad.Polon.  
Sci.Ser.Sci.Chim.12,(1964) 503
- 17-C.H.Jones Inorg.Chem. 2,(1963) 777
- 18-J.M.Coronas,J.Casabó An.Quim.73,(1977) 481
- 19-J.Glerup,J.Josephsen,K.Michelsen,E.Pedersen,C.E.Schäfer  
Acta Chem.Scand.24,(1970) 247
- 20-J.W.Vaughn,D.J.Stvan,V.E.Magnusson Inorg.Chem.7,(1968)  
736
- 21-J.W.Vaughn Inorg.Nucl.Chem.Lett.4,(1968) 183
- 22-J.M.deJovine,W.R.Mason,J.W.Vaughn Inorg.Chem.13,(1975)  
66
- 23-M.Corbella,J.Ribas Inorg.Chem. (acceptat)
- 24-J.W.Vaughn Crystal.Spectrosc.Reserch 13(3),(1983) 231

- 25-J.W.Vaughn,G.J.Seiler Synth.React.Inorg.Met-Org.Chem.  
9,(1979) 1
- 26-H.B.Gray,C.J.Ballhausen J.Am.Chem.Soc. 85,(1963) 260
- 27-J.R.Perumareddi,A.D.Liehr,A.W.Adamson J.Am.Chem.Soc.  
85(3),(1963) 249
- 28-A.G.Sharpe The chemistry of cyanocomplexes of the transit  
tion metal.Acad.Press.(1979) 736
- 29-P.T.Manoharan,H.B.Gray J.Am.Chem.Soc.87(15),(1965) 3340
- 30-S.E.Ronco,P.J.Aymonino Inorg.Chim.Acta 77,(1983) L31
- 31-J.Danon,L.Lannarella J.Chem.Phys.47,(1967) 382



#### **IV-INTERACCIÓ Pt-Pt**

## 1-INTRODUCCIÓ

Tal i com ja s'ha comentat anteriorment (cap.III,3.4), s'observa que l'espectre electrònic dels compostos dinuclears amb un grup CN pont cis-  $[(aa)(bb)FCr-NC-Pt(CN)_3]$  presenten una marcada diferència respecte al de la sal doblement complexada trans-  $[CrF(aa)(bb)(H_2O) | Pt(CN)_4]$  i al del propi anió lliure. Aquesta diferència consisteix en l'aparició d'una nova banda a 305 nm quan es fa l'espectre en solució i a 350-375 nm quan es fa en estat sòlid, i que es pot assignar a la interacció Pt-Pt. A part d'això, en la zona del visible s'observa la diferència deguda al canvi de configuració trans  $\rightarrow$  cis. Aquest fet ja s'havia posat de manifest en altres compostos anàlegs preparats en aquest Departament (1,2).

En la bibliografia hi ha molts estudis realitzats sobre sals complexes de Platí (II) en les quals s'estudia la interacció Pt-Pt. Bozorth i Paling (3) han fet estudis per difracció de raigs X sobre sals de complexos plano-quadrats del tipus  $[M(CN)_4]^{2-}$ . En el cas del compost  $Mg[Pt(CN)_4] \cdot 7H_2O$  es troba que els àtoms de platí formen cadenes i que els ions  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  estan girats un angle de  $45^\circ$ , quedant en forma alternada uns amb els altres. També s'ha comprovat que les distàncies M-M varien considerablement en variar el contracció i el nombre de molècules d'aigua d'hidratació (4). S'ha pogut veure que la sal d'estronci  $Sr[Pt(CN)_4] \cdot nH_2O$ , si  $n=3$  té una  $d(Pt-Pt)=3.09 \text{ \AA}$  mentre que per  $n=5$  la  $d(Pt-Pt)=3.60 \text{ \AA}$  i l'espectre electrònic no posa de manifest la presència d'interacció Pt-Pt (5,6). L'observació d'un color intens associat als compostos de platí que tenen distàncies Pt-Pt inferiors a  $3.25 \text{ \AA}$ , s'explica degut a la forta banda d'absorció que apareix en la zona del visible. Ara bé, l'absència de coloració intensa no vol dir que no hi pugui haver interacció Pt-Pt. De fet, existeixen compostos amb interacció feble, fins i tot a distàncies Pt-Pt de  $3.60 \text{ \AA}$ .

En el cas dels compostos de paladi  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  (36) les seves propietats són semblants a les dels complexos amb platí, per cations alcalinatèrris; ara bé, la banda d'interacció Pd-Pd apareix, per una mateixa distància Pd-Pd, a freqüències més elevades (7), i és per això que no es pot saber en la sèrie de compostos estudiats, si amb aquest anió hi ha interacció o no.

Per altra banda, els compostos amb  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  no modifiquen el seu espectre electrònic ni per variació del contra-ctió, ni de les molècules d'aigua d'hidratació, pel que es pot pensar que no hi ha interaccions metall-metall.

Tot això està d'acord amb els fets experimentals que s'han trobat, que són;

- ni les sals doblement complexes  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_4]$  per  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$ , ni els compostos amb pont cianur corresponents, no presenten interacció M-M, o en el cas del compost amb Pd, si hi és, no es pot veure, ja que en cap cas es modifica l'espectre electrònic corresponent a la part cianurada.
- els compostos obtinguts en estat sòlid  $\text{cis-}[(\text{aa})(\text{bb})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$  de color rosa, donen, en l'espectre en sòlid, la banda corresponent a la interacció Pt-Pt. La mateixa banda, desplaçada a longituds d'ona més baixes es troba en fer l'espectre en solució. Les solucions també presenten color rosat. Per altra banda, el sòlid quan entra en contacte amb l'aigua canvia de color, adquirint un tò més groc. Això és degut a un reordenament de l'estructura, amb la qual cosa s'augmenta la interacció Pt-Pt.

Els compostos de coordinació que presenten una certa interacció M-M es poden classificar en dos grups (8):

- els que tenen un nombre discret de molècules
- els que formen cadenes linials infinites

La interacció que hi ha entre molècules adjacents es pot considerar:

-que és purament electrostàtica: quan no hi ha solapament entre els orbitals d'un àtom metàl·lic i els del seu veí, i tots els canvis en les propietats espectroscòpiques són considerats com deguts a les transicions intramoleculars, modificades per la presència del camp cristal·lí electrostàtic de les molècules veïnes (9).

-que la interacció és deguda al solapament metall-metall. Aquesta aproximació ha estat desenvolupada per Rundle (10) i Miller (11); consideren que la interacció és deguda al solapament dels orbitals  $p_z$  i  $d_{z^2}$ , o a una combinació d'ells, amb els corresponents orbitals d'àtoms metàl·lics veïns.

El mètode més emprat per posar de manifest aquestes interaccions metall-metall és per mesures espectroscòpiques, ja que apareix una nova banda deguda a la transició  $d_{z^2} \rightarrow p_z$  que a vegades té una certa contribució de la transició de transferència de càrrega  $M \rightarrow L$ . L'energia d'aquesta transició depèn de les distàncies  $M-M$  en la direcció de l'eix  $z$ .

Adamson i col. (12) han estudiat la formació d'oligòmers en solucions concentrades de  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Els resultats observats indiquen que la banda de 280 nm té un coeficient d'extinció constant amb la concentració, mentre que les altres dues bandes (a 216 nm i 258 nm) polaritzades segons l'eix  $z$ , no compleixen la llei de Beer, ja que el coeficient d'extinció disminueix en augmentar la concentració. Per altra banda, observen la presència d'un nou màxim a 305 nm, degut a la formació d'espècies trimeres, que tampoc compleix la llei de Beer.

Per tant, l'objectiu d'aquest capítol és doble. Per una banda, veure si hi ha alguna justificació teòrica, per orbitals moleculars, al fet de que la sal doble no presenti interacció Pt-Pt i en canvi el compost amb cianur pont ef. I per altra banda, l'estudi en solució, de les constants d'associació per la formació d'espècies trimeres.

## 2-DESCRIPCIÓ QUALITATIVA PER ORBITALS MOLECULARS

S'ha comentat anteriorment que la interacció metall-metall és deguda al solapament dels orbitals  $p_z$  i  $d_{z^2}$  dels metalls veïns. Per tant, el que es pretén veure és l'efecte que té la formació del pont cianur en aquest solapament. Amb aquesta finalitat s'han realitzat els càlculs necessaris per trobar el diagrama d'orbitals moleculars del  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  lliure, que és com es troba en la sal doblement complexa, el de la molècula amb pont cianur i també els de les corresponents espècies dímeres. Per la realització d'aquests càlculs s'ha emprat el model de "Extended Hückel" (13,14), amb un programa Fortran (ICON85) i utilitzant l'anàlisi de fragments (15, 16).

Degut a que els compostos estudiats presenten dificultats a l'hora de cristal·litzar-los i no es té la seva estructura, i tenint en compte que és un estudi qualitatiu, s'ha pres com a distància Pt-Pt 2.9 Å, que és la que presenten algunes sales d'aquest metall quan hi ha interacció. Una altra aproximació feta és que en lloc de prendre el compost cis- $[(\text{aa})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$  que té gran nombre d'orbitals, s'ha pres el trans- $[\text{H}_4\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$ . S'ha considerat la posició del F<sup>-</sup> en trans en lloc de cis, per tal de facilitar l'estudi en quant a simetria de la molècula.

En primer lloc, s'han realitzat els càlculs pel  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . En la bibliografia hi ha diferents estudis d'aquest compost (17-20) i diferents assignacions de les bandes de transferència de càrrega M→L del seu espectre electrònic.

A partir d'aquests càlculs es pot veure que l'ordre d'energies dels orbitals d és  $d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xz}, d_{yz}$ . S'ha trobat que l'últim orbital ocupat (HOMO) és un orbital pràcticament no enllaçant, del metall, amb una gran contribució de l'orbital  $d_{z^2}$ , tot i que de fet és un híbrid  $sd_{z^2}$  (Fig. 2.1). Per altra banda, el LUMO, és principalment l'orbital  $\pi^*$  dels  $\text{CN}^-$ , però

té una contribució força important del  $p_z$  del platí.

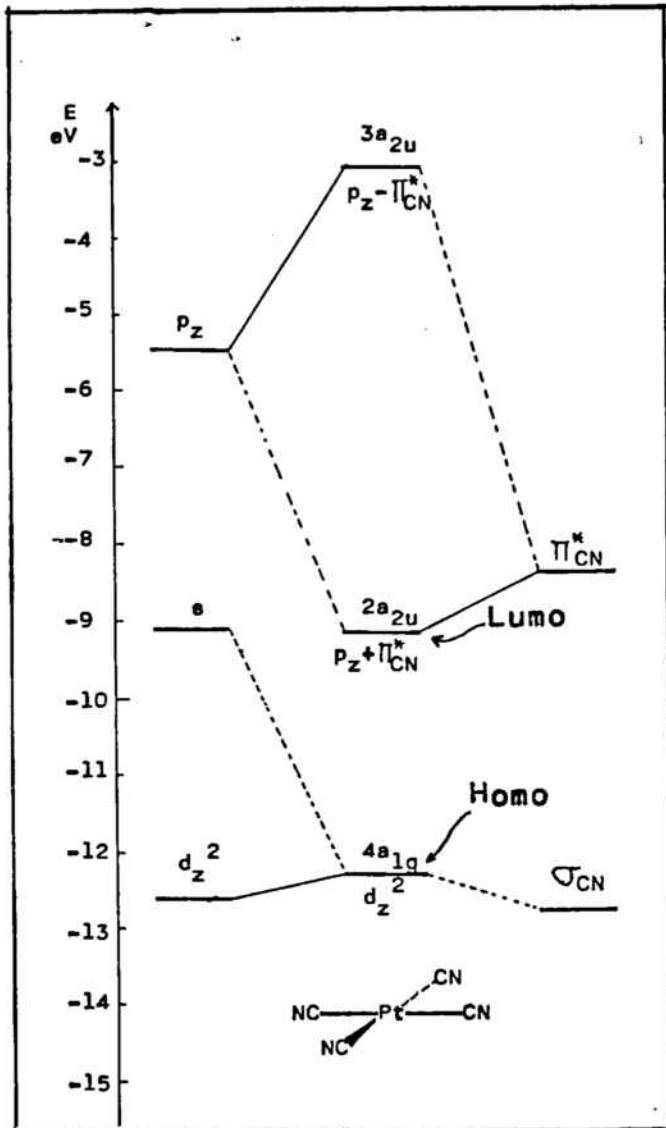


Fig.2.1-Diagrama d'OM pel  $[Pt(CN)_4]^{2-}$

Considerem ara que es forma una certa associació entre les espècies  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  i que es forma un dímer, en el qual els grups  $CN^-$  queden alternats, per tal de minimitzar les repulsions. (fig.2.2)

Segons Adamson (12) la banda de 280 nm no varia amb la formació del dímer, degut a que no està polaritzada segons l'eix z. En canvi, les bandes de 216 nm i de 258 nm que poden ser les transicions  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow a_{2u}$  i  $d_z^2 \rightarrow a_{2u}$  depenen considerablement de la formació del dímer.

En la figura 2.2 es pot veure el desdoblament dels orbitals en considerar la interacció. S'observa que la transició  $d_z^2 \rightarrow a_{2u}$ , en formar-se l'associació donaria lloc a 4 possibles transicions; de les 4, tan sols dues són permeses per les regles de selecció. Aquestes transicions permeses

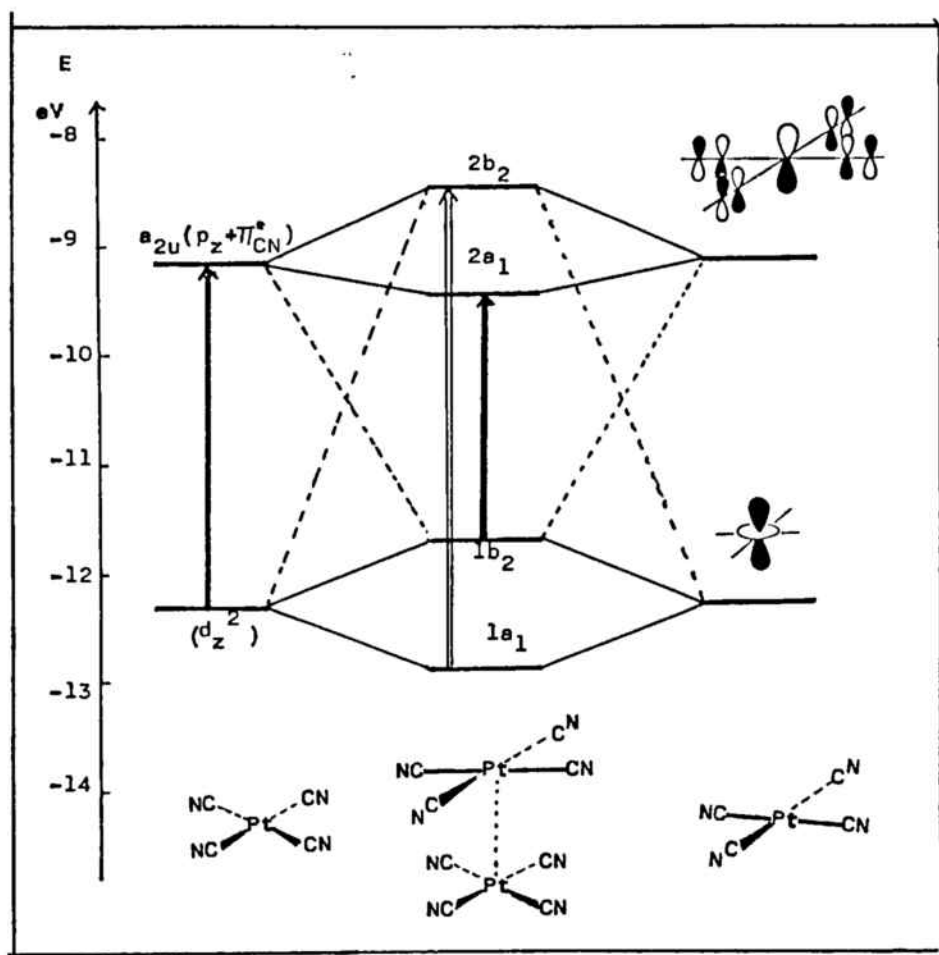


Fig.2.2-Diagrama d'OM pel  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2^{4-}$

són:  $1a_1 \rightarrow 2b_2$  i  $1b_2 \rightarrow 2a_1$ . Ara bé, la primera és molt energètica i apareixeria per sota dels 200 nm, i l'altra, la transició  $1b_2 \rightarrow 2a_1$  és la que es pot assignar a la banda de 305 nm que apareix en fer l'espectre en solució.

El problema que se'ns planteja es veure perquè hi ha associació en les molècules amb cianur pont i no hi és en el tetracianoplatinat amb un catió complex com el que aquí es considera.

Una possible explicació seria que els dos orbitals plens (majoritàriament  $d_{z^2}$ ) dels fragments  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  es repel·leixen, ja que es poden considerar com parells d'electrons. Per tant, es pot pensar que hi ha repulsió HOMO-HOMO (o  $d_{z^2}-d_{z^2}$ ).

Ara bé, en la figura 2.2 es pot veure que si hi hagués interacció (formació del dímer), aquests orbitals plens HO-MO tindrien una certa contribució en els orbitals buits  $2b_2$ ; aquesta mescla d'orbitals fa disminuir la repulsió. Per tant, tot el que afavoreixi la mescla entre els orbitals amb caràcter  $d_{z^2}$  (plens) i els que tenen una certa contribució del  $p_z$  (buits) farà disminuir la repulsió, amb la qual cosa la interacció Pt-Pt es veurà més afavorida. (Fig. 2.3)

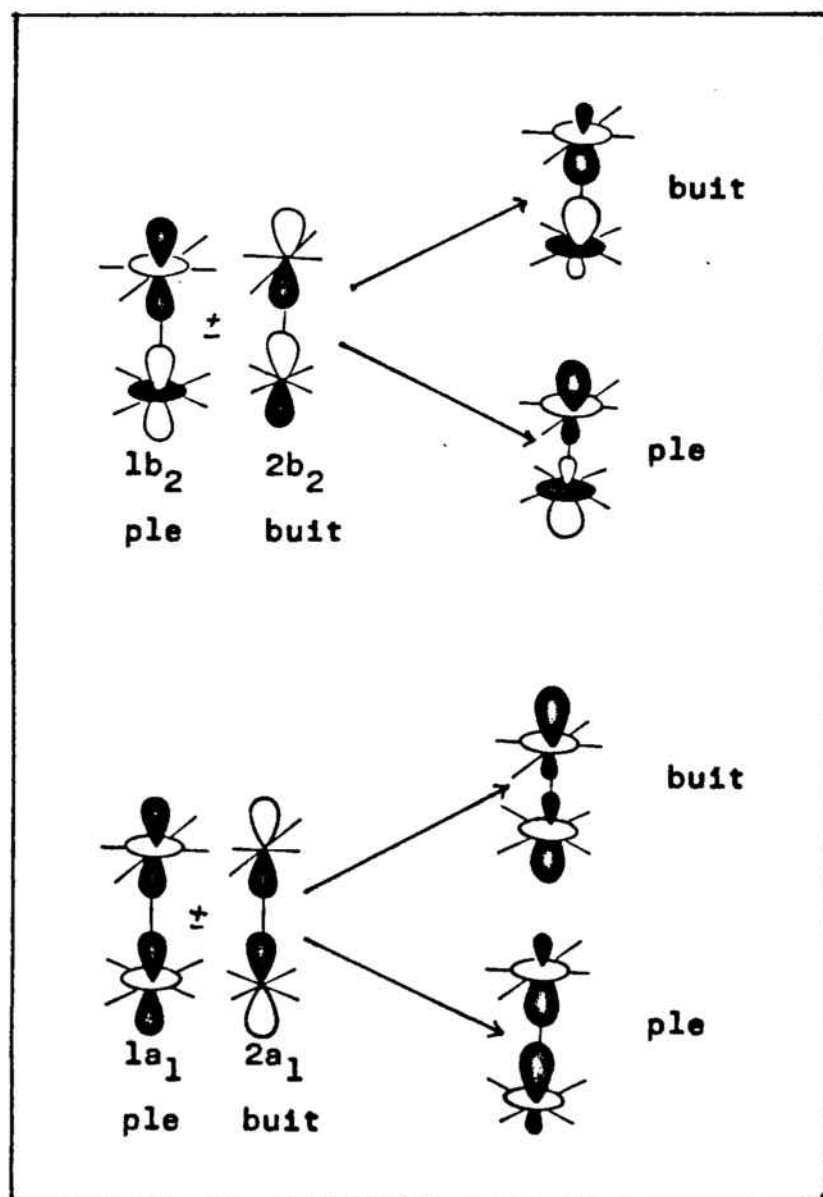


Fig. 2.3-Combinació dels orbitals  $d_{z^2}$  i  $p_z$  que fa disminuir les repulsions i afavoreix la interacció



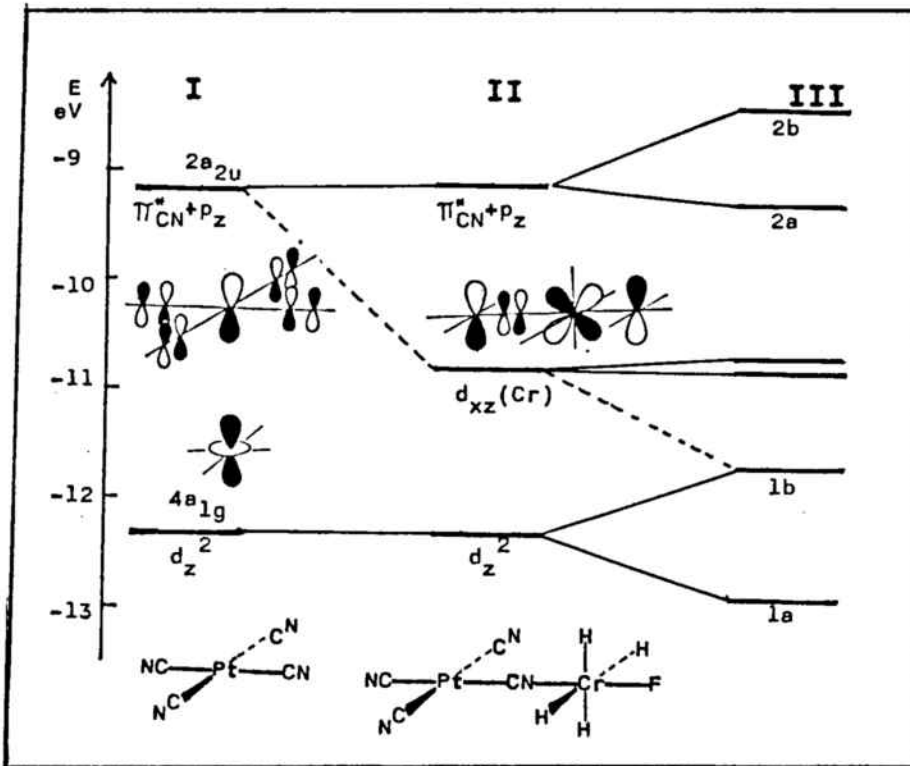


Fig.2.4-Diagrama d'OM per: I- el  $[Pt(CN)_4]^{2-}$   
 II- el compostos dinuclear  $[H_4FCr-Nc-Pt(CN)_3]^{4-}$   
 III- el dímer, en forma alternada, del compost dinuclear amb pont cianur

En formar-se el pont (fig.2.4,II) es veu que intervé un nou orbital, el  $d_{xz}$  del Cr que té una energia intermèdia entre el  $d_{z^2}$  i el  $\pi_{CN}^* + p_z$ , amb la qual cosa afavoreix la mescla entre el  $d_{z^2}$  i el  $p_z$ , ja que aquest orbital té una certa contribució del  $p_z$  del Pt. (Fig.2.5)

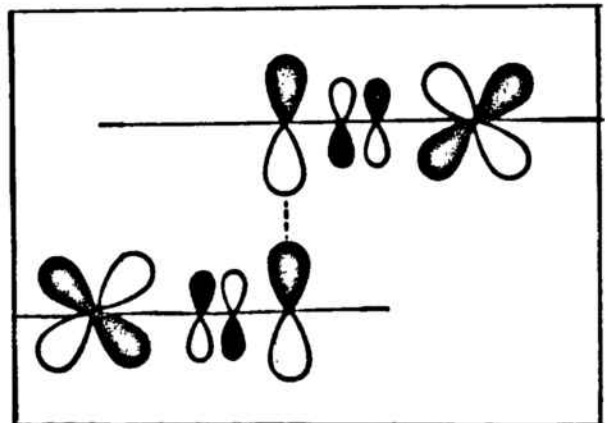


Fig.2.5-Contribució de l'OM amb contribució del  $d_{xz}$  del crom en la interacció Pt-Pt

Aquest orbital es troba a energies més properes al  $d_{z^2}$  que al  $p_z$ . Segons la teoria de perturbacions, com menys diferència d'energia hi ha entre dos orbitals, més es poden mesclar.

Si es compara la figura 2.4, III amb la figura 2.2 s'observa que els orbitals  $1a_1$  i  $1b_2$  (en el dímer del dinuclear) disminueixen d'energia respecte als  $1a_1$  i  $1b_2$  (en el dímer del  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ). De fet això es veu millor en els  $2a_1$  i  $2b_2$ , comparats amb els  $2a_1$  i  $2b_2$ , que es desestabilitzen; això indica que en menor grau, els  $1a_1$  i  $1b_2$  s'estabilitzen degut a la mescla  $d_{z^2}(\text{Pt})-d_{xz}(\text{Cr})$  a través del  $p_z(\text{Pt})-p_z(\text{Pt})$ . Tot i que aquest efecte és petit, pot ser suficient per explicar el fet experimental.

Per altra banda, la població de solapament és petita, però existeix, la qual cosa indica que hi ha una certa interacció, encara que no arriba a ser un enllaç. Això també es posa de manifest en la densitat de càrrega dels orbitals  $d_{z^2}$  i  $p_z$  del platí (taula 2.1); s'observa que en la formació del dímer  $[\text{H}_4\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]_2^{8-}$  la densitat de càrrega de l'orbital  $p_z$  augmenta més que en la formació del dímer  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2^{4-}$ . Això indica que la mescla entre el  $d_{z^2}$  i el  $p_z$  es veu afavorida per la formació del pont.

Finalment s'han substituït els lligands  $\text{H}^-$  per lligands  $\pi$ -donadors com les amines; s'han posat ions  $\text{Br}^-$ . La presència d'aquests lligands  $\pi$ -donadors desestabilitza lleugerament l'orbital  $d_{xz}$  del Cr. Per tant, en formar-se el pont, aquest orbital, com que té una energia més propera al  $p_z$  es pot mesclar millor amb ell, encara que no tan bé amb el  $d_{z^2}$ .

A partir de tot això es pot veure que la formació del pont afavoreix, en certa forma, l'associació Pt-Pt; ara bé, hi ha altres factors que poden ser tant o més importants que aquest. Aquests factors són: l'empaquetament i el nombre de molècules d'aigua d'hidratació. En el cas de la sal doblement complexa, es té un compost iònic, amb un contracatió voluminos,

mentre que la molècula amb pont cianur és neutre i voluminosa. Per altra banda, ja s'ha esmentat la importància que té, en general, l'aigua d'hidratació. Concretament, en aquest cas, s'ha observat que passa de color rosa-taronja a groc, quan es posa en contacte amb l'aigua. Això sembla indicar que la presència d'aigües d'hidratació reforça la interacció Pt-Pt.

Una altra forma de posar de manifest la presència d'aquestes interaccions (a més de l'espectroscòpia electrònica) és per ressonància Raman, però malauradament els intents que s'han fet en aquest sentit, no han donat resultat.

Taula 2.1

Població electrònica dels orbitals atòmics que participen en la interacció Pt-Pt

compost	OA	$p_z$	$d_z^2$
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$		0.01	1.93
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2^{4-}$		0.05	1.88
$[(\text{NC})_3\text{Pt}-\text{CN}-\text{CrFH}_4]^{4-}$		0.01	1.93
$[(\text{NC})_3\text{Pt}-\text{CN}-\text{CrFH}_4]_2^{8-}$		0.06	1.88

### 3-CÀLCUL DE LA CONSTANT D'ASSOCIACIÓ EN SOLUCIÓ

L'espectre electrònic en solució dels compostos del tipus  $\text{cis-}[(aa)(bb)FCr-NC-Pt(CN)_3]$  presenta una banda d'absorció a 305 nm, corresponent a l'associació entre molècules (veure apartat 2). Aquesta banda no segueix la llei de Beer, i segons Adamson (12) correspon a la formació d'espècies trimeres, ja que la formació de dímers no es coneix, i els tetramers donen aquesta banda a 335 nm.

En principi, es pot plantejar l'equilibri d'associació per formació d'oligòmers, d'una forma general:



Inicialment es coneix la concentració  $C$  de l'espècie  $X$  que ha de complir

$$C = |X| + n|X_n|$$

Ara bé, tant la concentració  $|X|$  com  $|X_n|$  es desconeixen

$$|X_n| = K_a |X|^n$$

i per tant, substituint en l'expressió de  $C$  queda:

$$C = |X| + n K_a |X|^n$$

L'altre paràmetre conegut és l'absorció de la solució, a la longitud d'ona que s'està estudiant.

$$A = \varepsilon |X_n| = \varepsilon K_a |X|^n$$

d'aquí es troba que

$$|X| = \frac{A^{1/n}}{(\varepsilon K_a)^{1/n}}$$

Si es substitueix ara en l'expressió de la concentració queda:

$$C = \frac{A^{1/n}}{(\epsilon K_a)^{1/n}} + \frac{n A}{\epsilon}$$

i això és el mateix que:

$$C A^{-1/n} = (\epsilon K_a)^{-1/n} + \frac{n}{\epsilon} A^{1-1/n}$$

Aquesta expressió s'ajusta a una recta; en representar  $CA^{-1/n}$  davant de  $A^{1-1/n}$ , el pendent de la recta serà  $n/\epsilon$  i l'ordenada  $(\epsilon K_a)^{-1/n}$ .

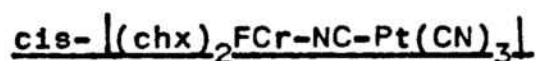
En la realització dels càlculs s'han pres les  $A_{280}$  i  $A_{305}$ . A partir de les absorcions a 280 nm s'ha trobat la concentració de cada solució, i a continuació s'han aplicat les diferents expressions (taula 3.1) segons si es considera la formació de dímers, trímers o tetràmers.

Taula 3.1

Equacions emprades en el càlcul de la formació de diferents oligòmers.

$$\begin{aligned} \text{Dímer} \quad CA^{-1/2} &= (\epsilon K_a)^{-1/2} + 2/\epsilon A^{1/2} \\ \text{Trímer} \quad CA^{-1/3} &= (\epsilon K_a)^{-1/3} + 3/\epsilon A^{2/3} \\ \text{Tetràmer} \quad CA^{-1/4} &= (\epsilon K_a)^{-1/4} + 4/\epsilon A^{3/4} \end{aligned}$$

### 3.1-Resultats experimentals



En la taula 3.2 es donen els valors d'absorció a 280 nm i a 305 nm, així com la concentració de les diferents dilucions emprades.

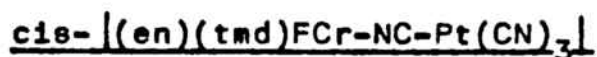
Taula 3.2

$A_{280}$	$A_{305}$	$C \cdot 10^{-4} \text{M}$
1.122	0.395	7.057
0.843	0.266	5.302
0.802	0.251	5.044
0.722	0.209	4.541
0.666	0.188	4.189
0.561	0.143	3.528
0.450	0.103	2.830
0.423	0.091	2.660

Els resultats obtinguts per a la formació dels diferents oligòmers es troben en la taula 3.3

Taula 3.3

	$r^2$	$\xi$	$K_a$
dímer	0.9905	2715.2	$8.69 \cdot 10^2$
trímer	0.9981	2717.4	$7.39 \cdot 10^6$
tetràmer	0.9983	3272.0	$4.67 \cdot 10^{10}$



En la taula 3.4 es donen els valors d'absorció a 280 i 305 nm, així com les concentracions de les diferents dilu-  
cions emprades.

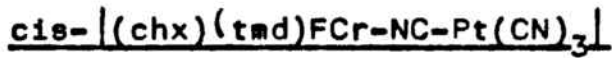
Taula 3.4

$A_{280}$	$A_{305}$	$C \cdot 10^{-3} \text{M}$
2.371	0.983	1.491
1.619	0.566	1.018
1.247	0.391	0.784
0.923	0.254	0.580
0.815	0.213	0.513
0.704	0.173	0.443
0.587	0.127	0.369

Els resultats obtinguts pels diferents oligòmers es tro-  
ben en la taula 3.5

Taula 3.5

	$r^2$	$\epsilon$	$K_a$
dímer	0.9943	2624.9	$6.53 \cdot 10^2$
trímer	0.9942	2852.4	$3.07 \cdot 10^6$
tetràmer	0.9940	3500.4	$1.14 \cdot 10^{10}$



En la taula 3.6 es donen els valors d'absorció a 280 i 305 nm, així com les concentracions de les diferents dilucions emprades.

Taula 3.6

$A_{280}$	$A_{305}$	$C \cdot 10^{-4} \text{M}$
1.395	0.215	8.774
1.107	0.297	6.962
0.904	0.226	5.686
0.607	0.147	4.214
0.529	0.104	3.327
0.447	0.076	2.811
0.427	0.072	2.686
0.321	0.044	2.019

Els resultats obtinguts per la formació dels diferents oligòmers es troben en la taula 3.7.

Taula 3.7

	$r^2$	$\epsilon$	$K_a$
dímer	0.9920	2105.1	$8.50 \cdot 10^2$
trímer	0.9984	2122.9	$7.22 \cdot 10^6$
tetràmer	0.9979	2567.5	$4.56 \cdot 10^{10}$



### 3.2-Conclusions

En observar els resultats obtinguts, es pot veure que tant la formació dels dímers, dels trímers com de tetràmers donen bones regressions. Per tant, si ens haguessim de basar en el valor de les regressions per decidir el grau d'associació seria gairebé impossible. Ara bé, com que en els tres casos estudiats la banda d'absorció es troba en la zona dels 300 nm, que en la bibliografia (12) s'assigna a la presència de trímers, prenem aquests resultats com a correctes.

Es poden comparar els resultats obtinguts, amb els descrits en la bibliografia (1), també per la formació d'espècies trímeres, amb compostos anàlegs als aquí estudiats. Els valors de  $\epsilon$  i de  $K_a$  es troben en la taula 3.8

Taula 3.8

Valors de  $\epsilon$  i de  $K_a$  per la formació de trímers pels compostos dels tipus  $\text{cis-}[(aa)(bb)\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$  per  $aa, bb = \text{en, tmd, chx}$

Compost	$\epsilon$	$K_a$
$\text{cis-}[(\text{en})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	3500	$4.0 \cdot 10^7$
$\text{cis-}[(\text{tmd})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	4600	$1.2 \cdot 10^8$
$\text{cis-}[(\text{chx})_2\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	2717	$7.4 \cdot 10^6$
$\text{cis-}[(\text{en})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	2852	$3.1 \cdot 10^6$
$\text{cis-}[(\text{chx})(\text{tmd})\text{FCr-NC-Pt}(\text{CN})_3]$	2123	$7.2 \cdot 10^6$

Es pot veure, que els valors de la constant d'associació segueixen la seqüència següent:



En aquesta seqüència es poden observar dos fets curiosos:

- que els compostos amb amines mixtes presenten una menor tendència a l'associació.
- dels compostos amb un sol tipus d'amina, el de chx és el que té menys tendència a l'associació, i el de tmd és el que té més tendència.

Sense tenir l'estructura d'aquests compostos és difícil donar una explicació exacta d'aquests fets. De totes formes, es pot pensar en una possible justificació.

El fet de que els compostos amb amines mixtes tinguin menys tendència a l'associació, pot ser degut al fet de que són asimètrics, la qual cosa pot dificultar l'apropament entre molècules.

