

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



TESIS DOCTORAL

**Complejos de tiocianatos dobles de Zn (II)-Hg (II) y de Ni (II)-Hg (II) con ligandos quelantes N,N dadores**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María Pilar Tígeras Sánchez**

Madrid, 2015

María Pilar Tígeras Sánchez



X 5309867562

COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn(II)-Hg(II) Y DE Ni(II)-Hg(II)  
CON LIGANDOS QUE LANTES N,N'-DADORES

Departamento de Química  
Inorgánica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1985



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

15/85

© M<sup>a</sup> Pilar Tígeras Sánchez  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 28015 Madrid  
Madrid, 1985  
Xerox 9400 X 721  
Depósito Legal: M-2349-1985

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS.

COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn(II), Hg(II) Y  
Ni(II), Hg(II) CON LIGANDOS QUELANTES N,N'-DADORES.

T E S I S   D O C T O R A L

por

MARIA DEL PILAR TIGERAS SANCHEZ.

Madrid, 1982.



Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C y en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense, dirigidos por el Prof. D. Enrique Gutiérrez Ríos, bajo la dirección de la Dra. Dña. Amelia Santos Macías. Agradezco su colaboración a todas las personas que han contribuido a la realización de este trabajo, en especial a Adela Fernández de la Lama, Elda Moreno, Margarita Hortal, Jorge Vicente Díaz, Jesús Monge y José Pastor.



## I N D I C E

	Página
I. INTRODUCCION . . . . .	7
II. PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	19
A. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ESTUDIO . . . . .	20
- Espectroscopía infrarroja. . . . .	20
- Espectroscopía visible - UV. . . . .	20
- Difracción de rayos X. . . . .	20
- Medidas de conductividad eléctrica . . . . .	21
- Medidas de susceptibilidad magnética . . . . .	21
B. METODOS DE ANALISIS. . . . .	22
- Análisis de Cinc, Níquel y Mercurio. . . . .	22
- Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno . . . . .	22
C. PRODUCTOS DE PARTIDA . . . . .	22
- Ligandos . . . . .	22
- Sales metálicas. . . . .	22
- Isótopos y sus cloruros. . . . .	23
D. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE - TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON LIGANDOS N,N'- DADORES. . . . .	23
- $ZnHg(SCN)_4 \cdot bipy$ . . . . .	24
- $^{68}ZnHg(SCN)_4 \cdot bipy$ . . . . .	25
- $ZnHg(SCN)_4 \cdot 2 bipy$ . . . . .	27

J,

	Página
- $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ . . . . .	27
- $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ . . . . .	28
- $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ . . . . .	28
- $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$ . . . . .	30
- $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$ . . . . .	30
- $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$ . . . . .	31
- $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$ . . . . .	31
- $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$ . . . . .	33
- $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DMP}$ . . . . .	33
- $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DMP}$ . . . . .	35
- $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$ . . . . .	35
- $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DDH}$ . . . . .	36
E. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE - TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON LIGANDOS N,N'- DADORES. . . . .	36
- $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$ . . . . .	39
- $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$ . . . . .	40
- $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ . . . . .	40
- $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ . . . . .	42
- $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ bipy}$ . . . . .	42
- $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ . . . . .	44
- $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ . . . . .	46
- $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$ . . . . .	46
- $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$ . . . . .	47
- $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$ . . . . .	47

	Página
- NiHg(SCN) <sub>4</sub> ·DMP . . . . .	49
- NiHg(SCN) <sub>4</sub> ·2 DMP . . . . .	49
- NiHgCl <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> ·2 DMP . . . . .	50
- NiHg(SCN) <sub>4</sub> ·3 DMP . . . . .	52
- NiHg((SCN) <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2 DDH·2 NH <sub>3</sub> . . . . .	54
- NiHg(SCN) <sub>4</sub> ·2 DDH . . . . .	54
- NiHg(SCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·2 DDH . . . . .	55
- NiHg(SCN) <sub>4</sub> ·3 DDH . . . . .	57
F. ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS LIGANDOS . . . . .	59
III. RESULTADOS Y DISCUSION. . . . .	60
A. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg, CON - 2,2'-BIPYRIDINA, 1,10-FENANTROLINA, 2,9-DIMETIL- 1,10-FENANTROLINA Y DIACETILDIHIDRAZONA . . . . .	61
A.1. Complejos de Zn y Hg con 2,2'- bipiridina . . . . .	61
A.2. Complejos de Zn y Hg con 1,10- fenantrolina . . . . .	67
A.3. Complejos de Zn y Hg con 2,9- dimetil-1,10-fenantrolina. . . . .	71
A.4. Complejos de Zn y Hg con dia- cetildihidrazona . . . . .	75
A.5. Discusión general comparativa de los complejos de Zn y Hg con bipy, phen, DMP y DDH sobre la- base de su composición y de su- espectro IR en la región de --- 4000-300 cm <sup>-1</sup> . . . . .	79

6

	Página
A.6. Estudio general de los espectros infrarrojos de los complejos <u>tiocianatos</u> dobles de Zn y Hg con bipy, phen, DMP y DDH en la región de bajas frecuencias. . . . .	85
B. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg, CON - 2,2'-BIPIRIDINA, 1,10-FENANTROLINA, 2,9-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA Y DIACETILDIHIDRAZONA . . . . .	101
B.1. Complejos de Ni y Hg con 2,2'-bipiridina . . . . .	101
B.2. Complejos de Ni y Hg con 1,10-fenantrolina . . . . .	114
B.3. Complejos de Ni y Hg con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina. . . . .	123
B.4. Complejos de Ni y Hg con diacetildihidrazona . . . . .	132
B.5. Aspectos generales sobre las reacciones y naturaleza de los compuestos aislados, basados en los datos anteriormente <u>discutidos</u> . . . . .	142
B.6. Estudio general de los espectros infrarrojos de los complejos de <u>tiocianatos</u> dobles de Ni y Hg con bipy, phen, DMP y DDH en la región de bajas frecuencias. . . . .	144
IV. CONCLUSIONES. . . . .	166
V. BIBLIOGRAFIA. . . . .	172

## I. INTRODUCCION

## I. INTRODUCCION

El ion tiocianato forma complejos con la mayor parte de los iones metálicos como ligando único o junto con otros ligandos. Por su carácter ambidentado y la posibilidad de actuar como ligando puente, puede originar complejos de muy diversos tipos, que han sido objeto de varias revisiones (1-4).

La coordinación de este ligando por el S ó por el N a los distintos iones metálicos ha sido justificada mediante la teoría de Pearson (5). Dado que el nitrógeno terminal del tiocianato es una base dura y el azufre terminal una base blanda, puede predecirse que se coordinará por el N a los iones duros (primera serie de transición) y por el S a los iones blandos (segunda y tercera series de transición). Sin embargo en el modo de coordinación influyen además otros factores relacionados con la naturaleza de otros ligandos presentes, como pueden ser los efectos estéricos, electrónicos y cinéticos. Estos aspectos han sido estudiados principalmente por Burmeister (4,6,7) y Balahura y Lewis (8). Debido a la influencia de estos factores pueden darse isómeros de enlace, cuestión que ha sido estudiada por Burmeister (9), Norbury y Sinha (10).

Este conjunto de factores puede determinar que en algunos casos, como el de los complejos  $(Pt(PR_3)Cl(SCN))_2$ , se formen especies dímeras con tiocianatos puente, en los que cada Pt<sup>II</sup> está coordinado a dos tiocianatos, a uno por el S y a otro por el N (11).

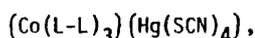
También ha recibido considerable atención el estudio de tiocianatos dobles, en general tetratiocianatos bimetálicos de composición  $MM'(SCN)_4$ , y se han realizado estudios estructurales y espectroscópicos en muchos de ellos (3, 12). Así  $CoHg(SCN)_4$  y  $ZnHg(SCN)_4$  forman estructuras polímeras a través de tio-

cianatos puente en las que ambos cationes están coordinados tetraédricamente, el Hg al S y el Co y Zn al N, de acuerdo con la naturaleza blanda o dura de la coordinación (13,14). Sin embargo la estructura de  $\text{CuHg(NCS)}_4$  es completamente diferente y en ella el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  está coordinado a nitrógenos situados en las posiciones ecuatoriales de una bipirámide tetragonal y a dos azufres en las posiciones axiales, mientras que el Hg está coordinado a cuatro azufres en un entorno tetraédrico distorsionado (15). En la estructura de  $\text{NiHg(SCN)}_4$  anhidro, sobre la base de datos espectroscópicos y magnéticos, el  $\text{Ni}^{\text{II}}$  parece tener también una coordinación 6 tetragonal, pero no es isomorfo con el compuesto de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (12).

Los tiocianatos dobles  $\text{MM' (SCN)}_4$  en los que los cationes tienen coordinación 4 pueden ser usados como ácidos de Lewis y son capaces de reaccionar con bases de Lewis para formar complejos en los que M y M' pueden aumentar su coordinación a 6 (2). También los tiocianatos dobles en los que alguno de los cationes tiene coordinación 6 de simetría tetragonal son reactivos frente a bases de Lewis, debido a que los enlaces con los ligandos axiales son más débiles. Es posible, además, que en la reacción se rompan los puentes de tiocianato de la estructura polímera de distintos modos, que dependen de la naturaleza de M y M' y de la base de Lewis empleada (2).

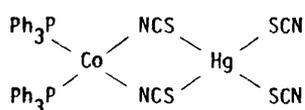
Rivest y col. (16) han sido los primeros en investigar las reacciones de tiocianatos dobles con bases de Lewis y estudiar sus productos. En las reacciones de  $\text{CoHg(SCN)}_4$  describen tres tipos de complejos según la naturaleza de la base empleada:

1) Catiónico-aniónico

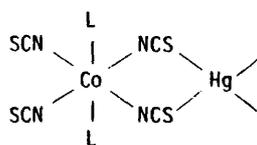


L-L = etilendiamina (en), 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantroli-  
na (phen).

2) Monómero con tiocianatos puente.



3) Polímero con tiocianatos puente.

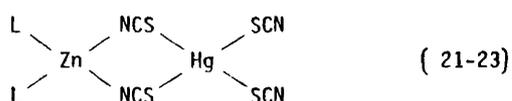


L = tetrahidrofurano, piridina, anilina.

Singh y col. han extendido este trabajo a otros tetratiocianatos bimetálicos  $\text{MM}'(\text{SCN})_4$ ,  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$ ;  $\text{M}' = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$ , y observaron que la naturaleza de los compuestos formados depende principalmente de M y M' y de la fuerza básica del ligando (17). En un intento de justificar y predecir el tipo de reacción que un determinado tetratiocianato bimetálico puede dar con un determinado ligando, Singh et al. (18) han utilizado la ecuación de Klopman (19) para deducir los valores cuantitativos de la blandura en los distintos complejos. La estabilidad de los tiocianatos puente depende de la diferencia en los valores de blandura de los dos metales a los que se une el tiocianato y son tanto más reactivos cuanto menor sea esta diferencia. También se ha utilizado la ecuación de Klopman para calcular diferencias de blandura total y predecir a cuál de los cationes M o M' se unirá preferentemente la base de Lewis en complejos  $\text{LxMM}'(\text{SCN})_4$  (20).

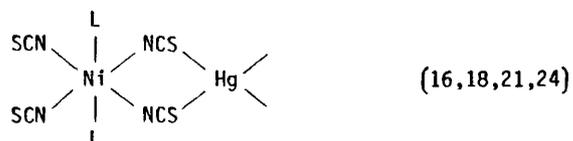
Los complejos derivados de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4$  descritos hasta ahora son de los tipos:

1) Monómero con tiocianatos puentes y terminales.



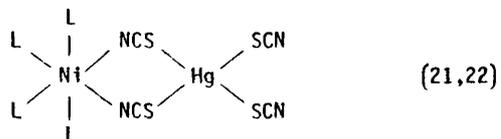
M = Zn, L = piridina, etilentiourea, tiazolidinona, tiohidantofina, hidracina del ácido isonicotínico, piracina 2,3-dicarboxamida.

2) Polímero con tiocianatos puente.



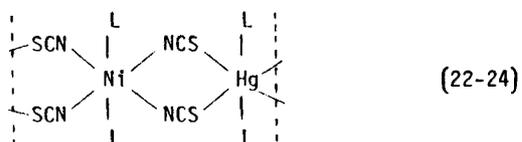
L = piridina, anilina, toluidina, 2-aminopiridina, tetrahidrofurano, metil isotiazol, bencil isotiazol, dimetiltiazol, aminobenzotiazol.

3) Monómero con tiocianatos puentes y terminales.



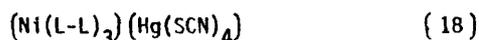
L = etilentiourea, tiohidantofina, tiazolidinona, nicotinamida, 4-cianopiridina.

4) Polímero con tiocianatos puente.



L = 3-cianopiridina, 4-cianopiridina, hidracina del ácido isoni-  
cotínico, piracina-2-carboxamida, isotiazol.

5) Catiónico-aniónico.



Para el estudio de los tiocianato complejos la espectroscopía infra-  
roja es la más usada para distinguir la forma de coordinación del ligando. Se-  
gún Jones (25) en el ion tiocianato libre las contribuciones de las distintas-  
formas resonantes se distribuyen en la forma:



La coordinación a través del S incrementa la contribución de la primera de es-  
tas formas y origina una disminución del orden de enlace C-S y un aumento del  
orden de enlace C-N, por lo que aumentará la frecuencia de tensión  $\nu(\text{CN})$  y --  
disminuye la frecuencia de tensión  $\nu(\text{CS})$ . Cuando el tiocianato se coordina --  
por el N los desplazamientos de frecuencias se dan en sentido contrario. Khari-  
tonov y col. (26-28) han realizado estudios teóricamente más elaborados que --  
permiten comprender mejor el significado de los desplazamientos de bandas por-  
coordinación de los grupos tiocianato. En primer lugar esto implica el análi-  
sis de las vibraciones de los grupos  $\text{NCS}^-$  coordinados, en los cuales despre-  
cian el efecto de la redistribución electrónica por coordinación y consideran-  
sólo un único grupo tiocianato en configuraciones M-N-C-S, M-S-C-N y M-NCS-M.  
En el caso del enlace por el nitrógeno llegan a las siguientes predicciones:

- 1) La energía de las bandas  $\nu(\text{CN})$  y  $\nu(\text{CS})$  debe aumentar al aumen-  
tar la constante de fuerza del enlace metal-nitrógeno. Por tanto,  
 $\nu(\text{CN})$  y  $\nu(\text{CS})$  deben aumentar por coordinación.
- 2)  $\nu(\text{CN})$  es casi independiente de la masa del ión metálico,  $\nu(\text{CS})$

está algo más influenciada y  $\nu(MN)$  es independiente.

- 3) Los cambios en la constante de fuerza de interacción,  $K_{MN, CN}$  - tienen un efecto pequeño sobre  $\nu(CN)$  y casi ninguno sobre  $\nu(CS)$  y  $\nu(MN)$ .
- 4) Las bandas  $\nu(CN)$ ,  $\nu(CS)$  y  $\nu(MN)$  no son vibraciones puras y se mezclan siempre entre sí.
- 5) Estos efectos se suman a los debidos a la redistribución electrónica derivada de la coordinación, tales como los cambios en las constantes de fuerza CN y CS. Estos deben ser pequeños, pues - la sola consideración del efecto de  $K_{MN}$  da una correlación razonable con los datos experimentales.

Para el caso del enlace por el azufre llegan a las predicciones siguientes:

- 1) Si las constantes de fuerza no cambian por coordinación, la coordinación del grupo  $NCS^-$  por el S no influye sobre la frecuencia  $\nu(CN)$ . Sin embargo  $\nu(CS)$  aumenta con relación al ion libre, pero en menor extensión que en la coordinación por el N.
- 2)  $\nu(CN)$  es casi independiente de la masa de M y  $\nu(CS)$  y  $\nu(MS)$  - se afectan sólo ligeramente por ella.
- 3)  $\nu(CN)$  es casi independiente del ángulo CS M, pero  $\nu(CS)$  disminuye y  $\nu(MS)$  aumenta a medida que el ángulo disminuye de  $190^\circ$  a  $180^\circ$ .
- 4)  $\nu(CN)$  es casi independiente de  $K_{MS}$ , pero  $\nu(CS)$  y  $\nu(MS)$  aumentan al aumentar  $K_{MS}$ .

- 5) Para que todo esto coincida con los resultados experimentales,  $K_{CN}$  y  $K_{CS}$ , y por tanto el orden de enlace, deben cambiar por coordinación, con disminución del orden de enlace C-S y aumento del orden de enlace C-N.

En el caso de tiocianatos puente llegan a las siguientes conclusiones:

- 1)  $\nu(CN)$  y  $\nu(CS)$  aumentan casi linealmente con  $K_{MN}$  y  $K_{SM}$ .
- 2) Los cambios en la masa de M no influyen casi nada en  $\nu(CN)$  y sólo muy poco en  $\nu(CS)$ ; el efecto aparece cuando aumentan  $K_{MN}$  y  $K_{MS}$ .
- 3)  $K_{MS}$  casi no influye en  $\nu(CN)$ .
- 4)  $\nu(MS)$  depende de  $K_{MN}$  y  $K_{MS}$ .
- 5) Los altos valores de  $\nu(CN)$  encontrados experimentalmente se deben a la combinación del aumento de  $\nu(CN)$  por coordinación por el nitrógeno y al cambio en las constantes de fuerza por la coordinación por el azufre.

Además de estos criterios teóricos se han adoptado criterios empíricos. Así Lewis y col. (29) consideran que la posición de  $\nu(CS)$  es característica del modo de enlace del tiocianato coordinado. Según estos autores las frecuencias próximas a  $700 \text{ cm}^{-1}$  indican coordinación por el S, mientras que cuando se encuentran en el intervalo de  $830\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  indican coordinación por el N; como contrapartida, esta banda tiene el inconveniente de su pequeña intensidad y a veces es difícil de identificar cuando se encuentran presentes otras bandas en la misma zona.

