



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

Tabla nº 7.3. (continuación)

Frecuencias observadas	Frec.dadas en la bibliografía(I.R.)	Frec.dadas en la bibliografía(R.)	Asignación (D_{3d})
720(m.)	720(d)(40)(44)		$\mu_5 A_{2u}$ (40)(43)
	700(inflex.)(40)(44)		$\mu_7 A_{1g}$ (54)
	704(54)		
695(muy f.)	695(muy f.)(40)(42)(44)		$\mu_{12} E_u$ (40)(42)(44)
	680(muy d.)(44)		
	668(muy d.)(44)		
	594(54)		$\mu_{19} E_u$ (54)
		372(42)	$\mu_2 A_{1g}$ (42)
		340(42)	$\mu_{17} E_g$ (42)
		322(42)	$\mu_{18} E_g$ (42)
	217(f)(44)		$\mu_{14} E_u$ (44)
		213(42)	$\mu_{11} E_g$ (42)
	172(m)(44)		$\mu_4 A_{2u}$ (44)
	97(54)	$\mu_8 A_{2g}$ (52)	
80(54)		$\mu_{20} E_u$ (52)	

tros I.R. de los derivados organometálicos estudiados en este trabajo de tipo $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$, en los que el ligando pentaclorofenilo pasaría a pertenecer el grupo puntual C_s . Si la frecuencia considerada correspondiese a las vibraciones $\nu_{19}(E_u)$ o $\nu_{20}(E_u)$ debería producirse su desdoblamiento; cosa que no ha podido observarse en ningún caso, como se comentará más adelante.

Aunque algunos autores indican que algunas débiles absorciones observadas en el espectro I.R. del hexaclorobenceno, pueden ser atribuidas, probablemente, a bandas de combinación, no se ha realizado ningún intento de asignación de aquellas, dentro de los grupos puntales D_{3d} o D_{6h} . Considerando que la molécula del hexaclorobenceno no es plana, con la asignación ya comentada de vibraciones fundamentales y aplicando las reglas de selección de sobretonos y bandas de combinación se han establecido las asignaciones que se indican en la tabla nº7.3 para las restantes bandas, siempre de débil intensidad, que se han observado en el espectro I.R. de dicha sustancia, cuando se emplean suspensiones en nujol de gran concentración.

Se han descartado los sobretonos, teniendo en cuenta que la molécula de C_6Cl_6 posee centro de simetría. En tal caso, como es sabido, solo son activos en el I.R. los modos normales de vibración pertenecientes a las especies de simetría antisimétricas respecto a la inversión (ungerade). Ahora bien, el primer sobretono de todos los fundamentales será simétrico respecto a la inversión (geu

rade) y los de mayor orden serán ya de muy poca intensidad.

Para establecer las asignaciones de las bandas de combinación, se ha tenido en cuenta que una banda de esta clase sería activa en el I.R. si alguna de sus componentes pertenece a una especie de simetría que lo sea. En la tabla 7.4. se indican las especies de simetría a que pertenecen las componentes de las bandas de combinación formadas a partir de las vibraciones fundamentales, en el grupo D_{3d} ; se señalan las combinaciones activas en el I.R. con un asterisco.

De este modo, se han podido asignar todas las bandas de pequeña intensidad observadas por nosotros, y también algunas de las indicadas en la bibliografía.

La consistencia de todas estas hipótesis constituyen un argumento más para aceptar que la molécula del C_6Cl_6 pertenece al grupo puntual D_{3d} .

D_{3d}	A_{1g}	A_{2g}	A_{1u}	A_{2u}^*	E_g	E_u^*
A_{1g}	A_{1g}	A_{2g}	A_{1u}	A_{2u}^*	E_g	E_u^*
A_{2g}		A_{1g}	A_{2u}^*	A_{1u}	E_g	E_u^*
A_{1u}			A_{1g}	A_{2g}	E_u^*	E_g
A_{2u}^*				A_{1g}	E_u^*	E_g
E_g					$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$A_{1u} + A_{2u}^* + E_u^*$
E_u^*						$A_{1g} + A_{2g} + E_g$

Tabla 7.4.
Bandas de combinación en el grupo D_{3d}

(*) Activas en el I.R.

7.4.- Análisis de modos normales de vibración del pentaclorofenilo coordinado.

El grupo pentaclorofenilo coordinado al átomo central de un compuesto de coordinación, posee simetría menor que la molécula del hexaclorobenceno. La simetría D_{3d} de esta sustancia está de acuerdo con las investigaciones de Churchill y Veidis(59) sobre los compuestos organometálicos con ligandos pentaclorofenilo. Estos investigadores mediante la técnica de difracción de rayos X, han probado que los átomos de cloro del grupo C_6Cl_5 no están en el plano del anillo aromático, en el compuesto $[Ni(C_6F_5)(C_6Cl_5)(PPh_2Me)_2]$; si bien los de fluor del grupo C_6F_5 pueden considerarse situados en dicho plano. Se puede aceptar pues que la simetría del grupo C_6Cl_5 coordinado será C_s .

De los elementos de simetría del grupo D_{3d} correspondiente al C_6Cl_6 , sólo se conservan en el C_6Cl_5 coordinado un plano (σ_d), que pasa a ser el plano de simetría σ_{xy} , único elemento de este grupo, el C_s . (fig. 7.12.)

