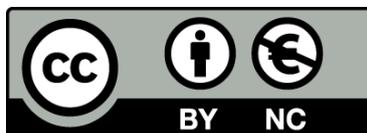




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

**Compuestos de coordinación
derivados de 4,5-dimercapto-1, 3-ditiol-2-tiona 4,5-
dimercapto-1,3-ditiol-2-ona y $\Delta^{2,2'}$ -bis (5-ceto-1,3,4,6-
tetratiapentaleno : estudio de su
conductividad eléctrica**

Ramón Vicente Castillo



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència [Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons](#).

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia [Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons](#).

This doctoral thesis is licensed under the [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License](#).

COMPUESTOS DE COORDINACION DERIVADOS
DE 4,5-DIMERCAPTO-1,3-DITIOL-2-TIONA,
4,5 - DIMERCAPTO - 1,3 - DITIOL-2-ONA Y
 $\Delta^{2,2'}$ -BIS(5-CETO-1,3,4,6-TETRATIAPEN-
TALENO).-ESTUDIO DE SU CONDUCTIVIDAD
ELECTRICA.

Memoria presentada en la Facultad
de Química de la Universidad de Barcelo-
na por D.RAMON VICENTE CASTILLO para as-
pirar al grado de Doctor en Química

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700449175

JOAN RIBAS GISPERT, Profesor Titular de
Química Inorgánica de la Facultad de Química
de la Universidad de Barcelona.

CERTIFICA: que el trabajo "Compuestos de
coordinación derivados de 4,5-dimercapto-1,3-
ditiol-2-tiona, 4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-
ona y $\Delta^{2,2'}$ -bis(5-ceto-1,3,4,6-tetrahiapenta-
leno).-Estudio de su conductividad eléctrica"
que presenta D. Ramón Vicente Castillo, para as-
pirar al grado de Doctor en Química, ha sido
realizado bajo mi dirección en el Departamento
de Química Inorgánica de esta Facultat.

Barcelona, a 10 de abril de 1985



Fdo: Juan Ribas

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona bajo la dirección de Joan Ribas, maestro y amigo, al cual agradezco la ayuda y los consejos que han hecho avanzar esta Tesis Doctoral.

Agradezco también:

- a Santiago Alvarez la ayuda prestada en los aspectos teóricos de este trabajo

- a Patrick Cassoux, Lydie Valade, Marie-Francoise Bruniquel y Michèle Bousseau la acogida dispensada durante mis estancias en el Laboratoire de Chimie de Coordination del CNRS de Toulouse, así como el haberme hecho participe de su competencia en este campo de investigación.

- a Xavier Solans, Gabriel Germain y Manuel Font-Altaba por haberme ayudado con su experiencia y competencia en el campo de la Cristalografía.

- a Dominique de Montauzon la ayuda prestada en el campo de la Electroquímica; a Guillermo Muller sus consejos sobre Resonancia Magnética Nuclear; a Ramón Companyó su ayuda en la obtención de los análisis de sodio; a Claude Sourisseau la obtención y discusión de los espectros de Raman de resonancia; a Michel Verdaguer su ayuda en la discusión de los datos de susceptibilidad magnética.

Finalmente expreso mi gratitud, por su apoyo y paciencia constantes, a mis compañeros en este Departamento:

Carmen, Carmeta, Joaquim, Oriol, Miquel Seco, Miquel Serra,
Rosa, Mercè, Manel, Imma, Margarita, Jaume, Josep, Manolo,
Joan Albert, Gemma, Dani, Amparo, Conchi, Alex, Joan Vilana,
Maria José, Montse Monfort, Albert, Montse Corbella, Juan García,
Nicanor, Miquel Ferrer, Maria Luisa, Lourdes y Jordi.

A mis padres y a Pilar

INDICE

1. INTRODUCCION	
1.1.- Generalidades sobre compuestos conductores	1
1.2.- Ditiolato y tetratiolato metálicos	6
1.3.- Objetivo de la Tesis	9
1.4.- Bibliografía	11
2. OBTENCION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA	
2.1.- Obtención del $O_2C_4S_4$	15
2.2.- Síntesis del $O_2C_8S_8$	18
2.3.- Síntesis del anión $SC_3S_4^{2-}$	20
2.4.- Sales de tipo $C_x[MC1_4]$	23
2.5.- Síntesis de la dppe	24
2.6.- Compuestos de tipo $[MC1_2(Phos)_2]$	25
2.7.- Compuestos de tipo $[MC1_2(bipy)]$	30
2.8.- Síntesis de $(TTF)_3(BF_4)_2$	33
2.9.- Bibliografía	34
3. COMPUESTOS POLIMERICOS DERIVADOS DE $O_2C_4S_4$ Y $O_2C_8S_8$	
3.1.- Introducción	37
3.2.- Parte experimental	42
3.3.- Caracterización de los nuevos compuestos	50
3.4.- Resultados y discusión	60
3.5.- Analogía isolobular para sistemas extensos	65
3.6.- Conductividad y posibles estructuras	70
3.7.- Propiedades magnéticas	73
3.8.- Conclusiones	85
3.9.- Bibliografía	87
4. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS ESPECIES	
$[M(XC_3S_4)(Phos)_2]$; X=O,S.	
4.1.- Introducción	93
4.2.- Síntesis de los nuevos compuestos	96
4.3.- Obtención de $(COPh)_2(OC_3S_4)$	104

4.4.-	Discusión de los resultados	105
4.5.-	Estudio electroquímico de los compuestos [M(SC ₃ S ₄)(Phos) ₂]	121
4.6.-	Determinación de la estructura cristalina del [Pt(SC ₃ S ₄)(dppe)]	129
4.7.-	Bibliografía	137
5.	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS ESPECIES [M(SC ₃ S ₄)(bipy)]. ESTUDIO DE SU OXIDACION CON YODO	
5.1.-	Introducción	141
5.2.-	Intento de síntesis de los compuestos tipo [M(OC ₃ S ₄)(bipy)]	143
5.3.-	Síntesis de los compuestos [M(SC ₃ S ₄)(bipy)] (M = Ni, Pd, Pt)	146
5.4.-	Caracterización de los nuevos compuestos [M(SC ₃ S ₄)(bipy)]	149
5.5.-	Estudio electroquímico	157
5.6.-	Compuestos [M(SC ₃ S ₄)(bipy)] I	164
5.7.-	Oxidación de los compuestos [M(SC ₃ S ₄)(bipy)]	167
5.8.-	Caracterización de los compuestos de fórmula [M(SC ₃ S ₄)(bipy)] I	169
5.9.-	Discusión de la posible estructura	185
5.10-	Bibliografía	187
6.	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS ESPECIES DERIVADAS DE LOS ANIONES OC₃S₄²⁻ Y C₂S₄⁴⁻	
6.1.-	Introducción	191
6.2.-	Intentos de síntesis del compuesto (NBut ₄) ₂ [Ni(OC ₃ S ₄) ₂].- Síntesis del (NBut ₄) ₂ [Ni ₂ (C ₂ S ₄) (OC ₃ S ₄) ₂]	193
6.3.-	Caracterización	198
6.4.-	Síntesis de los compuestos C _x [M(OC ₃ S ₄) ₂]	201
6.5.-	Caracterización de los compuestos estequiométricos C _x [M(OC ₃ S ₄) ₂]	204

6.6.-	Discusión de los resultados experimentales	208
6.7.-	Síntesis y caracterización de $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$	209
6.8.-	Oxidación con TTF^+ , iodo y oxígeno de los compuestos estequiométricos $\text{C}_x[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	215
6.9.-	Caracterización de los compuestos oxidados con TTF^+ y yodo	218
6.10-	Caracterización del compuesto obtenido por oxidación al aire de $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	224
6.11-	Bibliografía	232
7.	COMPUESTOS DINUCLEARES DEL TIPO $[\text{M}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{Phos})_4]$	
7.1.-	Introducción	235
7.2.-	Síntesis de nuevos compuestos de fórmula general $[\text{M}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{Phos})_4]$	237
7.3.-	Caracterización de los nuevos compuestos	240
7.4.-	Descomposición del $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$	245
7.5.-	Resolución de la estructura cristalina de $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \frac{1}{2}\text{CCl}_3\text{H}$	250
7.6.-	Estructura cristalina del $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \frac{1}{2}\text{CCl}_3\text{H}$	252
7.7.-	Bibliografía	256
8.	MÉTODOS EXPERIMENTALES	259
9.	CONCLUSIONES	267

CAPITULO 1

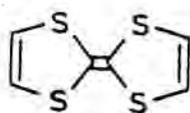
INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.

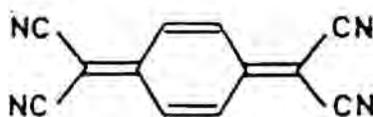
1.1- GENERALIDADES SOBRE COMPUESTOS CONDUCTORES

El interés por los compuestos moleculares de coordinación que presentan en estado sólido propiedades físicas no usuales fue suscitado por los trabajos de Yamada sobre la sal verde de Magnus (MGS) (1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ y sobre el complejo de Ni(II) con dimetilglioxima (2). Este interés se vió aumentado por el anuncio -y posterior verificación- de nuevas e inesperadas potencialidades de estos compuestos en el dominio de la conductividad eléctrica.

Los primeros trabajos sobre complejos de metales de transición pusieron en evidencia que el origen de su conductividad metálica estaba ligada a la naturaleza monodimensional(1-D) de su estructura y a la existencia de estados de oxidación fraccionarios, como por ejemplo, en el caso más estudiado de todos ellos, el KCP (3) ($\text{KCP} = \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A estos esfuerzos investigadores en el campo de la Química Inorgánica vinieron a sumarse nuevos esfuerzos en el campo de la Química Orgánica que condujeron a la síntesis y estudio de los llamados "Metales Orgánicos", de los cuales el más estudiado ha sido el TTF-TCNQ (TTF = tetratiofulvaleno; TCNQ = tetracianoquinodimetano)



TTF



TCNQ

Como en el caso precedente de los compuestos de coordinación conductores, las propiedades eléctricas de estos "metales orgánicos" estaban ligadas al carácter monodimensional de su estructura y a la existencia de un estado de oxidación fraccionario resultado de una transferencia de carga parcial entre el sistema pi del dador D (por ejemplo el TTF) y el sistema pi del aceptor A (TCNQ, por ejemplo). Tales compuestos han sido comunmente llamados compuestos dador-aceptor pi(D-A).

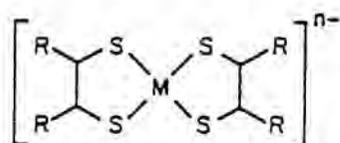
Por consiguiente, y sin diferenciar las sustancias conductoras típicas de la Química de Coordinación o las propias de la Química Orgánica, podemos resumir todo lo anterior diciendo que son dos las maneras de conseguir la conductividad eléctrica:

- a) oxidación parcial mediante un oxidante típico, como iodo, bromo, peróxido de hidrógeno etc, o mediante oxidación electroquímica
- b) oxidación parcial debida a una transferencia de carga entre dos sistemas pi deslocalizados, uno de los cuales "acepta" una cierta densidad electrónica del otro.

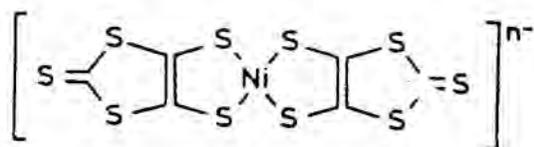
En la década de los 80, cuando se inició esta Tesis Doctoral (enero de 1982), ya habían aparecido muchas publicaciones sobre el tema, muy especialmente en el campo de los metales orgánicos. El balance que se podría hacer sería el siguiente:

1) todos los sistemas moleculares conductores parecían presentar una disposición estructural monodimensional. Esta condición aparentemente necesaria, se volvía en contra del propio objetivo deseado. En efecto, tal como lo había predicho Peierls en 1955 (4), tales sistemas 1-D presentarían una inestabilidad estructural a baja temperatura que se traduciría en transiciones de fase metal-aislante (llamadas precisamente transiciones de Peierls). Paradójicamente, la mayoría de trabajos presentados tenían por objeto el estudio de estas transiciones de Peierls, mientras que tal hecho parecía excluir a priori la posibilidad de obtener sistemas conductores metálicos a baja temperatura y, a fortiori, sistemas supraconductores.

2) en el dominio de la Química de Coordinación, el éxito obtenido mediante el descubrimiento del KCP y sus derivados inmediatos, fue seguido de numerosos fracasos. Así, por ejemplo, se dedicó un enorme esfuerzo de investigación al estudio de los bis(ditiolato)metalatos, $[M(S_2C_2R_2)]^{n-}$ (5)



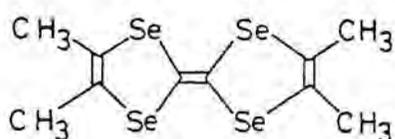
(Cfr parte 1.2 de esta Introducción) sin lograr la síntesis de ningún compuesto que presentara alta conductividad metálica, hasta fecha muy reciente (6). Con todo, tales investigaciones no fueron del todo infructuosas: Interrante y col. (7) pusieron en evidencia, mediante estos estudios y por primera vez, las llamadas transiciones de spin-Peierls, que son al magnetismo lo que las transiciones de Peierls a la conductividad. Asimismo, los trabajos efectuados en el Laboratorio de Chimie de Coordination de Toulouse con complejos metálicos y ligando ditiouoxalato, aunque no condujeron a la formación de nuevos polímeros conductores, sí permitieron caracterizar la primera cadena heterobimetálica ordenada ferrimagnética (8). Ha sido Underhill quien, muy recientemente (6) ha relanzado el interés por las investigaciones de los bis(ditolato)metalatos al conseguir complejos de oxidación parcial, muy conductores, como el $\text{Li}_{0.75}[\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Casi simultáneamente Ribas, Cassoux y Valade (9) consiguen la síntesis y caracterización de nuevos compuestos bis(ditolato)metalatos del tipo $(\text{Bu}_4\text{N})_x[\text{M}(\text{dmit})_2]$ (x menor que 1), también altamente conductores



3) en el dominio de los compuestos D-A, el aceptor elegido era, en casi todos los casos el TCNQ y sus derivados orgánicos (10,11). Pero un estudio sistemático de tales compuestos permitió precisar las condiciones en las cuales se efectúa la transferencia de carga del dador al aceptor. Mientras que hasta hace muy poco se admitía que en el TTF-TCNQ, el TTF no jugaba más que un modesto papel frente al TCNQ, Wudl observó en 1981 (12) que la mayoría de los sistemas orgánicos de alta conductividad estaban formados por radicales derivados del TTF pero no necesariamente del TCNQ y que la conductividad de los compuestos D-TCNQ era debido casi exclusivamente al apilamiento del sistema dador.

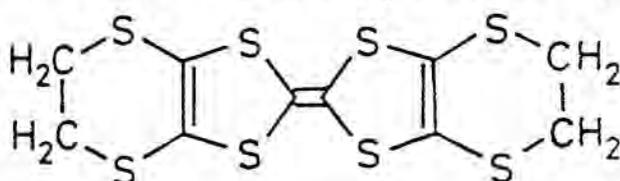
Ello ha conducido a la síntesis de los primeros radicales del tipo $(\text{TTF})X_y$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \dots$; $0 < y < 1$) (13) que constituyen uno de los

primeros ejemplos de compuestos moleculares que presentan alta conductividad. Este tipo de investigación, muy actual, ha permitido el descubrimiento de iones radicales de la serie $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ (TMTSF = tetrametil-tetraselenofulvaleno; $\text{X} = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- , AsF_6^- etc) (14)



TMTSF

así como de otras series análogas $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ (BEDT-TTF = bis(etilenditio-lato-tetratiofulvaleno); $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- , I_3^- , AsF_6^- etc) (15)



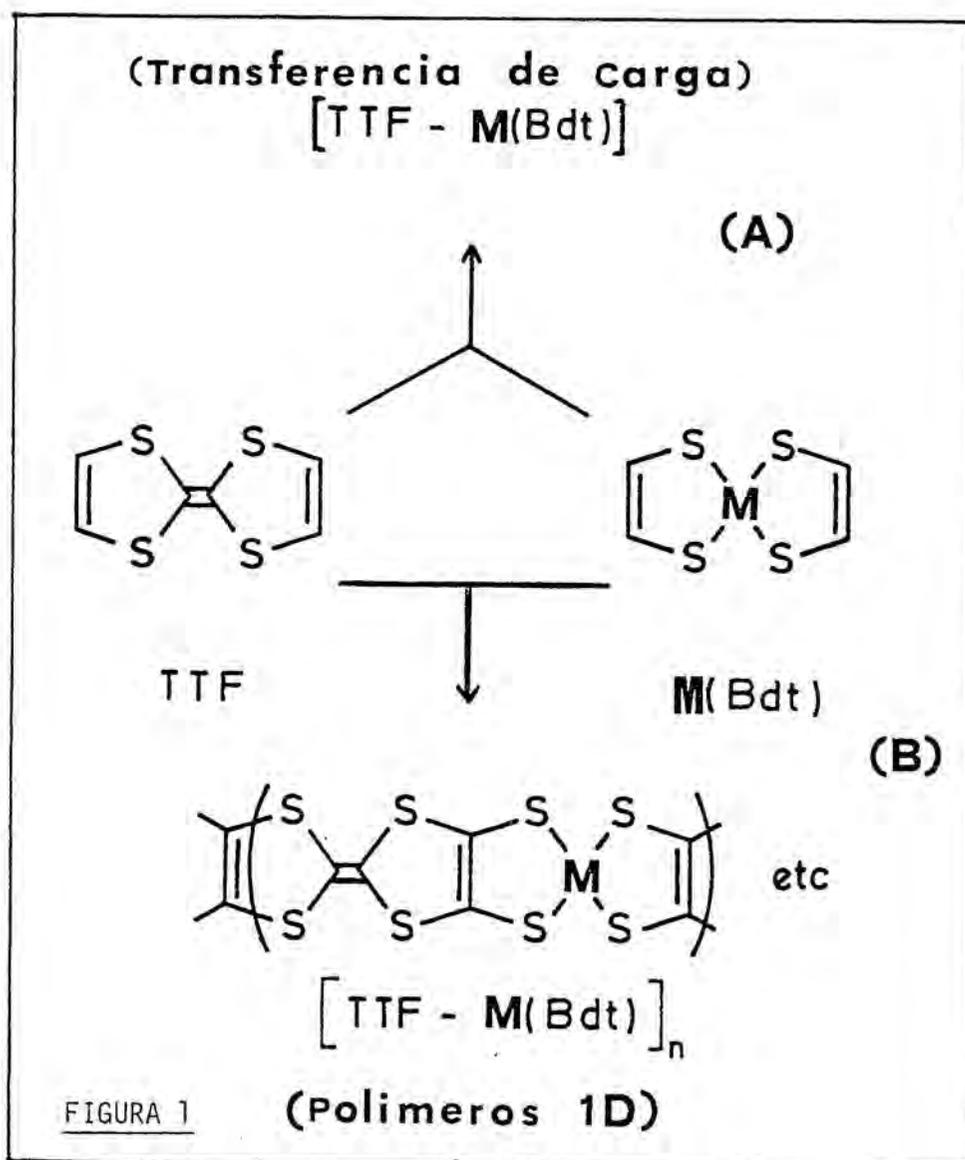
BEDT-TTF

La conductividad de tales compuestos es metálica hasta muy baja temperatura. Uno de ellos, el $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (14) es superconductor a presión ordinaria.

Los estudios emprendidos sobre estas dos series $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ y $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ han mostrado que una de las condiciones importantes para obtener un comportamiento superconductor es una dimensionalidad superior a uno que resulta, en las dos series, de la existencia de fuertes interacciones entre apilamientos de iones-radicales. Estas interacciones se traducen por distancias Se...Se o S...S intercadenas muy cortas. Es esta observación la que nos ha sugerido, a lo largo del desarrollo de este trabajo, la idea de la estrategia a seguir para conseguir compuestos de coordinación altamente conductores: aumentar la dimensionalidad y trabajar con moléculas orgánicas con gran número de átomos de azufre que permitan mayor número de interacciones intercadenas o intermoleculares.

4) si los bis(ditio)lato-metalatos producen, mediante oxidación parcial, compuestos altamente conductores y, por otra parte, el TTF y

derivados también los producen por transferencia de carga entre dador y aceptor, ¿por qué no unir en una sola molécula los fragmentos bis(ditiolato) y TTF de tal manera que puedan dar un polímero tipo cinta que a su vez pueda apilarse, aumentando así considerablemente su direccionabilidad? (figura 1)



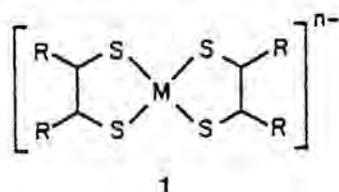
Fue también a partir de 1980 cuando esta idea de aumentar la direccionabilidad mediante polímeros 1-D (cinta) capaces de apilarse (por consiguiente 2-D), fue sugerida por Engler y col. (16). Fueron los primeros en conseguir una molécula cuyos fragmentos eran un bis(ditiolato)metalato y el TTF y otras más sencillas precursoras de la citada. En 1981

Ribas y Cassoux estudiaron sistemáticamente este tipo de sustancias y vieron la necesidad de proceder a una etapa de oxidación parcial (17) para conseguir tales polímeros conductores (lo que estaba totalmente de acuerdo con todos los resultados experimentales hasta la fecha). Uno de los objetivos principales de esta Tesis fue proseguir precisamente este estudio sistemático.

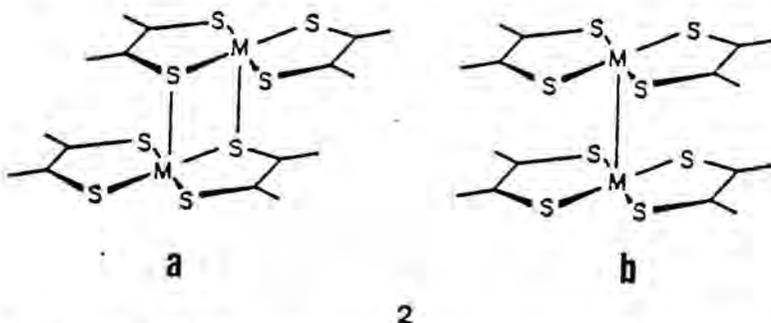
1.2- DITIOLATO Y TETRATIOLATO METALICOS

A la vista de todo lo anterior, el objetivo de esta Tesis Doctoral se centró en el estudio de las potencialidades de los derivados metal-bis(ditiolato) ya sean monómeros o polímeros, respecto a la conductividad eléctrica.

Los bis(ditiolato)metalatos **1** ($R=H, CN, CF_3, Ph; n=0,1,2$) son com-



puestos planares que pueden presentarse en el cristal como unidades aisladas, como dímeros con enlace metal-azufre **2a** o como dímeros con enlace metal-metal (18, 19) **2b**

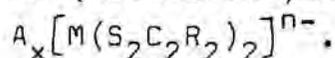


Según lo comentado anteriormente pueden sufrir oxidación parcial dando lugar a compuestos conductores (20). En la Tabla 1 se da una visión general de tales dímeros y polímeros 1-D apilados.

M	A	R	d ⁿ	Tipo de Asociación	M--S(o M--M) Distancia	Piramidalización ^a Å
Fe	Ph ₄ P	COOCH ₃	5	M-S dímero	2.466	0.434
Fe	n-Bu ₄ N	CN	5	M-S dímero	2.45	0.36
Co	-	CF ₃	5	M-S dímero	2.38	0.37
Co	n-Bu ₄ N	(C ₄ Cl ₂)/ ₂	6	M-S dímero	2.404	0.26
Pd	-	H	6	M-M dímero	2.790	0.12
Pt	-	H	6	M-M dímero	2.748	0.16
Ni	n-Bu ₄ N	(CS ₃)/ ₂	6.3	M-M apilamiento "slipped"		0
Ni	(TTF) _{0.5}	(CS ₃)/ ₂	6.5	M-M apilamiento "slipped"	3.55	0
Pt	Li _{0.5}	CN	6.5	M-M apilamiento irregular	3.346 3.987 4.298	0
Pt	Li _{0.82}	CN	6.8	M-M apilamiento	3.639	0
Ni	Ph ₃ MeP	CN	7	M-S "dímero"	3.591 3.708	
Ni	Et ₄ N	CN	7	M-S "dímero"	3.52	
Pt	Rb	CN	7	M-M "dímero"	3.356 3.512	
Cu	PClPh ₃	CN	8	M-M "dímero"	4.02 4.43	
Au	PClPh ₃	CF ₃	8	M-S "dímero"	3.96	

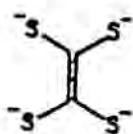
^aDistancia a que se encuentra el átomo H por encima del plano medio de los átomos de azufre.

TABLA 1-Propiedades estructurales de los bis(ditiolatos)metalatos asociados:

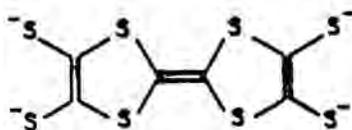


Por lo que respecta al fenómeno que queremos estudiar, la conductividad eléctrica, los bis(ditiolato)metalatos aislados o dímeros la presentan muy baja ($< 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ya hemos comentado anteriormente que tal conductividad puede aumentarse extraordinariamente por oxidación parcial o con contracciones que desempeñen el papel de transferencia de carga. Así, por ejemplo, el $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$, preparado por Ribas, Cassoux y Bousseau tiene una conductividad de $10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a la temperatura del He líquido (cristal único) (17,21)

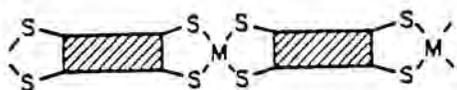
Si el ditiolato se reemplaza por un tetratioleno o tetratiolato, como el etilenotetratiolato(ett) **3** o el tetratiofulvalenotetratiolato(ttft) **4** pueden formarse cintas como las dibujadas en **5**, o capas bidimensionales como en **6**



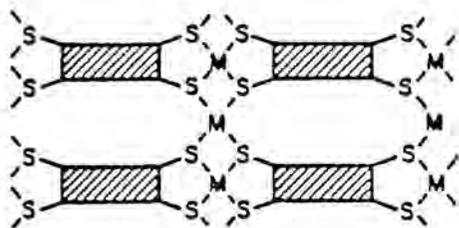
3



4

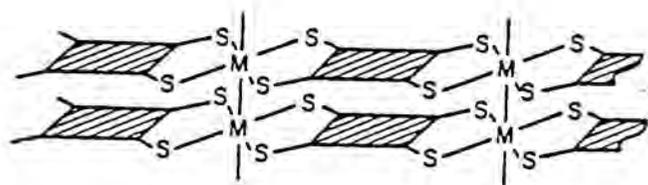


5

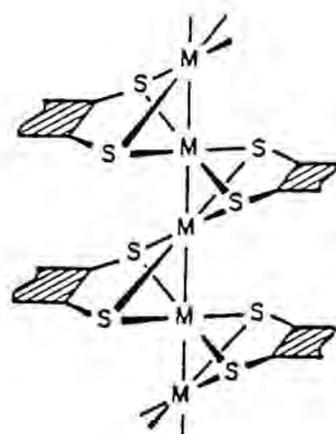


6

Combinando las hipotéticas cintas o capas, y dada la capacidad de los tetratiolenos a formar apilamientos, será fácil pensar en agrupaciones como la indicada en **7** o como la indicada en **8**. Compuestos similares existen con la unidad MS_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), ocupando el lugar del tetratioleno (22).



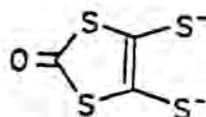
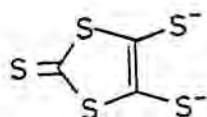
7



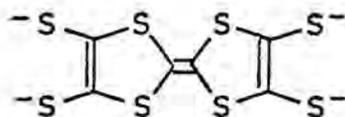
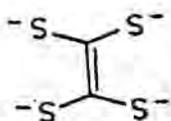
8

1.3- OBJETIVO DE LA TESIS

El objetivo de esta Tesis es la síntesis, caracterización y estudio de polímeros mono- y bidimensionales de alta conductividad eléctrica derivados de bis(ditiolato)metalatos o tetratiolatos. Para ello se han escogido ligandos sulfurados con alto número de átomos de S que permitan interacciones fuertes entre ellos, como son los dos ditiolatos siguientes:



y los tetratiolatos:



Por otra parte, para una mejor comprensión de la relación conductividad-estructura también se ha procedido al estudio de diversos compuestos mono o dinucleares discretos, obtenidos con tales ligandos.

Finalmente, se ha iniciado el estudio de compuestos mixtos planares

con un ditiolato y un ligando aminado plano, habiéndose escogido para tal estudio el ligando nitrogenado 2,2'-bipiridilo.

En todos los casos se ha procedido al estudio con los cationes Ni(II), Pd(II), Pt(II) , Au(III) y Cu(II) de gran tendencia a la coordinación plano-cuadrada.

1.4- BIBLIOGRAFIA

- (1) S.Yamada y R.Tsuchida, J.Chem.Soc.Jpn., 70,44 (1979); S.Yamada, J.Am. Chem.Soc., 73, 1579 (1951)
- (2) L.E.Godycki y R.E.Rundle, Acta Cryst., 6,478 (1953) ; S.Yamada y R.Tsuchida, J.Am.Chem.Soc., 75, 6351 (1963)
- (3) H.R.Zeller, Adv.Solid State Phys., 13, 21 (1973)
- (4) R.E.Peierls, "Quantum Theory of Solids", Clarendon Press, Oxford (1955); P.M.Chaikin, Ann.N.Y.Acad.Sci., 313, 128 (1978)
- (5) J.S.Miller y A.J.Epstein, J.Coord.Chem., 8, 191 (1979) ; M.N.Ahmad y A.Underhill, J.Chem.Soc., Dalton Trans. 165 (1983)
- (6) M.N.Ahmad y A.Underhill, J.Chem.Soc., J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1065, (1982)
- (7) J.W.Bray ,L.V.Interrante, I.S.Jacobs, J.S.Kasper, G.D.Watkins, S.H. Wee y J.C.Bonner, Phys.Rev.Letters, 35, 744 (1975); I.S.Jacobs, J.W. Bray, H.R.Hart, L.V.Interrante, J.S.Kasper, G.D.Watkins, D.E.Prober y J.C.Bonner, Phys.Rev., B14, 3036 (1976).
- (8) M.Verdaguer, A.Gleizes, J.Renard y J.Seiden, Phys.Rev.B, 9, 5144(1984);
- (9) J.Ribas y P.Cassoux, Comptes Rendus Acad.Sci. Paris 293, 287 (1981); L.Valade, M.Bousseau, A.Gleizes y P.Cassoux, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 110 (1983)
- (10) Molecular Metals, N.E.Hatfield,ed. NATO Conference Series, Vol.1 ,series VI, Plenum Press, NewYork, 1979; P.Delhaes, Mol.Cryst.Liq. Cryst. 96 229 (1983)

- (11) P. Delhaes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 96, 229 (1983)
- (12) F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7064 (1981)
- (13) P. Kathirgamanathan y D.R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 356 (1980); F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1962 (1975); C.K. Johnson y C.R. Watson, *J. Chem. Phys.*, 64, 2271 (1976); B.A. Scott, S.J. La Placa, J.B. Torrance, B.D. Silverman y B. Welber, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6631 (1977);
- (14) K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F.B. Rasmussen y C.F. Jacobsen, *Phys. Rev. Letters*, 46, 852 (1981); K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rundorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen and J.C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2440 (1981); A. Beno, G.S. Blackman, P.C.W. Leung, y J.M. Williams, *Solid State Comm.* 48, 99 (1983)
- (15) G. Saito, T. Enoki, K. Toruimi, H. Inokuchi, *Solid State Comm.*, 42, 557 (1982); H. Kobayashi, A. Hobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, y H. Inokuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 297 (1983); Y. Sasaki, G. Saito, y H. Inokuchi, *Chem. Letters*, 4, 581 (1983); S. Kagoshima, J.P. Pouget, G. Saito y H. Inokuchi, *Solid State Comm.*, 45, 1001, (1983); S.P. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott y R.L. Greene *Phys. Rev. Letters*, 50, 270, (1983), P.C.W. Leung, T.J. Emge, M.A. Beno, H.H. Wang, J.M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 7644 (1984)
- (16) E.M. Engler, R.R. Schumaker, U.S. Patent, 4.089. (1978) pag 857; N.M. Rivera, E.M. Engler, R.R. Schumaker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 184 (1979)
- (17) J. Ribas y P. Cassoux, *C.R. Acad. Sc. Paris.*, 293, 665 (1981)
- (18) R.P. Burns, C.A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 22, 303, (1979); J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffman, *Struct. Bond.* 50, 1 (1982); E. Hoyer, W. Dietzsch, W. Schroth, *Z. Chem.*, 11, 41 (1971); R. Heisemberg, *Prog. Inorg. Chem.*, 12, 295 (1970); D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.*,

- 11,233 (1970); G.N.Schrauzer, *Acc.Chem.Res.*, 2, 72,(1969); L.F.Lindoy *Coord.Chem.Rev.*, 4,41,(1969); J.A.McCleverty, *Prog.Inorg.Chem.*, 10, 49, (1968); A.Kobayashi ,Y.Sasaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 50, 2650,(1977);
- (19) K.W.Browall; T.Bursh; L.Interrante y J.S.Kasper, *Inorg.Chem.*, 11, 1800 (1972); K.W.Browall, L.V.Interrante y J.S.Jasper, *J.Am.Chem.Soc.*, 93, 6289 (1971).
- (20) M.M.Ahmad ,J.D.Turner ,A.E.Underhill, A.Kobayashi, I.Sasaki, y H.Kobayashi, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1759 (1984); M.M.Ahmad, D.J.Turner, A.E.Underhill, C.S.Jacobsen,K.Mortensen y K.Carneiro, *Phys.Rev. B*, 29,4796, (1984); A.Kobayashi, I.Sasaki, H.Kobayashi, A.E.Underhill, M.M.Ahmad, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 390 (1982); L.J.Alcácer, H.Novais, F.Pedroso, S.Flandrois, C.Coulon, D.Chasseau y J.Gaultier, *Solid State Comm.*,35 945, (1980); L.Valade, M.Bousseau, A.Gleizes y P.Cassoux, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* ,110 (1983); M.Bousseau, L.Valade, M.F.Bruniquel, P.Cassoux, M.Garbauskas, L.V.Interrante ,J.Kasper , *Nouveau J. Chim.* 8 ,3 (1984);
- (21) M.Bousseau, Thèse du Doctorat du Troisième Cycle. Université Paul Sabatier, Toulouse (France) (Julio 1984)
- (22) C.G.Pierpont, B.J.Corden y R.Eisenberg, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, 401 (196

CAPITULO 2

OBTENCION DE LOS PRODUCTOS
DE PARTIDA

2. OBTENCION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA.

2.1-OBTENCION DE 1,3,4,6-TETRATIAPENTALENO-2,5-DIONA, $O_2C_4S_4$.

La síntesis de este compuesto necesita varias etapas, las cuales se resumen en el esquema de la figura 1. Tanto esta síntesis como la siguiente, $O_2C_8S_8$, se basan en los trabajos de R.R.Schumaker y E.M.Engler(1,2).

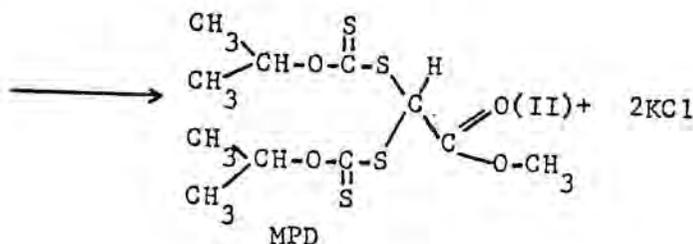
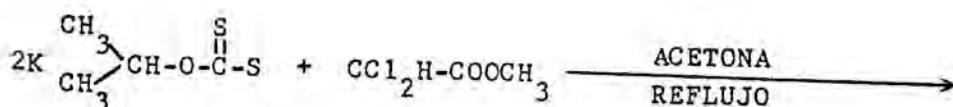
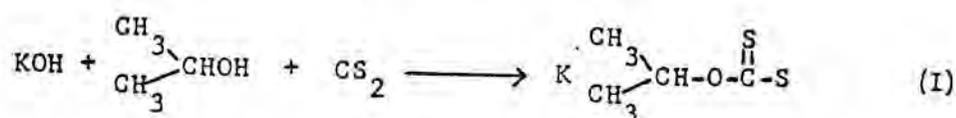


FIGURA 1. Obtención de 1,3,4,6-Tetratiaspentaleno-2,5-diona, $O_2C_4S_4$

2.1.1-Obtención del Isopropilditioarbonato de potasio(3).

En un matraz de fondo redondo de 1 litro de capacidad se colocan 100 gramos de KOH y 500 ml de alcohol isopropílico. Se lleva la mezcla a reflujo y se mantiene durante 30 minutos. Se deja enfriar y, una vez a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el KOH no disuelto. El líquido filtrado se coloca en un vaso de precipitados de tres litros de capacidad y se añaden, gota a gota y con agitación constante, 200 ml de CS_2 .

Se obtiene una emulsión amarilla mezclada con una pequeña cantidad de aceite rojizo. Se añaden 250 ml de éter etílico y se deja la mezcla en agitación durante 10 minutos. Se filtra y se obtiene un precipitado amarillo que se lava con 150 ml de éter en tres porciones y se seca al aire durante una noche. Se obtienen 270 gramos de isopropilditioarbonato de potasio(I).

2.1.2-Síntesis de metil-2,2-bis(o-isopropilditioarbonil) acetato(4).

Los 270 gramos de isopropilditioarbonato de potasio obtenidos en el anterior proceso se colocan en un matraz de de tres bocas de tres litros de capacidad provisto de refrigerante. Se añaden dos litros de acetona y, posteriormente, gota a gota y con agitación constante, 85 ml de dicloroacetato de metilo. Una vez acabada la adición se pone el sistema a reflujo durante cinco minutos y se deja enfriar.

Una vez a temperatura ambiente, se filtra para separar la mayor parte del KCl formado en la reacción. El líquido filtrado se lleva al evaporador rotatorio, a $35^\circ C$, para separar la acetona. Se obtiene así un líquido rojizo que se trata con 1500 ml de n-hexano para hacer precipitar el KCl no separado anteriormente. Se filtra de nuevo y del líquido filtrado se elimina el n-hexano en el evaporador rotatorio a

35 °C, manteniendo el proceso de evaporación al vacío durante 30 minutos una vez que ya no se observa condensación de disolvente. Se obtienen 204 gramos de un aceite anaranjado, metil-2,2-bis(o-isopropilditiocarbonil)acetato (II).

2.1.3-Síntesis de 1,3,4,6-tetratiapentaleno-2,5-diona (1,2).

En un matraz de tres bocas y tres litros de capacidad, colocado en un baño de hielo-sal gruesa y provisto de refrigerante se añaden, bajo nitrógeno, gota a gota y con agitación constante, 1092 ml de H_2SO_4 R.A. sobre los 204 gramos de metil-2,2-bis(o-isopropilditiocarbonil)acetato, procurando que la temperatura se sitúe entre 1 y 5 °C.

Cuando se llevan añadidos 750 ml de ácido sulfúrico, se añade el restante en porciones de 40 ml cada 2 minutos. Acabada la adición, se quita el baño de hielo y se mantiene la agitación durante 15 minutos al cabo de los cuales el líquido formado, en dos porciones, se deja caer sobre el hielo contenido en dos vasos de precipitados de tres litros de capacidad llenos hasta sus $3/4$ partes. Se agita con varilla de vidrio y se obtiene un precipitado marrón claro que se separa por filtración a través de un crisol filtrante con placa del número 3. Este precipitado se lava con agua y se seca al vacío en un desecador de pentóxido de fósforo.

De este sólido marrón, una vez seco, se separa mediante sucesivas recristalizaciones con acetonitrilo un sólido blanco en forma de agujas que se caracteriza como $O_2C_4S_4$ (III) a partir de su espectro I.R. (Figura 2) y su punto de fusión (152 °C). Se obtienen unos 15 gramos.

Las bandas para el espectro I.R. que aparecen en la bibliografía(1) son: 1727(m), 1678(s), 973(w) y 914(w), siendo el punto de fusión de 150 °C. Estos valores son perfectamente comparables con los obtenidos por nosotros.

Existe otra ruta para la síntesis de este compuesto desarrollada por H. Poleschner et al. (5,6).

2.2-SINTESIS DE $\Delta^{2,2'}$ -BIS(5-CETO-1,3,4,6-TETRATIAPENTALENO), $O_2C_8S_8 \cdot (1,2)$.

La síntesis de este compuesto, resultante de la dimerización de $O_2C_4S_4$ mediante trimetilfosfito, se resume en el esquema de la figura 3:

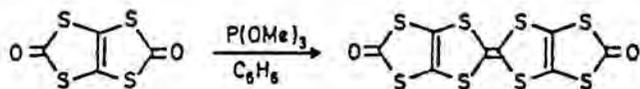


FIGURA 3

En un matraz de 500 ml de capacidad y dos bocas se colocan, bajo nitrógeno, 8 gramos de $O_2C_4S_4$, 225 ml de benceno destilado y seco y 7 ml de trimetilfosfito. Se pone la mezcla a reflujo durante una noche, se deja enfriar y se filtra bajo nitrógeno. Se obtienen 3.5 gramos de un precipitado verde oliva que se lava con benceno y se seca al vacío.

Con el líquido filtrado se repite el proceso después de añadir 5 ml de trimetilfosfito. Se obtienen 1.1 gramos de precipitado verde.

Se repite el proceso y se obtienen 0.4 gramos de sólido verde. Intentos posteriores no dieron lugar a precipitado. Se obtienen 5 gramos totales de $O_2C_8S_8$, el sólido verde oliva que se caracteriza a partir de su espectro I.R. (Figura 4). Las bandas que se observan son similares a las dadas por la bibliografía (1): 1740(m), 1720(s), 1700(s), 1510(w), 970(w), 880(w), 845(w), 765(w), 745(w).

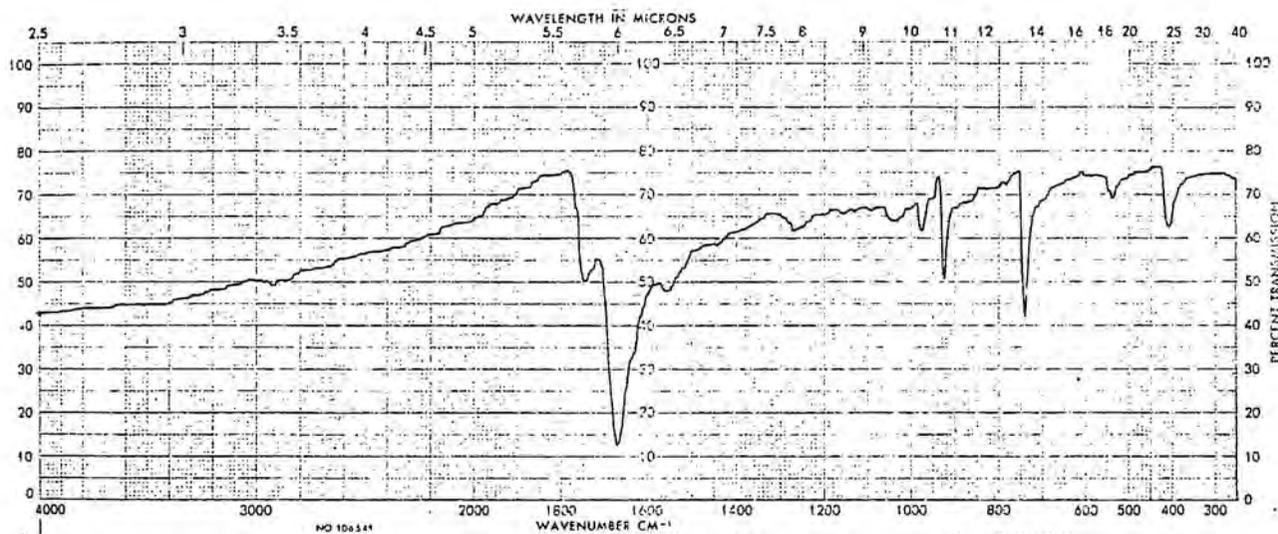


FIGURA 2. Espectro I.R. de 1,3,4,6-Tetratiapentaleno-2,5-diona, $O_2C_4S_4$.

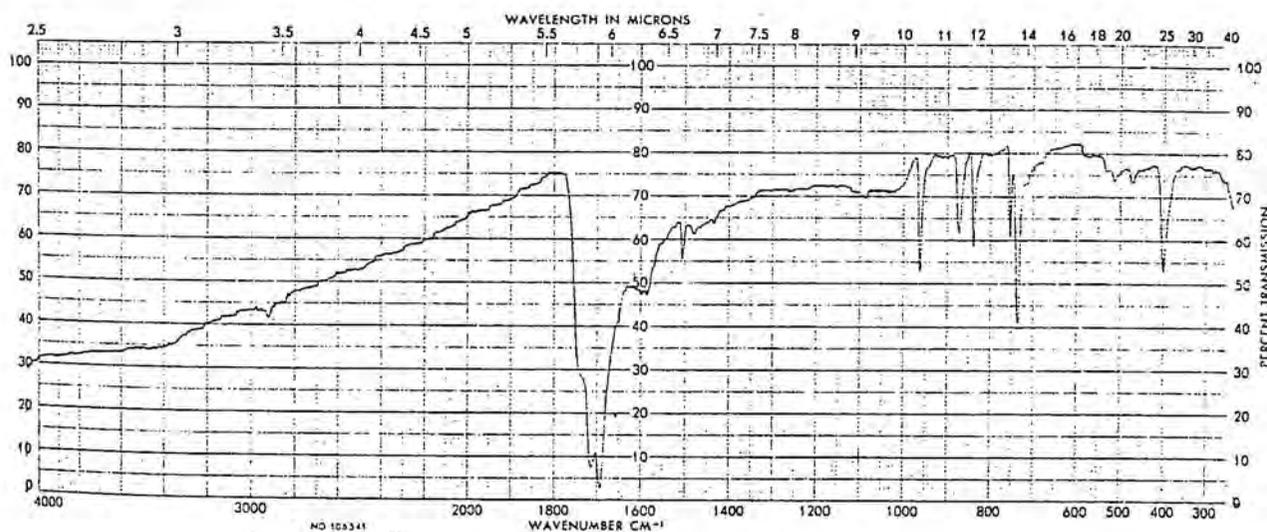


FIGURA 4. Espectro I.R. de $\Delta^{2,2'}$ -bis(5-ceto-1,3,4,6-Tetratiapentaleno), $O_2C_8S_8$.

2.3-SÍNTESIS DEL LIGANDO $SC_3S_4^{2-}$ ($H_2SC_3S_4=4,5$ -DIMERCAPTO-1,3-DITIOL-2-TIONA).

El ligando $SC_3S_4^{2-}$ se obtiene por reducción de sulfuro de carbono, CS_2 , en N,N-dimetilformamida usando sodio o potasio como reductores. Esta síntesis ha sido descrita por Steimecke et al. (7) y Hartke et al. (8).

Dado que la sal $Na_2(SC_3S_4)$ es soluble en el medio y sensible al aire, el ligando se estabiliza como complejo de zinc, $[Zn(SC_3S_4)_2]^{2-}$, el cual puede precipitarse mediante cationes voluminosos como $NBut_4^+$ o NEt_4^+ . Este complejo tiene la ventaja de poderse guardar al aire.

La síntesis que se describe a continuación constituye una mejora (9) de los métodos de síntesis descritos por Steimecke y Hartke.

2.3.1-Síntesis de $(NBut_4)_2[Zn(SC_3S_4)_2]$. (II).

Todo el proceso debe llevarse a cabo bajo nitrógeno.

Se disuelven 5.9 gramos de sodio en una mezcla de 100 ml de CS_2 y 200 ml de DMF a $-5^\circ C$. Cuando todo el sodio se ha disuelto, se añaden por dos veces 5.9 gramos de sodio y 15 ml de CS_2 . Al cabo de 5 horas se añaden de nuevo 25 ml de CS_2 y 100 ml de DMF y una hora después se destruye el sodio que no ha reaccionado por la adición de 50 ml de metanol. El CS_2 y la DMF se eliminan a continuación en el evaporador rotatorio a $40^\circ C$. El residuo obtenido se disuelve en 240 ml de metanol y 120 ml de agua y se añade una solución de 24.4 mg de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ en 200 ml de amoníaco y, gota a gota, otra solución de 0.1 moles de $NBut_4Br$ en 100 ml de agua. Se produce la precipitación de un producto rojo-violáceo que, después de 30 minutos de agitación, se recoge por filtración al aire y se lava con isopropanol y éter. El sólido se recristaliza en una mezcla acetona-isopropanol (1:1), se lava con éter y se seca al vacío.

2.3.2-Síntesis de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$.

Este compuesto se prepara por acción de cloruro de benzoilo sobre el complejo de zinc según se describe a continuación:

Se disuelven, a temperatura ambiente, 8.3 gramos de $(\text{NBut}_4)_2[\text{Zn}(\text{SC}_3\text{S}_4)]$ en 120 ml de acetona y se añaden, de una sola vez, 20 ml de cloruro de benzoilo. Se observa la formación inmediata de un precipitado amarillo el cual, después de una hora de agitación, se recoge por filtración y se lava con acetona. Este compuesto se recristaliza en una mezcla caliente cloroformo-metanol (1:1). El compuesto $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ (III) se filtra, se lava con metanol y se seca al vacío. El rendimiento es de un 70%. Este compuesto se caracterizó mediante su espectro I.R. (Figura 5), el cual está de acuerdo con los datos bibliográficos (10).

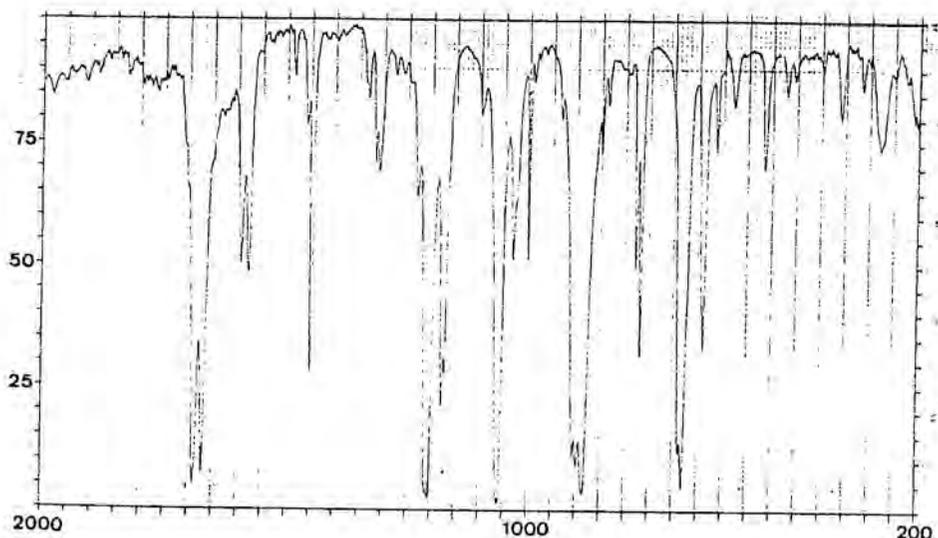


FIGURA 5.-Espectro I.R. de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$.

El ligando $SC_3S_4^{2-}$ (I) se genera in situ por acción del metóxido de sodio sobre $(COPh)_2(SC_3S_4)$.

El esquema del proceso de síntesis descrito se da en la Figura 6.

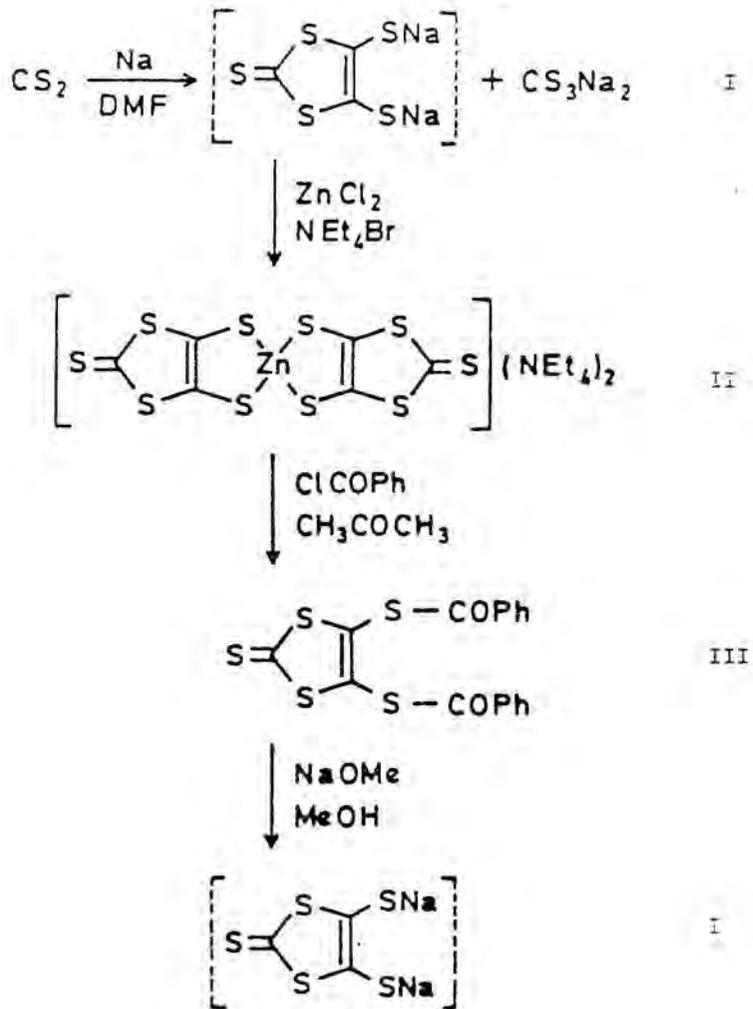


FIGURA 6. SINTESIS DEL COMPUESTO $(COPh)_2(SC_3S_4)$.

2.4-SALES DE TIPO $C_x [MCl_4]$.

2.4.1- $K_2 [PdCl_4]$.

Se disuelven 0.42 gramos de KCl en la mínima cantidad de agua posible y se añade esta solución a un vaso de precipitados donde hay 0.5 gramos de $PdCl_2$. Se añade agua, agitando, hasta que todo el sólido se ha disuelto y en ese momento se calienta a ebullición hasta que queda un pequeño volumen de líquido, el cual se evapora en un baño de agua a 90 C. Se obtiene el $K_2 [PdCl_4]$ en forma de polvo marrón.

2.4.2- $K_2 [PtCl_4]$.

Este compuesto se obtiene por reducción cuidadosa, mediante hidrazina, de soluciones acuosas de $K_2 [PtCl_6]$, el cual se obtiene al adicionar el H_2PtCl_6 , proveniente del ataque con agua regia al platino metálico, a una solución saturada de KOH. (11)

2.4.3- $K [AuCl_4]$. (12)

Se disuelven 10 gramos de oro en una mezcla de 50 ml de HCl (12 M) y 13 ml de HNO_3 (16 M). La mezcla se calienta a 90°C añadiendo agua regia para mantener el volumen constante hasta que todo el oro se ha disuelto. La solución resultante se evapora hasta un volumen de 10 ml, se añaden 30 ml de HCl (12 M) y se repite la evaporación. Se añade la cantidad estequiométrica de KCl disuelta en 25 ml de agua y se evapora la solución a sequedad a 90°C. Se obtiene el $K [AuCl_4]$ en forma de polvo amarillo.

2.4.4-Sales de tipo $\text{Na}_x [\text{MCl}_4]$.

Las sales sódicas $\text{Na}_2 [\text{PdCl}_4]$, $\text{Na}_2 [\text{PtCl}_4]$ y $\text{Na} [\text{AuCl}_4]$ se obtienen a partir de las sales potásicas utilizando resinas de intercambio iónico (Amberlite) en su forma sódica y posterior cristalización.

2.5-SINTESIS DE LA 1,2-bis(difenilfosfina)etano(dppe) (13,14).

A una disolución de 50 gramos de trifenilfosfina en 250 ml de THF, calentada a 40-50°C y con agitación constante, se añaden 2.5 gramos de litio y se mantiene la mezcla a temperatura ambiente hasta lograr la total disolución del metal. A esta solución, enfriada en hielo, se añaden 15 ml de 1,2-dicloroetano y se mantiene la agitación durante una hora. La solución resultante se calienta a ebullición durante veinte minutos para completar la reacción y, una vez enfriada a temperatura ambiente, se añaden en primer lugar 375 ml de metanol y después agua hasta que precipita la difosfina sólida. Se filtra y se recristaliza la substancia en mezcla de cloroformo-etanol (3:1). El rendimiento es del 70%.

El espectro I.R. de este compuesto viene dado en la figura 7.

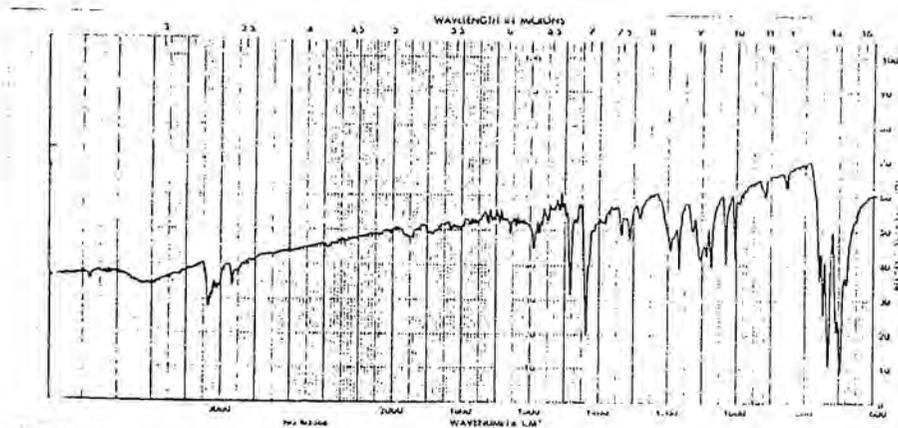


FIGURA 7.-Espectro I.R. de la
1,2-bis(difenilfosfina)etano.(dppe)

2.6-COMPUESTOS TIPO $[MCl_2(Phos)_2]$.

2.6.1-Dicloro 1,2-bis(difenilfosfina)etano níquel(II), $[NiCl_2(dppe)]$.(15).

Se obtiene a partir de una solución de 4 gramos de 1,2-bis(difenilfosfina)etano en 400 ml de etanol caliente, que se agregan a la solución formada por 2.4 gramos de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y 20 ml de etanol. El producto cristaliza en forma de agujas rojizas. El rendimiento es del 70%. El espectro I.R. de este producto viene dado en la figura 8.

2.6.2-Dicloro 1,2-bis(difenilfosfina)etano paladio(II), $[PdCl_2(dppe)]$.(16).

Se añaden 12.2 gramos de 1,2-bis(difenilfosfina)etano disueltos en 60 ml de diclorometano a la solución formada por 10 gramos de tetracloropaladiato de potasio en 100 ml de N,N'-dimetilformamida. Después de calentar, la solución se vuelve amarilla y precipita un sólido por adición de agua, el cual se recristaliza disolviéndolo en N,N'-dimetilformamida y haciéndolo precipitar con éter. Se obtienen 15 gramos.

El espectro I.R. de este producto viene dado en la figura 9.

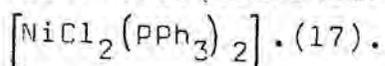
2.6.3-Dicloro 1,2-bis(difenilfosfina)etano platino(II), $[PtCl_2(dppe)]$.(16).

Se disuelven 4 gramos de tetracloroplatinato de sodio en etanol y se tratan con 3.5 gramos de 1,2-bis(difenilfosfina)etano en diclorometano. Se forma inmediatamente un precipitado rosa el cual se recoge y se lava con agua. Este

sólido se calienta a reflujo con iguales volúmenes de ácido clorhídrico concentrado y etanol durante 4 horas, al cabo de las cuales se forma un precipitado blanco. Este precipitado se filtra, se lava con etanol y se recristaliza a partir de dimetilformamida caliente por adición de iguales volúmenes de mezcla de alcanos y éter para conseguir el producto puro. Se obtienen 3 gramos.

El espectro I.R. de este producto viene dado en la figura 10.

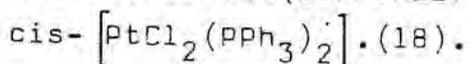
2.6.4-Diclorobis(trifenilfosfina)níquel(II).



Se preparan en caliente las soluciones de 2.4 gramos de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 ml de agua y de 5.25 gramos de trifenilfosfina en 75 ml de ácido acético glacial. Al mezclar ambas, previamente enfriadas, se produce un precipitado de color verde-azulado que se deja en el seno de la disolución, en la nevera, durante 12 horas. Se separa el sólido por filtración, se lava con ácido acético, y se seca en un desecador al vacío sobre KOH. El rendimiento es del 70%.

El espectro I.R. de este producto viene dado en la figura 11.

2.6.5-Cis-Diclorobis(trifenilfosfina)platino(II).



Se agita a temperatura ambiente una solución de 100 mg de $\text{H}_2 [\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 220 mg de trifenilfosfina en 5 ml de etanol. En pocos minutos se forma un sólido blanco. La mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora, se filtra una vez fría y el precipitado blanco se lava con etanol y éter y se seca al vacío. El rendimiento es del 98%. El I.R. de este producto se da en la figura 12.

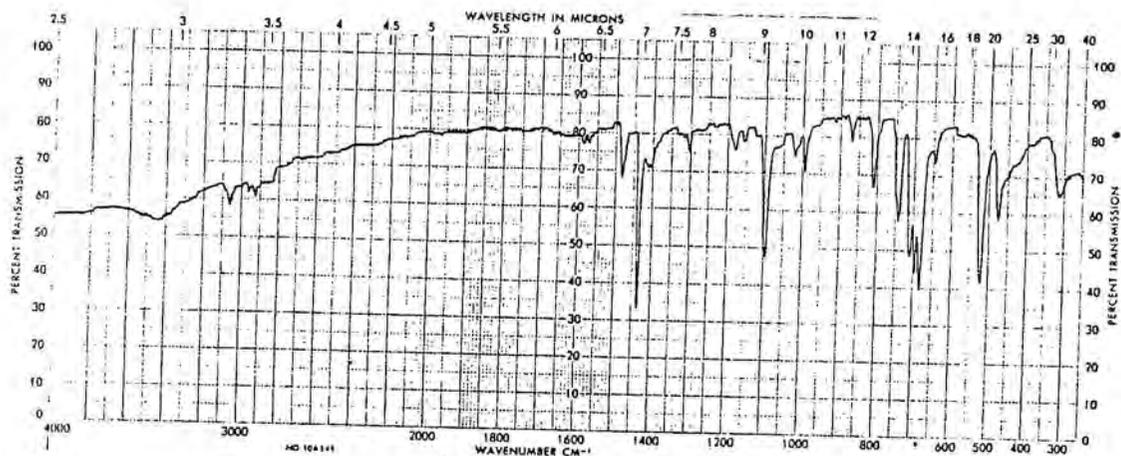


FIGURA 8-Espectro I.R. de Dicloro 1,2-bis(di-fenilfosfina)etano níquel(II) $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$.

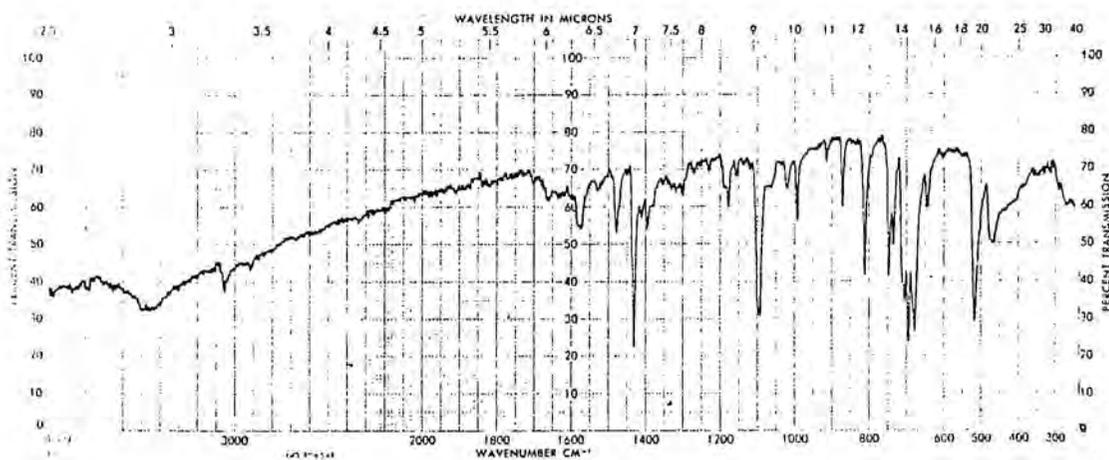


FIGURA 9-Espectro I.R. de Dicloro 1,2-bis(di-fenilfosfina)etano paladio(II) $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$.

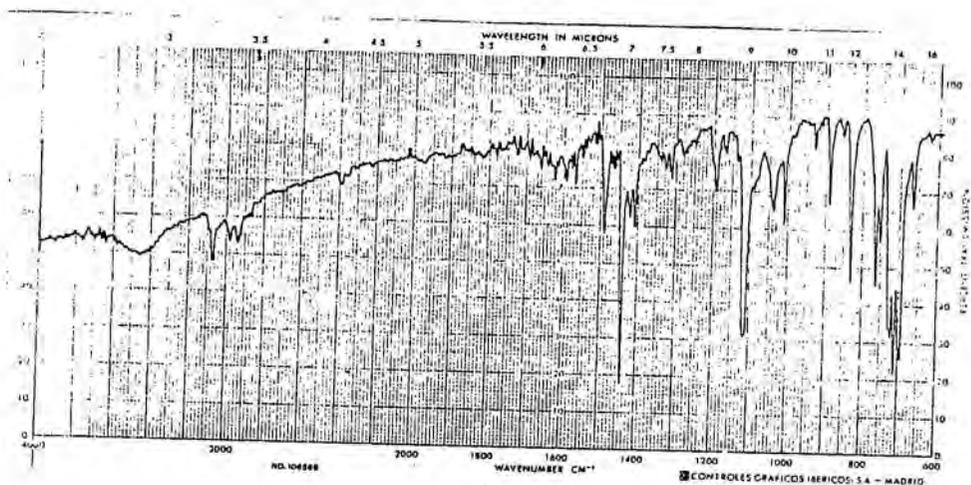


FIGURA 10-Espectro I.R. de Dicloro 1,2-bis(difenilfosfina)etano platino(II) $[PtCl_2(dppe)]$.

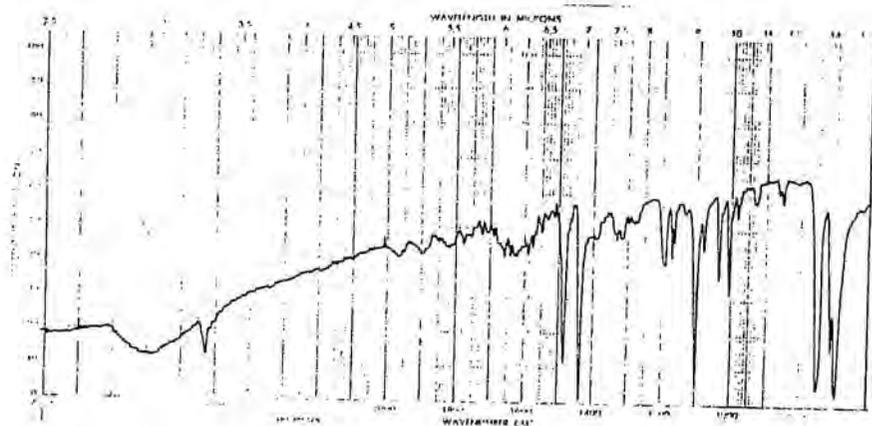


FIGURA 11-Espectro I.R. de Diclorobis(trifenilfosfina)níquel(II) $[NiCl_2(PPh_3)_2]$.

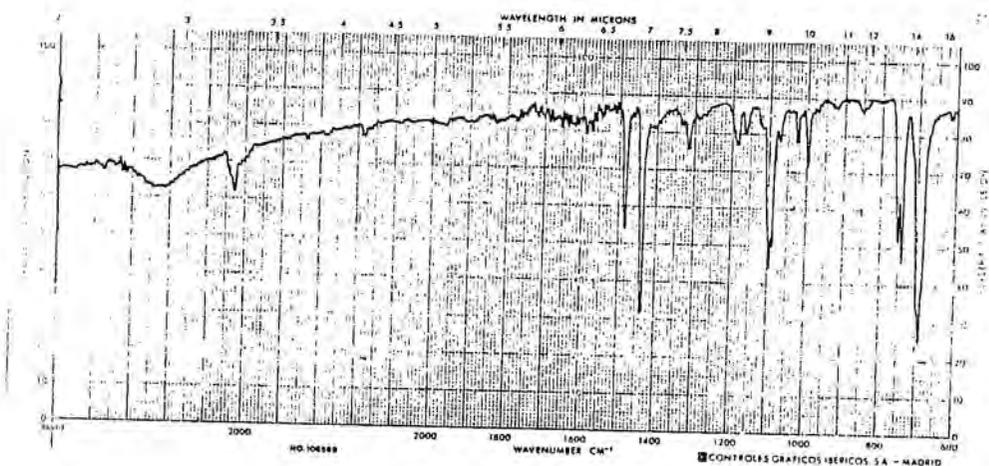
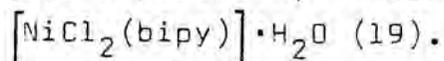


FIGURA 12-Espectro I.R. de cis-Diclorobis(tri-fenilfosfina)platino(II) $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

2.7-COMPUESTOS TIPO $[MCl_2(2,2'\text{-bipiridilo})]$.

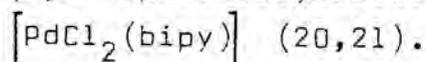
2.7.1-(2,2'-bipiridilo)dicloroníquel(II).



Se añade gota a gota un ligero exceso de 2,2'-bipiridilo en etanol a una solución de cloruro de níquel en etanol y se mantiene la mezcla con agitación vigorosa a temperatura ambiente durante varias horas, al cabo de las cuales se obtiene un polvo verde claro que se filtra y lava con acetona. Se obtiene el $[NiCl_2(bipy)] \cdot H_2O$ con un rendimiento del 95%.

El espectro I.R. de este producto se da en la figura 13.

2.7.2-(2,2'-bipiridilo)dicloropaladio(II).



Se disuelven 1.19 gramos de 2,2'-bipiridilo en 40 ml de metanol y a esta solución se le añade lentamente otra de 2.5 gramos de $K_2[PdCl_4]$ en 40 ml de agua. Se filtra y se obtiene el $[Pd(bipy)_2][PdCl_4]$ como un sólido rosa pálido que se lava con 80 ml de agua para eliminar el KCl.

Este producto se coloca en un erlenmeyer y se añaden 60 ml de agua que contienen 6 gotas de HCl 6 M. La mezcla se calienta en un baño de vapor hasta reducir el volumen a 20 ml. Después de una hora todo el $[Pd(bipy)][PdCl_4]$ se ha convertido en el $[PdCl_2(bipy)]$ de color amarillo. Se enfría la suspensión en un baño de hielo y se filtra. El producto amarillo se lava con varias porciones de agua fría se seca al aire y finalmente al vacío sobre cloruro de calcio.

El espectro I.R. de este producto se da en la figura 14.

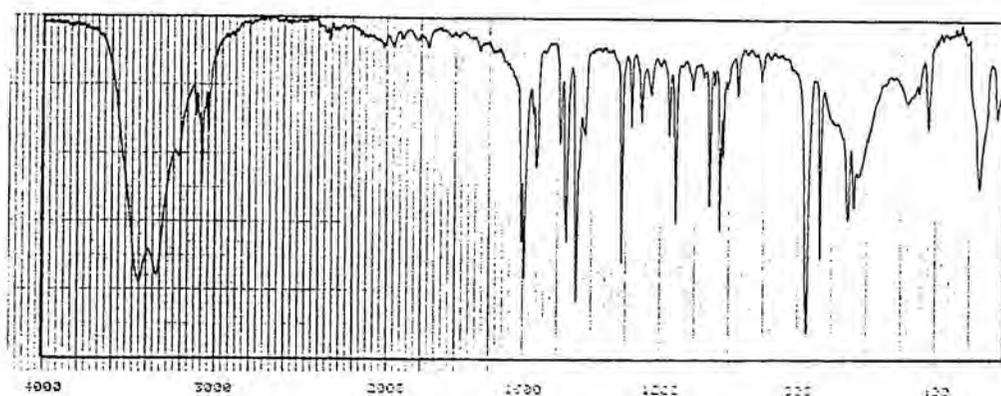


FIGURA 13-Espectro I.R. de (2,2'-bipiridilo)di-
cloroníquel(II) $[\text{NiCl}_2(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

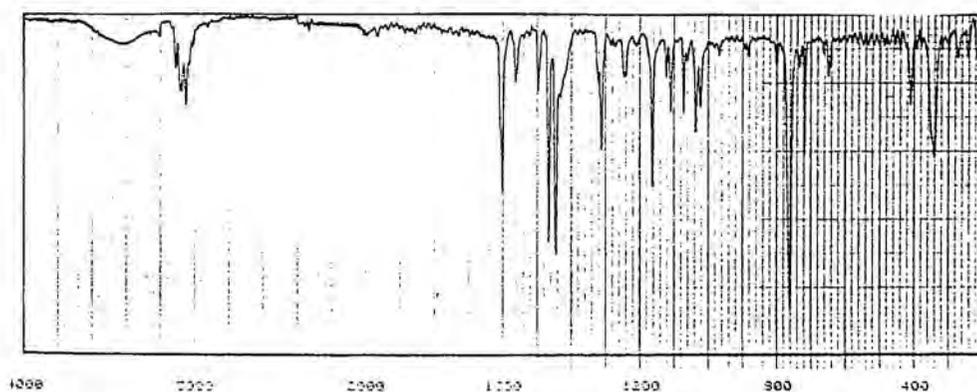
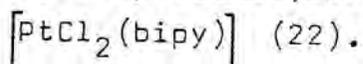


FIGURA 14.-Espectro I.R. de (2,2'-bipiridilo)di-
cloropaladio(II) $[\text{PdCl}_2(\text{bipy})]$

2.7.3-(2,2'-bipiridilo)dicloroplatino(II).



