

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Ag

Eleonora Freire, Ricardo Baggio, Pilar Amo Ochoa y [Mariana Dennehy](#)

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina.

Email: mdennehy@uns.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En la síntesis de compuestos de coordinación, cuando se utilizan centros metálicos de Ag(I), al tener una esfera de coordinación muy versátil, permiten obtener estructuras muy diversas, aun utilizando el mismo anión y coligandos similares. En el caso de los tiosacarinatos de plata, esta característica ha sido ampliamente comprobada [1]. Los polímeros de coordinación son uno de los tópicos que mayor interés despiertan actualmente por sus variadas propiedades. Entre ellas, resulta de interés estudiar la conductividad eléctrica por su posible impacto tecnológico [2]. Continuando los estudios sobre el sistema Ag-tiosacarinato, en este trabajo presentamos la síntesis y la caracterización estructural de un nuevo polímero de coordinación, $[Ag_4(tsac)_4(TMDP)] \cdot DMSO$ (**1**), (tsac=anión tiosacarinato; TMDP=trimetilendipiridina, DMSO=dimetilsulfóxido). Se presenta también un estudio de la conductividad eléctrica de este y de otros tiosacarinatos de plata poliméricos, $[Ag_2(tsac)_2(4,4'-bipiridina)_{1.5}]_n$ [3] y $[Ag(tsac)(4-MeOPy)]_n$ (4-MeOPy: 4 metoxipiridina) [4], con el objetivo de comparar las diferencias de conductividad eléctrica y correlacionar las mismas con sus diferencias estructurales (Figura 1 a-c).

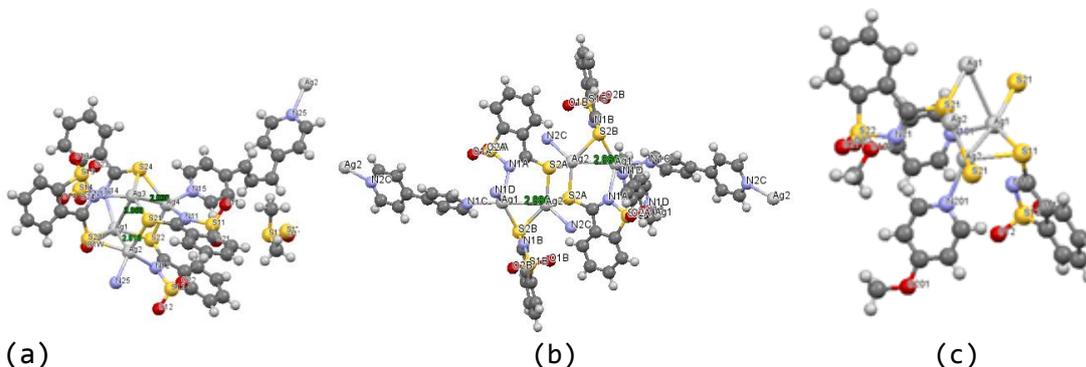
EXPERIMENTAL

El nuevo compuesto se sintetizó agregando 12 mg de Htsac (0,06 mmol), 10 mg de $AgNO_3$ (0,06 mmol) y 24 mg de TMDP (0,12 mmol) (relación molar 1:1:2, todos sólidos) a 2 mL de DMSO. En la solución resultante, de color amarillo, límpida, se difundieron lentamente 2 mL de CH_2Cl_2 . Diez días después aparecieron cristales adecuados para su estudio estructural por difracción de rayos X. Se registró el espectro FTIR del compuesto en una dispersión de KBr. Las medidas de conductividad eléctrica se registraron conectando al sistema un monocristal del compuesto a medir a través de dos puntas de wolframio a temperatura ambiente (300 K). Para ello se aplicó una rampa de voltaje entre +10V y -10V sobre dichas puntas y, simultáneamente se registró la corriente eléctrica que atraviesa la muestra como consecuencia de la diferencia de potencial.

RESULTADOS

La estructura determinada por DRX de mono cristal se presenta en el Esquema 1 (a). Un corazón de 4 átomos de plata se encuentra rodeado por cuatro ligandos tiosacarinatos. Dentro de este corazón, aparecen los átomos de Ag unidos por tres distancias cortas Ag-Ag: Ag1-Ag3 (3.0693(9) Å), Ag3-Ag4 (2.8304(9) Å) y Ag2-Ag1 (2.918(1) Å). Las últimas dos distancias pueden considerarse distancias de enlace de tipo “*argentofilicas*”, dentro del criterio de “*argentofilicidad soportada*” presentado, entre otros autores, por Schimdbaur y Schier [5]. Los cuatro aniones tiosacarinato coordinan a los centros metálicos por medio del azufre exocíclico y del nitrógeno endocíclico, en una coordinación de tipo μ -3, con el azufre formando puente con dos centros metálicos. El hecho de que los cuatro aniones coordinen de la misma manera se ve reflejado en el espectro de IR (Figura 2), que muestra sólo una banda de absorción para el anión. En el mismo espectro pueden observarse también las bandas correspondientes al

coligando nitrogenado. La celda presenta una molécula de DMSO como solvente de cristalización. El ligando trimetilendipiridina forma un puente coordinando a los átomos de Ag₂ y Ag₄.