La frecuencia de tensión  $\nu(\text{CN})$  también se desplaza por coordinación y su posición se considera como criterio de diagnóstico (30,31). El enlace -- por el N conduce generalmente a cambios pequeños o a una disminución de la frecuencia con relación a la del ión libre ( $2053 \text{ cm}^{-1}$  en  $\text{KSCN}$ ), mientras que --- cuando el enlace es por el S la frecuencia sube hasta unos  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Se ha observado que los tiocianatos puente (32,33) presentan esta banda bastante por encima de  $2100 \text{ cm}^{-1}$ .

Otro criterio propuesto por Lewis y col. (29) y por Sabatini y Bertini (34) se basa en el modo de deformación del tiocianato. Una única banda -- aguda hacia  $480 \text{ cm}^{-1}$  se toma como criterio de enlace por el N, mientras que el enlace por el S viene indicado por varias bandas poco intensas alrededor de --  $420 \text{ cm}^{-1}$ . El desdoblamiento en el segundo caso puede deberse a la menor simetría derivada de que el sistema  $\text{MSCN}$  no es lineal.

En los trabajos citados anteriormente sobre complejos de tiocianatos bimetalicos los estudios infrarrojos realizados se limitan, en general, a la asignación de las frecuencias de tensión  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CS})$  y  $\delta(\text{SCN})$  y no hay más que algún intento de asignación de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{M-NCS})$ . Dichas vibraciones caen en la región de baja frecuencia, junto con las vibraciones de tensión metal-ligando de los restantes ligandos presentes, vibraciones del ligando normales y activadas por los cambios de simetría producidos en la coordinación y, muchas veces, vibraciones de la red. Aunque en este tipo de estudios en tiocianatos bimetalicos complejos es de gran interés comparar las frecuencias  $\nu(\text{M-N}_L)$  y  $\nu(\text{M-NCS})$ , no se ha abordado la asignación de las mismas por las dificultades que entraña.

Los modos tradicionales de abordar la asignación de los espectros IR en la región de baja frecuencia, tal como los resume Nakamoto (35), son los -

siguientes:

- 1.- La comparación de los espectros del ligando libre y del complejo; las vibraciones metal-ligando no deben aparecer en el espectro del ligando libre. Este método tiene el inconveniente de que pueden aparecer en la misma región vibraciones del ligando activadas por coordinación.
- 2.- Las vibraciones metal-ligando deben ser sensibles al metal y deben desplazarse al cambiar el metal o bien al cambiar su estado de oxidación. El método es aplicable sólo cuando se dispone de series de complejos de varios metales que tengan la misma estructura.
- 3.- Las bandas de tensión metal-ligando deben aparecer en la misma región de frecuencias para series de complejos del mismo metal con ligandos similares. Por ejemplo, las frecuencias de tensión  $\nu(\text{Zn-N})$  de los complejos de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  con  $\alpha$ -picolina y con piridina son semejantes. Este método es aplicable sólo cuando se conocen las frecuencias metal-ligando de alguno de ellos.
- 4.- Las vibraciones metal-ligando se desplazan isotópicamente cuando se sustituye isotópicamente el átomo dador del ligando. Sin embargo hay que destacar que en este caso se desplazan también isotópicamente todas las vibraciones en que esté implicado el átomo dador.
- 5.- La frecuencia de una vibración metal-ligando puede predecirse si se conocen a priori las constantes de fuerza de la tensión metal-ligando y otras. Actualmente este método no puede aplicarse

se, pues se conocen muy pocas constantes de fuerza en compuestos de coordinación.

Para resolver esta dificultad, Nakamoto y col. (36) han desarrollado un método que utiliza isótopos del metal. Este método supera los inconvenientes de los métodos tradicionales anteriormente citados y actualmente pueden adquirirse comercialmente isótopos no radioactivos de muchos metales. Para estos estudios basta con seleccionar el isótopo más abundante presente en la mezcla isotópica y el isótopo puro más barato que se diferencia en  $\pm 4$  u.m.a. como mínimo del anterior. Las vibraciones de tensión  $\nu(M-L)$  en los complejos con dos isótopos metálicos de estas características se desplazan de 10 a  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que con un espectrofotómetro de características adecuadas es posible distinguir con precisión estas vibraciones.

A la vista de los antecedentes que acaban de exponerse nos proponemos los siguientes objetivos:

- 1.- Sintetizar complejos de tiocianatos dobles Zn-Hg y Ni-Hg con ligandos bidentados quelantes NN'-dadores en diferentes proporciones molares M/ligando. Los estudios citados anteriormente se refieren a ligandos monodentados o a ligandos bidentados N,S-dadores no quelantes. En dichos trabajos no parecen haberse planteado como objetivo el estudio de la influencia de la proporción molar M/ligando en la composición de los complejos, pues, en general, se describe un único complejo del tiocianato doble con cada ligando.
- 2.- Caracterizar los complejos aislados por los métodos adecuados a la naturaleza de los cationes. Así los complejos de los tiociana

tos dobles de Zn y Hg se caracterizarán por análisis elemental, medidas de conductividad y espectroscopía IR y los complejos de los tiocianatos dobles de Ni y Hg se estudiarán además por espectroscopía electrónica y medidas de la susceptibilidad magnética.

- 3.- Estudiar el efecto de utilizar cloruros o tiocianatos de Zn y Ni, como productos de partida en la naturaleza de los complejos formados y seleccionar los que se obtengan con rendimientos altos a partir de los cloruros para la aplicación del método del desplazamiento isotópico del metal, a la asignación del espectro IR en la región de baja frecuencia.
- 4.- Sintetizar los complejos seleccionados para estudios por el método del desplazamiento isotópico a escala de miligramo.
- 5.- Estudio de los espectros IR de los complejos marcados en la región de  $350-200 \text{ cm}^{-1}$ , tomados en las condiciones óptimas para obtener una reproducibilidad de  $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Los objetivos 3 y 4 vienen determinados por el coste elevado de los isótopos  $^{68}\text{Zn}$  y  $^{62}\text{Ni}$  y la necesidad de su recuperación, la cual se realiza más cuantitativamente si las muestras se disgregan con HCl y se utiliza directamente el cloruro para las síntesis posteriores.

II. PARTE EXPERIMENTAL

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### A. TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ESTUDIO.

#### - Espectroscopía infrarroja.

Los espectros de las muestras se han tomado con un espectrofotómetro Perkin Elmer 325 en el intervalo de 4000 a  $350\text{ cm}^{-1}$ , en pastilla de KBr. Con este mismo aparato se han tomado también los espectros en la región de  $350 - 200\text{ cm}^{-1}$  en Nujol, utilizando suspensiones muy concentradas o en pastilla de polietileno.

La utilización de estas pastillas permite obtener buenos espectros con 17 mg de muestra en 20 mg de polietileno, lo cual es especialmente adecuado para las muestras preparadas a partir de los isótopos metálicos.

Se utilizó también para algunas muestras un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 180, en el intervalo de 300 a  $50\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras se prepararon en pastillas de polietileno.

#### - Espectroscopía visible - UV.

Se ha utilizado un espectrofotómetro KONTRON, UVIKON 820, provisto de la esfera integradora 91-00247 para la obtención de espectros de reflectancia difusa.

Se han obtenido espectros de los complejos de Ni en dimetilsulfóxido como disolvente y de reflectancia difusa de los sólidos en polvo.

#### - Difracción de rayos X.

Los compuestos obtenidos han sido estudiados por difracción de rayos X, por el método del polvo cristalino, ya que la mayor parte de los -

compuestos estudiados aquí son microcristalinos y muy insolubles. Se ha utilizado un difractómetro Philips PW 1310.

El principal objetivo del estudio de los difractogramas de difracción de rayos X de los complejos de Zn, ha sido comprobar la formación de sustancias distintas a las de partida.

También se ha utilizado esta técnica para comprobar si son isomorfos algunos de los complejos de Ni y Zn de la misma composición.

- Medidas de la conductividad eléctrica.

Se ha utilizado un puente de conductividades Philips GH 4144/01, - con célula de medida PR 9512/00, en dimetilformamida o dimetilsulfóxido - como disolventes.

- Medidas de la susceptibilidad magnética.

Las susceptibilidades magnéticas de los complejos de Ni se determinaron por el método Gouy, a varias temperaturas comprendidas entre 77 K y la ambiente.

El sistema utilizado consta de una microbalanza electrónica Sartorius, un electroimán Bruker B-M4 con sistema de regulación y estabilización de corriente y un crioevaporador Leybold VNK 3-300.

Como sustancia patrón se ha utilizado  $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ , para el cual:

$$\chi_g (20^\circ\text{C}) = 16,44 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. cgs}$$

$$\text{y } \frac{d\chi}{dT} = -0,05 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m. cgs} \cdot \text{K}^{-1} \quad (37)$$

Los valores utilizados para las correcciones diamagnéticas se han tomado de P.W. Selwood (38).

B. METODOS DE ANALISIS.

- Análisis de Cinc, Níquel y Mercurio.

Se ha utilizado un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 303, dotado de lámparas de cátodo hueco Intesitrón. En todos los casos se ha utilizado una llama oxidante de acetileno/aire (0,7 y 2,1Kg/cm<sup>2</sup> respectivamente).

- Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno.

La determinación se ha realizado por microanálisis orgánico elemental, en los laboratorios Elemental Micro-Analysis Limited. Devon.

C. PRODUCTOS DE PARTIDA.

- Ligandos.

Los ligandos 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) y 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (DMP) son productos comerciales (Scharlau o Merck) de calidad R.A.

La diacetildihidrazona (DDH) se ha preparado por el método de Bayer et al. (39). El análisis elemental y el punto de fusión del producto blanco cristalizado en forma de agujas, corresponden al producto descrito por los citados autores. (P.F. 157-160 °C).

Se ha obtenido su espectro IR para su comparación con los de sus complejos.

- Sales metálicas.

Para la preparación de los complejos se han utilizado cloruro de níquel (Carlo Erba) o cloruro de cinc (Ferosa) y tiocianato de mercurio -

(Merck).

Para la preparación de algunos compuestos  $\text{MHg}(\text{SCN})_4(\text{LL})_n$  se ha utilizado  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , preparado por el método de Grossmann (40) ó  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ , preparado por el método de Masaki (41).

- Isótopos de Zn y Ni y sus cloruros.

Los isótopos metálicos  $^{68}\text{Zn}$  y  $^{62}\text{Ni}$  han sido suministrados por Electromagnetic separation Group, Chemistry Division, AER HAWEL. Su riqueza en el isótopo deseado es de 97,91% y 99,32% respectivamente.

A partir de los isótopos metálicos se han preparado los cloruros - tratando 38 mg del isótopo con HCl conc. Merck hasta aparición del precipitado correspondiente.

D. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON LIGANDOS N,N'-DADORES.

La preparación de estos compuestos se ha hecho por reacción del cloruro o tiocianato de cinc, disuelto en un volumen mínimo de etanol absoluto, con una disolución de tiocianato de mercurio en el mismo disolvente, a la que se agrega, después de 12 hr. de agitación, una disolución del ligando en etanol, en proporción molar que depende del compuesto deseado. La mezcla de reacción se mantiene 48 hr. en agitación y aparece, en todos los casos, un precipitado blanco microcristalino.

Los productos aislados a partir del tiocianato de cinc o del cloruro son idénticos, por lo que para la síntesis de los complejos con el isótopo  $^{68}\text{Zn}$  se parte únicamente del cloruro, ya que éste se prepara fácilmente a partir del metal y el proceso de disgregación de los complejos --

con HCl concentrado para recuperar el isótopo como cloruro, da buen resultado. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

En las reacciones con los ligandos bipy, phen y DMP en proporción molar 1:1 y 1:2, la composición de los complejos obtenidos corresponde a la proporción de reacción Zn/ligando empleada, independientemente de que se use  $ZnCl_2$  ó  $Zn(SCN)_2$  como producto de partida. Las reacciones en proporción molar 1:3 dan el complejo correspondiente a esta composición solamente en el caso de la fenantrolina, mientras que los ligandos bipy y DMP llegan a dar sólo los complejos 1:2. Sin embargo, las reacciones con DDH difieren en varios aspectos. En primer lugar, hay que destacar que si se parte de  $ZnCl_2$  se obtienen complejos en los que el Cl no se sustituye por SCN y se obtiene únicamente el complejo 1:1 aun en presencia de exceso de ligando hasta proporción 1:3. Si se parte de  $Zn(SCN)_2$ , no se obtiene ningún complejo definido para la reacción en proporción molar 1:1 y las reacciones en proporción molar 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5 conducen al mismo compuesto  $ZnHg(SCN)_4 \cdot 2DDH$

Todos los compuestos son solubles únicamente en DMSO y DMFA.

Los compuestos se han caracterizado por análisis elemental y espectroscopía IR y presentan diagramas de difracción de rayos X característicos (polvo cristalino). Se ha medido la conductividad de todos estos complejos en DMSO y DMFA.

$ZnHg(SCN)_4 \cdot bipy$

0,045 g (0,3 mmol) de  $ZnCl_2$ , se disuelven en la mínima cantidad posible de etanol absoluto y se agrega, con agitación, una disolución en el mismo disolvente de 0,208 g (0,6 mmol) de  $Hg(SCN)_2$ . Se agita durante apro

ximadamente 12 horas y se añade lentamente y con agitación una disolución de 0,051 g (0,3 mmol) de bipy en etanol absoluto y aparece casi inmediatamente un precipitado que va aumentando durante las 48 horas de agitación.

El precipitado blanco se filtra, se lava con alcohol y se seca a vacío durante 2 horas.

La reacción en las mismas condiciones, a partir de 0,032 g (0,17 mmol) de  $Zn(SCN)_2$ , 0,053 g (0,17 mmol) de  $Hg(SCN)_2$  y 0,026 g (0,17 mmol) de bipy da el mismo producto.

Análisis.- Calculado para  $ZnHg(SCN)_4 \cdot bipy$ :

C, 25,70; H, 1,22; N, 12,85; Zn, 9,95

Encontrado: C, 25,79; H, 1,29; N, 12,84; Zn, 9,16

Espectro IR (4000-200  $cm^{-1}$ ) (Fig. 1): 2160 mf, 2135 h, 2120 f, -- 2080 m, 1605 m, 1595 m, 1578 d, 1568 d, 1490 d, 1470 m, 1402 mf, 1315 m, 1282 d, 1240 m, 1173 m, 1158 m, 1100 d, 1065 m, 1045 m, 1025 h, 1022 f, 1015 m, 945 d, 920 d, 810 m, 787 d, 768 f, 760 mf, 735 f, 732 mf, 679 f, 652 f, 629 f, 470 f, 455 m, 446 m, 425 m, 409 f, 354 d, 304 d, 290 d, -- 283 d, 274 f, 269 f, 263 d, 249 d, 241 h, 232 m, 220 d, 216 d, 204 d. \*

$^{68}ZnHg(SCN)_4 \cdot bipy$

En un vaso de precipitados de 25 ml se ponen 9,37 mg (0,06 mmol) de  $^{68}Zn$  metálico y se añaden unas gotas de  $ClH$  conc., hasta la total transformación del  $^{68}Zn$  metálico en  $^{68}ZnCl_2$ , que aparece como precipitado blanco al llegar a sequedad. En el mismo recipiente se disuelve el precipitado

\* mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; h = hombro; a = ancha.

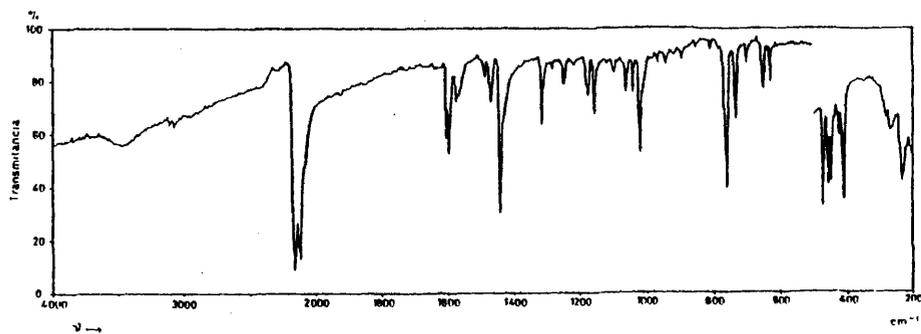


Figura 1.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$ .

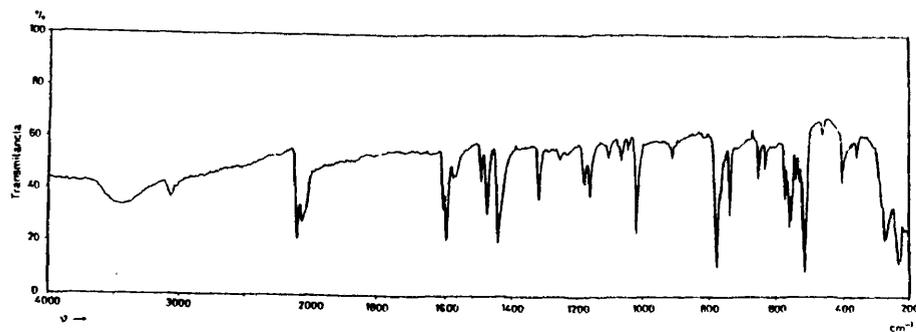


Figura 2.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ .

en etanol absoluto y se le añaden 0,0873 g (0,27 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  en el mismo disolvente, con lo que se forma una suspensión blanca que se agita durante 12 horas. Al cabo de este tiempo se añade lentamente y con agitación una disolución etanólica de 0,02152 g (0,13 mmol) de bipy y la mezcla de reacción se mantiene 48 horas bajo agitación.

