



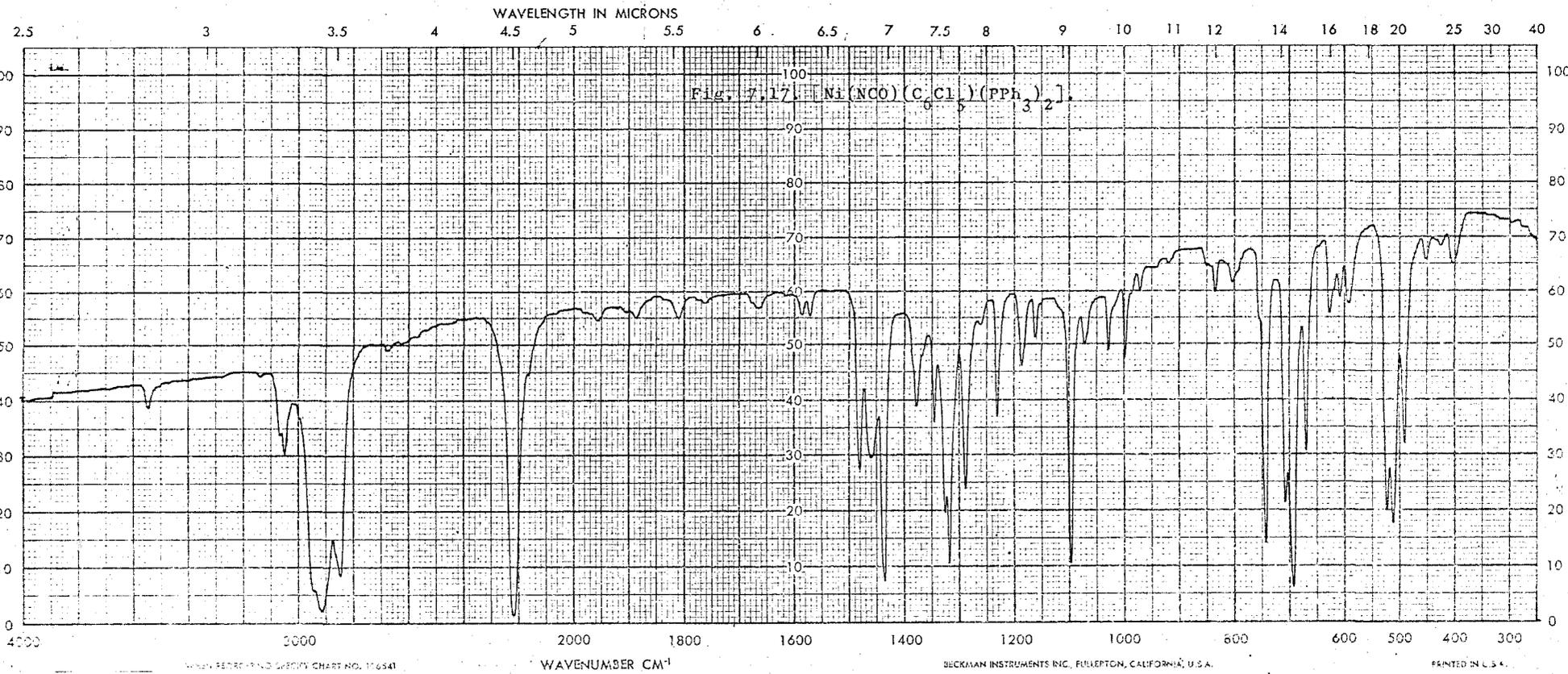
COMPUESTOS DE NIQUEL(II) Y PALADIO(II) CON
LIGANDOS PENTACLOROFENILO Y TRIFENILFOSFINA.

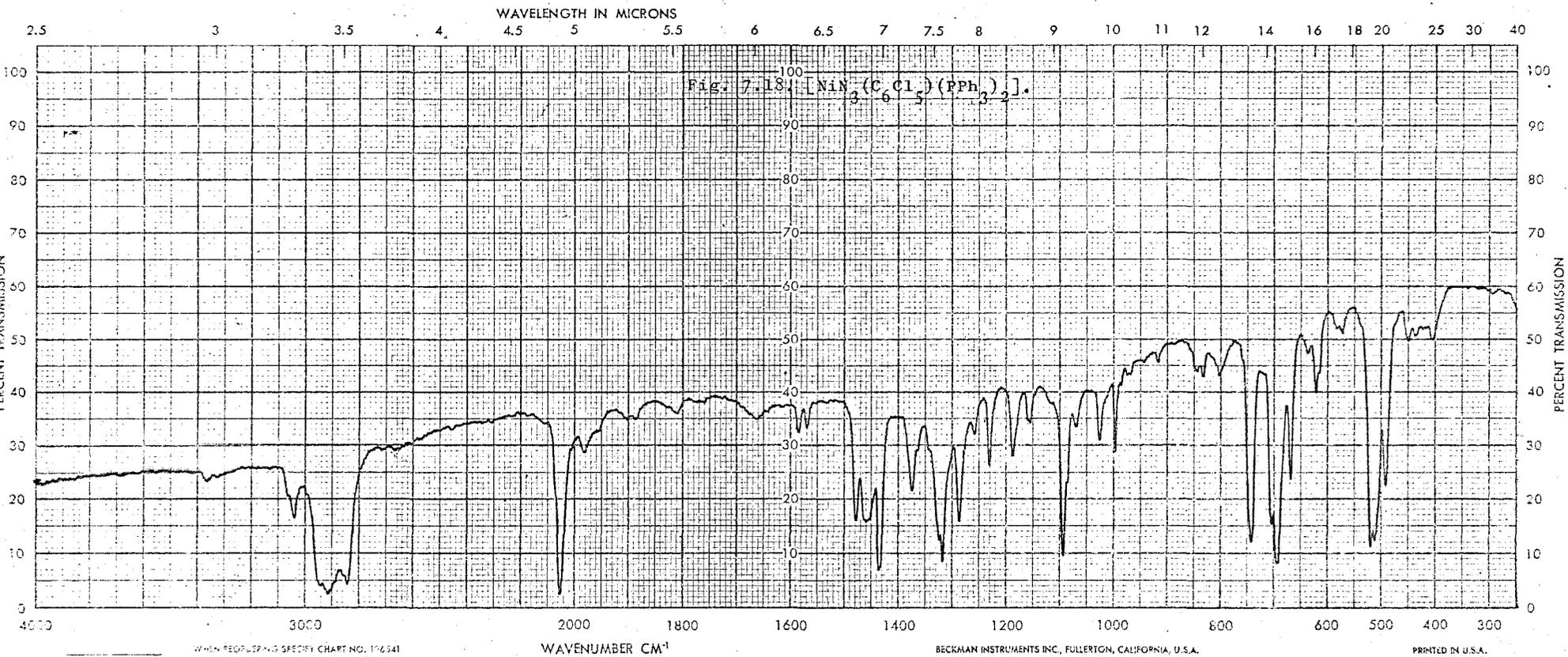
Memoria presentada en la Facultad
de Ciencias de la Universidad de
Barcelona, para aspirar al grado
de Doctor en Ciencias, sección de
Químicas, por Joaquín Sales Cabré.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700452733

