

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Reacciones de halo y pseudohaloorganomercuricos C_6H_5HgX
y $C_6H_5C - CHgX$ con bases de Lewis : reacciones de
simetrización**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Esther Delgado Laita

DIRECTOR:

Mercedes Cano Esquivel

Madrid, 2015

Esther Delgado Laita

10.364
54-80



* 5 3 0 9 8 5 3 0 8 0 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X - 53 - 044090 - 2

REACCIONES DE HALO Y SEUDOHALOORGANOMERCURICOS

$C_6H_5H_X$ Y $C_6H_5C\equiv CH_X$ CON BASES DE LEWIS.

REACCIONES DE SIMETRIZACION

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980

© Esther Delgado Laita
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-10661-1980

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

REACCIONES DE HALO Y SEUDOHALOORGANOMERCURICOS C_6H_5HgX Y
 $C_6H_5C\equiv CHgX$ CON BASES DE LEWIS. REACCIONES DE SIMETRIZACION.

M E M O R I A

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA

ESTHER DELGADO LAITA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

MADRID, 1980

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense e I.Q.I. - "ELHUVAR" del C.S.I.C., que dirige el Prof. Gutierrez Rios, bajo la dirección de la Dra. Mercedes Cano, Esquivel. Agradezco su colaboración a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo.

I N D I C E

| | |
|---|----|
| I. INTRODUCCION | 1 |
| I.1. Complejos de haluros de mercurio | 2 |
| I.2. Reacciones de halo y pseudohaloorganomercuricos con bases de Lewis | 6 |
| I.3. Reacciones de simetrización | 10 |
| I.4. Mecanismo de las reacciones de simetrización | 16 |
| II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS | 22 |
| II.1. Reacciones del cianuro de fenilmercurio | 23 |
| II.1.1. Consideraciones previas | 23 |
| II.1.2. Productos de partida | 24 |
| II.1.3. Reacción del C_6H_5HgCN con piridina, 4 metilpiri dina y 3,5-dimetilpiridina | 24 |
| II.1.4. Reacción del C_6H_5HgCN con Ph_3P y 1,2-bis(dife nilfosfino)etano | 25 |
| II.2. Reacciones de halo y pseudohalofenilmercurio con fosfi nas terciarias. Reacciones de simetrización y estudio de los factores que pueden influir en las mismas | 33 |
| II.2.1. Consideraciones previas | 33 |
| II.2.2. Productos de partida | 36 |

| | |
|--|-----|
| II.2.3. Reacciones de los C_6H_5HgX ($X = Br, I$ y CN) con Ph_3P . Valoraciones conductimétricas | 37 |
| II.2.4. Reacciones de los compuestos C_6H_5HgX ($X = Cl$ y CN) con Ph_3P , Et_3P , Bu_3P , Ph_2EtP y Et_2PhP | 47 |
| II.2.5. Reacciones de los compuestos C_6H_5HgX ($X = Cl$ y I) con Ph_3P , en diferentes disolventes | 64 |
| II.3. Preparación y estudio de los compuestos del tipo HgX_2L_n , $L = PR_3$ | 69 |
| II.3.1. Consideraciones previas | 69 |
| II.3.2. Diciano complejos: $Hg(CN)_2L_n$, $L = Ph_2EtP$, Et_2PhP , Et_3P y Bu_3P | 72 |
| II.3.3. Diclorocomplejos: $HgCl_2L_n$, $L = Ph_2EtP$ y Et_2PhP | 87 |
| II.3.4. Discusión comparativa | 94 |
| II.4. Reacciones de los compuestos del tipo $C_6H_5C\equiv CHgX$ ($X = Cl$ y CN) con fosfinas terciarias | 99 |
| II.4.1. Consideraciones previas | 99 |
| II.4.2. Preparación y estudio del compuesto $C_6H_5C\equiv CHgCl$ | 100 |
| II.4.3. Reacciones del $C_6H_5C\equiv CHgCl$ con ligandos Ph_3P , Ph_2EtP , Et_2PhP , Et_3P , Bu_3P y $dppe$ | 107 |
| II.4.4. Preparación y estudio del compuesto $C_6H_5C\equiv CHgCN$ | 117 |
| II.4.5. Reacciones del $C_6H_5C\equiv CHgCN$ con ligandos Ph_3P , Ph_2EtP , Et_2PhP , Et_3P , Bu_3P y $dppe$ | 125 |

| | |
|---|-----|
| II.5. Técnicas de caracterización y estudio | 136 |
| III. CONCLUSIONES | 138 |
| IV. BIBLIOGRAFIA | 142 |

I. INTRODUCCION

I.1. COMPLEJOS DE HALUROS DE MERCURIO.

El estudio de complejos de haluros de mercurio con ligandos neutros del tipo fosfina (PR_3) o arsina (AsR_3) se inició en 1940, en que EVANS y col. (1) sintetizaron una serie de complejos que de acuerdo con su composición y estructura, clasificaron del modo siguiente:

- (A). HgX_2L_2
 (B). $(\text{HgX}_2)_2\text{L}_2$
 (C). $(\text{HgX}_2)_3\text{L}_2$ $\text{L} = \text{PR}_3$ o AsR_3 , $\text{X} = \text{Cl}$, Br y I
 (D). $(\text{HgX}_2)_4\text{L}_2$
 (E). $(\text{HgX}_2)_2\text{L}_3$

Excepto para los compuestos de la clase (A), en que el átomo metálico se presenta en un entorno seudotetraédrico de dos átomos de halógeno y dos de P o As, los otros compuestos presentan estructuras poliméricas con átomos de halógeno puente y, en algunos de ellos, de las clases (C) y (D), se dan interacciones con otras moléculas de HgX_2 . El hecho general observado es que el átomo metálico mantiene una coordinación 4 en sus proximidades, aunque pueda interactuar con otros átomos de halógeno a mayores distancias.

Por otra parte, dichos autores establecieron que los compuestos de composición 1:2 sólo son estables en el caso de utilizar como ligandos triarilfosfinas, pero no fosfinas alquílicas.

Complejos análogos con fosfinas mixtas PhMe_2P y

PhEt_2P , sintetizados por CASS y COATES (2) en 1955, coinciden con las estequiometrías de las clases (A) y (B) antes citadas. Sin embargo, es de destacar que, mientras los cloro y bromo derivados son de composición 1:1, los complejos con HgI_2 son 1:2.

COATES y RYDLEY (3) propusieron una estructura para el $(\text{HgCl}_2)_3(\text{AsEt}_3)_2$ en base a su espectro IR, semejante a la del $(\text{HgBr}_2)_3(\text{AsEt}_3)_2$, en el que existen moléculas de HgBr_2 y $(\text{HgBr}_2)_2(\text{AsEt}_3)_2$; con lo que se confirma que los haluros de mercurio, además de dar dímeros 2:2 con halógeno puente, pueden volver a unirse con moléculas discretas de HgX_2 , dando lugar a los compuestos 3:2 (1).

Se han ido sintetizando nuevos derivados de los haluros de mercurio y fosfinas terciarias por métodos directos o en el transcurso de nuevas reacciones (4,5). En general, se observa un predominio de las estequiometrías 1:1 y 1:2, atribuidas a las estructuras antes mencionadas.

Los complejos HgX_2L_2 y HgX_2L se han estudiado por espectroscopía IR (6-8), resonancia magnética nuclear (9-11) y determinación calorimétrica de los calores de formación (5).

Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente, los complejos 1:2 con fosfinas alquílicas no se podían aislar por razones de estabilidad. No obstante, dentro de la gran variedad de dihalocomplejos conocidos desde 1940, sólo se encuentran como ejemplos de este tipo de compuestos con fosfinas alquílicas los $\text{HgI}_2(\text{Et}_3\text{P})_2$ y $\text{HgCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2$, sintetizados por CASS y COATES en 1955 (2) y COATES y LAUDER en 1965 (12), y no hay nuevos datos hasta 1974, en que GRIM y

col. (11) aislaron complejos con tributilfosfina de fórmula $\text{HgX}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2$, en forma cristalina.

SCHMIDBAUER y HENZ (4) han estudiado recientemente, entre otros, los complejos $\text{HgX}_2(\text{Me}_3\text{P})$ y $\text{HgX}_2(\text{Me}_3\text{P})_2$, donde X = Cl, Br, I o CN. Para los primeros supone una estructura dímera análoga a la ya descrita y para los segundos considera la existencia de especies catiónicas lineales $[(\text{CH}_3)_3\text{P} + \text{Hg} + \text{P}(\text{CH}_3)_3]^{2+} 2\text{X}^-$ sobre la base de su espectro IR y datos de conductividad.

Desde un punto de vista estructural se puede afirmar, que los aductos 1:2 de los haluros de mercurio tienen estructuras monómeras con entorno tetraédrico en el átomo de mercurio.

Sin embargo, la estequiometría más frecuente, encontrada especialmente para ligandos trialquilfosfinas es la 1:1. Las estructuras atribuidas a muchos de estos compuestos son las de dímeros discretos con halógeno puente, sobre la base de sus espectros vibratorios. Sin embargo, no se dispone de datos cristalográficos de un número suficiente de estos compuestos como para establecer una generalización de dicha estructura. Por el contrario, las recientes investigaciones realizadas por BELL y GOLDSTEIN en 1976 y 1978 (13,14) han puesto de manifiesto que los complejos HgCl_2PR_3 (R = Me, Et y Bu) son polímeros formados por cadenas en los que el átomo de mercurio presenta un número de coordinación 5. Sin embargo, para R = Ph el complejo contiene unidades discretas dímeras con halógeno puente.

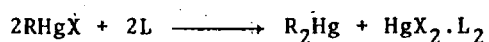
Por estas razones, aunque el mercurio presenta preferentemente la coordinación tetraédrica o lineal, lo cual es lógico da

do su gran tamaño y comparativamente baja carga, no se debe ignorar la existencia de compuestos pentacoordinados menos frecuentes, en los que quizá la tendencia del halógeno a formar puentes sea un factor que determina dicha coordinación.

Por otra parte, la influencia del ligando fosfina parece determinante en la composición y estereoquímica de los complejos. Debido a ello, y como consecuencia de los escasos datos encontrados sobre los complejos 1:2 con fosfinas alquílicas, consideramos de interés intentar la formación de nuevas especies $\text{HgX}_2(\text{PR}_3)_n$ donde $\text{PR}_3 = \text{PEt}_3$, tBu_3 , Ph_2Et y PEt_2Ph ; $\text{X} = \text{Cl}$ o CN , con objeto de evaluar la influencia de la basicidad de la fosfina (15) o sus características estéricas sobre la estequiometría del compuesto, así como la naturaleza del grupo haluro o pseudohaluro.

Aunque el método general de preparación de estos complejos consiste en hacer reaccionar a la molécula del sustrato con el ligando en la proporción estequiométrica, hemos observado que en muchos casos los compuestos aislados proceden de otro tipo de reacciones, entre las cuales ocupan un lugar destacado las denominadas reacciones de simetrización.

Es un hecho conocido que los haluros organomercurícos reaccionan frente a algunos ligandos dando lugar a los diorganomercurícos y haluro complejos correspondientes según la ecuación:



Dicha reacción constituye una vía para la preparación de complejos HgX_2L_2 .

I. 2. REACCIONES DE HALO Y SEUDOHALOORGANOMERCURICOS CON BASES DE LEWIS.

En contraste con la gran cantidad de datos referentes a los complejos de haluros de mercurio con ligandos neutros, existen muy pocos sobre complejos análogos de haluros organomercuricos. En 1968 CANTY y DEACON (16) aislaron por primera vez una serie de compuestos del tipo RHgXL_2 , donde $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6Cl_5 o Ph , y $\text{L}_2 =$ ligando neutro bidentado N-dador (phen, tmp o bipy). Todos los complejos excepto $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{HgClphen}$, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{HgCltmp}$ y PhHgCltmp por ebullición en benceno dan una reacción de simetrización total o parcial y la disociación del PhHgClphen en PhHgCl y phen es consistente con un carácter débil del enlace Hg-L en los fenilcomplejos.

En esta misma clase de compuestos, se conoce la formación del complejo PhHgCNphen a partir del pseudo haloorganomercurico y el ligando phen (17), cuya estructura cristalina ha puesto de manifiesto que el ligando se encuentra en un plano perpendicular al del PhHgCN , dando lugar a un entorno de coordinación pseudotetraédrico para el mercurio.

Los haluros de arilmercurio ArHgX , presentan un comportamiento intermedio entre los haluros de mercurio HgX_2 , que, como ya hemos comentado, forman compuestos de adición con una amplia variedad de ligandos N, P, As o S dadores (18), y los Ar_2Hg , ácidos débiles de Lewis, que forman aductos únicamente cuando los grupos arilo son altamente electronegativos, como en el caso $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Hg}$ (19).

En cuanto a la aplicación de técnicas calorimétricas,

se han hecho estudios de las reacciones de los compuestos ArHgX con un amplio rango de bases (5). Con tributilamina o dimetilsulfóxido, se observa desprendimiento de calor, pero su magnitud es demasiado pequeña para que puedan hacerse deducciones cuantitativas. Con 2,2-bipy, THF, dioxano, tetrahidrotiofeno o Ph_3As no se produce desprendimiento de calor, de lo que se deduce que dichas bases aparentemente no reaccionan. En contraste con estas observaciones, las fosfinas terciarias liberan mucho más calor que las aminas.

En disolución de benceno con 4-metilpiridina se forman aductos 1:1 de baja estabilidad, $K \approx 21 \text{ mol}^{-1}$ y $\Delta H^\circ \approx -25 \text{ KJ mol}^{-1}$ (5). Por el contrario los valores de las constantes de estabilidad para los compuestos análogos 1:1 formados con 1,10-phen y tmed están comprendidos entre 100 y 1000 l mol^{-1} , aunque sus entalpías de formación oscilan entre 20 y 40 KJ mol^{-1} valores relativamente bajos que implican interacciones Hg-N débiles.

También mediante determinaciones calorimétricas se ha detectado la formación de aductos 1:1 entre los haluros de alquilmercurio y heterociclos nitrogenados N-dadores mono y bidentados. Es evidente que ligandos quelantes heterocíclicos favorecen la formación de aductos de los RHgX (R = alquil o aril) más estables que los formados con ligandos monodentados N-dadores.

Por el contrario, se puede observar que las fosfinas terciarias conducen generalmente a la simetrización de los RHgX (R = alquilo o arilo) (20).

A la vista de los datos recogidos podemos resumir que

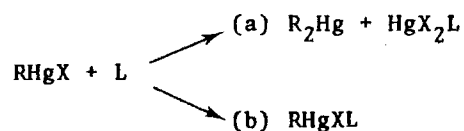
el PhHgCl presenta una débil interacción con ligandos N-dadores como la 4Me-Py y que, frente a ligandos N-N dadores como 1,10-phen, forma un aducto que se aísla y se ha caracterizado como PhHgClphen.

Análogas reacciones con trifenilfosfina como ligando, conducen a la formación de $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (5). El estudio calorimétrico de la reacción de PhHgCl con 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), indica que se trata de una reacción exotérmica acompañada de la precipitación de $\text{HgCl}_2(\text{dppe})$.

Respecto al comportamiento del PhHgCN con bases de Lewis, no se encuentran más datos que los que se refieren a la formación del PhHgCNphen.

Es evidente que existe una problemática en torno al comportamiento de los compuestos haloorganomercurícos frente a bases de Lewis. No se ha dado una justificación de las causas que influyen en que la reacción evolucione más favorablemente hacia la formación de productos de simetrización o hacia la formación de aductos.

Al considerar como posible método de preparación de los compuestos HgX_2L_n (X = CN y Cl) las reacciones de PhHgCl o PhHgCN con ligandos antes mencionados, se nos plantea el estudio previo de los factores que pueden influir sobre la formación de los complejos RHgXL_n o HgX_2L_2 , es decir, sobre si la reacción del halo o pseudohaloorganomercuríco transcurre por el camino (a) o (b), según se representa en el esquema siguiente:

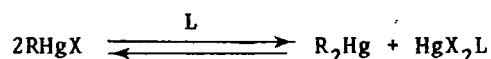


Dado el diferente comportamiento de PhHgCl frente a ligandos N, N-N, P o P-P dadores, hemos considerado de interés realizar un estudio paralelo del PhHgCN con objeto de establecer si la naturaleza del átomo dador o el carácter quelante del ligando, pueden influir sobre la evolución de la reacción hacia la formación de aductos o derivados simétricos.

Como ligandos monodentados dadores por nitrógeno se utilizan piridina y piridinas sustituidas (3-metilpiridina y 3,5-dimetilpiridina) con el fin de establecer si la basicidad del ligando también es un factor a considerar.

I.3. REACCIONES DE SIMETRIZACION.

Es bien conocido que los derivados organomercurícos - del tipo RHgX pueden evolucionar a través de una reacción denominada de simetrización, hacia la formación de los compuestos R_2Hg y HgX_2 . La acción de agentes externos como CN^- , I^- , SCN^- o PR_3 (21) favorecen dicha reacción, la cual puede representarse de acuerdo con el esquema siguiente:



Cuando se utilizan PR_3 , se favorece la reacción debido a la formación de complejos estables con las especies simétricas resultantes R_2Hg y HgX_2 . No obstante, la baja capacidad aceptora de los diorganomercurícos hace que en la mayor parte de los casos, se obtenga como únicos productos el diorganomercuríco y el haluro complejo.

Aunque este tipo de reacciones está bien establecido, no existe un estudio exhaustivo sobre los factores que determinan que se de esta reacción en lugar de la formación del aducto, ni sobre los factores que puedan influir en ella. Es de interés analizar algunos de estos y observar las diferentes conclusiones que puedan deducirse de ellos.

Desde hace muchos años era conocido el uso de fosfinas terciarias como agentes simetrizantes, de tal forma que se convirtió en el método de preparación de organomercuriales, R_2Hg , a partir de los haluros RHgX ; por ejemplo para $\text{R} = (\text{CCl} = \text{CCl}_2)$ (22) y $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ (23).

La reacción de simetrización se atribuyó que ocurría a través de la formación de un intermedio catiónico del tipo $[\text{RHgL}]^+\text{X}^-$ el cual posteriormente evoluciona hacia la formación de los derivados simétricos (24-26).

En la reacción del PhHgCl con Ph_3P la formación de un complejo catiónico como intermedio, se ha puesto de manifiesto por el aumento de conductividad observado al adicionar Ph_3P hasta una concentración de ligando consistente con la formación de un complejo 1:1, a una disolución diluida del compuesto organomercurio (27). Sin embargo, el único compuesto aislado de la mezcla de reacción es el PhHgCl .

COATES y LAUDER (12) establecieron en una serie de experiencias de preparación de complejos organomercurios con fosfinas terciarias, que la velocidad de simetrización es favorecida cuando el grupo orgánico, R, enlazado al mercurio es relativamente atrayente de electrones. Por otra parte, mientras que a partir de haluros de alquilmercurio logran obtener una serie de complejos catiónicos, de fórmula $[\text{RHgPR}_3]\text{X}$ que lentamente desproporcionan, aun bajo nitrógeno, en el caso particular de utilizar Ph_3P como ligando, obtienen como único producto de dihalocomplejo $\text{HgX}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$. Las experiencias realizadas a partir de haluros de arilmercurio son negativas en lo que se refiere a la obtención de sales, ya que en todos los casos responden a procesos de simetrización.

El único complejo catiónico aril-mercurio-fosfina que se ha aislado es el $[\text{PhHgPEt}_3]\text{NO}_3$, el cual se prepara a partir de Et_3P y del PhHgNO_3 en disolución acetona/agua, que presumiblemente

contiene el catión $[\text{PhHgOH}_2]^+$. No obstante, cuando se adiciona NaBr o NaI a una disolución en acetona de dicho complejo $[\text{PhHgPEt}_3]\text{NO}_3$ la reacción que transcurre da lugar a la cristalización del Ph_2Hg y el dihalocomplejo $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{Et}_3\text{P})_2$, por lo que se observa que la presencia del halógeno no es esencial para que tenga lugar el proceso de simetrización, aunque los haluros simetrizan más rápidamente que los derivados con otros aniones (12).

De acuerdo con estos datos parece que la formación de derivados simétricos es favorecida cuando los radicales R unidos al mercurio son arílicos, mientras que los grupos alquílicos favorecen más la formación de compuestos catiónicos. No obstante, los haluros de alquilmercurio simetrizan en presencia de cantidades estequiométricas de Ph_3P (20).

Por otra parte, se ha puesto de manifiesto la influencia de la constante dieléctrica del disolvente sobre la velocidad y rendimiento de ciertas reacciones de simetrización (12,28). BELESKAYA (29) llegó a la conclusión de que la velocidad de dismutación del sistema $[\text{RHgPR}_3]^+\text{X}^-$ depende de la polaridad del disolvente.

No obstante, no existen trabajos en los que se relacione la posible influencia de la naturaleza del disolvente para que la reacción transcurra por un mecanismo de simetrización o de formación del aducto. Tan sólo encontramos como ejemplo representativo de esta posibilidad la reacción que experimente el BuHgNO_3 con base de Lewis (30), la cual da lugar en benceno al aducto molecular BuHgONO_2 . base, mientras que en acetona o en agua transcurre con formación del compuesto catiónico $[\text{BuHg base}]^+ \text{NO}_3^-$.

Es de destacar que puede existir una influencia simultánea del medio de reacción y de la naturaleza de la fosfina. La adición de Ph_3P a una disolución etérea de MeHgBr causa la precipitación del $\text{HgBr}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (31). Por el contrario si se adiciona Et_3P a una disolución análoga, tiene lugar la formación del compuesto catiónico $[\text{MeHgPEt}_3]\text{Br}$ y la misma reacción en benceno conduce al dihalocomplejo $\text{HgBr}_2(\text{Et}_3\text{P})_2$.

También es interesante hacer notar que la nucleofili-
 cidad de la fosfina parece modificar la velocidad de reacción de com-
 puestos del tipo MeHgCl frente a fosfina 3^{as} y donde ha sido posible -
 observar una disminución de la velocidad relativa en el orden $\text{PEt}_3 >$ -
 $>\text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PMePh}_2 > \text{PPh}_3$. El estudio por RMN de la reacción antes comenta-
 da, parece indicar un orden de estabilidad de los compuestos catióni-
 cos $[\text{MeHgPR}_3]\text{Cl}$ análogo al anterior (32).

GRADDON y MONDAL (5) mediante determinaciones calori-
 métricas demostraron que las fosfinas terciarias causan la simetriza-
 ción lenta de los haluros de arilmercurio, y las entalpías de reac-
 ción están de acuerdo con las calculadas a partir de los datos de ca-
 lores de formación y disolución de las especies implicadas. En el ca-
 so particular de las trialquilfosfinas la reacción instantánea que -
 tiene lugar no permite clasificarla claramente como simetrización o -
 formación de aductos.

Los mismos autores indican posteriormente, que el com-
 portamiento de los haluros de alquilvercurio es semejante al de los -
 antes mencionados en muchos aspectos, aunque se observan ciertas dife-
 rencias. Así, la reacción de MeHgBr con fosfinas terciarias da lugar-

a compuestos de adición que posteriormente evolucionan a través de una lenta simetrización (33).

Los resultados de las determinaciones calorimétricas de las reacciones en benceno de haluros de alquilmercurio y tributilfosfina indican la formación de aductos 1:1 dímeros y descartan las reacciones de simetrización.

No se tiene un conocimiento completo de los factores que afectan a la estabilidad de compuestos no simétricos, aunque ya ha sido propuesto por SEYFERTH (22) que, en general, cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los dos sustituyentes de un derivado asimétrico, más estable es el compuesto respecto a la simetrización.

Por otra parte, se está intentando relacionar en recientes investigaciones la toxicología de los derivados organomercúricos con su conocida química de coordinación (34,35). En este sentido, se ha establecido que la toxicidad de los compuestos de metilmercurio se debe a su afinidad por los grupos SH de las proteínas (34-36). Además, parece posible que ciertos grupos funcionales de las mismas pueden inducir reacciones de simetrización; así, a partir del MeHgCl se genera Me₂Hg, el cual puede alcanzar partes del cuerpo inaccesibles a otros derivados de mercurio. Todo ello llevó a realizar una amplia investigación sobre las reacciones de simetrización del MeHgCl y MeHgNO₃ (32); sin embargo, dicho estudio no alcanza a derivados de fenilmercurio.

Los datos anteriormente expuestos nos llevan a con

cluir que en general las fosfinas terciarias dan lugar a reacciones de simetrización, aunque en este comportamiento hay notables excepciones.

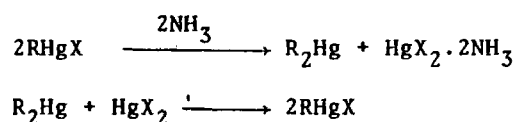
La segunda parte del trabajo presentado en esta memoria se dedica al estudio de las reacciones de simetrización de los derivados ArHgX con fosfinas terciarias, analizando todos los factores que pueden influir, como la naturaleza del sustituyente X, la modificación de la basicidad de la fosfina o la influencia del medio de reacción. Se intenta también aislar especies catiónicas del tipo $[\text{PhHgL}]^+\text{X}^-$, detectadas en disolución y propuestas como especies intermedias en el proceso de simetrización.

No obstante, consideramos que la influencia de todos estos factores va supeditada al mecanismo por el que transcurre la reacción, razón por la cual veremos a continuación un breve resumen de la literatura relativa a dicha materia.

I.4. MECANISMO DE LAS REACCIONES DE SIMETRIZACION.

Es conocida la influencia que sobre la velocidad y mecanismos de reacción de compuestos organometálicos, puede tener la adición de compuestos nucleófilos o electrófilos. También pueden modificar la velocidad y mecanismo los reactivos electrófilos al coordinarse con la parte nucleofílica de su molécula al átomo metálico del sustrato. Ambos procesos, llamados catálisis nucleofílica y asistencia nucleofílica respectivamente (37), son particularmente característicos de los compuestos organometálicos en los que el metal no tiene completo su octeto o cuando puede expandirlo.

Aunque se conocen muchos ejemplos de catálisis nucleofílica en compuestos organometálicos (38-40), las investigaciones más detalladas se han realizado en compuestos organomercurícos (37). Tales reacciones implican el desplazamiento del resto mercuríco por otro resto mercuríco u otro átomo o grupo. Dentro del primer caso se encuentran las reacciones de simetrización y desproporción que pueden escribirse como:

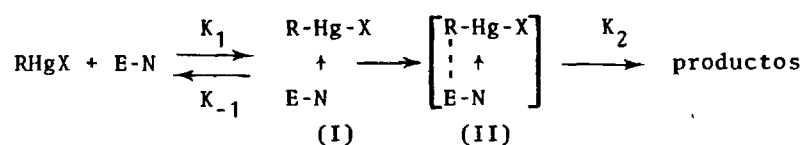


La catálisis nucleofílica aplicada a las reacciones de RHgX tiene efectos distintos en series alifáticas o aromáticas, pero todas las reacciones aumentan su velocidad por efecto de la misma. En todas ellas se ha encontrado que la acción catalítica de reactivos

nucleofílicos está asociada con la formación previa de un complejo entre él y uno de los reactivos en el estado precinético de la reacción.

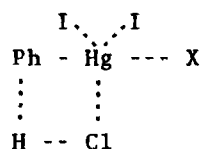
La catálisis nucleofílica que puede definirse como "externa" debe distinguirse, evidentemente, de la "asistencia nucleofílica" que presentan los reactivos electrófilos en sí mismos por medio de la coordinación entre el átomo de mercurio y la parte nucleofílica de la molécula, esta puede denominarse "catálisis interna". Los resultados disponibles muestran no sólo la distinción entre los dos tipos de catálisis, sino también la diferencia de magnitud de sus efectos de reacción.

