



COMPUESTOS DE NIQUEL(II) Y PALADIO(II) CON  
LIGANDOS PENTACLOROFENILO Y TRIFENILFOSFINA.

Memoria presentada en la Facultad  
de Ciencias de la Universidad de  
Barcelona, para aspirar al grado  
de Doctor en Ciencias, sección de  
Químicas, por Joaquín Sales Cabré.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

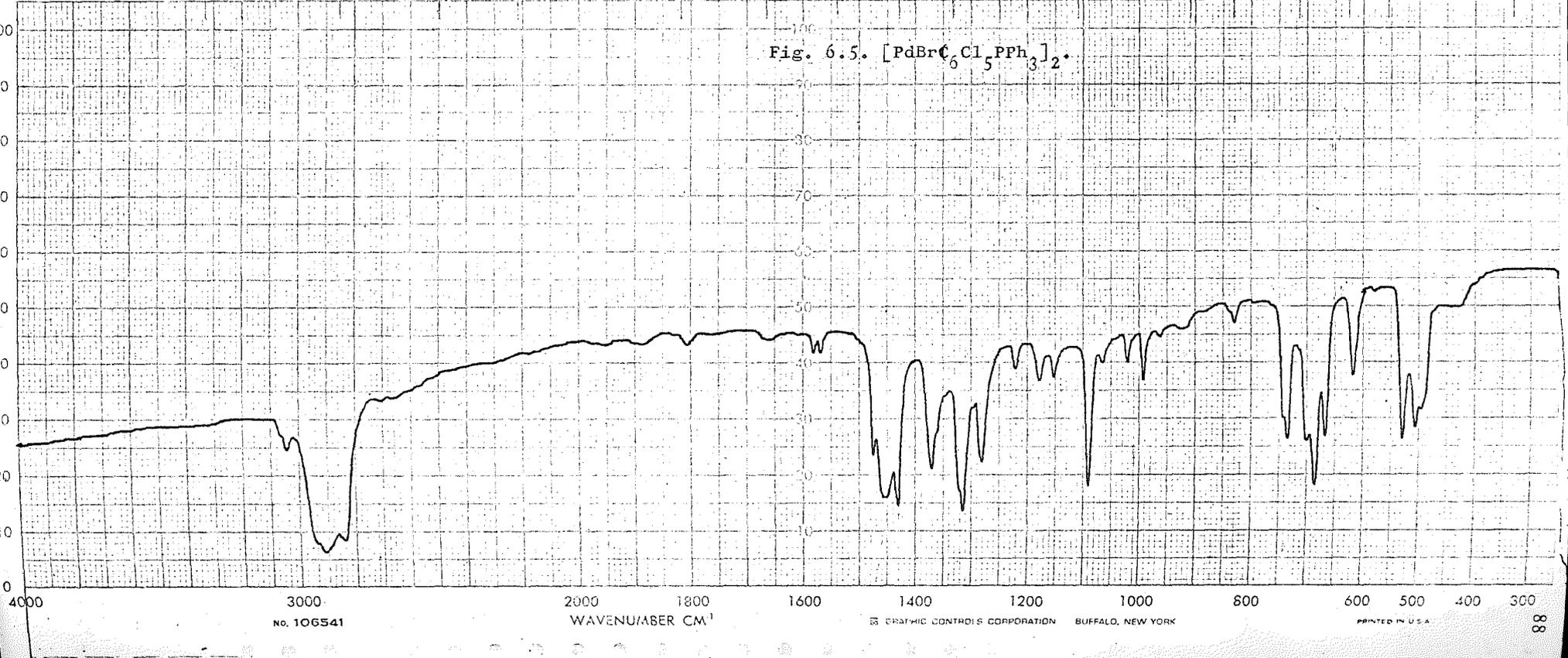


0700452733

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

WAVELENGTH IN MICRONS

Fig. 6.5.  $[\text{PdBr}_6\text{Cl}_5\text{PPh}_3]_2$ .



NO. 106541

WAVENUMBER  $\text{CM}^{-1}$

GRAPHIC CONTROLS CORPORATION

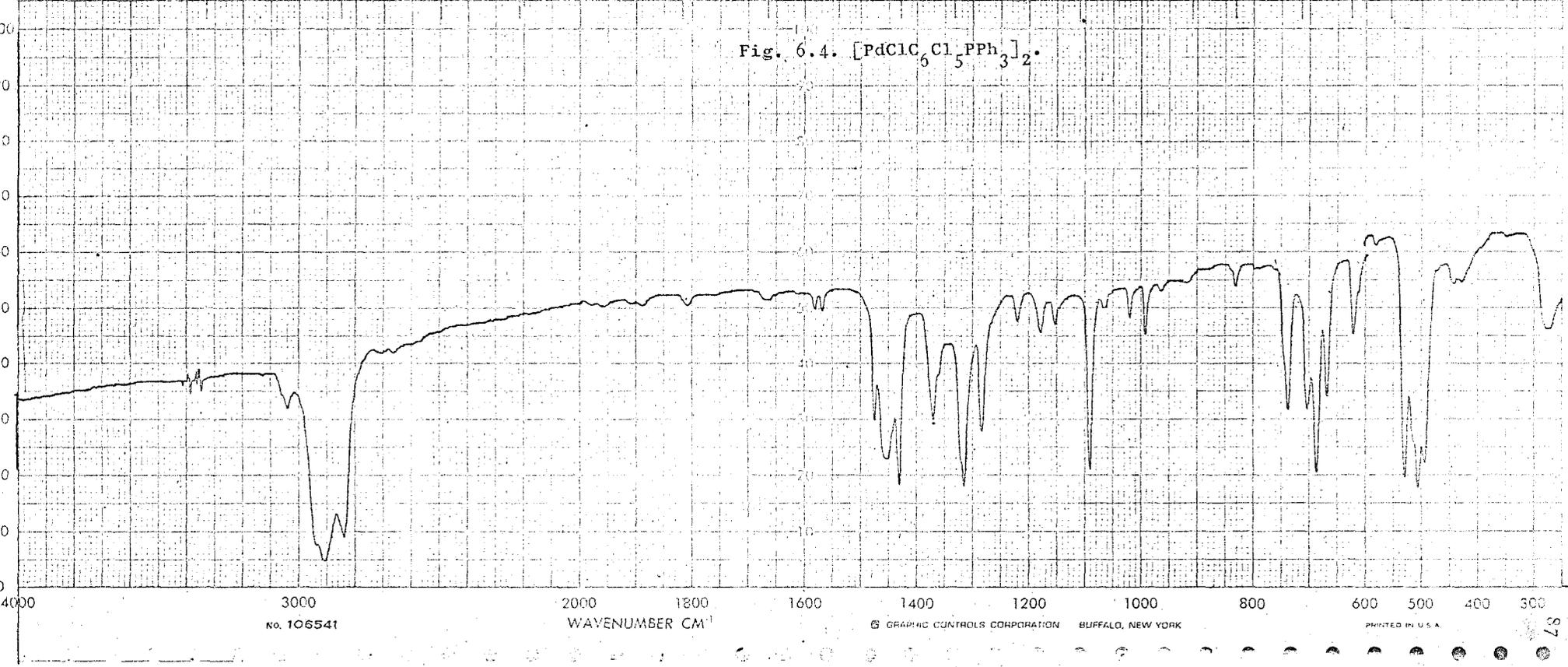
BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.

WAVELENGTH IN MICRONS

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

Fig. 6.4.  $[\text{PdCl}_6\text{Cl}_5\text{PPh}_3]_2$ .



No. 106541

GRAPHIC CONTROLS CORPORATION BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

