

5	Caracterització espectroscòpica i estructural dels complexos amb piridin-2-tiona.....	155
5.1	Espectroscòpia IR	155
5.1.1	Estudi previ del lligand i dels complexos	155
5.2	Espectroscòpia de RMN.....	159
5.2.1	Estudi previ de la <i>piridin-2-tiona</i>	159
5.2.2	Estudi dels complexos	162
5.3	Estructura cristal·lina del complex $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$ 166	
5.3.1	Descripció de l'estructura.....	171
5.3.2	Estructura cristal·lina i enllaços d'hidrogen	173
5.3.3	Discussió de resultats	178
5.4	Propostes estructurals.....	188
5.5	Bibliografia.....	191

Fig. 5-1	Espectre IR de la piridin-2-tiona.....	155
Fig. 5-2	Espectre IR del complex $[Ag(py2tH)](ClO_4)$	157
Fig. 5-3	Espectre IR del complex $[Ag(py2tH)_2](ClO_4)$.....	157
Fig. 5-4	Espectre IR del complex $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$.....	158
Fig. 5-5	Espectre de 1H de la <i>piridin-2-tiona</i>.....	159
Fig. 5-6	Espectre de ^{13}C de la <i>piridin-2-tiona</i>	160
Fig. 5-7	Espectre de 1H del complex $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$.....	162
Fig. 5-8	Espectre de ^{13}C del complex $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$.....	163
Fig. 5-9	Correlació entre els espectres de 1H del lligand i dels complexos	163
Fig. 5-10	Correlació entre els espectres de ^{13}C del lligand i dels complexos	163
Fig. 5-11	Estructura del catió polimèric $[Ag(py2tH)_2]_n^{n+}$	170
Fig. 5-12	Representació dels diferents anells Ag_2S_2 de $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$	171
Fig. 5-13	Angles i distàncies dels anells Ag_2S_2 de les cadenes $[Ag(py2tH)_2]_n^{n+}$	172
Fig. 5-14	Visió de la cel·la en la direcció de l'eix z, on s'ha omès un anió ClO_4^-..	174

- Fig. 5-15** Visió d'una de les cadenes $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2]_n^{n+}$, on poden observar-se els enllaços d'hidrogen que formen els protons amínics NH1 amb els anions $\text{Cl}2\text{O}_4^-$ 175
- Fig. 5-16** Visió d'una de les cadenes $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2]_n^{n+}$, on pot observar-se la contribució dels protons amínics NH3 i NH4, l'anó $\text{Cl}1\text{O}_4^-$ i la molècula d' H_2O a l'estructura d'enllaços d'hidrogen..... 175
- Fig. 5-17** Visió de la cel·la en la direcció de l'eix y, on es remarca (corba discontinua —) que no hi ha interaccions enllaçants significatives entre capes en la direcció de l'eix z. 177
- Fig. 5-18** Representacions on es pot visualitzar que en els enllaços S2-Ag1 i S4-Ag2 hi contribuiria principalment l'orbital $p\pi$ de l'enllaç C-S, mentre els enllaços S2-Ag2 i S4-Ag2B es formarien majoritàriament a partir d'un orbital sp^2 del respectiu àtom de sofre (veure text)..... 182
- Fig. 5-19** Representacions on es pot observar la disposició del lligand 3 respecte els dos metalls als quals està enllaçat, Ag1 i Ag1A..... 183
- Fig. 5-20** Representacions on es pot observar la disposició del lligand 1 respecte els dos metalls als quals està enllaçat, Ag1 i Ag2..... 184
- Fig. 5-21** Estructura del complex $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{NO}_3)$ 190
- Fig. 5-22** Estructura del catió $[\text{Cu}_2(\text{py}2\text{tH})_6]^{2+}$ en els complexos $[\text{Cu}_2(\text{py}2\text{tH})_6]\text{X}_2$
X=Cl⁻ (a, ref. 27); X=MeC₆H₄SO₃⁻ (b, ref. 5) 190
- Fig. 5-23** Estructura del complex $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_4](\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})$ 190
- Fig. 5-24** Estructura de del complex $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NS})_4](\text{BF}_4)$ 191

5 Caracterització espectroscòpica i estructural dels complexos amb piridin-2-tiona

5.1 Espectroscòpia IR

5.1.1 Estudi previ del lligand i dels complexos

L'espectre IR del lligand *piridin-2-tiona* pot veure's a la Fig. 5-1, i els dels seus complexos a les Fig. 5-2, Fig. 5-3 i Fig. 5-4.

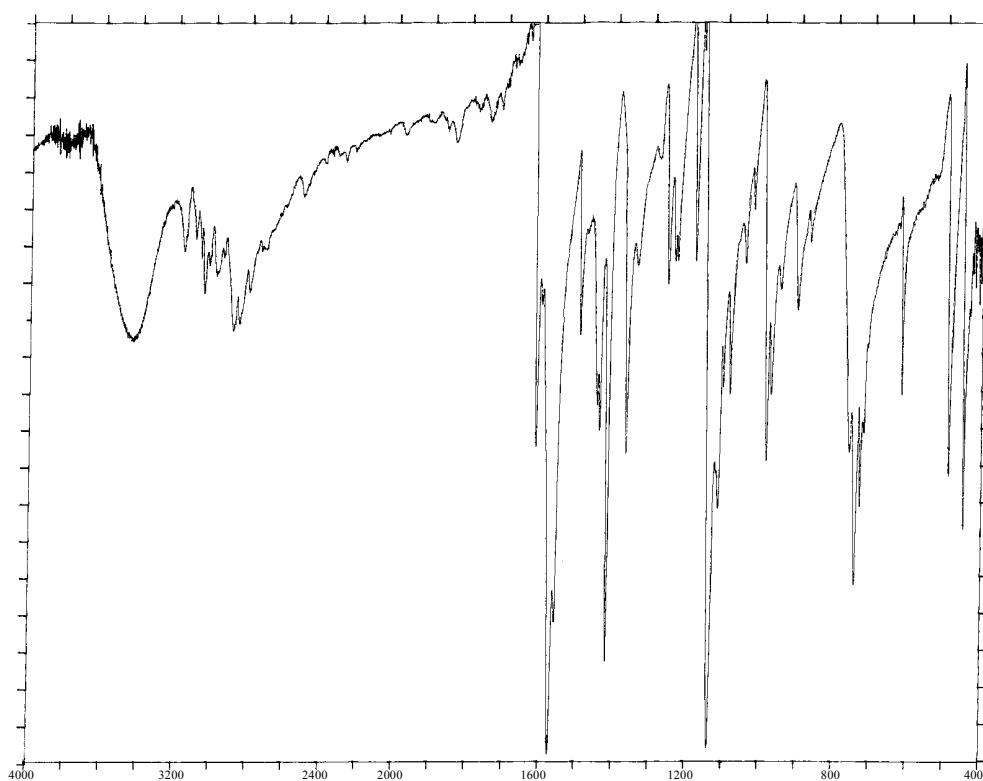


Fig. 5-1 Espectre IR de la piridin-2-tiona

Les bandes més característiques, així com les assignacions proposades¹, es presenten a la taula següent:

Taula 5-1 Bandes més característiques de l'espectre IR de la *piridin-2-tiona* i dels seus complexos

[Ag(py2tH)](ClO ₄)	[Ag(py2tH) ₂](ClO ₄)	[Ag(py2tH) ₃](ClO ₄)	Lligand	Assignació
3214, 3077	3160, 3100, 3075, 3020	3160, 3100, 3070, 3020	3160, 3048	v(N-H)
2920	2908	2900	2886	v(C-H)
1607	1605	1608	1614	V _{anell}
1583	1570	1570	1573	V _{anell}
1507	1500	1503	1495	V _{anell}
1458	1440	1442	1440	V _{anell}
1417	-	-	1418	V _{anell}
1369	1366	1365	1367	
1128	1132	1133	1139	v(N-H)
1080	1090	1080		v _{as} (ClO ₄ ⁻)
1006	993	992	984	V _{anell} [*]
759, 722	747, 726	745, 726	758, 745, 729	
622	627	626		δ _{as} (ClO ₄ ⁻)
618	-	619	616	
485	484	484	487	
438	444	444	446	

*vibració completament simètrica de l'anell (Ref. ²).

Com ja s'apunta a la bibliografia³, la informació que es pot extreure de l'espectroscòpia IR del lligand *piridin-2-tiona* i dels seus complexos és reduïda, ja que si bé es pot afirmar l'existència de coordinació amb el metall, no es pot, però, identificar de manera clara el tipus de coordinació del complex.

Una absorció que ha estat utilitzada² és la vibració completament simètrica de l'anell, que a l'espectre IR del lligand apareix a 984 cm⁻¹ i que en coordinar-se es desplaça cap a freqüències més grans.

La presència de vibracions de tensió N-H en els complexos i la pràctica absència d'una banda a 2500 cm⁻¹ (indicativa de v(S-H)) assenyalen, l'existència del lligand en forma de tiona i, normalment, la coordinació via-S amb el metall.

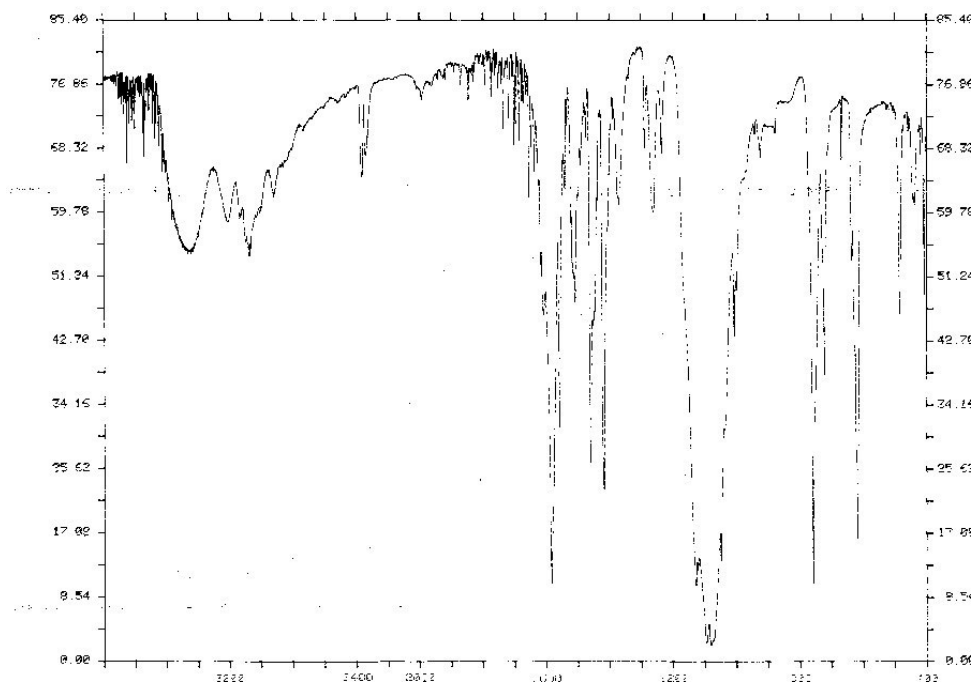


Fig. 5-2 Espectre IR del complex $[Ag(py2tH)](ClO_4)$

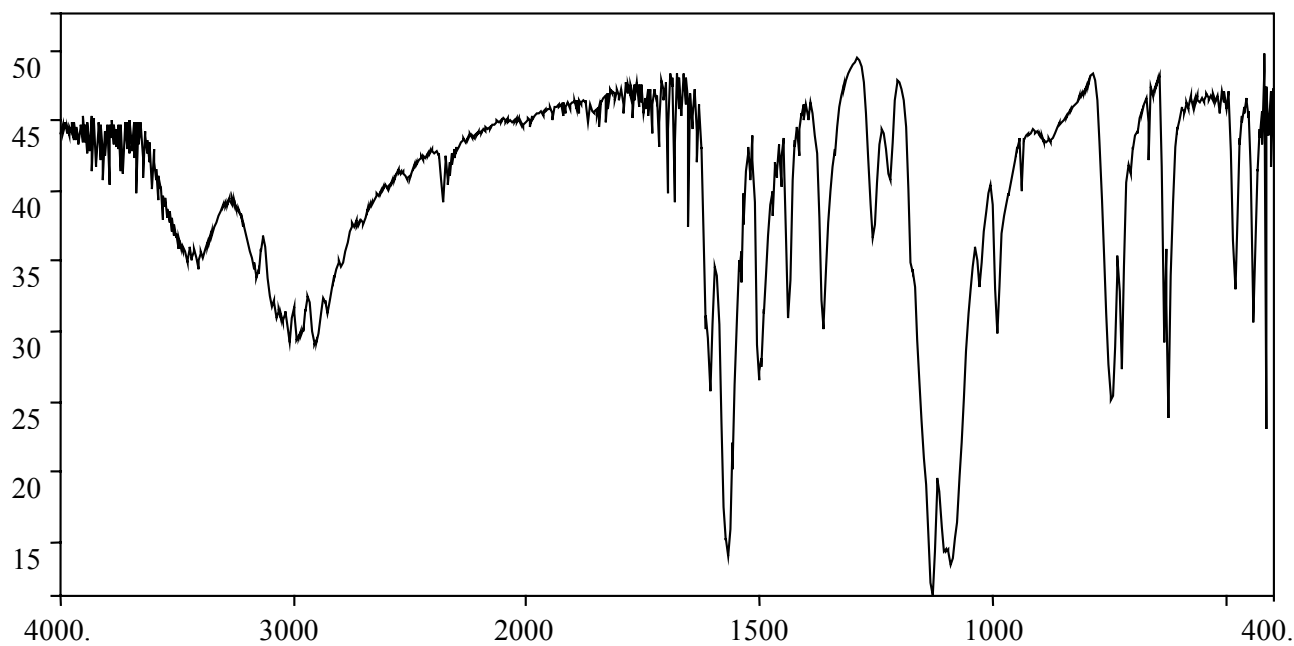


Fig. 5-3 Espectre IR del complex $[Ag(py2tH)_2](ClO_4)$

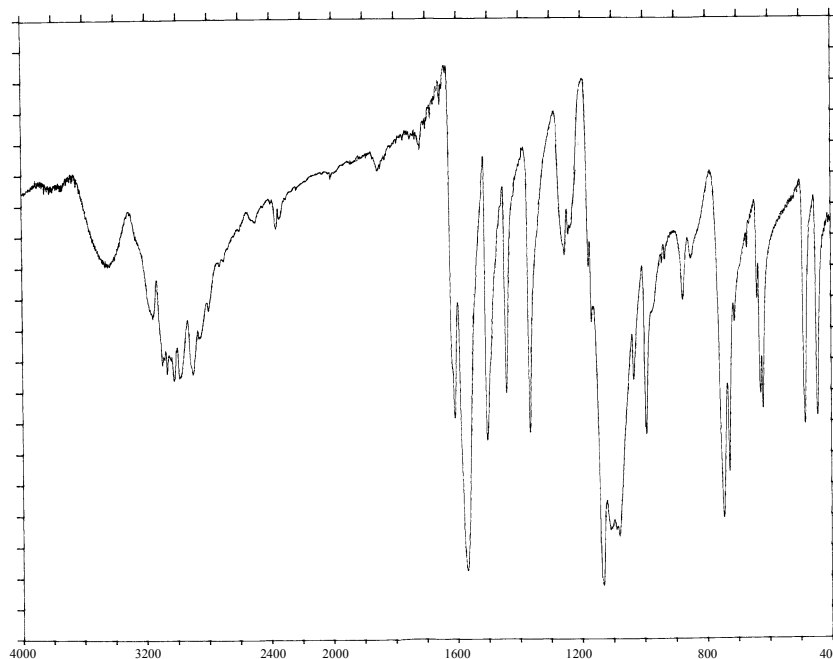


Fig. 5-4 Espectre IR del complex $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$