Se disuelven 0.83 gramos de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ en 30 ml de agua a la que se han añadido 5 ml de HCl concentrado. A esta solución se le añaden 0.31 gramos de 2,2'-bipiridilo disueltos en 10 ml de etanol. Se observa la aparición de un precipitado de $[\text{Pt}(\text{bipy})_2][\text{PtCl}_4]$. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y se separa el precipitado por filtración, se lava con agua destilada y se seca al aire.

Este precipitado se pone a reflujo durante una hora en el seno de una solución acuosa a la que se han añadido unas gotas de HCl concentrado y se transforma en el compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{bipy})]$, el cual se separa por filtración, se lava con agua destilada y se seca al aire. El rendimiento es del 75%.

El espectro I.R. de este producto se da en la figura 15.

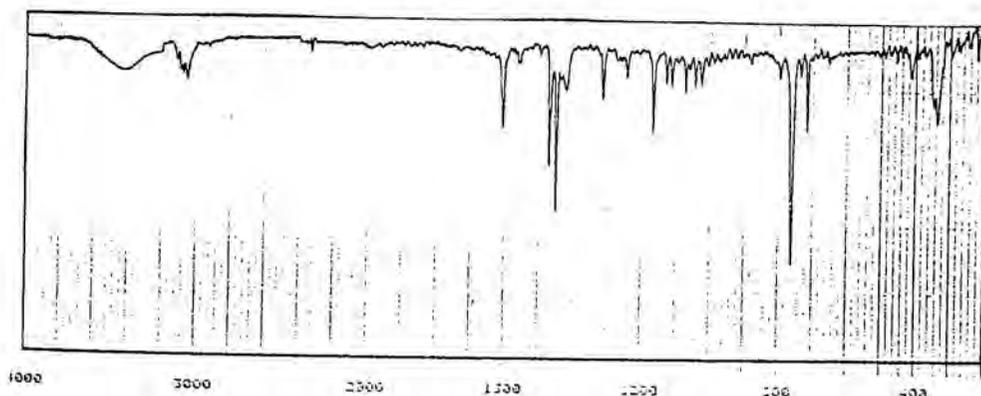


FIGURA 15-Espectro I.R. de (2,2'-bipiridilo)dichloroplatino(II) $[\text{PtCl}_2(\text{bipy})]$

2.8-SINTESIS DE $(TTF)_3(BF_4)_2 \cdot (23)$

Se disuelven 2 gramos de tetratiafulvaleno (TTF) en 100 ml de acetonitrilo y a esta solución se le añade una mezcla de 1 ml de H_2O_2 y 1 ml de BF_4 . Se observa la aparición inmediata de un sólido negro con reflejos violetas. Se mantiene la agitación durante 30 minutos y se lleva la solución al congelador durante 2 horas. Se filtra el producto, se lava con acetonitrilo frío y se seca al vacío.

La extraña estequiometría de este compuesto encuentra su explicación en la resolución de su estructura cristalina (24), que nos informa de que se observan en esta estructura dos unidades de TTF^+ y una de TTF por cada dos unidades de BF_4^- . Es necesario tener en cuenta este hecho al utilizar como reactivo el $(TTF)_3(BF_4)_2$.

El espectro I.R. de este producto se da en la figura 16.

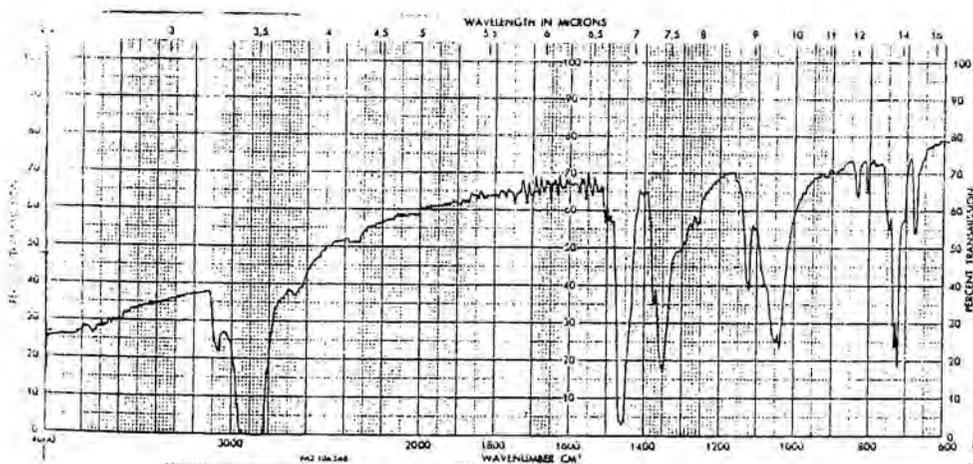


FIGURA 16-Espectro I.R. (Nújol) de
 $(TTF)_3(BF_4)_2$

2.9-BIBLIOGRAFIA.

- (1) R.R.Schumaker y E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc., 99, 5521(1977).
- (2) E.M.Engler y R.R.Schumaker; United States Patent 4,089,857 16 de mayo de 1978.
- (3) I.Degani, R.Fochi y V.Regondi; Synthesis 375(1980).
- (4) A.Bhai y K.S.Boparai; J.Ind.Chem.Soc., 56, 1043(1979).
- (5) H.Poleschner, W.John, G.Kempe, E.Hoyer y E.Fanghänel; Z.Chem. 18, 345(1978).
- (6) H.Poleschner, W.John, F.Hoppe, E.Fanghänel y S.Roth; J.f.prakt.Chemie, 325, 957(1983).
- (7) G.Steimecke, H.J.Sieler, R.Kirmse y E.Hoyer; Phosphorus and Sulfur, 7, 48(1979).
- (8) K.Hartke, T.Kissel, J.Quante y R.Matush; Chem.Ber., 113, 1898(1980).
- (9) M.Bousseau; These de 3eme cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse(1984).
- (10) G.Steimecke; Dissertation, Karl-Marx Universität, Leipzig (1977).
- (11) W.E.Cooley y D.H.Busch; Inorganic Syntheses, 5, 209(1957)
- (12) B.P.Block; Inorganic Syntheses, 4, 14(1953).
- (13) J.Chatt y F.A.Hart; J.Chem.Soc., 1385(1960).
- (14) D.Rossell; Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona(1976).
- (15) G.Booth y J.Chatt; J.Chem.Soc., 3238(1965).
- (16) A.D.Westland; J.Chem.Soc., 3060(1965).
- (17) F.A.Cotton, O.D.Fout y D.M.L.Goodgame; J.Am.Chem.Soc., 83, 344(1961).
- (18) C.Cavinato y L.Toniolo; Inor.Chim.Acta, 52, 39(1981).
- (19) M.Uchino, K.Asagi A.Yamamoto y S.Ikeda; J.Organomet.Chem. 84, 93(1975).
- (20) B.J.McCornick, E.N.Jaynes y R.I.Kaplan; Inorganic Syntheses XIII, 217(1972).
- (21) J.Rausch y F.Tibbest; J.Organomet.Chem., 21, 487(1970).
- (22) G.T.Morgan y F.H.Burstall; J.Chem.Soc., 965(1934).

- (23) F.Wudl; J.Am.Chem.Soc.,97,1962(1975).
- (24) J.P.Legros,M.Boisseau,L.Valade y P.Cassoux; Mol.Cryst.
Liq.Cryst.,100,181(1983).

CAPITULO 3

COMPUESTOS POLIMEROS DERIVADOS
DE $O_2C_4S_4$ Y $O_2C_8S_8$

3. COMPUESTOS POLIMERICOS DERIVADOS

DE OCS_{244} Y OCS_{288} .

3.1-INTRODUCCION.

Aunque el número de compuestos inorgánicos monodimensionales conductores es cada vez mayor, la baja dimensionalidad se debe casi exclusivamente a la formación de apilamientos. Muy pocas veces, en cambio, se debe a la formación de auténticas cadenas monodimensionales indefinidas.

Así, por ejemplo, en el "review" clásico de J.S. Miller y A.J. Epstein "One-Dimensional Inorganic Complexes" (1), se dedican casi 80 páginas al tema de "Sistemas Inorgánicos Columnares" y muy pocas a los polímeros 1-D en forma de cinta. Respecto a los compuestos apilados o columnares con características conductoras, y limitándonos al caso de los ligandos polisulfurados, los dos grupos más estudiados son, sin duda: a) los derivados del tetratiafulvaleno (TTF) y tetratia-tetraceno (TTT) (2-6) y b) los llamados metal-bis(ditioleño), $[M-Bdt]$ (6,7). Figura 1.

Es muy importante subrayar desde el principio que, en ambas series, la conductividad eléctrica elevada suele conseguirse mediante procesos de transferencia de carga u oxidación parcial (formación de valencia mixta). Tanto en uno como en otro caso se originan bandas de conducción metálicas semillenas, causa de la conductividad (1,8).

De todos estos compuestos, los más estudiados hasta la fecha son los derivados del catión TTF^+ (tetratiafulvalenio), logrados mediante un proceso de transferencia de carga entre dicho catión y un complejo metal-bis(ditioleño), $[TTF-M(Bdt)]$, fácilmente oxidable (figura 1, A). Estos compuestos son, generalmente, muy conductores (7). Así, por ejemplo, el $TTF[Ni(SC_3S_4)_2]_2$, (tetratiofulvalenio-bis(bis-4,5-dimercaptol,3-ditioleño-2-tiona) níquel(II)) presenta una conductividad

de $300 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente y de $10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 4K, lo que parece sugerir la posibilidad de encontrarse cerca de un estado superconductor (9,10).

La investigación sobre derivados del TTF se ha incrementado a partir del descubrimiento de sales de iones radicales de las series $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ (TMTSF: tetrametil-tetrasete-nofulvaleno, $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{ClO}_4 \dots$) (11-17) y $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$, (BEDT-TTF) = Bis(etileno-ditiolato)-tetrafulvaleno; $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{ReO}_4, \text{BrO}_4, \text{I}_3, \dots$ (18-25). La conductividad de estos compuestos es de tipo metálico incluso a baja temperatura y un compuesto de cada una de las series, $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (12,13) y $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ (24) son superconductores a temperatura ambiente.

Los estudios llevados a cabo sobre estas dos series han puesto de manifiesto que una condición importante para obtener la conductividad de tipo metálico es una dimensionalidad superior a 1, la cual se manifiesta para estos compuestos en la existencia de fuertes interacciones entre los apilamientos. Estas interacciones dan como resultado distancias $\text{S} \dots \text{S}$ o $\text{Se} \dots \text{Se}$ muy cortas entre átomos que pertenecen a diferentes apilamientos, lo que da lugar a definir este tipo de estructuras como 2-D.

A la vista de todo lo anterior, parecía interesante la idea de lograr polímeros 1-D tipo "cinta" a partir de la unión de fragmentos TTF y $[\text{M}(\text{Bdt})]$ para así potenciar la conductividad eléctrica a través de las cadenas. Así en 1978 Engler y col. fueron los primeros que sugirieron la síntesis de tales sustancias (26,27) (Figura 1,B). Ahora bien, únicamente con el Ni(II) consiguieron un polímero 1-D altamente conductor ($30 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mientras que con los restantes iones ensayados la conductividad era muy baja y sus análisis elementales indicaban una pésima concordancia entre los valores experimentales y los teóricos. Por otra parte, todos los ensayos que hemos efectuado para repetir la síntesis de Engler sin modificar las condiciones descritas han sido negativos. Fue

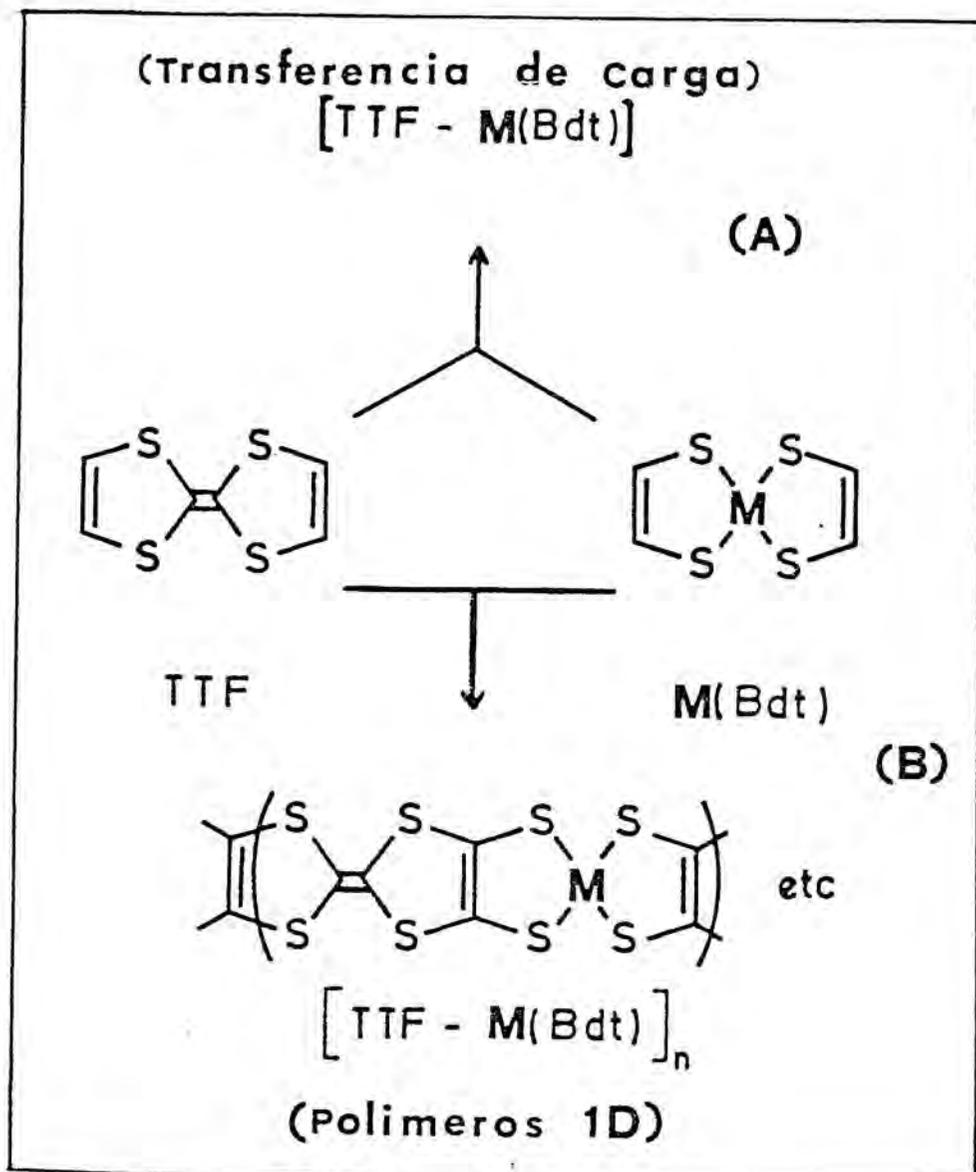


FIGURA 1

por este motivo que J. Ribas y P. Cassoux sugirieron (28) una modificación lógica a la síntesis de Engler: para obtener polímeros conductores debe procederse a una etapa de oxidación, sea con el oxígeno del aire o con otro oxidante adecuado. Esta modificación está totalmente de acuerdo con la necesidad del proceso de oxidación parcial para que los compuestos de apilamiento presenten propiedades conductoras.

Durante la presente investigación, que pretendía ampliar el campo de los polímeros conductores con otros iones divalentes y trivalentes de transición, Poleschner y col. (29) han vuelto a ensayar y publicar la síntesis de Engler sobre complejos TTF-Metal(bisditioleño) pero sin proceder tampoco, aparentemente, a través de una etapa de oxidación. Los resultados obtenidos son algo más satisfactorios en cuanto a conductividad metálica y análisis pero, a nuestro juicio, dicha conductividad ($10^{-2} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ de promedio) puede deberse precisamente a un fenómeno de oxidación por el oxígeno atmosférico, dado el método de purificación que utilizan.

En esta memoria se describe la síntesis sistemática de los polímeros $[\text{TTF-M}(\text{Bdt})]$ (para $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}$ y Fe), se estudia su conductividad en función de la oxidación parcial y también se estudia en función de la contracción correspondiente (Na^+ o tetraalquilamonio).

Además, dado que en la síntesis de estos polímeros siguiendo el método de Engler (26,27), es necesaria la obtención de la molécula orgánica $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ (1,3,4,6-tetratiapentaleño-2,5-diona) (TPD), que, por ruptura básica genera aparentemente el anión tetratiolato $\text{C}_2\text{S}_4^{4-}$ (26,30,31) que se representa en la figura 2

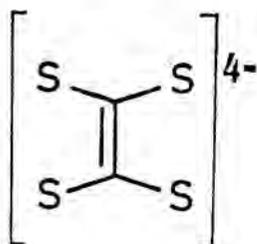


FIGURA 2

se estudian también aquí los polímeros tipo cinta, altamente conductores y no estequiométricos, formados por la reacción de dicho tetraanión y los anteriormente citados iones de transición.

3.2-PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de los nuevos polímeros se ha procedido según el esquema de la figura 3. Todos los disolventes se han destilado antes de su utilización, y todas las reacciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, a menos que se indique lo contrario.

Los nuevos polímeros oxidados con I_2 , aire o TTF^+ poseen un tamaño de grano extremadamente fino, por lo que deben filtrarse a través de placas porosas del número 5. El proceso de filtración suele durar horas.

3.2.1-POLIMEROS DERIVADOS DEL ANION $C_2S_4^{4-}$.

3.2.1.1-Síntesis de las soluciones de $[M(C_2S_4)]^{n-}$ M= Ni, Pd, Pt, Au.

A 100 ml de metanol anhidro se añaden 0.25 gramos de sodio y se deja reaccionar. Una vez formado el metóxido de sodio se añaden 0.5 gramos de $O_2C_4S_4$ y se deja la mezcla a reflujo durante 2 horas. La solución toma al final color verde. Se deja enfriar y se añade la cantidad estequiométrica de $Ni(acac)_2$, $Na_2[PdCl_4]$, $Na_2[PtCl_4]$ o $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ para obtener la relación 1:1 $M^{n+}:O_2C_4S_4$. Se deja la mezcla a reflujo durante 12 horas, aproximadamente, y en todos los casos se obtiene una solución de color negro. Una vez fría la solución, y antes de proceder a la síntesis de polímeros sólidos, se filtra bajo nitrógeno para eliminar posibles impurezas sólidas, las cuales se presentaron en algunos casos, aunque siempre en muy pequeña cantidad.

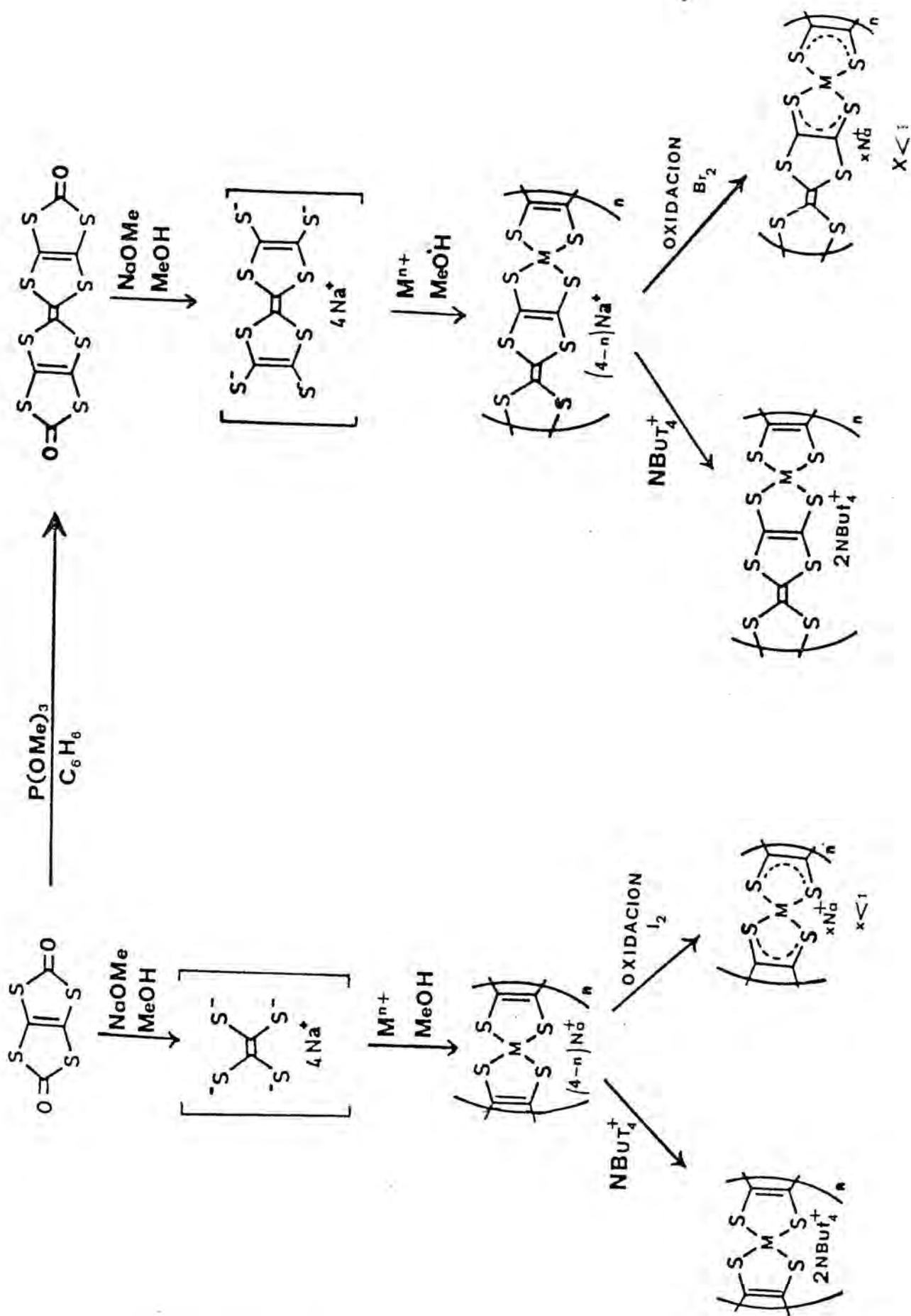


FIGURA 3

3.2.1.2-Síntesis de polímeros no oxidados, con catión tetrabutilamonio.

La solución de $[M(C_2S_4)]^{n-}$ correspondiente se vierte sobre una solución metanólica de bromuro de tetrabutilamonio en exceso. Precipita inmediatamente, en todos los casos, un sólido negro que se deja en agitación durante cinco minutos. Se filtra bajo nitrógeno, se lava con metanol y se seca al vacío.

Si antes de filtrar el sólido negro formado, se deja el líquido al aire y se realiza la filtración también al aire, los polímeros así obtenidos tienen análisis diferentes y sus propiedades eléctricas varían (Tabla 1; la y lb).

3.2.1.3-Síntesis de polímeros oxidados con yodo, en solución.

A la solución de partida del $[M(C_2S_4)]^{n-}$ correspondiente se añade, bajo nitrógeno, un ligero exceso de solución metanólica de yodo. Precipita inmediatamente, en todos los casos, un sólido negro que se filtra al aire. Se lava con metanol, agua y, nuevamente, con metanol. Se seca al aire y, una vez seco, se tritura en un mortero de ágata y se vuelve a lavar como la primera vez. En el caso del polímero de níquel(II), si la oxidación se intenta hacer al aire, se forma un precipitado abundante, negro, antes de la adición del yodo. Las características de este polímero son las mismas que las del logrado por oxidación con yodo. En cambio, con los cationes Pd(II), Pt(II) y Au(III), la presencia de aire no conduce a la formación de precipitado alguno y debe procederse a la oxidación con yodo para lograr la precipitación. (Tabla 1, 1e).

3.2.1.4-Síntesis de productos oxidados con TTF^+/TTF en solución.

A la solución del $[M(C_2S_4)]^{n-}$ correspondiente se añade, bajo nitrógeno, un ligero exceso de solución de $(TTF)_3(BF_4)_2$ en acetonitrilo. Se forma inmediatamente, en todos los casos, un sólido negro que se filtra bajo nitrógeno, se lava con metanol, agua, metanol y se seca al vacío. (Tabla 1, 1d). Una excepción la constituye el polímero de paladio, el cual no precipita con la solución de $(TTF)_3(BF_4)_2$.

3.2.1.5-Síntesis de polímeros tipo

$(NBut_4)_x[M(C_2S_4)]$, obtenidos por oxidación con yodo en fase heterogénea.

Trabajando en recipiente abierto, se añade un exceso de solución metanólica de yodo a la suspensión en metanol del polímero correspondiente obtenido como se explica en el apartado 3.2.1.2. Se mantiene la mezcla con agitación constante, a temperatura ambiente, durante sesenta minutos, al cabo de los cuales se filtra al aire. Se lava el producto resultante con metanol, agua y metanol y se seca al aire. (Tabla 1, 1c).

3.2.1.6-Intentos de oxidación con bromo.

A las soluciones de $[M(C_2S_4)]^{n-}$, se añade la cantidad estequiométrica de solución metanólica de bromo para dar el complejo totalmente oxidado. Se observa cambio de coloración sin precipitación, lo que parece indicar la destrucción de los compuestos existentes en solución. Una

vez efectuado el ataque con bromo, tampoco se observa precipitado alguno si se añade un exceso de haluro de tetraalquilamonio.

3.2.1.7-Síntesis de los polímeros de Fe(III) y Co(III).

Con los iones Fe(III) y Co(III) se observa un comportamiento diferente. Al añadir FeCl_3 anhidro o $\text{Co}(\text{acac})_3$ a las soluciones metanólicas del supuesto $\text{C}_2\text{S}_4^{4-}$ precipita directamente, en gran cantidad, un sólido negro que se filtra bajo nitrógeno y se lava y seca como en los casos anteriores. Por consiguiente, en estos dos últimos casos no se precisa ni tetraalquilamonio ni oxidación externa para lograr la precipitación. (Tabla 1, 1f).

3.2.2-POLIMEROS DERIVADOS DEL ANION $C_6S_8^{4-}$.

3.2.2.1-Síntesis de las soluciones de $[M(C_6S_8)]^{n-}$. M = Ni, Pd, Pt, Au.

A 100 ml de metanol anhidro se añaden 0.25 gramos de sodio. Una vez finalizada la reacción de formación de metóxido de sodio, se añade 1 gramo de $O_2C_8S_8$ y se deja la mezcla a reflujo durante dos horas y media. La solución así obtenida es de color negro. Se deja enfriar y se añade la cantidad estequiométrica de $Ni(acac)_2$, $Na_2[PdCl_4]$, $Na_2[PtCl_4]$ ó $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ para obtener la relación $O_2C_8S_8:M^{n+}$ 1 a 1. Se pone la mezcla de nuevo a reflujo durante unas doce horas y se deja enfriar. Se obtiene una solución de color negro, supuestamente de $[M(C_6S_8)]^{n-}$, que se filtra bajo nitrógeno para eliminar cualquier impureza, antes de proceder a la síntesis de los nuevos polímeros.

3.2.2.2-Síntesis de polímeros no oxidados, con catión tetrabutilamonio.

La solución del correspondiente $[M(C_6S_8)]^{n-}$ se vierte, bajo nitrógeno, sobre una solución de bromuro de tetrabutilamonio en exceso. Precipita inmediatamente un sólido negro, abundante y voluminoso, que se filtra bajo nitrógeno, se lava con metanol, agua y metanol y se seca al vacío. El sólido obtenido se tritura y se vuelve a lavar con metanol, agua y metanol, secándose al aire. (Tabla 2, 2a).

3.2.2.3-Síntesis de polímeros oxidados con yodo, en solución.

Se ha observado un comportamiento diferente en el caso del Ni(II) con respecto a los demás iones metálicos. Cuando se trata la solución de $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{S}_8)]^{2-}$, mantenida en baño de hielo y al aire, con un ligero exceso de solución metanólica de yodo (ligero exceso con respecto a la cantidad estequiométrica si la oxidación fuera solo a un electrón, dando el anión $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{S}_8)]^-$), no se forma precipitado alguno. Se mantiene la agitación durante 30 minutos y se filtra, sin observarse precipitado. Del líquido filtrado se hacen tres partes a las que se añade, respectivamente, un exceso de solución metanólica de bromuro de tetrametil, tetraetil y tetrabutilamonio. En los tres casos se observa la formación inmediata de un precipitado abundante, que se lava con metanol, agua y metanol y se seca al aire.

La oxidación con yodo de los polímeros $[\text{M}(\text{C}_6\text{S}_8)]^{n-}$ con $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ y Au , en la misma relación estequiométrica, conduce a precipitados muy semejantes a los obtenidos por oxidación con bromo (caso siguiente) es decir, hay precipitación directa con el oxidante, sin necesidad de recurrir al contracatión voluminoso. (Tabla 2, 2b).

3.2.2.4-Síntesis de polímeros oxidados con bromo.

A la solución del $[\text{M}(\text{C}_6\text{S}_8)]^{n-}$ correspondiente, filtrada bajo nitrógeno y colocada en un baño de hielo, se añade gota y con agitación constante un ligero exceso de solución metanólica de bromo. Se forma inmediatamente un precipitado negro, voluminoso, que se mantiene en agitación durante 30 minutos y se filtra al aire. Se lava y se seca como en

los casos anteriores. En todos estos casos de oxidación con bromo, es indiferente efectuar la adición del oxidante en atmósfera abierta o bajo nitrógeno. (Tabla 2,2c).

3.2.2.5-Síntesis del polímero de Fe(III).

En este caso, y tal como está descrito en la bibliografía (32), el comportamiento es diferente al de los restantes cationes. Al añadir la solución metanólica de FeCl_3 anhidro sobre el tetraanión $\text{C}_6\text{S}_8^{4-}$ precipita inmediatamente y de forma prácticamente cuantitativa un sólido negro que se filtra y se lava como en los casos anteriores. No hace falta, por consiguiente, contracatión voluminoso ni oxidación externa para lograr la precipitación. (Tabla 2,2d).

3.3-CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS COMPUESTOS.

Todos los nuevos compuestos poliméricos-incluso los menos conductores-son negros, con brillo más o menos metálico.

Para todos ellos se obtuvieron los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno y en el caso de los polímeros oxidados, los de metal y sodio. Estos resultados se dan en las Tablas 1 y 2. Se midió también para todos los compuestos la conductividad eléctrica sobre polvo compactado, la cual viene dada también en las tablas 1 y 2.

Se registraron los diagramas termogravimétricos de los nuevos compuestos, para estudiar el disolvente ocluido (Ver las figuras 4a, 4b, 4c y 4d)

La caracterización de estos compuestos con el resto de técnicas habituales de la Química de Coordinación se reveló muy difícil, debido a los siguientes factores:

a) Son totalmente amorfos, no dando ninguna señal en los difractogramas de rayos X de polvo (tal como habían señalado Engler y col. en los primeros polímeros de níquel (26,27)). Ver la figura 5 como ejemplo b) Su color negro indica que absorben todas las radiaciones de la zona del visible, no presentando espectro electrónico alguno en esa zona así como tampoco en la zona del infrarrojo. Tal absorción en la zona del infrarrojo hace que sus espectros vibracionales, tanto en KBr como en Nujol, sean prácticamente una línea recta, con una fortísima absorción en la zona de 4000 cm^{-1} que va disminuyendo hacia 300 cm^{-1} (Ver la figura 6 como ejemplo). Este tipo de comportamiento es característico de compuestos conductores (33,34,35,36,37,38,39) y es una prueba de las características metálicas de los nuevos polímeros.

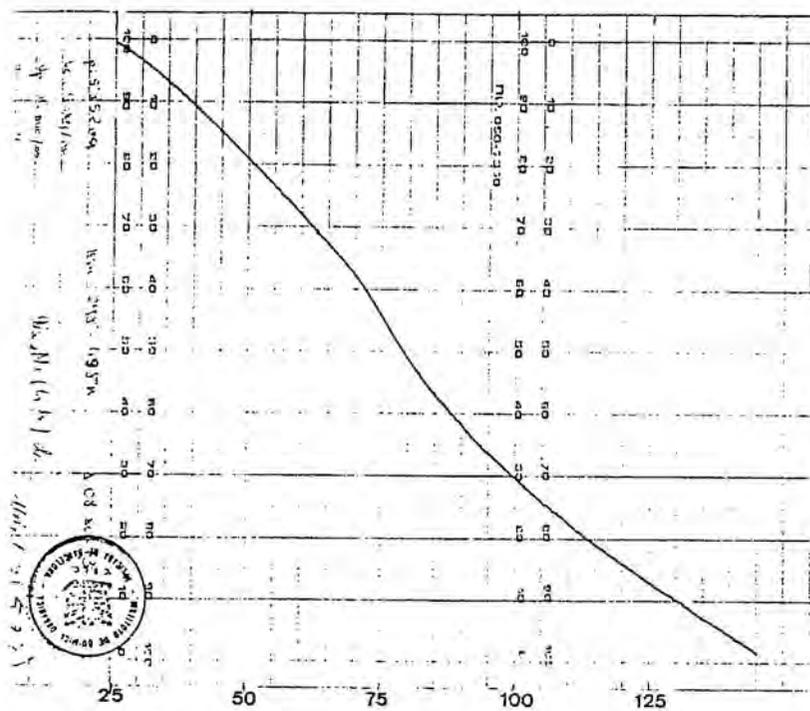


FIGURA 4a-Termograma dinâmico de $\text{Na}_x[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$
 $m_i = 5.852 \text{ mg}$; $V_c = 5^\circ\text{C}/\text{m}$ $V_p = 10 \text{ mm}/\text{m}$ $R = 0.4$

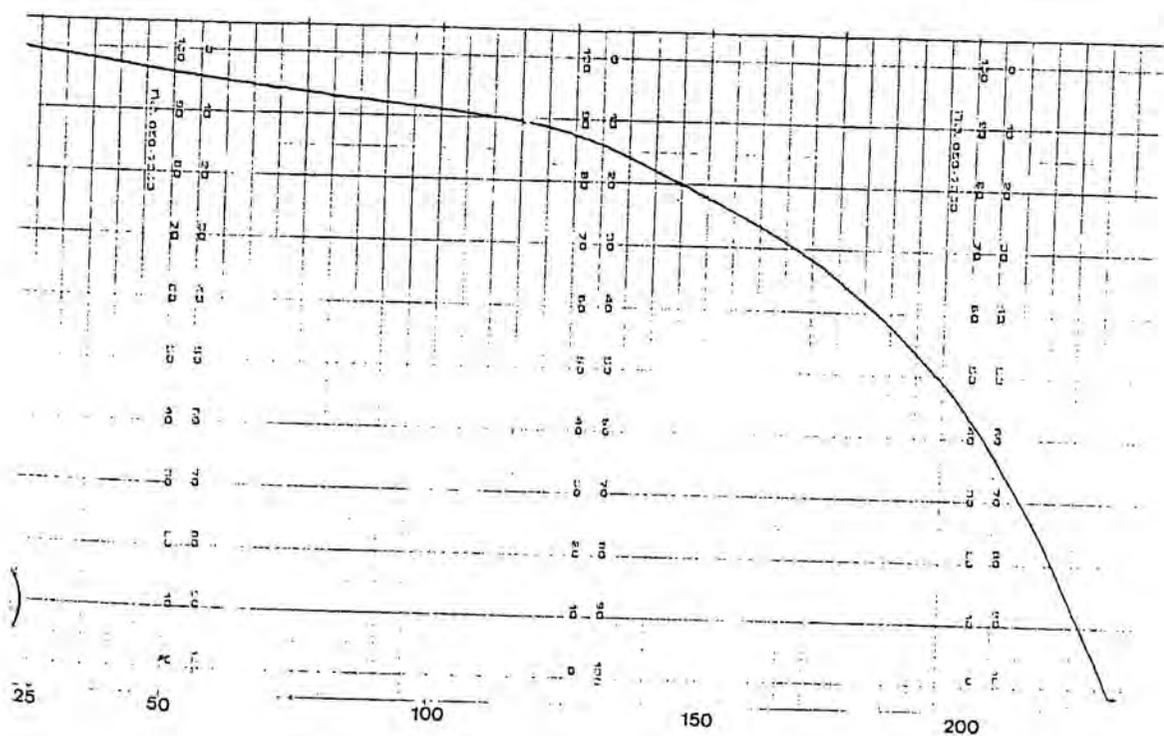


FIGURA 4b-Termograma dinâmico de $\text{Na}_x[\text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4)]$
 $m_i = 5.654 \text{ mg}$; $V_c = 5^\circ\text{C}/\text{m}$ $V_p = 10 \text{ mm}/\text{m}$ $R = 0.4$

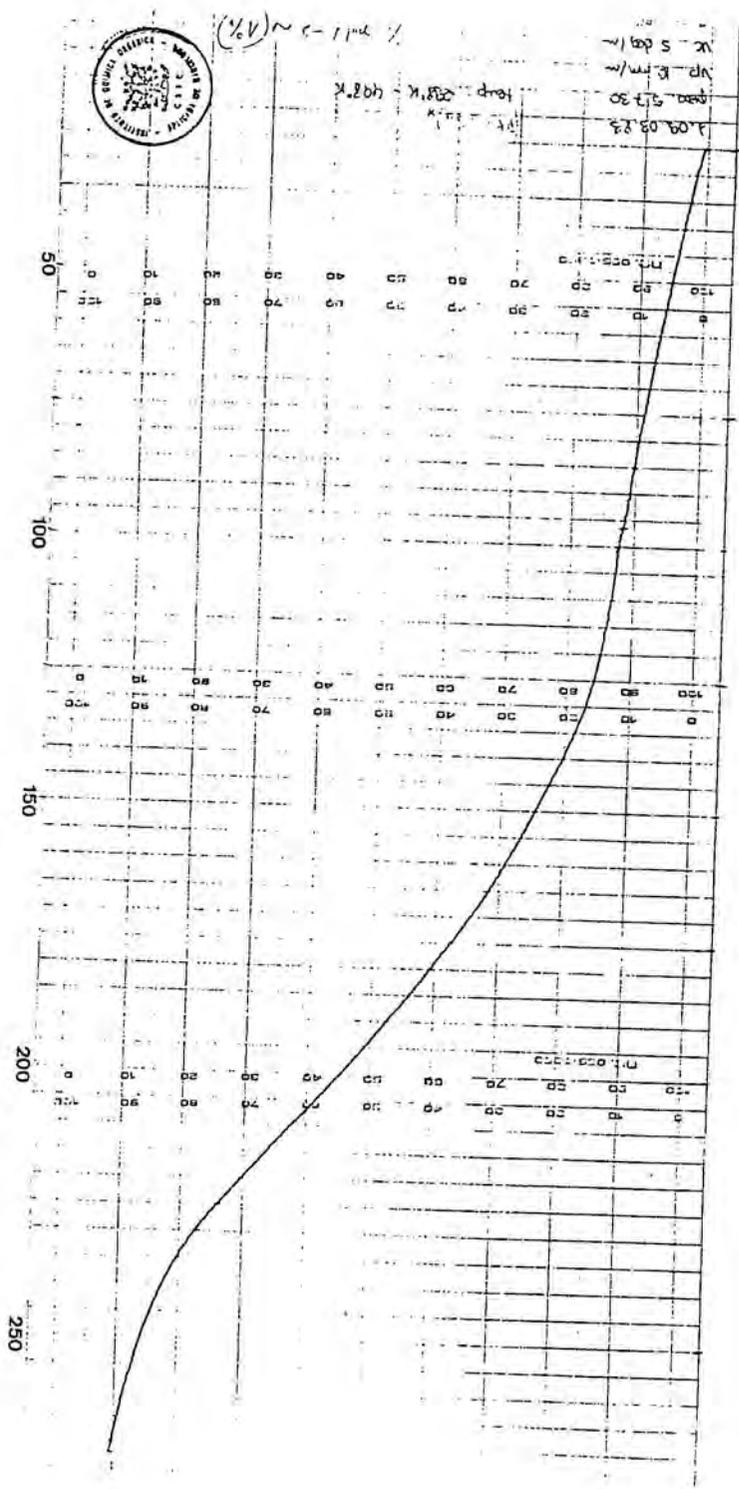


FIGURA 4c-Termograma dinámico de $\text{Na}_x[\text{Pt}(\text{C}_2\text{S}_4)]$
 $m_i = 5.730 \text{ mg}$; $V_c = 5^\circ\text{C}/\text{m}$ $V_p = 10\text{mm}/\text{m}$ $R = 0.4$

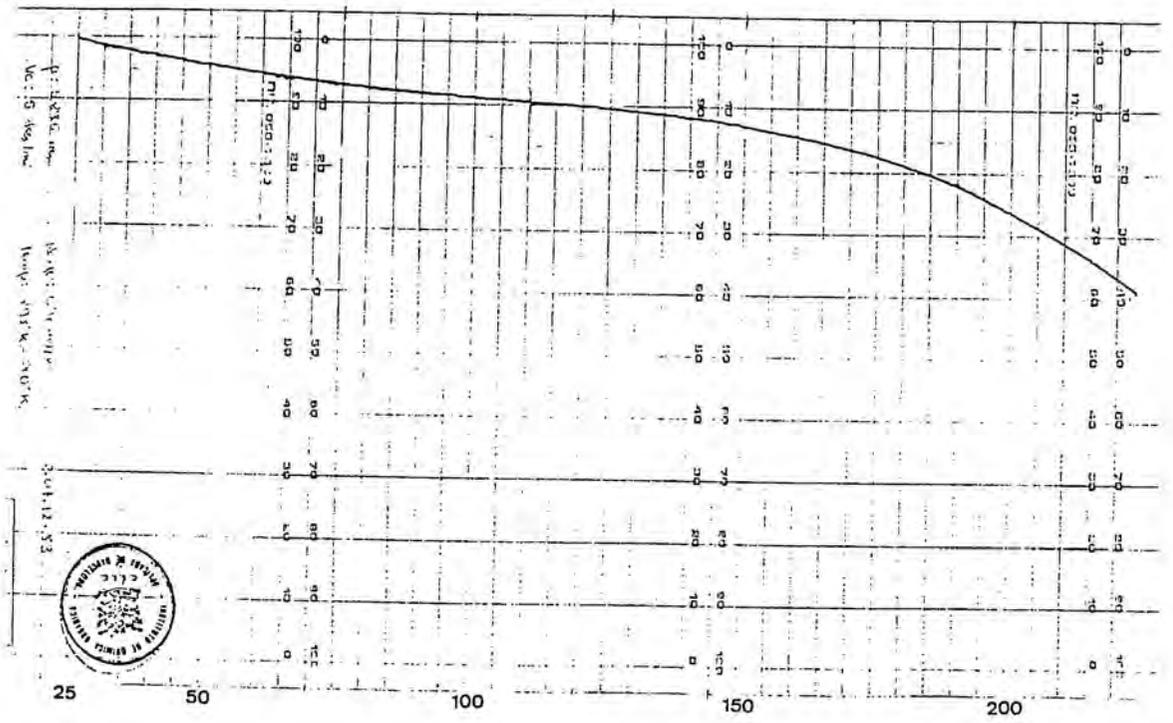


FIGURA 4d-Termogama dinámico de $\text{Na}_x[\text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4)]$
 $m_i = 5.236 \text{ mg}$; $V_c = 5^\circ\text{C}/\text{m}$ $V_p = 10\text{mm}/\text{m}$ $R = 0.4$

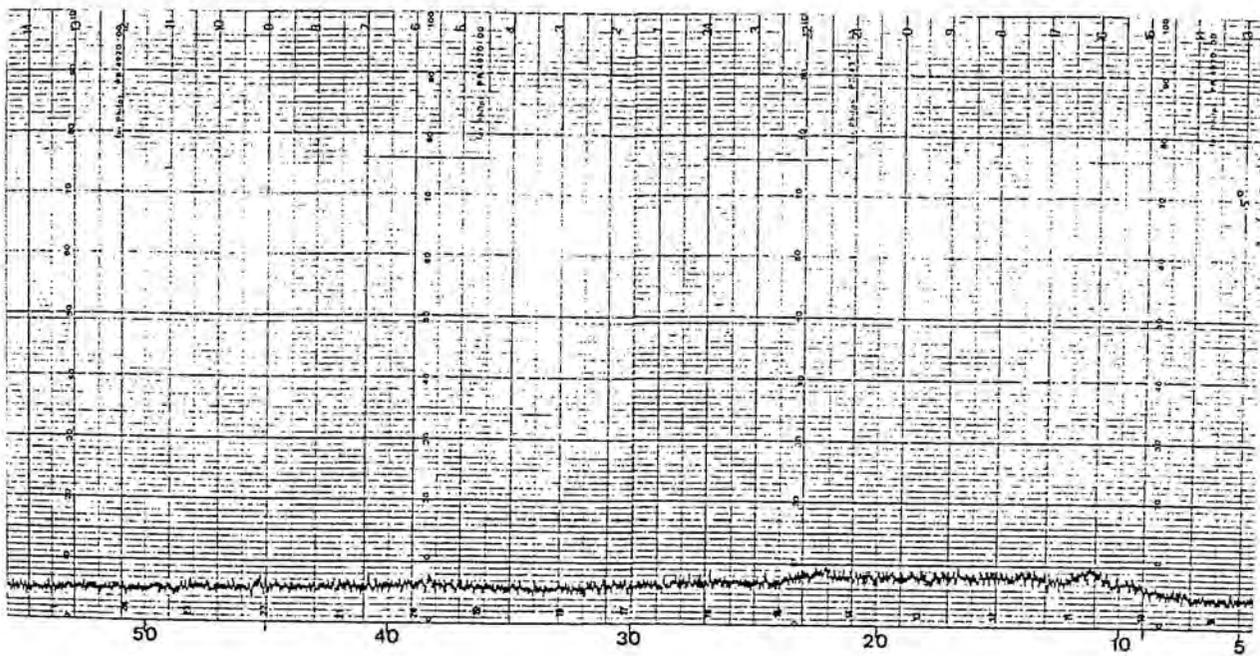


FIGURA 5-Difractograma de rayos X de polvo
del compuesto $(C_8H_{20}N)[Ni(C_6S_8)]$

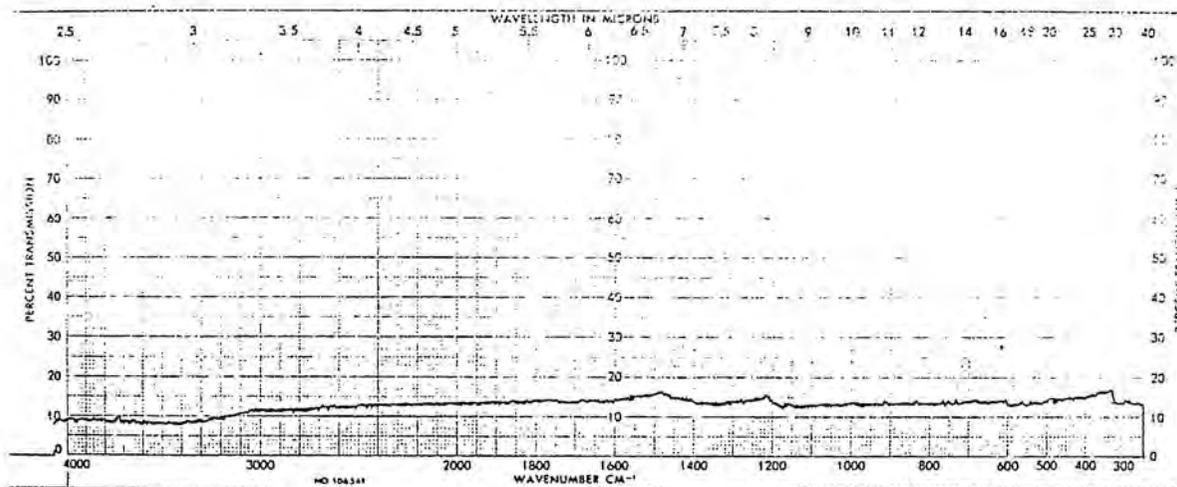


FIGURA 6-Espectro I.R. del compuesto
 $(C_8H_{20}N)[Ni(C_6S_8)]$

Tabla 1.- Análisis y Conductividad de los Polímeros derivados del anion $C_2S_4^{4-}$

	Valores teóricos					Conductividad ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
	%C	%H	%N	%M	%Na	
$(C_{16}H_{36}N)_2 Ni(C_2S_4) $	Calc. 58.68	10.43	4.03	8.44	-	
$(C_{16}H_{36}N) Ni(C_2S_4) $	Calc. 47.68	8.00	3.09	12.95	-	
$ Ni(C_2S_4) $	Calc. 11.39	--	--	27.83	-	
$(C_{16}H_{36}N)_2 Pd(C_2S_4) $	Calc. 54.92	9.76	3.77	14.31	-	
$(C_{16}H_{36}N) Pd(C_2S_4) $	Calc. 43.14	7.24	2.79	21.21	-	
$ Pd(C_2S_4) $	Calc. 9.29	--	--	41.13	-	
$(C_{16}H_{36}N)_2 Pt(C_2S_4) $	Calc. 49.07	8.72	3.37	23.44	-	
$(C_{16}H_{36}N) Pt(C_2S_4) $	Calc. 36.65	6.15	2.37	33.08	-	
$ Pt(C_2S_4) $	Calc. 6.92	--	--	56.16	-	
$(C_{16}H_{36}N) Au(C_2S_4) $	Calc. 36.54	6.13	2.37	33.29	-	
$ Au(C_2S_4) $	Calc. 6.88	--	--	56.40	-	
1a) Polímeros no oxidados, precipitados con catión tetrabutilamonio (filtrados bajo nitrógeno)						
$(C_{16}H_{36}N)_x Ni(C_2S_4) $	Obs. 51.12	8.85	3.41	-	-	1.5×10^{-3}
$(C_{16}H_{36}N)_x Pd(C_2S_4) $	Obs. 48.62	8.32	3.20	-	-	2.0×10^{-4}

Tabla 1 (continuación)

	%C	%H	%N	%M	%Na	Conductividad ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_x \text{Pt}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 42.31	6.93	2.90	-	-	1.0×10^{-3}
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_x \text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 33.32	5.85	2.03	-	-	2.0×10^{-3}
1b) Polímeros precipitados con catión tetrabutilamonio (filtrados al aire)						
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_{0.5} \text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Calc. 36.15	5.46	2.11	-	-	
	Obs. 35.91	5.69	2.05	-	-	1.2×10^{-1}
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_{0.37} \text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Calc. 27.30	3.85	1.49	-	-	
	Obs. 25.95	4.04	1.55	-	-	2.0×10^{-2}
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_{0.75} \text{Pt}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Calc. 32.20	5.23	2.02	-	-	
	Obs. 33.05	5.18	1.97	-	-	1.5×10^{-1}
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_{0.8} \text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Calc. 32.74	5.35	2.06	-	-	
	Obs. 33.08	5.26	2.01	-	-	1.2×10^{-3}
1c) Polímeros 1a) oxidados con yodo en fase heterogénea						
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_x \text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 26.71	3.05	0.62	16.45	-	0.9
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_x \text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 17.82	1.86	0.65	28.88	-	8.0×10^{-2}
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_x \text{Pt}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 15.43	1.71	0.56	42.85	-	0.3
$(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N})_x \text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 13.22	1.33	0.50	47.33	-	0.4

Tabla 1 (Continuación)

	%C	%H	%N	%M	%Na	Conductividad ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
1d) Polímeros oxidados con TTF^+/TTF						
$(\text{TTF})_x \text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 16.05	1.46	--	17.88	--	3.9
$(\text{TTF})_x \text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4) $	NO PRECIPITA					
$(\text{TTF})_x \text{Pt}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 8.03	0.60	--	38.20	--	0.2
$(\text{TTF})_x \text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 9.08	0.50	--	44.92	--	1.2
1e) Polímeros oxidados con iodo						
$\text{Na}_x \text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 13.99	1.19	--	17.11	2.06	3.75
$\text{Na}_x \text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 14.30	0.65	--	24.11	1.50	6.4×10^{-2}
$\text{Na}_x \text{Pt}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 8.24	1.05	--	36.74	1.75	1.92
$\text{Na}_x \text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 8.41	0.35	--	42.05	1.10	3.3
1f) Polímeros que precipitan directamente						
$\text{Na}_x \text{Co}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 11.70	1.67	--	17.62	3.77	4.0×10^{-4}
$\text{Na}_x \text{Fe}(\text{C}_2\text{S}_4) $	Obs. 12.91	1.54	--	14.76	2.78	2.0×10^{-4}

TABLA 2.- Análisis y Conductividades de los
polímeros derivados del anión $C_6S_8^{4-}$

2 a.- Polímeros no oxidados, precipitados con catión tetrabutilamonio (filtrados bajo nitrógeno)					
	C%	N%	H%	Na%	Conductividad ($ohm^{-1}cm^{-1}$)
$(C_{16}H_{36}N)_2[Ni(C_6S_8)]$	Calc. 52.33	3.71	8.32	---	1.0×10^{-4}
$(C_{16}H_{36}N)[Ni(C_6S_8)]$	Calc. 41.95 Enc. 47.60	2.72 2.72	5.76 7.65	---	
$(C_{16}H_{36}N)_2[Pt(C_6S_8)]$	Calc. 45.35	2.78	7.19	--	5.0×10^{-4}
$(C_{16}H_{36}N)[Pt(C_6S_8)]$	Calc. 41.95 Enc. 43.15	2.72 2.31	5.76 6.16	--	
2 b.- Polímeros oxidados con I_2					
$(C_{16}H_{36}N)[Ni(C_6S_8)]$	Calc. 41.96 Enc. 42.95	2.22 2.56	5.76 5.26	--	1.4×10^{-3}
$(C_8H_{20}N)[Ni(C_6S_8)]$	Calc. 32.49 Enc. 31.65	2.71 2.81	3.89 4.42	--	4.8×10^{-3}
$(C_4H_{12}N)[Ni(C_6S_8)]$	Calc. 26.03 Enc. 24.92	3.04 2.95	2.62 3.15	--	2.0×10^{-2}
$[Pd(C_6S_8)]$	Calc. 16.57 Enc. 16.93	--	-- 0.7	-- 1.0	3.6×10^{-2}
$[Au(C_6S_8)]$	Calc. 13.71 Enc. 15.01	--	-- 0.97	-- 1.2	0.25
2 c.- Polímeros oxidados con Br_2					
$[Ni(C_6S_8)]$	Calc. 18.61 Enc. 21.39	--	-- 0.93	-- 0.5	2.6
$[Pd(C_6S_8)]$	Calc. 16.57 Enc. 18.52	--	-- 0.98	-- 0.4	5×10^{-2}
$[Pt(C_6S_8)]$	Calc. 13.75 Enc. 15.07	--	-- 0.80	-- 0.4	2.75
$[Au(C_6S_8)]$	Calc. 13.71 Enc. 14.71	--	-- 0.72	-- 0.25	0.25
$[Cu(C_6S_8)]$	Calc. 18.37 Enc. 20.21	--	-- 1.07	-- 0.6	2×10^{-3}
2 d.- Polímero que precipita directamente					
$[Fe(C_6S_8)]$	Calc. 18.75 Enc. 18.63	--	-- 0.90	-- 0.1	$<10^{-8}$

3.4-RESULTADOS Y DISCUSION.

3.4.1-Acción del metóxido de sodio sobre $O_2C_4S_4$ y $O_2C_8S_8$.

La bibliografía indica que la acción del metóxido de sodio sobre las dos moléculas orgánicas conduce a la total ruptura de los enlaces $O=C(S_2)$, dando lugar a los dos tetratiolatos posibles en disolución (26-31,40-43). Ver la figura 3.

Ahora bien, a lo largo del trabajo experimental que se resume en esta memoria se ha comprobado que este proceso no es tan sencillo, sobre todo en lo referente al ataque del metóxido sobre el $O_2C_4S_4$. Efectivamente, la acción del metóxido genera una solución de color verde. Si sobre esta solución se añade $[MCl_2(dppe)]$ ($M=Ni, Pd, Pt$; $dppe=1,2$ -bis(difenilfosfina)etano) o $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ (PPh_3 =trifenilfosfina) se obtienen únicamente compuestos como los representados en la figura 7,

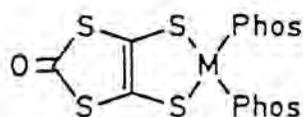


FIGURA 7

en lugar de los dinucleares esperados si la ruptura fuese total y que se representan en la figura 8.

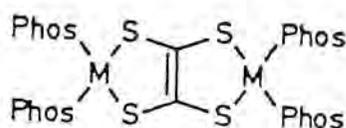


FIGURA 8

Estos hechos experimentales se resumen en el capítulo 4.

Por otra parte, y tal como se pone de manifiesto en el capítulo 6, se pueden obtener compuestos del tipo que se representa en la figura 9 a partir de la ruptura del $O_2C_4S_4$ por medio del metóxido de sodio.

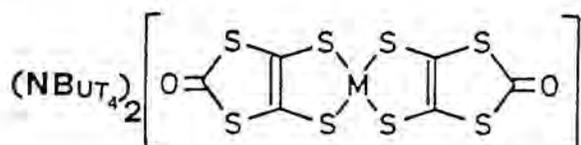


FIGURA 9

Estos compuestos son análogos a los descritos en la bibliografía con enlace terminal $C=S$ (44, 45, 46).

Un hecho a destacar es que los compuestos representados en la figura 9 dan también lugar a compuestos conductores por oxidación con yodo (ver capítulo 6) similares a los que aquí se describen en cuanto a su espectro I.R.

Por consiguiente, la formación de los polímeros insolubles derivados del $O_2C_4S_4$ parece depender no tanto de la ruptura total de la molécula orgánica por el metóxido, sino de la formación, en un primer paso, del compuesto últimamente indicado (figura 9) que se polimeriza sucesivamente si se mantiene la mezcla a reflujo ($65^\circ C$). No se puede descartar, además, la presencia de alguna cantidad de derivados del compuesto representado en la figura 9 entre los polímeros tipo cinta oxidados o no.

En cambio, con el ligando dímero del $O_2C_4S_4$, el $O_2C_8S_8$, una vez efectuada la ruptura básica, al añadir complejos $[MCl_2(Phos)_2]$ se obtienen complejos dinucleares en los que las bandas debidas al grupo $C=O$ han desaparecido en el I.R. y que se caracterizan (ver capítulo 7) como $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$ según la figura 10.

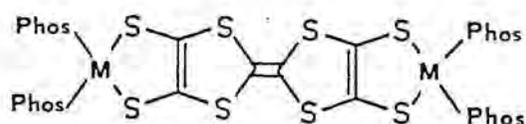


FIGURA 10

Por consiguiente, la obtención de los polímeros tipo cinta derivados del $O_2C_8S_8$ parece más unívoca, aunque no puede descartarse un mecanismo similar al que se propone para la formación de los polímeros a partir del $O_2C_4S_4$. (Ver figura 3).

3.4.2-Estequiometría versus no-estequiometría. Valencia mixta.

Dada la poca bibliografía existente hasta la fecha sobre polímeros 1-D conductores que no sean de apilamiento deberemos referirnos, como comparación, a los fenómenos de oxidación parcial en ese tipo de compuestos. En ellos está bien establecido que la elevada conductividad va ligada a la formación de valencia mixta o no-estequiometría (oxidación parcial). Basta citar al respecto las sales parcialmente oxidadas de tipo $K_{0.3}[Pt(CN)_4]$ (47); los derivados parcialmente oxidados de la serie bis(oxalato)platino (1,48) y los compuestos carbonil-iridio también parcialmente oxidados. (1,48).

Por otra parte, es bien conocida en la bibliografía la tendencia de los ligandos tipo ditioleno a oxidarse a uno o dos electrones (49,50,51). Así, los compuestos metal-bisditioleno, de estructuras apiladas, pueden sufrir fenómenos de oxidación parcial, dando lugar a sustancias fuertemente conductoras (49,50,51,52), la mejor estudiada de las cuales es el $Li_x[Pt(S_2C_4N_2)_2] \cdot 2H_2O$ (53,54) que posee una elevada conductividad a temperatura ambiente (más de

$30 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A pesar de la estequiometría, $x = 0.75$, no ha sido posible confirmar el estado de oxidación no entero del anión. (54).

En nuestro caso nos encontramos con elevadas dificultades para confirmar un estado de oxidación parcial, aunque en muchos casos (Tabla 1) se pueden asignar fórmulas no estequiométricas de tipo $(\text{NBut}_4)_x [\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]$. Los análisis de sodio y el incremento de la conductividad en función del grado de oxidación (Tablas 1 y 2) parecen indicar, también, que los polímeros estudiados deben tratarse de compuestos de valencia mixta logrados a través de una oxidación parcial. El hecho de que la oxidación en fase heterogénea varíe la composición, disminuyendo el contenido en tetrabutilamonio, y aumente la conductividad (Tabla 1) de los polímeros $(\text{NBut}_4)_x [\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]$ así tratados, es un nuevo argumento a favor de la existencia de la oxidación parcial.

Los análisis de sodio nos suministran nueva información sobre los polímeros. Se observa (Tabla 1) que los compuestos precipitados con tetrabutilamonio tienen menos de un 0.1% de sodio, mientras que aquellos oxidados con yodo en los que no interviene el catión tetrabutilamonio poseen una cantidad apreciable, lo que nos indica que la oxidación no ha sido total, pasando de compuestos $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]^{2-}$ a compuestos $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]$, sino a compuestos de tipo $\text{Na}_x [\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]$. En todos los casos, teniendo en cuenta que se partía de haloderivados y se añadía yodo, se procedió a un análisis de halógeno, siendo siempre negativo.

Con todo, las Tablas 1 y 2, en las que se resumen los resultados de los análisis elementales, nos indican que, a pesar de la existencia de sodio, no existe una estequiometría perfectamente definida en algunos casos y que aparece un tanto por ciento significativo de hidrógeno en compuestos donde no debería existir. Estos hechos pueden atribuirse, en primer lugar, a la presencia de disolvente (metanol fundamentalmente) ocluido en el sólido. Efectivamente, los diagramas TG dinámicos de dichos polímeros, en atmósfera de nitrógeno,

muestran que empiezan a perder peso a temperatura ambiente (25°C) hasta una temperatura de unos 150°C a la que empieza la descomposición del producto. En el caso de los polímeros derivados del anión $C_6S_8^{4-}$ la descomposición es muy marcada, no lográndose separar bien en los diagramas TG la pérdida de disolvente y la posterior descomposición.

Se observa, además, tanto a partir de los análisis elementales como de los diagramas termogravimétricos, que los polímeros con catión tetrabutilamonio ocluyen menos disolvente que los que poseen el pequeño catión sodio.

Otras posibilidades para la desviación de los análisis elementales de los valores esperados son, como hemos sugerido anteriormente, la existencia de alguna proporción de derivados tipo $[M(OC_3S_4)_2]^{n-}$ para los polímeros generados a partir del $O_2C_4S_4$ y, quizá, la existencia de estructuras diferentes a las de tipo cinta que hemos asumido (Figura 3) para estos polímeros.

3.5-ANALOGIA ISOLOBULAR PARA SISTEMAS EXTENSOS.

A lo largo de los apartados anteriores de este capítulo se han puesto de manifiesto las analogías entre los compuestos poliméricos derivados del tetraanión $C_2S_4^{4-}$ y los derivados del tetraanión $C_6S_8^{4-}$, los cuales, suponiendo que poseen una estructura en forma de cinta, pueden representarse como en la figura 11.

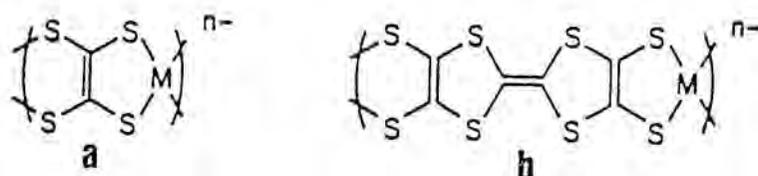


FIGURA 11

También existen grandes analogías en cuanto a las propiedades físicas y químicas entre los compuestos metal-bis(ditioleño) (6,7) y los derivados del tetratiafulvaleno (2-6), los cuales se representan en la figura 12.

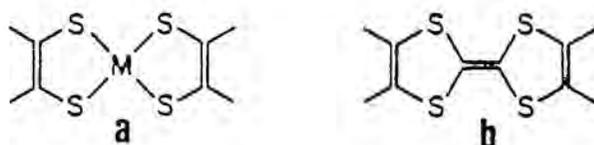


FIGURA 12

Por otra parte, existen compuestos del tipo representado en la figura 13 (55,56,57,58)

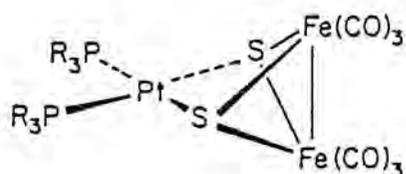


FIGURA 13

y derivados de ditioleno del tipo que se representa en la figura 14

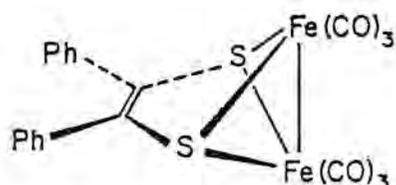


FIGURA 14

Observando los pares de compuestos propuestos parece haber una analogía entre las unidades de Pt y de C_2 . Para ser más precisos deben compararse C_2^{4-} y Pt^{2+} .

Si consideramos un complejo plano-cuadrado PtL_4 d^8 y el etileno y les quitamos, como se representa en la figura 15 cuatro ligandos con sus pares de electrones (H como hidruro),

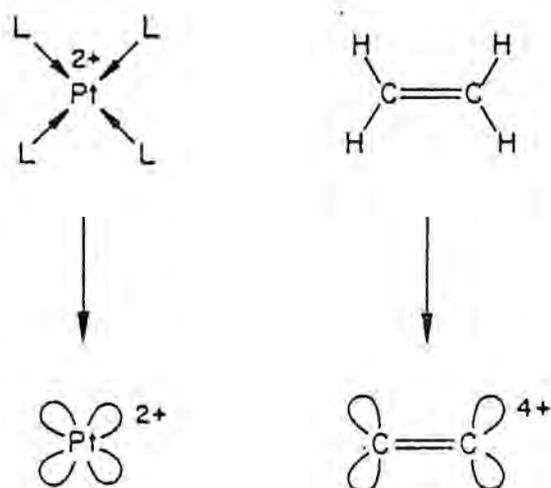


FIGURA 15

lo que queda, después de la pérdida de hidruros o ligandos L es un conjunto de cuatro orbitales híbridos dirigidos hacia las posiciones que ocupaban los ligandos perdidos. Estos orbitales aceptores se transforman como $A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$ en D_{2h} y se representan en la figura 16. Pueden hacerse los siguientes

tes paralelismos: el orbital $s(a_g)$ del metal está relacionado con la combinación no enlazante de los híbridos sp en C_2 ; el orbital $d_{x^2-y^2}(b_{1g})$ halla su análogo en π_y^* del C_2 ; el $p_y(b_{2u})$ del metal está correlacionado con π_y del C_2 y su $p_x(b_{3u})$ con σ_s^* del C_2 .

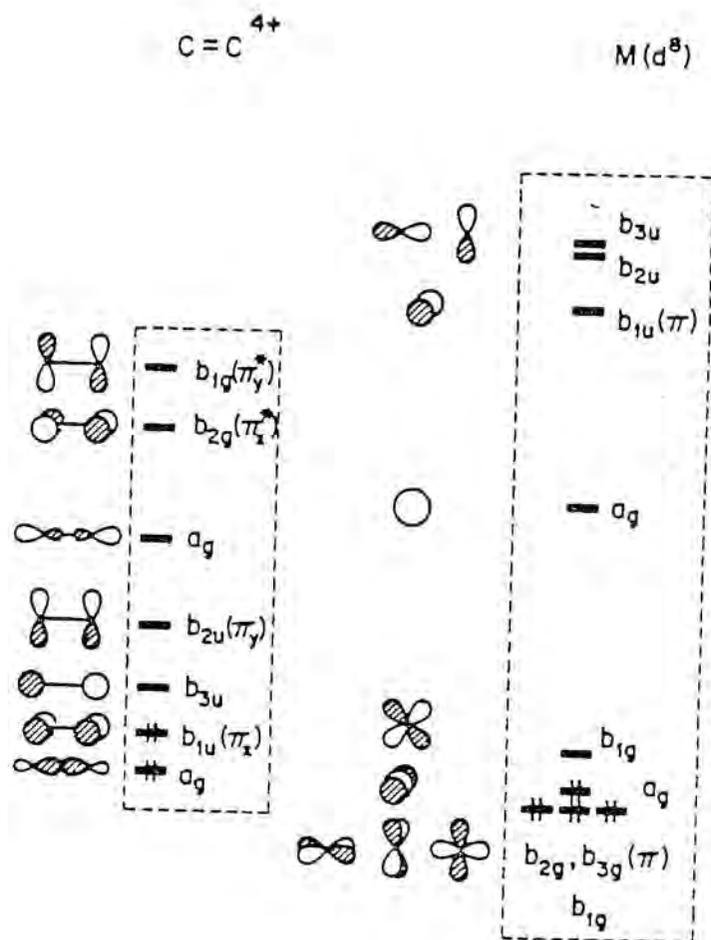


FIGURA 16

Estos fragmentos son así isolobulares:



Esta analogía puede llevarnos a encontrar interesantes correlaciones entre dos áreas de la química: los alquenos orgánicos y los complejos plano cuadrado de metales de transición d^8 .

En cuanto a los orbitales π , este tipo de orbitales del fragmento C_2 hallan sus análogos en el metal, excepto que están invertidos en orden de energía. Esta inversión se halla presente en otras analogías isolobulares (61,62).

Consideremos ahora una hipotética cinta de $[M(C_2S_4)]^{2-}$ (figura 17 a) donde las cargas corresponden a un metal de transición d^8 dicatiónico (Ni, Pd, Pt). Si los fragmentos C_2 se reemplazan por el isolobular $M^{2+}(d^8)$, se generan las cintas de estequiometría MS_2^{2-} (figura 17 b). Algunas de estas cintas se encuentran descritas en la bibliografía: Na_2PdS_2 , Na_2PtS_2 , H_2PtS_2 , Rb_2PtS_2 y $BaPdS_2$ (63,64,65) y todas, menos la última, son planas. Se ha publicado un estudio de estos compuestos (66).

Si ahora se reemplaza uno de cada dos iones M^{2+} en la figura 17 a por su análogo isolobular C_2^{4+} , obtenemos la cadena de la figura 17 c con el tetraanión $C_6S_8^{4-}$ como ligando.

El reemplazamiento total de iones metálicos da lugar a la cadena orgánica isolobular representada en la figura 17 d. No se conocen todavía este tipo de cadenas, pero son conocidos algunos oligómeros (67).

La analogía isolobular $C_2^{4+} \longleftrightarrow M^{2+}(d^8)$ permite, pues, explicar la similitud de propiedades de los polímeros derivados de los tetraaniones $C_6S_8^{4-}$ y $C_2S_4^{4-}$ y metales de transición d^8 descritos en esta memoria, a la vez que puede ser aplicada para correlacionar un numeroso grupo de compuestos poseedores de las entidades C_2 y $M^{2+}(d^8)$. También, y basándonos en la existencia de las cintas MS_2^{2-} (figura 17 b) podemos pensar que los polímeros derivados de $[M(C_2S_4)]^{2-}$ y $[M(C_6S_8)]^{2-}$ poseen también estructuras tipo cinta.

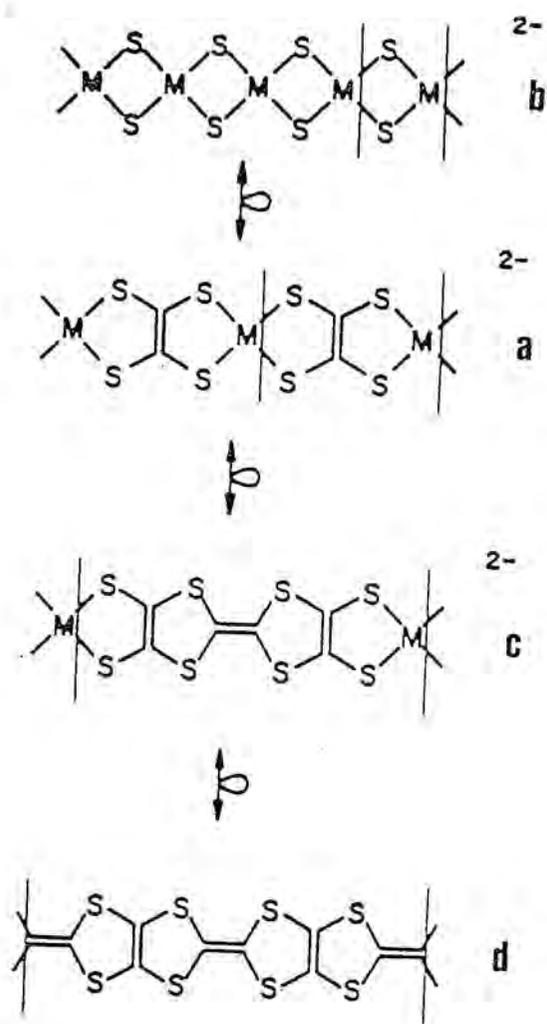


FIGURA 17

3.6-CONDUCTIVIDAD Y POSIBLES ESTRUCTURAS.