La "catálisis interna" da lugar en el curso de las reacciones a un estado de transición cerrado de cuatro centros (II) supuesto también en otras reacciones (41-48) como puede verse en el esquema siguiente:

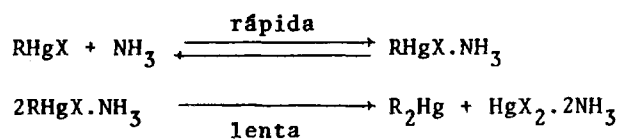


La formación de tal estado de transición depende igualmente del ataque nucleofílico al mercurio (I) como del electrofílico al carbono. El nucleofílico ocurre en un estado precinético, lo cual es normal, dada la tendencia del mercurio a coordinarse con varios ligandos. Tal coordinación debe facilitar el ataque electrofílico, no sólo por aumento de la nucleofilidad del sustrato, sino también por aumento de la electrofilicidad del reactivo.

Volviendo a la influencia de la "catálisis externa", es natural que la adición de aniones y moléculas neutras capaces de coordinarse al átomo metálico conduzcan a la polarización del enlace contiguo con el consiguiente aumento de la densidad electrónica del carbono, y de la nucleofilicidad del sustrato, lo que debe facilitar las sustituciones electrofílicas. Sin embargo, en reacciones del tipo $\text{PhHgX} + \text{HgCl}$ en presencia de I^- , se ha llegado a la conclusión que la catálisis interna es una condición invariable para la reacción, y que no puede cambiarse por la acción de incluso fuertes catalizadores externos. El estado de transición puede representarse de la forma siguiente:

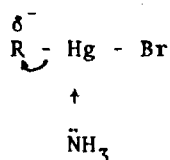


En la simetrización de ésteres etílicos de ácidos α -bromomercuriarilacéticos bajo la acción del amoniaco se ha encontrado que la formación de un complejo entre el compuesto organomercúrico y el NH_3 , que ocurre en el estado precinético, es una condición necesaria de reacción:



El NH_3 es el catalizador externo que incrementa la

reactividad del organomercurio, por aumento de la nucleofilicidad de sustrato

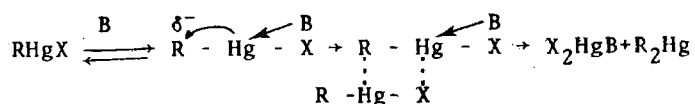


lo cual favorece la formación siguiente de un complejo intermedio.

Es evidente el papel del catalizador nucleofílico en las reacciones de sustitución de compuestos organomercurios. A medida que se pasa de compuestos organomercurios asimétricos alifáticos a organomercurios aromáticos se aumenta la nucleofilicidad del sustrato y se reduce la carga positiva sobre el mercurio. En este caso la influencia de la "asistencia nucleofílica" es pequeña y la electronegatividad del radical hidrocarbonado asume una importancia primaria, por lo que a veces un agente suficientemente electrófilo puede ocasionar la reacción.

El hecho general observado es que la reactividad del compuesto organomercurio está condicionada a todos aquellos factores que afectan a la posibilidad del ataque electrofílico al átomo de carbono y la asistencia nucleofílica al átomo de mercurio.

De acuerdo con todo lo mencionado podemos atribuir a la reacción de simetrización un mecanismo como el que se recoge en el siguiente esquema:



en el que intervienen la catálisis nucleofílica y la asistencia nucleofílica. La obtención de los productos finales supone la ruptura de los enlaces Hg-C y Hg-X. Sin embargo, en la conocida reacción de formación de aductos de los derivados RHgX con bases de Lewis, la obtención del compuesto final RHgX.B no implica la ruptura de ningún enlace. No obstante, si la capacidad coordinativa de la base es suficientemente alta, la polarización inducida por efecto de la coordinación puede favorecer que tenga lugar la heterólisis del enlace más polar Hg-X, con formación del complejo catiónico $[RHgB]^+ X^-$.

Estas consideraciones permiten formular la hipótesis de que la formación de compuestos de simetrización se favorece cuando los enlaces de la molécula del organomercurio presenta polaridades semejantes. Por el contrario, si los enlaces son de características muy distintas, es de prever un comportamiento en el que el enlace más polarizado, por efecto de la coordinación de una base al mercurio, pueda llegar a romperse dando lugar a la formación del complejo catiónico o simplemente se vea afectado en su naturaleza por la formación del aducto.

Los haluros de alquilvercurio en los que la diferencia de electronegatividades de los dos sustituyentes enlazados al mercurio es alta, reaccionan con fosfinas terciarias dando lugar a complejos catiónicos. Por ejemplo, para el MeHgCl esta diferencia tiene un valor de 1,03 (16,49). Los compuestos de arilvercurio, PhHgX, en los que la electronegatividad del fenilo es mayor que la de los grupos alquílicos tendrán mayor tendencia a dar reacciones de simetrización.

Ello nos lleva a investigar las reacciones de los haluros de fenilmercurio frente a fosfinas terciarias, con objeto de comprobar si la modificación introducida al variar la electronegatividad del halógeno puede modificar el transcurso de la reacción.

Por último, y con objeto de aumentar el número de datos que contribuyan a confirmar la hipótesis propuesta, se estudian las reacciones de algunos alquínilos de mercurio asimétricos como $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ y $\text{PhC}\equiv\text{ChgCN}$ con fosfinas terciarias. La electronegatividad del radical $\text{PhC}\equiv\text{C}$ según HUHEEY es 2,61 (50), mayor que la del grupo Ph (2,42) dado por el mismo autor, lo cual debería favorecer más las posibles reacciones de simetrización.

La tercera parte del trabajo a que se refiere esta memoria se dedica a la preparación caracterización y estudio de estos alquínilderivados de mercurio y de los productos obtenidos en reacciones con fosfinas terciarias de distinta basicidad.

**II. PARTE EXPERIMENTAL Y DISCUSION DE LOS
RESULTADOS.**

II.1. REACCIONES DEL CIANURO DE FENILMERCURIO.

II.1.1. Consideraciones previas.

La reacción del PhHgCN con ligandos heterocíclicos - quelantes N dadores (17) conduce a la formación de un aducto 1:1 cuya estructura (51) confirma que el ligando ocupa dos posiciones de coordinación dando lugar a un entorno tetracoordinado al átomo metálico.

Por el contrario, no se conocen datos bibliográficos sobre la formación de complejos de este derivado organomercurio con ligandos análogos monodentados, por lo que no se ha dilucidado si la formación de este tipo de complejos está determinada por la influencia de la basicidad del ligando o el carácter quelante del mismo.

En este apartado se han investigado las reacciones - que presenta el PhHgCN frente a ligandos del tipo piridina y piridinas sustituidas como 3-metilpiridina y 3,5-dimetilpiridina en los que es conocida una creciente basicidad en el orden 3,5-dimetilpy>3-metilpy>py (52).

Por otro lado, dada la naturaleza blanda del átomo de Hg, es de esperar que el comportamiento del derivado PhHgCN frente a ligandos P dadores, de origen a interacciones más fuertes que las anteriormente estudiadas.

En este apartado se estudia el comportamiento de PhHgCN frente a Ph₃P, y puesto que la naturaleza quelante del ligando (17) parece favorecer la formación de aductos hemos considerado de interés hacer extensivo este estudio a ligandos bidentados dadores por-

P tales como el 1,2-(difenilfosfino)etano.

II.1.2. Productos de partida.

- Ligandos.

Se han utilizado como ligandos N-dadores py, 3 mepy y 3,5-dimetilpy, productos comerciales de la casa Merck. Como ligandos-P-dadores se utilizan: Ph_3P y 1,2-bis (difenilfosfino) etano, dppe, - productos comerciales de la casa Merck y Maybridge respectivamente - que se han caracterizado por sus puntos de fusión y espectroscopía IR.

- Cianuro de fenil mercurio.

El cianuro de fenilmercurio se ha sintetizado por el método descrito por OTTO (53) dado el elevado rendimiento de obtención.

El método consiste en hacer reaccionar cianuro de mercurio y difenilmercurio en relación molar 1:1 en disolución etanólica. La disolución se mantiene a presión reducida 24 horas a 120° y - por concentración parcial de la misma se obtiene un sólido cuya re - cristalización en EtOH da unas agujas blancas de P.F. = $204-206^\circ$.

II.1.3. Reacciones del PhHgCN con ligandos N-dadores: piridina, 3-metilpiridina y 3,5-dimetilpiridina.

El método general de reacción que se utiliza consiste en adicionar a una disolución en benceno de 0,303 g (1 mmol) de -

PhHgCN, (2 mmol) del ligando piridinico (equivalente a 0,15 cc. para el caso de la py, 0,18 cc. para la 3-metilpy y 0,22 cc. para 3,5-dimetilpiridina).

La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas.- Por concentración tiene lugar la aparición de un sólido blanco que en los tres casos se ha caracterizado por el P.F. y espectro IR como el compuesto de partida PhHgCN (53).

Estos resultados ponen de manifiesto que la interacción entre el derivado organomercurico PhHgCN y ligandos heterociclicos N dadores monodentados no tiene lugar, contrariamente a lo que sucede en el caso análogo de ligandos bidentados.

II.1.4. Reacciones del PhHgCN con Ph₃P y dppe

- Preparación.

La reacción que se lleva a cabo de forma análoga para los ligandos Ph₃P y dppe consiste en adicionar a una solución de un mmol de PhHgCN en 50 ml. de etanol, dos mmoles del correspondiente ligando (Ph₃P o dppe), disueltos en 25 ml. de eter.

La disolución se mantiene en agitación 24 horas dando lugar por evaporación parcial del disolvente a la aparición de un precipitado blanco, que se filtra, se lava con eter y se seca al vacio.

- Caracterización y estudio.

El compuesto aislado en el caso de utilizar Ph₃P como

ligando se ha caracterizado por su punto de fusión, análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y espectro IR como el compuesto $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ descrito en la bibliografía (54).

El compuesto obtenido por reacción del PhHgCN y dppe es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, soluble en cloroformo y cloruro de metileno, y de P.F. = 176-178° distinto del compuesto descrito como $\text{Hg}(\text{CN})_2.\text{dppe}$ (55).

En la Tabla I se recogen los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo, medidas de conductividad y P.F. del compuesto aislado.

TABLA I

| Compuesto | %C | %H | %N | %P | $\Lambda_M(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$ | P.F.° |
|---|---------|--------|--------|--------|--|-------|
| $(\text{PhHgCN})_2(\text{PPh}_2\text{-CH}_2^-)_2$ | (47.80) | (3.38) | (2.78) | (6.17) | 0.10 | 176 |
| | 48.42 | 3.72 | 2.42 | 6.37 | | |

El análisis elemental es consistente con la fórmula propuesta para el aducto 2 : 1, $(\text{PhHgCN})_2(\text{PPh}_2\text{-CH}_2^-)_2$.

Los datos de conductividad están de acuerdo con la naturaleza no electrolítica del aducto formado.

- Espectro IR.

Se ha tomado el espectro IR, fig. 1, en pastilla de -

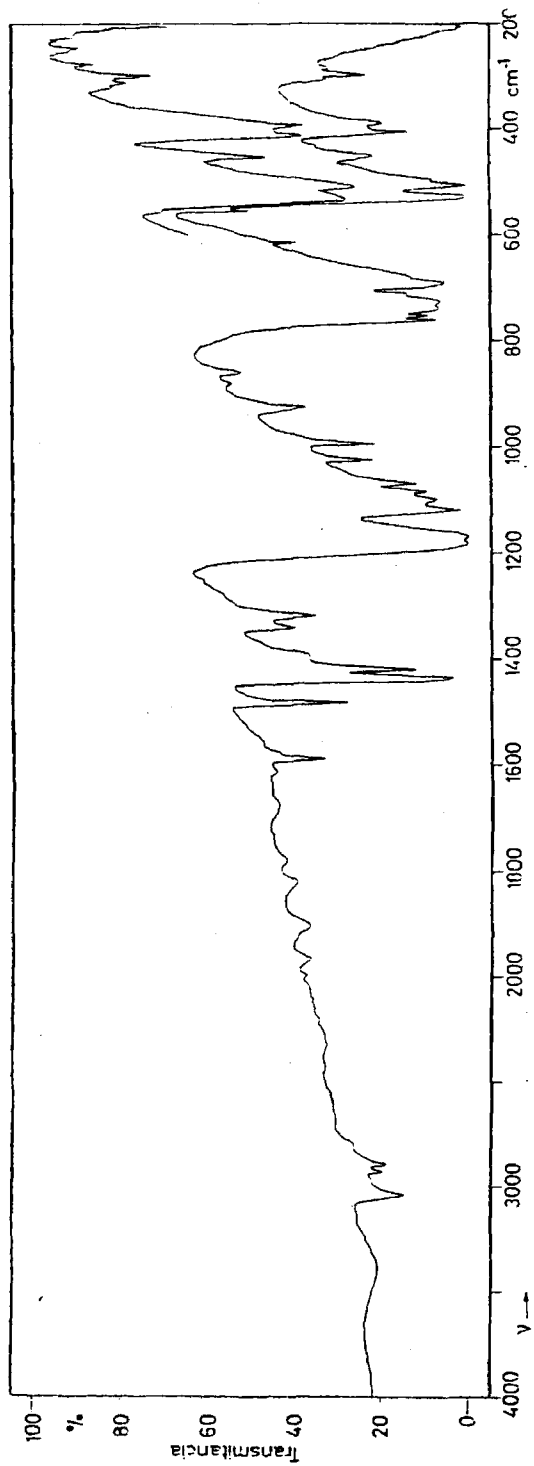


Fig. 1. Espectro IR de $(\text{PhHgCN})_2 \cdot \text{dppe}$.

f-
..

KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ y en suspensión de Nujol en la región de $400-200\text{ cm}^{-1}$.

Las modificaciones que experimentan algunas de las bandas fundamentales del ligando así como las modificaciones de las bandas debidas a las vibraciones de los enlaces Hg-CN y Hg-Phponen de manifiesto la coordinación del ligando.

Los cambios más destacados en las bandas del ligando se observan en la región de 500 cm^{-1} en la que aparecen las bandas asignadas a las vibraciones de deformación fuera del plano γ (CX) sensibles al sustituyente. Simultáneamente la banda asignada a una deformación del anillo δ (CC) en el ligando libre se desplaza y aumenta la intensidad en el complejo.

Una banda nueva que aparece a 390 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del enlace Hg-CN que está de acuerdo con los datos encontrados en otros aductos del PhHgCN (17). Las vibraciones de deformación del enlace Hg-CN que se asignan a las bandas que aparecen a 308 y 296 cm^{-1} están ligeramente modificadas respecto a las del PhHgCN de partida (17).

Por otra parte, para la asignación de la banda debida al enlace Ph-Hg se ha considerado el sistema Ph-Hg como un benceno mo nosustituido con un sustituyente pesado. Según GREEN (56) y MINK (57) son seis las vibraciones del anillo sensibles al sustituyente y, de ellas la más representativa del enlace mercurio-fenilo es la vibración "t" según la notación de WIFFEN (58) y de acuerdo con trabajos anteriores (17).

TABLA II. Espectros IR ($600-200\text{ cm}^{-1}$) del compuesto obtenido -
 $(\text{PhHgCN})_2 \cdot \text{dppe}$ y de los productos de partida PhHgCN
 y dppe .

| dppe | asignación | PhHgCN | asignación | PhHgCN.dppe | asignación |
|------|----------------------------|--------|----------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| | | | | 530s | "y" |
| | | | | 510s | |
| 500s | "y", $\gamma(\text{CX})$ | | | | |
| 470s | | | | | |
| | | 450s | "y" | 450m | "y"(sustrato)+"t"(L) |
| 440m | "t", $\alpha(\text{CCCX})$ | | | 410m | $\delta(\text{CC})$ |
| 400m | $\delta(\text{CC})$ | | | 390 | $\nu(\text{Hg-C}\equiv\text{N})$ |
| | | 385s | $\nu(\text{Hg-C}\equiv\text{N})$ | 330w | "u" |
| 330m | "u", $\beta(\text{CX})$ | | | 308w | $\delta(\text{Hg-C}\equiv\text{N})$ |
| | | | | 296m | |
| | | | | 278m | "t"(sustrato) |
| | | 260w | "t" | 245w | |
| | | 245w | | 245w | |
| | | 240m | | | |
| | | 212w | "u" | | |

L = ligando

Se han asignado como bandas debidas a la vibración "t" las que aparecen a 278 y 245 cm^{-1} , lo cual implica un desplazamiento respecto a la frecuencia a la que aparecen en el PhHgCN.

En la Tabla II se recogen las frecuencias de las bandas que aparecen en el intervalo de 500-200 cm^{-1} discutidas anteriormente.

Con fines comparativos en la misma tabla se discuten también las bandas del ligando y el sustrato que aparecen en ese intervalo.

No se observan en la región característica de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ ninguna banda. Este hecho ya se ha observado frecuentemente en otros cianoderivados de mercurio (59).

La formación de nuevos enlaces Hg-L no puede ser detectada a través del estudio del espectro IR ya que las vibraciones de tensión y deformación del enlace Hg-P son de esperar que aparezcan en la región inferior a 200 cm^{-1} (60). GREEN y col. asignan las frecuencias $\nu(\text{Hg-P})$ en halocomplejos tetraédricos, monómeros y dímeros, de mercurio a las vibraciones que aparecen a frecuencias inferiores a 190 cm^{-1} .

- Espectro de RMN^1H .

Se ha tomado el espectro de RMN^1H del compuesto fig. 2, en cloroformo y con el TMS como sustancia de referencia.

Dicho espectro presenta una señal ancha y compleja a $\delta = 7,62$ ppm, que se atribuye a los protones de los fenilos de los

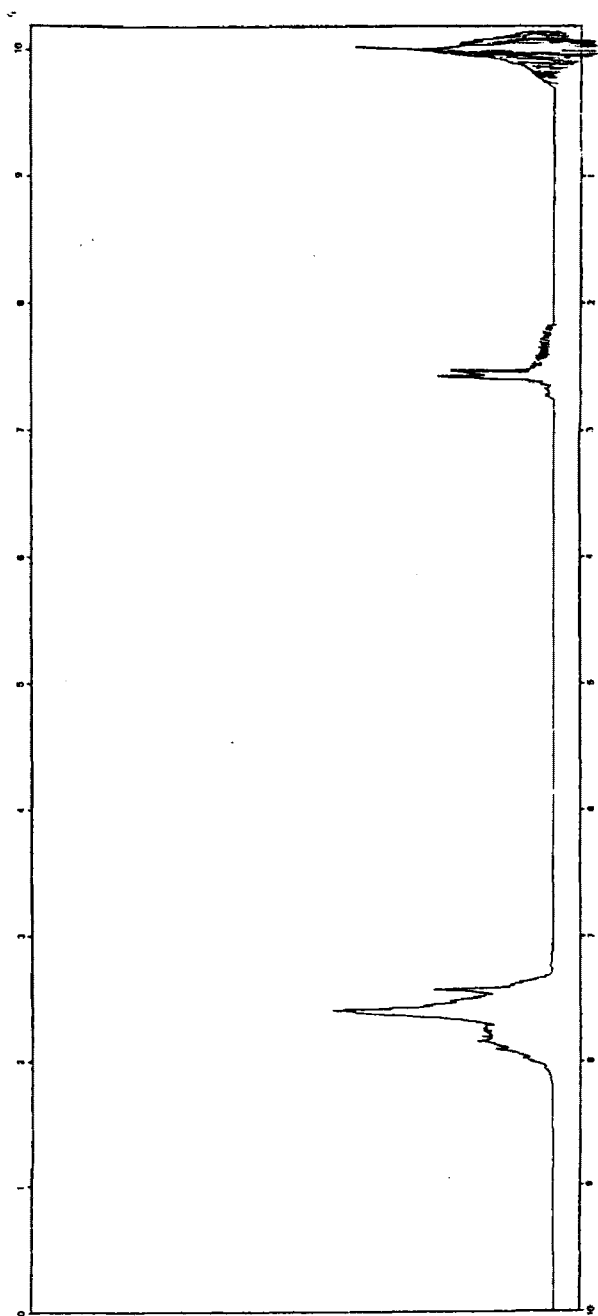


Fig. 2. Espectro de ^1H -RMN de $(\text{PhHgCN})_2 \text{dppe}$.

distintos grupos aromáticos.

La señal que aparece desdoblada a $\delta = 2,55$ ppm se atribuye a los protones de los grupos $-\text{CH}_2-$ del ligando. Una coordinación bidentada del ligando es de esperar que presente un desdoblamiento en esta señal.

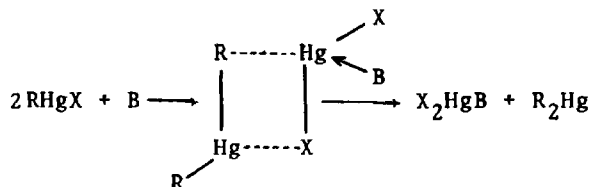
A la vista de los datos anteriores se puede deducir, que la reacción entre el PhHgCN y el ligando, dppe, da lugar a la formación de un aducto de composición 2:1. Las frecuencias de tensión: $\nu(\text{Hg-CN})$ y $\nu(\text{Hg-Ph})$ así como los datos de solubilidad están de acuerdo con los encontrados para el aducto PhHgCNphen cuya estructura cristalina indica la existencia de unidades monoméricas en las que el ligando actúa como quelante. Es de esperar que dada la estequiometría del compuesto aquí aislado, el ligando probablemente se coordine a dos átomos de mercurio de moléculas distintas, hecho ya observado como posible en el compuesto $2\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{dppe}$ (55). No obstante la naturaleza del nuevo enlace formado Hg-P , puede justificarse que los valores de las frecuencias $\nu(\text{Hg-Ph})$ y $\nu(\text{Hg-CN})$ estén en un entorno semejante a los encontrados cuando el mismo sustrato se coordina a través de los dos átomos de nitrógeno de un ligando como fenentrolina.

II.2. REACCIONES DE HALO Y SEUDOHALO-FENILMERCURIO CON FOSFINAS TERCIARIAS. REACCIONES DE SIMETRIZACION Y ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE PUEDEN INFLUIR EN LAS MISMAS.

II.2.1. Consideraciones previas.

Las reacciones de derivados halo y pseudohalo-organo - mercúricos con bases de Lewis deben proceder por mecanismos distintos, según den lugar a la formación de aductos o a derivados simétricos.

Como ya se ha mencionado en la introducción, la mayor parte de las reacciones de compuestos organomercúricos transcurren a través de un compuesto intermedio cerrado de cuatro centros (61). Dicho mecanismo en el caso de una reacción de simetrización de un derivado RHgX por la presencia de una base, se puede representar mediante el siguiente esquema:



El proceso de formación de los productos finales, implica la ruptura de los enlaces R-Hg y Hg-X.

Contrariamente, la formación de aductos RHgXB no supone la ruptura de ningún enlace, aunque, si el poder coordinante de la base es suficientemente alto, podría dar lugar a la heterólisis del -

enlace contiguo, con la consiguiente formación del derivado catiónico $[\text{RHgB}]^+\text{X}^-$. Dicho proceso implica la ruptura de un enlace Hg-X.

Parece que la naturaleza de los enlaces presentes, debe ser la característica determinante para que la reacción evolucione por uno u otro camino. Ello nos lleva al planteamiento de la siguiente hipótesis: la formación de derivados simétricos se debe favorecer cuando los enlaces de la molécula del derivado organomercurio presenten tan polaridades semejantes, mientras que en el caso de existir polaridades muy diferentes es de esperar que la coordinación de la base afecte al enlace más débil por la formación del aducto o que incluso llegue a romper dicho enlace dando lugar a la formación del complejo catiónico correspondiente.

La nucleofilicidad del ligando debe representar un papel importante en el curso de la reacción, ya que la polarización inducida por la coordinación de la base, facilita la posterior evolución hacia los productos finales.

Es conocida que la reacción del MeHgBr con Ph_3P da lugar al compuesto $\text{HgBr}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ mientras que con Et_3P , se forma el compuesto catiónico $[\text{MeHgEt}_3\text{P}]\text{Br}$.

Por otra parte, datos de resonancia magnética nuclear para reacciones análogas con fosfinas de diferente basicidad, han puesto de manifiesto que la constante de estabilidad del compuesto catiónico formado, varía en el orden $\text{Et}_3\text{P} > \text{Me}_2\text{PhP} > \text{MePh}_2\text{P} > \text{Ph}_3\text{P}$ (32).

No se debe ignorar el papel que el disolvente desempeña en las reacciones de sustitución de compuestos organometálicos, ya

que es conocido, que modificaciones del mismo pueden originar cambios en la velocidad de reacción y/o en el proceso de la misma (62). Así - por ejemplo, el MeHgBr frente a la misma fosfina da lugar a la formación del compuesto $[\text{MeHgPR}_3]\text{Br}$ o $\text{HgBr}_2(\text{PR}_3)_2$ según se utilice benceno o eter como medio de reacción(12).

También hay que tener presente que las fuertes propiedades anfóteras del agua, conducen a la estabilización de especies iónicas, por lo que la estabilidad de muchos complejos son menores que en varios disolventes no acuosos. Por otro lado, en un medio de baja capacidad coordinante la estabilidad de las especies iónicas será menor que la de los posibles productos de sustitución.

Ante esta situación, nos planteamos el estudio del comportamiento que presentan los compuestos organomercurícos PhHgX frente a ligandos dadores por fósforo.

Para ello se realizaron experiencias en las que se introdujeron las siguientes modificaciones: 1) empleo de diferentes sustituyentes X(X = Cl, Br, I y CN) cuyas electronegatividades varían en el orden $\text{CN}(3,84) > \text{Cl}(3,16) > \text{Br}(2,96) > \text{I}(2,66)$ (50,16) frente a un mismo ligando fosfina, 2) fosfinas terciarias de diferente basicidad frente a un mismo sustituyente X, y 3) disolventes de diferentes características como constante dieléctrica, capacidad donora y polaridad.

II.2.2. Productos de partida.

- Ligandos.

Se han utilizado como ligandos las siguientes fosfinas: trifenilfosfina (Ph_3P), difeniletilfosfina (Ph_2EtP), dietilfenilfosfina (Et_2PhP), trietilfosfina (Et_3P) y tributilfosfina (Bu_3P), todos ellos productos comerciales de las casas Merck y Maybridge.

- Derivados PhHgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ y CN).

El compuesto PhHgCl es un producto comercial de la casa Merck R.A.

El PhHgBr y PhHgI se prepararon por el método descrito en la bibliografía que consiste en mezclar cantidades equimoleculares del Ph_2Hg y el haluro de mercurio HgX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) en un disolvente adecuado (etanol). Los productos del diorganomercurio que se separan de la mezcla de reacción se recristalizan en dioxano/agua, se filtran y se secan a la línea de vacío. Los datos de P.F. y espectro IR coinciden con los descritos (63), (64).

La síntesis del PhHgCN se ha descrito en el apartado anterior.

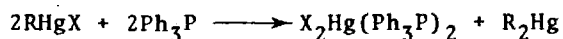
II.2.3. Reacciones de los derivados PhHgX (X = Br, I y CN) con Ph₃P como ligando. Valoraciones conductimétricas.

Es conocido que la reacción del PhHgCl frente a Ph₃P en dioxano/agua (27) conduce únicamente a la precipitación del producto inicial. Los autores justifican este comportamiento como debido a efectos de solubilidad en el medio de reacción del PhHgCl.

Se investiga en este apartado las reacciones frente al ligando Ph₃P de los derivados del tipo PhHgX (X = Br, I y CN) con objeto de determinar la influencia sobre la reacción de la naturaleza del sustituyente X enlazado al metal.

El método general utilizado para la reacción de halo y pseudohalofenilmercurio con Ph₃P, consiste en adicionar a una solución preparada a partir de un mmol del derivado PhHgX en 100 cc de dioxano/H₂O (80:20), dos mmol de ligando Ph₃P. La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas y los productos aislados por evaporación parcial del disolvente, se filtran, se lavan dos veces con 20 ml de dioxano/eter y se secan al vacío.