Tot i amb això, la comparació i estudi de les dades de la Taula 5-1 permet identificar una sèrie de trets comuns:

- Absència en tots els complexos de la freqüència de vibració $\nu(S-H)$, fet indicatiu que el lligand està en forma de tiona.
- Desplaçament positiu (55 cm^{-1}) de la banda de freqüència més alta, associada a $\nu(N-H)$ en el complex 1:1, però molt poc significatiu en els complexos 1:2 i 1:3. Això indicaria que els grups N-H participen més extensament en enllaços d'hidrogen en aquests darrers complexos que no pas en el primer.
- La banda corresponent a la vibració completament simètrica de l'anell², assignada a 984 cm^{-1} , experimenta increments de la seva freqüència compresos entre 10 i 20 cm^{-1} , implicant per tant presència de coordinació.
- L'anió ClO_4^- no actua en cap cas de forma coordinant, sinó que esdevé únicament el contraió lliure necessari.

Així doncs, si bé d'aquest comportament espectroscòpic se'n poden derivar evidències, no prou definitives, que l'àtom de sofre participa en la coordinació, la resolució de l'estructura cristal·lina del complex $[Ag(py2tH)_2](ClO_4)$ ha permès demostrar-ho de manera inequívoca, com es comentarà posteriorment.

5.2 Espectroscòpia de RMN

Anàlogament a com s'ha fet en els capítols anteriors, es procedirà a l'estudi del lligand com a primer pas per a analitzar els espectres de ^1H i ^{13}C dels complexos. Tots han estat enregistrats en aparells Bruker AC-250 usant com a solvent DMSO- d_6 , quins senyals característics són els següents⁴:

- ^1H : un quintuplet a 2.50 ppm ($-\text{CHD}_2$) i el senyal de HDO a 3.35 ppm.
- ^{13}C : un septuplet centrat a 39.7 ppm.

5.2.1 Estudi previ de la *piridin-2-tiona*

A continuació es mostren els espectres de ^1H i de ^{13}C de la *piridin-2-tiona*, així com l'esquema de numeració dels protons i carbonis que la configuren:

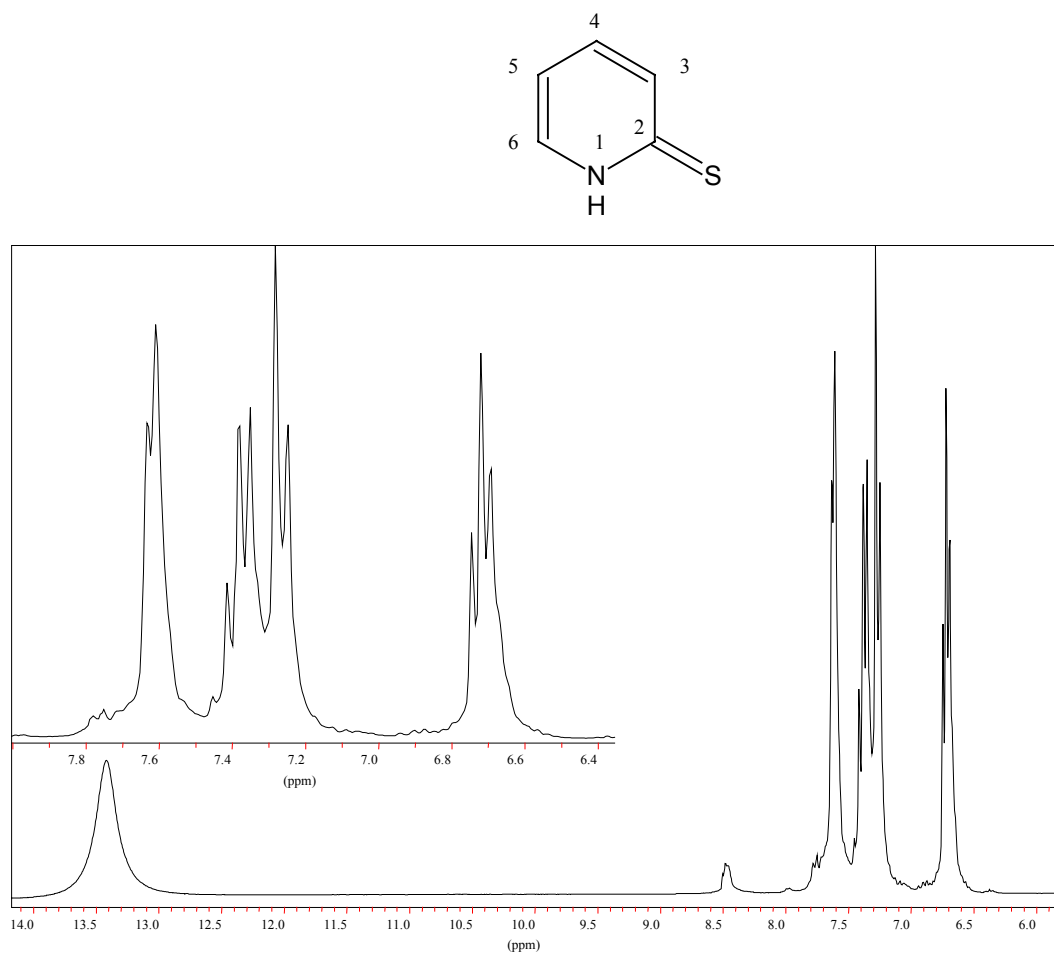
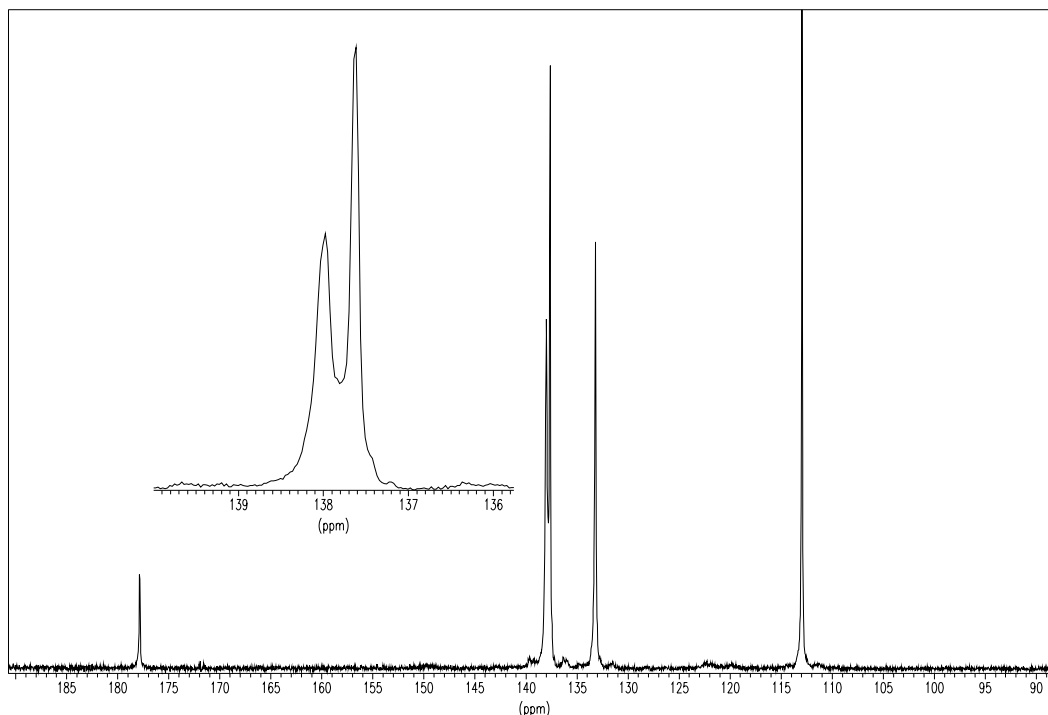


Fig. 5-5 Espectre de ^1H de la *piridin-2-tiona*


 Fig. 5-6 Espectre de ^{13}C de la *piridin-2-tiona*

A la Taula 5-2 i a la Taula 5-3 es presenten les assignacions⁵ dels senyals que apareixen als espectres.

 Taula 5-2 Valors dels desplaçaments químics de ^1H del lligand

	δH_1 (ppm)	δH_3 (ppm)	δH_4 (ppm)	δH_5 (ppm)	δH_6 (ppm)
<i>piridin-2-tiona</i>	13.42	7.25 (d)	7.35 (t)	6.72 (t)	7.63 (d)

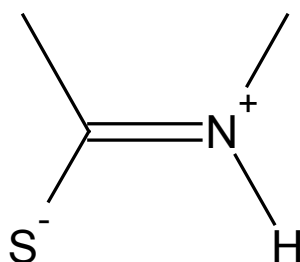
 Taula 5-3 Valors dels desplaçaments químics de ^{13}C del lligand

	δC_2 (ppm)	δC_3 (ppm)	δC_4 (ppm)	δC_5 (ppm)	δC_6 (ppm)
<i>piridin-2-tiona</i>	177.8	133.0	137.6	112.9	138.0

Tot i que els efectes de segon ordre són especialment importants en el subsistema format pels protons H_3 i H_4 , s'han assignat, a nivell d'identificació de l'espectre, el triplet centrat a $\delta=7.35$ ppm a H_4 i el doblet centrat a $\delta=7.25$ ppm a H_3 . Les intensitats relatives dels components de cada senyal estan clarament distorsionades en relació a les corresponents a un espectre de primer ordre.

En els espectres dels complexos d'estequiometria M/L=1:2 i 1:3, però no en el 1:1, la superposició dels senyals anteriors és encara més gran, de manera que no es poden diferenciar. A més a més i degut a la gran labilitat del tipus de lligands estudiats, tots els senyals dels espectres s'eixamplen en els complexos i presenten multiplicitats inferiors a les observades a l'espectre del lligand lliure.

El caràcter desapantallat del protó H_1 (13.4 ppm) es correspon amb la zona característica d'absorció (7.5-13 ppm) de protons N-H pertanyents a cicles heteroatòmics, de manera que es confirma el predomini de la forma tautomèrica amina-tiona en relació a la forma imina-tiol en el lligand lliure. El fet que $\delta (H_1)$ se situï fins i tot més enllà del límit superior de l'esmentat interval indica una contribució important a l'estructura electrònica de la forma zwitteriònica imoni-tiolat,



contribució que esdevé reforçada en els complexos, atès que H_1 encara es desapantalla més, $\delta (H_1) \approx 14.1$ ppm.

5.2.2 Estudi dels complexos

A la Fig. 5-7 i la Fig. 5-8 es presenten els espectres de ^1H i de ^{13}C d'un dels complexos de plata amb la *piridin-2-tiona*, així com dues representacions més, (Fig. 5-9, Fig. 5-10), on es correlacionen els espectres de ^1H i de ^{13}C de tots els complexos amb els del lligand.