$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$

Al hacer la reacción en las mismas condiciones antes descritas, en proporción molar 1:2, a partir de 0,045 g (0,3 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$ , 0,208 g (0,6 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,103 g (0,6 mmol) de bipy, se obtiene un precipitado blanco de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ .

La reacción a partir de 0,03 g (0,17 mmol) de  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ , 0,053 g (0,17 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,053 g (0,34 mmol) de bipy da el mismo producto.

Análisis.- Calculado para  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ :

C, 35,57; H, 1,98; N, 13,83; Zn, 8,58

Encontrado: C, 35,76; H, 1,90; N, 13,81; Zn, 9,80

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 2): 2147 h, 2130 f, 2110 f, --- 2075 h, 1602 m, 1592 f, 1572 d, 1562 d, 1490 m, 1470 m, 1440 f, 1311 m, 1250 d, 1172 m, 1156 d, 1100 d, 1060 d, 1044 d, 1020 f, 910 d, 809 m, -- 786 m, 764 f, 735 f, 731 f, 718 f, 699 md, 668 d, 650 m, 648 m, 628 m, 470 m, 456 f, 447 f, 434 m, 423 m, 410 f, 351 d, 303 m, 290 h, 282 d, -- 272 f, 268 f, 261 d, 252 d, 241 h, 230 f, 222 d, 212 d.

$^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$

En una reacción análoga a partir de 0,06 mmol de  $^{68}\text{ZnCl}_2$ , prepa-

rado disolviendo 9,2 mg. de  $^{68}\text{Zn}$  en ClH conc. y evaporado a sequedad, al que se añade disoluciones etanólicas de 0,084 g (0,3 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,046 g (0,3 mmol) de bipy, se obtiene el producto.

$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$

La reacción se llevó a cabo como en el caso de la bipyridina, a -- partir de disoluciones etanólicas de 0,035 g (0,2 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$ , 0,158 g (0,5 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,039 g (0,2 mmol) de phen.

A partir de 0,038 g (0,2 mmol) de  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ , 0,063 g (0,2 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,039 g (0,2 mmol) de phen se obtiene el mismo compuesto.

Análisis.- Calculado para  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ :

C, 27,58; H, 1,14; N, 12,06; Zn, 9,34

Encontrado: C, 27,51; H, 1,31; N, 12,44; Zn, 8,83

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 3): 2160 f, 2140 m, 2090 m, --- 2075 m, 1620 m, 1585 d, 1580 m, 1512 f, 1495 m, 1423 f, 1340 m, 1320 d,- 1220 d, 1145 m, 1105 m, 992 d, 974 d, 952 d, 937 d, 893 m, 867 f, 847 f, 840 f, 807 d, 803 d, 785 d, 772 f, 767 m, 759 d, 752 d, 743 d, 732 h, -- 726 f, 722 f, 709 d, 705 d, 667 d, 646 m, 641 f, 558 d, 544 d, 498 m, -- 479 d, 470 m, 466 m, 455 d, 446 m, 422 f, 305 d, 292 d, 284 f, 274 f, -- 256 d, 248 d, 240 d, 220 d, 209 d.

$^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$

Se obtiene como se ha descrito anteriormente a partir de 0,06 mmol de  $^{68}\text{ZnCl}_2$  metálico al que se añaden disoluciones etanólicas de 0,0822 g

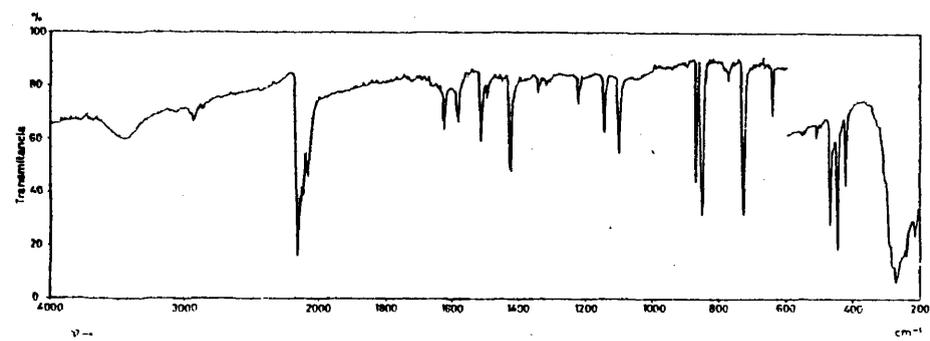


Figura 3.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ .

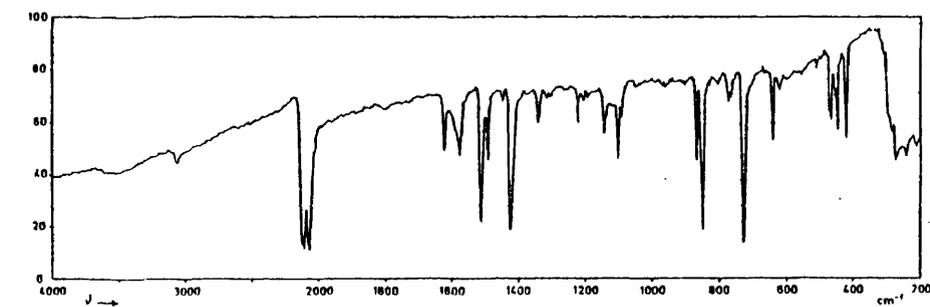


Figura 4.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$ .

(0,25 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,027 g (0,13 mmol) de phen.

$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$

Se obtiene a partir de disoluciones etanólicas de 0,035 g (0,2 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$ , 0,158 g (0,5 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,079 g (0,5 mmol) de phen.

La reacción a partir de 0,038 g (0,2 mmol) de  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ , 0,063 g (0,2 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,079 g (0,5 mmol) de phen conduce al mismo compuesto.

Análisis.- Calculado para  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$ :

C, 37,57; H, 1,79; N, 12,58; Zn, 7,35

Encontrado: C, 37,62; H, 1,96; N, 12,82; Zn, 6,58

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 4): 2130 m, 2115 f, 2083 m, ---  
2070 f, 1620 m, 1585 h, 1578 m, 1515 f, 1490 m, 1450 m, 1422 f, 1340 m, ---  
1318 d, 1303 d, 1220 m, 1208 d, 1140 m, 1102 m, 1090 m, 970 d, 897 d, ---  
866 f, 847 f, 844 f, 830 h, 800 d, 772 m, 769 m, 763 d, 753 d, 724 f, ---  
713 h, 702 d, 697 d, 641 f, 638 f, 617 m, 557 d, 511 d, 498 d, 482 m, ---  
472 m, 464 m, 447 m, 437 d, 427 d, 421 f, 304 d, 288 d, 284 m, ---  
253 d, 248 m, 241 d, 227 d, 212 d, 208 d.

$^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$

A partir de (0,06 mmol) de  $^{68}\text{ZnCl}_2$ , preparado disolviendo 9,2 mg de  $^{68}\text{Zn}$  en HCl conc. y evaporado a sequedad, y disoluciones etanólicas de 0,063 g (0,2 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,039 g (0,19 mmol) de phen, se obtiene el compuesto marcado deseado.

ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · 3 phen

El complejo se prepara de modo análogo a las reacciones anteriores, pero en proporción 1:3, a partir de 0,053 g (0,30 mmol) de Zn(SCN)<sub>2</sub>, ---- 0,095 g (0,30 mmol) de Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,179 g (0,90 mmol) de phen.

Análisis.- Calculado para ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · 3 phen:

C, 43,93; H, 2,19; N, 12,81; Zn, 5,95

Encontrado: C, 44,51; H, 2,20; N, 13,03; Zn, 5,40

Espectro IR (4000-200 cm<sup>-1</sup>) (Fig. 5): 2110 f, 2080 f, 2060 f, ---- 1615 m, 1580 m, 1568 m, 1509 f, 1487 m, 1440 d, 1420 f, 1332 m, 1310 d, - 1215 m, 1200 d, 1133 m, 1093 m, 1085 m, 958 d, 892 d, 860 f, 842 f, 796 d, 773 d, 760 m, 720 mf, 718 f, 633 f, 478 m, 465 m, 442 m, 437 h, 430 m, -- 304 d, 295 f, 288 m, 262 m, 250 m, 235 d, 225 m.

ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · DMP

Se obtiene de una manera similar a como se ha realizado en los casos anteriores, a partir de disoluciones etanólicas de 0,027 g (0,2 mmol) de ZnCl<sub>2</sub>, 0,126 g (0,4 mmol) de Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,043 g (0,2 mmol) de DMP.

La reacción a partir de 0,044 g (0,2 mmol) de Zn(SCN)<sub>2</sub>, 0,072 g -- (0,2 mmol) de Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,043 g (0,2 mmol) de DMP da el mismo producto.

Análisis.- Calculado para ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · DMP :

C, 30,20; H, 1,67; N, 11,74; Zn, 9,10

Encontrado: C, 30,60; H, 1,70; N, 11,74; Zn, 9,0

Espectro IR (4000-200 cm<sup>-1</sup>) (Fig. 6): 2160 f, 2130 d, 2118 h, ---- 2090 s, 2080 s, 1620 m, 1590 m, 1570 m, 1510 h, 1500 f, 1428 m, 1380 m, -

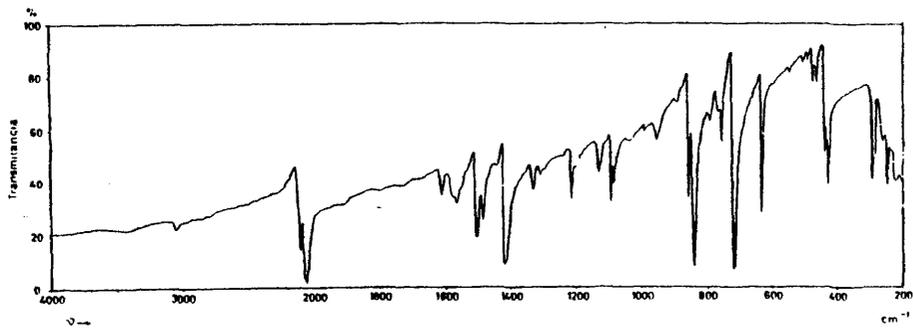


Figura 5.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$

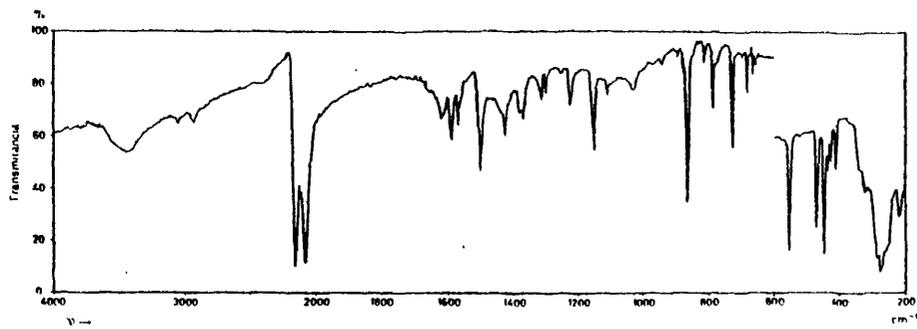


Figura 6.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$ .

1369 m, 1315 d, 1300 d, 1225 m, 1152 m, 1030 d, 945 d, 893 d, 872 d, ---  
861 mf, 845 h, 812 d, 787 f, 770 m, 731 h, 728 mf, 702 d, 694 d, 681 f,-  
662 m, 652 m, 552 f, 490 d, 472 m, 448 m, 438 m, 429 m, 419 d, 410 d, --  
320 d, 304 d, 292 h, 284 m, 275 f, 269 f, 263 d, 256 d, 250 d, 235 d, --  
219 m, 210 d.

$^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$

Se obtiene de una manera análoga a partir de 0,06 mmol de -----  
 $^{68}\text{ZnCl}_2$ , disolviendo 9,2 mg de  $^{68}\text{Zn}$  metálico en ClH conc. y evaporado a-  
sequedad, y disoluciones etanólicas de 0,086 g (0,27 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y  
0,029 g (0,13 mmol) de DMP.

$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$

A partir de disoluciones etanólicas de 0,027 g (0,2 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$ ,  
0,126 g (0,4 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,086 g (0,4 mmol) de DMP, se obtiene un  
compuesto cuyo análisis corresponde a  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$ .

A partir de 0,044 g (0,2 mmol) de  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ , 0,077 g (0,2 mmol) de-  
 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,086 g (0,4 mmol) de DMP obtenemos el mismo compuesto.

Análisis.- Calculado para  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$ :

C, 41,18; H, 2,57; N, 12,01; Zn, 7,37

Encontrado: C, 41,27; H, 2,55; N, 12,57; Zn, 8,00

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 7): 2154 m, 2127 f, 2113 m, ----  
2075 f, 2052 f, 1620 m, 1590 f, 1572 m, 1560 d, 1510 h, 1502 mf, 1428 md,  
1380 m, 1369 m, 1360 d, 1252 d, 1228 m, 1205 d, 1154 f, 1110 d, 1030 m, -  
995 d, 970 d, 940 d, 874 m, 865 f, 814 m, 789 m, 772 m, 731 h, 727 f, ---

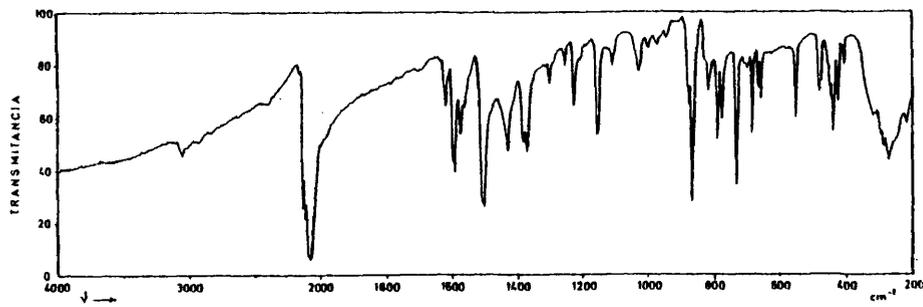


Figura 7.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$ .

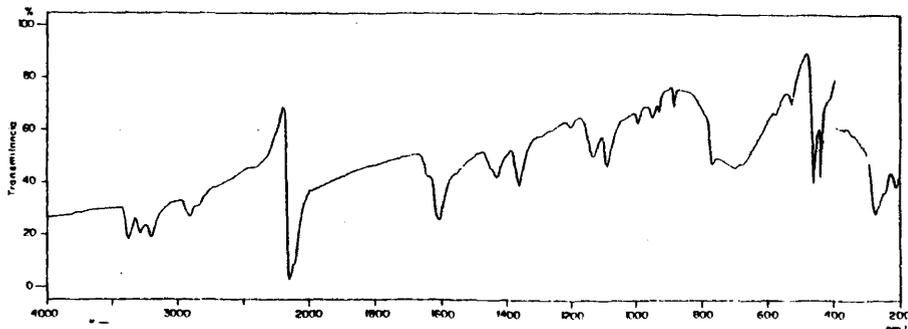


Figura 8.- Espectro IR de  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$ .

705 d, 697 d, 682 f, 669 f, 663 m, 654 m, 619 d, 551 f, 494 d, 480 m, --  
474 h, 452 d, 444 d, 436 m, 420 m, 318 d, 305 d, 291 d, 284 m, 274 fa, -  
263 f, 250 d, 241 d, 232 d, 218 m, 208 d.

$^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$

De una manera similar a partir de 0,06 mmol de  $^{68}\text{ZnCl}_2$ , disol--  
viendo 9,2 mg de  $^{68}\text{Zn}$  metálico en ClH conc. y evaporado a sequedad y di-  
soluciones etanólicas de 0,085 g (0,2 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,060 g -----  
(0,2 mmol) de DMP se obtiene el compuesto marcado correspondiente.

$\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$

Se obtiene siguiendo la reacción de manera análoga a los casos an-  
teriores, en proporción molar 1:2. Por reacción de 0,266 g (2 mmol) de -  
 $\text{ZnCl}_2$  disuelto en etanol absoluto, y 1,266 g (4 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  en el-  
mismo disolvente, aparece una suspensión blanca, que se deja en agitación  
durante 12 horas, a la que se agrega lentamente y con agitación 0,456 g  
(4 mmol) de DDH.

Al hacer la reacción de modo semejante en proporción molar 1:3, a  
partir de 0,266 g (2 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$ , 1,266 g (4 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y ----  
0,6284 (6 mmol) de DDH se obtiene el mismo producto.

Análisis.- Calculado para  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$ :

C, 12,71; H, 1,76; N, 14,83; Zn, 11,47

Encontrado: C, 12,74; H, 1,46; N, 14,83; Zn, 11,12

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 8): 3375 m, 3290 m, 3208 m, ---  
2159 mf, 2142 mf, 2126 h, 2111 h, 1645 h, 1610 m.a, 1455 m, 1364 m, ---  
1205 d, 1132 m, 1092 m, 1000 d, 980 d, 955 d, 935 d, 774 m, 702 m.a, ---

678 d, 582 d, 533 m, 468 h, 453 h, 445 m, 415 h, 275 f.a, 250 d, 247 d,-  
218 m.

ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · 2 DDH

A partir de 0,861 g (4 mmol) de Zn(SCN)<sub>2</sub>, 1,266 g (4 mmol) de ---  
Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,912 g (8 mmol) de DDH, se obtiene el producto que correspon  
de a la composición ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · 2 DDH.

Si se hace la reacción en proporción molar 1:3 o superior se obtie  
ne el mismo compuesto.