WAVELENGTH IN MICRONS

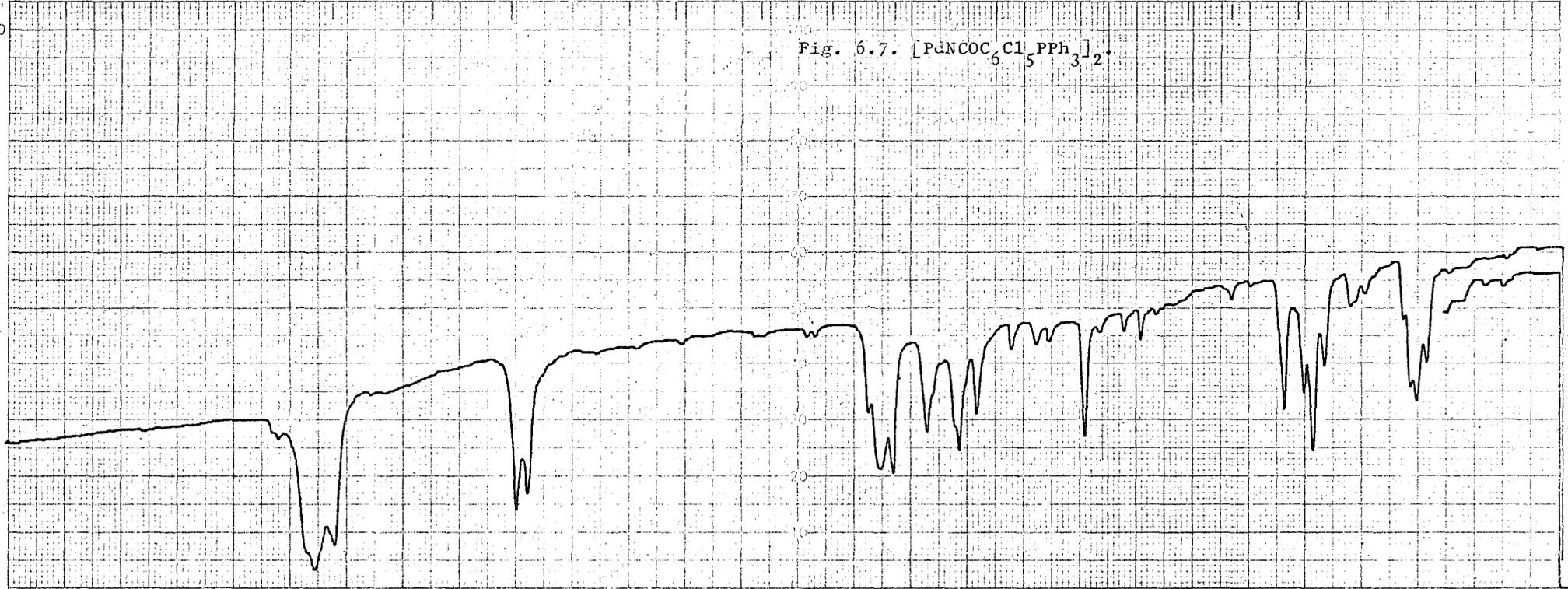


Fig. 6.7.  $[\text{Pd}(\text{COC}_6\text{Cl}_5\text{PPh}_3)_2]$

No. 106541

WAVENUMBER CM<sup>-1</sup>

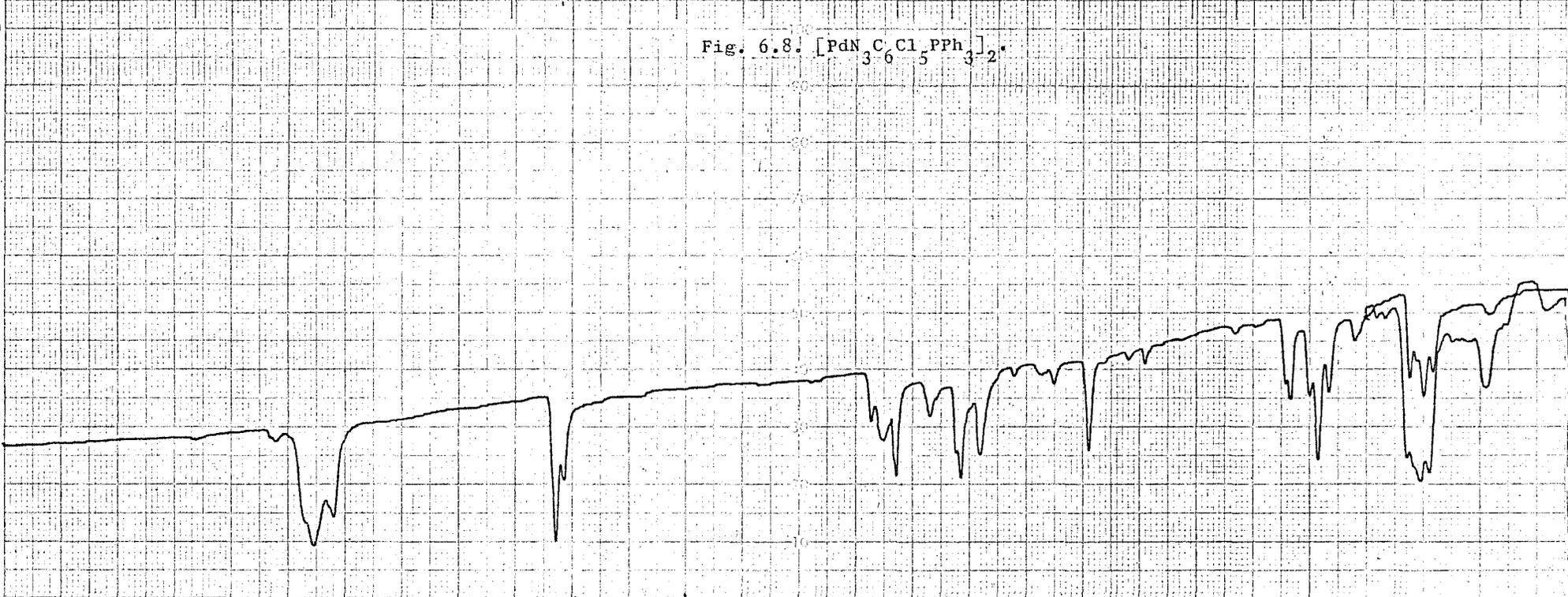
GRAPHIC CONTROLS CORPORATION BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

WAVELENGTH IN MICRONS

Fig. 6.8.  $[\text{PdN}_3\text{C}_6\text{Cl}_5\text{PPh}_3]_2$



No. 106541

WAVENUMBER CM<sup>-1</sup>

GRAPHIC CONTROLS CORPORATION BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.

16

## 7.- INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS IR.

### 7.1.- Características espectrales en el I.R. de la trifenilfosfina libre y coordinada.

El estudio del espectro I.R. y Raman de la trifenilfosfina ha sido realizado por varios investigadores (45), (46), (47). Todos ellos describen tres regiones principales de absorción: a) la comprendida entre los 3100 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de "stretching" C-H; b) la región comprendida entre los 2000 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  en la que aparecen una serie de bandas de poca intensidad atribuibles a bandas de combinación; y c) la región comprendida entre 1600 y 375  $\text{cm}^{-1}$  (límite de la zona estudiada), en la que aparecen las restantes bandas debidas a las vibraciones de los enlaces de la molécula de la trifenilfosfina.

En el espectro realizado por nosotros (fig.7.1) aparece un gran número de bandas que se han podido asignar en la forma indicada en la tabla 7.1., de acuerdo con los trabajos citados anteriormente.

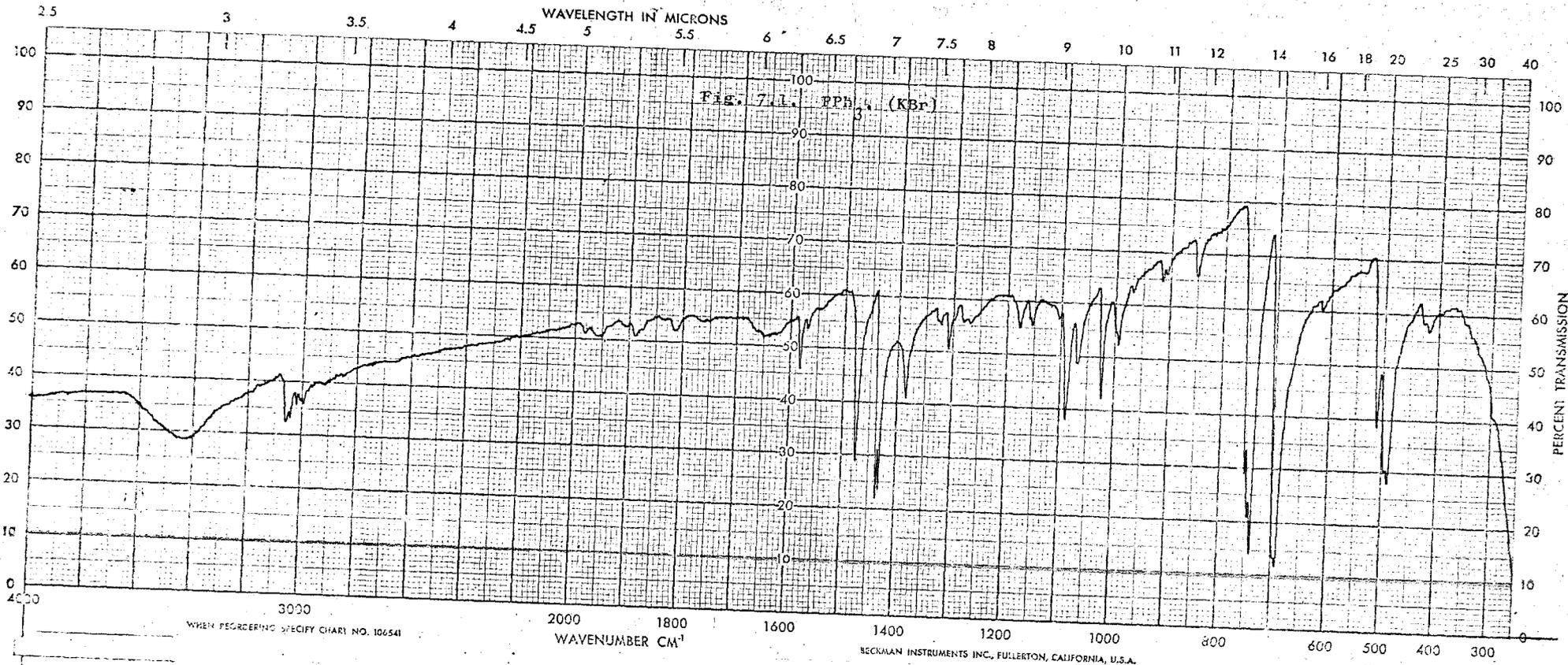
A pesar de haber extendido el intervalo espectral estudiado hasta los 250  $\text{cm}^{-1}$  (los trabajos citados sólo alcanzaban los 375  $\text{cm}^{-1}$ ) no es posible indicar con seguridad nuevas bandas ya que sólo se observan inflexiones en esta zona del espectro.