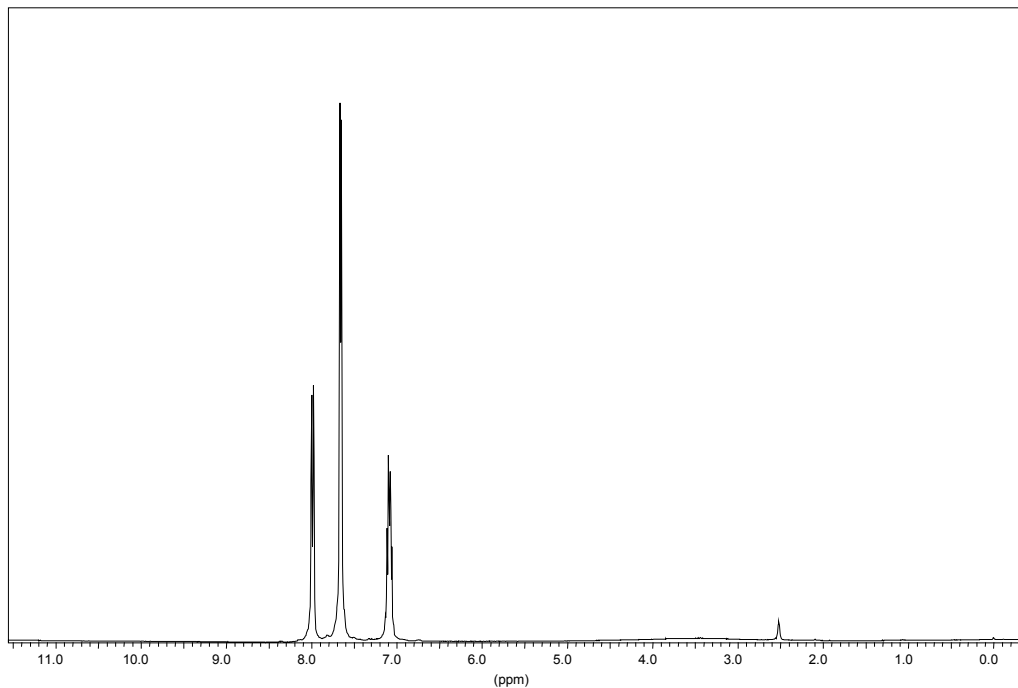


Fig. 5-7 Espectre de ^1H del complex $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{ClO}_4)$

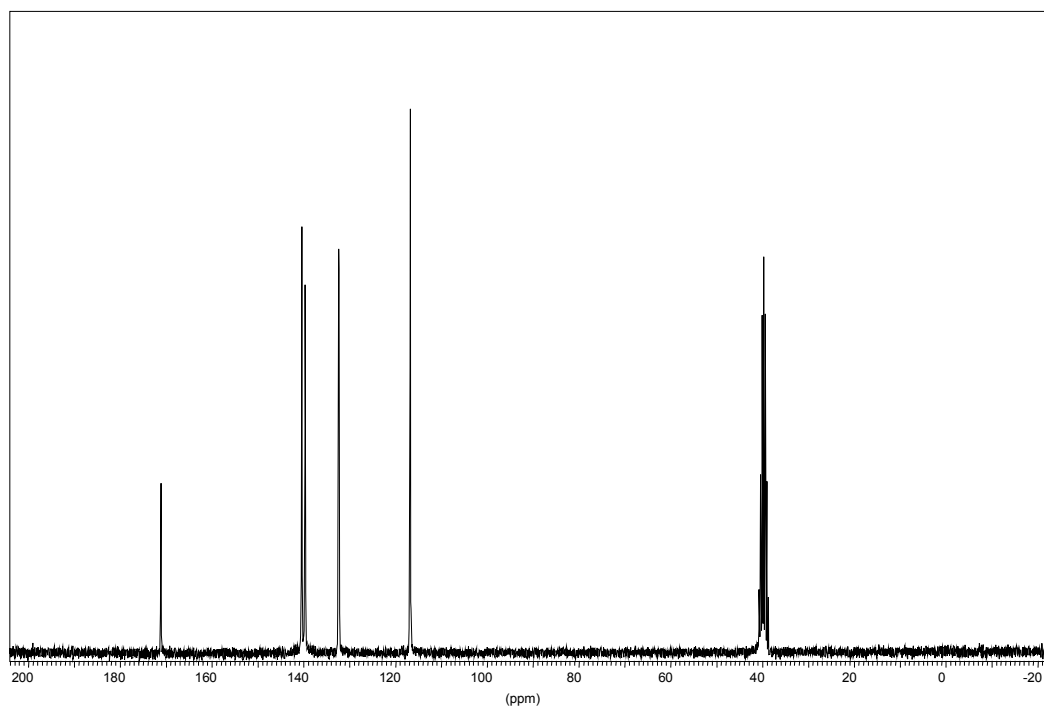


Fig. 5-8 Espectre de ^{13}C del complex $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{ClO}_4)$

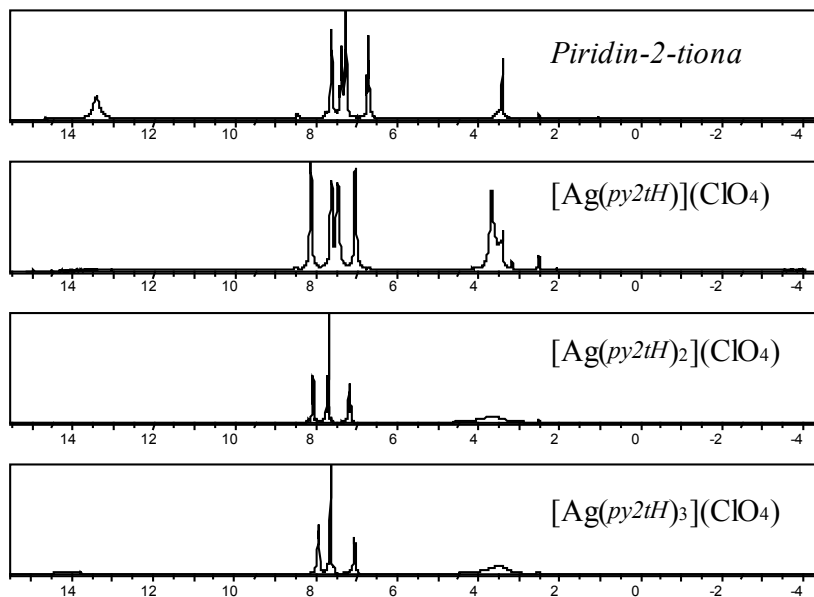


Fig. 5-9 Correlació entre els espectres de ^1H del lligand i dels complexos

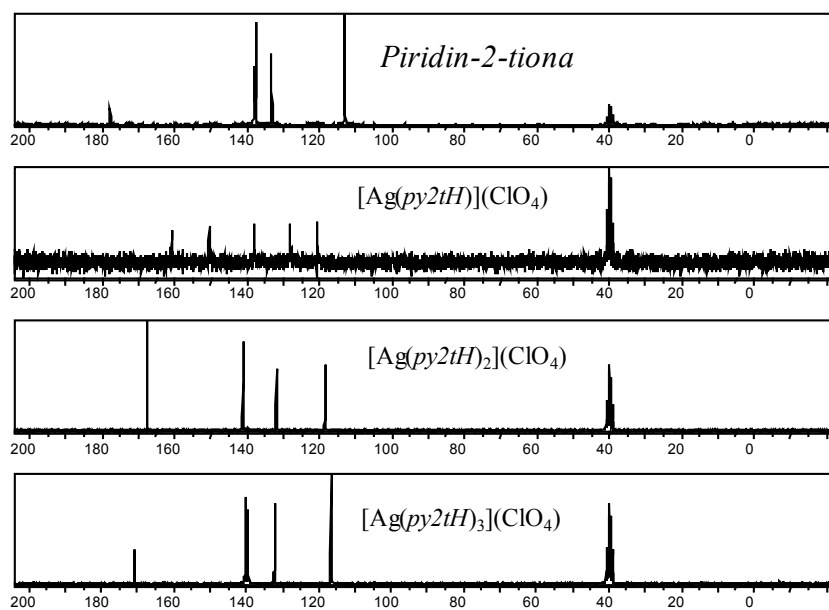


Fig. 5-10 Correlació entre els espectres de ^{13}C del lligand i dels complexos

Les assignacions de tots els senyals es troben a la Taula 5-4 i a la Taula 5-5.

Taula 5-4 Correlació entre els espectres de ^1H de la *piridin-2-tiona* i dels seus complexos

Espècie	δH_1 (ppm)	$\delta\text{H}_{3,4}$ (ppm)	δH_5 (ppm)	δH_6 (ppm)
Lligand	13.42	7.25 (d), 7.35 (t)	6.72 (dt)	7.63 (d)
$[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})](\text{ClO}_4)$	-	7.53 (m) (+0.18)	7.03 ("s") (+0.31)	8.12 ("s") (+0.49)
$[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2](\text{ClO}_4)$	14.1 (+0.68)	7.69 (m) (+0.34)	7.19 ("q") (+0.47)	8.10 (d) (+0.47)
$[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{ClO}_4)$	14.2 (+0.78)	7.66 (m) (+0.31)	7.09 ("q") (+0.37)	7.99 (d) (+0.36)

Taula 5-5 Correlació entre els espectres de ^{13}C de la *piridin-2-tiona* i dels seus complexos

Espècie	δC_2 (ppm)	δC_3 (ppm)	δC_4 (ppm)	δC_5 (ppm)	δC_6 (ppm)
Lligand	177.8	133.0	137.6	112.9	138.0
$[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})](\text{ClO}_4)$	160.9 (-16.9)	128.0 (-5.0)	138.1 (+0.5)	120.5 (+7.6)	150.4 (+12.4)
$[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2](\text{ClO}_4)$	167.6 (-10.2)	131.9 (-1.1)	141.0 (+3.4)	118.4 (+5.5)	141.1 (+3.1)
$[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{ClO}_4)$	171.1 (-6.7)	132.4 (-0.6)	139.6 (+2.0)	116.8 (+3.9)	140.4 (+2.4)

De l'anàlisi d'aquestes taules es pot constatar el següent:

- En tots els espectres es confirma la presència del lligand i, en el cas dels de ^1H , es pot comprovar que els desplaçaments químics difereixen poc dels del lligand en forma lliure. Els desplaçaments per coordinació varien entre +0.2 i +0.8 ppm, essent més grans els corresponents al protó N-H₁.
- Pel que fa als espectres de ^{13}C , $\delta(\text{C}_2)(\text{C}=\text{S})$ és el senyal que experimenta una variació per coordinació més gran, sempre cap a camps més alts i tant més gran com menor és la relació L/Ag [$\Delta\delta(\text{C}_2)$, L/Ag=-17, 1:1; -10, 2:1; -7, 3:1].
- El fet que els desplaçaments per coordinació corresponents a tots els protons del lligand, inclòs H₆, siguin significativament positius malgrat

no ésser gaire grans, indica, d'acord amb la bibliografia⁵, que la coordinació es duu a terme via-S i no pas via-N (en aquest darrer cas, les variacions de $\delta(\text{H}_3)$, $\delta(\text{H}_4)$ i $\delta(\text{H}_5)$, també $\delta(\text{H}_1)$, serien positives, mentre $\delta(\text{H}_6)$ es mantindria gairebé invariable al voltant de la seva posició en el lligand lliure).

- Els espectres, tant de ^1H com de ^{13}C , del complex $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{ClO}_4)$ són pràcticament iguals que els del seu homòleg amb Cu^{I} , del qual s'ha pogut determinar⁵, per difracció de raigs X, que correspon al complex dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{py}2\text{tH})_4(\mu_2\text{-py}2\text{tH})_2](\text{ClO}_4)_2$. Els seus autors consideren que és molt probable que en dissolució de dmsó es dissociï donant l'espècie mononuclear $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_3]^+$, la qual cosa també ha estat proposada en aquest treball en el cas del complex $[\text{Ag}_2(\text{etu})_4(\mu_2\text{-etu})_2](\text{ClO}_4)_2$. Aquest comportament, complex dinuclear en fase sòlida \leftrightarrow monòmer en solució de dmsó, podria ésser doncs comú al complex $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{ClO}_4)$.
- De manera semblant, el complex $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2]_n(\text{ClO}_4)_n$, polímer en fase sòlida, es dissociaria en dmsó donant l'espècie $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2]^+$, on els dos lligands serien terminals com en el cas anterior. Això explicaria la gran semblança entre els espectres de ^1H i de ^{13}C dels complexos $[\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_n](\text{ClO}_4)$ $n=2,3$.

5.3 Estructura cristal·lina del complex



Ha estat possible aconseguir cristalls transparents prou adients per a difracció de raigs X per difusió lenta d'èter etílic en fase vapor a una solució del complex en acetonitril.

La resolució de l'estructura cristal·lina va ser duta a terme pel grup d'investigació del Dr. William Clegg, de la Universitat of Newcastle upon Tyne (U.K.). Les dades de reflexió foren enregistrades a baixa temperatura, 160 K, amb un difractòmetre Siemens SMART equipat amb detector d'àrea CCD.

Dades cristal·logràfiques

Fórmula química	[Ag(C ₅ H ₅ NS) ₂](ClO ₄)(H ₂ O) _{0.5}	
Pes molecular	438.65	
Sistema	Triclínic	
Grup espacial	P $\bar{1}$	
Paràmetres de cel·la	a=9.8871(5) Å	$\alpha=82.816(2)^\circ$
	b=10.9878(6) Å	$\beta=73.570(2)^\circ$
	c=14.8197(8) Å	$\gamma=72.209(2)^\circ$
Volum	1469.07(14) Å ³	
Molècules/cel·la	Z=4	
Valors de R	R=0.0349	
	R _w =0.0817	

Relacions d'equivalència

Dos àtoms metàl·lics, quatre lligands i dos anions perclorat són cristal·logràficament independents en haver-hi dos centres d'inversió, els quals, situats al bell mig de sengles anells Ag₂S₂ independents, generen una cadena polimèrica.