Los productos aislados en los primeros casos se caracterizan, por los métodos usuales, como los derivados de fórmula HgBr₂(Ph₃P)₂ y HgI₂(Ph₃P)₂ cuyos P.F. 262 y 252 respectivamente (65) y espectro IR (66), coinciden con los descritos para estos compuestos obtenidos por reacción del dihalomercurio y trifenilfosfina. La reacción que tiene lugar se formula:



El comportamiento del PhHgCN frente a la trifenilfosfina que ya se ha descrito en el apartado anterior es análogo al del PhHgCl. En ambos casos el producto que se aisla coincide con el producto de partida.

Datos bibliográficos indican que sustituyentes de alta electronegatividad favorecen las reacciones de simetrización (12). Por otra parte los dihalomercurio forman aductos más estables que los derivados PhHgX (5), y dentro de los dihalocomplejos HgX₂L el orden de estabilidad encontrado es HgI₂L > HgBr₂L > HgCl₂L.

Todo ello favorece que las reacciones anteriormente discutidas evolucionen hacia la formación de derivados simétricos en lugar de aductos, lo cual está de acuerdo con los resultados encontrados.

Se conocen los calores de formación en disolución de benceno de los dihalotrifenilfosfina, cuyos valores son 108, 119 y -105 KJ mol⁻¹ para los cloro, bromo y yodo derivados respectivamente (5). Las pequeñas oscilaciones observadas en estos datos, no son suficientemente notables para esperar un comportamiento muy diferente en los cloroderivados, respecto a sus análogos yodo y bromofenilmercurio. No obstante existen antecedentes en la bibliografía (16) de un comportamiento diferente del PhHgCl y de PhHgBr frente a ciertas bases de Lewis. La justificación de que no se aislen el HgCl₂(Ph₃P)₂ y Hg(CN)₂(Ph₃P)₂ puede deberse a la influencia del medio de reacción.

En la reacción del PhHgCl con Ph₃P en disolución, se ha postulado la existencia de un complejo catiónico de fórmula

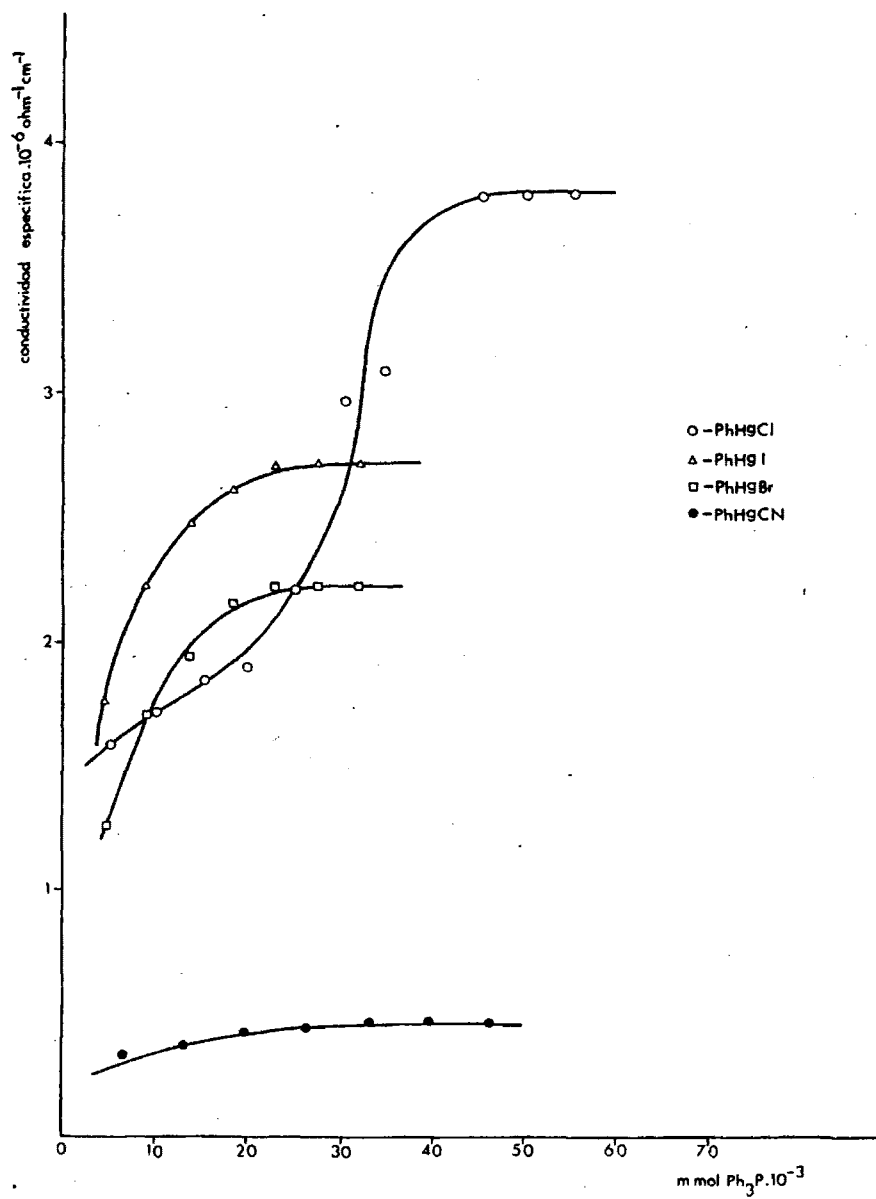


Fig. 3. Valoraciones conductimétricas de PhHgX con Ph_3P en dioxano/ H_2O .

[PhHgPh₃P]Cl como intermedio de la reacción de simetrización (27). La formación de dicho complejo se supone en base al aumento de conductividad que experimenta una disolución diluida de PhHgCl en dioxano/H₂O (80:20), por adición de Ph₃P hasta alcanzar la relación molar 1:1 ligando/metal.

Todo intento de aislar dicho complejo por eliminación del disolvente, conduce sólo a la precipitación del PhHgCl y no al producto de simetrización Ph₂Hg.

En vista del interés que presenta determinar si la reacción de simetrización transcurre a través de un intermedio catiónico, se ha realizado el estudio de la variación de conductividad que pueden experimentar otros halo o pseudohalo fenilmercurio frente a un ligando del tipo fosfina terciaria. Por esta razón, se han realizado las valoraciones conductimétricas de bromuro, yoduro y cianuro de fenilmercurio con trifenilfosfina, en dioxano/H₂O.

Los valores obtenidos para disoluciones de concentración $\approx 10^{-3}$ M se recogen en la gráfica de la fig. 3. Con fines comparativos se ha realizado también, la valoración conductimétrica del PhHgCl con Ph₃P en condiciones análogas y los resultados se recogen en la misma gráfica.

De dicha representación puede observarse que existe una diferencia en el comportamiento del PhHgCl respecto de los compuestos, apreciándose una variación muy marcada en el PhHgCl respecto a los otros. En la Tabla III se recogen los valores inicial y máximo de la conductividad de las disoluciones anteriores junto con los valo

TABLA III. Valores de conductividad específica de disoluciones de compuestos PhHgX y $\text{HgX}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ y valores máximos de la misma alcanzados por adición de Ph_3P a los compuestos PhHgX.

| Compuestos | $\kappa(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$ | $\kappa_m(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$ |
|---|---|---|
| PhHgBr | $1,26 \cdot 10^{-6}$ | $2,16 \cdot 10^{-6}$ |
| PhHgI | $1,76 \cdot 10^{-6}$ | $2,71 \cdot 10^{-6}$ |
| PhHgCN | $0,28 \cdot 10^{-6}$ | $0,46 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{HgBr}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ | $2,19 \cdot 10^{-6}$ | |
| $\text{HgI}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ | $3,03 \cdot 10^{-6}$ | |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ | $0,7 \cdot 10^{-6}$ | |

κ = Conductividad específica en dioxano/ H_2O .

κ_m = Conductividad específica máxima en dioxano/ H_2O .

res que presentan en condiciones análogas los derivados $\text{HgX}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ - donde X = Br, I y CN, supuestos productos de simetrización.

Mientras que en el PhHgCl el máximo de conductividad se alcanza al llegar a la relación molar 1:1, bajo similares condiciones los máximos de conductividad del bromuro y ioduro de fenilmercurio se presentan para una cantidad de ligando inferior a la necesaria para que se cumpla dicha relación.

Dado que en análogas condiciones, la conductividad específica que presentan los dihalocomplejos $\text{HgBr}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ y $\text{HgI}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, Tabla III, son semejantes a los máximos obtenidos en las valoraciones conductimétricas del PhHgBr y PhHgI con Ph_3P , parece que el pequeño aumento de conductividad observado en estos casos no es suficientemente representativo de la existencia de complejos intermedios catiónicos. Dicho aumento se puede deber tanto a la presencia de los dihalocomplejos en su forma ionizada en solución sobresaturada, como a la sal intermedia.

Ya que los máximos de la conductividad específica se alcanzan con adiciones de ligando inferiores a las necesarias para la formación de un complejo 1:1, nos inclinamos por considerar más correcta la primera interpretación.

La variación de conductividad específica encontrada en la reacción del PhHgCN con Ph_3P es muy pequeña y el valor más alto alcanzado, es incluso inferior al que presenta una disolución en las mismas condiciones del $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$. Todo ello parece indicar que en este caso la extensión en que se produce la reacción es mínima.

En especies que presentan valores de conductividad tan bajos, el método de valoraciones conductométricas no resulta muy apropiado para determinar certeramente la formación de intermedios catiónicos; razón por la cual es de interés intentar aislar dichos compuestos.

Según datos bibliográficos las sales del tipo $[RHgL]^+X^-$ (31), se han obtenido únicamente para R = alquilo y se conoce una amplia variedad de las mismas (67,68). El único compuesto catiónico arilmercurio aislado, es el de fórmula $[PhHgEt_3]NO_3$ y procede de la reacción con Et_3P del supuesto catión $[PhHgOH_2]^+$, formado en una disolución de acetona acuosa de $PhHgNO_3$.

Puesto que, la reacción del $PhHgCl$ en dioxano/ H_2O (80:20) con Ph_3P presenta los valores de conductividad más altos, hemos supuesto como probable la existencia en disolución del catión antes mencionado $[PhHgOH_2]^+$. Repetidas medidas de conductividad del citado arilmercurio en mezclas dioxano/ H_2O (80:20), (60:40) y (50:50) en concentraciones $\approx 10^{-3}M$, confirman que a medida que la proporción del agua es mayor en la disolución, aumenta la conductividad de la misma.

Sobre esta base es posible considerar que un disolvente de alta polaridad como el H_2O , favorezca la disociación del enlace Hg-Cl en este tipo de compuestos, lo cual está también apoyado por la existencia de la sal $[(Et_3P)_2Hg(OH_2)_2]^{2+}2Cl^-$ en una disolución acuosa de $HgCl_2(Et_3P)_2$ (12). Los resultados anteriormente expuestos nos permiten suponer la existencia de un equilibrio del tipo:

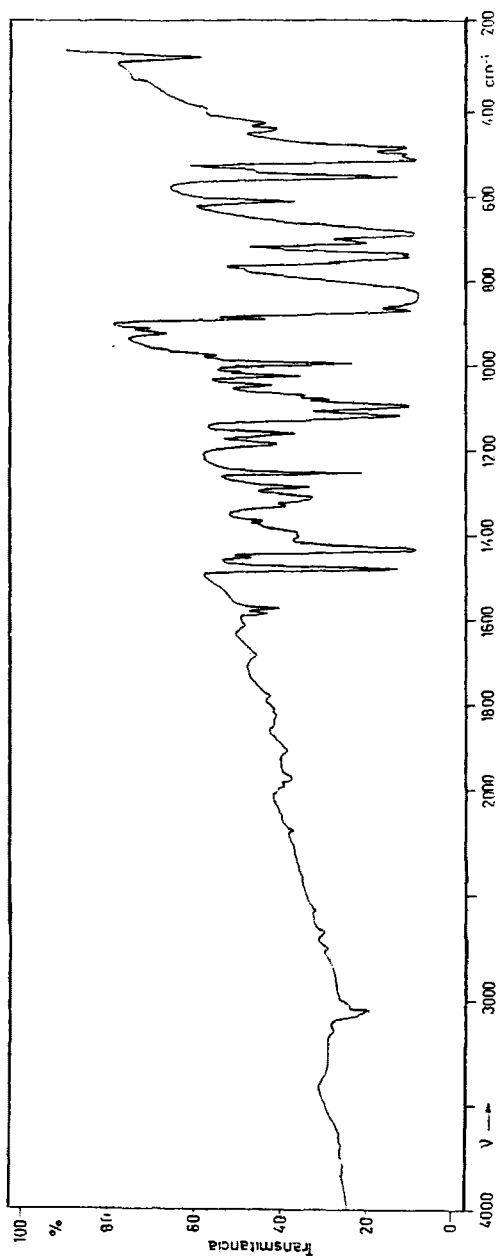
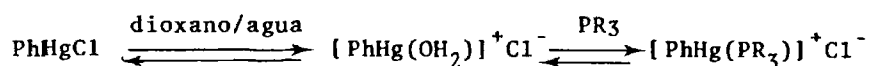


Fig. 4. Espectro IR de $[\text{PhHgPh}_3]\text{PF}_6$.



de acuerdo con las experiencias de DESSY y col. (27). Dicho equilibrio se debe desplazar hacia la precipitación del producto inicial por evaporación del disolvente.

Para justificar la formación del complejo catiónico, hemos intentado aislar el mismo por la adición de la cantidad estequiométrica de una anión voluminoso como el KF_6P a la disolución investigada. Después de permanecer la mezcla reaccionante en agitación durante aproximadamente una hora, tiene lugar la aparición de un precipitado blanco, que se filtra, se lava con porciones de H_2O , eter y etanol y se seca a vacío.

Las medidas de conductividad del compuesto aislado realizadas en acetona presentan un valor de $80 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, ligeramente inferior al correspondiente a un electrolito 1:1.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo difieren de los esperados para el compuesto $[\text{PhHgPh}_3\text{P}]\text{F}_6\text{P}$, lo cual se atribuye a la presencia del compuesto inicial.

La precipitación del complejo catiónico, acompañado por PhHgCl , justifica también la desviación observada en el valor de la conductividad molar del mismo.

El espectro IR del compuesto, fig. 4, en la región de $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ tomado en pastilla de KBr refleja la existencia del ion PF_6^- libre así como la presencia de trifenilfosfina coordinada, debido

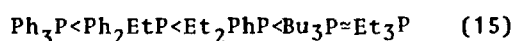
TABLA IV. Espectros IR del compuesto $[\text{PhHgPh}_3\text{P}]\text{F}_6\text{P}$ y Ph_3P .

| Ph_3P | $[\text{PhHgPh}_3\text{P}]\text{F}_6\text{P}$ | Asignaciones |
|-----------------------|---|---------------------|
| 1582-1300 | 1600-1300 | $\nu(\text{CC})$ |
| | 1252 _s | PF_6^- |
| 1089 _m | 1095 _s | "q", X-sensible |
| | 890 _m | |
| | 870 _s | |
| | 835 _s | PF_6^- |
| | 775 _m | |
| 754 _{wvs} | 760 _m | |
| 741 _{wvs} | 745 _s | $\gamma(\text{CH})$ |
| | 553 _s | PF_6^- |
| 512 _s | 514 _s | |
| 497 _s | 500 _s | "Y", X-sensible |
| 489 _s | 487 _m | |
| 433 _m | 440 _m | |
| 423 _m | 425 _w | "t", X-sensible |

a la observación de modificaciones características de la coordinación de dicho ligando. En la Tabla IV se recogen las asignaciones de algunas de sus bandas más destacadas asignadas de acuerdo con los trabajos de DENISE (69) y BRODZKI (70) para complejos con PF_6K .

II.2.4. Reacciones de los compuestos PhHgX ($\text{X} = \text{Cl}$ y CN) con Ph_3P , Et_3P , Bu_3P , Ph_2EtP y Et_2PhP .

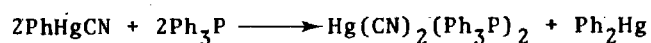
Se han llevado a cabo las reacciones de los compuestos PhHgCN y PhHgCl con fosfinas terciarias alquílicas, arílicas y mixtas cuya basicidad varía de orden:



- Reacciones del PhHgCN con ligandos L:

- $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$

En el apartado anterior ya se ha descrito que la reacción del PhHgCN frente a ligando Ph_3P en etanol/eter como disolvente, da lugar a la formación del producto de simetrización $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (54) según la ecuación:



- L = Ph₂EtP

Preparación:

El método seguido para la reacción del PhHgCN con ligando Ph₂EtP consiste en adicionar a una disolución de 0.303 g (1mmol) de PhHgCN disueltos en 100 cc de etanol/eter (3/1), bajo corriente de nitrógeno, 0.26 cc (2 mmól) de Ph₂EtP.

La mezcla de reacción se mantiene en agitación continuada durante 24 horas, al cabo de las cuales tiene lugar la aparición de un precipitado blanco que se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol/eter y se seca a la línea de vacío. Todas las operaciones se han realizado en corriente de nitrógeno.

Caracterización y estudio:

El producto obtenido de punto de fusión 166° es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire y soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con los esperados para el compuesto de fórmula Hg(CN)₂(Ph₂EtP)₂.

| | %C | %H | %N |
|------------|-------|------|------|
| Encontrado | 53.15 | 4.49 | 4.43 |
| Calculado | 52.90 | 4.40 | 4.11 |

Las medidas de conductividad realizadas en acetona confirman la naturaleza neutra de dicho compuesto.

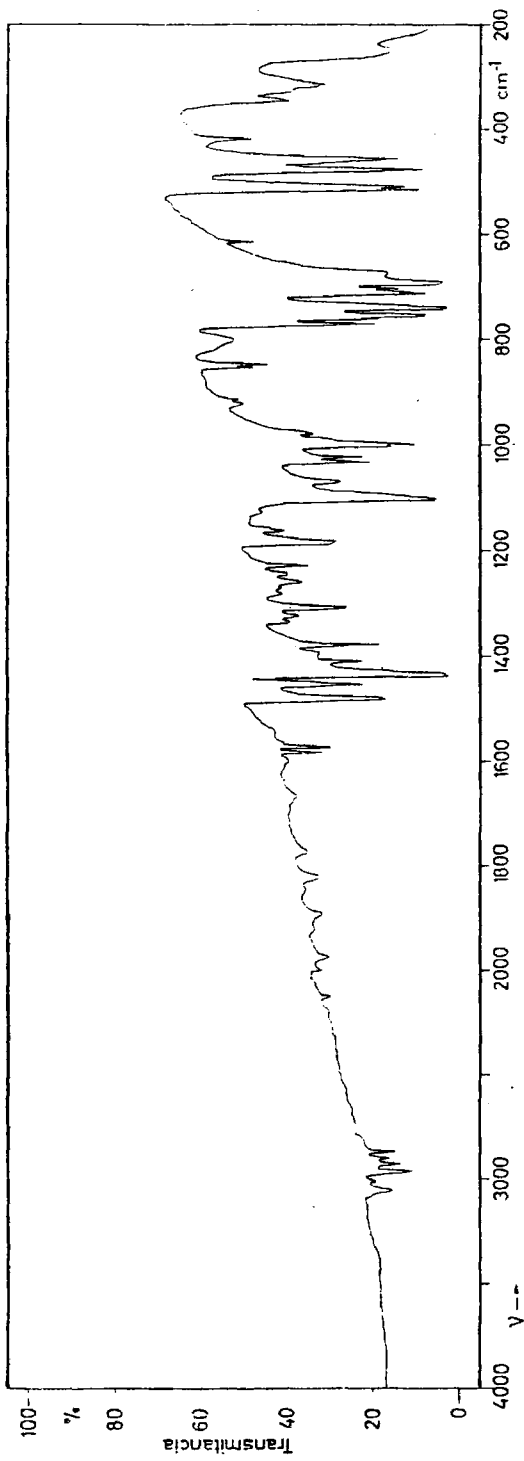


Fig. 5. Espectro IR de $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$.

| | |
|-----------------------|---|
| Molaridad | $1,12 \cdot 10^{-3}$ moles/l |
| ϵ específica | $1,33 \cdot 10^{-6}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ |
| Λ_M | $1,18$ ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$ |

El espectro infrarrojo del compuesto obtenido tomado en pastilla de KBr en la región de 4000-200 cm $^{-1}$, fig. 5, pone de manifiesto la existencia de ligando Ph $_2$ EtP coordinado al átomo metálico, debido a las modificaciones observadas en algunas de sus bandas características respecto a la posición que presentan en el ligando libre.

Una débil banda que aparece a 2130 cm $^{-1}$ se atribuye a la vibración de ν (CN). En la región de 800-440 cm $^{-1}$ aparecen bandas características del grupo fenilo asignadas a vibraciones de deformación del anillo δ (CC) y deformaciones fuera del plano γ (CH) y γ (CX). La presencia de grupos fenilo en el ligando da lugar a una gran profusión de bandas en esta zona por lo cual es difícil dilucidar a través de ellas la no permanencia del grupo fenilo enlazado al mercurio.

Por esta razón y con objeto de confirmar la formación del derivado de simetrización Hg(CN) $_2$ (Ph $_2$ EtP) $_2$ consideramos de interés el intento de preparación de dicho compuesto a través de la reacción directa del cianuro de mercurio, Hg(CN) $_2$, y el ligando fosfina Ph $_2$ EtP.

El método de síntesis llevado a cabo así como el estudio realizado del compuesto obtenido se describe en el apartado II.3.2.

Es de destacar que el espectro IR del producto obtenido por este último método coincide con el que aparece en la fig. 5 -

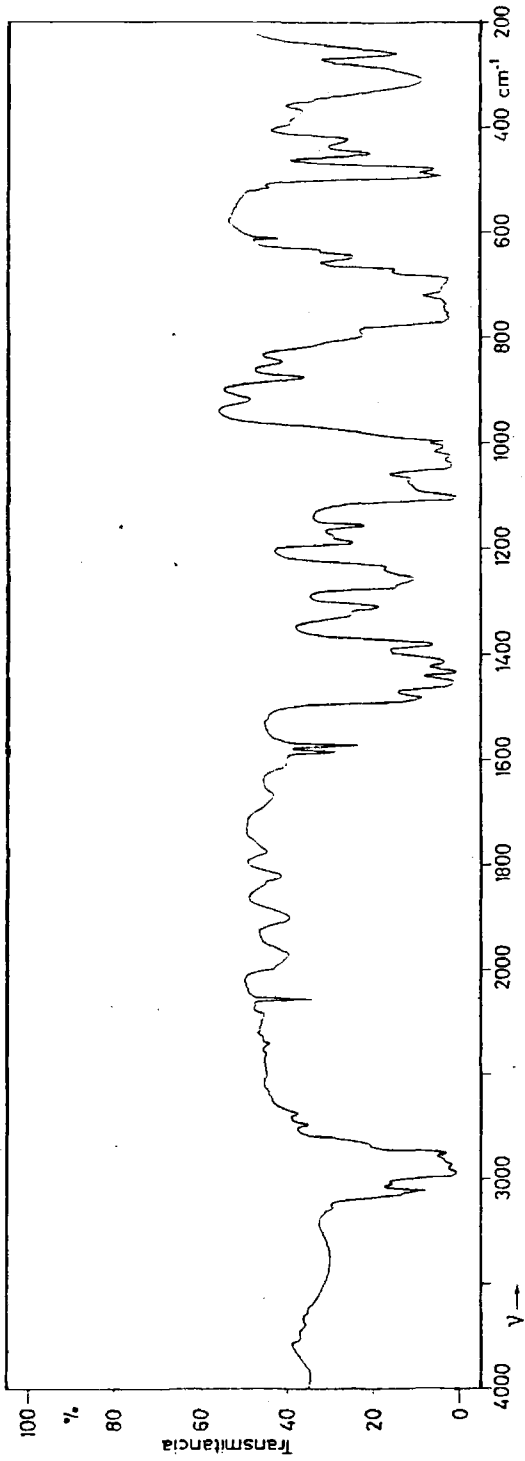


Fig. 6. Espectro IR de $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Et}_2\text{PhP})_n$.

que corresponde al compuesto aislado a partir del PhHgCN.

- L = Et₂PhP

Preparación:

La reacción que se llevó a cabo entre el PhHgCN y el ligando Et₂PhP, consistió en adicionar a una disolución de 0.303 g (1 mmol) de PhHgCN en 100 cc de etanol/eter (3/1), en corriente de nitrógeno, 0,50 cc (2 mmol) de Et₂PhP.

Después de permanecer 24 horas bajo agitación se separa, por evaporación parcial del disolvente, un compuesto sólido de color blanco que se filtra, se lava con pequeñas porciones de eter y se seca al vacío.

Caracterización y estudio:

El espectro infrarrojo y punto de fusión 118-122° del compuesto aislado permiten su identificación como Ph₂Hg (71), (56).

El líquido que resulta después de la eliminación del difenilmercurio se concentra hasta sequedad, dando lugar a la aparición de un líquido aceitoso. Todos los intentos de obtención de un producto sólido, a partir del mencionado aceite, han resultado negativos. No obstante el espectro IR del producto tomado directamente sobre las ventanas de ICs, fig. 6, pone de manifiesto la presencia de ligando coordinado, debido a las modificaciones observadas en algunas de sus bandas características.

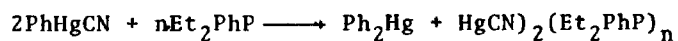
Una banda aguda de intensidad media que aparece a

2138 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$. El valor que presenta dicha frecuencia, está de acuerdo con el observado para otros complejos del tipo $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{L}$ (72).

Como en el caso anterior se ha realizado el intento de preparación, del supuesto producto de simetrización $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Et}_2\text{PhP})_n$ por reacción directa entre el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y el ligando Et_2PhP que se describe en el apartado II.3.2.

También en este caso se obtiene, como único producto de reacción, un líquido aceitoso cuyo espectro IR, fig. 6, es totalmente análogo al del obtenido a partir del PhHgCN .

Aunque no es posible la determinación analítica del nuevo compuesto, todos los hechos comentados, nos llevan a suponer que la adición del ligando Et_2PhP al derivado PhHgCN transcurre según la reacción:



- L = Et_3P y Bu_3P

Preparación:

La reacción que transcurre de forma análoga en ambos casos, consiste en adicionar a una disolución de 0.3103 g (1 mmol) de PhHgCN disueltos en 100 cc de etanol/eter (3/1), 0.30 cc (2 mmol) en el caso del ligando Et_3P y 0.50 cc (2 mmol) para el ligando Bu_3P . La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas.

Caracterización y estudio:

Por evaporación parcial del disolvente tiene lugar en ambos casos la aparición de un compuesto sólido de color blanco, cuyo espectro IR y punto de fusión nos permite identificarlo como Ph_2Hg (71), (56).

El líquido que resulta de la eliminación del difenilmercurio se concentra hasta sequedad, lo cual da lugar en ambos casos a la aparición de un aceite.

Cuando se utiliza Et_3P como ligando mediante la adición de pentano al aceite de reacción y después de dejar la mezcla a -10° durante 30 días, se ha logrado la obtención de un sólido blanco, microcristalino, estable al aire y soluble en acetona, que presenta un p.f. = 113° .