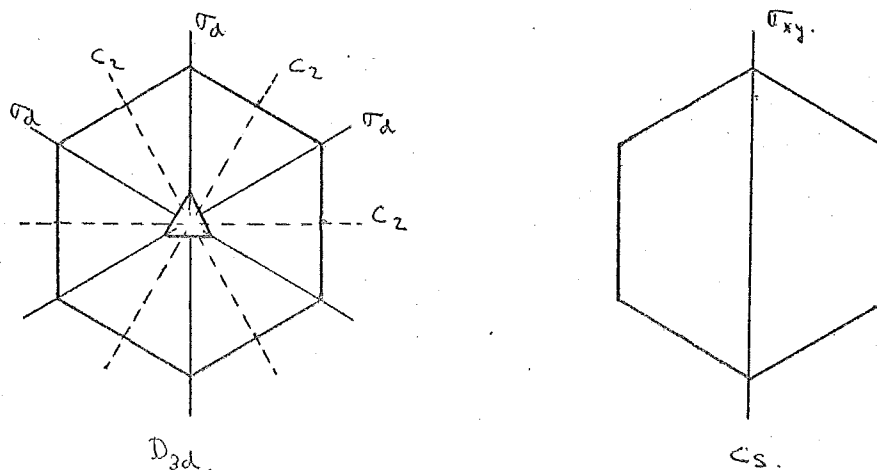


Fig. 7.12.

A partir de las tablas de caracteres de los grupos puntuales D_{3d} y C_s , se establecen las siguientes correlaciones:

<u>D_{3d}</u>	<u>C_s</u>
A_{1g} (R)	A' (R, I.R.)
A_{2g}	A'' (R, I.R.)
A_{1u}	A'' (R, I.R.)
A_{2u} (I.R.)	A' (R, I.R.)
E_g (R)	A' (R, I.R.) + A'' (R, I.R.)
E_u (I.R.)	A' (R, I.R.) + A'' (R, I.R.)

Todos los modos normales de vibración del grupo D_{3d} se vuelven pues, activos al pasar al grupo C_s , y los modos doblemente degenerados se desdoblan en sus dos componentes, que son también activos en el I.R.

En la tabla 7.5. se indican estas correlaciones junto con las frecuencias de los modos fundamentales del C_6Cl_6 .

De lo expuesto hasta aquí, se deduce que en el espectro I.R. de los compuestos organometálicos con el grupo perclorofenilo, estudiados por nosotros, hay que esperar el desdoblamiento de las bandas debidas a modos normales de vibración doblemente degenerados de las especies de simetría $E_u(D_{3d})$, que en el hexaclorobenceno se asignan a las bandas que absorben a 1340 cm^{-1} (ν_{13}), 695 cm^{-1} (ν_{12}) y 217 cm^{-1} (ν_{14}).

Deberán observarse también las bandas debidas

a las vibraciones de las especies de simetría $3A_{2u}(D_{3d})$ que ya aparecen en el espectro del hexaclorobenceno libre -debido a la no planaridad de esta molécula- a $1295\text{ cm.}^{-1}(\nu_6)$, $720\text{ cm.}^{-1}(\nu_5)$ y $172\text{ cm.}^{-1}(\nu_4)$.

Por último se podrán apreciar otras bandas que corresponderían a vibraciones inactivas en el I.R. del hexaclorobenceno libre, tanto si se considera la simetría D_{3d} como la D_{6h} . Las frecuencias a que absorben estas bandas se conocen aproximadamente en algunos casos, debido a que pueden ser referidas a vibraciones del hexaclorobenceno activas en el Raman o a que han sido calculadas.(42)(54).

Estas previsiones se confirman al estudiar los espectros I.R. de los nuevos derivados organometálicos, según se discute en el apartado siguiente; si bien en algunos casos la asignación es difícil o imposible, debido a que algunas bandas se solapan con las debidas a la trifenilfosfina coordinada, o son de muy baja intensidad.

Tabla nº 7.5.

D_{3d}	C_s	Modos normales de vibración	Frec. corresp. al C_6Cl_6 (cm^{-1})
$A_{1g}(R)$	$A'(R, I.R.)$	ν_1	1.225
		ν_2	372
A_{2g}	$A''(R, I.R.)$	ν_3	-
		ν_4	172
$A_{2u}(I.R.)$	$A'(R, I.R.)$	ν_5	720
		ν_6	1.295
		ν_7	704
$A_{1g}(R)$	$A'(R, I.R.)$	ν_8	97
		ν_9	-
A_{1u}	$A''(R, I.R.)$	ν_{10}	-
		ν_{11}	213
$E_g(R)$	$A'(R, I.R.) + A''(R, I.R.)$	ν_{15}	1.522
		ν_{16}	-
		ν_{17}	340
		ν_{18}	322
		ν_{12}	695
$E_u(I.R.)$	$A'(R, I.R.) + A''(R, I.R.)$	ν_{13}	1.340
		ν_{14}	217
		ν_{19}	594
		ν_{20}	80

7.5.- Interpretación de los espectros I.R. de los compuestos de fórmula general $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$.

En el espectro I.R. de los compuestos del tipo $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ estudiados en este trabajo, aparecen junto con las bandas debidas a las vibraciones de la trifenilfosfina, otras que pueden asignarse al grupo C_6Cl_5 coordinado. En algunos casos pueden identificarse, también, las bandas debidas a las vibraciones M-X y M-C. Las correspondientes a la vibración M-P, no se observan debido a que deben aparecer fuera del rango de frecuencias estudiado en este trabajo.

7.5.1.- Bandas debidas a la trifenilfosfina

En la sección 7.1. se han comentado ya las características del espectro I.R. de la trifenilfosfina, tanto libre como coordinada; y se han destacado las llamadas vibraciones X-sensibles (48) -vibraciones a las que contribuye esencialmente el enlace P-C- por sufrir un desplazamiento y en ocasiones un aumento de intensidad, a causa de la coordinación.