En els compostos amb en, chx, o tmd, es podria pensar que el grau d'associació vingués molt relacionat amb el volum de l'amina. En principi hagués semblat lògic trobar que l'ordre era  $en > tmd > chx$ , ja que com més voluminosa és l'amina, més impedit hauria d'estar l'apropament entre molècules. Ara bé, aquest no és l'ordre trobat experimentalment, sino que el compost amb en i tmd es troben en l'ordre invers. Això pot ser degut a que, tot i que la tmd és més voluminosa que l'en, l'en torn més proper a l'àtom central és més obert, en el cas de la tmd, que un cop coordinada forma un anell de 6 baules, mentre que la en dona lloc a un anell de 5. Per tant, tot i que la tmd és més voluminosa, té més cavitats que permeten un millor apropament de les molècules.

En quant al compost amb chx, en l'entorn més proper a l'àtom central, és igual a l'en, però és més voluminosa, ja que a continuació té un anell d'una mida similar al de tmd. És per això que la chx, té més impedita l'associació.

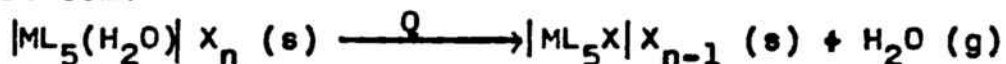
## 4-BIBLIOGRAFIA

- 1-M.Serra Tesis Doctoral Dep.Química Inorgànica Fac.Quím.  
Univ.Barcelona (1983)
- 2-A.Escuer Tesis Doctoral Dep.Química Inorgànica Fac.Quím.  
Univ.Barcelona (1984)
- 3-R.M.Bozorth,L.Pauling Phys.Rev.39,(1932) 537
- 4-P.Day J.Amer.Chem.Soc. (1975) 1588
- 5-K.Krogmann,D.Stephan Z.Anorg.Chem.362,(1968) 290
- 6-C.Monccuit,H.Poulet J.Phys.Rad.23,(1962) 353
- 7-A.Macadre,C.Monccuit Compt.Rend.261,(1965) B2339
- 8-T.W.Thomas,A.E.Underhill Chem.Soc.Rev.1,(1972) 112
- 9-P.Day Inorg.Chim.Acta Rev.3,(1969) 81
- 10-R.E.Rundle J.Phys.Chem.61,(1957) 45
- 11-J.R.Miller J.Chem.Soc. (1965) 713
- 12-J.W.Schindler,R.Fukuda,A.W.Adamson J.Amer.Chem.Soc.104,  
(1982) 3596
- 13-R.Hoffmann J.Chem.Phys.39,(1963) 1397
- 14-R.Hoffmann,W.N.Lipscomb J.Chem.Phys.36,(1962) 2176
- 15-R.Hoffmann,J.R.Swenson,C.C.Wan J.Amer.Chem.Soc.95,(1973)  
7644
- 16-H.Fujimoto,R.Hoffmann J.Phys.Chem.78,(1974) 1167
- 17-H.B.Gray,C.J.Ballhausen J.Amer.Chem.Soc.85,(1963) 260
- 18-C.Monccuit J.Chim.Phys.Physicochim.Biol.64,(1967) 494
- 19-W.R.Masson,H.B.Gray J.Amer.Chem.Soc.90,(1968) 5721
- 20-C.B.Piepho,P.N.Schatz,A.J.McCaffery J.Amer.Chem.Soc.91,  
(1969) 5994

**V-REACCIONS D'ANIONITZACIÓ**  
**D'AQUO-COMPLEXOS EN**  
**ESTAT SÒLID**

## 1-INTRODUCCIÓ I TÈCNIQUES EMPRADES

Les reaccions d'anionització dels aquo-complexos de crom (III) que aquí s'estudien, es poden escriure d'una forma general com:



Aquestes tipus de reaccions tenen lloc quan s'escalfa el producte inicial en estat sòlid. Durant el procés d'anionització s'allibera l'aigua de coordinació, en estat gasós. Per tant, en aquest tipus de reaccions hi ha dues propietats a te nir en compte:

- la calor de reacció, ja que són reaccions endotèrmiques
- que la massa del reactant i del producte no és la mateixa.

Hi ha diverses tècniques calorimètriques que aprofiten aquestes dues propietats per estudiar la reacció. Les que s'han utilitzat en aquesta Memòria són:

- Calorimetria Diferencial d'Escombratge (DSC), que mesura la quantitat de calor absorbida en la reacció.
- Termogravimetria (TG), que mesura el grau de pèrdua de pes al llarg de la reacció.

Per tant, a partir del DSC es troben les entalpies de reacció ( $\Delta H$ ); a partir dels TG en règim dinàmic i isoterm es troben els paràmetres cinètics: Energia d'activació ( $E_a$ ), ordre de reacció ( $n$ ), factor de freqüència ( $k_0$ ), entropia d'activació ( $\Delta S^\ddagger$ ), Entalpia d'activació ( $\Delta H^\ddagger$ ), energia lliure d'activació ( $\Delta G^\ddagger$ ):

Amb la informació obtinguda a través de les dues tècniques emprades i per caracterització dels productes finals de la reacció es pot proposar un possible mecanisme.

Les termogravimetries han estat registrades en termobalances Perkin-Elmer model TGS-1 de l'Institut de Química Orgànica del CSIC de Barcelona, i en un model TGS-2 Perkin-Elmer del Departament de Cristal·lografia de la Facultat de Geologia d'aquesta Universitat.

Els DSC s'han registrat amb un calorímetre diferencial d'escombratge, model DSC-2 de Perkin-Elmer, de l'Institut de Química Orgànica del CSIC de Barcelona.

## 2-CALOR DE REACCIÓ A PARTIR DEL DSC

### 2.1-Introducció a la tècnica DSC

Quan una substància experimenta un canvi, tant si és físic com si és químic, dona lloc a una absorció o alliberament de calor. Molts d'aquests processos poden ser iniciats augmentant la temperatura del material.

Els calorímetres diferencials d'escombratge estan dissenyats per a determinar les entalpies dels processos, mesurant el flux calòric diferencial necessari perquè la mostra problema i una mostra de referència, de material inert, es mantinguin a la mateixa temperatura. Aquesta temperatura està programada per tal de fer un escombrat d'un cert interval de temperatures, augmentant aquesta, de forma lineal segons la velocitat d'escalfament pre-establerta.

Aquesta tècnica escalfa individualment els dos portamostres: el de la mostra problema i el de referència, i hi ha un ajust continuat i automàtic de la potència calefactora, per tal de mantenir les dues mostres a la mateixa temperatura. El senyal produït, que és proporcional a la diferència de calor d'entrada a la mostra i a la referència  $dH/dt$ , es envia al registrador, que a més de donar  $dH/dt$  assenjala la temperatura mitja de la mostra i la referència.

La forma més emprada d'encapsulat de la mostra és la que utilitza un gresol d'alumini amb una tapadora llisa que es cus al gresol. En el cas de reaccions de deshidratació, la tapadora es forada per tal que el vapor d'aigua que es desprèn pugui ser eliminat, de forma que la pressió de vapor sobre la mostra sigui el més similar possible a la que hi ha quan es fa el TG, ja que aquest es realitza en càpsula oberta.

Abans de realitzar qualsevol mesura s'ha de fer un calibrat tèrmic de l'aparell. Els patrons que s'utilitzen són

metalls d'elevada puresa, amb una entalpia de fusió coneguda. El metall utilitzat com a patró ha estat l'estany, que presenta el punt de fusió a 231.9 °C i una entalpia de fusió de  $14.24 \pm 0.25$  cal/g

Es pesen entre 5 i 10 mg d'estany en un gresol d'alumini, en una microbalança. A continuació es fa un DSC amb el que es registra un pic de fusió, per una determinada velocitat d'escalfament  $v_e$ , per una determinada velocitat del paper del registrador  $C_c$  i una sensibilitat del registrador  $R_c$ . Es calcula l'àrea compresa sota la corba i fins a la línia base,  $A_c$ , i a partir de la massa d'estany pesat  $m_c$  i de l'entalpia de fusió en cal/g, es troba la constant de calibració  $K$ , que ve donada per l'expressió:

$$K = \frac{\Delta H \cdot m_c}{A_c}$$

Per determinar l'entalpia de qualsevol altre procés, s'ha de conèixer aquesta constant i l'àrea del pic corresponent a la mostra problema  $A_p$ , amb el que es troba:

$$\Delta H_{\text{problema}} = \frac{K \cdot C_p \cdot R_c \cdot M \cdot A_p}{C_c \cdot R_p \cdot m_p} \quad (\text{Cal/mol})$$

on  $C_p$  = velocitat del paper del registrador per la mostra problema.

$R_p$  = sensibilitat del registrador per la mostra problema.

$M$  = pes molecular de la mostra problema;

$m_p$  = massa de la mostra problema.

Es important que la velocitat d'escalfament de la mostra problema i del calibrat sigui la mateixa.

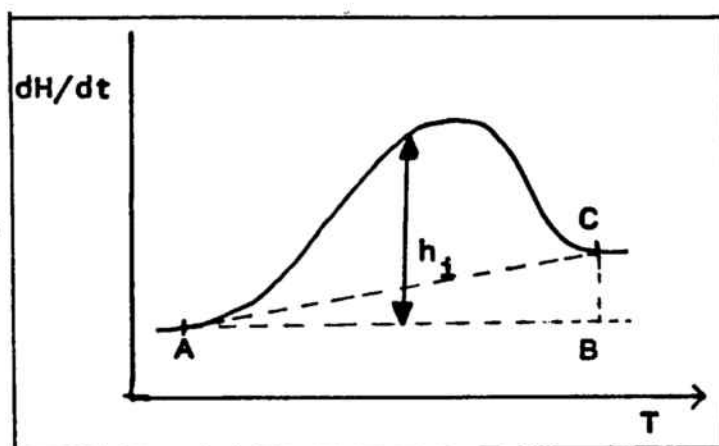
En tots els DSC realitzats s'han pres mostres d'un pes entre 5 i 10 mg. Com a mostra de referència s'ha emprat  $Al_2O_3$  calcinat i triturat (aproximadament 4 mg) i la velocitat d'escalfament ha estat, en tots els casos, de 50/min. La sensibilitat del registrador i la velocitat del paper s'han



modificat en cada cas, de la forma més convenient, per tal d'aconseguir un pic ample i ben definit, de manera que l'error en el càlcul de la seva àrea sigui mínim.

L'àrea que es troba sota la corba DSC s'ha calculat pel mètode de Simpson d'integració numèrica. Aquest mètode calcula a partir de les alçades  $h_i$  en intervals regulars de temperatura, l'àrea que es troba sota la corba entre els punts A i B. (fig. 2.1)

Fig. 2.1  
Diagrama DSC teòric.



Els punts A i C donen la línia base del pic, i delimiten l'interval de temperatures en què es dona la reacció.

Restant a l'àrea obtinguda, l'àrea del triangle ABC, s'obté l'àrea del pic corresponent a la reacció, i que és la que ens interessa per trobar l'entalpia del procés.

## 2.2-Resultats experimentals

### Sèrie dels compostos trans-|CrF<sub>2</sub>(aa)(bb)|X

L'estudi DSC d'aquests compostos s'ha dut a terme per tal de tenir la màxima informació possible de l'efecte de la temperatura sobre els compostos aminats de crom (III) aquí estudiats, i poder treure algunes conclusions sobre un possible mecanisme.

En els compostos trans-|CrF<sub>2</sub>(aa)<sub>2</sub>|Cl, en què aa=en, tmd,

chx, es pot veure que mentre el compost amb en no dóna cap pic, els corresponents amb tmd o chx (fig.2.2,2.3) sí que en presenten.

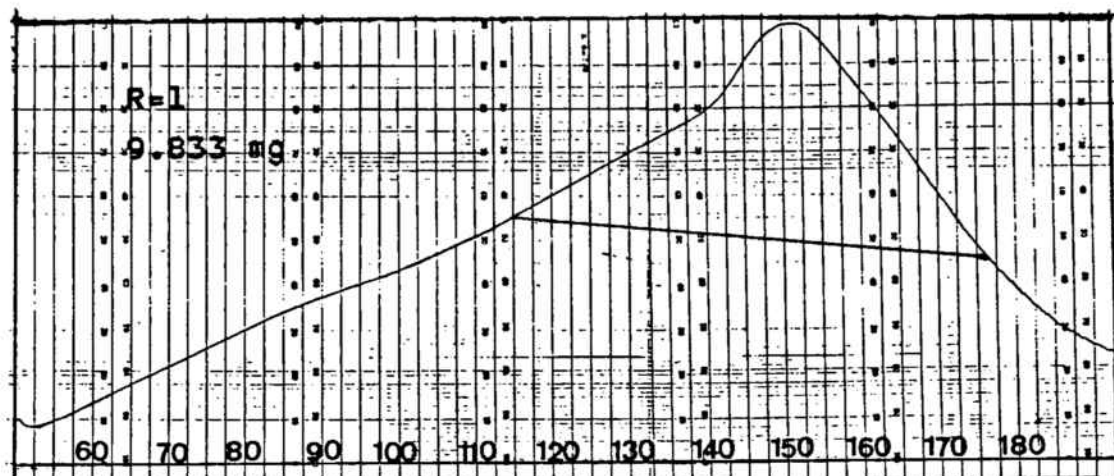


Fig.2.2-Diagrama DSC del  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$ , corresponent a canvis conformacionals

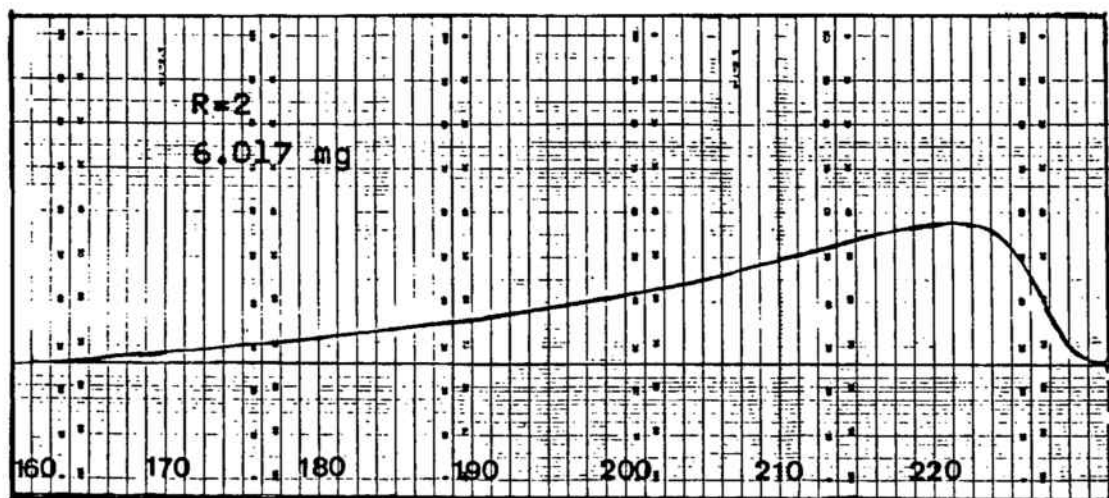


Fig.2.3-Diagrama DSC del  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ , corresponent al procés d'isomerització  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$

Els compostos amb amines mixtes  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]\text{Br}$ , no presenten cap pic, i tampoc s'isomeritzen.

En la taula 2.1 es troben els intervals de temperatura on apareix el pic, per cada compost, l'entalpia del procés i la geometria del producte final.

Taula 2.1

Resultats del DSC dels productes  $\text{trans-CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})\text{X}$

compost	$T_i - T_f$ (°C)	geometria final	$\Delta H$ (KJ/mol)
$\text{trans- CrF}_2(\text{en})_2 \text{Cl}$	25-250	trans	---
$\text{trans- CrF}_2(\text{tmd})_2 \text{Cl}$	112-190	trans	30.3
$\text{trans- CrF}_2(\text{chx})_2 \text{Cl}$	160-230	cis	55.5
$\text{trans- CrF}_2(\text{en})(\text{tmd}) \text{Br}$	25-250	trans	---
$\text{trans- CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd}) \text{Br}$	25-250	trans	---

En escalfar aquests compostos, no es pot donar la reacció de deshidratació-anionització. L'únic procés que pot tenir lloc és la isomerització o qualsevol canvi conformacional.

En el cas del compost amb tmd, aquesta amina en estar coordinada al metall forma un anell de 6 baules, i en escalfar-lo pot donar lloc a canvis conformacionals, sense variar la geometria trans del complex (Cap. III). L'espectre infraroig i l'espectre visible són idèntics als del producte de partida.

En el cas del compost amb chx, s'observa un canvi en el producte final, que es posa de manifest amb l'espectre visible. El compost s'ha isomeritzat de trans a cis.

Sèrie dels compostos trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2$

El diagrama DSC d'aquests compostos ens dona l'entalpia de la reacció de deshidratació-anionització. Aquests valors vénen donats en la taula 2.2, juntament amb l'interval de temperatures en què es dona el procés i la geometria final del compost.

Taula 2.2

Resultats del DSC dels productes trans- $[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2$

Compost	$T_i-T_f$ (°C)		$\Delta H$ (KJ/mol)
<u>trans-<math>[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2</math></u>			
Cl	115-180	cis	51.1
Br	130-200	cis	71.7
I	176-210	cis	87.2
<u>trans-<math>[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2</math></u>			
Cl	85-115	trans	61.6
Br	75-120	trans	68.7
I	120-160	cis	45.2
<u>trans-<math>[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2</math></u>			
Cl	120-240	cis	53.9
Br	152-243	cis	80.6
I	125-230	cis	85.5
<u>trans-<math>[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2</math></u>			
Cl	80-95-150	trans	11.9 -26.9
Br	125-183	cis	74.0
I	25-250	cis	---
<u>trans-<math>[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2</math></u>			
Cl	55-175-260	cis	20.1 -28.0
Br	110-170	cis	17.0
I	25-250	cis	---

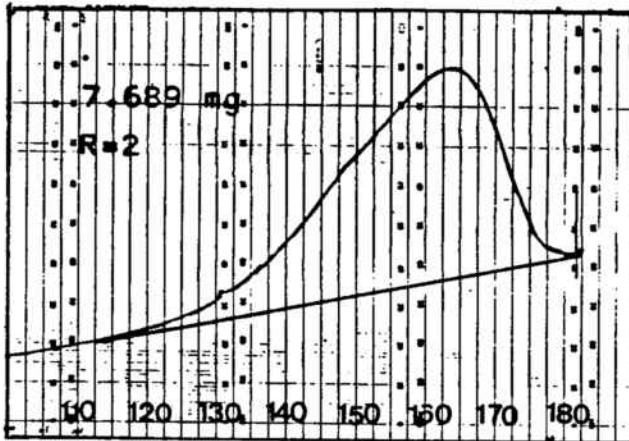


Fig. 2.4-DSC del compost  
trans-  $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

Fig. 2.5-DSC del compost  
trans-  $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

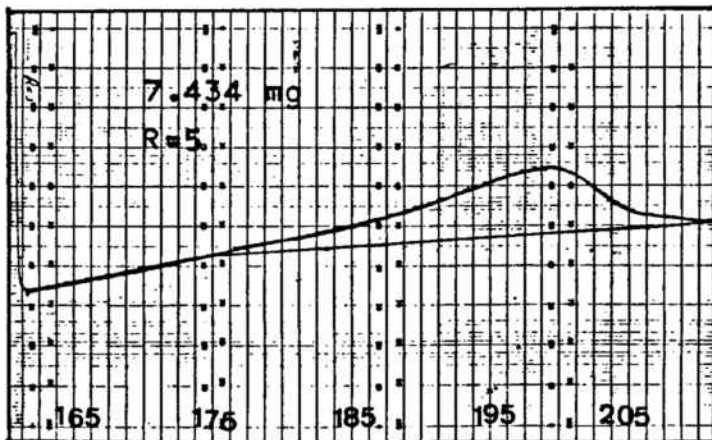
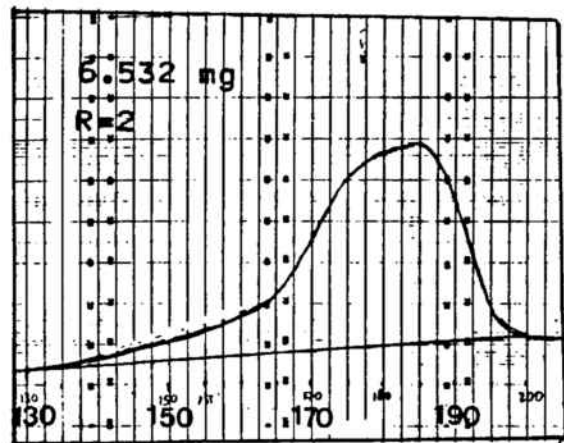


Fig. 2.6- DSC del compost  
trans-  $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$

En les figures 2.4-2.6 es representen els DSC dels compostos amb en pels diferents anions entrants. En tots ells

s'observa tan sols un pic, en uns intervals de temperatura similars.

Fig. 2.7-DSC del compost  
 $\text{trans-CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$

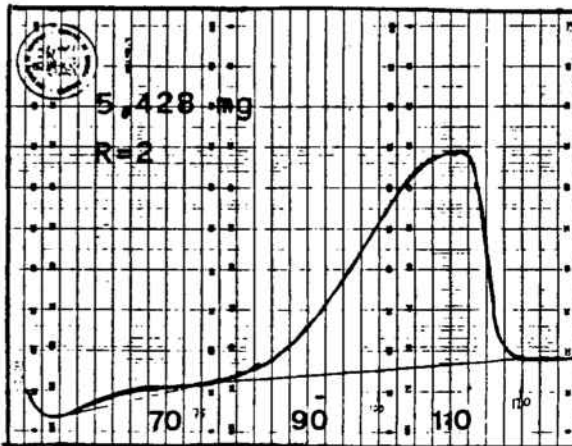
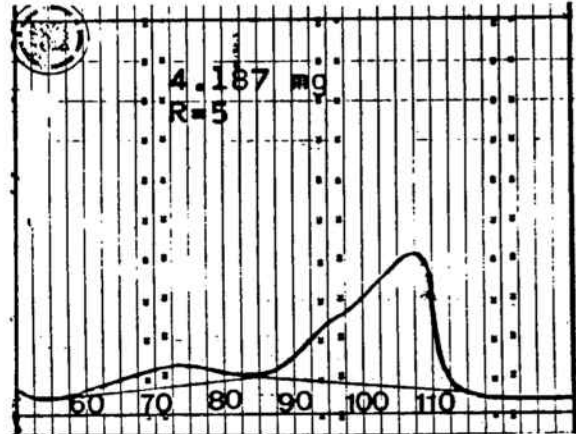


Fig. 2.8-DSC del compost  
 $\text{trans-[CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{]Br}_2$

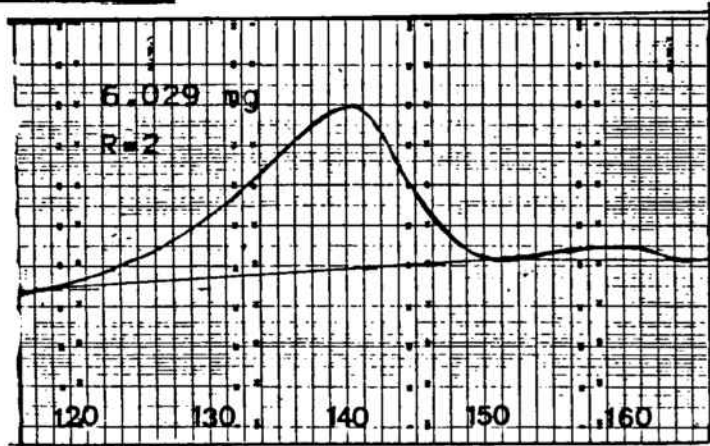


Fig. 2.9-DSC del compost  
 $\text{trans-[CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{]I}_2$

En el cas dels compostos amb tmd (fig. 2.7-2.9), es pot observar que quan l'anió entrant és el  $\text{Cl}^-$  o el  $\text{Br}^-$ , la temperatura és bastant més baixa que quan és  $\text{I}^-$ .

Per altra banda, es pot observar que el compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$  presenta un segon pic, a temperatures més elevades, corresponent a 2 KJ/mol i que pot ser degut a moviments de l'anell, tal i com ja s'ha vist pel  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$ .

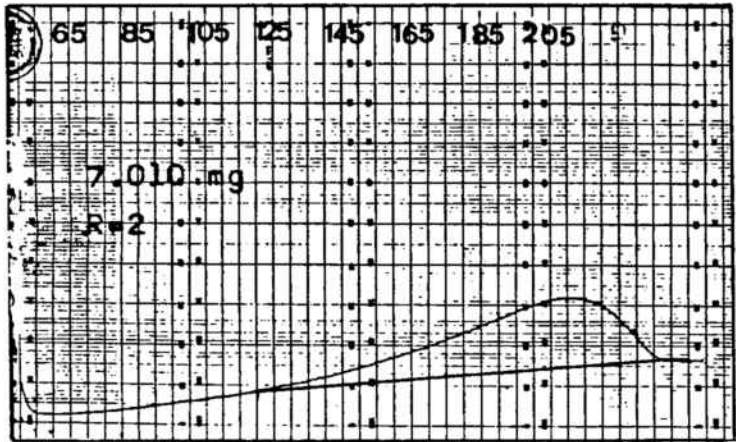


Fig.2.10-DSC del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

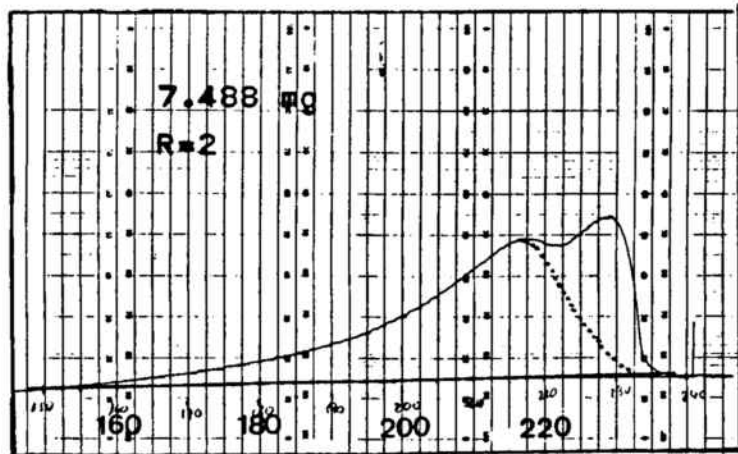


Fig.2.11-DSC del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

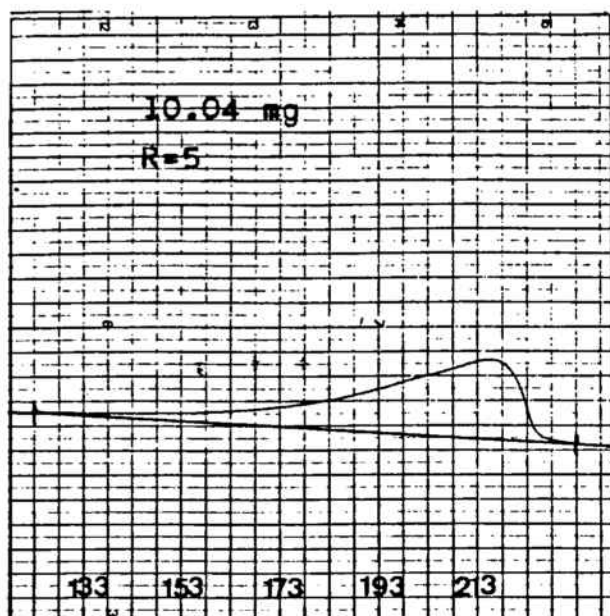


Fig. 2.12-DSC del compost  $\text{trans-[CrF(chx)}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$

En les figures 2.10-2.12 es representen els DSC dels compostos amb chx, observant-se que aquestes corbes són molt diferents a les obtingudes en els casos anteriors.

A l'igual que pel compost  $\text{trans-[CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ , s'observa que l'interval de temperatures és elevat i que el perfil de inicial és molt lent. Es pot veure també, que el compost amb  $\text{Br}^-$  (fig. 2.11) presenta dos pics superposats: un aproximadament entre 250-230°C i l'altre que se solapa amb aquest per donar el segon pic. Si s'extrapola el primer pic entre aquestes dues temperatures, es pot trobar un valor d'entalpia de 61 KJ/mol, que és similar a l'entalpia d'isomerització  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$  del  $\text{trans-[CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ , que també es dona en aquest interval de temperatures.

En les figures 2.13 i 2.14 es poden veure els DSC dels compostos amb amines mixtes en-tmd. En el cas del compost  $\text{trans-[CrF(en)(tmd)(H}_2\text{O})]\text{I}_2$ , la reacció té lloc, però no dona un pic apreciable.

En el cas del compost amb anió entrant  $\text{Cl}^-$ , s'observa la presència de dos pics: el primer ben definit, després del



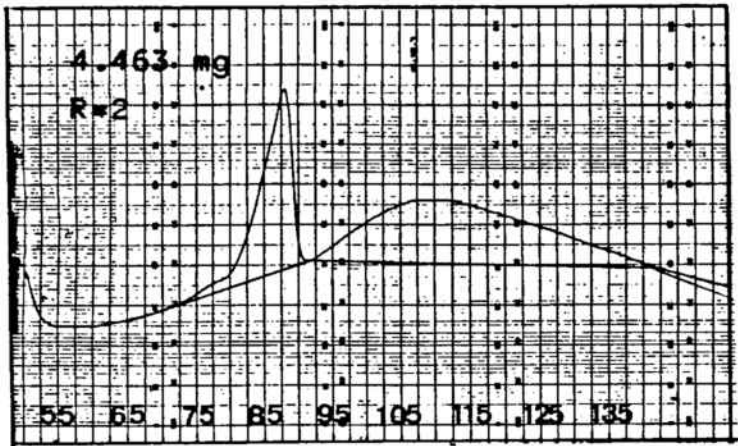


Fig. 2.13-DSC del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

qual, el producte obtingut ja s'ha anionitzat. A continuació hi ha un altre pic molt més difús, que pot ser degut a moviments de l'anell, ja que el compost final segueix sent trans, i ni l'espectre infraroig ni el visible presenten variacions.

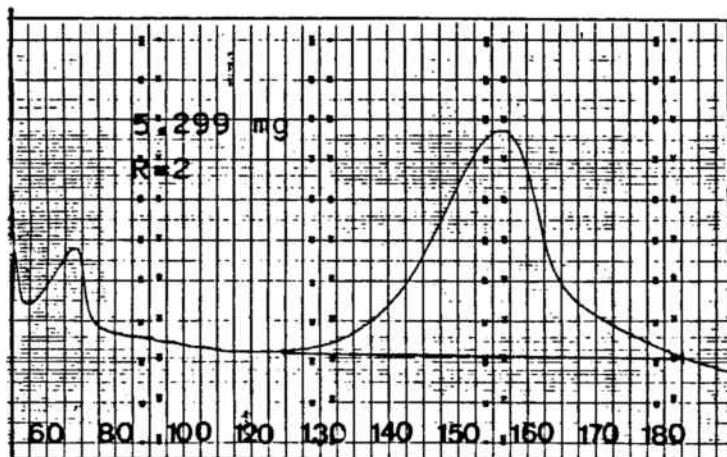


Fig. 2.14-DSC del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

En les figures 2.15 i 2.16 es representen els DSC dels compostos de la sèrie amb amines mixtes chx-tmd. S'observa que, a l'igual que en el cas anterior, el compost amb l'anió  $I^-$ , no dona un pic apreciable, tot i que la reacció té lloc.

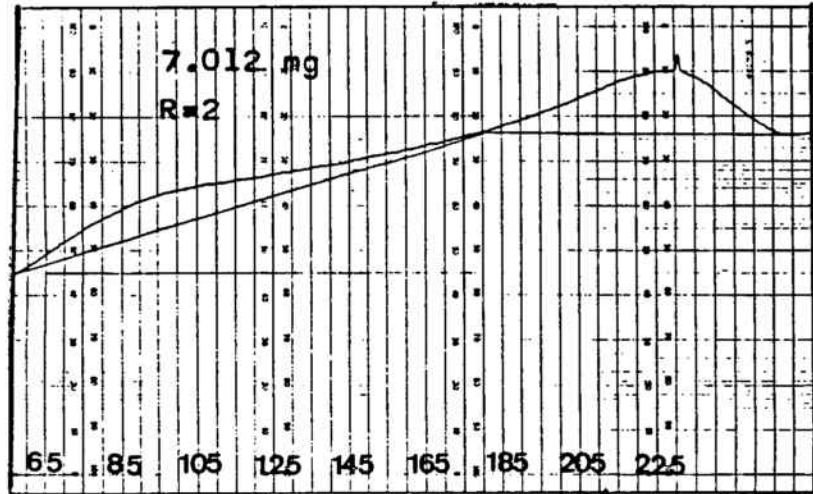


Fig. 2.15-DSC del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

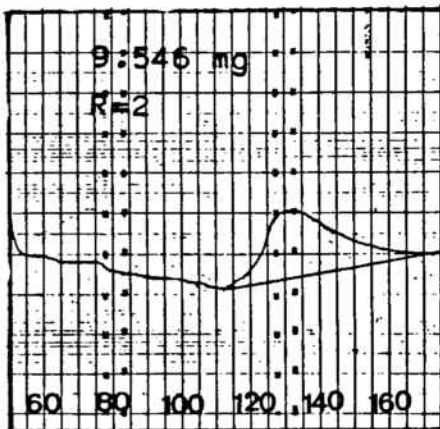


Fig. 2.16-DSC del compost  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

En el cas del compost amb  $\text{Cl}^-$  (fig. 2.15) s'observa la presència de dos pics, poc separats i mal resolts, per la qual cosa és difícil calcular l'entalpia d'aquesta reacció. Pel compost amb  $\text{Br}^-$  (fig. 2.16), el pic obtingut és molt petit i per tant el valor d'entalpia que es dona, pot ser un tant erroni.

### 2.3-Conclusions

A partir de l'estudi DSC dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})-(\text{bb})]\text{X}$  es pot veure que tan sols el compost amb  $\text{chx}$  presenta isomerització. El compost amb  $\text{tmd}$  dona un pic, per tant vol dir que hi ha algun procés que absorbeix calor, però aquest procés no és la isomerització, sino que ha de correspondre, com ja s'ha comentat anteriorment, a moviments de l'anell. En la resta dels casos, no hi ha cap procés, ni endotèrmic ni exotèrmic.

Si s'observa el DSC del  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$ , (fig. 2.3) es veu que és una corba asimètrica, amb un inici molt lent. Sembla com si en augmentar l'energia tèrmica, el fet d'augmentar les vibracions i rotacions de la molècula, afavorís un cert allargament de l'enllaç Cr-amina, de tal forma que, en un moment donat, s'arriba a trencar, unint-se altre cop, però en diferent posició. Un possible mecanisme per aquest procés és el de la figura 2.17.

Pel compost amb  $\text{tmd}$ ,  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{tmd})_2]\text{Cl}$ , es pot veure en la figura 2.18, un possible canvi conformacional que justificaria l'existència d'aquest pic. Ara bé, no s'ha pogut determinar quina és la posició de l'amina abans i després d'escalfar.