Como se observa en las Tablas 1 y 2, los compuestos oxidados con yodo o TTF⁺/TTF, en el caso de derivados del tetraanión C₂S₄⁴⁻, o bromo, en el caso del C₆S₈⁴⁻, son fuertemente conductores en el caso de los cationes Ni(II), Pd(II), Pt(II) y Au(III) (del orden de 10 ohm⁻¹cm⁻¹), siendo menor la conductividad en el caso de los cationes Fe(III) y Co(III). Es destacable el hecho de que los cuatro iones d⁸ son los que presentan mayor conductividad.

Los polímeros menos conductores son los derivados de dos cationes (Fe(III) y Co(III)) con gran tendencia a formar fuertes enlaces M-S con una agrupación vecina, fenómeno confirmado al resolver las estructuras de algunos Metal-bis(ditioleño) discretos de Fe y Co (49,50,51) (Figura 18).

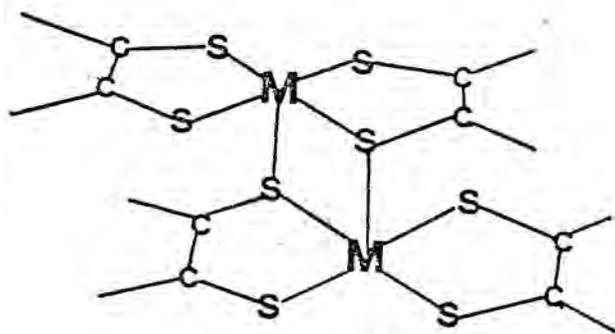


FIGURA 18

Estos enlaces covalentes sencillos M-S pueden extenderse a lo largo de las cintas, impidiendo la deslocalización electrónica a lo largo de éstas, además de impedir el apilamiento metal-metal.

Finalmente, dado el carácter amorfo de los

polímeros, es imposible en el estado actual de la investigación opinar sobre el carácter isotrópico o anisotrópico de la conductividad. ¿Se extiende sólo a través de las cintas, sólo a través de apilamientos metal-metal, o utiliza los dos mecanismos? ¿Existen distancias cortas S...S entre átomos de azufre pertenecientes a cintas vecinas, como en el caso de los compuestos $(TMTSF)_2X$ o $(BEDT-TTF)_2X$, mencionados en la introducción al capítulo? En la figura 19 se dan algunas de las posibles estructuras para los polímeros estudiados en esta memoria.

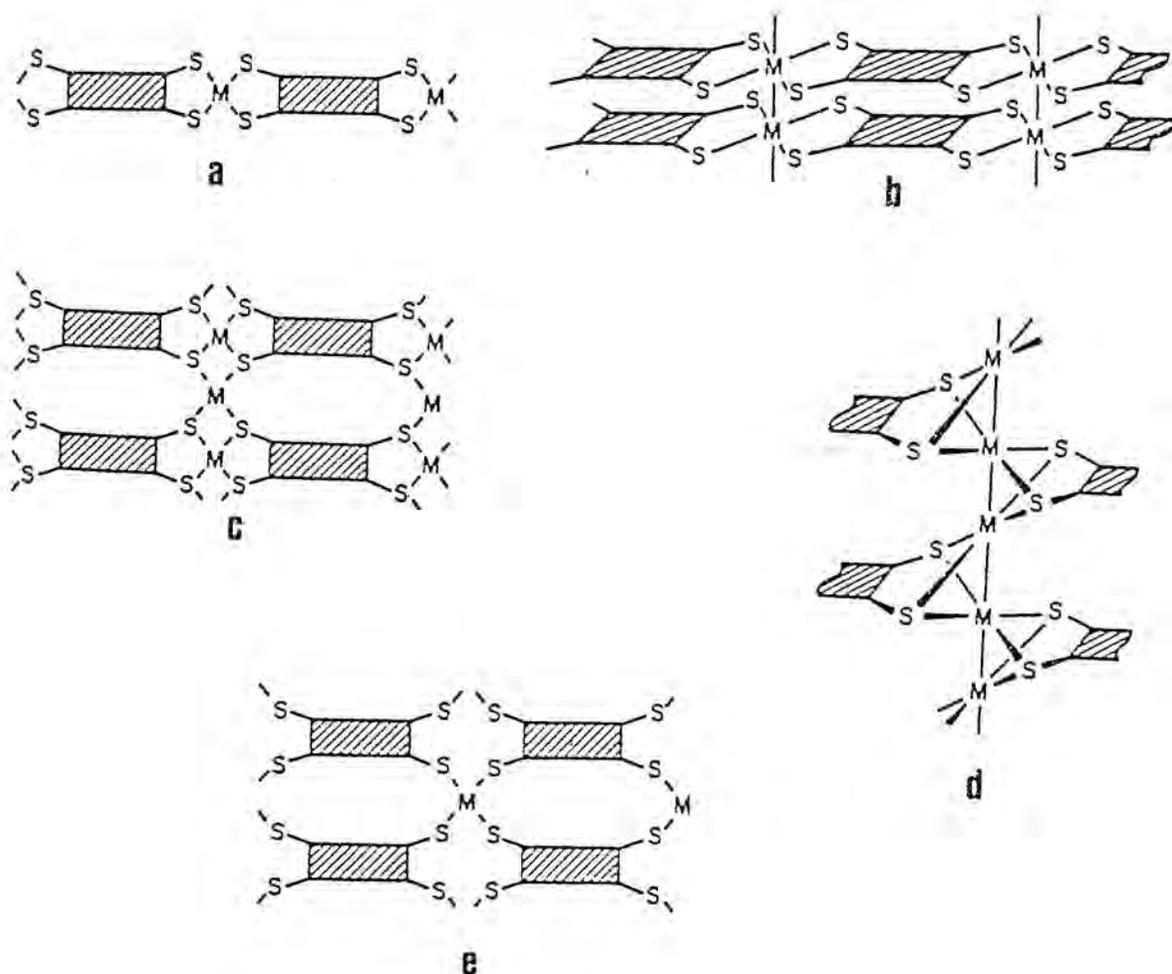


FIGURA 19

Para dar una respuesta a la estructura se intentó por todos los medios una cristalización lenta de los polímeros (a pesar de que la ausencia de señal en el difrac-

trogramas de rayos X sobre polvo indican el caracter amorfo). Ante los repetidos fracasos, se procedió a un intento de oxidación electroquímica, previo estudio por voltaamperometría cíclica del polímero $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{S}_8)]^{2-}$. (Figura 20). Este sistema de cristalización por oxidación electroquímica había dado muy buenos resultados en la obtención de cristales de la especie $(\text{NBut}_4)_{0.29}[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]$ (68), fuertemente conductora, pero con especies discretas apiladas. En nuestro caso la coulombimetría nos indicó una oxidación a casi dos electrones, pero sólo se obtuvo, una vez más, un polvo amorfo de conductividad y análisis muy semejantes a los obtenidos por oxidación química con bromo.

Este fracaso en los intentos de obtención de cristales hace que la estructura de los nuevos polímeros conductores obtenidos en el transcurso de esta investigación permanezca desconocida. Con todo, la analogía isolobular nos lleva a suponer una disposición tipo cinta, como hemos visto en el apartado anterior. Otro hecho que refuerza esta hipótesis es la disposición tipo cinta de los derivados poliméricos de los aniones oxalato (69-72), ditiooxalato (73,74) y cloranilato y bromanilato (75), la mayoría de los cuales son también amorfos.

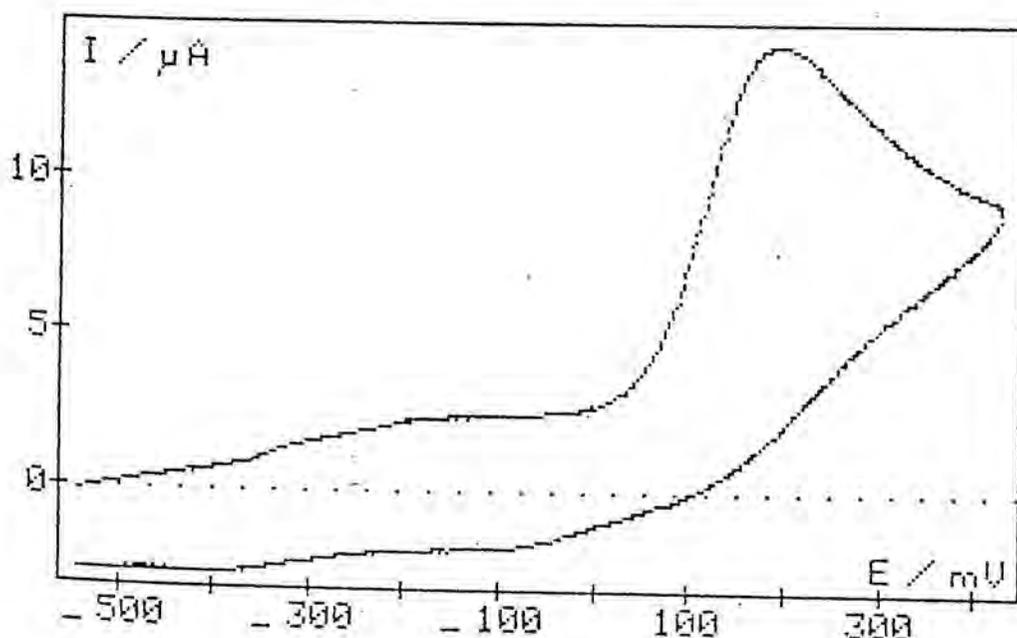
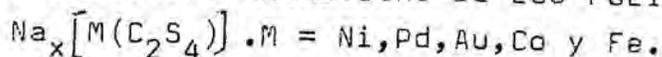


FIGURA 20-Voltaamperometría cíclica de $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{S}_8)]^{2-}$.

3.7-PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS POLIMEROS



Para los compuestos poliméricos derivados formalmente del tetraanión $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ y los cationes Ni^{2+} , Pd^{2+} y Au^{3+} , oxidados con yodo, y Co^{3+} y Fe^{3+} , que precipitan directamente, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura hasta la del nitrógeno líquido. Los resultados de estas medidas se dan en la TABLA 3, siendo para todos ellos la corrección diamagnética de los ligandos igual a $-8.432 \cdot 10^{-5}$ e.m.u./mol.

En las figuras 21, 22, 23, 24 y 25 se representan el momento magnético y la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

En la Tabla 3 puede observarse que el polímero de níquel presenta una variación del momento magnético efectivo del orden de 0.4 magnetones de Bohr entre 291 K y 77 K, siendo los valores de este momento correspondientes, aproximadamente, a un electrón desapareado.

En el caso del polímero de paladio, los valores del momento magnético efectivo varían entre 0.17 y 0.23 magnetones de Bohr.

En el caso del polímero de oro, estos valores están comprendidos entre 0.22 y 0.31 magnetones de Bohr. Estos dos últimos valores indican menos de un electrón desapareado.

Para el compuesto polimérico derivado del hierro(III), el momento magnético efectivo pasa de 4.36 M.B. a temperatura ambiente a 3.68 M.B. a la del nitrógeno líquido, indicando 3-4 electrones desapareados. Para el polímero derivado del Cobalto(III) los valores son de 2.33 M.B. a temperatura ambiente y de 2.08 M.B. a 81 K, indicando 1-2 electrones desapareados.

Para el polímero $\text{Na}_x \left[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4) \right]$ se realiza-

T (K)	$\chi_{\text{molar}} \text{ corregida}$ (e.m.u./mol)	μ (M.B.)
$\text{Na}_x[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$		
291.0	$1.442 \cdot 10^{-3}$	1.83
238.0	$1.719 \cdot 10^{-3}$	1.81
194.0	$1.957 \cdot 10^{-3}$	1.74
135.0	$2.952 \cdot 10^{-3}$	1.59
77.0	$3.361 \cdot 10^{-3}$	1.44
$\text{Na}_x[\text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4)]$		
295.5	$1.276 \cdot 10^{-5}$	0.17
275.1	$1.276 \cdot 10^{-5}$	0.17
254.4	$1.275 \cdot 10^{-5}$	0.16
234.8	$1.276 \cdot 10^{-5}$	0.17
214.7	$1.634 \cdot 10^{-5}$	0.17
195.5	$2.707 \cdot 10^{-5}$	0.21
176.4	$3.065 \cdot 10^{-5}$	0.21
157.6	$3.423 \cdot 10^{-5}$	0.21
137.8	$4.496 \cdot 10^{-5}$	0.22
118.5	$5.512 \cdot 10^{-5}$	0.22
100.3	$7.358 \cdot 10^{-5}$	0.24
80.5	$8.432 \cdot 10^{-5}$	0.23

TABLA 3-Medidas de susceptibilidad magnética para compuestos $\text{Na}_x[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]$

T (K)	$\chi_{\text{molar corregida}}$ (e.m.u./mol)	μ (M.B.)
$\text{Na}_x [\text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4)]$		
294.9	$1.982 \cdot 10^{-5}$	0.22
275.1	$2.903 \cdot 10^{-5}$	0.25
254.5	$4.285 \cdot 10^{-5}$	0.29
234.8	$3.825 \cdot 10^{-5}$	0.27
214.8	$4.746 \cdot 10^{-5}$	0.28
195.4	$5.207 \cdot 10^{-5}$	0.28
176.5	$5.667 \cdot 10^{-5}$	0.28
157.7	$7.050 \cdot 10^{-5}$	0.30
137.7	$8.432 \cdot 10^{-5}$	0.30
118.6	$9.814 \cdot 10^{-5}$	0.30
100.2	$1.212 \cdot 10^{-4}$	0.31
80.54	$1.488 \cdot 10^{-4}$	0.31
$\text{Na}_x [\text{Fe}(\text{C}_2\text{S}_4)]$		
298.0	$7.954 \cdot 10^{-3}$	4.36
238.0	$8.644 \cdot 10^{-3}$	4.06
194.0	$10.991 \cdot 10^{-3}$	4.13
136.0	$14.132 \cdot 10^{-3}$	3.92
77.0	$22.088 \cdot 10^{-3}$	3.69

TABLA 3-(Continuación)

T (K)	χ molar corregida (e.m.u./mol)	μ (M.B.)
	$\text{Na}_x [\text{Co}(\text{C}_2\text{S}_4)]$	
295.5	$2.293 \cdot 10^{-3}$	2.33
275.3	$2.453 \cdot 10^{-3}$	2.32
254.4	$2.634 \cdot 10^{-3}$	2.32
235.0	$2.821 \cdot 10^{-3}$	2.30
214.8	$3.052 \cdot 10^{-3}$	2.29
195.4	$3.304 \cdot 10^{-3}$	2.27
176.7	$3.605 \cdot 10^{-3}$	2.26
157.6	$3.996 \cdot 10^{-3}$	2.24
137.9	$4.470 \cdot 10^{-3}$	2.22
118.6	$5.049 \cdot 10^{-3}$	2.18
100.3	$5.817 \cdot 10^{-3}$	2.16
81.3	$6.672 \cdot 10^{-3}$	2.08

TABLA 3-(Continuación).

ron también medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura hasta la del Helio líquido, usando una muestra diferente a la anterior. En la TABLA 4 se dan los valores de la susceptibilidad magnética y del momento magnético efectivo en función de la temperatura.

Se observa que el momento magnético efectivo varía entre 1.19 y 0.85 magnetones de Bohr, indicando en este caso algo menos de un electrón desapareado.

En la figura 26 se representan la inversa de la susceptibilidad magnética y el momento magnético efectivo en función de la temperatura.

$$\text{Na}_x [\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$$

T (K)	$\chi_{\text{molar}} \text{ corregida}$ (e.m.u./mol)	μ (M.B.)
281.1	$6.364 \cdot 10^{-4}$	1.20
224.6	$7.633 \cdot 10^{-4}$	1.17
175.7	$9.535 \cdot 10^{-4}$	1.16
127.5	$1.255 \cdot 10^{-3}$	1.13
80.7	$1.847 \cdot 10^{-3}$	1.09
60.9	$2.319 \cdot 10^{-3}$	1.06
52.3	$2.636 \cdot 10^{-3}$	1.05
42.8	$3.045 \cdot 10^{-3}$	1.02
33.8	$3.644 \cdot 10^{-3}$	0.99
22.4	$4.692 \cdot 10^{-3}$	0.96
19.8	$5.568 \cdot 10^{-3}$	0.94
16.4	$6.416 \cdot 10^{-3}$	0.92
13.5	$7.705 \cdot 10^{-3}$	0.91
8.6	$1.113 \cdot 10^{-2}$	0.87
4.4	$2.053 \cdot 10^{-2}$	0.85

TABLA 4-Valores de susceptibilidad magnética para el compuesto $\text{Na}_x [\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$.

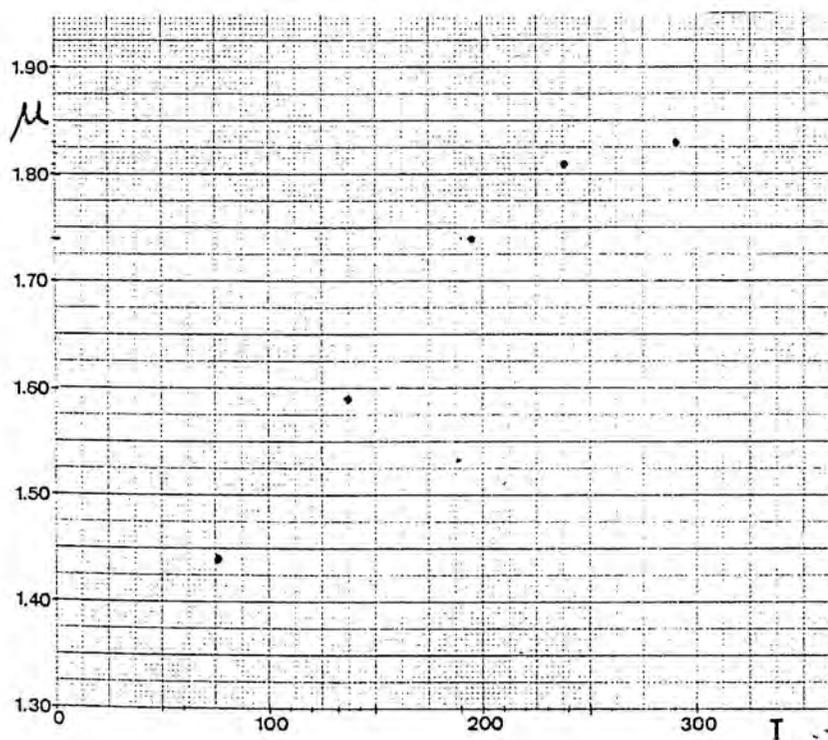
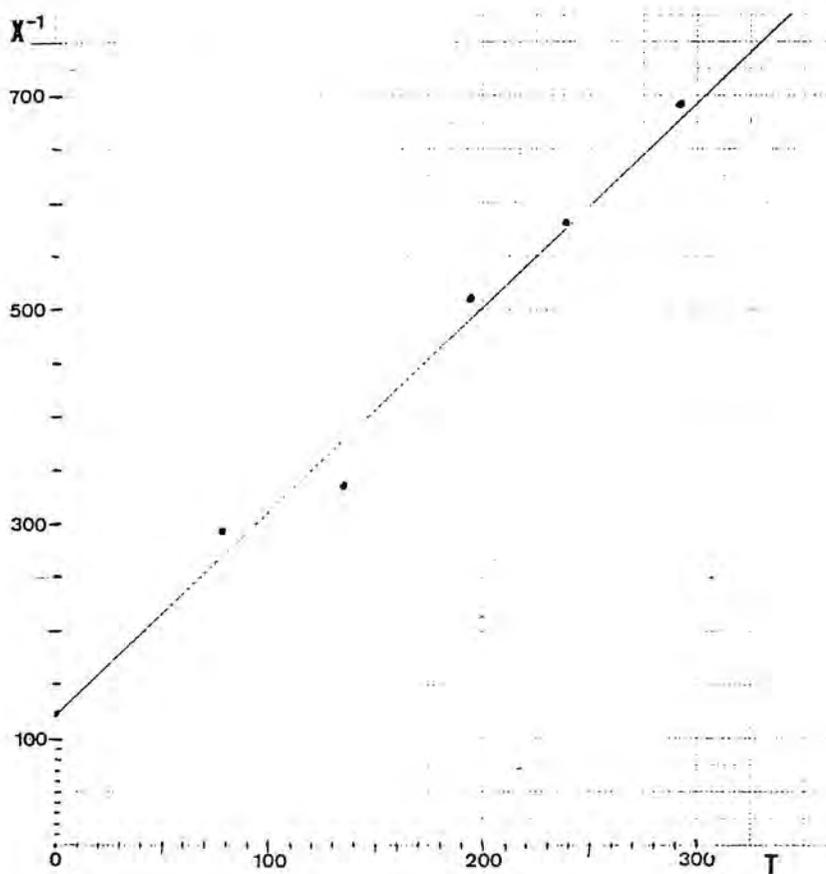


FIGURA 21-Representación de χ^{-1} (E.M.U./Mol) $^{-1}$ y del momento magnético (M.B.) frente a la temperatura para $\text{Na}_x[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$.

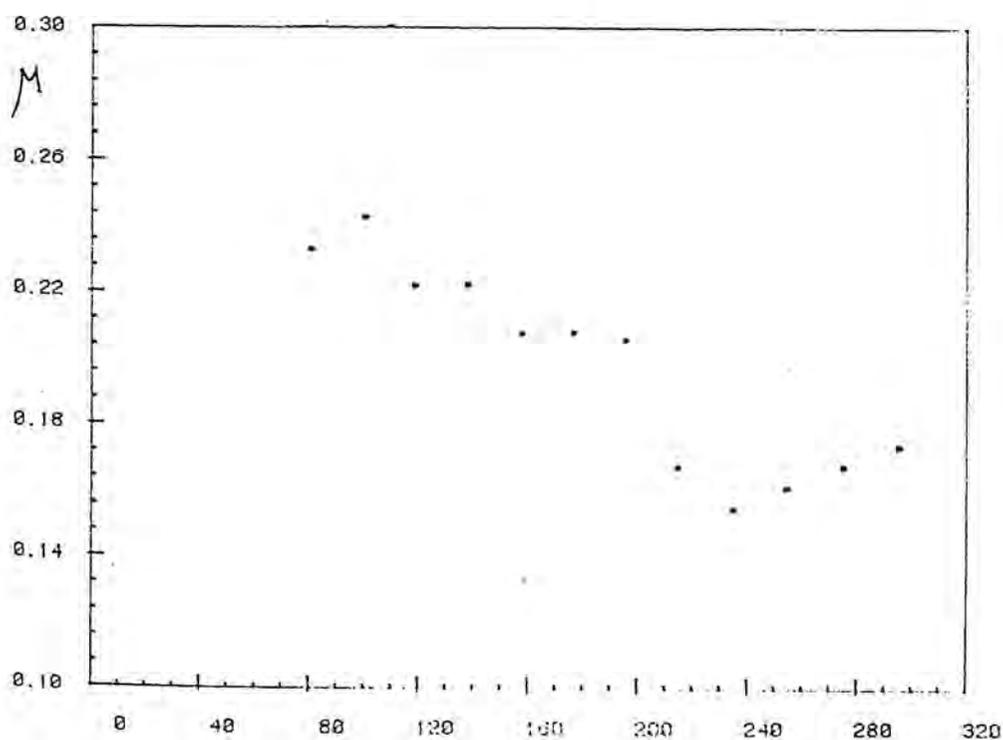
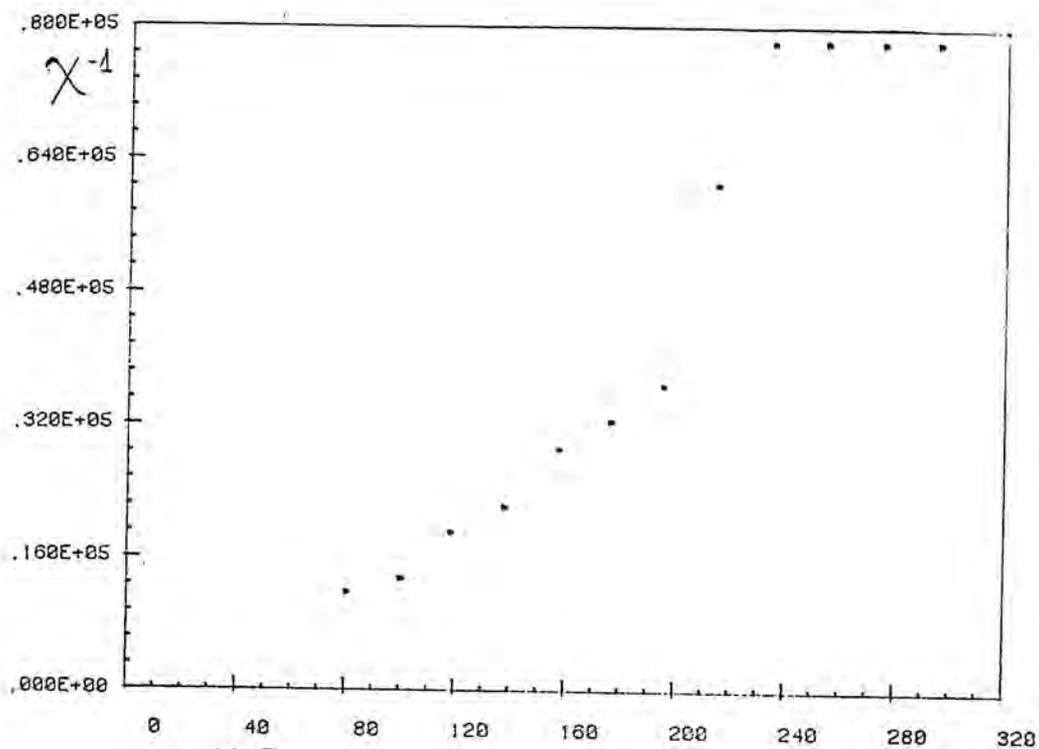


FIGURA 22-Representación de χ^{-1} (E.M.U./Mol)⁻¹ frente a la temperatura (K) y del momento magnético (M.B.) frente a la temperatura (K), para $\text{Na}_x[\text{Pd}(\text{C}_2\text{S}_4)]$.

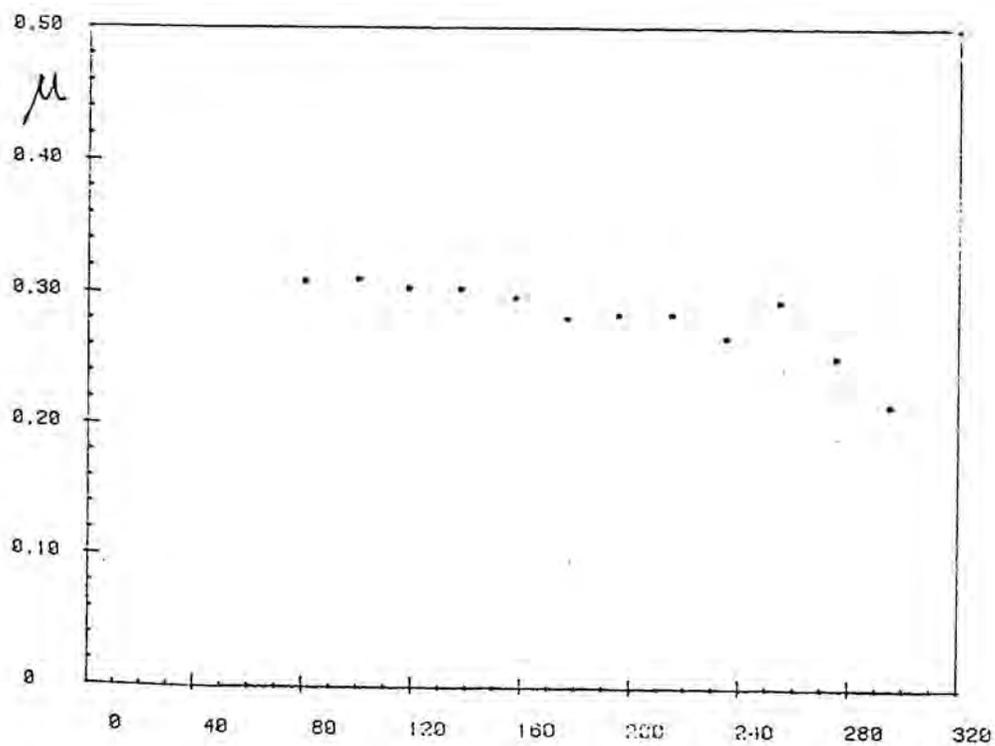
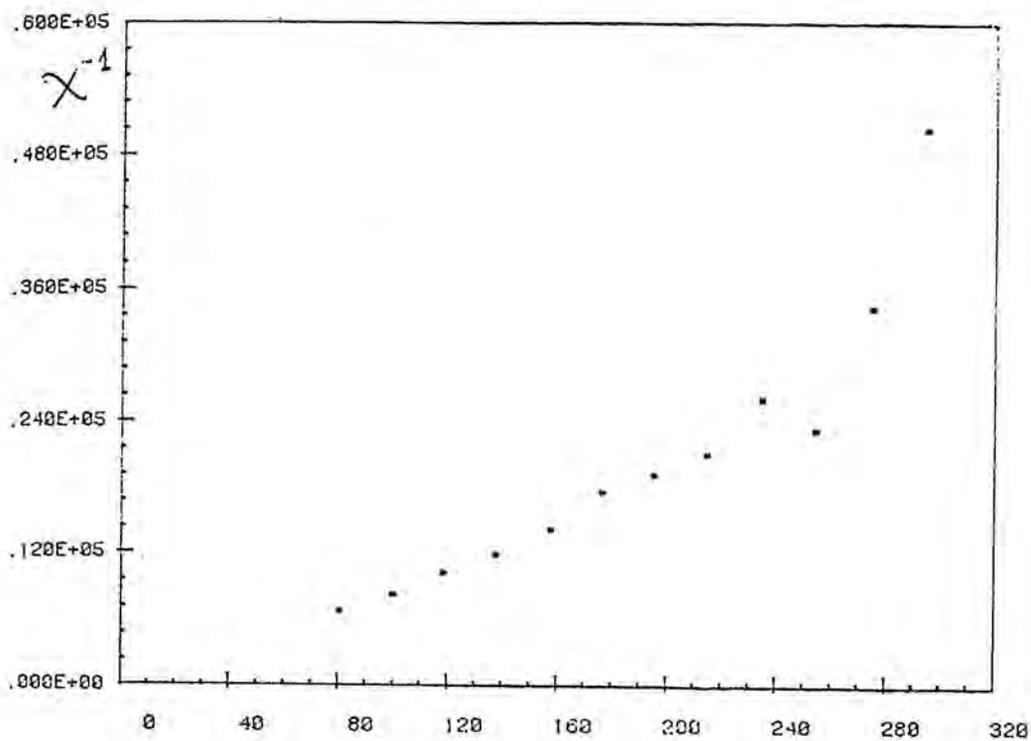


FIGURA 23-Representación de χ^{-1} (E.M.U./Mol)⁻¹ y del momento magnético (M.B.) frente a la temperatura (K) para $\text{Na}_x[\text{Au}(\text{C}_2\text{S}_4)]$.

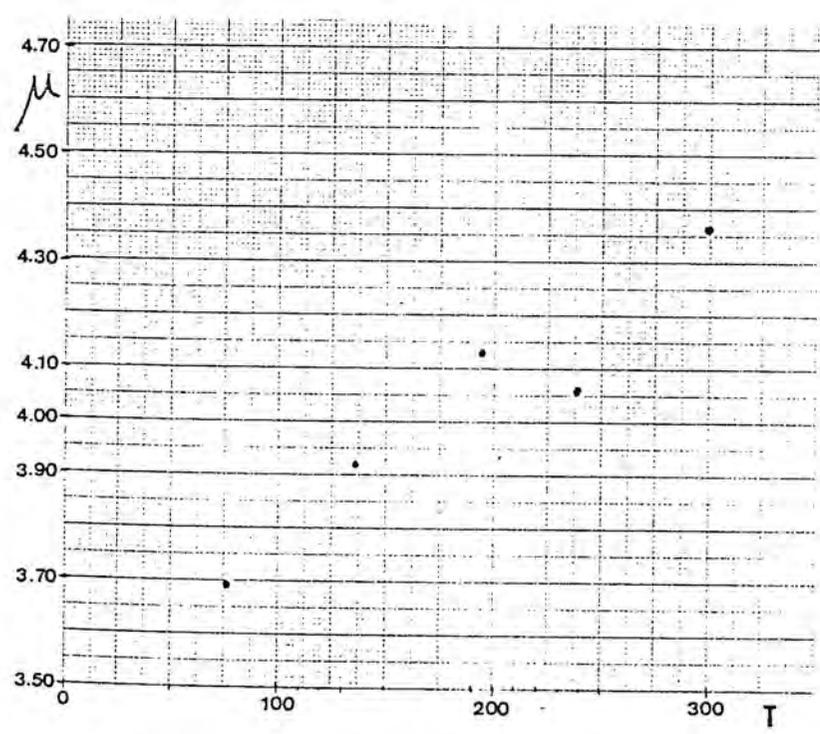
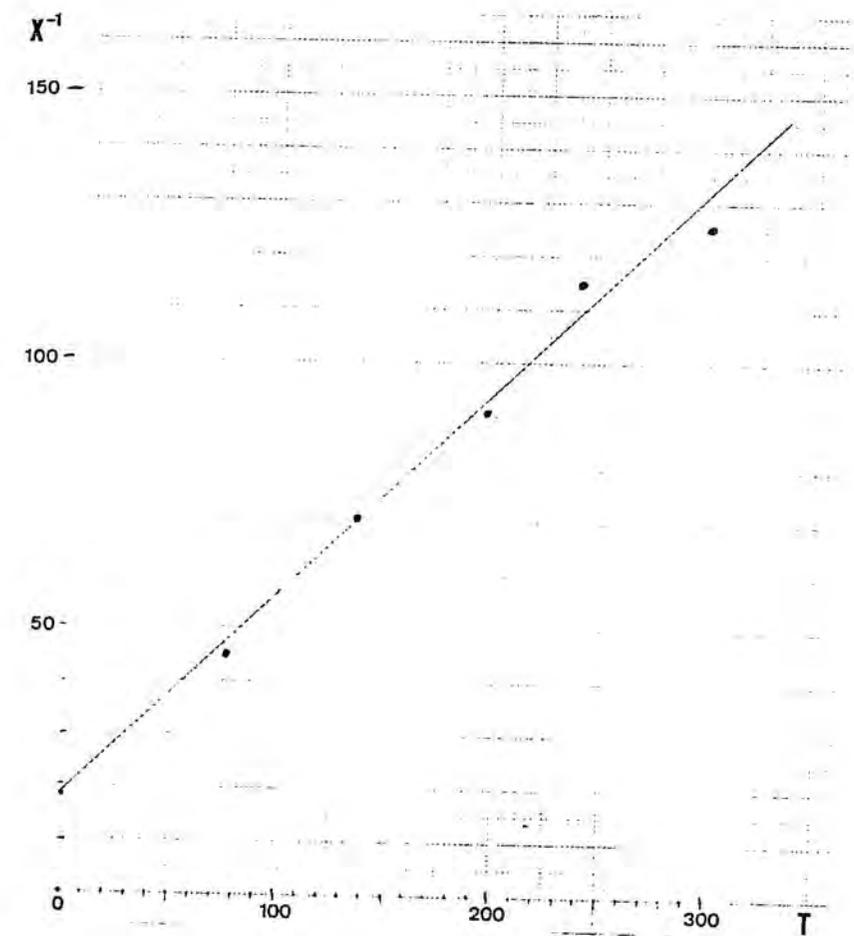


FIGURA 24-Representación de χ^{-1} ($\text{E.M.U.}/\text{Mol}$) $^{-1}$ y del momento magnético (M.B.) frente a la temperatura (K) para $\text{Na}_x[\text{Fe}(\text{C}_2\text{S}_4)]$.

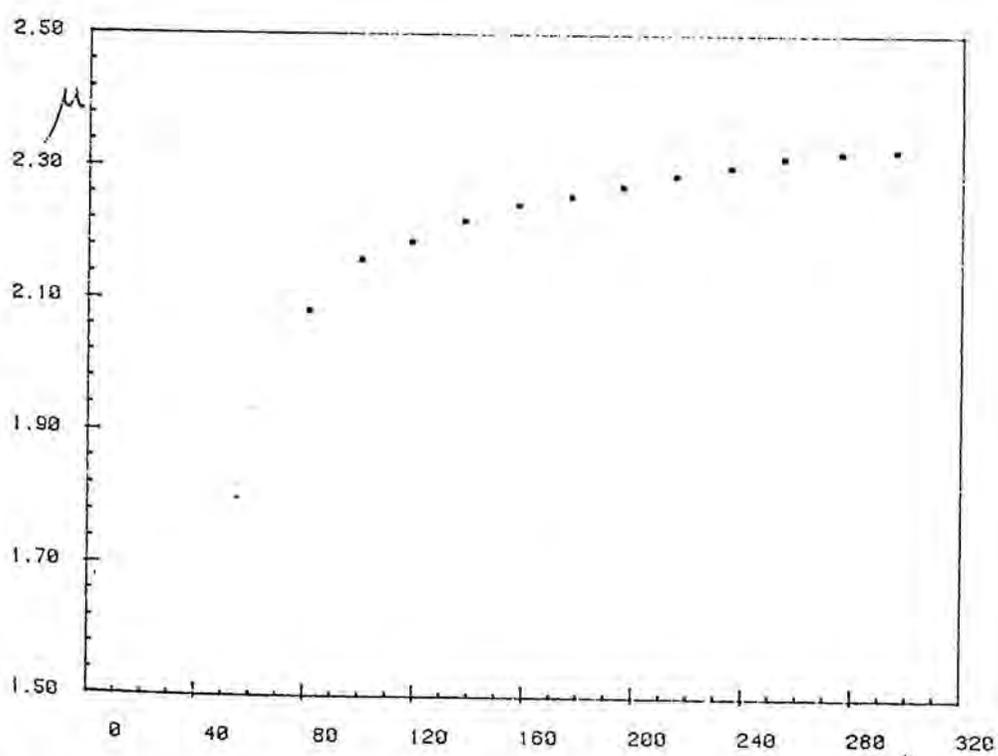
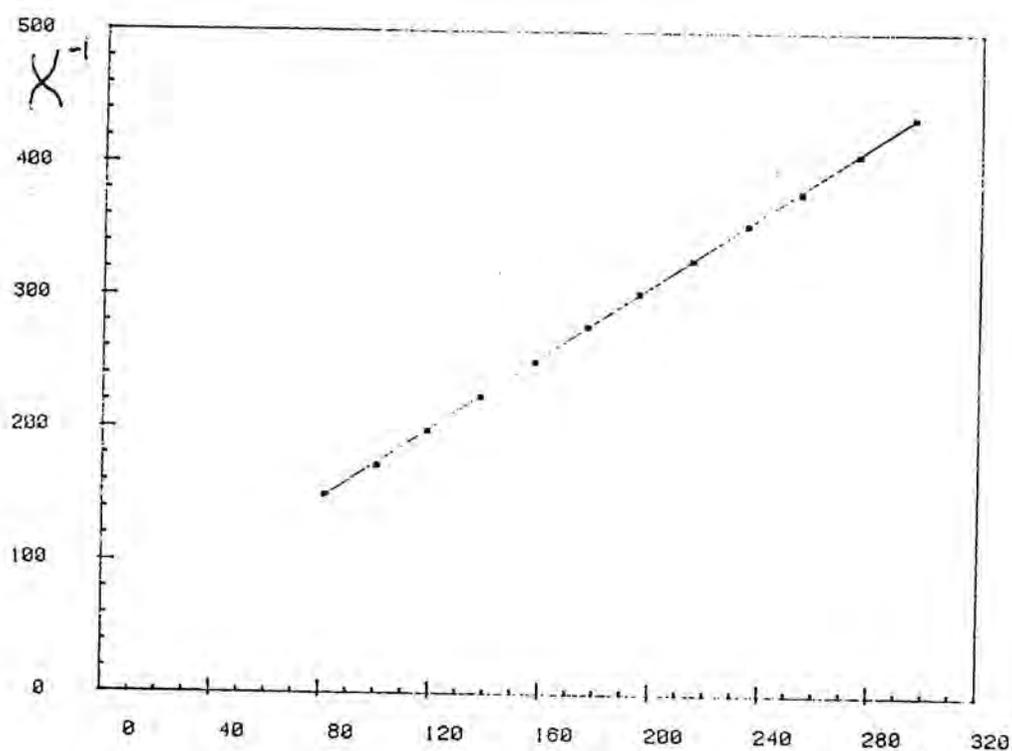


FIGURA 25-Representación de χ^{-1} (E.M.U./Mol)⁻¹ y del momento magnético (M.B.) frente a la temperatura para $\text{Na}_x[\text{Co}(\text{C}_2\text{S}_4)]$.

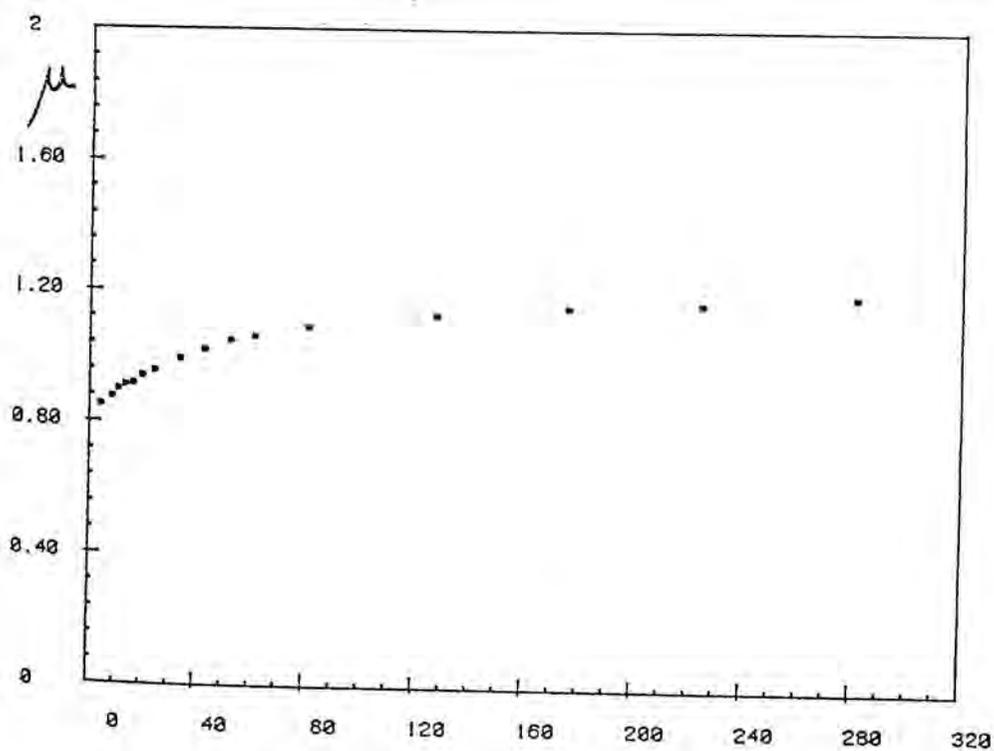
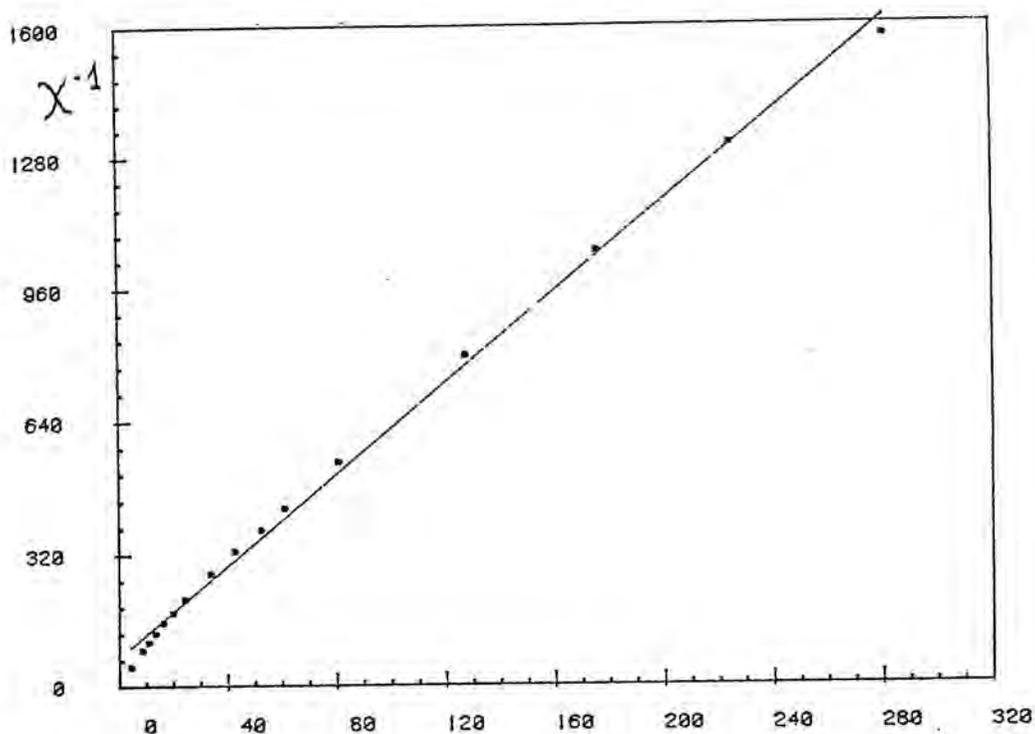


FIGURA 26-Representación de χ^{-1} ($\text{E.M.U./Mol})^{-1}$ y del momento magnético (M.B.) frente a la temperatura para $\text{Na}_x[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$, hasta la temperatura del helio líquido.

3.7.1-DISCUSSION DE LOS RESULTADOS.

Se observa que los polímeros más conductores (Ni, Pd y Au) poseen una susceptibilidad magnética más baja que el resto (Fe y Co). Los polímeros de Au y Pd, por otra parte, apenas presentan variación del momento magnético efectivo con la temperatura. Este hecho está de acuerdo con el resultado observado para los compuestos monodimensionales conductores, los cuales suelen presentar un débil paramagnetismo independiente de la temperatura (76).

En todos los casos, especialmente en el del $\text{Na}_x[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$, la variación del momento magnético con la temperatura apunta a la existencia de acoplamiento antiferromagnético, pero debido a la imposibilidad de conocer la estructura de los polímeros no se ha procedido al estudio de dicho antiferromagnetismo.

Para los compuestos de Ni, Pd y Au, el hecho de que los momentos magnéticos sean diferentes puede indicar que el fenómeno de la oxidación parcial se efectúa en diferente grado según el catión central ya sea sobre el ligando o sobre el metal.

3.8-CONCLUSIONES.

a) La oxidación de los polímeros derivados del anión $C_2S_4^{4-}$ se puede efectuar con aire (Ni^{2+}), yodo y TTF^+ , con resultados similares. Se trata de una oxidación "casi hasta" dos electrones, con formación de polímeros no estequiométricos de valencia mixta, de estructura desconocida, muy conductores para cationes d^8 , $Ni(II)$, $Pd(II)$, $Pt(II)$ y $Au(III)$. La oxidación con bromo destruye los compuestos.

Los polímeros no oxidados, precipitados con tetraalquilamonio, son menos conductores, aunque su conductividad puede incrementarse por oxidación con yodo en fase heterogénea, proceso que da lugar a una disminución en el contenido de tetraalquilamonio por unidad $(NiC_2S_4)^{2-}$.

Se pone así de manifiesto claramente la importancia de la oxidación para conseguir incrementos substanciales de la conductividad. Este hecho ha sido observado recientemente por Underhill (77) para polímeros $Cu_x[CuC_2S_4]$, $x = 1.487-2$, aunque oxida previamente el ligando y no el polímero metaltetratiolato formado.

b) La oxidación de los polímeros derivados del anión $C_6S_8^{4-}$ se logra con aire y yodo, dando lugar a una oxidación a un electrón en el caso del $Ni(II)$ y "casi hasta" dos electrones en los restantes casos. La oxidación con bromo, de "casi hasta" dos electrones conduce a la formación de polímeros no estequiométricos, de valencia mixta, muy conductores.

c) La similitud de propiedades físicas y químicas entre los dos tipos de polímeros puede explicarse a partir de la analogía isolobular:



d-El aspecto estructural de estos polímeros no está resuelto, como tampoco lo está el mecanismo de su elevada conductividad.

Con todo, a partir de la analogía isolobular y de las estructuras conocidas de otros compuestos semejantes, proponemos una estructura tipo cinta. En este tipo de estructura cada una de las cintas puede interaccionar con otras cintas adyacentes.

3.9-BIBLIOGRAFIA.

- (1) J.S.Miller, A.J.Epstein; "One-Dimensional Inorganic Complexes", en Progress Inorg.Chem. 20, 2-135 (1976).
- (2) I.F.Shchegolev, E.B.Yabubskii; "Cation-Radical Salts of Tetrathiotetracene and Tetraselenotetracene", en Extended Linear Chain Compounds, Vol.II, Cap.9, 385-431, -Plenum Press (1982).
- (3) R.P.Shibaeva; "Structural Aspects of 1-D Conductors Based on TTF and TTT", en Extended Linear Chain Compounds, Vol.II, Cap.10, 435-464. -Plenum Press (1982).
- (4) A.R.Siadle; "Metal Complexes of TTF and Related Compounds" en Extended Linear Chain Compounds, Vol.II, Cap.11, 469-485. -Plenum Press (1982).
- (5) H.Endres; "Salts of TCNQ with simple and complex Metal-cations", en Extended Linear Chain Compounds, Vol.III, Cap.5, 263-312. -Plenum Press (1983).
- (6) B.M.Hoffman, J.Martinsen, L.J.Pace, J.A.Ibers; "Structural, Magnetic and Charge-Transport Properties of Stacked Metal Chelate Complexes", en Extended Linear Chain Compounds, Vol.III, Cap.10, 459-551. -Plenum Press (1983).
- (7) L.Alcacer, H.Novais; "Linear 1,2-dithiolane Complexes", en Extended Linear Chain Compounds, Vol.III, Cap.6, 319-348. -Plenum Press (1983).
- (8) M.H.Whang-Bo; "Band Structures of One-Dimensional Inorganic, Organic and Polymeric Conductors", en Extended Linear Chain Compounds, Vol.II, Cap.3, 127-156. -Plenum Press (1982).
- (9) J.Ribas, P.Cassoux; C.R.Acad.Sc.Paris 293, II, 287 (1981)..
- (10) M.Bousseau, L.Valade, M.F.Bruniquel, P.Cassoux, M.Garbauskas, L.Interrante y K.Jasper; Nouveau Journal de Chimie 8, 3 (1984).
- (11) F.Wudl; J.Am.Chem.Soc. 103, 7064 (1981).
- (12) K.Bechgaard, K.Carneiro, M.Olsen, F.B.Rasmussen y C.S.Jacobsen; Phys.Rev.Letters 46, 852 (1981).

- (13) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rundorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen y J. C. Scott; *J. Am. Chem. Soc.* 103, 2440 (1981).
- (14) J. M. Williams, M. A. Beno, J. C. Sullivan, L. M. Banovetz, J. M. Broan, G. S. Blackman, C. D. Carlson, D. L. Gaer y D. M. Loesing; *J. Amer. Chem. Soc.* 105, 643 (1983).
- (15) A. Beno, G. S. Blackman, P. C. W. Leung y J. M. Williams; *Solid State Commun.* 48, 99 (1983).
- (16) M. H. Whangbo, J. M. Williams, M. A. Beno y J. R. Dorfman; *J. Am. Chem. Soc.* 105, 645 (1983).
- (17) T. J. Kistenmacher; *Solid State Commun.* 51, 931 (1984).
- (18) G. Saito, T. Enoki, K. Toruimi y H. Inokuchi; *Solid State Commun.* 42, 557 (1982).
- (19) H. Kobayashi, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi; *J. Am. Chem. Soc.* 105, 297 (1983).
- (20) H. Kobayashi, T. Mori, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, H. Inokuchi; *Chem. Letters* 4, 581 (1983).
- (21) S. Kagoshima, J. P. Pouget, G. Saito y H. Inokuchi; *Solid State Commun.* 45, 1001 (1983).
- (22) S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott y R. L. Greene; *Phys. Rev. Letters* 50, 270 (1983).
- (23) J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. E. Reed, L. J. Acevedo y J. E. Schirber; *Inorg. Chem.* 23, 1790 (1984).
- (24) J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. Thomas Copps, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. U. Crabtree; *Inorg. Chem.* 23, 2558 (1984).
- (25) R. Laversanne, J. Amiel, P. Delhaes, D. Chasseau y C. Hauw; *Solid State Commun.* 52, 177 (1984).
- (26) E. M. Engler, K. H. Nichols, V. V. Patel, N. M. Rivera, R. R. Schumaker; *U.S. Patent*, nº 4 111 857 (1978).
- (27) N. M. Rivera, E. M. Engler, R. R. Schumaker; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 184 (1979).
- (28) J. Ribas, P. Cassoux; *C. R. Acad. Sc. Paris*, 293, 11, 665 (1981).
- (29) H. Poleschner, E. Fanghanel, W. John, F. Hoppe, S. Roth; *Journal f. prakt. Chemie* 395, 957 (1983).
- (30) R. R. Schumaker y E. M. Engler; *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5521 (1977).

- (31) H. Poleschner, W. John, G. Kempe, E. Hoyer y E. Fanghanel; *Z. Chem.* 18, 345 (1978).
- (32) H. Poleschner, E. Fanghanel, H. Menher; *Journal f. prakt. Chem.* 323, 918 (1981).
- (33) V. A. Starodub, V. M. Saumer, I. M. Guella, I. F. Golovkina, V. G. Alyoshin, V. V. Nemoshkalenko y A. I. Senkiewicz; *Synthetic Metals* 5, 101 (1983).
- (34) L. P. Garkov y E. I. Raschba; *Solid State Commun.* 27, 1211 (1978).
- (35) N. O. Lipari, M. J. Rice, C. B. Duke, R. Bozio, A. Girlando y C. Recil; *Int. J. Quant. Chem.* 583 (1977).
- (36) R. S. Nohr, P. M. Kuznesof, K. J. Wynne, M. E. Kenney y P. G. Sieberman; *J. Am. Chem. Soc.* 103, 4371 (1981).
- (37) C. R. Fincher, M. Ozagi, A. J. Heeger y A. G. MacDiarmid; *Phys. Rev. B* 19, 4140 (1979).
- (38) R. C. Wheland y J. L. Gillson; *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3916 (1976).
- (39) B. N. Diel, T. Inabe, N. K. Jaggi, J. W. Lyding, O. Schneider, M. Harnack, C. R. Kanneurf, T. J. Marks y L. H. Schwartz; *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3207 (1984).
- (40) G. B. Kauffmann; *Inorg. Syntheses* 8, 235 (1966).
- (41) E. M. Engler y R. R. Schumaker; *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5521 (1977).
- (42) E. M. Engler y R. R. Schumaker; *U.S. Patent*, nº 4 089 857 (1978).
- (43) G. L. Johnson; *Inorg. Syntheses* 8, 242 (1966).
- (44) G. Steinmecke, H. J. Sieler, R. Kirmse y E. Hoyer; *Phosphorus and Sulfur* 7, 49 (1979).
- (45) O. Lindqvist, L. Sjölin, J. Sieler, G. Steinmecke y E. Hoyer; *Acta Chem. Scand. A*, 33, 445 (1979).
- (46) R. Kirmse, I. Stack, W. Dietzsch, G. Steinmecke y E. Hoyer; *Inorg. Chem.* 19, 2679 (1980).
- (47) J. Williams, A. J. Schultz, A. E. Underhill y K. Carneiro; "One-Dimensional Partially Oxidized Tetracyanocomplexes" en *Extended Linear Chain Compounds, Vol. 1, Cap. 3, 73-115.* - Plenum Press (1982).
- (48) A. E. Underhill, D. M. Watkins, J. M. Williams y J. Carneiro;

- "Linear Chain bis(oxalato)platinate Complexes", en Extended Linear Chain Compounds, Vol. I, Cap. 4, 119-154.-Plenum Press(1982).
- (49) J.A. McCleverty; Progress Inorg. Chem. 10, 49 (1968).
- (50) R. Eisenberg; Progress Inorg. Chem. 12, 275 (1970).
- (51) G.N. Schrauzer; Accounts Chem. Res. 2, 72 (1969).
- (52) L. Alcacer y H. Novais; "Linear 1,2-dithiolene Complexes", en Extended Linear Chain Compounds, Vol. III, Cap. 6, 319-348.-Plenum Press(1983).
- (53) A.E. Underhill y M.M. Ahmad; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 67 (1981).
- (54) A.E. Underhill y M.M. Ahmad; J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1065 (1982).
- (55) A.M. Mazani, J.P. Fackler, M.K. Gallagher y D. Seyferth; Inorg. Chem. 22, 2593 (1983).
- (56) C.E. Briant, T.S.A. Hor, N.D. Hawells y D.M.P. Mingos; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1118 (1983).
- (57) H. Vahrenkamp y L.F. Dahl; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 144 (1969).
- (58) A.M. Mazani, J.P. Fackler, M.J. Gallagher y D. Seyferth; Inorg. Chem. 22, 2593 (1983).
- (59) H.P. Weber y R.F. Bryan; J. Chem. Soc. A. 182 (1967).
- (60) H.P. Weber y R.F. Bryan; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 329 (1966).
- (61) R. Hoffmann; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 711 (1982).
- (62) T.A. Albright; Tetrahedron 38, 1339 (1982).
- (63) W. Bronger, O. Günther; J. Less. Common Met. 27, 73 (1972).
- (64) W. Bronger, O. Günther, J. Huster y M. Spangenberg; J. Less. Common Met. 50, 49 (1976).
- (65) W. Bronger; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 52 (1981).
- (66) D.J. Underwood, M. Nowak y R. Hoffmann; J. Am. Chem. Soc. 106, 2837 (1984).
- (67) E.M. Engler, V.Y. Lee, R.R. Schumaker, S.S. Parkin, R.L. Greene, J.C. Scott; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 107, 19 (1984).
- (68) L. Valade, M. Bousseau, A. Gléizes y P. Cassoux; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 110 (1983).

- (69) G.C. Van Kralingen, J.A.C. Van Doijen y J. Reedijk; *Transition Met. Chem.* 3, 90 (1978).
- (70) A. Michalowicz, J.J. Girerd y J. Goulon; *Inorg. Chem.* 18, 3004 (1979).
- (71) J.J. Girerd, D. Kahn y M. Verdaguer; *Inorg. Chem.* 19, 274 (1980).
- (72) M. Verdaguer, M. Julve, A. Michalowicz y D. Kahn; *Inorg. Chem.* 22, 2624 (1983).
- (73) A. Gleizes y M. Verdaguer; *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7373 (1981).
- (74) A. Gleizes y M. Verdaguer; *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3727 (1984).
- (75) M. Verdaguer, A. Michalowicz, J.J. Girerd, N. Alberding y D. Kahn; *Inorg. Chem.* 19, 3271 (1980).
- (76) J.S. Miller; "Inorganic Compounds with Unusual Properties".-*Advances in Chemistry Series 150*, pag. 18, A.C.S.-Washington D.C. (1976).
- (77) G.E. Holdcroft y A.E. Underhill; *Proc. Abano-Terme Conference*.-Abano-Terme, Junio (1984).

CAPITULO 4

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS
ESPECIES $[M(XC_3S_4)(PHOS)_2]$; $X = O, S,$

4. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS

ESPECIES $[M(XC_3S_4)(P_{HOS})_2]$; $X=O,S$.

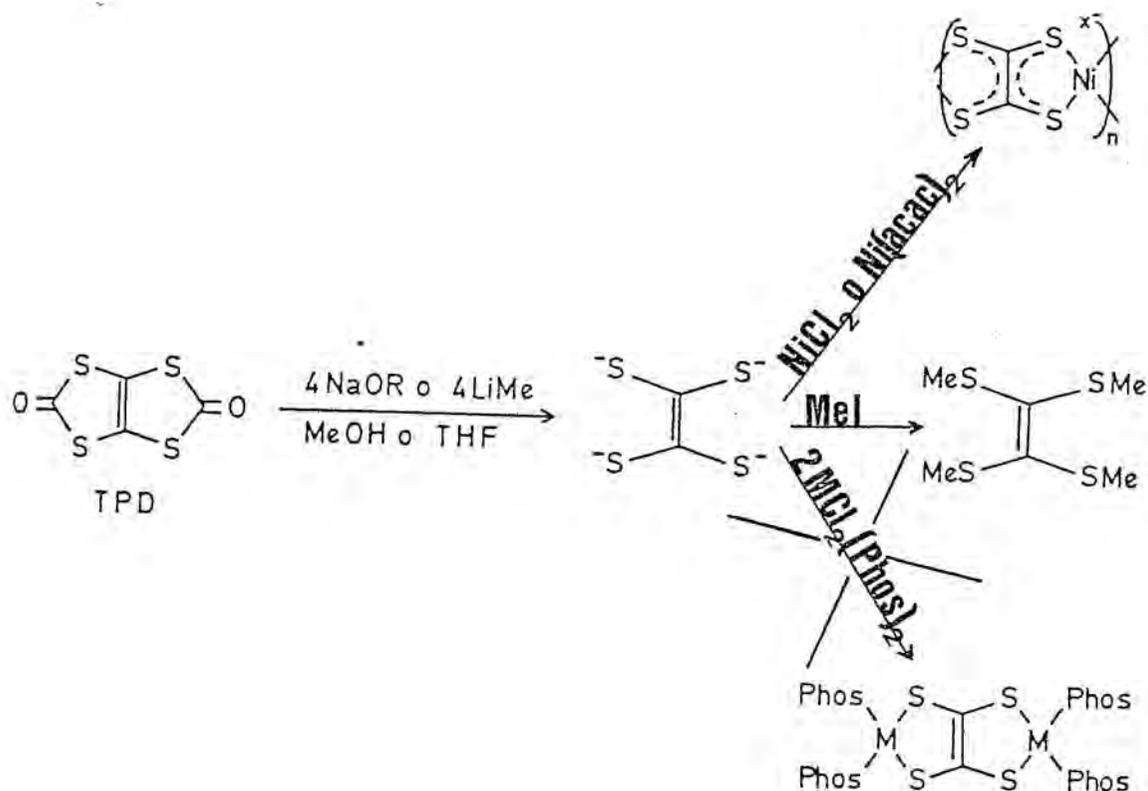
4.1-INTRODUCCION.

Como se ha observado en el capítulo anterior, dedicado a los primeros metaltetratiolato, las dificultades de caracterización de estos compuestos son muy elevadas. Se pensó, por lo tanto, en preparar sistemas modelo derivados del tetraanión $C_2S_4^{4-}$, más caracterizables.

Siguiendo la bibliografía (esquema 1), el compuesto 1,3,4,6-tetratiapentaleno-2,5-diona, TPD, puede tratarse con etóxido (1) o metóxido de sodio (2) o metillitio (1) para formar las sales correspondientes del anión tetratiolato, $C_2S_4^{4-}$. Haciendo reaccionar estas sales con acetilacetato de níquel (1) o cloruro de níquel (2), como hemos visto anteriormente, se obtiene el poli(níquel-etilenotetratiolato), $[NiC_2S_4]_n^{x-}$. Además, las sales de $C_2S_4^{4-}$ pueden convertirse en el conocido y caracterizable tetratiometoxietileno (3).

Por otra parte, B.K.Tso et al. (4,5,6,7) han observado que reacciones de adición oxidante de complejos de platino y fosfinas con ligandos "tetratioleno", TTL, tal como el tetratiotetraceno, dan lugar a complejos dinucleares del tipo $[Pt_2(TTL)(PPh_3)_4]$. Debe hacerse notar que estos ligandos TTL dan lugar también a semiconductores organometálicos (8,9).

Existen también complejos dinucleares derivados del dianión tetratiocuatratato, TTC, del tipo $[Au_2(TTC)(PPh_2Me)_2]$ (10,11) y complejos dinucleares $[Ni_2(\eta^5-C_5Me_5)_2(C_2S_4)]$ (12) y tetranucleares $[Fe_4(CO)_{12}(C_2S_4)]$ (13) que contienen la entidad C_2S_4 . Finalmente, Hoyer et al. han puesto de manifiesto la flexibilidad del tetratiooxalato, $C_2S_4^{2-}$, el cual puede formar complejos dinucleares, trinucleares e incluso polinucleares (14,15).



ESQUEMA 1

Se pensó en hacer reaccionar el anión tetratiolato $\text{C}_2\text{S}_4^{4-}$ supuestamente obtenido a partir de metóxido de sodio y TPD con complejos tipo $\text{cis-}[\text{MCl}_2(\text{Phos})_2]$ donde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt ; $\text{Phos} = \text{trifenilfosfina}, \text{PPh}_3$; $(\text{Phos})_2 = 1,2\text{-bis(difenilfosfina)etano}, \text{dppe}$.

Siguiendo el esquema 1, basado en la bibliografía, esta reacción debería conducirnos a compuestos dinucleares $[\text{M}_2(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{Phos})_4]$. Como se verá a continuación, no se obtuvieron este tipo de compuestos. En todos los casos se obtuvieron complejos mononucleares derivados del dianión $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ del tipo que se muestra en la figura 1. ($\text{H}_2\text{OC}_3\text{S}_4 = 4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-ona}$).

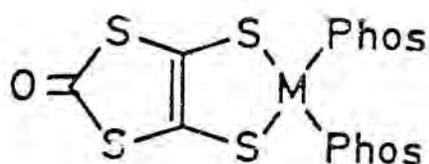


FIGURA 1

Este resultado indica una semiapertura del compuesto TPD en las condiciones que se describen. Esta observación ha sido verificada, además, por la preparación de la sal de benzolo de este ligando y por comparación de los complejos análogos, preparados y caracterizados en el transcurso de este trabajo, derivados del dianión $SC_3S_4^{2-}$ (figura 2) ($H_2SC_3S_4$ = 4,5-dimercapto-1,3-ditio1-2-tiona).

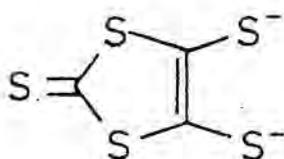


FIGURA 2

La existencia del dianión $SC_3S_4^{2-}$ está perfectamente establecida en la bibliografía.(16).

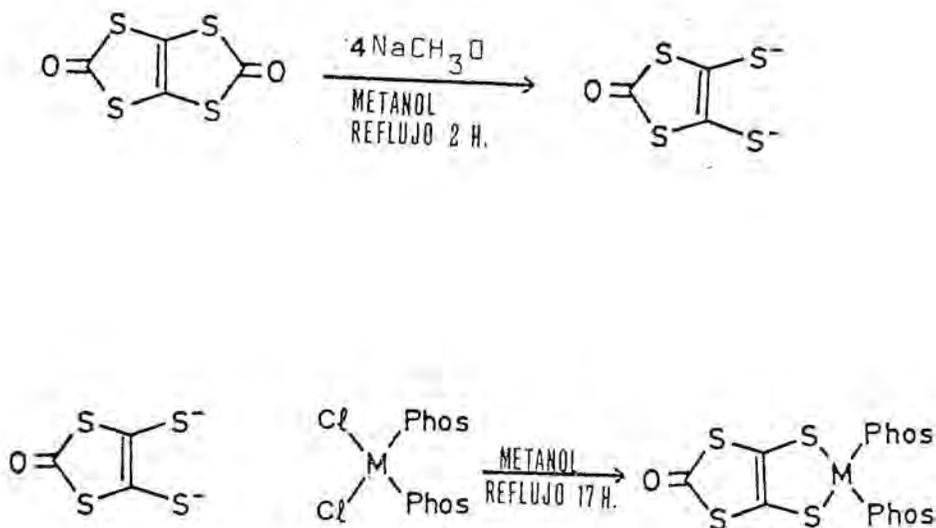
4.2-SINTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE FORMULA GENERAL $[M(XC_3S_4)(Phos)_2]$, X = O, S.

Todas las síntesis que se describen en los apartados 4.2.1 y 4.2.2 se llevaron a cabo en atmósfera inerte.

4.2.1 -Compuestos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$; M = Ni, Pd y Pt, (Phos)₂ = 1,2-bis(difenilfosfina)etano, dppe; M = Pt, Phos = trifenilfosfina, PPh₃.

El tratamiento de 1,3,4,6-tetratiapentaleno-2,5-diona (TPD) con 4 moles equivalentes de metóxido de sodio durante dos horas a reflujo en medio metanólico da lugar a una solución verde. A esta solución se añade el cis- $[MCl_2(Phos)_2]$ adecuado en relación 1:1 con el TPD, siguiendo la estrategia clásica para las reacciones de sustitución de poner un exceso (en este caso el doble) de ligando sustituyente, supuesto el $C_2S_4^{4-}$. Dado que no se formaron los compuestos previstos, la relación sustituyente real ($OC_3S_4^{2-}$) - cis- $[MCl_2(Phos)_2]$ fue de 1:1.

Se pone el sistema a reflujo durante una noche y se obtiene un precipitado microcristalino que se separa por filtración, se lava con metanol y se seca al vacío. Este proceso se representa en el esquema 2.



ESQUEMA 2

4.2.1.1-Obtención de $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

A 40 ml de metanol se añaden 0.1 gramos de sodio (exceso). Al metóxido formado se añaden 0.22 gramos de TPD (ligero exceso) y se pone el sistema a reflujo durante 2 horas. Una vez a temperatura ambiente se añaden 0.55 gramos de $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ a la solución verde resultante y se pone la mezcla a reflujo durante una noche. Una vez enfriada a temperatura ambiente se filtra y se obtiene un precipitado microcristalino verde que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol y 2 porciones de 20 ml de n-hexano. Se seca al vacío y se obtienen 0.4 gramos. Rendimiento: 65%.

4.2.1.2-Obtención de $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$

Se añaden 0.09 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol. Una vez formado el metóxido de sodio, se añaden 0.2 gramos de TPD (ligero exceso) y se pone la mezcla a reflujo durante 2 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden 0.45 gramos de $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$. Se pone la mezcla de nuevo a reflujo durante una noche y, una vez enfriada a temperatura ambiente, se separa por filtración un sólido verde que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol y 2 porciones de 20 ml de N-hexano. Se seca al vacío y se obtienen 0.40 gramos de $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$. El rendimiento es del 75%.

4.2.1.3-Obtención de $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

Se añaden 0.08 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol y, una vez obtenido el metóxido de sodio, se añaden 0.26 gramos de TPD (ligero exceso) y se pone la mezcla a reflujo durante 2 horas. A la solución verde resultante, enfriada a temperatura ambiente, se añaden 0.45 gramos de $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ y se pone la mezcla a reflujo durante una noche. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra. Se obtiene un precipitado verde-amarillento que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol y 2 porciones de 20 ml de n-hexano. Se seca al vacío y se obtienen 0.39 gramos de $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$. El rendimiento es del 75%.

4.2.1.4-Obtención de $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

Este compuesto pasa de color verde a color rojo por la acción de la luz, lo que obliga a tomar precauciones especiales en su síntesis.

A 40 ml de metanol colocados en un balón protegido de la luz se añaden 0.08 gramos de sodio(exceso).Una vez formado el metóxido se añaden 0.16 gramos de TPD(ligero exceso) Se pone el sistema a reflujo durante dos horas y a la solución verde resultante, una vez a temperatura ambiente, se le añaden 0.55 gramos de $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y se pone la mezcla a reflujo durante la noche. Una vez a temperatura ambiente se filtra tomando precauciones para evitar el contacto de la luz con el precipitado microcristalino verde que se separa. Este precipitado se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol y 2 porciones de 20 ml de n-hexano. Se seca al vacío y se obtienen 0.44 gramos de $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$. Rendimiento: 70%.

4.2.1.5-Intento de síntesis de $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

Se añaden 0.05 gramos de sodio a 35 ml de metanol. Una vez se ha formado el metóxido se añaden 0.09 gramos de TPD y se pone la mezcla a reflujo durante dos horas. Se deja enfriar, se añaden 0.3 gramos de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y se pone de nuevo a reflujo durante la noche. En esta ocasión no se obtiene precipitado.

El líquido oscuro resultante, una vez frío, se filtra y se trata el filtrado con 6 ml de una solución de 2.5 gramos de yodo en 100 ml de metanol. Se mantiene la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y se filtra al aire. Se obtiene un precipitado negro que se lava con tres porciones de 20 ml de metanol y se seca al aire. Una vez seco, se tritura en un mortero de ágata, se lava de nuevo con metanol y se seca al aire.

Se obtienen 0.04 gramos de un sólido negro de brillo metálico que se caracteriza como $\text{Na}_{0.2} [\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$, según los análisis elementales que se dan en la tabla 1.

TABLA 1

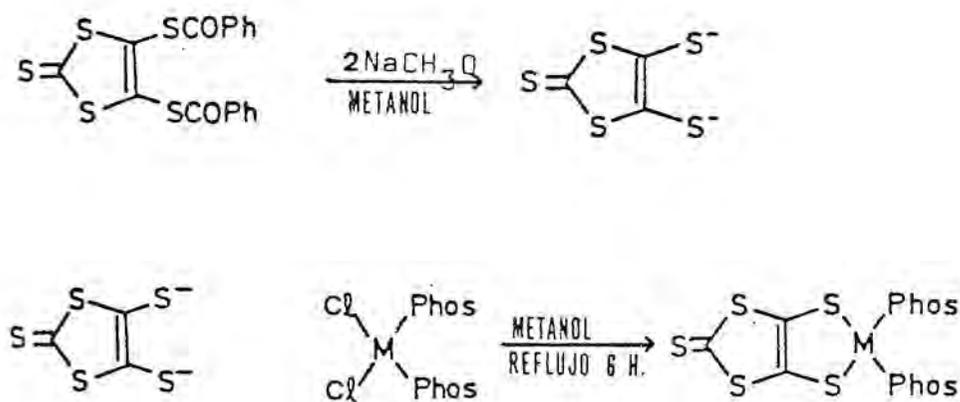
Análisis elementales

	%C	%H	%Ni	%Na
$\text{Na}_{0.2} [\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]$ Calc.	11.14	0	27.23	2.13
Obs.	11.79	1.03	26.50	2.03

La presencia de hidrógeno indica la presencia de disolvente. La conductividad eléctrica sobre polvo compactado de este compuesto es de $1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

4.2.2-Compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$; $M = Ni, Pd$ y Pt ; $(Phos)_2 = 1,2$ -bis(difenilfosfina)etano, $dppe$; $Phos =$ trifenilfosfina, PPh_3 .