La vibración "q" que absorbe a 1089 cm^{-1} en la trifenilfosfina libre, aparece entre 1090 y 1095 en los complejos de níquel o paladio estudiados. La vibración "r" no se observa claramente en la trifenilfosfina por quedar solapada con la intensa banda debida a la vibración "v" $[\phi(c-c)]$; pero debido al desplazamiento de su frecuencia que

se produce al actuar de ligando, se observa esta banda en los complejos entre 700-708 cm^{-1} . La vibración "y" ocasiona tres intensas bandas a 512, 497 y 459 cm^{-1} , en la fosfina libre; y la vibración "t", dos bandas a 433 y 423 cm^{-1} . La intensidad y a veces el número de estas bandas vienen modificadas por la acción del entorno cristalino (46), en los compuestos con trifenilfosfina coordinada.

De la consideración de la tabla 7.6. se deduce que en todos los compuestos estudiados las bandas debidas a las vibraciones "X-sensibles" están desplazadas hacia mayores frecuencias, en comparación con la fosfina libre. Este desplazamiento es poco diferente en los distintos compuestos, y parece ser independiente de la naturaleza del ión central y de los otros ligandos.

7.5.2.- Bandas debidas al pentaclorofenilo

En los espectros I.R. de los compuestos organometálicos de Ni y Pd estudiados es posible asignar algunas de las bandas a las vibraciones del perclorofenilo coordinado. Tal como se ha discutido en otro apartado de esta Memoria (sección 7.3.), los modos $3A_{2u} + 5E_u$ del grupo D_{3d} a que pertenece el C_6Cl_6 seguirán siendo activos para el pentaclorofenilo coordinado; y los modos doblemente degenerados deberán desdoblarse en dos componentes ($A' + A''$) también activos. Además, pasa-

Tabla 7.6.

<u>Compuesto</u>	Frecuencias observadas (cm. ⁻¹)			
	q	r	t	y
PPh ₃	1090	694		510
		solapada	430	498
		"v"	418	488
[NiCl(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1092	705	450	520
			435	512
[NiBr(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1090	700	448	515
			430	508
[NiI(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1090	700	450	520
			425	510
[Ni(NCS)(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1092	708	450	510
			438	490
[Ni(NCO)(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1095	706	450	520
			422	510
[NiN ₃ (C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1092	702	450	520
			435	510
[PdCl(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1092	704	450	518
			430	510
[PdBr(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1090	700	448	510
			425	495
[PdI(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1092	702	450	520
			425	510
[Pd(NCS)(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1090	702	450	510
			420	490
[Pd(NCO)(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1092	705	450	520
			420	510
[PdN ₃ (C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1090	702	450	518
			420	508

rán a ser activas en el grupo C_s las bandas que eran prohibidas en el D_{3d} . Como ya se ha indicado anteriormente, en el espectro I.R. del C_6Cl_6 aparecen las frecuencias $3E_u$ a 1340 cm.^{-1} (ν_{13}), a 695 (ν_{12}) y a 217 cm.^{-1} (ν_{14}).

En los complejos investigados, se observa claramente el desdoblamiento de la frecuencia ν_{13} , tal como corresponde a un modo doblemente degenerado, y con valores de $1325-1330$ y $1310-1320$; en cambio no se aprecia el desdoblamiento de la frecuencia ν_{12} , debido a que uno de los dos componentes queda solapado con la vibración "v" [$\phi(c-c)$] de la trifenilfosfina que aparece como banda muy intensa a 692 cm.^{-1} , el otro componente se observa a 670 cm.^{-1} . En ambos casos, se produce un corrimiento de las bandas hacia la región de menores frecuencias; y no se aprecian diferencias significativas, al variar la naturaleza de los demás ligandos o del ión central.

La frecuencia ν_{14} caería fuera del intervalo de frecuencias estudiado. Los tres modos A_{2u} en el C_6Cl_6 , determinan las bandas a 1298 (ν_6), 720 (ν_5) y 127 (ν_4). Esta última, asignada por Delorme (43), cae fuera del intervalo de frecuencias estudiado. El hecho de que se observen estas dos primeras bandas, bien definidas, de intensidad media, en el espectro I.R. del hexaclorobenceno, confirma precisamente que la falta de planaridad en esta molécula es apreciable; ya que la progresiva distorsión de la simetría $D_{6h} \rightarrow D_{3d}$ conduce a la aparición de estas dos bandas $B_{1u}(D_{6h}) \rightarrow A_{2u}(D_{3d})$, activas en este último grupo.

En los complejos estudiados se observa una banda a 1280-1290 cm.^{-1} que puede atribuirse a la vibración ν_6 del grupo C_6Cl_5 que acusa también un corrimiento hacia la zona de menores energías, sin grandes variaciones al cambiar la naturaleza de los grupos coordinados o del ión central. La frecuencia que aparece a 720 cm.^{-1} en el hexaclorobenceno, no puede ser observada en los compuestos estudiados, debido al solapamiento con las frecuencias $\nu[\phi(\text{c-c})]$ y ν (X-sensible) de la trifenilfosfina coordinada, que aparecen a 692 cm.^{-1} y 700-705 cm.^{-1} . No obstante en algunos casos se insinúa una banda a 710 cm.^{-1} .