S'ha observat també, que els compostos amb amines mixtes  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]\text{Br}$ , no donen una absorció apreciable de calor. Això és un tant sorprenent si es té en compte que ambdós compostos tenen la  $\text{tmd}$  i que un d'ells té també la  $\text{chx}$ . No sembla gaire lògic que en el compost  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$  es pugui trencar l'enllaç Cr-amina i en canvi en el  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})(\text{tmd})]\text{Br}$ , no hi hagi ruptura de l'enllaç ni isomerització. Com tampoc és lògic que la  $\text{tmd}$  en un compost pugui donar canvis conformacionals i en els compostos amb amines mixtes no. En realitat tan sols varien dues coses: una de les amines i l'anell; ara bé, amb aquests petits canvis, pot

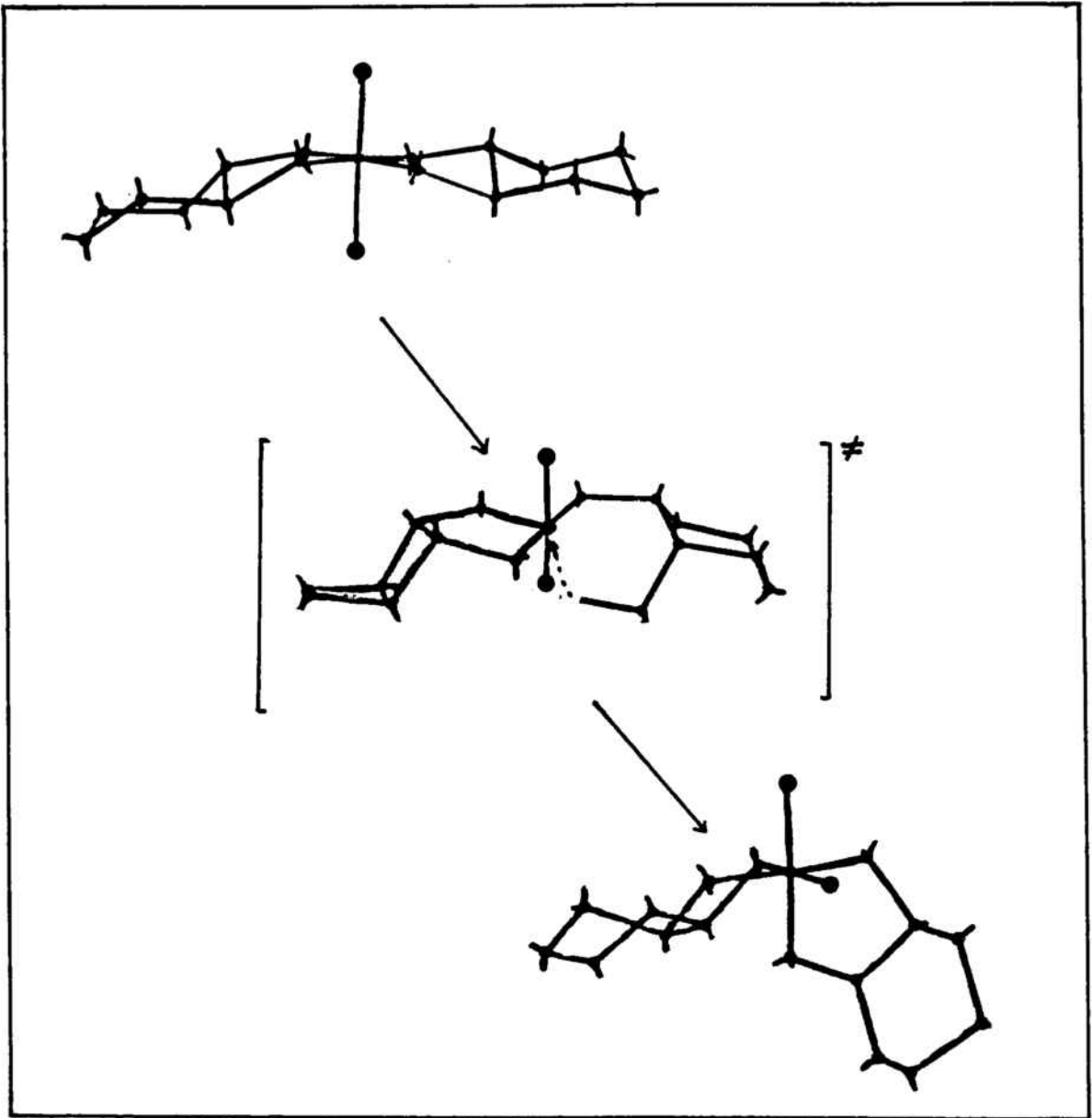


Fig.2.17-Possible mecanisme d'isomerització trans→cis del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$

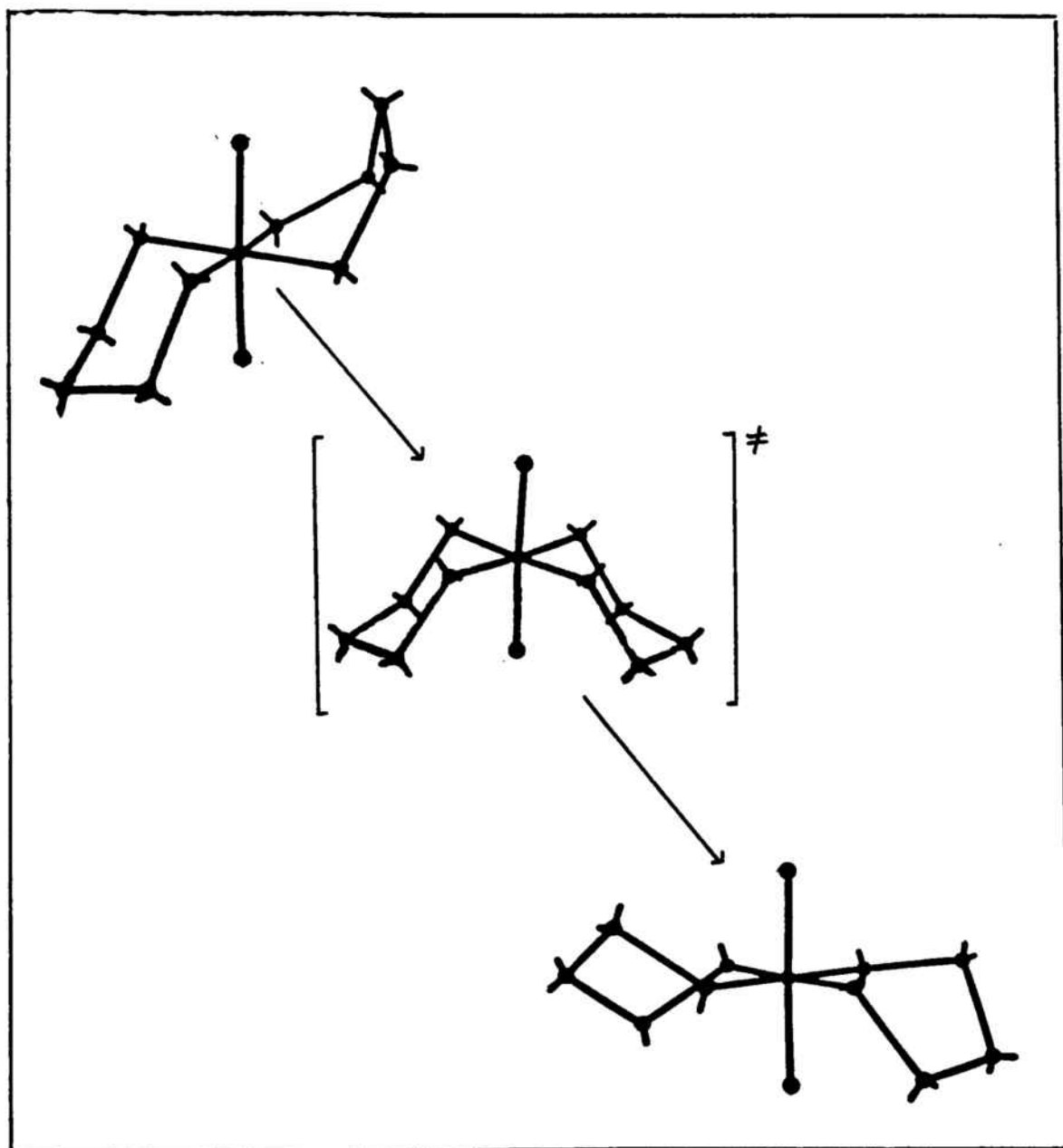


Fig.2.18-Canvis conformacionals del trans-[CrF<sub>2</sub>(tmd)<sub>2</sub>]Cl

variar considerablement l'empaquetament i per tant, l'espai lliure que hi ha en l'estructura. Es pot pensar, que quan les amines són diferents i l'anió és més voluminos, s'empaqueten millor, amb la qual cosa l'espai de vibració de l'enllaç Cr-chx pot ser menor i no arriba a trencar-se.

Pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$ , no s'ha pogut calcular l'entalpia de la reacció ja que s'obté tan sols un pic, que correspon a la reacció de deshidratació-anionització, juntament amb el procés de descomposició.

Els valors d'entalpia obtinguts pels diferents halurs en les sèries amb en, tmd o chx són, en general, considerablement més elevats que els de les sèries amb amines mixtes. Els valors petits dels halurs d'aquestes sèries està d'acord amb el fet de que els compostos amb  $\text{I}^-$  com anió entrant tinguin una entalpia de reacció pràcticament nula. Això sembla indicar que la menor simetria dels compostos afavoreix la reacció de deshidratació-anionització.

Si es considera la forma de les corbes obtingudes es pot veure que els compostos amb amines chx presenten un període d'inici de la reacció molt lent.

En el cas del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$ , ja s'ha vist anteriorment, que el seu DSC presenta dos pics solapats; això indica que hi ha dos processos, que es poden donar separatament, encara que gairebé simultàniament: el trencament de l'enllaç Cr-amina i el trencament de l'enllaç Cr-OH<sub>2</sub> per formar l'enllaç Cr-Br. En el cas dels altres halurs, no és possible veure la separació de pics, ja que la reacció de deshidratació-anionització s'inicia a temperatures més baixes, amb la qual cosa els dos processos s'enmascaren totalment.

En quant als DSCs obtinguts per les sèries amb amines mixtes, no se'n pot treure gaire informació.

El compost  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ , presenta dos pics; el primer, que és ben definit és el que correspon a la reacció de deshidratació-anionització. El segon, molt més difús

i ample, sembla degut a vibracions de la molècula; també pot ser que molt lentament vagi absorbint calor, fins arribar a temperatures elevades, moment en el qual es pot trencar l'enllaç Cr-amina i donar el compost cis. Ara bé, això no s'ha aconseguit, i l'única forma en la que ha estat possible obtenir el compost cis ha estat, escalfant el compost anionitzat  $\text{trans-[CrFCl(en)(tmd)]Cl}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  durant 24 hores.

En quant als compostos de la sèrie amb  $\text{chx-tmd}$ , la poca definició dels pics, i el baix valor d'entalpia, no ens permeten treure cap conclusió.

### 3-ESTUDI CINÈTIC A PARTIR DEL TG

#### 3.1-Introducció a la tècnica

La termogravimetria és una tècnica que mesura la pèrdua de pes enfront de la temperatura o del temps, segons si es treballa en règim dinàmic o isotèrmic. Aquesta tècnica s'utilitza com a mètode d'anàlisi, però també serveix per realitzar estudis cinètics de reaccions en estat sòlid.

L'aparell consisteix en una microbalança provista d'un forn i connectada a un registrador. La corba registrada representa la variació de la massa del reactant enfront de la temperatura o del temps.

Tots els termogrames s'han realitzat amb un flux de nitrogen constant, de  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

En les termogravimetries en règim dinàmic, s'han pres mostres d'uns 5 mg de pes aproximadament, i s'han escalfat en la termobalança a  $50^\circ/\text{min}$ , des de la temperatura ambient fins a la temperatura en que ha finalitzat el procés. El gràfic obtingut (fig. 3.1) representa la pèrdua de pes enfront de la tem-

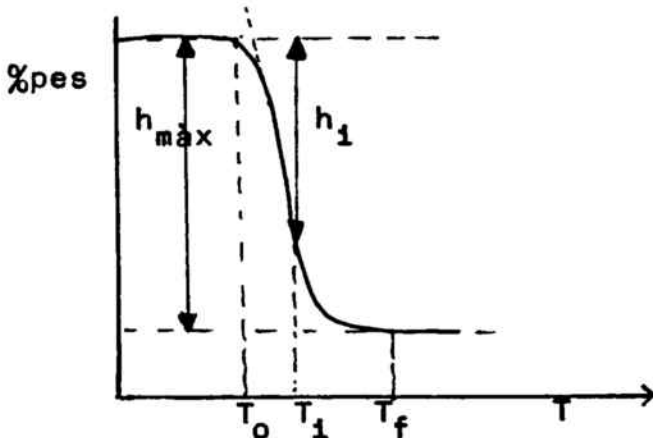


Fig. 3.1-Corba TG teòrica en règim dinàmic.

peratura. En aquesta corba es pot determinar la temperatura en que s'inicia la deshidratació,  $T_0$ , així com la temperatura final,  $T_f$ . Si es mesura l'alçada màxima, pel procés total i les alçades parcials a cada temperatura, es pot trobar la fracció de mostra que ha reaccionat a cada temperatura:  $x_1 = h_1/h_{\text{max}}$

A partir de les termogravimetries en règim dinàmic es pot veure si el producte és anhidre, si té humitat, o si té



aigues d'hidratació i quantes en té. També dona informació del producte final, de la seva estabilitat i de fins a quina temperatura no hi ha cap altre procés.

A partir del TG en règim dinàmic s'escullen les temperatures més adequades, en les que es vol fer l'estudi isotèrmic. En el cas que el producte sigui hidratat, es pot saber fins a quina temperatura s'ha d'escalfar per tal d'obtenir l'anhidre. Un cop s'ha tingut tot això en compte s'escullen 5 temperatures el màxim de separades (no poden dur-se menys de dos graus), on es fan les isoterms.

En les termogravimetries en règim isotèrmic, un cop es té el producte anhidre s'escalfa la mostra a  $400^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fins a la temperatura de la isoterma i es registra la pèrdua de pes. El gràfic que s'obté representa la pèrdua de pes davant del temps (fig. 3.2). Es pren com a  $t=0$  el moment en que la mostra ha arribat a la temperatura prevista. A l'igual que en el TG dinàmic, es calcula la fracció que ha reaccionat  $x_1$  en cada temps  $t_1$ .

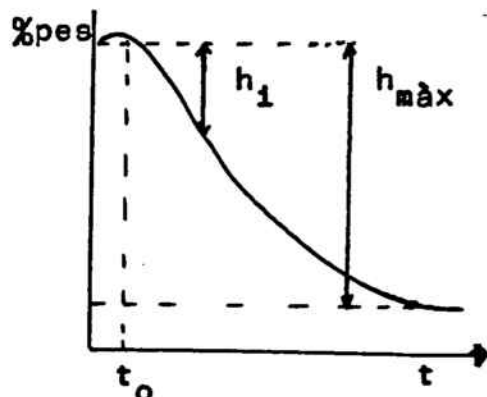


Fig. 3.2-Corba TG teòrica en règim isotèrmic

A partir dels valors de  $x_1$  i  $T_1$  del TG dinàmic, i dels  $x_1$  i  $t_1$  dels TG isotèrmics, s'apliquen les diferents expressions de la llei de velocitat, per tal de calcular els paràmetres cinètics  $E_a$ ,  $k_0$ , i  $n$ .

A continuació es comparen els valors de  $E_a$  obtinguts en règim isotèrmic, que es mantenen bastant constants, amb els obtinguts en règim dinàmic, que varien considerablement segons quina sigui l'equació utilitzada, i es determina el model físic de la reacció. Ara bé, el valor de  $E_a$  i  $k_0$  que es considera com a propi de la reacció és l'obtingut segons el règim isotèrmic.

A partir dels valors de les constants de velocitat  $K(T)$

del règim isotèrmic es calcula  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  i  $\Delta G^\ddagger$ .

En la figura 3.3 es pot veure un esquema dels diferents passos a seguir en l'estudi termogravimètric.

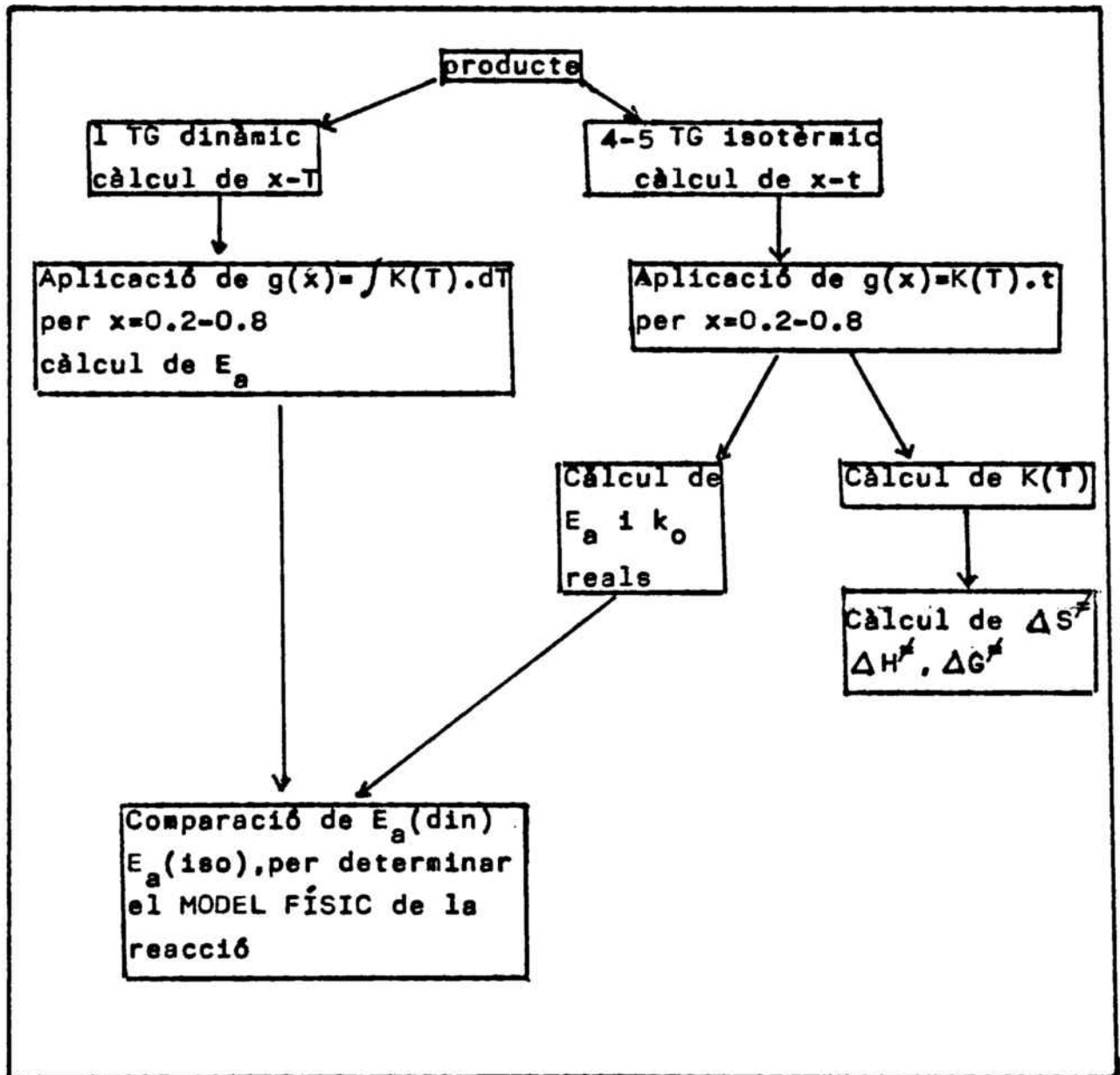


Fig. 3.3- Esquema de l'estudi cinètic realitzat per termogravimetria.

### 3.2-Models matemàtics

#### 3.2.1-Introducció

Tots els autors que estudien cinètiques en estat sòlid, donen com a llei de velocitat per una reacció general del tipus:



l'expressió:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \cdot k(T) \quad (3)$$

en què  $x$  = fracció descomposada

$f(x)$  = funció de partició

$k(T)$  = constant de velocitat a una certa temperatura

L'expressió anterior també es pot escriure com:

$$\frac{dx}{f(x)} = k(T) \cdot dt$$

per tant, per un procés isotèrmic, l'expressió general serà:

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k(T) \cdot dt \quad \text{sent } k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad , \text{ que és}$$

l'equació d'Arrhenius per processos en règim isotèrmic.

Quan el procés es realitza en règim dinàmic, amb el temps es produeix una variació de la temperatura, que és la velocitat d'escalfament  $\beta = dT/dt$  per tant,  $dt = dT/\beta$ , amb

el que ens quedarà per un procés dinàmic, l'expressió general

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_{T_0}^T \frac{k(T)}{\beta} dT$$

Si es substitueix l'expressió  $dx/f(x)$  per  $g(x)$  ens queda:

Procés Isotèrmic: $g(x) = k(T) \cdot t$ Procés Dinàmic: $g(x) = 1/\beta \int_{T_0}^T k(T) \cdot dT$
--

Aquesta funció  $g(x)$  depèn del procés físic que té lloc.

En principi, es podria pensar que les reaccions en estat sòlid poden donar-se tant en una fase homogènia com en una heterogènia. Ara bé, malgrat que a nivell molecular formen una fase homogènia, no tenen un comportament similar a les reaccions en solució, ja que hi ha un factor primordial, que és propi dels sòlids i que depèn dels defectes en la xarxa cristal·lina. Per tant, sembla lògic explicar les reaccions en estat sòlid com reaccions en fase heterogènia.

### 3.2.2-Lleis cinètiques

Es parteix de la suposició que la reacció s'inicia en una sèrie de punts de l'estructura cristal·lina més favorables, formant-se nuclis que s'estenen a la resta de la massa del reactant.

La interfase de reacció és la regió del sòlid en la que es produeix la reacció química. Té un gruix finit, és la zona de separació entre reactiu i producte i és on es produeix la redistribució dels enllaços.

En la interfase es poden donar dos processos: NUCLEACIÓ i CREIXEMENT.

Nucleació és el procés de formació de nuclis actius en els que s'inicia la reacció química; generalment es produeix en la superfície del sòlid o bé en els punts en què hi ha imperfeccions en la xarxa cristal·lina (4). Per tant, la probabilitat de germinació o nucleació no és la mateixa en tots els punts.

L'altre procés que pot tenir lloc és el creixement d'aquests nuclis formats. Segons quins siguin els valors de les velocitats de nucleació i de creixement d'aquests nuclis, poden trobar-se diferents mecanismes físics. Aquests possibles mecanismes són:

a-NUCLEACIÓ: quan l'etapa limitant de la reacció és la formació

dels nuclis, per ser l'etapa lenta.

b-CREIXEMENT: quan l'etapa limitant és el creixement dels nuclis.

c-NUCLEACIÓ-CREIXEMENT: quan els dos processos es donen amb velocitat similar, i per tant, simultàniament.

d-DIFUSIÓ: quan l'etapa lenta és la difusió del reactiu.

El procés que es dona no és, en realitat, únicament un d'aquests mecanismes, sinó que segons el tram de corba que es consideri, el mecanisme predominant és diferent. És per això que en tots els estudis realitzats s'ha pres el mateix tram: en el que es produeix entre el 20 i el 80% de la reacció, per tal de no incloure el període acceleratori ni el desceleratori.

#### a-Lleis de Nucleació

La velocitat de formació dels nuclis és més lenta que la velocitat de creixement d'aquests nuclis, i per tant és l'etapa determinant de la reacció. Això passa especialment a l'inici de la reacció.

En un medi homogeni es defineix la velocitat de nucleació, com el producte de la concentració de nuclis per la freqüència de fixació d'una molècula o àtom suplementari sobre aquest nucli. Aquests nuclis o gèrmens de nucleació consisteixen en uns pocs àtoms, que generalment es consideren inestables, degut a la gran relació entre la tensió superficial i el volum, i que poden augmentar de tamany amb l'avenç del reactant. Per tant, l'avenç de la interfase representa reactiu consumit i producte format. El progrés d'aquest procés és una mesura de la velocitat de reacció.

En fase sòlida és difícil expressar la concentració de gèrmens, ja que la probabilitat de germinació no és la mateixa en tots els punts del medi. La cinètica dependrà del nombre de punts potencials de germinació, i del valor mig de l'energia d'activació. Els gèrmens es formen, preferentment, en els punts on l'energia d'activació i l'energia de germinació són mínimes.

Hi ha dos models que expliquen la germinació o nucleació:

-En una sola etapa: la nucleació es dona a l'atzar en els punts potencials presents en l'interior del reactiu sòlid; en general aquests punts coincideixen amb els defectes cristal·lins (5).

L'expressió matemàtica per aquest procés (4) és:

$$\boxed{\ln x^n = k \cdot t} \quad \text{on} \quad \boxed{g(x) = \ln x^n}$$

-En varies etapes: la nucleació es dona a l'atzar en els punts potencials de germinació de la superfície del reactiu sòlid (5). Bagdassarian (6) considera que la freqüència d'aportació d'àtoms o molècules en les diferents etapes no és igual, i obté una expressió matemàtica per aquest procés, que és de forma potencial:

$$\boxed{x^{1/n} = k \cdot t} \quad \text{on} \quad \boxed{g(x) = x^{1/n}}$$

Aquest és el model físic anomenat Model de Potència.

#### b-Lleis de Creixement

Aquestes lleis es basen en la suposició que la cinètica està regida tant sols pel creixement dels nuclis. Aquesta suposició implica un temps de nucleació molt curt, seguit d'un avenç lent de la interfase. Aquest avenç es suposa que va des de la superfície cap a l'interior del reactant, fins a la conversió total en producte.

Segons la geometria del cristall i el tipus d'interfase (cilíndrica o esfèrica), hi ha diferents equacions (7). En general, l'expressió matemàtica per a aquest procés és:

$$\boxed{\frac{1 - (1-x)^{1-n}}{1-n} = k \cdot t} \quad \text{on} \quad \boxed{g(x) = \frac{1 - (1-x)^{1-n}}{1-n}}$$

per valors de  $n$  entre 0 i 1

Quan  $n=0$  l'expressió general ens queda:  $g(x)=x$

Quan  $n=1$  l'expressió del procés és:

$$\boxed{-\ln(1-x)=k \cdot t} \quad \text{on} \quad \boxed{g(x)=-\ln(1-x)}$$

Aquest és el que s'anomena Model Propagacional.

### c-Lleis de Nucleació-Creixement

Hi ha molts casos de reaccions en què es donen els dos processos simultàniament. Això fa que hi hagi solapament entre nuclis ja formats, o bé entre nuclis potencials d'una interfase veïna que s'està propagant.

Una de les equacions en estat sòlid més emprada per aquests processos és la d'Avrami-Erofeev (8), que té l'expressió general:

$$\boxed{-\ln(1-x)=(k \cdot t)^n} \quad \text{on} \quad \boxed{g(x)=(-\ln(1-x))^{1/n}}$$

Aquestes expressions són vàlides per  $n=1,2,3\dots$ , ara bé, també es troben valors intermitjos degut al solapament de dos models purs.

Per  $n=1$  es pot observar que l'expressió matemàtica és la mateixa que pel model de creixement. Ara bé, el significat físic de l'equació d'Avrami-Erofeev és molt complex (9).

Prout i Tompkins (10) amplien la suposició de Garner i Hailles que la reacció comença en els nuclis de reactants, sobre defectes cristal·lins, i immediatament es formen ramificacions seguint els defectes del cristall, sense que hi hagi solapament entre les cadenes formades, en el cas de que es trobin, el que fa que s'aturi el creixement. L'expressió matemàtica que es troba és:

$$\boxed{\ln \frac{x}{1-x} = k \cdot t} \quad \text{on} \quad \boxed{g(x) = \ln \frac{x}{1-x}}$$

Ara bé, aquesta expressió està limitada a l'estudi de processos per valors de  $x$  per sobre de 0.1 o 0.2, i és indeterminada per  $t=0$ .

#### d-Lleis Difusionals

En aquest tipus de model, la velocitat depèn del moviment de les espècies reactants cap a la interfase. Per tant, la velocitat del procés ve controlada pel transport de massa, per la qual cosa el factor determinant serà el gruix de la interfase (que es considera constant), de forma que el transport de matèria tan sols depèn del gradient de concentració.

A partir de les lleis de Fick de la difusió i considerant que pot ser mono, bi o tridimensional, es troben diferents equacions:

-Difusió laminar. Equació de Tamman (11)

$$D_1 \quad x^2 = K_1 \cdot t \quad \text{on} \quad g(x) = x^2$$

-Difusió cilíndrica. Equació de Valensi (12)

$$D_2 \quad x + (1-x) \ln(1-x) = K_2 \cdot t \quad \text{on} \quad g(x) = x + (1-x) \ln(1-x)$$

-Difusió esfèrica.

Equació de Jander (13)

$$D_3 \quad (1 - (1-x)^{1/3})^2 = K_3 \cdot t \quad \text{on} \quad g(x) = (1 - (1-x)^{1/3})^2$$

Equació de Ginstling i Brounshtein (14)

$$D_4 \quad \left(1 - \frac{2x}{3}\right) - (1-x)^{2/3} = K_4 \cdot t \quad \text{on} \quad g(x) = \left(1 - \frac{2x}{3}\right) - (1-x)^{2/3}$$

A més d'aquestes equacions n'hi ha d'altres que també són difusionals, però que són variants d'aquestes.

En la taula 3.1 es poden trobar les diferents expressions matemàtiques de  $g(x)$ , segons el model físic considerat, que s'han utilitzat en aquest estudi.



Taula 3.1

Resum de les expressions matemàtiques de  $g(x)$  segons el model físic considerat.

<u>Model Físic</u>	<u>Expressió de <math>g(x)</math></u>
Nucleació en vàries etapes	$x^{1/n}$
Creixement $0 < n < 1$	$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n}$
$n=1$	$-\ln(1-x)$
Nucleació-Creixement	$(-\ln(1-x))^{1/n}$
Difusionals	$x^2$ $x-(1-x)\ln(1-x)$ $(1-(1-x)^{1/3})^2$ $(1-2x/3)-(1-x)^{2/3}$

### 3.2.3-Mètodes de càlcul

Tal i com ja s'ha indicat anteriorment, les expressions generals de les reaccions en estat sòlid són:

$$\text{Règim isotèrmic: } g(x) = \int_0^t k(T) \cdot dt = k(T) \cdot t \quad \text{on } k(T) = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

$$\text{Règim dinàmic: } g(x) = \int_{T_0}^T \frac{k(T)}{\beta} \cdot dT = k_0/\beta \int_{T_0}^T \exp(-E_a/RT) \cdot dT$$

La  $g(x)$  ve determinada pel model físic utilitzat. (Taula 3.1)

L'expressió matemàtica obtinguda per règim dinàmic no té resolució immediata. En la bibliografia es troben diferents resolucions per aquesta integral (15-17). El mètode més emprat és el de Coats i Redfern, que resolen la integral per parts, obtenint l'expressió:

$$\ln \frac{g(x)}{T^2} = \ln \frac{k_0 \cdot R}{\beta \cdot E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

Per tant, les expressions generals a les que s'apliquen els diferents valors de  $g(x)$  i de  $n$  són:

Règim isotèrmic

$$g(x) = k(T) \cdot t = k_0 \exp(-E_a/RT) \cdot t$$

Règim dinàmic

$$\ln \frac{g(x)}{T^2} = \ln \frac{k_0 \cdot R}{\beta \cdot E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

A partir del TG dinàmics i isotèrmics, es prenen els valors de  $x_1$  i  $T_1$  i  $x_2$  i  $t_1$ , entre  $x=0.2$  i  $x=0.8$ , i s'apliquen aquestes equacions, amb el que s'obté, per cada model físic i cada ordre, un valor d'energia d'activació. En el cas del càlcul per règim dinàmic, el fet d'haver utilitzat aproximacions en la resolució de la integral, fa que el seu valor no sigui prou fiable. Pels valors de  $E_a$  i  $k_0$  es prenen els obtinguts per règim isotèrmic; el model físic es dedueix per comparació entre els valors d'energia d'activació obtinguts pels dos règims, ja que en règim isotèrmic es manté pràcticament constant, mentre que en el dinàmic varia considerablement segons el model.

Els càlculs de  $E_a$  i  $k_0$  pels diferents models s'han realitzat amb un programa en llenguatge FORTRAN IV.

A partir dels valors de  $k(T)$ , per un model i ordre concret, obtinguts en règim isotèrmic, es troben els paràmetres termodinàmics aplicant l'equació:

$$k(T) = K_B \cdot T/h \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$$

Coneguts  $\Delta S^\ddagger$  i  $\Delta H^\ddagger$ , es pot trobar l'energia lliure d'activació a partir de l'expressió

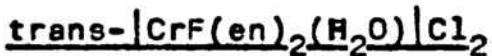
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

prenent com a temperatura T, la mitja de les temperatures de les isoterms emprades en els càlculs.

### 3.3-Resultats experimentals

A continuació es comenta amb detall, els resultats obtinguts pels diferents paràmetres cinètics i termodinàmics, així com el model físic, segons el que es dona la reacció, per cada compost en concret. També s'han representat, de forma comparativa els diferents termogrames en règim dinàmic, per cada sèrie; en quant als TG en règim isotèrmic, s'indiquen els obtinguts per 3 productes diferents i que tenen un model físic de reacció també diferent. Ara bé, per un mateix model, la forma de les corbes no varia, segons el compost, sino que tan sols varien les temperatures en que s'han fet les isoterms.

#### 3.3.1-Complexos aminats de crom (III) amb anions senzills



El TG en règim dinàmic (fig. 3.4) indica que l'interval de temperatures en que es dona la reacció és de 60-180°C.

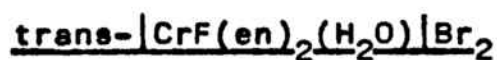
L'estudi cinètic del procés de deshidratació-anionització indica que es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre de reacció  $n=0.6$ .

En la taula 3.2 es donen els valors dels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.2

Resultats pel model físic de Nucleació amb  $n=0.6$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	102.7	107.5
$\log k_0$	11.31	10.50
$r^2$	0.9976	0.9965
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	103.8
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-13.1 $\pm$ 1.2
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	127.4



El TG en règim dinàmic (fig.3.4) indica que l'interval de temperatures en que es dona la reacció és entre 110 i 190°C.

L'estudi cinètic del procés de deshidratació-anionització indica que s'ajusta a un model físic de NUCLEACIÓ amb un ordre de reacció  $n=0.65$

En la taula 3.3 es donen els valors dels paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.3

Resultats pel model físic de Nucleació amb  $n=0.65$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	124.8	125.9
$\log k_0$	14.22	11.94
$r^2$	0.9924	0.9836
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	121.9
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	$-6.7 \pm 1$
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	134.5

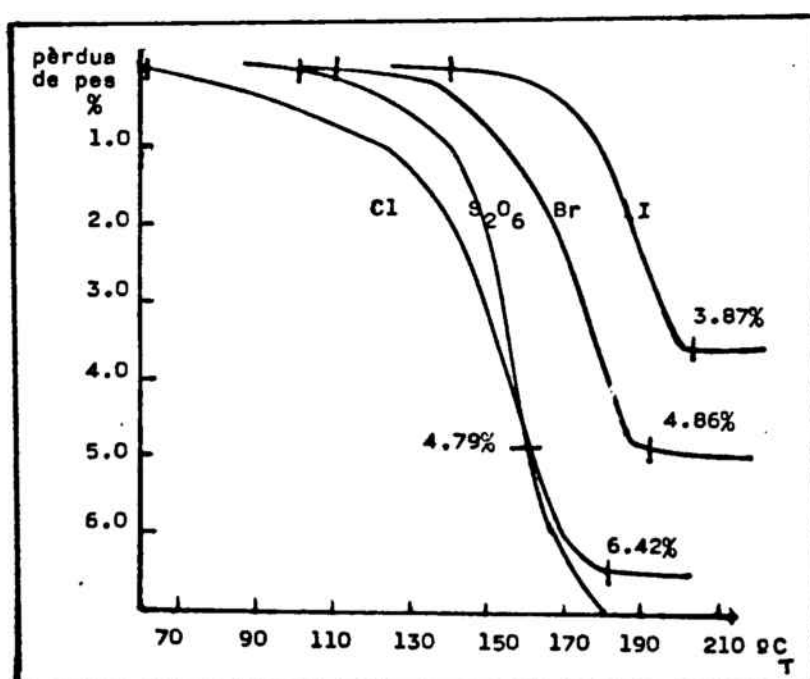
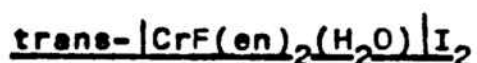


Fig.3.4-Termogravimetries en règim dinàmic pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]X_2$  en que  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{S}_2\text{O}_6$



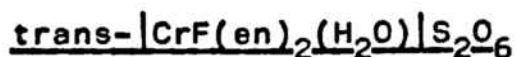
El TG en règim dinàmic per aquest compost (fig.3.4) indica que l'interval de temperatures en que es dona la reacció és entre 140 i 200°C. Aquesta reacció de deshidratació-anionització es dona segons un model físic de CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=0.4$ .