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno no está de acuerdo con los datos calculados para un aducto de composición 1:1 $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$.

| | %C | %H | %N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 26.80 | 4.31 | 7.36 |
| Calculados | 25.91 | 4.04 | 7.55 |

Las medidas de conductividad realizadas en acetona muestran el carácter no electrolítico del compuesto.

| | |
|-------------------------|---|
| Molaridad | 10^{-3} (0.001) moles/l |
| $C_{\text{específica}}$ | $2,38 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Λ_M | $2,38 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

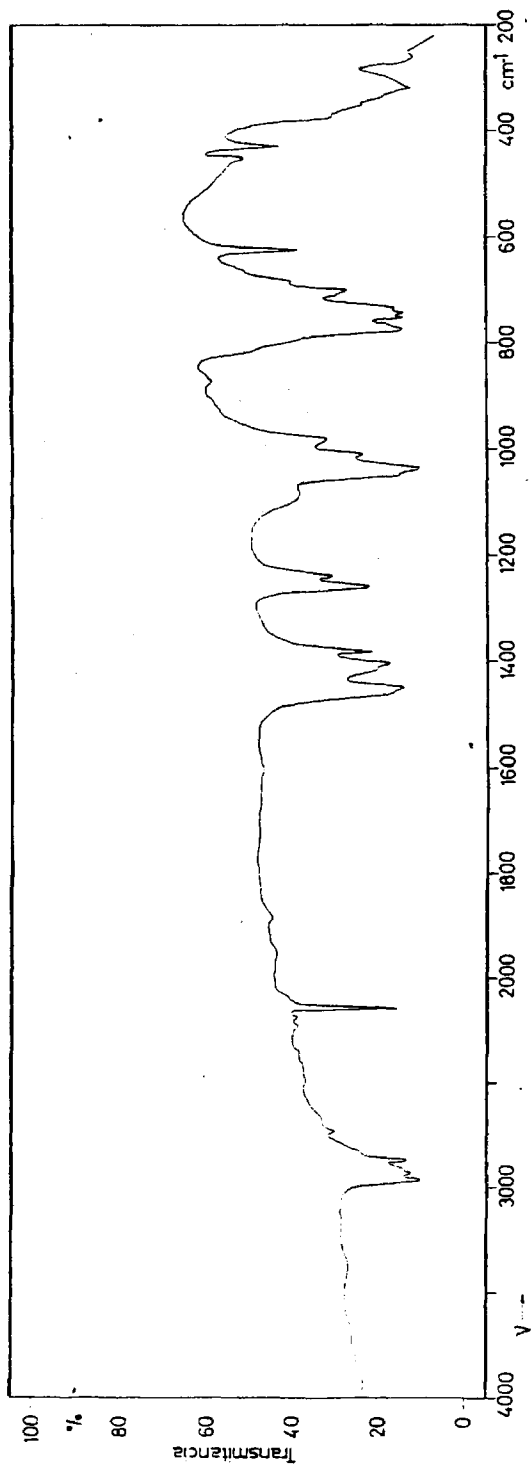


Fig. 7. Espectro IR de $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$.

El espectro IR del sólido blanco, tomado en pastilla de KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, fig. 7, pone de manifiesto la existencia del ligando Et_3P coordinado al átomo metálico según se deduce de la modificación de alguna de sus bandas características que aparecen en la región de $2960-2850$, $1470-1305$ y $700-600\text{ cm}^{-1}$ (73), (74). También puede observarse la ausencia total de bandas, atribuidas a las vibraciones del grupo fenilo.

La banda aguda de intensidad media que aparece a 2145 cm^{-1} , se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$. El valor que presenta dicha frecuencia se encuentra en el intervalo esperado para los complejos $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{PR}_3$ (72).

En el caso de utilizar Bu_3P como ligando, todo intento de precipitación a partir del aceite obtenido en la reacción, ha sido negativo.

No obstante, el espectro IR de la muestra tomado directamente sobre las ventanas de CsI, fig. 8, pone en evidencia la coordinación del ligando Bu_3P al metal, a través de las modificaciones observadas en algunas de sus bandas características como son las que aparecen en la región de $3000-2800$ y $700-600\text{ cm}^{-1}$.

La presencia del grupo cianuro, se detecta por la aparición de dos bandas de intensidad media a 2135 y 2120 cm^{-1} , que se atribuyen a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ simétrica y asimétrica, y cuyos valores se encuentran en un entorno correspondiente a las especies cianocomplejas de fórmula $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{L}_2$ (72).

Cómo ya hemos comentado en el caso de las fosfinas -

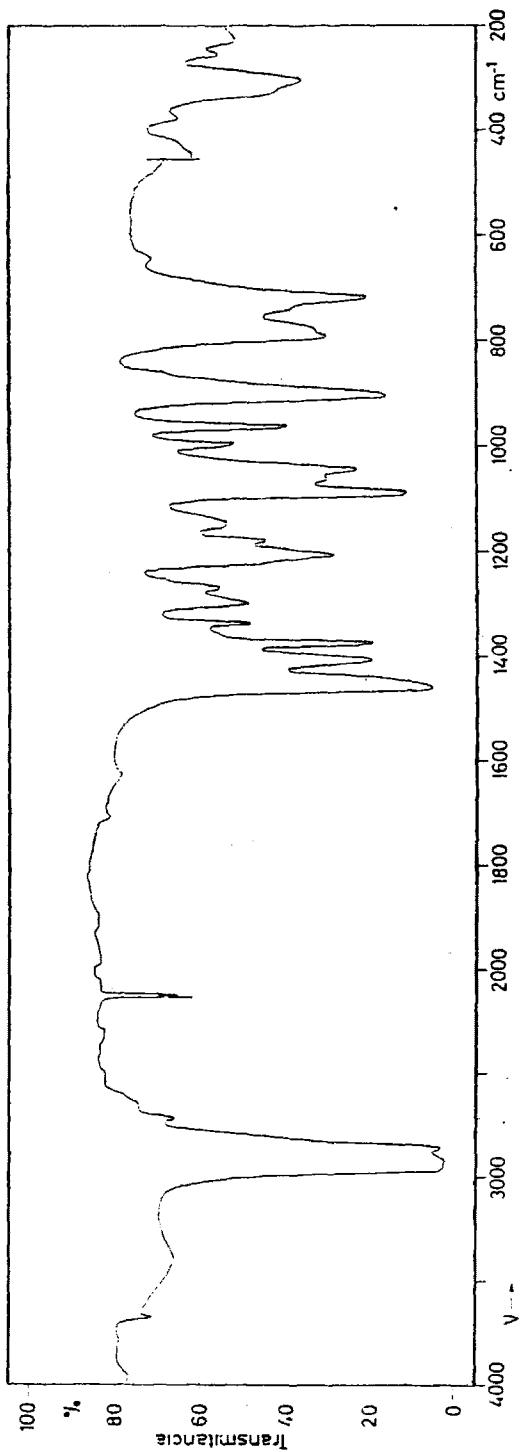


Fig. 8. Espectro IR de $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_n$.

arfilicas y mixtas, cuando se utilizan fosfinas alquílicas como Bu_3P y Et_3P también se ha realizado el intento de preparación y estudio de los derivados $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_n$ por reacción directa del cianuro de mercurio con dichos ligandos.

El método de síntesis que se ha seguido así como el estudio detallado de tales compuestos se describe en el apartado II.3.2.

También en estos casos el espectro IR, fig. 7 y 8 de los compuestos son análogos al de los obtenidos a partir del PhHgCN .

- Reacciones del PhHgCl con los ligandos L:

- $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$

Preparación:

El método llevado a cabo en la reacción del PhHgCl con Ph_3P es el siguiente:

Sobre una suspensión de 0,156 g (0.5 mmol) de PhHgCl en 100 cc de etanol/éter, se adicionan 0,262 g (1 mmol) de Ph_3P . La adición del ligando se traduce en un aumento de solubilidad del compuesto inicial, como se observa por la disminución de la turbidez.

La mezcla reaccionante se mantiene en agitación durante 24 horas al cabo de las cuales aparece un precipitado que se filtra, se lava varias veces con pequeñas porciones de etanol/éter, y se seca al vacío.

Caracterización:

El compuesto sólido que se aisla, de color blanco, y microcristalino, presenta un punto de fusión igual a 276° y un espectro IR que nos permiten identificarlo como el $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ (1), (66).

- L = Ph_2EtP y Et_2PhP

Preparación:

La reacción que se ha llevado a cabo de forma análoga en ambos casos, consiste en adicionar a una suspensión de 0,156 g (o.5 mmol) de PhHgCl en 100 cc de etanol/eter, 0,13 cc (1 mmol) en el caso del ligando Ph_2EtP y 0,25 cc (1 mmol) para el ligando Et_2PhP .

La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 16 horas al cabo de las cuales tiene lugar la aparición de un precipitado.

Caracterización y estudio:

El compuesto que se aisla cuando el ligando utilizado Ph_2EtP es un sólido blanco, de P.F. = 166°, microcristalino, estable al aire y soluble en acetona y cloroformo.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno, es concordante con los datos calculados para el supuesto aducto $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$.

| | %C | %H |
|-------------|-------|------|
| Encontrados | 48.06 | 4.38 |
| Calculados | 48.03 | 4.28 |

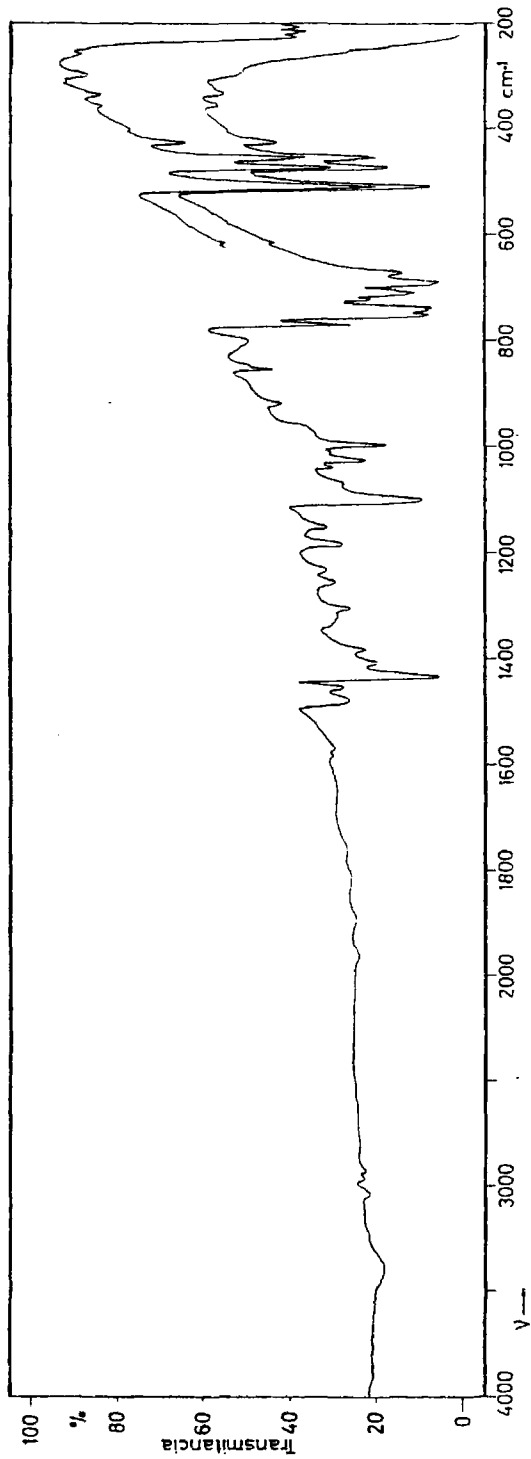


Fig. 9. Espectro IR de $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$.

El espectro IR del compuesto obtenido se ha tomado en pastilla de KBr en la zona de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ y se recoge en la fig. 9. De la observación del mismo se deduce la coordinación del ligando Ph_2EtP al átomo metálico por las modificaciones que experimentan algunas de sus bandas.

En la región de $600-440\text{ cm}^{-1}$ características de las vibraciones de deformación $\gamma(\text{CH})$, $\delta(\text{CC})$ y $\gamma(\text{CX})$ del grupo fenilo se observa un gran número de bandas de absorción. La complejidad del espectro, no permite establecer una diferencia, entre la asignación de las bandas debidas al grupo fenilo enlazados al metal, o de grupos fenilo propios del ligando.

Por otra parte, en la región de bajas frecuencias, la banda que aparece a 298 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del enlace Hg-Cl. Esta vibración aparece modificada hacia zonas de menores frecuencias, respecto del valor que presenta tanto en el PhHgCl como en el Cl_2Hg (3), lo cual está de acuerdo con la coordinación del ligando fosfina al átomo metálico, pero no permite diferenciar entre la posibilidad de un aducto del tipo PhHgCl.PR_3 o $\text{Cl}_2\text{Hg.PR}_3$. No obstante, el valor que presenta dicha vibración se encuentra en el entorno correspondiente al de las especies $\text{HgCl}_2(\text{PR}_3)_2$.

Con el fin de confirmar la existencia del derivado $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ nos pareció oportuno el intento de preparar dicho compuesto por la reacción directa entre el HgCl_2 y el ligando Ph_2EtP .

El método de preparación llevado a cabo y el estudio del compuesto se describe en el apartado II.3.3.

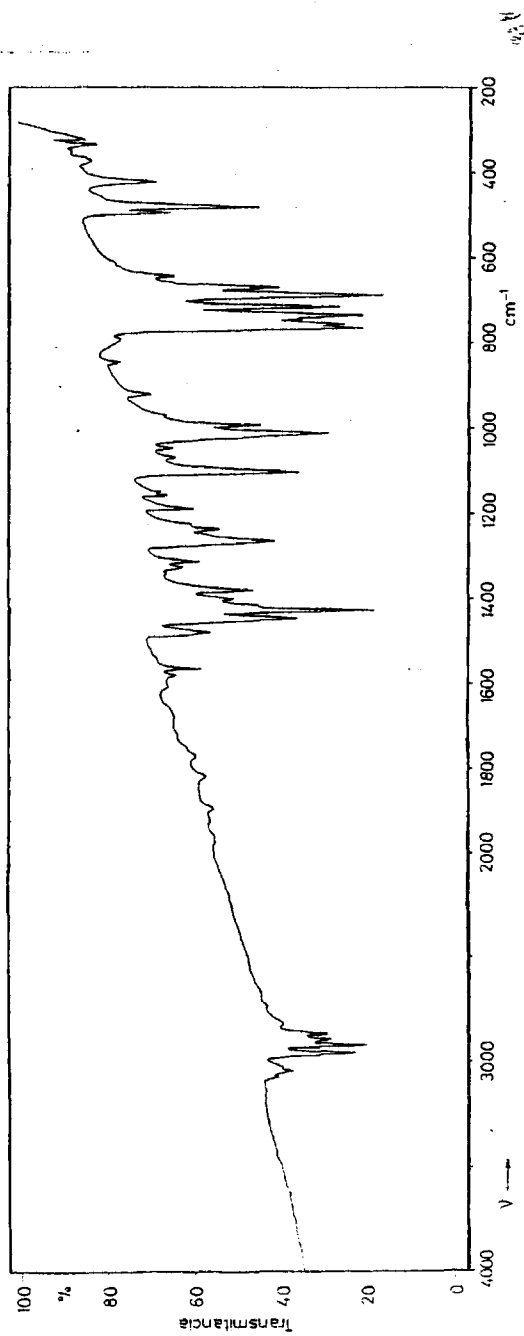


Fig. 10. Espectro IR de $\text{HgCl}_2(\text{Et}_2\text{PhP})_2$.

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno, P.F. y espectro IR, fig. 9, que presenta el compuesto obtenido por este método, coincide con el obtenido a partir del PhHgCl .

Cuando se utiliza la Et_2PhP como ligando, el compuesto que se aísla por precipitación es un sólido blanco cuyo P.F. = $122-123^\circ$ y espectro IR, nos permitió identificarlo como Ph_2Hg (71), (56).

El filtrado que resulta después de eliminación del Ph_2Hg , se concentra hasta la obtención de un líquido de aspecto aceitoso, del cual todo intento de obtener un compuesto sólido, fue negativo.

No obstante, se ha tomado el espectro IR de este aceite en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, fig. 10, por aplicación directa del mismo sobre las ventanas de CsI. Dicho espectro pone en evidencia, la coordinación del ligando fosfina al metal por las modificaciones que presentan algunas de sus bandas características, así como por las modificaciones en las frecuencias asignadas, a las vibraciones del enlace Hg-Cl respecto al HgCl_2 .

Como en el caso anterior, se ha llevado a cabo el intento de preparación del compuesto $\text{HgCl}_2(\text{Et}_2\text{PhP})_2$, por reacción directa entre el HgCl_2 y el ligando Et_2PhP . El compuesto que se aísla en este caso, cuyo método de síntesis se describe en el apartado II.3.3., también es un líquido de aspecto aceitoso, cuyo espectro IR, fig. 10, tomado directamente sobre las ventanas de CsI, es análogo al del compuesto obtenido a partir del PhHgCl .

- L = Et₃P

La reacción del PhHgCl y Et₃P, se ha llevado a cabo del modo siguiente, que consiste en adicionar a una suspensión de 0,156 g (0.5 mmol) de PhHgCl en 100 cc de etanol/eter (3:1), 0,15 cc (1 mmol) de Et₃P. Estas operaciones se realizan en corriente de N₂. La mezcla de reacción se mantiene en agitación continuada durante 24 horas.

El compuesto que se aísla por evaporación parcial del disolvente, es un sólido cuyo P.F. y espectro IR nos permiten identificarlo como Ph₂Hg (71), (56).

Del estudio llevado a cabo en este apartado, se puede deducir, que la variación en la basicidad de la fosfina terciaria en su reacción frente al PhHgCl y PhHgCN, no modifica que dicha reacción, evolucione a través de un mecanismo de simetrización.

II.2.5. Reacciones de los compuestos PhHgX (X = Cl y I) con Ph₃P, en diferentes disolventes.

Se han estudiado las reacciones que presentan el PhHgCl y PhHgI frente al ligando Ph₃P en disolventes de distintas características como: constante dieléctrica, capacidad donora y polaridad.

El método de reacción, que se ha llevado a cabo de forma análoga en todos los casos, consiste, en hacer reaccionar un mmol

TABLA V. Productos obtenidos en la reacción de PhHgX (X = Cl y I) y Ph₃P en disolventes de diferentes características.

| A | B | A | B | Disolvente | δ | DN | Z |
|--------|--|-------|---|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| PhHgCl | HgCl ₂ (Ph ₃ P) ₂ | PhHgI | HgI ₂ (Ph ₃ P) ₂ | EtoH/eter | 4,3 ^a | 19,2 ^a | 79,6 ^b |
| " | " | " | " | Benceno | 2,3 | 0,1 | 54,0 |
| " | " | " | " | DMSO | 45,0 | 29,8 | 71,1 |
| " | " | " | " | DMFA | 36,1 | 26,6 | 68,5 |
| " | " | " | " | Piridina | 12,3 | 33,1 | 64,0 |
| " | " | " | " | Acetonitrilo | 38,0 | 14,1 | - |
| " | " | " | HgI ₂ Ph ₃ P | Acetona | 20,7 | 17,0 | 75,5 |
| " | " | " | " | Cloruro Benzoilo | 20,3 | 2,3 | - |
| " | PhHgCl | " | HgI ₂ (Ph ₃ P) ₂ | Dioxano/agua | 2,2 ^c | 14,8 ^c | 94,6 ^d |
| " | " | " | " | 1,2-dicloroetano | 10,1 | 0,0 | - |
| - | " | " | HgI ₂ Ph ₃ P | Isobutironitrilo | 20,4 | 15,4 | - |

A = Compuesto de partida. B = Compuesto obtenido
 δ = Constante dieléctrica Z = Polaridad
 DN = Número donador a = eter b = EtoH c = dioxano d = agua

del haluro de fenilmercurio, con dos mmoles de Ph_3P disueltos en 50 cc del disolvente elegido. En todos los casos el producto que se aísla - por precipitación o evaporación parcial del disolvente, se filtra, se purifica y se seca a la línea de vacío.

Los sólidos aislados se caracterizan por sus puntos - de fusión y espectroscopía IR. En la Tabla V se recogen los resultados obtenidos de las reacciones del PhHgCl y PhHgI con Ph_3P en los - distintos disolventes junto a las constantes físicas de los mismos.

Se puede observar que en la mayor parte de los casos - la reacción transcurre con formación de productos de simetrización.

La presencia de disolventes de alta constante dieléctrica y polaridad, como ocurre en el caso del agua, debe influir en - la polarización y solvatación de especies iónicas. Este hecho, es el - responsable del aumento de conductividad observado, en la valoración - del PhHgCl con trifenilfosfina y que se atribuye a la formación del - compuesto intermedio iónico. Es probable la existencia de un equili - brio en disolución, entre la especie inicial y los iones, que por elimi - nación del disolvente se desplaza hacia la precipitación del producto inicial.

Contrariamente, disolventes poco polares y de baja - constante dieléctrica, deberían favorecer la formación de especies neu - tras, como lo son los derivados simétricos; ello implicaría el uso de - benceno como disolvente en la mayor parte de las reacciones de sime - trización.

Por otra parte, habría que tener presente que la doni

idad del disolvente debería contribuir con un bloqueo parcial de las posiciones de coordinación del átomo metálico. Sin embargo, disolventes como DMFA, DMSO o Py de alto número donador, no parecen presentar una competencia apreciable frente a ligandos del tipo PR_3 en su coordinación por mercurio.

Los resultados obtenidos nos permiten concluir que la influencia del disolvente, no es un factor determinante de la reacción de simetrización de los haluros de fenilmercurio por fosfinas terciarias. Contrariamente, datos bibliográficos ponen de manifiesto una contribución apreciable de los mismos desde un punto de vista cinético.

Después de analizar los resultados obtenidos al introducir las modificaciones oportunas, en la reacción de los halo y pseudohalo fenilmercurio con fosfinas terciarias, podemos deducir que la naturaleza de los enlaces presentes condiciona que la reacción evolucione favorablemente hacia productos de simetrización.

La electronegatividad atribuida al grupo fenilo (2,44) frente a la de los sustituyentes Cl (3,16), Br (2,96), I (2,66) o CN (3,84) está de acuerdo con la existencia de dos enlaces Hg-X y Hg-Ph, que representan características no muy diferentes, en cuanto a su polaridad, lo cual según la hipótesis planteada, debe permitir que la reacción evolucione hacia la formación de derivados simétricos. Algunas anomalías observadas en el caso del PhHgCl o PhHgCN, pueden también justificarse en función de los enlaces presentes en dichas moléculas.

La formación de compuestos de adición queda eliminada con ligandos del tipo fosfina terciaria (PR_3), con los que los dihalo mercurio forman complejos de mucha mayor estabilidad que los haloorganomercurícos.

II.3. PREPARACION Y ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE TIPO HgX_2L_n , $\text{L} = \text{PR}_3$.

II.3.1. Consideraciones previas.

En 1940 EVANS (1) puso de manifiesto que los haluros de mercurio forman con fosfinas terciarias complejos de composición 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4. Las determinaciones de las estructuras de algunos de ellos indican la presencia de un entorno tetraédrico en el metal que se mantiene tanto en los complejos de composición 1:2, monómeros seudotetraédricos, como en los polímeros, cuya estequiometría varía desde la 1:1 (dímero) hasta la 1:4 (polímero).

La consideración de los complejos que forman los derivados HgX_2 (X = haluro o seudohaluro) con distintas bases de Lewis (75), (76), (77), (55), pone de manifiesto que la distribución tetraédrica de los ligandos en torno al mercurio es la más abundante, lo cual indica una hibridación sp^3 en el metal.

Otro hecho interesante que se observa en muchos de los haloderivados de mercurio es la tendencia que presenta el halógeno o seudohalógeno a formar enlaces por interacción con moléculas próximas (78,79). El propio HgCl_2 presenta una estructura con dos enlaces Hg-Cl de $2,25 \text{ \AA}$, y a la vez el átomo de mercurio interacciona con otros cuatro átomos de cloro de moléculas vecinas, dos de ellos situados a $3,34 \text{ \AA}$ y los otros dos a $3,63 \text{ \AA}$ (78).

En el tetracloromercuriato $(\text{HgCl}_4)^{2-}$ encontramos también una situación similar con dos átomos de cloro a $2,13 \text{ \AA}$ (80), dos-

a 2,29 Å, y otros dos a 2,92 Å y el complejo HgCl_2py_2 , cuya estructura ha planteado alguna controversia, presenta dos átomos de cloro a 2,34 Å, otros dos átomos de cloro a 3,25 Å y otros dos átomos de nitrógeno a 3,25 Å.

A los complejos $\text{HgX}_2(\text{PR}_3)$ se les ha atribuido una estructura dímica, con halógeno puente, por analogía con la que presentan algunos complejos análogos como $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{Ph}_3\text{P})$ (81), y $(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{HgCl}_2)_2$ (82).

Sin embargo, la estructura de los complejos $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Ph}_3\text{P}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Me}_3\text{P}$ y $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Et}_3\text{P}$, determinada recientemente por BELL y GOLDSTEIN (13), ha puesto de manifiesto que de dichos compuestos sólo el derivado de Ph_3P se presenta en forma de unidades diméricas discretas con halógeno puente, estructura que había sido propuesta sobre la base de datos de espectroscopía infrarroja y Raman para una serie de complejos del HgCl_2 con un amplio rango de ligandos (83, 84). Los derivados análogos con Me_3P y Et_3P contienen distribuciones en cadena en las que el mercurio presenta un número de coordinación 5 no usual. La estructura del compuesto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Me}_3\text{P}$ se interpreta como una distribución en zig-zag de cadenas de cationes $[\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{HgCl}]^+$ y aniones Cl^- , mientras que el derivado de la Et_3P se puede considerar como el resultado de la unión de unidades monoméricas $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Et}_3\text{P}$ a través de interacciones intermoleculares $\text{Hg}-\text{Cl}$.

En todos ellos existen enlaces cortos y enlaces largos $\text{Hg}-\text{Cl}$ y de ellos sólo los enlaces cortos $\text{Hg}-\text{Cl}$ (2,40 Å) se pueden correlacionar con las frecuencias que en el espectro IR aparecen en el rango de $300-180 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, estas mismas bandas se habían-

utilizado para explicar la presencia de dímeros discretos con Cl puente, lo cual no es correcto para los complejos $\text{HgX}_2 \cdot \text{Me}_3\text{P}$ y $\text{HgX}_2 \cdot \text{Et}_3\text{P}$.

Desde un punto de vista termodinámico se ha comprobado (18) que en la reacción de haluros de mercurio con fosfinas terciarias la adición de la segunda molécula de fosfina incrementa la entalpía de reacción entre $30\text{-}40 \text{ KJ mol}^{-1}$ para los derivados con Ph_3P y en $55\text{-}70 \text{ KJ mol}^{-1}$ para los derivados con Bu_3P . En todos los casos los valores de las entalpías de formación con Bu_3P son muchísimo mayores que con Ph_3P . Las entalpías de formación de aductos 1:1 en disolución con otras bases, como aminas, piridinas, THF, etc., son menores que las de los aductos análogos con fosfinas, sólo frente a ligandos más básicos como la 4-Mepy, el valor de la entalpía de formación es comparable al de los compuestos con Ph_3P . Los valores de las constantes de estabilidad de los complejos a veces están en desacuerdo con los valores deducidos de las entalpías de formación, en estos casos parece que la variación de entropía juega un papel decisivo.

Se puede concluir de los datos bibliográficos que, en general, tanto las constantes de estabilidad, K, como las entalpías de formación de aductos 1:1 presentan valores más altos frente a los ligandos más básicos, así como que el carácter blando o duro del átomo dador influye notablemente en la interacción con el átomo de mercurio.

No obstante, hasta 1974, no se logró aislar complejos de haluros de mercurio con trialkilfosfina (11), que fueron obtenidos por precipitación con pentano.

Contrariamente a la amplia profusión de datos experimentales sobre reacciones de dihalocomplejos de mercurio con bases de Lewis, son muy pocos los que se conocen sobre las reacciones análogas con derivados de $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

SCHMIDBAUER y K. HEINZ (4) preparan y estudian complejos derivados del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ con Me_3P , concluyendo que se obtienen, como en casos análogos de haluros de mercurio, complejos seudotetraédricos de composición 1:2 y polímeros 1:1. También existe evidencia de la formación de un complejo con Bu_3P de fórmula $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_2$, del cual se ha estudiado su espectro de ^{31}P -RMN.

II.3.2. Diciano complejos: $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{L}_2$, L = Ph_2EtP , PhEt_2P , Et_3P y Bu_3P .

- $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$

Preparación:

Sobre una disolución de 0,252 g (1 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en 100 cc de etanol/eter (4:1), se adicionan en atmósfera de nitrógeno, 0,3 cc (2 mmol) de Et_3P y la mezcla se mantiene en agitación continuada durante 14 horas.

Por evaporación total del disolvente se aísla un aceite al que se adiciona con agitación 25 cc de pentano. La disolución se mantiene a -10° durante 15 días, al cabo de los cuales tiene lugar la aparición de un sólido blanco, que se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol/eter y se seca a la línea de vacío.