En todos los compuestos estudiados aparece una banda bien definida y de intensidad media a 1225-1230 cm.^{-1} que puede asignarse a la vibración $\nu_1(A_{1g})$. Esta vibración, que no es activa en el I.R. pero si en el Raman, fué observada por Saeki (42) a 1225 cm.^{-1} en el C_6Cl_6 . Tal vibración pasa a ser activa cuando se trata del grupo coordinado C_6Cl_5 , pertenecería a la especie $A'(C_s)$. La segunda banda $\nu_2(A_{1g})$, asignada por Saeki a 372 cm.^{-1} , no se observa claramente en los espectros I.R. de los productos de los productos aquí estudiados. No obstante se aprecian en ocasiones débiles y poco definidas bandas a 350-360 cm.^{-1} , que podrían asignarse a esta vibración. Por otra parte, el hecho de que en esta zona aparezcan las vibraciones M-X hace difícil una asignación precisa de estas frecuencias. Se observa también, un aumento en la banda debida a la vibración "s" de la trifenilfosfina (620 cm.^{-1}), que podría atribuirse a la vibración del C_6Cl_5 que Scherer (54) calcula a 594 cm.^{-1} [$\nu_{19}(E_u)$] en el C_6Cl_6 ; no obstante el hecho de que no se observe en el espectro I.R. del C_6Cl_6 no permite asegurar tal asignación.

7.5.3.- Bandas debidas al anión X.

De los aniones X que actúan como ligandos en los compuestos aquí considerados, solo cianato, tiocianato y aziduro, absorben en el I.R. debido a vibraciones propias del anión.

Los iones cianato y tiocianato, pertenecen al grupo puntual $C_{\infty v}$ y los cuatro modos normales de vibración posibles $(3N-5)$ pertenecen a las especies de simetría $2 \Sigma^+ + \pi$ ó también $2A_1 + E$, activas en el I.R.

Al coordinarse uno de estos iones al átomo central en la formación de un compuesto de coordinación, las frecuencias de estos modos de vibración sufren un apreciable desplazamiento, que permite precisar si la coordinación se realiza a través del átomo de nitrógeno o si el átomo coordinador es el oxígeno en los cianatos o el azufre en los tiocianatos. (53).

Tiocianatos

En el tiocianato de potasio, la vibración ν_{as} (NCS) absorbe a 2.053 cm.^{-1} . esta vibración se desplaza hacia mayores frecuencias $2.050-2.200 \text{ cm.}^{-1}$ si el anión está coordinado; si el átomo coordinador es el de azufre aparece por encima de los 2.100 cm.^{-1} mientras que si lo hace por el nitrógeno absorbe por debajo de 2.100 cm.^{-1} (69).

El desplazamiento de la vibración ν_s (NCS), que en el tiocianato de potasio absorbe a 748 cm.^{-1} , es aún más

útil para distinguir los dos isómeros. En los compuestos con enlace M-NCS, esta vibración absorbe en la zona comprendida entre 780 y 860 cm^{-1} , mientras que en los compuestos con enlace M-SCN lo hace entre 690 y 720 cm^{-1} . No obstante al asignar estas bandas a la vibración $\nu_s(\text{NCS})$ se ha de evitar confundirlas con el primer sobretono de la vibración $\delta(\text{NCS})$ de los compuestos con enlace M-NCS, que absorbe en la zona de 410-440 cm^{-1} (60).

La vibración $\delta(\text{NCS})$ también puede usarse para distinguir los dos isómeros. En los compuestos con enlace M-NCS esta vibración absorbe en la zona 460-490 cm^{-1} , mientras que en los isómeros con enlace M-SCN, se observan varias bandas (57)(60) a frecuencias menores (410-440 cm^{-1}); apareciendo la más intensa alrededor de los 420 cm^{-1} . En los compuestos estudiados es difícil asignar bandas a estas vibraciones, debido a que en esta zona aparecen otras debidas a la trifenilfosfina.

Del espectro I.R. del $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se deduce que la coordinación del ión tiocianato al átomo de níquel se realiza a través del nitrógeno. A 2075 cm^{-1} se observa una intensa banda que puede asignarse a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$. A 850 cm^{-1} aparece otra banda de intensidad media asignable a la vibración $\nu_s(\text{NCS})$. La banda debida a la vibración $\delta(\text{NCS})$ es difícil observarla como ya se ha indicado, dado que en la zona en que debe aparecer (460-490 cm^{-1}) se observan las bandas debidas a la trifenilfosfina.

Analogamente, en el espectro I.R. del $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (fig.7.22) aparece una intensa banda a 2050 cm.^{-1} que se asigna a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{NCS})$; y a 830 cm.^{-1} se observa la banda debida a la vibración $\nu_{\text{s}}(\text{NCS})$. La posición de estas bandas permite concluir que la coordinación del ión tiocinato se realiza a través del átomo de nitrógeno. Al igual que en el compuesto análogo de níquel, la vibración $\delta(\text{NCS})$ debe quedar solapada con las bandas de la trifenilfosfina que aparecen alrededor de los $420\text{-}450 \text{ cm.}^{-1}$.

Cianatos

En el espectro I.R. del KNCO se observan bandas de absorción a 2165 cm.^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$, 1207 cm.^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ y $637, 628 \text{ cm.}^{-1}$ $\delta(\text{NCO})$ (63). Estas bandas se desplazan cuando el ión cianato se coordina a un átomo metálico. Como en el caso del ión tiocianato, existe la posibilidad de que se produzcan dos isómeros, pero en todos los compuestos estudiados hasta el momento, la coordinación se realiza siempre a través del nitrógeno (61).

En el espectro I.R. del KNCO , aparece además un doblete a 1207 y 1301 cm.^{-1} debido a la resonancia de Fermi entre la vibración $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ y el primer sobretono de la vibración $\delta(\text{NCO})$. La vibración $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ no perturbada debería aparecer a 1254 cm.^{-1} (57). En los complejos con ligando cianato la vibración $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ se desplaza hacia los 1330 cm.^{-1} , y la resonancia de Fermi se destruye. El desplazamiento de esta banda indica que la coordinación del

ión cianato al átomo central se realiza a través del átomo de N. (62).