En la taula 3.4 s'indiquen els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.4

Resultats pel model físic de Creixement amb  $n=0.4$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	152.8	151.9
$\log k_0$	16.40	14.98
$r^2$	0.9903	0.9948
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	148.2
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	15.3 $\pm$ 1.2
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	119.1



A partir del TG en règim dinàmic (fig.3.4) es pot veure que la reacció es dona entre 100 i 160°C, observant-se tan

sols un canvi de pendent quan comença la descomposició. Per tal de veure si en l'interval estudiat ( $x=0.2-0.8$ ) hi ha descomposició, es representa  $g(x)$  enfront de  $1/T$ ; s'observa una bona recta, el que indica que en aquest interval, tan sols hi ha un procés.

L'estudi cinètic realitzat indica que la reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=1.5$ . En la taula 3.5 es donen els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.5

Resultats pel model físic de Nucleació-Creixement, per  $n=1.5$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	142.5	148.4
$\log k_0$	16.68	16.09
$r^2$	0.9981	0.9979
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	144.8
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	12.3 $\pm$ 0.6
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	122.9



En el TG dinàmic (fig.3.5) es pot veure que la reacció té lloc entre els 85 i els 110°C. Ara bé, aquest producte és hidratat, i l'aigua d'hidratació i de coordinació es poden

perdre simultàniament. Per posar de manifest si en l'interval de  $x=0.2-0.8$ , que és en el que es fa l'estudi cinètic, hi ha superposició de processos, es representa  $g(x)$  davant de  $1/T$  (fig. 3.6) i s'observa que hi ha dues rectes ben definides: una entre  $0.2-0.3$  i l'altra entre  $0.3-0.8$ . Es per això que en aquest cas, l'estudi cinètic s'ha realitzat per  $x=0.3-0.7$ . S'han pres valors fins a  $x=0.7$  enlloc de fins a  $0.8$ , ja que d'aquesta forma la corba estudiada es simètrica.

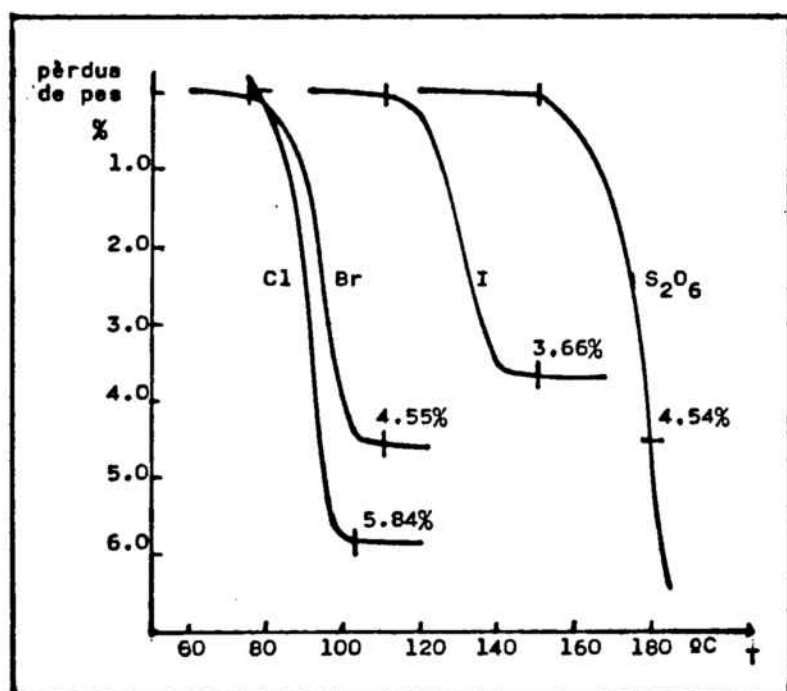


Fig.3.5-Termogravimetries en règim dinàmic pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{tmd})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$  per  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{S}_2\text{O}_6$



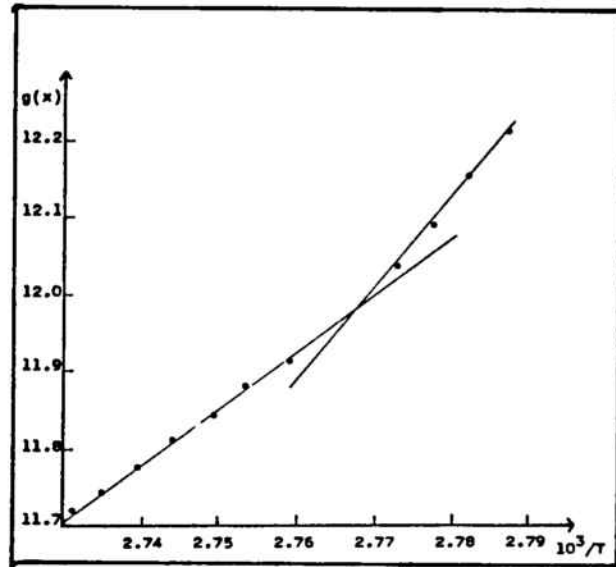


Fig.3.6-Representació de  $g(x)$  davant de  $1/T$  pel model de Nucleació-Creixement per  $n=3.5$

L'estudi cinètic de la reacció permet veure que es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT amb  $n=3.5$ . En la taula 3.6 es donen els valors obtinguts, tant en règim dinàmic com isotèrmic, pels diferents paràmetres cinètics.

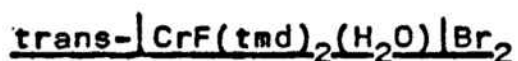
Taula 3.6

Resultats pel model físic de Nucleació-Creixement, per  $n=3.5$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	63.2	60.8
$\log k_0$	8.13	6.37
$r^2$	0.9941	0.9931

Taula 3.6 (cont)

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	57.7
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-31.7 $\pm$ 0.5
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	100.5



En el TG dinàmic (fig.3.5) es pot veure que l'interval en que es dona la reacció és entre 85 i 105°C. Ara bé, a l'igual que en el cas anterior, hi ha aigua d'hidratació, que es pot perdre simultàniament amb la de coordinació. Per veure si entre  $\kappa=0.2-0.8$  hi ha superposició de processos es representa  $g(x)$  davant de  $1/T$  i s'obté una única recta, que indica que quan hi ha un 20% de reacció ja no queda aigua d'hidratació.

L'estudi cinètic de la reacció permet veure que es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=3.5$ . En la taula 3.7 s'indiquen els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.7

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement amb  $n=3.5$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	54.9	44.6
$\log k_0$	7.78	3.98
$r^2$	0.9906	0.9947
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	41.5
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-42.6 $\pm$ 0.4
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	106.4



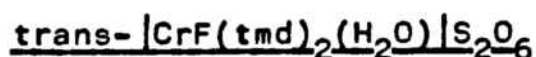
En el TG dinàmic (fig. 3.6) es pot veure que l'interval de temperatures en que es dona el procés de deshidratació-anionització és entre 110 i 150°C.

L'estudi cinètic de la reacció permet veure que aquesta segueix un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=3$ . En la taula 3.8 es donen els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim isotèrmic com dinàmic.

Taula 3.8

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement per  $n=3$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	68.4	69.3
$\log k_0$	8.86	6.67
$r^2$	0.9978	0.9984
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	66.0
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-22.4 $\pm$ 0.5
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	103.7



En el TG dinàmic (fig.3.6) es pot veure que la reacció es dóna entre els 160 i els 185°C, superposant-se amb el procés de descomposició de l'anió. Per tal de veure si entre  $x=0.2-0.8$ , que es la zona en la que es vol fer l'estudi cinètic, hi ha descomposició, es representa  $g(x)$  davant de  $1/T$ ; en aquest cas s'observa una única recta, la qual cosa indica que en el tram estudiat tan sols hi ha un procés: la deshidratació-anionització.

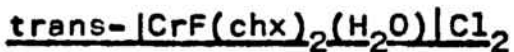
L'estudi cinètic realitzat permet veure que aquesta reacció es dóna segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT amb un ordre  $n=2.5$ . Ara bé, aquesta reacció també s'ajusta a un model físic de NUCLEACIÓ amb un ordre  $n=2$ .

Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, pel model de Nucleació-Creixement, es donen en la taula 3.9

Taula 3.9

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement per  $n=2.5$

paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	97.4	107.4
$\log k_0$	10.47	10.09
$r^2$	0.9914	0.9953
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	103.6
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-15.0 $\pm$ 0.8
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	131.3



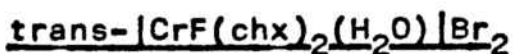
En el TG dinàmic, fig.3.7, es pot veure l'interval de temperatures en que es dona la reacció, que és entre 100 i 220°C. Ara bé, el fet que el producte no sigui anhidre i que la pèrdua d'aigua d'hidratació es superposi amb la pèrdua d'aigua de coordinació, pot afectar l'estudi cinètic. Per veure si entre  $x=0.2-0.8$  hi ha més d'un procés, es representa la  $g(x)$  davant de  $1/T$ , donant una sola recta. Per tant, en aquest interval, tan sols hi ha la reacció de deshidratació-anionització.

L'estudi cinètic de la reacció posa de manifest que aquesta es dóna segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre de reacció  $n=0.2$ . En la taula 3.10 es poden veure els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.10

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.2$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	126.3	135.5
$\log k_0$	12.45	11.92
$r^2$	0.9995	0.9953
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	131.4
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-6.8 $\pm$ 1.9
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	144.7



En el TG dinàmic (fig.3.7) es pot veure que la reacció es dóna entre els 120 i els 220°C.

L'estudi cinètic de la reacció posa de manifest que aquesta es dóna segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre de reacció  $n=0.3$ .

En la taula 3.11 es poden trobar els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en

règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.11

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.3$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	140.5	137.4
$\log k_0$	14.23	12.00
$r^2$	0.9996	0.9996
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	133.1
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	$-6.6 \pm 0.7$
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	146.4

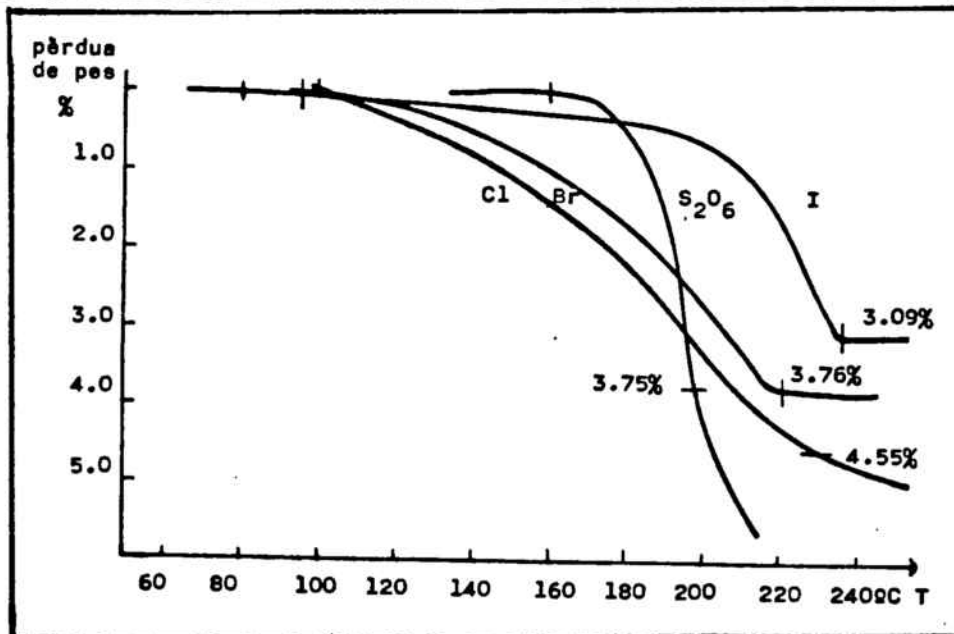


Fig.3.7-Termogravimetries en règim dinàmic pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \text{ per } \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{S}_2\text{O}_6$



En el TG dinàmic (fig.3.7) es pot veure que l'interval de temperatures en que es dona la reacció és entre 180 i 2350C.

A partir de l'estudi cinètic, es posa de manifest que la reacció té lloc segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre de reacció  $n=0.3$ .

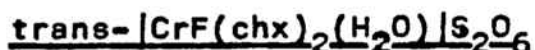
En la taula 3.12 es poden trobar els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.12

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.3$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	220.5	224.1
$\log k_0$	22.61	20.74
$r^2$	0.9988	0.9975
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	219.6
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	35.3 $\pm$ 0.6
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	150.4





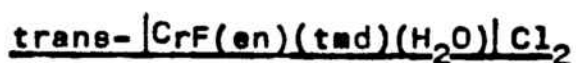
A partir del TG dinàmic (fig. 3.7) es pot veure que la reacció es dona entre els 150 i els 200°C. Ara bé, es pot observar que la reacció de deshidratació-anionització es cavalca amb la descomposició. Per tal de veure si això afecta a l'interval de reacció estudiat ( $x=0.2-0.8$ ), es representa  $g(x)$  davant de  $1/T$ , amb la qual cosa s'obté una sola recta; això indica que el procés de descomposició s'inicia després de  $x=0.8$ .

A partir de l'estudi cinètic es pot veure que la reacció s'ajusta a un model físic de NUCLEACIÓ amb un ordre de reacció  $n=0.5$ . Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es donen en la taula 3.13.

Taula 3.13

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.5$

Paràmetres	R. Dinàmic	R. Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	177.4	171.6
$\log k_0$	19.13	17.31
$r^2$	0.9978	0.9995
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	167.6
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	17.8 $\pm$ 0.7
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	134.2



A partir del TG dinàmic (fig.3.8) es pot veure que la reacció es dona entre 85 i 120°C.

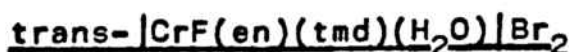
L'estudi cinètic realitzat permet veure que aquesta reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT amb un ordre de reacció  $n=3$ .

En la taula 3.14 es troben els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.14

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement per  $n=3$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	50.0	51.5
$\log k_0$	5.89	4.76
$r^2$	0.9934	0.9953
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	48.4
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-39.1 $\pm$ 0.4
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	109.2



A partir del TG dinàmic (fig.3.8) es pot veure que la reacció es dona entre els 90 i els 140°C.

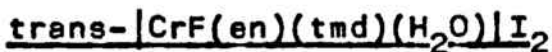
A partir de l'estudi cinètic realitzat es pot veure que la reacció té lloc segons un model físic de CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=0.2$ .

En la taula 3.15 es poden trobar els valors pels diferents paràmetres cinètics tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.15

Resultats obtinguts pel model de Creixement amb  $n=0.2$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	96.1	95.0
$\log k_0$	11.48	10.10
$r^2$	0.9947	0.9920
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	91.7
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-14.8 $\pm$ 0.9
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	116.3



A partir del TG dinàmic (fig.3.8) es pot veure que la reacció es dona entre els 145 i els 205 °C.

L'estudi cinètic realitzat permet determinar el model físic segons el qual es dona la reacció. En aquest cas, el model físic és de NUCLEACIÓ, amb un ordre  $n=1$ ; ara bé, també s'ajusta a un model físic de CREIXEMENT amb  $n=0.2$ . Això

no ha de sorprendre, ja que matemàticament, el model de nucleació per  $n=1$  té la mateixa expressió que el de creixement per  $n=0$ .

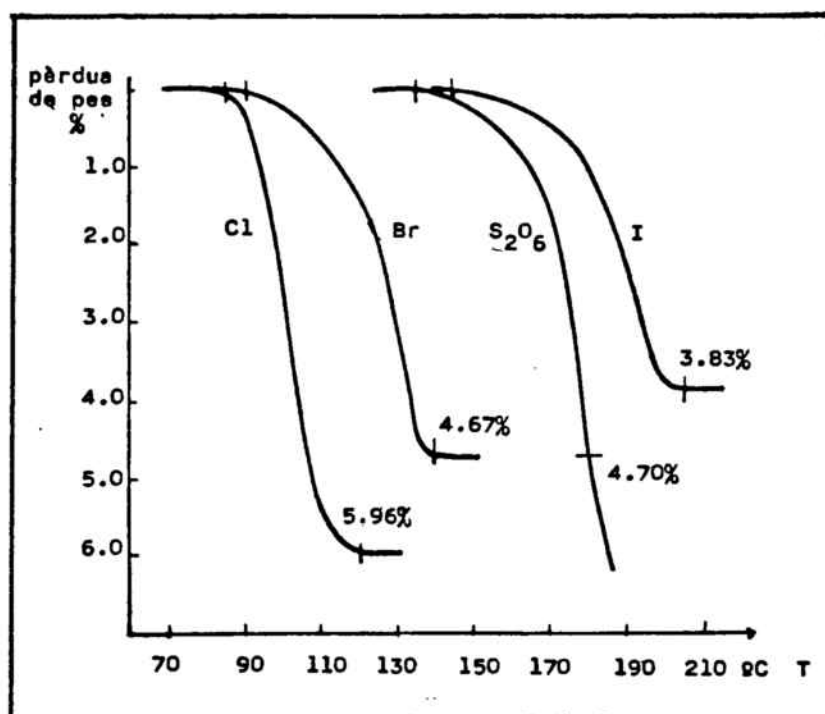


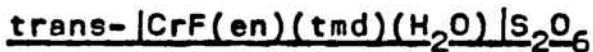
Fig. 3.8-Termogravimetries en règim dinàmic pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$ , per  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{S}_2\text{O}_6$

En la taula 3.16 es donen els valors trobats pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim dinàmic com isotèrmic, pel model de creixement.

Taula 3.16

Resultats obtinguts pel model de Creixement per  $n=0.2$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	116.8	114.1
$\log k_0$	12.67	12.72
$r^2$	0.9965	0.9884
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	108.7
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-12.1 $\pm$ 0.6
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	131.3



A partir del TG dinàmic (fig.3.8) es pot veure que la reacció es dona entre 135 i 180°C. Ara bé, es pot observar que el procés de deshidratació-anionització es cavalca amb la descomposició. Per tal de veure si això afecta a l'interval de reacció estudiat ( $x=0.2-0.8$ ), es representa  $g(x)$  davant de  $1/T$  amb la qual cosa s'obté una sola recta. Això indica que el procés de descomposició s'inicia quan ja s'ha produït més del 80% de la reacció.

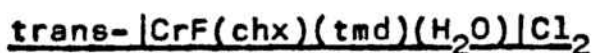
L'estudi cinètic realitzat permet veure que la reacció té lloc segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT amb un ordre de reacció  $n=2$

En la taula 3.17 es poden trobar els valors obtinguts, pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.17

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement amb  $n=2$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	114.1	125.8
$\log k_0$	12.47	12.54
$r^2$	0.9925	0.9979
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	122.1
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-3.9 -0,8
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	129.3



En el TG dinàmic (fig.3.9) es pot veure que la reacció es dona entre els 75 i els 205 °C. El fet que s'iniciï la reacció a tan baixa temperatura i la presència d'aigua d'humitat dificulten l'estudi cinètic.

En representar  $g(x)$  davant de  $1/T$  (fig.3.10) es pot veure que els punts entre  $x=0.2-0.3$  es desvien de la linealitat; per tant, per l'estudi cinètic es prenen valors de  $x$  entre  $0.3-0.7$ . El fet de prendre valors fins a  $0.7$  i no fins a  $x=0.8$  és amb la finalitat d'agafar un tram de corba simètric, en el qual, l'efecte del període acceleratori i deceleratori sigui igual.

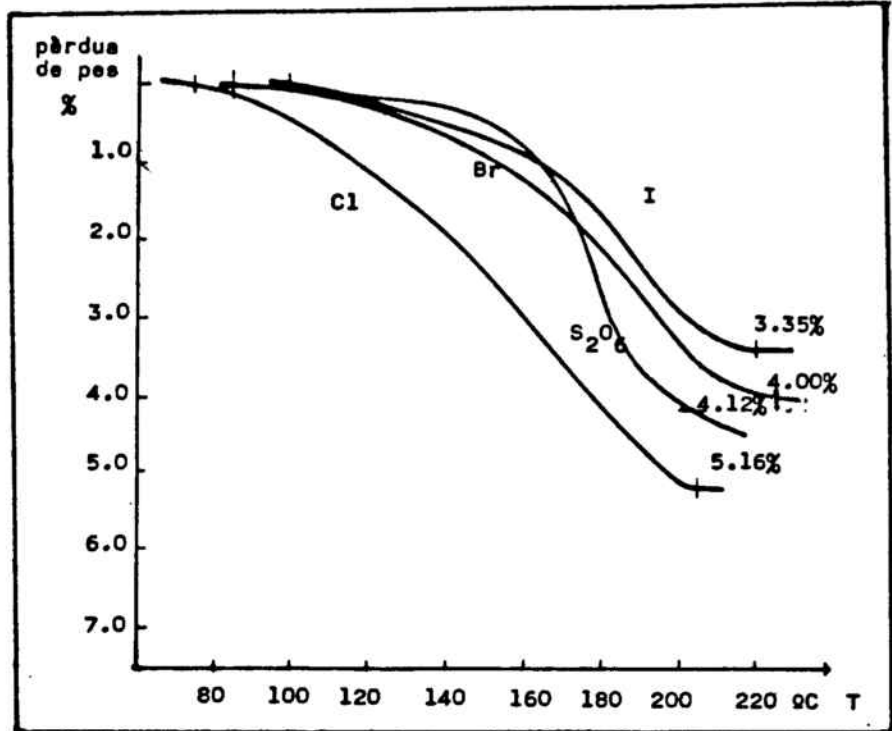


Fig.3.9-Termogravimetria en règim dinàmic pels compostos  $\text{trans-CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, 1/2 \text{S}_2\text{O}_6$ )

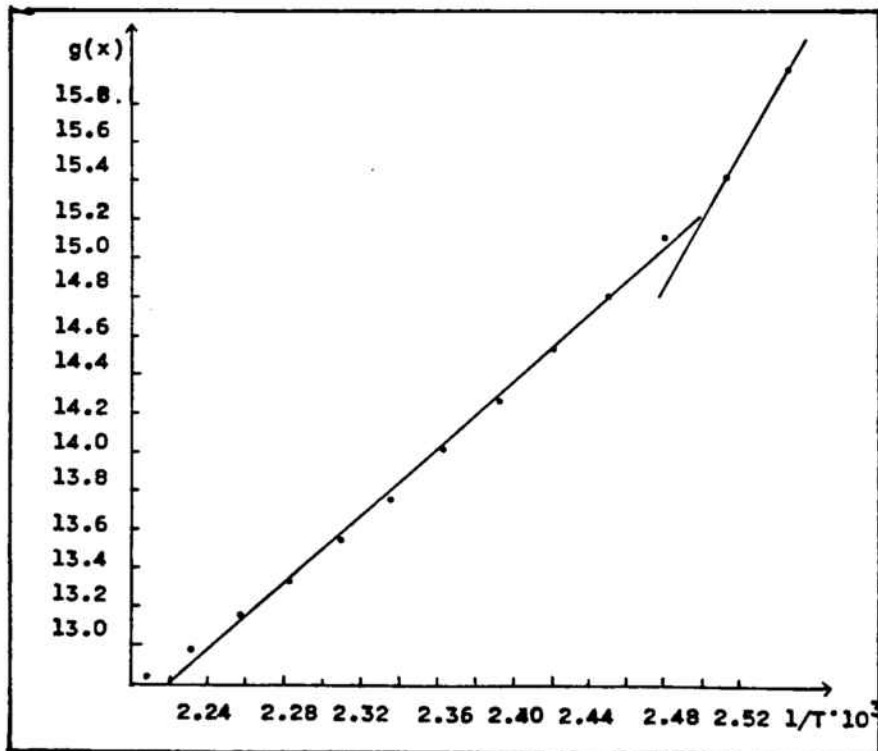


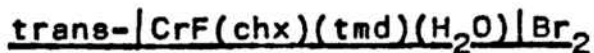
Fig.3.10-Representació de  $g(x)$  davant de  $1/T$  pel model de nucleació ( $n=0.4$ ), pel  $\text{t-CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$

A partir de l'estudi cinètic realitzat, es pot veure que la reacció es dóna segons un model físic de NUCLEACIÓ amb un ordre de reacció  $n=0.4$ . Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la taula 3.18.

Taula 3.18

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.4$

Paràmetres	R. Dinàmic	R. Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	72.7	71.5
$\log k_0$	7.12	5.60
$r^2$	0.9948	0.9942
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	68.2
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-35.4 $\pm$ 1.3
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	128.1



A partir del TG dinàmic (fig.3.9) es pot veure que l'interval de temperatures en què es dóna la reacció és de 85 a 225 °C.

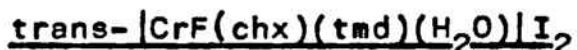
L'estudi cinètic realitzat permet veure que la reacció es dóna segons un model físic de NUCLEACIÓ amb un ordre de reacció  $n=0.3$ . Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics que s'han calculat tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la taula 3.19.



Taula 3.19

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.3$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	143.5	140.2
$\log k_0$	14.80	13.27
$r^2$	0.9999	0.9978
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	136.6
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-0.5 $\pm$ 2.8
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	137.0



A partir del TG dinàmic (fig.3.9) es pot veure que la reacció es dona entre 100 i 220°C.

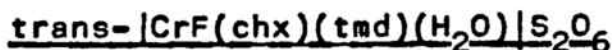
L'estudi cinètic realitzat permet veure que la reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre de reacció de  $n=0.5$ .

Els valors obtinguts, pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es donen en la taula 3.20.

Taula 3.20

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.5$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	94.9	108.6
$\log k_0$	9.40	9.60
$r^2$	0.9890	0.9875
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	104.9
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-17.4 $\pm$ 1.1
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	137.8



A partir del TG en règim dinàmic (fig. 3.9) es pot veure que l'interval de temperatures en el qual es dona la reacció és entre 85 i 205 °C. Ara bé, es pot observar que el procés de deshidratació-anionitzacions cavalca amb el de descomposició. Si es representa  $g(x)$  davant de  $1/T$ , ens dona una bona recta, amb una lleugera desviació entre  $x=0.75-0.8$ . Per tal de que el procés de descomposició no afecti a l'estudi realitzat, s'ha fet entre valors de  $x$  de 0.25-0.75.

L'estudi cinètic realitzat permet veure que aquesta reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre  $n=0.5$ .

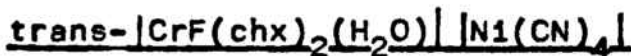
Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la taula 3.21.

Taula 3.21

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.5$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	185.0	175.3
$\log k_0$	20.26	17.96
$r^2$	0.9981	0.9894
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	168.2
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	19.0 $\pm$ 0.7
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	155.0

### 3.3.2-Complexos aminats de crom (III) amb anions cianurate



A partir del TG dinàmic (fig.3.11) es pot veure que la reacció es dona entre 110 i 135 °C. Ara bé, aquest procés es solapa amb el de pèrdua de l'aigua d'hidratació. Per tal de veure si això pot afectar a l'estudi cinètic, s'ha representat  $g(x)$  davant de  $1/T$ , observant-se que entre  $x=0.2$  i  $x=0.8$  sols hi ha una recta, el que indica que en aquest interval tan sols hi ha la reacció de deshidratació-anionització.

Els TGs isotèrmics s'han realitzat després de fer un escalfament previ per eliminar l'aigua d'hidratació.

L'estudi cinètic permet veure que aquesta reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=4$ . Els resultats obtinguts en règim

dinàmic i isotèrmic, pels diferents paràmetres cinètics es troben en la taula 3.22.

Taula 3.22

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement, per  $n=4$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	64.0	66.5
$\log k_0$	7.55	6.53
$r^2$	0.9756	0.9930
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	63.2
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	$-31.1 \pm 0.4$
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	114.1

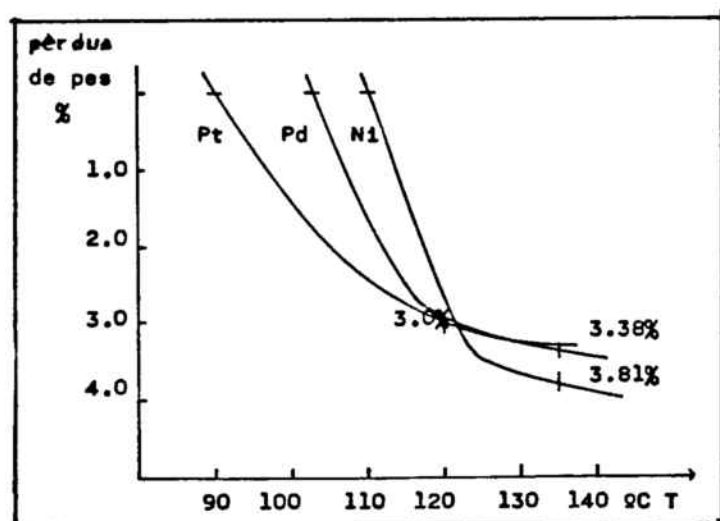


Fig.3.11-Termogravimetria en règim dinàmic dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_4]$  per  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$



A partir del TG dinàmic (fig.3.11) es pot veure que la reacció es dona entre 105 i 135°C. Ara bé, el procés de deshidratació-anionització se solapa amb el de pèrdua de l'aigua d'hidratació. En representar  $g(x)$  davant de  $1/T$  (fig.3.12) s'observen tres rectes. El tram en el qual tan sols hi ha un procés és entre  $x=0.25$  i  $x=0.75$ , i és en aquest interval en el que es fa l'estudi cinètic.

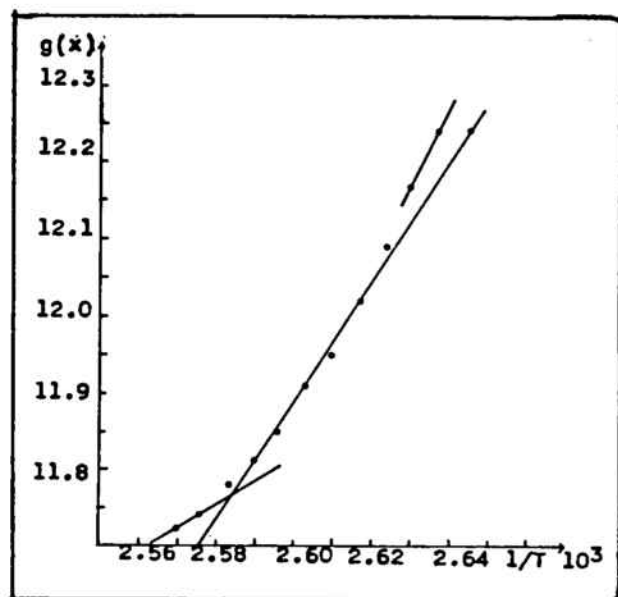


Fig.3.12-Representació de  $g(x)$  davant de  $1/T$  per  $X=0.2-0.8$ , per un model de Nucleació-Creixement amb  $n=3$

Aquest estudi cinètic permet determinar el model físic que segueix la reacció, que en aquest cas és de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT amb un ordre de reacció  $n=3$ .

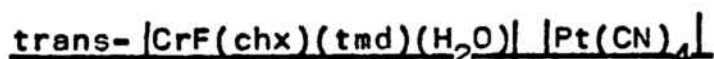
En la taula 3.23 es poden trobar els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats, tant en

règim dinàmic com isotèrmic.

Taula 3.23

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement amb  $n=3$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	63.9	67.2
$\log k_0$	7.69	6.94
$r^2$	0.9745	0.9929
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	64.0
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-29.2 $\pm$ 0.4
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	111.2



A partir del TG dinàmic (fig.3.11) es pot veure que la reacció es dona entre 90 i 120°C. Ara bé, el procés de deshidratació-anionització se solapa amb la pèrdua d'aigua de cristallització. De totes formes, en representar  $g(x)$  davant de  $1/T$  per  $x$  entre 0.2 i 0.8, s'observa una única recta, fet indicatiu que en aquest interval tan sols es dona un procés.

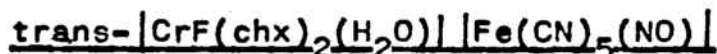
L'estudi cinètic permet determinar que la reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=2$ .

Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la taula 3.24.

Taula 3.24

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement per  $n=2$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	83.0	93.5
$\log k_0$	11.71	10.70
$r^2$	0.9963	0.9920
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	90.4
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-11.9 $\pm$ 1.1
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	109.1



El TG dinàmic (fig.3.13) indica que la reacció es dona entre 135 i 200°C. Es pot observar que el procés de deshidratació-anionització se solapa amb la descomposició; de totes formes, en representar  $g(x)$  davant de  $1/T$  en l'interval de  $x=0.2-0.8$ , es troba una única recta, la qual cosa indica que hi ha un sol procés.

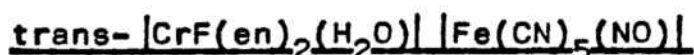
A partir de l'estudi cinètic realitzat s'observa que la reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ, amb un ordre  $n=0.7$ .

Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la taula 3.25.

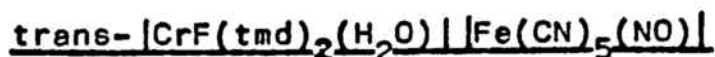
Taula 3.25

Resultats obtinguts pel model de Nucleació amb  $n=0.7$ 

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	156.2	162.6
$\log k_0$	16.41	16.27
$r^2$	0.9991	0.9969
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	158.9
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	13.1 $\pm$ 1.7
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	134.8



El TG dinàmic d'aquest compost no permet diferenciar entre les molècules d'aigua d'hidratació i la de coordinació, així com tampoc permet separar la reacció de deshidratació-anionització de la descomposició. Es per això que no ha estat possible realitzar l'estudi cinètic.



El TG dinàmic d'aquest compost mostra una certa separació entre les aigües d'hidratació i el procés que es vol estudiar; ara bé, no tota l'aigua d'hidratació es perd en la primera etapa, sino que hi ha una certa part que es perd juntament amb la de coordinació. Per altra banda, no se separa



gaire bé el producte final, de la descomposició. Degut a aquests problemes, ha estat impossible la realització del TGs en règim isotèrmic. (Fig.3.13)

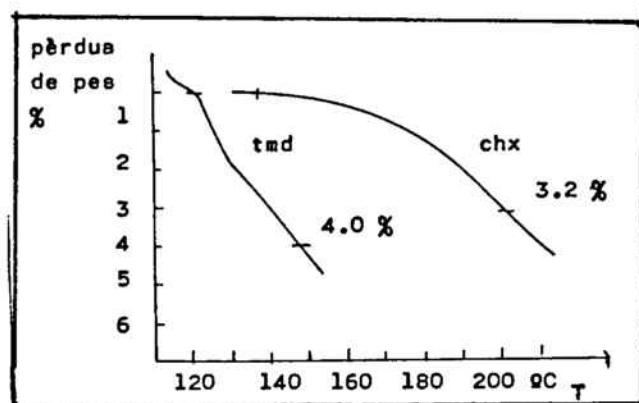


Fig.3.13-Termogravimetria en règim dinàmic dels compostos del tipus  $\text{trans-CrF(aa)(H}_2\text{O) Fe(CN)}_5\text{(NO)}$

### 3.3.3-Complexos polinuclears de crom(III) amb pont bromur



A partir del TG dinàmic (fig.3.14) es pot veure que la reacció de formació del compost dinuclear es dona entre 115 i 140°C.

L'estudi cinètic realitzat indica que aquesta reacció es dona segons un model físic de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=3$ .

Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la 3.26

Taula 3.26

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement per  $n=3$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	83.4	82.2
$\log k_0$	9.89	8.42
$r^2$	0.9961	0.9941
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	78.8
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-22.5 $\pm$ 0.8
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	116.5

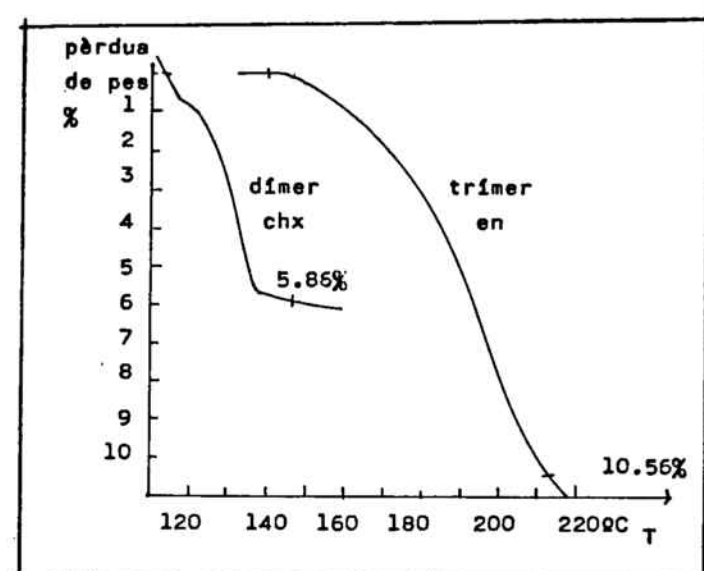


Fig.3.14-Termogravimetria en règim dinàmic dels compostos del tipus  $[\text{CrF}_2\text{Br}(\text{chx})(\text{H}_2\text{O})]$  i  $[\text{CrF}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$



A partir del TG dinàmic, (fig. 3.14) es pot veure que la reacció de formació del trimer es dona entre els 145 i els 205 °C.

A partir del càlcul cinètic realitzat es pot determinar que el model físic segons el que es dona aquest procés és de NUCLEACIÓ-CREIXEMENT, amb un ordre de reacció  $n=1.75$ .

Els valors obtinguts pels diferents paràmetres cinètics, calculats tant en règim dinàmic com isotèrmic, es troben en la taula 3.27.

Taula 3.27

Resultats obtinguts pel model de Nucleació-Creixement per  $n=1.75$

Paràmetres	R.Dinàmic	R.Isotèrmic
$E_a$ (KJ/mol)	79.1	76.4
$\log k_0$	8.99	6.13
$r^2$	0.9966	0.9943
$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	----	72.57
$\Delta S^\ddagger \pm \sigma$ (cal/Kmol)	----	-33.3 $\pm$ 0.4
$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	----	136.9

En la taula 3.28, es poden trobar els resultats obtinguts pels diferents paràmetres estudiats, en les diverses sèries de compostos en les quals s'ha realitzat l'estudi cinètic de la reacció de deshidratació-anionització.

Taula 3.28

COMPOST	Model ordre	$E_g$ (KJ/mol)	$\log k_p$	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Kmol)	$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta T$ (resccid)
<u>trans-Erf(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>X<sub>2</sub></u>								
Cl <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.6	107.5	10.90	-13.1	103.8	127.4	51.1
Br <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.65	125.9	11.94	-6.7	121.9	134.5	71.7
I <sup>-</sup>	cis	Creix.,0.4	151.9	14.98	15.3	148.2	119.1	37.2
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	cis	Nuc-Creix,1.5	148.4	16.09	12.3	144.8	122.9	100-160
<u>trans-Erf(tsd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>X<sub>2</sub></u>								
Cl <sup>-</sup>	trans	Muc-Creix,3.5	60.8	6.37	-31.7	52.7	100.5	61.6
Br <sup>-</sup>	trans	Muc-Creix,3.5	44.6	3.98	-42.6	41.5	106.4	68.7
I <sup>-</sup>	cis	Muc-Creix,3	69.3	6.67	-22.4	66.0	103.7	47.1
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	trans/cis	Muc-Creix,2.5	107.4	10.09	-15.0	103.6	131.3	110-150 160-185
<u>trans-Erf(en)(tsd)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>X<sub>2</sub></u>								
Cl <sup>-</sup>	trans	Muc-Creix,3	51.5	4.76	-39.1	48.4	109.2	38.8
Br <sup>-</sup>	cis	Creix.,0.2	95.0	10.10	-14.8	91.7	116.3	74.0
I <sup>-</sup>	cis	Creix.,0.2	114.1	12.72	-12.1	108.7	131.3	145-205
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	cis	Muc-Creix,2	125.8	12.54	-3.9	122.1	129.3	135-180
<u>trans-Crf(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>X<sub>2</sub></u>								
Cl <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.2	135.5	11.92	-6.8	131.4	144.7	53.9
Br <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.3	137.4	12.00	-6.6	133.1	146.4	80.6
I <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.3	224.1	20.74	33.3	219.6	150.4	85.5
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	cis	Nucl.,0.5	171.6	17.31	17.8	167.6	134.2	150-240
<u>trans-Crf(chx)(tsd)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>X<sub>2</sub></u>								
Cl <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.4	71.5	5.60	-35.4	68.2	128.1	20.2
Br <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.3	140.2	13.27	-0.5	136.6	137.0	17.0
I <sup>-</sup>	cis	Nucl.,0.5	108.6	9.60	-17.4	104.9	137.8	75-205 85-225
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	cis	Nucl.,0.5	175.3	17.96	19.0	168.2	155.0	100-220 85-205

Taula 3.28 (cont)

COMPOST	Model,ordre	$E_g$ (KJ/mol)	$\log k_0$	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Kmol)	$\Delta H^\ddagger$ (KJ/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta T$ reacció
<u>trans-ErF(chx)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></u>								
Mi(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cis	Nuc-Creix,4	66.5	6.53	-31.1	63.2	114.1		110-135
Pd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cis	Nuc-Creix,3	67.2	6.94	-29.2	64.0	111.2		105-135
Pt(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> cis	Nuc-Creix,2	93.5	10.70	-11.9	90.4	109.1		90-120
Fe(CN) <sub>5</sub> (NO) <sup>2-</sup> cis	Nucl.,0,7	162.6	16.27	13.1	156.9	134.8		135-200
ErF <sub>2</sub> Br(chx)(H <sub>2</sub> O)	Nuc-Creix,3	82.2	8.42	-22.5	78.8	116.5		115-140
ErF <sub>2</sub> (en)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>   Br	Nuc-Creix,1.75	76.4	6.13	-33.3	72.5	136.9		145-205

### 3.4-Discussió dels resultats

Les reaccions de deshidratació-anionització estudiades són de diferents tipus:

1-Anionització

2-Anionització per formació de pont cianur.

3-Anionització per formació de pont bromur.

Les del primer grup, són les que ens donen més informació ja que s'ha fet l'estudi variant l'anió entrant i també el catió, amb la qual cosa es pot veure l'efecte que té l'un i l'altre.

Les reaccions de formació del pont cianur complementen la informació obtinguda amb les del tipus anterior, ja que es varia l'anió. Aquest segon tipus de reacció tan sols s'ha fet amb el compost amb chx, ja que amb en i tmd ja està descrit en la bibliografia.

En quant a les reaccions de formació de compostos amb pont bromur, aporten molt poca informació, ja que no són reaccions del mateix tipus. El motiu pel qual s'ha realitzat el seu estudi cinètic era per veure si aportaven alguna nova informació, especialment en el cas del compost amb chx.

L'estudi i discussió dels resultats es fa basat especialment en les reaccions del primer grup, i veient després si les dels altres dos grups es comporten de forma similar.

Com que els resultats obtinguts són molt diversos, es millor comentar-los per separat.

#### 3.4.1-Temperatura de reacció

En fer els TGs dinàmics per als diferents compostos es pot observar que la temperatura en la qual es dona la reacció, varia considerablement en variar l'anió o el catió.

Per una sèrie de compostos, amb un mateix catió, en que es varia l'anó esfèric (halur) (fig. 3.4, 3.5, 3.7-3.9), s'observa que la temperatura de la reacció és més baixa com més petit és l'anó. Ara bé, si l'anó és plano-quadrat (fig. 3.11) del tipus  $[M(CN)_4]^{2-}$ , el fet de canviar el metall central (M= Ni, Pd o Pt) pràcticament no varia la temperatura de reacció.

En quant al cas de l'anó cianurat  $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$  (fig. 3.13), que és pseudo-octaèdric, la temperatura de la reacció és elevada, en comparació amb les dels altres compostos cianurats de geometria plano-quadrada.

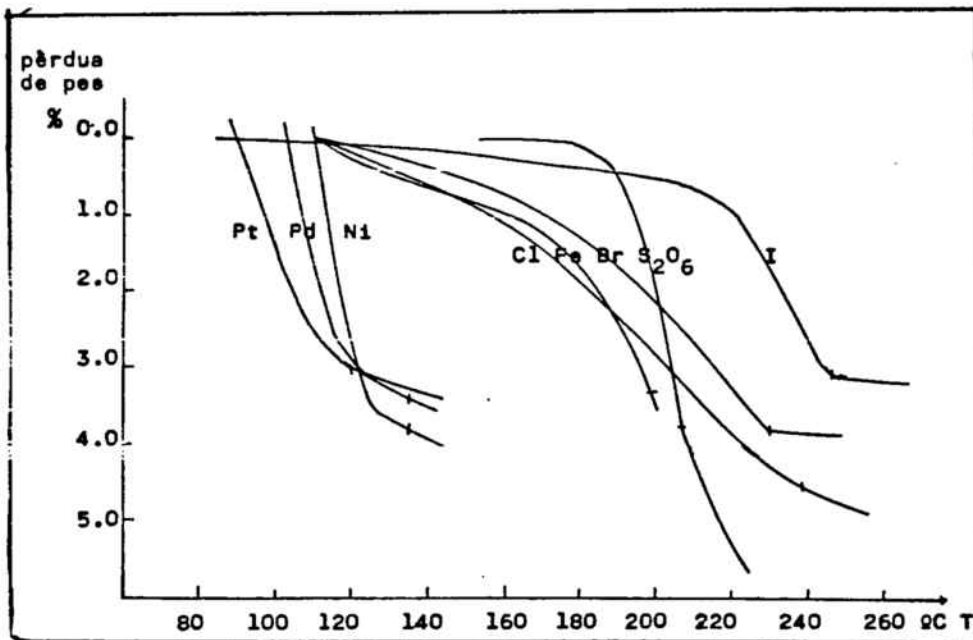
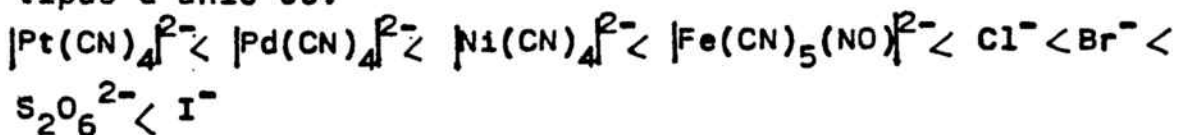


Fig. 3.15-Termogravimetries en règim dinàmic pels compostos amb el catió  $trans-[CrF(chx)_2(H_2O)]^{2-}$

En la fig. 3.15 es poden veure els TGs dinàmics pel catió  $trans-[CrF(chx)_2(H_2O)]^{2-}$  amb els diferents anions estudiats, observant-se que l'ordre de temperatures segons el tipus d'anó és:





En realitat, els compostos amb  $S_2O_6^{2-}$  i amb l'anió nitroprussiat, tenen una temperatura de reacció intermèdia.

De la mateixa manera que la variació de l'anió fa variar la temperatura de la reacció, si es varia l'amina coordinada del catió, es pot observar que, per un mateix anió, la temperatura de la reacció també varia.

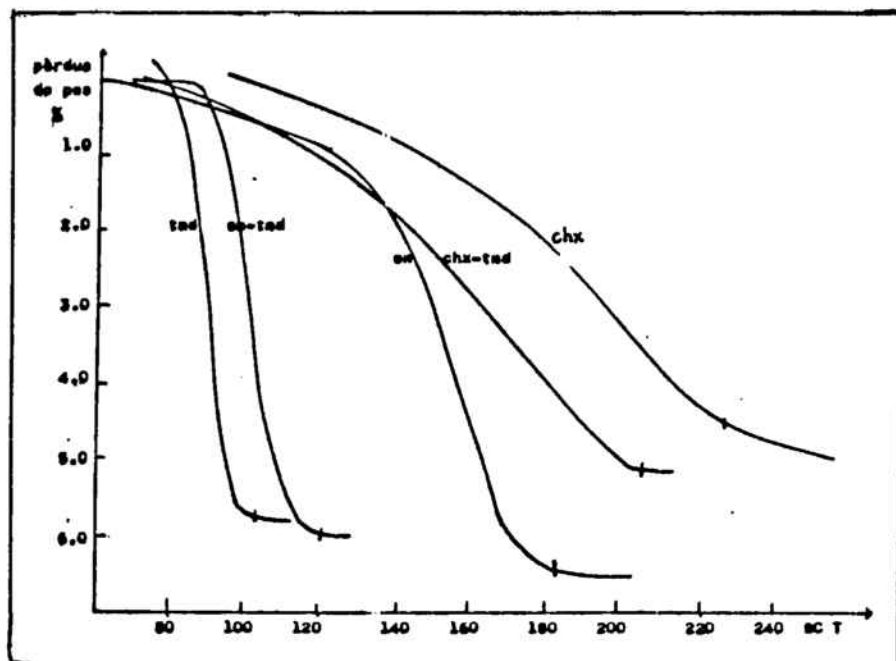


Fig. 3.16 - Termogravimetries en règim dinàmic dels compostos trans- $[CrF(aa)(bb)(H_2O)]Cl_2$

En les fig. 3.16-3.18 es pot veure la variació de la temperatura de reacció, per cada un dels anions Cl, Br, I segons les diferents amines coordinades. S'observa que l'ordre d'aquestes temperatures en funció de les amines és:  $tmd < en < chx$ , trobant-se els compostos amb amines mixtes intermèdies en la seqüència.

Quan l'anió és el  $S_2O_6^{2-}$  (fig. 3.19) es pot observar que la seqüència és diferent:  $en < tmd < chx$ , trobant-se a l'igual que pels altres anions, les amines mixtes amb valors de temperatures intermèdies.

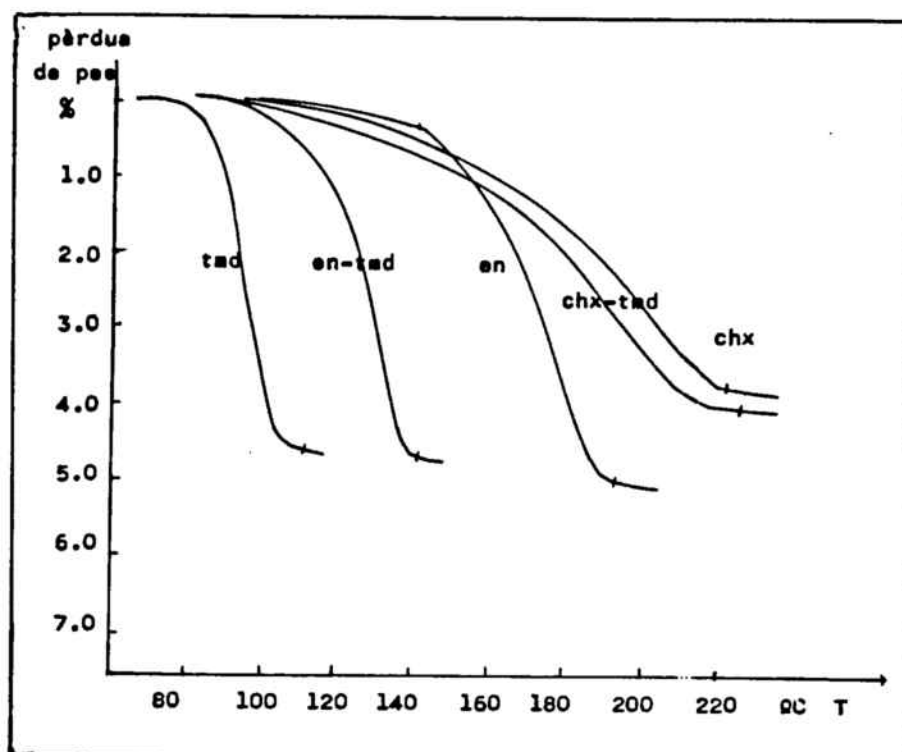


Fig.3.17-Termogravimetries en règim dinàmic dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

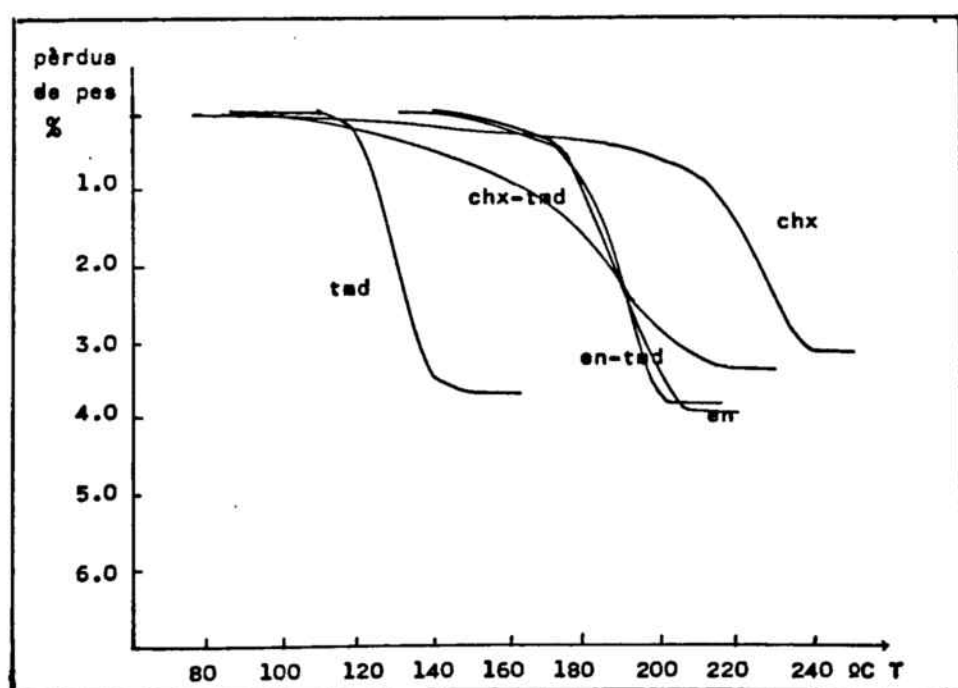


Fig.3.18-Termogravimetries en règim dinàmic dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$

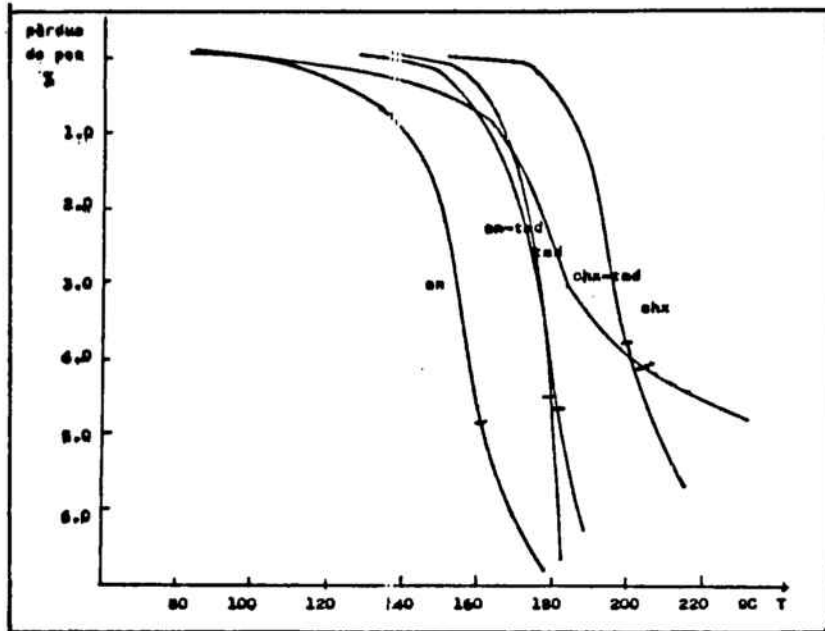


Fig. 3.19-Termogravimetria en règim dinàmic dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{S}_2\text{O}_6$

De fet, l'energia d'activació i la temperatura estan relacionades matemàticament, per la qual cosa no és d'estranyar que les energies varin en el mateix ordre que les temperatures.

#### 3.4.2-Model físic i forma dels ions

En les figures 3.16-3.19 es pot veure la diferent forma que tenen els TGs en règim dinàmic, segons quin és el model físic de la reacció. La mateixa diferència es pot veure en els gràfics dels TGs en règim isotèrmic (fig. 3.20-3.22)

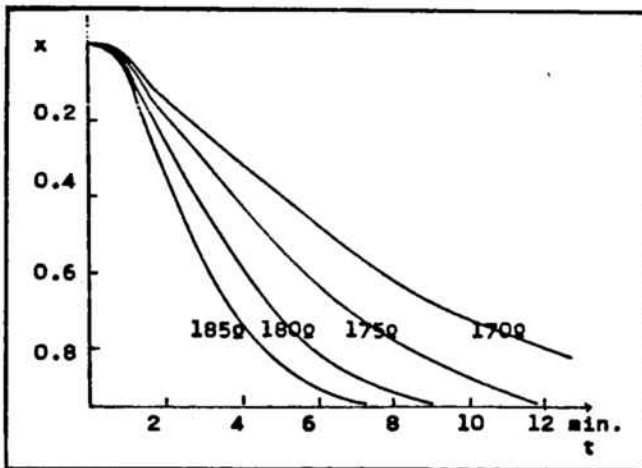


Fig.3.20-Termogravimetria en règim isotèrmic del trans-[CrF(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub> (Nucleació n=0.6)

Fig.3.21-Termogravimetria en règim isotèrmic del trans-[CrF(tmd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub> (Nucleació-Creixement n=3.5)

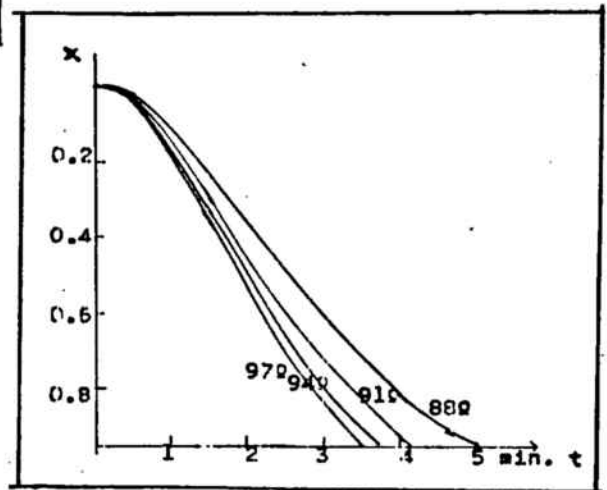
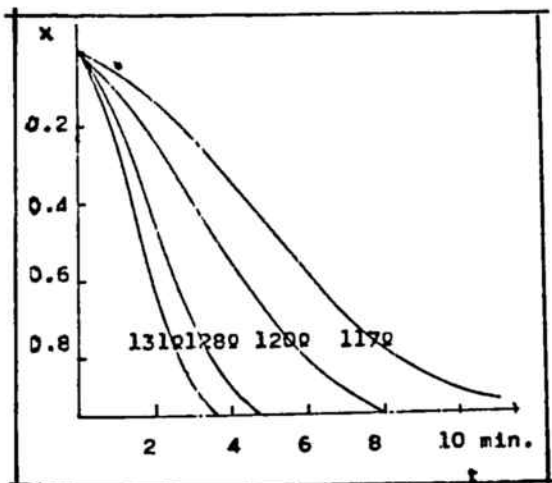


Fig.3.22-Termogravimetria en règim isotèrmic del trans-[CrF(en)(tmd)(H<sub>2</sub>O)]Br<sub>2</sub> (Creixement n=0.2)

Es pot observar, que un mateix tipus de reacció, amb ions químicament similars, es dona segons models físics diferents, i també tenen ordres de reacció diferents.

Donar una explicació del model físic que segueix la reacció, sense tenir l'estructura cristal·lina i veure com es modifica al llarg de la reacció, és gairebé impossible. Per altra banda, els fenòmens que regeixen aquests models, escapen a l'estudi realitzat en aquesta Tesi, que es centra especialment en el fet químic del procés.

De totes formes, s'han observat una sèrie de coincidències, relacionades amb la forma i el volum, que es comenten tot seguit. En la taula 3.29 es troben els diferents compostos, amb el model físic que segueixen i el seu ordre de reacció.

Taula 3.29

Ordre de reacció i model físic per cada compost estudiat

Catió / Ani6	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
trans-[CrF(en) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	N 0.6	N 0.65	C 0.4	NC 1.5
trans-[CrF(tmd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	NC 3.5	NC 3.5	NC 3	NC 2.5
trans-[CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	N 0.2	N 0.3	N 0.3	N 0.5
trans-[CrF(en)(tmd)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	NC 3	C 0.2	C 0.2	NC 2
trans-[CrF(chx)(tmd)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	N 0.4	N 0.3	N 0.5	N 0.5
Catió / Ani6 cianurat	Ni	Pd	Pt	Fe
trans-[CrF(chx) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>2+</sup>	NC 4	NC 3	NC 2	N 0.7
N=nucleació C=creixement NC=Nucleació-creixement				

En primer lloc es pot veure, que quan el model és de Nucleació, en augmentar el volum de l'anió, augmenta l'ordre de reacció. En canvi, si el model és de Nucleació-Creixement succeeix al revés.

En quant al model de Creixement, es pot veure que no és gaire freqüent, però matemàticament està relacionat amb els altres dos. L'expressió de  $g(x)$  pel model de Nucleació amb  $n=1$  és idèntica a la del model de Creixement amb  $n=0$ . Per altra banda, l'expressió de  $g(x)$  pel model de Creixement amb  $n=1$  és idèntica a la del model de Nucleació-Creixement amb  $n=1$ . Per tant, sembla que els tres models segueixen una certa seqüència:

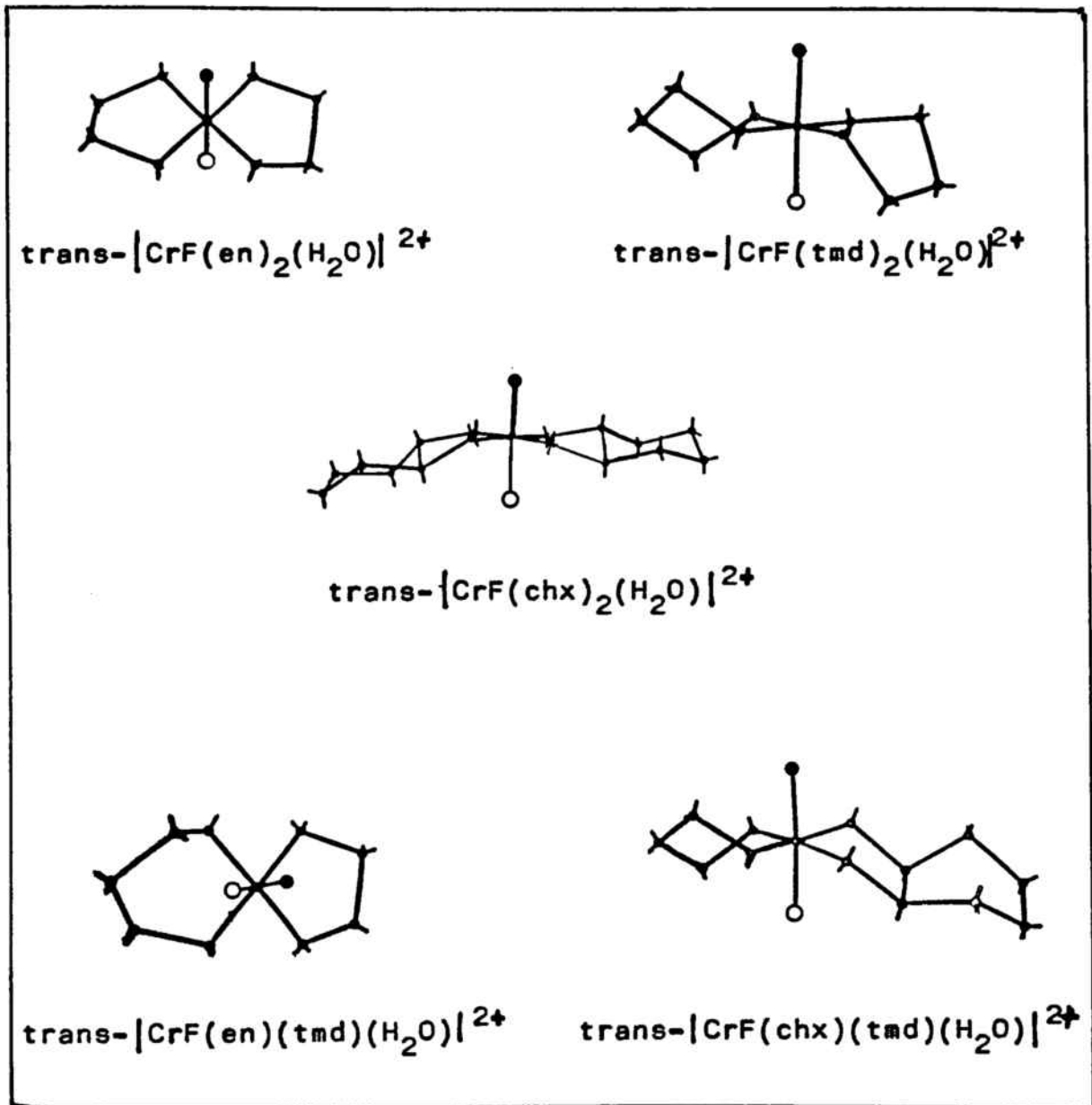


Fig.3.23-Geometria dels diferents cations estudiats

Nucleació  $\longleftrightarrow$  Creixement  $\longleftrightarrow$  Nucleació-Creixement.

Tenint en compte això, ja no sembla tant estrany trobar en la sèrie amb la en que el  $\text{Cl}^-$  i el  $\text{Br}^-$  segueixen un model de Nucleació, el  $\text{I}^-$  de Creixement i el  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  de Nucleació-Creixement. Per tant, es segueix la seqüència esmentada anteriorment, en augmentar el volum de l'anió.

Els compostos amb tmd, segueixen un model de Nucleació-Creixement, que és el mateix que es troba en la sèrie de la chx amb anions plano-quadrats. En la bibliografia (27) es troben els compostos anàlegs amb la en i la tmd, que també segueixen un model de Nucleació-Creixement.

En quant als compostos amb la chx s'observa que els halurs donen la reacció segons un model de Nucleació, i el mateix passa amb l'anió nitroprussiat. És curiós que aquest anió cianurat no doni la reacció segons el mateix model que els altres compostos amb anions cianurats (plano-quadrats). Una explicació d'aquest fet podria ser la forma de l'anió; el nitroprussiat és un anió pseudo-octaèdric, amb la qual cosa és més similar, en quant a forma, als anions esfèrics que no pas als plano-quadrats. Per tant sembla més lògic que segueixi el mateix model físic que els halurs.

A partir d'aquests resultats es pot concloure que la forma dels ions té la seva importància en quant al model físic de reacció.

En la figura 3.23 es pot veure la forma que tenen els diferents cations.

Per altra banda, els compostos del tipus  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  segueixen un model físic de Nucleació-Creixement, tant si l'amina és en com si és chx.

En la taula 3.30 es classifiquen els diferents compostos segons la seva forma i el model físic que segueixen.

Taula 3.30

Resum dels models físics de reacció segons quina sigui l'amina que forma el catió i dependent de la forma de l'anió.

NUCLEACIÓ		CREIXEMENT		NUCLEACIÓ-CREIXEMENT	
amina	anió	amina	anió	amina	anió
chx	{ esfèric octaèdric cilíndric	en	{ esfèric gran	en	{ plano-quadrat cilíndric
chx-tmd	{ esfèric cilíndric	en-tmd	{ esfèric gran	tmd	{ plano-quadrat esfèric cilíndric
en	esfèric petit			chx	plano-quadrat
				en-tmd	{ esfèric petit cilíndric

Es pot observar que els compostos que tenen una geometria més aviat plana ( $\text{tmd} \downarrow \text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ ) i  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , afavoreixen les reaccions segons un model de Nucleació-Creixement. Les reaccions amb anions plano-quadrats, en tots el casos es donen segons un model de Nucleació-Creixement. En canvi, pels altres anions, depen molt de la forma del catió. Si el catió té com a amina la tmd, té una forma bastant plana i la reacció també es dona segons el model de Nucleació-Creixement. Per tant, per compostos plans, la nucleació i el creixement dels núclis, es produeix simultàniament.

Quan es té com anió el ditionat, que és, en certa forma, cilíndric, si el catió es plà, també es donen simultàniament la nucleació i el creixement; ara bé, si el catió és voluminos (el de chx i el de chx-tmd), l'etapa limitant de la reacció és la nucleació.



D'una forma general es podria dir que com més plans són l'anió i el catió que formen el compost, més afavorit està el model de Nucleació-Creixement. I també, com més esfèrics són l'anió i el catió, més afavorit està el model de Nucleació. El model de Creixement és una situació intermèdia entre els altres dos models.

En quant a l'ordre de reacció es pot dir que per un model de Nucleació-Creixement, disminueix en augmentar el volum de l'anió o del catió. En el model de Nucleació, en augmentar el volum dels ions que formen el compost, augmenta l'ordre. Pel model de Creixement, no es pot treure cap conclusió respecte a la variació de l'ordre de reacció amb el volum o forma dels ions.

### 3.4.3-Paràmetres cinètics

Els valors obtinguts en l'estudi cinètic per als diferents paràmetres, no tenen sentit en quant al seu valor numèric, si no és dins d'un estudi comparatiu. Es per això que a l'hora de discutir els resultats s'han representat les variacions d'aquests paràmetres en canviar els anions o els cations.

#### Energia d'activació

L'energia d'activació en les reaccions de deshidratació-anionització, és l'energia necessària per passar del producte inicial a un complex activat, en el que s'ha trencat l'enllaç  $\text{Cr-OH}_2$ . Per tant, aquest paràmetre depèn, per una banda, de la força de l'enllaç  $\text{Cr-O}$ , que com que són compostos similars variarà poc; per altra banda depèn també de l'espai que hi hagi en l'estructura, perquè es pugui trencar l'enllaç i afavorir l'escapament de la molècula d'aigua alliberada. De fet, el trencament de l'enllaç depèn també de l'empaquetament, ja que es trenca degut a l'augment de la vibració d'aquest enllaç, en

augmentar la temperatura. Com menys compacta sigui l'estructura, més gran pot ser aquesta vibració i està més afavorida la ruptura de l'enllaç Cr-OH<sub>2</sub>.

Per tant, el paràmetre  $E_a$  depèn considerablement de l'espai lliure que hi ha en l'estructura (22).

Tenint en compte la teoria de l'espai lliure, es podria pensar que com més voluminosa és l'amina menys compacte és l'empaquetament, i per tant més espai lliure hi ha en l'estructura. D'aquí es podria deduir que els valors esperats per  $E_a$  seguirien l'ordre:  $chx < tmd < en$ .

Observem ara quins són els resultats experimentals (taula 3.28). En la figura 3.24 es representen els valors de  $E_a$  per a les diferents sèries estudiades.

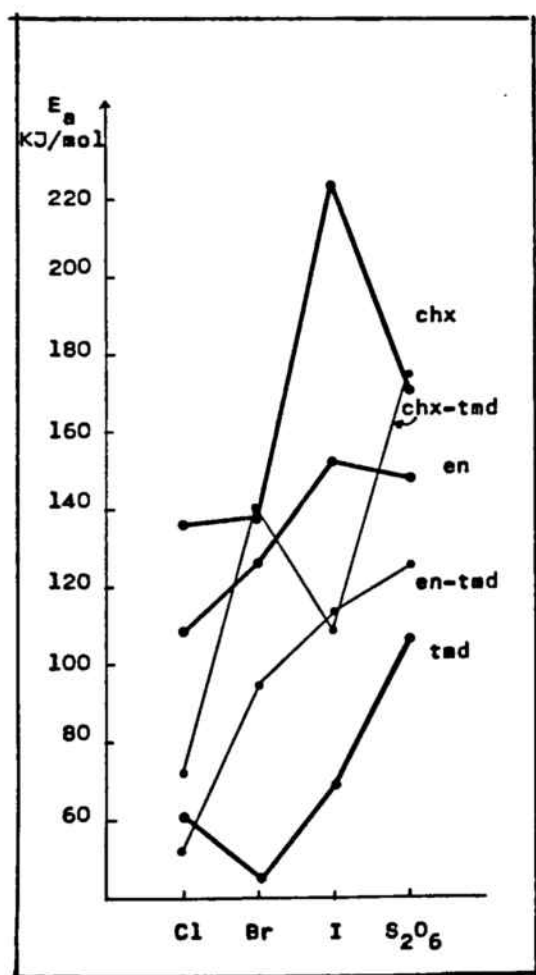


Fig. 3.24-Energies d'activació per a les diferents sèries estudiades i els diferents anions.