La notación dada en la tabla 7.1. es la indicada por Wiffen(48), en el estudio de los derivados halo

genados monosustituidos del benceno, y en la misma se aplican los simbolos que a continuación se indican para diferentes tipos de vibración.

<u>SIMBOLO</u>	<u>VIBRACION</u>
$\mu$	"stretching"
$\beta$	deformaciones C-H en el plano.
$\gamma$	deformaciones C-H fuera del plano.
$\phi$	deformaciones C-C del anillo fuera del plano.
$\alpha$	deformaciones C-C-C del anillo en el plano.
X-sens.	vibraciones sensibles a la naturaleza del sustituyente del anillo.

Según Whiffen en los derivados monohalogenados del benceno ( $C_6H_5X$ ) hay seis modos de vibración en los que el sustituyente X se mueve con amplitud apreciable y por ello las frecuencias son sensibles a la masa del sustituyente X, (las designadas por "q", "r", "t", "u", "y", "x"). Estas son las denominadas por dicho autor vibraciones X-sensibles. Las restantes frecuencias de los halogenobencenos no cambian esencialmente al pasar del fluor al iodo a pesar de variar la electronegatividad de 4,0 a 2,5.



WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 106541

BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.

Tabla 7.1.

Asignación de bandas en el espectro I.R. de la PPh<sub>3</sub>

<u>Frec. obs.</u> <u>(cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Frec. dadas en</u> <u>la bibliografía(40)</u>	<u>Asignación</u>		
		<u>Desig.</u>	<u>Tipo vibr.</u>	<u>Clase sim.</u>
3.060(m)	3.058			
3.040(m)	3.040			
3.020(d)	3.018	Z <sub>1</sub> a Z <sub>5</sub>	ν(C-H)	A <sub>1</sub> ó B <sub>1</sub>
3.010(d)				
3.005(d)	3.004			
2.995(d)				
1.980(d)				
1.955(d)	1.958	(h+j)		B <sub>1</sub>
1.910(d)				
1.890(d)	1.890	(h+i)		B <sub>1</sub>
1.815(d)	1.817	(h+g)		A <sub>1</sub>
1.582(m)	1.582(m)	k	ν(C-C)	A <sub>1</sub>
1.570(d)	1.569(d)	l	ν(C-C)	B <sub>2</sub>
1.472(f)	1.482(f)	m	ν(C-C)	A <sub>1</sub>
1.435(f)	1.435(f)	n	ν(C-C)	B <sub>2</sub>
1.430	1.429			
	1.390(d)	2v		A <sub>1</sub>
1.330(d)	1.337(d)			
1.322	1.322	o	ν(C-C)	B <sub>2</sub>
1.308(d)	1.307(d)			
1.298	1.297	(w+i)		B <sub>1</sub>
1.280(d)	1.280(d)			
1.268	1.268	e	β(C-H)	B <sub>2</sub>
1.176(d)	1.179(d)	a	β(C-H)	A <sub>1</sub>
1.158(d)	1.157(d)			
1.152	1.152	c	β(C-H)	B <sub>2</sub>

<u>Frec. obs.</u> <u>(cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Frec. dadas en</u> <u>la bibliografía(46)</u>	<u>Asignación</u>		
		<u>Desig.</u>	<u>Tipo vibr.</u>	<u>Clase sim.</u>
1.105(d)				
1.090(m)	1.089(m)	q	X-sens.	A <sub>1</sub>
1.070 1.066(d)	1.068 1.065(d)	d	$\beta$ (C-H)	B <sub>2</sub>
1.032(m)	1.028(m)	b	$\beta$ (C-H)	A <sub>1</sub>
998 992(d)	997 993(d)	p	anillo	A <sub>1</sub>
	985(d)	j	$\gamma$ (C-H)	B <sub>1</sub>
970(d)	970(d)	h	$\gamma$ (C-H)	A <sub>2</sub>
916 906(d)	914 905(d)	i	$\gamma$ (C-H)	B <sub>1</sub>
850(m)	850	q	$\gamma$ (C-H)	A <sub>2</sub>
752 746(muy f) 740	754 746(muy f) 741	f	$\gamma$ (C-H)	B <sub>1</sub>
698(inflex)		r	X-sens.	A <sub>1</sub>
692(muy f)	692(muy f)	v	$\phi$ (C-C)	B <sub>1</sub>
620(d)	619(d)	s	$\alpha$ (C-C)	B <sub>2</sub>
510 498(f) 488	512 497(f) 482	y	X-sens.	B <sub>1</sub>
430 418(d)	433 423(m)	t	X-sens.	A <sub>1</sub>
	398(m)	w	$\phi$ (C-C)	A <sub>2</sub>

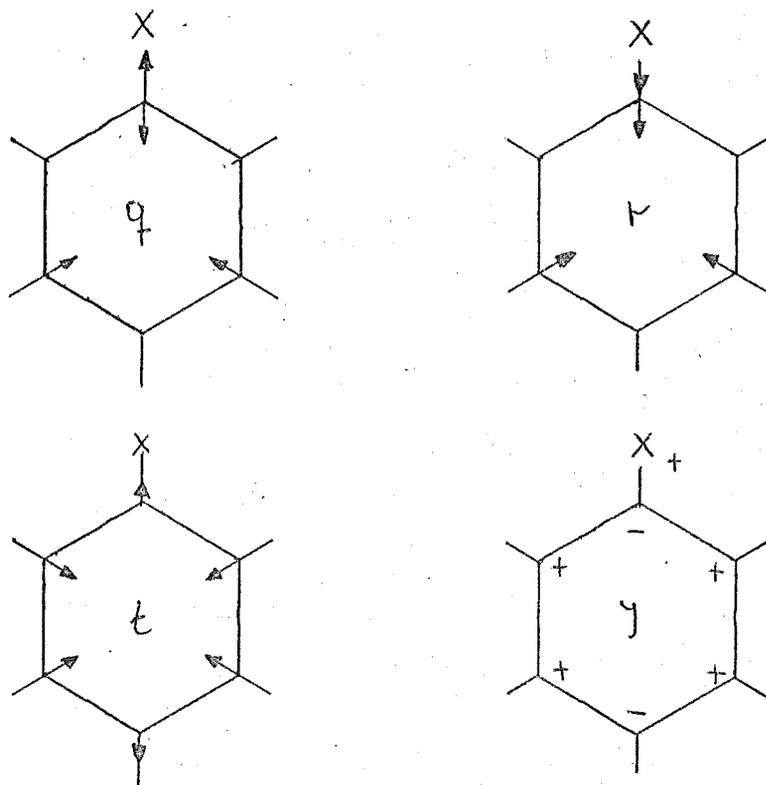


Fig. 7.2. Vibraciones "X-sensibles"

En la trifenilfosfina, con igual agrupación fundamental  $C_6H_5-X$  ( $X=P$ ), se aprecian también las vibraciones "q", "r", "y" y "t", X-sensibles, que involucran las vibraciones de "stretching" o "bending" del enlace C-P. (Ver fig. 7.2.)

Las vibraciones "u" y "x" no se observan en los espectros estudiados por nosotros por estar situados fuera del límite inferior del espectrofotómetro empleado.

Las vibraciones de "stretching" (P-C) intervienen en los tres modos normales "q", "r" y "t" sensibles a la naturaleza del sustituyente. Análogamente, la vibración de "bending" (P-C) contribuye a los modos normales X-sensibles "y", "u" y "x".

Deacon y Green (45 (46), han señalado que el desplazamiento de las bandas debidas a las vibraciones "q", "r", "t" y "y" (X-sensibles) de la trifenilfosfina se pueden tomar como prueba de la coordinación de la fosfina. El desplazamiento de la banda debida a la vibración "q" va acompañada además, de un notable aumento de su intensidad en comparación con las bandas vecinas debidas a vibraciones del anillo. Por otra parte en la zona  $700-715 \text{ cm}^{-1}$  aparece una nueva banda debida a la vibración "r", que no se aprecia en la trifenilfosfina debido a que queda solapada con la intensa absorción a  $692 \text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración "v". El número e intensidad de las bandas debidas a las vibraciones "y" y "t" vienen condicionadas por el efecto del entorno cristalino.

#### 7.2.- Espectros I.R. de los compuestos de partida de tipo $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

En la preparación de los compuestos estudiados en el presente trabajo del tipo  $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , se parte de sustancias de fórmula general  $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , en la que X es Cl, Br, I, NCS si el metal es el níquel y unicamente cloro cuando el metal es paladio.

En los espectros I.R. de estos compuestos se observan las bandas debidas a la trifenilfosfina, los correspondientes desplazamientos debidos a la coordinación de esta molécula y las bandas debidas a los enlaces M-X y M-P, descritos en la bibliografía, para el intervalo espectral observado.