Los espectros I.R. de los compuestos estudiados con ligando cianato: $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (fig.7.17) y $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (fig.7.23), confirman que la coordinación del cianato se realiza por medio del nitrógeno.

En el compuesto de níquel se observan las bandas debidas a las vibraciones propias del ión cianato a $2220 \text{ cm.}^{-1} \nu_{\text{as}}(\text{NCO})$, a $1345 \text{ cm.}^{-1} \nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ y a $605 \text{ cm.}^{-1} \nu(\text{NCO})$. Si el espectro I.R. se realiza en una suspensión muy concentrada de Nujol, se observa una banda de pequeña intensidad a 3540 cm.^{-1} que se puede asignar a la banda de combinación ($\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$).

En el compuesto de paladio, estas vibraciones absorben a 2215 cm.^{-1} y a $598 \text{ cm.}^{-1} \nu(\text{NCO})$; la $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$ debe quedar solapada con la ν_{13} del pentaclorofenilo; ya que estas vibraciones absorben a frecuencias inferiores a los del compuesto de níquel.

Aziduros

El ión aziduro pertenece al gupo puntual $D_{\infty h}$. De los cuatro modos normales de vibración ($\sum_g^+ + \sum_u^+ + \pi_u$) o también $A_{1g} + A_{1u} + E_u$ solo son activos en el I.R. las $\nu_2(\pi_u)$ y $\nu_3(\sum_u^+)$ que en el KN_3 absorben a 645 y 2.041 cm.^{-1} , respectivamente, aunque la vibración ν_1 , también aparece, a 1344 cm.^{-1} (61).

Cuando el ión aziduro se coordina, ($M-N_3$), pasa a pertenecer al grupo puntual $C_{\infty v}$. A partir de las tablas de caracteres de estos grupos, se encuentran las siguientes correlaciones:

$D_{\infty h}$		$C_{\infty v}$
$\nu_s(\text{NNN})(\nu_1) - \sum_g^+(\text{R})$	\longrightarrow	$\sum^+(\text{R, I.R.})$
$\delta(\text{NNN})(\nu_2) - \pi_u(\text{I.R.})$	\longrightarrow	$\pi(\text{R, I.R.})$
$\nu_{as}(\text{NNN})(\nu_3) - \sum_u^+(\text{I.R.})$	\longrightarrow	$\sum^+(\text{R, I.R.})$

De estas correlaciones se desprende que la vibración $\nu_1(\sum_g^+)$ que en el ión aziduro es inactiva en el I.R. para ser activa (\sum^+) en el nuevo grupo puntual ($C_{\infty v}$). En cuanto al modo normal de vibración $\nu_2(\pi_u)$, que es doblemente degenerado en el grupo $D_{\infty h}$, sigue siéndolo (π) en el grupo $C_{\infty v}$; por lo que no cabe esperar ningún desdoblamiento en la banda debida a esta vibración, en los compuestos con ión aziduro coordinado.

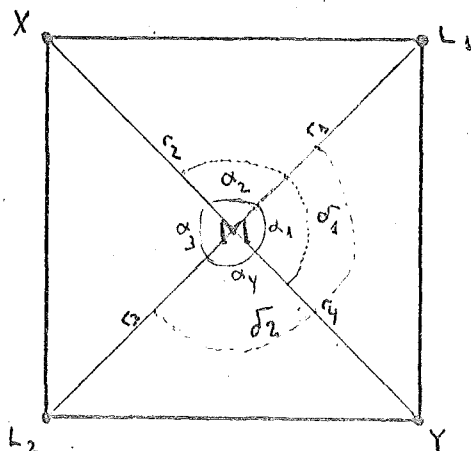
En el espectro I.R. del $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ corresponde al ión aziduro, la banda bastante intensa que aparece a 2055 cm^{-1} (ν_3), y las inflexiones, a 1335 y 570 cm^{-1} . Estas inflexiones pueden asignarse a las vibraciones ν_1 y ν_2 , respectivamente.

En el compuesto de paladio $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (fig.7.24) la vibración ν_3 absorbe a 2.040 cm^{-1} . De las otras dos, solo se consigue apreciar una pequeña inflexión a 1340 cm^{-1} , correspondiente a la ν_1 y únicamente si el espectro se realiza con una suspensión muy concentrada del producto en Nujol.

7.5.4.- Bandas debidas a la agrupación central del complejo [MXYL₂].

Aunque es usual asignar bandas a vibraciones del tipo M-X, M-C, M-P, etc., no debe olvidarse que difícilmente un modo normal de vibración del esqueleto de un compuesto incluirá una sola coordenada interna. En la mayoría de los casos tales modos normales quedan definidos por combinaciones lineales de varios tipos de coordenadas internas, que incluyen entre otras las de "stretching" y "bending" de los enlaces. En consecuencia no es posible asignar una banda del espectro I.R. a una vibración pura de "stretching" o "bending" M-X, M-C, M-P, etc.

En los complejos del tipo trans-[MXYL₂] al que pertenecerían los estudiados, las nueve vibraciones (3N-6) debidas al esqueleto se clasifican en las especies de simetría $4A_1 + 2B_1 + 3B_2$ del grupo puntual C_{2v} , y son todas ellas activas en el I.R., tal como se deduce del análisis de modos normales del modelo de la figura adjunta.