Es pot veure que la sèrie amb chx és la que presenta uns valors més elevats de  $E_a$ , mentre que la sèrie de la tmd és la que té uns va-

lors d'energia d'activació més baixos. De fet, es pot dir que

l'energia d'activació varia de la forma següent:  
 $tmd < en-tmd < en < chx$ , trobant-se que la sèrie amb  $chx-tmd$  varia bastant, tot i que els seus valors es troben entre els de la  $chx$  i la  $tmd$ .

Aquests resultats no estan totalment d'acord amb els esperats; la sèrie de la  $chx$  en lloc de donar els valors més baixos, dona els més elevats. Això vol dir, que en contra del que es podia pensar, l'espai lliure en aquest cas és més petit.

Anteriorment s'ha comentat (apartat 2.3) que a temperatures elevades el compost  $trans-[CrF_2(chx)_2]Cl$  pot presentar el trencament de l'enllaç Cr-amina (entre 160-230°C). Si en la reacció de deshidratació-anionització succeeix això, la presència d'una amina com la  $chx$ , en forma monodentada ocuparia molt més espai que quan està en forma bidentada. Per tant, els valors elevats de  $E_a$  concorden amb el trencament de l'enllaç Cr-amina, a més del trencament de l'enllaç Cr-OH<sub>2</sub>. Per altra banda, el trencament d'aquest enllaç Cr-amina, no afecta a l'energia d'activació tan sols reduint l'espai lliure, sino que també hi ha una contribució energètica deguda a aquest trencament.

En la figura 3.24 es pot observar també, que mentre en les sèries amb  $en$  o  $chx$  el valor més elevat de  $E_a$  correspon al iodur, en les altres tres sèries es troba que correspon al ditoniat. Això indica que els compostos que tenen com amina la  $tmd$ , s'empaqueten millor amb anions cilíndrics que no pas amb els esfèrics. En canvi, els cations més arrodonits (amb  $en$  o  $chx$ ), s'empaqueten millor amb els halurs voluminosos.

D'una forma general es pot dir que l'energia d'activació augmenta en augmentar el volum de l'anió esfèric. De fet, s'observa que hi ha dos compostos que no segueixen aquest ordre: el  $trans-[CrF(tmd)_2(H_2O)]Br_2$  i el  $trans-[CrF(chx)(tmd)-(H_2O)]I_2$ . És difícil trobar una explicació a aquestes anomalies sense tenir les estructures cristal·lines. Ara bé, es pot pensar que és degut a la relació de volum anió/catió.

Fins ara tan sols s'han comentat els valors obtinguts amb anions halogenats o bé amb el ditonat; queda per veure què passa amb els anions cianurats.

En la figura 3.25 es poden veure els diferents valors d'energia d'activació pels compostos amb el catió  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  amb els diferents tipus d'anions estudiats.

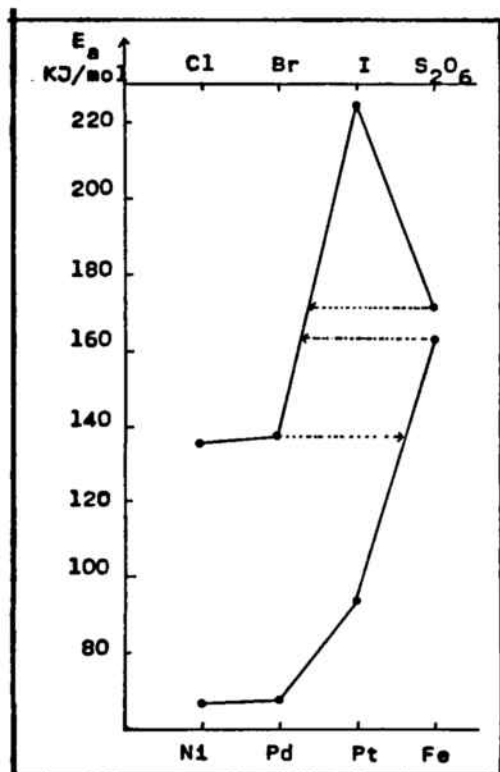
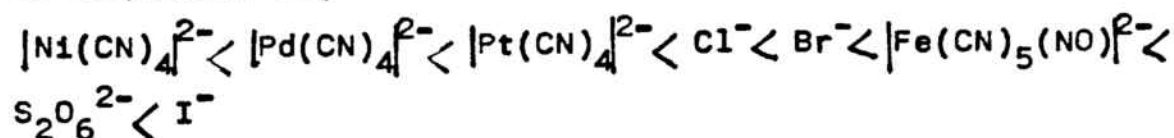


Fig. 3.25-Energia d'activació pels compostos amb el catió  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

Es pot veure que els compostos amb anions plano-quadrats tenen valors d'energia d'activació molt baixos, mentre que el compost amb nitroprussiat té un valor més elevat i similar al dels anions esfèrics. En realitat, l'ordre d'energies d'activació segueix la seqüència següent:



Aquí hi ha dos fets a tenir en compte:

- els anions cianurats de forma plana, tenen valors molt baixos.
- l'anion cianurat octaèdric, té un valor elevat i similar al dels anions esfèrics.

En quant als anions plano-quadrats, els valors de  $E_a$  obtinguts estan d'acord amb els trobats en la bibliografia (27) per cations amb en i amb tmd. (Taula 3.31)

Taula 3.31

Energies d'activació pels compostos del tipus  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_4]$

M	en	tmd	chx
Ni	134.6	103.2	66.5
Pd	142.2	107.9	67.2
Pt	113.7	88.2	93.5

Es pot observar que en aquest cas es compleix l'ordre d'energies previst, segons el volum de les amines:  $\text{chx} < \text{tmd} < \text{en}$ . Això indica que, en aquest cas la chx es comporta exactament igual que les altres amines, sense trencament de l'enllaç Cr-amina. De fet, si es té en compte que la temperatura en que es dona la reacció de formació del pont cianur és aproximadament entre 100 i 140°C, ja es veu que no pot haver-hi ruptura de l'enllaç; per tant, és lògic que els valors de l'energia d'activació siguin extremadament baixos.

Hi ha un fet curiós a constatar: en les sèries amb en o tmd, el compost amb  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  presenta valors més baixos d'energia d'activació, en canvi, en la sèrie amb la chx aquest anió és el que presenta un valor més gran de  $E_a$ . En principi, es pot pensar que l'energia d'activació ha de variar segons la seqüència  $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ . En les sèries amb en i tmd, no es segueix aquest ordre, probablement degut a la interacció Pt-Pt. A mesura que augmenta la temperatura i es va formant aquesta interacció, apareixen forats més grans, per on es pot escapar més fàcilment l'aigua. Per tant, es pot suposar que aquesta interacció Pt-Pt ja apareix abans de la formació del complex activat, o bé en el procés de formació d'aquest. En canvi, en el cas del compost amb chx, els resultats experimentals poden indicar que aquesta interacció és posterior a la formació del complex activat, probablement degut al major volum d'aquesta amina.

En el cas del compost amb l'anió nitroprussiat, el valor elevat d'energia d'activació és degut a que la reacció es dona entre 135 i 200°C, amb el que, a l'igual que passa quan l'anió és halogenat, hi ha ruptura de l'enllaç Cr-amina. De fet, aquest anió té un comportament molt similar al dels anions esfèrics.

Finalment mirem què passa amb la reacció de formació del pont bromur. Tant el compost amb en com el que té chx presenten valors de  $E_a$  baixos: en 76.4 KJ/mol i chx 82.2 KJ/mol. La reacció estudiada en aquests casos no és igual a les comentades anteriorment, per tant, no es pot comparar de forma quantitativa. Ara bé, es pot observar que els valors són més baixos que els obtinguts amb els halurs en les reaccions de deshidratació-anionització comentades abans. De fet, és lògic ja que aquests compostos  $[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}$  són molt menys voluminosos i a més són asimètrics, ja que tan sols hi ha un lligand amina. D'aquests compostos, el que té més importància és el que té aa=chx; aquest compost s'observa que dona la reacció de formació del dímer entre 115 i 140 °C, per tant, per sota de la temperatura de ruptura de l'enllaç Cr-amina. Aquest fet corrobora els resultats obtinguts en els altres casos, que quan no hi ha possibilitat de ruptura de l'enllaç Cr-amina, els valors d'energia d'activació són considerablement més baixos.

Per tant, aquests resultats es poden resumir de la següent forma:

- per reaccions a temperatures inferiors als 160°C l'ordre de  $E_a$  és: chx < tmd < en
- per reaccions a temperatures superiors als 160°C l'ordre de  $E_a$  és: tmd < en < chx
- les sèries amb amines mixtes tenen valors intermedis
- l' $E_a$  augmenta en augmentar el volum de l'anió (en augmentar l'empaquetament)
- l' $E_a$  no depèn de la naturalesa química de l'anió entrant sinó tan sols del seu volum i forma.

### Entropia d'activació

El paràmetre "entropia d'activació" indica en certa forma, el desordre que es crea en formar-se el complex activat. Segons Wilkins (19) els valors de  $\Delta S^\ddagger$  positius, per reaccions en solució, són indicatius d'un canvi de configuració, mentre que quan hi ha retenció de configuració els valors de  $\Delta S^\ddagger$  són petits (positius o negatius però propers a zero).

En la figura 3.26 es representen els valors de  $\Delta S^\ddagger$  per les diferents sèries estudiades. S'observa que el gràfic obtingut és molt similar al de les  $E_a$ . Això és lògic ja que són dos paràmetres que estan relacionats matemàticament. Es pot observar, doncs, que com més gran és l'energia d'activació més elevada és l'entropia d'activació; això vol dir que com més energia es necessita per formar el complex activat, més distorsió es provoca en l'estructura.

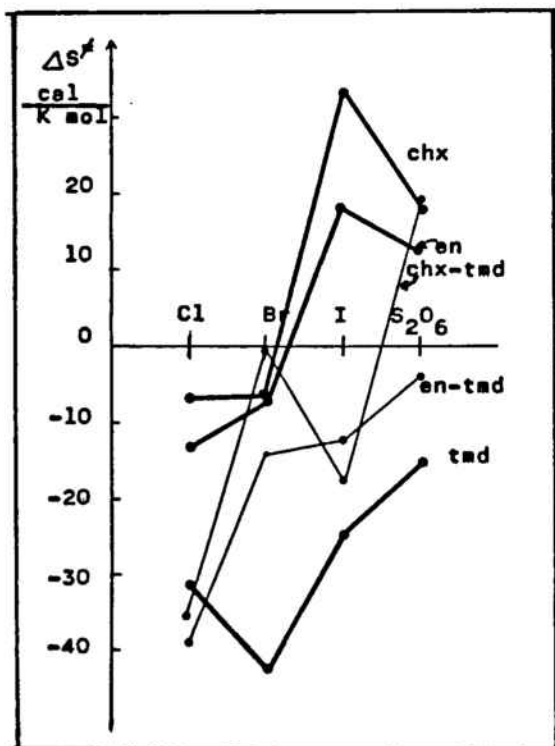


Fig.3.26-Valors de  $\Delta S^\ddagger$  per les diferents sèries estudiades

En aquesta figura es pot veure que la sèrie amb tmd presenta valors d'entropia d'activació altament negatius, fins i tot en el cas del  $I^-$  en el qual no hi ha retenció de configuració. S'ha de recordar que els compostos de la sèrie de la tmd, quan

l'anó és  $Cl^-$  o  $Br^-$ , després de la reacció de deshidratació-anionització, seguien sent trans, mentre que el compost amb  $I^-$

s'isomeritza donant el corresponent compost, en forma cis. Quan l'anió és ditoniat s'obté barreja de la forma trans i la cis.

De tots els altres compostos, l'únic que presenta retenció de configuració és el trans- $[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ . Es pot veure que aquest també té un valor de  $\Delta S^\ddagger$  molt negatiu.

A partir dels resultats obtinguts es pot pensar que en estat sòlid no està relacionat de la mateixa forma que en solució, el fenomen de retenció de configuració amb l'entropia d'activació.

En les sèries amb en, amb chx i amb en-tmd s'observa que l'entropia d'activació augmenta en augmentar el volum de l'anió. En les dues primeres sèries (en, chx) per anions voluminosos s'arriben a trobar valors d'entropia positius, indicant que en aquests casos hi ha una major distorsió de l'estructura. Per tant, sembla lògic pensar, que tal com va suggerir en Heuse (22), el que realment afecta a l'entropia és la relació de volums anió/catió. Com millor és l'empaquetament ( $E_a$  més gran) més distorsió ha d'haver-hi per formar-se el complex activat.

La seqüència que segueix l'entropia d'activació és la mateixa que s'havia trobat per l' $E_a$ :  $\text{tmd} < \text{en-tmd} < \text{en} < \text{chx}$ . A l'igual que passava amb l'energia d'activació, la sèrie amb chx-tmd té valors intermedis, però que varien molt d'un anió a l'altre. S'observa que el compost trans- $[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$  presenta un valor de  $\Delta S^\ddagger$  pràcticament nul; aquest fet indica que en formar-se el complex activat, en aquest cas concret, gairebé no hi ha distorsió.

En la figura 3.27 es representen els valors d'entropia d'activació pels diferents anions estudiats amb el catió trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . El gràfic obtingut és gairebé igual al de l'energia d'activació.



Fig. 3.27-Entropies d'activació  
pels diferents compostos amb el  
cati6 trans- $[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

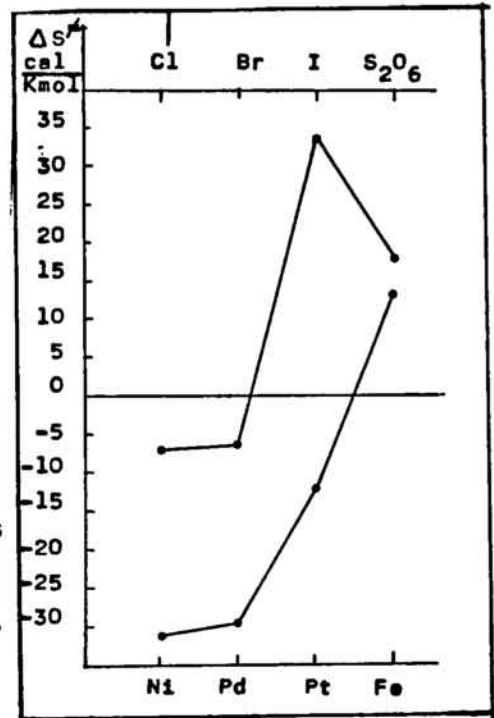
Es pot veure que per anions  
plans l'entropia d'activació és  
molt negativa, mentre que per a-  
nions pseudo-esfèrics i cilíndrics  
hi ha grans distorsions en la  
seva estructura; aquest fet concor-  
da amb els valors elevats de  $E_a$ .

Per tant, d'una forma general  
es pot dir que  $\Delta S^\ddagger$  augmenta amb el volum de l'ani6 i segons  
l'ordre  $\text{tmd} < \text{en-tmd} < \text{en} < \text{chx}$ ; a l'igual que el paràmetre  $E_a$ ,  
no depen del tipus d'ani6 entrant, sin6 de la relació de vo-  
lums ani6/cati6.

### Factor de freqüència

El factor de freqüència  $k_0$  té relació amb els graus de  
llibertat del complex activat i amb la seva movilitat. Segons  
Cordes (20) i Shannon (21), els valors petits de  $k_0$  indiquen,  
freqüentment, que s'ha format un complex activat rígid; és a  
dir, que té altament retinguts els fenòmens de rotació dins  
del cristall. O sigui, que el complex activat interacciona for-  
tament amb els veïns.

En la figura 3.28 es representen els valors del  $\log k_0$   
per les diferents sèries estudiades. El gràfic és similar al  
de  $E_a$  i al de  $\Delta S^\ddagger$ . Es troba també, que la seqüència de la  $k_0$   
és:  $\text{tmd} < \text{en-tmd} < \text{en} < \text{chx}$ . A l'igual que en els casos anteriors



la sèrie mixta chx-tmd presenta valors força diferents per als diferents anions.

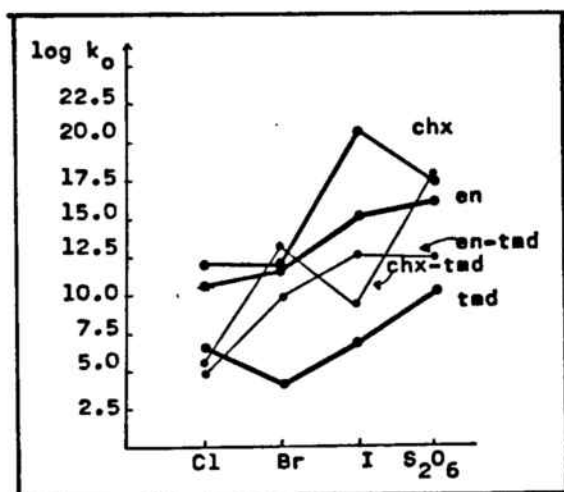


Fig.3.28-Variació del  $\log k_0$  per les diferents sèries estudiades

La sèrie amb la tmd és la que presenta valors més baixos, la qual cosa indica que el complex activat, pels compostos amb tmd és més rígid que en els altres casos. Això podria ser una justificació al fet de la major facilitat que té aquesta sèrie per retenir la configuració trans. Si el complex activat és rígid, l'anió entrant tendirà a entrar per la posició que ha quedat buida (en perdre's l'aigua), sempre i quan el seu volum ho permeti. El mateix pot passar en el cas del  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$ ; té un valor molt baix de  $k_0$ , el que indica una gran rigidesa del complex activat i facilita l'entrada de l'anió, si és petit, pel lloc per on ha sortit l'aigua.

Quan el complex activat té una certa movilitat, l'anió entrant ho fa en posició contrària a la de sortida de l'aigua (fig.3.29).

En la figura 3.30 es representen els  $\log k_0$  per la sèrie amb la chx amb els diferents anions estudiats. Es pot observar que els anions plano-quadrats donaran un complex activat més rígid que no pas els anions esfèrics o pseudo-esfèrics. També es pot veure que el compost amb  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  té un valor de  $k_0$  més petit que els anàlegs amb Ni o Pd,

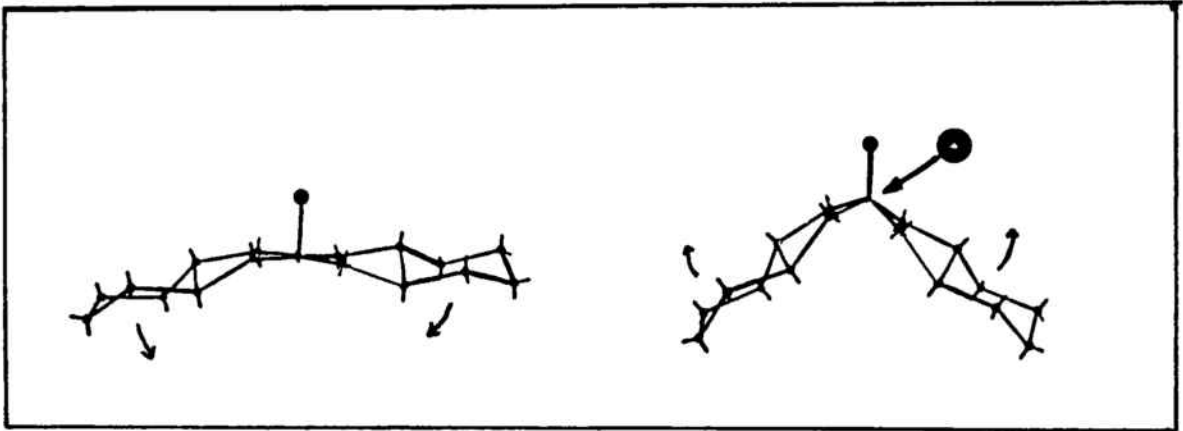


Fig.3.29-Efecte de la  $k_0$  en la configuració

amb el que es posa de manifest que pel  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]$   $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  el complex activat és menys rígid i per tant, té una certa facilitat per reordenar-se i formar les interaccions Pt-Pt.

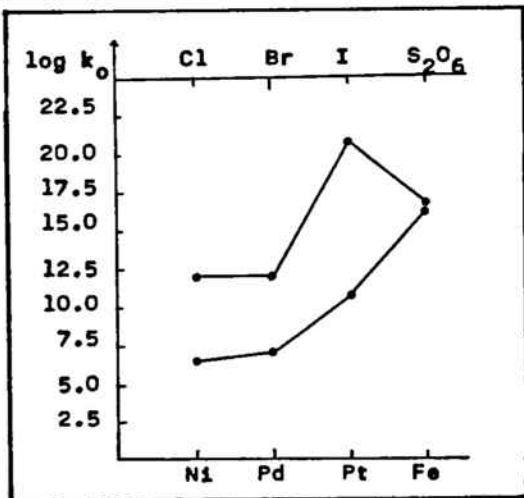
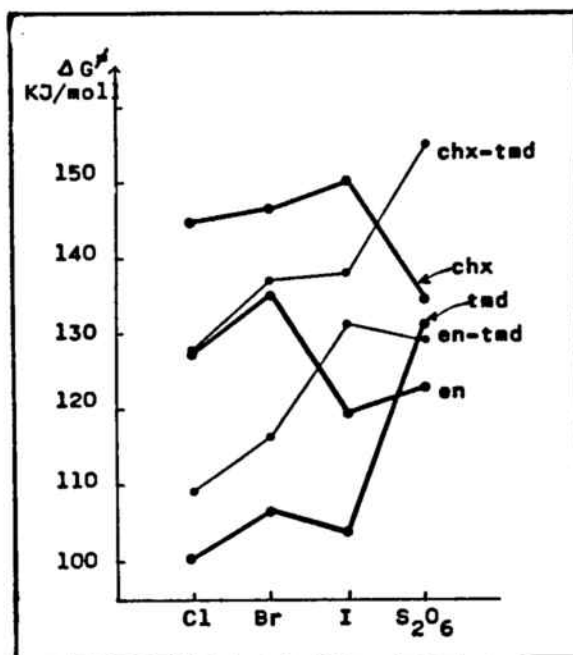


Fig.3.30-Variació del  $\log k_0$  pels diferents compostos estudiats amb el catió  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$

### Energia lliure d'activació

L'energia lliure d'activació és un paràmetre que inclou els diferents factors que intervenen en el procés de formació del complex activat: energia d'activació i entropia d'activació. Es pot veure en la figura 3.31 que, de forma general, l'energia lliure d'activació varia segons la seqüència  $\text{tmd} < \text{en-tmd} < \text{en} < \text{chx-tmd} < \text{chx}$ , quan l'anió entrant és esfèric. Això es compleix per tots, excepte el  $\text{I}^-$  de la sèrie amb

Fig.3.31-Variació de l'energia lliure d'activació en les diferents sèries estudiades



en que és més baix que el de la sèrie mixta amb en-tmd. També d'una forma general es pot veure que  $\Delta G^\ddagger$  varia segons la seqüència següent:  $Cl < Br < I$ . Ara bé, es pot observar que, dins d'una mateixa sèrie, la variació de l'energia lliure d'activació és petita. El mateix es veu en la figura 3.32.

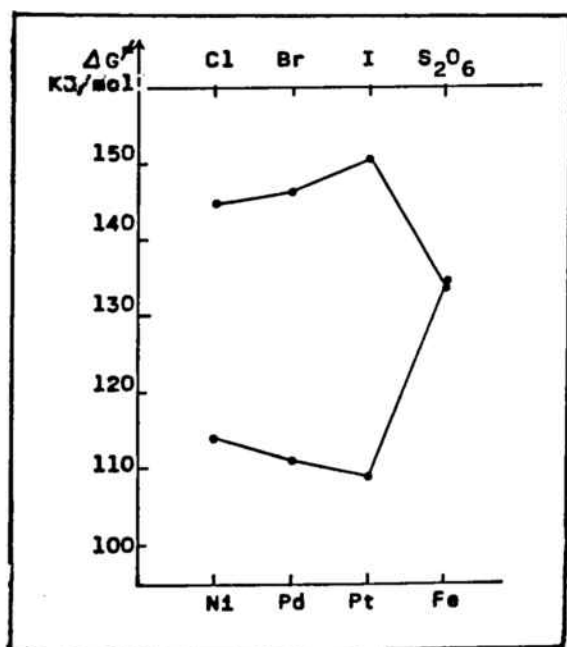


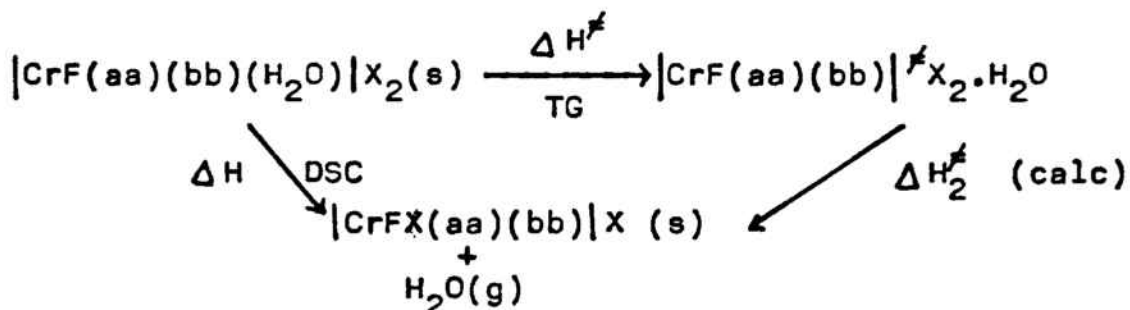
Fig.3.32-Variació de l'energia lliure d'activació pels diferents compostos estudiats amb el catió  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$

L'energia lliure d'activació per anions plano-quadrats és similar, a l'igual que dins del grup d'anions esfèrics en que tampoc hi ha gaire diferència entre els diferents valors de  $\Delta G^\ddagger$ ; un fet curiós és que el valor obtingut pel compost amb anió ditionat i amb anió nitroprussiat, és el mateix.

Per tant, es pot pensar que, per un mateix catió i per anions d'un mateix tipus, les variacions de  $E_a$  i  $\Delta S^\ddagger$  es compensen, donant una  $\Delta G^\ddagger$  similar.

#### 3.4.4-Obtenció de nous paràmetres per comparació amb el DSC

A partir de l'estudi fet per DSC (apartat 2.2) s'havien trobat els valors de  $\Delta H$  de reacció. Coneixent també els valors de  $\Delta H^\ddagger$  es possible trobar un nou paràmetre  $\Delta H_2^\ddagger$ , que correspon al procés d'entrada de l'anió, segons el següent esquema:



En la taula 3.32 es donen els valors d'aquests nous paràmetres, en els casos en que s'ha pogut determinar.

Taula 3.32

Valors de  $\Delta H_2^\ddagger$  calculats a partir de  $\Delta H$  i  $\Delta H^\ddagger$  (en KJ/mol) pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{X}_2$

	en	tmd	chx	en-tmd	chx-tmd
Cl	-52.7	8.9	-74.5	-9.6	-47.9
Br	-50.2	27.9	-52.4	-17.6	-119.6
I	-111.0	-19.0	-134.1	-95	-95

Pels compostos en que  $X=I$ , en les sèries mixtes, s'ha comentat anteriorment, que el DSC no donava un pic apreciable; ara bé, degut al canvi de calor específic, que crea una certa deriva en la línia base, un pic de 10 KJ/mol quedaria enmascarat. Per tant a l'hora de calcular aquest nou paràmetre  $\Delta H_2^\ddagger$  s'ha suposat que l'entalpia de la reacció no és zero sino que pot ser de 10 o 15 KJ/mol.

En la taula 3.32 es pot veure que pels compostos de la sèrie amb tmd, quan  $X=Cl$  o  $Br$ , aquesta entalpia  $\Delta H_2^\ddagger$  és positiva, mentre que per tots els altres casos és negativa. O sigui que, per la majoria de compostos el procés d'entrada de l'anió és exotèrmic; en canvi, en els compostos amb tmd, quan hi ha retenció de configuració, l'entrada de l'anió és un procés endotèrmic. Això indica que l'entrada de l'anió està molt més afavorida com menys rígid és el complex activat (la tmd dona complexos activats més rígids); també es pot dir, que l'entrada de l'anió està més afavorida en cis que no pas en trans.

Per altra banda, la rigidesa del complex activat està condicionada per la temperatura de reacció. Els compostos amb tmd tenen una energia d'activació baixa, es necessita menys energia perquè es doni la reacció; ara bé, el fet que es doni

a temperatures més baixes disminueix la mobilitat de les molècules i per tant, l'entrada de l'anó es veu dificultada, però més afavorida en posició trans.

Es pot observar, també, que el compost de la sèrie en-tmd en que  $X=Cl$ , que presenta retenció de configuració, dona un valor de  $\Delta H_2^\ddagger$  molt poc negatiu comparat amb els altres, la qual cosa està d'acord amb el que s'ha comentat per la tmd. Per tant, en la sèrie en-tmd, l'entrada del  $Cl^-$  està menys afavorida que la del  $Br^-$  o  $I^-$ .

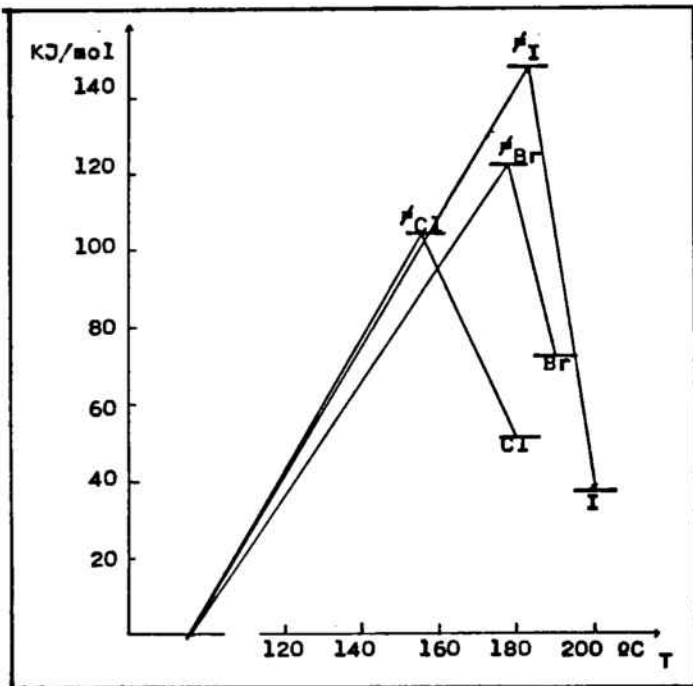


Fig.3.33-Coordenada de reacció pels compostos  $trans-[CrF(en)_2(H_2O)]X_2$

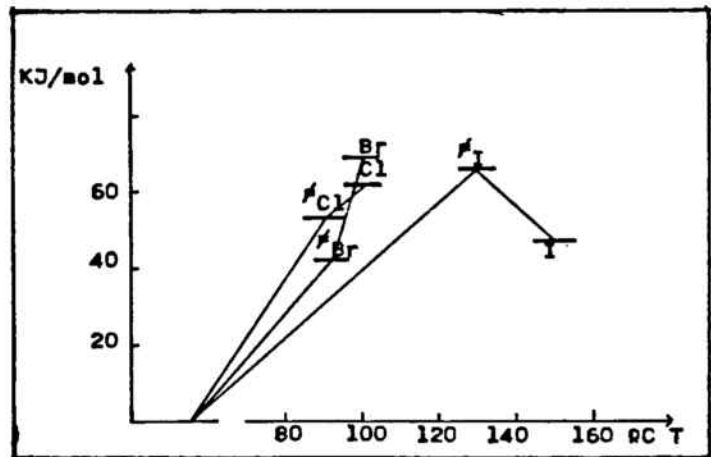


Fig.3.34-Coordenada de reacció pels compostos  $trans-[CrF(tmd)_2(H_2O)]X_2$

En les figures 3.33-3.37 es representen en ordenades els valors d'entalpia ( $\Delta H^\ddagger$  i  $\Delta H$  reacció) i en abscises les temperatures ( $T^\ddagger$ , que es considera la mitja de les isoterms, i  $T_f$  que és la temperatura final de la reacció).

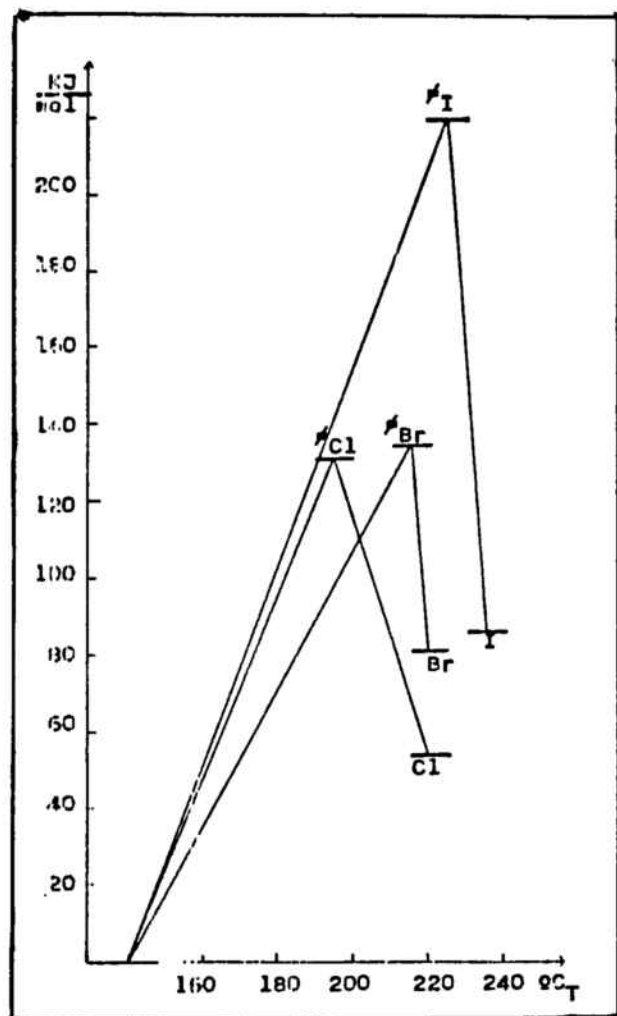


Fig.3.35-Cordenada de reacció pels compostos  $\text{trans-[CrF(chx)(H}_2\text{O)]X}_2$

En aquests gràfics es posen de manifest els diferents factors comentats fins ara:

1) que les temperatures de reacció segueixen l'ordre



2) que les energies d'activació o entalpies de reacció segueixen l'ordre



3) que la sèrie amb tmd té diferent comportament pels halurs menys voluminosos, que a més presenten retenció de configuració.