(a) **Figura 1.** Esquema molecular de (a) $[Ag_4(tsac)_4(TMDP)] \cdot DMSO$ (b) $[Ag_2(tsac)_2(4,4'$
 bipyridina) $_{1.5}]_n$
 (c) $[Ag(tsac)(4-MeOpy)]_n$

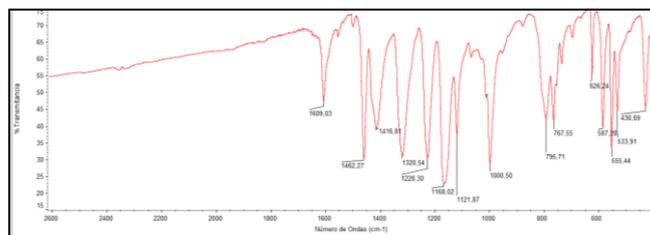


Figura 2. FTIR de $[Ag_4(tsac)_4(TMDP)] \cdot DMSO$

Los monocristales utilizados en las medidas de conductividad eléctrica, así como las conexiones realizadas se muestran las Figuras 2 (a –c). Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 3 (a-c).

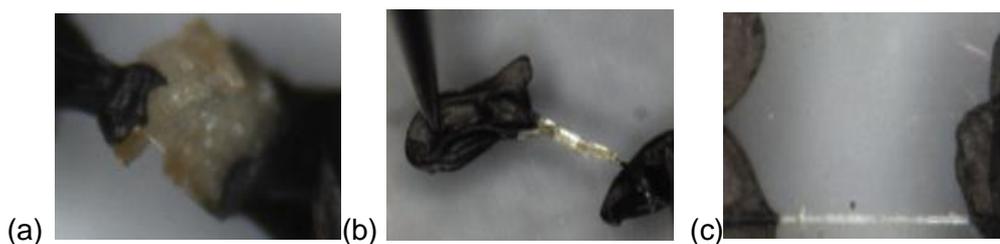


Figura 2. Monocristales contactados con una pasta de grafito (a)
 $[Ag_4(tsac)_4(TMDP)] \cdot DMSO$ (b) $[Ag_2(tsac)_2(4,4'$
 bipyridina) $_{1.5}]_n$
 (c) $[Ag(tsac)(4-MeOpy)]_n$

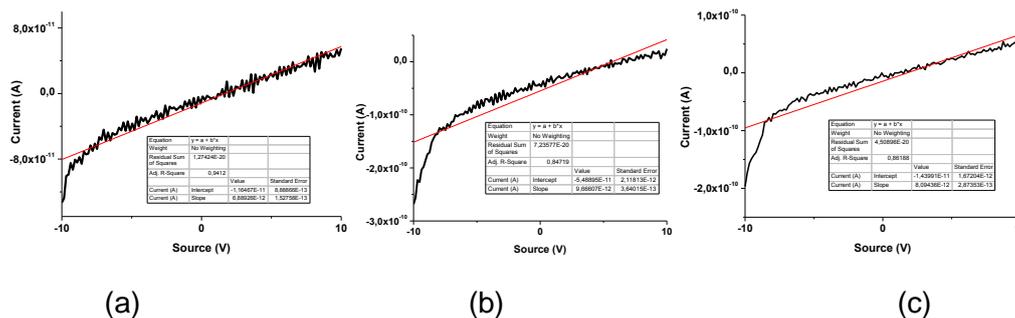


Figura 3. Gráficas representando la intensidad frente al voltaje aplicado. (a) $[Ag_4(tsac)_4(TMDP)] \cdot DMSO$ (b) $[Ag_2(tsac)_2(4,4'-bipiridina)_{1.5}]_n$
(c) $[Ag(tsac)(4-MeOpy)]_n$

La conductividad eléctrica medida en dos contactos con tinta de grafito a 25°C para los cristales estudiados resultó: $2,9 \cdot 10^{-7}$ (S/cm) para $[Ag_2(tsac)_2(4,4'-bipiridina)_{1.5}]_n$; $2,5 \cdot 10^{-8}$ S/cm para $[Ag_4(tsac)_4(TMDP)] \cdot DMSO$ y $9,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm para $[Ag(tsac)(4-MeOpy)]_n$. Los valores obtenidos indican que los polímeros estudiados podrían presentar un comportamiento semiconductor, con un valor de conductividad moderado.

CONCLUSIONES

La estructura del compuesto obtenido muestra, como era esperable, los centros metálicos de Ag coordinados al anión tiosacarinato, y dos de ellos al coligando TMDP, formando un polímero de coordinación a través del puente determinado por la base piridínica. El compuesto que mostró la conductividad eléctrica mayor, $[Ag(tsac)(4-MeOpy)]_n$, forma puente entre los centros metálicos a través de uniones Ag-S, como por ejemplo: 2,671 Å (Ag3-S21), 2,514 Å (Ag1-S11), 2,531(1) Å (S21-Ag2), 2,822(1) Å (S21-Ag2). En los otros dos compuestos en los que los puentes se realizan a través de las bases nitrogenadas la conductividad disminuye notablemente.

REFERENCIAS

- [1] R. A. Burrow; G. Z. Belmonte, V. Dorn; M. Dennehy. Inorg. Chim. Acta. 450, 24 (2016), 39-49
- [2] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García y F. Zamora. Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 115–147
- [3] M. Dennehy, F. Delgado, E. Freire, E. Halac y Ricardo Baggio. Acta Cryst. C72 (2016), 572–577
- [4] M. Dennehy, O. V. Quinzani, A. Granados, R. A. Burrow. Polyhedron 29 (2010) 1344–1352
- [5] H. Schmidbaur, A. Schier, Angew. Chem., Int. Ed. 54 (2015) 746.