Les equacions de simetria corresponents són les següents:

$$\text{A) } x' = -x, \quad y' = -y+1, \quad z' = -z+1,$$

$$\text{B) } x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z+1,$$

a les quals es pot afegir la del centre d'inversió del mig de la cel·la,

$$\text{C) } x' = -x+1, \quad y' = -y+1, \quad z' = -z+1$$

Taula 5-6 Coordenades atòmiques del complex $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$

àtom	x·10 ⁴	y·10 ⁴	z·10 ⁴
Ag(1)	593	3724	4783
Ag(2)	612.1	1105	4871
S(1)	-207	2957	3517
C(11)	1226	3024	2541
C(12)	2699	2761	2544
C(13)	3749	2898	1735
C(14)	3348	3311	892
C(15)	1924	3548	888
N(1)	910	3397	1698
H(1)	-7	3550	1675
S(2)	2060	1919	5756
C(21)	3780	1852	5014
C(22)	4490	1080	4233
C(23)	5839	1151	3672
C(24)	6539	1967	3884
C(25)	5859	2678	4666
N(2)	4526	2603	5200
H(2)	4116	3071	5700
S(3)	2247	5230	4338
C(31)	2350	5815	3194
C(32)	1212	6118	2740
C(33)	1405	6635	1833
C(34)	2744	6859	1353
C(35)	3843	6549	1791
N(3)	3634	6043	2685
H(3)	4369	5851	2950
S(4)	1889	-964	3946
C(41)	1581	-434	2849
C(42)	234	-98	2620
C(43)	136	307	1719
C(44)	1393	396	1013
C(45)	2701	61	1242
N(4)	2767	-335	2135
H(4)	3629	-540	2262
Cl(1)	6782	-1613	1643
O(11)	7808	-927	1559
O(12)	6126	-1311	871
O(13)	7514	-2963	1657

àtom	x·10 ⁴	y·10 ⁴	z·10 ⁴
O(14)	5630	-1328	2516
Cl(2)	-2332	3508	989
O(21)	-2580	2311	922
O(22)	-2143	3576	1908
O(23)	-1006	3586	303
O(24)	-3558	4500	815
O(31)	6329	5710	3282
H(31A)	6750	6150	2870
H(31B)	6800	4990	3110

 Taula 5-7 Distàncies interatòmiques d'interès del complex $[\{Ag(py2th)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$

àtoms	distància (Å)	àtoms	distància (Å)
Ag(1)-S(1)	2.5491	S(3)-C(31)	1.722
Ag(1)-S(2)	2.6122	C(31)-N(3)	1.359
Ag(1)-S(3)	2.5724	C(31)-C(32)	1.404
Ag(1)-S(3A)	2.6899	C(32)-C(33)	1.377
Ag(2)-S(1)	2.7770	C(33)-C(34)	1.394
Ag(2)-S(2)	2.5901	C(34)-C(35)	1.355
Ag(2)-S(4)	2.5873	C(35)-N(3)	1.355
Ag(2)-S(4B)	2.6321	S(4)-C(41)	1.734
S(1)-C(11)	1.727	C(41)-N(4)	1.362
C(11)-N(1)	1.356	C(41)-C(42)	1.397
C(11)-C(12)	1.397	C(42)-C(43)	1.375
C(12)-C(13)	1.374	C(43)-C(44)	1.400
C(13)-C(14)	1.397	C(44)-C(45)	1.360
C(14)-C(15)	1.353	C(45)-N(4)	1.355
C(15)-N(1)	1.359	Cl(1)-O(11)	1.409
S(2)-C(21)	1.729	Cl(1)-O(12)	1.426
C(21)-N(2)	1.359	Cl(1)-O(13)	1.438
C(21)-C(22)	1.405	Cl(1)-O(14)	1.456
C(22)-C(23)	1.377	Cl(2)-O(21)	1.429
C(23)-C(24)	1.398	Cl(2)-O(22)	1.439
C(24)-C(25)	1.367	Cl(2)-O(23)	1.423
C(25)-N(2)	1.353	Cl(2)-O(24)	1.433

Taula 5-8 Angles més importants del complex $[\{\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2\}(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{1/2}]_n$

angle	graus (°)	angle	graus (°)
S(1)-Ag(1)-S(3)	120.3	Ag(2)-S(2)-Ag(1)	66.6
S(1)-Ag(1)-S(2)	115.4	Ag(1)-S(2)-C(21)	95.9
S(3)-Ag(1)-S(2)	100.8	Ag(2)-S(2)-C(21)	108.3
S(1)-Ag(1)-S(3A)	89.6	S(2)-C(21)-N(2)	117.6
S(3)-Ag(1)-S(3A)	116.5	S(2)-C(21)-C(22)	125.9
S(2)-Ag(1)-S(3A)	115.2	N(2)-C(21)-C(22)	116.5
S(4)-Ag(2)-S(2)	119.4	Ag(1)-S(3)-Ag(1A)	63.5
S(4)-Ag(2)-S(4B)	110.7	Ag(1)-S(3)-C(31)	110.0
S(2)-Ag(2)-S(4B)	108.5	Ag(1A)-S(3)-C(31)	102.8
S(4)-Ag(2)-S(1)	103.9	S(3)-C(31)-N(3)	117.5
S(2)-Ag(2)-S(1)	108.7	S(3)-C(31)-C(32)	126.1
S(4B)-Ag(2)-S(1)	104.6	N(3)-C(31)-C(32)	116.4
Ag(1)-S(1)-Ag(2)	64.7	Ag(2)-S(4)-Ag(2B)	69.3
Ag(1)-S(1)-C(11)	101.2	Ag(2)-S(4)-C(41)	101.0
Ag(2)-S(1)-C(11)	113.4	Ag(2B)-S(4)-C(41)	108.8
S(1)-C(11)-N(1)	118.2	S(4)-C(41)-N(4)	117.1
S(1)-C(11)-C(12)	125.5	S(4)-C(41)-C(42)	126.6
N(1)-C(11)-C(12)	116.3	N(4)-C(41)-C(42)	116.3

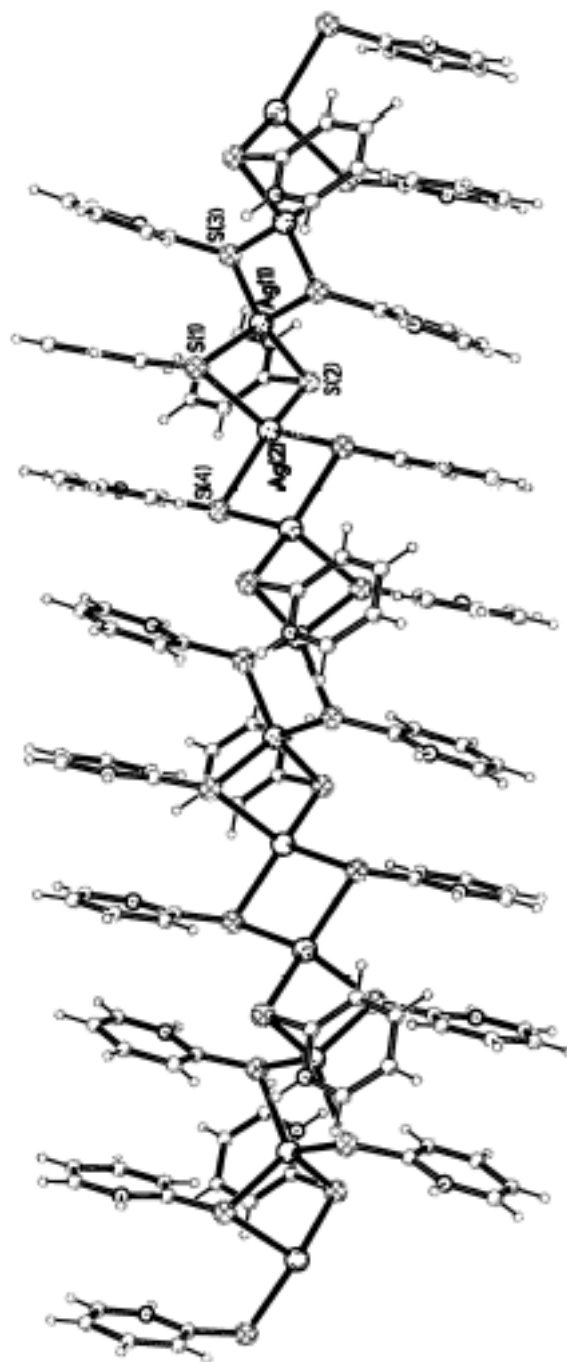


Fig. 5-11 Estructura del catió polimèric $[Ag(py2tH)_2]_n^{n+}$

5.3.1 Descripció de l'estructura

L'estructura cristal·lina del complex $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$ està formada per tetràedres $[Ag(SR)_4]$, cadascun dels quals comparteix les seves dues arestes oposades, respectivament, amb altres dos tetràedres. Es formen així cations polimèrics infinits en la direcció de l'eix y , l'estequiometria resultant dels quals és 1:2. La càrrega positiva es compensa per la presència d'anions perclorat que interaccionen, via enllaços d'hidrogen, amb els cations i les molècules d' H_2O .

Tots els lligands són de tipus pont i coordinen únicament *via-S*. Els àtoms metàl·lics presenten dos entorns de coordinació AgS_4 tetraèdrics, que, com es veurà més endavant, estan diferentment distorsionats.

Degut a què tots els àtoms de sofre fan pont, l'esquelet polimèric esdevé constituït per una successió d'anells Ag_2S_2 , tres dels quals són independents i es representen a la Fig. 5-12.

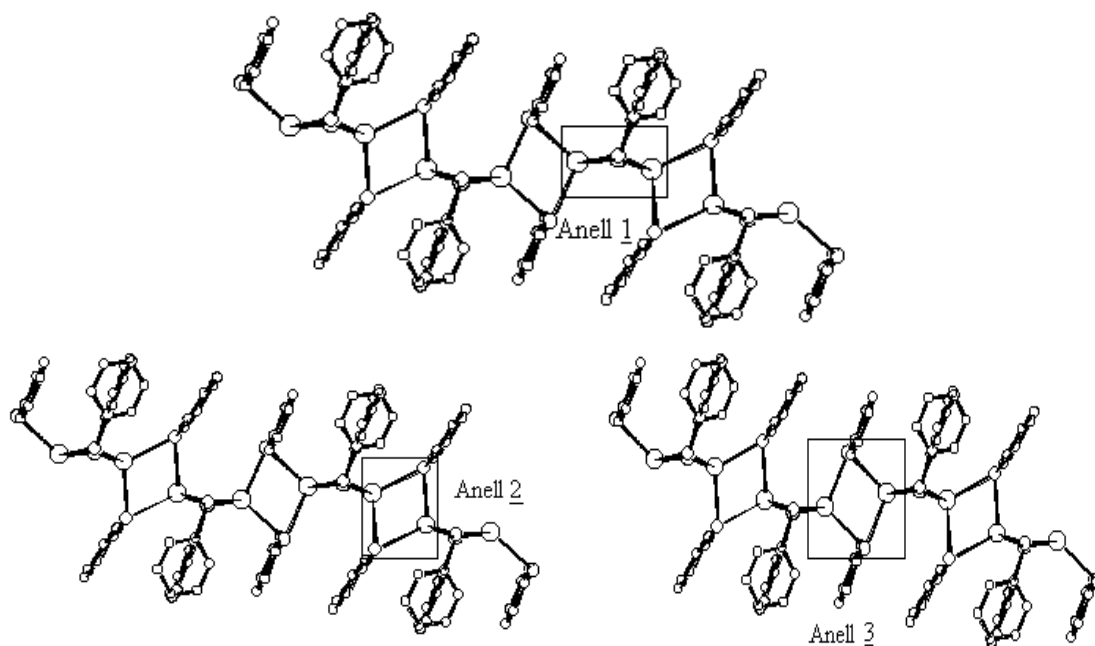


Fig. 5-12 Representació dels diferents anells Ag_2S_2 de $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{1/2}]_n$

Aquests cicles són l'anell 1, que correspon al configurat per Ag1-S1-Ag2-S2, l'anell 2, format per la seva banda per Ag1-S3-Ag1A-S3A, i finalment l'anell 3, que inclou Ag2-S4-Ag2B-S4B.

Donat que els anells 2 i 3 tenen sengles centres d'inversió, resulten plans i de configuració ròmbica. Com a conseqüència, els lligands 3-3A i 4-4B adopten respectivament una disposició *anti*.

L'anell 1 no té centre d'inversió i en contraposició als altres dos, no és pas pla, sinó que presenta un angle dièdric Ag1S1S2Ag2 de 152°. Per la mateixa raó, la disposició estereoquímica dels lligands, que és ara del tipus *syn exo*, també resulta diferent.

En tots tres anells s'observa que, en ser les distàncies Ag-S_p i Ag'-S_p diferents, els ponts Ag-S_p-Ag' esdevenen asimètrics, més en l'anell 1 ($\Delta d=0.23$ Å) que no pas en l'anell 2 ($\Delta d=0.12$ Å), i encara menys en l'anell 3 ($\Delta d=0.05$ Å). Totes les distàncies Ag-S estan dins l'interval 2.55-2.78 Å (veure graf. 4-2; la suma dels corresponents radis covalents és 2.55 Å⁶).

La irregularitat dels dos tetràedres AgS₄ es reflecteix clarament en els angles dièdrics dels parells de plans AgS₂ que formen una unitat AgS₄ i en els angles S-Ag-S.

El valor del diedre definit pels plans (Ag1,S1,S2) i (Ag1,S3,S3A) és de 74.5°, força allunyat del valor teòric de 90° corresponent a un tetràedre regular. En canvi, l'angle dièdric entre els plans (Ag2,S1,S2) i (Ag2,S4,S4B) és de 92.5°, molt menys distorsionat.

Pel que fa als angles S-Ag-S, a l'entorn d'Ag1 varien des de 89.6 fins a 120.3°; a l'entorn d'Ag2, el ventall s'escurça des de 103.9 a 119.4°, per la qual cosa l'entorn d'Ag1 és força més irregular des del punt de vista angular.

A la figura següent es presenten d'altres paràmetres estructurals dels anells Ag₂S_{p2}, com ara les distàncies Ag...Ag (compreses entre 2.77 i 2.97 Å i per tant més curtes que la suma dels corresponents radis covalents, 3.06 Å⁶) i els angles Ag-S-Ag, força tancats (63.5-69.3°), tal com és característic d'aquest tipus de complexos.

La mitjana de les distàncies C-S dels 4 lligands independents és de 1.728 Å.

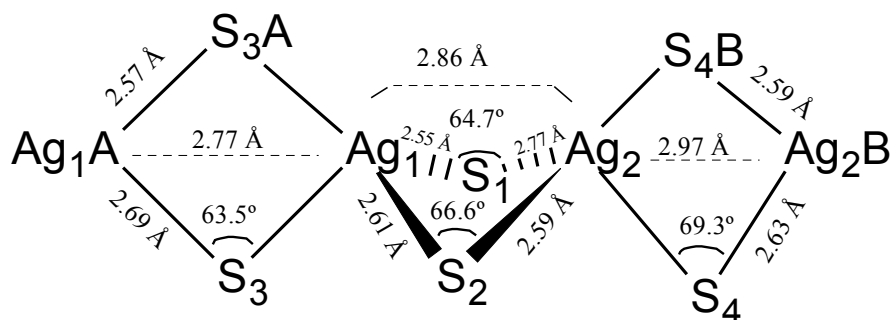


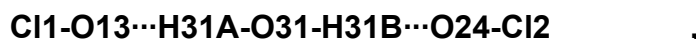
Fig. 5-13 Angles i distàncies dels anells Ag₂S₂ de les cadenes [Ag(py2tH)₂]_nⁿ⁺

5.3.2 Estructura cristal·lina i enllaços d'hidrogen

Cal assenyalar que es forma tot un seguit d'enllaços d'hidrogen on tots els protons amínics, els anions ClO_4^- i les molècules d'aigua incloses a la cel·la hi són implicats.