Utilizando coordenadas internas se obtienen las representaciones irreducibles siguientes:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_h	
Γ_{r_i}	4	2	2	4	=== $3A_1 + B_2$
Γ_{α_i}	4	0	0	4	=== $2A_1 + 2B_2$
Γ_{δ_i}	2	-2	2	-2	=== $2B_1$
					$5A_1 + 3B_2 + 2B_1$

De esta representación irreducible, comparada con la obtenida mediante coordenadas cartesianas ($4A_1 + 2B_1 + 3B_2$), se deduce que uno de los modos A_1 es una condición de dependencia lineal entre ellas ($\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0$) obteniéndose finalmente una clasificación de los modos normales de la forma $4A_1 + 3B_2 + 2B_1$.

Tanto las coordenadas internas de "stretching" de los enlaces M-X, M-L ó M-Y como las de "bending" de los ángulos de enlace XML, YML contribuyen a las vibraciones de las especies A_1 y B_2 ; pero sólo las coordenadas internas de "bending" de los ángulos de enlace LML y XMY, contribuyen a las vibraciones fuera del plano de la especie B_1 .

Probablemente debido a la distinta naturaleza y a las diferentes masas de los ligandos unidos al ión central, algunos de los modos normales presentan una mayor contribución de unas determinadas coordenadas internas, lo que justifica el empleo de expresiones tales como "vibraciones metal-ligando".

Bandas debidas al enlace M-C

En los espectros I.R. de los productos investigados aparece una banda bien definida, de débil intensidad, en la zona $580-590 \text{ cm.}^{-1}$. Esta banda la asignamos a la vibración, fundamentalmente de "stretching", M-C. Aunque la variación de frecuencias a que aparece esta banda no es muy grande, se aprecia un ligero desplazamiento hacia la región de menor energía al pasar de los compuestos de níquel a los análogos de paladio. También se observan ligeras diferencias en la posición de esta banda al cambiar la naturaleza del ligando trans(X), para un mismo metal.

Goggin y Goodfellow (31) al estudiar el espectro I.R. de compuestos análogos con grupos pentafluorofenilo no han señalado ninguna banda, atribuible a la vibración $(\text{M-C}_6\text{F}_5)$ por encima de 250 cm.^{-1} . Sería conveniente, no obstante, que dada la complejidad de este espectro, se realizase un estudio más detallado en este sentido. Por las razones antes apuntadas parece aceptable la asignación dada a la banda a $580-590 \text{ cm.}^{-1}$.

Bandas debidas al enlace M-X.

En la zona final del espectro ($400-250 \text{ cm.}^{-1}$) aparecen bandas de débil intensidad, que absorben a distintas frecuencias al variar la naturaleza del anión X, y dado la región en que aparecen se asigna a las vibraciones esencialmente de "stretching" M-X.

En los compuestos de la serie

$[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ aparecen bandas a 360 y 340 cm^{-1} en el derivado clorado, y una banda a 305 cm^{-1} en el compuesto que contiene bromo, que se asignan a estas vibraciones. En el $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ no se observa ninguna banda en esta zona del espectro. Esto está de acuerdo con el desplazamiento que sufren estas bandas hacia regiones de menor energía al aumentar la masa del halógeno.

En el espectro I.R. del $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se observa una banda a 305 cm^{-1} que puede ser asignada a la vibración Pd-Cl. La menor frecuencia de esta vibración con respecto a la de igual tipo en el compuesto análogo de níquel, puede relacionarse con el mayor peso atómico del paladio.

La insinuación de banda de absorción que puede observarse justo en el límite investigado del espectro I.R. del $[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a 250 cm^{-1} puede asignarse a la vibración Pd-Br, ya que como en el caso de los complejos de níquel, cabe esperar una disminución de la frecuencia al pasar del Cl al Br.

En el $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ ya no se observa ninguna banda atribuible al enlace Pd-I; puesto que, lógicamente, debería aparecer por debajo de los 250 cm^{-1} .

En los compuestos en que el metal está unido a un átomo de nitrógeno -al intervenir los ligandos cianato, tiocianato y aziduro- se presenta también una banda alrededor de los 400 cm^{-1} , que se puede asignar al enlace M-N.

Si el complejo contiene el ligando cianato, la banda asignable a la vibración esencialmente de "stretching" M-NCO, es de mayor frecuencia que la banda debida al enlace M-Cl; en el $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se sitúa a 400 cm.^{-1} , en el compuesto de paladio a 350 cm.^{-1} , de acuerdo con los indicado en la bibliografía (58).

Si el ligando presente en el complejo es el tiocianato, la vibración M-NCS absorbe casi a la misma frecuencia que en los compuestos con ligando cloruro, en el $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a 361 cm.^{-1} y en el $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a 298 cm.^{-1} . Estos hechos están de acuerdo con los datos en la bibliografía (57)(58).

En los compuestos con el grupo aziduro se encuentran también en la zona final del espectro unas bandas que pueden atribuirse a las vibraciones M-N₃. En el compuesto de níquel, $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a 400 cm.^{-1} , y al de paladio, $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a 360 cm.^{-1} .

En la tabla 7.7. se indican las frecuencias debidas al grupo pentaclorofenilo, al anión X (X= NCS, NCO y N₃) y a las vibraciones M-C, M-X.

Tabla 7.7.