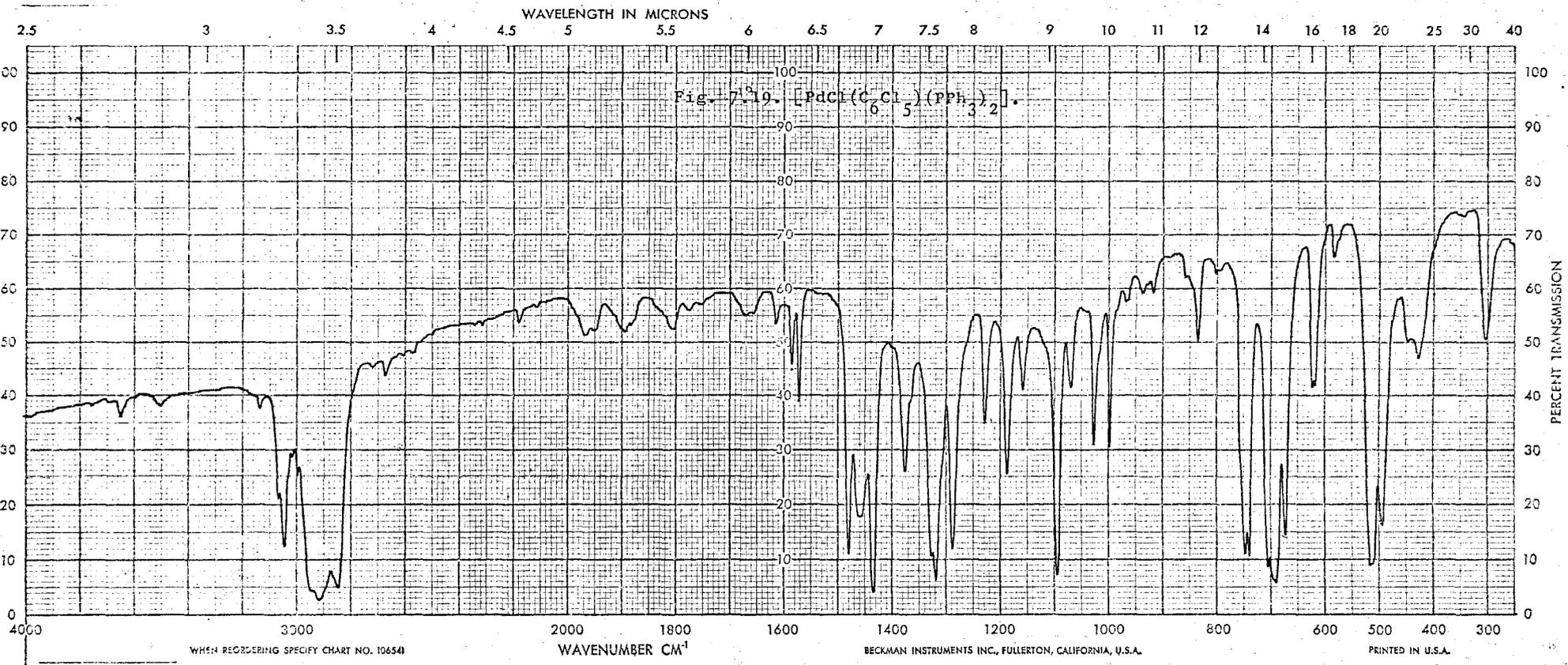


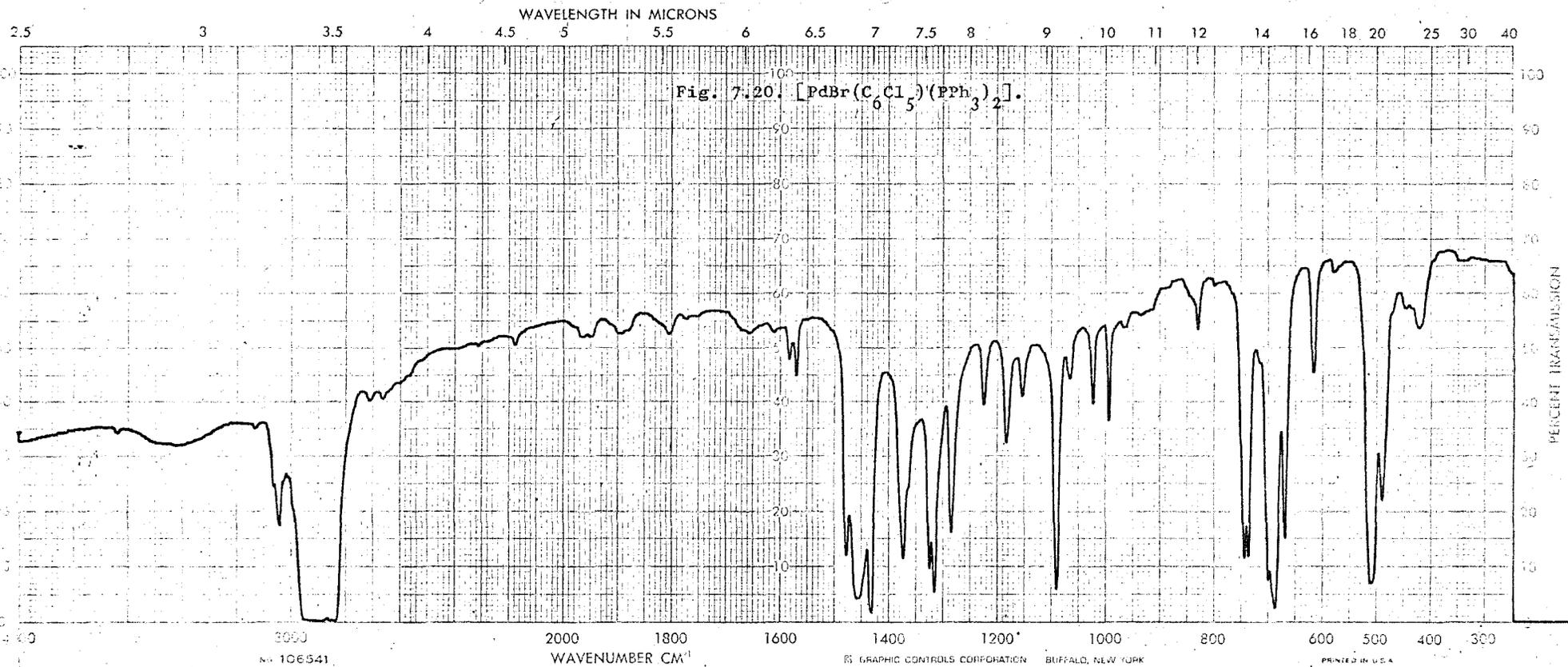


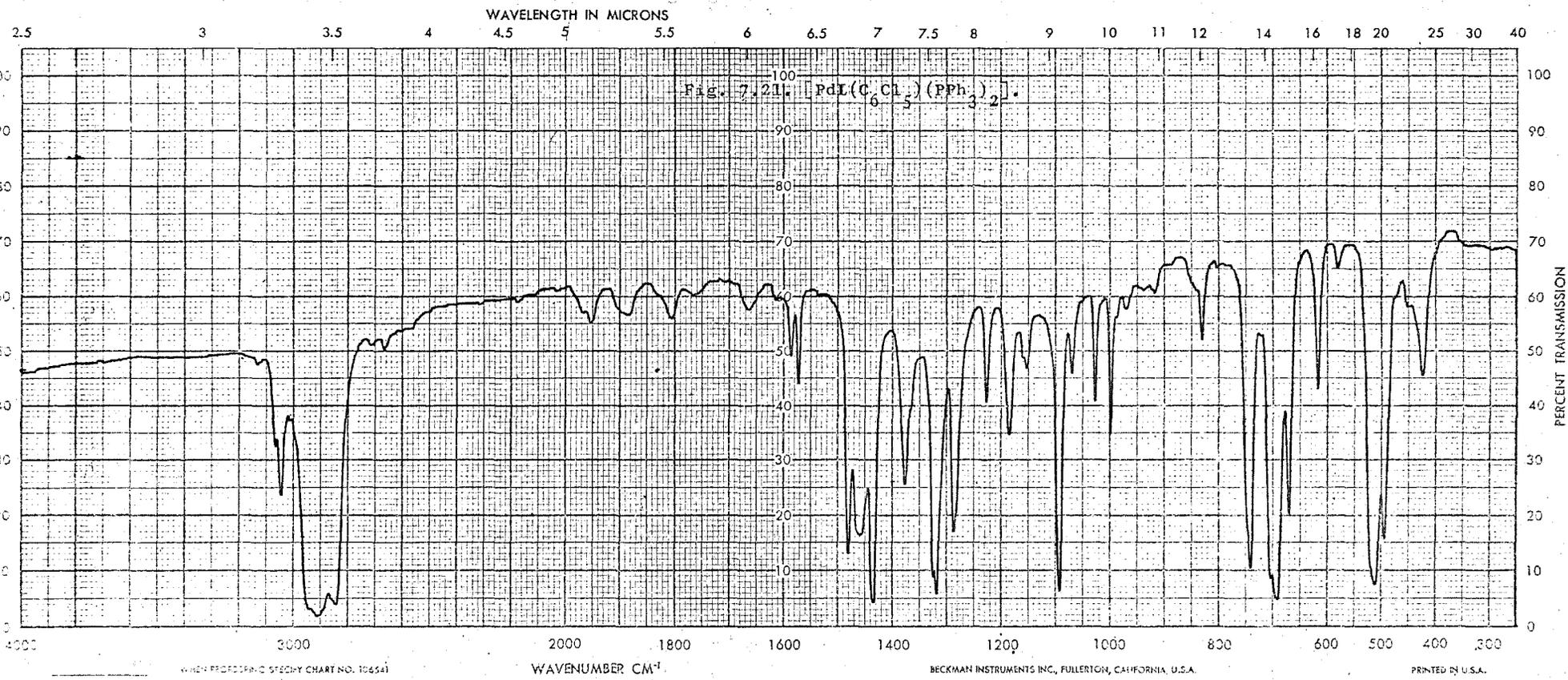
WHEN REORDERING SPECIFY CHART NO. 106541