Tal com es pot veure a la Fig. 5-14, a la cel·la cristal·lina hi ha dues cadenes catióniques que segueixen la direcció de l'eix y , els àtoms constituents de les quals se situen al voltant de les dues cares yz . Entremig i per tant a l'interior, hi ha quatre anions ClO_4^- i dues molècules d'aigua, totes aquestes espècies relacionades pel centre d'inversió \bar{C} del bell mig de la cel·la.

Cada molècula d' H_2O forma pont, via enllaços d'hidrogen, entre dos anions perclorat cristal·logràficament independents.



i també entre les dues cadenes amb intervenció de protons amínics H3 i H2 pertanyents, respectivament, a lligands $\underline{3}$ i $\underline{2}$ de cadenes diferents, $\text{N3-H3}\cdots\text{O31}\cdots\text{H2-N2}$. L'oxigen de les molècules d' H_2O (veure Fig. 5-14) esdevé doncs tetracoordinat, $(\text{ClO}\cdots\text{H})_2\text{-O}\cdots(\text{H-N})_2$.

L'estabilitat del polímer resulta encara reforçada per la formació d'una segona connexió intercadena en què hi intervenen protons amínics H1 i H4, pertanyents als altres dos lligands $\underline{1}$ i $\underline{4}$ de cadenes diferents (veure Fig. 5-15), que interaccionen amb els dos perclorats anteriors enllaçats a la molècula d' H_2O ,



Així doncs, dos dels quatre oxígens de cada perclorat resulten involucrats en la xarxa d'enllaços d'hidrogen que s'estableix entre les cadenes catióniques (veure Fig. 5-14 i Fig. 5-16), la qual, juntament amb les interaccions coulòmbiques entre aquestes darreres i els anions, contribueix a mantenir la cohesió del cristall.

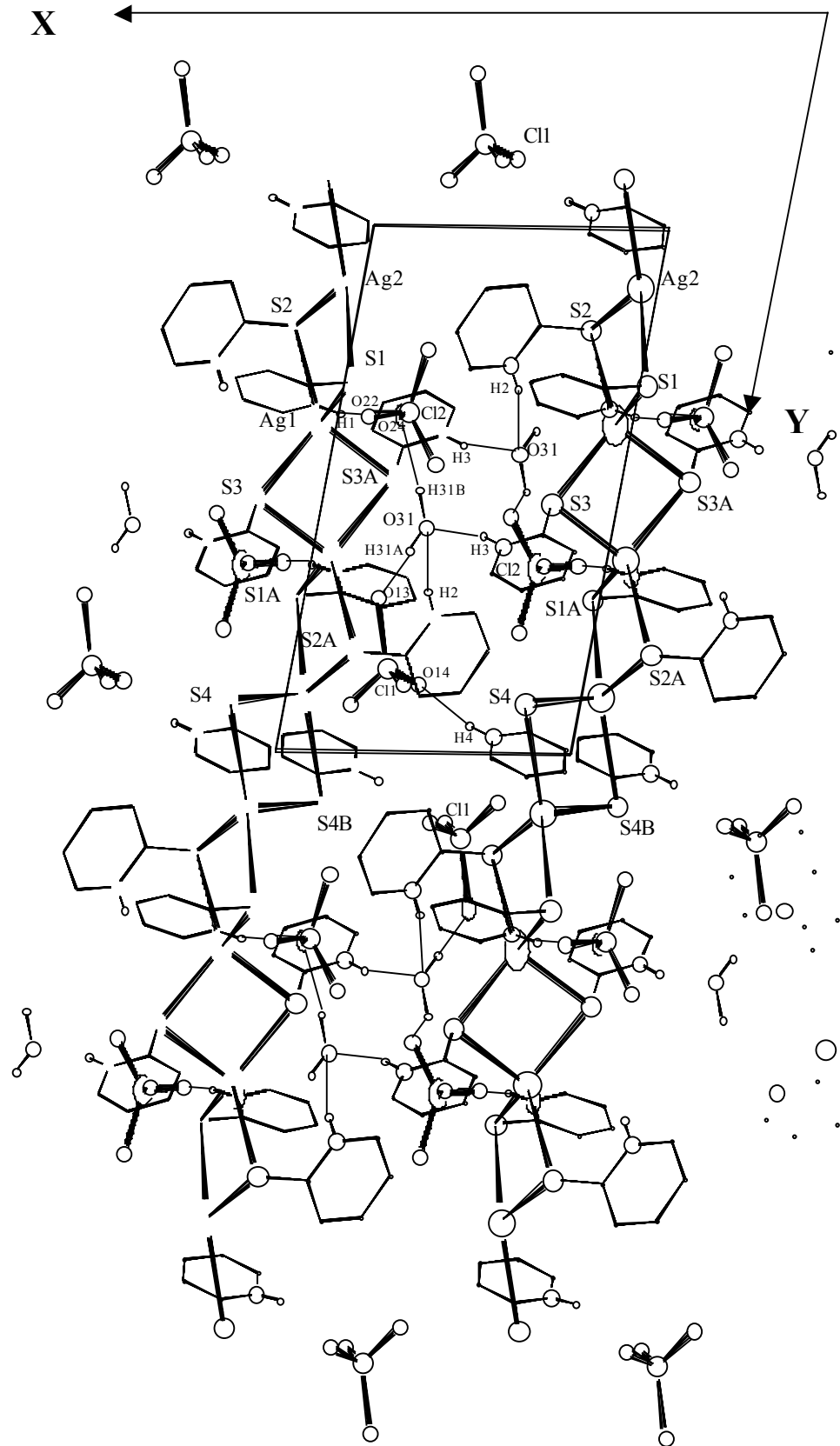


Fig. 5-14 Visió de la cel·la en la direcció de l'eix z , on s'ha omès un anió ClO_4^-

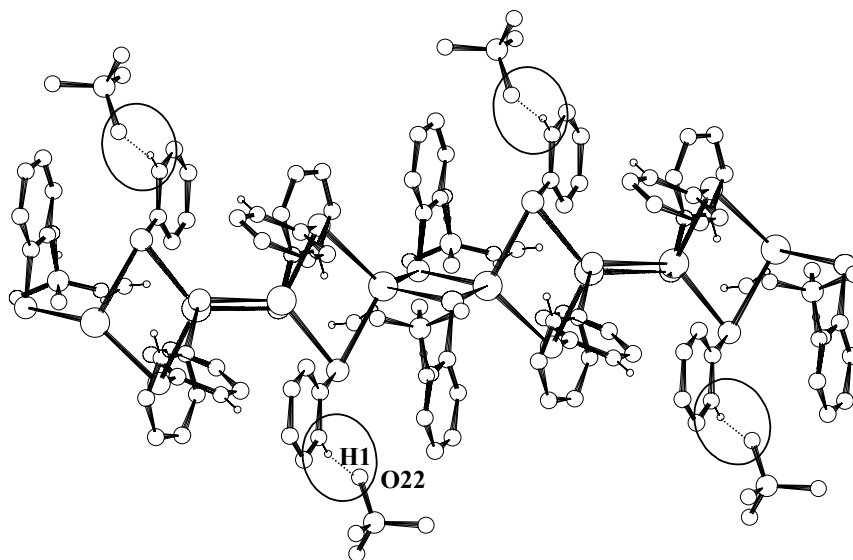


Fig. 5-15 Visió d'una de les cadenes $[Ag(py2tH)_2]_n^{n+}$, on poden observar-se els enllaços d'hidrogen que formen els protons amínics NH1 amb els anions ClO_4^- .

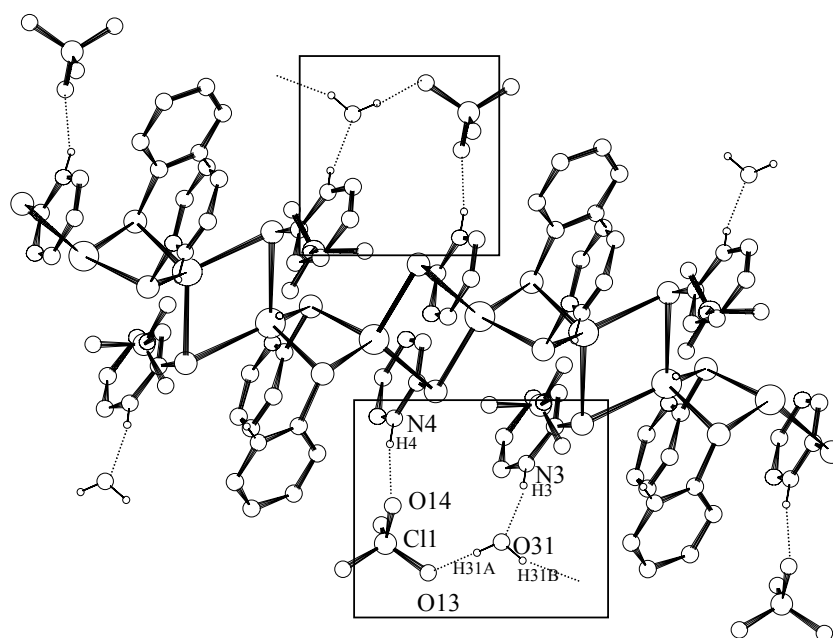


Fig. 5-16 Visió d'una de les cadenes $[Ag(py2tH)_2]_n^{n+}$, on pot observar-se la contribució dels protons amínics NH3 i NH4, l'aníó ClO_4^- i la molècula d' H_2O a l'estructura d'enllaços d'hidrogen.

Les esmentades interaccions d'enllaços d'hidrogen resulten encara duplicades pel centre d'inversió \underline{C} , de manera que la totalitat de lligands (8), cadascun amb el seu protó amínic, anions perclorat (4) i molècules d' H_2O (2) de la cel·la unitat hi participen. Com pot veure's a la Fig. 5-14, la polimerització via enllaços d'hidrogen progressa en la direcció \underline{x} i les cadenes catióniques en la direcció \underline{y} . Es pot per tant considerar que el polímer finalment resultant és bidimensional i que els seus àtoms constituents defineixen capes paral·leles als plans \underline{xy} . Aquestes capes estan prou separades, de manera que no es poden considerar interaccions enllaçants significatives entre elles, situant-se a les seves parts més externes en la direcció de l'eix \underline{z} els oxígens que no contribueixen a la xarxa d'enllaços d'hidrogen, O11 i O12, O21 i O23 i els seus relacionats per simetria (veure Fig. 5-17).

Els paràmetres geomètrics corresponents a aquest sistema d'enllaços d'hidrogen es reflecteixen a la taula següent:

Taula 5-9 Paràmetres geomètrics dels enllaços d'hidrogen presents a $[\{\text{Ag}(\text{py}2\text{tH})_2\}(\text{ClO}_4)]_n$

A-H...B	d (A...B)/Å	d (H...B)/Å	A-H-B (°)
N1-H1...O22(Cl2)	2.89	2.03	165
N2-H2...O31(OH ₂)	2.87	2.09	165
N3-H3...O31(OH ₂)	2.94	2.09	165
N4-H4...O14(Cl1)	2.90	2.03	170
H-O31-H31A...O13(Cl1)	2.80	1.99	164
H-O31-H31B...O24(Cl2)	3.04	2.31	149

Els criteris que donen suport a l'existència d'aquests enllaços d'hidrogen són els valors de les distàncies H...B, sempre força inferiors a la suma de radis de van der Waals d'O i H (2.70 Å)⁶, i les distàncies A...B, també de l'ordre de la suma de radis de van der Waals ($R_{\text{vdW}(\text{N})}+R_{\text{vdW}(\text{O})}=3.05 \text{ Å}$; $R_{\text{vdW}(\text{O})}+R_{\text{vdW}(\text{O})}=3.00 \text{ Å}$)⁶. Així mateix, els valors dels angles A-H-B són, en tots els casos, prou propers a l'angle ideal de 180° .

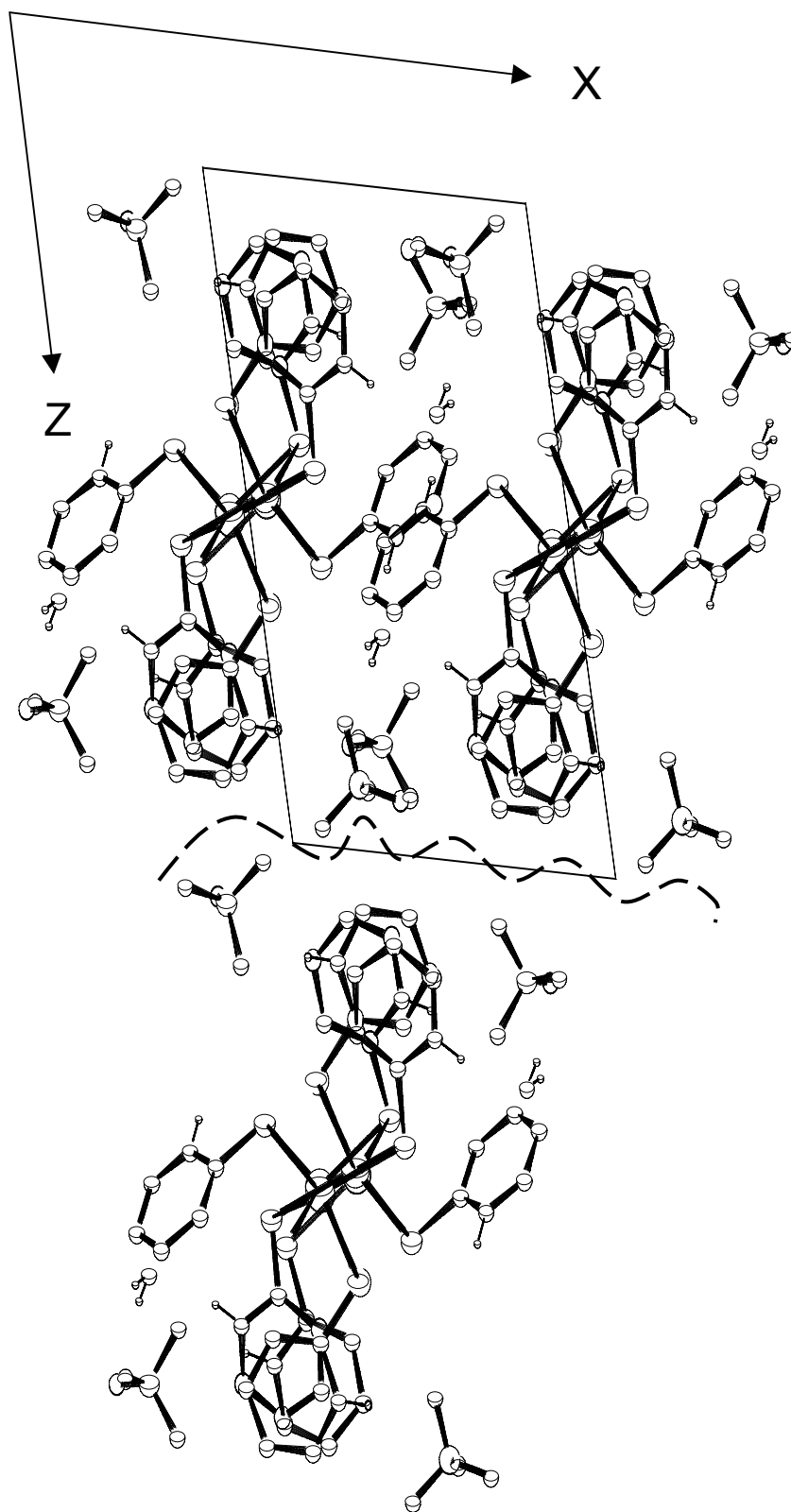


Fig. 5-17 Visió de la cel·la en la direcció de l'eix y , on es remarca (corba discontinua —) que no hi ha interaccions enllaçants significatives entre capes en la direcció de l'eix z .