Compuestos	Frecuencias observadas (cm. ⁻¹)						
	ν_{13}	ν_6	ν_1	ν_{12}	M-C	M-X	Anión(☆)
C_6Cl_6	1340	1295	1225(R)	694	-	-	-
$[NiCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	1328 1318	1288	1230	670	588	360	-
$[NiBr(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	1322 1312	1282	1228	668	582	305	-
$[NiI(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	1322 1312	1282	1228	670	580	-	-
$[Ni(NCS)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	1322 1312	1285	1225	668	585	360	ν_3 : 2075 ν_2 : - ν_1 : 850
$[Ni(NCO)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	1328 1318	1288	1230	669	588	400	ν_3 : 2220 ν_2 : 605 ν_1 : 1345
$[NiN_3(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	1325 1315	1288	1230	670	583	400	ν_3 : 2055 ν_2 : 1345 ν_1 : 570

Tabla 7.7. (continuación)

Compuestos	Frecuencias observadas (cm. ⁻¹)						Anión (*)
	ν_{13}	ν_6	ν_1	ν_{12}	M-C	M-X	
[PdCl(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1328 1318	1288	1228	670	582	305	-
[PdBr(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1328 1318	1285	1225	670	580	250	-
[PdI(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1328 1318	1288	1228	670	579	-	-
[Pd(NCS)(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1329 1319	1288	1224	670	582	298	ν_3 : 2050 ν_2 : - ν_1 : 830
[Pd(NCO)(C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1328 1318	1288	1224	670	582	350	ν_3 : 2215 ν_2 : 598 ν_1 : --
[PdN ₃ (C ₆ Cl ₅)(PPh ₃) ₂]	1328 1318	1285	1224	669	580	360	ν_3 : 2040 ν_2 : - ν_1 : 1340

(*) En esta tabla se ha designado con ν_1 , ν_2 y ν_3 las frecuencias descritas en el texto como ν_s , σ^- y ν_{as} para los compuestos con ligando NCS y NCO.