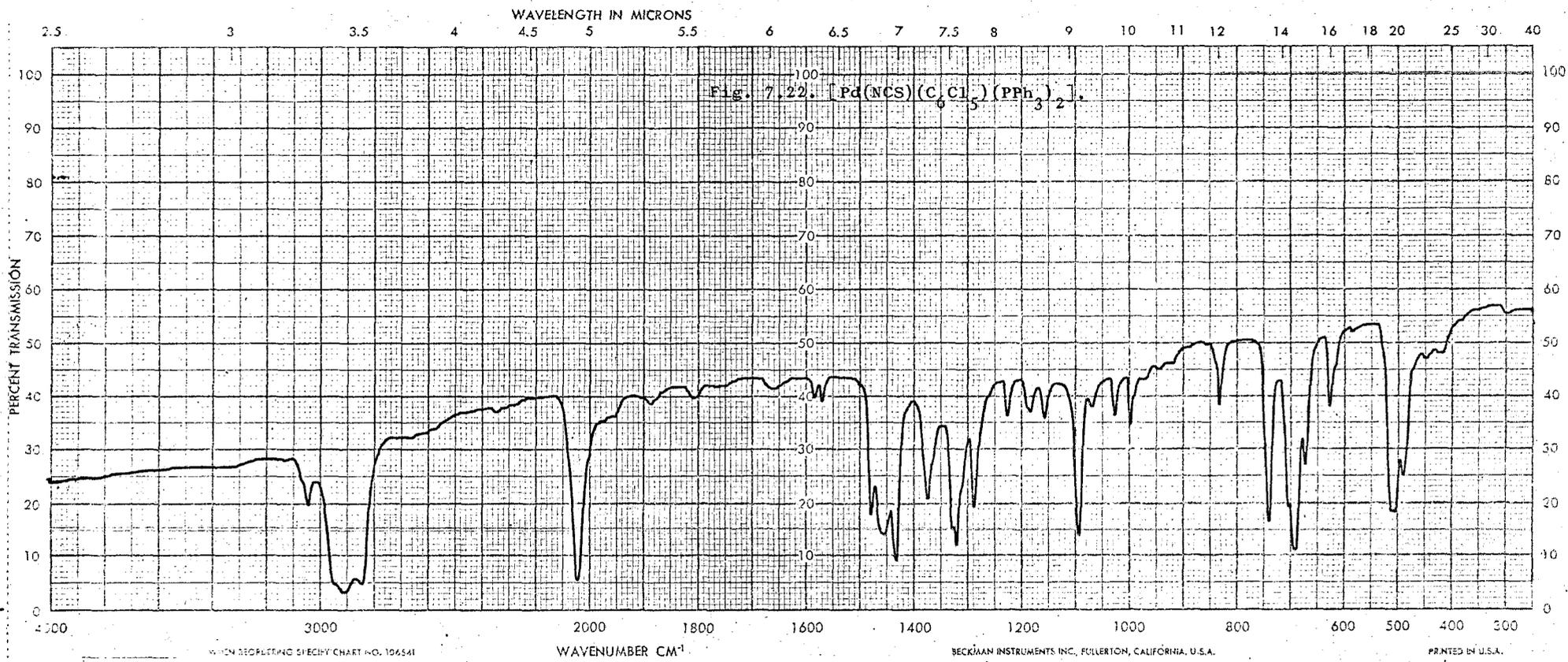
BECKMAN INSTRUMENTS INC., FULLERTON, CALIFORNIA, U.S.A.

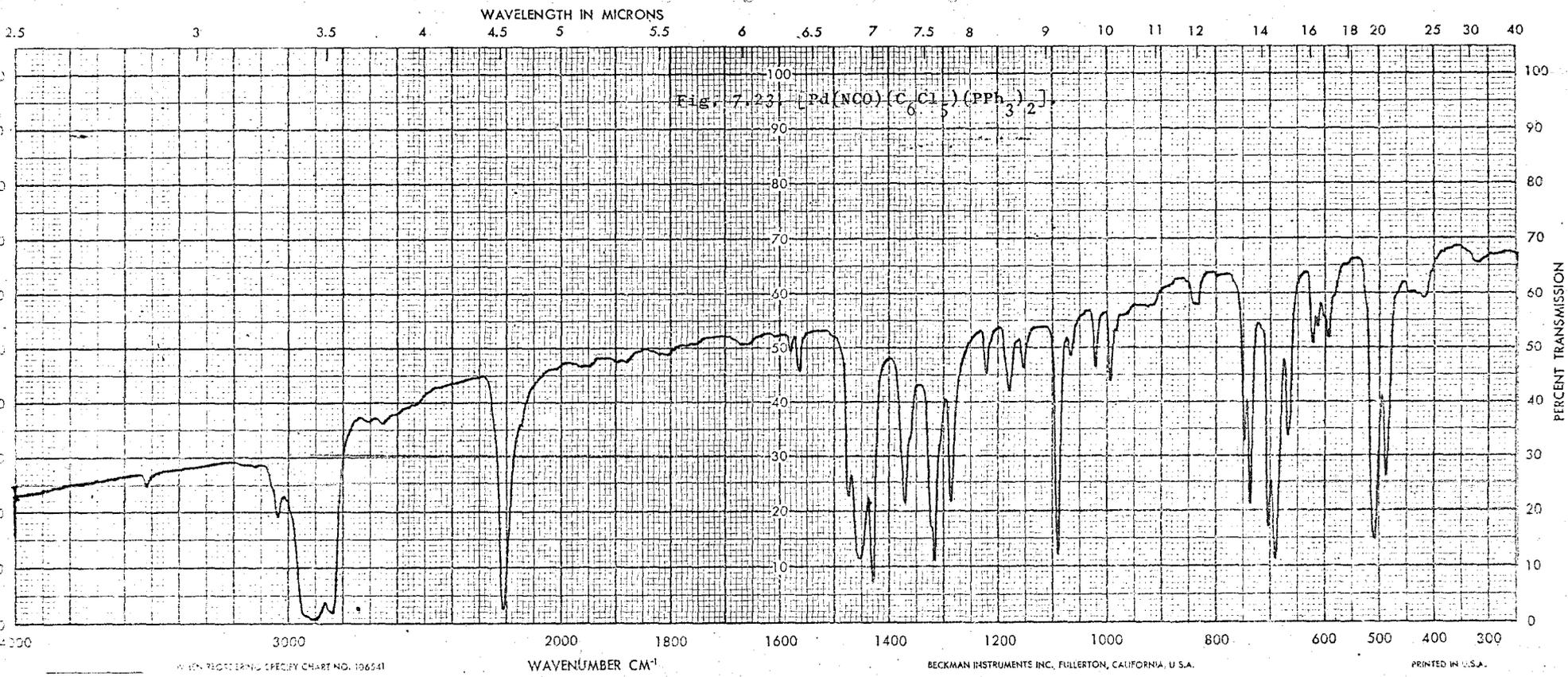
PRINTED IN U.S.A.