5.3.3 Discussió comparativa de resultats

La mitjana de les distàncies Ag-S té un valor de 2.62 Å, el qual és perfectament comparable amb la distància Ag-S trobada en complexos tetraèdrics de plata⁷ amb lligands que contenen sofre, 2.60 Å.

Així mateix, la mitjana de les distàncies S-C, 1.73 Å, és força propera a 1.724 Å, valor mitjà^a en el cas de complexos de tipus tioamida del grup 11.

Pel que fa a la bibliografia, ja s'ha esmentat en la discussió del complex monomèric d'estequiometria 1:2 d'aquest mateix treball de recerca, que es coneix un complex homolèptic de Ag amb tiourees i estequiometria 1:2, $[\{Ag(dmtu)_2\}(ClO_4)]_n$ ⁸, que té una estructura polimèrica com l'acabada de descriure. Aquest complex polimèric és força més regular que l'obtingut per nosaltres, ja que en lloc dels tres anells Ag_2S_2 que presenta el $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)]_n$, només en té dos.

Aquests anells, ambdós centrosimètrics, presenten unes distàncies $Ag \cdots Ag$ (3.20, 3.21 Å) i uns angles Ag-S-Ag (75 i 77°) força més grans que els corresponents valors del nostre complex (distàncies $Ag \cdots Ag$ =2.77, 2.86 i 2.97 Å; angles Ag-S-Ag= 63, 65, 67 i 69°).

5.3.4 Estereoquímica i estructura electrònica

D'altra banda i anàlogament al cas del $[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$, pot fer-se un estudi aproximatiu al tipus d'enllaç que s'estableix en els tres anells Ag_2S_2 diferents, atès que l'anàlisi de l'orientació dels lligands pont pot oferir informació per a racionalitzar l'estereoquímica i l'enllaç metall-lligand dels esmentats anells Ag_2S_2 del catió polimèric, tot considerant la donació d'electrons per part d'una combinació adequada dels orbitals moleculars disponibles dels lligands. Aquests inclouen un o ambdós orbitals híbrids sp^2 no enllaçants del sofre i l'orbital molecular $p\pi$ de la tioamida. Aquest orbital és perpendicular als primers i es concentra en l'enllaç C-S del lligand, amb contribució majoritària de l'àtom de sofre⁹. Aquests orbitals moleculars dels

^a Calculat a partir de les dades obtingudes en la cerca realitzada a la *Cambridge Structural Database* (veure graf. 4-3 del capítol anterior).

l·ligands pont (HOMOs), cadascun amb un parell d'electrons, poden interaccionar amb dos orbitals híbrids sp^3 buits, un per cada àtom de plata del pont Ag-S-Ag.

Aquest tipus d'estudis dirigits a proposar un model d'enllaç M-S a partir de l'anàlisi de l'estereoquímica han estat prèviament duts a terme en complexos dinuclears amb l·ligands tio(mono- o di)amida^{10,11}, però també en alguns de tipus polimèric¹²⁻¹⁵. Tots aquests exemples contenen tant l·ligands de tipus pont com de tipus terminal, mentre en el complex aquí estudiat, tots els l·ligands fan de pont.

Per a descriure l'orientació dels quatre l·ligands pont independents del nostre complex catiònic es poden emprar dos paràmetres estructurals:

- a) L'angle diedre entre el pla Ag_2S i el pla del l·ligand [aquest representat per $NC(S)C$], que anomenarem angle *tilt*.
- b) Els angles diedres entre el pla del l·ligand, $NC(S)C$, i els plans $AgSC$, dels quals n'hi ha dos, un per a cada àtom de plata; es anomenarem angles *twist*.

Els valors d'aquests paràmetres han estat calculats per al complex polimèric, així com per a complexos relacionats. Tots aquests valors es mostren a la Taula 5-10.

Si l'angle *tilt* és proper a 0° , tots els àtoms del l·ligand i els del fragment Ag_2S tendeixen a ser coplanars; en particular, també la unitat $AgS(C)Ag$ seria plana, de manera que en els dos enllaços S-Ag hi participarien majoritàriament els dos orbitals sp^2 del sofre amb els seus quatre electrons inicialment no enllaçants. És a dir, un enllaç de tres centres (Ag-S-Ag) i quatre electrons (que anomenarem de tipus **A**), al qual li correspondrien idealment angles *twist* de 0 i 180° , un angle Ag-S-Ag de 120° , i on la línia definida pels dos àtoms de N (en el cas de tiourees) o la corresponent línia N-C (en el cas de tiomonoamides) seria paral·lela a la línia Ag-Ag. Se n'han inclòs alguns exemples^{15,16} a la Taula 5-10.

D'altra banda, en el cas dels angles *twist*, si un d'aquests és proper a 0° indicaria que un dels dos àtoms de plata, posem per cas Ag d'un pont Ag-S-Ag', restaria prop del pla del l·ligand, permetent la donació convencional d'un parell d'electrons d'un orbital sp^2 del sofre a l'orbital sp^3 de l'àtom de Ag. Per a completar l'enllaç del pont Ag-S-Ag' i tenint en compte que els l·ligands pont són

virtualment perpendiculars als fragments Ag-S-Ag', el solapament òptim d'un orbital sp^3 de l'àtom d'Ag' s'assoliria utilitzant l'orbital molecular $p\pi$ C=S, que és perpendicular a l'orbital sp^2 . Així, aquest sistema d'enllaç Ag-S-Ag' de tipus tricèntric a quatre electrons, que anomenarem de tipus **B**, estaria relacionat amb un parell d'angles *twist* ideals de 0 i 90° per a respectivament Ag i Ag' ($\Delta_{tw}=90^\circ$), sempre que el corresponent angle *tilt* s'acosti a 90°. Aquest és el cas de $[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$, anteriorment analitzat, on un dels enllaços Ag-S es formaria a partir d'un orbital sp^2 del S (angle ideal de 0°), mentre l'altre empraria principalment un orbital $p\pi$ C=S parcialment deslocalitzat sobre l'anell del lligand (angle ideal de 90°). Si bé aquest model ideal pressuposaria un valor de l'angle Ag-S-Ag' de 90°, de fet, és significativament menor en la majoria d'anells M_2S_2 formats amb lligands de tipus tioamida, que resten dins l'interval 67-80°, alguns d'ells^{10,17} arribant a 90° (per sota de 70° en el nostre cas).

Tot observant a la Taula 5-10 els valors corresponents a $[Ag(py2tH)_2(ClO_4)]_n$, podem constatar que als quatre lligands independents els corresponen valors de l'angle *tilt* propers a 90° i no pas a 0°, cosa que exclou que en la formació dels enllaços Ag-S-Ag hi intervinguin alhora els dos orbitals sp^2 de l'àtom de sofre.

Els resultats de la mateixa Taula 5-10 mostren que únicament els lligands 2 i 4 s'apropen a les condicions ideals abans esmentades, com es pot intuir geomètricament a partir de la Fig. 5-18. Mentre un dels dos angles *twist* d'aquests lligands pràcticament assoleixen els valors teòrics de 90° (S2) o 0° (S4), el segon s'allunya en cada cas uns 20° dels valors ideals. D'altra banda, les diferències entre els dos angles *twist* per a cada parella, $\Delta_{tw}= 67.3^\circ$ (S2) i 71.7° (S4), són molt properes als respectius valors dels angles Ag-S-Ag' (66.6°, 69.3°), restant però ambdues lluny de 90°, tot contrastant amb el model d'enllaç inicialment assumit.

Aquestes dades suggereixen que el solapament màxim tant de l'orbital sp^2 com de l'orbital molecular $p\pi$ C=S no s'assoleix ni en la unitat Ag1-S2-Ag2 ni en l'anell 3 (ligand 4), de manera que cal alguna correcció en el model d'enllaç proposat per a explicar millor el valor real de Δ_{tw} .

Aquest paràmetre correspon de fet al diedre definit pels plans Ag-S-C i Ag'-S-C al voltant de la línia S-C, i és sempre lleugerament més gran que el corresponent angle pla Ag-S-Ag'. La coincidència exacta d'aquests dos angles només s'aconseguiria si el vector internuclear S-C fos normal al pla Ag-S-Ag', essent la diferència entre els dos valors tant més gran com més baix sigui el pendent d'aquest vector.

Per a una millor identificació d'un parell donat d'angles *twist*, (α_1, α_2) amb $\alpha_2 > \alpha_1$ i on $\Delta_{tw} = \alpha_2 - \alpha_1$, amb el model d'enllaç pressuposat de tipus **B**, hem estimat com a possibles valors aquells inclosos dins els intervals generals de límits $-45 \leq \alpha_1 \leq 45$ i $45 \leq \alpha_2 \leq 135$. Aquestes dades, juntament amb valors associats d'angles *tilt* propers a 90° , correspondrien a totes les orientacions possibles per als lligands pont tioamida, donades per $(\alpha_1, \alpha_1 + \Delta_{tw})$, a les quals contribuirien alhora un orbital sp^2 del S i l'orbital molecular $p\pi$ C=S.

Entre totes aquestes geometries, el solapament màxim amb un dels dos orbitals sp^3 de plata s'aconseguiria mitjançant l'orbital sp^2 en el cas ideal (0, Δ_{tw}), on $\alpha_1 = 0$, però mitjançant l'orbital $p\pi$ (C=S) per al parell ideal ($90 - \Delta_{tw}, 90$), on $\alpha_2 = 90^\circ$. A la inversa, s'esperarien solapaments baixos en el cas d'orientacions properes a les definides pels valors extrems dels intervals $(-45, 45)$ i $(45, 135)$.

És de suposar que factors com l'impediment estèric dels lligands pont, efectes d'enllaços d'hidrogen i l'empaquetament cristal·lí afectin d'alguna manera la geometria ideal basada en factors electrònics, tot essent responsables de les grans variacions observades en els paràmetres estructurals α_i i Δ_{tw} de la Taula 5-10. Aquest model d'enllaç **B**, que permet racionalitzar l'estereoquímica dels lligands 2 i 4 de les cadenes $[Ag(py2tH)_2]_n^{n+}$, ha estat anteriorment proposat en la majoria d'anells $M_2(\mu-S)_2$ (M=Ag, Cu) pertanyents a complexos amb lligands tio(mono- o di)amida^{10,18}.

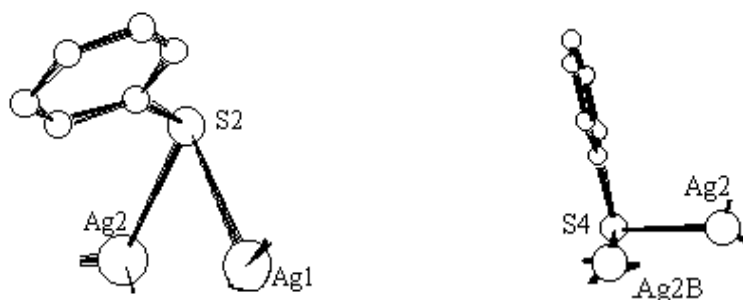


Fig. 5-18 Representacions on es pot visualitzar que en els enllaços S2-Ag1 i S4-Ag2 hi contribuiria principalment l'orbital $p\pi$ de l'enllaç C-S, mentre els enllaços S2-Ag2 i S4-Ag2B es formarien majoritàriament a partir d'un orbital sp^2 del respectiu àtom de sofre (veure text)

Tot i que els quatre lligands del complex tenen angles *tilt* propers a 90° , els lligands 1 i 3 es comporten de manera diferent als anteriorment esmentats 2 i 4, atès que els seus respectius valors dels angles *twist* tenen signes oposats i valors absoluts molt propers. Com es pot veure a la Fig. 5-19 i a la Fig. 5-20, això significa que els plans corresponents als primers lligands no són només quasi perpendiculars a les unitats angulars Ag-S-Ag, sinó que poden considerar-se aproximadament bisectrius d'aquestes darreres, fet corroborat per les distàncies dels corresponents àtoms de plata als plans dels lligands, $d(\text{Ag1,Ag2} - \text{pla llig. 1})=1.52, 1.24$; $d(\text{Ag1,Ag1A} - \text{pla llig. 3})=1.30, 1.43 \text{ \AA}$.

Amb aquesta geometria, l'únic orbital amb el qual un lligand de tipus tioamida pot contribuir a l'enllaç pont és un orbital sp^2 amb el seu parell d'electrons. En qualsevol dels dos lligands, aquest darrer orbital, juntament amb dos orbitals híbrids sp^3 d'un parell d'àtoms de plata, donarien lloc a un sistema deficient en electrons de tipus tricèntric a dos electrons (model **C**) per als lligands pont S1 i S3, tal com també s'havia proposat per als anells Cu_2S_2 del polímer $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9]_n(\text{NO}_3)_{4n}$ ¹³.