Caracterización y estudio:

El compuesto obtenido es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, soluble en acetona y de punto de fusión 113°.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están de acuerdo con los valores calculados para el aducto de composición 1:1, $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$.

| | %C | %H | %N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 25.80 | 4.01 | 7.36 |
| Calculados | 25.91 | 4.04 | 7.55 |

Las medidas de conductividad en acetona ponen de manifiesto el carácter neutro de dicho compuesto.

| | |
|-------------------------|---|
| Molaridad | 0.001 mol/l |
| $C_{\text{específica}}$ | $2.38 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Λ_M | $2.38 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

Se ha tomado el espectro IR del compuesto en la región 4000-200 cm^{-1} en pastilla de KBr (fig. 7). Los valores de las frecuencias a las que aparecen algunas de sus bandas principales y su asignación se recogen en la Tabla VI.

En la región de 3000-2900 cm^{-1} se observa un conjunto de bandas de intensidad media características de las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}_3)$ de los grupos alquílicos.

TABLA VI. Espectros IR del compuesto $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$ y del ligando Et_3P .

| Et_3P | $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$ | Asignaciones |
|-----------------------|---|--|
| 2998-2900 | 3000-2900 | $\nu(\text{CH}_3)_s, as$ |
| | | $\nu(\text{CH}_2)_s, as$ |
| | 2145s | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 1468-1380 | 1470-1380 | $\delta(\text{CH}_3)_as$ |
| | | $\delta(\text{CH}_2)_s, as$ |
| 1245sh | 1258m | wag. CH_2 |
| 748s | 770m | rock. CH_2 |
| 690s | 700m | |
| 670m | 685w | $\nu(\text{CP})$ |
| 619m | 625m | |
| 408w | 430m | |
| 365w | 370w | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 350w | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 328w | 330w | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 320br | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| | 260w | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |

En la zona de 2000 cm^{-1} la banda intensa que aparece a 2145 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Dicha vibración se encuentra desplazada aproximadamente 60 cm^{-1} hacia la zona de menores frecuencias respecto al valor que presenta en el $\text{Hg}(\text{CN})_2$, lo cual está de acuerdo con la presencia del ligando Et_3P coordinado.

Una serie de bandas de intensidad media que aparecen en la zona de $1470\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ se han asignado a las deformaciones simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 y CH_2 y a las vibraciones de deformación Wagging y Rocking de los grupos CH_2 . Dichas frecuencias se encuentran ligeramente modificadas respecto a las que presenta el ligando libre.

Es de esperar que por efecto de la coordinación, las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-P})$ se encuentren modificadas. Las bandas que aparecen a 700 cm^{-1} , 685 y 625 cm^{-1} , de intensidad media, se han asignado a los modos de tensión del enlace C-P. Estos valores indican un incremento en las frecuencias de tensión comparadas con los valores de 690 , 670 y 619 cm^{-1} que presenta el ligando libre (56), lo cual está de acuerdo con lo observado para otros complejos con trifenilfosfina (85), (86), (87).

En la región de $400\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ se observa una fuerte absorción que engloba varias bandas. En esta zona es de esperar que aparezcan las vibraciones correspondientes a los enlaces M-C, además de las vibraciones de deformación $\delta(\text{CCP})$ que implican grupos alquílicos.

Sobre la base de la asignación realizada por SHOBATAKE y NAKAMOTO (88) para las vibraciones $\delta(\text{CCP})$, en $\text{NiCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2$, por-

el método del desplazamiento isotópico (416, 372 y 329 cm^{-1}), las bandas que aparecen a 430, 370 y 330 cm^{-1} pueden asignarse a estas vibraciones.

Por comparación con el espectro del complejo análogo $\text{HgCl}_2\text{Et}_3\text{P}$, las bandas nuevas que aparecen a 350 cm^{-1} y 320 cm^{-1} , se asignan a las vibraciones que implican el enlace Hg-CN. Una banda débil que aparece a 260 cm^{-1} se atribuye a un modo de deformación Hg-CN.

Se descarta la posible existencia de alguna banda que pueda atribuirse a la vibración de tensión Hg-P a frecuencia superior a 200 cm^{-1} . Según MOERS (89) para el complejo $\text{HgX}_2(\text{Cy}_3\text{P})$ dicha vibración aparece a 130 cm^{-1} y, de forma más general, DECON y GREEN (66) consideran que esta vibración aparece en el intervalo de 166-98 cm^{-1} para los complejos $\text{HgX}_2(\text{PR}_3)_2$.

Para la asignación de las bandas debidas al ligando se ha tenido en cuenta los trabajos de GREEN (74), NAKAMOTO (88) y ALLEN y WILKINSON (90) sobre complejos con trietilfosfina.

Aunque no se conoce la estructura del complejo $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$, sí se dispone de datos estructurales del complejo análogo $\text{HgCl}_2\text{Et}_3\text{P}$ (13). Este último presenta una estructura polimérica, con un entorno pentacoordinado en el átomo de mercurio, a diferencia de los tetracoordinados ya conocidos para otros complejos de fórmula HgX_2PR_3 (1).

Por otra parte, también se conoce el complejo $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Me}_3\text{P}$ (4), en el cual se ha puesto de manifiesto la presencia de grupos CN unidos de forma distinta al átomo metálico (puente y ter

minal), por lo cual y en base a los datos de espectroscopía IR y Raman se ha supuesto que se trata de un oligómero.

La complejidad de estructuras encontrada en los últimos años en complejos HgX_2PR_3 , no nos permiten pronunciarnos por la existencia de compuestos dímeros o polímeros, con entornos tetra o pentacoordinados en el átomo de mercurio, o incluso considerar que la estequiometría 1:1 pudiera dar lugar a complejos tricoordinados, de los cuales también existe evidencia estructural (30) para el caso de los complejos $\text{HgNO}_3\text{Bu.L}$. Por esta razón nos limitamos a considerar el espectro IR del complejo desde el punto de vista cualitativo.

- Reacción del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y Bu_3P

Sobre una disolución de 0,252 g (1 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en 100 cc de etanol, se adicionan 0,5 cc (2 mmol) de tributilfosfina. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas, al cabo de las cuales, por concentración del disolvente hasta sequedad, se aísla un aceite, a partir del cual ha sido imposible aislar ningún sólido.

Caracterización y estudio:

Se ha tomado el espectro IR del compuesto directamente sobre las ventanas de CsI en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, (fig. 8). Los valores de las frecuencias a las que aparecen algunas de sus bandas características y su asignación se dan en la Tabla VII.

Dada la semejanza existente entre los ligandos Bu_3P y

TABLA VII. Espectros IR del compuesto $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_n$ y el ligando Bu_3P .

| Bu_3P | $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_n$ | Asignaciones |
|-----------------------|---|---|
| 2998-2900 | 3000-2800 | $\nu(\text{CH}_3)_s, as$ |
| | | $\nu(\text{CH}_2)_s, as$ |
| | 2138m | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ |
| | 2120m | |
| 1470-1370 | 1460-1370 | $\delta(\text{CH}_3)_{as}$ |
| | | $\delta(\text{CH}_2)_s, as$ |
| 710s | 718s | $\nu(\text{CP})$ |
| 637m | 643w | |
| 430w | 440m | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 370w | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 320w | 330sh | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 305br | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| | 260w | |

Et_3P , las asignaciones de las bandas atribuibles al ligando se han realizado de forma análoga a la del apartado anterior.

En el espectro del compuesto aquí estudiado, dos bandas que aparecen a 2138 y 2120 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y muestran un notable desplazamiento respecto al valor de 2195 cm^{-1} que presenta el $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

SCHMIDBAUER y HEINZ (4), para el complejo $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Me}_3\text{P}$, atribuyen la aparición de dos frecuencias de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a 2163 y 2128 cm^{-1} a la presencia de grupos CN puente y terminales, lo cual está de acuerdo con la naturaleza polímera del compuesto.

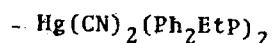
La existencia de dos frecuencias $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ en el $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_n$ no implica necesariamente la presencia de grupos CN puente, ya que un complejo de composición 1:2 pseudotetraédrico puede presentar dos vibraciones de tensión $\nu(\text{CN})$ de acuerdo con su simetría C_{2v} (60).

Los valores asignados a las vibraciones que implican enlace M-C se encuentran en un intervalo en el que se observan vibraciones análogas para compuestos de estequiometría 1:1 o 1:2, Tabla XII. Ambos datos, $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{Hg-C})$ no son decisivos para atribuir un determinado entorno al átomo metálico.

Aunque el espectro vibracional de las fosfinas no cambia mucho cuando éstas se presentan como ligandos en compuestos organometálicos, se pueden observar ligeras modificaciones en la zona correspondiente a las deformaciones Rocking y Wagging de los grupos CH_2 y de las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-P})$.

Por comparación con el espectro IR del compuesto análogo $\text{HgCl}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2$ se deduce que la presencia de dos bandas nuevas a 370 y 305 cm^{-1} se puede asociar con las vibraciones debidas al enlace M-C. Un hombro a 330 cm^{-1} se asigna a la vibración $\delta(\text{CCP})$, de forma análoga al complejo con Et_3P .

La disminución de las frecuencias de tensión $\nu(\text{CN})$ y $\nu(\text{Hg-C})$ con respecto al $\text{Hg}(\text{CN})_2$ está de acuerdo con un aumento de coordinación del átomo de mercurio. Si suponemos una estequiometría 1:1 por analogía con la encontrada para los complejos $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Me}_3\text{P}$, la disminución de la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ respecto al valor que presenta en estos últimos puede ser relacionada con el aumento de basicidad del ligando en el orden $\text{Bu}_3\text{P} \approx \text{Et}_3\text{P} > \text{Me}_3\text{P}$.



Preparación:

0,252 g (1 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ se disuelven en 100 cc de etanol/eter (4:1). Sobre esta disolución se adicionan, bajo corriente de nitrógeno, 0,26 cc (2 mmol) de difeniletilfosfina (Ph_2EtP). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 6 horas.

El compuesto que aparece por precipitación se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol/eter y se seca a la línea de vacío.

Caracterización y estudio:

Este compuesto sólido, microcristalino, es estable al

aire, soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno y presenta un punto de fusión de 166° .

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno son los correspondientes a un aducto 1:2.

| | %C | %H | %N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 53.25 | 4.69 | 4.33 |
| Calculados | 52.90 | 4.40 | 4.11 |

Las medidas de conductividad, en acetona, muestran el carácter no electrolítico del compuesto.

| | |
|-------------------------|---|
| Molaridad | $0.93 \cdot 10^{-3}$ moles/l |
| $C_{\text{específica}}$ | $0.68 \cdot 10^{-6}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ |
| Λ_M | 0.73 ohm $^{-1}$ cm 2 mol $^{-1}$ |

El espectro IR del compuesto, que se muestra en la fig. 5, se ha tomado en pastilla de KBr, en la región de 4000-200 cm^{-1} . Los valores de las frecuencias de algunas de sus bandas características y su asignación se dan en la Tabla VIII.

En la región de 3000-2800 cm^{-1} se observa un grupo de bandas de intensidad media, que se asigna a los modos de tensión simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 y CH_2 y las correspondientes vibraciones de deformación se asignan a las bandas que aparecen en el intervalo de 1600-1250 cm^{-1} .

En la zona de 2200-2000 cm^{-1} aparece una banda débil-

TABLA VIII. Espectros IR del compuesto $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ y el ligando Ph_2EtP .

| Ph_2EtP | $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ | Asignaciones |
|-------------------------|---|--|
| 2960-2850 | 3000-2800 | $\nu(\text{CH}_3)_s, \text{as}$ $\nu(\text{CH}_2)_s, \text{as}$ |
| | 2130w | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 1600-1160 | 1600-1250 | $\delta(\text{CH}_3)_{\text{as}}$ $\delta(\text{CH}_2)_s, \text{as}$ |
| 1090m | 1100s | "q", X-sensible |
| 1089-619 | 1090-600 | $\beta(\text{CH}), \gamma(\text{CH})$ $\nu(\text{CP}), \phi(\text{CC})$ |
| 512s | 515s | "y", X-sensible |
| 497s | 510s | |
| 489s | 475s | |
| 435m | 455m | "t", X-sensible |
| 423w | 420w | |
| | 345m | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 328w | 330m | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 310br | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| | 260m | |

a 2130 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$. La coordinación del ligando fosfina al $\text{Hg}(\text{CN})_2$ da lugar a un desplazamiento de dicha banda hacia frecuencias menores respecto a la que presenta el $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Se conocen los intervalos de frecuencias en que se encuentran las vibraciones de tensión $\nu(\text{CP})$ para compuestos que contienen enlaces alquil-P (91-96). Para complejos con trietilfosfina la $\nu(\text{CP})$ aparece en la región de $750\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ (74). De acuerdo con estos autores, las bandas que nuestro compuesto presenta en el intervalo de $800\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ se asignan a dichas vibraciones, aunque en esta zona se presentan también las vibraciones de deformación $\phi(\text{CC})$ y $\alpha(\text{CCC})$ de los grupos fenilo.

Una serie de bandas intensas en la región de $520\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ puede ser asignada a los modos "y" y "t" de los grupos fenilo del ligando. Estos modos implican vibraciones de deformación fuera del plano y de tensión de enlace P-fenilo respectivamente (58). Dichas vibraciones se encuentran desplazadas respecto al valor que presentan en el ligando.

Todos los ligandos que contienen grupos alquílicos presentan una banda, normalmente de intensidad media, alrededor de 330 cm^{-1} , que se asigna a los modos de deformación $\delta(\text{CCP})$ que implican grupos alquílicos. En el compuesto aquí considerado dicha vibración aparece en forma de hombro a la misma frecuencia.

En la región de $400\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ es de esperar que aparezcan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión y defor-

mación del enlace Hg-C, de acuerdo con los valores que presentan en complejos análogos de fórmula $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{L}_2$ (72). En base a estas consideraciones, y por comparación con el espectro IR del complejo análogo $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$, fig. 9, que se discute posteriormente, las bandas a 345 cm^{-1} , 310 y 260 cm^{-1} se asignan a vibraciones que implican el enlace Hg-CN.

Por otra parte, la frecuencia de tensión Hg-P se espera aparezca a frecuencias inferiores a 200 cm^{-1} (89), (66), por lo que no puede observarse en el espectro.

- Reacción del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y PhEt_2P

Por reacción de una disolución de 0,252 g (1 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en 100 cc de etanol/eter (4:1) y 0.33 cc (2 mmol) de PhEt_2P , mantenida en agitación durante 24 horas, se aísla por concentración hasta sequedad un aceite. Todo intento de conseguir aislar un compuesto sólido a partir de este aceite fue negativo.

Caracterización y estudio:

Dadas las características del compuesto, su espectro IR se ha tomado directamente sobre las ventanas de CsI en el intervalo de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Las asignaciones de algunas de sus bandas más características se muestran en la Tabla IX.

Puesto que en el compuesto $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{PhEt}_2\text{P})_n$ el ligando utilizado presenta grupos alquílicos y arílicos, todas las asignaciones se han realizado de forma análoga a las del compuesto descrito

TABLA IX. Espectros IR del compuesto obtenido $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Et}_2\text{PhP})_n$ y del ligando Et_2PhP .

| Et_2PhP | $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Et}_2\text{PhP})_n$ | Asignaciones |
|-------------------------|---|--|
| 2970-2800 | 3000-2800 | $\nu(\text{CH}_3)_s, as$ |
| | | $\nu(\text{CH}_2)_s, as$ |
| | 2138 _m | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 1600-1160 | 1600-1260 | $\delta(\text{CH}_3)_{as}$ |
| | | $\delta(\text{CH}_2)_s, as$ |
| | 1098 _s | "q", X-sensible |
| 1125-600 | 1090-600 | $\nu(\text{CP}), \phi(\text{CC})$ |
| | | $\beta(\text{CH}), \gamma(\text{CH})$ |
| 497 _s | 515 _w | |
| 489 _s | 490 _s | "y", X-sensible |
| | 475 _s | |
| 423 _w | 420 _m | "t", X-sensible |
| | 370 _w | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 330 _w | 350 _w | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 310 _s | |
| | 260 _m | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |

en el apartado anterior.

En el espectro del compuesto estudiado, fig. 6 , la frecuencia de tensión $\nu(\text{CN})$, que en el $\text{Hg}(\text{CN})_2$ aparece a 2195 cm^{-1} , se desplaza hacia frecuencias inferiores, dando una banda de intensidad media a 2138 cm^{-1} . El espectro IR de los cianocomplejos de mercurio estudiados hasta ahora, presenta como zona característica de las bandas atribuidas a las vibraciones de los enlaces Hg-C la correspondiente al intervalo de $400\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$. Por comparación con el espectro IR del complejo análogo $\text{HgCl}_2(\text{PhEt}_2\text{P})_n$, fig. 10 , que se discute posteriormente, una banda ancha a 310 cm^{-1} con un hombro a 350 cm^{-1} , no observada en el espectro del dihalocomplejo, se atribuye a las vibraciones de dicho enlace.

En la región de $800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ se observan las frecuencias de vibración de tensión y deformación del ligando, ligeramente modificadas por el efecto de la coordinación. Ya que en el compuesto las frecuencias que intervienen el enlace se modifican tanto por la estequiometría como por la basicidad del ligando, la comparación de las frecuencias $\nu(\text{Hg-CN})$ y $\nu(\text{CN})$ con las que presentan otros cianocomplejos, Tabla XII, no permiten hacer ninguna hipótesis aceptable sobre la estequiometría preferente del compuesto.

II.3.3. Dicloro complejos: HgCl_2L_n , $\text{L} = \text{Ph}_2\text{EtP}$ y PhEt_2P .

- $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$

Preparación:

El método seguido para llevar a cabo la reacción del HgCl_2 y el ligando difeniletilfosfina (Ph_2EtP) ha consistido en adición a una disolución de 0,271 g (1 mmol) de HgCl_2 en 100 cc de etanol/eter, 0,26 cc (2 mmol) del ligando Ph_2EtP . La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 4 horas. Todas las operaciones se realizaron bajo corriente de nitrógeno.

El producto que precipita se filtra, se lava con porciones de etanol/eter y se seca al vacío.

Caracterización y estudio:

El compuesto obtenido es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, soluble en acetona y cloroformo y que funde a la temperatura de 166° .

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno están de acuerdo con los calculados para el aducto de composición 1:2 $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$.

| | %C | %H |
|-------------|-------|------|
| Encontrados | 48.06 | 4.38 |
| Calculados | 48.03 | 4.28 |

Las medidas de conductividad en acetona como disolvente muestran el carácter neutro del compuesto.

| | |
|--------------|---|
| Molaridad | 0,001 moles/l |
| C específica | $1,02 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Λ_M | $1,02 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

Se ha tomado el espectro IR del compuesto, fig. 9 , en pastilla de KBr en la región de $4000-200 \text{ cm}^{-1}$. Las asignaciones de algunas de las bandas características que aparecen en el mismo se recogen en la Tabla X.

El espectro IR de un compuesto dador-aceptor debe presentar modificaciones tanto en las vibraciones propias del ligando como del sustrato, por efecto de la coordinación. Ya que el ligando utilizado en este caso es una fosfina terciaria de naturaleza mixta, son de esperar modificaciones en las vibraciones de los grupos alquílicos y aromáticos aunque la magnitud de dichas modificaciones no sea muy elevada, como ocurre en otros complejos análogos

En la región de $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$ se observa un conjunto de bandas débiles que han sido asignadas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos CH_3 y CH_2 , así como a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ de los grupos aromáticos. Un conjunto de bandas que aparecen en el intervalo de $1600-1130 \text{ cm}^{-1}$ se asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CC})$ y de formación $\beta(\text{CH})$ del anillo, así como a las vibraciones de deformación $\delta(\text{CH}_2)$ y $\delta(\text{CH}_3)$ de los grupos alquílicos.

TABLA X. Espectro IR del compuesto obtenido $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ y del ligando libre.

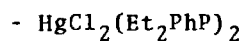
| Ph_2EtP | $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ | Asignaciones |
|-------------------------|--|--|
| 3070-2850 | 3100-2800 | $\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{CH}_3)_s, \text{as}$ $\nu(\text{CH}_2)_s, \text{as}$ |
| 1600-1160 | 1600-1130 | $\nu(\text{CC})$ $\beta(\text{CH})$ $\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$ |
| 747-619 | 770-615 | $\nu(\text{CP})$ $\phi(\text{CC})$ $\alpha(\text{CCC})$ |
| 497s 489s | 510s 473s 453m | "y", X-sensible |
| 423m | 426m | "t", X-sensible |
| 328w | 357w 332w | $\delta(\text{CCP})$ |
| | 298w 260w | $\nu(\text{Hg-Cl})$ |

En complejos con trietilfosfina, de fórmula $\text{HgX}_2(\text{Et}_3\text{P})_2$, las frecuencias de tensión $\nu(\text{CP})$ alquilica se encuentran localizadas entre $750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. En nuestro caso, las bandas que aparecen entre $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a dichas vibraciones aunque en este intervalo aparecen también las vibraciones de deformación $\phi(\text{CC})$ y $\alpha(\text{CCC})$ de los grupos fenilo. Las bandas de intensidad fuerte de $510\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ se asignan a los modos de vibración "y" y "t" de los grupos fenilo del ligando sensibles al sustituyente. Estos modos implican vibraciones de deformación fuera del plano y de tensión del enlace P-fenilo respectivamente (6). Dichas vibraciones se encuentran ligeramente desplazadas en el complejo respecto del ligando.

Las bandas débiles que aparecen a 357 y 332 cm^{-1} se han asignado a las vibraciones de deformación $\delta(\text{CCP})$ (88). En lo que respecta al sustrato, es de esperar que las vibraciones que implican el enlace Hg-Cl aparezcan en una región no superior a 300 cm^{-1} . Sobre la asignación de las frecuencias de tensión Hg-X en halocomplejos se han realizado numerosos trabajos y en función de su valor se han hecho consideraciones de tipo estructural (4), que en ocasiones han resultado erróneas. Para los complejos de coordinación 4, del tipo $\text{MX}_2(\text{PR}_3)_2$ con simetría local C_{2v} hay dos modos de vibración activos al IR, que implican enlaces Hg-X, la $\nu(\text{M-X})_s$ y $\nu(\text{M-X})_{as}$. DEACON y GREEN (60) asignan dichas vibraciones en el complejo $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{HgCl}_2$ a las bandas que aparecen a 232 y 221 cm^{-1} . En los complejos del tipo HgX_2PR_3 (13) determinaciones estructurales han puesto de manifiesto la existencia de enlaces cortos Hg-X y enlaces más largos. Dos frecuencias Hg-X, observables en todos los casos, se atribuyen a los en-

laces más próximos y aparecen en el rango de $300-200\text{ cm}^{-1}$, mientras que las frecuencias Hg-X puente deben encontrarse a valores inferiores a 200 cm^{-1} (14).

En el compuesto que aquí consideramos, las dos bandas que aparecen a 296 y 260 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión $\nu(\text{Hg-X})$. Ello implica un descenso considerable respecto al valor que presenta el HgCl_2 para estas vibraciones, Tabla XIII, lo cual está de acuerdo con un aumento de coordinación en el átomo de mercurio.



Preparación:

La reacción de $0,271\text{ g}$ (1 mmol) de HgCl_2 en 100 cc de etanol/eter y $0,5\text{ cc}$ (2 mmol) de Et_2PhP conduce, por concentración hasta sequedad del disolvente, a un líquido de aspecto aceitoso. Después de varios intentos se pudo aislar de él un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, que presenta un punto de fusión de 118° .

Caracterización y estudio:

El análisis elemental de carbono e hidrógeno, está en buen acuerdo con los valores calculados para un aducto 1:2.

| | %C | %H |
|-------------|-------|------|
| Encontrados | 39,54 | 5,16 |
| Calculados | 39,76 | 4,97 |

TABLA XI. Espectro IR del compuesto $\text{HgCl}_2(\text{PhEt}_2\text{P})_2$ y del ligando PhEt_2P .

| PhEt_2P | $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{PhEt}_2\text{P})$ | Asignaciones |
|-------------------------|---|--|
| 3070-2800 | 3040-2835 | $\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{CH}_3)_s, \text{as}$ $\nu(\text{CH}_2)_s, \text{as}$ |
| 1600-1160 | 1600-1155 | $\nu(\text{CC})$ $\beta(\text{CH})$ $\delta(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$ |
| 768-619 | 770-645 | $\nu(\text{CP})$ $\phi(\text{CC})$ $\alpha(\text{CCC})$ |
| 489 _s | 497 _m 480 _s | "y", X-sensible |
| 423 _w | 422 _m | "t", X-sensible |
| 330 _w | 375 _w 335 _w | $\delta(\text{CCP})$ |

Las medidas de conductividad realizadas en acetona - muestran el carácter neutro del compuesto.

| | |
|-------------------------|--|
| Molaridad | $1,25 \cdot 10^{-3}$ moles/l |
| $C_{\text{específica}}$ | $0,75 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Λ_M | $0,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

El espectro infrarrojo del compuesto se ha tomado en pastilla de KBr en la región de $4000-200 \text{ cm}^{-1}$, fig. 10 . Las asignaciones de algunas de sus bandas se presentan en la Tabla XI . La naturaleza del ligando dietilfenilfosfina es similar a la del ligando utilizado en el complejo anteriormente discutido y también en este caso la estequiometría encontrada responde a un complejo 1:2. Ello se refleja en la semejanza que presentan los espectros IR de ambos compuestos, en los que las variaciones más apreciables derivan de las intensidades relativas de las bandas atribuidas a grupos alquílicos y arílicos.

Todas las consideraciones realizadas para el compuesto anterior son también válidas en este caso y para las asignaciones de sus bandas se han utilizado los mismos criterios. La banda que aparece a 335 cm^{-1} se asigna a la vibración de deformación $\delta(\text{CCP})$ sobre la base de los trabajos de NAKAMOTO y col. (88) que mediante técnicas de desplazamiento isotópico han establecido que dicha vibración aparece siempre en un intervalo próximo a 330 cm^{-1} .

Por otra parte, la frecuencia de tensión $\nu(\text{Hg-X})$ aparece siempre en halocomplejos a frecuencias inferiores a 300 cm^{-1} , por -

la dificultad de obtener un espectro con buena resolución en la zona de $300-200\text{ cm}^{-1}$, no se ha podido asignar dicha vibración.

II.3.4. Discusión comparativa.

En primer lugar, cabe destacar que se han obtenido compuestos de estequiometría 1:1 o 1:2 según el ligando utilizado. Mientras que con el ligando Et_3P el sólido aislado en la reacción con $\text{Hg}(\text{CN})_2$ responde a un complejo de fórmula $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Et}_3\text{P}$, si se utiliza una triarilfosfina o triarilalquilfosfina los compuestos obtenidos responden a la estequiometría 1:2. Ello es consistente con los datos de la bibliografía, en los que puede observarse una tendencia preferente de las fosfinas alquílicas a dar compuestos dímeros o polímeros, en lugar de monómeros seudotetraédricos $\text{HgX}_2(\text{R}_3\text{P})_2$ (14). Es evidente que el tamaño de la fosfina utilizada influye sobre el grado de polimerización del compuesto formado. No obstante, parece que la disposición espacial de sus sustituyentes también debe influir, ya que el ligando trifenilfosfina (Ph_3P), más voluminoso que la trietilfosfina (Et_3P), forma compuestos 1:2 en los que es de suponer una distribución seudotetraédrica en torno al átomo de mercurio.