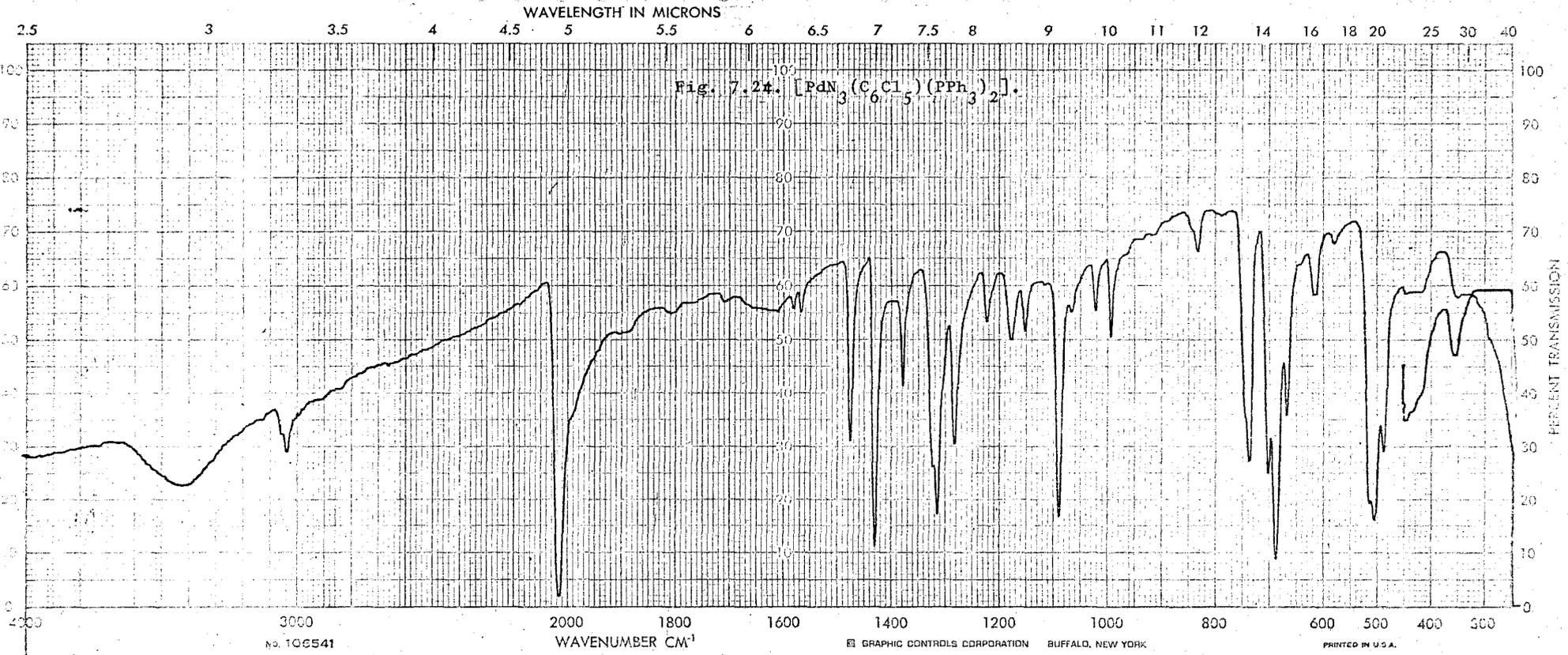


WHEN REGISTERING SPECIFY CHART NO. 106541

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

PRINTED IN U.S.A.

157



8.- ESPECTROS ELECTRONICOS Y DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X.

8.1.- Espectros electrónicos de los compuestos de tipo $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$.

Las disoluciones bencénicas de los compuestos estudiados en esta Memoria presentan los espectros electrónicos representados en las figuras 8.2. a 8.13, y cuyas características se resumen en la tabla 8.1. Se ha empleado como disolvente el benceno debido a la buena solubilidad de los compuestos estudiados en este líquido; y a que las disoluciones en otros disolventes como hexano y etanol, que permiten medir absorbancias hasta los 200 m μ , no presentan tampoco ninguna banda de absorción por debajo de los 270 m μ .

De la consideración de estos espectros se deduce que en todos los compuestos de níquel investigados se observan tres intensas bandas: una en la zona visible y dos en el U.V. La posición del máximo en el espectro visible experimenta un corrimiento hacia menores longitudes de onda, a medida que el ligando X avanza en la serie: I, Br, N₃, Cl, NCO ó NCS; y esta ordenación de los ligandos coincide con la correspondiente a la serie espectroquímica.

En los compuestos de paladio se observan normalmente dos bandas muy intensas; no obstante en el compuesto con ligando azida, en el U.V. se aprecia un claro desdoblamiento de la banda; y cuando el ligando es cianato, la segunda banda se reduce a una clara inflexión so-

bre la primera. Ambas bandas están situadas en el U.V., si se exceptúan $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$. Dado el color ligeramente amarillo de estas sustancias, una de las dos bandas se extiende hacia la zona violeta del espectro visible.

Como ya se ha indicado anteriormente, los compuestos aquí estudiados son plano cuadrados. Sabido es el carácter fuertemente covalente del enlace en los complejos plano cuadrados, reforzado por la intervención eficaz de enlaces π . Como los ligandos presentes en los complejos objeto de este estudio (PPh_3 , C_6Cl_5) disponen de orbitales aptos para la formación de enlaces π , la interpretación de los espectros electrónicos no puede basarse en la teoría puramente electrostática del campo cristalino. Hay que recurrir, por tanto, a un tratamiento basado en los orbitales moleculares; en el que, además, es factible la asignación de las bandas de transferencia de carga.

Aunque en el diagrama de energías de O.M. representado en el apartado 2 se ha excluido la participación de los orbitales π de los ligandos para mayor simplicidad del mismo, si se quieren interpretar los espectros electrónicos, se debe considerar el diagrama que incluya también aquellos orbitales π .

Para un complejo ML_4 (simetría D_{4h}) se pueden construir dos diagramas según cual sea la naturaleza de los ligandos L: a) ligandos que no poseen orbitales de tipo π capaces de aceptar electrones de los orbitales atómicos llenos del metal como ocurre p.ej. en los $[\text{MCl}_4]^{2-}$ y b)

ligandos que pueden aceptar estos electrones (π -ácidos), p.ej. $[M(CN)_4]^{2-}$.

Aunque en el caso que aquí se considera los cuatro ligandos no son iguales, y la simetría del complejo con configuración trans pasa a ser la del grupo C_{2v} , el carácter aceptor establecido para la trifenilfosfina y el potencialmente admitido también para el grupo pentaclorofenilo, permite basar los razonamientos sobre el diagrama de O.M. construido por Gray y Ballhausen (70) para los compuestos cianurados $[M(CN)_4]^{2-}$ (fig.8.1).

Para un ión d^8 , que es el caso del Ni(II) y Pd(II), la configuración electrónica del estado fundamental es:

$$(e_g)^4, (a_{1g})^2, (b_{2g})^2$$

y pertenece por tanto a la especie de simetría $^1A_{1g}$.