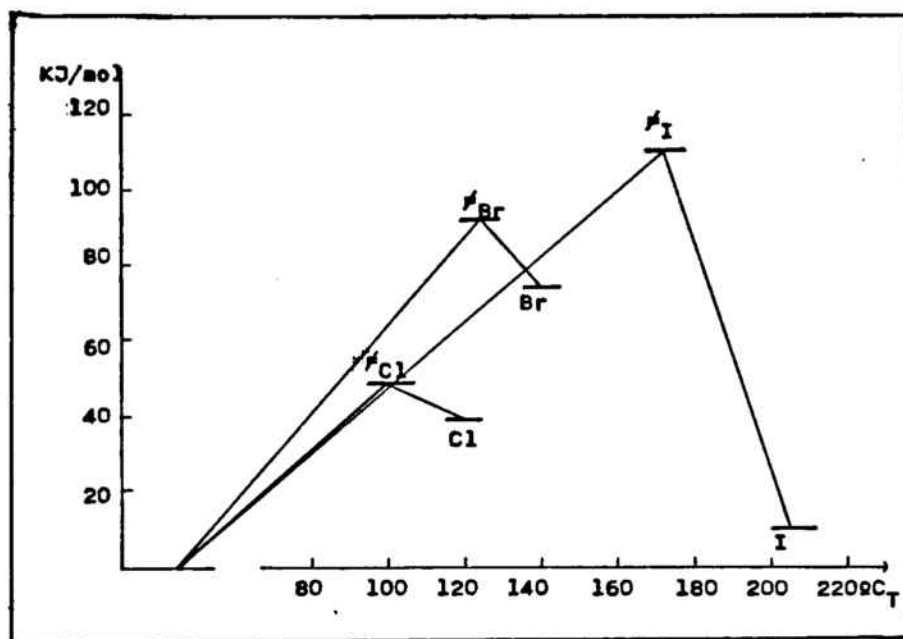


Fig.3.36-Coordenada de reacció pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{en})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]_x_2$

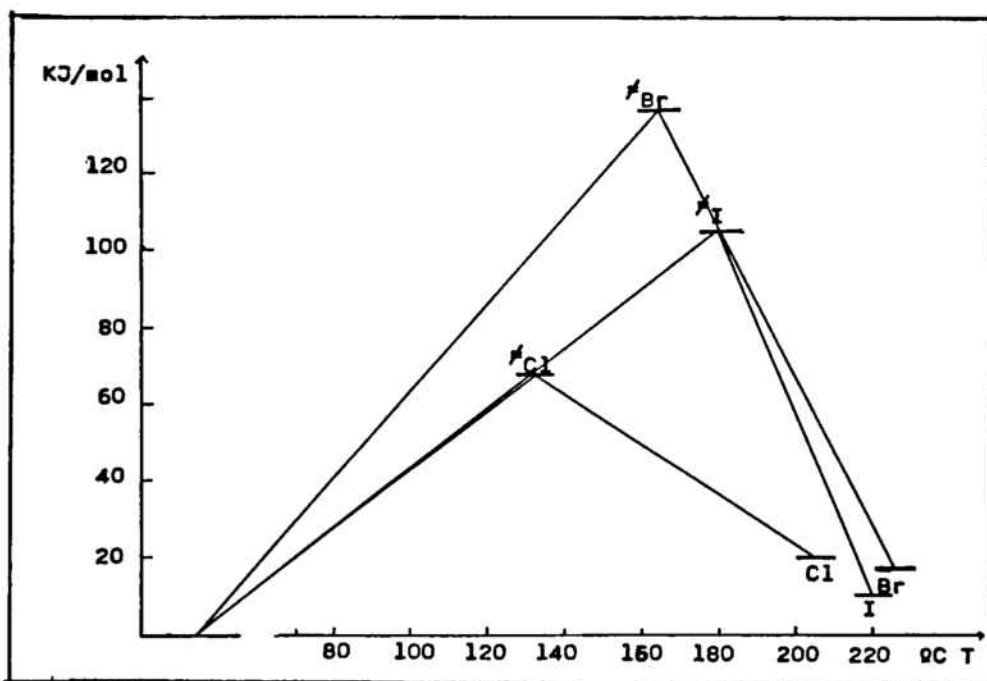


Fig.3.37-Coordenada de reacció pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})]_x_2$

Es pot veure també, que la sèrie amb amines mixtes chx-tmd (fig.3.37) és la sèrie que presenta unes entalpies de reacció més petites, tenint els productes inicials i finals energies molt similars.

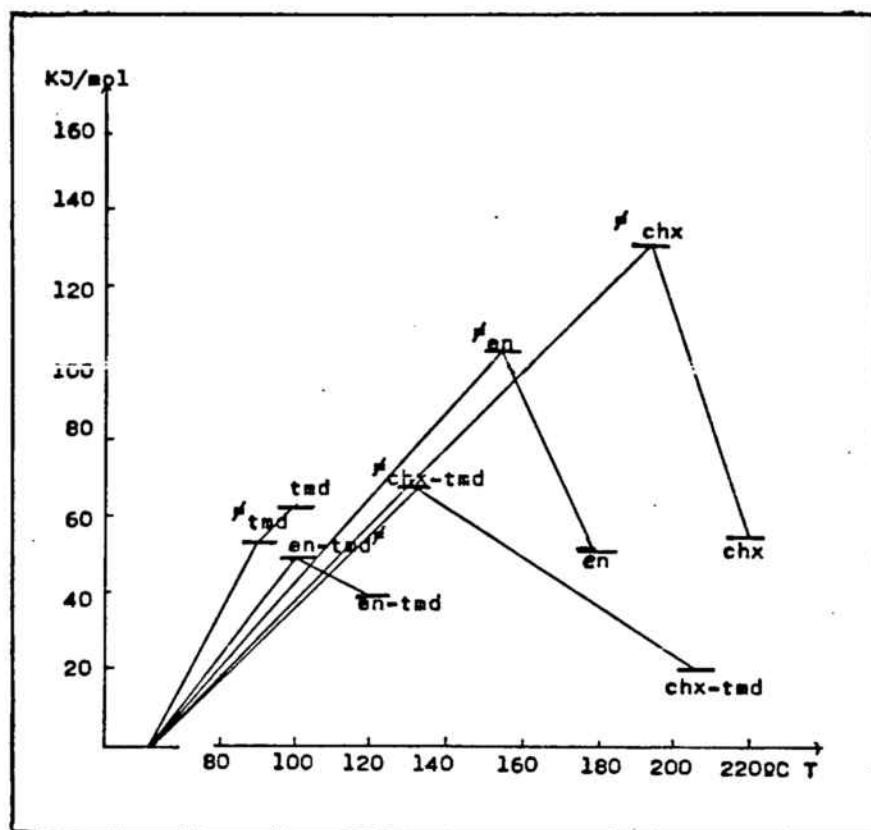


Fig.3.38-Coordenada de reacció dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$

En les figures 3.38-3.41, es representen, a l'igual que en els casos anteriors, les entalpies enfront de les temperatures, però aquí es comparen les diferents sèries, per un mateix anió.

En aquests gràfics es posa de manifest la variació de la temperatura i les entalpies en les diferents sèries:

1) la temperatura de reacció varia segons l'ordre:

$$\text{tmd} < \text{en-tmd} < \text{chx-tmd} < \text{en} < \text{chx}$$

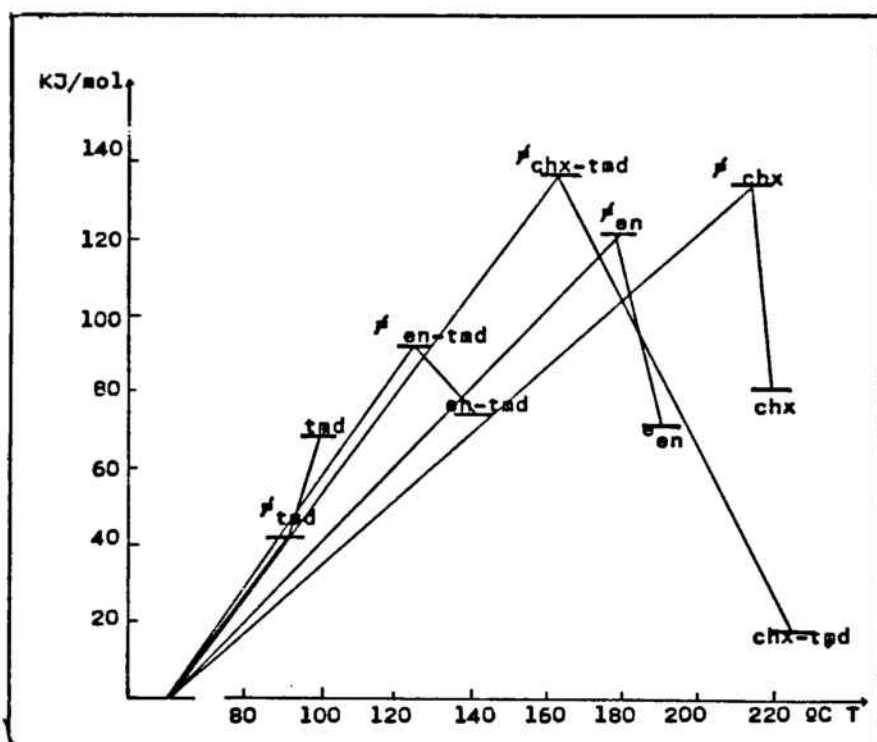


Fig.3.39-Coordenada de reacció pels compostos  
 $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_2$

Es pot veure que per tots els anions, la sèrie de chx-tmd és la que té un valor de  $\Delta H_2^\ddagger$  més negatiu, això vol dir que és la sèrie en la que està més afavorida l'entrada de l'anó. Això justifica, en certa forma, el fet de que no s'ha pogut preparar la sal doblement complexa  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})(\text{tmd})(\text{H}_2\text{O})][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  sense que hi hagi la presència del corresponent compost dinuclear amb cianur pont; en canvi, la sal doblement complexa amb en-tmd sí que s'ha pogut preparar.

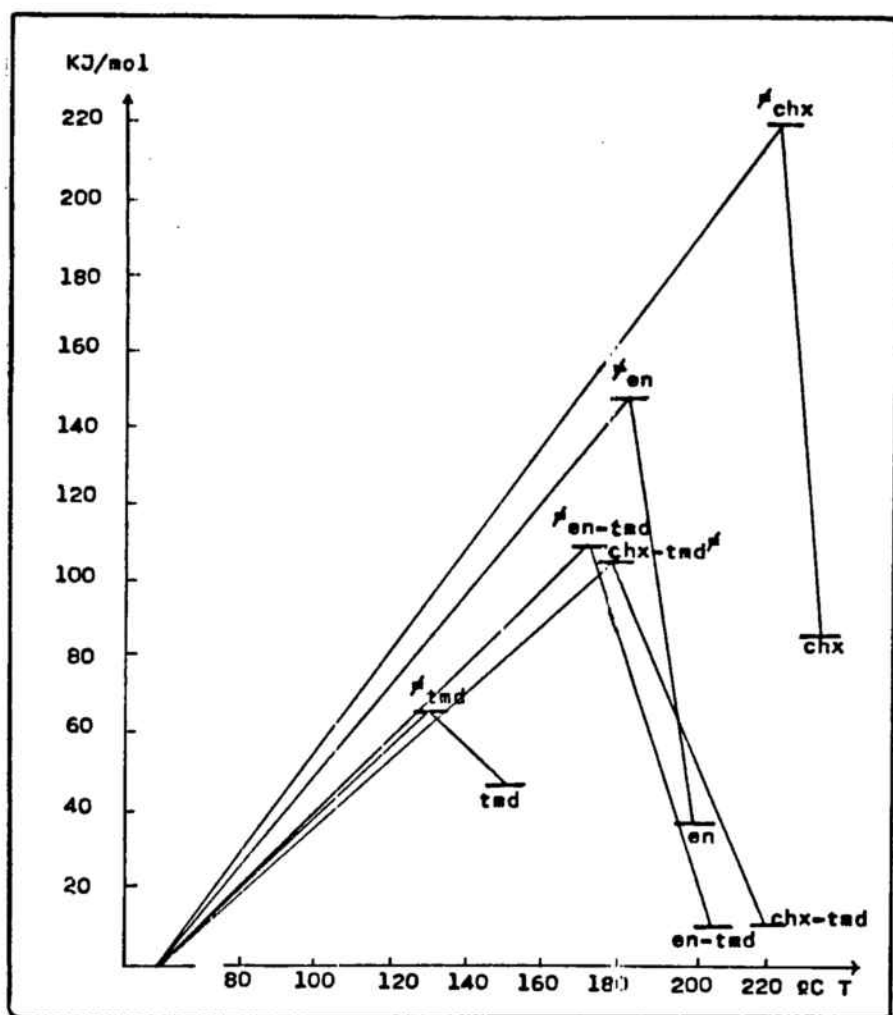


Fig.3.40-Coordenada de reacció pels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{aa})(\text{bb})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}_2$ .

## 4-MECANISME PROPOSAT

En aquest capítol es considerarà el mecanisme químic que té lloc en la interfase de reacció. En la bibliografia hi ha pocs estudis sobre reaccions d'anionització de compostos de coordinació en estat sòlid; la majoria són reaccions de descomposició de carbonats o deshidratacions en les que es perd aigua de cristal·lització.

House (22) és l'únic autor que ha proposat recentment (1980) un possible mecanisme, aplicable a les reaccions d'anionització. Considera que aquest mecanisme pot ser de dos tipus (similar al que es considera en fase homogènia):

- dissociatiu
- associatiu

Si el mecanisme fos dissociatiu, la reacció de deshidratació-anionització es donaria a través d'un intermedi pentacoordinat. El pas determinant seria la pèrdua de la molècula d'aigua, que passaria a ocupar una posició intersticial en la xarxa cristal·lina, amb la qual cosa es crearia un defecte de Frenkel, no iònic.

Si la reacció es donés segons un mecanisme associatiu, l'anó es desplaçaria cap al catió, creant-se un defecte de Schottky, iònic, i es formaria un intermedi de reacció heptacoordinat.

Intentant extrapolar els resultats coneguts de les reaccions en solució, estudiats sobretot per Basolo i Pearson (23), troben que la formació de l'intermedi de reacció té una certa contribució al valor de l'energia d'activació, i que aquesta contribució és funció del desdoblament del camp cristal·lí. Ara bé, com que es tracta de sòlids, s'ha de tenir en compte la formació dels defectes reticulars abans esmentats.

Quan el defecte que es forma en la xarxa és un defecte de Frenkel (no iònic), l'energia reticular afecta mínimament a l'energia d'activació, ja que no varien les càrregues sinó

tan sols el radi del catió. Ara bé, si el que es forma és un defecte de Schottky (iònic) l'energia d'activació té un component que és aproximadament el 40% de l'energia reticular (24), amb el que queda:

$$E_a = EECC + 0.4E_{ret} + \text{altres factors}$$

Això donaria uns valors d'energia d'activació molt elevats.

Tenint en compte els valors experimentals trobats (taula 3.28) es pot pensar que les reaccions de deshidratació-anionització estudiades, es donen segons un mecanisme dissociatiu. A més, ja s'ha comentat anteriorment (apartat 3.3) que l'energia d'activació no depèn de la naturalesa química de l'anió entrant, sinó que depèn especialment del volum del catió i de la seva relació (en quant a volums) amb l'anió.

Per tant, en intentar estudiar els factors que, en estat sòlid, afecten a l'energia d'activació s'han de tenir en compte, al menys, dos aspectes fonamentals:

- l'energia d'estabilització del camp cristal·lí
- els paràmetres estructurals

Pel que fa a l'aspecte més clàssic i conegut en la bibliografia, és a dir, l'energia d'estabilització del camp cristal·lí, que depèn del  $D_q$  de cada ió, les geometries possibles pels dos tipus de mecanismes són:

- |             |                             |
|-------------|-----------------------------|
| DISSOCIATIU | -piràmide de base quadrada  |
|             | -bipiràmide trigonal        |
| ASSOCIATIU  | -bipiràmide pentagonal      |
|             | -prisma trigonal monopuntat |

Tal i com ja s'ha dit anteriorment, l'energia d'activació depèn de la diferència entre l'energia d'estabilització del camp cristal·lí en l'estat de transició i en l'estat fonamental. Ara bé, hi ha altres factors a tenir en compte. Un d'ells és que en el càlcul de l'EECC es consideren geometries regulars, cosa que en realitat no és certa. Tobe (25) considera que l'estudi d'energies d'activació fet d'aquesta forma, tan sols pot ser considerat de forma qualitativa, per comparar

estabilitats de diferents intermedis o bé per comparar reactivitats.

Considerant que, degut als baixos valors d'energia d'activació (40-225 KJ/mol o el que és el mateix 10-54 Kcal/mol), el mecanisme és dissociatiu i amb un intermedi pentacoordinat, queda per veure quina és la geometria més favorable per aquest intermedi.

Segons la teoria del camp cristal·lí i per geometries regulars es troba que pel crom (III) que és un  $d^3$ , els valors d'energia d'activació seran (23):

piràmide de base quadrada  $E_a = 2D_q$

bipiràmide trigonal  $E_a = 5.7D_q$

Ara bé, la teoria del camp cristal·lí tan sols considera orbitals d. Es pot fer el càlcul segons el model de solapament angular (26) i es troba:

piràmide de base quadrada

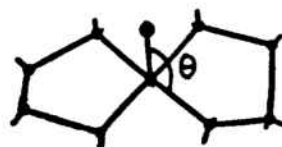
regular  $E_a = 6.7D_q$

$\theta = 95^\circ$   $E_a = 7.3D_q$

$\theta = 100^\circ$   $E_a = 18.4D_q$

bipiràmide trigonal

regular  $E_a = 10.4D_q$



Per tant, es pot veure que tant a partir d'un model com de l'altre es troba com a geometria més afavorida la piràmide de base quadrada, ja que és la que necessita menys energia.

Per tal de poder comparar i suposant que l'energia d'activació és tan sols  $n$  vegades  $D_q$ , (és a dir, que no hi intervenen altres factors, la qual cosa no és certa) es donen en la taula 4.1 els valors de  $E_a$  pels diferents compostos de crom (III) amb diferents amines i es calcula  $nD_q$ , conegut el  $D_q$  pel seu espectre visible.

Es pot observar que quan hi ha retenció de configuració, l'energia d'activació és més petita ( $2D_q$ ) que quan no

n'hi ha ( $4-7D_q$ ).

Taula 4.1

Valors de  $E_a$  en funció del  $D_q$  ( $D_q=25\text{KJ/mol}$ )

Compost	$E_a$	$nD_q$	
<u><math>t\text{-CrF(en)}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}</math></u>			
$\text{Cl}^-$	108	4.3	} trans $\longrightarrow$ cis $5.3D_q$
$\text{Br}^-$	126	5	
$\text{I}^-$	152	6	
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	149	6	
<u><math>t\text{-CrF(tmd)}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}</math></u>			
$\text{Cl}^-$	61	2.5	} trans $\longrightarrow$ trans $2.2D_q$
$\text{Br}^-$	45	1.8	
$\text{I}^-$	69	2.8	} trans $\longrightarrow$ cis $3.6D_q$
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	107	4.3	
<u><math>t\text{-CrF(en)(tmd)(H}_2\text{O})^{2+}</math></u>			
$\text{Cl}^-$	52	2	} trans $\longrightarrow$ trans $2D_q$
$\text{Br}^-$	95	3.8	
$\text{I}^-$	113	4.5	} trans $\longrightarrow$ cis $4.4D_q$
$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	126	5	
<u><math>t\text{-CrF(chx)}_2(\text{H}_2\text{O})^{2+}</math></u>			
$\text{Cl}^-$	135	5.4	} trans $\longrightarrow$ cis $6.7D_q$
$\text{Br}^-$	137	5.5	
$\text{I}^-$	224	9	



Taula 4.1 (cont.)

Compost	$E_a$	$nD_q$	
$S_2O_6^{2-}$	172	6.9	} trans → cis $3D_q$
$Ni(CN)_4^{2-}$	66	2.6	
$Pd(CN)_4^{2-}$	67	2.7	
$Pt(CN)_4^{2-}$	94	3.8	
$Fe(CN)_5(NO)^{2-}$	163	6.5	
<u><math>t-CrF(chx)(tmd)(H_2O)^{2+}</math></u>			
$Cl^-$	72	2.9	} trans → cis $5D_q$
$Br^-$	140	5.6	
$I^-$	109	4.4	
$S_2O_6^{2-}$	175	7	

Comparant-ho amb el que es deia abans, segons la teoria del camp cristal·lí, sembla que quan hi ha inversió de configuració, l'energia d'activació s'ajusta més a una geometria de bipiràmide trigonal, mentre que quan hi ha retenció de configuració podria ser una piràmide de base quadrada. En canvi, segons la teoria del solapament angular, tant si hi ha retenció de configuració com si no, s'ajustaria més a la piràmide de base quadrada.

En les reaccions en solució s'explica la isomerització (25) a través de pseudo-rotacions de Berry a partir de la geometria de bipiràmide trigonal, passant per una forma de piràmide de base quadrada, per donar novament una bipiràmide, tal i com s'indica en la figura 4.1

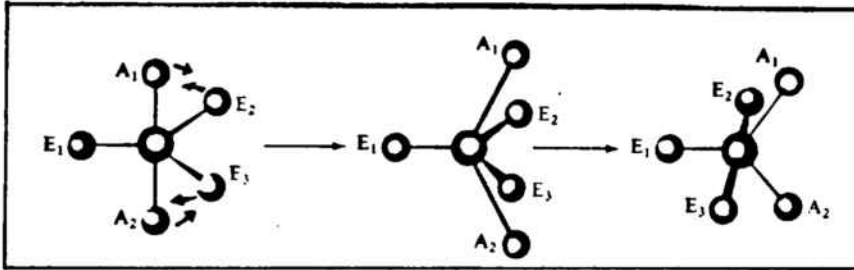


Fig. 4.1-Pseudo-rotació de Berry

Quan la barrera rotacional és petita hi ha facilitat per donar-se aquesta pseudo-rotació. De fet, els lligands que provoquen d'una manera especial aquest mecanisme són els poc electronegatius. Per tant, suposant que es donés un mecanisme d'aquest tipus, hauria de ser de la forma indicada en la figura 4.2.

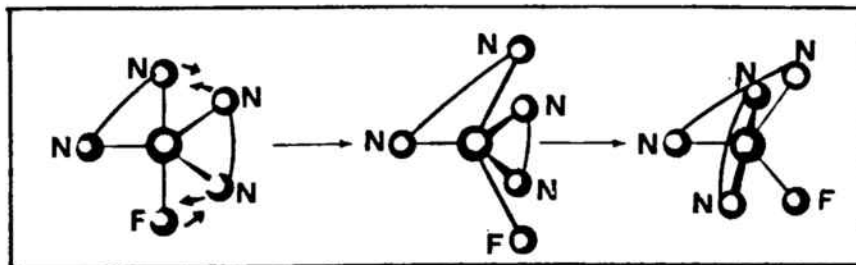


Fig. 4.2-Pseudo-rotació de Berry hipotètica pel complex activat del tipus  $[\text{CrF}(\text{aa})_2]^\ddagger$

El  $\text{F}^-$ , que és molt electronegatiu, no pot actuar com a pivot i ho ha de fer un grup amina. Ara bé, aquest procés, tal

i com es pot veure en la figura 4.2, és molt poc favorable, per no dir impossible.

Per tant, es pot pensar que la geometria de l'intermedi de reacció serà una geometria intermitja entre la piràmide de base quadrada i la bipiràmide trigonal; de fet, tal i com es pot veure en la figura 4.3, aquestes dues geometries són molt similars. Ara bé, no hi ha la possibilitat d'isomerització segons el mecanisme de Berry.

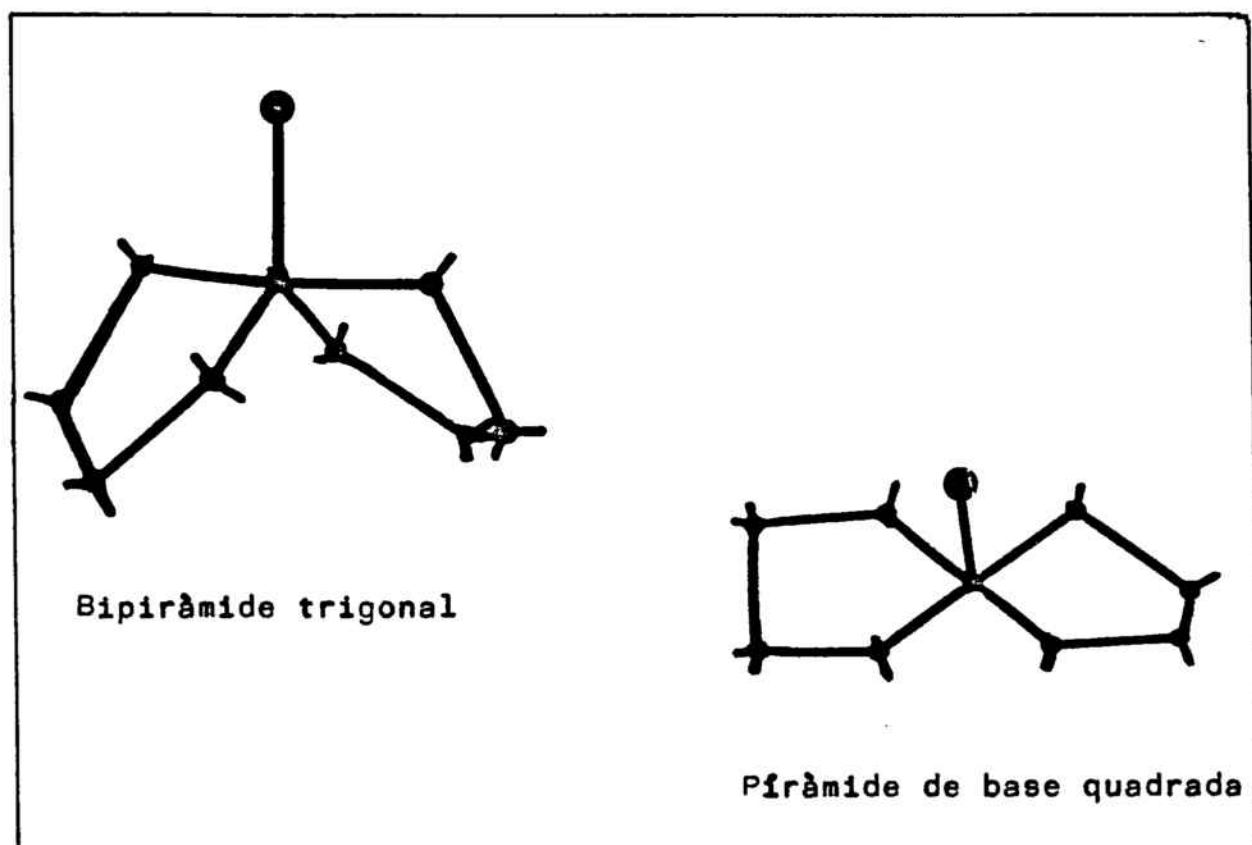


Fig.4.3-Geometries extremes ideals per l'intermedi de reacció.

A continuació es planteja el problema de com es dona la isomerització i per què. Si es té una geometria pentacoordinada com les de la fig.4.3, com que el fluor és un element

molt electronegatiu, prop de l'àtom central, per aquest punt, hi ha menys densitat electrònica, la qual cosa fa que l'entrada de l'anió es vegi més afavorida per aquesta posició, i per tant, es forma un compost cis. Ara bé, segons això, tots haurien de donar un compost en cis, i això tampoc és cert. S'ha vist, que els compostos que presenten retenció de configuració tenen un complex activat més rígid, amb la qual cosa es pot pensar que en marxar l'aigua, la molècula gairebé no es distorsiona i queda com una piràmide de base quadrada, en la que l'entrada de l'anió es dona per la posició buida, donant lloc al compost en trans.

En la bibliografia (29) hi ha un estudi realitzat sobre reaccions d'isomerització dels compostos del tipus  $\text{trans-}[\text{CrX}_2(\text{aa})_2]\text{Y}$  en estat sòlid, per diferents amines i per  $\text{X, Y} = \text{Cl, Br}$ . En aquest estudi, observen que les amines que formen anells de 5 baules en estar coordinades, donen isomerització  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ , mentre que si formen anells de 6 baules la isomerització és  $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ . També comproven que quan hi ha una amina que forma un anell de 5 baules i l'altre de 6, la isomerització és  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ . Això concorda amb els fets trobats per les reaccions de deshidratació-anionització aquí estudiades, en les quals els compostos amb en o chx s'isomeritzen, mentre que els compostos amb tmd, en alguns casos presenten retenció de configuració. Per altra banda, els compostos estudiats per Tsuchiya, Uehara i Yoshikuni (29) donen un procés exotèrmic, mentre que els estudiats aquí, per  $\text{X} = \text{F}$  tan sols presenta isomerització el compost amb chx, en que el procés que té lloc és endotèrmic.

El mecanisme que es descriu en la bibliografia (29) per aquests processos d'isomerització és a través de la ruptura de l'enllaç Cr-amina. Per tant, sembla lògic pensar que la isomerització del compost  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{chx})_2]\text{Cl}$  també es dona per trencament d'aquest enllaç; s'ha de tenir en compte que l'enllaç Cr-F és molt més fort que l'enllaç Cr-N(amina), pel que si la reacció es dona a través d'un intermedi pentacoordinat

és aquest últim enllaç el que s'ha de trencar.

Així doncs, a partir de l'estudi DSC s'arriba a la conclusió que les reaccions de deshidratació-anionització, en el cas dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})] \text{X}_2$ , donen a més de la ruptura de l'enllaç  $\text{Cr-OH}_2$ , la ruptura de l'enllaç  $\text{Cr-amina}$ . La ruptura d'aquest enllaç fa que hi hagi l'amina en forma monodentada, amb la qual cosa ocupa un volum més gran que quan està en forma bidentada, i per tant l'energia d'activació del procés és més elevada que en els altres compostos.

Tenint en compte tot això i havent justificat anteriorment que l'intermedi de la reacció és pentacoordinat, es pot trobar:

- 1) Els compostos amb en s'isomeritzen a través de l'espècie pentacoordinada (Fig.4.4)

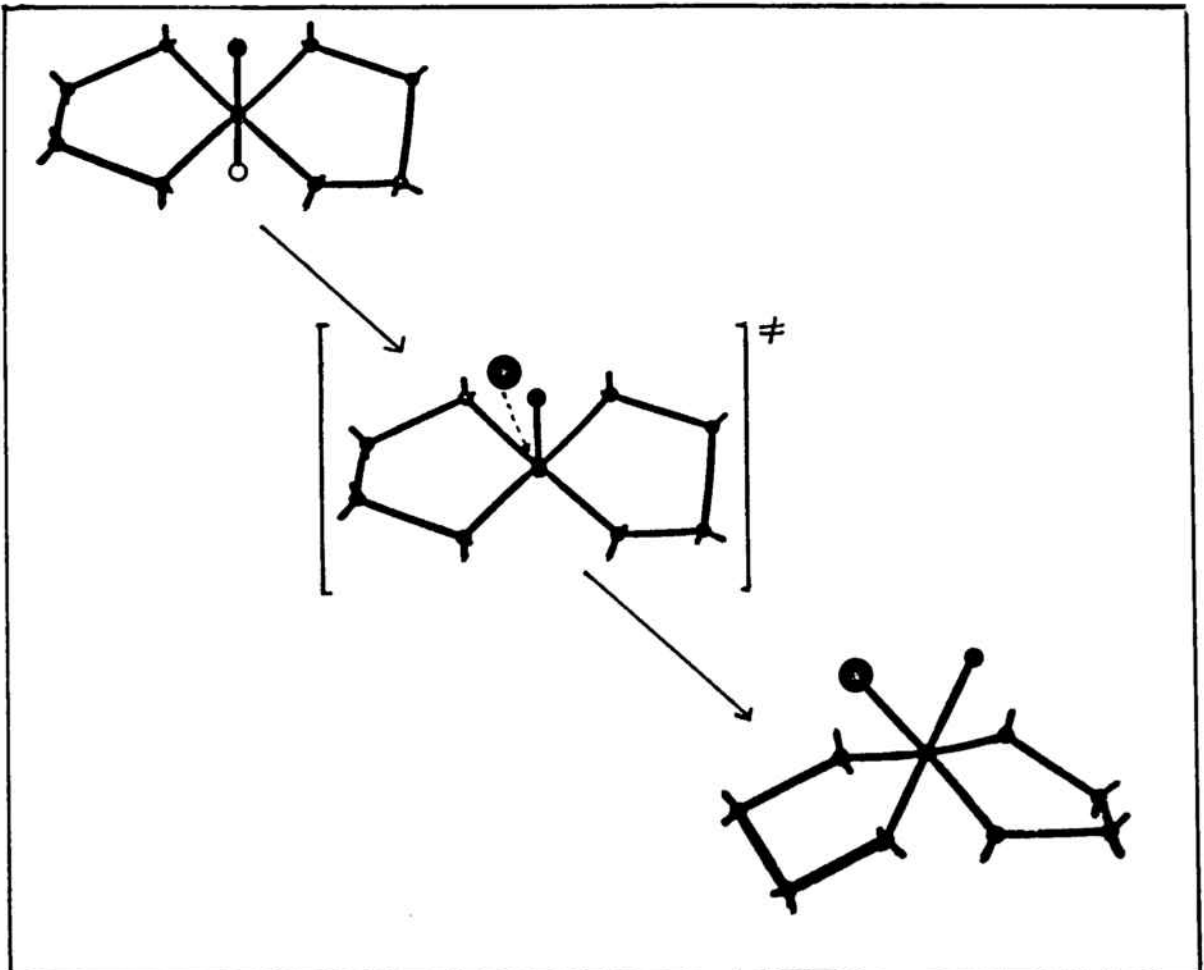


Fig.4.4-Mecanisme proposat pels compostos amb en

- 2) Els compostos amb tmd tan sols donen isomerització per anions voluminosos, i aquesta isomerització es dona a través de l'espècie pentacoordinada (Fig.4.5)

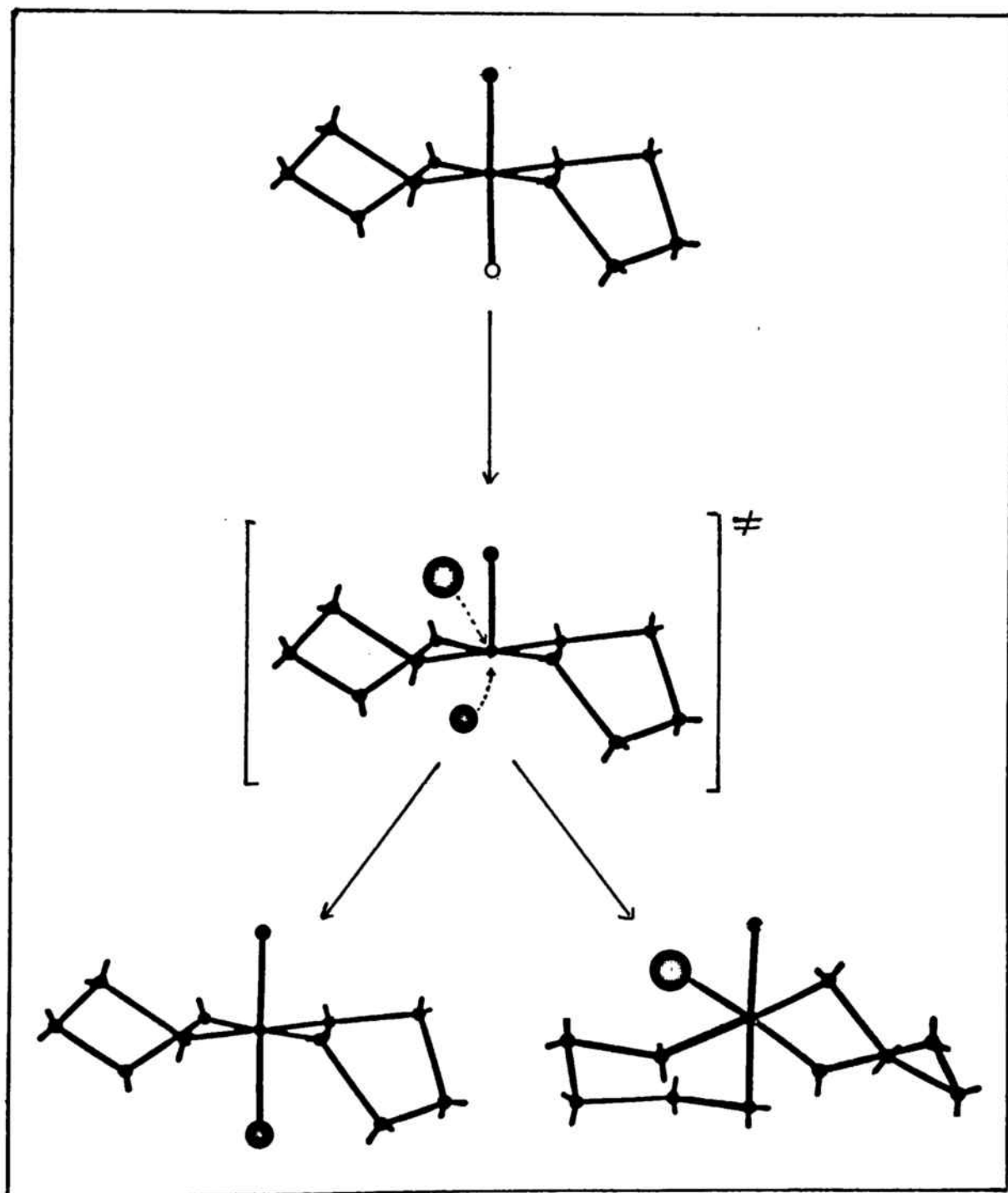


Fig.4.5-Mecanisme proposat pels compostos amb tmd

- 3) Els compostos amb chx poden isomeritzar per trencament de l'enllaç Cr-amina. Hi ha dos intermedis de reacció que es poden donar quasi-simultàniament (Fig.4.6) .Aquest mecanisme tan sols es dona en reaccions que tenen lloc per sobre dels 160°C.