En la Tabla XII, se presentan las frecuencias de las vibraciones de tensión $\nu(\text{Hg-C})$, $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{Hg-CN})$ de los nuevos cianocomplejos obtenidos, así como de los ya descritos con Ph_3P . En la Tabla XIII, se recogen los valores a los que aparece las mismas vibraciones $\nu(\text{Hg-X})$ para los nuevos halocomplejos, así como para otros análogos ya descritos. En ambas tablas se recogen también los valores de -

TABLA XII. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de derivados del $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

| Compuesto | $\nu(\text{CN})$ | $\nu_{\text{Hg-CN}}$ | $\delta_{\text{Hg-C}\equiv\text{N}}$ | ref. |
|---|------------------|----------------------|--------------------------------------|-------|
| $\text{Hg}(\text{CN})_2$ | 2195 | 445 405 | 352 335 | (107) |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ | 2184 | 395 | 308 | (54) |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ | 2130 | 345 | 315 250 | |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$ | 2140 | 350 | 310 260 | |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Bu}_3\text{P})_n$ | 2138 2110 | 375 | 305 260 | |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Me}_3\text{P})_2$ | 2139 | | 275 | (4) |
| $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Me}_3\text{P}$ | 2165 2128 | | 272 | (4) |

dichas frecuencias para las especies de partida HgCl_2 y $\text{Hg}(\text{CN})_2$, con objeto de comparar dichos valores con los que presentan los nuevos productos.

Para el complejos $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$ los datos espectroscópicos no permiten formular ninguna hipótesis sobre el entorno del metal en el compuesto, ya que no hay evidencia de la aparición de dos tipos de frecuencias $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ y los valores de la $\nu(\text{Hg}-\text{C})$ no son suficientemente representativos. El derivado análogo $\text{HgCl}_2\cdot\text{Et}_3\text{P}$ presenta una estructura polímera en cadena y número de coordinación 5 con halógeno puente y al complejo $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Me}_3\text{P}$ también se le atribuye una estructura polímera con grupos CN^- puente (4). Sobre esta base, se podría pensar en una estructura polímera para el $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Et}_3\text{P}$.

En la Tabla XII, puede observarse un descenso de la frecuencia de tensión $\nu(\text{CN})$ en los cianocomplejos al pasar del complejo con Ph_3P a los complejos con fosfinas alquílicas o mixtas. Ello podría justificarse si se considera posible la existencia de un retrodonación π . Un aumento de basicidad de los ligandos fosfina, al aumentar la densidad electrónica del átomo metálico, debería favorecer una mayor donación a nivel π , con la consiguiente ocupación parcial de los orbitales π^* del grupo CN^- . La variación de la frecuencia de tensión $\nu(\text{Hg}-\text{C})$ no permite apoyar dicha hipótesis y es posible que el descenso se deba únicamente a efectos electrónicos a nivel σ , dada la configuración electrónica d^{10} del mercurio.

Si tenemos en cuenta sólo una participación σ en el enlace, una disminución de la frecuencia de tensión $\nu(\text{CN})$ implica una menor donación del par σ del carbono del grupo CN^- , como consecuencia

TABLA XIII. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de derivados del HgCl_2 .

| Compuesto | $\nu(\text{Hg-Cl})$ | ref. |
|--|---------------------|-------|
| HgCl_2 | 360 | (108) |
| | 375 | (3) |
| $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ | 232 | (66) |
| | 221 | |
| $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$ | 296 | |
| | 260 | |
| $\text{HgCl}_2\text{Et}_3\text{P}$ | 300-280 | (13) |
| $\text{HgCl}_2(\text{Et}_2\text{PhP})_n$ | - | - |
| $(\text{HgCl}_2\text{Ph}_3\text{P})_2$ | 289 | (3) |
| | 287 | (89) |
| $\text{HgCl}_2\text{Me}_3\text{P}$ | 304 | (4) |

de un aumento de basicidad del ligando fosfina. Ello implica un descenso simultáneo de la frecuencia de vibración de tensión $\nu(\text{Hg-C})$, lo cual es coherente con los resultados obtenidos. No obstante, no se puede establecer relaciones cuantitativas entre la basicidad del ligando y las mencionadas frecuencias de tensión $\nu(\text{CN})$ o $\nu(\text{Hg-C})$, ya que no todos los sólidos aislados presentan la misma estequiometría.

En la Tabla XIII, se recogen los valores que presenta la vibración de tensión del enlace Hg-X, en los complejos preparados por nosotros y en otros compuestos análogos con ligandos Me_3P , Et_3P y Ph_3P .

Si comparamos compuestos de la misma estequiometría, parece que un aumento en la basicidad del ligando se traduce en un incremento en la frecuencia $\nu(\text{Hg-Cl})$.

En compuestos de estequiometría diferente con la misma fosfina, como $\text{HgCl}_2\text{Ph}_3\text{P}$ y $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, se observa un aumento considerable en dicha frecuencia al pasar de los complejos 1:2, cuya estructura indica que se trata de especies monómeras, al 1:1, de estructura dímera con Cl puente (66,3). Ya que en ambas estequiometrías el metal se encuentra en un entorno de coordinación 4, la modificación de las frecuencias de tensión del enlace Hg-X terminal debe estar influida por la naturaleza de los demás enlaces. En este sentido parece probable que la presencia de dos enlaces débiles Hg-X (puente) contribuya a fortalecer el enlace Hg-X (terminal).

II.4. REACCIONES DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO $\text{PhC}\equiv\text{CHgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ y CN) CON FOSFINAS TERCIARIAS.

II.4.1. Consideraciones previas.

Como ya hemos discutido en el apartado anterior, los compuestos PhHgX presentan reacciones de simetrización frente a fosfinas terciarias, en la mayor parte de las condiciones experimentales utilizadas.

Sobre la base de que la semejanza en la electronegatividad de los sustituyentes enlazados al mercurio favorece las reacciones de simetrización, es de esperar que la sustitución del grupo fenilo por otro más electronegativo como el $\text{PhC}\equiv\text{C}$ (50) favorezca dichas reacciones.

No existen antecedentes de reacciones de simetrización de $\text{RC}\equiv\text{CHgCl}$ y la preparación de derivados $\text{PhC}\equiv\text{CHgX}$ se limita exclusivamente al $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$, sobre el que se encuentran datos contradictorios (97,27).

Ante esta situación, hemos creído de interés investigar el comportamiento de algunos halo y pseudohaloalquil mercurio frente a ligandos mono y difosfina como Ph_3P , Et_3P , Bu_3P , Ph_2EtP , PhEt_2P y Diphos. Se han elegido como alquínilderivados los $\text{PhC}\equiv\text{CHgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ y CN) en los que de acuerdo con la hipótesis planteada serían más favorecidas las reacciones de simetrización.

También consideramos oportuno llevar a cabo un estudio

dio sobre los compuestos cloro y cianoalquiniilmercurio previamente sintetizados.

II.4.2. Preparación y estudio del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$.

Preparación:

La síntesis de este compuesto ha sido objeto de controversias. Según DESSY y col (27) el compuesto descrito anteriormente (97) como $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ responde probablemente a un posible producto de adición al triple enlace.

El método propuesto por DESSY y col., consiste en la reacción de desproporción del bis(feniletinil)mercurio con cloruro de mercurio, en un medio totalmente exento de agua. La preparación del compuesto tiene lugar como se describe a continuación: 0,402 g (1 mmol) de $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ y 0,271 g (1 mmol) de HgCl_2 se hacen reaccionar en 50 cc de THF recientemente destilado y seco sobre LiAlH_4 . El compuesto sólido que se aísla por filtración se lava varias veces con benceno y se recristaliza en benceno/dioxano.

El espectro IR del compuesto obtenido presenta una banda a 2195 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ que, de acuerdo con los autores anteriores, es característica del mismo. En la región de bajas frecuencias la banda a 345 cm^{-1} es asignada según COATES y RIDLEY a la $\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$ (3). El P.F. del compuesto obtenido coincide también con el descrito.

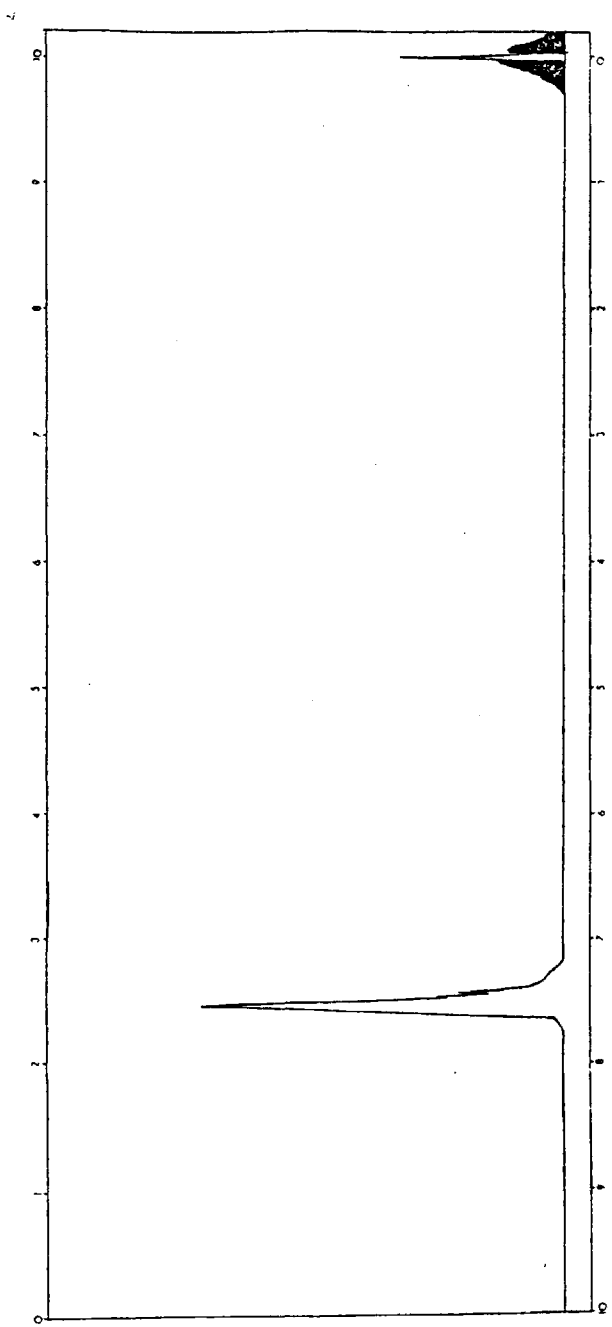


Fig. 11. Espectro de ^1H -RMN de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$.

101

Caracterización y estudio:

Se ha ampliado el estudio de este compuesto por el uso de la espectroscopía de ^1H -RMN y espectrometría de masas.

Espectro de ^1H -RMN: contrariamente al amplio desarrollo que ha experimentado el estudio por RMN de alquilderivados de mercurio como el estudio detallado del catión MeHg^+ (98), son escasos los datos sobre fenilderivados de mercurio. SEYFERTH y SIMMONS (99) han encontrado para estos derivados desplazamientos químicos de los protones del grupo aromático en la región de $\delta = 7,2-7,3$ ppm respecto al TMS.

El espectro de ^1H -RMN del $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$, fig. 11, tomado en disolución de dimetilsulfóxido y con TMS como sustancia de referencia, presenta una señal ancha, centrada a $\delta = 7,55$ ppm, atribuible a los protones del anillo aromático.

Espectro de masas: en 1974 se ha estudiado el espectro de masas de una serie de bisalquinderivados de mercurio, entre los que se encuentran el $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ (100). Estos compuestos presentan iones moleculares bien definidos que en muchos casos coinciden con el pico base, debido muy probablemente a la alta estabilidad que confiere al sistema la insaturación del grupo acetilénico y sus sustituyentes. Se ha observado generalmente la ruptura del enlace Hg-C en la fragmentación de los compuestos; para los derivados R_2Hg dicho comportamiento se representa en el esquema siguiente:

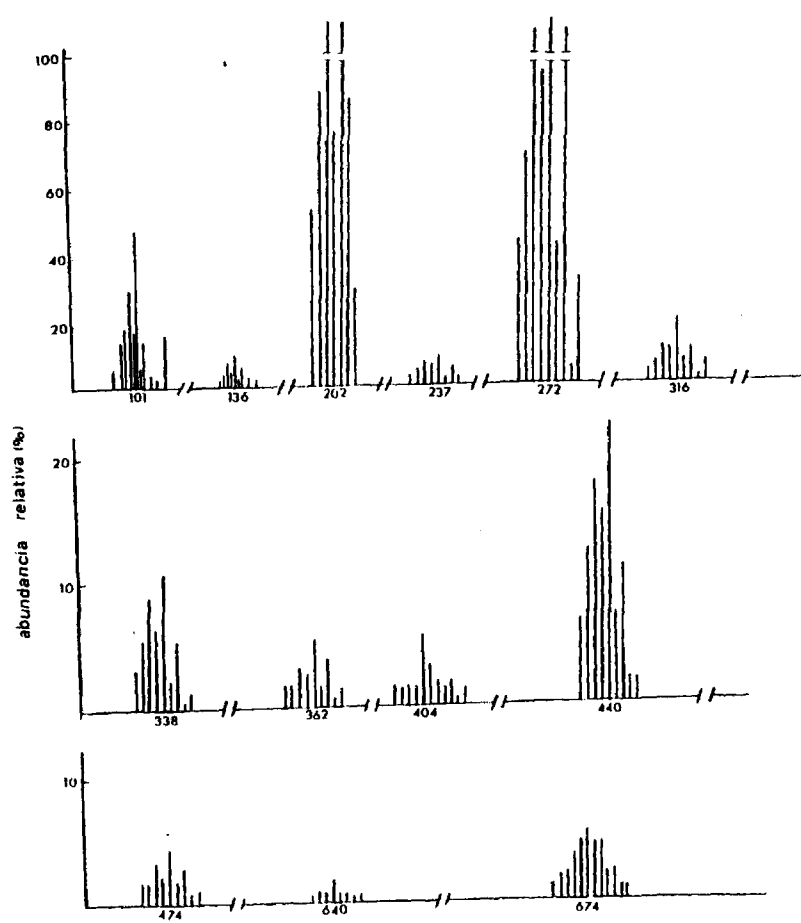


Fig. 12. Espectro de masas de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$.

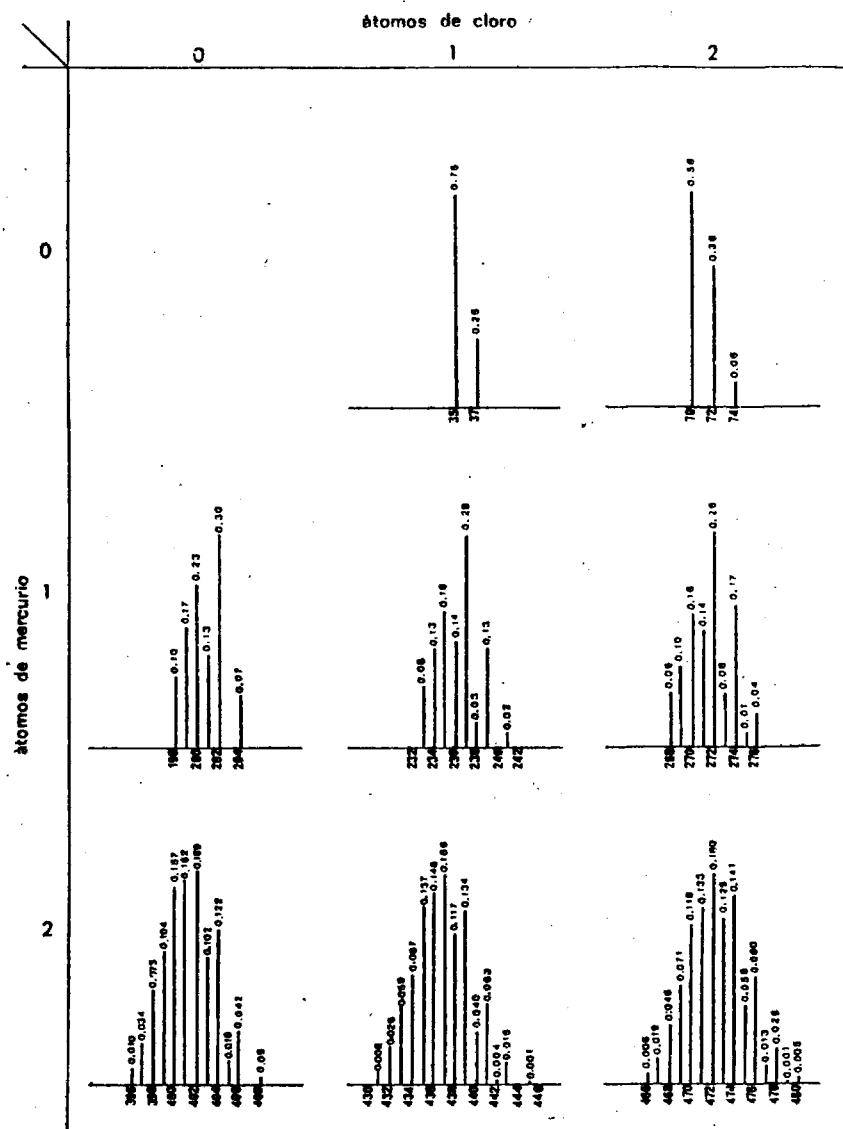
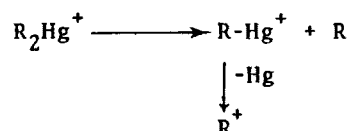


Fig. 13. Distribución de masas isotópicas para varias combinaciones Hg/Cl.



Frecuentemente se produce fragmentación en la parte orgánica, sin pérdida de metal, cuando los grupos funcionales ofrecen la posibilidad de formación de iones estables o productos neutros (101-104).

El espectro de masas del compuesto cuyo estudio nos ocupa, $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$, se ha determinado operando a 100 eV y con una temperatura de la fuente de 210° . La muestra se ha introducido por inyección directa. El ion molecular no corresponde al pico más intenso en el espectro y su relación m/e 674 se atribuye a la existencia del $(\text{PhC}\equiv\text{CHgCl})_2^+$, que implica la presencia de unidades dímeras en el compuesto. Dicho espectro se recoge en la fig. 12.

Para la interpretación del espectro se ha utilizado el gráfico de la fig. 13, en el que se representa la distribución isotópica de masas para varias combinaciones Hg/Cl. No se han tenido en cuenta los isótopos del CeH por considerarse despreciable comparadas con las del Hg y Cl.

La mayor parte de los fragmentos contienen el ion metálico, como puede observarse en el espectro. Los picos más intensos corresponden a la presencia de los iones HgCl_2^+ y Hg^+ y la eliminación del mercurio conduce al ion R^+ . En la Tabla XIV se recogen los picos más importantes derivados de la fragmentación del compuesto inicial.

TABLA XIV. Fragmentos más representativos del espectro de masas del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$.

| m/e | Asignación |
|-----|--|
| 674 | $(\text{HgClC}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2^+$ |
| 640 | $\text{Hg}_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2^+$ |
| 474 | $\text{HgCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2^+$ |
| 440 | $\text{HgHCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2^+$ |
| 404 | $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C})_2^+$ |
| 362 | $\text{HgCl}_2\text{C}_7\text{H}_6^+$ |
| 338 | $\text{HgClC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5^+$ |
| 316 | $\text{HgH}_2\text{ClC}_6\text{H}_5^+$ |
| 272 | HgCl_2^+ |
| 237 | HgCl^+ |
| 202 | Hg^+ |
| 136 | HgCl_2^{2+} |
| 101 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}^+$ |

II.4.3. Reacciones del $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ con los ligandos ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$, Ph_2EtP , Et_2PhP , Et_3P , Bu_3P y 1,2-bis(difenilfosfino)etano .

En todos los casos las reacciones se han llevado a cabo por adición de la fosfina correspondiente a una suspensión de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ en etanol/eter en relación molar 2:1.

- $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$

Preparación:

Sobre una suspensión de 0,337 g (1 mmol) de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ en 100 cc de etanol, se adicionan gota a gota o en pequeñas porciones 524 g (2 mmol) de Ph_3P disueltos en 50 cc de eter. Durante la adición se observa un incremento progresivo de la solubilidad del compuesto inicial.

La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas, al cabo de las cuales, por evaporación parcial del disolvente, tiene lugar la aparición de un precipitado, que se filtra, se lava con pequeñas porciones de eter y se seca a la línea de vacío.

Caracterización y estudio:

El compuesto aislado es un sólido amarillo, microcristalino, estable al aire, soluble en acetona, cloroformo y THF y que presenta un P.F. = 162-165°.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y fósforo son concordantes con los calculados para un aducto 1:1 de -

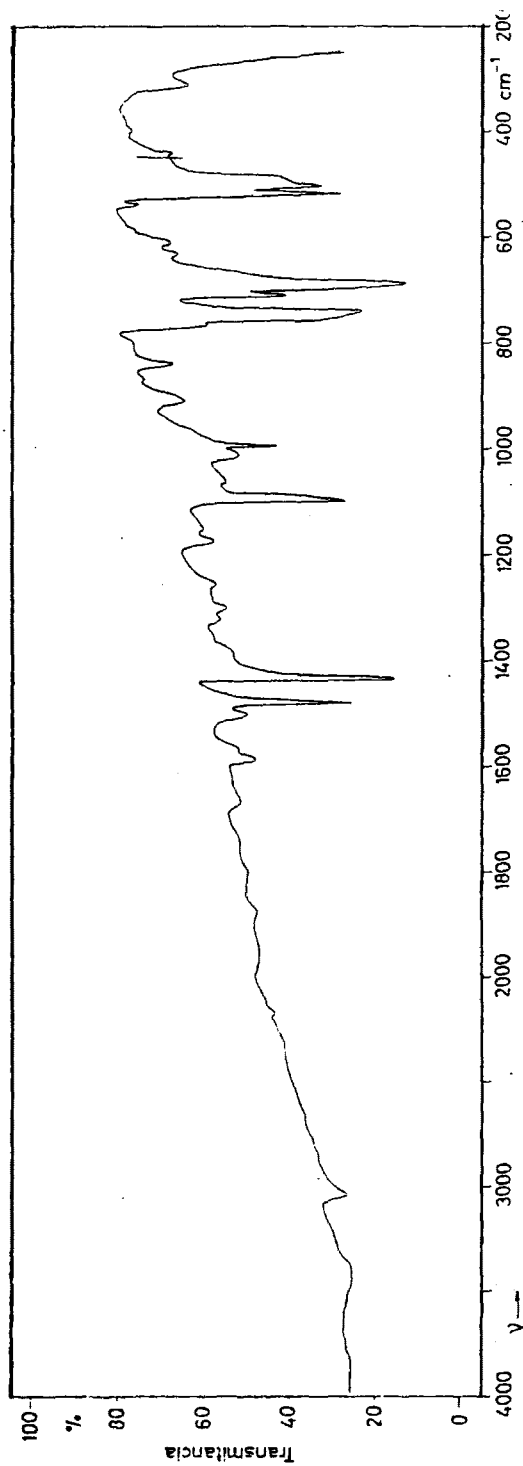


Fig. 14. Espectro IR de $\text{PhC=CHgCl}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$.

fórmula $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$.

| | %C | %H | %P |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 49,50 | 3,43 | 5,25 |
| Calculados | 50,08 | 3,33 | 5,17 |

Las medidas de conductividad realizadas en acetona muestran el carácter neutro del compuesto (105).

| | |
|-------------------------|---|
| Molaridad | 10^{-3} mol/l |
| $C_{\text{específica}}$ | $1,81 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Λ_M | $1,81 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ |

El espectro IR de la muestra, fig. 14, se ha tomado en pastilla de KBr en la región de $4000-200 \text{ cm}^{-1}$. Los valores de las frecuencias de algunas de sus bandas características, así como su asignación se muestran en la Tabla XV.

Una débil banda que aparece a 2178 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ligeramente desplazada respecto al valor de 2195 cm^{-1} que presenta en el $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ (27).

En la zona de $1600-680 \text{ cm}^{-1}$ es de esperar que aparezcan las bandas características de las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ y las deformaciones $\beta(\text{CH})$ y $\gamma(\text{CH})$ de los grupos fenilos (73) y en el intervalo de $500-420 \text{ cm}^{-1}$, las correspondientes a los modos de tensión- γ y τ de dichos grupos.

Debido a la existencia de grupos fenilo tanto en el

TABLA XV. Espectros IR del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$ y del ligando Ph_3P .

| Ph_3P | $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$ | Asignaciones |
|-----------------------|--|--|
| | 2170 | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ |
| 1569-1152 | 1600-1150 | $\nu(\text{CC}), \beta(\text{CH})$ $\delta(\text{CH})_2, \delta(\text{CH}_3)$ |
| 1089m | 1095m | "q", X-sensible |
| 512s | 518s | "y", X-sensible |
| 497s | 502s | |
| 489s | 490s | |
| 433m | 440w | "t", X-sensible |
| 423m | | |
| | 395vw | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C})$ |
| | 310m | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C})$ |

sustrato como en el ligando, es difícil establecer una diferencia en la asignación de las bandas correspondientes a los diferentes grupos. No obstante, se puede observar que las bandas asignadas a los modos de tensión "y" y "t" se encuentran modificadas respecto a los valores que presentan en el ligando Ph_3P (6).

En la región de bajas frecuencias se observa una banda débil a 395 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión $\nu(\text{Hg-C}\equiv\text{C})$, de acuerdo con las asignaciones dadas para otros alquini-mercuriocomplejos (106).

Es de destacar la desaparición de la banda de intensidad fuerte asignada a la vibración de tensión $\nu(\text{Hg-Cl})$ que el $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ presenta a 345 cm^{-1} . Ello puede deberse a un desplazamiento de la misma hacia zonas de menores frecuencias debido a la modificación de la naturaleza del enlace. La banda a 310 cm^{-1} se puede asignar a dicha vibración, aunque en esta zona aparecen también las vibraciones de deformación $\delta(\text{Hg-C}\equiv\text{C})$ en derivados de alquini-mercurio (106).

De acuerdo con GREEN y col. (66) es de esperar que la vibración de tensión $\nu(\text{Hg-P})$ aparezca a frecuencias inferiores a 200 cm^{-1} , zona en que ha sido encontrada en otros haloorganomercurios (60).

El P.F. del compuesto obtenido difiere notablemente del correspondiente al $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ que se formaría en el proceso de simetrización. Por otra parte, modificaciones encontradas en las frecuencias $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ y $\nu(\text{Hg-Cl})$ parecen representativas de la existencia

de una interacción entre el sustrato y el ligando.

Finalmente, los análisis elementales del compuesto obtenido, están de acuerdo con la posible existencia de un aducto de composición 1:1, $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}\cdot\text{Ph}_3\text{P}$. El diferente comportamiento que experimentan el $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ y el PhHgCl frente a la trifenilfosfina puede atribuirse a la existencia de unidades diméricas en el primer compuesto, a diferencia del segundo. La disposición de los átomos en el dímero debe originar la formación de aductos en lugar de derivados simétricos, por lo que creemos de notable interés realizar el estudio estructural del compuesto de partida, lo que permitiría confirmar dicha hipótesis.

- L = Ph_2EtP

Preparación:

Sobre una suspensión de 0,337 g (1 mmol) de $\text{ClHgC}\equiv\text{CPh}$ en 100 cc de etanol/éter, se adicionan 0,26 cc (2 mmol) de Ph_2EtP . La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas, al cabo de las cuales aparece un precipitado que se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol/éter y se seca a la línea de vacío.

Todas las operaciones se realizan en atmósfera de N_2 .

Caracterización y estudio:

El compuesto que se aísla es un sólido amarillo, microcristalino, estable al aire, soluble en acetona, cloroformo y THF y presenta un P.F. = 126-128°.