Los estados excitados procedentes de un tránsito de electrones d-d son:

$$b_{2g}(\pi^*)[d_{xy}] \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)[d_x^2 - y^2];$$

$$(e_g)^4, (a_{1g})^2, (b_{2g})^1, (b_{1g})^1: ^1A_{2g}, ^3A_{2g}$$

$$a_{1g}(\sigma^*)[d_z^2] \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)[d_x^2 - y^2];$$

$$(e_g)^4, (a_{1g})^1, (b_{2g})^2, (b_{1g})^1: ^1B_{1g}, ^3B_{1g}$$

$$e_g(\pi^*)[d_{xz} d_{yz}] \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)[d_x^2 - y^2];$$

$$(e_g)^3, (a_{1g})^2, (b_{2g})^2, (b_{1g})^1: ^1E_g, ^3E_g$$

Orbitales
del metal

Orbitales
moleculares

Orbitales
ligandos

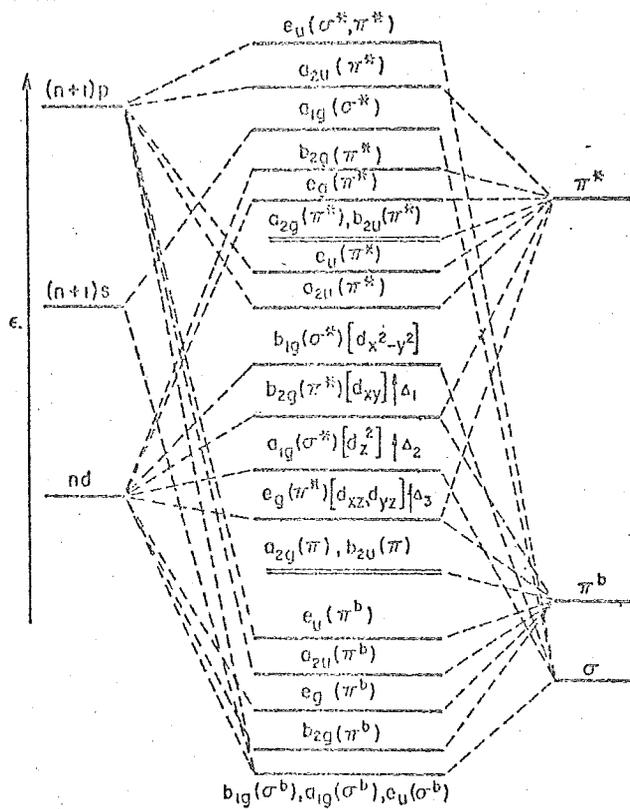
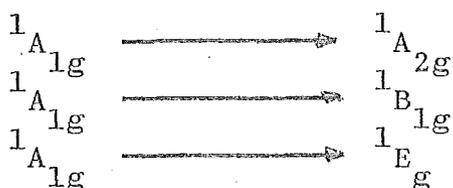


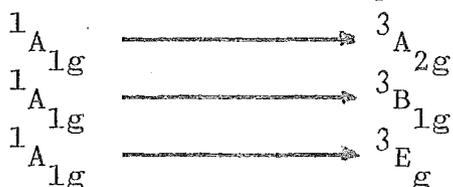
Fig.8.1. Diagrama de energías de los O.M. de un complejo cianurado plano cuadrado.

y las posibles transiciones esencialmente d-d serían:



que si bien son transiciones permitidas por la regla de selección del spin quedan prohibidas por la regla de la Laporte.

Las otras transiciones posibles:



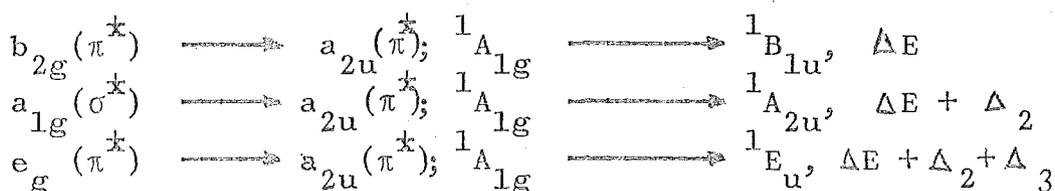
están además prohibidas por la regla de selección del spin.

En los espectros electrónicos de algunos compuestos se observan, en ocasiones, estas transiciones teóricamente prohibidas; pero en tales casos siempre es pequeña la intensidad de las bandas observadas. El valor del coeficiente de extinción es inferior a 100. Como en los casos estudiados en este trabajo no se observa ninguna banda con coeficiente de extinción de este orden, no es posible asignar ninguna de las bandas observadas a estas transiciones d-d.

Se deben tomar pues en consideración las transiciones de transferencia de carga. Estas transiciones pueden ser de dos tipos: $L \longrightarrow M$ ó $M \longrightarrow L$, según cual sea la contribución relativa de los orbitales atómicos del ligando o del metal a los orbitales moleculares involucrados en la transición. En los compuestos con ligandos que poseen orbi

tales de tipo π vacíos, capaces de aceptar electrones del metal, como en el caso aquí considerado, las bandas de menor energía se asignan a transiciones de transferencia de carga del tipo $M \rightarrow L$, desde los O.M. esencialmente metálicos y llenos, al primer O.M., esencialmente del ligando, vacío.

Las posibles transiciones $M \rightarrow L$, y las energías asociadas a ellas serían:



La primera transición está prohibida por la regla de Laporte; y por tanto cuando se observe, la intensidad no será muy grande. Las otras dos transiciones son permitidas por las reglas de selección, y debe esperarse un elevado coeficiente de extinción en las bandas correspondientes a estas transiciones.

De todo ello se puede concluir que los compuestos con ligandos aceptores π deben esperarse tres bandas de transferencia de carga, con el siguiente orden de intensidades: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u > {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u} > {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (70).

Al observar la tabla 8.1., resalta el hecho de que todos los compuestos estudiados presenten una banda intensa alrededor de los 280 m μ . Esta banda, que no es perfectamente simétrica, puede asignarse a transiciones que se producen en los anillos bencénicos de la trifenilfosfina, ya que las disoluciones de esta sustancia en benceno

presentan una banda en esta misma zona (278 m μ). El hecho de que esta banda no sea simétrica permite suponer que es la resultante de dos o más bandas, como más adelante se indica.

En los compuestos de níquel, la banda que aparece en la zona visible puede asignarse a la primera transferencia de carga (${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$), que es la de menor energía; ya que su coeficiente de extinción, es en todos los casos inferior a 10^3 , está de acuerdo con las consideraciones hechas en relación con esta transición. Téngase en cuenta que en el $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ la banda asignada a esta transición tiene un coeficiente de extinción de 700 (70).

La segunda banda que en estos compuestos de níquel tiene su máximo a 320-350 m μ , y cuyos coeficientes de extinción son del orden de 10^4 , pueden asignarse a la segunda transición de transferencia de carga: ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2u}$ (permitida por las reglas de selección).

La tercera transición de transferencia de carga (${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$) a la que debe corresponder una mayor energía, puede suponerse que está enmascarada por la intensa banda que absorbe alrededor de los 280 m μ atribuibles a las transiciones propias de la trifenilfosfina.

En los compuestos de paladio se observan normalmente dos bandas. La banda muy intensa, centrada también alrededor de los 280 m μ , puede atribuirse -como en los compuestos de níquel- a la superposición de las bandas debidas a las transiciones de los núcleos aromáticos de la trifenilfosfina y a la tercera transición de carga (${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$)

La otra banda que se observa en los compuestos de paladio se podría asignar conjuntamente a las otras dos transiciones de transferencia de carga (${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{1u}$ y ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2u}$); ya que en algunos casos la separación (Δ_2) entre los niveles $b_{2g}(\pi^*)$ y $a_{1g}(\sigma^*)$ es muy pequeña (70) y se observa una sola banda. El hecho de que la intensidad de esta banda sea mayor que la de la debida a la transferencia de carga ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_u$ en algunos de los compuestos de paladio, parece reforzar esta asignación propuesta por nosotros. El desdoblamiento de la banda a 280 m μ en el compuesto de paladio con ligando azida se insinúa también en el compuesto análogo de níquel. Este desdoblamiento puede tener la significación indicada anteriormente en relación con ésta banda, aunque no puede descartarse la intervención de absorciones atribuidas al propio ligando azida.

Dado que las energías de los términos fundamentales y excitados en función de los parámetros de Racah están calculados para complejos homogéneos del tipo $[MCl_4]^{2-}$ y $[M(CN)_4]^{2-}$ no permite realizar cálculos con los complejos aquí estudiados; ya que si bien hemos aplicado el diagrama correspondiente a los complejos cianurados, el paralelismo sólo puede ser aproximado.

Tabla 8.1.