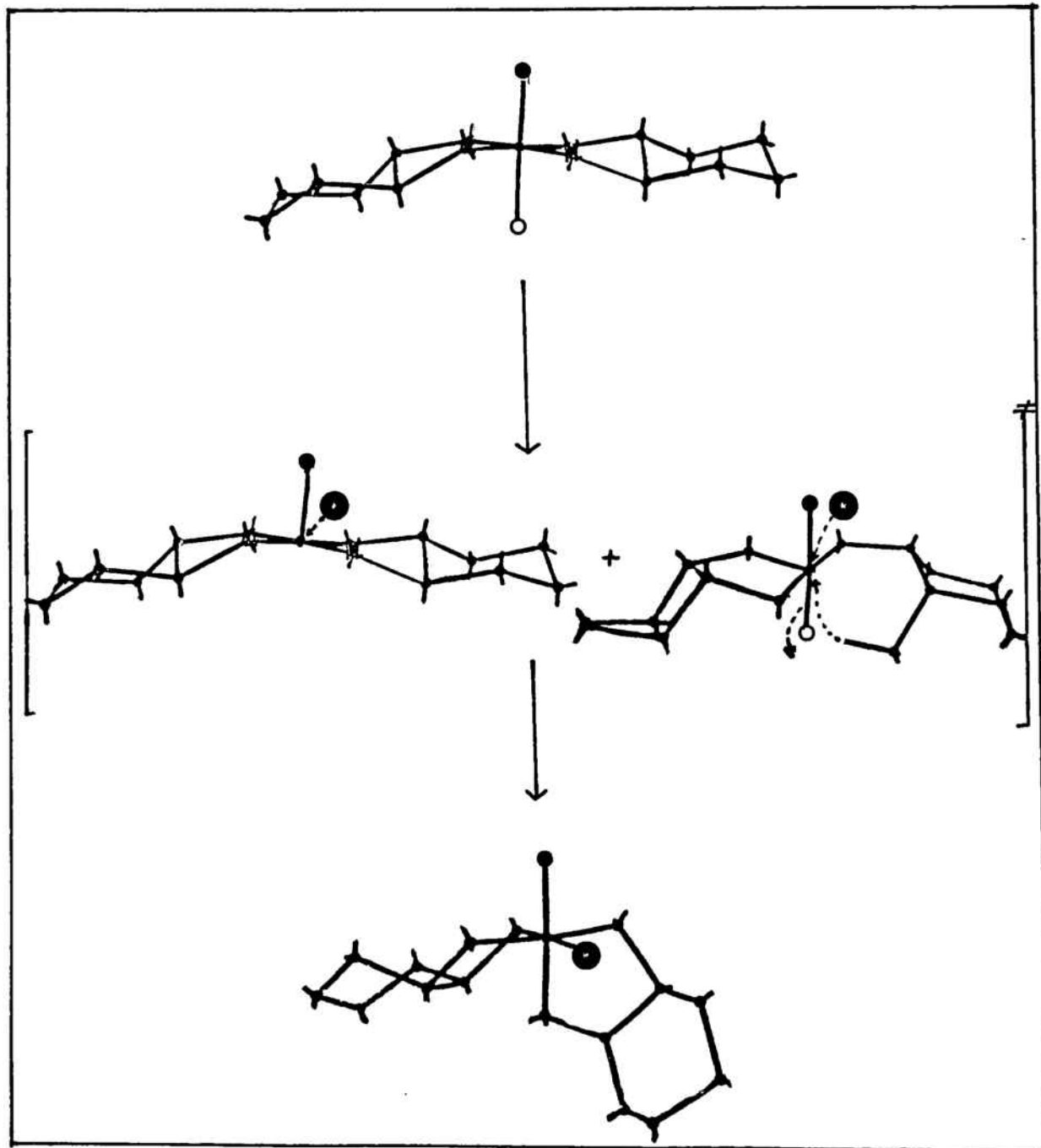


Fig.4.6-Mecanisme proposat pels compostos amb chx, en que la temperatura de la reacció és superior als 160°C

Els compostos amb chx en els quals la reacció té lloc a baixes temperatures, com és el cas dels compostos amb anions plano-quadrats, tan sols presenten un intermedi de reacció pentacoordinat, ja que no pot haver-hi ruptura de l'enllaç Cr-amina. El mecanisme que té lloc en aquests casos és el de la figura 4.7

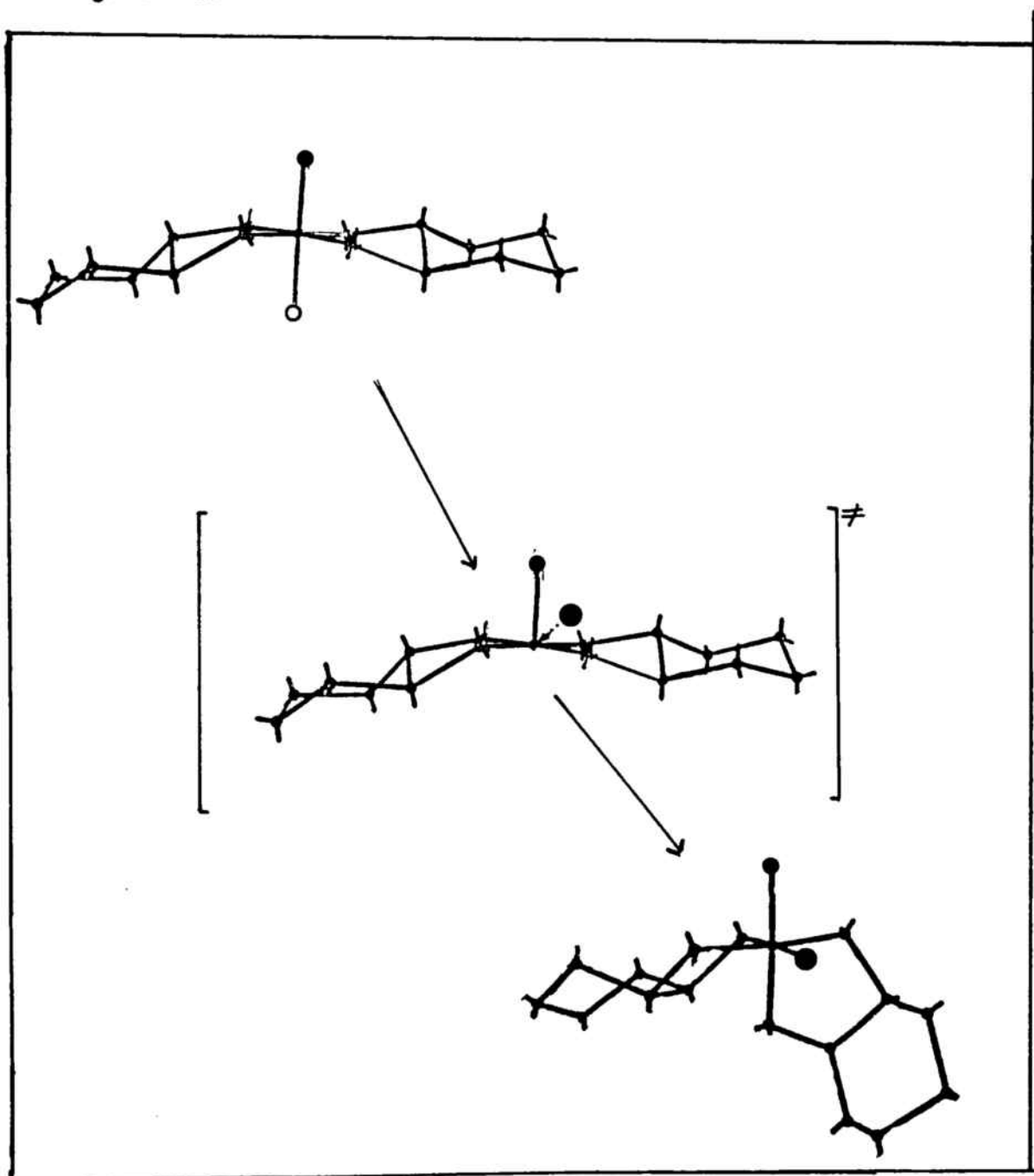


Fig.4.7-Mecanisme proposat pels compostos amb chx, en que la temperatura de la reacció és inferior a 160°C



- 4) Els compostos amb en-tmd isomeritzen a partir de l'espècie pentacoordinada, excepte en el cas del clorur, en que no hi ha isomerització (Fig. 4.8)

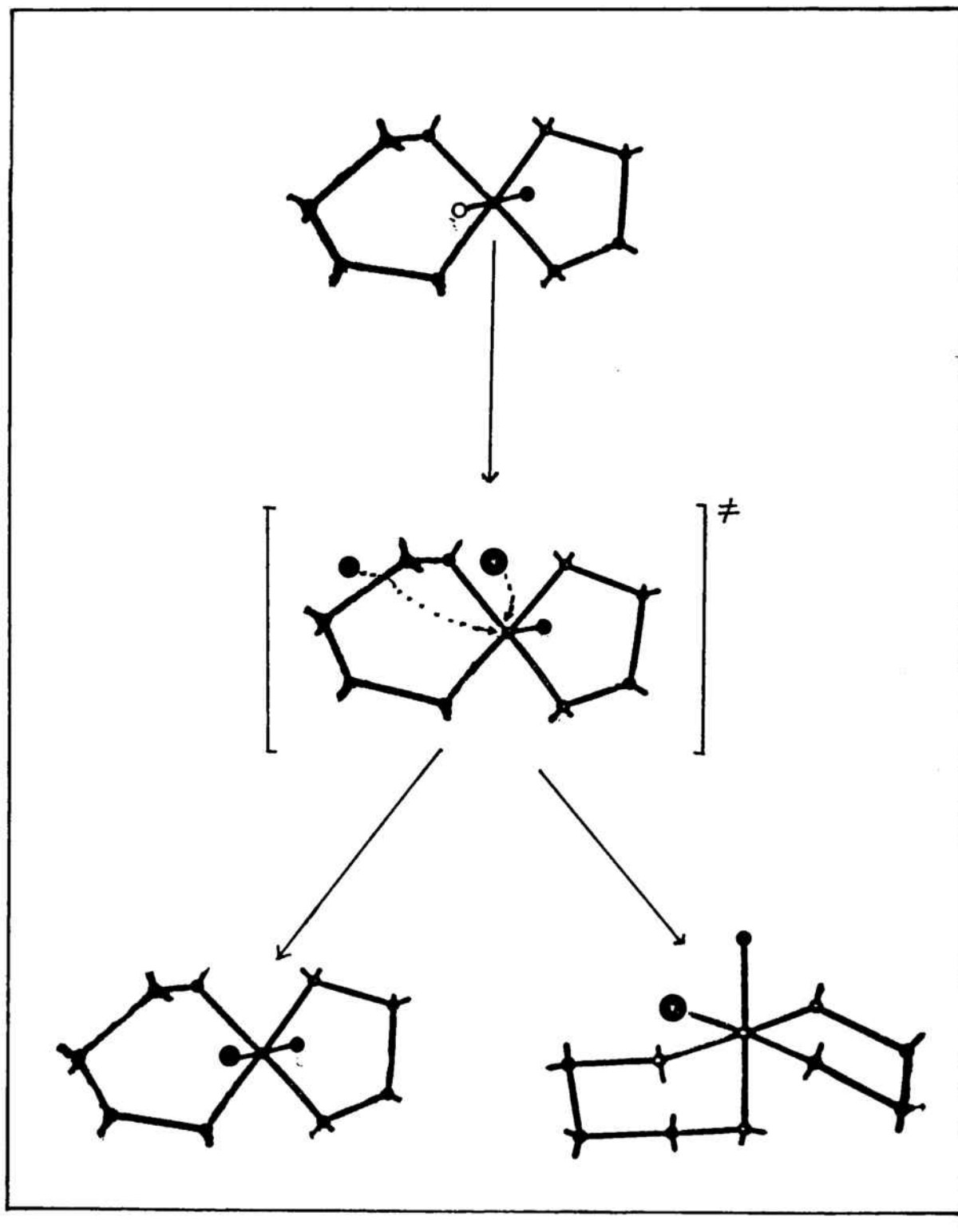


Fig.4.8-Mecanisme proposat pels compostos amb en-tmd

5) En els compostos amb chx-tmd, no s'ha pogut posar de manifest el trencament de l'enllaç Cr-amina, per la qual cosa s'ha de pensar que tan sols hi ha un intermedi de reacció (Fig.4.9)

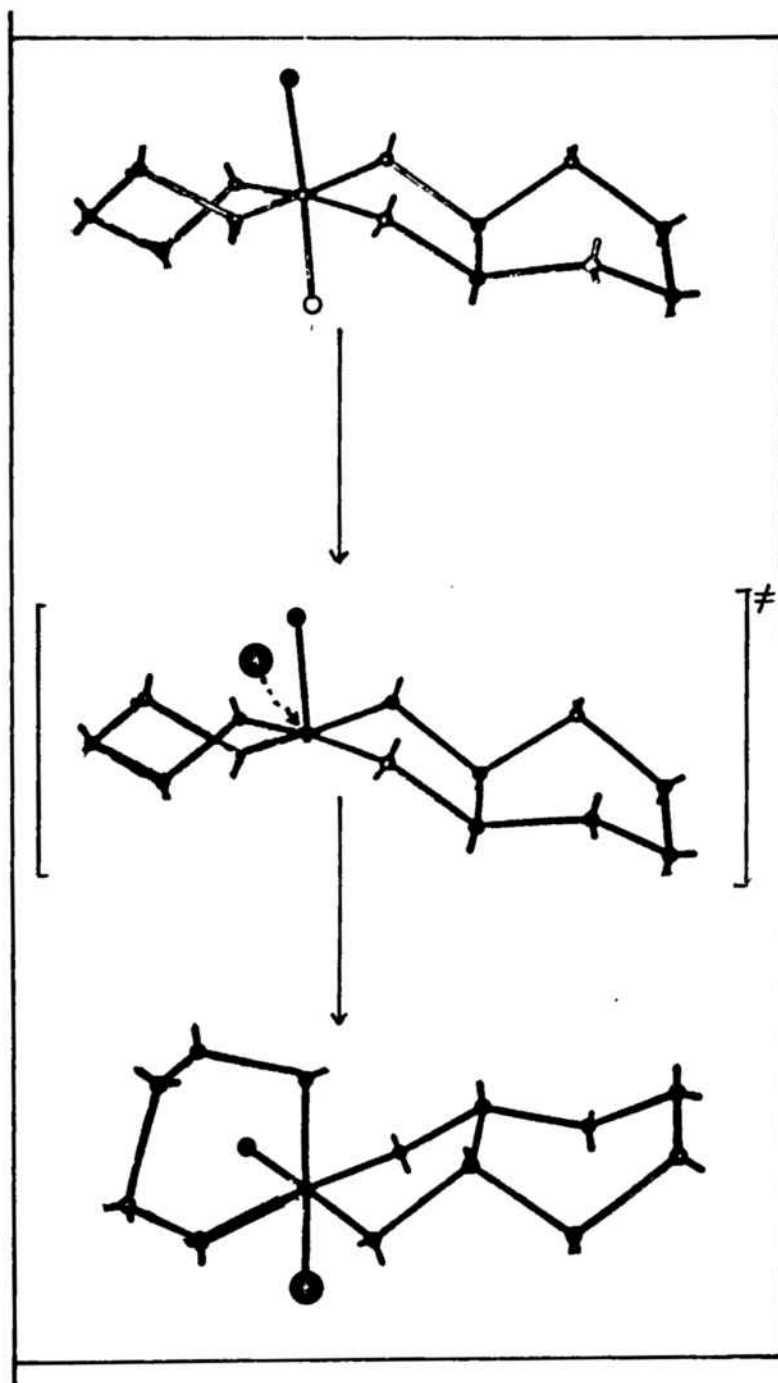


Fig.4.9-Mecanisme proposat pels compostos amb chx-tmd

## 5-BIBLIOGRAFIA

- 1-M.Corbella,J.Ribas *Inorg.Chem.* (acceptat)
- 2-J.Ribas,J.Casabó,M.D.Baró *Thermochim.Acta* 47,(1981) 271
- 3-J.Zsako *J.Therm.An.*5,(1973) 239
- 4-C.H.Bamford,C.F.H.Tipper *Comprehensive Chem.Kinetics* Vol. 22 "Reaction in the solid state" (1980)
- 5-B.Delmon "Introduction a la cinétique heterogène" ed.Tech-  
nip 1969
- 6-G.Bagdassarian *Acta Physicochim.URSS* 20,(1945) 441
- 7-A.C.Norris,M.I.Pope,M.Selvord *Therm.Acta* 41,(1986) 357
- 8-A.Erofeev *C.R.Acad.Sci.URSS* 52,(1946) 511
- 9-S.F. Hulbert *J.Br.Ceram.Soc.*6,(1969) 11
- 10-E.G.Prout,F.C.Tompkins *Trans.Faraday Soc.*40,(1944) 488
- 11-A.Escuer Tesis Doctoral,Dep.Química Inorgànica,Fac.Quim.  
Univ.Barcelona (1984)
- 12-J.Valensi *C.R.Acad.Sci.*201,(1935) 602
- 13-W.Jander *Z.Anorg.Algem.Chem.*1,(1927) 163
- 14-A.M.Ginstling,B.I.Brounshtein *Zh.Psik.Khim.*23,(1950) 1327
- 15-E.S.Freeman,B.Carroll *J.Phys.Chem.*62,(1958) 394
- 16-J.H.Sharp,S.A.Wentworth *Anal.Chem.*41,(1969) 2060
- 17-C.D.Doyle *Appl.Polymer Sci.*5,(1961) 285
- 18-A.W.Coats,J.P.Redfern *Nature* 201,(1964) 68
- 19-R.G.Wilkins "The study of kinetics and mechanism of reac-  
tions of transition metal complexes" (1974)
- 20-H.I.Cordes *J.Phys.Chem.*72,(1968) 2187
- 21-R.D.Shannon *Trans.Farad.Soc.*60,(1964) 1902
- 22-J.E.House *Therm.Acta* 38,(1980) 59  
J.Ribas,M.Serra,A.Escuer *Inorg.Chem.*23,(1984) 2238  
M.Monfort,J.Ribas,A.Escuer *Inorg.Chem.*24,(1985) 1874
- 23-F.Basolo,P.G.Pearson "Mechanism of Inorganic Reactions"  
(1967)
- 24-H.Shmalzreid "Solid State Reactions" (1974)
- 25-M.L.Tobe "Inorganic Reactions Mechanisms" (1972)
- 26-A.B.P.Lever "Inorganic Electronic Spectroscopy" (1984)

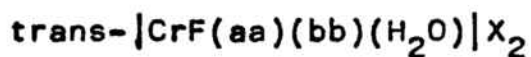
27-M.Serra Tesis Doctoral Dep.Química Inorgànica, Fac.Quím.  
Univ.Barcelona (1983)

28-M.Monfort Tesis Doctoral Dep.Química Inorgànica, Fac.Quím.  
Univ.Barcelona (1983)

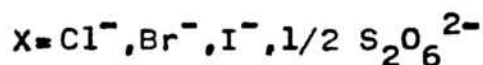
29-R.Tsuchiya, A.Uehara, T.Yoshikuni Inorg.Chem.21,(1982) 590

## **VI-CONCLUSIONS**

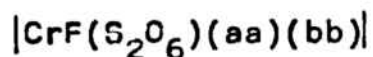
1-S'han preparat els següents complexos aminats de crom (III) amb anions senzills:



en que



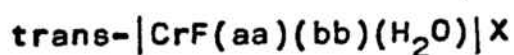
2-S'han preparat els corresponents compostos deshidratats-anionitzats:



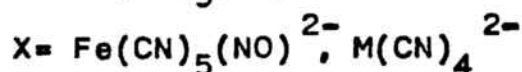
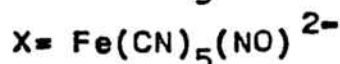
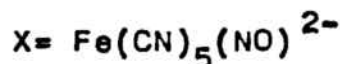
en que



3-S'han preparat els complexos aminats de crom (III) amb anions cianurats:



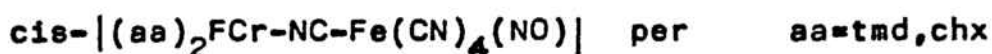
en que



per  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$



4-Per escalfament en estat sòlid, s'han preparat els corresponents compostos amb pont cianur:



5-A partir dels compostos ja coneguts  $[CrF_2(aa)(H_2O)_2]Br$  ( $aa=en, chx$ ), s'han preparat els corresponents compostos polinuclears amb pont bromur; s'ha observat que quan  $aa=chx$  s'obté un dinuclear, mentre que si  $aa=en$  el compost obtingut és trinuclear. Tenint en compte que el pont bromur és molt làbil, i que per aquest motiu no s'han pogut fer les estructures, els resultats obtinguts no es poden prendre com totalment definitius.

6-Tots els compostos sintetitzats s'han caracteritzat per les tècniques habituals: anàlisis elementals, espectroscòpia electrònica i vibracional i anàlisi termogravimètrica dels productes abans d'anionitzar.

7-A partir dels espectres visibles s'ha observat la isomerització  $trans \rightarrow cis$  en tots els compostos del tipus  $[CrF(aa)(bb)(H_2O)]X_2$ , llevat dels casos en que  $aa=bb=tmd$  per

X=Cl,Br i quan aa=en i bb=tmd per X=Cl.En aquest últim cas, a elevades temperatures,el compost anionitzat presenta aquesta isomerització.

- 8-Els compostos del tipus cis-|(aa)(bb)FCr-NC-Pt(CN)<sub>3</sub>| presenten en l'espectre electrònic en solució,una banda a 305 nm que es pot assignar a les interaccions Pt-Pt,i que no es troba en les corresponents sals doblement complexes.de partida.
- 9-S'ha realitzat un estudi qualitatiu pel mètode d'"extended Hückel" per trobar una explicació al fet de que la interacció Pt-Pt es trobi en els compostos amb pont cianur i no en les corresponents sals doblement complexes.S'ha observat que la formació del pont afavoreix la mescla entre els orbitals p<sub>z</sub>(buit) i d<sub>z<sup>2</sup></sub>(ple) dels àtoms de platí (II).
- 10-S'ha realitzat el càlcul de les constants d'associació, en solució,pels compostos cis-|(aa)(bb)FCr-NC-Pt(CN)<sub>3</sub>| .Tal i com suggereix Adamson,s'ha considerat la formació de trimers.Els resultats obtinguts per aquesta constant segueixen l'ordre tmd > en > chx = chx-tmd > en-tmd ,que es pot interpretar en funció del volum de les amines.
- 11-S'han realitzat els termogrames DSC de tots els compostos estudiats i s'han trobat les entalpies del procés de deshidratació-anionització.



12-També s'han realitzat els termogrames DSC dels compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{aa})(\text{bb})]\text{X}$ , observant-se que tan sols hi ha isomerització  $\text{trans} \longrightarrow \text{cis}$  en el cas en que  $\text{aa}=\text{bb}=\text{chx}$ ; aquesta isomerització es pot explicar per ruptura de l'enllaç Cr-amina i posterior reordenament.

13-Mitjançant la tècnica TG s'ha realitzat l'estudi cinètic del procés de deshidratació-anionització de totes les sales esmentades en les conclusions 1 i 3. Aquest estudi s'ha dut a terme a partir de 4 o 5 termogrames en règim isotèrmic. Per comparació amb el termograma en règim dinàmic s'ha determinat el model físic del procés.

A partir d'aquest estudi cinètic s'han trobat els diferents paràmetres:  $E_a$ ,  $\log k_0$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  i  $\Delta G^\ddagger$ .

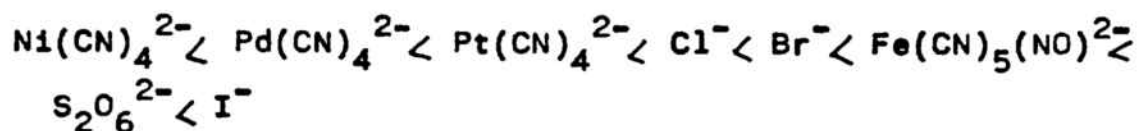
14-Els resultats obtinguts per tots aquests paràmetres, en les diferents sèries amb anions senzills, segueixen la següent gradació:

amines  $\text{tmd} < \text{en-tmd} < \text{chx-tmd} < \text{en} < \text{chx}$

anions  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{S}_2\text{O}_6^{2-} < \text{I}^-$

15-El fet de que la sèrie amb chx doni uns valors més elevats que amb qualsevol altra amina és degut a la ruptura de l'enllaç Cr-N(amina) que té lloc a elevades temperatures. Aquesta ruptura tan sols s'ha posat de manifest en el cas en que les dues amines són chx. En les altres sèries, els diferents paràmetres segueixen l'ordre lògic, segons el volum de l'amina.

16-En els compostos  $\text{trans-}[\text{CrF}(\text{chx})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{X}$  la variació dels diferents paràmetres cinètics segons quin sigui l'anió entrant segueix l'ordre:



17-S'ha observat que la naturalesa química de l'anió entrant no té gaire efecte sobre els paràmetres cinètics, però sí que en té, en canvi, llur volum i forma.

Els compostos amb anions del tipus  $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$  donen uns valors molt baixos pels diferents paràmetres, degut a la baixa temperatura de reacció que no permet la ruptura de l'enllaç Cr-amina. La baixa temperatura de reacció pot ser deguda a que en ser un ió plano-quadrat l'empaquetament deixa molts més forats, la qual cosa facilita la reacció.

18-Com a conseqüència de tot aquest treball es planteja un possible mecanisme dissociatiu, en el qual el factor de l'energia d'estabilització del camp cristal·lí té molta menys importància, que en les reaccions anàlogues en solució.

## VII-APENDIX

Càlcul detall de les termogravimetries en règim isotèrmic i dinàmic pel trans- $[\text{CrF}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})] \text{I}_2$

MODEL DE CREIXEMENT EN RÈGIM DINÀMIC ordre entre 0 i 1

ORDRE = 0.0	COEF. R2 = 0.9820	ENERGIA ACT. = 131.80 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.762D+14
ORDRE = 0.1	COEF. R2 = 0.9844	ENERGIA ACT. = 136.82 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.305D+15
ORDRE = 0.2	COEF. R2 = 0.9866	ENERGIA ACT. = 141.99 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.127D+16
ORDRE = 0.3	COEF. R2 = 0.9885	ENERGIA ACT. = 147.33 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.555D+16
ORDRE = 0.4	COEF. R2 = 0.9903	ENERGIA ACT. = 152.83 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.253D+17
ORDRE = 0.5	COEF. R2 = 0.9919	ENERGIA ACT. = 158.51 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.121D+18
ORDRE = 0.6	COEF. R2 = 0.9933	ENERGIA ACT. = 164.36 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.603D+18
ORDRE = 0.7	COEF. R2 = 0.9945	ENERGIA ACT. = 170.39 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.316D+19
ORDRE = 0.8	COEF. R2 = 0.9956	ENERGIA ACT. = 176.58 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.173D+20
ORDRE = 0.9	COEF. R2 = 0.9964	ENERGIA ACT. = 182.96 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.992D+20
ORDRE = 1.0	COEF. R2 = 0.9971	ENERGIA ACT. = 189.50 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.595D+21

### MODEL DE CREIXEMENT EN RÈGIM ISOTÈRMIC ordre entre 0 i 1

URDRE = 0.0	COEF R2 = 0.9905	ENERGIA ACT = 153.91 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.6840+17
URDRE = 0.1	COEF R2 = 0.9917	ENERGIA ACT = 153.42 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.6520+17
URDRE = 0.2	COEF R2 = 0.9927	ENERGIA ACT = 152.92 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.6200+17
URDRE = 0.3	COEF R2 = 0.9938	ENERGIA ACT = 152.43 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5930+17
URDRE = 0.4	COEF R2 = 0.9948	ENERGIA ACT = 151.96 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5700+17
URDRE = 0.5	COEF R2 = 0.9957	ENERGIA ACT = 151.45 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5410+17
URDRE = 0.6	COEF R2 = 0.9965	ENERGIA ACT = 150.99 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5220+17
URDRE = 0.7	COEF R2 = 0.9972	ENERGIA ACT = 150.47 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.4970+17
URDRE = 0.8	COEF R2 = 0.9976	ENERGIA ACT = 149.99 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.4780+17
URDRE = 0.9	COEF R2 = 0.9982	ENERGIA ACT = 149.50 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.4590+17
URDRE = 1.0	COEF R2 = 0.9986	ENERGIA ACT = 149.01 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.4420+17

### MODEL DIFUSIONAL EN RÈGIM DINÀMIC

ECUACIÓ D1	COEF R2 = 0.9830	ENERGIA ACT = 271.22 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.2470+29
ECUACIÓ D2	COEF R2 = 0.9892	ENERGIA ACT = 304.32 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.1020+33
ECUACIÓ D3	COEF R2 = 0.9913	ENERGIA ACT = 317.55 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.8330+33
ECUACIÓ D4	COEF R2 = 0.9944	ENERGIA ACT = 344.33 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.1200+37

### MODEL DIFUSIONAL EN RÈGIM ISOTÈRMIC

EQUACIÓ D1	COEF K2 = 0.9972	ENERGIA ACT = 149.43 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.225D+17
EQUACIÓ D2	COEF K2 = 0.9987	ENERGIA ACT = 147.64 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.106D+17
EQUACIÓ D3	COEF K2 = 0.9987	ENERGIA ACT = 146.93 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.229D+16
EQUACIÓ D4	COEF K2 = 0.9973	ENERGIA ACT = 145.37 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.203D+16

### MODEL DE NUCLEACIÓ-CREIXEMENT EN RÈGIM DINÀMIC ordre entre 1 1 4

ORDRE = 1.00	COEF K2 = 0.9980	ENERGIA ACT = 149.01 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.442D+17
ORDRE = 1.50	COEF K2 = 0.9980	ENERGIA ACT = 151.28 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.571D+17
ORDRE = 2.00	COEF K2 = 0.9950	ENERGIA ACT = 152.52 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.617D+17
ORDRE = 3.00	COEF K2 = 0.9929	ENERGIA ACT = 153.80 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.603D+17
ORDRE = 4.00	COEF K2 = 0.9918	ENERGIA ACT = 154.49 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.555D+17

MODEL DE NUCLEACIÓ-CREIXEMENT EN RÈGIM ISOTÈRMIC ordre  
entre 1 i 4

ORDRE = 1.0	COEF K2 = 0.9905	ENERGIA ACT = 153.91 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.6840+17
ORDRE = 1.5	COEF K2 = 0.9873	ENERGIA ACT = 155.72 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.9190+17
ORDRE = 2.0	COEF K2 = 0.9855	ENERGIA ACT = 156.70 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.9990+17
ORDRE = 2.5	COEF K2 = 0.9844	ENERGIA ACT = 157.25 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.9920+17
ORDRE = 3.0	COEF K2 = 0.9837	ENERGIA ACT = 157.69 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.9720+17
ORDRE = 3.5	COEF K2 = 0.9831	ENERGIA ACT = 157.98 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.9290+17
ORDRE = 4.0	COEF K2 = 0.9826	ENERGIA ACT = 158.16 KJ/MOL	FACTOR KO = 0.8760+17

MODEL DE NUCLEACIÓ EN RÈGIM DINÀMIC ordre entre 0.1 i 1

ORDRE = 0.1	COEF. R2 = 0.9837	ENERGIA ACT. = 1386.51 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.724D+76
ORDRE = 0.2	COEF. R2 = 0.9835	ENERGIA ACT. = 689.45 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.724D+76
ORDRE = 0.3	COEF. R2 = 0.9834	ENERGIA ACT. = 457.10 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.577D+51
ORDRE = 0.4	COEF. R2 = 0.9832	ENERGIA ACT. = 340.92 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.452D+38
ORDRE = 0.5	COEF. R2 = 0.9830	ENERGIA ACT. = 271.21 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.587D+30
ORDRE = 0.6	COEF. R2 = 0.9828	ENERGIA ACT. = 224.75 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.313D+25
ORDRE = 0.7	COEF. R2 = 0.9826	ENERGIA ACT. = 191.55 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.523D+21
ORDRE = 0.8	COEF. R2 = 0.9824	ENERGIA ACT. = 166.66 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.755D+18
ORDRE = 0.9	COEF. R2 = 0.9822	ENERGIA ACT. = 147.29 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.457D+16
ORDRE = 1.0	COEF. R2 = 0.9820	ENERGIA ACT. = 131.80 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.762D+14

ordre entre 1 i 4

ORDRE = 1.0	COEF. R2 = 0.9820	ENERGIA ACT. = 131.80 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.762D+14
ORDRE = 1.5	COEF. R2 = 0.9809	ENERGIA ACT. = 85.33 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.317D+09
ORDRE = 2.0	COEF. R2 = 0.9796	ENERGIA ACT. = 62.10 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.586D+06
ORDRE = 2.5	COEF. R2 = 0.9783	ENERGIA ACT. = 48.16 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.126D+05
ORDRE = 3.0	COEF. R2 = 0.9769	ENERGIA ACT. = 38.86 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.926D+03
ORDRE = 3.5	COEF. R2 = 0.9753	ENERGIA ACT. = 32.22 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.137D+03
ORDRE = 4.0	COEF. R2 = 0.9736	ENERGIA ACT. = 27.25 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.297D+02



### MODEL DE NUCLEACIÓ EN RÈGIM ISOTÈRMIC ordre entre 0.1 i 1

ORDRE = 0.1	COEF R2 = 0.8768	ENERGIA ACT = 132.28 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.3220+14
ORDRE = 0.2	COEF R2 = 0.9854	ENERGIA ACT = 141.18 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.1330+16
ORDRE = 0.3	COEF R2 = 0.9979	ENERGIA ACT = 145.10 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5670+16
ORDRE = 0.4	COEF R2 = 0.9980	ENERGIA ACT = 147.62 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.1300+17
ORDRE = 0.5	COEF R2 = 0.9972	ENERGIA ACT = 149.43 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.2250+17
ORDRE = 0.6	COEF R2 = 0.9955	ENERGIA ACT = 150.78 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.3270+17
ORDRE = 0.7	COEF R2 = 0.9939	ENERGIA ACT = 151.83 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.4290+17
ORDRE = 0.8	COEF R2 = 0.9926	ENERGIA ACT = 152.66 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5220+17
ORDRE = 0.9	COEF R2 = 0.9915	ENERGIA ACT = 153.37 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.6120+17
ORDRE = 1.0	COEF R2 = 0.9905	ENERGIA ACT = 153.91 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.6840+17

### ordre entre 1 i 4

ORDRE = 1.0	COEF R2 = 0.9971	ENERGIA ACT = 189.50 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.5940+21
ORDRE = 1.5	COEF R2 = 0.9970	ENERGIA ACT = 123.80 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.1420+14
ORDRE = 2.0	COEF R2 = 0.9969	ENERGIA ACT = 90.95 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.2000+10
ORDRE = 2.5	COEF R2 = 0.9967	ENERGIA ACT = 71.24 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.9210+07
ORDRE = 3.0	COEF R2 = 0.9966	ENERGIA ACT = 58.09 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.2440+06
ORDRE = 3.5	COEF R2 = 0.9964	ENERGIA ACT = 48.71 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.1780+05
ORDRE = 4.0	COEF R2 = 0.9963	ENERGIA ACT = 41.67 KJ/MOL	FACTOR K0 = 0.2430+04