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y fós-

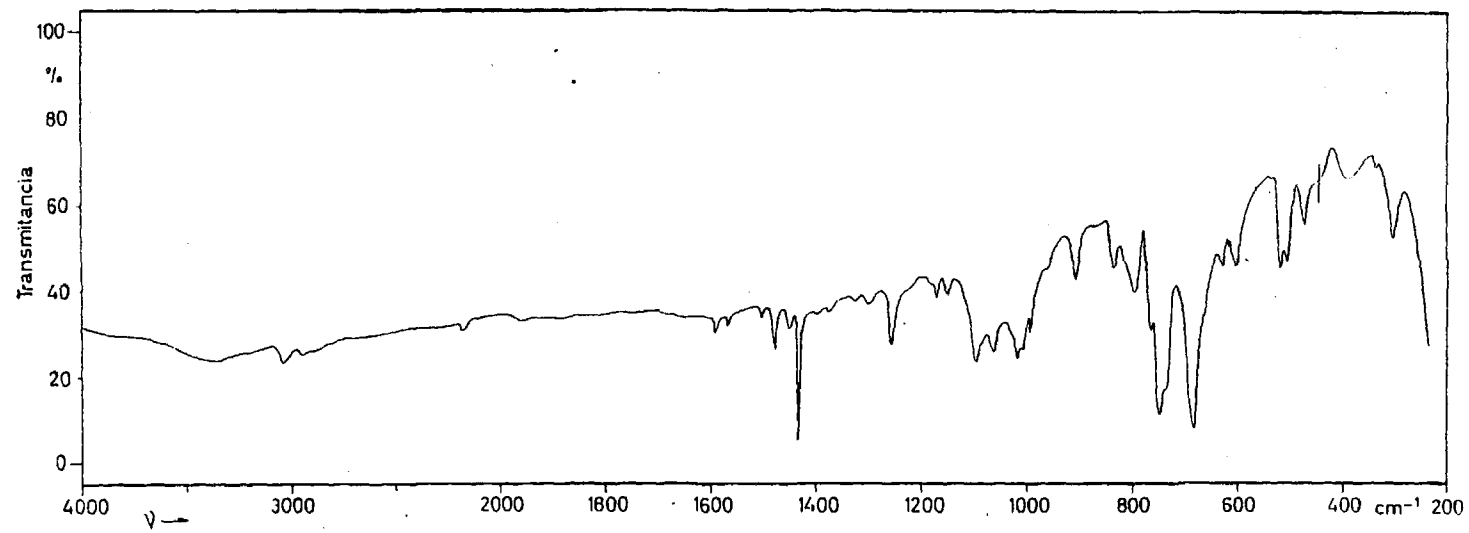


Fig. 15. Espectro IR de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}\cdot\text{Ph}_2\text{EtP}$.

foro están de acuerdo con los calculados para un aducto 1:1.

| | %C | %H | %P |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 48,87 | 3,72 | 5,99 |
| Calculados | 47,91 | 3,62 | 5,62 |

Las medidas de conductividad en acetona ponen de manifiesto el carácter neutro del compuesto.

| | |
|---------------------|--|
| Molaridad | $1,18 \cdot 10^{-3}$ mol/l |
| κ específica | $4,34 \cdot 10^{-6}$ ohm ⁻¹ cm ⁻¹ |
| Λ_M | $3,37$ ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹ |

El espectro IR del compuesto, fig. 15, se ha tomado en pastilla de KBr en la región de 4000-200 cm⁻¹. En la Tabla XVI se recogen los valores de las frecuencias a los que aparecen algunas de las bandas más características, así como sus asignaciones. Para ello, se han tenido en cuenta todas las consideraciones realizadas anteriormente sobre el espectro de los compuestos HgCl₂·Ph₂EtP y Hg(CN)₂Ph₂EtP (74,60). Para las asignaciones que implican los enlaces Hg-C≡C y Hg-X se han tenido presentes los estudios realizados sobre los espectros IR de compuestos de alquiniomercurio (106) y halomercuriocomplejos (60), así como la discusión del espectro del PhC≡CHgCl.

Es de destacar un ligero desplazamiento en la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ respecto al valor que presenta el PhC≡CHgCl. También en este compuesto se observa una desaparición de la banda a

TABLA XVI. Espectros IR del compuestos $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}\cdot\text{Ph}_2\text{EtP}$ y del ligando Ph_2EtP .

| Ph_2EtP | $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ | Asignaciones |
|-------------------------|--------------------------------|--|
| | 2178 | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ |
| 1600-1160 | 1600-1150 | $\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \delta(\text{CH})$ $\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$ |
| 1089m | 1100m | "q", X-sensible |
| 747-619 | 770-610 | $\nu(\text{CP})$ $\phi(\text{CC})$ $\alpha(\text{CCC})$ |
| 512s 497s | 520m 508m | "y", X-sensible |
| 433m | 440w | "t", X-sensible |
| | 395w | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C})$ |
| | 310m | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C})$ |

345 cm^{-1} asignada a la $\nu(\text{Hg-Cl})$ en el producto de partida, lo cual supone un desplazamiento de la misma hacia la zona de menores frecuencias. La aparición de una banda a 305 cm^{-1} puede atribuirse a dicha vibración o a una deformación del enlace $\text{Hg-C}\equiv\text{C}$.

Los datos expuestos conducen a resultados análogos a los datos para el compuesto anterior.

- L = Et_3P , Bu_3P y Et_2PhP

Preparación:

Se ha llevado a cabo la reacción del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ con ligandos trietilfosfina, tributilfosfina y dietilfenilfosfina de forma análoga a los anteriormente descritos.

Sin embargo, en estos tres casos la adición de la fosfina da lugar a la formación de productos de descomposición, como se demuestra por la aparición inmediata de mercurio metálico.

Repetidos intentos, en diferentes condiciones experimentales conducen al mismo resultado.

- 1,2-bis(difenilfosfino) etano

Preparación:

Sobre una disolución de 0,337 g (1 mmol) de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ disueltos en acetona, se adicionan 0,398 (1 mmol) de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) disueltos en acetona caliente. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 16 horas, al cabo de las

cuales tiene lugar la aparición de un precipitado, que se filtra, se lava con acetona y se seca a la línea de vacío.

Caracterización y estudio:

El compuesto que se aísla es un sólido blanco, estable al aire, soluble en acetona y T.H.F. y de P.F. = 323°.

Los datos de análisis elemental de carbono e hidrógeno están de acuerdo con los correspondientes al HgCl_2 (dppe) (5).

| | %C | %H |
|-------------|-------|------|
| Encontrados | 46,70 | 3,79 |
| Calculados | 46,60 | 3,58 |

Las medidas de conductividad realizadas en acetona muestran el carácter neutro del mismo.

Es evidente que el diferente comportamiento del $\text{PhC}\equiv\text{CHgCl}$ observado en este caso debe justificarse en función de la distinta naturaleza del ligando.

II.4.4. Preparación y estudio del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.

Preparación:

Para la preparación de este nuevo compuesto se ha utilizado la reacción de desproporción del bisfenilacetiluro de mercurio y del dicianomercurio, análogamente al método seguido en el haloalquínico compuesto antes descrito. La síntesis se ha llevado a ca-

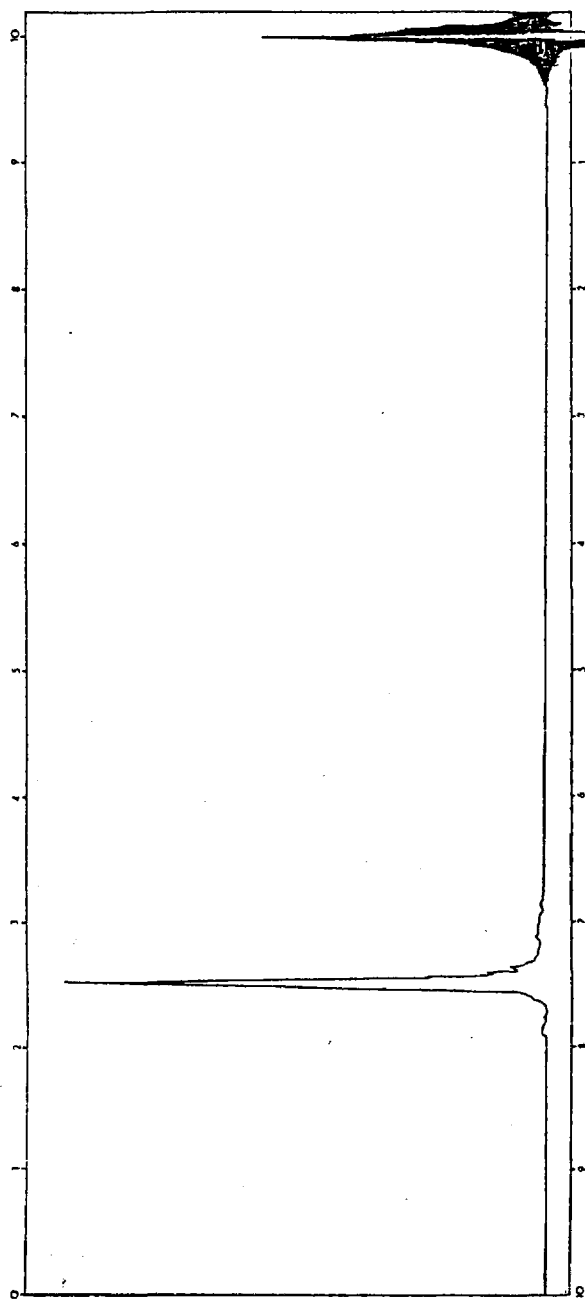


Fig. 16. Espectro de ^1H -RMN de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.

bo del modo siguiente: una mezcla de 0,402 g (1 mmol) de $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ y 0,256 g (1 mmol) de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en un volumen de 100 cc de etanol se mantiene a reflujo durante 8 horas. Por evaporación parcial del disolvente tiene lugar la aparición de un precipitado, que se filtra, se lava con porciones de etanol y se seca a la línea de vacío.

Caracterización y estudio:

El compuesto que se aísla es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, soluble en dimetilsulfóxido y cloroformo, que presenta un P.F. = 162° .

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno no está en buen acuerdo con los calculados para la formulación propuesta, $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.

| | %C | %H | %N |
|-------------|-------|------|------|
| Encontrados | 33,84 | 2,07 | 3,96 |
| Calculados | 33,02 | 1,52 | 4,28 |

Para la caracterización del compuesto se han utilizado como técnicas complementarias las espectroscopías de ^1H -RMN e IR, la espectrometría de masas y la difracción de RX.

Se ha tomado el espectro de ^1H -RMN del producto disuelto en dimetilsulfóxido, con TMS como sustancia de referencia. Los datos de ^1H -RMN disponibles de fenilderivados son muy escasos.

En el espectro, fig. 16, se puede observar una señal centrada a $\delta = 7,47$ ppm, que se atribuye a la presencia del grupo fe-

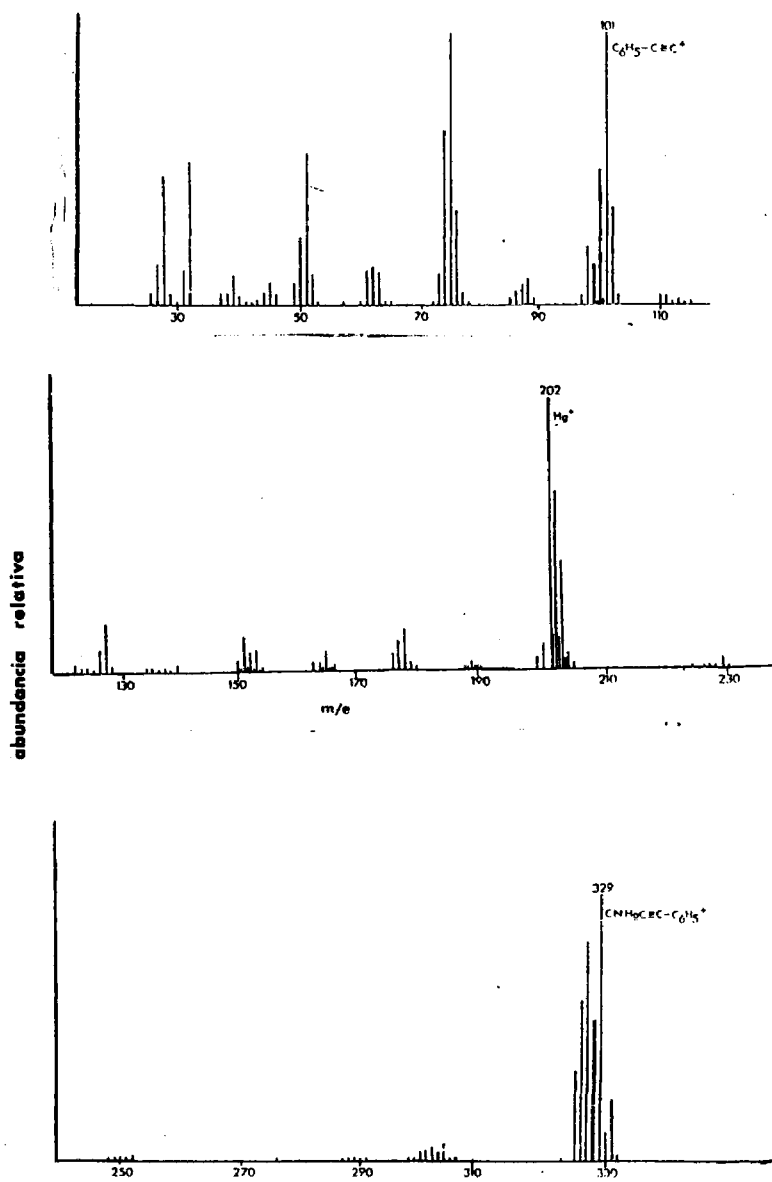


Fig. 17. Espectro de masas de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.

TABLA XVII. Espaciados e intensidad relativa de las líneas de difracción de Rayos X del $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ y de los productos de partida $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$.

| $\text{Hg}(\text{CN})_2$ | | $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ | | $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ | |
|--------------------------|------------------|---|------------------|--------------------------------|------------------|
| d(hkl) | I/I ₀ | d(hkl) | I/I ₀ | d(hkl) | I/I ₀ |
| 6,54 | 8 | 10,77 | 100 | 9,45 | 27 |
| 4,85 | 70 | 9,11 | 25 | 7,56 | 25 |
| 3,89 | 14 | 7,59 | 45 | 6,78 | 100 |
| 3,73 | 100 | 7,08 | 41 | 6,17 | 48 |
| 3,42 | 20 | 6,83 | 45 | 5,48 | 38 |
| 3,03 | 20 | 5,26 | 21 | 5,02 | 22 |
| 2,83 | 4 | 5,02 | 86 | 4,83 | 88 |
| 2,57 | 1 | 4,69 | 30 | 4,50 | 32 |
| 2,52 | 50 | 4,57 | 22 | 4,26 | 48 |
| 2,44 | 12 | 4,38 | 36 | 3,95 | 92 |
| 2,42 | 10 | 3,88 | 25 | 3,83 | 63 |
| 2,27 | 10 | 3,79 | 70 | 3,78 | 60 |
| | | 3,54 | 46 | 3,64 | 71 |
| | | 3,51 | 40 | 3,44 | 51 |
| | | 3,44 | 40 | 3,37 | 78 |
| | | 3,39 | 42 | 3,21 | 58 |
| | | 3,25 | 68 | 3,08 | 57 |
| | | 3,14 | 48 | 3,04 | 45 |
| | | 3,10 | 59 | 2,75 | 74 |
| | | 3,04 | 45 | 2,60 | 49 |
| | | 2,93 | 43 | 2,51 | 40 |
| | | 2,90 | 59 | 2,42 | 44 |
| | | 2,81 | 31 | 2,35 | 27 |
| | | 2,57 | 42 | 2,32 | 36 |

nilo en el compuesto.

El espectro de masas del compuesto se ha obtenido operando a 100 eV y con una temperatura de la fuente de 190°. Para la interpretación del mismo se han tenido en cuenta las consideraciones mencionadas en el compuesto análogo anteriormente descrito.

El espectro de masas del cianoalquínilmercurio, fig. 17, es mucho más sencillo que el que presenta el cloroalquínilmercurio. Las fragmentaciones encontradas implican ruptura del enlace Hg-C acetilénico y eliminación de cianuro. El ion molecular m/e 329 coincide con el pico base.

Se ha llevado a cabo un estudio del compuesto por difracción de RX, por el método del polvo cristalino. En la Tabla XVII se recogen los espaciados e intensidad relativa de las líneas de difracción del $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$, así como las que aparecen en los productos de partida $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$. La comparación del diagrama de difracción de RX con respecto a los de los productos de partida pone de manifiesto la formación de un nuevo compuesto. La aparición de las tres líneas más intensas características del $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ puede atribuirse a la difícil eliminación del mismo en el medio de reacción.

Se ha tomado el espectro IR del compuesto, fig. 18, en pastilla de KBr en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ y en emulsión de Nujol en la zona de $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. Las asignaciones de las bandas encontradas en dicho espectro se han realizado de acuerdo con las ya conocidas para los compuestos $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (106, 107). En la región de $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, característica de las vibraciones de tensión del triple enlace,

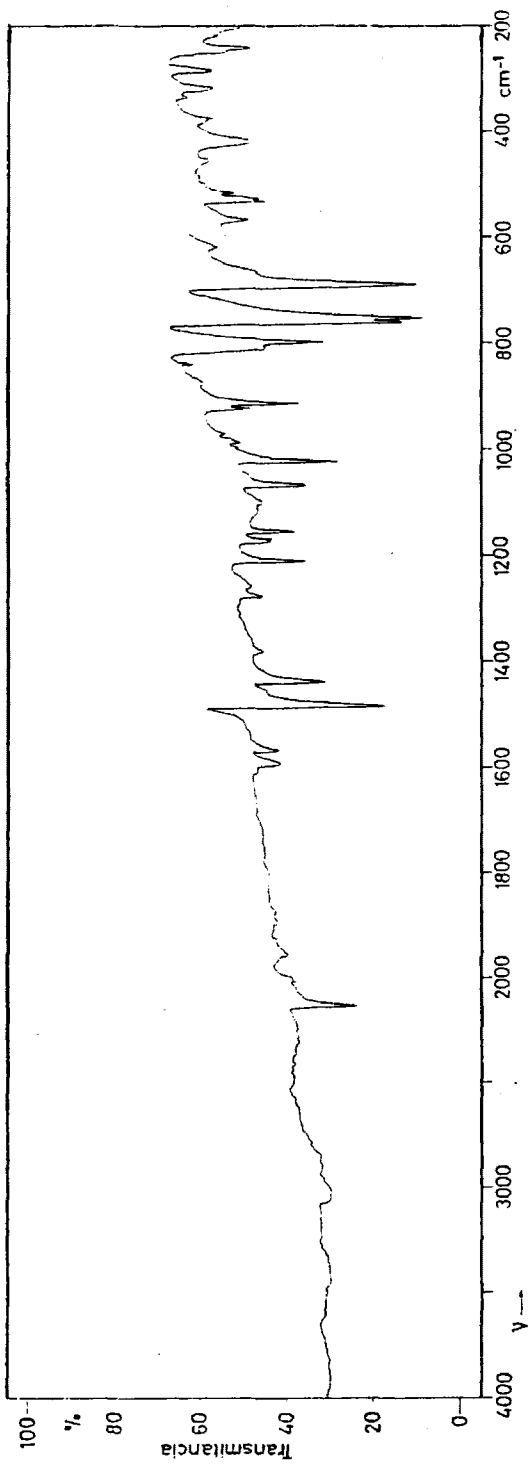


Fig. 18. Espectro IR de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.

123

TABLA XVIII. Espectros IR del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ y de los productos de partida $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$.

| $\text{Hg}(\text{CN})_2$ | $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ | $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ | Asignaciones |
|--------------------------|---|--------------------------------|--|
| 2195s | | - | $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ |
| | 2146m | 2137m | $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ |
| | 1590-1488 | 1592-1482 | $\nu(\text{C}=\text{C})$ |
| | 1168-1023 | 1175-1022 | $\beta(\text{CH})$ |
| | 973w | 972w | $\alpha(\text{CCC})$ |
| | 912-755 | 925-752 | $\gamma(\text{CH})$ |
| | 693vs | 690s | $\delta(\text{CC})$ |
| | 670sh | 670sh | |
| | 569s | 567m | $\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$ |
| | 530s | 531m | |
| | 521sh | 529m | |
| | | 518w | |
| 445vs | | 420m | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 420w | | 375w | $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C})$ |
| 352w | | 334w | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 335m | | 318m | |
| | 302w | 275m | $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C})$ |
| | 264w | 242m | |

la banda a 2137 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, que en el $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ se presenta a 2146 cm^{-1} (106). No se observa en esta zona ninguna otra banda que pueda atribuirse a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, hecho ya conocido en otros cianoorganomercurícos (59).

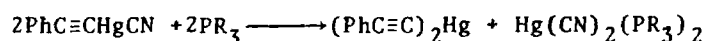
En el intervalo de $1600\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aparece un conjunto de bandas características de las vibraciones de deformación de los grupos aromáticos.

Es de esperar que las vibraciones debidas a los enlaces Hg-CN y Hg-C \equiv C aparezcan por debajo de 450 cm^{-1} (106). Las bandas que se observan entre $420\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ se asignan a las vibraciones de tensión y deformación de los dos enlaces. Supuesta una simetría $C_{\infty v}$ para el compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$, análoga a la del PhHgCN (110), es de esperar que el espectro tenga una alta complejidad en dicha zona, por lo que es difícil hacer una asignación correcta. La Tabla XVIII recoge las asignaciones realizadas sobre dicho espectro.

II.4.5. Reacciones del $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ con ligandos fosfinas terciarias

(L = Ph_3P , Ph_2EtP , PhEt_2P , Et_3P , Bu_3P y 1,2-(difenilfosfino)etano.

El método de reacción, análogo en todos los casos, consiste en hacer reaccionar $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ y la fosfina correspondiente en relación molar 1:2 en etanol/eter. El producto que se aísla se purifica y se caracteriza con las técnicas habituales. La reacción que transcurre se puede representar según el esquema siguiente:



- L = Ph₃P

Preparación:

Sobre una disolución de 0,327 g (1 mmol) de PhC≡CHgCN en 100 cc de etanol se adicionan 0,524 g (2 mmol) de Ph₃P en 50 cc de eter. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 16 horas. Por evaporación del disolvente se obtiene un precipitado, que se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol/eter y se seca a la línea de vacío.

Caracterización y estudio:

El compuesto obtenido es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, cuyo punto de fusión es 240°. El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, el P.F. y su espectro IR permiten identificarlo como Hg(CN)₂(Ph₃P)₂ descrito en la bibliografía (54).

- L = Ph₂EtP

Preparación:

Una disolución preparada a partir de 0,327 g (1 mmol) de PhC≡CHgCN y 0,26 cc (2 mmol) de Ph₂EtP en 100 cc de etanol/eter, se mantiene en agitación durante 24 horas, al cabo de las cuales aparece un precipitado, que se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol/eter y se seca a la línea de vacío.

Todas las operaciones se han llevado a cabo en atmósferas de nitrógeno.

Caracterización y estudio:

El compuesto que se aísla es un sólido blanco, microcristalino, estable al aire, soluble en acetona, cloroformo y cloruro de metileno y de P.F. = 168°.

Los datos de P.F., análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno y espectro IR permite caracterizarlo como el producto de simetrización $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_2\text{EtP})_2$, análogo al obtenido por síntesis directa del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y Ph_2EtP , fig. 5.

- L = Et_2PhP

La reacción entre el $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ y Et_2PhP transcurre con formación de un compuesto inestable que evoluciona rápidamente, liberando mercurio metálico.

Después de varios intentos, al adicionar en atmósfera de nitrógeno 0,50 cc del ligando Et_2PhP a una disolución preparada a partir 0,327 g (1 mmol) de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ en 100 cc de etanol/eter, se consigue aislar, por evaporación total del disolvente, un aceite.

El espectro IR coincide con el producto formado en la reacción del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y Et_2PhP , fig. 6.

- L = Bu_3P

Cuando una disolución de 0,327 g (1 mmol) de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ en 100 cc de etanol/eter y 0,5 cc (2 mmol) de Bu_3P , se mantienen en agitación continuada durante 24 horas, por evaporación parcial del di

solvente se separa un producto que se filtra, se lava con eter y se seca a la línea de vacío.

Este compuesto sólido blanco presenta un P.F. de 122-126. Este dato y su espectro IR, tomado en pastilla de KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ permitió identificarlo como compuesto ya conocido $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ (106,109).

Al eliminar en vacío el disolvente se obtiene un aceite, del que no se pudo aislar ningún compuesto sólido. El espectro IR tomado directamente sobre las ventanas de CsI en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$ es análogo al del compuesto obtenido en la reacción del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y Bu_3P , descrita en el apartado anterior.

- L = Et_3P

La reacción que tiene lugar entre 0,27 g (1 mmol) de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ disueltos en 100 cc de etanol/eter y 0,3 cc (2 mmol) de Et_3P conduce, después de 16 horas de agitación y evaporación parcial del disolvente, a la precipitación de un compuesto sólido, que se filtra, se lava con eter y se seca a la línea de vacío.

Todas las operaciones se realizan bajo corriente de nitrógeno.

El compuesto es de color blanco y por su punto de fusión y espectro IR tomado en pastilla de KBr en la región de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, puede identificarse como $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ (106,109).

Del filtrado por evaporación del disolvente se separa

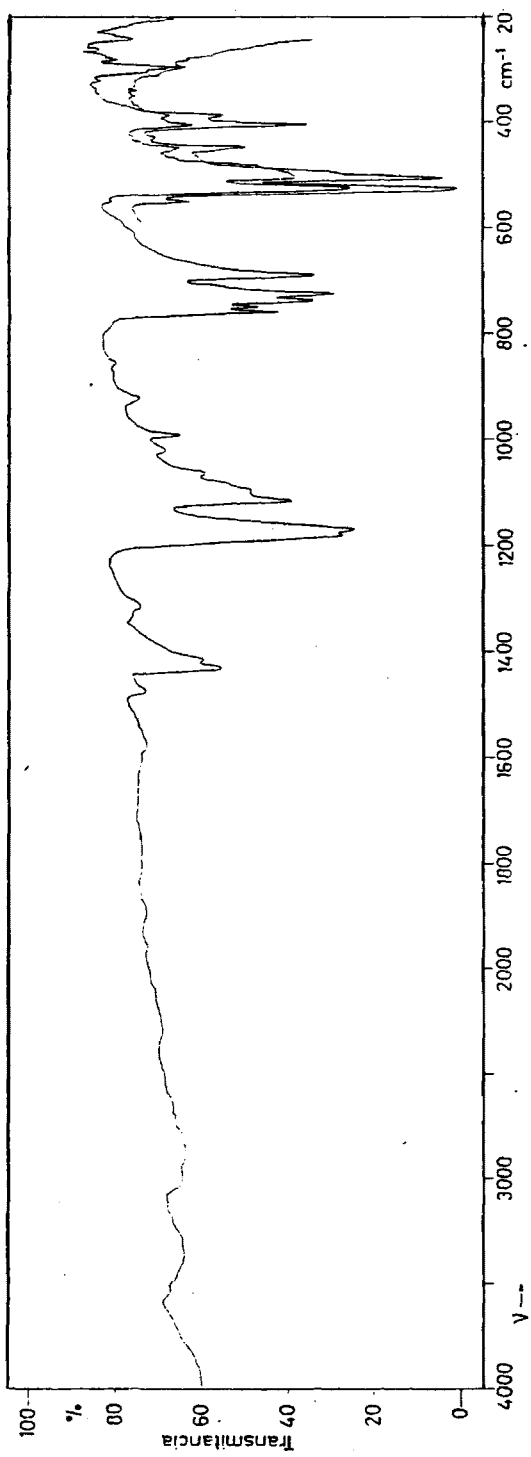


Fig. 19. Espectro IR de PhC≡CHgCN.dppe.

un aceite. El espectro IR del mismo, tomado directamente sobre las -
ventanas de CsI, es análogo al que presenta el compuesto obtenido por
reacción del $\text{Hg}(\text{CN})_2$ y Et_3P , fig. 7.

- L = dppe

Sobre una disolución de 0,37 g (1 mmol) de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ -
en 150 cc de eter, se adicionan 0,398 g (1 mmol) de 1,2-bis(difenil -
fosfino)etano (dppe). La mezcla de reacción se mantiene en agitación-
continuada durante 14 horas, al cabo de las cuales aparece un precipi-
tado que se filtra, se lava con eter y se seca a la línea de vacfo.

Caracterización y estudio:

El compuesto obtenido es un sólido blanco, microcris-
talino, estable al aire, soluble en cloroformo y presenta un P.F. = -
= 205°.