### 1) Bandas debidas a la trifenilfosfina.

En los espectros I.R. de los compuestos aquí considerados (véanse figs. 7.3.a 7.7) aparecen las numerosas bandas de la trifenilfosfina (tabla nº 7.1), y se observa el desplazamiento de las debidas a las vibraciones "X-sensibles".

En la zona  $1100-1090\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda debida a la vibración "q" con mayor intensidad que en el espectro I.R. de la trifenilfosfina libre. En la región  $710-700\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda debida a la vibración "r", que en la fosfina libre aparece solo como una inflexión al quedar solapada con la banda a  $692\text{ cm}^{-1}$ .; y en las zonas entre  $525-485\text{ cm}^{-1}$  y entre  $450-415\text{ cm}^{-1}$ . aparecen las bandas debidas a las vibraciones "t" y "y".

La coordinación de la fosfina en los compuestos  $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  se pone de relieve por el desplazamiento de las frecuencias de estas bandas, en relación con las relativas al espectro de la trifenilfosfina libre.

### 2) Bandas debidas a los enlaces M-X.

Los compuestos aquí estudiados pertenecen a dos tipos distintos por su forma geométrica: los compuestos  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$  son tetraédricos (21), mientras que el  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  y el  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  son plano cuadrados (21) (52) con configuración trans. Esta distinta forma se refleja en el número de bandas activas en el I.R. de cada sustancia.

Para los compuestos tetraédricos del tipo

$[MX_2L_2]$  (grupo puntual  $C_{2v}$ ) el análisis de modos normales predice dos vibraciones activas ( $A_1+B_1$ ) debidas al enlace M-X, mientras que para los compuestos del tipo trans  $[MX_2L_2]$  plano-cuadrados (grupo puntual  $D_{2h}$ ) de las dos vibraciones esencialmente de "stretching" del enlace M-X ( $A_g+B_{3u}$ ) sólo la  $B_{3u}$  es activa en el I.R.

De acuerdo con esto, se observan dos bandas debidas a las vibraciones esencialmente de "stretching", del enlace M-X en los compuestos tetraédricos y una sola en los plano cuadrados. Así en el  $[NiCl_2(PPh_3)_2]$  las bandas que se observan a 338 y 300  $cm^{-1}$  (fig.7.3.) pueden asignarse a estas vibraciones de acuerdo con la bibliografía (49)(56). La asignación de estas bandas ha sido recientemente confirmada(50) mediante la técnica de la sustitución isotópica.

En el espectro I.R. del  $[NiBr_2(PPh_3)_2]$ (fig.7.4) se observa una banda a 265  $cm^{-1}$  que de acuerdo con la bibliografía (49)(56) se asigna a la vibración Ni-Br. La otra banda no la hemos podido observar ya que cae por debajo de los 250  $cm^{-1}$ , que es el límite inferior del aparato empleado. La posición de esta segunda banda no está bien establecida ya que mientras unos autores (56) asignan la segunda vibración a la banda que aparece a 232  $cm^{-1}$ , otros (49) consideran que se sitúa a 218  $cm^{-1}$  y que a 285  $cm^{-1}$  aparece un hombro asignable también a la vibración Ni-Br. Recientemente Jin Tsai Wang y colaboradores (64) han asignado mediante la técnica de sustitución isotópica, las bandas que se observan a 266,5 y 234,1  $cm^{-1}$  a la vibración Ni-Br, y señalan que la banda que aparece a 218  $cm^{-1}$  es insensible a

la sustitución del  $^{58}\text{Ni}$  por  $^{62}\text{Ni}$  y debe corresponder por tanto a vibraciones de la fosfina.

En el espectro I.R. del  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (fig.7.5) no se observa ninguna banda debida a la vibración Ni-I, en el intervalo estudiado, dado que las vibraciones metal-halógeno se desplazan hacia la región de menor energía al pasar del cloro al yodo. Boorman y Carty(56), no obstante sólo han descrito una banda, a  $215\text{ cm}^{-1}$ , asignable a esta vibración.

El  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  es ya plano cuadrado, con configuración trans; y la banda que aparece a  $358\text{ cm}^{-1}$  de intensidad media, (fig.7.7.) se puede asignar, de acuerdo con la bibliografía (52), a la vibración Pd-Cl. La mayor frecuencia de vibración en el enlace Pd-Cl frente el Ni-Cl, está de acuerdo con la distinta geometría de la agrupación a que pertenece.

El compuesto  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  es igualmente plano cuadrado y trans. Según A.Turco y C.Pecile(51) cuando uno de los ligandos es una fosfina el grupo tiocianato se coordina al átomo central por medio del átomo de nitrógeno. En el espectro I.R. de la sustancia estudiada permite afirmar que el grupo tiocianato se une de esta manera al átomo de níquel, dadas las frecuencias observadas para las vibraciones  $\nu_1$  y  $\nu_3$  correspondientes al ión tiocianato. En dicho espectro se observa una intensa banda a  $2.080\text{ cm}^{-1}$  que se asigna fácilmente a la vibración  $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$  mientras que la banda que aparece a  $865\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración  $\nu_1(\text{C}-\text{S})$ . La posición de estas bandas en relación a

las frecuencias a que absorben en el tiocianato de potasio,  $2053 \text{ cm}^{-1}$  la  $\nu_3$  y  $748 \text{ cm}^{-1}$  la  $\nu_1$ , han llevado a la conclusión (53) de que la coordinación es a través del átomo de nitrógeno, y que se trata por tanto de un isotiocianato.

En la bibliografía no se ha encontrado ninguna asignación a la vibración Ni-N. Nosotros observamos, en la zona final del espectro I.R. de dicha sustancia (fig. 7.6.), dos bandas de débil intensidad a 410 y  $305 \text{ cm}^{-1}$ . La primera de ellas se asigna a la vibración  $\nu_2$  del tiocianato  $\sigma(\text{NCS})$ . Por lo que la banda a  $305 \text{ cm}^{-1}$ , estimamos puede asignarse al enlace Ni-N. La configuración trans del  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  puede confirmarse (53) por el número de bandas debidas a las vibraciones del anión. Así en los compuestos trans, sólo uno de los dos modos asociados a cada una de las vibraciones de "stretching", tanto simétrica como asimétrica de los grupos tiocianato, son activas en el I.R. En los isómeros cis, por el contrario se observan, dos bandas en cada una de las regiones de  $2.100$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$  debidas a las vibraciones  $\nu_1$  y  $\nu_3$ .

### 3) Bandas debidas al enlace M-P.

El número de bandas activas en el I.R. debidas a las vibraciones esencialmente de "stretching" del enlace M-P, es también distinto según cual sea la forma del compuesto. En los complejos tetraédricos, deben aparecer dos bandas ( $A_1+B_2$ ) debidas al enlace M-P; mientras que en los plano-cuadrados, de las dos vibraciones del enlace M-P ( $A_g+B_{2u}$ ), sólo una ( $B_{2u}$ ) es activa en el I.R.

Las bandas debidas a las vibraciones M-P, no se han podido observar debido a que aparecen por debajo de los  $250 \text{ cm}^{-1}$ , que constituyen el límite del aparato empleado.

En la bibliografía se han señalado distintas frecuencias para estas vibraciones. Para el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , Bradbury y Forest (49) las sitúan a 189 y  $166 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que Boorman y Carty (56) indican una sola frecuencia a  $186 \text{ cm}^{-1}$ .

En el  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  los primeros autores (49) observan las bandas debidas a la vibración Ni-P a 190 y  $148 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que los autores últimamente citados (56) las indican a 193 y  $184 \text{ cm}^{-1}$ .

Para el  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$  se conocen únicamente los datos de Boorman y Carty (49) que asignan las vibraciones Ni-P a las bandas observadas a 198 y  $182 \text{ cm}^{-1}$ .

Estas frecuencias tan bajas asignadas a las vibraciones M-P, contrastan con los valores más altos ( $450-300 \text{ cm}^{-1}$ ) encontrados en otros compuestos plano cuadrados. Esta diferencia se atribuye a la menor posibilidad de formar enlaces M-P de tipo  $\pi$  en los compuestos tetraédricos (56).

En la tabla 7.2 quedan resumidas las absorciones relativas a todas estas vibraciones, en los compuestos estudiados.

Tabla 7.2.