El dianión $SC_3S_4^{2-}$ se genera, en solución metanólica, por acción del metóxido de sodio sobre el $(COPh)_2SC_3S_4$ a temperatura ambiente. Se obtiene una solución de color rojo intenso a la cual se añade el $cis-[MCl_2(Phos)_2]$ apropiado en relación 1:1 con el dianión. La mezcla resultante se pone a reflujo durante 5-6 horas y se obtiene un precipitado microcristalino que se recoge por filtración y se seca al vacío. Este proceso general se representa en el esquema 3.



ESQUEMA 3

4.2.2.1-Obtención de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$

Se añaden 0.2 gramos de sodio(exceso) a 40 ml de metanol.Una vez ha reaccionado todo el sodio,se añaden 0.4 gramos de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ (ligero exceso) y se mantiene la mezcla con agitación constante,a temperatura ambiente,hasta que todo el sólido se ha disuelto(unos 30 minutos).Se obtiene una solución rojo intenso.En ese momento se añaden 0.36 gramos de $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$ y se pone la mezcla a reflujo durante 6 horas.Se deja enfriar,se filtra y se separa un sólido rojizo que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol,2 porciones de 20 ml de n-hexano y se seca al vacio.Se obtienen 0.2 gramos de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.Rendimiento del 45%.

4.2.2.2-Obtención de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$

Se añaden 0.09 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol.Una vez se ha formado el metóxido de sodio,se añaden 0.255 gramos de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ (ligero exceso) y se mantiene la mezcla con agitación constante,a temperatura ambiente,hasta que todo el sólido se ha disuelto (unos 30 minutos).Se obtiene una solución rojo intenso.En ese momento se añaden 0.35 gramos de $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$ y se pone la mezcla a reflujo durante 5 horas.Se deja enfriar,se filtra y se separa un sólido rojo que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol,2 porciones de 20 ml de n-hexano y se seca al vacio.Se obtienen 0.2 gramos de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.El rendimiento es del 67%.

4.2.2.3-Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$

Se añaden 0.1 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol. Una vez se ha formado el metóxido de sodio, se añaden 0.23 gramos (ligero exceso) de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ y se mantiene la mezcla con agitación constante, a temperatura ambiente, hasta que todo el sólido se ha disuelto (unos 30 minutos). Se obtiene una solución rojo intenso. En ese momento se añaden 0.36 gramos de $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$ y se pone la mezcla a reflujo durante 6 horas. Se deja enfriar, se filtra y se separa un sólido rojo que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol, 2 porciones de 20 ml de n-hexano y se seca al vacío. Se obtienen 0.28 gramos de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$. El rendimiento es del 65%.

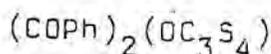
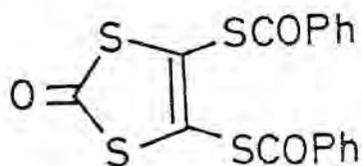
4.2.2.4-Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$

Se añaden 0.1 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol. Una vez ha reaccionado todo el sodio, se añaden 0.37 gramos de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ (ligero exceso) y se mantiene la mezcla con agitación constante, a temperatura ambiente, hasta que todo el sólido se ha disuelto (unos 30 minutos). Se obtiene una solución de color rojo intenso. En ese momento se añaden 0.5 gramos de cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y se pone la mezcla a reflujo durante 6 horas. Se deja enfriar, se filtra y se separa un sólido anaranjado que se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol, 2 porciones de 20 ml de n-hexano y se seca al vacío. Se obtienen 0.31 gramos de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$. El rendimiento es del 70%.

4.3-OBTENCION DE $(\text{COPh})_2(\text{OC}_3\text{S}_4)$.

Este compuesto ya ha sido descrito por H. Poleschner et al. (2), los cuales lo preparan utilizando el $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ como reactivo de partida.

Se añaden 0.16 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol y, una vez se ha formado el metóxido de sodio, 0.32 gramos de TPD. Se pone la mezcla a reflujo durante 2 horas. A la solución resultante, una vez a temperatura ambiente, se añaden 2 ml (exceso) de cloruro de benzoilo. Se observa, inmediatamente, la aparición de un precipitado blanco-amarillento. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos y se filtra al vacío. Se obtiene un precipitado de NaCl impurificado con residuo orgánico que se lava con 20 ml de metanol. Se añade el líquido de lavado al filtrado verde anterior, el cual se lleva al congelador durante una noche. De esta forma se obtiene un precipitado verde policristalino el cual, una vez a temperatura ambiente, se filtra, se lava con 3 porciones de 20 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.36 gramos de $(\text{COPh})_2(\text{OC}_3\text{S}_4)$. El rendimiento es del 60%.



4.4-DISCUSSION DE LOS RESULTADOS.

Para todos los nuevos compuestos se obtuvieron los análisis elementales de carbono, hidrógeno, fósforo y metal (Tabla 2), se registraron sus espectros infrarrojos (figuras 3-10, Tabla 3) y sus espectros de masas de alta resolución (Tabla 4).

Siguiendo el esquema 1, el tratamiento de TPO con 4 moles equivalentes de metóxido de sodio, da lugar al anión tetratiolato, $C_2S_4^{4-}$. Así pues, una reacción posterior con $cis-[MCl_2(Phos)_2]$ debería dar lugar a los compuestos dinucleares $[M_2(C_2S_4)(Phos)_4]$. Sin embargo, se han obtenido en todos los casos complejos mononucleares de tipo $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$. Los análisis elementales de todos estos compuestos indican claramente este resultado inesperado (ver la tabla 2 y comparar con la composición calculada para los complejos dinucleares esperados. Por ejemplo, los % calculados para el $[Ni_2(C_2S_4)(dppe)_2]$ son: C, 60.81; H, 4.53; Ni, 11.02; P, 11.62 y para el $[Pd_2(C_2S_4)(dppe)_2]$ son: C, 55.82; H, 4.13; Pd, 18.31 y P, 10.62.

Una caracterización posterior viene dada por el análisis del espectro I.R.. Este espectro es muy rico para los complejos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$, pero la mayor parte de las bandas que se observan se deben a la fosfina, como puede verse en la tabla 3 y en las figuras 11 y 12, por comparación con los espectros I.R. de $[NiCl_2(dpps)]$ y $[PtCl_2(dppe)]$ (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23). A este respecto, se observa en todos los compuestos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$ la coordinación de la fosfina al metal, fundamentalmente por la presencia y fuerte intensidad de la vibración que aparece a ca. 1100 cm^{-1} , banda denominada "q X-sensible" (20, 21, 24). Como era de esperar, las bandas M-Cl observadas en los compuestos $[MCl_2(Phos)_2]$, (por ejemplo, a 341 y 328 cm^{-1} para $[NiCl_2(dppe)]$ (19, 20) y a 316 y 290 cm^{-1} para $cis-[PtCl_2(PPh_3)_2]$ (21, 22, 23, 25)),

	%C		%H		%M		%P	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
Ni(OC ₃ S ₄)(dppe)	54.64	54.85	3.80	3.81	9.21	9.47	9.72	9.91
Pd(OC ₃ S ₄)(dppe)	50.84	50.81	3.53	3.65	15.53	15.98	9.04	9.33
Pt(OC ₃ S ₄)(dppe)	45.01	45.08	3.13	3.16	25.21	22.68	8.01	7.99
Ni(SC ₃ S ₄)(dppe)	53.30	53.07	3.70	3.68	8.98	8.72	9.48	9.33
Pd(SC ₃ S ₄)(dppe)	49.68	50.17	3.45	3.18	15.17	14.53	8.83	8.82
Pt(SC ₃ S ₄)(dppe)	44.10	44.67	3.06	2.90	24.70	22.22	7.84	7.80
Pt(OC ₃ S ₄)(PPh ₃) ₂	52.05	51.97	3.30	3.20	21.68	20.27	6.88	7.07
Pt(SC ₃ S ₄)(PPh ₃) ₂	51.05	51.14	3.12	3.30	21.30	19.10	6.76	7.52
(COPh) ₂ OC ₃ S ₄	52.28	52.21	2.58	2.30	--	--	--	--

TABLA 2-Análisis elementales de los compuestos M(XC₃S₄)(Phos)₂, X=O, S y del (COPh)₂OC₃S₄.

NiCl ₂ (dppe)	1483vs	1415m	1306w	1185m	1101vs	1070w	999s	818s	714vs	655m	531vs	380w	283w	212w
	1434vs	1402m	1275w	1160w		1027w	921m	755s	702vs	613w	488s	341s	250w	
		1337w	1235w	1125w			877s	745s	689vs		398w	327s	225w	
		1320w					845w							
Ni(OC ₃ H ₇) ₂ (dppe)	1658m	1482m	1409w	1223s	1102s	1027w	998w	817m	715m	655w	531s	401w	282w	211w
	1603s	1434s	1308w	1161w			877m	744s	702sh	612w	474m	338w	251w	
									690s			303w	226w	
Pt(OC ₃ H ₇) ₂ (dppe)	1660msh	1483w	1410w	1224s	1104s	1027w	998w	819m	715m	655w	528s		275w	212w
	1628s	1434s	1305w	1161w			877m	746m	705sh	611w	481m	328w	250w	
									690s			302w	227w	
Pt(SC ₃ H ₇) ₂ (dppe)	1651msh	1483m	1409w	1187w	1104s	1027w	998w	822m	715m	657w	532s	399w	283w	212w
	1613s	1434s	1308w	1160w			880m	748m	705sh	617w	487m	368w	250w	
									690s			358w	226w	
												303w		
Pd(SC ₃ H ₇) ₂ (dppe)	1482w	1411wsh		1186w	1101s	1051s	998w	818w	714m		531s	399w	283w	210w
	1456wsh	1308w		1162w		1043s	914w	742m	702sh		480w	331m	251w	
	1435s					1025s	878w		690s		470m	303w	226w	

TABLA 3. Frecuencias de absorción en el I.R. (cm⁻¹).

Pt(SC ₃ S ₄)(dppe)	1482w	1412wsh	1186w	1103s	1050s	998w	822w	714m	536s	400w	281w	211w
	1456w	1308w	1162w		1028s	908w	743m	703sh	482w	301w	251w	
	1435s					880w		691s	469m	349m	228w	
										304w		
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	1587w	1480m	1314w	1097s	1071w	999m	755s	696s	549m	499m	421m	317m
		1434s		1092s	1028w		745s	619w	527s	465w	395m	292m
				1120w					517s	440w	357w	250w
Pt(OC ₃ S ₄)(PPh ₃) ₂	1668s	1496sh	1187m	1096s	1073w	999w	747s	702sh	543s	497s	421w	303w
	1617s	1480s	1159w		1027w	909m		692s	525s	466m	392w	282w
	1433s					886w		619w	515s	444w	349m	250w
Pt(SC ₃ S ₄)(PPh ₃) ₂	1479s	1313w	1185w	1095s	1056s	1000w	745m	702sh	542s	495s	304w	227w
	1470s		1160w		1027w	911w		691s	526s	474m	283w	210w
	1434s								514s		344w	252w
(COPh) ₂ (OC ₃ S ₄)	1699s	1621s	1334w	1234w	1073w	999w	882s	686sh	615w	471w	396w	291w
	1692s	1578m	1314w		1029w	917m	842w	678s	574w	441w	250w	213w
	1666s	1466w	1304w			897s	773m	638m	558w	426w		
	1629s	1446m	1165w				770sh					
(COPh) ₂ (SC ₃ S ₄)	1593m	1333w	1204s	1099w	1060s	1000w	884s	687sh	614w	472w	399w	278w
	1688s	1578m	1317w		1031m	905sh	850w	679s	580w	456w	361w	
	1671s	1460w	1309w			897s	777m	638m	516w			
	1449m						767m					

TABLA 3. (Continuación)

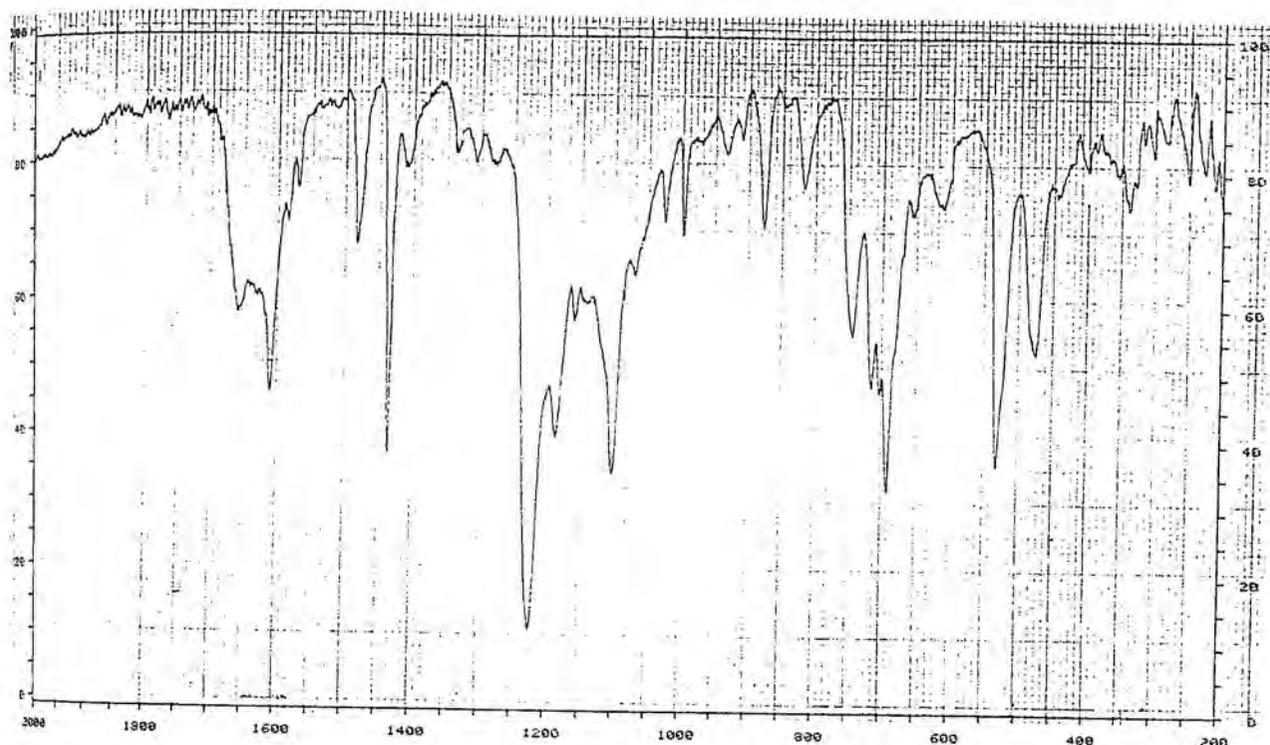


FIGURA 3-Espectro I.R. del $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

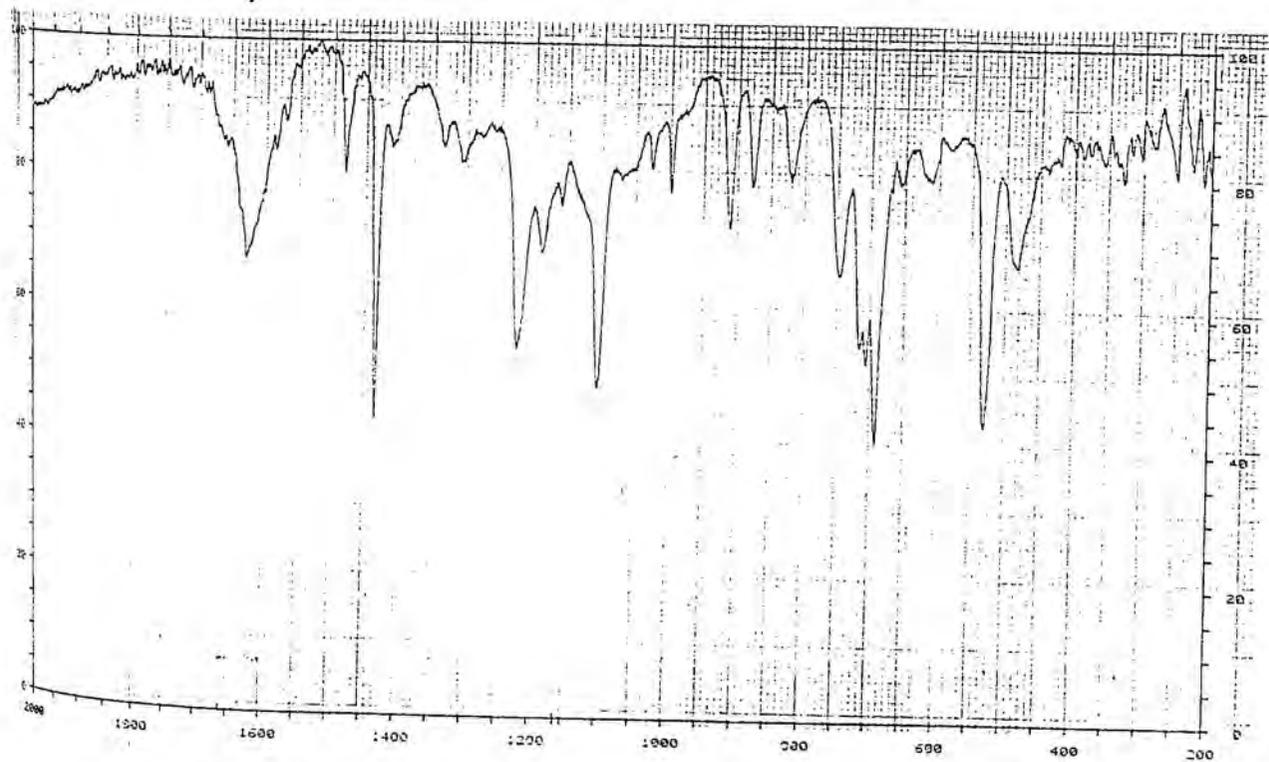


FIGURA 4-Espectro I.R. del $[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

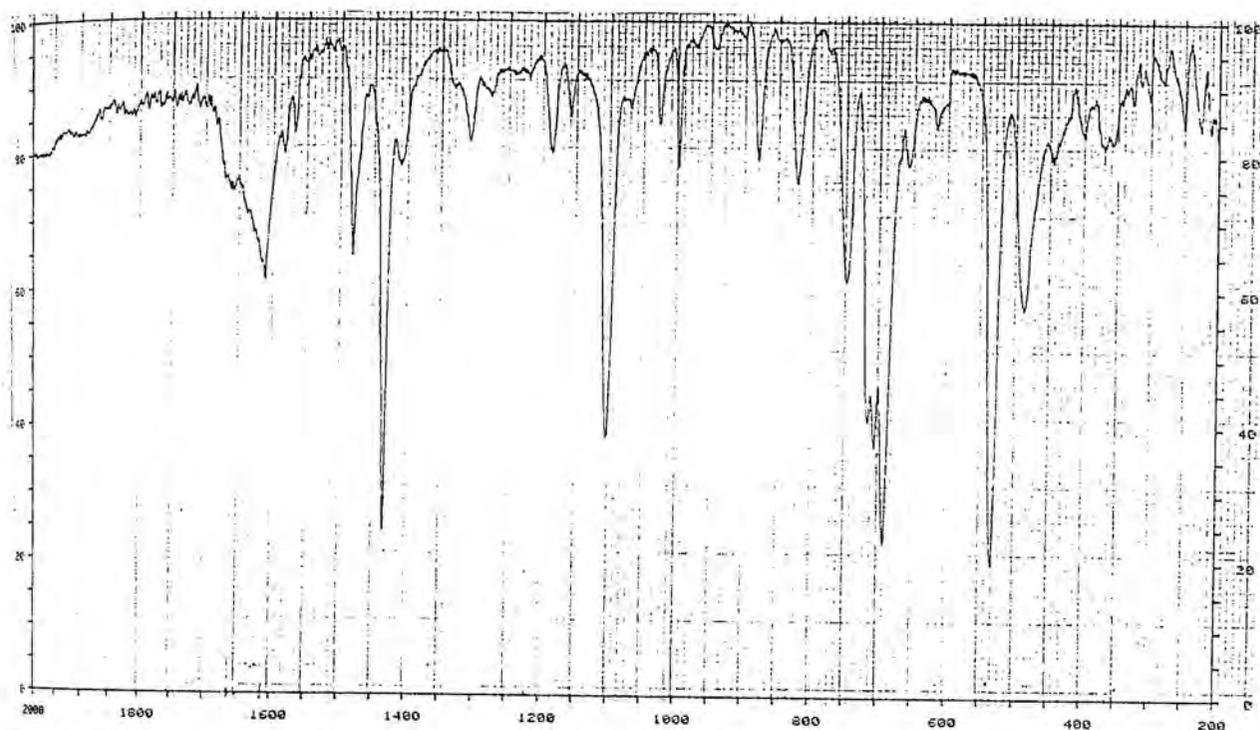


FIGURA 5-Espectro I.R. del $[Pt(OC_3S_4)(dppa)]$.

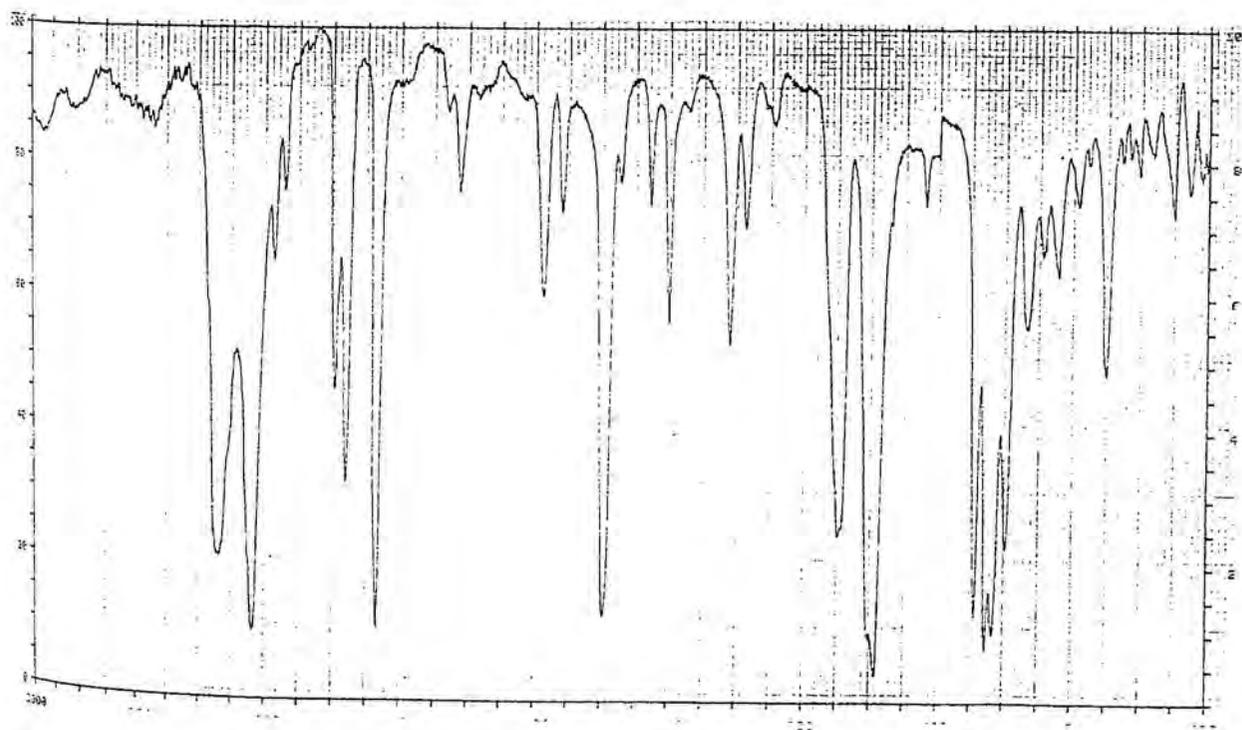


FIGURA 6-Espectro I.R. del $[Pt(OC_3S_4)(PPh_3)_2]$.

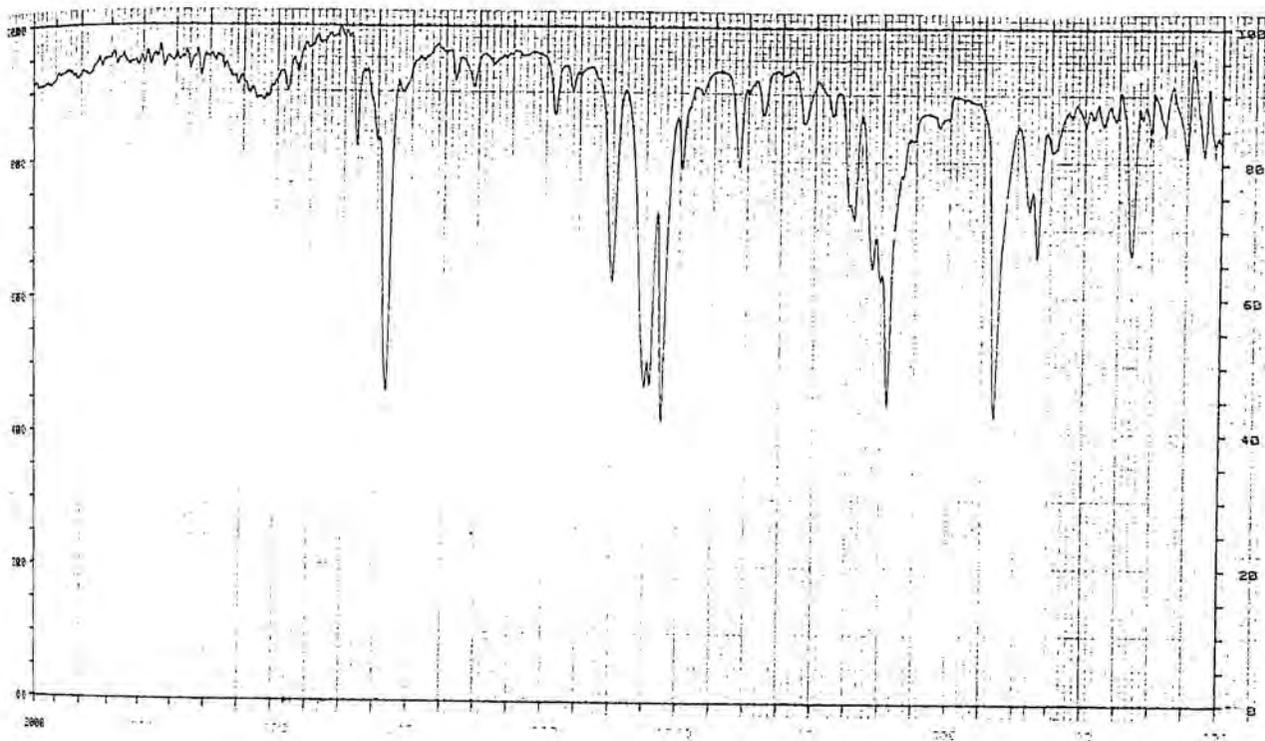


FIGURA 7-Espectro I.R. del $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

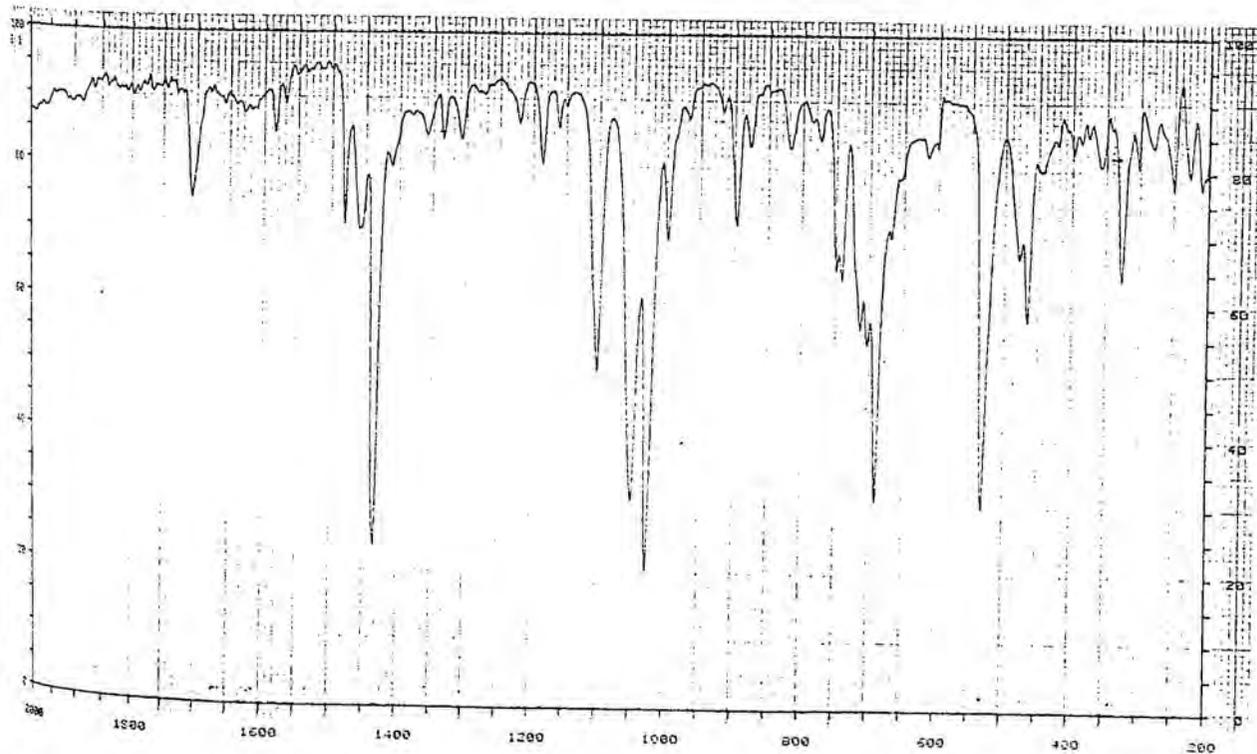


FIGURA 8-Espectro I.R. del $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

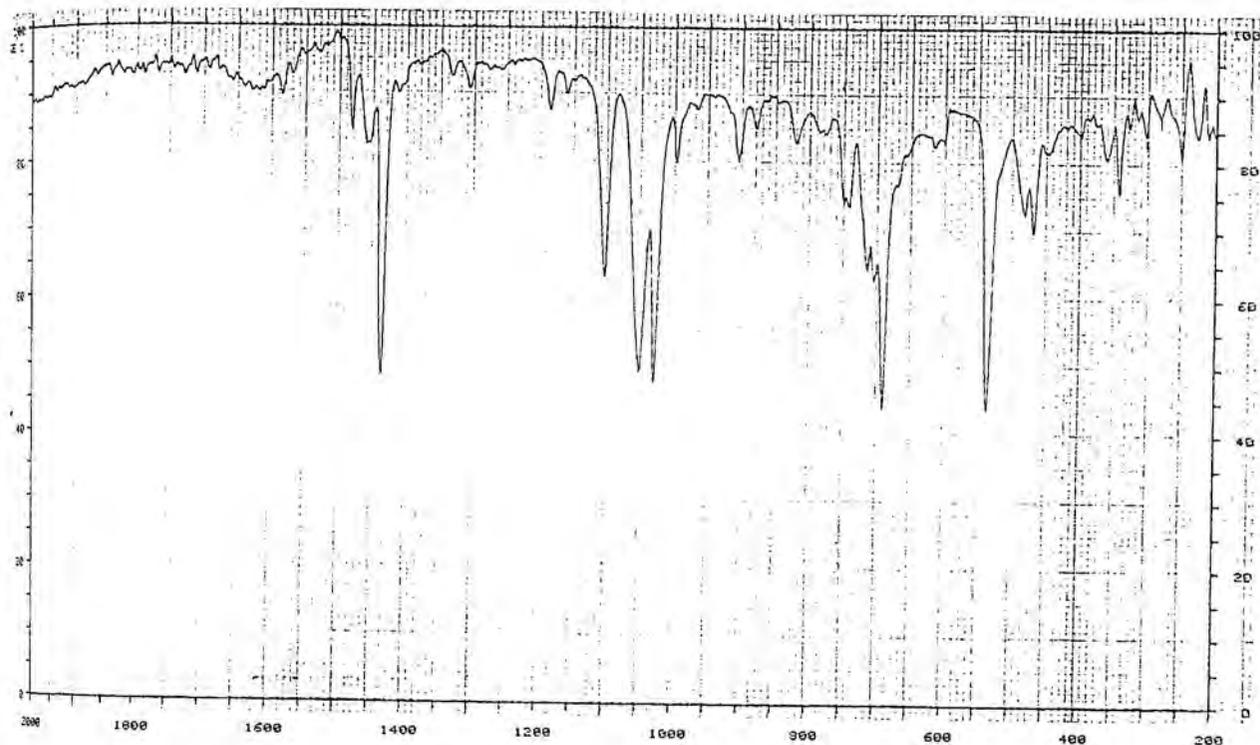


FIGURA 9-Espectro I.R. del $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

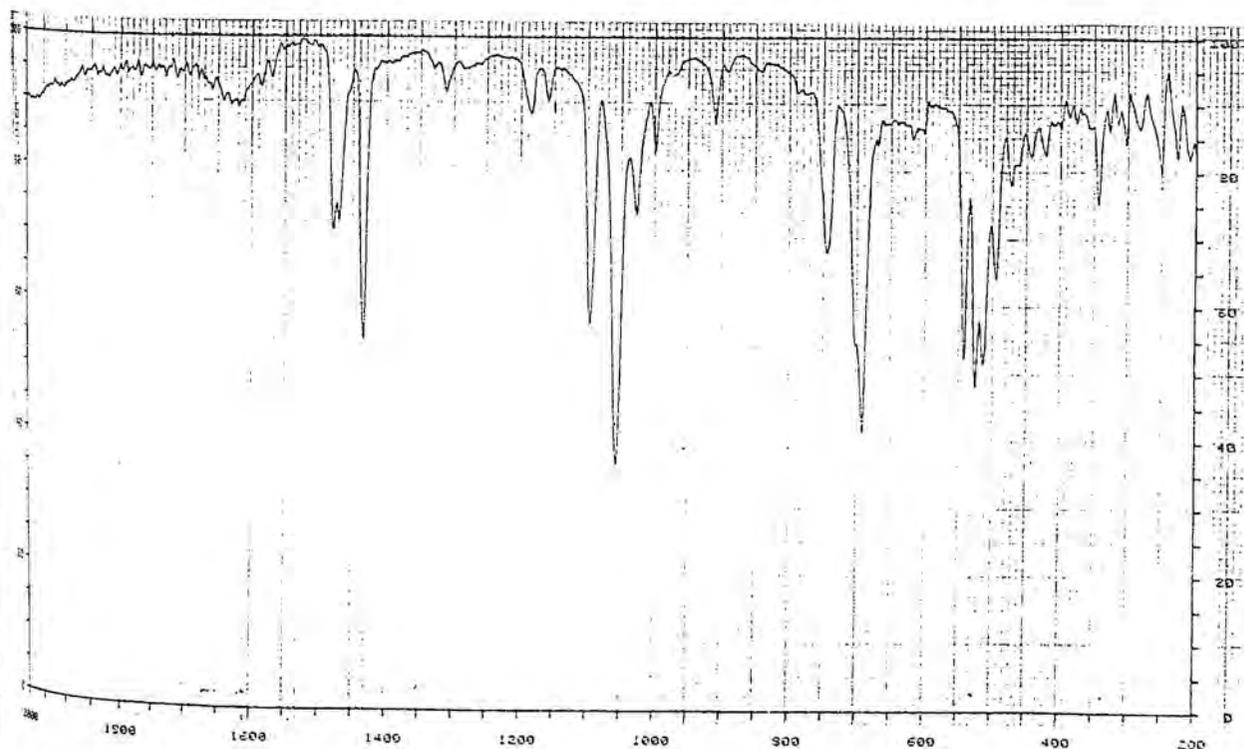


FIGURA 10-Espectro I.R. del $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

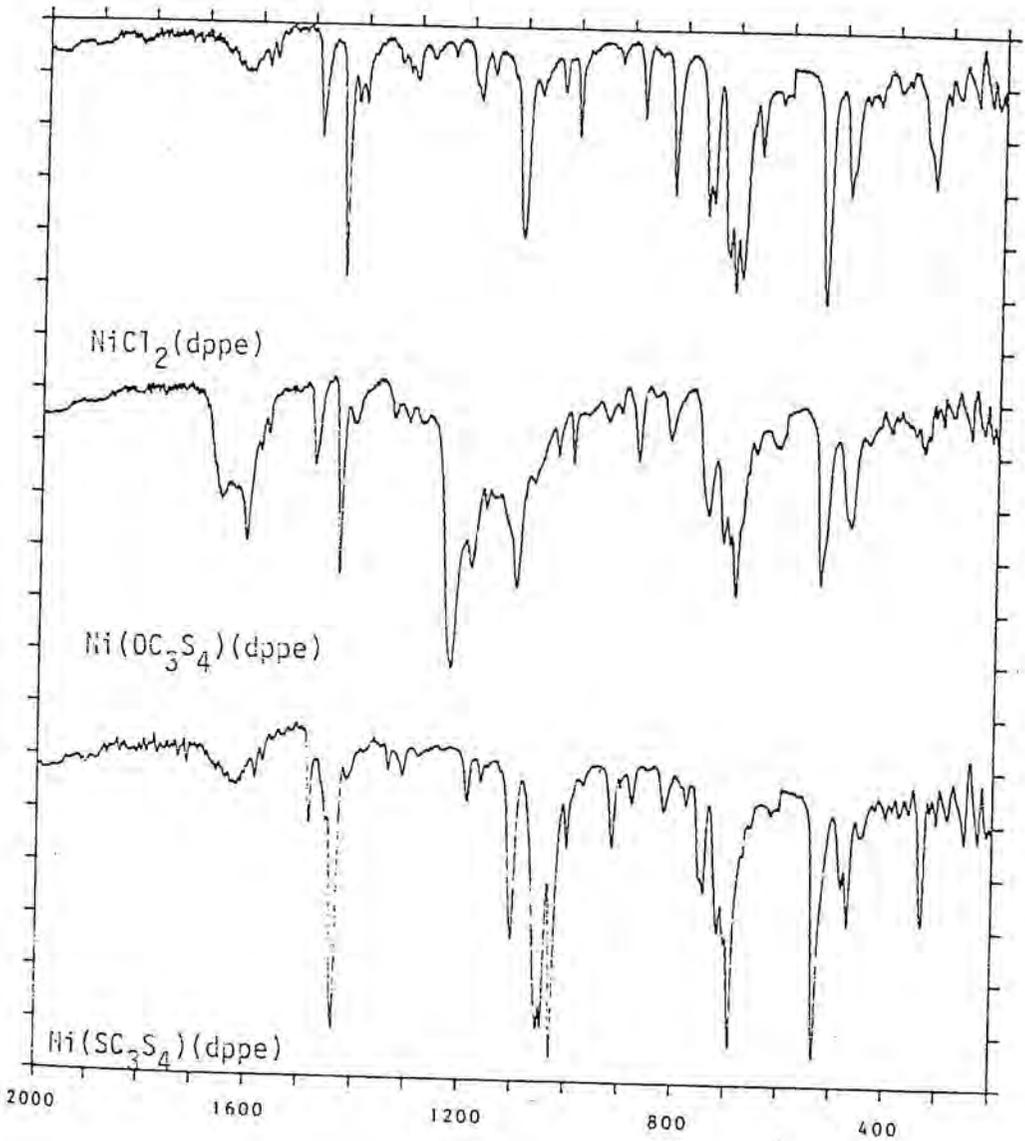


FIGURA 11. Representación simultánea, para su comparación, de los espectros I.R. de $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$, $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$ y $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

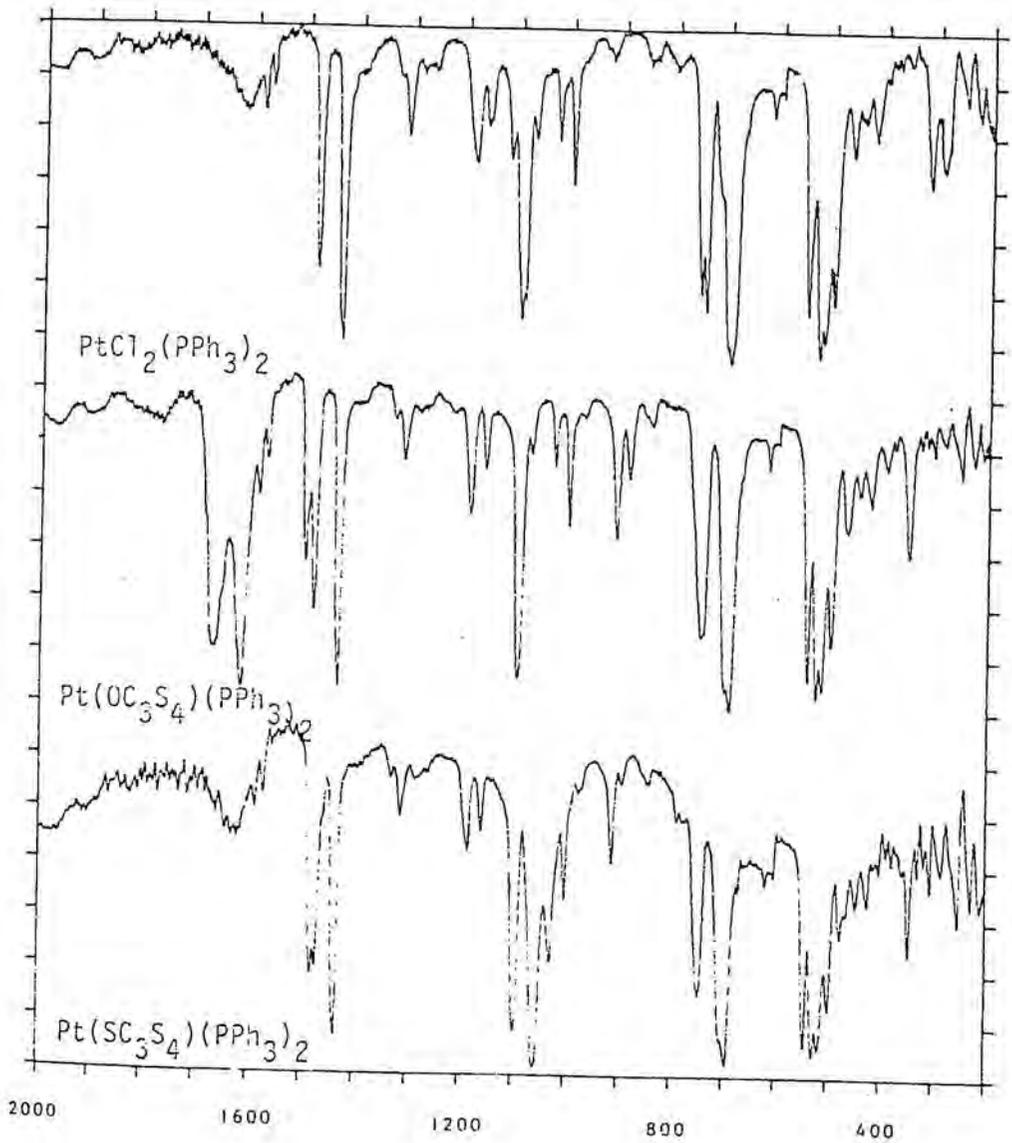


FIGURA 12. Rerepresentación simultánea, para su comparación, de los espectros I.R. de $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

desaparecen en el espectro de los complejos de tipo $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$.

Asimismo, se observan nuevas bandas a ca. 1660 y ca. 1600 cm^{-1} en el espectro de los $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$. Estas bandas pueden ser asignadas (26) al stretching (C=O). Por ejemplo, de acuerdo con Bianchini et al. (27), las dos bandas a 1690 y 1600 cm^{-1} en el espectro de un complejo $[Co(S_2CO)(triphos)]$, indican un ligando quelato ditiocarbato (28,29), como se muestra en la figura 13.

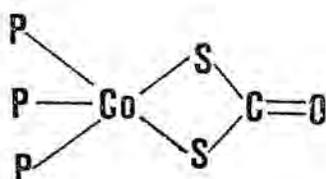


FIGURA 13

También se observan bandas similares en la misma región para varias moléculas que contienen el grupo (OC_3S_4) (3,21,30).

Una información adicional viene dada por la observación de las bandas M-S. Estas bandas aparecen en una región (500-300 cm^{-1}) (31) donde pueden solaparse con otras bandas debidas a los ligandos fosfina. De todas formas, las bandas débiles a 338, 328 y 358 cm^{-1} en el espectro I.R. de los derivados $[M(OC_3S_4)(dppe)]$ de níquel, paladio y platino, respectivamente, y a 349 cm^{-1} en el espectro de $[Pt(OC_3S_4)(PPh_3)_2]$, pueden atribuirse a bandas M-S (31).

Estas bandas M-S se observan con más claridad en el espectro de los complejos $[M(SC_3S_4)(dppe)]$, a 470, 466 y 469 cm^{-1} para M = Ni, Pd y Pt, respectivamente.

Finalmente, los complejos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$ se han caracterizado a partir de sus espectros de masas de alta resolución, donde se observan los picos moleculares correspondientes, con su proporción isotópica relativa. Los resultados experimentales se corresponden bien con los calculados (Tabla 4).

La formación de los complejos mononucleares $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$ puede ponerse de manifiesto indirectamente por comparación con las nuevas especies mononucleares $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$, preparados en el transcurso de la realización de esta Tesis Doctoral a través de una ruta sintética para la cual está perfectamente establecida la existencia del ligando dianiónico $SC_3S_4^{2-}$ (16) ($H_2SC_3S_4 = 4,5$ -dimercapto-1,3-ditiol-2-tiona).

Estos nuevos complejos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$, han sido caracterizados mediante análisis elementales (Tabla 2) y espectroscopia de masas de alta resolución (Tabla 4). En cuanto a su espectro I.R. (Figuras 7,8,9,10,11 y 12, Tabla 3), se observan las bandas debidas a la fosfina y que ésta está coordinada al metal, pero las bandas C=O observadas a ca. 1660 y 1600 cm^{-1} para los complejos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$ no aparecen. En cambio aparecen nuevas bandas a ca. 1060 y ca. 1030 cm^{-1} que pueden atribuirse a las frecuencias de stretching (C=S). Esta atribución se ha hecho (1,2,3,16,27,31) para complejos $[M(SC_3S_4)_2]^{n-}$ y varias moléculas conteniendo el grupo (SC_3S_4) . Se ha resuelto, además, la estructura cristalina del complejo $[Pt(SC_3S_4)(dope)]$, la cual se describe en un próximo apartado y que confirma la existencia de los productos propuestos.

La formación de complejos mononucleares $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$ implica que el tratamiento de TPD con metóxido de sodio genera en solución el ligando $OC_3S_4^{2-}$ (esquema 4). Es interesante hacer notar aquí que cuando se añaden tan solo 2 moles equivalentes al TPD dimerizado, $\Delta^{2,2'}$ -bis(1,3,4,6-tetratiapentaleno-5-ona), y se tratan a continuación con yoduro de metilo, se puede aislar el derivado semiabierto ditiometóxido (3).

Una nueva comprobación de la apertura del TPD con metóxido de sodio viene dada por la síntesis, a partir de ese sistema, de la sal de benzoilo del $OC_3S_4^{2-}$ (esquema 4) cuyos análisis vienen dados en la Tabla 2. Esta síntesis está descrita por Poleschner et al. (2) pero a partir del aná-

logo sulfurado $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$. Los espectros I.R. del $(\text{COPh})_2(\text{OC}_3\text{S}_4)$, figura 14, y del $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$, figura 15, contienen las mismas bandas (Tabla 3), excepto en las regiones características de los stretchings $(\text{C}=\text{O})$, ca. 1660 y 1600 cm^{-1} y $(\text{C}=\text{S})$, ca. 1060 y 1030 cm^{-1} .

Si la existencia del ligando $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ en las soluciones obtenidas por reacción del metóxido de sodio con TPD parece totalmente demostrada, es asimismo cierto que una reacción posterior con $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (1) o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), como también se ha visto en el capítulo anterior, da lugar al poli(níquel-etilenotetratiolato), $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{S}_4)]_n^{x-}$.

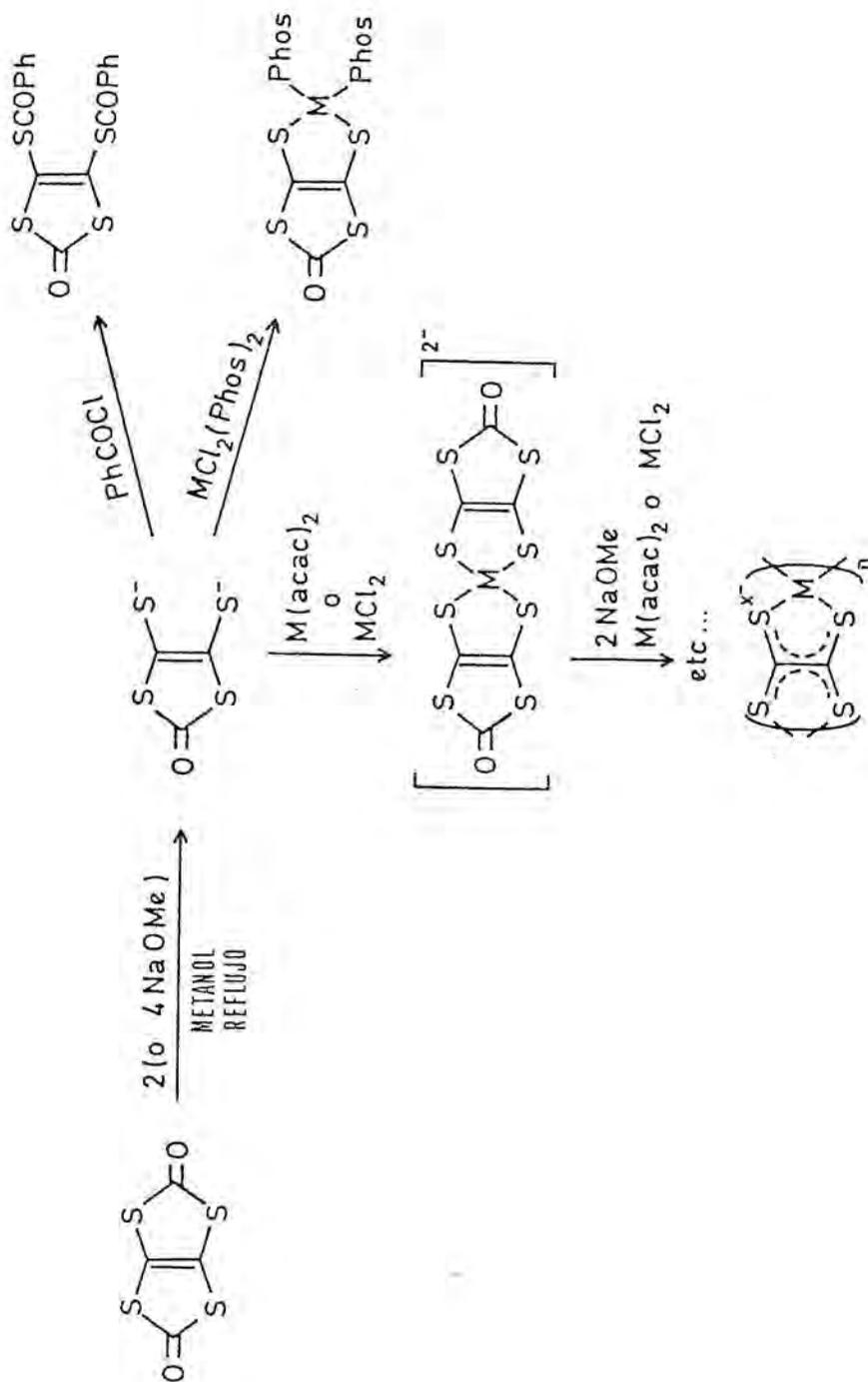
Este hecho implica, aparentemente, que bajo ciertas condiciones el mecanismo de reacción no se detiene en el paso de la semiapertura, y que se forma finalmente el tetratiolato. El uso de complejos metálicos plano cuadrado "cis" tales como $\text{cis}-[\text{MCl}_2(\text{Phos})_2]$ estabiliza el ligando $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ con precipitación de los complejos $[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{Phos})_2]$. En cambio (ver 4.2.1.5), si se utiliza el complejo tetraédrico $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, el compuesto mononuclear correspondiente, $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, no puede ser aislado, pero se obtiene poli(níquel-etilenotetratiolato) después de la oxidación con yodo. Para explicar la formación de polímeros similares a partir de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se propone el mecanismo de varias etapas del esquema 4.

Ni(OC ₃ S ₄)(dppe)			Pd(OC ₃ S ₄)(dppe)			Pt(OC ₃ S ₄)(dppe)			Pt(OC ₃ S ₄)(PPh ₃) ₂		
m/e	%calc.	%obs.	m/e	%calc.	%obs.	m/e	%calc.	%obs.	m/e	%calc.	%obs.
636	39.9	36.0	680	0.6	0	770	0.5	2.5	896	0.4	1.0
637	14.3	11.3	681	0.2	0	771	0.2	1.8	897	0.2	0.5
638	25.1	24.3	682	6.6	10.8	772	19.5	16.9	898	17.4	15.1
639	9.0	11.1	683	15.4	16.2	773	26.8	24.6	899	25.9	22.4
640	7.1	11.5	684	22.3	21.6	774	26.7	23.2	900	26.6	25.4
641	2.2	2.9	685	9.4	9.0	775	11.5	12.4	901	13.1	13.7
642	1.6	2.9	686	20.7	19.2	776	9.7	9.1	902	9.9	11.7
643	0.5	0	687	7.1	8.4	777	3.1	4.7	903	3.8	4.6
644	0.2	0	688	11.2	9.6	778	1.5	2.3	904	1.7	3.1
Total:99.9	100		689	3.7	5.4	779	0.4	1.3	905	0.5	2.4
			690	2.1	0	780	0.1	1.0	906	0.2	0
			691	0.6	0	Total:99.9	100		Total:99.9	100	
			692	0.2	0						
			Total:99.9	100							

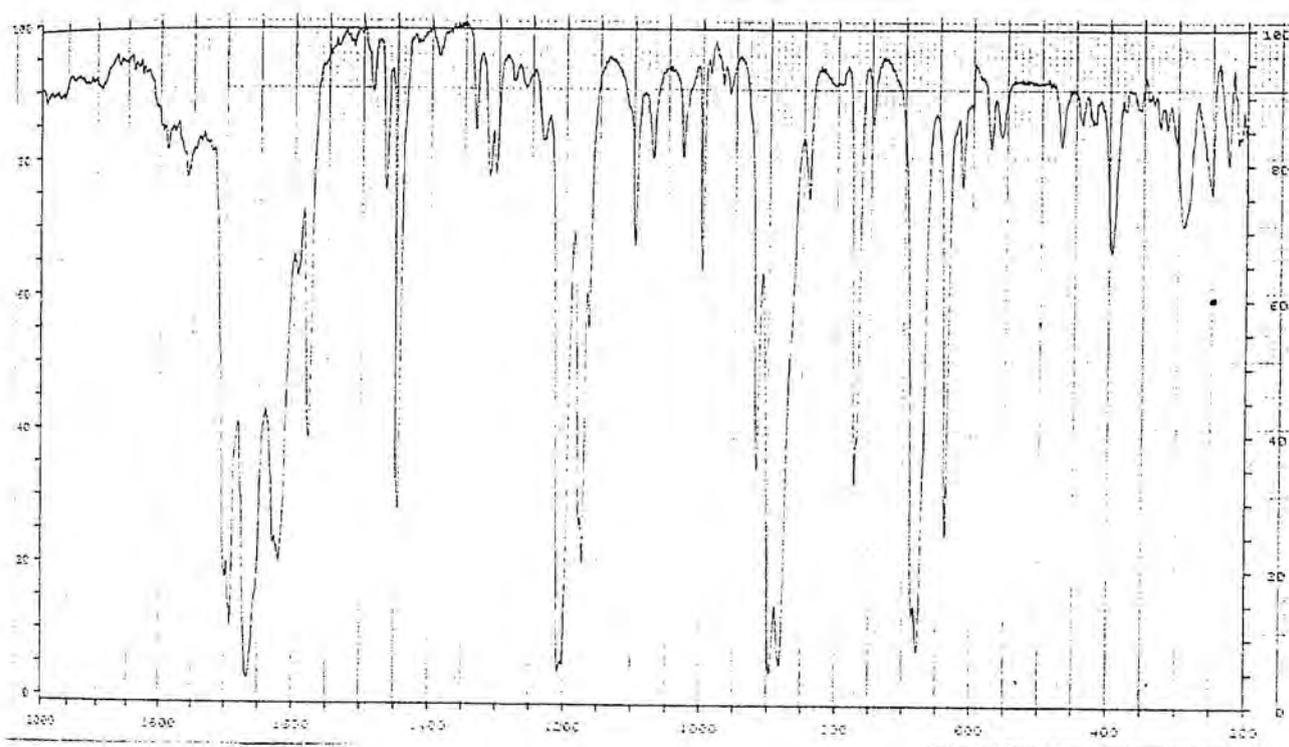
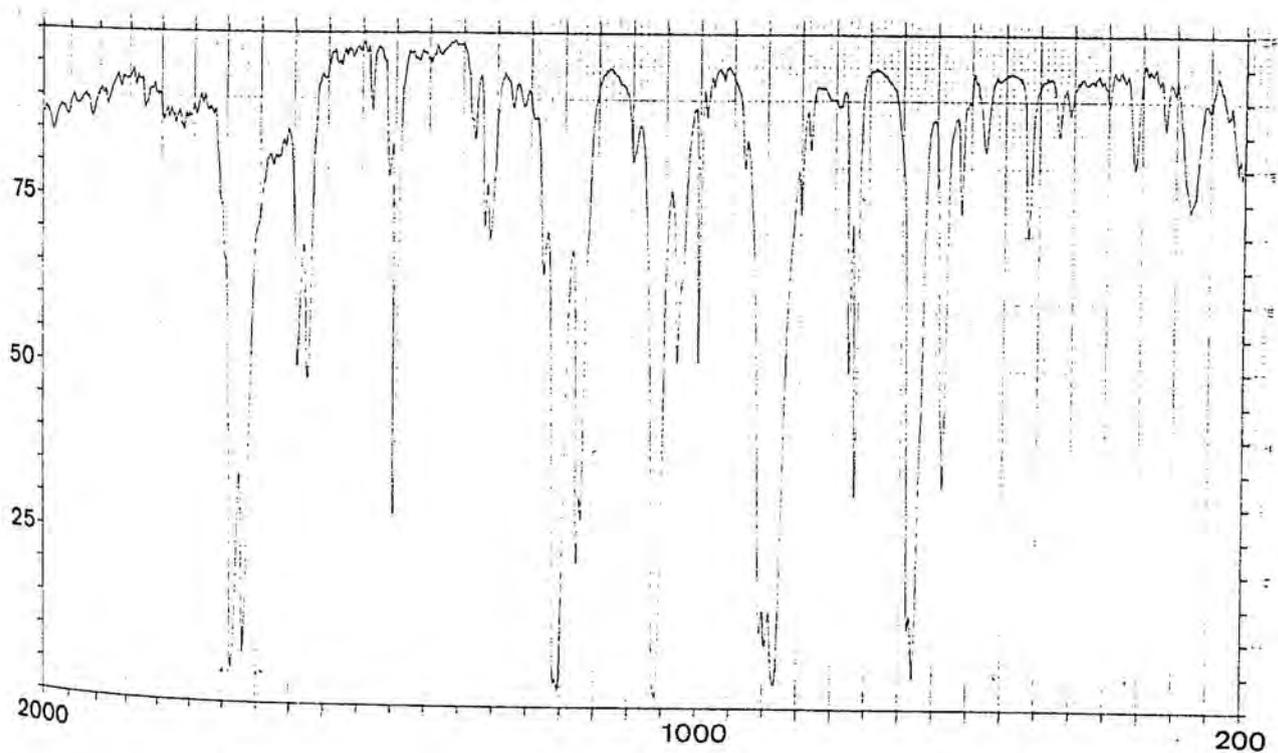
Ni(SC ₃ S ₄)(dppe)			Pd(SC ₃ S ₄)(dppe)			Pt(SC ₃ S ₄)(dppe)			Pt(SC ₃ S ₄)(PPh ₃) ₂		
m/e	%calc.	%obs.	m/e	%calc.	%obs.	m/e	%calc.	%obs.	m/e	%calc.	%obs.
652	38.0	37.5	696	0.5	0.7	786	0.4	0.8	912	0.4	0
653	13.9	13.9	697	0.2	0.4	787	0.2	0.6	913	0.2	0
654	25.6	25.5	698	6.3	6.5	788	18.5	19.5	914	16.6	18.7
655	9.3	9.6	699	14.7	15.8	789	25.7	23.9	915	24.8	23.5
656	7.8	8.7	700	21.6	21.1	790	26.4	25.2	916	26.3	20.7
657	2.5	2.9	701	9.7	9.6	791	12.2	11.9	917	13.7	14.1
658	1.8	1.9	702	20.6	19.8	792	10.4	10.3	918	10.6	12.4
659	0.6	0	703	7.2	7.0	793	3.5	3.8	919	4.2	6.1
660	0.3	0	704	11.5	10.9	794	1.8	2.3	920	2.1	3.1
661	0.1	0	705	3.9	3.9	795	0.5	1.0	921	0.7	1.5
Total:99.9	100		706	2.4	2.8	796	0.2	0.6	922	0.2	0
			707	0.7	0.8	Total:99.9	100		923	0.1	0
			708	0.3	0.6				Total:99.9	100	
			709	0.1	0						
			Total:99.9	100							

TABLA 4-ESPECTROS DE MASAS.

Comparación de la composición isotópica de los picos moleculares esperado y experimental.



ESQUEMA 4

FIGURA 14-Espectro I.R. del $(\text{COPh})_2(\text{OC}_3\text{S}_4)$.FIGURA 15 -Espectro I.R. del $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$.

4.5-ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS COMPUESTOS $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$.

Los complejos de tipo $(NBut_4)_n [M(SC_3S_4)_2]$, $M = Ni, Pd$ y Pt forman compuestos de elevada conductividad eléctrica con dadores como el TTF (32,33,34) por lo que han sido estudiados electroquímicamente de forma extensiva (34,35) para deducir, a partir de las diversas teorías que relacionan los potenciales de reducción del aceptor y de oxidación del dador (36,37,38), otros dadores con los que puedan combinarse.

Dada la existencia de la agrupación $-M(SC_3S_4)$ en los compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$ que se han descrito en este capítulo, siendo $M = Ni, Pd$ y Pt , pareció interesante realizar un estudio electroquímico para lo cual se obtuvieron los voltaamperogramas cíclicos de estos complejos, los cuales se representan en las figuras 16, 17, 18 y 19.

El disolvente utilizado fue el acetonitrilo, en el cual estos compuestos son algo solubles. Las soluciones eran 0.1 M en $(NBut_4)(ClO_4)$ (TBA) y los potenciales se dan utilizando como electrodo de referencia Ag/Ag^+ , electrodo constituido por un hilo de plata colocado en una disolución acuosa de KCl 0.1 M saturada de $AgCl$.

Estos voltaamperogramas muestran, en general, dos procesos de oxidación, alguno de los cuales pasiva el electrodo. El primer proceso de oxidación es el que nos interesa particularmente, por darse a potenciales fácilmente alcanzables por oxidantes típicos (0.6-0.7 V). En la tabla 5 se dan los potenciales del pico ida de este proceso de oxidación $-E_{pa}^1$, el cual suponemos:



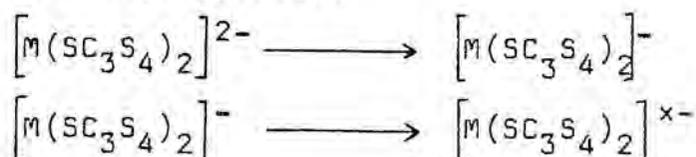
Se observa que, para la misma fosfina, este potencial varía con el metal, aumentando con el número atómico. También hay variación para $M = Pt$ al variar la fosfina.

COMPLEJO	E_{pa}^1
$[Ni(SC_3S_4)(dpppe)]$	0.582 V
$[Pd(SC_3S_4)(dpppe)]$	0.669 V
$[Pt(SC_3S_4)(dpppe)]$	0.752 V
$[Pt(SC_3S_4)(PPh_3)_2]$	0.685 V

TABLA 5

En todos los casos se observa, además, que el pico de ida posee una intensidad superior al pico de vuelta, lo que nos indica que estos procesos no son del todo reversibles.

Al comparar con los compuestos $(NBut_4)_2[M(SC_3S_4)_2]$ encontramos varias diferencias. En primer lugar, los dos procesos de oxidación posibles



tienen (34) el primero un potencial de pico de ida $-E_{pa}^1$ o negativo o ligeramente positivo, y el segundo un potencial de pico de ida $-E_{pa}^1$ comprendido entre 0.2 y 0.3 V. Estos potenciales se dan en la tabla 6.

En segundo lugar, para el segundo proceso de oxidación de los $(NBut_4)_2[M(SC_3S_4)_2]$, la intensidad del pico de vuelta es superior a la del pico ida, lo que se explica por la formación de un depósito de $(NBut_4)_x[M(SC_3S_4)_2]$ sobre el ánodo que, al ser conductor, no pasiva el electrodo sino que aumenta su superficie (34).

Las diferencias son así muy grandes, al darse para los compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$ los potenciales de los picos ida de oxidación a valores mucho mayores que los de los

compuestos $(NBut_4)_2 [M(SC_3S_4)_2]$ y al no formarse especies conductoras para la primera serie de compuestos en el medio en que se realiza la voltaamperometría cíclica.

COMPLEJO	E_{pa}^1	E_{pa}^2
$(NBut_4)_2 [Ni(SC_3S_4)_2]$	-0.102 V	0.296 V
$(NBut_4)_2 [Pd(SC_3S_4)_2]$	0.075 V	0.201 V
$(NBut_4)_2 [Pt(SC_3S_4)_2]$	-0.138 V	0.200 V

TABLA 6
 { Los datos de esta tabla proceden de M.Boisseau(34) }

La compatibilidad entre dador y aceptor puede determinarse a partir de la diferencia $E_{\frac{1}{2}}^D - E_{\frac{1}{2}}^A$, la cual es favorable si.

$$0.25 \text{ V} < E_{\frac{1}{2}}^D - E_{\frac{1}{2}}^A < -0.25 \text{ V} \quad (37)$$

$$0.3 \text{ V} < E_{\frac{1}{2}}^D - E_{\frac{1}{2}}^A < -0.19 \text{ V} \quad (36)$$

$$0.34 \text{ V} < E_{\frac{1}{2}}^D - E_{\frac{1}{2}}^A < -0.02 \text{ V} \quad (38)$$

Para el par TTF^+/TTF , el primer potencial del pico ida es de 0.337 V (Ag/Ag^+) (34). Compararemos este dato con los mismos potenciales de los compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$, dado que no poseemos $E_{\frac{1}{2}}^A$. Este método también ha sido utilizado por M.Boisseau(34).

$[Ni(SC_3S_4)(dppp)]$	$E_D - E_A = 0.337 - 0.582 = 0.245 \text{ V}$
$[Pd(SC_3S_4)(dppp)]$	$E_D - E_A = 0.337 - 0.669 = 0.332 \text{ V}$
$[Pt(SC_3S_4)(dppp)]$	$E_D - E_A = 0.337 - 0.752 = 0.415 \text{ V}$
$[Pt(SC_3S_4)(PPh_3)_2]$	$E_D - E_A = 0.337 - 0.686 = 0.349 \text{ V}$

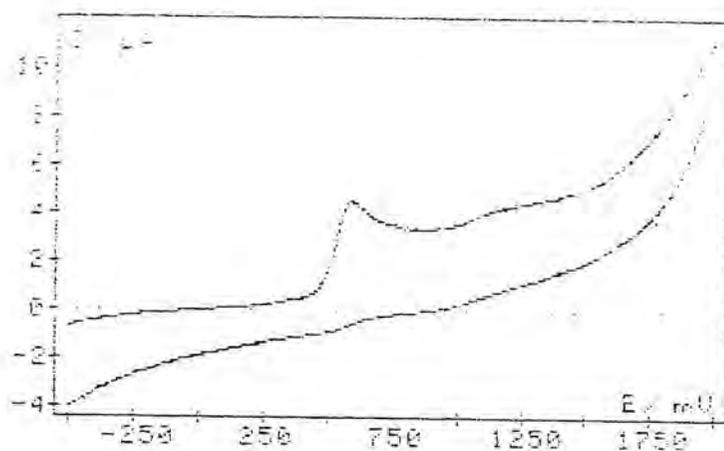
Estos resultados nos indican que los posibles compuestos Dador-Aceptor $TTF [M(SC_3S_4)(Phos)_2]$ pueden tener

existencia únicamente en los casos de $M = Ni$ y Pd , para los cuales nos encontramos en el límite superior de la compatibilidad teórica, siendo ya incompatible el de paladio para J.B. Torrance (36) y R.C. Wheland (37). De todas formas, cuando se mezclan soluciones de $(TTF)_3(BF_4)_2$ y de $[Ni(SC_3S_4)(dppe)]$ en acetonitrilo, no se observa ni la aparición de precipitado ni cambio de color. La oxidación con I_2 y Br_2 también dió resultados negativos. Hay cambios de color y precipitación de especies no conductoras que no pudieron ser identificadas a partir de sus análisis elementales.

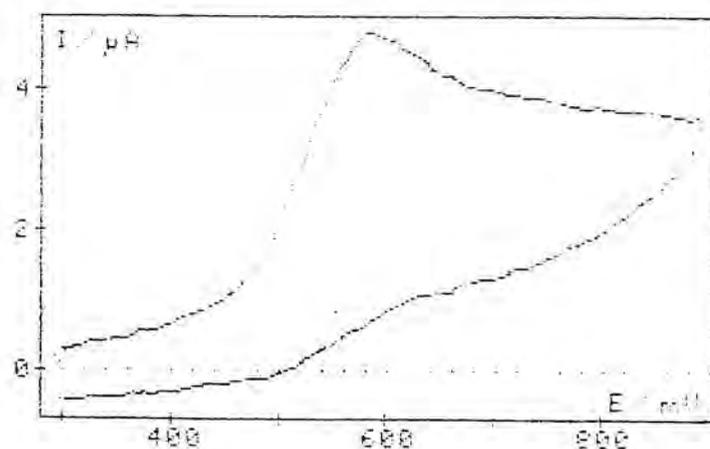
Por otra parte, el impedimento estérico de los ligandos fosfina dificultará los posibles apilamientos de estas moléculas $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$, como se pone de manifiesto en la estructura cristalina del $[Pt(SC_3S_4)(dppe)]$ que se describe en el siguiente apartado.

Debido a estas consideraciones y al resultado negativo de los primeros intentos de oxidación parcial, se abandonó esta línea de investigación.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE $\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)\text{DPE}/\text{CH}_3\text{CN} \text{ (TBAP)}$
 $1\text{E}-03 \text{ M/L}$ SUR PT VITESSE $\text{M/S } 0.1$ RES. CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -500 E INVE 2000 (mV)



VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE $\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)\text{DPE}/\text{CH}_3\text{CN} \text{ (TBAP)}$
 $1\text{E}-03 \text{ M/L}$ SUR PT VITESSE $\text{M/S } 0.1$ RES. CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 200 E INVE 900 (mV)



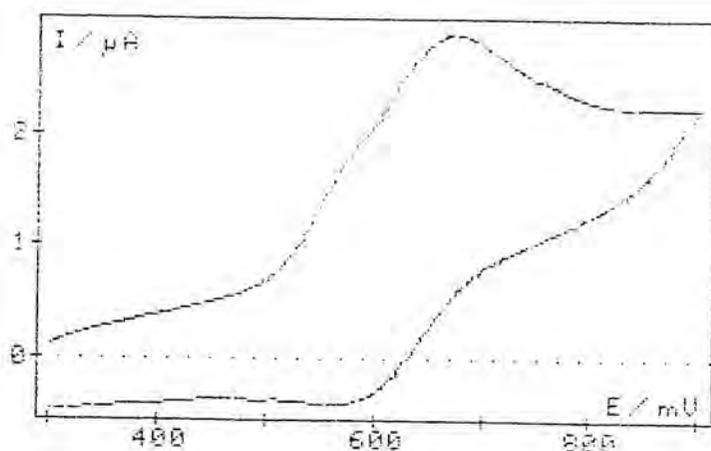
COUPLE 1

FIG 1 EP 580 1/2LARG 60.0

IP 3.71 IP INV 1/2- 11.70

FIGURA 16 -Voltaamperometria cíclica de
 $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppc})]$.