Aquesta suposició està d'acord amb les distàncies curtes metall-metall i corresponents angles pont força tancats, Ag1-Ag1A (2.77 Å); Ag1-S3-Ag1A (63.5°) i Ag1-Ag2 (2.86 Å); Ag1-S1-Ag2 (64.7°), mentre els valors corresponents als ponts S2 i S4, assumint que es tracti de sistemes tricèntrics a 4 electrons, són respectivament més grans, Ag1-S2-Ag2 (66.6°) i Ag2-Ag2B (2.97 Å); Ag2-S4-Ag2B (69.3°).

Es pot concloure doncs que un lligand tioamida pont podria estar relacionat amb aquest model d'enllaç **C**, sistema tricèntric deficient en electrons, al qual l'àtom de sofre aportaria només dos electrons d'un dels seus dos orbitals sp^2 , si tingués un parell d'angles *twist* propers [idealment $(-\alpha, \alpha)$ on $\Delta_w=2\alpha$] que corresponguessin a l'orientació ideal esmentada en què el pla del lligand tioamida bisectés exactament l'angle M-S-M'. Tot i així, altres factors geomètrics determinants, com ara l'empaquetament del cristall, enllaços d'hidrogen o impediments estèrics dels lligands, poden fer que el pla de la

tioamida es separi d'alguna manera de la bisectriu de la unitat plana M-S-M', tot mantenint-se la perpendicularitat entre el primer i el darrer d'aquests plans.

Això porta a orientacions generals per a aquest tipus d'enllaç, més correctament expressades mitjançant parells d'angles *twist* diferents ($-\alpha_1, \alpha_2$), amb valors α_i dins l'interval aproximat $25 < \alpha_i < 45$ i on $\Delta_{tw} = \alpha_2 + \alpha_1 < 80^\circ$. Aquesta darrera condició comporta un angle pont relativament petit i una distància metall-metall també curta, ambdós paràmetres característics d'aquest model d'enllaç C.

Altres espècies químiques amb anells M_2Lp_2 d'aquestes característiques estructurals, en els quals s'admet deficiència electrònica interpretable a partir d'enllaços (3c-2e), són el polímer $[Be(CH_3)p_2]_n$ ¹⁹ i el dímer $[(H_3C)_2Al(CH_3)p_2Al(CH_3)_2]$ ²⁰, que presenten angles M-C_p-M de 66° i 74.3°, respectivament. Els corresponents paràmetres en els anells objecte del nostre estudi són: $d(Ag1-Ag2) = 2.86 \text{ \AA}$, $Ag1-S1-Ag2 = 64.7^\circ$ (lfig. 1) i $d(Ag1-Ag1A) = 2.77 \text{ \AA}$, $Ag1-S3-Ag1A = 63.5^\circ$ (lfig. 3), essent 3.06 Å la suma de radis covalents en el cas $Ag \cdots Ag$ ⁶.

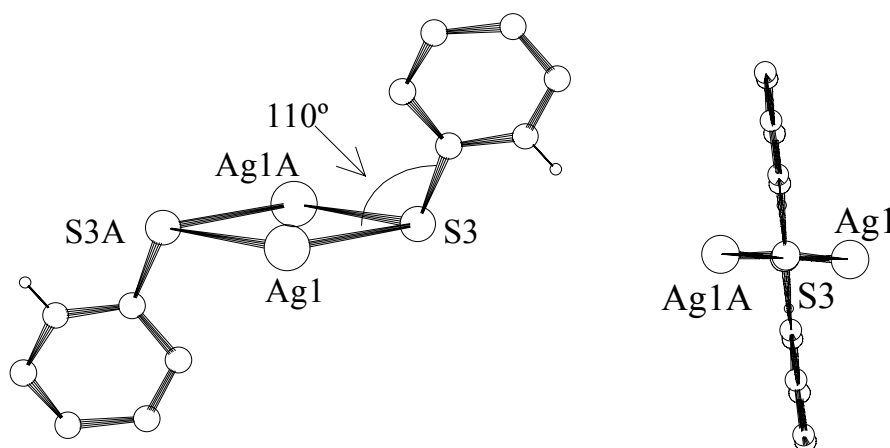


Fig. 5-19 Representacions on es pot observar la disposició del lligand 3 respecte els dos metalls als quals està enllaçat, Ag1 i Ag1A.

Els valors d'aquests darrers paràmetres, conjuntament amb la disposició estereoquímica dels plans dels lligands 1 i 3, que bisequen aproximadament els respectius angles Ag-S-Ag dels anells Ag_2Sp_2 , i les referències bibliogràfiques^{13,15,21}, ens permeten proposar que les unions Ag-S-Ag associades als lligands 1 i 3 corresponen a enllaços tricèntrics de 2 electrons, els quals serien aportats per l'àtom de sofre pont mitjançant un dels seus orbitals sp^2 . D'acord amb aquest model, el valor ideal de l'angle que forma el vector C-S amb el pla Ag_2S seria de 120° .

D'altra banda, la contribució de l'orbital $p\pi$ S-C a l'esmentat enllaç via S1 o S3 seria poc significativa, donat que els vectors Ag-S (que segueixen les respectives direccions de l'orbital σ de cada metall) formen un angle d'uns 64° i per tant se separen aproximadament només uns 30° del pla del lligand. Aquestes condicions geomètriques impliquen que la superposició entre la combinació adequada dels orbitals σ dels dos metalls i l'orbital $p\pi$ S-C seria força petita.

Les figures següents permeten visualitzar clarament la disposició estereoquímica dels lligands 1 i 3 en relació als anells Ag_2S_2 , la qual, com ja s'ha comentat, permet interpretar els respectius enllaços Ag-S-Ag' com de caràcter (3c-2e).

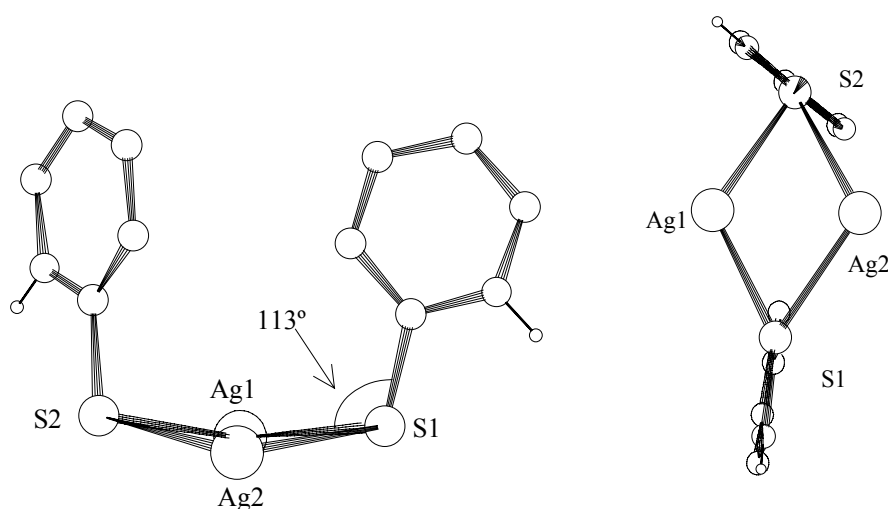


Fig. 5-20 Representacions on es pot observar la disposició del lligand 1 respecte els dos metalls als quals està enllaçat, Ag1 i Ag2.

Tot i que no es troba en cap dels anells Ag_2S_2 del complex polimèric, considerem útil esmentar una altra orientació ideal en la qual el pla de la tioamida, tendint també a ser ortogonal a la unitat angular M-S-M', no romandria en el pla bisectriu d'aquesta darrera, sinó en un de perpendicular. Així, la línia N-N (en lligands tiourea) o la corresponent N-C (en tiomonoamides) seria paral·lela a la línia M-M'. En aquesta geometria, l'orbital molecular $p\pi$ C=S, amb el sofre com a principal contribuent, romandria en la direcció de la bisectriu de l'angle M-S-M', permetent així la interacció d'aquest orbital amb el seu parell d'electrons amb dos orbitals sp^3 buits dels àtoms metàl·lics. Aquest fet menaria a la formació d'un altre sistema deficient en electrons de tipus tricèntric a dos electrons, que anomenarem model **D**.

Mentre la notació dels parells d'angles *twist* ($-\alpha, \alpha$) és general per a les dues orientacions ideals atribuïbles a deficiència electrònica, la relació $\Delta_{tw}=180-2\alpha$ només seria aplicable a la situació del model **D**. Un exemple en seria $M(tu)_2Cl$ (M=Cu, Ag), els únics complexos fins ara descrits on l'enllaç per pont de S ha estat explicat d'acord amb aquest model. Com a conseqüència de les restriccions estereoquímiques i factors electrònics, el pla de la tiourea i per tant el vector N-N es desvia uns 8° de la direcció de la línia M-M', l'angle *tilt* essent prou proper a 90° .

Aleshores, per a un enllaç per pont de S amb deficiència electrònica, on els dos únics electrons fossin aportats per l'orbital molecular $p\pi$ C=S (tipus **D**), les orientacions generals probables correspondrien, tot i que només basades en els dos complexos esmentats, a parelles d'angles *twist* ($-\alpha_1, \alpha_2$), amb $\Delta_{tw}=180-(\alpha_2+\alpha_1)$, on els valors de α_i romandrien ambdós dins l'interval aproximat $40 \leq \alpha_i < 65$. Aquest interval angular s'hauria de correspondre amb una distància M-M relativament curta.

Així doncs, a una estereoquímica experimental determinada se li pot assignar amb força versemblança un dels quatre modes d'enllaç per pont de sofre acabats de descriure per a complexos tioamida, si els valors corresponents als angles *tilt* i *twist* tal com s'han definit cauen aproximadament dins un dels intervals que s'han estimat. D'acord amb aquests criteris, s'han classificat a la Taula 5-10 alguns complexos tioamida

que contenen anells $M_2(\mu-S)_2$ o ponts angulars M-S-M', tot indicant els paràmetres angulars dels ponts i el model d'enllaç que se'ls ha proposat.

Finalment, els valors dels paràmetres geomètrics dels tres tipus d'anells Ag_2S_{p2} presents en el complex $\{[Ag(py2tH)_2](ClO_4)_n\}$ i els de l'anell únic del complex $[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$, ambdós estudiats en aquest treball, es poden correlacionar amb el tipus d'enllaç que s'ha proposat per a les respectives unitats Ag-S_p-Ag. Així, la distància Ag-Ag més curta (2.77 Å) i l'angle Ag-S_p-Ag més tancat (63.5°), corresponents a l'anell 2 (lilig. 3), s'han associat a un enllaç tricèntric de 2 electrons, els quals provindrien d'un orbital sp^2 de l'àtom de sofre pont (Taula 5-10).

A l'extrem oposat, les distàncies Ag-Ag més llargues (2.97, 3.06 Å) i els angles Ag-S_p-Ag comparativament més oberts (69.3, 71.7°), presents a l'anell 3 (lilig. 4) i a l'espècie $[Ag_2(etu)_6]^{2+}$, correspondrien a enllaços tricèntrics de 4 electrons, procedents en aquest cas d'un orbital sp^2 del sofre i de l'orbital $p\pi$ S=C localitzat majoritàriament també sobre l'àtom de sofre.

L'anell 1 (no centrosimètric i per tant configurat per dos lligands no equivalents, 1 i 2) representaria una situació intermèdia, amb una distància Ag-Ag de 2.86 Å i angles Ag-S_p-Ag de 66.6° (S2) i 64.7° (S1), on en els enllaços Ag-S_p-Ag intervindrien el sofre S2 amb orbitals sp^2 i $p\pi$ S-C (3c-4e) i el sofre S1 amb un orbital sp^2 (3c-2e).

Taula 5-10 Relació entre alguns paràmetres angulars i l'enllaç per pont de sofre proposat pel complex $[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{0.5}]_n$ i per a d'altres compostos amb lligands tioamida que contenen anells $M_2(\mu_2-S)_2$ o ponts senzills M-S-M'

Àtom de sofre pont	Angle tilt ^a	Angles twist ^b	Δ_{tw}^c	Angle M-S-M'	Mode d'enllaç M-S-M ^d	Ref.	
$[Ag_2(etu)_6](ClO_4)_2$							
S2	97.92	(12.6, 86)	73.4	71.7	sp ² + C=S pπ (B)	Aquest treball	
$[\{Ag(py2tH)_2\}(ClO_4)(H_2O)_{0.5}]_n$							
S1	(Anell 1)	79.2	(-31.1, 36.1)	67.2	64.7	sp ² (C)	Aquest treball
S2		84.6	(21.5, 88.8)	67.3	66.6	sp ² + C=S pπ (B)	
S3 (Anell 2)		82.4	(-32.1, 34.0)	66.1	63.5	sp ² (C)	
S4 (Anell 3)		85.5	(-1.7, 70.0)	71.7	69.3	sp ² + C=S pπ (B)	
$[\{Ag(dmtu)_2\}(ClO_4)]_n$							
S1 (Anell 1)		83.0	(18.5, 94.5)	76.0	74.9	sp ² + C=S pπ (B)	8
S2 (Anell 2)		73.7	(18.0, 98.0)	80.0	76.6	sp ² + C=S pπ (B)	
$(\mu_4-S) a [\{Ag_4(py2tH)_6\}(NO_3)_4]_n$							
S2 ^e		88.6	(-36.9, 41.9)	78.8	72.3	sp ² (C)	22
Anells $Cu_2(\mu_2-S)_2 a [Cu_2(py2tH)_6]X_2$ (X=Cl; X=Cl, Br; X=p-MeC₆H₄SO₃)							
(X=Cl) S		80.6	(6.5, 84.5)	78.0	74.3	sp ² + C=S pπ (B)	28
(X=Cl) S		79.9	(7.0, 85.0)	78.0	74.6	sp ² + C=S pπ (B)	23
(X=Br) S		82.0	(6.5, 83.5)	77.0	73.8	sp ² + C=S pπ (B)	23
(X=p-MeC ₆ H ₄ SO ₃) S		86.1	(-37.0, 38.0)	75.0	69.6	sp ² (C)	5
$[\{Cu(q2tH)_2\}(PO_2F_2)]_n$							
S1 (cadena 1)		90 ^f	(-45.0, 45.0)	90.0	84.0	sp ² + C=S pπ (B)	24
S2 (cadena 2)		90 ^f	(-44.0, 44.0)	88.0	84.0	sp ² + C=S pπ (B)	
Anells $Cu_2(\mu_2-S)_2 a [ciclo-\{(\mu_2-bzimztH)_6(CubzimztH)_4\}](ClO_4)_4 \cdot 14 H_2O$							
S3		88.3	(-28.5, 44.5)	73.0	69.1	sp ² (C)	25
S4		86.0	(-17.5, 54.5)	72.0	66.8	sp ² + C=S pπ (B)	
Ponts M-S-M' a $[MCl(tu)_2]_n$ (M=Ag, Cu)							
(M=Ag)	S2	76.2	(-42.1, 58.8)	79.1	77.3	C=S pπ (D)	15
	S3	26	(7.5, 167.0)	159.5 ^g	133.5	sp ² + sp ² (A)	
(M=Cu)	S2	69.8	(-39.3, 54.6)	86.1	82.5	C=S pπ (D)	26
	S3	14.8	(0.6, 169.6)	169.0 ^g	138.1	sp ² + sp ² (A)	
Pont Cu-S-Cu en el complex $[Cu_2Cl_2(etu)_3(\mu-etu)]$							
S2		12.6	(-4.8, 167.0)	171.8 ^g	137.3	sp ² + sp ² (A)	16

a) (El significat dels superíndexs a-g s'indica a la pàgina següent)