Frecuencias (cm.<sup>-1</sup>)

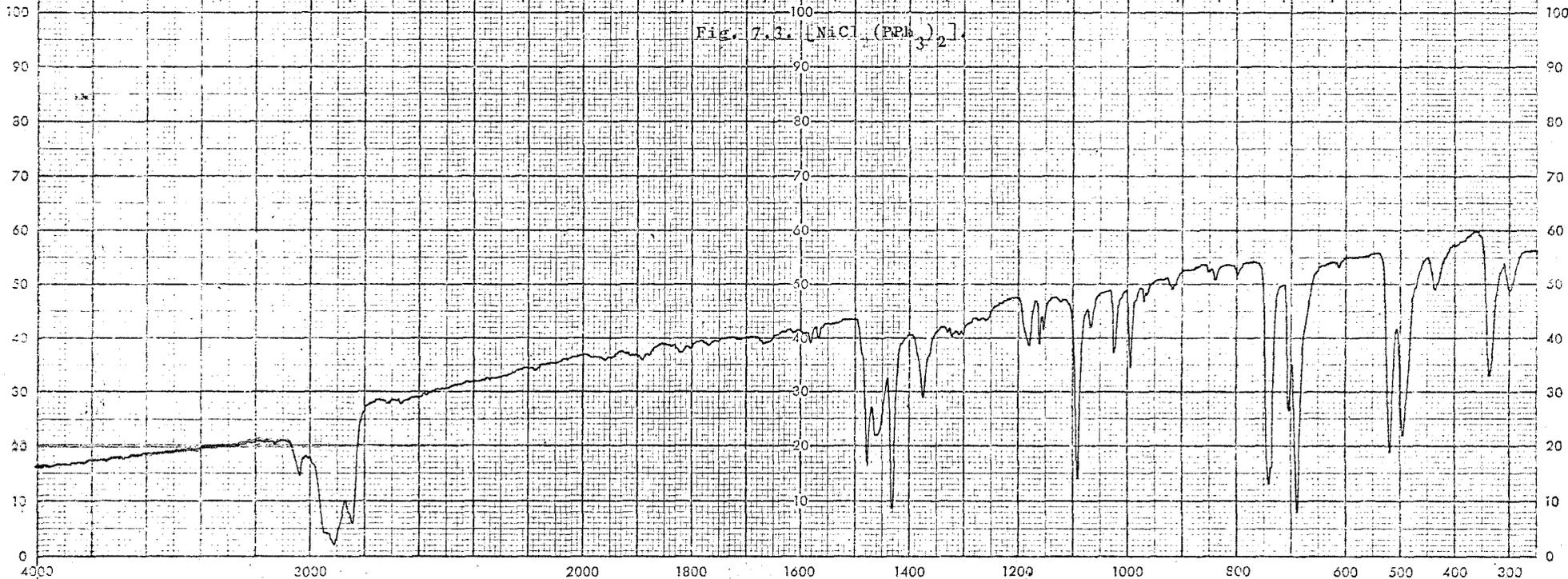
Compuesto	Geometría	"q"	"r"	"y"	"t"	Observ.	(M-X)	(M-P)	Bandas debidas al anión
							Indic. en bibliogr.	Indic. en bibliogr.	
PPh <sub>3</sub>	—	1090	698 <sup>±</sup>	510 498 488	430 418	—	—	—	
[NiCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Tetraédrico (C <sub>2v</sub> )	1092	704	520 495 490	435 430	338-300	338-302 (49) 339-303 (56)	189-166 (49) 186 (56)	
[NiBr <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Tetraédrico (C <sub>2v</sub> )	1095	710	520 510 502 490	445 435	265	267-258-218 (49) 265-232 (56)	190-148 (49) 193-184 (49)	
[NiI <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Tetraédrico (C <sub>2v</sub> )	1090	702	514 492 480	436 424	—	215 (56)	198-192 (49)	
[PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trans-plano (D <sub>2h</sub> )	1100 1094	708	520 510 500	455 440	358	358 (52)	—	
[Ni(NCS) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trans-plano (D <sub>2h</sub> )	1092	708	522 510 498	455 440	305	—	—	ν <sub>3</sub> (C≡N): 2080 ν <sub>2</sub> (C-S): 410 ν <sub>1</sub> (C-S): 865

(±) Solapada con la vibración "v", que sale a 692 cm.<sup>-1</sup>

WAVELENGTH IN MICRONS

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

Fig. 7.3.  $[\text{NaCl} \cdot (\text{Pb})_3\text{O}_2]$

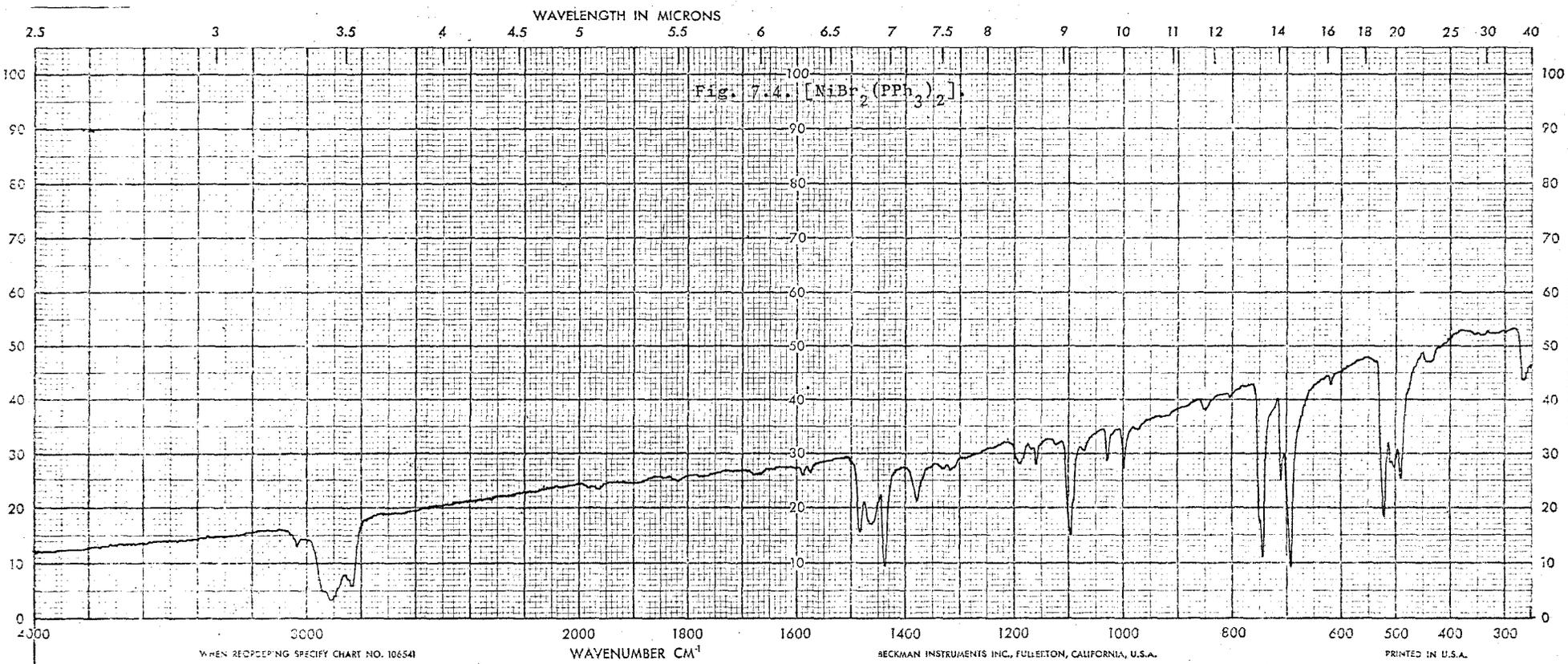


WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 106541

WAVENUMBER  $\text{CM}^{-1}$

BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

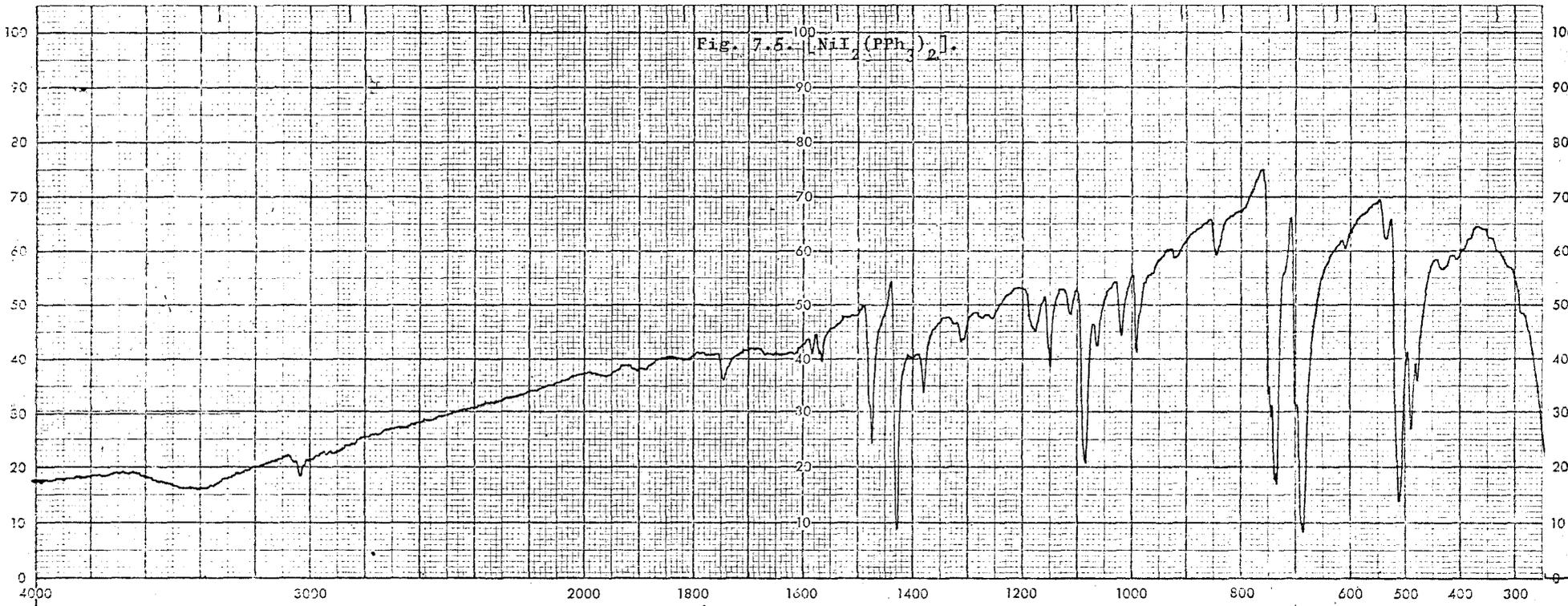
PRINTED IN U.S.A.