<u>Compuestos</u>	<u>Máximos de absorción (m) y coeficientes de extinción</u>
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	442 ($\epsilon = 5,7 \cdot 10^2$); 332 ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$); 282 ($\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$)
$[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	452 ($\epsilon = 3,5 \cdot 10^2$); 338 ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$); 280 ($\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$)
$[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	463 ($\epsilon = 4,8 \cdot 10^2$); 329 ($\epsilon = 8,2 \cdot 10^3$); 282 ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$)
$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (a)	426 ($\epsilon = 8,9 \cdot 10^2$); 340 ($\epsilon = 8,9 \cdot 10^3$); 282 ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$)
$[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	427 ($\epsilon = 8,4 \cdot 10^2$); 324 ($\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$); 280 ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$)
$[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	450 ($\epsilon = 9,4 \cdot 10^2$); 345 ($\epsilon = 7,1 \cdot 10^3$); 278 ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$)
$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	300 ($\epsilon = 3,4 \cdot 10^4$); 280 ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$)
$[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	318 ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$); 278 ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$)
$[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	365 ($\epsilon = 3,2 \cdot 10^3$); 285 ($\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$)
$[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	305 ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$); 280 ($\epsilon = 1,8 \cdot 10^4$)
$[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	297 ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^4$); 280 (inflexión)
$[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (b)	385 ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^3$); 280 ($\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$)

(a) A 292 m μ se observa una inflexión

(b) A 300 m μ se observa una inflexión

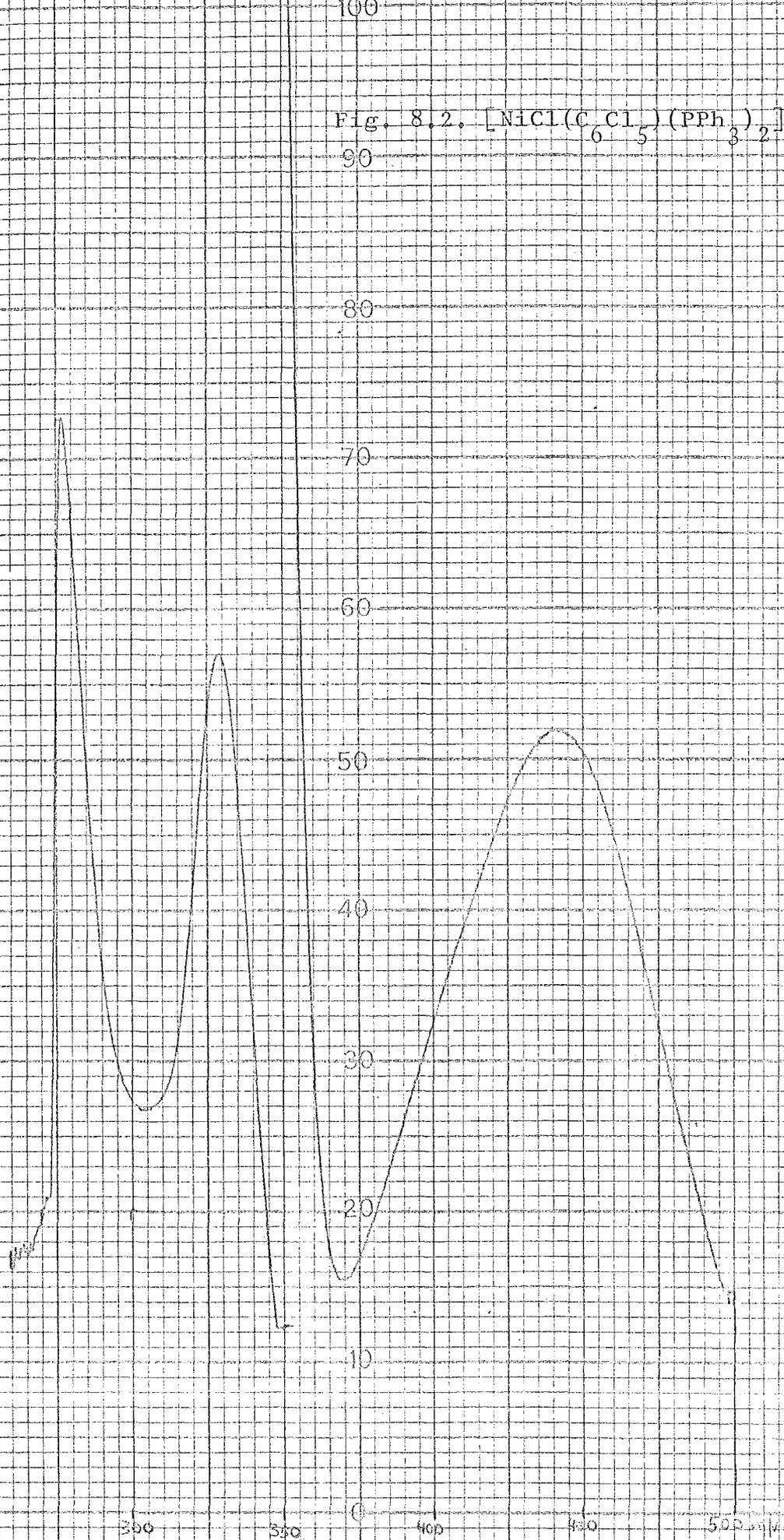
Fig. 8.2. $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 

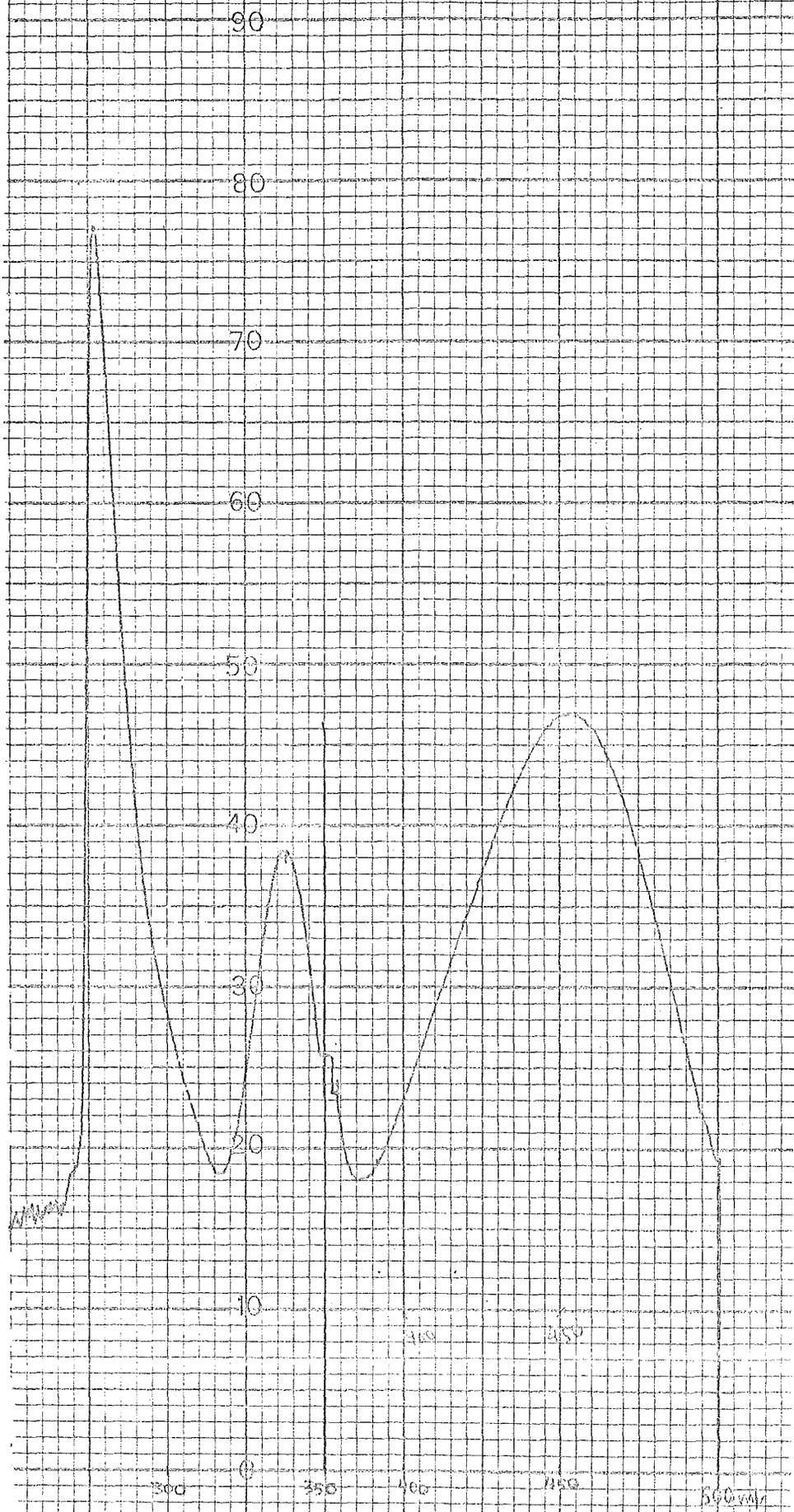
Fig. 8.3. $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 