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

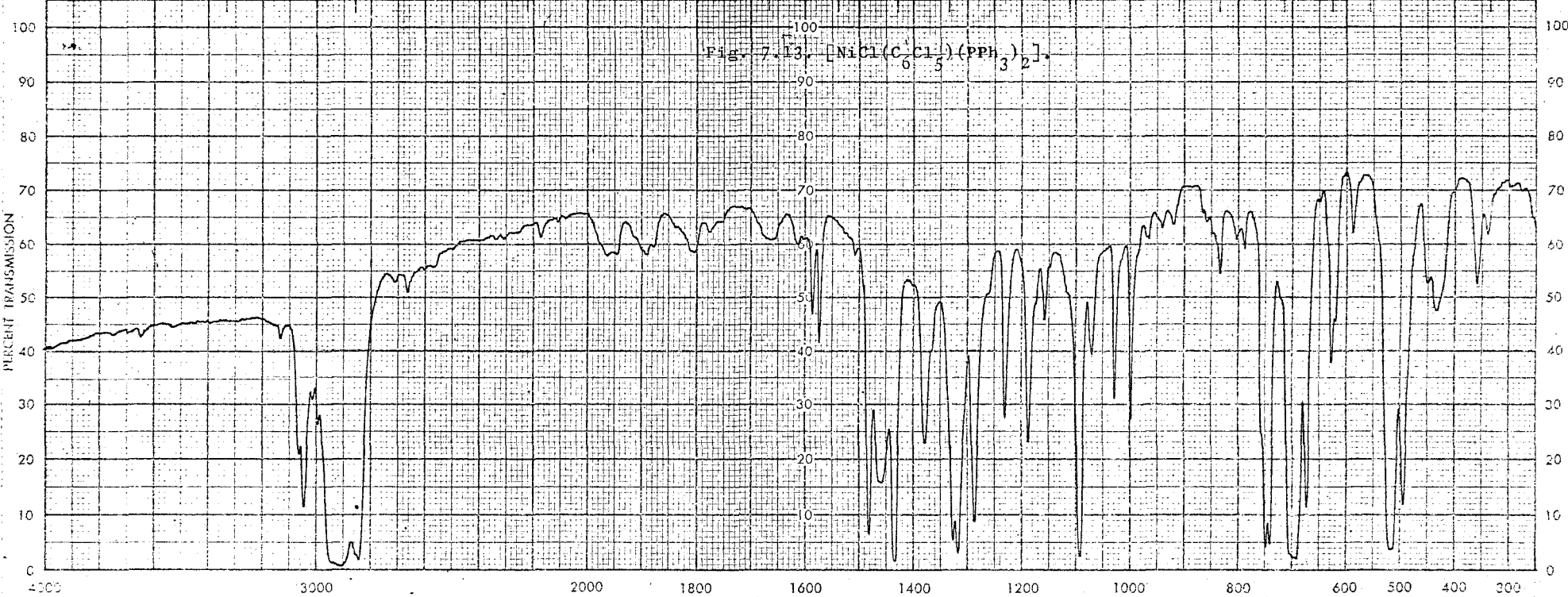


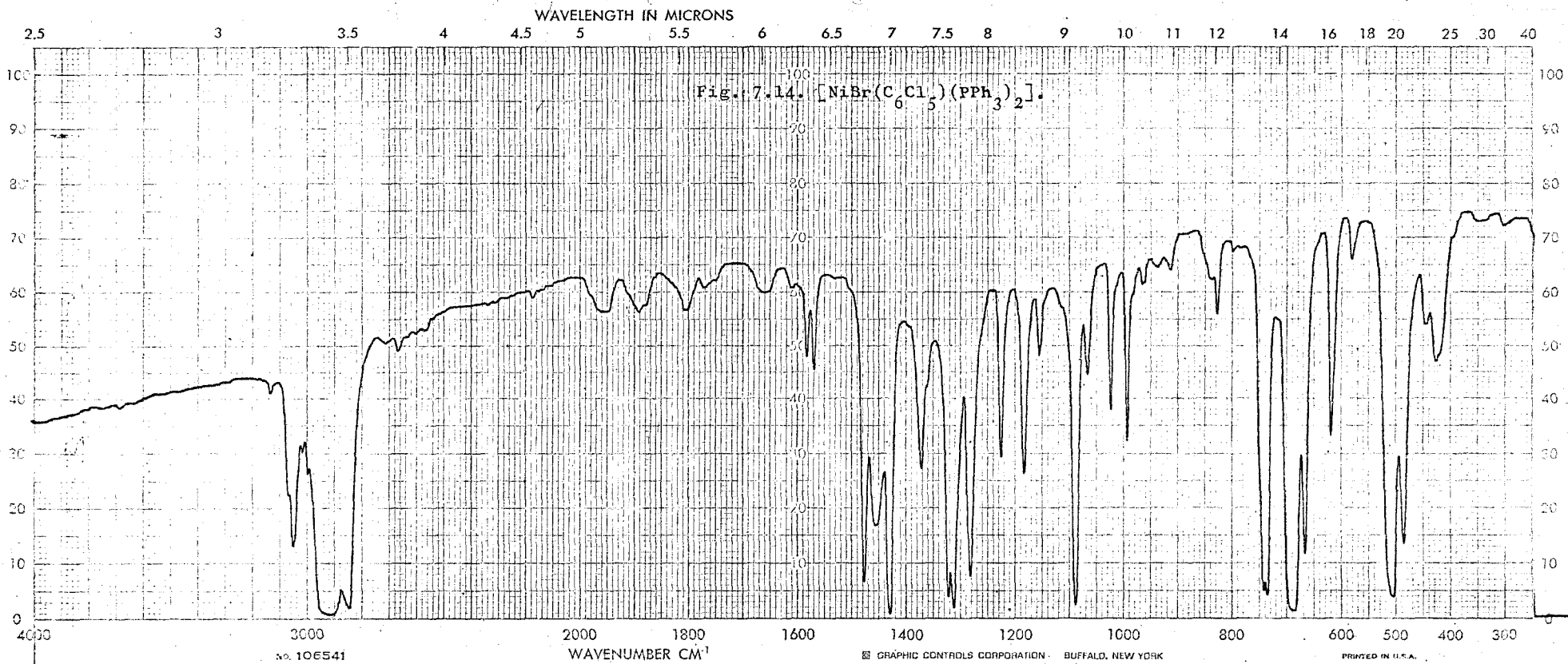
Fig. 7.13. $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

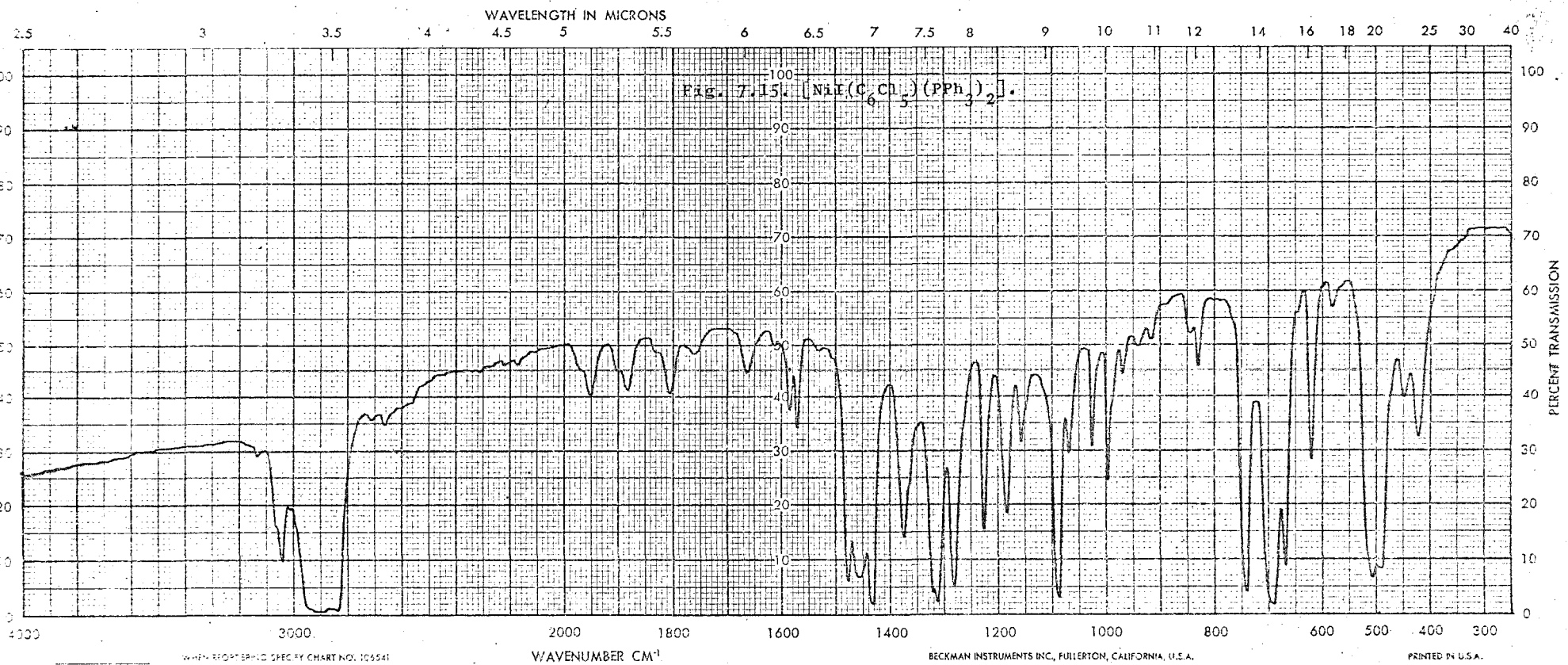
WHEN P. O. SPECIFY CHART NO. R.6541

WAVENUMBER CM^{-1}

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

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