WAVELENGTH IN MICRONS

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

Fig. 7.5.  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

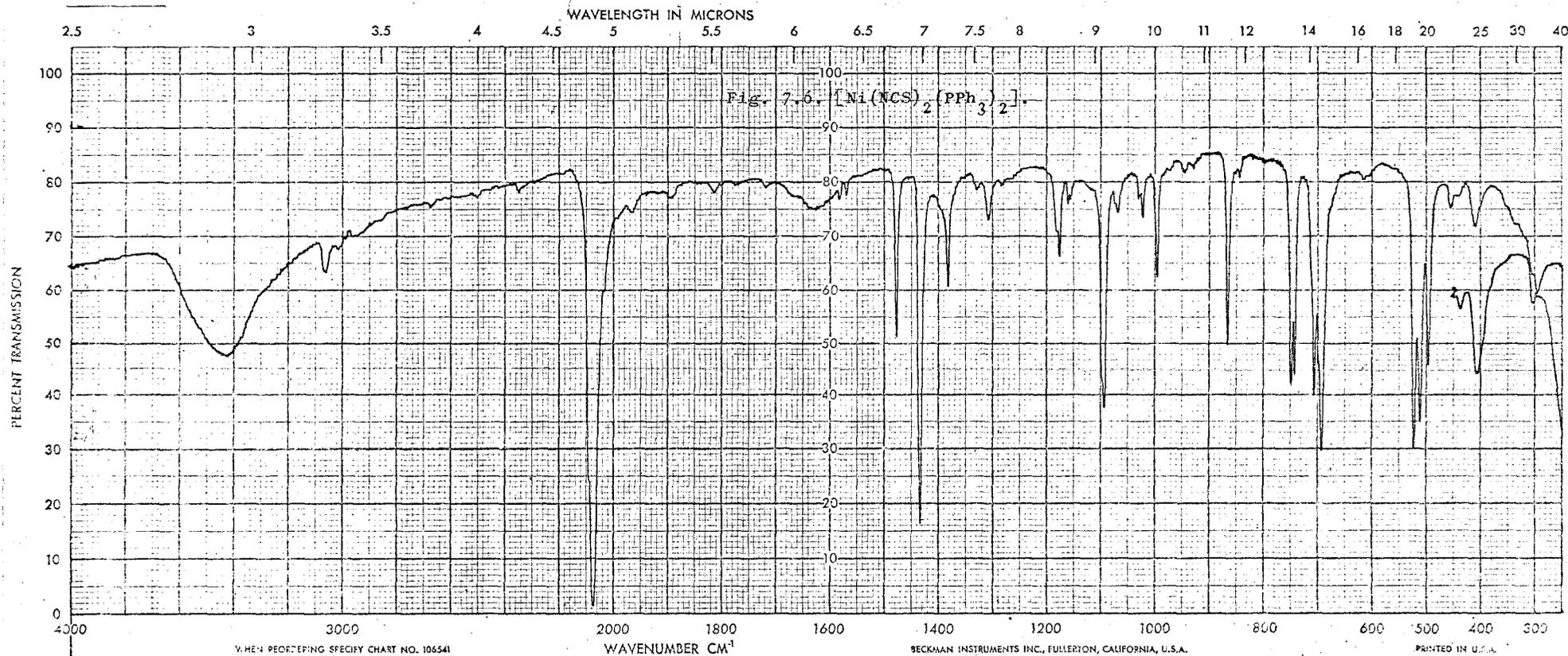


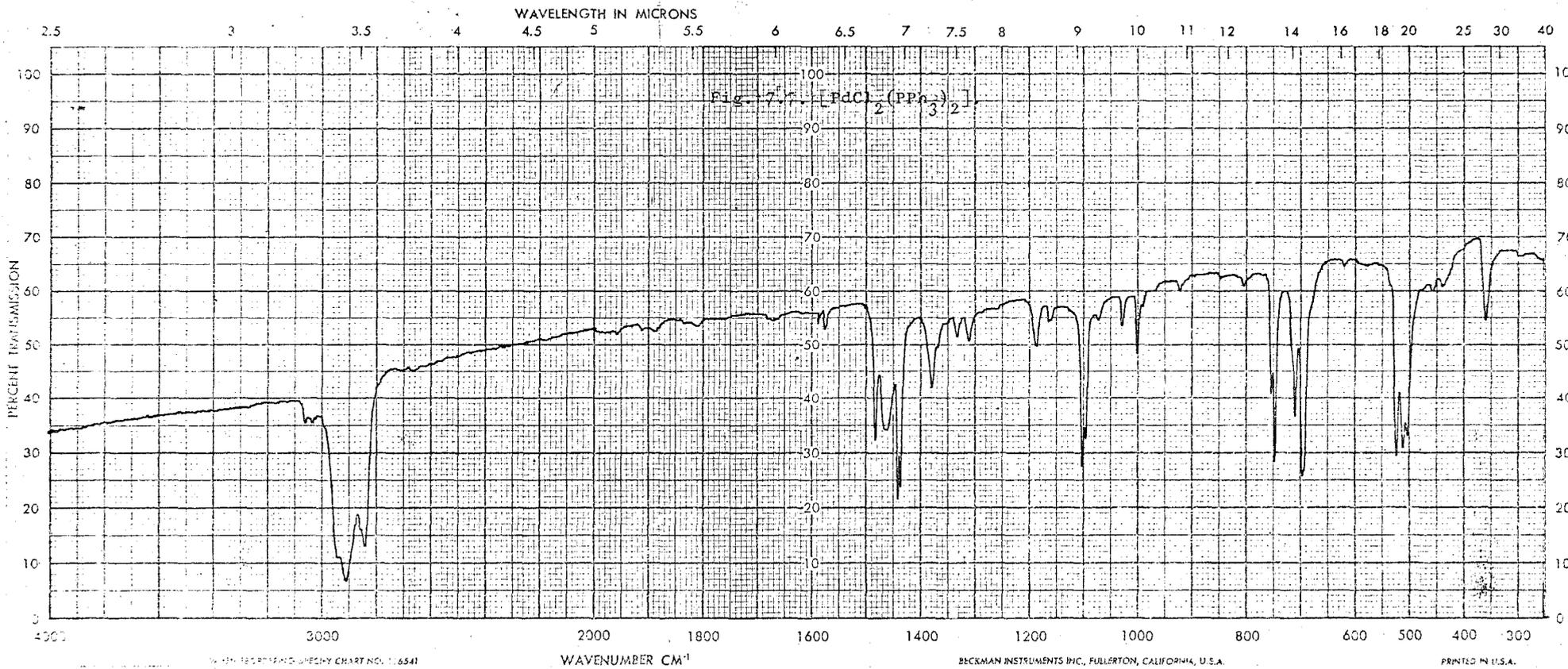
WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 106541

WAVENUMBER  $\text{CM}^{-1}$

BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

PRINTED IN U.S.A.





### 7.3.- Asignación de bandas en el espectro I.R. del hexa- clorobenceno.

El estudio del espectro I.R. del hexacloroben-  
ceno fue iniciado por Kopelman y Schneep (40) en la zona  
de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , en estado sólido (en pastillas de KBr)  
y también en disolución bencénica. Mediante un análisis  
aproximado de coordenadas normales y considerando que la  
molécula de hexaclorobenceno fuese plana -perteneciente  
al grupo de simetría  $D_{6h}$  - realizaron un primer intento de  
asignación de bandas de esta sustancia. No obstante por  
haberse probado experimentalmente que la molécula no era  
plana en estado gaseoso (41), extendieron la asignación  
al caso probable que la simetría de la molécula pertene-  
ciera al grupo puntual  $D_{3d}$  a pesar de no haberse podido  
probar por difracción de rayos X que la molécula no fue-  
ra plana en estado sólido. Saeki (42), mediante considera-  
ciones semiempíricas realizó posteriormente otra asigna-  
ción de bandas en los espectros I.R. y Raman del hexaclo-  
robenceno, pero considerando únicamente la simetría  $D_{6h}$ ,  
aunque el espectro I.R. correspondía a la sustancia ga-  
seosa, con lo que sólo asignó las bandas debidas a modos  
normales de vibración activos en este grupo y que resul-  
tan ser los de mayor intensidad.