Análisis.- Calculado para ZnHg(SCN)<sub>4</sub> · 2 DDH:

C, 19,86; H, 2,75; N, 23,17; Zn, 8,96

· Encontrado: C, 20,08; H, 2,65; N, 22,81; Zn, 8,60

Espectro IR (4000-200 cm<sup>-1</sup>) (Fig. 9): 3417 h, 3385 f, 3340 h, ---  
3280 m, 3200 m, 2145 d, 2128 m, 2111 f, 2075 h, 1610 f.a, 1430 m, 1380 f,  
1370 f, 1346 h, 1285 d, 1250 d, 1210 d, 1145 m, 1093 m, 995 d, 900 d, --  
775 d, 748 d, 703 d, 675 f.a, 472 m, 465 m, 458 m, 438 h, 345 d, 280 f,-  
270 f, 240 m, 234 m, 216 d, 210 d.

E. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y  
Hg CON LIGANDOS N,N' -DADORES.

La síntesis de estos compuestos se ha hecho por reacción de -----  
NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O ó Ni(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> disueltos en un volumen mínimo de etanol-  
absoluto, con una disolución de Hg(SCN)<sub>2</sub> en el mismo disolvente, a la --  
que se agrega, después de 6 horas de agitación, una disolución del lígan  
do en etanol, en proporción molar que depende del compuesto deseado. La-

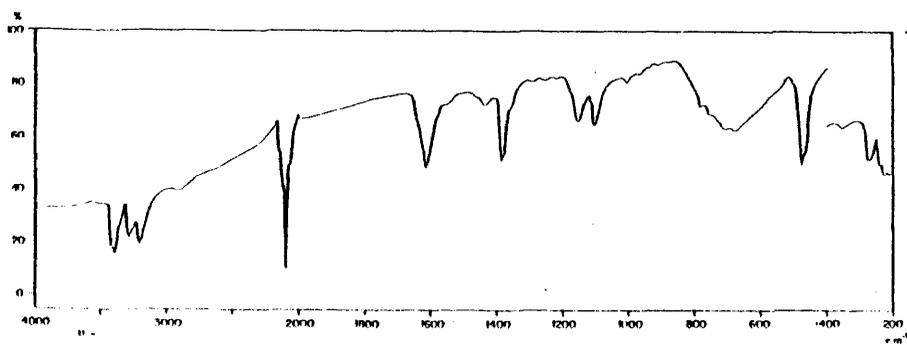


Figura 9.- Espectro IR de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{DDH}$  .

mezcla de reacción se mantiene 24 horas en agitación. Los colores de los precipitados obtenidos (azul claro, rosa o violeta) dependen principalmente de la naturaleza del ligando.

En la mayor parte de los casos se ha utilizado  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como producto de partida, ya que éste es el reactivo más adecuado para la preparación de los compuestos con el isótopo  $^{62}\text{Ni}$ , dada la facilidad de su preparación a partir del metal y de la disgregación de los complejos con  $\text{HCl}$  concentrado para regenerar el cloruro. Este aspecto es sumamente importante para la recuperación y utilización del isótopo. El rendimiento de estas reacciones es prácticamente cuantitativo.

Se ha partido de tiocianato sólo en aquellos casos en que la reacción a partir del cloruro no da el producto esperado.

En las reacciones en proporción molar 1:1 y 1:2 con los ligandos bipy y phen, a partir del cloruro de níquel, se obtienen los complejos correspondientes a la proporción molar utilizada, pero la reacción en proporción molar 1:3 da el complejo 1:2.

Solamente se obtienen los complejos 1:3 partiendo de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  en la proporción adecuada.

Las reacciones con DMP a partir del cloruro de níquel en proporción molar 1:1 y 1:2 no parecen dar productos definidos y la reacción en proporción 1:3 da el complejo 1:2 de fórmula  $\text{NiHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{DMP}$ . En las reacciones a partir de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  los complejos 1:1, 1:2 y 1:3 se forman cuando se utilizan las proporciones de reacción correspondientes.

Con el ligando DDH la reacción en proporción molar 1:1 a partir del cloruro no da un compuesto definido, y las reacciones en proporción

1:2 y 1:3 dan lugar a la formación de complejos en los que el Cl no se sustituye por SCN y se obtiene el complejo 1:2.

Si se parte de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  y la reacción se hace en proporción molar 1:1, se obtiene un polímero de composición  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2\text{NH}_3$ , mientras que en las reacciones en proporción molar 1:2 y 1:3 se obtienen los complejos de la composición esperada.

Todos los compuestos son solubles únicamente en DMSO y DMFA.

Los compuestos se han caracterizado por análisis elemental, espectroscopía ultravioleta-visible e IR y susceptibilidad magnética, y presentan diagramas de difracción de rayos X característicos (polvo cristalino). Se ha medido la conductividad de todos estos complejos en DMSO y DMFA.

#### $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$

Se obtiene a partir de 0,053 g (0,2 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en un volumen mínimo de etanol al que se añade una disolución en el mismo disolvente de 0,264 g (0,4 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . La disolución verde se mantiene en agitación durante 6 horas, al cabo de las cuales se agregan lentamente y agitando 0,034 g (0,2 mmol) de bipy en etanol absoluto y se continúa la agitación durante 24 horas, durante las cuales va apareciendo gradualmente un precipitado violeta pálido, que se filtra al final de la agitación, se lava con etanol y se seca a vacío durante 2 horas.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$ :

C, 28,07; H, 1,38; N, 12,99; Ni, 9,10

Encontrado: C, 27,97; H, 1,23; N, 12,97; Ni, 8,90

Espectro IR(4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 10): 2150 h, 2138 f, 1590 m, ---  
1560 m, 1550 m, 1482 d, 1475 m, 1438 f, 1425 h, 1302 m, 1238 m, 1205 d, --  
1152 m, 1149 m, 1095 m, 1050 m, 1032 d, 1020 m, 1010 h, 920 d, 870 d, --  
805 d, 760 f, 753 f, 730 f, 665 d, 650 m, 648 m, 630 m, 462 f, 443 f, --  
426 d, 415 f, 408 d, 360 d, 285 f, 278 f, 262 m, 250 m, 230 f, 224 f, --  
205 d.

Espectro visible - UV: Figura 29.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 17,46(77 K); 9,63(156 K); -----  
6,79(204 K); 5,29(292,5 K).

#### $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$

En un vaso de precipitados de 25 ml se ponen 3,2 mg de  $^{62}\text{Ni}$  metá--  
lico, se añaden unas gotas de ClH concentrado y se calienta. Cuando va --  
llegando a sequedad aparece un polvo de color verde claro de  $^{62}\text{NiCl}_2$ , que  
se disuelve en etanol absoluto. A esta disolución se añaden 0,033 g -----  
(0,1 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  en el mismo disolvente y a continuación se agrega--  
lentemente y agitando, una disolución de 0,0082 g (0,05 mmol) de bipy en--  
etanol absoluto y se continúa la agitación durante 24 horas. Se forma un--  
precipitado violeta pálido, que se filtra y se lava una vez con etanol ab  
soluta.

#### $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$

Al hacer la reacción en proporción molar 1:2, a partir de disolu--  
ciones etanólicas de 0,053 g (0,2 mmol) de  $\text{NiCl}_2$  y 0,264 g (0,4 mmol) de--  
 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,068 (0,4 mmol) de bipy en las mismas condiciones que en el -  
complejo anterior, se afsla un sólido de color violeta rosáceo de -----

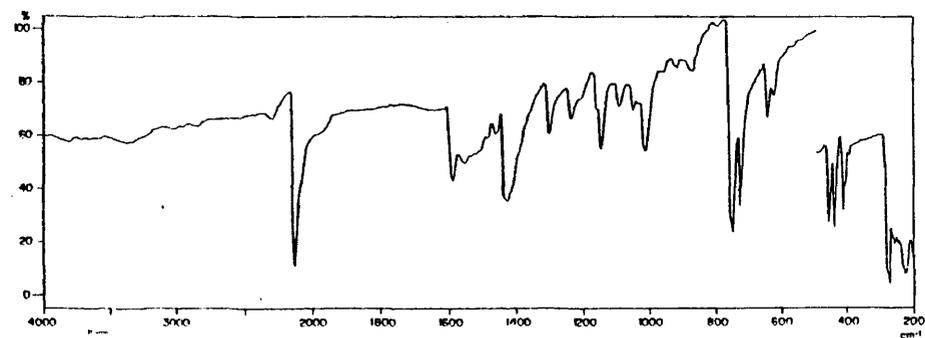


Figura 10.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$ .

$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ .

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ :

C, 35,26; H, 1,95; N, 13,01; Ni, 7,30

Encontrado: C, 35,48; H, 1,97; N, 13,39; Ni, 7,00

Espectro IR ( $4000\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 11): 2136 f, 2120 mf, 2110 f, --  
2080 h, 1605 f, 1595 f, 1570 m, 1550 m, 1485 m, 1470 m, 1440 mf, 1310 f,  
1275 d, 1240 m, 1210 d, 1178 m, 1165 m, 1150 m, 1098 m, 1058 m, 1040 m, -  
1025 f, 1020 f, 960 d, 890 d, 805 d, 765 f, 758 f, 732 f, 728 f, 697 m, -  
650 m, 648 m, 630 m, 468 m, 456 f, 445 m, 425 m, 425 d, 412 f, 353 d, ---  
287 f, 275 f, 252 f, 245 f, 228 m, 228 d, 205 d.

Espectro visible - UV: Figura 30.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 15,86(77 K); 8,77(151 K); -----  
6,38(206 K); 5,08(296 K).

$^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$

La reacción se hace de manera análoga a partir de 0,05 mmol de ---  
 $^{62}\text{NiCl}_2$ , que se prepara disolviendo 3,2 mg de  $^{62}\text{Ni}$  en HCl conc. y evapora  
do a sequedad, y de disoluciones etanólicas de 0,033 g (0,10 mmol) de ---  
 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,016 (0,10 mmol) de bipy. Se aísla un precipitado violeta ro-  
sáceo.

$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ bipy}$

De la reacción en condiciones análogas a las de las dos reacciones  
anteriores, a partir de 0,134 g (0,5 mmol) de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , 0,168 g ---  
(0,5 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,249 g (1,5 mmol) de bipy, todo ello disuelto -

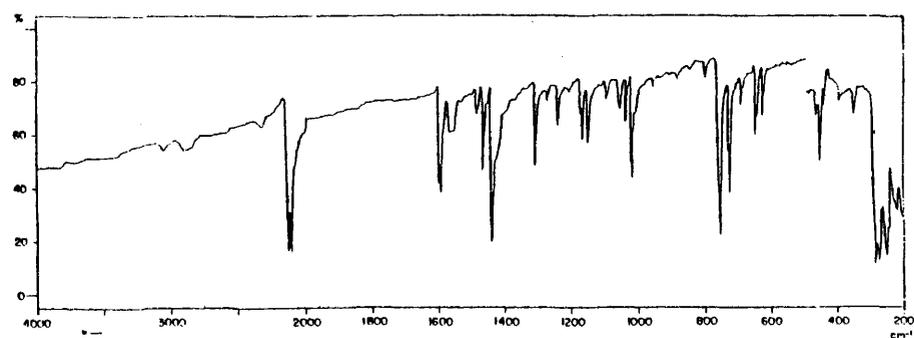


Figura 11.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$  .

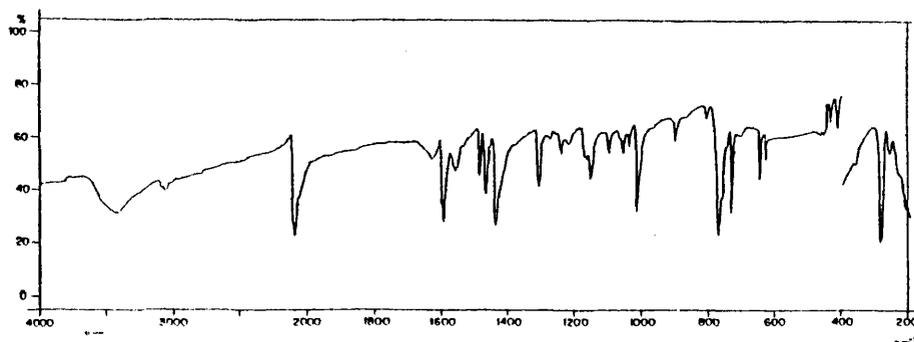


Figura 12.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ bipy}$  .

en etanol absoluto, se forma un precipitado de color rosa, que se separa por filtración. Se lava cuatro veces con etanol absoluto y se seca al va cío.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ bipy}$ :

C, 42,50; H, 2,50; N, 14,58; Ni, 6,11

Encontrado: C, 42,87; H, 2,47; N, 14,82; Ni, 6,00

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 12): 2110 mf, 2095 mf, 2060 h, -  
1603 m, 1595 m, 1560 m, 1489 m, 1468 m, 1440 f, 1310 m, 1275 d, 1242 m, -  
1220 d, 1168 m, 1154 m, 1100 d, 1058 d, 1040 d, 1018 f, 904 d, 809 d, ---  
770 f, 760 m, 758 d, 735 f, 710 d, 650 m, 630 d, 465 d, 454 d, 433 m, ---  
415 h, 411 m, 358 d, 290 h, 280 f, 255 m, 230 m, 208 d.

Espectro visible - UV: Figura 30.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 12,90(77 K); 6,80(151 K); -----  
4,97(206 K); 3,69(299 K).

#### $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$

La síntesis se realiza de forma análoga a la del correspondiente -  
complejo de bipy a partir de 0,047 g (0,2 mmol) de  $\text{NiCl}_2$  , 0,204 g -----  
(0,4 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,040 g (0,2 mmol) de phen, con lo que se aísla  
un compuesto azul violáceo.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ :

C, 28,71; H, 1,16; N, 12,18; Ni, 8,70

Encontrado: C, 28,34; H, 1,07; N, 12,36; Ni, 9,40

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 13): 2149 mf, 2140 mf, 1622 m, --  
1600 d, 1580 m, 1512 f, 1490 m, 1420 f, 1338 f, 1314 d, 1300 md, 1220 f, -

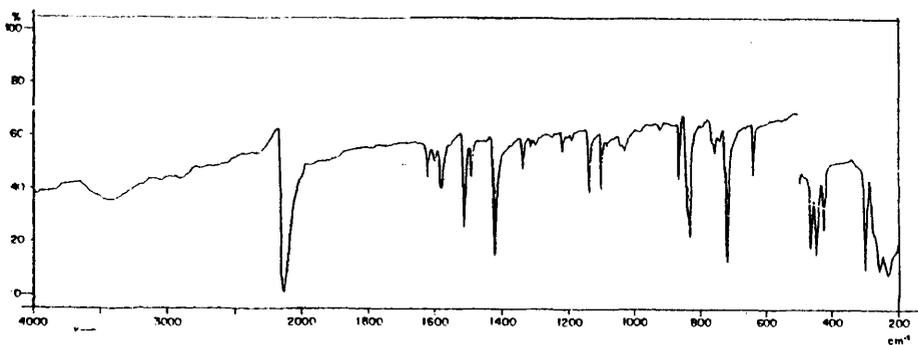


Figura 13.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ .

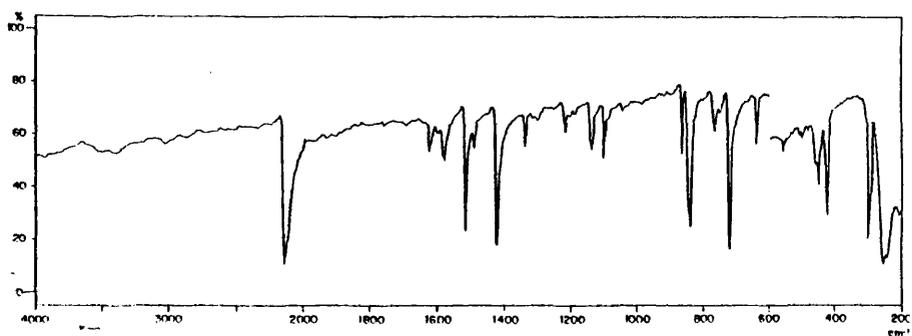


Figura 14.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$ .

1139 m, 1100 m, 1030 d, 925 d, 869 m, 860 d, 840 f, 838 f, 778 m, 772 m, 745 d, 732 m, 721 f, 666 d, 643 m, 635 d, 464 m, 447 f, 424 m, 300 f, -- 272 m, 256 f, 253 m, 229 f.a, 210 d.

Espectro visible - UV: Figura 31.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 17,67(77 K); 9,63(151 K); ----- 7,05(206 K); 5,38(293 K).

$^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$

La reacción se realiza de modo análogo a la del correspondiente -- complejo de bipy a partir de 0,05 mmol de  $^{62}\text{NiCl}_2$ , que se prepara disol-- viendo 3,2 mg de  $^{62}\text{Ni}$  en HCl conc. y evaporando a sequedad, y disolucio-- nes etanólicas de 0,0316 g (0,10 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,004 g (0,05 mmol) de phen.

$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{phen}$

La reacción se hace de manera análoga a las anteriores, en propor-- ción molar 1:2, a partir de 0,047 g (0,2 mmol) de  $\text{NiCl}_2$ , 0,204 g ----- (0,4 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,08 g (0,4 mmol) de phen. El compuesto es un s $\acute{o}$  lido de color violeta.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{phen}$ :

C, 37,57; H, 1,78; N, 12,11; Ni, 6,90

Encontrado: C, 37,58; H, 1,86; N, 12,11; Ni, 7,10

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 14): 2155 h, 2136 mf, 2110 m, -- 1620 m, 1600 d, 1584 m, 1580 m, 1515 f, 1490 m, 1420 f, 1339 m, 1300 d, - 1220 m, 1140 m, 1100 m, 1045 d, 868 m, 845 f, 840 f, 828 d, 768 m, 750 d, 720 mf, 710 h, 662 md, 640 m, 462 m, 452 f, 447 m, 425 f, 300 f, 294 m, -

253 f, 243 f, 228 d, 210 d.

Espectro visible - UV: Figura 31.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 15,13(77 K); 8,71(151 K); -----  
6,46(206 K); 5,16(296,5 K).