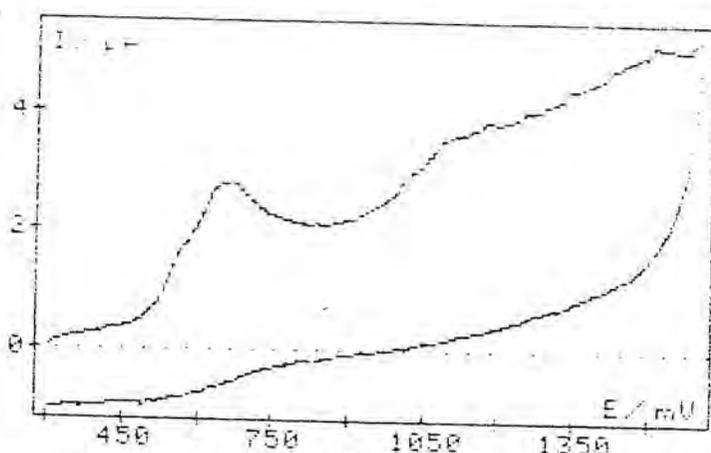
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE Pd(SC₃S₄)DPE/CHCN/TBAP
 1E-03 M/L SUR Pt VITESSE V/S .1 RES. CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 300 E INVS 900 (mV)



COUPLE 1

PIC 1	EP 669	1/2LARG 97.3	IP 1.83	IP/(V ^{1/2}) 5.78
PIC 2	EP 579	1/2LARG 72.8	IP -1.95	IP/(V ^{1/2}) -3.04
	D(EP) 90		R(IP) .53	

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE Pd(SC₃S₄)DPE/CHCN/TBAP
 1E-03 M/L SUR Pt VITESSE V/S .1 RES. CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 300 E INVS 1500 (mV)



La segunda etapa pasiva el electrodo y hace irreversible a la primera

COUPLE 1

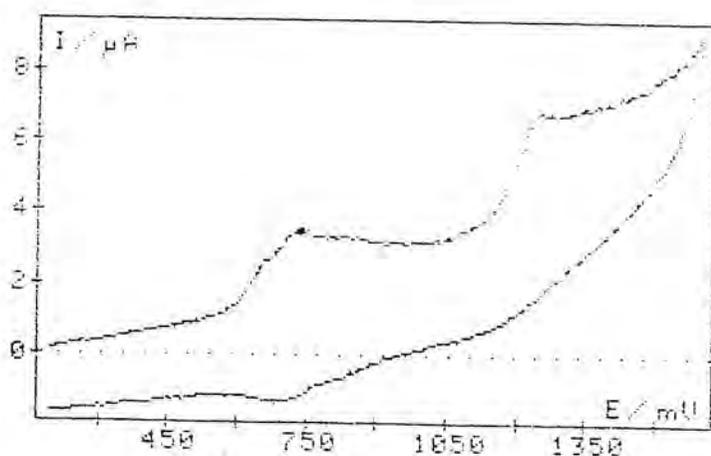
PIC 1	EP 654.9	1/2LARG 94.3	IP 2.07	IP/(V ^{1/2}) 6.54
-------	----------	--------------	---------	-----------------------------

COUPLE 2

PIC 3	EP 1120.5	1/2LARG 98.1	IP 1.05	IP/(V ^{1/2}) 3.32
-------	-----------	--------------	---------	-----------------------------

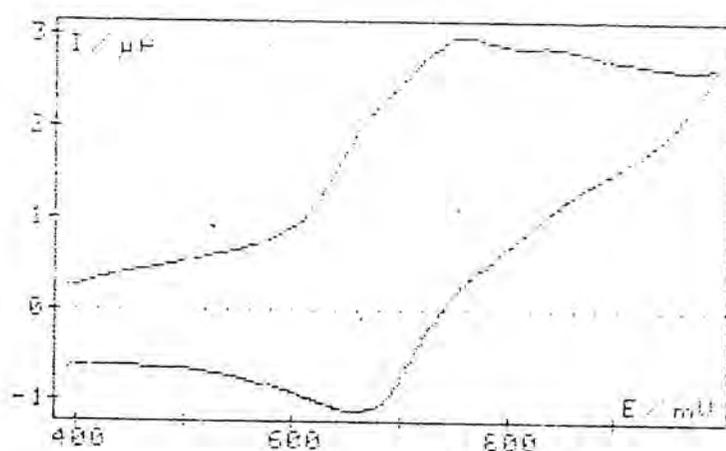
FIGURA 17 - Voltaamperometria ciclica de
 $[Pd(SC_3S_4)(dppe)]$.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC₃S₄)DPE (DPPV) 1E-03
 1E-03 M/L SUP PT VITESSE V/S .1 RES.CORE,
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 200 E INVE 1400 (mV)



COUPLE 1
 PIC 1 EP 750.9 1/2LARG 109.8 IP 1.98 IP/(V^{1/2}) 6.26
 COUPLE 2
 PIC 3 EP 1271.9 1/2LARG 78.2 IP 2.82 IP/(V^{1/2}) 8.91

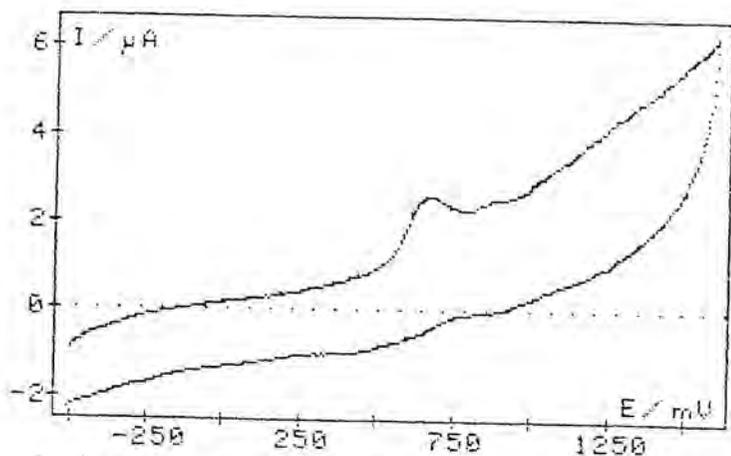
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC₃S₄)DPE/DHON/TBAP
 1E-03 M/L SUP PT VITESSE V/S .1 RES.CORE,
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 400 E INVE 1000 (mV)



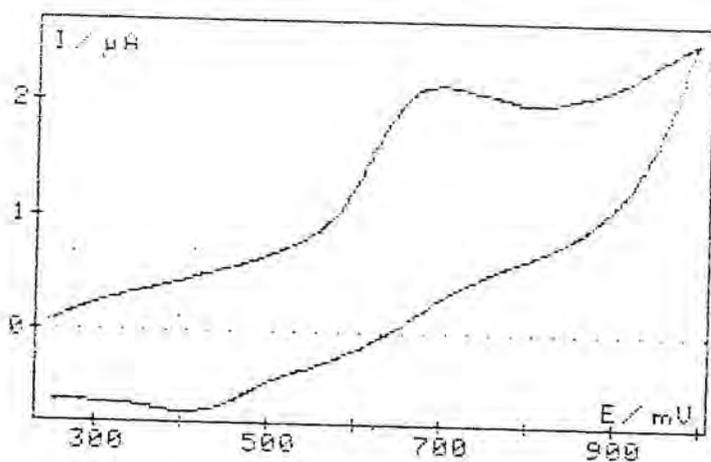
COUPLE 1
 PIC 1 EP 751.9 1/2LARG 97.6 IP 1.61 IP/(V^{1/2}) 5.70
 PIC 2 EP 677. 1/2LARG 54.9 IP -1.37 IP/(V^{1/2}) -4.21
 D/EP: 74.9000001 R(IP): .74

FIGURA 18-Voltaamperometria cíclica de
 $[Pt(SC_3S_4)(dppp)]$.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC3S4) (PPh3)2/CH3CN/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -500 E INVR 1600 (MV)



VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC3S4) (PPh3)2/CH3CN/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 250 E INVR 1000 (MV)



COUPLE 1
 PIC 1 EP 685.9 1/2LARG 72.7 IP 1.07 IP/(V^{1/2}) 3.38

FIGURA 19-Voltaamperometria ciclica de
 $[Pt(SC_3S_4)(PPh_3)_2]$.

4.6-DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$.

Los monocristales necesarios para la determinación de la estructura cristalina se obtuvieron disolviendo en cloroformo el polvo microcristalino que resulta de la síntesis del $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$ y evaporando lentamente esta solución (15 días) bajo un flujo de nitrógeno seco, en la oscuridad y a temperatura ambiente. Esta solución es estable al aire tan solo unos pocos días, al cabo de los cuales se hace evidente la descomposición. Se obtuvieron monocristales de color rojizo.

La determinación de la estructura cristalina fue llevada a cabo por Xavier Solans y Manuel Font-Altaba, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona.

Se montó un cristal prismático rojo ($0.08 \times 0.08 \times 0.2 \text{ mm}^3$) en un difractorómetro de rayos X de cuatro círculos Philips PW-1100 y se determinó la estructura cristalina.

La celda unidad contiene cuatro moléculas de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$. La estructura molecular se representa en la figura 20, junto a algunos ángulos y longitudes de enlace seleccionados. En la Tabla 7 se dan el resto de longitudes de enlace y de ángulos. En la tabla 8 se dan las coordenadas.

El átomo de Pt presenta una coordinación plano cuadrada ligeramente distorsionada. La distancia promedio Pt-P es igual a $2.254(3) \text{ \AA}$ (comparable con la de 2.247 \AA para el cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$ (39), siendo la distancia promedio Pt-S, 2.311 \AA , idéntica al valor de $2.312(4) \text{ \AA}$ observado en el compuesto TTF $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]_3$ (34), en el cual el átomo de Pt está coordinado a dos ligandos $\text{SC}_3\text{S}_4^{2-}$.

La distancia entre los dos átomos no enlazados S(1) y S(2) es similar a la observada en los complejos

$[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]^{n-}$, (40,41,42,43), pero como la longitud de enlace Pt-S es mayor que la de Ni-S, el ángulo de enlace S-Pt-S ($90.0(1)^\circ$) es menor que el ángulo de enlace correspondiente S-Ni-S (valor medio: 92.3°).

El entorno del átomo de Pt puede describirse como plano cuadrado, con una distorsión tetraédrica muy débil (desviaciones de los átomos del plano: Pt, 0.009(3); P(1), 0.088(3); P(2), -0.089(3); S(1), -0.090(3); S(2), 0.078(3) Å. Los átomos Pt, S(1), S(2), C(S1), C(S2), S(3) y S(4) están aproximadamente en el mismo plano (desviaciones de estos átomos del plano: -0.005(3), 0.006(3), 0.003(3), -0.001(11), -0.003(13), -0.004(3) y 0.002(3) Å, respectivamente) y los átomos C(5) y S(5) se desvían de este plano 0.070(14) y 0.205 Å respectivamente.

En estudios previos de las series $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]^{n-}$ se ha discutido cómo obtener información sobre el estado de oxidación, es decir, sobre la extensión de la deslocalización electrónica en el ligando $\text{SC}_3\text{S}_4^{2-}$, (44) a partir de observaciones estructurales. Sin embargo, es interesante hacer notar que la distancia de enlace del SC_3S_4 en el $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{d}_r\text{pe})$ es perfectamente comparable a las distancias observadas para $\text{TTF}[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]_3$ (34) y $(\text{NBut}_4)[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)]$ (40,41,42,43), dos complejos en los cuales el estado de oxidación formal del metal es mayor que dos.

A pesar de la configuración aproximadamente plana del fragmento $\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)$, no existe un empaquetamiento compacto de las moléculas de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{d}_r\text{pe})]$ en el cristal, a causa del impedimento estérico causado por el ligando voluminoso 1,2-bis(difenilfosfina)etano.

En los complejos apilados Metal- SC_3S_4 , se han observado (34,40,41,33) un gran número de distancias intermoleculares S...S menores que la suma de los radios de Van der Waals, las cuales explican el comportamiento eléctrico inusual de estos compuestos. En el $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{d}_r\text{pe})]$, tan solo se observa uno de estos cortos contactos intermoleculares S...S entre los átomos S(5) de dos moléculas in-

dependientes, relacionadas por un centro de inversión (3.382(3) Å).

À la vista de esta estructura, en la que no es posible un apilamiento cerrado debido a causas estéricas, se puede pensar que éste tendrá lugar si el ligando L en $[M(SC_3S_4)(L)_2]$ es una molécula plana. Este será el tema de estudio en el siguiente capítulo.

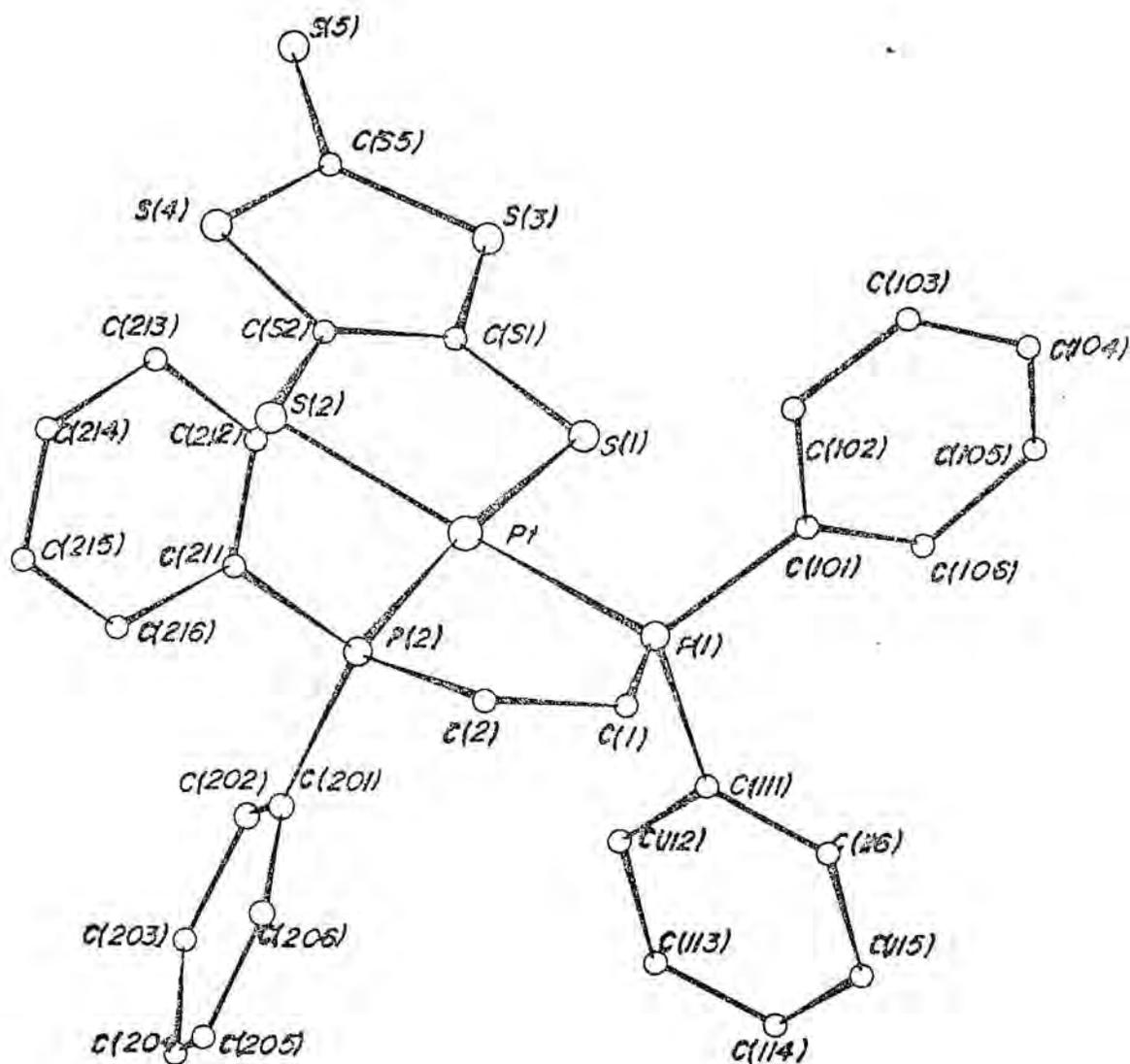


FIGURA 20-Estructura molecular del $[Pt(SC_3S_4)(dppa)]$. Longitudes (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados: Pt-S(1) 2.315(3), Pt-S(2) 2.308(3), Pt-P(1) 2.251(3), Pt-P(2) 2.258(3), S(1)-C(S1) 1.710(11), S(2)-C(S2) 1.716(11), C(S1)-C(S2) 1.366(16), C(S1)-S(3) 1.744(11), C(S2)-S(4) 1.747(10), S(3)-C(5) 1.734(15), S(4)-C(5) 1.645(12), P(1)-C(1) 1.860(11), P(2)-C(2) 1.810(15), C(1)-C(2) 1.425(20), S(1)-Pt-S(2) 90.0(1), S(1)-Pt-P(1) 91.5(1), S(2)-Pt-P(2) 93.6(1), P(1)-Pt-P(2) 85.2(1).

Pt-S(1)	2.315(3)	S(1)-Pt-S(2)	90.0(1)
Pt-S(2)	2.308(3)	S(1)-Pt-P(1)	91.5(1)
Pt-P(1)	2.251(3)	P(1)-Pt-P(2)	85.2(1)
Pt-P(2)	2.258(3)	S(2)-Pt-P(2)	93.6(1)
S(1)-C(S1)	1.710(11)	S(1)-Pt-P(2)	174.0(1)
S(2)-C(S2)	1.716(11)	S(2)-Pt-P(1)	175.9(1)
C(S1)-C(S2)	1.366(16)	C(S1)-S(1)-Pt	101.2(4)
C(S1)-S(3)	1.744(11)	C(S2)-S(2)-Pt	101.3(4)
C(S2)-S(4)	1.747(10)	S(1)-C(S1)-C(S2)	123.9(8)
S(3)-C(5)	1.734(15)	S(2)-C(S2)-C(S1)	123.6(8)
S(4)-C(5)	1.714(15)	S(3)-C(S1)-C(S2)	115.3(8)
C(5)-S(5)	1.645(12)	S(4)-C(S2)-C(S1)	115.9(8)
P(1)-C(1)	1.860(10)	S(3)-C(S1)-S(1)	120.8(7)
P(2)-C(2)	1.810(15)	S(4)-C(S2)-S(2)	120.5(7)
C(1)-C(2)	1.425(20)	C(S1)-S(3)-C(5)	97.9(6)
P(1)-C(101)	1.830(10)	C(S2)-S(4)-C(5)	98.0(6)
P(1)-C(111)	1.801(10)	S(3)-C(5)-S(4)	112.8(10)
P(2)-C(201)	1.795(14)	S(3)-C(5)-S(5)	123.7(10)
P(2)-C(211)	1.794(15)	S(4)-C(5)-S(5)	123.5(9)
		C(1)-P(1)-Pt	109.5(4)
		C(101)-P(1)-Pt	114.6(4)
		C(101)-P(1)-C(1)	105.7(6)
		C(111)-P(1)-Pt	115.4(4)
		C(111)-P(1)-C(1)	102.9(6)

TABLA 7- $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppf})]$: longitudes de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$).

C(111)-P(1)-C(101)	107.7(5)
C(2)-C(1)-P(1)	113.3(9)
P(2)-C(2)-C(1)	119.1(0)
C(2)-P(2)-Pt	107.4(5)
C(201)-P(2)-Pt	118.7(5)
C(201)-P(2)-C(2)	102.4(9)
C(211)-P(2)-Pt	112.8(4)
C(211)-P(2)-C(2)	106.5(11)
C(211)-P(2)-C(201)	107.9(6)

TABLA 7.- (Continuación).

	x/a	y/b	z/c
Pt	68856(2)	8705(2)	16084(4)
P(1)	7221(2)	596(2)	-502(3)
C(1)	7969(7)	-155(8)	-357(13)
C(2)	8038(14)	-500(15)	979(21)
P(2)	7455(2)	-276(2)	2245(3)
C(101)	7586(16)	1441(7)	-1392(11)
C(102)	8141(11)	1868(12)	-732(19)
C(103)	8435(10)	2524(11)	-1390(25)
C(104)	8176(11)	2752(13)	-2643(20)
C(105)	7580(15)	2420(12)	-3198(20)
C(106)	7257(10)	1733(11)	-2612(18)
C(111)	6524(6)	136(6)	-1671(11)
C(112)	5888(6)	-121(8)	-1205(13)
C(113)	5363(7)	-538(9)	-2084(16)
C(114)	5494(9)	-669(9)	-3423(17)
C(115)	6122(11)	-414(10)	-3897(15)
C(116)	6650(9)	-12(10)	-3040(14)
C(201)	8041(7)	-303(8)	3830(15)
C(202)	8069(8)	-945(8)	4697(14)
C(203)	8553(10)	-970(10)	5922(16)

TABLA B-Coordenadas atómicas fraccionarias ($\times 10^5$ para Pt ; $\times 10^4$ para el resto de átomos) de los átomos diferentes del hidrógeno del compuesto $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{dppe})]$ con las desviaciones estandar entre paréntesis

C(204)	8982(12)	-340(14)	6275(26)
C(205)	8921(14)	337(16)	5525(37)
C(206)	8460(11)	312(13)	4186(30)
C(211)	6832(9)	-1097(7)	2243(13)
C(212)	6114(9)	-960(9)	2395(16)
C(213)	5596(10)	-1608(10)	2410(21)
C(214)	5887(16)	-2392(11)	2108(27)
C(215)	6569(17)	-2500(13)	2037(30)
C(216)	7102(11)	-1853(10)	2057(21)
S(1)	6227(2)	1970(2)	786(3)
C(S1)	5939(6)	2342(6)	2274(13)
C(S2)	6104(6)	2010(6)	3543(12)
S(2)	6628(2)	1172(2)	3821(3)
S(3)	5399(2)	3194(2)	2250(4)
S(4)	5754(2)	2497(2)	4919(4)
C(5)	5339(7)	3270(7)	4010(16)
S(5)	4939(3)	4013(3)	4735(7)

TABLA 8.- (Continuación).

4.7-BIBLIOGRAFIA

- (1) E.M.Engler, K.H.Nichols, V.V.Patel, N.M.Rivera y R.R. Schumaker; United States Patent 4,111,857 5 de Septiembre de 1978.
- (2) H.Poleschner, W.John, G.Kempe, E.Hoyer y E.Fanghanel; Z.Chem.18,345(1978).
- (3) R.R.Schumaker y E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc.99, 5521(1977).
- (4) B.-K. Teo y P.A.Snyder-Robinson; Inorg.Chem.18, 1490(1979).
- (5) B.-K. Teo y P.A.Snyder-Robinson; Inorg.Chem.20, 4235(1981).
- (6) B.-K. Teo, F.Wudl, J.H.Marshall y A.Kruger; J.Am.Chem. Soc.99,2349(1977).
- (7) B.-K. Teo y P.A.Snyder-Robinson; Inorg.Chem.17, 3489(1978).
- (8) B.-K. Teo, F.Wudl, J.J.Hauser y A.Kruger; J.Am.Chem. Soc.99,4862(1977).
- (9) B.-K. Teo; Adv.Chem.Ser. Nº 173,364(1979).
- (10) F.Götzfield, W.Beck, A.Lerf y A.Sebald; Angew.Chem.Int. Ed.Eng.18,463(1979).
- (11) P.G.Jones, G.M.Sheldrick, A.Fügner, F.Götzfield y W.Beck; Chem.Ber.114,1413(1981).
- (12) J.J.Maj, A.D.Rae y L.F.Dahl; J.Am.Chem.Soc.104,4278 (1982).
- (13) P.V.Broadhurst, B.F.G.Johnson, J.Lewis y P.R.Raithley; J.Chem.Soc., Chem.Comm. 140(1982).
- (14) E.Hoyer; Comments Inorg.Chem.2,261(1983).
- (15) P.Strauch, W.Dietzsch y E.Hoyer; Z.Chem.23,448(1983).
- (16) G.Steimecke, H.-J. Sieler, R.Kirmse y E.Hoyer; Phosphorus and Sulfur 7,49(1979).
- (17) H.-G.Horn y K.Sommer; Spectrochim.Acta 27A,1049(1971).
- (18) M.Bacci; Spectrochim.Acta 28A,2286(1972).
- (19) C.Udovich, J.Takemoto y K.Nakamoto; J.Coord.Chem.1, 89(1971).
- (20) O.Rossell; Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona,

- Barcelona(1976).
- (21) G.B.Deacon y J.H.S.Green; *Spectrochim.Acta* 24A,845 (1968).
- (22) D.M.Adams y P.J.Chandler; *J.Chem.Soc. A* 588(1969).
- (23) Y.M.Kimel'fel'd, E.M.Smirnova, N.I.Pershikova, O.L.Kaliya, D.N.Temkin y R.M.Flid; *J.Struct.Chem.* 13,581(1972).
- (24) G.B.Deacon y J.H.S.Green; *Chem.Ind.* 1031(1965).
- (25) S.H.Mastin; *Inorg.Chem.* 13,1003(1974).
- (26) W.Simon, J.T.Clerc; "Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden", Akademische Verlagsgesellschaft, Fancfort (1968).
- (27) C.Bianchini, A.Meli y A.Orlandi; *Inorg.Chem.* 21,4166 (1982).
- (28) J.P.Fackler Jr., W.C.Seidel; *Inorg.Chem.* 8,1631(1969).
- (29) R.O.Gould, A.M.Gunn, T.E.M.Van der Hark; *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1714(1976).
- (30) R.R.Schumaker y E.M.Engler; *J.Am.Chem.Soc.* 102,6651 (1980).
- (31) G.Steimecke; Ph.D.Thesis, Leipzig(R.D.A.), (1977).
- (32) J.Ribas y P.Cassoux; *C.R.Acad.Sc.Paris*, t.293, Série II, 287(1981).
- (33) M.Bousseau, L.Valade, M.-F.Bruniquel, P.Cassoux, M.Garbauskas, L.Interrante y J.Kasper; *Nouv.J.Chim.* 8, 3(1984).
- (34) M.Bousseau; Thèse du doctorat du 3eme Cycle, Université Paul Sabatier; Toulouse(1984).
- (35) L.Valade; Thèse du doctorat du 3eme Cycle, Université Paul Sabatier; Toulouse(1983).
- (36) J.B.Torrance; *Acc.Chem.Research* 12,79(1979).
- (37) R.C.Wheland; *J.Am.Chem.Soc.* 98,3926(1976).
- (38) G.Saito y J.P.Ferraris; *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 53,2141 (1980).
- (39) G.C.Messmer, E.L.Amme y J.A.Ibers; *Inorg.Chem.* 6,725 (1967).
- (40) L.Valade, M.Bousseau, A.Gleizes y P.Cassoux; *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* 110(1983).

- (41) L.Valade, J.P.Legros, M.Bousseau y P.Cassoux; J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1984). Aceptado para su publicación.
- (42) O.Lindqvist, L.Sjölin, J.Sieler, G.Steimecke y E.Hoyer; Acta Chem.Scand., Ser.A 33, 445(1979).
- (43) O.Lindqvist, L.Andersen, J.Sieler, G.Steimecke y E.Hoyer; Acta Chem.Scand., Ser.A 36, 885(1982).
- (44) G.N.Schrauzer; Acc.Chem.Res., 2, 72(1969).

CAPITULO 5

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS
ESPECIES $[M(SC_3S_4)(BIPY)]$.- ESTUDIO
DE SU OXIDACION CON IODO

5. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS ESPECIES $[M(SC_3S_4)(BIPY)]$. ESTUDIO DE SU OXIDACION CON YODO.

5.1-INTRODUCCION.

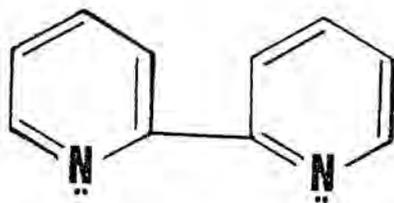
Tanto los resultados de la teoría de bandas(1,2), como la experiencia acumulada en los últimos años están de acuerdo en que, para la síntesis de compuestos con propiedades interesantes desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, es necesario escoger sistemas planos, orgánicos o inorgánicos, puesto que la formación de un sistema de bandas está favorecido por el apilamiento regular de las moléculas y por distancias cortas entre ellas. Para tener un semimetal es necesario, además, crear una ocupación parcial del sistema de bandas, sea por oxidación parcial, sea por transferencia parcial de carga.

En la serie de compuestos $[M(XC_3S_4)(Phos)_2]$, $X=O$ y S , sintetizados y caracterizados como se explica en el capítulo anterior, dado el carácter de ligando voluminoso que poseen las fosfinas utilizadas, trifenilfosfina y 1,2-bis(difenilfosfina)etano, es de esperar la existencia de dificultades para un apilamiento regular de las moléculas y, caso que se da, para la existencia de distancias intermoleculares cortas que favorezcan el recubrimiento entre los orbitales d_{z^2} del átomo central.

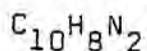
Se pensó en sintetizar compuestos de tipo $[M(XC_3S_4)L_2]$ análogos a los ya descritos para $L_2=(Phos)_2$, pero donde L_2 fueran dos ligandos, o un ligando quelato, que confirieran, a priori, geometría plana a la molécula y que poseyeran, además, sistemas π . Este último factor puede ser importante en

el momento de intentar la oxidación parcial de los posibles compuestos $[M(SC_3S_4)L_2]$ obtenidos.

Se escogió, por poseer las características descritas, el ligando quelato 2,2'-Bipiridilo, (bipy), el cual se representa a continuación:

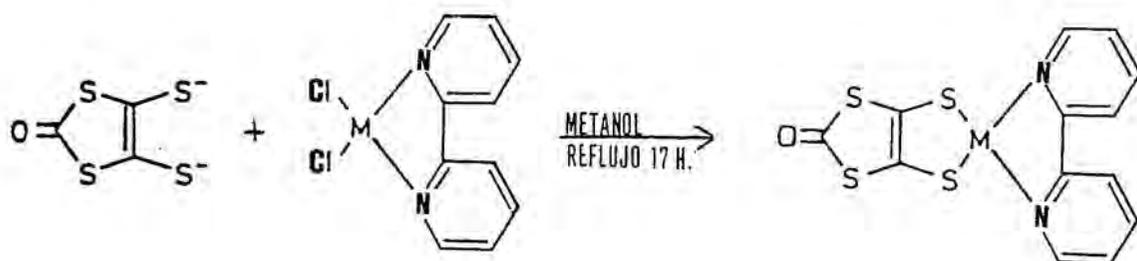
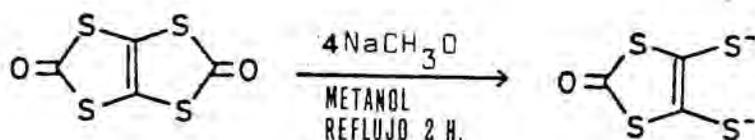


2,2'-Bipiridilo, (bipy)



5.2-INTENTO DE SINTESIS DE LOS COMPUESTOS TIPO $[M(OC_3S_4)(bipy)]$, $M=Ni, Pd$ y Pt .

Para la síntesis de estos compuestos se utilizó el mismo procedimiento que había dado buenos resultados en el caso de los análogos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$, es decir, seguir el esquema de reacción:



Se siguió este procedimiento para $[MCl_2(bipy)]$, $M=Ni, Pd$ y Pt . En todos los casos se obtuvo al cabo de las 17 horas de reflujo un precipitado oscuro, el cual, en ninguno de los tres casos, era el compuesto esperado como demuestran sus análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 1), donde C y N son siempre más bajos que el valor teórico.

También se registró el espectro I.R. de estos compuestos (ver por ejemplo la Figura 1 para el esperado $[Pt(OC_3S_4)(bipy)]$). En estos espectros no se observan las bandas del grupo $C=O$ (ca. $1620, 1660\text{ cm}^{-1}$) ni las bandas características del ligando 2,2'-bipiridilo (por ejemplo, las bandas

intensas a 1600, 1465 y 1447 cm^{-1}) (3,4).

Dados los bajos valores de C y N y la ausencia de las bandas más intensas debidas al 2,2'-bipiridilo y las debidas al grupo carbonilo, podemos suponer que se ha producido, al menos parcialmente, la polimerización de los compuestos, para dar lugar a cadenas $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_4)]^n$.

Un resultado similar ha sido obtenido por T.B. Rauchfus y D.M. Roundhill (5), los cuales cuando tratan $[\text{PdCl}_2(\text{diarsina})]$ o $[\text{NiCl}_2(\text{difosfina})]$ con H_2EDT ($\text{H}_2\text{EDT} = 1,2\text{-etanoditiol}$) obtienen monómeros $[\text{M}(\text{EDT})(\text{quelato})]$, mientras que obtienen polímeros $[\text{M}(\text{EDT})]_n$ cuando tratan con H_2EDT los compuestos $[\text{PdCl}_2(\text{bipy})]$ o $[\text{PdCl}_2(\text{ciclooctadieno})]$.

	%C		%H		%N	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	39.51	33.10	2.04	2.30	7.09	6.17
$[\text{Pd}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	35.26	10.06	1.82	1.35	6.33	0.81
$[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	29.37	20.12	1.52	1.39	5.28	3.48

TABLA 1.-Análisis elementales de los productos obtenidos en los intentos fallidos de $[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$, M=Ni, Pd y Pt.

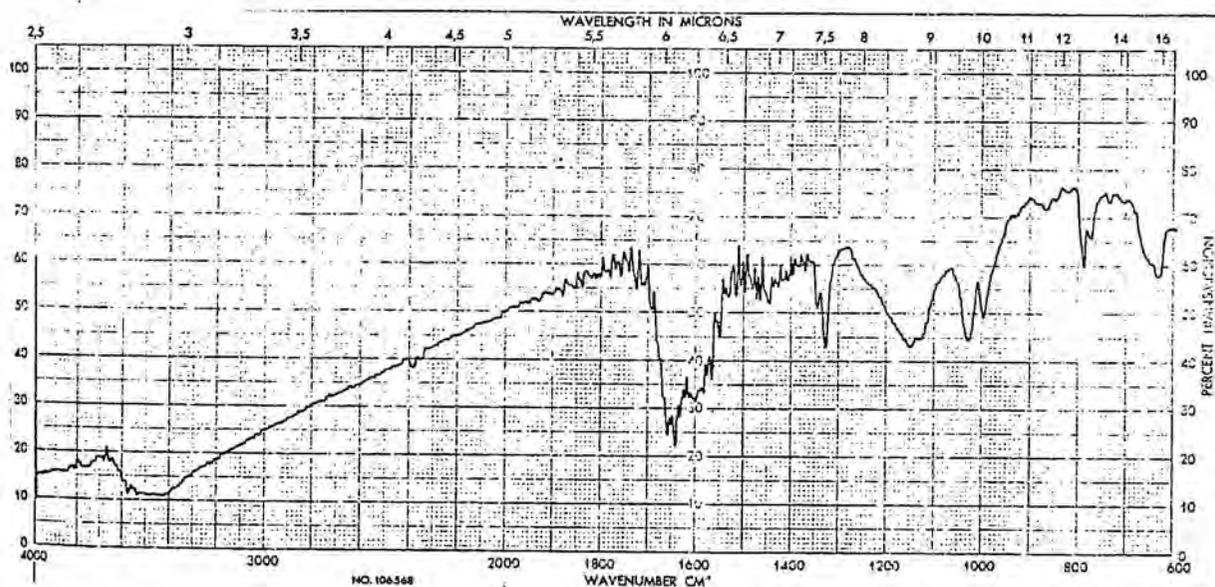
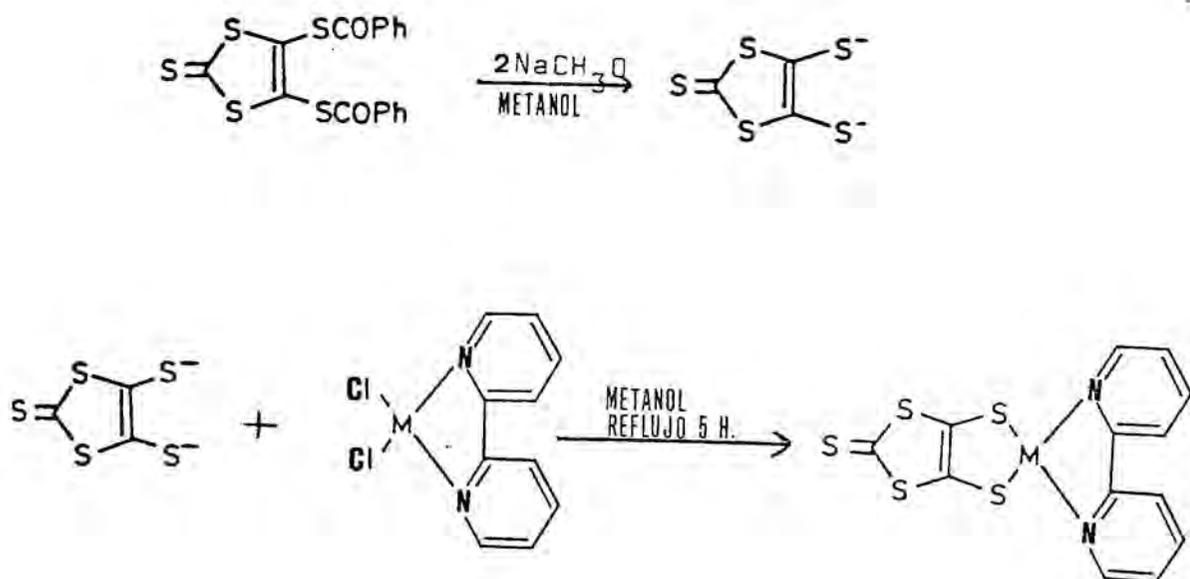


FIGURA 1.- Espectro i.r. del compuesto obtenido en el intento fallido de sintetizar el $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

5.3-SINTESIS DE LOS COMPUESTOS $[M(SC_3S_4)(bipy)]$, M = Ni, Pd y Pt.

Todos los procesos que se describen a continuación se llevaron a cabo bajo nitrógeno.

El dianión $SC_3S_4^{2-}$ se genera, en solución metanólica, por acción del metóxido de sodio sobre el $(COPh)_2(SC_3S_4)$ a temperatura ambiente. Se obtiene una solución de color rojo intenso a la cual se añade el $[MCl_2(bipy)]$ apropiado en relación 1:1 con el dianión. La mezcla resultante se pone a reflujo durante 5 horas y se obtiene un precipitado microcristalino que se recoge por filtración, se lava con metanol y se seca al vacío. Este proceso general se representa en el esquema siguiente:



5.3.1-Obtención de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

A 50 ml de metanol se añaden 0.13 gramos de sodio y, una vez ha reaccionado totalmente, 0.44 gramos (ligero exceso) de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$. Se mantiene la agitación, a temperatura ambiente, hasta que todo el sólido se ha disuelto (unos 30 minutos). La solución es de color rojo intenso. En ese momento se añaden 0.31 gramos de $[\text{NiCl}_2(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y se pone el sistema a reflujo durante 5 horas. Una vez a temperatura ambiente, se filtra bajo nitrógeno. Se obtiene un precipitado marrón oscuro que se lava con cuatro porciones de 15 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtuvieron 0.28 gramos de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$. Rendimiento: 63%.

5.3.2-Obtención de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

A 50 ml de metanol se añaden 0.18 gramos de sodio y, una vez se ha formado el metóxido, 0.38 gramos (ligero exceso) de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$. Se mantiene la agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos, al cabo de los cuales se añaden 0.30 gramos de $[\text{PdCl}_2(\text{bipy})]$ y se pone la mezcla a reflujo durante 5 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra bajo nitrógeno. Se obtiene un precipitado marrón rojizo que se lava con cuatro porciones de 15 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtuvieron $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$. Rendimiento: 65%.

5.3.3-Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

A 50 ml de metanol se añaden 0.10 gramos de sodio y, una vez ha reaccionado, 0.32 gramos de $(\text{COPh})_2(\text{SC}_3\text{S}_4)$ (ligero exceso), manteniéndose la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo se añaden 0.31 gramos de $[\text{PtCl}_2(\text{bipy})]$ y se pone la mezcla a reflujo durante 5 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra bajo nitrógeno. Se obtiene un precipitado marrón oscuro que se lava con tres porciones de 30 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.24 gramos de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$. Rendimiento: 58%.

5.4-CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS COMPUESTOS $[M(SC_3S_4)(bipy)]$; M = Ni, Pd y Pt.

Los compuestos de tipo $[M(SC_3S_4)(bipy)]$; M = Ni, Pd y Pt que se describen en esta Memoria, son insolubles en la mayor parte de los disolventes usuales (acetona, agua, cloroformo, alcoholes, alcanos...) y tan solo débilmente solubles en N,N'-Dimetilformamida, lo que hace imposible su recristalización y la medida de la conductividad iónica en solución. Este resultado es similar al obtenido por Usón y colaboradores (6) con los compuestos análogos $[M(mnt)(bipy)]$; mnt= maleonitrilo, M = Ni, Pd y Pt.

Estos compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$ se han caracterizado a partir de sus análisis elementales de C, H y N (TABLA 2) y de sus espectros infrarrojos (FIGURAS 2, 3 y 4). En la figura 5 se muestra de nuevo, para su comparación, el espectro I.R. del $[PdCl_2(bipy)]$ obtenido por nosotros y utilizado como producto de partida.

Se registraron también, para los tres compuestos, los espectros visibles en estado sólido (pastillas de KBr), los cuales se muestran en las Figuras 6, 7 y 8.

Se midió la conductividad eléctrica sobre polvo compactado siendo, para los tres nuevos compuestos, menor de $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Los análisis elementales de estos compuestos se hallan en buen acuerdo con los resultados esperados, lo que indica que nos hallamos ante compuestos químicamente puros a pesar de la imposibilidad de llevar a cabo su recristalización.

	%C		%H		%N	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	37.97	38.11	1.96	2.00	6.81	6.65
$[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	34.02	33.79	1.76	1.80	6.10	5.90
$[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	28.51	28.64	1.47	1.51	5.12	5.01

TABLA 2-Análisis elementales de los nuevos compuestos $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

En los espectros I.R. de los tres nuevos compuestos aparecen las bandas debidas al ligando 2,2'-bipiridilo (3,4). Las principales (más intensas, puesto que no hay bandas sensibles a la coordinación en el caso de este ligando) son:

$[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{Bipy})]$	$[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	$[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$	Asignación (3)
1602m	1598m	1602m	ring str. (C=C C=N)
1441s	1442s	1443s	ring str. + H bend
1315m	1312m	1313m	ring str. + H bend
754s	751s	751s	H out of plane bend

TABLA 3

Además de estas bandas debidas al 2,2'-bipiridilo aparecen otras que en los compuestos $[\text{MCl}_2(\text{bipy})]$ no aparecían y que pueden atribuirse a la existencia del grupo SC_3S_4 enlazado al átomo metálico. Estas son:

$[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ Asignación

1049vs, 1018s	1048vs, 1021s	1050vs, 1023s	C=S, stret. (7-12)
944w , 930m	945m , 914s	917m	C-S (12)
478m , 340s	473m, 337s	475 m, 352m	M-S (12)

En esta nueva serie de compuestos, además de las bandas debidas al stretching C=S y al enlace M-S, se observan las bandas debidas al enlace sencillo C-S a ca. $940-915 \text{ cm}^{-1}$ (12), que en el caso de los compuestos análogos con fosfinas quedaban enmascaradas por las bandas debidas a estos ligandos.

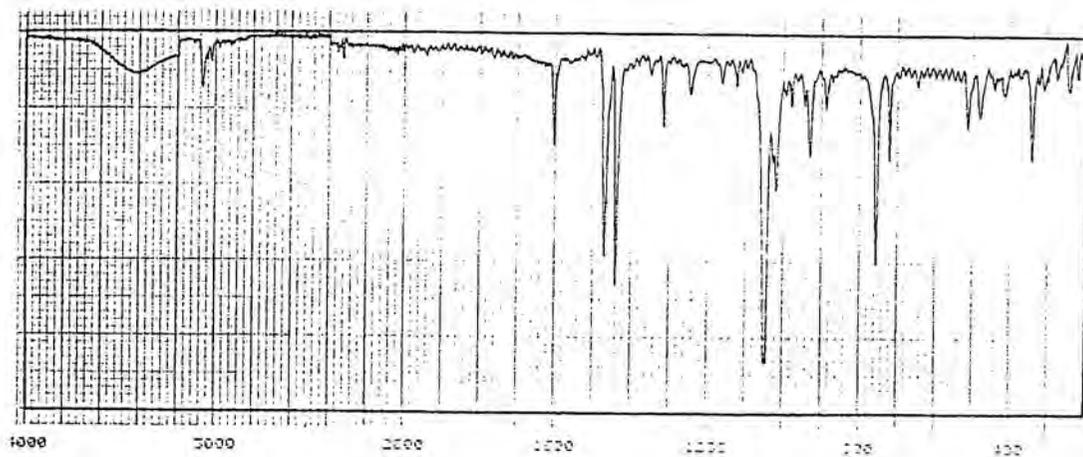


FIGURA 2.- Espectro i.r. de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

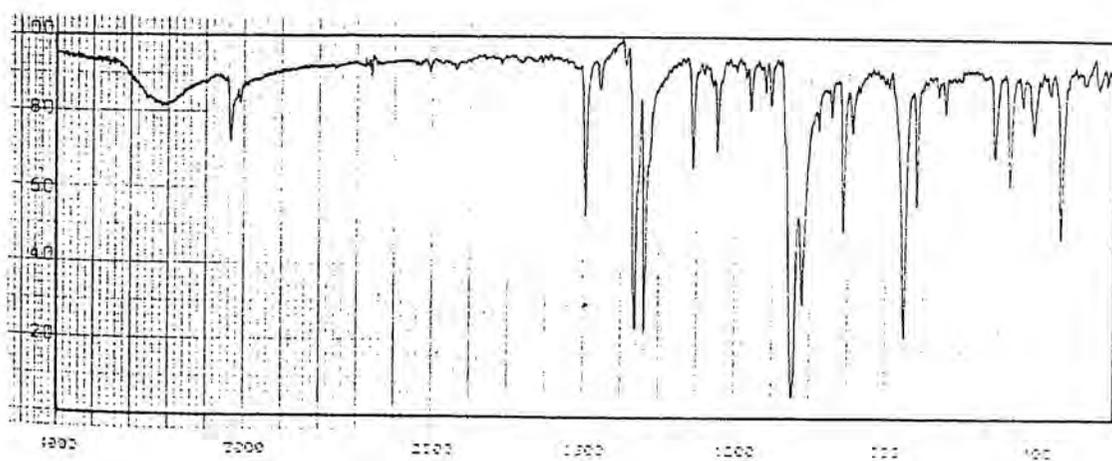


FIGURA 3.- Espectro i.r. de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

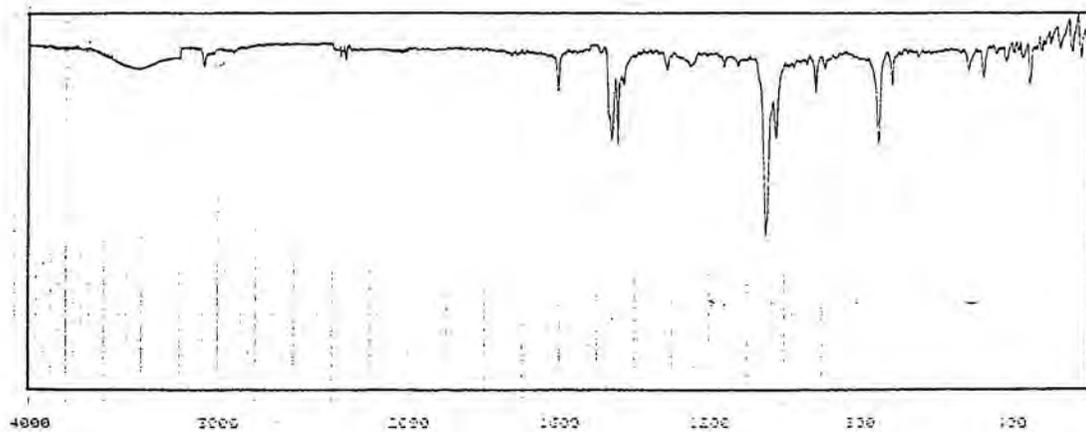


FIGURA 4.- Espectro i.r. de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

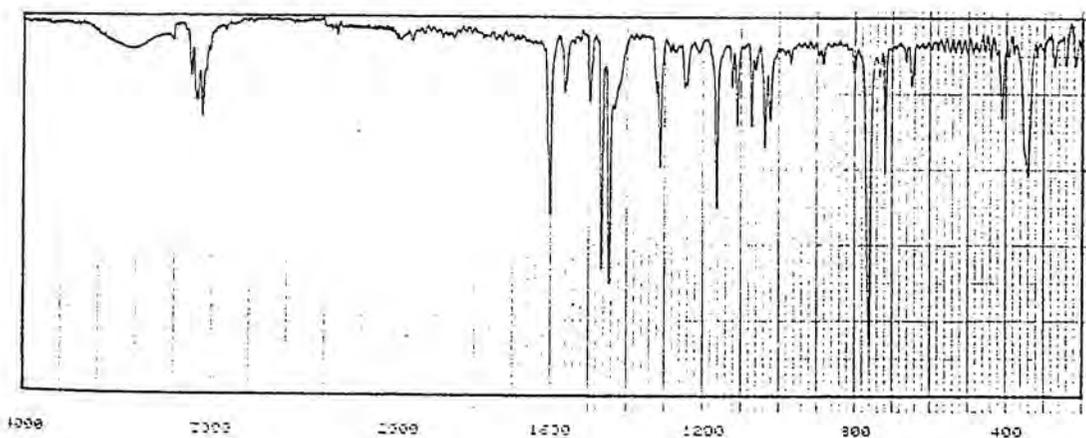


FIGURA 5.- Espectro i.r. de $[\text{PdCl}_2(\text{bipy})]$

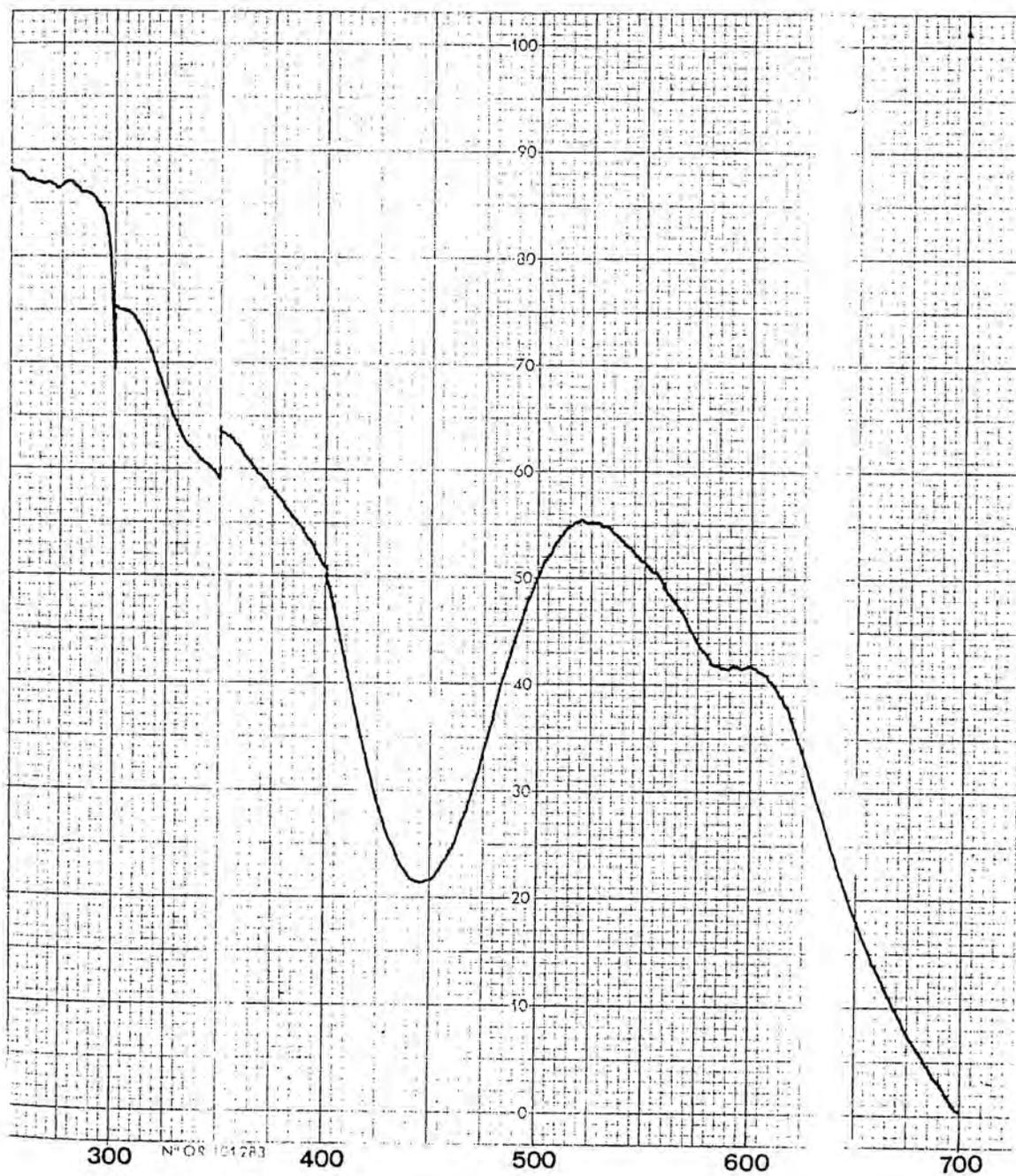


FIGURA 6.- Espectro electrónico en estado sólido (KBr) de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

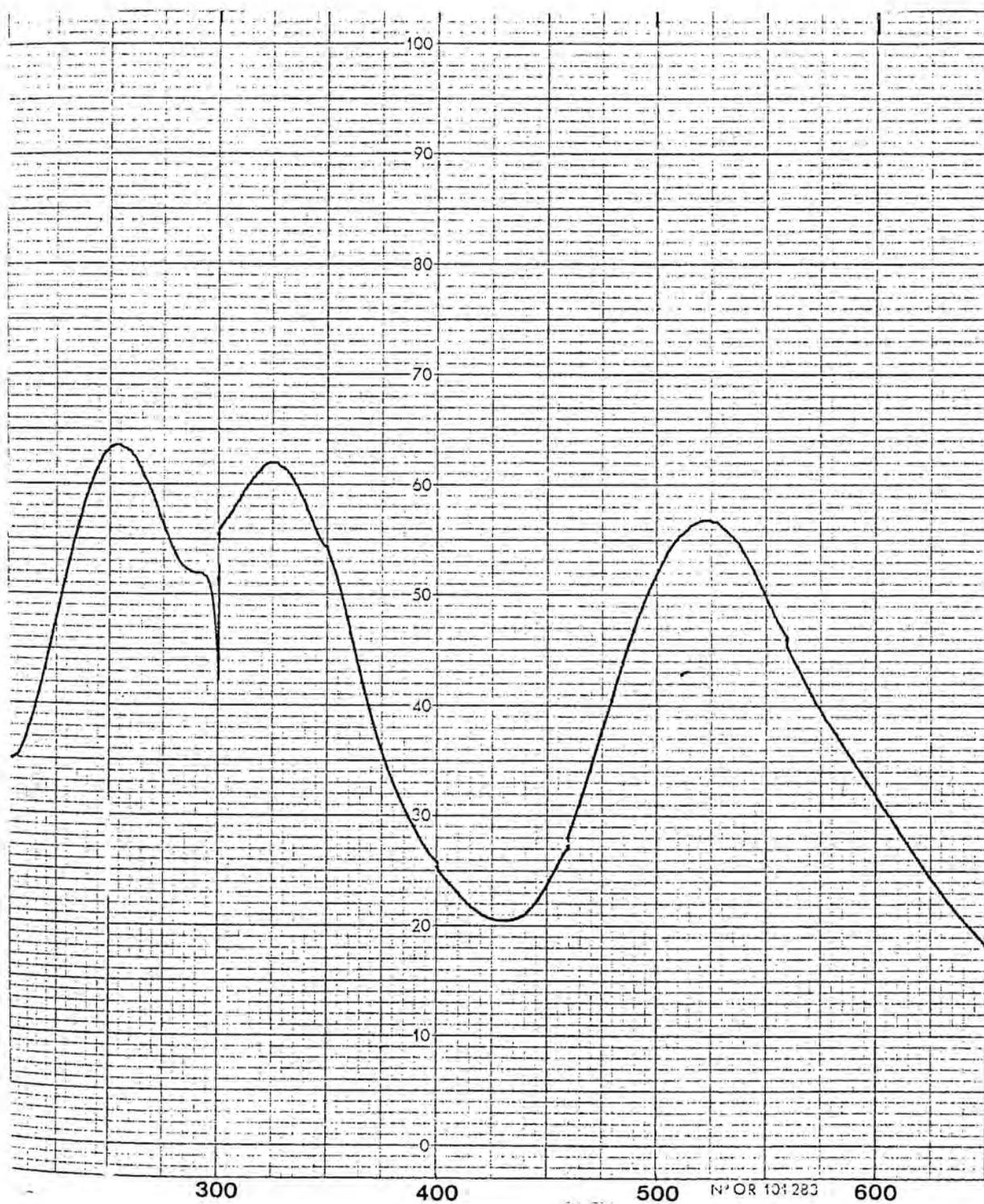


FIGURA 7.- Espectro electrónico en estado sólido (KBr) de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

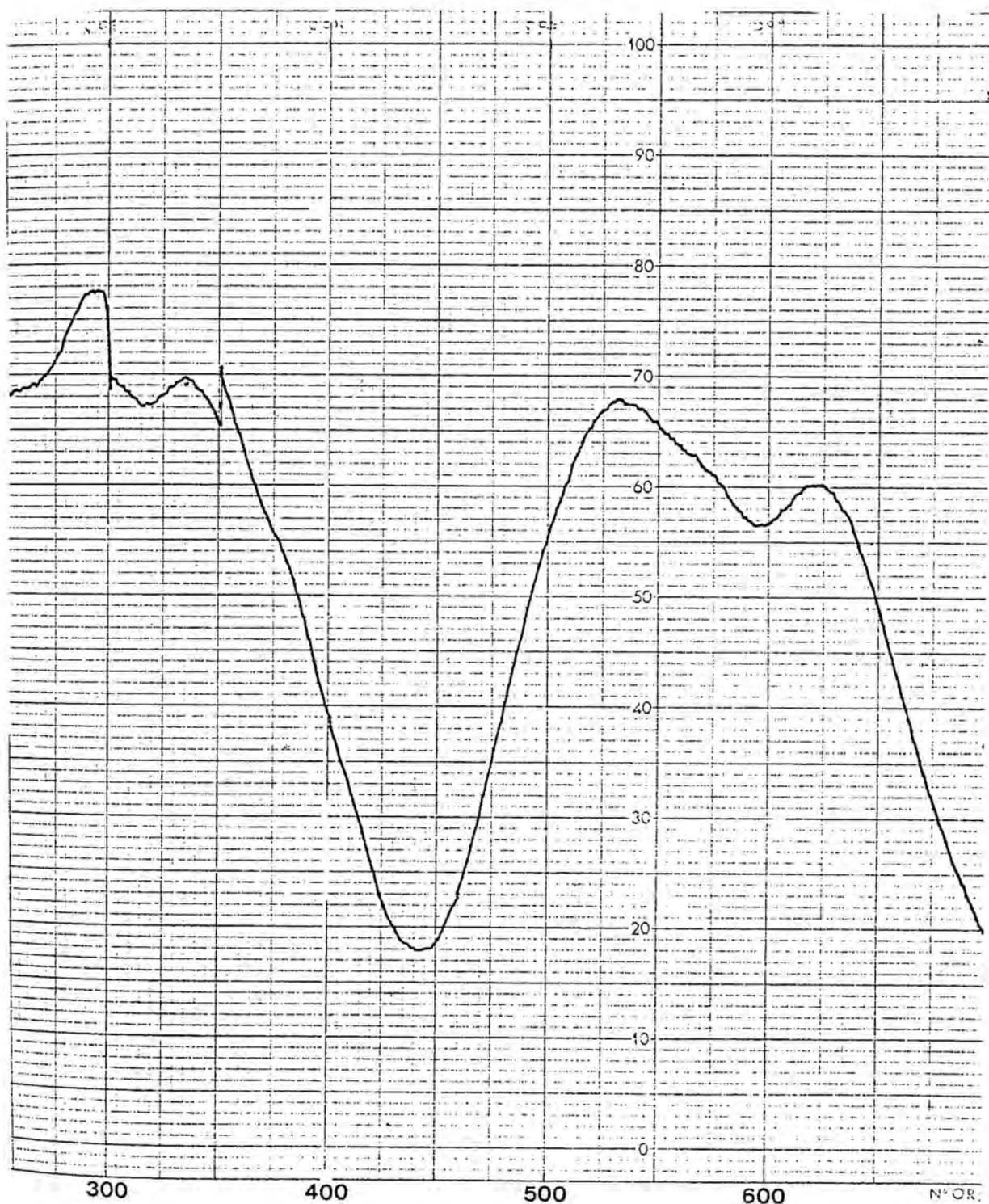


FIGURA 8.- Espectro electrónico en estado sólido (KBr)
de $[Pt(SC_3S_4)(bipy)]$

5.5-ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LOS COMPUESTOS $[M(SC_3S_4)(bipy)]$.

Para lograr los mismos objetivos que en el caso de los compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$ (Ver 4.5), se registraron los voltaamperogramas ciclicos de los nuevos compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$, $M = Ni, Pd$ y Pt , los cuales se muestran en las figuras 9, 10 y 11. Las soluciones fueron $10^{-3} M$ en $NBut_4ClO_4$ (TBAP) y el disolvente utilizado fue la N,N' -dimetilformamida. Los potenciales se dan utilizando como electrodo de referencia Ag/Ag^+ ; electrodo constituido por un hilo de plata colocado en una disolución acuosa de KCl $0.1 M$ saturada de $AgCl$.

Estos voltaamperogramas muestran, en el intervalo estudiado, un solo proceso de oxidación y uno de reducción excepto en el caso de $M = Ni$, el cual muestra dos potenciales de oxidación, uno de los cuales a un potencial inusualmente bajo. En la Tabla 4 se dan los potenciales de pico ida- E_{pa} de estos procesos de oxidación.

	E_{pa}^1	E_{pa}^2
$[Ni(SC_3S_4)(bipy)]$	0.254 V	0.581 V
$[Pd(SC_3S_4)(bipy)]$	0.802 V	—
$[Pt(SC_3S_4)(bipy)]$	0.698 V	—

TABLA 4-Potenciales de pico ida de los proceso de oxidación para los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$.

Se observa que este potencial es más alto para $M = Pd$ que para $M = Pt$, resultado inverso a lo que

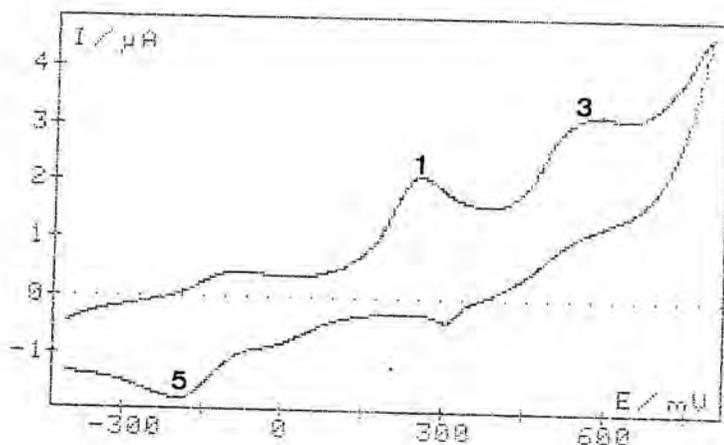
ocurría en los compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$.

En cuanto al compuesto $[Ni(SC_3S_4)(bipy)]$, si se registran sucesivamente varios voltaamperogramas cíclicos sobre la misma solución, se observa que varía el pico 3 de potencial 0.581 (Figura 9, a y b), lo que nos indica que, o bien se produce una reacción en solución, o bien se produce una reacción en el electrodo. Se observa además cambio de coloración, pasando de rojo a verde. Este comportamiento no se observa en los análogos de Pd y Pt y tiene su expresión posterior en el diferente comportamiento del compuesto de níquel frente a la oxidación con yodo, como se verá en posteriores apartados.

Se observa, con los datos de la tabla 4, que el potencial del pico ida, E_{pa}^1 , del $[Pd(SC_3S_4)(bipy)]$ es mayor que el correspondiente pico E_{pa}^1 de su análogo $[Pd(SC_3S_4)(dppe)]$ (0.669 V), y que E_{pa}^1 del $[Pt(SC_3S_4)(bipy)]$ es menor que E_{pa}^1 (0.752 V) del $[Pt(SC_3S_4)(dppe)]$ y muy semejante a E_{pa}^1 (0.686 V) del $[Pt(SC_3S_4)(PPh_3)_2]$. Con estos datos, es evidente que los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$, $M = Pd$ y Pt serán teóricamente incompatibles con el TTF^+/TTF para formar compuestos dador-aceptor (13,14,15,16). Ver apartado 4.5.

La oxidación con yodo, en cambio, dió buenos resultados y se describe en los apartados siguientes.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE NI(SC₃S₄)BIPY/DMF/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -400 E INVR 800 (MV)



COUPLE 1					
PIC 1	EP 253.9	1/2LARG 64.8	IP 1.73	IP/(V ^{1/2}) 5.47	
COUPLE 2					
PIC 3	EP 381	1/2LARG 99.2	IP 1.57	IP/(V ^{1/2}) 4.96	
COUPLE 3					
PIC 5	EP -195.1	1/2LARG 64.5	IP -.89	IP/(V ^{1/2}) -2.82	

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE NI(SC₃S₄)BIPY/DMF/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -400 E INVR 800 (MV)

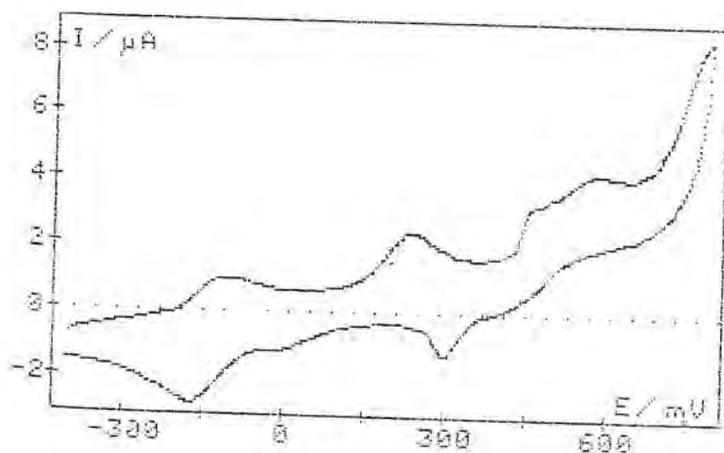
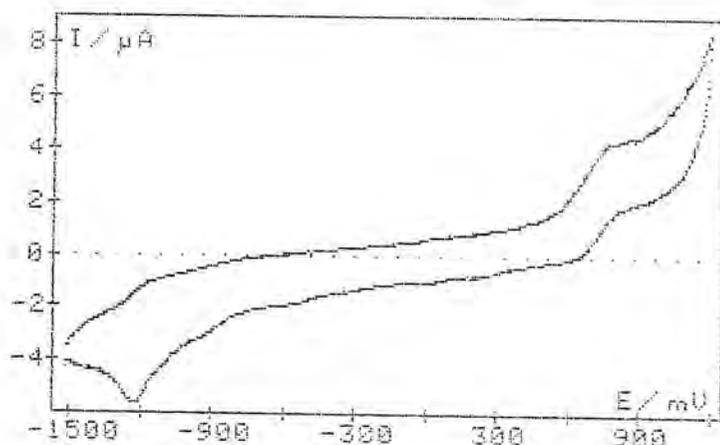
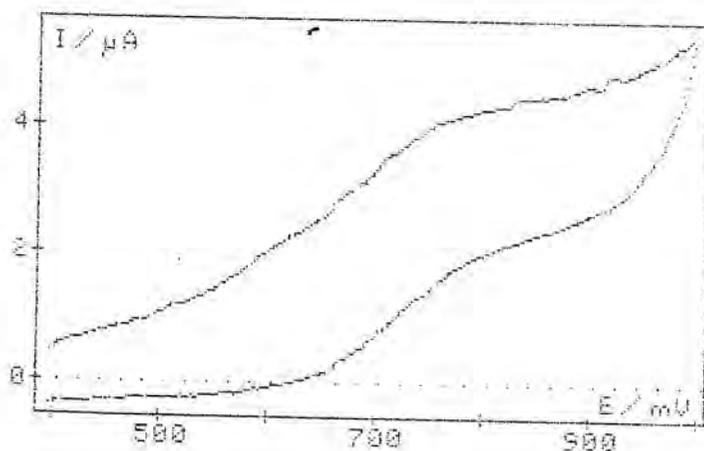


FIGURA 9.- VOLTAMPEROGRAMA CICLICO DE |Ni(SC₃S₄)(bipy)|

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE Pd(SC₃S₄)BIPY/DMF/TBAP
 0 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -1500 E INVR 1200 (MV)



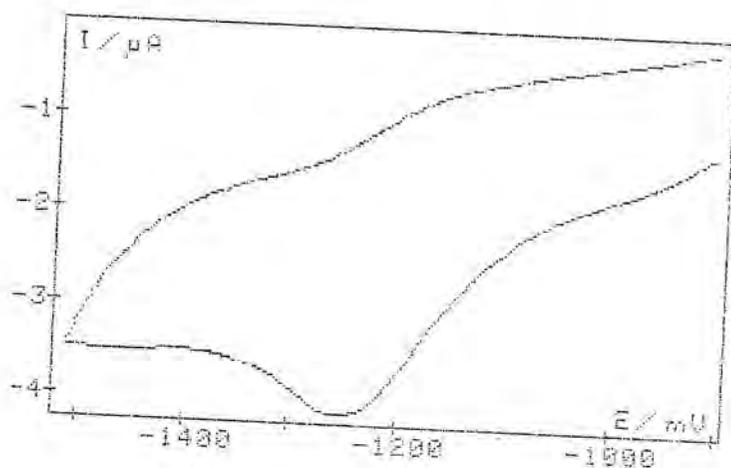
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE Pd(SC₃S₄)BIPY/DMF/TBAP
 0 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 400 E INVR 1000 (MV)



DOUPLE 1
 PIC 1 EP 801.9 1/2LARG 141.1 IP 1.72 IP/(V^{1/2}) 5.43
 PIC 2 EP 613.9 1/2LARG 109.2 IP -1.32 IP/(V^{1/2}) -4.18
 D(EP) 188 R(IP) .77

FIGURA 10.-Voltamperograma cíclico de |Pd(SC₃S₄)(bipy)|

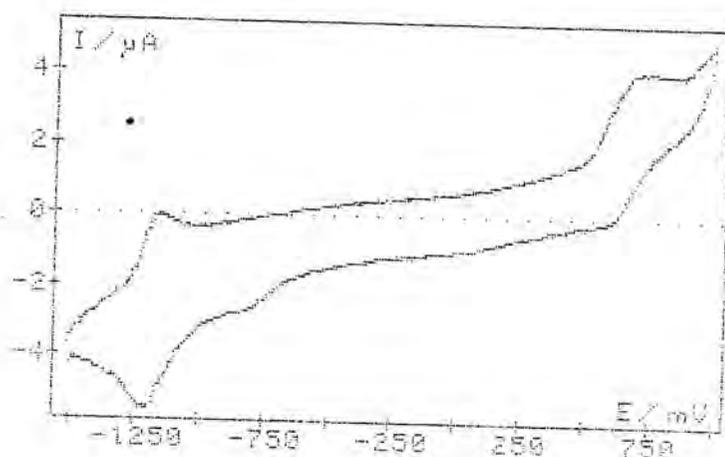
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PD(SCDB4)BIPY/DMF/TBAF
 0 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -900 E INVR -1500 (MV)



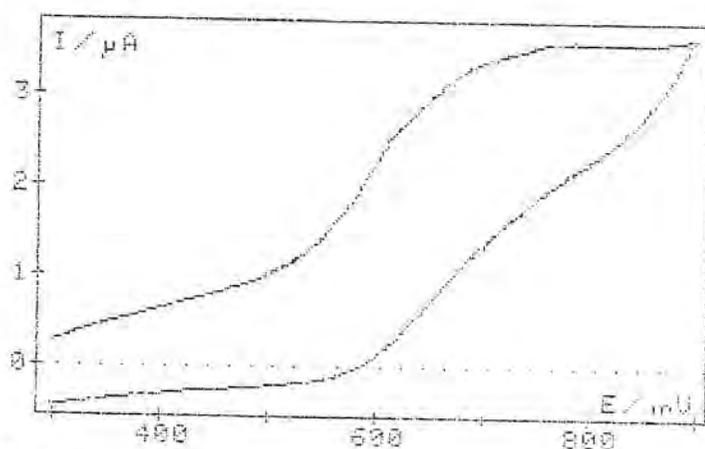
COUPLE 1
 PIC 1 EP -1243 1/2LARG 81.4 IP -1.63 IP/(V^{1/2}) -5.16
 PIC 2 EP -1154 1/2LARG 73.4 IP .61 IP/(V^{1/2}) 1.92
 D(EP) 89 R(IP) .38

FIGURA 10.- Continuación

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC3S4)BIPY/DMF/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -1500 E INVR 1000 (MV)



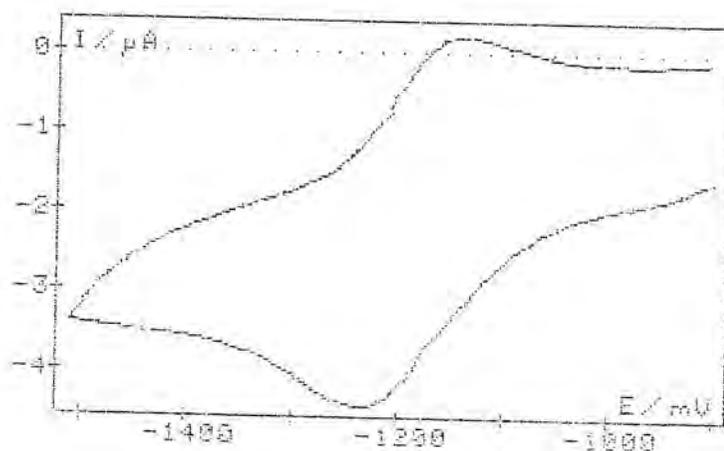
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC3S4)BIPV/DMF/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT 300 E INVR 900 (MV)



COUPLE 1
 PIC 1 EP 498 1/2LARG 103.9 IP 1.73 IP/(V^{1/2}) 5.47
 PIC 2 EP 569 1/2LARG 101.5 IP -1.3 IP/(V^{1/2}) -4.12
 D(EP) 129 R(IP) .76

FIGURA 11.- Voltamperograma cíclico de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DE PT(SC384)BIPY/DMF/TBAP
 1E-03 M/L SUR PT VITESSE V/S .1 RES.CORR.
 CALIBRE MICROAMP. E INIT -900 E INVR -1500 (MV)



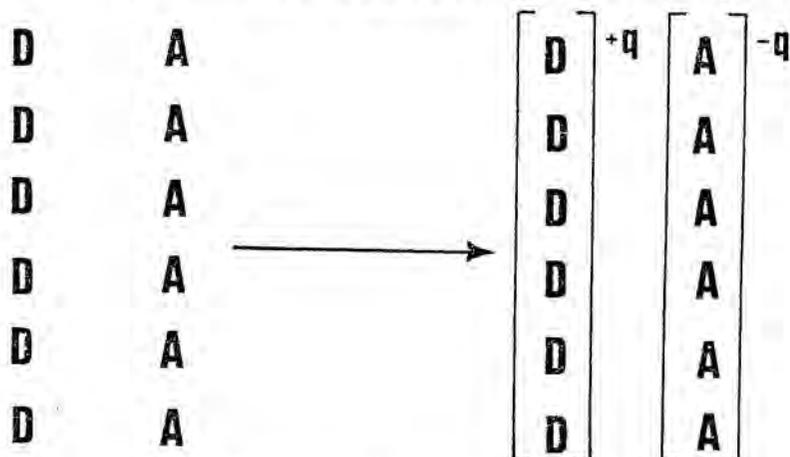
COUPLE 1
 PIC 1 EP -1231.1 1/2LARG 87.1 IP -2.11 IP/(V^{1/2}) -6.68
 PIC 2 EP -1145 1/2LARG 64.7 IP 1.68 IP/(V^{1/2}) 5.31
 D(EP) 86.1 R(IP) .8

FIGURA 11.- (Continuación)

5.6-COMPUESTOS $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$.