Delorme y colaboradores (43)(44), efectuaron  
un estudio sistemático de los espectros I.R. de las molé-  
culas  $C_6X_6$ , en estado sólido; y observaron la aparición  
de bandas adicionales de intensidad creciente con el peso

del halógeno, que atribuyen a la pérdida progresiva de planaridad al pasar del hexafluorobenceno al hexaiodobenceno; con lo que estimaron que el hexaclorobenceno debe pertenecer ya al grupo puntual de simetría  $D_{3d}$ .

Si la molécula de hexaclorobenceno fuese plana (simetría  $D_{6h}$ ), los 30 modos normales de vibración ( $3N-6$ ) pertenecerían a las siguientes especies de simetría:

$$2A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_{1g} + 3E_{1u} + 4E_{2g} + 2E_{2u}$$

de las cuales  $2A_{1g} + E_{1g} + 4E_{2g}$  serían activas en el Raman y las  $A_{2u} + 3E_{1u}$  en el I.R. Mientras que si se considera que la molécula no es plana (simetría  $D_{3d}$ ), los 30 modos normales de vibración pasan a pertenecer a las especies de simetría siguientes:

$$4A_{1g} + A_{2g} + 3A_{2u} + 2A_{1u} + 5E_g + 5E_u$$

de las cuales son activas en el Raman las  $4A_{1g} + 5E_g$  y en el I.R. las  $3A_{2u} + 5E_u$ .

A partir de las tablas de caracteres de los grupos puntuales  $D_{6h}$  y  $D_{3d}$  y de la identificación de los distintos elementos de simetría se establece la correlación entre ambos grupos.

Como es sabido el grupo  $D_{3d}$  posee los siguientes elementos de simetría:  $E$ ,  $2S_6^z$ ,  $i$ ,  $2S_6^2 = 2C_3$ ,  $3C_2$  y  $3\sigma_d$ , que pueden relacionarse con los elementos de simetría del del grupo  $D_{6h}$ :  $E$ ,  $2C_6^z$ ,  $2C_6^2 = 2C_3$ ,  $C_6^3 = C_2$ ,  $3C_2$ ,  $3C_2'$ ,  $\sigma_h$ ,  $3\sigma_v$ ,  $3\sigma_d$ ,  $2S_6$ ,  $2S_3$ ,  $i$ .

Al ocupar los átomos de los halógenos posiciones alternadas, por encima y debajo del anillo aromático (simetría  $D_{3d}$ ) desaparecen los elementos de simetría  $2C_6^Z$ ,  $C_6^3 = C_2^H$ ,  $3C_2$ ,  $\sigma_h$ ,  $3\sigma_d$ ,  $2S_3$  del grupo puntual  $D_{6h}$ , mientras se conservan los  $2S_6$ ,  $2C_3$ ,  $i$ ,  $3C_2'$ ,  $3\sigma_v$ , que pasan a ser los  $2S_6$ ,  $2C_3$ ,  $i$ ,  $3C_2$ ,  $3\sigma_d$ , del grupo puntual  $D_{3d}$ . (fig.7.8)

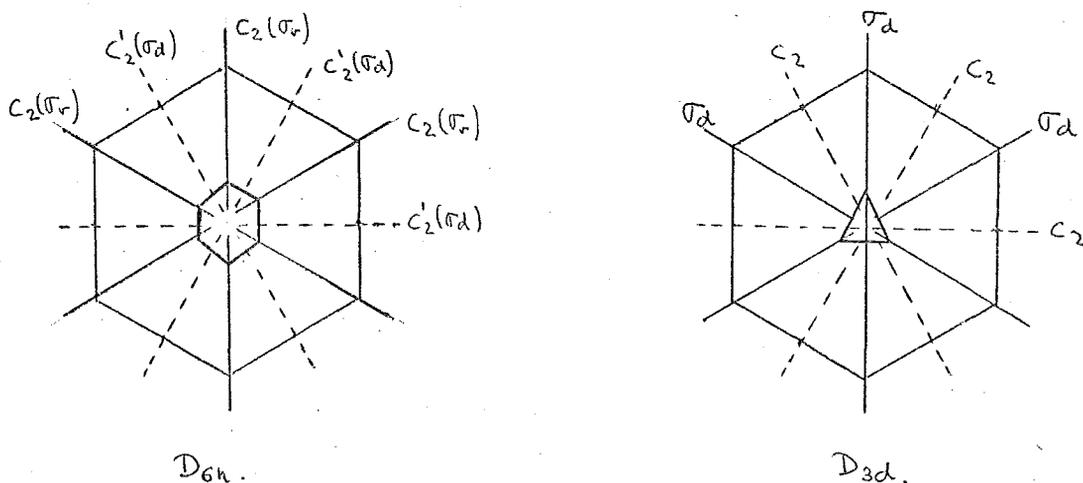


Fig. 7.8.

Hechas estas consideraciones, se establecen las siguientes correlaciones entre las distintas especies de simetría de los dos grupos:

<u><math>D_{6h}</math></u>	<u><math>D_{3d}</math></u>
$A_{1g}(R)$	$A_{1g}(R)$
$A_{2g}$	$A_{2g}$
$A_{2u}(I.R.)$	$A_{2u}(I.R.)$
$B_{1u}$	$A_{2u}(I.R.)$
$B_{2g}$	$A_{1g}(R)$
$E_{1g}(R)$	$E_g(R)$
$E_{2g}(R)$	$E_g(R)$
$E_{1u}(I.R.)$	$E_u(I.R.)$
$E_{2u}$	$E_u(I.R.)$

Lo que permite afirmar que los modos normales de vibración de las especies de simetría  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  ( $D_{6h}$ ) seguirán siendo activas en el I.R. ( $A_{2u}$  y  $E_u$  en el  $D_{3d}$ ) (fig. 7.9) y los pertenecientes a las especies  $B_{1u}$  y  $E_{2u}$  ( $D_{6h}$ ) -dos de cada especie- pasarán a serlo en el grupo puntual  $D_{3d}$  ( $2A_{2u} + 2E_u$ ). (fig.7.10)

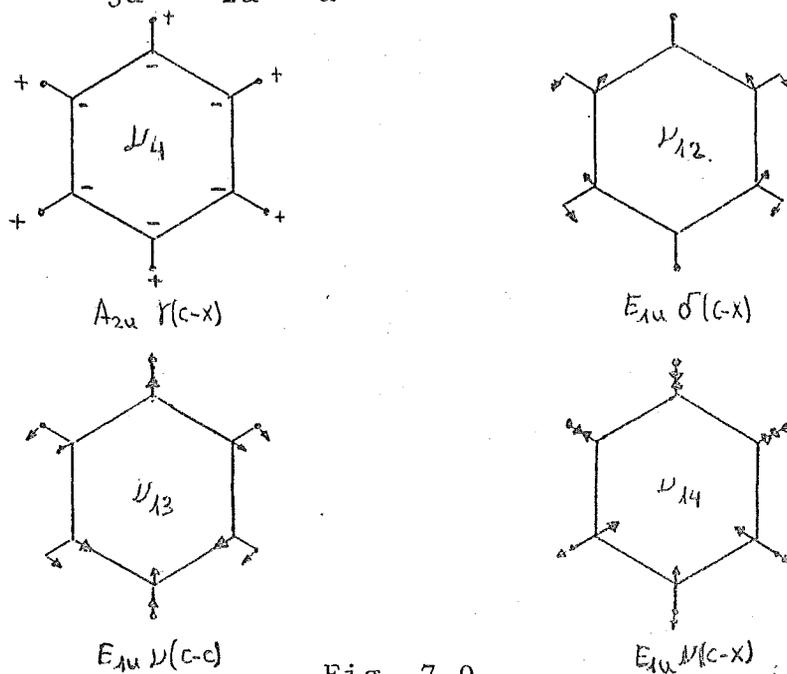


Fig. 7.9.

En el espectro I.R. de las moléculas  $C_6X_6$ , en estado sólido, y en el intervalo comprendido entre 2000 y 70  $cm^{-1}$ , se han observado cuatro zonas en las que la absorción es importante, y que los autores citados atribuyen a los cuatro modos normales de vibración activos en el grupo puntual  $D_{6h}$ . Allado de estas intensas bandas, aparecen otras cuya intensidad crece al pasar del hexafluorobenceno al hexaiodobenceno, y que atribuyen a la deformación cada vez mayor de la molécula, en el sentido indicado.

En la tabla 7.3. se indican las frecuencias observadas por nosotros en el espectro I.R. del  $C_6Cl_6$  sólido, dentro del intervalo de  $4.000$  a  $250\text{ cm.}^{-1}$ , junto con los valores dados en la bibliografía para los espectros I.R. y Raman de esta sustancia y las asignaciones correspondientes, que a continuación se discuten.