$^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$

La reacción se realiza de modo semejante al descrito para el co---  
rrespondiente complejo de bipy, a partir de 0,04 mmol de  $^{62}\text{NiCl}_2$ , preparado  
disolviendo 2,7 mg de  $^{62}\text{Ni}$  en HCl conc. y evaporando a sequedad, y di-  
soluciones etanólicas de 0,023 g (0,08 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,014 g -----  
(0,08 mmol) de phen.

$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$

Se hace la reacción de manera análoga a la de los dos complejos an-  
teriores, a partir de 0,134 g (0,05 mmol) de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , 0,168 g ----  
(0,04 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,299 g (0,15 mmol) de phen. Se obtiene un com-  
puesto de color violeta.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$ :

C, 45,00; H, 2,24; N, 13,10; Ni, 5,40

• Encontrado: C, 45,12; H, 2,23; N, 13,50; Ni, 5,15

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 15): 2118 d, 2115 m, 2085 f, ---  
2075 f, 1625 m, 1600 d, 1582 h, 1575 m, 1505 m, 1488 m, 1420 mf, 1332 m,-  
1310 d, 1300 d, 1220 m, 1200 d, 1134 m, 1093 m, 955 m, 893 d, 865 m, ----  
860 m, 842 f, 790 m, 775 d, 760 m, 722 mf, 649 f, 482 h, 474 m, 468 m, --  
445 d, 434 d, 428 m, 420 m, 305 d, 298 d, 268 h, 260 mf, 254 h, 240 m, --

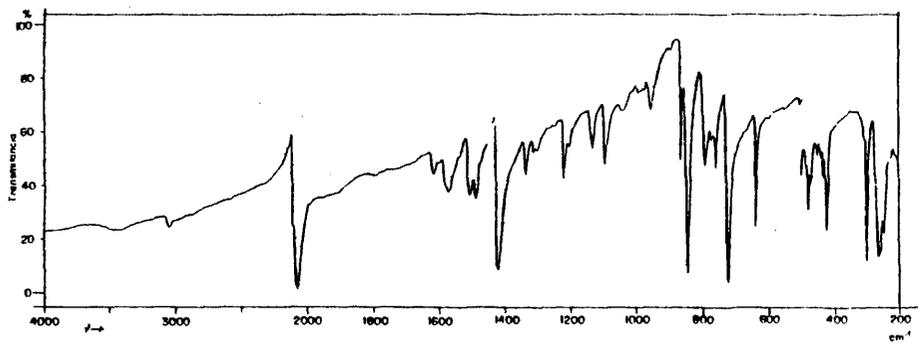


Figura 15.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$ .

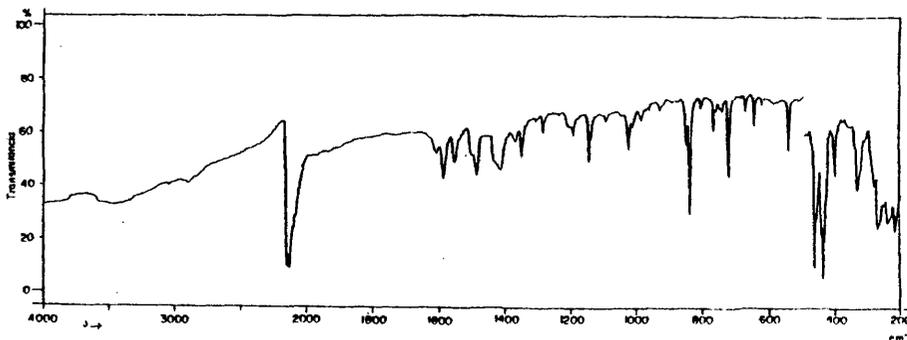


Figura 16.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$ .

223 d, 210 d.

Espectro visible - UV: Figura 31.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 9,04(151 K); 7,12(206 K); -----  
5,51(301,5 K).

NiHg(SCN)<sub>4</sub> · DMP

De la reacción en condiciones análogas a las de la preparación de los correspondientes complejos de bipy y phen, a partir de 0,042 g ----- (0,1 mmol) de Ni(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 0,052 g (0,1 mmol) de Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,036 g -- (0,1 mmol) de DMP, se aísla un compuesto de color azul pálido.

Análisis.- Calculado para NiHg(SCN)<sub>4</sub> · DMP:

C, 30,88; H, 12,01; N, 1,70; Ni, 8,42

Encontrado: C, 30,54; H, 12,01; N, 1,79; Ni, 8,71

Espectro IR (4000-200 cm<sup>-1</sup>) (Fig. 16): 2158 f, 2138 f, 2110 m, ---  
2085 m, 1610 m, 1592 m, 1555 m, 1305 d, 1488 m, 1435 h, 1420 m, 1370 m, -  
1352 m, 1310 d, 1285 d, 1240 d, 1215 d, 1205 d, 1195 d, 1148 m, 1095 d, -  
1025 m, 1012 d, 982 d, 932 d, 850 m, 840 f, 820 d, 772 d, 762 d, 748 d, -  
723 m, 678 d, 672 d, 650 m, 545 f, 466 f, 458 m, 445 m, 440 f, 432 m, ---  
405 m, 336 m, 329 m, 292 h, 285 m, 269 m, 250 d, 238 m, 229 h, 218 m.

Espectro visible - UV: Figura 32.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 11,10(151 K); 8,14(206 K); -----  
6,04(297 K).

NiHg(SCN)<sub>4</sub> · 2 DMP

Al hacer la reacción en proporción molar 1:2 a partir de 0,086 g -

(0,3 mmol) de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , 0,108 g (0,3 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,148 g - (0,6 mmol) de DMP. Se obtiene un compuesto de color azul claro que corresponde a la composición deseada.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DMP}$ :

C, 42,30; H, 2,64; N, 12,34; Ni, 6,34

Encontrado: C, 41,79; H, 2,76; N, 12,11; Ni, 6,28

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 17): 2148 h, 2140 f, 2120 m, -- 2095 h, 2080 f, 1615 m, 1588 m, 1550 d, 1487 m, 1425 h, 1410 m, 1372 m, - 1352 m, 1285 m, 1195 m, 1145 h, 1140 m, 1092 d, 1028 m, 1010 d, 987 d, - 930 d, 853 f, 840 m, 810 d, 790 d, 770 m, 730 f, 722 h, 675 d, 645 m, -- 550 m, 479 m, 468 m, 455 d, 450 d, 447 h, 442 m, 435 h, 422 h, 408 m, -- 338 m, 330 m, 292 d, 287 d, 274 f, 258 f.a, 250 h, 240 d, 234 d, 220 m, - 212 h.

Espectro visible - UV: Figura 32.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 9,14(151 K); 6,83(206 K);----- 4,82(302 K).

$\text{NiHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{ DMP}$

Este compuesto se forma al hacer reaccionar  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,080 g; 0,3 mmol),  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  (0,213 g; 0,6 mmol) y una proporción de ligando DMP - (0,2193 g; 1 mmol) superior a la de su composición. La reacción se realiza en condiciones análogas a las anteriores y el compuesto aislado es de color azul pálido.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{ DMP}$ :

C, 39,72; H, 2,59; N, 9,80; Ni, 6,66

Encontrado: C, 39,72; H, 2,72; N, 9,74; Ni, 6,30

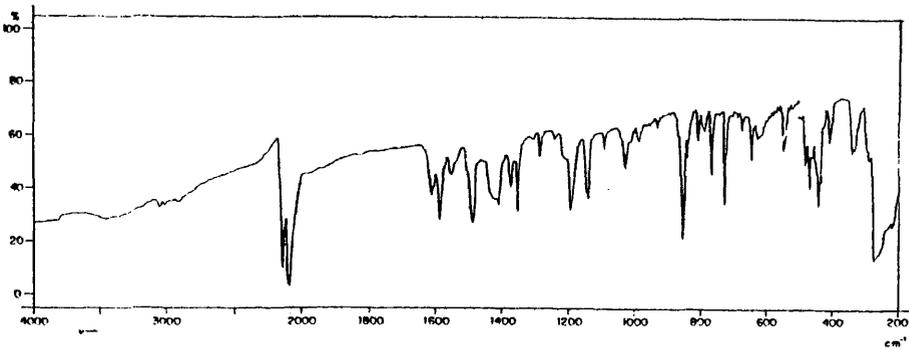


Figura 17.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$ .

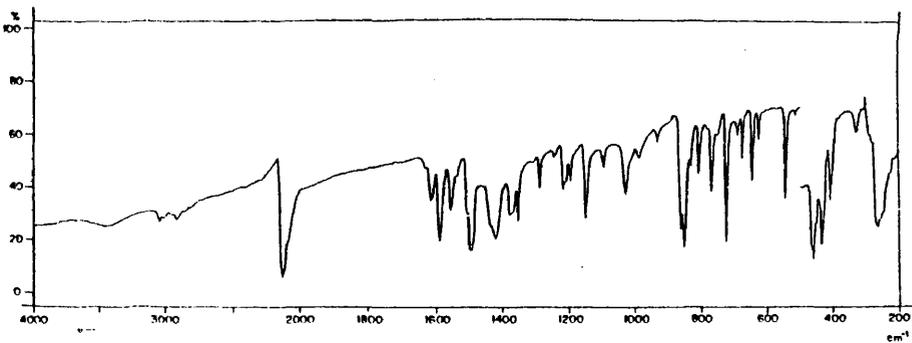


Figura 18.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$ .

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 18): 2127 f, 2115 f, 2090 h, ---  
1615 m, 1587 m, 1555 m, 1535 h, 1505 h, 1498 f, 1435 h, 1420 m, 1376 m, -  
1350 m, 1287 m, 1243 d, 1217 m, 1206 m, 1195 m, 1148 f, 1094 m, 1028 m, -  
987 d, 930 d, 862 f, 850 f, 832 m, 810 m, 770 m, 725 f, 690 d, 675 m, ---  
645 m, 628 m, 545 f, 465 h, 459 m, 450 h, 433 m, 428 h, 418 d, 407 m, ---  
336 h, 328 m, 292 d, 284 d, 270 m, 262 m.a, 255 h, 245 h, 225 d, 210 d.

Espectro visible - UV: Figura 32.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 5,39(151 K); 4,04(206 K); -----  
2,81(298,5 K).

NiHg(SCN)<sub>4</sub> · 3 DMP

La reacción en condiciones análogas a los casos anteriores, en pro-  
porción molar 1:3, a partir de 0,111 g (0,4 mmol) de Ni(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ----  
0,140 g (0,4 mmol) de Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,288 g (1,3 mmol) de DMP lleva a la for-  
mación de un compuesto azul claro.

Análisis.- Calculado para NiHg(SCN)<sub>4</sub> · 3 DMP:

C, 49,46; H, 3,20; N, 12,54; Ni, 5,13

Encontrado: C, 49,78; H, 3,16; N, 12,56; Ni, 4,96

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 19): 2120 d, 2100 f, 2090 f, ---  
2040 d, 1615 m, 1587 m, 1550 d, 1487 m, 1430 m, 1410 m, 1352 m, 1372 d, -  
1282 d, 1210 d, 1195 m, 1140 m, 1090 d, 1030 m, 990 d, 870 d, 852 f, ----  
840 d, 810 m, 790 m, 778 m, 729 f, 690 d, 675 d, 650 d, 645 m, 488 d, ---  
478 m, 456 m, 445 h, 440 h, 432 m, 420 d, 405 m, 330 m, 290 h, 286 m, ---  
269 f, 258 f, 218 h, 210 d.

Espectro visible - UV: Figura 32.

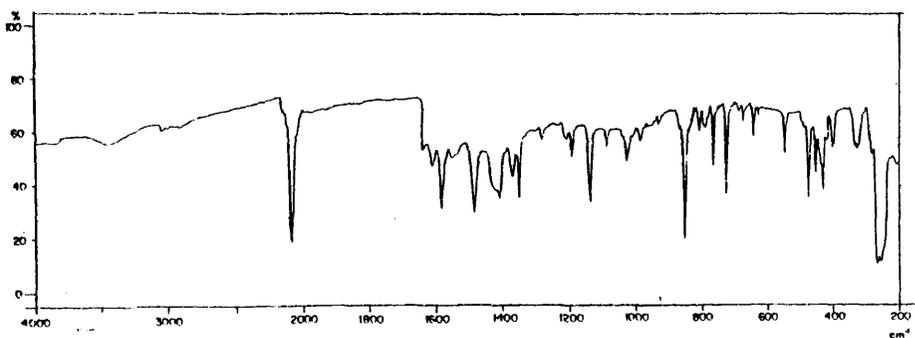


Figura 19.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{DMP}$  .

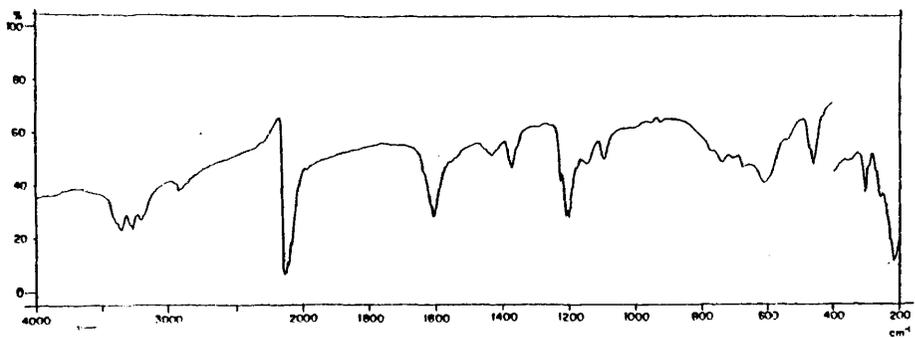
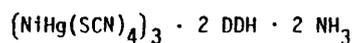


Figura 20.- Espectro IR de  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4) \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$  .

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 13,94(77 K); 7,63(151 K); -----  
5,87(206 K); 4,29(299 K).



La reacción en proporción molar 1:1 y en condiciones análogas a los compuestos anteriores, a partir de disoluciones etanólicas de -----  
0,0914 g (0,3 mmol) de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , 0,1145 g (0,3 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y  
0,0412 g (0,3 mmol) de DDH, da lugar a la formación de un compuesto de -  
color rosáceo que responde a la estequiometría  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{ DDH} \cdot 2 \text{ NH}_3$

Análisis.- Calculado para  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{ DDH} \cdot 2 \text{ NH}_3$ :

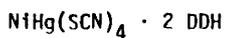
C, 13,83; H, 1,51; N, 17,74; Ni, 9,75

Encontrado: C, 13,68; H, 1,96; N, 17,71; Ni, 9,09

Espectro IR ( $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 20): 3400 h, 3375 m, 3355 m, --  
3285 h, 3270 m, 3200 m, 3175 h, 2125 f, 2110 f, 2070 h, 1605 m.a, 1430 m,  
1370 m, 1290 d, 1255 d, 1228 h, 1210 m, 1200 m, 1175 h, 1148 m, 1098 m,-  
1000 d, 955 d, 775 d, 740 m, 708 d, 675 m, 610 m, 540 d, 472 m, 462 m, -  
445 h, 432 h, 350 d, 305 m, 290 h, 270 h, 255 m, 228 h, 218 f.a., 205 h.

Espectro visible - UV: Figura 33.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 19,75(77 K); 10,98(151 K); ----  
8,31(206 K), 6,28(293 K).



Al hacer la reacción en proporción molar 1:2, a partir de disolu--  
ciones etanólicas de 0,0569 g (0,2 mmol) de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , 0,0715 g ----  
(0,2 mmol) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,0513 g (0,4 mmol) de DDH se obtiene un compues

to de color rosa, de la composición deseada.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DDH}$ :

C, 20,00; H, 2,78; N, 23,35; Ni, 10,211

Encontrado: C, 20,28; H, 2,64; N, 20,60; Ni, 9,888

Espectro IR ( $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 21): 3385 m, 3360 m, 3290 m, ---  
3280 m, 2130 f, 2113 f, 2070 h, 1608 m.a, 1430 m, 1370 m, 1290 d, 1260 d,  
1215 d, 1145 m, 1095 m, 995 d, 955 d, 775 m, 745 f.a, 705 f, 670 f.a, ---  
474 f, 466 f, 450 h, 445 h, 438 h, 350 d, 313 h, 305 m, 295 h, 288 h, ---  
273 d, 258 m, 250 h, 220 m, 210 d, 205 d.

Espectro visible - UV: Figura 34.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 18,56(77 K); 9,78(151 K); -----  
7,26(206 K); 5,45(293 K).

$\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$

Al hacer la reacción en proporción molar 1:2, a partir de disolu--  
ciones etanólicas de 0,4552 g (0,3 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,2116 g (0,6 mmol)  
de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y 0,0762 g (0,6 mmol) de DDH. Se obtiene un compuesto de co--  
lor rosaceo de composición  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$ .

Un exceso de ligando (proporción molar 1:3) da lugar al mismo com--  
puesto y no al que se podría esperar de las proporciones de reacción em--  
pleadas.

Análisis.- Calculado para  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$ :

C, 17,82; H, 2,99; N, 22,12; Ni, 8,70

Encontrado: C, 17,71; H, 3,07; N, 21,83; Ni, 8,53

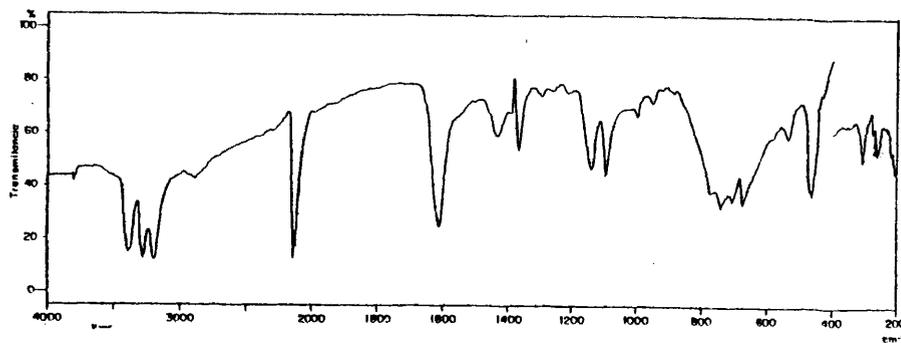


Figura 21.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$ .