Fig. 8.4

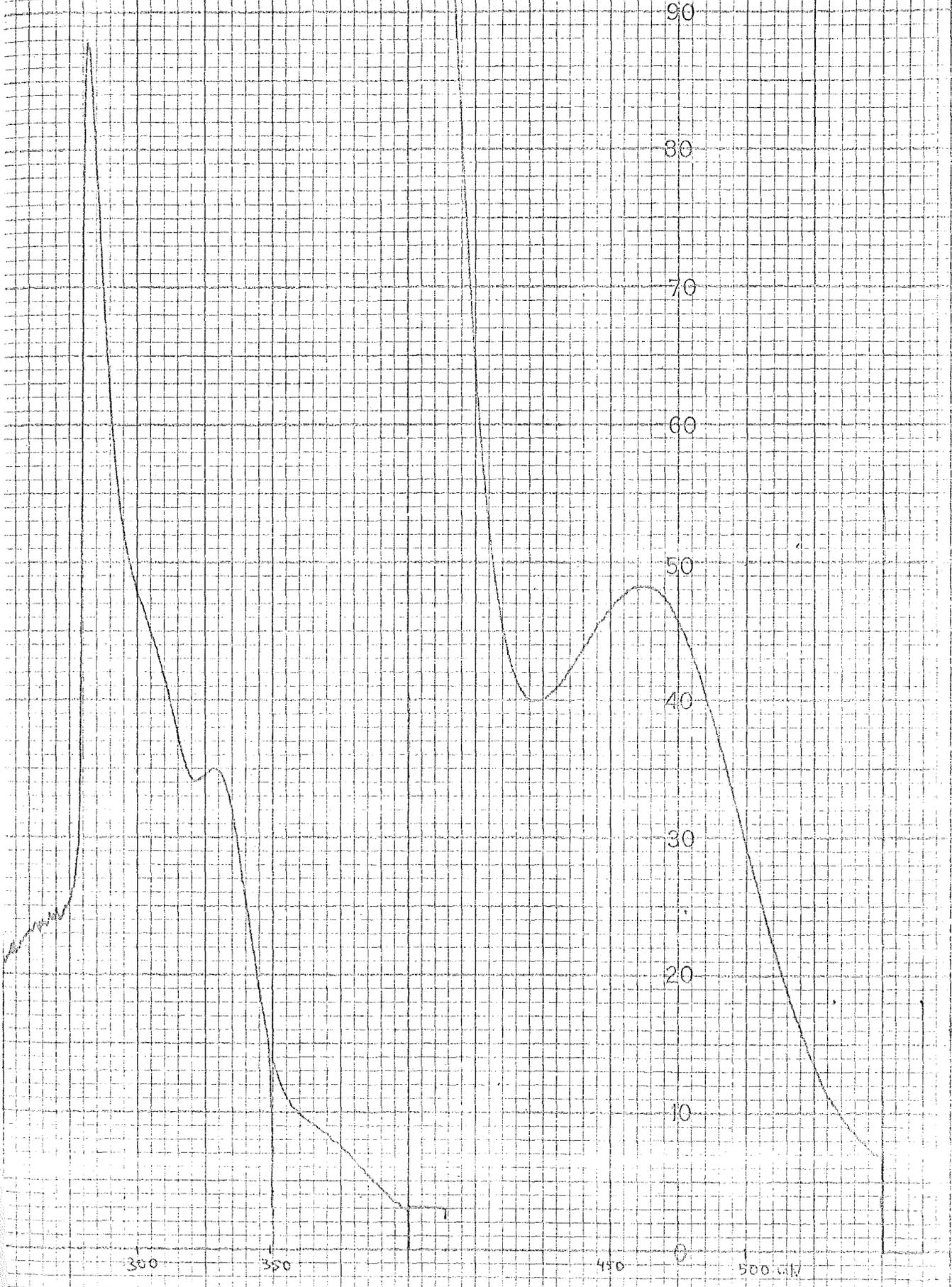
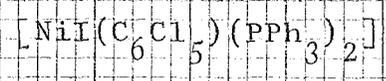


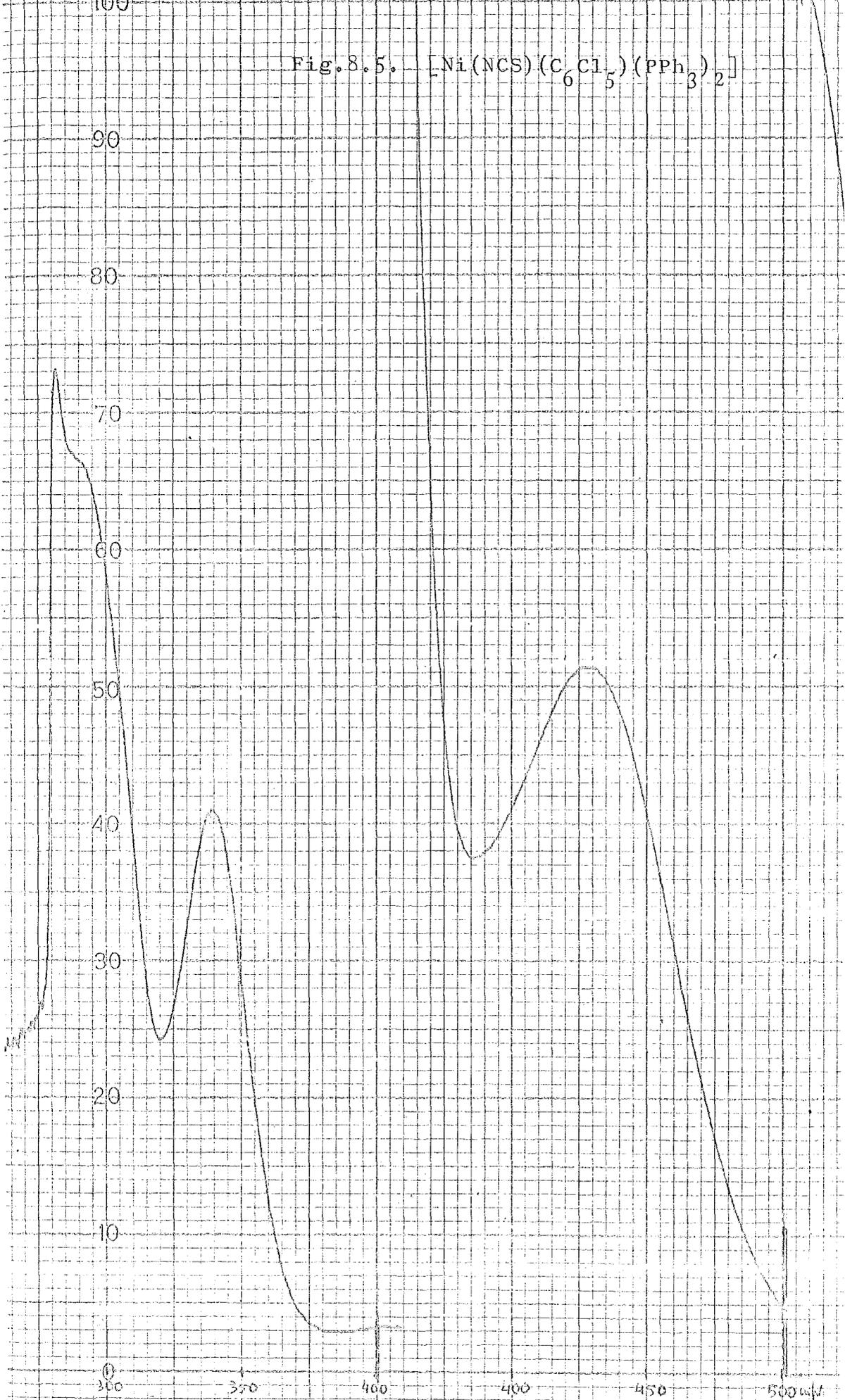
Fig. 8.5. $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 