- b) Angle dièdric entre el pla d'un lligand tioamida o tiourea que fa de pont i el pla de l'anell M_2S_2 o del pont M-S-M'.
- c) Parell d'angles dièdrics que forma un lligand pont en relació als plans M-S-C i M'-S-C; (α_1, α_2) , on $\alpha_2 > \alpha_1$.
- d) Per als models d'enllaç A, B i C, $\Delta_{tw} = \alpha_2 - \alpha_1$.
Pel model D, $\Delta_{tw} = 180 - (\alpha_2 + \alpha_1)$.
- e) Orbitals moleculars localitzats sobre el sofre, cadascun amb un parell d'electrons, que contribueixen de manera majoritària a l'enllaç per pont de S.
- f) S₂ resta en un pla de simetria, de manera que les unitats Ag₁-S₂-Ag₁B i Ag₁A-S₂-Ag₁C que constitueixen el pont quàdruple correspondrien a un parell de sistemes amb mode d'enllaç C.
- g) Valor imposat cristal·logràficament.
- h) Per a aquest mode d'enllaç A, no hi ha cap relació entre Δ_{tw} i l'angle d'enllaç M-S-M.

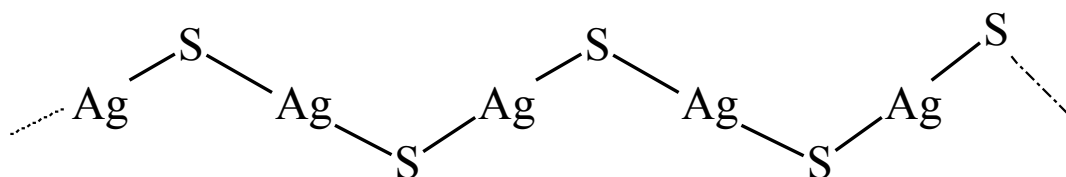
5.4 Propostes estructurals

Anàlogament a com s'ha fet en els capítol anteriors, es proposaran possibles estructures per als complexos dels quals no ha estat possible obtenir cristalls de prou qualitat per a la seva resolució estructural per difracció de raigs X.

En el cas de la *piridin-2-tiona* es tracta de:



Per a aquesta molècula es proposa el mateix tipus d'estructura polimèrica lineal, amb coordinació primària AgS₂ digonal que s'ha postulat per als complexos 1:1 amb *l'etilentiourea*



Aquesta estructura en forma de cadena seria semblant a la determinada per difracció de raigs X en el compost $[\text{Ag}(\text{tmtu})(\text{ClO}_4)]_n$, (veure capítol IV). Tot i que a diferència d'aquest cas, amb el lligand *py2tH* hi ha grups N-H que poden participar en la formació de ponts d'hidrogen, no tenim cap mena d'evidència de què es pugui tractar de cadenes lineals senzilles o de què pugui haver-hi associació en forma de cadenes dobles com en l'esmentat complex amb lligands *tmtu*. Malgrat que en aquest cas els anions ClO_4 participen en la coordinació, tampoc hi ha prou arguments (veure apartat 4.3.2) per a proposar o denegar aquesta eventualitat en el complex $[\text{Ag}(\text{py2tH})](\text{ClO}_4)$.

- $[\text{Ag}(\text{py2tH})_3](\text{ClO}_4)$

Com ja s'ha comentat, dues són les possibles estructures d'aquest complex: **monomèrica**, amb una espècie catiònica del tipus $[\text{AgL}_3]^+$, o bé **dimèrica**, amb un catió dinuclear $[\text{Ag}_2\text{L}_6]^{2+}$. Si bé aquesta darrera espècie dinuclear és lleugerament més freqüent que la primera, en aquest mateix treball de recerca s'ha pogut determinar un exemple de cada tipus, $[\text{Ag}(\text{tmtu})_3](\text{ClO}_4)$ i $[\text{Ag}_2(\text{etu})_6](\text{ClO}_4)$.

Amb l'objectiu d'estimar qualitativament el grau d'impediment estèric del lligand, s'han comparat estructures d'altres complexos metàl·lics de la mateixa *piridin-2-tiona* i de complexos de plata amb d'altres lligands semblants.

Tot i que podria semblar que el principal factor condicionant a l'hora de formar-se una o altre espècie fos l'impediment estèric que pugui presentar el lligand, en examinar la bibliografia es pot veure que no és pas l'únic, havent-se pogut constatar que hi ha altres factors que afavoreixen que l'estructura resulti monomèrica o dimèrica.

Així, presentem tres complexos^{5,27,28} de Cu^I d'estequiometria 1:3 (veure Fig. 5-21 i Fig. 5-22), que no adopten pas tots la mateixa configuració i que fan palès que altres factors poden entrar en joc, com ara el contractatió present i l'extensió dels possibles enllaços d'hidrogen que es puguin formar.

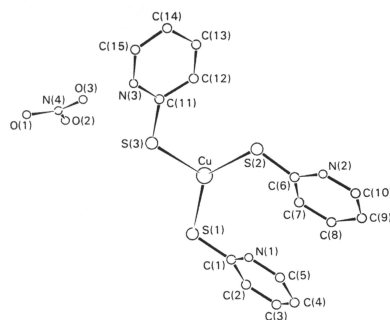


Fig. 5-21 Estructura del complex $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_3](\text{NO}_3)$

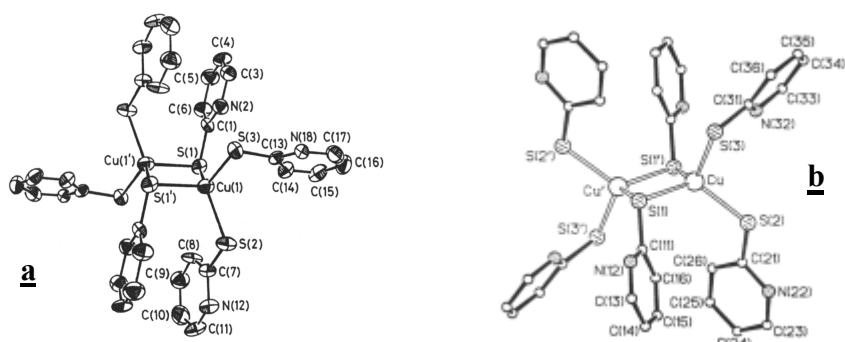


Fig. 5-22 Estructura del catió $[\text{Cu}_2(\text{py}2\text{tH})_6]^{2+}$ en els complexos $[\text{Cu}_2(\text{py}2\text{tH})_6]\text{X}_2$ $\text{X}=\text{Cl}^-$ (a, ref. 28); $\text{X}=\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (b, ref. 5)

Tanmateix, l'impediment estèric no és un factor exclouent en la formació de complexos dinuclears, a la vista de les espècies dimèriques presentades^{5,28}, on el lligand estudiat complexa un catió metàl·lic més petit que l' Ag^I , Cu^I . D'altra banda, també s'ha demostrat l'existència d'un fragment mononuclear $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_4]^+$ aïllat en el complex²⁹ del mateix lligand $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_4](\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})$.

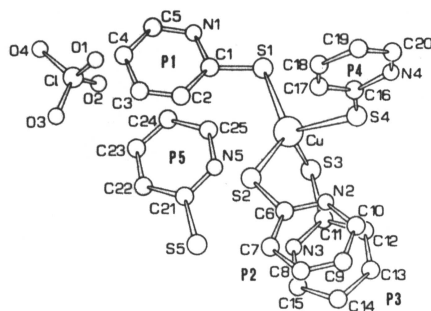


Fig. 5-23 Estructura del complex $[\text{Cu}(\text{py}2\text{tH})_4](\text{ClO}_4) \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})$

També es coneix un complex d' Ag^I d'estequiometria 1:4 amb el lligand derivat *1-metil-piridin-2-tiona*³⁰, l'impediment estèric del qual és encara més gran que el del lligand aquí estudiat.

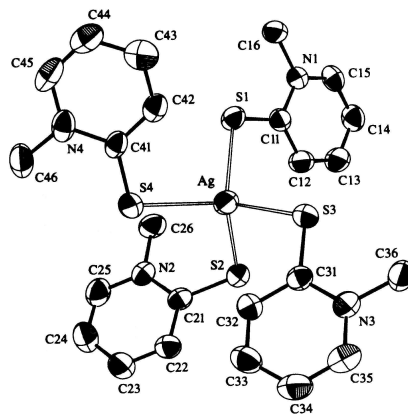


Fig. 5-24 Estructura de del complex $[Ag(C_6H_7NS)_4](BF_4)$

És a dir, l'Ag^I és capaç d'envoltar-se tetraèdicament de quatre lligands *py2tH*, no solament en el complex $[Ag(py2tH)_2]_n(ClO_4)_n$ descrit en aquest mateix treball, sinó també amb el seu lligand derivat N-metilat, més voluminos.

Altres dades poden ajudar-nos en la proposta d'una estructura dimèrica per al complex $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$, com per exemple el fet que els seus espectres de ¹H i ¹³C siguin significativament semblants als del complex⁵ d'estructura coneguda $[Cu_2(py2tH)_6][MeC_6H_4SO_3]_2$.

A partir de les consideracions anteriors, proposem doncs per al compost $[Ag(py2tH)_3](ClO_4)$ una estructura dinuclear, $[Ag_2(py2tH)_6](ClO_4)_2$, en fase sòlida.

5.5 Bibliografia

- ¹ Katritzky, A.R.; Jones R. A. *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2947-58.
- ² Kennedy, B. P.; Lever, A. B. P. *Can. J. Chem.*, 1972, vol. 50, p. 3488-507.
- ³ Evans, I.P.; Wilkinson G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, p. 946-51.
- ⁴ Pretsch, E. *Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos*. 2^a ed. espanyola. [Barcelona] : Springer-Verlag Ibérica, cop. 1998. ISBN 84-07-00501-0.
- ⁵ Davies, S. C.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, p. 2409-18.
- ⁶ Huheey J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4^a ed. New York : Harper Collins College Publishers, 1993. ISBN 0-06-042995-X.

- ⁷ Casals, I. *Síntesi i Caracterització estructural de Complexos de Mercaptoamines alifàtiques amb Zn, Cd, Hg i Ag*. Director: Pilar González Duarte. Tesi Doctoral. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Química, 1991. Exemplar fotocopiat.
- ⁸ Pakawatchai, C.; Sivakumar, K.; Fun, H. *Acta Cryst.*, 1996, vol. C52, p. 1954-7.
- ⁹ Aslanidis, P.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1997, vol. 254, p. 277-84.
- ¹⁰ Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.*, 1994, vol. 129, p. 91-156.
- ¹¹ I Taylor Jr., I. F.; Weininger, M. S.; Amma, E. L. *Inorg. Chem.*, 1974, vol. 13, p. 2835-42.
- ¹² Crumbliss, A. L.; et al. *J. Chem. Soc., Chem Comm*, 1974, p. 545-6.
- ¹³ Vranka, R. G.; Amma, E. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, p. 4270-1.
- ¹⁴ Gash, A. G.; et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, p. 256-7.
- ¹⁵ Vizzini, E. A.; Taylor, I. F.; Amma, E. L. *Inorg. Chem.*, 1968, vol. 7, p. 1351-7.
- ¹⁶ Battaglia, L. P.; et al. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 1976, p. 143-6.
- ¹⁷ Raper, E. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1992, vol. 194, p. 51-5.
- ¹⁸ W.W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*. 2nd ed. San Diego [etc.]: Academic Press, 1993. ISBN 0-12-562981-8
- ¹⁹ Snow, A. I.; Rundle, R. E. *Acta Cryst.*, 1951, vol. 4, p. 348-52.
- ²⁰ Lewis, P. H.; Rundle, R. E. *J. Chem. Phys.*, 1953, vol. 21, p. 986-92.
- ²¹ Hanic F.; Durcanska, D. *Inorg. Chim. Acta*, 1969, vol. 3, p. 293-8.
- ²² Su, W.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2002, vol. 331, p. 8-15.
- ²³ Stergioudis, G. A.; et al. *Acta Cryst.*, 1987, vol. C43, p. 1685-8.
- ²⁴ Kitagawa, S.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1993, p.1399-404.
- ²⁵ Raper, E. S.; et al. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, vol. 149, p. 265-71.
- ²⁶ Spofford III, W. A.; Amma, W. L. *Acta Cryst.*, 1970, vol. B26, p. 1474-7.
- ²⁷ Kokkou, S. C.; et al. *Acta Cryst.*, 1983, vol. C39, p. 178-80.
- ²⁸ Constable, E. C.; Raithby, P. R. *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 1987, p. 2281-3.
- ²⁹ Kokkou, S. C.; et al. *Acta Cryst*, 1985, vol. C41, p. 1040-3.
- ³⁰ Giusti, G.; et al. *Acta Cryst*, 1996, vol. C52, p. 1914-7.