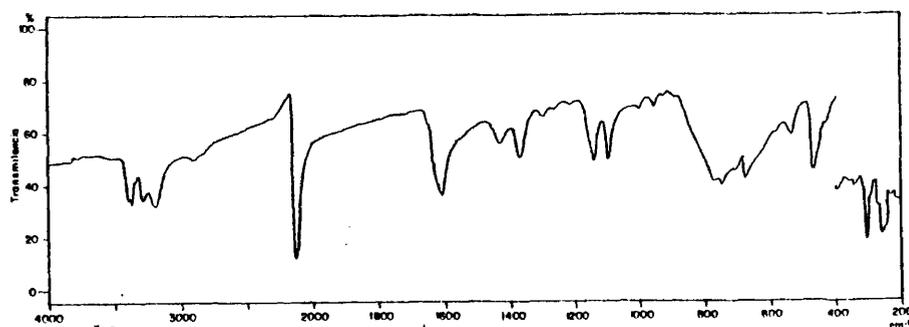


Figura 22.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DDH}$ .

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 22): 3395 m, 3368 m, 3280 m, --  
3195 m, 2136 h, 2120 m, 2105 f, 1608 m.am 1430 m, 1370 m, 1300 d, 1260 d,  
1138 m, 1095 m, 1000 d, 954 d, 775 f.a, 748 f, 710 d, 678 f, 580 d, ----  
535 m, 472 m, 464 m, 456 h, 448 h, 443 h, 427 d, 340 d, 304 m, 290 h, --  
270 h, 258 m, 250 h, 245 h, 230 d, 218 d.

Espectro visible -UV: Figura 33.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 9,54(151 K); 7,27(206 K);-----  
5,25(301 K).

NiHg(SCN)<sub>4</sub> · 3 DDH

Si se hace la reacción en proporción molar 1:3, en condiciones aná-  
logas a las de los complejos anteriores, a partir de 0,1256 g (0,4 mmol)  
de Ni(SCN)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 0,1573 g (0,4 mmol) de Hg(SCN)<sub>2</sub> y 0,1719 g (0,1 mmol)  
de DDH, se obtiene un compuesto de color rosa de la composición deseada.

Análisis.- Calculado para NiHg(SCN)<sub>4</sub> · 3 DDH:

C, 23,00; H, 3,60; N, 26,88; Ni, 7,04

Encontrado: C, 22,71; H, 3,47; N, 26,40; Ni, 7,00

Espectro IR (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 23): 3470 m, 3408 m, 3290 m, --  
3210 m, 2120 h, 2110 f, 2095 f, 2065 m, 1605 f.a, 1430 m, 1370 m, 1290 d,  
1140 m, 1100 m, 1005 d, 958 d, 778 d, 710 m.a, 677 m.a, 587 d, 530 d, --  
470 m, 464 h, 455 d, 450 d, 432 d, 317 h, 310 m, 303 m, 272 m, 268 m, --  
255 d, 228 m, 215 m.

Espectro visible - UV: Figura 34.

Susceptibilidad magnética  $\chi_g \cdot 10^6$ : 7,92(151 K), 5,97(206 K), -----  
4,11 (302 K).

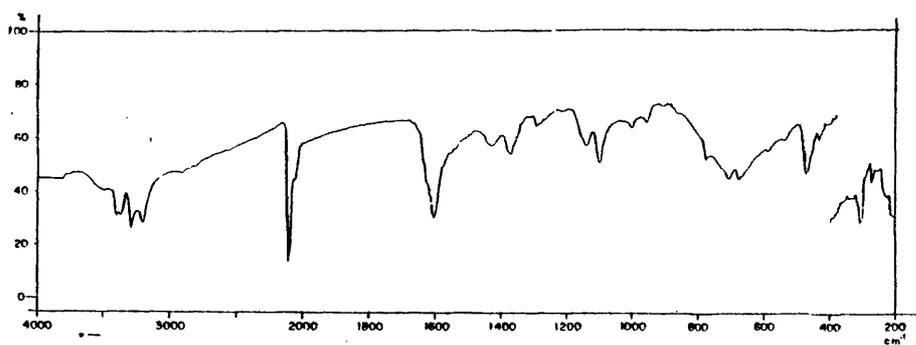


Figura 23.- Espectro IR de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ DDH}$ .

ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS LIGANDOS.

2,2'-Bipiridina ( $4000-300\text{ cm}^{-1}$ ): 1585 f, 1572 f, 1467 f, 1420 f, -  
1300 h, 1248 m, 1205 d, 1167 md, 1143 d, 1137 d, 1090 m, 1073 d, 1040 m,  
992 d, 985 d, 973 d, 959 h, 895 m, 757 mf, 739 f, 733 h, 723 h, 656 m, --  
653 m, 621 f, 404 f.

1,10'-Fenantrolina ( $4000-300\text{ cm}^{-1}$ ): 1640 m, 1615 m, 1585 m, 1560 m,  
1506 m, 1503 f, 1490 m, 1430 m, 1423 f, 1347 m, 1305 d, 1218 m, 1165 d, -  
1135 m, 1089 f, 1075 d, 1038 m, 994 d, 984 m, 954 d, 935 d, 885 d, 854 f,  
778 m, 736 f, 724 m, 624 f, 508 d, 412 m.

2,9-Dimetil-1,10-Fenantrolina ( $4000-300\text{ cm}^{-1}$ ): 1670 m, 1612 m, --  
1589 m, 1572 h, 1537 m, 1508 m, 1488 h, 1421 h, 1402 d, 1297 d, 1277 d,-  
1221 m, 1206 m, 1167 d, 1136 d, 1103 d, 1022 d, 972 d, 932 d, 917 d, ---  
882 d, 850 mf, 852 d, 812 d, 782 f, 752 m, 732 mf, 722 h, 687 d, 677 d,-  
572 d, 544 f, 436 md, 424 m, 300 m.

Diacetildihidrazona ( $4000-300\text{ cm}^{-1}$ ): 3335 f, 3180 f, 1632 m, ----  
1580 m, 1454 m, 1433 m, 1360 d, 1303 d, 1275 m, 1123 m, 1080 m, 1010 m, -  
940 m, 740 f.a, 660 a, 535 d, 455 m, 230 d.

6.0

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

#### COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg, CON 2,2'-BIPYRIDINA, 1,10-FENANTROLINA, 2,9-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA Y DIACETILDIHIDRAZONA.

En el estudio de los tiocianatos dobles de Zn y Hg con los distintos ligandos a que se refiere este trabajo se discute en primer lugar brevemente la síntesis de estos compuestos en función de los compuestos de partida empleados y la proporción molar Zn/ligando de la reacción, utilizando los datos analíticos y las medidas de conductividad como base primaria de identificación de los productos aislados.

En segundo lugar se estudian y asignan los espectros infrarrojos en la región de 4000 a 300  $\text{cm}^{-1}$ , en la que aparecen las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  y  $\delta(\text{N}\equiv\text{CS})$  debidas al grupo tiocianato, junto con numerosas vibraciones del ligando. Este estudio permite hacer una primera aproximación a la naturaleza de los distintos complejos formados.

Por último, se realiza un estudio conjunto de los espectros IR en la región de baja frecuencia (400-200  $\text{cm}^{-1}$ ), utilizando el método del cambio isotópico del metal, con lo que es posible distinguir las bandas que corresponden a vibraciones metal-ligando (M-L) de las vibraciones de los ligandos activadas por coordinación.

#### A.1. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON BIPYRIDINA

##### - Preparación y propiedades de los complejos.

Por reacción  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ , formado in situ a partir de disoluciones etanólicas de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , con una disolución de bipy en etanol absoluto, en proporción molar 1:1 y 1:2 se aíslan las es-

pecies  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$  y  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{bipy}$  respectivamente. Si se hace la reacción en proporción molar 1:3 no se aísla el compuesto correspondiente a dicha proporción, sino el compuesto 1:2. Hay que hacer notar que si se parte de  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  en vez de cloruro de Cinc, para formar el tiocianato doble, las especies aisladas son las mismas.

Ambos compuestos son sólidos blancos microcristalinos, insolubles en los disolventes orgánicos de polaridad media y solubles en DMSO y DMFA. Las medidas de la conductividad (Tabla I) en DMSO y DMFA dan valores intermedios entre los correspondientes a compuestos no electrolitos y a los electrolitos 1:1, por lo que se pueden considerar como no electrolitos. Es posible, de acuerdo con Reynolds (42) que exista una interacción considerable con el disolvente que origine una cierta concentración de especies iónicas en disolución.

Los compuestos son térmicamente bastante estables y se descomponen, sin fundir, aproximadamente a 200 °C.

- Espectros infrarrojos (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ )

La Tabla II recoge las frecuencias IR que aparecen en esta región. Por lo que respecta a las vibraciones del ligando coordinado, hay que destacar los desplazamientos y desdoblamientos, en los dos compuestos, de sus frecuencias características con relación a las del ligando libre, hecho observado en la bibliografía para otros complejos (43, 44)

Entre los más notables están los de las bandas correspondientes a tensiones  $\nu(\text{C}-\text{C})$  de los anillos, entre 1605 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 1586 y 1572  $\text{cm}^{-1}$  del ligando libre originan un grupo de --

TABLA I. Conductividad molar de los compuestos  $ZnHg(SCN)_4 \cdot n(L)$  en dimetilsulfóxido, dimetilformamida como disolventes,  $\Lambda$  ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )

---

<u>Compuesto</u>	<u>DMSO</u>	<u>DMFA</u>
$ZnHg(SCN)_4 \text{bipy}$	29,69	26,58
$ZnHg(SCN)_4 \cdot 2\text{bipy}$	44,56	47,30
$ZnHg(SCN)_4 \text{phen}$	36,70	36,95
$ZnHg(SCN)_4 \cdot 2\text{phen}$	37,87	47,34
$ZnHg(SCN)_4 \cdot 3\text{phen}$	105,20	110,40
$ZnHg(SCN)_4 \text{DMP}$	39,14	40,95
$ZnHg(SCN)_4 \cdot 2\text{DMP}$	44,35	48,70
$ZnHg(SCN)_4 \text{DDH}$	40,11	42,30
$ZnHgCl_2(SCN)_2 \text{DDH}$	43,21	44,80

TABLA II. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot n(\text{bipy})$   
 $n = 1,2.$

bipy	Asignación	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{bipy}$
	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})_p$	2160 mf 2135 h	2147 h 2130 mf
	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})_t$	2120 f 2080 m	2110 f 2075 h
1580 f 1572 f	$\nu (\text{CC})$	1605 f 1595 f 1578 m 1568 m	1602 f 1592 f 1572 m 1562 d
1467 f 1420 f		1490 d 1470 m 1402 f	1490 m 1470 m 1440 f
1300 h 1248 m 1205 d 1167 md 1148 d 1137 md		1315 m 1282 d 1240 m 1173 m 1158 m	1311 m 1250 d 1172 m 1156 m
1090 m 1073 d 1040 m		1100 d 1065 m 1045 m	1100 d 1060 d 1044 d
992 d		$\alpha (\text{CCC})$	1025 m 1022 f 1015 m
985 md 973 md 959 h 757 f 739 f 733 h 723 h	$\gamma (\text{C-H})$	945 d 920 d 810 d 787 d 768 f 760 mf 735 f 732 mf	910 d 809 m 786 m 776 f 764 f 740 f 735 f
656 m 653 m		$\delta (\text{CC})$	679 f 652 f
621 f	$\alpha (\text{CCC})$	629 f	648 m 628 m
	$\delta (\text{SCN})$	470 f 455 m 446 m	470 m 456 f 447 f 434 m
428 md 404 f		L(A)	425 m 409 f
	L(B)	354 d	351 d

bandas a 1605, 1595, 1578 y 1568  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$  y a 1602, 1592, 1570 y 1562  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$ . Estas bandas parecen desplazarse ligeramente hacia frecuencias más bajas al pasar del complejo 1:1 al complejo 1:2.

También parece ser sensible a la composición 1:1 ó 1:2 del complejo la banda de deformación del anillo  $\alpha(\text{CCC})$ , que aparece a 992 en el ligando libre y origina bandas a 1025, 1022 y 1015  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo 1:1 y a 1020, 1010  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo 1:2. Son también notables los desplazamientos y desdoblamientos de las bandas  $\gamma(\text{C-H})$  que aparecen a 757 y 739  $\text{cm}^{-1}$  en el ligando libre, que se asignan a dos dobletes a 768 y 760  $\text{cm}^{-1}$  y a 735 y 732  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo 1:1 y a 776 y 764  $\text{cm}^{-1}$  y a 740 y 735  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo 1:2.

En la zona de 425 a 350  $\text{cm}^{-1}$  aparecen dos bandas designadas usualmente en la literatura con las letras A y B, de las cuales la primera ya existía en el ligando libre y la segunda es una banda activada por coordinación (45,46). La banda L(A), que en el ligando libre aparecía a 404  $\text{cm}^{-1}$ , se desplaza dando dos componentes a 425 y 409  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 1:1 y a 423 y 410  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 1:2. Las bandas que aparecen a 354  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto 1:1 y a 351  $\text{cm}^{-1}$  para el 1:2 se asignan la vibración L(B) del ligando activada por coordinación (45,47). En esta zona no aparecen más vibraciones del ligando.

En la región de 350-200  $\text{cm}^{-1}$  se observan varias bandas excitadas del ligando, junto con las frecuencias metal-ligando. El estudio detallado de esta zona, por su especial interés, se realiza en el Apartado A.6.

En la región de  $2000-2200\text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas a 2160, 2135, 2120,  $2080\text{ cm}^{-1}$  en el complejo 1:1 y a 2147, 2130, 2110 y  $2075\text{ cm}^{-1}$  en el complejo 1:2, que se asignan a vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los grupos tiocianato. De éstas, las dos más altas corresponden claramente a tiocianatos puente y las dos más bajas, a tiocianatos terminales, de acuerdo con la bibliografía (3,48,49,50 ).

Por otro lado es de destacar el notable desplazamiento hacia frecuencias menores que experimentan las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  al pasar del compuesto 1:1 al 1:2, lo cual parece estar relacionado con el cambio en el número de coordinación del metal de 4 a 6.

Las frecuencias de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , que deben aparecer en la región de  $800-700\text{ cm}^{-1}$ , no son observables debido a la presencia de bandas fuertes del ligando en esta región. Las restantes bandas de los grupos NCS son las correspondientes a las vibraciones de deformación  $\delta(\text{NCS})$ , que aparecen en la región de  $500\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  ( 3, 16, 21,22,23,31 ) y que sólo experimentan ligeros desplazamientos al pasar del complejo 1:1 al 1:2.

A la vista de todos estos resultados se deduce que ambos compuestos son moleculares y que en ellos existen dos grupos tiocianatos puentes entre el átomo de Zn y el átomo de Hg. A este último estarían coordinados también por el azufre los dos tiocianatos terminales. En el compuesto 1:1 el átomo de Zn estaría, coordinado tetraédricamente a dos nitrógenos de los grupos tiocianatos puentes y a dos nitrógenos del ligando bipy, mientras que en el compuesto 1:2, el Zn estaría coordinado octaédricamente a los cuatro nitrógenos de

de las dos moléculas de ligando y a los dos nitrógenos de los tiocianatos puentes y el mercurio seguiría manteniendo la misma coordinación. Posiblemente la interacción con los disolventes DMSO y DMFA rompe, al menos parcialmente, los puentes  $\text{SCN}^-$  y origina especies iónicas  $(\text{Hg}(\text{SCN})_4)^{2-}$  y  $\text{Zn}(\text{bipy})_n\text{S}_{6-2n}$  ( $n = 1,2$ ).

#### A.2. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON FENANTROLINA

##### - Preparación y propiedades de los complejos.

Si se hace reaccionar el  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ , formado como se ha indicado anteriormente, con una disolución etanólica de phen, en proporción molar 1:1 y 1:2, se obtienen los compuestos:  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$  y  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{phen}$ , respectivamente.

Si se utiliza  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  en vez de  $\text{ZnCl}_2$  como producto de partida para la preparación del tiocianato doble, se obtienen los mismos compuestos.

El complejo  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{phen}$  se forma únicamente cuando se parte de  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y el tiocianato doble formado se hace reaccionar con el ligando en proporción molar 1:3 (Zn/ligando). Todos los compuestos son sólidos blancos microcristalinos. Por lo que respecta a la solubilidad y las medidas de conductividad para los compuestos de composición 1:1 y 1:2, los resultados son similares a los correspondientes compuestos con bipy.

La solubilidad del compuesto 1:3 es semejante a la de los complejos anteriores, pero su conductividad en DMSO da un valor (Tabla I) comprendido entre los correspondientes a electrolitos 1:2 y 1:3- en dicho disolvente, por lo que puede asignarse a este complejo la-

fórmula iónica  $(Zn(phen)_3)(Hg(SCN)_4)$ .

- Espectro infrarrojo (4000-350  $cm^{-1}$ )

En la Tabla III se dan las frecuencias de las bandas que aparecen en esta región en los espectros de los tres complejos y en el ligando libre.

Por lo que respecta a las vibraciones del ligando, se observan desplazamientos y desdoblamientos similares a los señalados para los complejos con bipy, de los cuales los más notables son los correspondientes a las vibraciones de tensión  $\nu(C-C)$  (1625-1340  $cm^{-1}$ ), a la deformación  $\alpha(CCC)$  de los anillos (984 y 954  $cm^{-1}$ ) y a las deformaciones  $\gamma(C-H)$  (854 y 736  $cm^{-1}$ ).