5.6.1-INTRODUCCION.

Suponiendo que se dispone de un conjunto de moléculas de carácter dador, formando un apilamiento, para tener un compuesto de carácter metálico es necesario, además, crear una ocupación parcial del sistema de bandas, sea por oxidación parcial o por transferencia parcial de carga. Una forma de lograr este objetivo (17,18) es cocrystalizar apilamientos de moléculas planas conjugadas dadoras, D, con unidades de un agente aceptor, A, para así lograr redes de valencia mixta. Este proceso se representa de forma gráfica:



A debe cumplir algunas condiciones: Ser un oxidante fuerte, pero no demasiado; debe tener un tamaño adecuado para incorporarse a una red de apilamientos $(D)_n$ y debe ser capaz de arrancar una cantidad no entera de carga por cada unidad D.

Los halógenos cumplen estos requisitos:

a-Son agentes oxidantes, cubriendo una amplia gama de potenciales de reducción (19) como se puede ver en la Tabla 5.

X	Potencial Standard de reducción (V)	
	$X_2 + 2 e^- \longrightarrow 2X^-$	
F	2.85	
Cl	1.36	
Br	1.066	
I	0.536	

TABLA 5

Cuanto mayor es este potencial, mayor es la posibilidad de destrucción del compuesto dador, o bien de la oxidación de éste a un estado entero sin que se produzca un incremento de la conductividad eléctrica. Como consecuencia, yodo y bromo han dado mejores resultados que cloro y flúor en la síntesis de materiales conductores de baja dimensionalidad (17).

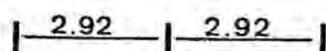
b-Los halógenos pueden formar aniones polihaluro estables (20) tales como I_3^- , I_5^- , I_7^- ..., lo cual es estructuralmente favorable al añadir flexibilidad a las limitaciones espaciales impuestas por las redes D. En la Tabla 6 se dan algunos motivos estructurales de los aniones polihaluro (17,18,20).

Otra ventaja de la utilización de halógenos como aceptores se da en que las especies haluro o polihaluro formadas cuando se utilizan halógenos como aceptores son fácilmente caracterizables por espectroscopía (17,18). La combinación de resonancia Raman y espectroscopía Mössbauer de ^{129}I , puede identificar fácilmente si en una red de valencia mixta tenemos I_2 , I^- , I_3^- , I_5^- o una combinación de estas especies.

De acuerdo con estas consideraciones se ha procedido a oxidar con los halógenos Br_2 y I_2 los compuestos de fórmula $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$, los cuales, al ser a priori moléculas planas, tienen muchas posibilidades de formar apilamientos $(\text{D})_n$. Se hizo también una prueba con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

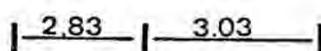
ION GEOMETRIA
 I_3^-, Br_3^- Linear, Simétrica

MOTIVO Y LONGITUD DE ENLACE (Å)
 $Br \underline{2.53} Br \underline{2.53} Br$

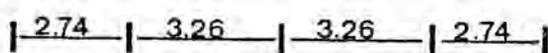


Linear, Asimétrica

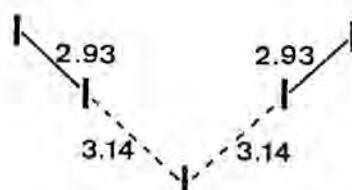
$Br \underline{2.44} Br \underline{2.70} Br$



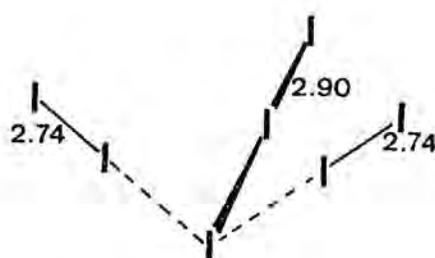
I_5^- Simétrica, Linear



Simétrica
 Forma de V



I_7^- Piramidal



I_8^- Zig-Zag

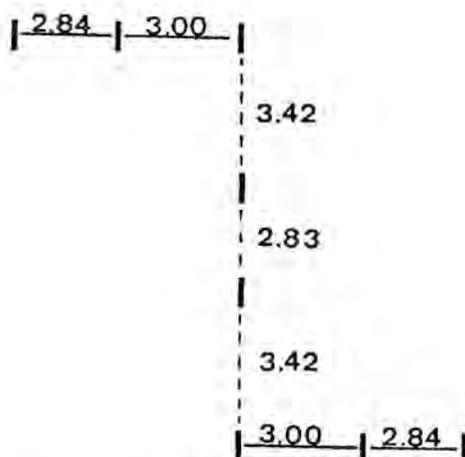


TABLA 6-Motivos estructurales de algunos polihaluros.

5.7-OXIDACION DE LOS COMPUESTOS $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

Intentos de oxidación de suspensiones de $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$, $\text{M} = \text{Pd}$ y Pt , en DMF utilizando como agentes oxidantes Br_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disueltos en el mismo disolvente, dieron como resultado la redisolución total del compuesto y la decoloración de la disolución. Este hecho se interpretó como destrucción del compuesto $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$.

5.7.1-Reacción de los compuestos $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ con yodo.

5.7.1.1-Reacción del $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

A una suspensión de $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ en N,N'-di-metilformamida se le añade, al aire, una solución de yodo en DMF en la cual el yodo está en exceso (ligero) respecto de la cantidad teórica supuesta la reacción:



Se mantiene durante 30 minutos la agitación de la mezcla a temperatura ambiente, al cabo de los cuales se recoge por filtración el precipitado amarillo formado, que se lava con DMF y metanol y se seca al aire.

5.7.1.2-Obtención de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$.

A una suspensión de 0.13 gramos de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ en 60 ml de N,N-dimetilformamida se añaden 0.3 gramos de yodo disueltos en 30 ml de DMF. Se agita la solución, a temperatura ambiente, durante 30 minutos, al cabo de los cuales se añaden 70 ml de metanol y se filtra al aire. Se obtiene un precipitado marrón oscuro que se lava con 5 porciones de 20 ml de metanol y se seca al aire. Una vez seco, se tritura el precipitado y se lava con 2 porciones de 20 ml de CCl_4 y 3 porciones de 20 ml de metanol, filtrándose y secándose de nuevo al aire. Se obtienen 0.10 gramos del compuesto oscuro $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$.

5.7.1.3-Obtención de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$.

A una suspensión de 0.15 gramos de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$ en 70 ml de DMF se añaden, al aire, 0.3 gramos de yodo disueltos en 40 ml de DMF. Se mantiene la agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos al cabo de los cuales se añaden 100 ml de metanol y se filtra la mezcla al aire. Se obtiene un precipitado marrón oscuro que se lava con 5 porciones de 20 ml de metanol y se seca al aire. Una vez seco, se tritura este precipitado y se lava con 2 porciones de 20 ml de CCl_4 y 3 porciones de 20 ml de metanol. Se filtra y seca de nuevo al aire. Se obtienen 0.16 gramos del compuesto oscuro $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$.

5.8-CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DE
 FORMULA $[M(SC_3S_4)(bipy)]I.M = Pd \text{ y } Pt.$

El derivado amarillo resultante de la oxidación de $[Ni(SC_3S_4)(bipy)]$ con yodo no se corresponde con ninguno de los compuestos esperados, $[Ni(SC_3S_4)(bipy)]I$ o $[Ni(SC_3S_4)(bipy)]I_2$, como puede verse en la TABLA 7 donde se comparan los resultados del análisis elemental de este compuesto con los teóricos.

	$[Ni(SC_3S_4)(bipy)]I$	$[Ni(SC_3S_4)(bipy)]I_2$	Observado
%C	29.02	23.48	19.43
%H	1.49	1.21	0.1
%N	5.20	4.21	3.83

TABLA 7

Además, en el espectro infrarrojo del compuesto amarillo (Figura 12), no se observan las bandas asignables al 2,2'-bipiridilo (3,4), existiendo tan solo una banda ancha a ca. 1050 cm^{-1} . La medida de conductividad sobre polvo compactado de este compuesto dió como resultado un valor menor a $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El estudio de este compuesto se abandonó dadas las dificultades de su caracterización y el nulo interés de sus propiedades conductoras.

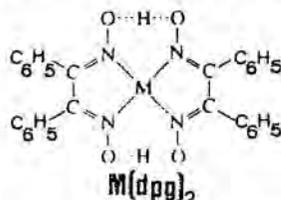
En cambio, los compuestos marrón oscuro derivados de la oxidación por yodo de $[M(SC_3S_4)(bipy)]$, $M = Pd \text{ y } Pt$, presentaban, ambos, la misma conductividad sobre polvo compactado: $4 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Así pues, la oxidación ha multiplicado la conductividad de estos compuestos por un factor de 10^6 como mínimo.

Estos compuestos oxidados son ligeramente solubles en N,N-dimetilformamida, pero no lo suficiente para su recristalización, siendo insolubles en el resto de disolventes usuales. El análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y yodo (TABLA 8) permite asignar a estos compuestos la composición $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$, $M = Pd$ y Pt .

	%C		%H		%N		%I	
	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.
$[Pd(SC_3S_4)(bipy)]I$	26.65	25.42	1.38	1.28	4.78	4.43	21.66	22.43
$[Pt(SC_3S_4)(bipy)]I$	23.15	22.70	1.20	1.07	4.15	3.89	18.81	18.14

TABLA 8. Análisis elementales de los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$; $M = Pd$ y Pt .

Resultados similares en cuanto a la relación D:A e incremento de la conductividad por la oxidación con yodo se encuentran, por ejemplo, para compuestos de tipo $M(dpg)_2$, $M = Ni$ y Pd (18), como se muestra en la TABLA 9.



COMPUESTO	CONDUCTIVIDAD dc, 295 K, $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
$Ni(dpg)_2$	8×10^{-9}
$Ni(dpg)_2I$	$(2.3-11) \times 10^{-3}$
$Pd(dpg)_2$	8×10^{-9}
$Pd(dpg)_2I$	$(7.7-47) \times 10^{-5}$

TABLA 9-Conductividad eléctrica medida para cristal único (eje c) para Metal-bis(difenilgloximatos) parcialmente oxidados.

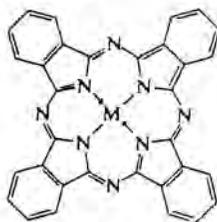
También se han obtenido resultados similares para el compuesto NiTAA, como se observa en la TABLA 10 (21)



COMPUESTO	CONDUCTIVIDAD $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
NiTAA	1.8×10^{-15}
(NiTAA) $I_{1.0}$	4.5×10^{-1}

TABLA 10-Conductividad eléctrica sobre polvo compactado a temperatura ambiente.

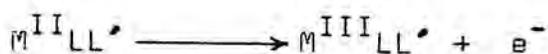
y para el compuesto níquelftalocianina (NiPc) (22,23,24), como se observa en el TABLA 11.



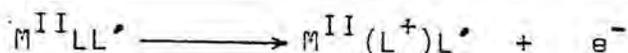
COMPUESTO	CONDUCTIVIDAD $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
NiPc	1×10^{-11}
(NiPc)I	0.7

TABLA 11-Conductividad eléctrica sobre polvo compactado a temperatura ambiente.

Las medidas de RPE en estado sólido para los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$ $M = Pd$ y Pt , dieron como resultado la ausencia de cualquier tipo de señal. Este resultado está en contradicción con la suposición de que el proceso de oxidación ha sido del tipo:



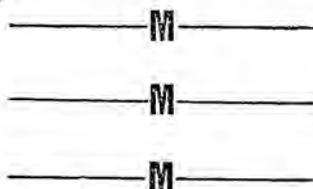
o



siendo L cualquiera de los ligandos.

En el primer caso tendríamos el espectro característico de un ion M^{III} , d^7 , y en el segundo una señal de tipo radical libre.

En la bibliografía se encuentran resultados similares. El compuesto $Ni(dpg)_2I$ no da señal de RPE cuando se trabaja con materiales puros (25) aunque un estudio anterior (26) sugería una oxidación del ligando que daba lugar a un radical libre. La determinación de la estructura cristalina del $Ni(dpg)_2I$ (18), en combinación con estudios espectroscópicos (18,27), ha establecido que para este compuesto existen apilamientos del tipo:



siendo la distancia entre dos átomos metálicos de 3.223 Å. Además, este compuesto contiene principalmente, si no en exclusiva, iones I_5^- , lo que implica que el estado formal de oxidación del níquel es de 2.20, asumiendo que el ligando no se ha oxidado.

El compuesto $Li_{0.25}[Pt(mnt)_2] \cdot 2H_2O$, $mnt = \text{maleonitrilo}$, que presenta conductividad de tipo metálico con un valor a temperatura ambiente de cerca de $200 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, tampoco da señal de RPE (28,29), consistiendo su estructura cristalina (30) en apilamientos del anión plano $[Pt(mnt)_2]^{n-}$ a lo largo del eje c, de forma eclipsada y con una distancia Pt-Pt de 3.6 Å.

Para conocer la especie I_x^{n-} presente en los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$, $M = Pd$ y Pt , se registró el espectro de resonancia Raman de ambos compuestos en el Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de l'Université de Bor-

deaux.

Previamente se registraron los espectros visibles en estado sólido para $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$ (Figura 13) y para $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$ (Figura 14), los cuales son necesarios para la elección de la longitud de onda del láser que se utiliza para la obtención del espectro de resonancia Raman. Se observa, además, que los visibles de estos compuestos son diferentes de los de los compuestos no oxidados (Figuras 7 y 8). Las longitudes de onda que corresponden a los máximos de los espectros visibles en estado sólido de los compuestos oxidados se dan a continuación:

$$[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I} \quad \lambda_1=517, \lambda_2=317$$

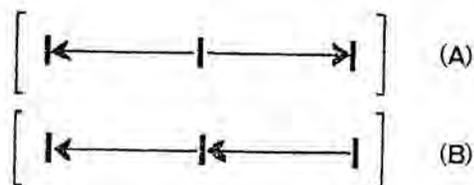
$$[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I} \quad \lambda_1=505, \lambda_2=295$$

En la Figura 15 se muestra el espectro de resonancia Raman del $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$, siendo el obtenido para el $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$ idéntico en su totalidad. En la TABLA 12 se dan el número de onda de las bandas obtenidas, su asignación y la longitud de onda del láser utilizado.

$[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$		$[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$		Asignación
λ	5145 A	λ	5145 A	
ν (cm^{-1})	Intensidad	ν (cm^{-1})	Intensidad	
106	vs	106	vs	ν_1 ($\nu_s I_3^-$)
142	w	142	w	ν_2 ($\nu_a I_3^-$)
216	m	217	m, broad	$2 \times \nu_1$ (212)
324	w, broad	326	w, broad	$3 \times \nu_1$ (318)
ca. 426	vw, broad	ca. 428	vw, broad	$4 \times \nu_1$ (424)

TABLA 12-Espectros de resonancia Raman para $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]\text{I}$, M = Pd y Pt.

Si consideramos la especie I_3^- no distorsionada y los modos normales de vibración simétrico (A) y antisimétrico (B):



tenemos que éstos se observan, para $(C_6H_5)_4As^+I_3^-$, a 118 cm^{-1} el stretching simétrico (31) y a 145 cm^{-1} el antisimétrico (32,33).

Los compuestos $Pd(bqd)_2I_{0.5} \cdot 0.52$ o-diclorobenceno y $Ni(bqd)_2I_{0.52} \cdot 0.32$ tolueno [bqd = benzoquinonadioximato] contienen el anión I_3^- , identificado a partir de la resonancia Raman (34,35) en base a la intensa transición a 107 cm^{-1} y los sobretonos a 215 y 322 cm^{-1} . También se encuentra un espectro de resonancia Raman similar para especies $(MPc)I_x$, $M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pt$; (Pc) = ftalocianina; $x=3$ (23,24,35) el cual se asigna a la especie I_3^- .

Así pues, en los espectros de resonancia Raman de los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$, $M = Pd$ y Pt , observamos el comportamiento característico de la especie I_3^- (el stretching simétrico a 106 cm^{-1} , ν_1 , muy intenso, y los sobretonos $2\nu_1, 3\nu_1$ y $4\nu_1$ a ca. $216, 325$ y 427 cm^{-1} , respectivamente, y el stretching antisimétrico a 142 cm^{-1} , ν_2 , débil). Es difícil eliminar completamente la existencia de la especie I_2^- , al ser el primer sobretono a $216-217 \text{ cm}^{-1}$ ancho y asimétrico. De todas formas, caso de estar presente lo estaría en muy pequeña cantidad, como confirman los termogramas dinámicos registrados para estos compuestos (Figuras 16 y 17). En ellos se observa que antes de llegar a $100^\circ C$ apenas hay pérdida de materia. Estos diagramas TG dinámicos son, además, muy similares a los obtenidos para los compuestos no oxidados $[M(SC_3S_4)(bipy)]$, $M = Pd$ y Pt . (Figuras 18 y 19).

Tampoco puede descartarse totalmente la presencia de la especie I^- , para lo cual sería necesaria la obtención del espectro Mössbauer de ^{129}I de los compuestos.

La existencia de la especie I_3^- permite reformular los compuestos obtenidos después de la oxidación con yodo como $[M(SC_3S_4)(bipy)](I_3)_{0.33}$, $M = Pd$ y Pt , donde M posee un estado de oxidación formal de 2.33, suponiendo que no se ha oxidado ninguno de los ligandos.

También se registró el espectro I.R. de estos compuestos (Figuras 20 y 21). En la región del espectro estudiada, $4000-600\text{ cm}^{-1}$, los dos espectros son similares y se observan bandas definidas únicamente a ca. 750 y 720 cm^{-1} , además de bandas anormalmente intensas y anchas a mayores números de onda. Las bandas a 750 y 720 cm^{-1} pueden asignarse al ligando 2,2'-bipiridilo (3,4) y las bandas anormalmente intensas y anchas son características de compuestos de alta conductividad eléctrica (37-40). Este tipo de espectro I.R. se daba también para los compuestos poliméricos de elevada conductividad eléctrica derivados de los tetraaniones $C_2S_4^{4-}$ y $C_6S_8^{4-}$, como hemos visto en el capítulo 3.

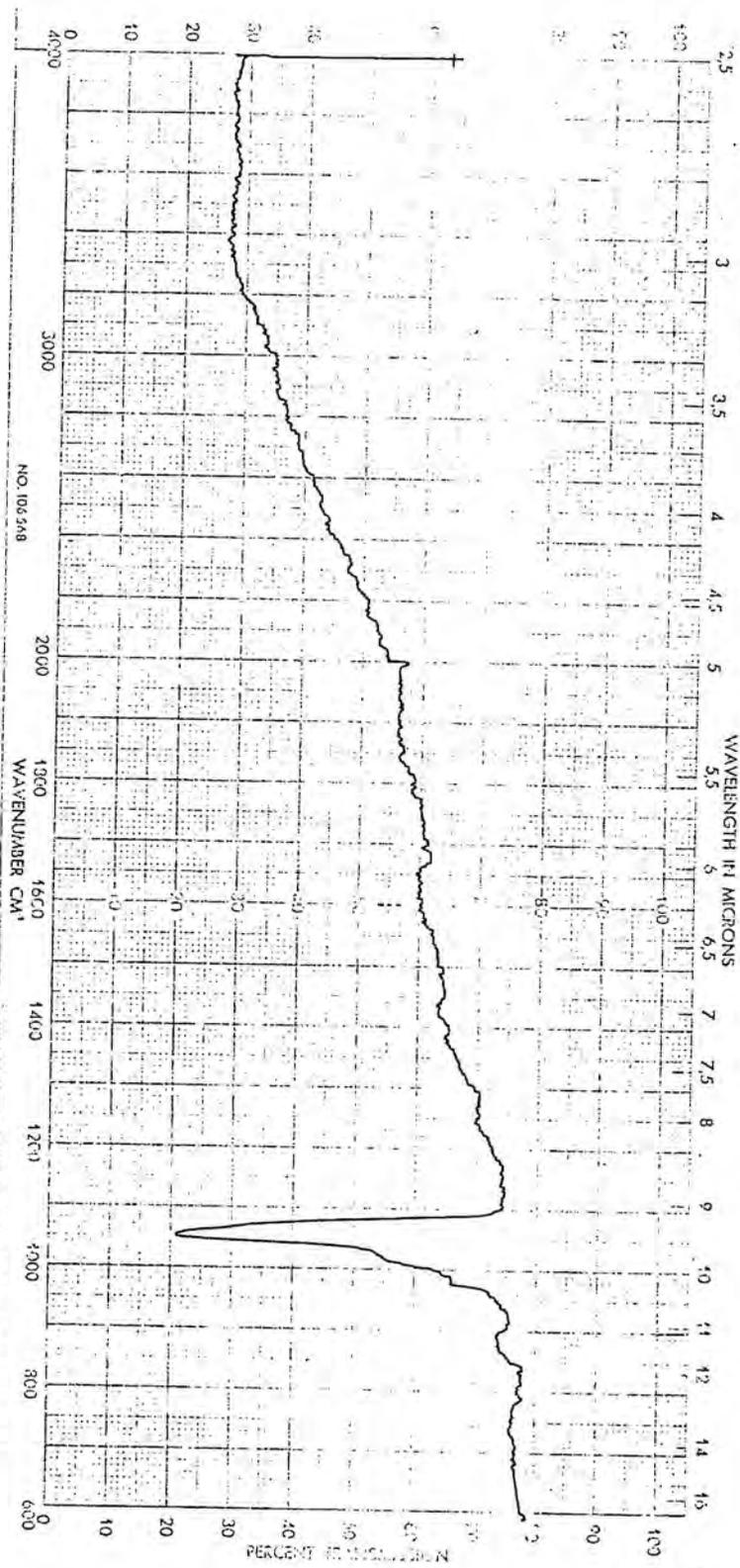


FIGURA 12.- Espectro i.r. obtenido al oxidar con yodo el compuesto $[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

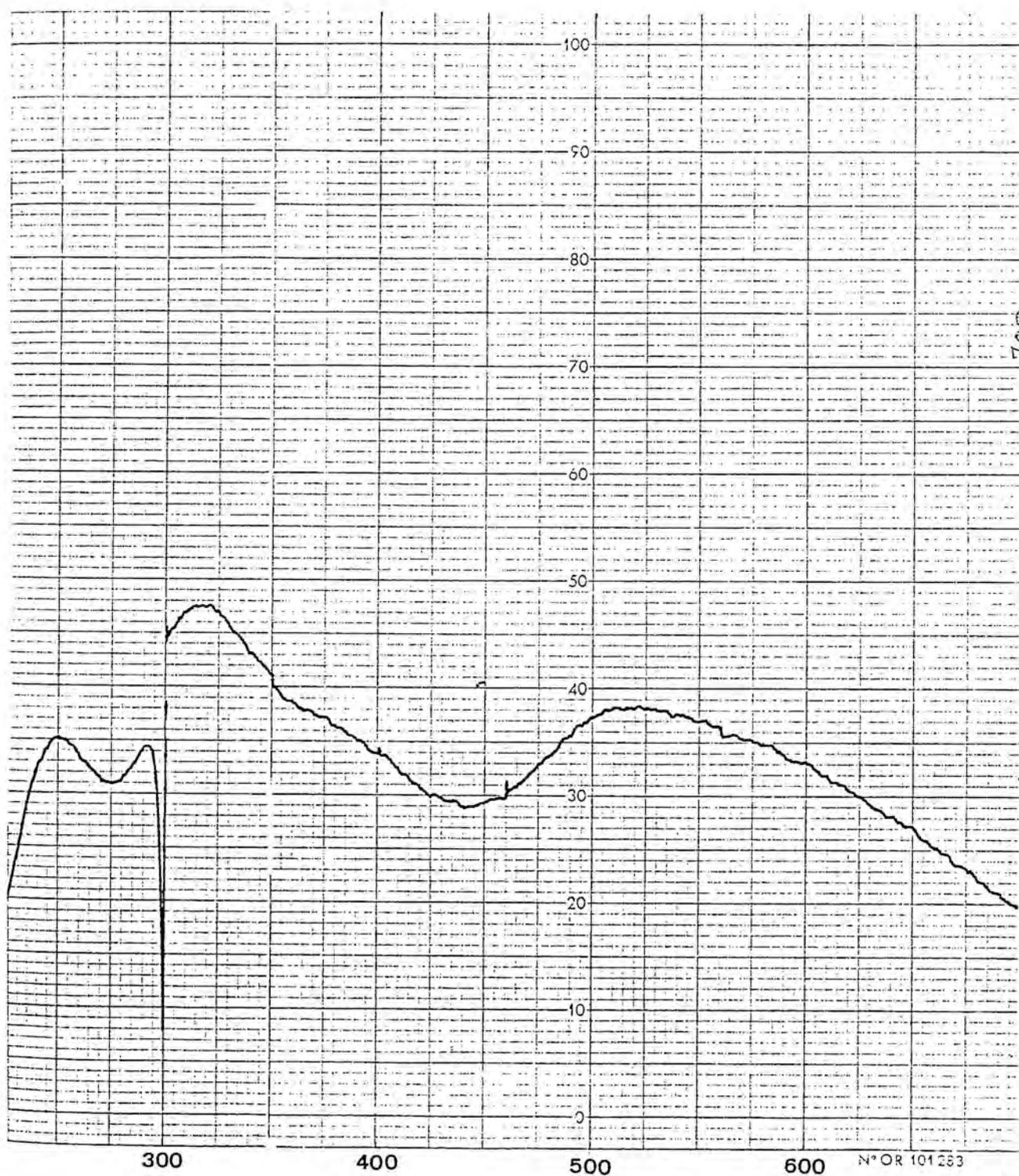


FIGURA 13.- Espectro electrónico en estado sólido (KBr)
de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

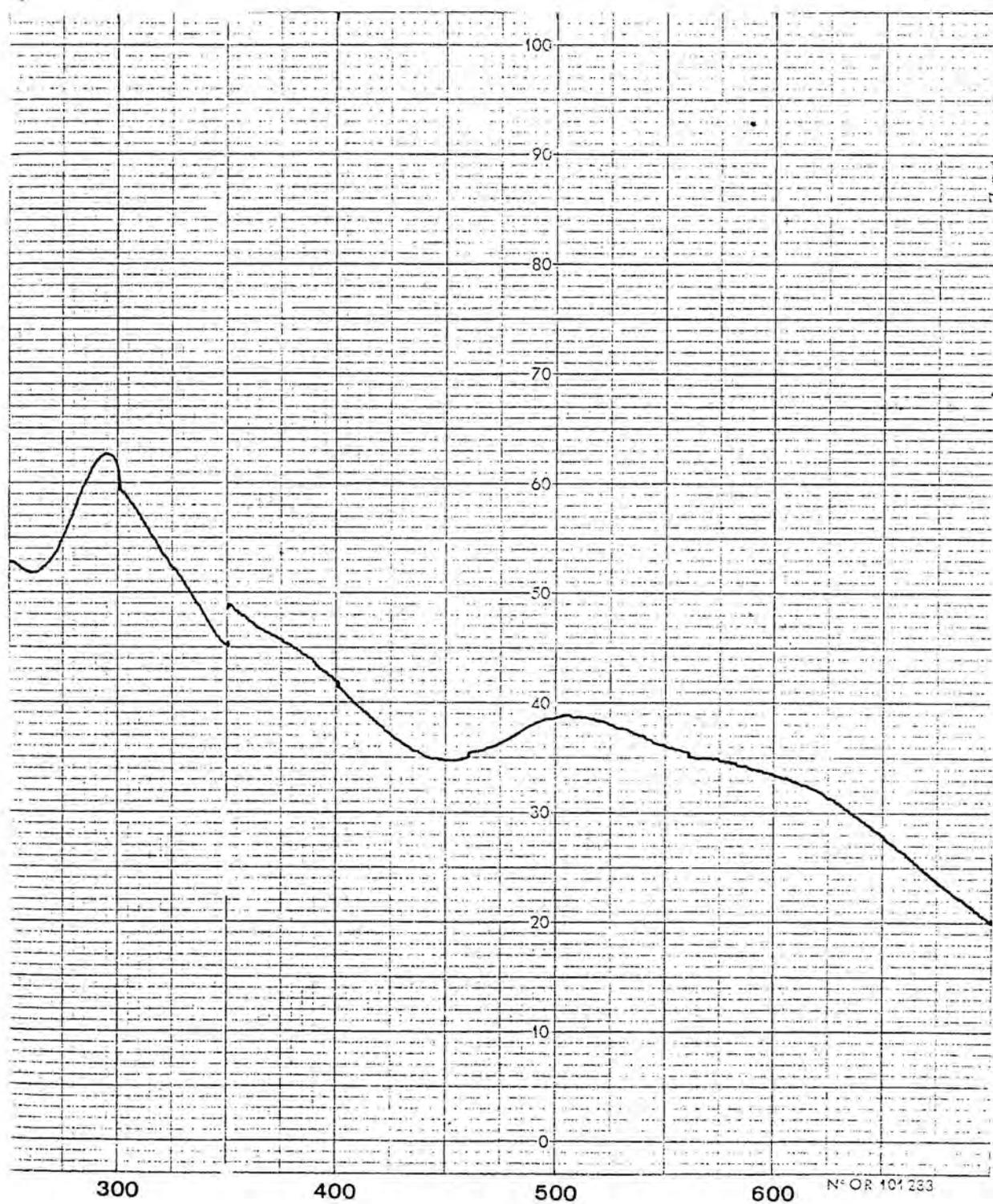


FIGURA 14.- Espectro electrónico en estado sólido(KBr)
de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

(Exactly same spectrum with ~~it~~ complex)

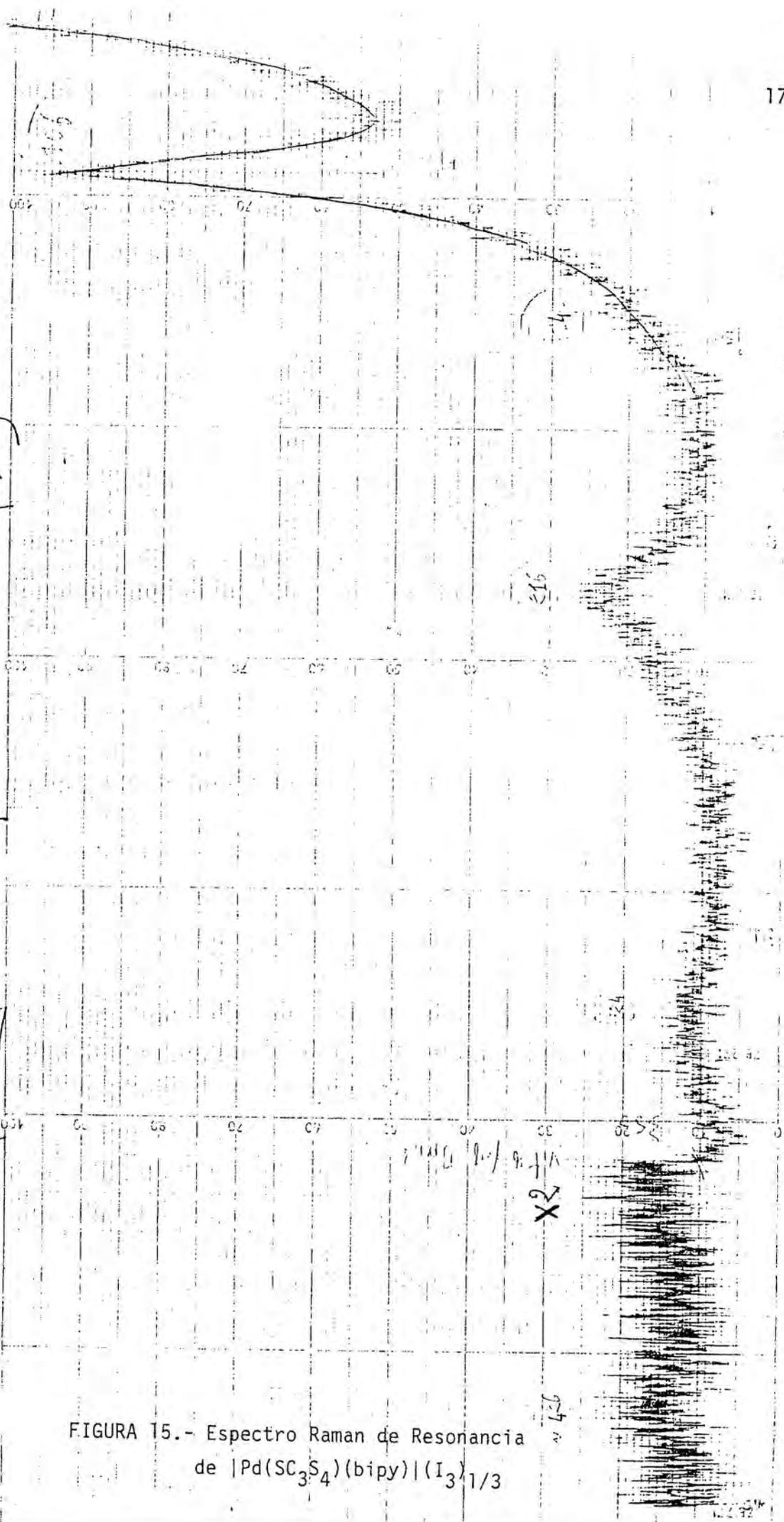


FIGURA 15.- Espectro Raman de Resonancia
de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

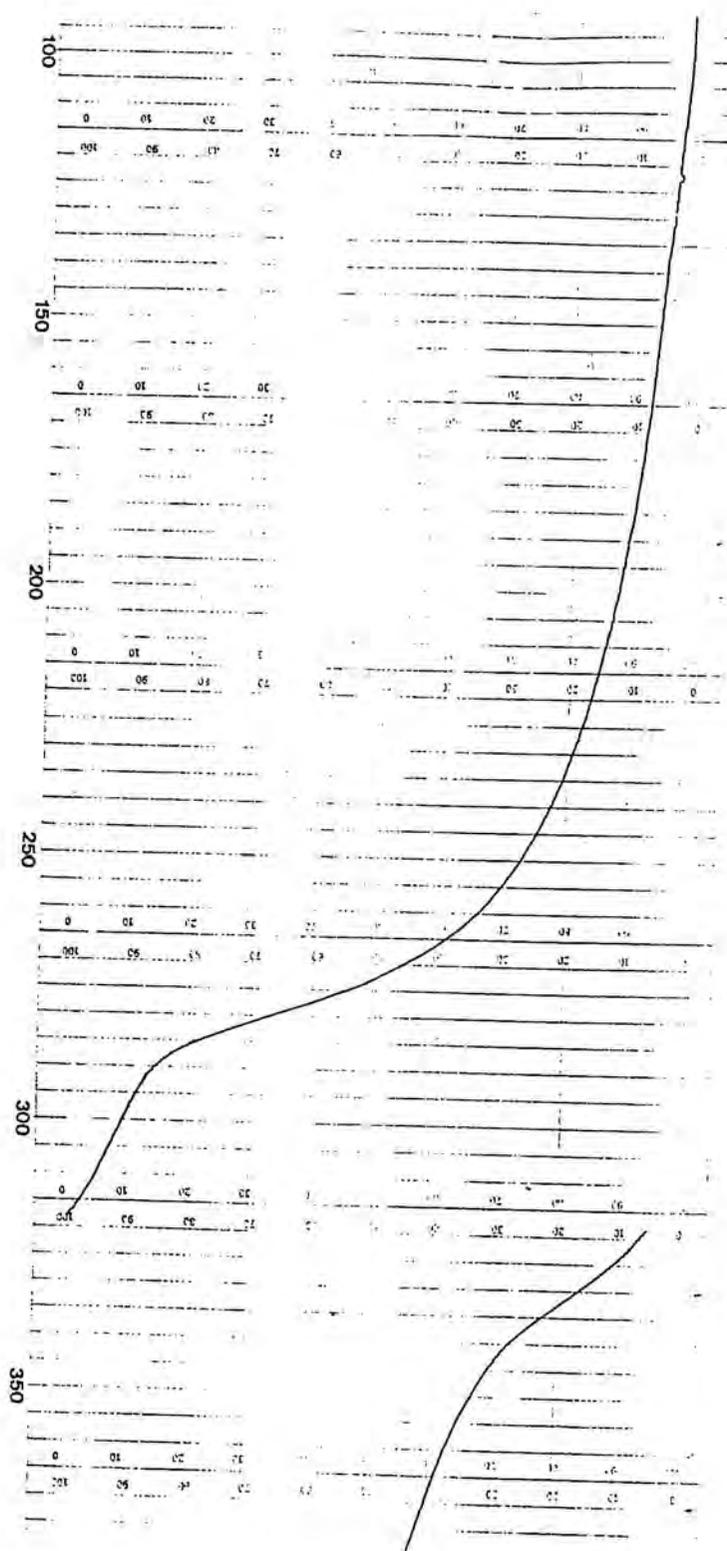


FIGURA 16.- TG dinâmico de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

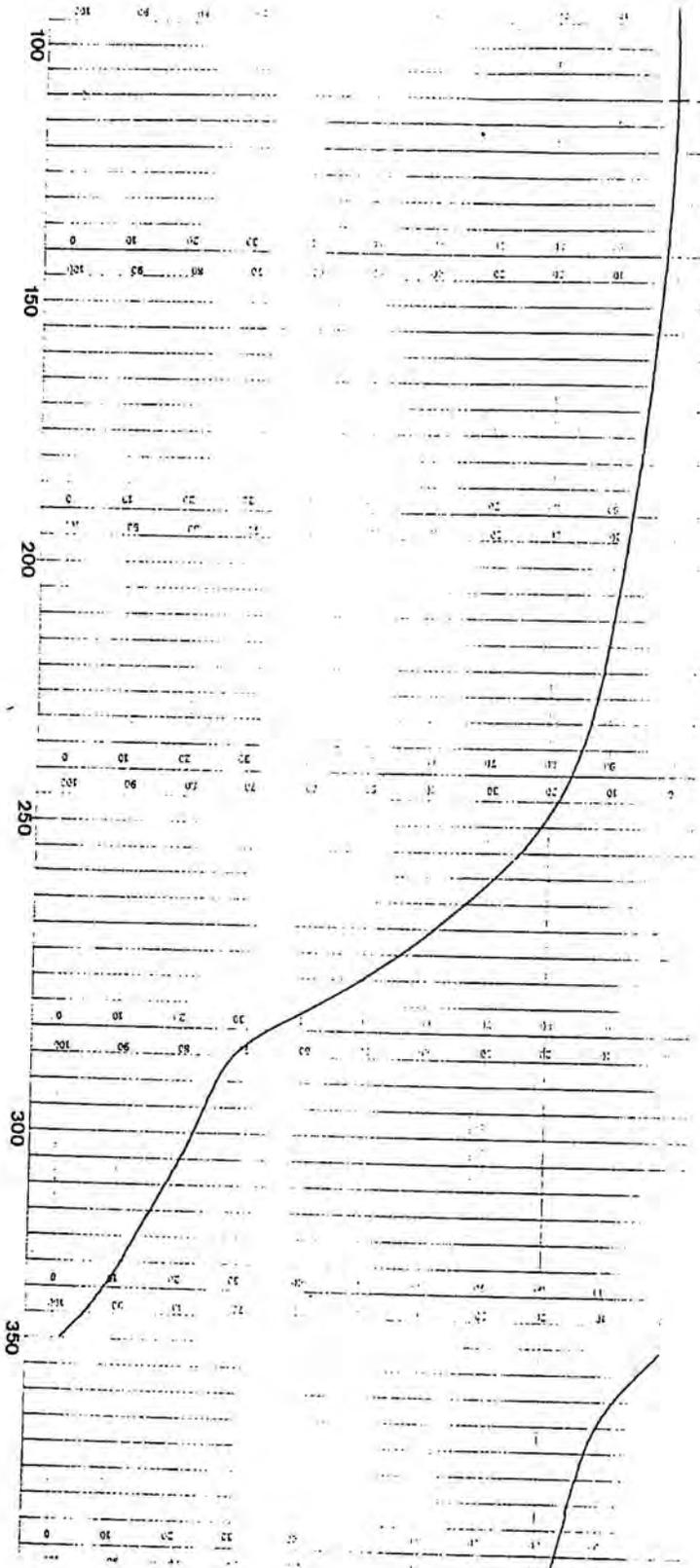


FIGURA 17.- TG dinâmico de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

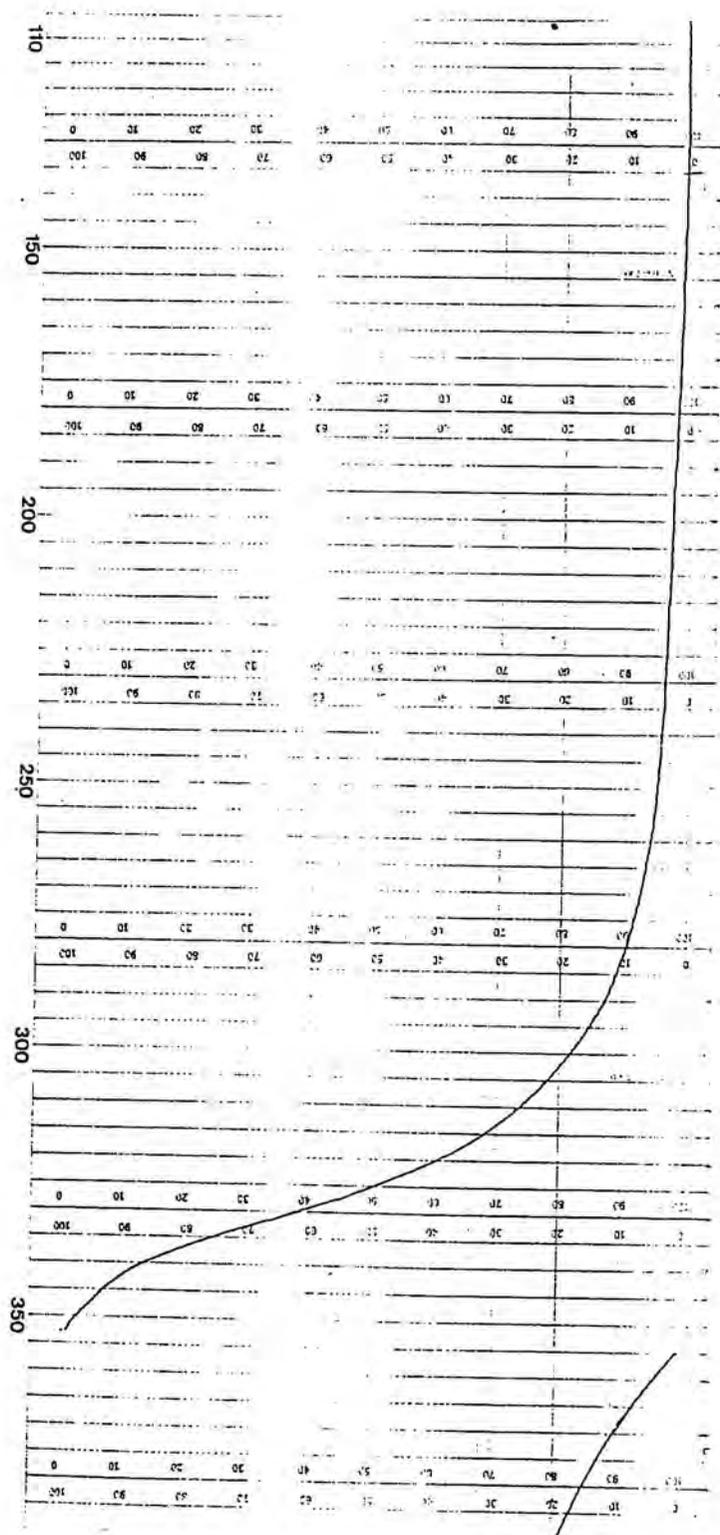


FIGURA 18.- TG dinámico de $[Pd(SC_3S_4)(bipy)]$

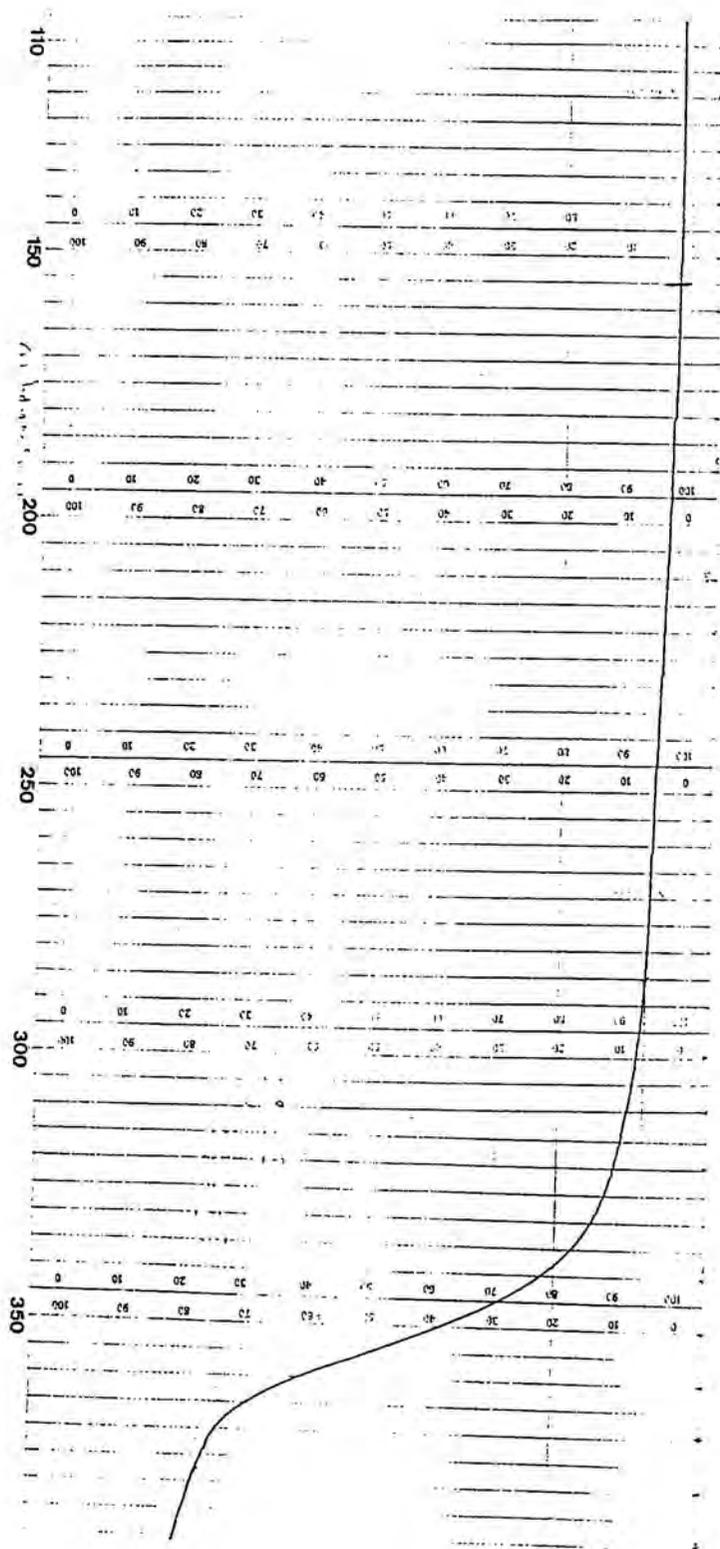


FIGURA 19.- TG dinámico de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})]$

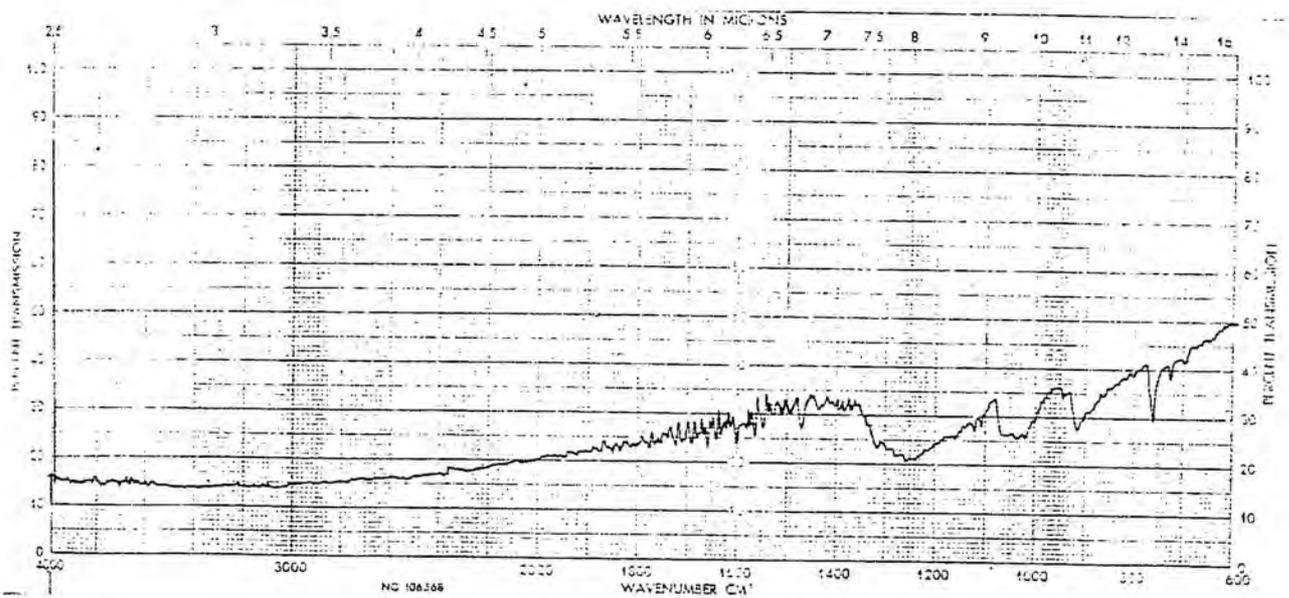


FIGURA 20.- Espectro i.r. de $[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

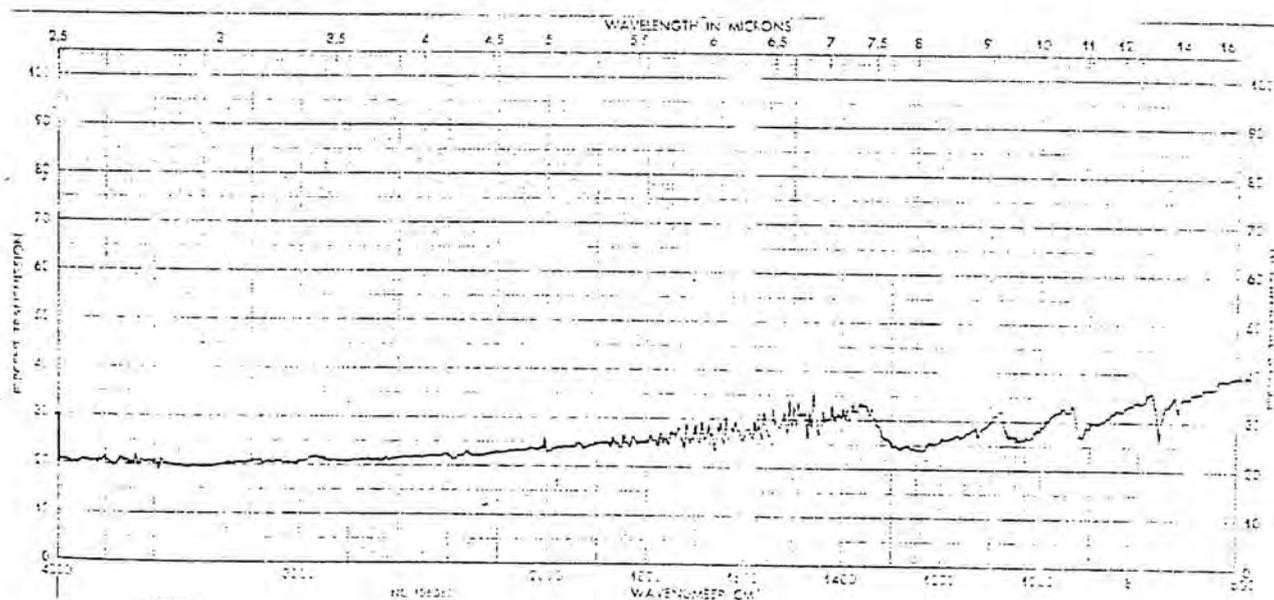
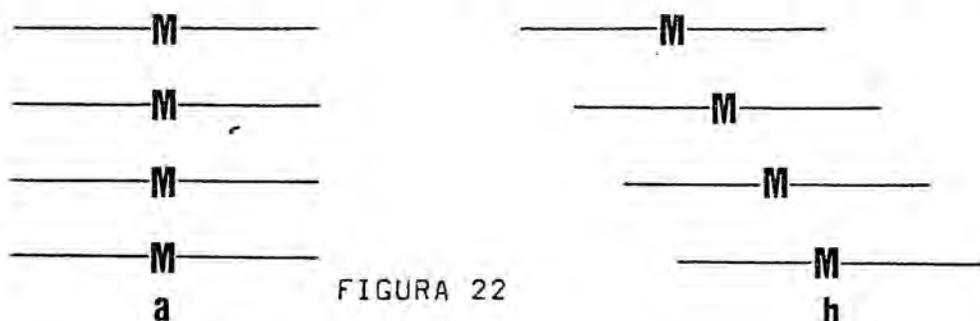


FIGURA 21.- Espectro i.r. de $[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)(\text{bipy})](\text{I}_3)_{1/3}$

5.9-DISCUSION DE LA POSIBLE ESTRUCTURA.

Una última discusión se refiere a la estructura tridimensional de los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$ y $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$, desconocidas hasta ahora por las dificultades de obtención de un cristal único (baja solubilidad de los compuestos). Sin embargo, y por paralelismo con los metalociclos (19,41), podemos hacer algunas suposiciones.

Respecto al compuesto inicial, $[M(SC_3S_4)(bipy)]$, no oxidado, podemos esperar un apilamiento en paralelo de moléculas planas. Hay varias posibilidades estructurales, aunque las más importantes son las que se representan en la Figura 22



No se hace ninguna consideración respecto a las posiciones relativas de los ligandos, que en nuestro caso son no equivalentes.

En el caso de los metalomacroциclos oxidados con yodo (20,41) todos los sistemas cristalizan con apilamientos de los metalomacroциclos de tipo metal-metal, alrededor de los cuales hay cuatro cadenas paralelas conteniendo cadenas lineales de yodo (42). Hay una excepción: en los sistemas $Pd(bqd)_2I_{0.5}0.5S$ ($S =$ disolvente), sólo dos de las cadenas contienen yodo, conteniendo las otras dos disolvente (34).

Dado que los compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]I$, $M = Pd$ y Pt , cristalizan sin moléculas de disolvente, se puede suponer para ellos una estructura similar a la que poseen en

general los metalomacrociclos oxidados con yodo, es decir, un apilamiento de unidades planas $[M(SC_3S_4)(bipy)]$ como el que se da en la figura 22 a rodeado por cuatro cadenas paralelas de iones triyoduro, I_3^- .

5.10-BIBLIOGRAFIA.

- (1) S.L.Altmann; "Band Theory of Metals".-Pergamon Press (1970).
- (2) J.S.Miller y A.J.Epstein; "One-Dimensional Inorganic Complexes" en Progress Inorg.Chem.20,1(1976).
- (3) J.R.Durig,B.R.Mitchell,D.W.Sink y J.N.Willis Jr.; Spectrochimica Acta,23,A,1121(1967).
- (4) J.S.Stukl y J.L.Walton; Spectrochimica Acta,27,A, 223(1971).
- (5) T.B.Rauchfuss y D.M.Roundhill; J.Am.Chem.Soc.97,3386 (1975).
- (6) R.Uson,J.Vicente y J.Oro; Inorg.Chim.Acta 52,29(1981).
- (7) R.R.Schumaker y E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc.99,5521(1977).
- (8) E.M.Engler,K.H.Nichols,V.V.Patel,N.M.Rivera y R.R.Schumaker; U.S.Patent nº 4.111.857,Sept. 5 (1978).
- (9) H.Polenschner,W.John,G.Kempe,E.Hoyer y E.Fanghänel; Z.Chem.18,345(1978).
- (10) G.Steinmecke,H.J.Sieler,R.Kirmse y E.Hoyer; Phosphorus and Sulfur 7,49(1979).
- (11) G.Bianchini,A.Meli y A.Orlandi; Inorg.Chem.21,4166 (1982).
- (12) G.Steinmecke; Ph.D.Thesis,Leipzig (R.D.A.), (1977).
- (13) J.B.Torrance; Acc.Chem.Research 12,79(1979).
- (14) R.C.Wheland; J.Am.Chem.Soc.98,3926(1976).
- (15) G.Saito y J.P.Ferraris; Bull.Chem.Soc.Jpn.53,2141 (1980).
- (16) M.Bousseau; Thèse du doctorat du 3eme Cycle,Université Paul Sabatier,Toulouse(1984).
- (17) T.J.Marks y D.K.Kalina; "Highly Conductive Halogenated Low-Dimensional Materials" en Extended Linear Chain Compounds;VOL.1,cap.6,pag.197.-Plenum Press(1982).
- (18) M.A.Cowie,A.Gleizes,G.W.Grynkewick,D.W.Kalina,M.S. McClure,R.P.Scaringe,R.C.Teitelbaum,S.L.Ruby,J.A.Ibers,

- C.R.Kannewurf y T.J.Marks; J.Am.Chem.Soc.101,2921 (1979).
- (19) Handbook of Chemistry and Physics.-45th Edition.-The Chemical Rubber Co.-Cleveland(1964).
- (20) Comprehensive Inorganic Chemistry.-Vol.2,pag.1534 et ss.-Pergamon Press (1973).
- (21) R.Müller,D.Währle; Makromol.Chem.176,2775(1975).
- (22) F.Gutmann,L.E.Lyons; "Organic Semiconductors",pag. 718.-John Wiley and Sons.-New York(1967).
- (23) J.L.Petersen,C.J.Schramm,D.R.Stojakovic,B.M.Hoffmann y T.J.Marks; J.Am.Chem.Soc.99,286(1977).
- (24) T.J.Marks; J.Coatings Tech.48,53(1976).
- (25) L.F.Mehne y B.B.Waylard; Inorg.Chem.14,881(1975).
- (26) A.S.Foust y R.H.Soderberg; J.Am.Chem.Soc.89,5507 (1967).
- (27) A.Gleizes,T.J.Marks y J.A.Ibers; J.Am.Chem.Soc.97, 3545(1975).
- (28) A.E.Underhill y M.M.Ahmad; J.Chem.Soc.Chem.Commun. 67(1981).
- (29) M.M.Ahmad y A.E.Underhill; J.Chem.Soc.,Dalton Trans. 1065(1982).
- (30) A.Kobayashi,Y.Sasaki,H.Kobayashi,A.E.Underhill y M.M.Ahmad; J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 390(1982).
- (31) J.Ollis,V.J.James,D.Ollis y M.P.Bogaard; Cryst. Struct.Commun.5,39(1976).
- (32) A.G.Maki y R.Forneris; Spectrochimica Acta 23,A, 867(1967).
- (33) G.C.Haywood y D.J.Hendra; Spectrochimica Acta 23,A, 2309(1967).
- (34) L.D.Brown,D.W.Kalina,M.S.McClure,S.L.Ruby,S.Schultz, J.A.Ibers,C.R.Kannewurf y T.J.Marks; J.Am.Chem.Soc. 101,2937(1979).
- (35) T.J.Marks,D.F.Webster,S.L.Ruby y S.Schultz; J.Chem. Soc.,Chem.Commun. 444(1976).
- (36) R.P.Scaringe,C.J.Schramm,D.R.Stojakovic,B.M.Hoffmann, J.A.Ibers y T.J.Marks; J.Am.Chem.Soc.102,6702(1980).

- (37) V.A.Starodub, V.M.Baumer, I.M.Guella, I.F.Golovkina, V.G. Alyoshin, V.V.M.Nemoshkalenko y A.I.Senkiewicz; *Synthetic Metals* 5,101(1983).
- (38) L.P.Garkov y E.I.Raschba; *Solid State Commun.* 27, 1211(1978).
- (39) N.O.Lipari, M.J.Rice, C.B.Duke, R.Bozio, A.Girlando y C.Recil; *Int.J.Quant.Chem.* 583(1977).
- (40) B.N.Diel, T.Inabe, N.K.Jaggi, J.W.Lyding, O.Schneider, M.Hanack, C.R.Kannewurf, T.J.Marks y L.H.Schwartz; *J.Am.Chem.Soc.* 106,3207(1984).
- (41) B.M.Hoffman, J.Martinsen, L.J.Pace y J.A.Ibers; "Structural, Magnetic, and Charge-Transport Properties of Stacked Metal Chelate Complexes" en *Extended Linear Chain Compounds, VOL.3, Cap.10, pag.459 et ss.*, -Plenum Press (1983).
- (42) C.J.Schramm, R.P.Scaringe, D.R.Stojakovic, B.M.Hoffmann, J.A.Ibers y T.J.Marks; *J.Am.Chem.Soc.* 102,6702(1980).

CAPITULO 6

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS
ESPECIES DERIVADAS DE LOS ANIONES
 $OC_3S_4^{2-}$ Y $C_2S_4^{2-}$.

6. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS ESPECIES DERIVADAS DE LOS ANIONES



6.1-INTRODUCCION.

Existe actualmente un gran interés por los compuestos derivados de los aniones $[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)]^{n-}$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ y Pt ; $n = 1, 2$; especialmente a partir de la síntesis del compuesto dador-aceptor $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]_2$ (1) y su estudio detallado de la relación estructura cristalina y conductividad eléctrica en función de la temperatura (2). La conductividad es de tipo metálico, siendo a temperatura ambiente de $300 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y a 4 K de $10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Posteriormente se han sintetizado y caracterizado (3) los compuestos dador-aceptor $\text{TTF}[\text{Pd}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]_2$, isoestructural al anterior y de complejas características conductoras y el $\text{TTF}[\text{Pt}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]_3$. También se han sintetizado compuestos estequiométricos (4, 5, 6, 7) y no estequiométricos (3, 8, 9, 10) del tipo $\text{C}_x[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]$, donde C puede ser $\text{But}_4\text{N}, \text{Na}, \text{Li}$ y NH_4 ; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ y $x = 2, 1, 0 \times 1$. Para estos últimos compuestos no estequiométricos se encuentran valores de conductividad de $10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (10), $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (8) y valores menores.

Por otra parte, en la síntesis y caracterización de los compuestos de tipo $[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{Phos})_2]$ que se ha descrito en el capítulo 4, se ha puesto de manifiesto que a partir del compuesto $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ (TPD) y por acción del metóxido de sodio en medio metanólico se genera el dianión $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$. También se ha puesto de manifiesto (capítulo 3) que utilizando condiciones drásticas de temperatura y tiempo de reacción y compuestos

de partida que no tengan bloqueada ninguna posición de coordinación (sales metálicas), a partir del mismo compuesto, TPD, y el mismo disolvente y reactivo, se obtienen compuestos poliméricos derivados formalmente del tetraanión $C_2S_4^{4-}$.

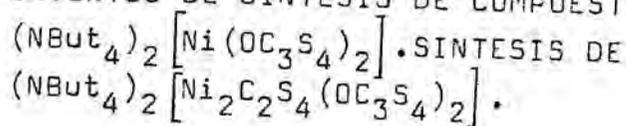
Se pensó, pues, en intentar obtener compuestos de tipo $C_x [M(OC_3S_4)_2]$ para cubrir dos objetivos: a-Reforzar la hipótesis de que a partir de $O_2C_4S_4$ y metóxido de sodio se genera el dianión $OC_3S_4^{2-}$ y obtener así compuestos $C_x [M(OC_3S_4)_2]$ $x = 1, 2$; $C = AsPh_4, NBut_4$ análogos a los $C_x [M(SC_3S_4)_2]$ mencionados anteriormente y b-Comprobar la posibilidad de que estos compuestos $C_x [M(OC_3S_4)_2]$, por oxidación parcial o por formación de compuestos dador-aceptor den lugar a sustancias de elevada conductividad eléctrica, al igual que sus análogos sulfurados.

En la bibliografía se encuentra descrito un único compuesto derivado del dianión $OC_3S_4^{2-}$ y de tipo $C_x [M(OC_3S_4)_2]$. Se trata del $NBut_4 [Fe(OC_3S_4)_2]$ (11,12) y en su síntesis, aunque se parte también del TPD, se sigue un camino diferente al que se siguió en la síntesis de los nuevos compuestos que se describirán a continuación.

En este capítulo también se describen los compuestos $(NBut_4)_2 [Ni_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$ y $(AsPh_4)_2 [Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$. De este último compuesto se resolvió su estructura cristalina.

Estos dos últimos compuestos se obtuvieron, de forma inesperada, en diversos intentos de síntesis de los correspondientes $C_2 [M(OC_3S_4)_2]$.

6.2-INTENTOS DE SINTESIS DE COMPUESTOS



En estos intentos, en los que se trataba de determinar las condiciones para la síntesis del compuesto $(\text{NBut}_4)_2 [\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$, el dianión $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ se generó de diferentes maneras.

Se describen a continuación cuatro intentos diferentes. En las síntesis 1, 2 y 3 la relación $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ fue 2:1. En la síntesis 4 fue 1:1. Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno.

6.2.1-SINTESIS 1.

Se genera la solución amarillo-verdosa de supuesto $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ a partir de 0.2 gramos de sodio y 0.3 gramos de $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ en 50 ml de metanol y se añaden 0.17 gramos de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 50 ml de metanol. 5 minutos después se añade una solución de 0.5 gramos de $(\text{NBut}_4)\text{Br}$ en 20 ml de metanol. Se mantiene la agitación constante a temperatura ambiente durante 10 minutos y se lleva la solución a la nevera durante 12 horas. Se filtra y se obtiene un precipitado verde que se lava con metanol y se seca al vacío.

Se obtienen 0.21 gramos de polvo microcristalino de color verde.

6.2.2-SINTESIS 2.

Se añaden 0.1 gramos de sodio a 30 ml de metanol y, una vez completada la reacción, 0.21 gramos de $(\text{PhCO})_2\text{OC}_3\text{S}_4$ preparado según se explica en el apartado 4.3 de esta memoria. Este producto se disuelve casi instantáneamente en su mayor parte. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, al cabo de los cuales el sólido está totalmente disuelto y la solución es de color verde. Se añaden entonces 0.06 gramos de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y, tres minutos después, 0.18 gramos de $(\text{NBut}_4)\text{Br}$. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 45 minutos. Al cabo de este tiempo se evapora al vacío $1/3$ de disolvente y se lleva la solución al congelador durante 5 horas. Una vez a temperatura ambiente, se filtra al vacío bajo nitrógeno y se obtiene un sólido verde que se lava con metanol y se seca al vacío.

Se obtuvieron 0.06 gramos de polvo microcristalino de color verde.

6.2.3-SINTESIS 3.

En este caso se genera el supuesto $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ a reflujo.

Se añaden 0.2 gramos de sodio a 40 ml de metanol y, una vez completada la reacción, 0.3 gramos de $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ y se pone la mezcla a reflujo durante 2 horas. Al cabo de este tiempo se enfría la solución verde resultante en un baño de hielo y se añaden, con agitación constante, 0.17 gramos de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se mantiene la agitación durante 5 minutos y se añaden 0.46 gramos de $(\text{NBut}_4)\text{Br}$. Se mantiene la agitación durante 10 minutos, al cabo de los cuales se filtra la mezcla al aire. Se obtiene un precipitado verde que se lava con metanol y n-hexano y se seca al aire. Se obtuvieron 0.1 gramos.

6.2.4-SINTESIS 4.

Se añaden 0.2 gramos de sodio a 50 ml de metanol y, una vez completada la reacción, 0.3 gramos de $O_2C_4S_4$. Se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 15 minutos y se genera una solución amarillo-verdosa a la cual se añaden 0.37 gramos de $Ni(acac)_2$. Se mantiene la solución con agitación constante a temperatura ambiente durante 15 horas. Al cabo de este tiempo la solución es oscura. No se observa precipitado. Se añaden 0.6 gramos de $(NBut_4)Br$ y se observa de inmediato un precipitado oscuro. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos y se filtra la mezcla bajo nitrógeno. Se obtiene un precipitado oscuro que se lava con metanol y se seca al vacío. Se obtuvieron 0.5 gramos.