El espectro IR de la muestra se ha tomado en pastilla
de KBr en la región de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ y en emulsión de Nujol de $400\text{-}200$
 cm^{-1} , fig. 19.

Para las asignaciones de las bandas que se recogen en
la Tabla XIX, se han tenido en cuenta todas las consideraciones ya -
realizadas en el estudio del $(\text{PhHgCN})_2\cdot\text{dppe}$, descrito en el apartado-
II.1.4, así como las asignaciones realizadas en el $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.

El espectro IR del compuesto obtenido presenta modifi-
caciones de las bandas del ligando respecto a las del mismo no coordi-
nado. En la región de bajas frecuencias también pueden observarse li-
geros cambios en lo que respecta a las bandas atribuidas a los enla -

TABLA XIX. Espectros IR (600-200 cm^{-1}) del compuesto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ y del ligando (dppe).

| dppe _{asignación} | $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$.dppe _{asignación} |
|---|--|
| | 530s "y" 510s |
| 500s "y", $\gamma(\text{CX})$ 470s | |
| | 452m "t" |
| 440m "t", $\alpha(\text{CCCX})$ | |
| | 412m $\delta(\text{CC})$ |
| 400m $\delta(\text{CC})$ | |
| | 390w $\nu(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |
| 330m "u", $\beta(\text{CX})$ | |
| | 328w "u" |
| | 292w $\delta(\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N})$ |

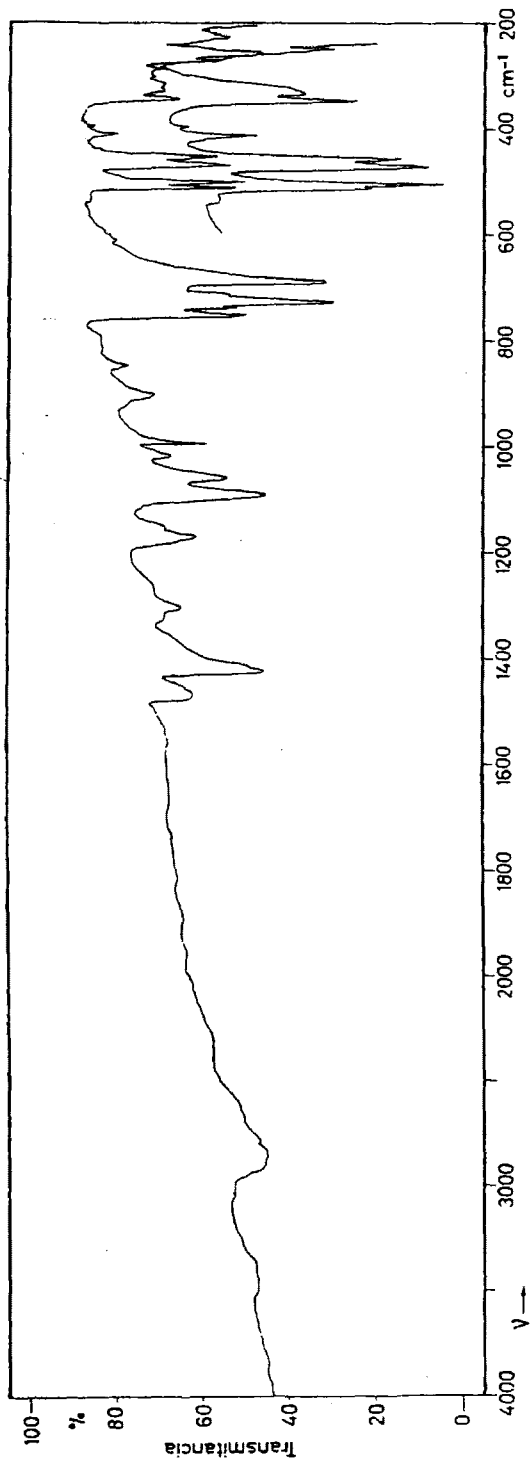


Fig. 20. Espectro IR de $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{dppe}$.

ces Hg-CN y Hg-C≡CR del compuesto organomercurio, aunque dichas zonas bastante compleja.

El espectro difiere notablemente del que presenta el $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{dppe}$, fig. 20, producto que era de esperar en el caso de tratarse de una reacción de simetrización. Las diferencias fundamentales se registran en región de 600 a 200 cm^{-1} , como puede apreciarse en las figs. 19 y 20.

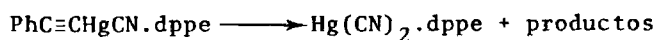
Las consideraciones hasta aquí realizadas nos llevan a suponer la posible existencia de una interacción del cianoalquini-mercurio y el ligando dppe con formación de un compuesto dador-aceptor.

El análisis elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo, Tabla XX, no se ajusta a lo esperado para la supuesta formación de un aducto $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN} \cdot \text{dppe}$ y se aproximan a los correspondientes al $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{dppe}$.

TABLA XX

| | %C | %N | %H | %P |
|------------|-------|------|------|-------|
| Encontrado | 54.20 | 3.61 | 3.98 | 10.32 |
| Calculado | 57.93 | 1.93 | 4.00 | 8.55 |

Ello nos lleva a suponer que existe una evolución del compuesto formado inicialmente hacia el producto de simetrización según:



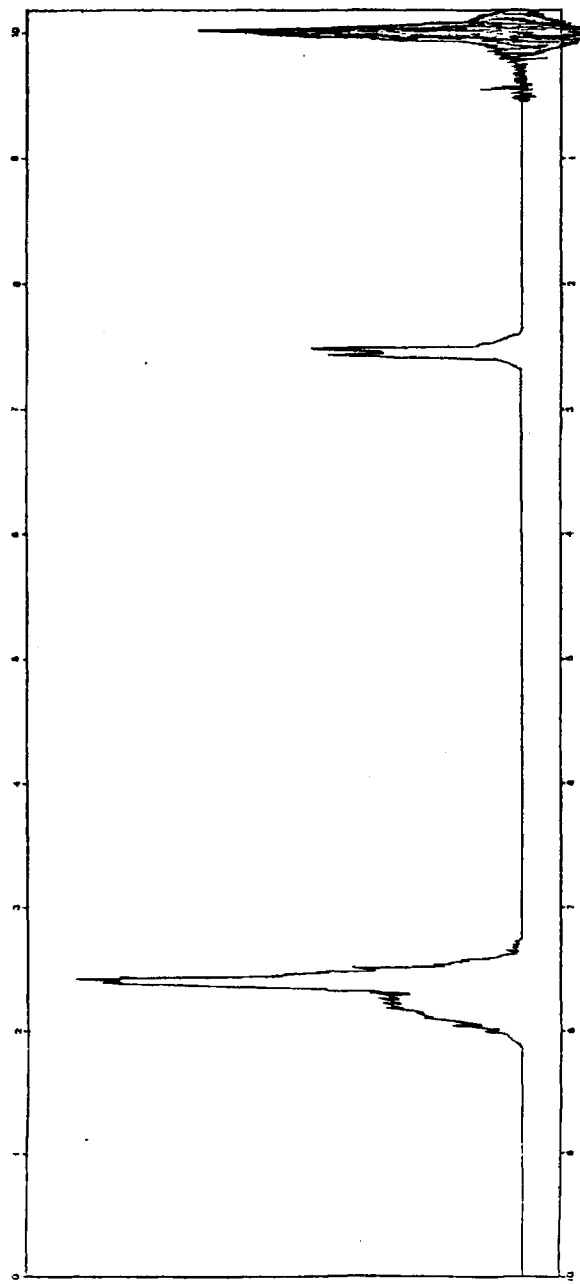


Fig. 21. Espectro de ^1H -RMN de $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN.dppe}$.

la aparición de mercurio metálico después de varios días confirma la descomposición del producto.

El espectro de ^1H -RMN del compuesto, fig. 21, en cloroformo y con TMS como sustancia de referencia, revela la presencia de grupos fenilo por la aparición de una señal ancha y compleja centrada a 7,60 ppm, zona característica de los protones de dichos grupos.

La señal que aparece desdoblada a 2,53 ppm se atribuye a los protones de los grupos $-\text{CH}_2-$ del ligando en una relación integrada (5:1).

Es evidente, que el comportamiento que presenta el $\text{PhC}\equiv\text{CHgCN}$ frente a fosfinas terciarias alquílicas, arílicas o mixtas, da lugar en todos los casos a la formación de los productos $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{PR}_3)_n$, que permite clasificar las reacciones antes descritas como reacciones de simetrización. Según la hipótesis planteada al principio de este trabajo, la sustitución en el PhHgCN de un grupo fenilo de electronegatividad 2,49 por otro más electronegativo, como el $\text{PhC}\equiv\text{C}$ ($X = 2,61$), debe favorecer dichas reacciones.

El supuesto aducto formado con el ligando 1,2-bis(difenilfosfino)etano parece evolucionar hacia la formación del diciano-complejo, análogamente al comportamiento experimentado en los casos anteriores.

II.5. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ESTUDIO.

1. Espectroscopía infrarroja:

Los espectros IR de las muestras en pastillas de KBr y en suspensión de Nujol con células de ioduro de cesio se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 325, en el intervalo de 4000-200 cm^{-1}

2. Resonancia magnética nuclear:

Los espectros de ^1H -RMN se han tomado en un aparato Perkin-Elmer R12 operando a 60 MHz y utilizando tetrametilsilano como sustancia de referencia.

3. Espectrometría de masas:

Se han registrado los espectros de masas en un espectrómetro Variant MAT 711 operando a 100 eV.

4. Medidas de conductividad:

Se han realizado dichas medidas en disolución dioxano/ H_2O con un aparato Philips GM 4144/01 y célula de medida PR 9512/00.

5. Análisis elemental:

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y fósforo de los compuestos obtenidos se ha realizado en un micro-analizador en los laboratorios "Elemental Micro-Analysis Limited" de Inglaterra.

6. Difracción de Rayos X:

Los diagramas de RX se han obtenido con un grupo Philips, provisto de un generador de 2 Kw de potencia, modelo PW 1310/00, utilizando radiación de Cu K y trabajando a 40 Kv y 20 mA.

Los difragnetogramas se obtuvieron con un goniómetro vertical Philips modelo 1050/25, provisto de un monocromador curvo de LiF.

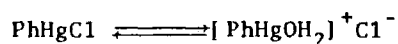
III. CONCLUSIONES

El trabajo recogido en esta memoria conduce a las siguientes conclusiones:

1. Se han estudiado las reacciones del PhHgCN frente a ligandos dadores por nitrógeno y fósforo, mono y bidentados. Con piridina y piridinas sustituidas no se observa reacción, mientras que con fenantrolina, el aducto aislado PhHgCN.phen es resistente en benceno a ebullición, debido probablemente a su carácter quelante. El ligando bidentado 1,2-bis(difenilfosfino)etano forma también un aducto estable de fórmula $(\text{PhHgCN})_2(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2)_2$, por el contrario con trifenilfosfina tiene lugar un proceso de simetrización.

2. La formación de los compuestos $\text{HgX}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, X = Br y I, a partir de la reacción de iodo y bromofenilmercurio con trifenilfosfina en dioxano/ H_2O , y la observada ausencia de reacción bajo análogas condiciones del cloro y cianofenilmercurio, están de acuerdo con la hipótesis de que los compuestos organomercúricos del tipo RHgX presentan una mayor tendencia a la simetrización cuanto menor es la diferencia de electronegatividades de los sustituyentes enlazados al mercurio.

3. Los datos de conductividad del PhHgCl en mezclas dioxano/ H_2O (80:20), (50:50) y (40:60) sugieren la existencia del equilibrio en disolución



4. Valoraciones conductimétricas de los halofenilmer

curio con trifenilfosfina en un medio dioxano/H₂O, ponen de manifiesto una variación más acusada en la $C_{\text{específica}}$ en el PhHgCl respecto a la de los bromo y iodofenilmercurio.

El aumento observado en el primer caso, había sido atribuido a la formación de las especies iónicas $[\text{RHgPR}_3]^+\text{Cl}^-$ consideradas como intermedios en la reacción de simetrización.

Sin embargo, en los restantes casos la pequeña variación observada se considera debida a la conductividad remanente que presentan los dihalocomplejos $\text{HgX}_2(\text{PR}_3)_2$, por lo que se puede pensar que la reacción de simetrización no transcurre a través de dichos intermedios catiónicos.

5. Por adición de un anión voluminoso como el PF_6^- a la disolución del PhHgCl y Ph_3P en dioxano/agua, se ha aislado un sólido blanco, cuyos análisis elementales, espectro IR y conductividad molar están de acuerdo con la formación del compuesto $[\text{PhHgPh}_3\text{P}]^+\text{PF}_6^-$ acompañado de pequeñas cantidades de PhHgCl.

6. Se comprueba que la basicidad de la fosfinaterciaria $\text{Et}_3\text{P} \approx \text{Bu}_3\text{P} > \text{Et}_2\text{PhP} > \text{EtPh}_2\text{P} > \text{Ph}_3\text{P}$, no es un factor determinante de la simetrización del PhHgCl y PhHgCN en disolución de etanol/eter. Por el contrario, el disolvente determina que las reacciones de ambos con trifenilfosfina transcurran según un proceso de simetrización. En etanol/eter se obtienen los complejos $\text{HgCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$ y $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$, mientras que en dioxano/agua no se observa reacción.

7. La reacción del PhHgI y Ph_3P transcurre a través de un proceso de simetrización independientemente de las característi

cas del disolvente utilizado: capacidad coordinativa, constante dieléctrica, polaridad, etc.

8. Como consecuencia de las reacciones de simetrización estudiadas, se han obtenido una serie de nuevos complejos de fórmula $HgX_2(PR_3)_n$ ($X = CN$, $PR_3 = Et_3P$ y Ph_2EtP , $n = 1$ o 2 ; $X = Cl$, $PR_3 = Ph_2EtP$ y $PhEt_2P$, $n = 2$) tanto por reacción directa del HgX_2 y PR_3 , como por simetrización del $PhHgX$ frente al mismo ligando.

Por espectroscopía IR se ha puesto de manifiesto una correlación entre las frecuencias de tensión $\nu(CN)$ y $\nu(Hg-CN)$ y la basicidad del ligando, para compuestos de la misma estequiometría.

9. Se ha obtenido un nuevo compuesto organomercurio-asimétrico de fórmula $PhC\equiv CHgCN$ a través de la reacción de desproporción del $Hg(CN)_2$ y $(PhC\equiv C)_2Hg$ en un medio exento de agua. El compuesto se ha caracterizado por análisis elemental, espectroscopía RMN e IR y espectrometría de masas.

10. El $PhC\equiv CHgCN$ da reacciones de simetrización con todas las fosfinas que originan dicho proceso en el $PhHgCN$, como era de esperar por la menor diferencia de electronegatividades en los sustituyentes del mercurio. Frente a 1,2-bis(difenilfosfino)etano, se forma un aducto que evoluciona posteriormente hacia la formación del dicianocomplejo.

11. Contrariamente se han aislado aductos del compuesto $PhC\equiv CHgCl$ con los ligandos Ph_3P y Ph_2EtP y producto de simetrización con el ligando 1,2-bis(difenilfosfino)etano.

El diferente comportamiento del $PhC\equiv CHgCl$ observado en estos casos puede explicarse en función de la naturaleza dímera detectada por espectrometría de masas de dicho compuesto.

IV. BIBLIOGRAFIA

1. EVANS, R.C., MANN, F.G., PEISER, H.S. y PURDIE, D.; J. Chem. Soc., 1209 (1940).
2. CASS, R.C., COATES, G.E. y HAYTER, R.G.; J. Chem. Soc., 4007 (1955).
3. COATES, G.E. y RIDLEY, D.; J. Chem. Soc., 166 (1964).
4. SCHMIDBAUER, H. y RATHLEIN, K.H.; Chem. Ber. 106 2491 (1973).
5. GRADDON, D.P. y MONDAL, J.; Organometal.Chem. 107 1 (1976).
6. DEACON, G.B. y GREEN, J.H.S.; Spectrochim. Acta 24A 845 (1968).
7. AHUJAH, S. y RASTOGI, P., J; Inorg. Nucl. Chem. 32 2085 (1970).
8. DAVIS, A.R., MURPHY, C.J. y PLANE, R.A.; Inorg. Chem. 9 413 (1970).
9. YAMASAKI, A. y FLUCK, E.; Z. Anorg. Allg. Chem. 396 297 (1973).
10. KEITER, R.L. y GRIM, S.O.; Chem. Comm. 521 (1968).
11. GRIM, S.O., PUI JUN LUI y KEITER, R.L.; Inor. Chem. 13 342 (1974).
12. COATES, G.E. y LAUDER, A.; J. Chem. Soc. 1857 (1965).
13. BELL, N.A. y GOLDSTEIN, M.; J. Chem. Soc.; Chem. Comm. 24 1039 (1976).

14. BELL, N.A. y GOLDSTEIN, M.; *Inorg. Chim. Acta* 28 L 169 (1978).
15. STREULI, C.A.; *Anal. Chem.* 32 985 (1960).
16. CANTY, A.J. y DEACON, G.B.; *Aust. J. Chem.* 21 1757 (1968).
17. CANO, M., SANTOS, A. y BALLESTER, L.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39 1153 (1977).
18. FARHANGI, Y. y GRADDON, D.P.; *Aust. J. Chem.* 26 983 (1973).
19. CANTY, A.J. y DEACON, G.B.; *Aust. J. Chem.* 24 489 (1971).
20. COATES, G.E. "Organometallic Compounds" 2nd. Edn. pp. 78-82, Methuen, London, 1960.
21. MAKAROVA, L.G. y NESMEYANOV, A.N. "Methods of Elemento-Organic Chemistry". NESMEYANOV, A.N. y KOCHESHKOV ed. Vol. 4, North-Holland. Amsterdam, 1967.
22. SEYFERTH, D. y TOWE, R.H.; *Inorg. Chem.* 185 (1962).
23. PAULIK, F.E. y DESSY, R.E.; *Chem. and Ind.* 1650 (1962).
24. BRODERSEN, K.; *Chem. Ber.* 90 2703 (1957).

25. SCHAWARZENBACH, G. y SCHELLENBERG, M.; *Helv. Chim. Acta* 48 28 (1965).
26. GOGGIN, P.L. y WOODWARD, L.A.; *Trans. Faraday Soc.*; 58 1495 (1962).
27. DESSY, R.E., BUDE, W.L. y WOODRUFF, C.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 84 1172 (1962).
28. HALPERN, Y. y GARTI, N.; *J. Organometal.Chem.* 92 291 (1975).
29. BELETSKAYA, I.P., BUTIN, K.P., RYABTSEV, A.N. y REUTOV, O.A.; *J. Organometal Chem.* 59 1 (1973).
30. GRADDON, D.P. y MONDAL, J.; *J. Organometal.Chem.* 160 377 (1978).
31. CROSS, R.J., LAUDER, A. y COATES, G.E.; *Chem. and Ind.* 2013 (1962).
32. STANLEY, K., MARTIN, J., SCHNITTKER, J., SMITH, R. y BAIRD, M.C.; *Inorg. Chem. Acta* 27 L111 (1978).
33. GRADDON, D.P. y MONDAL, J.; *J. Organometal.Chem.* 132 1 (1977).
34. CLARKSON, T.W.; *Ann. Rev. Pharmacol*, 12 375 (1972).

35. WEBB, J.L. "Inzyme and Metabolic Inhibitors" Vol. II Academic Press Jork, p. 729 (1966).
36. WODD, J.M., "Advances in Environmental Science and Technology, Vol. II, PITTS, J.N. y METCALF, R.L. eds. Wiley-Interscience, New York 39 (1971).
37. REUTOV, O.A. y BELETSKAYA, I.P. "Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds" North-Holland, Publishing Company-Amsterdam (1968).
38. DESSY, R.E. y PAULIC, F.; J. Chem. Educ. 40 185 (1963).
39. DESSY, R.E. y PAULIC, F.; Usp. Khim. 33 855 (1964).
40. REUTOV, O.A. y BELETSKAYA, I.P.; Izv. Akad Nauk USSR, Ser. Khim. 955 (1966).
41. REUTOV, O.A., BELETSKAYA, I.P. y ARTAMKINA, G.A.; J. Gen. Chem. USSR (Eng. transl.) 34 2850 (1964).
42. REUTOV, O.A. y BELETSKAYA, I.P. ; Proc. Acad. Sci. USSR Chem. Sect (Eng. transl.) 131 333 (1960).
43. REUTOV, O.A., BELETSKAYA, I.P. y ARTAMKINA, G.A.; J. Gen. Chem. USSR (Eng. transl.) 30 3190 (1960).

44. BELETSKAYA, I.P., ARTAMKINA, G.A. y REUTOV, O.A.; Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. (Eng. Transl.) 691 (1953).
45. BELETSKAYA, I.P., ARTAMKINA, G.A. y REUTOV, O.A.; Proc. Acad. Sci. USSR. Chem. Sect. (Eng. Transl.) 149 181 (1963).
46. REUTOV, O.A., BELETSKAYA, I.P. y ARTAMKINA, G.A.; Russ. J. Phys. Chem. (Eng. Transl.) 36 1407 (1962).
47. BELETSKAYA, I.P., ARTAMKINA, G.A. y REUTOV, O.A.; Bull. Acad. Sci.; USSR. Div. Chem. Sci. (Eng. Transl.) 1651 (1963).
48. ARTAMKINA, G.A., BELETSKAYA, I.P. y REUTOV, O.A.; Proc. Acad. Sci. USSR. Chem. Sect. (Eng. Transl.) 153 939 (1963).
49. STROHMEIER, W. y NUTZEL, K.; Z. Elektrochem. 188 (1958).
50. HUHEEY, J.E.; J. Phys. Chem. 70 n° 7 (1966).
51. RUIZ-AMIL, A., MARTINEZ-CARRERA, S. y GARCIA-BLANCO, S.; Acta Cryst. 334 2711 (1978).
52. PERRIN, D. "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution" Butterworthg, London, 1965.
53. OTTO, R.; J. Prakt. Chem. 1 182 (1870).

54. JAIN, S.C. y RIVEST, R.; *Inorg. Chim. Acta* 4 n° 2 (1970).
55. JAIN, S.C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 413 (1973).
56. GREEN, J.H.S.; *Spectrochim. Acta* 24A 863 (1968).
57. MINK, J., VEGH, G. y PENTIN, Y.A.; *J. Organometal.Chem.* 35 225 (1972).
58. WHIFFEN, D.H.; *J. Chem. Soc.*; 1350 (1956).
59. CANO, M.; Tesis Doctoral, Madrid (1975).
60. DEACON, G.B., GREEN, J.H.S. y HARRINSON, D.J.; *Spectrochim. Acta* 24A 1921 (1968).
61. GUTMANN, V.; *Coordination Chem. Rev.* 18 225 (1976).
62. CARVAJAL, C., TOLLE, K.J., SMID, J. y SZWARC, M.; *J. Amer. Chem. Soc.* 87 5548 (1965).
63. CARTER, H.V., CHAPPELL, E.I. y WARHURST, E.; *J.* 106 (1956).
64. COWPERTHWAIT, M. y WARHURST, E.; *J.* 2429 (1958).
65. DEACON, G.B. y WEST, B.O.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 169 (1962).

66. DEACON, G.B. y GREEN, J.H.S.; Chem. Comm. 18 629 (1966).
67. CANTY, A.J., MARKER, A. y GATEHOUSE, B.M.; J. Organometal. Chem. 88 L31 (1975).
68. CANTY, A.J. y MARKER, A.; Inorg. Chem. 15 425 (1976).
69. DENISE, B. y PANNETIER, G.; J. Organometal. Chem. 63 423 (1973).
70. BRODZKI, D. y PANNETIER, G.; J. Organometal. Chem. 63 431 (1973).
71. NELSON, N.A. y WOLLENSAK, J.C.; J. Am. Chem. Soc.; 80 6626 (1958).
72. AHUJA, I.S. y GARG, A.; J. Inorg. Nucl. Chem. 34 2681 (1972).
73. SZYMANSKY, H.A. "Interpreted Infrared Spectra" Vol I, Plenum Press, New York, 1964.
74. GREEN, J.H.S.; Spectrochim. Acta 24A 137 (1968).
75. ARBUZOV, A.E. y ZOROASTROVA, V.M.; Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. n° 5 · 818 (1952).
76. MIKHALEVICH, K.N., GALETSKAYA, S.M. y SKOPENKO, V.V.; Ukr. Khim. Zhur. 37 413 (1971).

77. NEWMAN, G. y POWELL, D.B.; J. Chem. Soc. 477 (1961).
78. GRDENIC, Arkiv Kemi 2 14 (1950).
79. VERWELL y BIJVOET; Z. Krist. 77 122 (1931).
80. ZVONKOVA, SAMODUROVA y VORONTSOVA; Doklady Adad. Nauk SSSR. 102 1115 (1955).
81. WHITLOW, S.H.; Can. J. Chem. 52 198 (1974).
82. ALLISON, J.A.C. y MANN, F.G.; J. Chem. Soc. 2195 (1949).
83. DEACON, G.B. y GREEN, J.H.S.; Spectrochim. Acta 25A 355 (1969).
84. MARCOTRIGIANO y BATTISTURZI; J. Inorg. Nucl. Chem. 36 3719 (1974).
85. MILLER, R.G.J.; XII Colloquium Spectrosc. Internationale, Exeter p. 523, Hilger and Watts (1965).
86. JENSEN, K.A., NIELSEN, P.H. y PEDERSEN, C.T.; Acta Chem. Scand. 17 1115 (1963).
87. JENSEN, K.A. y NIELSEN, P.H.; Acta Chem. Scand. 17 1875 (1963).

88. SHOBATAKE, K. y NAKAMOTO, K.; J. Amer. Chem. Soc. 3332 (1970).
89. MOERS, F.G. y LANGHOUT, J.P.; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 92 996 (1973).
90. ALLEN, E.A. y WILKINSON, W.; Spectrochim. Acta 30A 1219 (1974).
91. DURIG, J.R., BLOCK, F. y LEVIN, I.W.; Spectrochim. Acta 21 1105 (1965).
92. GRIFFITHS; Spectrochim. Acta 21 1135 (1965).
93. LINTON, H.R. y NIXON, E.R.; Spectrochim. Acta 15 146 (1959).
94. BEACHELL, H.C. y KATLAFSKY, B.; J. Chem. Phys. 27 182 (1957).
95. SIEBERT, H.; Z. Anorg. All. Chem. 273 161 (1953).
96. HALMANN, M.; Spectrochim. Acta 16 407 (1960).
97. IWAI, I. y YURA, Y.; Takamine Kenkyusho Nempo 10 30 (1958).
98. SCHEFFOLD, R.; Helv. Chim. Acta 50 1419 (1967).
99. SEYFERTH, D. y SIMMONS, H.D.; J. Organometal. Chem. 6 306 (1966).

100. BELL, N.A. y BREUER, S.W.; J. C. S. Perkin II 717 (1974).
101. BRYANT, W.F. y KINSTLE, T.A.; J. Organometal.Chem. 24 573 (1970).
102. BREUER, S.W., PEAR, T.E., LINDSAY, P.H. y THORPE, F.G.; J. Chem. Soc. (C) 3519 (1971).
103. COHEN, S.C.; J. Chem. Soc.(A) 632 (1971).
104. COHEN, S.C.; J. Chem. Soc.(A) 1571 (1971).
105. GEARY, W.J.; Coord. Chem. Rev. 7 81 (1971).
106. CANO, M., SANTOS, A. y BALLESTER, L.; An. Quim. 73 1051 (1977).
107. JONES, L.H. "Inorganic Vibrational Spectroscopy" Vol. I, Dekker New York, 1971.
108. ADAMS, D.M. "Metal-Ligand and related vibrations" Arnold Ltd. London, 1967.
109. JOHNSON, J.R. y McEWEN, W.L.; J. Am. Chem. Soc. 48 460 (1926).
110. GILLI, G., CANO, F.H. y GARCIA-BLANCO, S.; Acta Cryst. B32 2680 (1976).