También en este caso en la zona de 430-350  $cm^{-1}$  aparece una banda designada como L(A), que se encuentra a 412  $cm^{-1}$  en el ligando libre, a 422  $cm^{-1}$  en los compuestos 1:1 y 1:2 y a 430  $cm^{-1}$  en el compuesto 1:3. En esta zona no aparecen más vibraciones del ligando. En el espectro de baja frecuencia, que se estudiará en el Apartado A.6 aparecen varias bandas del ligando activadas por coordinación.

Por lo que se refiere a los grupos tiocianato, en la zona de 2000-2200  $cm^{-1}$ , en la que aparecen las vibraciones de tensión  $\nu(C\equiv N)$  de los mismos, se observan bandas a 2160, 2140, 2090 y 2075  $cm^{-1}$  compuesto 1:1 y a 2130, 2115, 2083 y 2070  $cm^{-1}$  en el compuesto 1:2. De éstas las dos de frecuencia más alta se asignan a grupos tiocianatos puentes y las dos más bajas, a tiocianatos terminales. En el compuesto 1:3 sólo aparecen bandas a 2110, 2080 y 2060  $cm^{-1}$  por lo que se asignan exclusivamente a las vibraciones de tensión  $\nu(C\equiv N)$  de grupos tiocianatos terminales.

TABLA III. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot n(\text{phen})$   $n=1,2,3$

phen	Asignación	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{phen}$	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{phen}$
	$\nu (\text{C}=\text{N})_p$	2160 f 2140 m	2130 m 2115 f	
	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})_t$	2090 m 2075 m	2083 m 2070 f	2110 m 2080 f 2060 f
1640				
1615 m		1620 m	1620 m	1615 m
1585 m		1585 d	1585 h	1580 m
1560 m		1580 m	1578 m	1568 m
1506 m	$\nu (\text{C}-\text{C})$	1512 f	1508 f	1509 d
1503 f	anillo	1495 m	1490 m	1487 m
1490 m			1450 m	1440 d
1430 m		1423 f	1422 f	1420 f
1423 f		1340 m	1340 m	1332 m
1347 m				
		1320 d	1318 d	1310 d
1305 d			1303 d	
1218 m	$\beta (\text{C}-\text{H})$	1222 d	1220 m	1215 m
			1208 d	1200 d
1165 md		1145 m	1140 m	1133 m
1135 m		1105	1102 m	1185 m
1099 f			1090 m	1093 m
994 md	$\alpha (\text{CCC})$	992 d	970 d	965 h
984 m		974 d		958 d
		952 md	930 md	
954 md		937 d	897 d	892 d
935 md		893 m	866 f	860 f
883 d	anillo	867 f	847 f	842 f
854 f	carbocíc.	847 f	844 f	
	$\gamma (\text{C}-\text{H})$	840 f	830 d	
778 m	anillo	772 f	800 d	796 d
736 f	heterocíc.	767 m	772 m	773 d
724 m		752 d	769 m	760 m
		743 d	763 d	720 mf
		732 h	753 d	718 f
		726 f	724 f	
		722 f	713 h	
		667 md	641 f	
624 f	$\gamma (\text{CCC})$	646 m	638 f	633 f
		641 f	623 d	
		602 md	617 d	
		470 m	464 m	478 m
	$\delta (\text{SCN})$	466 m	447 m	465 m
		455 d	437 d	442 m
		446 f	427 d	437 h
412 m	L(A)	422 m	427 d	430 m

Hay que destacar el desplazamiento hacia frecuencias menores que experimentan las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  al pasar del compuesto 1:1 al 1:2. Este desplazamiento se atribuye al cambio en el número de coordinación del metal de 4 a 6. Por otro lado la desaparición en el compuesto 1:3 de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los grupos tiocianatos puentes pone de manifiesto que la coordinación de la tercera molécula del ligando rompe los puentes de tiocianato, con formación de un compuesto catiónico-aniónico de fórmula  $(\text{Zn}(\text{phen})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$  con coordinación 6 en el Zn y 4 en el Hg, lo cual es coherente con los resultados de las medidas de conductividad.

Las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , que deben aparecer en la región de  $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , no se han podido observar, debido a la pequeña intensidad que suelen tener y a la presencia de numerosas e intensas bandas del ligando en esta zona.

Por otra parte en la zona correspondiente a las vibraciones de deformación del grupo tiocianato  $\delta(\text{NCS})$ , de  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , aparecen unas bandas que se desplazan hacia menores frecuencias, al pasar del compuesto 1:1 al 1:2 y de éste al 1:3, aunque estos desplazamientos son de menos importancia que los de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . Estas bandas presentan también desdoblamientos que son mayores en los complejos 1:2 y 1:3.

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente expuestos podemos decir en primer lugar, que los complejos 1:1 y 1:2 son compuestos moleculares con tiocianatos puentes entre el átomo de Zn y el Hg, y que a éste último están unidos los tiocianatos terminales a -

través del azufre. En segundo lugar, que en el compuesto 1:1 ambos átomos metálicos tienen coordinación 4, y que en el compuesto 1:2 - el átomo de Zn alcanza la coordinación 6 al unirse la segunda molécula de fenantrolina. Por último se puede concluir también que el - compuesto 1:3 es un complejo catiónico-aniónico en el que el Zn tiene coordinación 6, manteniendo sus posiciones de coordinación ocupadas por los nitrógenos de tres moléculas de ligando, mientras que - el Hg se mantiene coordinado a los azufres de cuatro grupos tiocianatos, que en este caso son todos terminales.

#### A.3. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON DIMETILFENANTROLINA.

##### - Preparación y propiedades de los complejos.

En las reacciones con DMP en proporción molar 1:1 y 1:2, la - composición de los complejos obtenidos:  $ZnHg(SCN)_4 \cdot DMP$  y -----  $ZnHg(SCN)_4 \cdot 2 DMP$ , corresponde a la proporción de reacción Zn/ligando empleada, independientemente de que se use  $ZnCl_2$  ó  $Zn(SCN)_2$  como producto de partida para la formación del tiocianato doble.

La reacción en proporción molar 1:3 da el complejo 1:2, no lo grándose aislar nunca el compuesto 1:3. Ambos compuestos son sólidos blancos microcristalinos y se observa el mismo comportamiento - de solubilidad y conductividad que en los complejos 1:1 y 1:2 de bipy y phen.

##### - Espectros infrarrojos ( $4000-350\text{ cm}^{-1}$ )

En la Tabla IV se dan las frecuencias que aparecen en los espectros IR de los complejos con DMP aislados, junto con las del ligando libre.

TABLA IV. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot n(\text{OMP})$   
 $n = 1, 2.$

OMP	Asignación	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{OMP}$	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{OMP}$
	$\nu (\equiv\text{N})_p$	2160 f 2130 d	2154 m 2127 f
	$\nu (\text{C}=\text{N})_t$	2118 d 2095 f 2080 f	2113 m 2075 f 2052 f
1612 m 1589 m 1572 h 1537 m 1508 m 1488 h 1402 d	$\nu (\text{CC})$	1620 m 1590 m 1570 m 1500 f 1428 m 1380 m	1620 m 1580 f 1568 m 1510 h 1502 mf 1425 m 1369 m
1297 d 1277 d 1221 m 1206 m 1167 d 1136 m 1103 d	$\beta (\text{C-H})$	1300 d 1225 m 1152 m 1115 d	1300 d 1252 d 1228 m 1154 f 1110 d
1022 d 1002 d	$\alpha (\text{CCC})$	1030 d 1020 h 1015 h	1030 d 998 md
972 d 952 md 917 md 882 f 850 mf 812 d 782 f 752 m 732 mf 722 h	anillo carbocíc. $\gamma (\text{C-H})$ anillo heterocíc.	945 d 893 d 872 d 861 f 845 h 812 d 787 f 770 m 728 mf 731 h	940 d 875 m 865 f 814 m 789 m 772 m 727 mf 731 h
687 d 677 d	$\delta (\text{CC})$	681 f 667 m	682 f 669 d
637 f	$\alpha (\text{CCC})$	662 m 652 m	663 m 654 m
554 f	$\delta (\text{CC})$	552 f	551 f
	$\delta (\text{SCN})$	472 m 448 m 438 m	480 m 474 h 452 d 444 d 436 m
424 m	L(A) L(A')	429 m 419 d 410 d	420 m 410 d 408 d

Como ocurría con los ligandos similares bipy y phen, se observan en los complejos de DMP desplazamientos y desdoblamientos en muchas de las bandas del ligando con relación a las del ligando libre. De ellos, como en los casos anteriores, los más notables son los observados en las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C C})$  -- (1624-1400  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\alpha(\text{CCC})$  (1022,1002  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\gamma(\text{C-H})$  (850 y 732  $\text{cm}^{-1}$ ).

En la región de 440-350  $\text{cm}^{-1}$  las bandas L(A) del ligando a -- 436 y 424  $\text{cm}^{-1}$  se desplazan en el compuesto 1:1 a 438, 429  $\text{cm}^{-1}$  y a 436, 420  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 1:2. Una banda débil y desdoblada que aparece en el compuesto 1:1 a 419, 410  $\text{cm}^{-1}$  y a 410, 408  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:2 puede atribuirse a una frecuencia del ligando activada por coordinación, que, por aparecer en el intervalo de la banda L(A) del ligando libre, hemos denominado L(A') (43). En la región de 350 a -- 200  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas del ligando activadas por coordinación, que se supone serán semejantes a las de la fenantrolina (46,51,52). También deben encontrarse en esta región las frecuencias asociadas con los enlaces metal-ligando. El estudio de esta región, por su especial interés, se realizará en el Apartado A.6 .

Las vibraciones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los grupos tiocianato, en la región de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ , aparecen como absorciones muy intensas a 2160, 2130, 2118, 2090, 2080, para el compuesto 1:1 y a 2154, 2127, 2113, 2075, 2052  $\text{cm}^{-1}$  para el compuesto 1:2, siendo claramente las de frecuencias más altas las correspondientes a los grupos tiocianato --- puentes, y las de menor frecuencia, las correspondientes a los grupos tiocianato terminales.

Como en los casos de los compuestos con ligandos bipy y phen,

es notable el desplazamiento hacia menores frecuencias que se observa en las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  debido al aumento de número de coordinación de 4 a 6, al pasar del compuesto 1:1 al 1:2.

Lo mismo que en los compuestos anteriores, la asignación de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$  es prácticamente imposible, debido a la gran cantidad de bandas que presenta en esta zona el ligando.

De  $500\text{-}440\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas que se asignan a las vibraciones de deformación  $\delta(\text{NCS})$  del grupo tiocianato, que sufren desplazamientos menos manifiestos que en el caso de las  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . En estas deformaciones se observan mayores desdoblamientos en el compuesto 1:2 que en el 1:1.

Por los resultados obtenidos se deduce que ambos compuestos son moleculares, que en el compuesto 1:1 existen tiocianatos puente entre los dos átomos metálicos, y que ambos metales poseen coordinación tetraédrica, en la que el átomo de Zn tiene sus posiciones de coordinación ocupadas por los dos átomos de nitrógeno de la DMP, y por los dos átomos de nitrógeno de los dos grupos tiocianato puente, mientras que el átomo de Hg está unido a cuatro azufres, dos de los grupos tiocianatos puentes y otros dos de los grupos tiocianatos terminales. En el caso del compuesto 1:2, el entorno del átomo de Hg es igual que en el complejo 1:1 y el átomo de Zn pasa a coordinación 6, al entrar una segunda molécula de DMP aportando dos nuevos nitrógenos que ocuparán las dos posiciones de coordinación restantes.

#### A.4. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON DIACETILDIHIDRAZONA.

##### - Preparación y propiedades de los complejos.

La reacción a partir de disoluciones etanólicas de  $ZnCl_2$ ,  $Hg(SCN)_2$  y DDH en proporción molar 1:1 hasta 1:3 da siempre un complejo de composición 1:1 por lo que respecta a la proporción Zn/DDH, en el que el Cl no es sustituido por  $SCN^-$  y al que se asigna la fórmula  $ZnHg(SCN)_2Cl_2 \cdot 2 DDH$  sobre la base de los datos de análisis y de su espectro IR.

Sin embargo si la reacción se realiza en las mismas condiciones pero a partir de  $Zn(SCN)_2$ , no se obtiene ningún producto definido para la reacción en proporción molar 1:1 y las reacciones en proporción molar 1:2 hasta 1:5 conducen al mismo compuesto 1:2, de fórmula  $ZnHg(SCN)_4 \cdot 2 DDH$ .

Los compuestos son muy poco solubles en los disolventes orgánicos de polaridad media y solubles en DMSO y DMFA. Las medidas de conductividad corresponden a compuestos no electrolitos.

##### - Espectros infrarrojos ( $4000-350\text{ cm}^{-1}$ )

En la Tabla V se dan las frecuencias que aparecen en los espectros IR de los complejos aislados y de ligando libre en esta región y su asignación.

En primer lugar hay que destacar las modificaciones principales que experimentan las vibraciones del ligando por efecto de la coordinación en ambos compuestos, teniendo en cuenta asignaciones de la literatura (52). Así las bandas a  $3335$  y  $3180\text{ cm}^{-1}$  del ligando libre, asignadas a  $\nu_{as}(NH_2)$  y  $\nu_s(NH_2)$  respectivamente sufren-

TABLA V. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2\text{DDH}$  y  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4\cdot 2\text{DDH}$

ODH	Asignación	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2\text{DDH}$	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4\cdot 2\text{DDH}$
3335 m 3180 f	$\nu (\text{NH}_2)$	3375 m 3290 m 3208 m	3417 h 3385 f 3340 h 3280 m 3200 m
	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})_p$	2159 mf 2142 m 2126 h	2145 d 2128 f
	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})_t$		2111 f 2075 h
1580 m	$\nu (\text{C}=\text{N})$	1610 ma	1610 fa
1123 m 1080 m	$\nu (\text{N}-\text{N})$	1132 m 1092 m	1145 m 1093 m
	$\nu (\text{C}=\text{S})$	774 d 702 d	775 d 703 d
740ma 660 m	$\delta (\text{NH}_2)$	678 ma	748 d 675 ma
	$\delta (\text{SCN})$	468 m 453 h 445 m 415 h	472 m 465 m 458 m 438 m
455 m		453 h	458 m

desplazamientos y desdoblamientos al coordinarse y dan una serie de bandas a 3375, 3290 y 3208  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{DDH}$  y a 3417, 3385, 3340, 3280 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$ .

Por otra parte las bandas que aparecen claramente definidas a 1632 y 1580  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del ligando libre, que se asignan a  $\delta(\text{NH}_2)$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  respectivamente, en el espectro de ambos complejos originan una única banda, ancha y con un hombro, a 1610  $\text{cm}^{-1}$ , que se asigna a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y que, al desplazarse por coordinación hacia frecuencias más altas, enmascara a  $\delta(\text{NH}_2)$ . Este desplazamiento hacia frecuencias más altas de  $\nu(\text{C}=\text{N})$  se atribuye al cambio de configuración trans- a la cis de la molécula del ligando DDH al pasar de libre a coordinado ( 53, 54)

Hay que resaltar también el desplazamiento de la vibración de tensión  $\nu(\text{N}-\text{N})$ , ( 54 ) que en el ligando libre aparece a 1123  $\text{cm}^{-1}$  y se encuentra a 1132  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$  y a 1145  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$ .

En la zona del rocking de los grupos  $\text{NH}_2$ , de 800-600  $\text{cm}^{-1}$  se observa en el ligando libre una banda ancha con dos máximos a 740 y 660  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, que mantiene al coordinarse el ligando una estructura parecida, observándose en  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$  máximos a 678  $\text{cm}^{-1}$  y a 748 y 675  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$ . Hay que hacer notar que en esta zona se encuentran también las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$ .

A 535 y 455  $\text{cm}^{-1}$  se observan bandas en el ligando libre que se mantienen prácticamente inalteradas en ambos compuestos.

En la zona de vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los grupos - tiocianatos, de  $2000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ , aparecen bandas a  $2159$  y  $2142\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2\cdot\text{DDH}$  y a  $2145$ ,  $2128$ ,  $2111$  y  $2075\text{ cm}^{-1}$  en -----  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4\cdot 2\text{ DDH}$ . Como puede observarse, en  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2\cdot\text{DDH}$  los valores de  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  corresponden a tiocianatos puente, mientras que en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4\cdot 2\text{ DDH}$  las dos más altas corresponden a tiocianatos - puente y las dos más bajas, a tiocianatos terminales.

En la región de  $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  se observan las vibraciones ---  $\nu(\text{C}=\text{S})(48,49,50)$ , que se asignan en  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2\cdot\text{DDH}$  a  $774$ ,  $702\text{ cm}^{-1}$  y a  $775$ ,  $703\text{ cm}^{-1}$  en  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4\cdot 2\text{ DDH}$ . Como puede observarse, estas vibraciones aparecen prácticamente a las mismas frecuencias - en ambos complejos.

Las bandas que aparecen entre  $500$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  se asignan a vi braciones de deformación del grupo tiocianato  $\delta(\text{SCN})$ , excepto la - asignada anteriormente al ligando a  $455\text{ cm}^{-1}$ . Estas vibraciones apa recen prácticamente a las mismas frecuencias en ambos compuestos.

La zona de bajas frecuencias se estudia en el Apartado A.6.

De lo expuesto anteriormente se puede deducir que en -----  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2\cdot\text{DDH}$  sólo existen tiocianatos puentes entre los dos- - átomos metálicos, por lo que una posibilidad es que los dos átomos de Cl estén coordinados al Hg, manteniendo ambos átomos metálicos - un entorno tetraédrico, con la molécula de DDH coordinada al Zn.