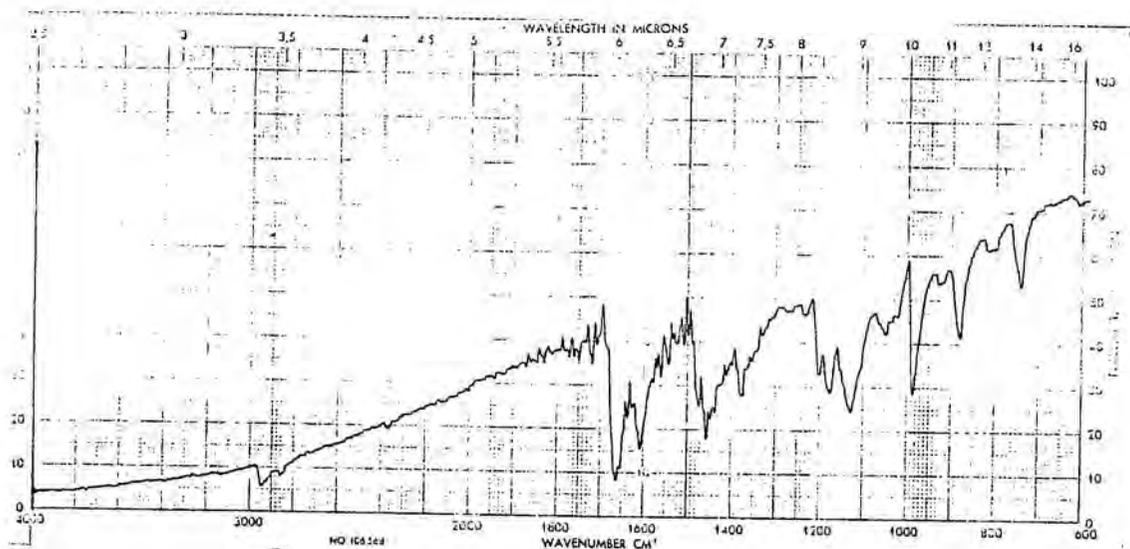


FIGURA 1-Espectro I.R. del compuesto
 $(NBut_4)_2[Ni_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$. SINTESIS 1

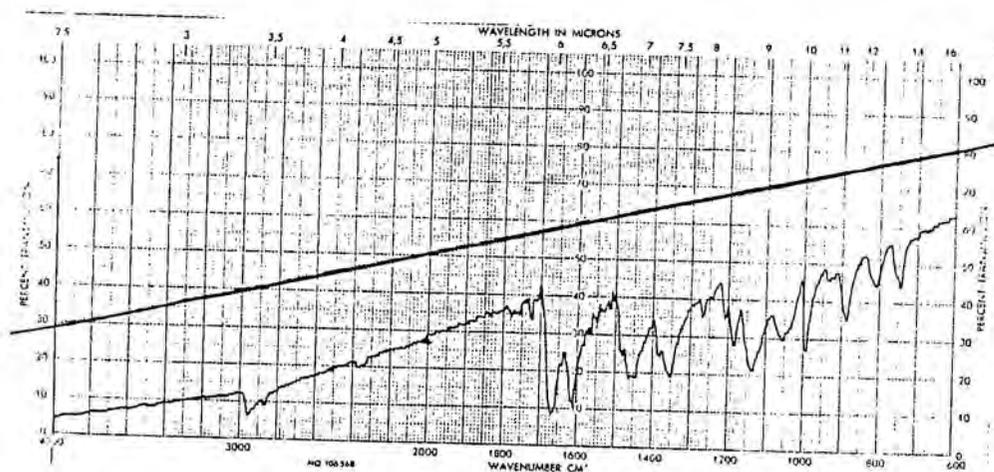


FIGURA 2-Espectro I.R. del compuesto
 $(NBut_4)_2[Ni_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$. SINTESIS 2

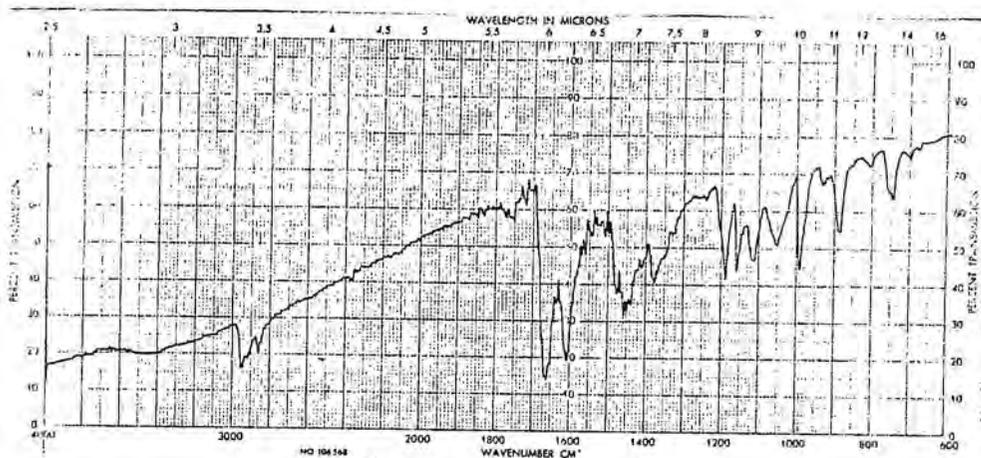


FIGURA 3-Espectro I.R. del compuesto
 $(NBut_4)_2[NiC_2S_4(OC_3S_4)_2]$. SINTESIS 3

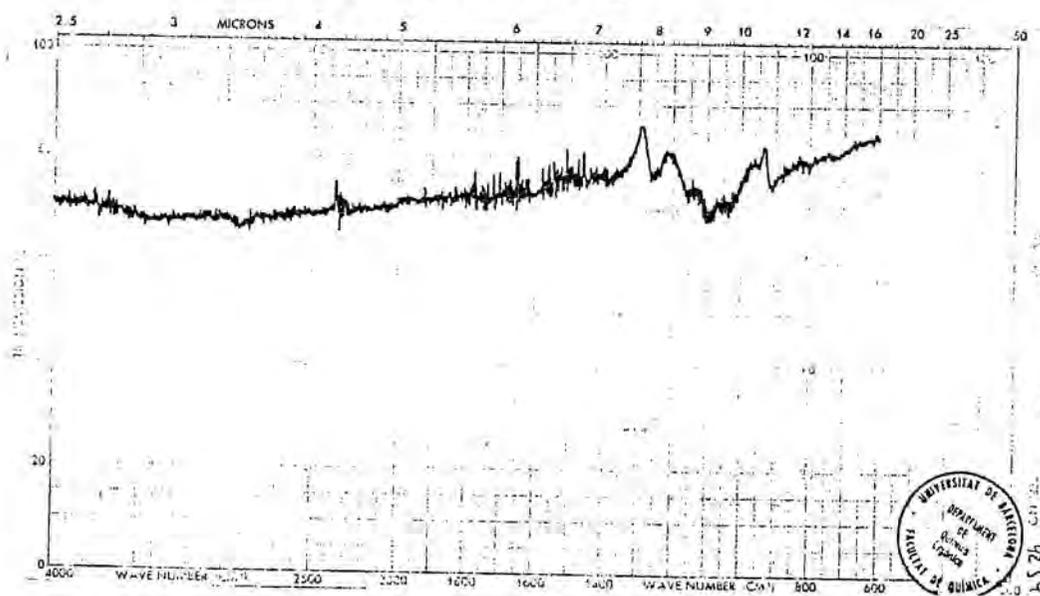


FIGURA 4-Espectro I.R. del compuesto
 $(NBut_4)_x[Ni(C_2S_4)]$. SINTESIS 4

6.3-CARACTERIZACION.

Esta serie de compuestos se caracterizaron a partir de sus análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y metal (en algunos casos) (TABLA 1), sus espectros infrarrojos (Figuras 1, 2, 3 y 4) y la medida de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente.

En un principio, la asignación de estos compuestos a una fórmula concreta fue imposible, puesto que, como se observa en la Tabla 1, sus análisis elementales no corresponden al esperado $(NBut_4)_2[Ni(OC_3S_4)_2]$. La determinación de la estructura cristalina de un compuesto análogo de cobre obtenido por otro camino sintético (ver parte final de este capítulo) caracterizado como $(AsPh_4)_2[Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$, nos ha permitido proponer para los productos obtenidos mediante las síntesis 1 y 2 la estructura $(NBut_4)_2[Ni_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$ (Figura 5), puesto que los análisis elementales son coincidentes con esta fórmula (Tabla 1) y en los espectros I.R. (Figuras 1 y 2) se observan las bandas debidas al grupo carbonilo (13, 14, 15, 16, 17). Los análisis del producto obtenido en la síntesis 3 son algo peores, aunque en su espectro I.R. (Figura 3) también aparecen las bandas debidas al carbonilo. Podemos suponer que es el mismo compuesto, aunque impurificado por haber sido filtrado al aire.

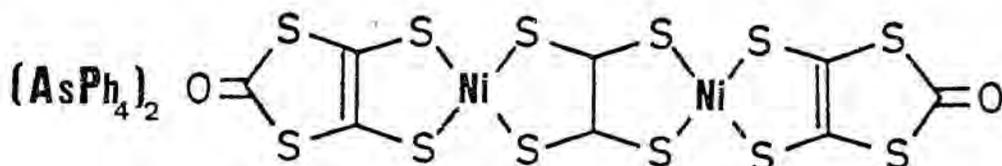
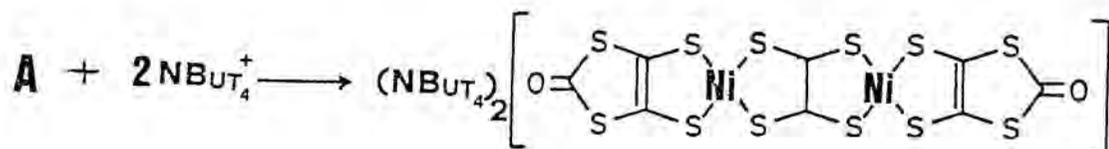
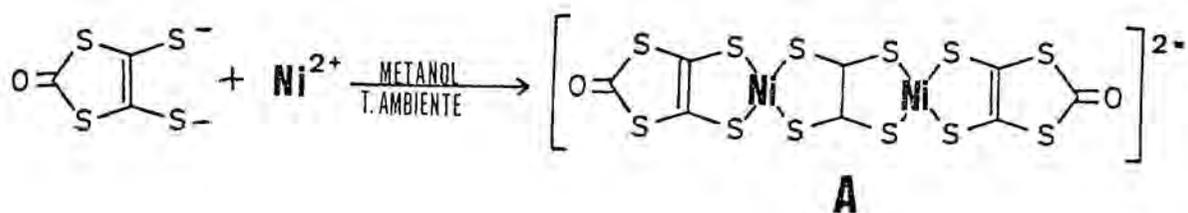


FIGURA 5

Para las síntesis 1, 2 y 3 se siguió el esquema 1.



ESQUEMA 1

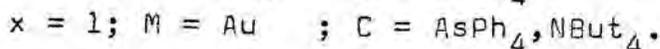
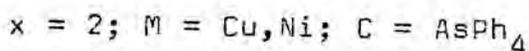
El compuesto obtenido en la síntesis 4 no presenta en el I.R. las bandas debidas al grupo carbonilo (Figura 4). Se trata de un espectro I.R. típico de compuestos poliméricos. Para este compuesto se siguió el mismo esquema 1, pero la solución del supuesto $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ con exceso de metóxido de sodio y Ni^{2+} permaneció con agitación constante durante 15 horas. Otra diferencia fue la relación $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4:\text{Ni}^{2+}$, en este caso de 1:1 a diferencia del resto de síntesis en que fue de 2:1.

Las medidas de susceptibilidad magnética de 1, 2 y 3 indican que se trata de sustancias diamagnéticas, lo que concuerda con la supuesta geometría plano cuadrada del compuesto de Ni(II).

	%C	%N	%H
PRODUCTO SINTESIS 1	42.95	2.55	6.96
PRODUCTO SINTESIS 2	43.19	2.49	6.66
PRODUCTO SINTESIS 3	41.32	2.37	6.18
PRODUCTO SINTESIS 4	41.96	2.59	7.02
Teor. $(\text{NBut}_4)_2 [\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	50.48	3.10	8.03
Teor. $(\text{NBut}_4)_2 [\text{Ni}_2\text{C}_2\text{S}_4(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	43.08	2.51	6.51

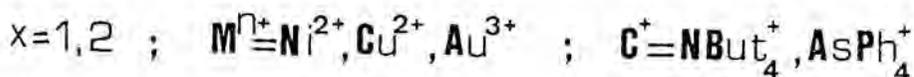
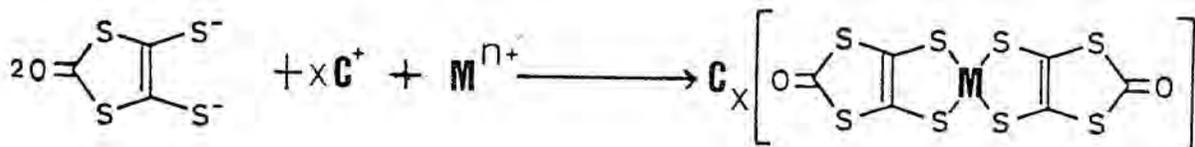
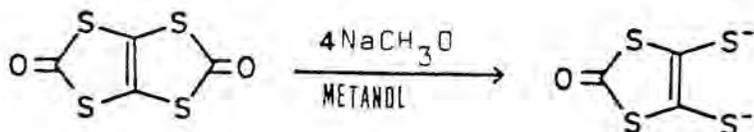
TABLA 1-Análisis elementales de los compuestos obtenidos en las síntesis 1,2,3 y 4.

6.4-SINTESIS DE LOS COMPUESTOS $C_x [M(OC_3S_4)_2]$



Se pensó seguir el mismo esquema de reacción que el seguido en los intentos fallidos del apartado 6.3, pero adicionando el catión voluminoso antes que el catión metálico y fijando la relación $O_2C_4S_4$:catión metálico en 2:1. De esta manera se pensó que la precipitación de los nuevos compuestos sería mucho más rápida y se evitaría la formación de la especie $C_2S_4^{n-}$. El proceso general se representa en el esquema 2. Todas las reacciones que se describen a continuación se llevaron a cabo bajo nitrógeno, utilizando disolventes destilados y degasados.

Intentos de obtener compuestos $C_2 [M(OC_3S_4)_2]$ para $M = Pd$ y Pt ; $C = AsPh_4^+, NBut_4^+$, dieron resultados negativos.



ESQUEMA 2.

6.4.1-Obtención de $(\text{NBut}_4) [\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

Se añaden 0.15 gramos de sodio a 25 ml de metanol. Una vez se ha formado el metóxido, se añaden 0.2 gramos de $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ y se mantiene la mezcla con agitación, a temperatura ambiente, durante 15 minutos, al cabo de los cuales se obtiene una solución amarillo-verdosa, a la cual se añade una solución de 0.4 gramos de NBut_4Br en 15 ml de metanol. Se agita la mezcla durante 10 minutos, sin observarse aparición de precipitado ni cambio de color, y se añaden 0.18 gramos de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ disueltos en 15 ml de metanol. La solución se oscurece y aparece un precipitado. Se mantiene la agitación durante 45 minutos y se lleva la mezcla a la nevera durante 3 horas, al cabo de las cuales se filtra bajo nitrógeno. Se separa un precipitado marrón que se lava con metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.1 gramos de $(\text{NBut}_4) [\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$. El rendimiento es del 26%.

6.4.2-Obtención de $(\text{AsPh}_4) [\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

A 25 ml de metanol se añaden 0.2 gramos de sodio y, una vez completada la reacción, 0.3 gramos de $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$. Se agita la mezcla, a temperatura ambiente, durante 15 minutos y se obtiene una solución amarillo-verdosa a la cual se añade una solución de 0.65 gramos de AsPh_4Cl en 20 ml de metanol. Se agita la solución, a temperatura ambiente, durante 10 minutos sin observarse cambios en la coloración ni aparecer ningún tipo de precipitado, y se añaden 0.22 gramos de AuCl_3 disueltos en 15 ml de metanol. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 45 minutos. Se observa un precipitado voluminoso que se filtra bajo nitrógeno. Se separa un precipitado marrón que se lava con metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.15 gramos de $(\text{AsPh}_4) [\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$. El rendimiento es del 22%.

6.4.3-Obtención de $(AsPh_4)_2 [Ni(OC_3S_4)_2]$.

A 25 ml de metanol se añaden 0.2 gramos de sodio y, una vez completada la reacción, 0.3 gramos de $O_2C_4S_4$. Se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 15 minutos y se obtiene una solución amarillo-verdosa, a la cual se añade una solución de 0.65 gramos de $AsPh_4Cl$ en 20 ml de metanol. Se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos, sin observarse cambios en la coloración ni aparecer ningún tipo de precipitado, y se añaden 0.17 gramos de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ disueltos en 15 ml de metanol. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 45 minutos y se observa la existencia de un precipitado que se separa por filtración bajo nitrógeno, se lava con metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.15 gramos de $(AsPh_4)_2 [Ni(OC_3S_4)_2]$ de color marrón. El rendimiento es del 18%.

6.4.4-Obtención de $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$.

Se añaden 0.15 gramos de sodio a 40 ml de metanol y, una vez acabada la reacción, 0.2 gramos de $O_2C_4S_4$. Se agita la mezcla, a temperatura ambiente, durante 15 minutos y se obtiene una solución amarillo-verdosa a la cual se añaden 0.5 gramos de $AsPh_4Cl$ disueltos en 15 ml de metanol. Se agita la solución durante 10 minutos sin observarse en ese período cambio de color ni aparición de precipitado y se añaden 0.08 gramos de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ disueltos en 10 ml de metanol. La solución se oscurece. Se mantiene la agitación durante 45 minutos y se lleva la mezcla a la nevera.

Cinco horas después se filtra la mezcla bajo nitrógeno y se obtiene un precipitado azul oscuro que se lava con metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.2 gramos de $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$. El rendimiento es del 35%.

6.5-CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS ESTEQUIOMETRICOS $C_x [M(OC_3S_4)_2]$, $x = 1, 2$; $C = AsPh_4, NBut_4$; $M = Cu, Au, Ni$.

La caracterización de estos nuevos compuestos se hizo a través de sus análisis elementales (Tabla 2), de sus espectros I.R. (Figuras 6, 7, 8 y 9) y de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente.

Los análisis elementales de estos compuestos están de acuerdo con los resultados esperados. En cuanto a su espectro I.R., en la zona comprendida entre 1600 y 1700 cm^{-1} vuelven a observarse las típicas bandas que pueden asignarse al grupo carbonilo (13, 14, 15, 16, 17) como se indica en la Tabla 3. H. Poléschner et al. (12) encuentran en el compuesto $(NBut_4) [Fe(OC_3S_4)]$ las siguientes bandas en el I.R.: 1655, 1605, 1455, 1435, 895, 875 (C-S) cm^{-1} . Se observa que en los compuestos $C_x [M(OC_3S_4)_2]$ las bandas de la zona 1600-1700 cm^{-1} aparecen a mayor número de onda. Con respecto a la banda C-S ocurre un fenómeno similar (Tabla 3), observándose también a números de onda mayores. Las bandas de los cationes aparecen en la misma zona y con la misma intensidad que la encontrada para los haluros correspondientes.

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente indican el diamagnetismo de los complejos de Ni(II) y Au(III) y el paramagnetismo debido a un electrón en el caso del complejo de Cu(II), tal como era de esperar.

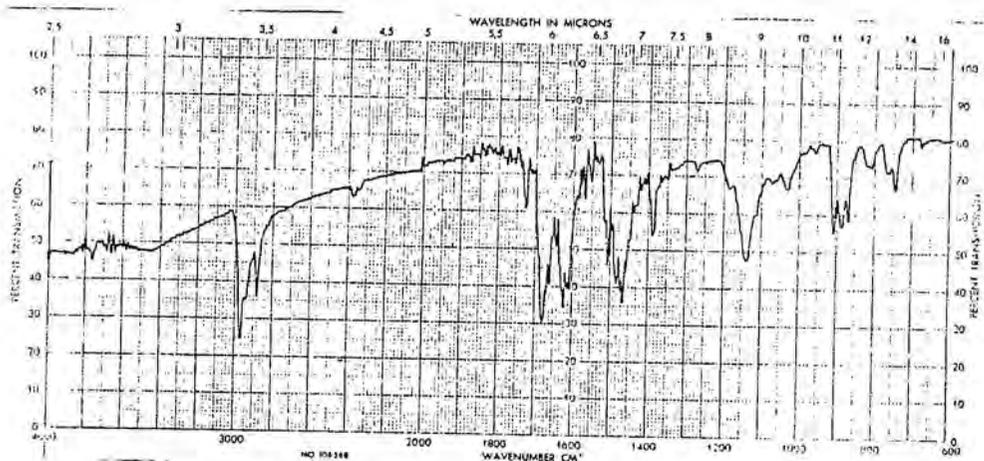


FIGURA 6-Espectro I.R. del compuesto
 $(\text{NBut}_4)[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$

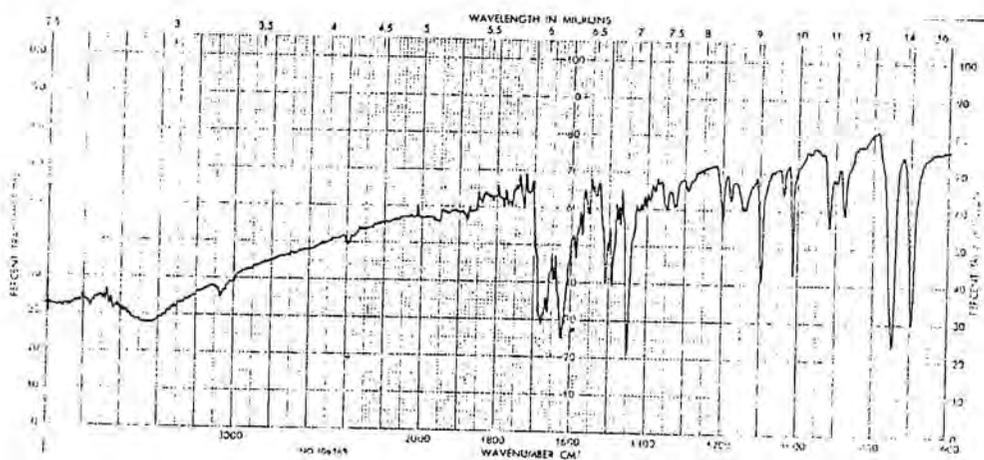


FIGURA 7-Espectro I.R. del compuesto
 $(\text{AsPh}_4)[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$

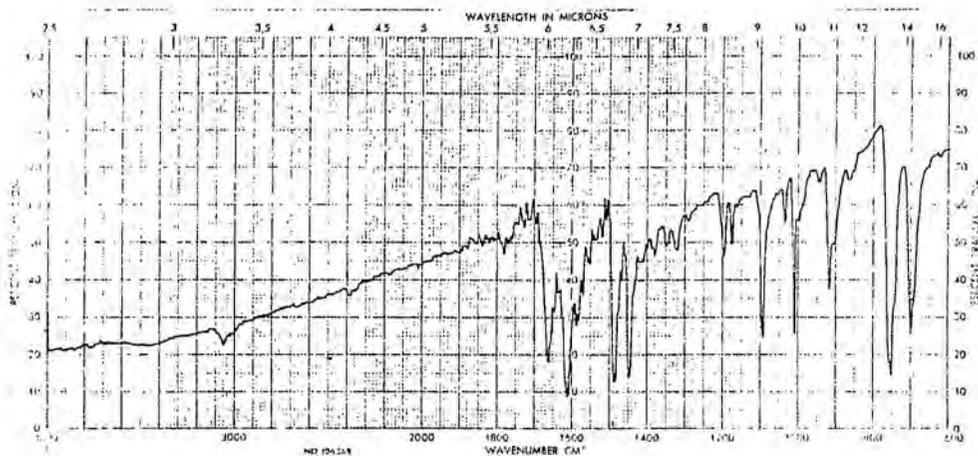


FIGURA 8-Espectro I.R. del compuesto
 $(AsPh_4)_2[Ni(OC_3S_4)_2]$

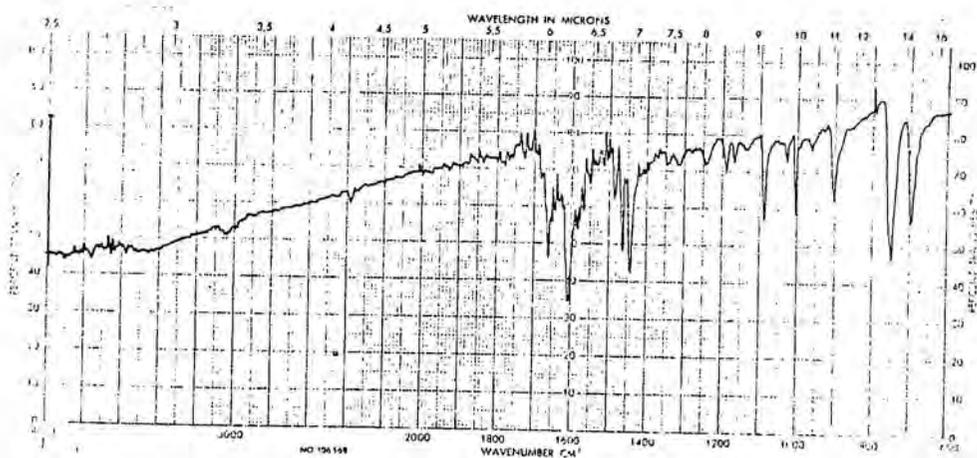


FIGURA 9-Espectro I.R. del compuesto
 $(AsPh_4)_2[Cu(OC_3S_4)_2]$

	%C		%H		%N		%M	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$(NBut_4) [Au(OC_3S_4)_2]$	33.03	32.25	4.54	4.76	1.75	1.80		
$(AsPh_4) [Au(OC_3S_4)_2]$	38.30	38.65	2.14	2.29				
$(AsPh_4)_2 [Ni(OC_3S_4)_2]$	54.69	52.15	3.40	3.02			4.95	5.20
$(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$	54.47	52.64	3.39	3.22			5.34	5.57

TABLA 2-Análisis elementales de los compuestos $C_x [M(OC_3S_4)_2]$.

	ν_{C-S}	$\nu_{C=O}$
$(NBut_4) [Au(OC_3S_4)_2]$	915m	1635s, 1690s
$(AsPh_4) [Au(OC_3S_4)_2]$	925m	1630m, 1680s
$(AsPh_4)_2 [Ni(OC_3S_4)_2]$	910sh m, 930m	1620s, 1670s
$(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$	910m	1620s, 1670s

TABLA 3-Frecuencias de I.R. (cm^{-1}) en la zona $1600-1700 cm^{-1}$ y la correspondiente a la vibración C-S (12).

6.6-DISCUSSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.
 COMPORTAMIENTO ALTERNATIVO DE LAS SOLUCIONES METANOLICAS DE $O_2C_4S_4$ Y METOXIDO DE SODIO.

A partir de los apartados 6.2,6.3,6.4 y 6.5 se pueden reunir una serie de hechos.Se observa (trabajando siempre a temperatura ambiente) que:

a-Si se añade el catión voluminoso a la solución del supuesto $OC_3S_4^{2-}$ con anterioridad al catión metálico, después de la adición de éste precipitan compuestos estequiométricos del tipo $C_x [M(OC_3S_4)_2]$.

b-Si se añade el catión metálico (en la relación $O_2C_4S_4:Ni^{2+}$ 2:1) a la solución de supuesto $OC_3S_4^{2-}$ un poco antes que el catión voluminoso,precipitan compuestos de tipo $(NBut)_2 [Ni_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$.

c-Si se añade el catión metálico (en la relación $O_2C_4S_4:Ni^{2+}$ 1:1) a la solución de supuesto $OC_3S_4^{2-}$ un largo período de tiempo antes que el catión voluminoso,precipitan compuestos supuestamente poliméricos, $(NBut_4)_x [Ni(C_2S_4)]$ para los que no se observan bandas debidas al grupo carbonilo.

Tenemos así una gradación en la polimerización de estos compuestos (formación aparente de la especie $C_2S_4^{x-}$) que está en relación directa con el tiempo que permanecen en contacto la solución de supuesto $OC_3S_4^{2-}$ y el catión metálico sin la presencia del catión voluminoso.Un segundo factor a tener en cuenta es la relación entre $O_2C_4S_4$ y Ni^{2+} .

Un nuevo hecho que da cuenta de este comportamiento alternativo de la solución generada a partir del $O_2C_4S_4$ y el metóxido de sodio en metanol lo da la síntesis del $(CH_2Ph)_4C_2S_4$ que se describe a continuación.

6.7-SINTESIS Y CARACTERIZACION DE $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$.

Una nueva prueba del comportamiento alternativo del $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ en medio metanólico de metóxido de sodio, generando derivados del tetraanión $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ o del dianión $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$, la da la síntesis del $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ a partir del $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$. Este compuesto, preparado por otros caminos, ha sido descrito ampliamente en la bibliografía (18,19,20,21).

La síntesis del $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ a partir del $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ se realizó en dos ocasiones usando diferentes condiciones de reacción, aunque siempre bajo nitrógeno.

6.7.1-SINTESIS 1.

Se genera la solución amarilla de $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ a partir de 0.2 gramos de sodio y 0.3 gramos de $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ en 50 ml de metanol. A esta solución se añade PhCH_2Cl en la relación $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$: PhCH_2Cl 1:2 y se mantiene la agitación a temperatura ambiente bajo nitrógeno durante una hora. No se observa precipitado y la solución toma coloración amarillo-rojizo. Se lleva la solución a la nevera donde se mantiene durante una semana. Al cabo de ese tiempo se observa un precipitado amarillento que se filtra al aire, se lava con metanol y se seca al aire. Se obtienen 0.15 gramos de $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$.

6.7.2-SINTESIS 2.

A 35 ml de metanol se añaden 0.15 gramos de sodio y, generado el metóxido de sodio, 0.3 gramos de $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$. Se pone la mezcla a reflujo durante dos horas.

Una vez fría la solución verde-amarillenta resul-

tante se añaden 1.5 ml de cloruro de bencilo (exceso respecto a la relación $O_2C_4S_4:PhCH_2Cl$ 1:4) y se calienta la solución resultante, con agitación constante, a $40^\circ C$. Después de 30 minutos la solución adquiere coloración rojiza. Se deja en estas condiciones durante una noche.

Al día siguiente la solución es amarilla. Se para la calefacción y, al enfriarse el sistema, precipita una gran cantidad de substancia amarillenta que se filtra bajo nitrógeno, se lava con metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.38 gramos de $(CH_2Ph)_4C_2S_4$.

6.7.3-CARACTERIZACION DEL COMPUESTO $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$.

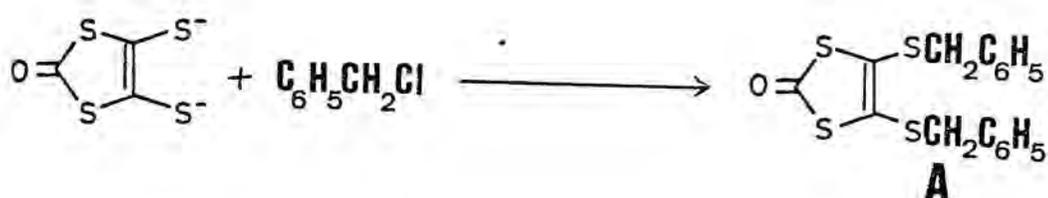
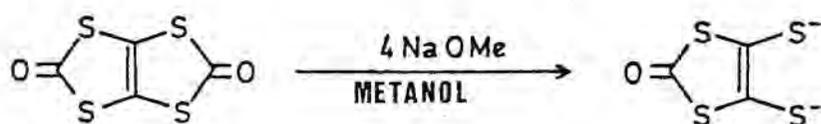
Los compuestos obtenidos se caracterizaron en los dos casos como $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ a partir de sus análisis elementales de carbono e hidrógeno (Tabla 4), espectro I.R. (Figura 10) y espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H (Figura 11). Estos espectros fueron idénticos en los dos casos. El punto de fusión de estos compuestos (111°C y 112°C) está de acuerdo con el dado por la bibliografía ($113-114^\circ\text{C}$) (20).

Los análisis elementales están de acuerdo con el compuesto $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ en los dos casos. En el espectro de RMN de ^1H se observan las señales correspondientes al grupo aromático a 7.26 ppm y a 3.91 ppm la correspondiente a los ^1H del $-\text{CH}_2-$. A este respecto, G. Steimecke (22) observa estas mismas señales a 7.14 y 3.85 ppm para el compuesto análogo $(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{SC}_3\text{S}_4$.

En el espectro I.R. se observan claramente las bandas debidas al grupo C_6H_5 (710vs, 740m, 780m), al C-H (1462s, 1502s) y al C-S (930m) (22). En este espectro no se observan las bandas debidas al grupo carbonilo.

Así pues, a partir del $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4$ y metóxido de sodio en metanol y PhCH_2Cl , sea la relación $\text{O}_2\text{C}_4\text{S}_4:\text{PhCH}_2\text{Cl}$ 1:2 (que debería dar lugar al $(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{OC}_3\text{S}_4$) o 1:4, se obtiene el $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$. En cambio, cuando se utiliza el PhCOCl se obtiene el $(\text{COPh})_2\text{OC}_3\text{S}_4$ como se vió en el capítulo 4.

El mecanismo de formación del $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ no está aclarado y se pueden formular varias hipótesis. Quizá todo se reduzca a un problema de solubilidad, formándose el $(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{OC}_3\text{S}_4$ en primer lugar y que éste sea soluble en metanol, para evolucionar a $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$, insoluble, según el esquema 3



ESQUEMA 3

	%C		%H	
	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.
$(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ (Síntesis 1)	69.72	69.52	5.46	5.43
$(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ (Síntesis 2)	69.72	69.27	5.46	5.35

TABLA 4-Análisis elementales del $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$ obtenido en las síntesis 1 y 2.

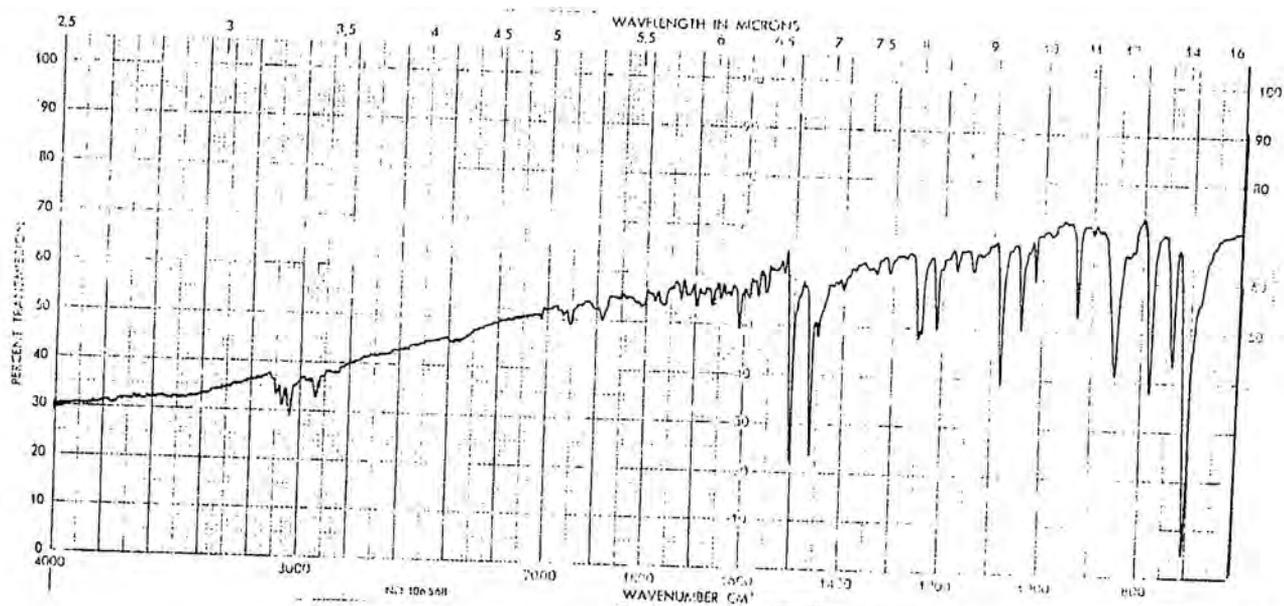


FIGURA 10-Espectro I.R. de $(\text{CH}_2\text{Ph})_4\text{C}_2\text{S}_4$

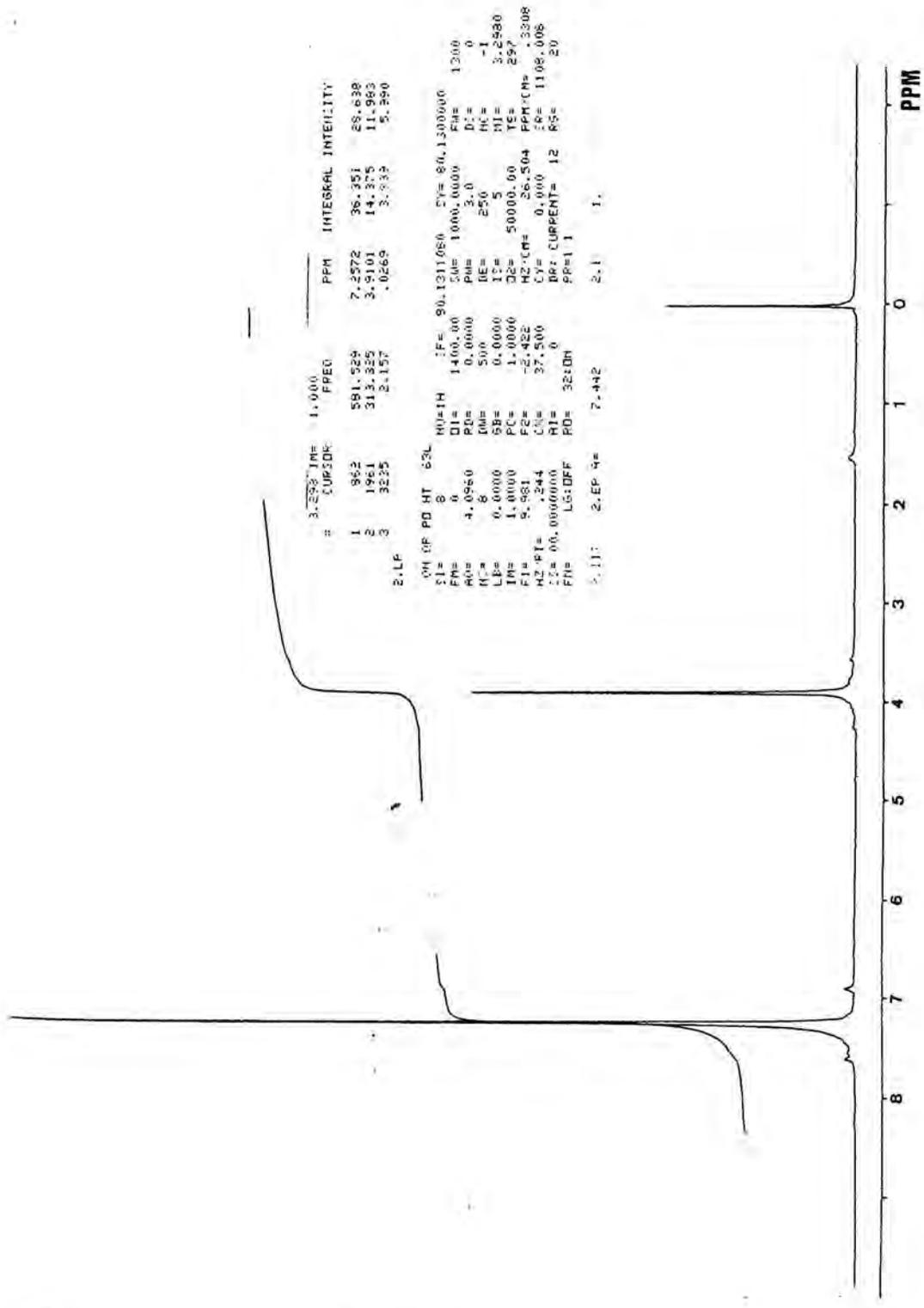


FIGURA 11-Espectro RMN de ¹H de (CH₂Ph)₄C₂S₄

6.8-OXIDACION CON TTF⁺, I₂ Y O₂ DE LOS COMPUESTOS ESTEQUIOMETRICOS C_x[M(OC₃S₄)₂].

6.8.1-Oxidación con TTF⁺ de (AsPh₄)₂[Ni(OC₃S₄)₂].

Se trata una suspensión de 0.3 gramos de (AsPh₄)₂[Ni(OC₃S₄)₂] en 75 ml de acetonitrilo (ACN) con 0.28 gramos de (TTF)₃(BF₄)₂ disueltos en 75 ml de ACN. La suspensión se oscurece inmediatamente. Se mantiene la mezcla con agitación constante a temperatura ambiente durante 45 minutos, al cabo de los cuales se filtra al aire. Se obtiene un precipitado negro que se lava con acetonitrilo y se seca al aire. Se obtienen 0.15 gramos de supuesto TTF[Ni(OC₃S₄)₂]₂.

6.8.2-Oxidación con TTF⁺ de (AsPh₄)₂[Cu(OC₃S₄)₂].

Se disuelven 0.15 gramos de (AsPh₄)₂[Cu(OC₃S₄)₂] en 50 ml de acetonitrilo y se añaden a esta disolución 0.18 gramos de (TTF)₃(BF₄)₂ disueltos en 40 ml de acetonitrilo. Se mantiene la agitación constante a temperatura ambiente durante 30 minutos y se filtra al aire. Se obtiene un precipitado negro que se lava con acetonitrilo y se seca al aire. Se obtienen 0.045 gramos de supuesto TTF[Cu(OC₃S₄)₂]₂.

6.8.3-Oxidación con TTF⁺ de AsPh₄[Au(OC₃S₄)₂].

Se disuelven 0.15 gramos de AsPh₄[Au(OC₃S₄)₂] en 75 ml de ACN, se filtra la solución y se añaden al líquido filtrado 0.13 gramos de (TTF)₃(BF₄)₂ disueltos en 100 ml de ACN. Se forma inmediatamente un precipitado oscuro y se agita la mezcla durante 30 minutos. Se filtra al aire y se obtiene un precipitado gris oscuro que se lava con acetonitrilo y se

seca al aire. Se obtienen finalmente 0.08 gramos de supuesto TTF $[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$.

6.8.4-Oxidación con yodo de $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

Se disuelven 0.1 gramos de $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$ en 150 ml de ACN. Se filtra la solución y se añade al líquido filtrado, con agitación constante, una solución de 0.1 gramos de yodo en 50 ml de ACN. Se mantiene la agitación durante 30 minutos, al cabo de los cuales se filtra la mezcla y se obtiene un precipitado negro que se lava con acetonitrilo y se seca al aire. Se obtienen 0.02 gramos de supuesto $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

6.8.5-Oxidación con yodo de $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

A una disolución de 0.2 gramos de $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$ en 100 ml de acetona se añaden 0.12 gramos de yodo disueltos en 25 ml de acetona y se mantiene la agitación constante a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se filtra al aire a través de una placa de poro 5 y se obtiene un precipitado oscuro que se lava con acetona y se seca al aire. Se obtienen 0.05 gramos de supuesto $(\text{AsPh}_4)_{0.18}[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

6.8.6-Oxidación con yodo de $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$.

Se añade una solución de 0.07 gramos de yodo en 25 ml de acetona a una suspensión de 0.1 gramos de $(\text{AsPh}_4)[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$ en 75 ml de acetona. La solución se oscurece inmediatamente. Se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, se filtra la mezcla al aire y se obtiene un precipitado oscuro que se lava con acetona

y se seca al aire. Se obtienen 0.04 gramos de supuesto
 $(AsPh_4)_{0.28} [Au(OC_3S_4)_2]$.

6.8.7-Oxidación con O_2 de $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$.

Se disuelve una pequeña cantidad de
 $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$ en una mezcla acetona/etanol 1:1 dan-
do lugar a una solución oscura que se deja evaporar al aire
durante 15 días aproximadamente. Al cabo de este tiempo se
obtuvieron unos cristales también azul oscuro de los cuales
se resolvió la estructura cristalina, resultando ser de
 $(AsPh_4)_2 [Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$.

Intentos semejantes con los compuestos
 $(AsPh_4)_x [M(OC_3S_4)_2]$ $M = Ni, x = 2$; $M = Au, x = 1$, dieron lugar
a sustancias resinosas que no pudieron caracterizarse.

6.9-CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS OXIDADOS CON TTF^+ Y I_2 .

Estos compuestos se caracterizaron a partir de sus análisis elementales (TABLA 5), de sus espectros infrarrojos (FIGURAS 12,13,14,15,16 y 17) y de la medida de sus conductividades eléctricas sobre polvo compactado (TABLA 6).

Con respecto a los compuestos oxidados con TTF^+ , se les asignó la fórmula $\text{TTF}[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$ por paralelismo con los análogos $\text{TTF}[\text{M}(\text{SC}_3\text{S}_4)_2]_2$ (1,2,3). Esta fórmula está de acuerdo, además, con los análisis elementales (Tabla 5). Las conductividades de estos compuestos son relativamente elevadas en los casos de $\text{M} = \text{Cu}$ y Ni y más baja para $\text{M} = \text{Au}$ (Tabla 6). Este hecho tiene su correlación en los espectros I.R. de estos compuestos. Para los compuestos $\text{TTF}[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$, $\text{M} = \text{Cu}$ y Ni , los espectros infrarrojos son característicos de los compuestos de elevada conductividad eléctrica, presentando una ancha absorción electrónica en el I.R. (23,24,25 y 26). En el compuesto con $\text{M} = \text{Au}$, el espectro I.R. no presenta estas características, pues las bandas están bien definidas, observándose las debidas al grupo carbonilo a ca. $1620-1670 \text{ cm}^{-1}$ (13,14,15,16,17) y la desaparición de las debidas al AsPh_4^+ , por ejemplo, las intensas bandas a $1450, 1100$ y 1000 cm^{-1} .

Con respecto a los compuestos oxidados con yodo, se les puede asignar la fórmula no estequiométrica $(\text{AsPh}_4)_x[\text{M}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$, $x=1$, cuando M es Cu o Au , a partir de sus análisis elementales (Tabla 5). Para el compuesto con $\text{M} = \text{Ni}$, la oxidación parece haber sido total según los análisis elementales, por lo que se le asigna la fórmula $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$. La conductividad eléctrica sobre polvo compactado de estos compuestos oxidados con yodo es elevada, según se observa en la Tabla 6, sobre todo para $\text{M} = \text{Au}$, y sus espectros infrarrojos están de acuerdo con este hecho presentando todos una

ancha absorción electrónica (23,24,25,26) ,tanto más fuerte cuanto mayor es la conductividad eléctrica (Figuras 15,16 y 17).

	%C		%H		%M	
	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.
TTF $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$	20.73	20.61	0.39	0.42	11.26	12.23
TTF $[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$	16.39	17.95	0.31	0.34	--	--
TTF $[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$	20.54	18.60	0.38	0.30	12.07	10.54
$[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	17.19	17.50	0.00	0.09	14.00	13.23
$(\text{AsPh}_4)_{0.18}[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	25.14	24.15	0.74	0.75	12.89	13.07
$(\text{AsPh}_4)_{0.28}[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	22.98	20.77	0.85	0.89	--	--

TABLA 5-Análisis elementales de los compuestos oxidados con I_2 y TTF^+ .

	Conductividad eléctrica ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
TTF $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$	0.3
TTF $[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$	6.4×10^{-4}
TTF $[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$	2.0×10^{-2}
$[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	2.0×10^{-2}
$(\text{AsPh}_4)_{0.18}[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	2.0×10^{-4}
$(\text{AsPh}_4)_{0.28}[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$	0.5

TABLA 6-Conductividad eléctrica sobre polvo compactado de los compuestos oxidados con I_2 y TTF^+ .

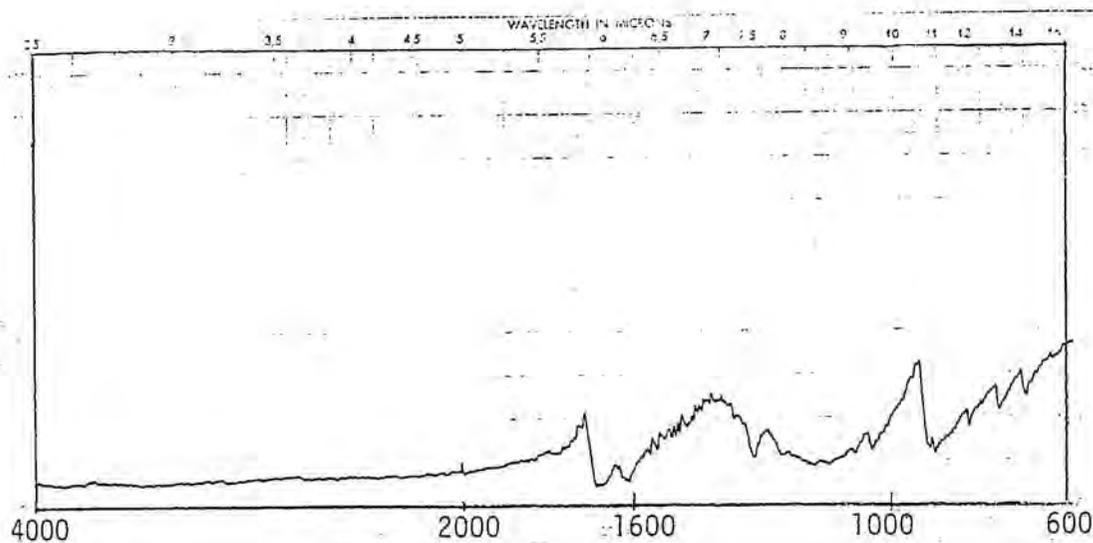


FIGURA 12-Espectro I.R. del compuesto
 $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$

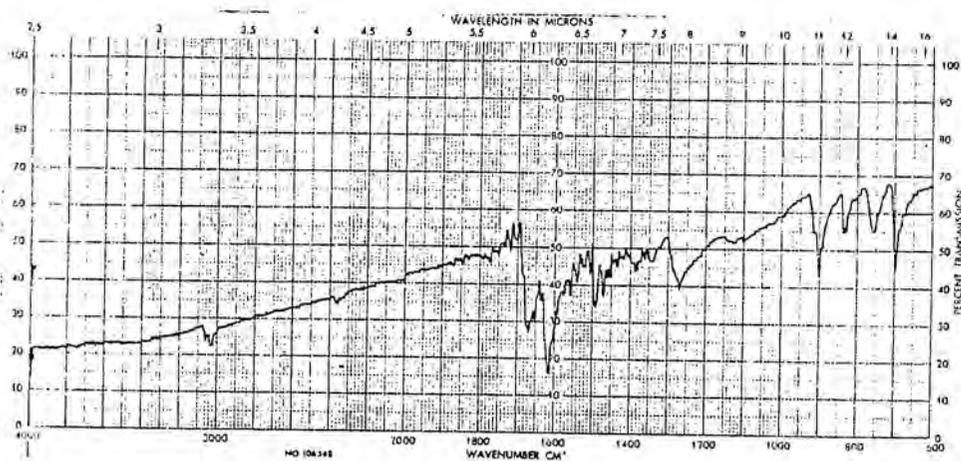


FIGURA 13-Espectro I.R. del compuesto
 $\text{TTF}[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$

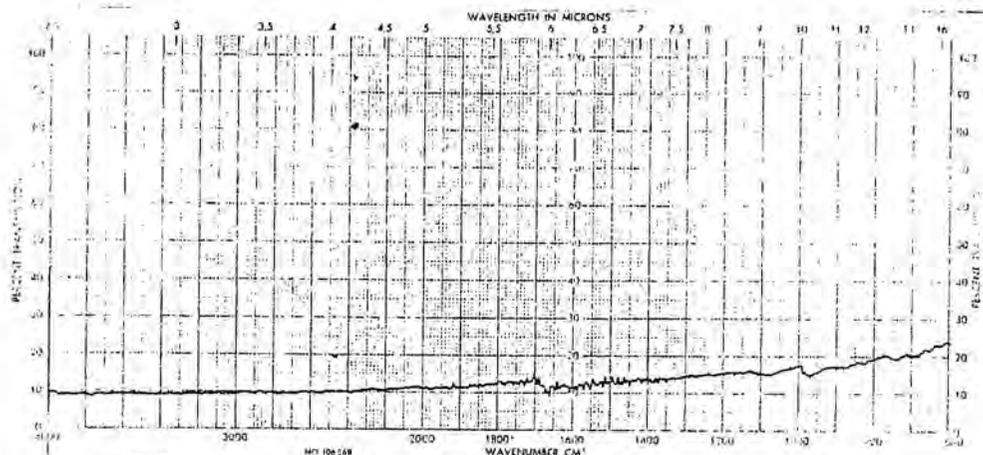


FIGURA 14-Espectro I.R. del compuesto
 $\text{TTF}[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]_2$

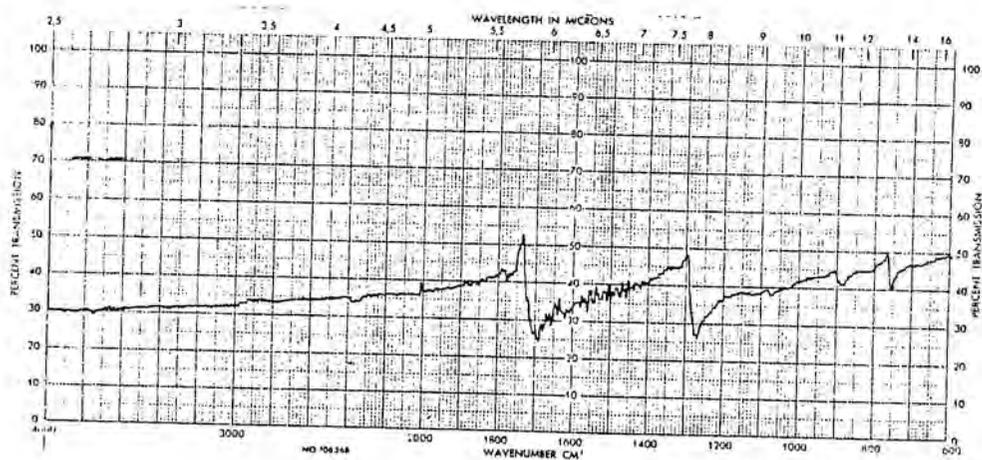


FIGURA 15-Espectro I.R. del compuesto
 $[\text{Ni}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$

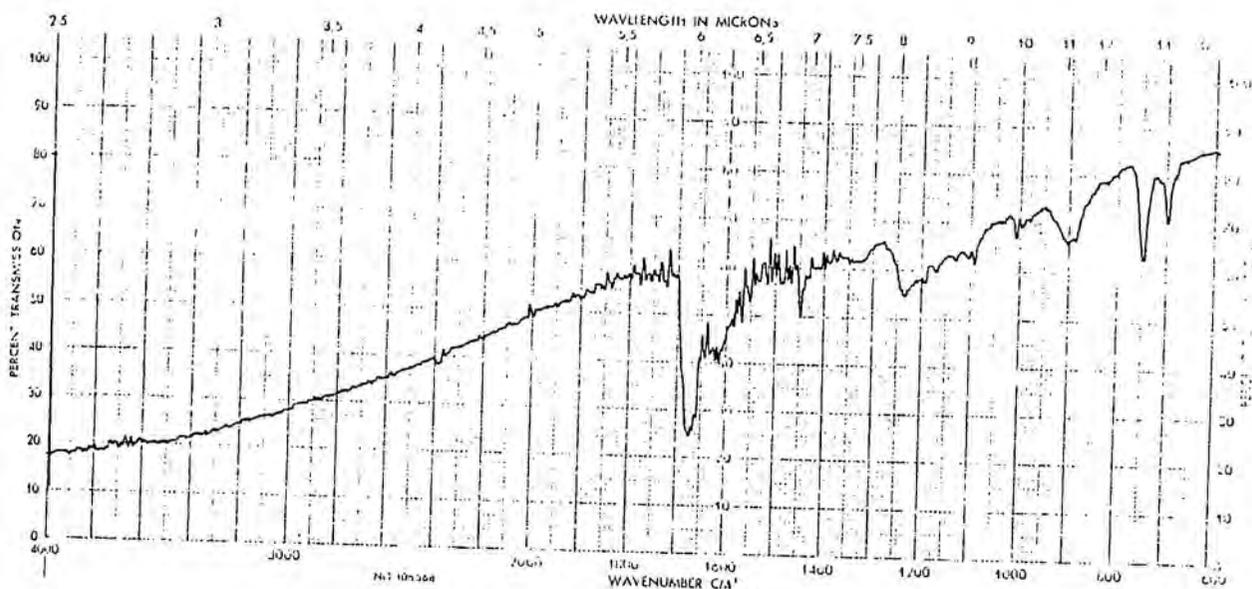


FIGURA 16-Espectro I.R. del compuesto
 $(\text{AsPh}_4)_{0.18}[\text{Cu}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$

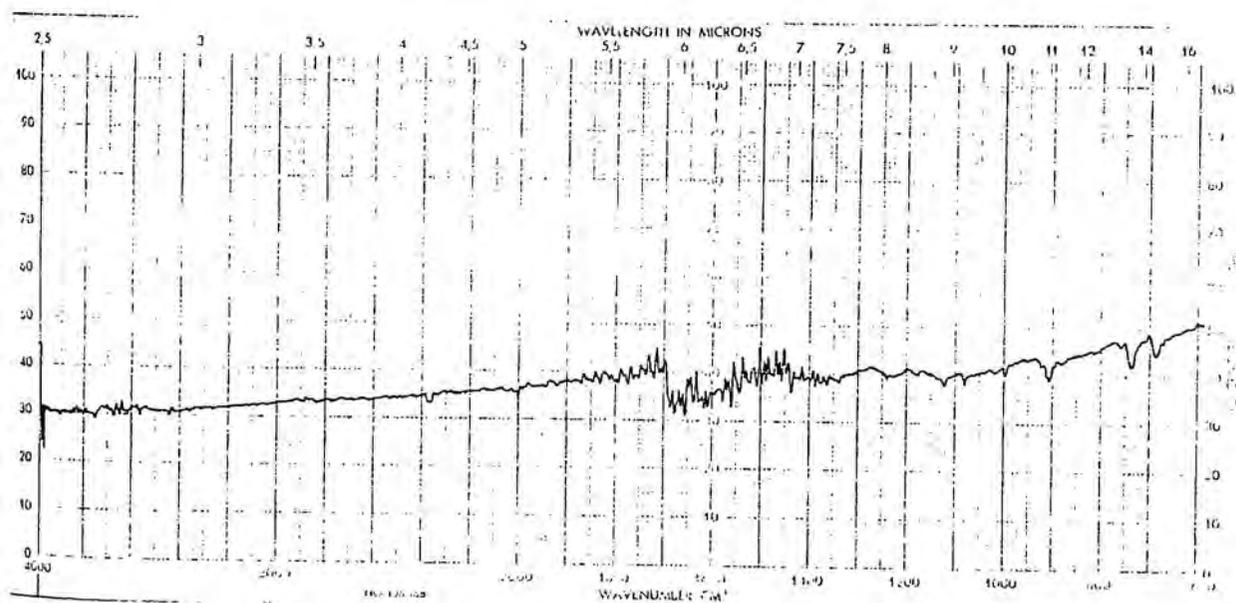


FIGURA 17-Espectro I.R. del compuesto
 $(\text{AsPh}_4)_{0.28}[\text{Au}(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$

6.10-CARACTERIZACION DEL COMPUESTO OBTENIDO POR OXIDACION AL AIRE DE $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$.

Este compuesto se caracterizó a partir de los análisis elementales de carbono e hidrógeno (TABLA 7), espectro I.R. (Figura 18) y, finalmente, por resolución de su estructura cristalina.

Los análisis elementales mostraban, respecto al compuesto de partida $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$ una disminución en el tanto por ciento de carbono e hidrógeno que se atribuyó inicialmente a un fenómeno de oxidación parcial. Se pensó así que se trataba de un compuesto de tipo $(AsPh_4)_x [Cu(OC_3S_4)_2]$ donde $2 > x > 1$.

El espectro I.R. de este compuesto (Figura 18) no estaba muy de acuerdo con el fenómeno de la oxidación parcial, pues presentaba bandas claras y bien definidas, donde se observan claramente las debidas al grupo C=O a ca 1620 y 1670 cm^{-1} (13,14,15,16,17), las debidas al tetrafenilarsonio y la banda C-S a ca. 910 cm^{-1} (12). Los valores a que se encuentran las bandas atribuibles a los grupos C=O y C-S son idénticos a los hallados para $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$ (Tabla 3).

	%C		%H	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$(AsPh_4)_2 [Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$	47.82	48.02	2.87	2.93
$(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$	54.47	48.02	3.39	2.93

TABLA 7-Análisis elementales del compuesto obtenido por oxidación al aire de $(AsPh_4)_2 [Cu(OC_3S_4)_2]$.

Sin embargo, la resolución de la estructura cristalina de este compuesto mostró que se trataba en realidad del compuesto estequiométrico $(AsPh_4)_2 [Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$

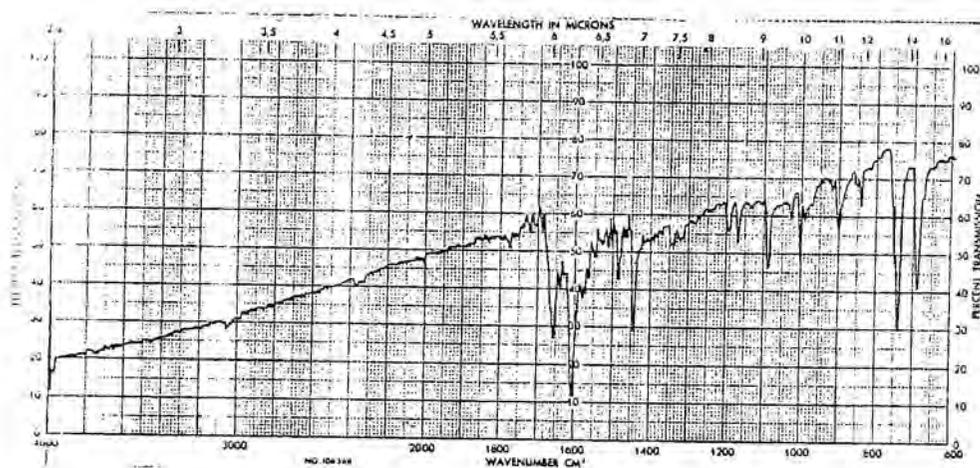


FIGURA 18-Espectro I.R. del compuesto
 $(AsPh_4)_2 [Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2]$

En la Figura 19 se muestra la celda elemental de este compuesto.

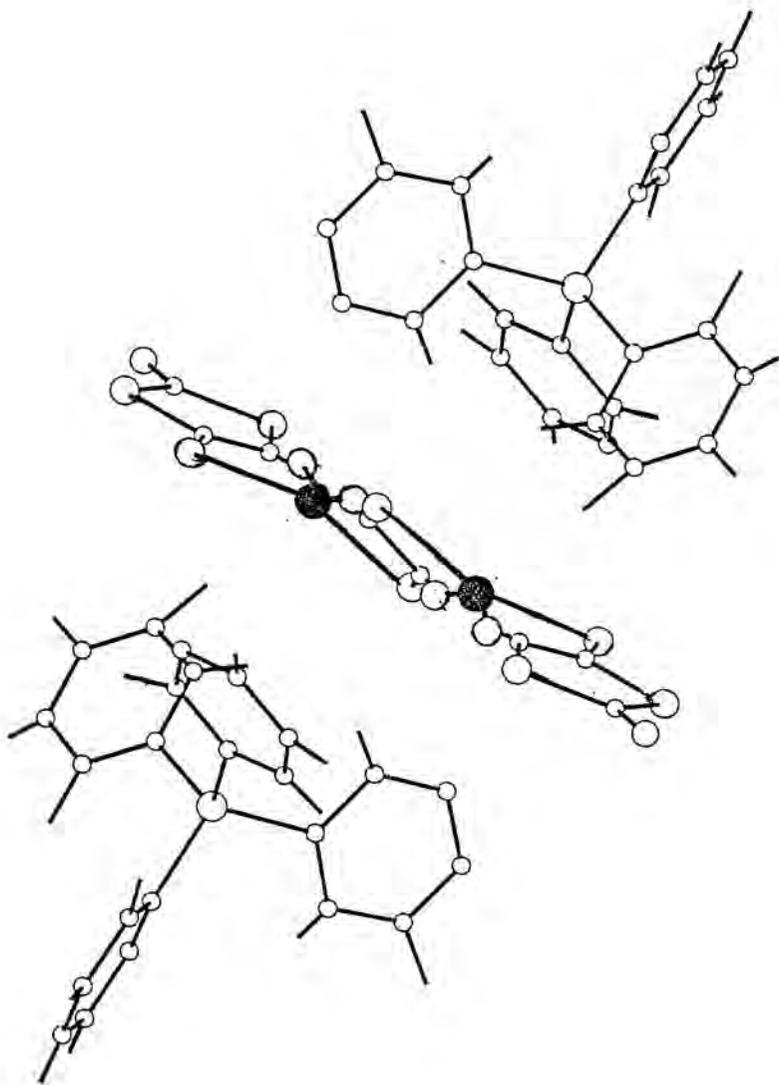
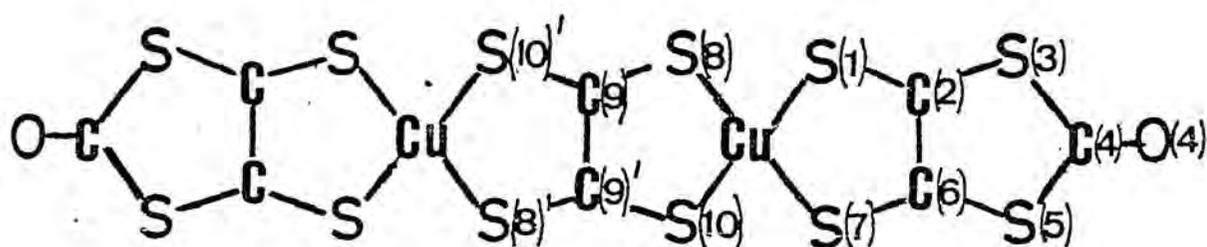


FIGURA 19

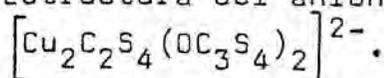
La determinación de la estructura cristalina fue llevada a cabo nuevamente por Xavier Solans y Manuel Font-Altaba, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona.



S(1)	---CU	2.227	(2)
S(7)	---CU	2.228	(2)
S(3)	---CU	2.253	(2)
S(10)	---CU	2.245	(2)
C(2)	---S(1)	1.735	(5)
S(3)	---C(2)	1.747	(5)
C(6)	---C(2)	1.325	(3)
C(4)	---S(3)	1.755	(5)
O(4)	---C(4)	1.199	(9)
S(5)	---C(4)	1.767	(7)
C(6)	---S(5)	1.751	(6)
S(7)	---C(6)	1.730	(6)
C(9)	---S(8)	1.573	(5)
C(9)	---C(9)	1.467	(10)

S(7)	-CU	-S(1)	95.1	(1)
S(3)	-CU	-S(1)	92.6	(1)
S(8)	-CU	-S(7)	160.1	(1)
S(10)	-CU	-S(1)	152.9	(1)
S(10)	-CU	-S(7)	90.4	(1)
S(10)	-CU	-S(8)	69.0	(1)
C(2)	-S(1)	-CU	97.9	(2)
S(3)	-C(2)	-S(1)	113.6	(3)
C(6)	-C(2)	-S(1)	124.1	(4)
C(6)	-C(2)	-S(3)	117.4	(4)
C(4)	-S(3)	-C(2)	97.3	(3)
O(4)	-C(4)	-S(3)	124.2	(5)
S(5)	-C(4)	-S(3)	111.5	(3)
S(5)	-C(4)	-C(4)	124.3	(5)
C(6)	-S(3)	-C(4)	97.3	(3)
S(5)	-C(6)	-C(2)	116.5	(4)
S(7)	-C(6)	-C(2)	124.9	(4)
S(7)	-C(6)	-S(5)	113.7	(4)
C(6)	-S(7)	-CU	97.7	(2)
C(9)	-S(8)	-CU	104.6	(2)

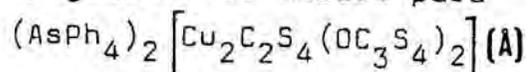
FIGURA 20-Estructura del anión



BOND LENGTHS FOR C24H16O2S6ASCU

S(1)	---CU	2.227	(2)
S(7)	---CU	2.228	(2)
S(8)	---CU	2.259	(2)
S(10)	---CU	2.245	(2)
C(2)	---S(1)	1.756	(5)
S(3)	---C(2)	1.747	(5)
C(6)	---C(2)	1.326	(9)
C(4)	---S(3)	1.755	(3)
O(4)	---C(4)	1.199	(9)
S(5)	---C(4)	1.767	(7)
C(6)	---S(5)	1.751	(5)
S(7)	---C(6)	1.750	(5)
C(9)	---S(6)	1.677	(5)
C(9)	---C(9)	1.357	(10)
C(11)	---AS	1.911	(5)
C(21)	---AS	1.921	(5)
C(31)	---AS	1.914	(5)
C(41)	---AS	1.992	(5)
C(12)	---C(11)	1.407	(3)
C(16)	---C(11)	1.383	(5)
C(13)	---C(12)	1.377	(9)
C(14)	---C(13)	1.361	(10)
C(15)	---C(14)	1.365	(10)
C(15)	---C(15)	1.397	(9)
C(22)	---C(21)	1.398	(8)
C(26)	---C(21)	1.377	(3)
C(23)	---C(22)	1.353	(10)
C(24)	---C(23)	1.364	(11)
C(25)	---C(24)	1.355	(10)
C(26)	---C(25)	1.417	(9)
C(32)	---C(31)	1.359	(9)
C(36)	---C(31)	1.391	(7)
C(33)	---C(32)	1.404	(3)
C(34)	---C(33)	1.353	(10)
C(35)	---C(34)	1.375	(10)
C(35)	---C(35)	1.374	(9)
C(42)	---C(41)	1.365	(3)
C(46)	---C(41)	1.392	(9)
C(43)	---C(42)	1.400	(10)
C(44)	---C(43)	1.361	(12)
C(45)	---C(44)	1.357	(12)
C(46)	---C(45)	1.402	(9)

TABLA 8-Longitudes de enlace para



BOND ANGLES FOR C24H15O2S2ASCU

S(7)	-CU	-S(1)	95.1	(1)
S(8)	-CU	-S(1)	92.6	(1)
S(8)	-CU	-S(7)	160.1	(1)
S(10)	-CU	-S(1)	158.9	(1)
S(10)	-CU	-S(7)	90.4	(1)
S(10)	-CU	-S(8)	87.0	(1)
C(2)	-S(1)	-CU	97.2	(2)
S(3)	-C(2)	-S(1)	118.6	(3)
C(6)	-C(2)	-S(1)	124.1	(4)
C(6)	-C(2)	-S(3)	117.4	(4)
C(4)	-S(3)	-C(2)	97.3	(3)
C(4)	-C(4)	-S(3)	124.2	(5)
S(5)	-C(4)	-S(3)	111.5	(3)
S(5)	-C(4)	-C(4)	124.3	(6)
C(6)	-S(5)	-C(4)	97.3	(3)
S(5)	-C(6)	-C(2)	115.5	(4)
S(7)	-C(6)	-C(2)	124.8	(4)
S(7)	-C(6)	-S(5)	112.7	(4)
C(6)	-S(7)	-CU	97.7	(2)
C(9)	-C(6)	-CU	104.6	(2)
C(21)	-AS	-C(11)	108.4	(2)
C(31)	-AS	-C(11)	109.4	(2)
C(31)	-AS	-C(21)	110.3	(2)
C(41)	-AS	-C(11)	110.7	(2)
C(41)	-AS	-C(21)	103.7	(2)
C(41)	-AS	-C(31)	109.4	(2)
C(12)	-C(11)	-AS	113.2	(4)
C(16)	-C(11)	-AS	120.7	(4)
C(16)	-C(11)	-C(12)	121.1	(5)
C(13)	-C(12)	-C(11)	118.4	(6)
C(14)	-C(13)	-C(12)	120.5	(5)
C(15)	-C(14)	-C(13)	120.9	(5)
C(16)	-C(15)	-C(14)	120.1	(5)
C(15)	-C(15)	-C(11)	114.9	(5)
C(22)	-C(21)	-AS	113.2	(4)
C(26)	-C(21)	-AS	119.8	(4)
C(25)	-C(21)	-C(22)	122.0	(5)
C(23)	-C(22)	-C(21)	119.3	(5)
C(24)	-C(23)	-C(22)	121.4	(5)
C(25)	-C(24)	-C(23)	117.1	(5)
C(26)	-C(25)	-C(24)	122.2	(5)
C(25)	-C(26)	-C(21)	117.0	(5)

TABLA 9-Angulos de enlace para
 $(AsPh_4)_2 [Cu_2C_2S_4(OC_3S_4)_2] (^\circ)$

C(32) -C(31) -AS	119.7	(4)
C(36) -C(31) -AS	120.2	(4)
C(36) -C(31) -C(32)	121.1	(5)
C(33) -C(32) -C(31)	119.3	(5)
C(34) -C(33) -C(32)	120.2	(5)
C(35) -C(34) -C(33)	121.4	(6)
C(36) -C(35) -C(34)	119.3	(5)
C(35) -C(35) -C(31)	119.7	(6)
C(42) -C(41) -AS	120.4	(4)
C(46) -C(41) -AS	119.4	(4)
C(46) -C(41) -C(42)	120.9	(5)
C(43) -C(42) -C(41)	119.1	(7)
C(44) -C(43) -C(42)	119.6	(7)
C(45) -C(44) -C(43)	122.3	(6)
C(46) -C(45) -C(44)	118.7	(7)
C(45) -C(46) -C(41)	119.3	(7)

TABLA 9-(Continuación).

Las distancias y los ángulos de enlace se dan en las Tablas 8 y 9 respectivamente. En la Figura 20 se muestra la estructura del anión $[\text{Cu}_2\text{C}_2\text{S}_4(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]^{2-}$ junto a algunas distancias y ángulos seleccionados. Este anión es aproximadamente planar.

A partir de las distancias de enlace puede deducirse que la entidad central $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ se trata en realidad del tetratiooxalato, $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$, pues la distancia $\text{C}(9)-\text{C}(9)$ (1.467 Å) es casi idéntica a la encontrada en el compuesto $(\text{PPh}_4)_2\text{C}_2\text{S}_4$ para el enlace $\text{C}=\text{C}$, 1.461 Å, (27), y mucho mayor a las que se encuentran en los compuestos $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{S}_4)(\text{triphos})_2]$, 1.36 Å, (28); $[\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{S}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2]$, 1.360 Å, (29); y $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{C}_2\text{S}_4)]$, 1.332 Å, (30).

La distancia $\text{C}(9)-\text{S}(8)$, 1.673 Å, es similar a la correspondiente al tetratiooxalato como en $(\text{PPh}_4)_2\text{C}_2\text{S}_4$ (promedio 1.702 Å) (27) y algo más corta a la misma distancia en los compuestos anteriormente citados.

Para la entidad $\text{OC}_3\text{S}_4^{n-}$ proponemos que se trata del dianión OC_3S_4 , puesto que la distancia $\text{C}(2)-\text{C}(6)$, 1.326 Å, es mucho mayor que la distancia $\text{C}-\text{C}$ de la entidad central $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$, y se ajusta a los valores de la bibliografía para la misma distancia $\text{C}-\text{C}$ en compuestos emparentados poseedores de la entidad $\text{SC}_3\text{S}_4^{2-}$: 1.35 Å (31), 1.412 Å (3) y 1.366 Å (apartado 4.6).

Así pues el compuesto de fórmula $(\text{AsPh}_4)_2[\text{CuC}_2\text{S}_4(\text{OC}_3\text{S}_4)_2]$ se trata de un compuesto dinuclear de $\text{Cu}(\text{II})$ con tetratiooxalato puente y entidades $\text{OC}_3\text{S}_4^{2-}$ terminales.

6.11-BIBLIOGRAFIA.