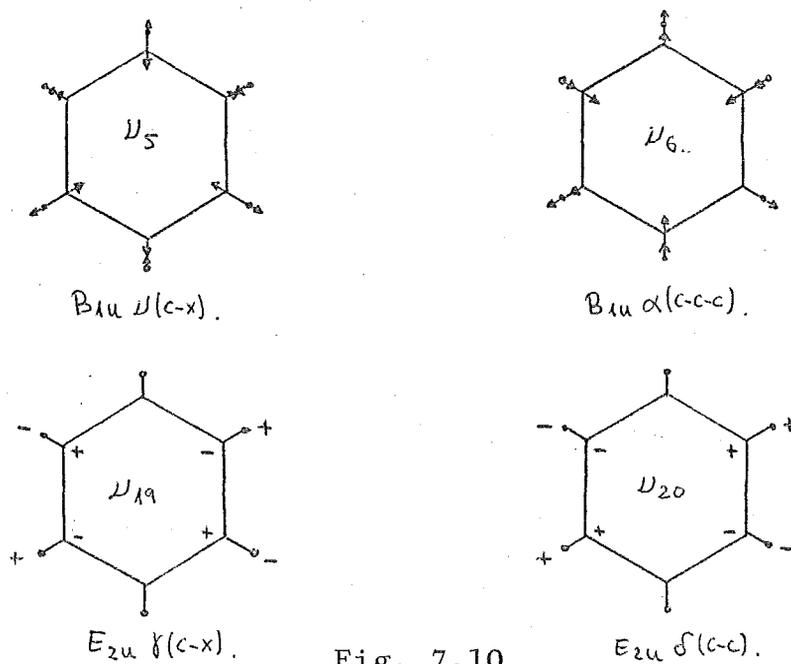


Fig. 7.10

La intensa banda que se observa a  $1340\text{ cm.}^{-1}$  se puede asignar al modo normal de vibración  $\nu_{13}(E_u)$  "stretching" del anillo, de acuerdo con lo indicado por Kopelman (40) y Saeki (42), ya que su posición varía poco al pasar del hexafluorobenceno al hexaiodobenceno. Aparece a  $1350\text{ cm.}^{-1}$  en el  $C_6F_6$ , a  $1340\text{ cm.}^{-1}$  en el  $C_6Cl_6$ , a  $1297\text{ cm.}^{-1}$  en el  $C_6Br_6$  y a  $1250\text{ cm.}^{-1}$  en el  $C_6I_6$ .

Por lo contrario, la banda que en el espectro I.R. del hexaclorobenceno aparece a  $695\text{ cm.}^{-1}$  debe corresponder esencialmente a un modo normal de vibración "stre

ching" C-X, ya que las frecuencias a que aparece en los distintos derivados exasustituidos del benceno, por lo general disminuyen notablemente en los compuestos de tipo  $C_6X_6$  al aumentar el peso atómico del halógeno. Así en el  $C_6F_6$  se sitúa a  $1010\text{ cm.}^{-1}$ , en el  $C_6Cl_6$  a  $695\text{ cm.}^{-1}$  y en el  $C_6Br_6$  a  $430\text{ cm.}^{-1}$  en las regiones apropiadas para esta clase de vibraciones. No obstante en el  $C_6I_6$ , la única banda que aparece en el espectro I.R. por debajo de  $700\text{ cm.}^{-1}$ , y por tanto atribuible a la vibración de valencia C-I lo hace a  $229\text{ cm.}^{-1}$  (43); valor que parece excesivamente bajo. A pesar de esto, se asigna la banda, que en el  $C_6Cl_5$  absorbe a  $695\text{ cm.}^{-1}$  a la vibración  $\nu_{12}(E_u)$ .

La banda que se observa a  $720\text{ cm.}^{-1}$  se puede asignar de acuerdo con la bibliografía(40)(43) a la vibración  $\nu_5(A_{2u})$  en el grupo  $D_{3d}$ . Esta vibración que no sería activa en el grupo  $D_{6h}$ , lo es en el  $D_{3d}$ , y de hecho aumenta de intensidad (43) al pasar del  $C_6Cl_6$  al  $C_6I_6$ .

La banda bastante intensa a  $1295\text{ cm.}^{-1}$ , se puede asignar a la vibración  $\nu_6(A_{2u})$  que se observaría por la pérdida de planaridad de la molécula (y por tanto sólo activa en el grupo  $D_{3d}$ ). Esta banda podría asignarse también a las vibraciones  $\nu_{19}(E_u)$  ó  $\nu_{20}(E_u)$  igualmente activas en el grupo  $D_{3d}$ . Resultaba difícil decidir entre ellas, sin otras razones adicionales; no obstante por aparecer dicha frecuencia en la zona de vibraciones del anillo, se estimó se trataba de la vibración  $\nu_6(A_{2u})$ . Tal asignación parece encontrar su confirmación en los espec

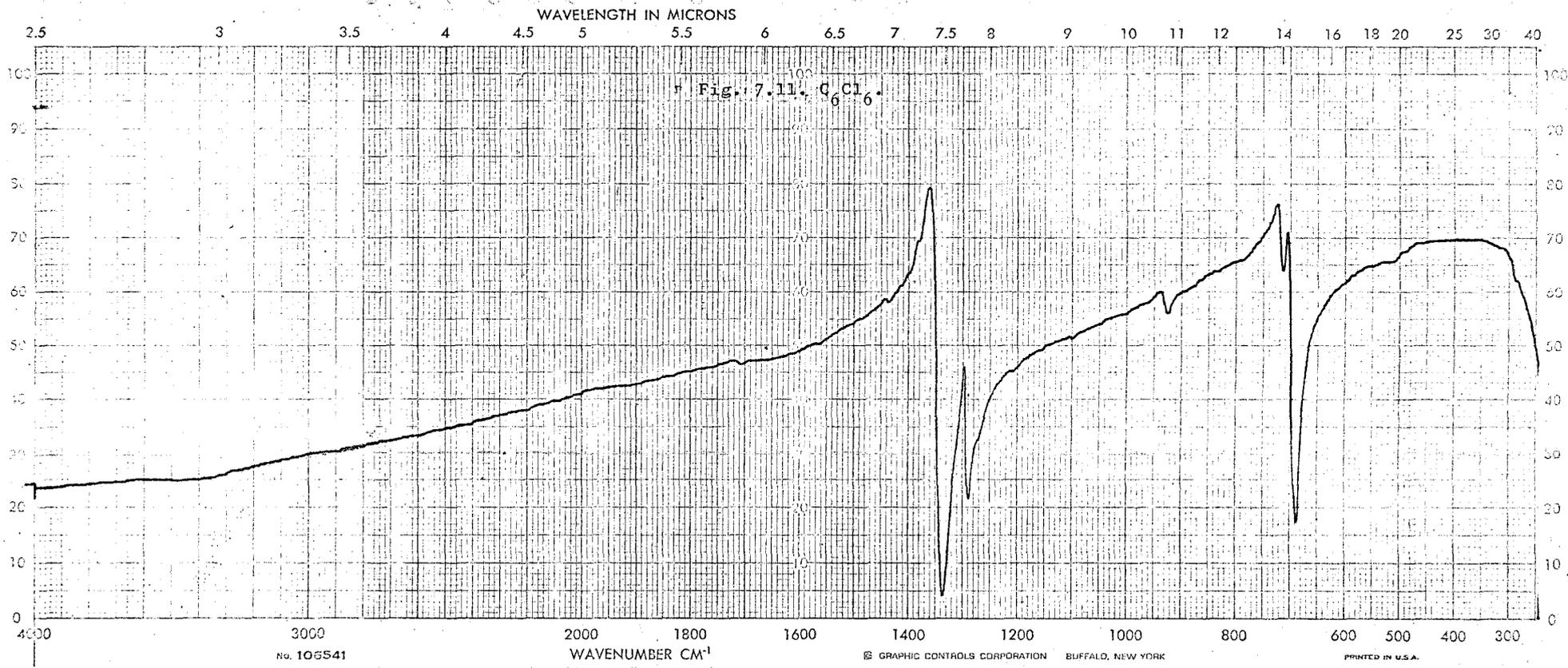


Tabla nº 7.3.

Frecuencias observadas	Frec.dadas en la bibliografía(I.R.)	Frec.dadas en la bibliografía (R.)	Asignación (D <sub>3d</sub> )
1.715(muy d.)		1.522(42)	$(\nu_{13} + \nu_2) E_u$ $\nu_{15} E_g(42)$
1.440(d.)	1.445(d.)(44)		$(\nu_1 + \nu_{14}) E_u$
	1.392-93(muy d.)(42)(44)		$(\nu_1 + \nu_4) A_{2u}$
1.340(muy f.)	1.335-43(muy f.)(40)(42)(44)		$(\nu_{13}) E_u(40)(42)(44)$
1.295(f.)	1.298(f.)(40)(44)		$\nu_6 A_{2u}(40)(44)$
	1.280(inflex.)(44)		
1.215(muy d.)		1.225(42)	$\nu_1 A_{1g}(42)$
	1.165(muy d.)(44)		
1.105(d)	1.110(muy d.)(44)		$(\nu_5 + \nu_2) A_{2u}$
	1.062(muy d.)(42)		$(\nu_5 + \nu_{17}) E_u$
965(muy d.)			$(\nu_{13} + \nu_2) E_u$
930(d)	935(muy d.)(40)		$(\nu_5 + \nu_{11}) E_u$
	859(muy d.)(44)		
	820(muy d.)(44)		$(\nu_{15} - \nu_{12})(A_{1u} + A_{2u} + E_u)$
790(muy d.)	795(44)		$(\nu_{19} + \nu_{11})(A_{1u} + A_{2u} + E_u)$