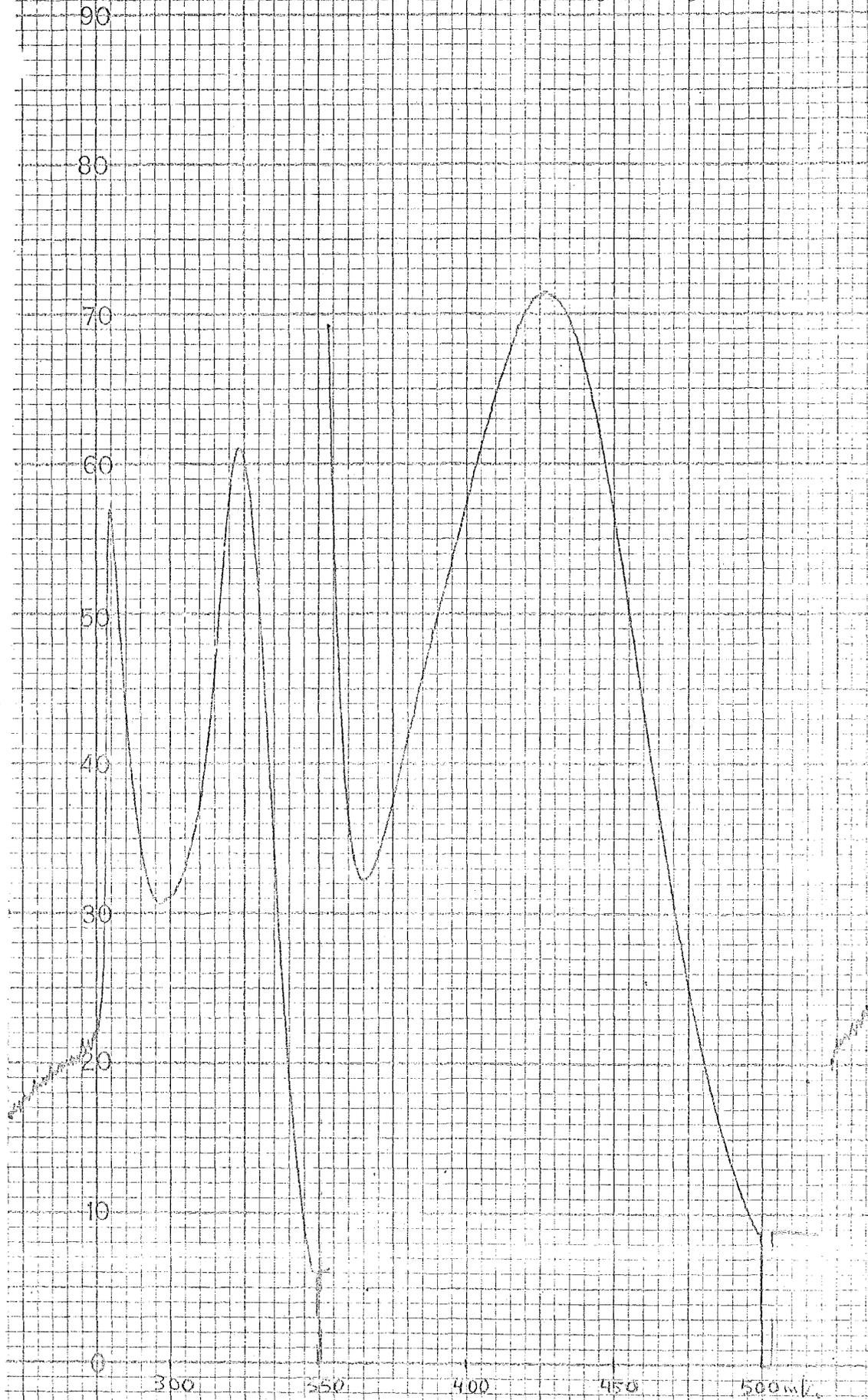
Fig. 8.6. $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 

Fig. 8.7. $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$

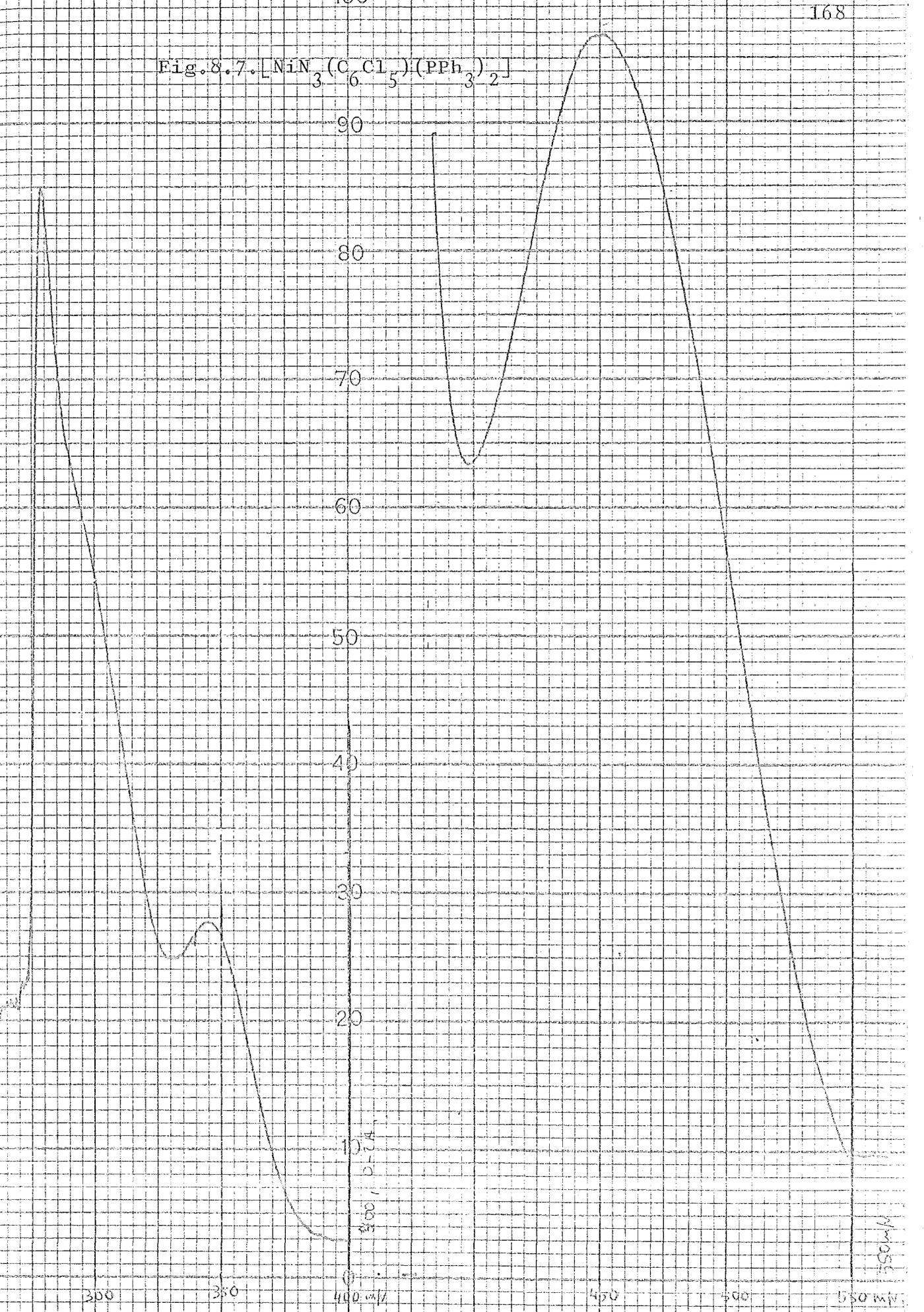


Fig. 8.9

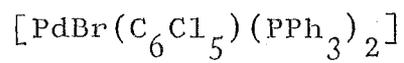


Fig. 8.8.