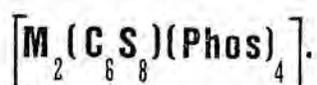
- (1) J.Ribas y P.Cassoux; C.R.Acad.Sc.Paris, 293, Série II, 287(1981).
- (2) M.Bousseau, L.Valade, M.F.Bruniquel, P.Cassoux, M.Garbauskas, L.Interrante y J.Kasper; Nouv.J.Chimie 8, 3(1984).
- (3) M.Bousseau; These du doctorat de 3eme Cycle.-Université Paul Sabatier, Toulouse(1984).
- (4) G.C.Papavassiliou; Z.Naturforsch. 36b, 1200(1981).
- (5) G.Steimecke, R.Kirmse y E.Hoyer; Z.Chem. 15, 29(1975).
- (6) U.Reuter y G.Gattow; Z.Anorg.Allg.Chem. 421, 143(1976).
- (7) R.Kirmse, J.Stach, W.Dietzsch, G.Steimecke y E.Hoyer; Inorg.Chem. 19, 2679(1980).
- (8) G.C.Papavassiliou; Z.Naturforsch. 37b, 825(1982).
- (9) L.Valade; These du doctorat de 3eme Cycle.-Université Paul Sabatier, Toulouse(1983).
- (10) L.Valade, M.Bousseau, A.Gleizes y P.Cassoux; J.Chem. Soc., Chem. Commun. 110(1983).
- (11) H.Poleschner, E.Fanghänel y H.Mehner; J.f.prakt.Chemie 323, 919(1981).
- (12) H.Poleschner, W.John, F.Hoppe, E.Fanghänel y S.Rot; J.f.prakt.Chemie 325, 957(1983).
- (13) W.Simon, J.T.Clerc; "Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden".-Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt(1968).
- (14) C.Bianchini, A.Meli y A.Orlandi; Inorg.Chem. 21, 4166(1982).
- (15) R.R.Schumaker y E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc. 99, 5521(1977).
- (16) J.P.Fackler Jr. y W.C.Seidel; Inorg.Chem. 8, 1631(1969).
- (17) R.R.Schumaker y E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc. 102, 6651(1980).
- (18) A.Mustafa; J.Chem.Soc. 352(1949).

- (19) W.E. Truce y R. Kavinger; J. Am. Chem. Soc. 80, 6450 (1958).
- (20) U. Schoellkopf y E. Uiskott; Justus Liebig Ann. Chem. 694, 44 (1966).
- (21) W. Adam y J.C. Liu; J. Am. Chem. Soc. 94, 1206 (1972).
- (22) G. Steimecke; Ph.D. Thesis.-Karl Marx Universität.-Leipzig, R.D.A.
- (23) V.A. Starodub, V.M. Baumer, I.M. Guella, I.F. Golovkina, V.G. Alyoshin, V.V.M. Nemoshkalenko y A.I. Senkiewicz; Synthetic Metals 5, 101 (1983).
- (24) L.P. Garkov y E.I. Raschba; Solid State Commun. 27, 1211 (1978).
- (25) N.D. Lipari, M.J. Rice, C.B. Duke, R. Bozio, A. Girlando y C. Rencil; Int. J. Quant. Chem. 583 (1977).
- (26) B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, D. Scheider, M. Harnack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks y L.H. Schwartz; J. Am. Chem. Soc. 106, 3207 (1984).
- (27) H. Lund, E. Hoyer y R.G. Hazell; Acta Chem. Scand. 836, 207 (1982).
- (28) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli y M. Sabat; Resultados no publicados.
- (29) J.J. May, A.D. Rae y L.F. Dahl; J. Am. Chem. Soc. 104, 4278 (1982).
- (30) P. Broadhurst; J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun. 140 (1982).
- (31) D. Lindqvist, L. Andersen, J. Sieler, G. Steimecke y E. Hoyer; Acta Chem. Scand. A36, 855 (1982).

CAPITULO 7

COMPUESTOS DINUCLEARES DEL TIPO
 $[M_2(C_6S_8)(PHOS)_4]$.

7. COMPUESTOS DINUCLEARES DEL TIPO



7.1-INTRODUCCION.

Al igual que ocurre con los polímeros metaltetrasilolatos derivados formalmente del tetraanión $C_2S_4^{4-}$, los derivados poliméricos del $C_6S_8^{4-}$ presentan también grandes dificultades para su caracterización, como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo 2 de esta Memoria. Se pensó, por lo tanto, en preparar compuestos derivados de este tetraanión que fueran más caracterizables y permitieran una mejor comprensión del mecanismo de formación de los polímeros.

El compuesto de partida para la obtención del tetrasilolato ha sido, como en el caso de los polímeros, el $\Delta^{2,2'}$ -bis-(5-ceto-1,3,4,6-tetrasilapentaleno), $O_2C_8S_8$ (1-4), y la reacción escogida fué la síntesis de complejos discretos dinucleares, a partir del tetrasilolato $C_6S_8^{4-}$ y complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) plano cuadrado con dos posiciones de coordinación fuertemente bloqueadas, $cis-[MCl_2(Phos)_2]$, a fin de impedir la posible formación de los polímeros monodimensionales (Ver esquema 1).

De este tipo de compuestos metal-tetrasilolato que nos proponíamos obtener, con enlace puente a través de ligandos bis-bidentados de alto carácter π -aromático deslocalizado, existen numerosos precedentes en la literatura (5-12).

Este tipo de compuestos se han intentado obtener a partir del producto $O_2C_4S_4$, el cual, por acción del metóxido de sodio debía generar el tetrasilolato $C_2S_4^{4-}$. Como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo 3 sólo se ha conseguido la semiapertura del anillo orgánico, dando lugar a

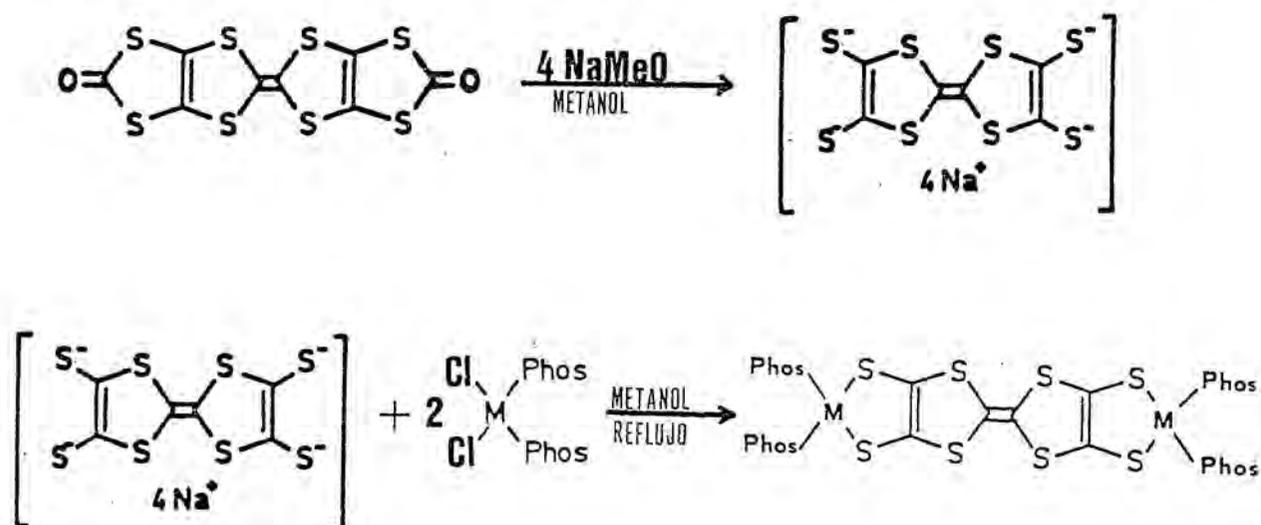
nuevos complejos del tipo $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$. Esta semiapertura puede explicarse por la dificultad de obtener un tetraanión tan pequeño y cargado como sería el $C_2S_4^{4-}$, lo que facilita la síntesis intermedia del dianión $OC_3S_4^{2-}$, de menor carga y por tanto más estable. Pero con el compuesto orgánico dímero del anterior, $O_2C_8S_8$ (Esquema 1), mucho más voluminoso, si parecía posible la síntesis y estabilización del tetraanión correspondiente, lo que permitiría la obtención y estudio de los dinucleares correspondientes. Esta suposición ha resultado ser cierta y se presenta a continuación la síntesis y caracterización de estos nuevos compuestos dinucleares $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$.

7.2-SINTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DE FORMULA GENERAL $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$.

M = Ni, Pd, Pt (Phos)₂ = 1,2-bis(difenilfosfina)etano.
 M = Pt (Phos) = trifenilfosfina.

El compuesto $\Delta^{2,2'}$ -bis-(5-ceto-1,3,4,6-tetratiopentaleno, $O_2C_8S_8$), se prepara según el método propuesto por Engler y col. (1,4) y el tetraanión correspondiente, $C_6S_8^{4-}$, se genera por reacción del $O_2C_8S_8$ con 4 moles-equivalentes de metóxido de sodio en metanol. A la solución oscura resultante se añade el complejo apropiado cis- $[MCl_2(Phos)_2]$ en la relación 2:1 respecto al $O_2C_8S_8$ y la solución se pone a reflujo durante una noche. Se observa al cabo de este período la existencia de un polvo microcristalino que se recoge por filtración, se lava con metanol y n-hexano y se seca al vacío. Este proceso se representa en el esquema 1.

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno.



ESQUEMA 1

7.2.1-Obtención de $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

A 50 ml de metanol se añaden 0.09 gramos de sodio y, una vez generado el metóxido, 0.20 gramos de $\text{O}_2\text{C}_8\text{S}_8$ (ligero exceso). Se pone el sistema a reflujo durante 2 horas y se añade a la solución oscura resultante, una vez a temperatura ambiente, 0.50 gramos de $[\text{NiCl}_2(\text{dppe})]$. Se pone la mezcla a reflujo durante toda la noche.

Una vez fría la mezcla, se filtra al vacío bajo nitrógeno y se lava el precipitado verde microcristalino con 75 ml de metanol en tres porciones. Se seca al vacío. Se obtienen 0.5 gramos de $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

7.2.2-Obtención de $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

Se añaden 0.08 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol y, una vez formado el metóxido de sodio, 0.18 gramos de $\text{O}_2\text{C}_8\text{S}_8$ (ligero exceso). Se pone el sistema a reflujo durante 2 horas y se añaden a la solución oscura resultante, una vez a temperatura ambiente, 0.34 gramos de $[\text{PdCl}_2(\text{dppe})]$. Se pone la mezcla a reflujo durante la noche.

Una vez a temperatura ambiente la solución formada, se filtra al vacío bajo nitrógeno y se lava el precipitado marrón con tres porciones de 40 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.28 gramos de $[\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

7.2.3-Obtención de $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

Se añaden 0.07 gramos de sodio (exceso) a 50 ml de metanol y, una vez se ha generado el metóxido, 0.14 gramos de $\text{O}_2\text{C}_8\text{S}_8$ (ligero exceso). Se pone la mezcla a reflujo durante 2 horas y se añaden a la solución oscura resultante, una vez a temperatura ambiente, 0.4 gramos de $[\text{PtCl}_2(\text{dppe})]$. Se pone la mezcla a reflujo durante una noche.

Una vez enfriada a temperatura ambiente, se filtra la mezcla resultante y se lava el precipitado microcristalino marrón con tres porciones de 40 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.3 gramos de $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

7.2.4-Obtención de $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$.

Se añaden 0.07 gramos de sodio (exceso) a 40 ml de metanol y, una vez transformado en metóxido, 0.22 gramos de $\text{O}_2\text{C}_8\text{S}_8$ (ligero exceso). Se pone la mezcla a reflujo durante 2 horas y se añaden a la solución oscura resultante, una vez a temperatura ambiente, 0.6 gramos de cis- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Se pone la mezcla a reflujo durante una noche.

Una vez enfriada la mezcla a temperatura ambiente, se filtra al vacío bajo nitrógeno y se lava el precipitado microcristalino marrón con tres porciones de 40 ml de metanol y se seca al vacío. Se obtienen 0.27 gramos de $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$.

7.3-CARACTERIZACION DE LOS NUEVOS COMPUESTOS $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$.

Los nuevos compuestos $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$ son insolubles en alcoholes, n-hexano y agua y poco solubles en DMSO, DMF y cloroformo. No se llevó a cabo su recristalización debido a su baja solubilidad y a que, como se verá, descomponen en los citados disolventes.

La caracterización de estos nuevos compuestos se ha hecho a través de sus análisis elementales de carbono, hidrógeno, fósforo y metal (Tabla 1), espectros infrarrojos (Figuras 1, 2, 3 y 4) y medidas magnéticas.

Los análisis elementales nos indican claramente que, a pesar de no haber sido recristalizados, los compuestos obtenidos pueden considerarse químicamente puros.

Compuesto		Metal	C	H	P
$[Ni_2C_6S_8(dppe)_2]$	Calc.	9.45	56.05	3.89	10.29
	Enc.	9.3	54.8	3.7	10.1
$[Pd_2C_6S_8(dppe)_2]$	Calc.	15.90	52.06	3.61	9.26
	Enc.	15.8	51.7	3.5	9.1
$[Pt_2C_6S_8(dppe)_2]$	Calc.	25.74	45.96	3.19	8.17
	Enc.	24.8	45.2	3.0	8.2
$[Pt_2C_6S_8(PPh_3)_4]$	Calc.	22.07	52.99	3.42	7.01
	Enc.	22.3	51.6	3.2	6.9

TABLA 1. Análisis elementales

En el espectro I.R. aparecen las bandas de la fosfina coordinada al metal, lo que indica que la acción del tetraanión no ha producido la ruptura total de los enlaces en el $[MCl_2(Phos)_2]$, para dar lugar a polímeros. A este respecto, la banda más característica del ligando fosfina coordinado es la llamada "q X-sensible", a ca. 1100 cm^{-1} la cual se observa en todos los nuevos productos, de fuerte intensidad (13-16). Tal como era de prever, las bandas metal-haluro, en la zona $300-500\text{ cm}^{-1}$ han desaparecido por completo (los análisis elementales ya indicaban ausencia total de halógeno).

Por otra parte, así como los compuestos anteriormente descritos (Capítulo 3) de tipo $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$ presentaban las dos típicas bandas a ca. 1660 y 1600 cm^{-1} , asignables al stretching $C=O$ del grupo cetónico (17-20), que son una prueba de la semiapertura del ligando orgánico de partida, en el caso de los compuestos $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$ estas bandas no aparecen. Sólo aparece una banda media y más bien ancha a unos 1620 cm^{-1} , sin ningún desdoblamiento que también aparece en compuestos análogos en los que no existe el grupo $C=O$ y en otros con agrupación $C=S$ en lugar de $C=O$ (2,3) y que puede atribuirse a una combinación de vibraciones debidas a la agrupación $C=C$ del anillo orgánico. En la figura 5 se comparan los espectros I.R. de dos compuestos emparentados: $[Pt(OC_3S_4)(PPh_3)_2]$ y $[Pt_2(C_6S_8)(PPh_3)_4]$. Se observa claramente la diferencia en la zona entre 1600 y 1700 cm^{-1} .

Las medidas de susceptibilidad molar a temperatura ambiente aseguran el carácter diamagnético de los compuestos $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$, prueba de la coordinación plano cuadrada del ion central en todos los casos.

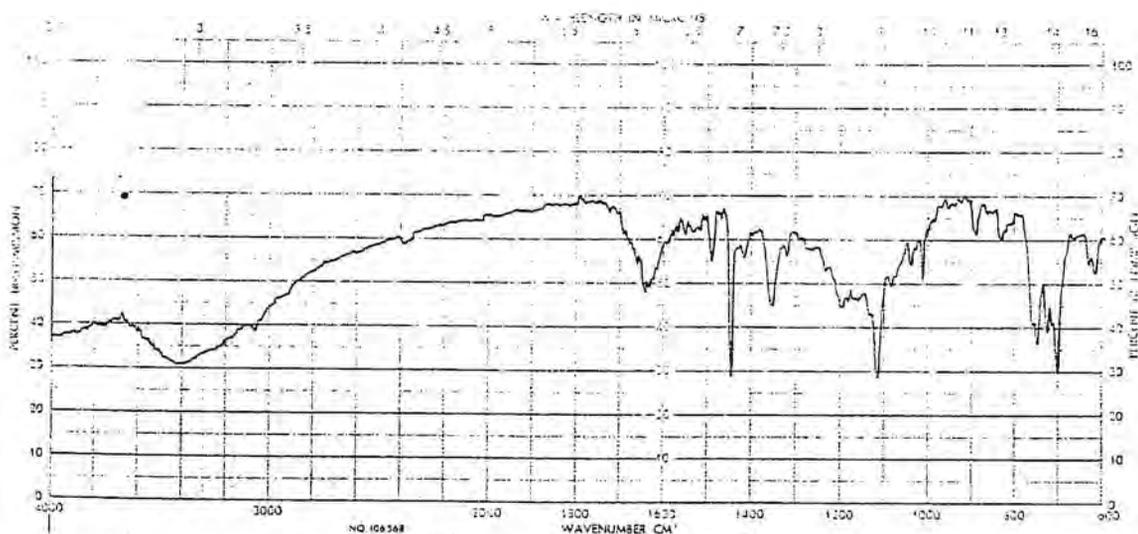


FIGURA 1-Espectro I.R. del compuesto
 $[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$.

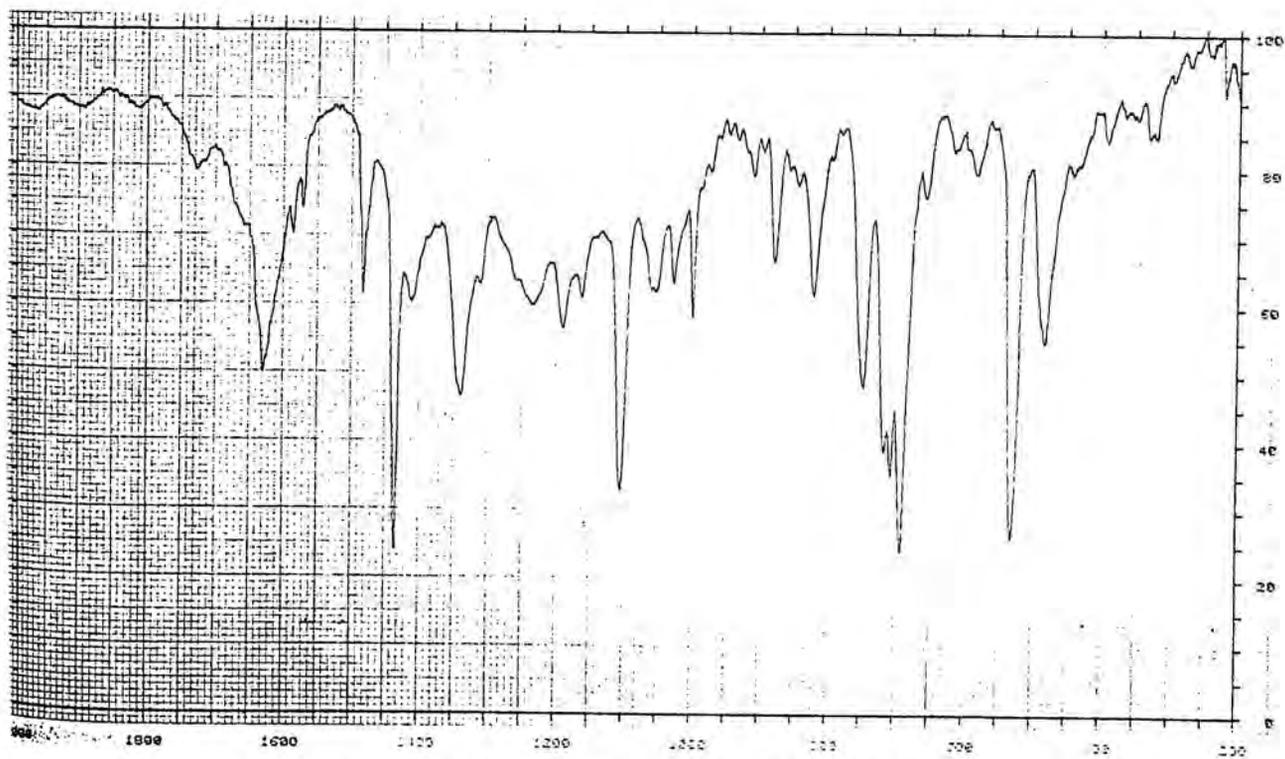


FIGURA 2-Espectro I.R. del compuesto
 $[\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{dppe})_2]$

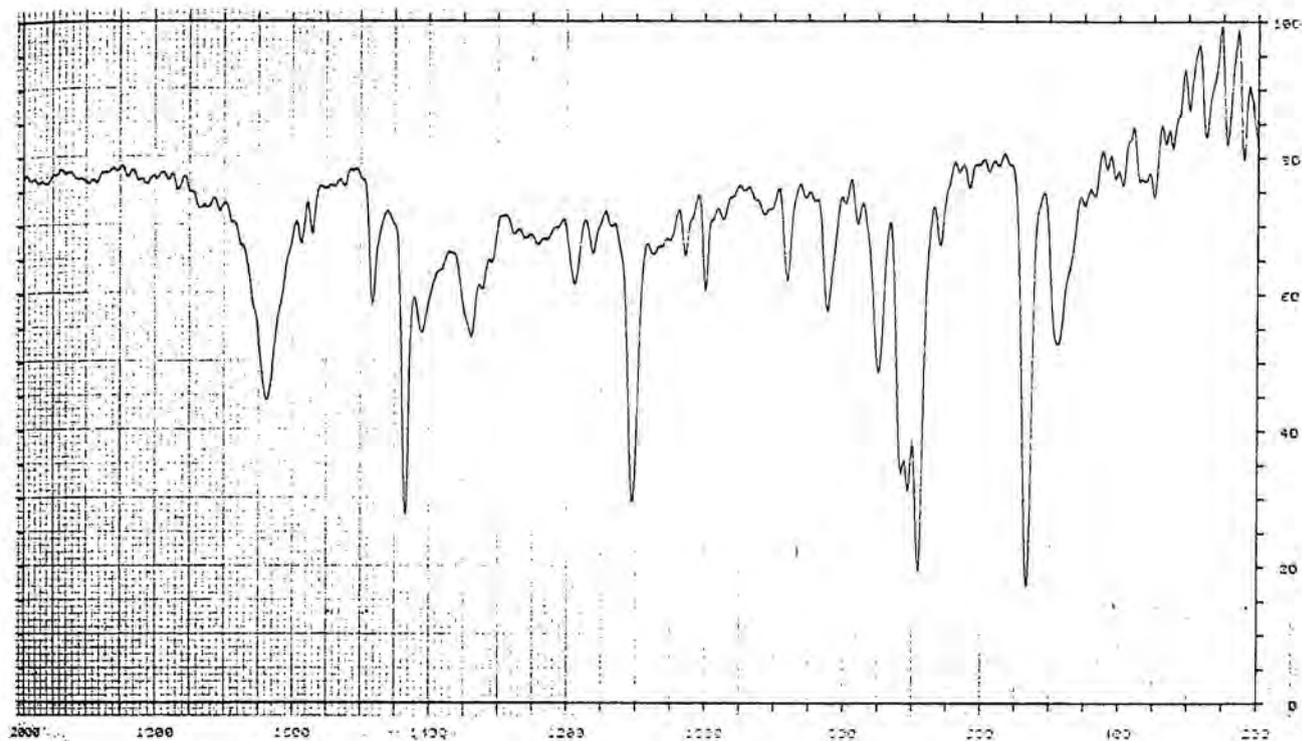


FIGURA 3-Espectro I.R. del compuesto
 $[Pt_2(C_6S_8)(dppe)_2]$

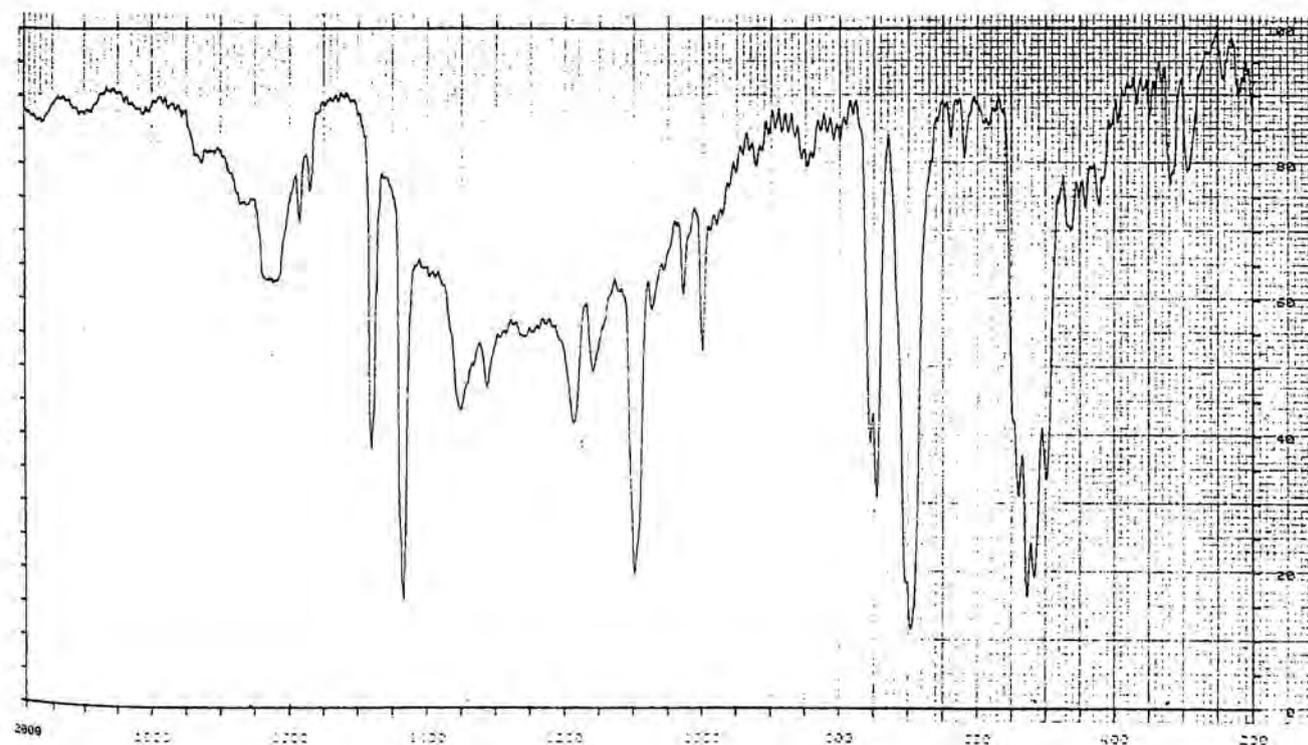


FIGURA 4-Espectro I.R. del compuesto
 $[Pt_2(C_6S_8)(PPh_3)_4]$

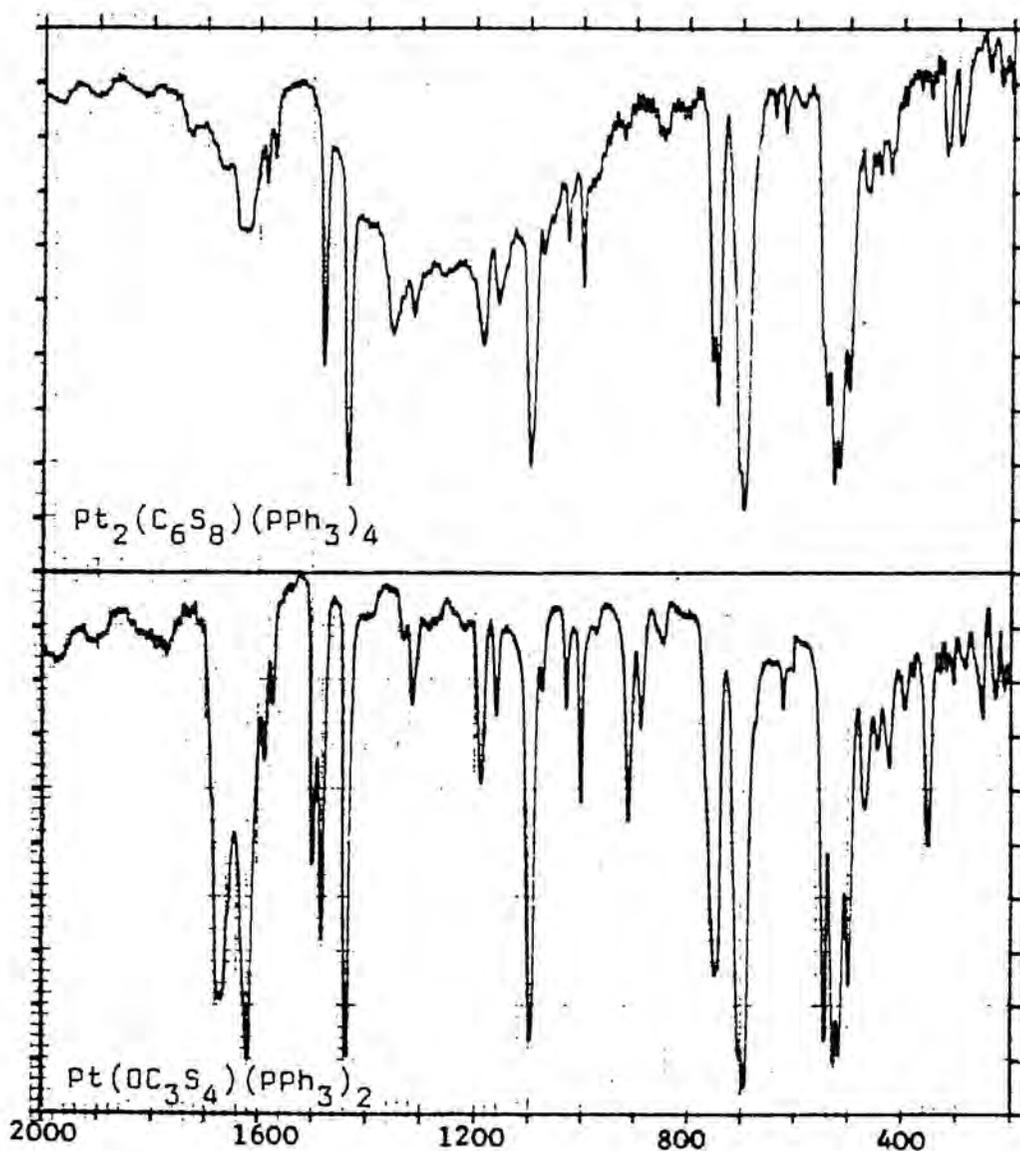


FIGURA 5-Espectros I.R. de $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ y $[\text{Pt}(\text{OC}_3\text{S}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, representados para su comparación.

7.4-DESCOMPOSICION DEL $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$.

En un intento de obtener monocristales del compuesto $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ se disolvió en metanol una pequeña cantidad de microcristales de este compuesto y se dejó evaporar la solución a temperatura ambiente, al aire y con luz solar. Al cabo de unos veinte días se obtuvieron monocristales de color verde, la estructura de los cuales fué resulta por Xavier Solans, del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona, y Gabriel Germain, del Laboratoire de Chimie Quantique de la Universidad de Lovaina. Los cristales correspondían al *cis*- $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1/2\text{CCl}_3\text{H}$, habiendo sido ya descrito el *cis*- $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2]$ por Briant et al. en un artículo (21) en el cual se describe la estructura cristalina del *cis*- $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CCl}_3\text{H}$.

Sin embargo, en el espectro RMN de ^{31}P de una solución clorofórmica de $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ preparada usando CCl_3H recién pasado por Al_2O_3 y registrado inmediatamente a la preparación de la solución (Figura 6), se observa únicamente el pseudotriplete 1:4:1 debido al acoplamiento con el platino con un desplazamiento químico de 14.31 ppm. La referencia interna usada es el H_3PO_4 y la constante de acoplamiento es de 3674 Hz. Tanto el desplazamiento químico como la constante de acoplamiento son muy diferentes de los valores observados en la bibliografía (21) para el producto *cis*- $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 21.37 ppm y 2981 Hz, respectivamente.

En cambio, en el espectro de RMN de ^{31}P de la misma solución, pero mantenida durante 10 días a la acción del aire y la luz, se observan evidentes señales de descomposición. (Ver figura 7). El espectro de RMN de ^1H de esta solución mantenida 10 días a la acción del aire y la luz solar, usando CDCl_3 como disolvente y TMS como referencia interna, presenta (Figura 8) una señal a ca. 0.06 ppm que puede ser atribuida al ^1H de la entidad -SH, de acuerdo también con Briant et al.

(21).

Así, pues, la descomposición en cloroformo del $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ es paulatina, dando lugar al cis- $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2]$. Los posibles mecanismos de descomposición son varios (radicalario, acción del HCl generado a partir de CCl_3H y la luz solar...) pero, en todo caso, la existencia del enlace Pt-S en el producto de descomposición y que sea de tipo cis, es una indicación de la existencia inicial del compuesto $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$.

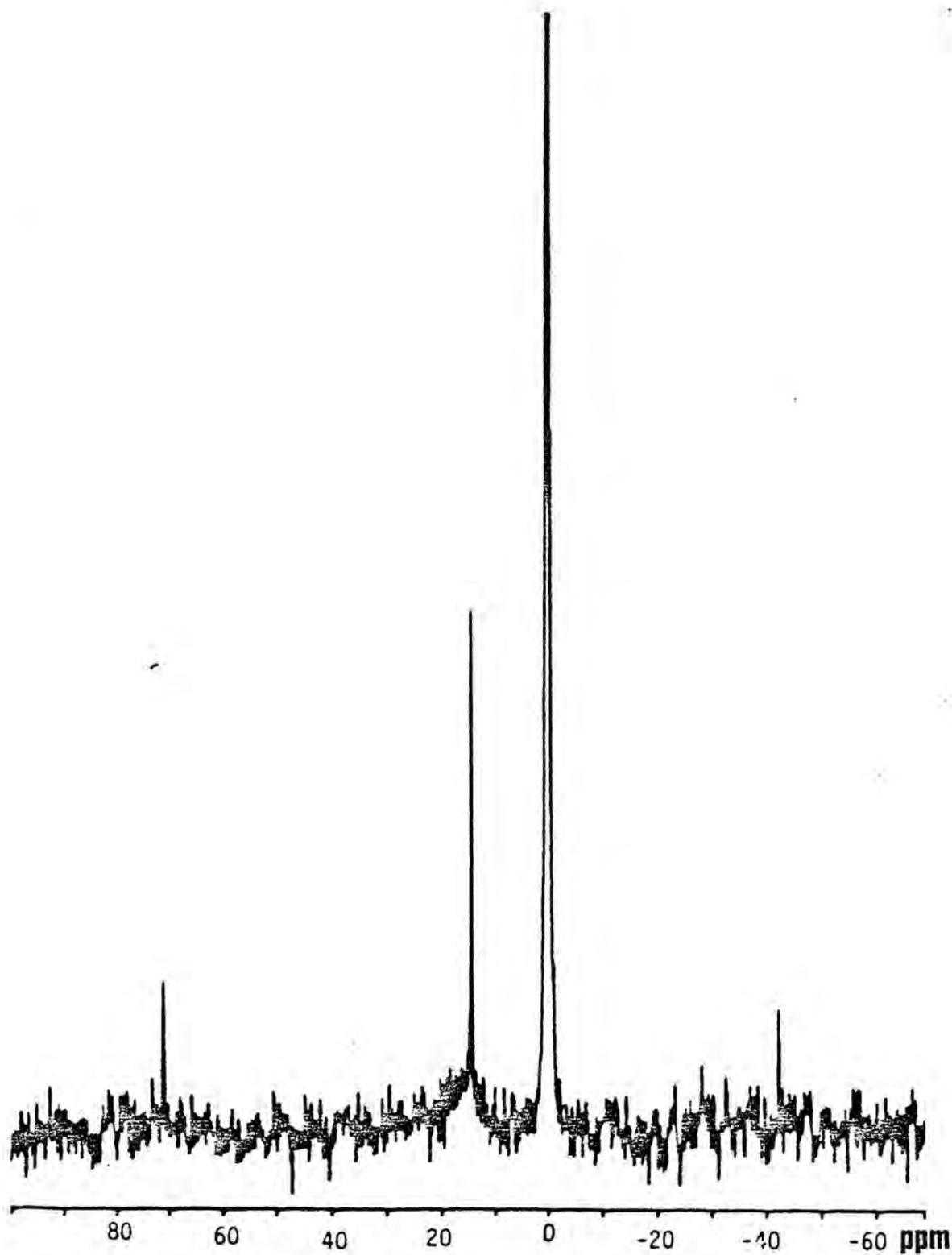


FIGURA 6-Espectro de RMN de ^{31}P para $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ disuelto en CCl_3H . Solución recién preparada.

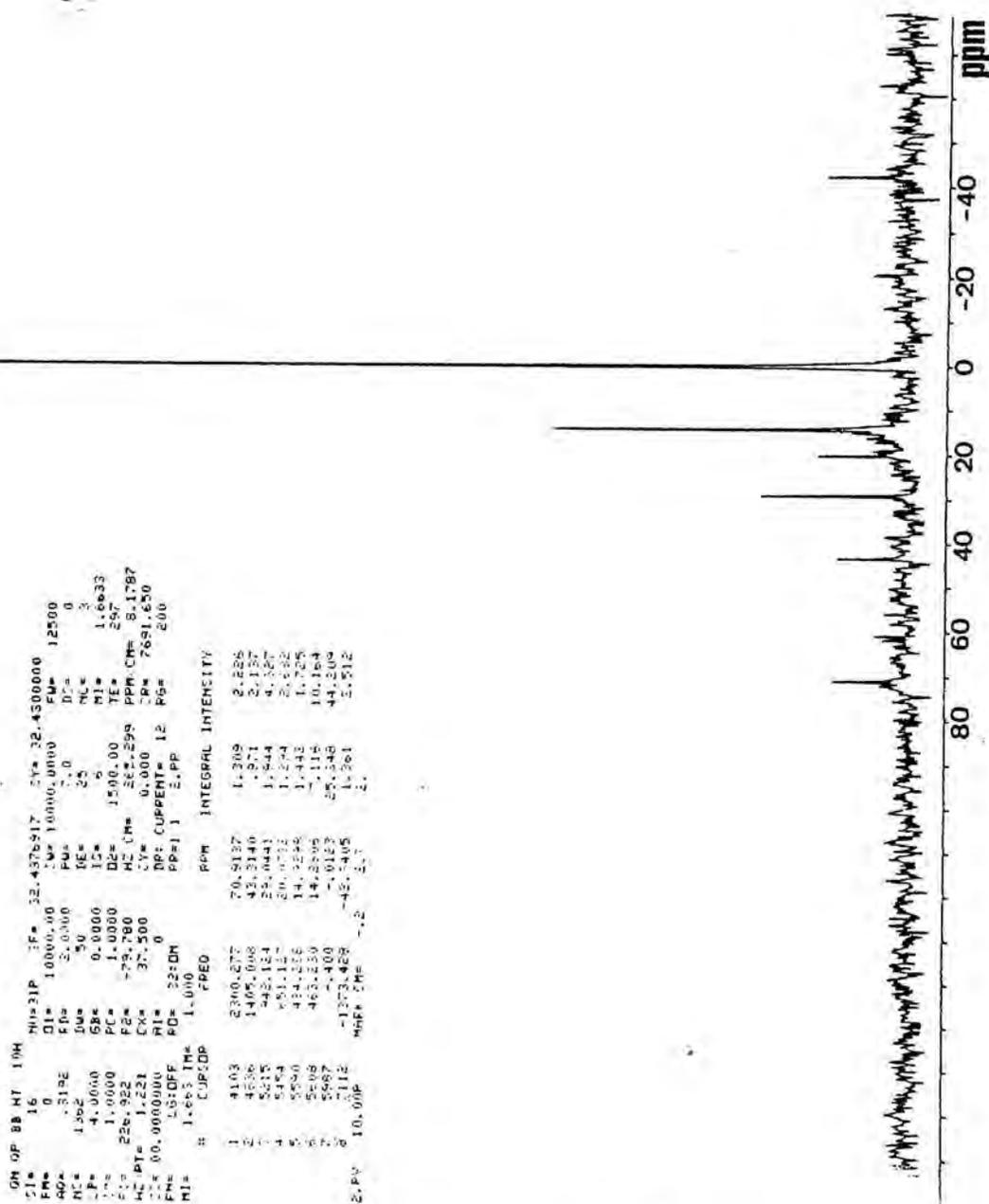


FIGURA 7-Espectro de RMN de ^{31}P para
 $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ en cloroformo, 10 días
 después de preparada la solución.

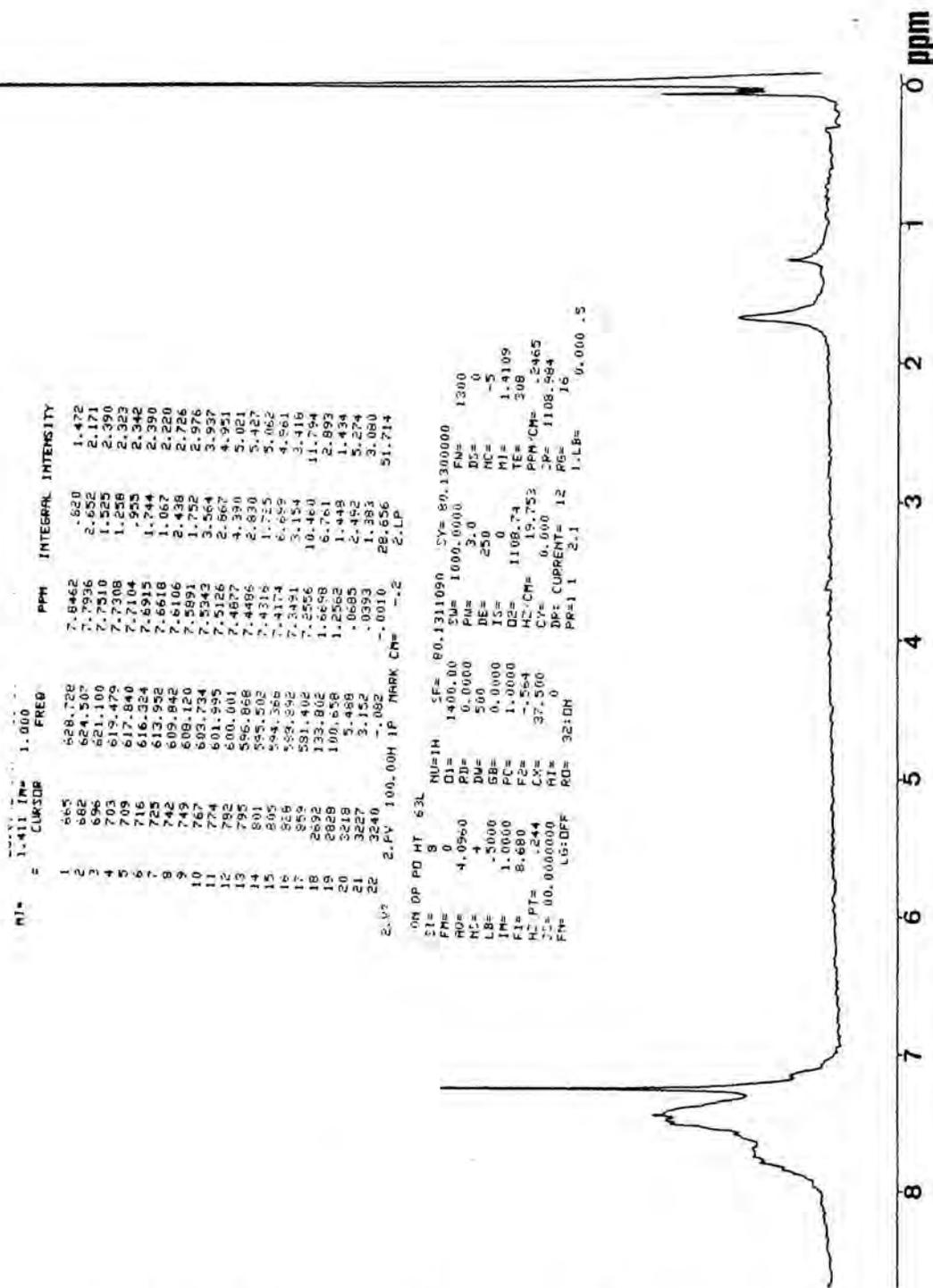


FIGURA 8-Espectro de RMN de ^1H para $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{S}_8)(\text{PPh}_3)_4]$ en cloroformo, 10 días después de preparada la solución. Evaporado el disolvente y disuelto el residuo en CDCl_3 . Referencia TMS.

7.5-RESOLUCION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2]_{1/2} \text{CCl}_3\text{H}$.

Se seleccionó un cristal verde oscuro, con hábito prismático, que fué montado en un Difractómetro Picker. Los parámetros de la celda (Tabla 2) se determinaron a partir de la medida de 15 reflexiones, afinando los parámetros de la celda por mínimos cuadrados. Las intensidades fueron recogidas con radiación K_{α} de Cu, monocromatizada por reflexión con un cristal de grafito. La técnica de medida fue la ω -scan, con un intervalo de 1° a una velocidad de 0.03°s^{-1} . Se midieron tres reflexiones cada dos horas como control de la intensidad y de la orientación, no observándose variaciones significativas. Se recogieron 5159 reflexiones independientes, dentro del intervalo $2 < \theta < 57^\circ$; 3988 de ellas se consideraron como observadas, aplicando la condición $I > 2.5\sigma(I)$. Sólo se efectuaron las correcciones de Lorentz y polarización.

La estructura se resolvió por métodos directos; con el sistema MULTAN de programas de ordenador (22) se localizó la posición del átomo de Pt, mientras que los restantes átomos, a excepción de los hidrógenos y el CCl_3H fueron localizados con el sistema DIRDIF de programas de ordenador (23). Se refinaron las posiciones isotrópicamente y un posterior mapa de diferencias indicó la presencia de cloroformo con un factor de ocupación de 0.5, según la altura de los máximos y con los átomos de cloro desordenados. Se prosiguió el afinamiento con el cloroformo isotrópicamente, mientras que para los demás átomos fue anisotrópicamente. Los grupos fenilo se afinaron con los ángulos y distancias fijados a 120.0° y 1.395 \AA , respectivamente. Un Fourier de diferencia en este estadio permitió localizar 25 átomos de hidrógeno que fueron afinados con un factor global de temperatura. El método de afinamiento que se ha seguido ha si-

do el de mínimos cuadrados, utilizando la matriz completa. La función minimizada fue $\omega[|F_o|^2 - |F_c|^2]^2$ con $\omega = (\sigma^2(F_o) + 0.0085|F_o|^2)^{-1}$. Se tuvieron en cuenta los factores de difusión anómala y el programa utilizado fue el SHELX 76 (24). El valor final de R fue 0.059 ($R_w = 0.067$) y un Fourier de diferencias final muestra un máximo de 0.6 eÅ^{-3} situado a 0.70 Å de S(2) y 1.80 Å del átomo de Pt.

7.6-ESTRUCTURA CRISTALINA DEL $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1/2 \text{CCl}_3\text{H}$.

En la Tabla 3 vienen dadas las coordenadas atómicas de los principales átomos y en la Tabla 4 las distancias y ángulos en los que interviene el átomo central de Platino.

La estructura molecular viene dada en la figura 9. La estructura cristalina consiste en moléculas discretas enlazadas por fuerzas de Van der Waals. El átomo de Platino está coordinado a dos átomos de fósforo y dos átomos de azufre (estando estos dos últimos en posición cis). Tal posición ya ha sido observada en el aducto clorofórmico 1:1 de la misma molécula (21). La principal diferencia entre las dos estructuras está en los ángulos de torsión C-P-Pt-S. En nuestro caso el valor absoluto es inferior a 2° . Ello permite una mayor planaridad en el grupo Pt, P₂, S₂ (máxima desviación 0.037 Å, en lugar de 0.06 Å en la estructura de Briant et al. (21). Tal efecto produce distancias Pt-P y Pt-S(2) más cortas y permite también un ángulo P(2)-Pt-S(1) menor (86.3(1) en lugar de 89.28(7)°), con lo que el ángulo S(2)-Pt-S(1) en nuestra estructura es más próximo a 90° que en la estructura de Briant y col. (86.9(1) en lugar de 83.14(8)°), lo cual permite una mayor aproximación de los átomos de hidrógeno de los grupos SH al platino, lo que justificaría el diferente color de los dos cristales (verde-oscuro en nuestro caso y amarillento el compuesto obtenido por Briant y col. (21)).

Datos cristalográficos

Fórmula	$[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2] \cdot 1/2\text{CCl}_3\text{H}$
Peso mol.	845.5
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{a}$
Z	4
a	15.521(6) Å
b	24.097(7) Å
c	10.303(3) Å
β	97.23(3)°
V	3823(2) Å ³
densidad	1.47 g.cm ⁻³
λ (CuK α)	1.5412 Å
Temperatura	ambiente

TABLA 2-Parámetros de la celda elemental
de $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1/2\text{CCl}_3\text{H}$

Pt	45583(4)	15235(1)	-9490(6)
S(1)	4309(3)	2082(2)	850(4)
S(2)	5642(3)	1090(2)	455(4)
P(1)	4863(2)	973(2)	-2586(3)
P(2)	3426(3)	1979(2)	-2082(4)
C(111)	5762(5)	488(4)	-2172(10)
C(121)	5248(7)	1343(4)	-3938(8)
C(131)	3944(6)	531(4)	-3109(9)
C(211)	2891(6)	1737(4)	-3662(8)
C(221)	2545(6)	2002(4)	-1075(9)
C(231)	3657(7)	2695(3)	-2459(11)

TABLA 3-Coordenadas atómicas
($\times 10^4$, Pt $\times 10^5$) de los átomos principales.

Pt-S(1)	2.362(3)
Pt-S(2)	2.324(3)
Pt-P(1)	2.243(3)
Pt-P(2)	2.267(3)
S(1)-Pt-S(2)	86.9(1)
S(2)-Pt-P(1)	89.8(1)
P(2)-Pt-S(1)	86.3(1)
P(2)-Pt-P(1)	97.0(1)

TABLA 4-Distancias (Å) y ángulos (°)
principales.

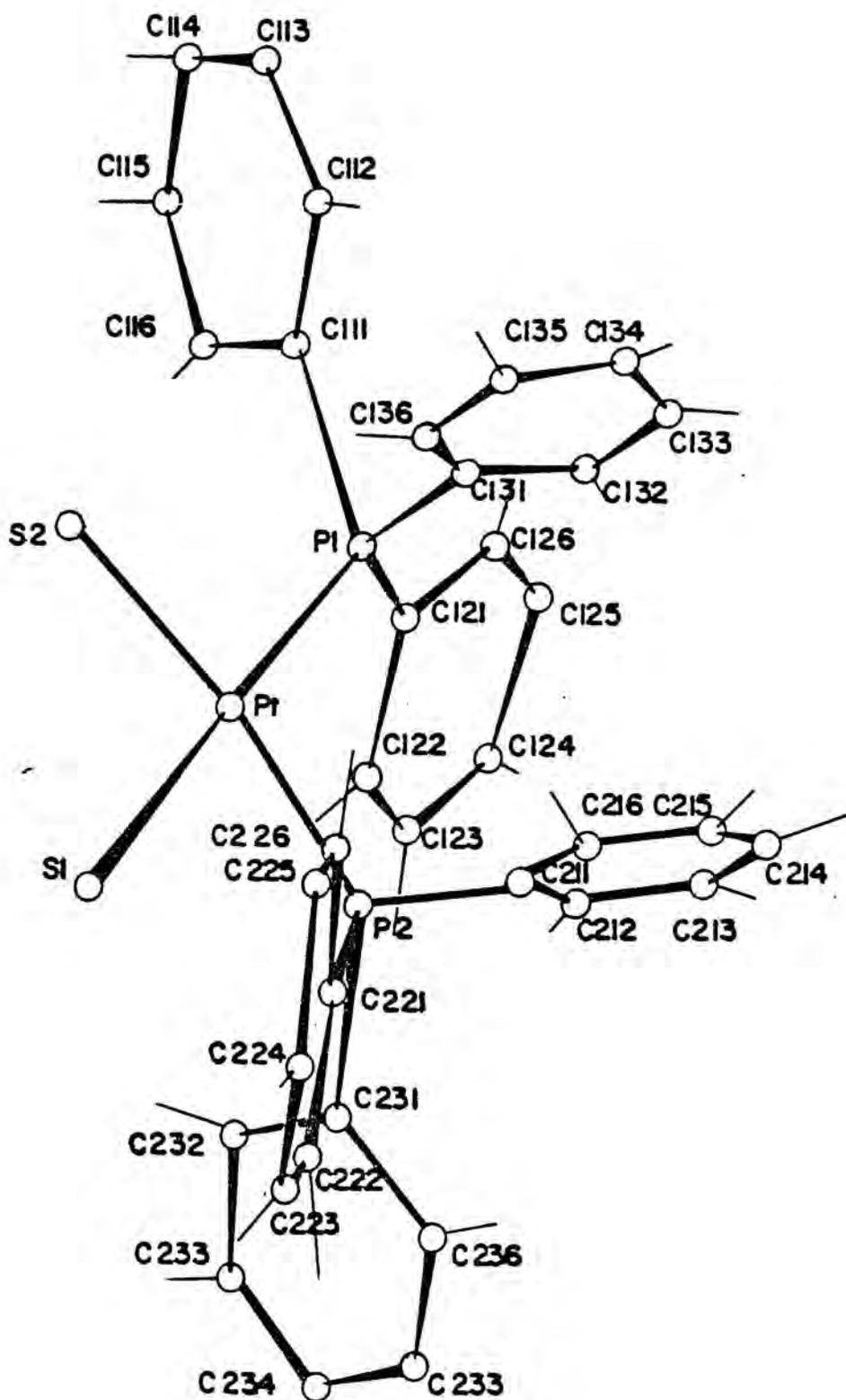


FIGURA 9-Estructura molecular del
 $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

7.7-BIBLIOGRAFIA.

- (1) R.R.Schumaker, E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc.99, 5521 (1977).
- (2) R.R.Schumaker, E.M.Engler; J.Am.Chem.Soc.102, 6651 (1980).
- (3) N.M.Rivera, E.M.Engler, R.R.Schumaker; J.Chem.Soc., Chem. Commun. 184 (1979).
- (4) E.M.Engler, K.H.Nichols, V.Patel, N.M.Rivera, R.R.Schumaker; U.S.Patent, 4.111.857, Set., 5 (1978).
- (5) B.K.Teo y P.A.Snyder-Robinson; Inorg.Chem., 18, 1490 (1979).
- (6) B.K.Teo y P.A.Snyder-Robinson; Inorg.Chem., 20, 4235 (1981).
- (7) B.K.Teo, F.Wudl, J.H.Marshall y A.Kruger; J.Am.Chem.Soc. 99, 2349 (1977).
- (8) B.K.Teo y P.A.Snyder-Robinson; Inorg.Chem.17, 3489 (1978).
- (9) B.K.Teo, F.Wudl, J.J.Hauser y A.Kruger; J.Am.Chem.Soc.99, 4862 (1977).
- (10) B.K.Teo; Adv.Chem.Ser., N°173, 364 (1979).
- (11) F.Götzfield, W.Beck, A.Beck y A.Sebald; Angew.Chem.Int. Ed.Eng.18, 463 (1979).
- (12) P.G.Jones, G.M.Sheldrick, A.Fügner, F.Götzfield y W.Beck; Chem.Ber.114, 1413 (1981).
- (13) R.D.Wiffen; J.Chem.Soc., 1350 (1956).
- (14) G.B.Deacon, J.H.S.Green; Chem.Ind.1031 (1965).
- (15) G.B.Deacon y J.H.S.Green; Spectrochim.Acta, 24A, 845 (1968).
- (16) M.Bacci; Spectrochim.Acta, 28A, 2286 (1972).
- (17) W.Simon, J.T.Clerc; "Strukturaufklärung Organischen Verbindungen Spectroskopischen Methoden".-Akademische Verlagsgesellschaft.-Fankfort (1968).
- (18) C.Bianchini, A.Meli y A.Orlandi; Inorg.Chem.21, 4166 (1982).
- (19) J.P.Fackler Jr., W.C.Seidel; Inorg.Chem.8, 1631 (1969).
- (20) R.O.Gould, A.M.Gunn, T.E.M.Van der Hark; J.Chem.Soc., Dalton Trans. 1714 (1976).
- (21) C.E.Briant, G.R.Hughes, P.C.Minshall y D.M.P.Mingos; J.Organomet.Chem.202, C18-C20 (1980).

- (22) P. Main, S. E. Fiske, S. L. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Leclercq y M. M. Woolfsen; "MULTAN, an automatic system of computer programs for crystal structure determination from X-ray diffraction data (1980)."-Univ. de York, England y Univ. de Lovaina, Belgium.
- (23) P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesburg, R. O. Gould, T. E. M. Van der Hark y P. A. J. Prock; "DIRDIF (1980), Tech. Rep. 1980/81". Crystallography Labo., Toernorveld, Nijmegen. The Netherlands.
- (24) G. M. Sheldrick; "SHELX, a computer program for Crystal structure determination, (1976)."-Univ. of Cambridge, England.

CAPITULO 8

METODOS EXPERIMENTALES

8. METODOS EXPERIMENTALES.

8.1-SINTESIS.

La mayor parte de las síntesis han sido efectuadas bajo atmósfera inerte (utilización de línea de vacío) con el fin de evitar la alteración de los compuestos a causa del oxígeno atmosférico. Los disolventes fueron sistemáticamente destilados y desgasados antes de su utilización.

8.2-ANALISIS ELEMENTALES.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y halógenos han sido efectuados en la Sección de Análisis del Instituto de Bio-Orgánica del Patronato Juan de la Cierva (C.S.I.C.) de Barcelona, o bien por el Servicio de Análisis del Laboratoire de Chimie de Coordination del C.N.R.S. de Toulouse (Francia). El sodio ha sido analizado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona utilizando un aparato Perkin Elmer de absorción atómica. Los análisis del resto de elementos (metales, fósforo, azufre) han sido efectuados por el Servicio Central de Microanálisis del C.N.R.S. de Lyon.

8.3-ESPECTROS INFRARROJOS.

Este tipo de espectros han sido obtenidos en

los espectrofotómetros Beckman IR-20 A ,aplicable al intervalo comprendido entre 4000 y 250 cm^{-1} ;Beckman Acculab 4, aplicable al intervalo comprendido entre 4000 y 600 cm^{-1} y Perkin-Elmer modelo 577,aplicable al intervalo comprendido entre 4000 y 200 cm^{-1} .

Los espectros fueron obtenidos utilizando pastillas de KBr o CsBr,preparadas de la forma habitual en molde,bajo presión y al vacio.

8.4-ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA.

Los espectros electrónicos se registraron en un aparato Beckman UV-5230 con barrido automático entre los 200 y 700 nm,de doble haz y con un registrador potenciométrico Beckman.

Al ser necesario obtener el espectro en sólido,se utilizó la técnica de pastillas de KBr,obtenidas bajo presión,en molde y al vacio,con referencia de KBr.

8.5-DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X (DIFRACCION DE POLVO).

Para la obtención de los difractogramas de polvo,se ha empleado un difractómetro Philips,compuesto de un generador de rayos X de 3 Kw de potencia,tubo de difracción de alta intensidad,con anticátodo de cobre,de 200 W de potencia,goniómetro de exploración vertical,tubo contador proporcional y un panel electrónico de medida con registrador automático.Se utilizaron portamuestras apropiados,donde se coloca la muestra finamente pulverizada y compactada.

8.6-RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{31}P y ^1H se registraron en un espectrómetro Brucker WP-80-SY usando H_3PO_4 como referencia interna y CDCl_3 como disolvente para los de fósforo, y TMS y CDCl_3 para los de protón.

8.7-TERMOGRAVIMETRIA.

Las termogravimetrías han sido registradas en una termobalanza Perkin Elmer modelo TGS-1 en el Instituto de Química Bio-Orgánica del Patronato Juan de la Cierva del C.S.I.C.

La metodología de trabajo fue la rutinaria, registrándose la variación de peso experimentada por la muestra en función de la temperatura.

8.8-RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.

Los espectros de RPE sobre muestras sólidas han sido registrados en un espectrómetro VARIANT E-109-E en el Instituto de Química Bio-Orgánica del Patronato Juan de la Cierva del C.S.I.C.

8.9-VOLTRAMETRIAS CICLICAS.

Los voltaamperogramas cíclicos se registraron en un DACFAMOV, modelo 1, sistema de medidas electroquímicas desarrollado en el Laboratoire de Chimie de Coordination del C.N.R.S. de Toulouse (1).

8.10-MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE SUSTANCIAS PULVERIZADAS Y COMPACTADAS.

Las medidas se efectuaron sobre la pastilla que se obtiene comprimiendo la muestra finamente pulverizada situada en el interior de un tubo capilar entre dos pistones metálicos. Para la medida de resistencias se utilizó un puente de medida Wayne Kerr modelo 8605 (Toulouse) o un multímetro Hewlett-Packard 4345A (Barcelona). Las medidas de resistencia se efectúan mientras la pastilla sufre presión. La figura 1 muestra el montaje utilizado.

8.11-ESPECTROS DE MASAS DE ALTA RESOLUCION.

Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron en un Variant MAT 311 A (70 eV) con sonda de introducción directa.

8.12-MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

Para estas medidas se ha utilizado el conjunto de aparatos constituido por una microbalanza Sartorius acoplada a un electroimán Drusch. El conjunto está conectado a un microordenador Min 11/03. Estas medidas se realizaron en el Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse.

También se ha utilizado un Variant, equipado con un electroimán de 4 pulgadas y una balanza electrónica CAHN-RG en las medidas de susceptibilidad magnética realizadas en el Patronato Juan de la Cierva (C.S.I.C.) de Barcelona.

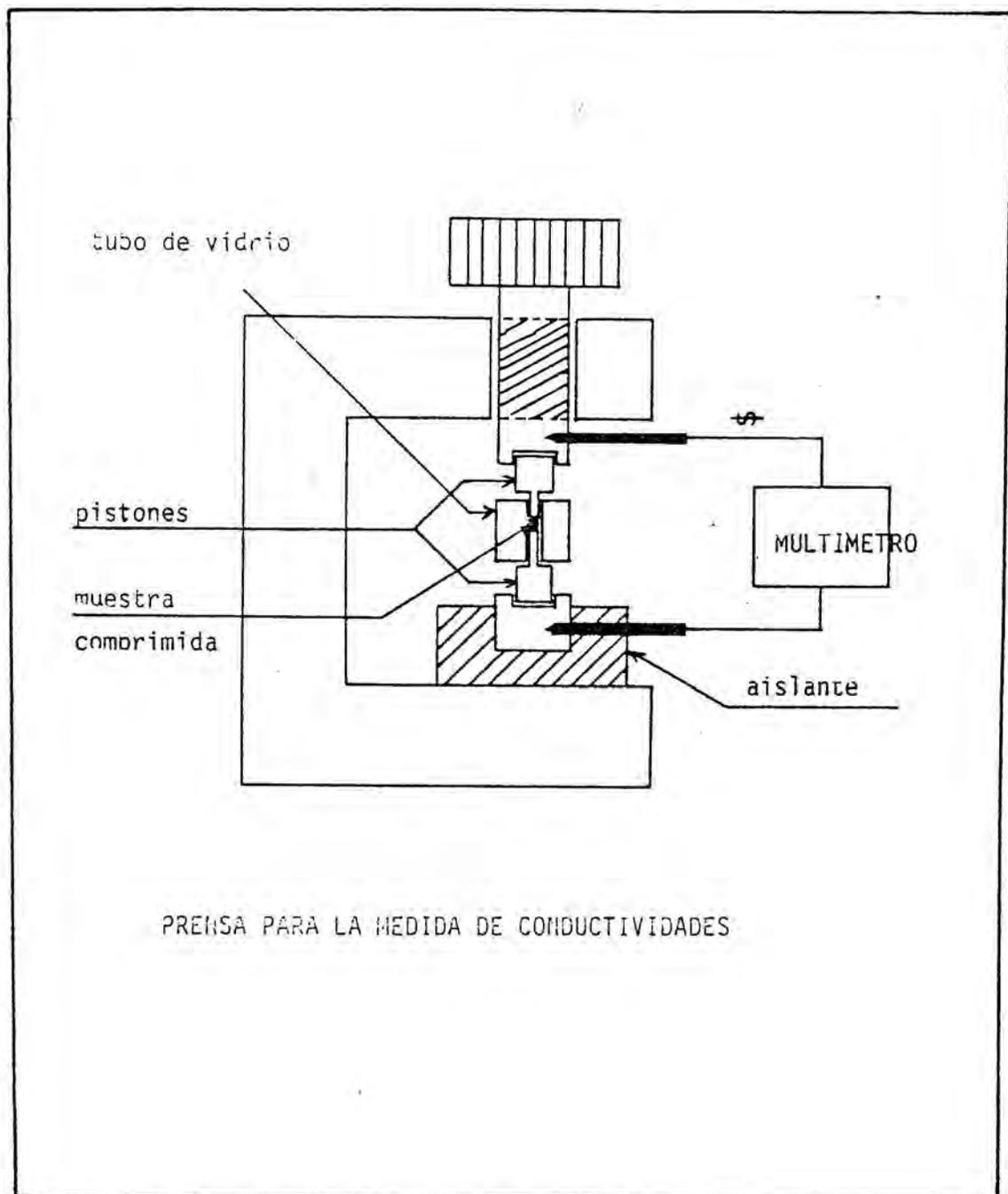


FIGURA 1

8.13-ESPECTROS DE RESONANCIA RAMAN.

Estos espectros se registraron en el Laboratoire d'Spectroscopie Infrarouge de Bordeaux (Francia) en un espectrofotómetro Coderg T 800 con triple monocromador equipado con un láser de Argon ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) Spectra-Physics 164.

8.14-RESOLUCION DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

Una vez escogido el monocristal, éste se montó en un difractómetro automático de rayos X Philips Pw-1100 de cuatro círculos (Barcelona) o Picker (Loveina) para la medida de las intensidades de las reflexiones, para las cuales sólo se efectuaron las correcciones de Lorentz y de polarización. Las estructuras se resolvieron por métodos directos, usando el sistema MULTAN de programas de ordenador (2). En el caso del $[\text{Pt}(\text{SH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1/2\text{CCl}_3\text{H}$ se utilizó también el sistema DIRDIF de programas de ordenador (3).

Las estructuras se refinaron isotrópica y anisotrópicamente utilizando el método de los mínimos cuadrados con inversión de la totalidad de la matriz de las ecuaciones normales, usando el programa de ordenador SHELX76 (4).

8.15-BIBLIOGRAFIA.

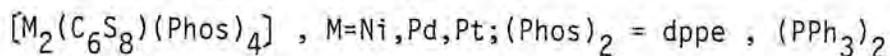
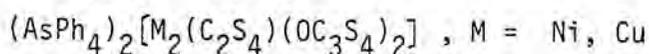
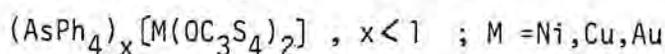
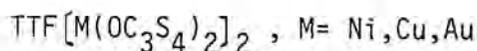
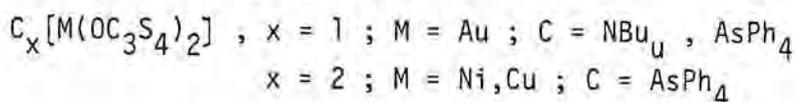
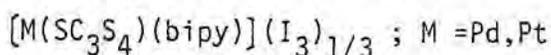
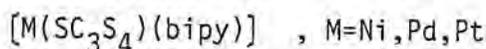
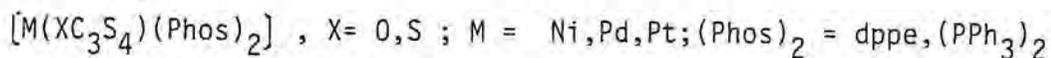
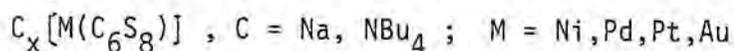
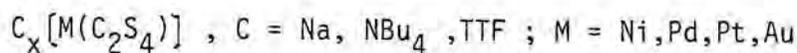
- (1) R.Dartiguepeyron.-These d'Ingénieur CNAM.-Toulouse (1983).
- (2) P.Main,S.E.Fiske,S.L.Hull,L.Lessinger,G.Germain,J.P. Leclerq y M.M.Woolfson; MULTAN,an authomatic system of computer programs for crystal structure determination from X-ray diffractio data.-Univ. de York (Inglaterra) y Univ. de Lovaina (Bélgica).
- (3) P.T.Beurskens,W.P.Bosman,H.M.Doesburg,R.O.Gould,T.E.M. Van der Hark y P.A.J.Prock; DIRDIF(1980),Tech.Rep. 1980/81.-Crystallography Labo.,Toernorveld,Nijmegen.-Holanda.
- (4) G.M.Sheldrick; SHELX,a computer program for crystal structure determination (1976).-Univ. de Cambridge (Inglaterra).

CAPITULO 9

CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES.

1.- Se han preparado los siguientes nuevos compuestos:



2.- Todos los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo han sido caracterizados mediante las técnicas habituales. Los análisis de todos ellos, excepto en el caso de los polímeros $C_x[M(C_2S_4)]$ y $C_x[M(C_6S_8)]$, coinciden satisfactoriamente con las fórmulas propuestas.

3.- Los análisis elementales y termogravimétricos de ambos tipos de polímeros indican la presencia de cantidades variables de disolvente (metanol). Además, la serie $C_x[M(C_2S_4)]$ se halla probablemente impurificada por las especies $C_x[M(OC_3S_4)_2]$ provenientes de

la semiapertura de una parte del compuesto de partida $O_2C_4S_4$ (Cfr. Conclusión 11). Todos estos polímeros son negros, aparentemente amorfos, presentan una fuerte absorción en el infrarojo (dan una línea recta) y son muy conductores, incrementándose esta propiedad con la oxidación parcial.

- 4.- La semiapertura del compuesto orgánico $O_2C_4S_4$ en medio metanólico de metóxido de sodio para dar el dianión $OC_3S_4^{2-}$ se ha puesto de manifiesto mediante la síntesis y caracterización de la serie de compuestos $[M(OC_3S_4)(Phos)_2]$. El espectro i.r. de estos compuestos presenta dos bandas en la región comprendida entre 1700 y 1600 cm^{-1} , características de la agrupación $C=O$. Los espectros de masas de alta resolución confirmaron la fórmula propuesta.
- 5.- También se ha puesto de manifiesto esta semiapertura mediante la síntesis y caracterización del compuesto orgánico $(COPh)_2(OC_3S_4)$ obtenido por adición de cloruro de benzoilo a la solución generada por acción del metóxido de sodio en metanol sobre el $O_2C_4S_4$.
- 6.- Se han preparado asimismo los compuestos $[M(SC_3S_4)(Phos)_2]$ análogos a los anteriores, con agrupación terminal $C=S$ en lugar de $C=O$. En ellos no aparecen las dos bandas típicas del enlace $C=O$ mencionadas anteriormente. Se ha resuelto la estructura cristalina del $[Pt(SC_3S_4)(dppe)]$.
- 7.- Los intentos de oxidación de las series $[M(XC_3S_4)(Phos)_2]$, $X=O,S$, mediante iodo o bromo no han dado resultados satisfactorios. En

todos los casos hay muestras evidentes de descomposición.

- 8.- Los nuevos compuestos $[M(SC_3S_4)(bipy)]$ se han caracterizado mediante espectroscopía i.r. y voltametría cíclica, comparándose los resultados obtenidos con los descritos en la bibliografía para la serie $[M(SC_3S_4)_2]^{n-}$, $M = Ni, Pd, Pt$.
Los intentos de obtener los compuestos análogos a los anteriores de fórmula $[M(OC_3S_4)(bipy)]$ no han dado resultado.
- 9.- Se ha procedido a la oxidación con iodo de los compuestos de la serie $[M(SC_3S_4)(bipy)]$. Para $M = Pd, Pt$ se han obtenido dos nuevas especies con propiedades conductoras que responden a la fórmula $[M(SC_3S_4)(bipy)](I_3)_{1/3}$. La presencia del anión I_3^- se ha puesto de manifiesto mediante los espectros de Raman de Resonancia.
- 10.- La semiapertura del compuesto $O_2C_4S_4$ se ha puesto nuevamente de manifiesto en la serie $[M(OC_3S_4)_2]^{n-}$, $M = Ni, Cu, Au$. Dichos compuestos también presentan en el i.r. las bandas características de la agrupación $C=O$ en la zona $1700-1600\text{ cm}^{-1}$.
- 11.- Estos compuestos pueden ser parcialmente oxidados mediante TTF^+ o iodo dando especies conductoras de fórmula $TTF[M(OC_3S_4)_2]_2$ y $(AsPh_4)_x[M(OC_3S_4)_2]$, $x < 1$, respectivamente.
- 12.- La oxidación mediante el oxígeno del aire de la especie $(AsPh_4)_2[Cu(OC_3S_4)_2]$ en solución de acetona/etanol, condujo a la forma-

ción de un nuevo compuesto de fórmula $(AsPh_4)_2[M_2(C_2S_4)(OC_3S_4)_2]$, del cual se determinó su estructura cristalina. En ella se encuentran el anión tetratiooxalato puente $(C_2S_4)^{2-}$ y los aniones terminales $OC_3S_4^{2-}$. Se trata, por consiguiente, de la primera estructura en la que se demuestra por difracción de rayos X la existencia del dianión $OC_3S_4^{2-}$. Este compuesto presenta también en el i.r. las bandas características de la agrupación C=O en la zona $1700-1600\text{ cm}^{-1}$.

- 13.- La acción del metóxido de sodio sobre el compuesto $O_2C_8S_8$ conduce a su total apertura originando el tetraanión $C_6S_8^{4-}$. Prueba de ello es la síntesis y caracterización de la serie de compuestos $[M_2(C_6S_8)(Phos)_4]$. Los intentos de obtener un cristal único de alguna de estas especies han sido negativos, debido a su insolubilidad y facilidad de descomposición. La descomposición del $[Pt_2(C_6S_8)(PPh_3)_4]$ en cloroformo, condujo a la formación de cristales de $cis-[Pt(SH)_2(PPh_3)_2] \cdot \frac{1}{2}CCl_3H$ que permitieron su determinación estructural.
- 14.- Se ha demostrado que la oxidación parcial mediante iodo, bromo, oxígeno, TTF^+ o electroquímicamente da lugar a compuestos de valencia mixta o transferencia de carga, altamente conductores, tanto en los polímeros tipo cinta como en los polímeros de apilamiento monodimensionales. Este resultado era de prever a partir de la teoría de bandas y los datos experimentales recogidos hasta la fecha.