Es posible también que se formen estructuras polímeras con cloros y tiocianatos puentes con coordinación 6 en el Zn, lo cual implicaría la ausencia de bandas que puedan asignarse a  $\nu(\text{Hg-Cl})$  en el espectro de baja frecuencia.

En  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$  la presencia de dos bandas de tensión  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$  correspondientes a tiocianatos puente y otras dos correspondientes a tiocianatos terminales unidos por el S, permite suponer que los grupos SCN terminales y puentes están unidos al Hg por el S, manteniendo este átomo la coordinación 4, mientras que el Zn está unido a los dos tiocianatos puente por el N y alcanza su coordinación 6 por unión a los 4 nitrógenos imínicos de las dos moléculas de DDH.

A.5. DISCUSION GENERAL COMPARATIVA DE LOS COMPLEJOS DE Zn Y Hg CON BIPY, PHEN, DMP Y DDH SOBRE LA BASE DE SU COMPOSICION Y DE SU ESPECTRO IR EN LA REGION DE  $4000-300 \text{ cm}^{-1}$ .

En las reacciones con los ligandos bipy, phen y DMP en proporción molar 1:1 y 1:2, la composición de los complejos obtenidos corresponde a la proporción de reacción Zn/ligando empleada, independientemente de que se use  $\text{ZnCl}_2$  ó  $\text{Zn}(\text{SCN})_2$  como producto de partida. Las reacciones en proporción molar 1:3 solamente dan el complejo correspondiente a esta composición en el caso de la fenantrolina, mientras que los ligandos bipyridina y dimetil-fenantrolina, llegan a dar sólo los complejos 1:2.

En el caso de la reacción con DDH a partir de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  para dar  $\text{ZnHgCl}_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{DDH}$  llama la atención que no se forme ningún compuesto de composición definida hasta que se alcanza la proporción

molar 1:2 (Zn/DDH) de la reacción y que no se adicione una nueva molécula del ligando aunque la proporción molar de la reacción sea 1:3 o superior. El primero de estos hechos podría justificarse suponiendo que cuando se alcanza la proporción molar 1:2 las moléculas de DDH rompen todos los puentes  $\text{SCN}^-$  del tiocianato doble previamente formado, coordinándose a ambos metales, y posteriormente el  $\text{DDH Zn(NCS)}_2$  formado se une al  $\text{HgCl}_2$  presente en la disolución, con lo que en la disolución quedaría únicamente  $\text{Hg(SCN)}_2 \cdot \text{DDH}$ . El hecho de que no se obtenga un compuesto que contenga dos moléculas de DDH por átomo de Zn, aunque se empleen proporciones de reacción 1:3 o superiores, puede justificarse únicamente si se supone que el Zn en el compuesto formado tiene ya coordinación 6 por formación de cadenas polímeras con SCN y Cl puentes y que este compuesto es más insoluble que los que podrían formarse con mayor contenido de DDH.

Hay que destacar también el hecho de que no se aísla ningún compuesto definido cuando se hace reaccionar el tiocianato doble  $\text{ZnHg(SCN)}_4$  previamente formado con DDH en proporción molar 1:1 y que cuando se emplea una proporción molar 1:2 ó superior se aísla solamente el complejo  $(\text{DDH})_2\text{Zn(NCS)}_2\text{Hg(SCN)}_2$ . La razón de este comportamiento puede ser la elevada insolubilidad de dicho complejo con relación a especies 1:1 ó 1:3 (éstas últimas serían iónicas) que pudieran formarse.

Parece ser que en todos los casos en los que se forman complejos cuya composición no corresponde a la proporción Zn/ligando empleada en la reacción la solubilidad desempeña un papel importante. Para comprobar esta hipótesis se ha intentado evaluar la solubilidad de los complejos 1:2 y 1:3 aislados sobre la base de las medidas

de las absorbancias de la transición  $\pi^* \leftarrow \pi$  del ligando coordinado en disoluciones saturadas de los distintos complejos en etanol absoluto y suponiendo que los coeficientes de extinción molar de estas transiciones internas del ligando no se alteran notablemente -- por la coordinación con relación a los del ligando libre. En la Tabla VI se dan los valores de la solubilidad así obtenidos.

De estos valores se deduce que el complejo 1:3 con fenantrolina es más insoluble que el 1:2 y ésta puede ser una razón que justifique que el complejo 1:3 pueda aislarse. El complejo 1:2 con fenantrolina es más soluble que los correspondientes complejos con bipy y DDH y casi igualmente soluble que el complejo con DMP. Esto hace sospechar que los complejos 1:2 de bipy y DDH sean las especies más insolubles y estables que puedan formarse con estos ligandos. En el caso de la DMP los impedimentos estéricos pueden ser una causa más -- de que no se forme el complejo 1:3.

De los datos de conductividad y de los espectros IR se deduce que todos los complejos 1:1 de tiocianatos dobles de Zn y Hg, son especies moleculares monómeras. Los compuestos en proporción molar 1:1 con bipy, phen y DMP presentan coordinación 4 en ambos metales; el ligando siempre actúa como bidentado, coordinándose por sus dos nitrógenos al átomo de Zn. En todos ellos existen dos tiocianatos puente, unidos al Zn por el N y al Hg por el S, y dos tiocianatos terminales unidos por el S al átomo de Hg, de acuerdo con la -- teoría de Pearson (60-62), según la cual las interacciones blando-blando (Hg-S) y duro-duro (Zn-N) son las más probables. Puede, por -- tanto, asignarse a los tiocianatos complejos dobles de Zn y Hg en --

TABLA VI. Solubilidades (mol/litro) de los complejos 1:2 y 1:3 aislados en etanol a 25°C determinados espectroscópicamente. (a)

<u>Compuesto</u>	<u>Solubilidad</u>
$(bipy)_2Zn(NCS)_2Hg(SCN)_2$	$1,16 \cdot 10^{-5}$
$(phen)_2Zn(NCS)_2Hg(SCN)_2$	$5,40 \cdot 10^{-5}$
$(DMP)_2Zn(NCS)_2Hg(SCN)_2$	$5,30 \cdot 10^{-5}$
$(DDH)_2Zn(NCS)_2Hg(SCN)_2$	$1,38 \cdot 10^{-5}$
$[Zn(phen)_3]_3[Hg(SCN)_4]$	$2,30 \cdot 10^{-5}$

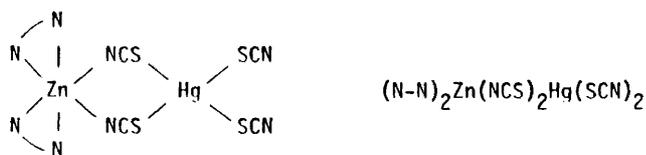
a) Las longitudes de onda (nm) de las bandas del ligando utilizadas son respectivamente 268, 272, 274 y 265 para los ligandos bipy, phen, DMP y DDH.

proporción molar 1:1 la fórmula estructural general:



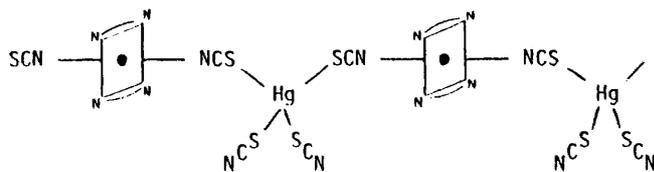
(N-N = bipy, phen, DMP)

Los complejos en proporción molar 1:2 de bipy, phen, DMP y -- DDH son similares a los 1:1 por lo que respecta a los tiocianatos, pero el Zn presenta coordinación 6 al ocupar otras dos posiciones - de coordinación los dos nitrógenos procedentes de la segunda molécula del ligando. El entorno de coordinación para el átomo de Hg es - el mismo que en los compuestos 1:1. Puede, por tanto asignarse a es tos compuestos 1:2 la fórmula estructural general:



(N-N = bipy, phen, DMP, DDH)

Es también posible, respetando todas las conclusiones anteriores, una estructura polímera del tipo:



En proporción molar 1:3 sólo se forma el compuesto  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$ , que, como se deduce de su análisis, conductividad molar y espectro IR, es un compuesto aniónico-catiónico al que se puede --- asignar la fórmula  $(\text{Zn}(\text{phen})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ .

En cuanto al complejo con DDH de composición  $\text{ZnHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{DDH}$ , el espectro IR en la región estudiada sólo permite concluir la presencia de tiocianatos puente y no se puede deducir de él si se trata de especies monómeras  $(\text{DDH})\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{HgCl}_2$  ó de especies polímeras en las que también los cloros son puentes y completan la coordinación 6 del Zn.

A.6. ESTUDIO GENERAL DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPLEJOS TIO--  
CIANATOS DOBLES DE Zn Y Hg CON BIPY, PHEN, DMP Y DDH EN LA REGION -  
DE BAJAS FRECUENCIAS.

El Estudio de la región de  $350-200\text{ cm}^{-1}$  del espectro IR de --  
los complejos presenta el problema de distinguir las frecuencias --  
metal-ligando de las vibraciones de los ligandos excitados por coor--  
dinación ( 46, 55, 56 ). El método aplicado con más éxito hasta -  
este momento es el del desplazamiento isotópico del metal, que con--  
siste en preparar el mismo compuesto con dos isótopos del metal que  
se diferencien al menos en 4 u.m.a., con lo que las frecuencias me--  
tal-ligando se desplazarán de 2 a  $6\text{ cm}^{-1}$  cuando se trate de vibra--  
ciones de tensión ( 35,57,58,59) al pasar de un isótopo a otro. En  
la región estudiada sólo cabe esperar vibraciones de tensión.

Para este estudio se ha empleado la mezcla isotópica natural--  
del Zn (50 % de  $^{64}\text{Zn}$ , 26 % de  $^{66}\text{Zn}$ , 4,2 % de  $^{67}\text{Zn}$ , 18 % de  $^{68}\text{Zn}$  y -  
0,8 % de  $^{70}\text{Zn}$ ) y  $^{68}\text{Zn}$  (97,91 %). Solamente se han obtenido los com--  
puestos de  $^{68}\text{Zn}$  que pueden prepararse a partir del  $\text{ZnCl}_2$ . La prepa--  
ración en microescala de dichos compuestos se describe en la parte--  
experimental.

Los espectros se han tomado una media de tres veces, con una--  
velocidad de registro de  $2-4\text{ min/cm}^{-1}$  y realizando una lectura di--  
recta de las frecuencias en el aparato con una reproducibilidad de--  
 $0,5\text{ cm}^{-1}$ .

En las Tablas VII, VIII, IX y X, se recogen las frecuencias -  
de los complejos formados con cada uno de estos ligandos en la re--

gión de  $350-200\text{ cm}^{-1}$  y su asignación, así como los desplazamientos isotópicos ( $\Delta \bar{\nu}$ ) observados. En las figuras 29, 30, 31, 32 se reproducen los espectros IR en la región de  $400-200\text{ cm}^{-1}$  de los distintos complejos de composición 1:1 y 1:2 aislados.

Asignación de los espectros IR ( $350-200\text{ cm}^{-1}$ ) de los complejos de composición 1:1.

- (bipy)Zn(NCS)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>. (Tabla VII, Fig. 24 a.)

En el espectro de este complejo aparecen tres bandas débiles a  $304$ ,  $290$  y  $283\text{ cm}^{-1}$  que permanecen invariables al cambio isotópico del metal y que se consideran componentes de una banda del ligando activada por coordinación, que se denomina L(C) de acuerdo con la bibliografía (46,55,56). Las bandas fuertes a  $274$  y  $269\text{ cm}^{-1}$  sufren desplazamientos isotópicos de  $3\text{ cm}^{-1}$  y se asignan a  $\nu(\text{M-NCS})$  por comparación con datos de la bibliografía (21,22,23). A  $263$  y  $249\text{ cm}^{-1}$ , y a  $232\text{ cm}^{-1}$  aparecen, respectivamente, las componentes de las vibraciones L(D) y L(E) activadas por coordinación. La banda L(E), según Hutchinson *et al.* (46), se superpone con una vibración  $\nu(\text{Zn-N}_L)$  en  $\text{Zn}(\text{bipy})_3\text{X}_2$ . El hecho de que desaparezca el hombro a  $220\text{ cm}^{-1}$  de la banda L(E) y que aparezca una banda a  $214\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del compuesto de  $^{68}\text{Zn}$ , a la vez que disminuye la intensidad global de la banda L(E) a  $232\text{ cm}^{-1}$ , confirma que dicho hombro puede asignarse a una vibración  $\nu(\text{Zn-N}_L)$ .

A  $206\text{ cm}^{-1}$  se asigna la vibración  $\nu(\text{Hg-S})$  (12,21,31) que, como era de esperar, no sufre desplazamiento.

TABLA VII Espectros IR (350-200  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{bipy})\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$		$(\text{bipy})_2\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$	
Zn	$^{68}\text{Zn}$ $\Delta\bar{\nu}$	Zn	$^{68}\text{Zn}$ $\Delta\bar{\nu}$
	Asignación		Asignación
354 d	354 d	351 d	351 d
	L(B)		L(B)
304 d	303 d	303 d	302 d
290 d	289 h	290 d	289 d
	L(C)		L(C)
283 m	282 m	282 d	280 d
274 f	271 f 3,0	272 f	270 f.a.4,0
	$\nu(\text{Zn-NCS})$		$\nu(\text{Zn-NCS})$
269 f	266 f 3,0	268 f	
	$\nu(\text{Zn-NCS})$		
263 h	263 h	261 d	261 h
	L(D)		L(D)
249 d	250 h	252 h	
241 h	242 d	241 h	241 d
	L(E)		L(E)
232 m	232 m 6,0	230 f	230 f 7,0
	$\nu(\text{Zn-N}_1)$		$\nu(\text{Zn-N}_1)$
220 h	214 m	222 m.a	215 m
206 d	206 d	210 d	
	$\nu(\text{Hg-S})$		$\nu(\text{Hg-S})$

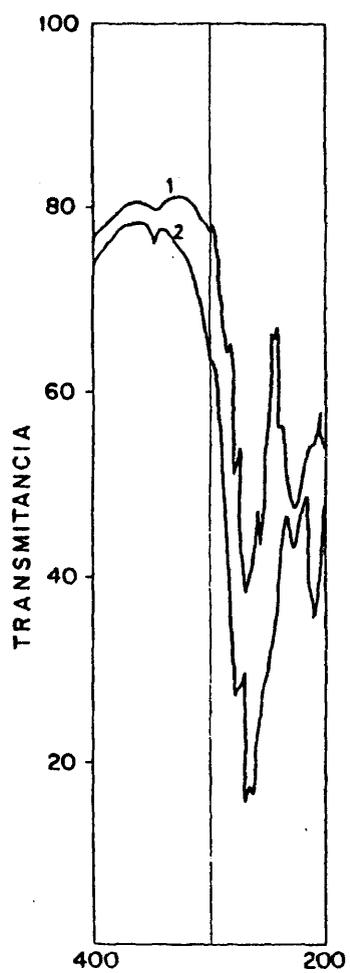


Figura 24a.- Espectros IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$   
2)  $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$

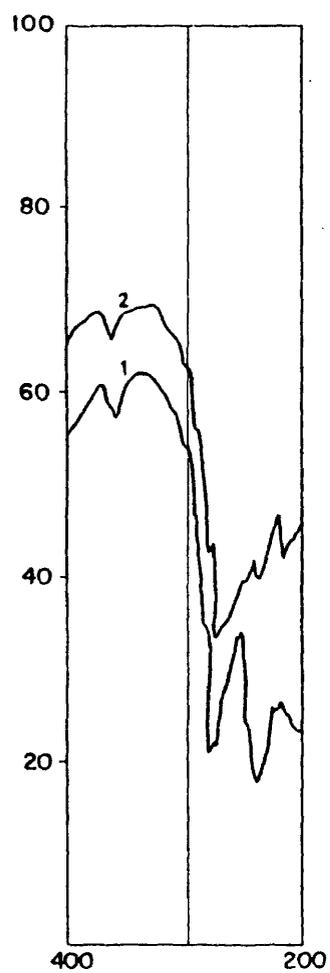


Figura 24b.- Espectros IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$   
2)  $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$

- (phen)Zn(NCS)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>. (Tabla VIII, Fig. 25 a.)

En este compuesto las bandas débiles a 305 y 292 cm<sup>-1</sup> se asignan a las vibraciones L(B) del ligando activadas por coordinación. Dos bandas fuertes a 284 y 274 cm<sup>-1</sup>, que se desplazan a 282 y 270 cm<sup>-1</sup> en el compuesto de <sup>68</sup>Zn, se asignan a ν(M-NCS). Los hombros que se observan en esta última banda a 252 y 248 cm<sup>-1</sup> se consideran componentes de las vibraciones L(C) del ligando activadas por coordinación. La banda débil a 242 cm<sup>-1</sup>, que se desplaza a 240 cm<sup>-1</sup> y la banda de intensidad media a 220 cm<sup>-1</sup>, que se desplaza a 217 cm<sup>-1</sup> en el complejo de <sup>68</sup>Zn, se asignan a vibraciones de tensión ν(Zn-N<sub>L</sub>). Por último, la banda a 208 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración ν(Hg-S).

- (DMP)Zn(NCS)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>. (Tabla IX, Fig. 26 a.)

En el intervalo de 320 a 284 cm<sup>-1</sup> se observan varias bandas que no se desplazan en el compuesto marcado, por lo que corresponden a vibraciones del ligando activadas por coordinación, que se designan con el símbolo L(B) por semejanza con las que aparecen en la 1,10-fenantrolina. Las bandas fuertes a 275 y 269 cm<sup>-1</sup>, que se desplazan a 271 y 266 cm<sup>-1</sup> en el compuesto de <sup>68</sup>Zn, se asignan a ν(Zn-NCS). Los hombros que se observan en esta última banda a 263 y 250 cm<sup>-1</sup> se asignan a vibraciones L(C). El hombro a 235 cm<sup>-1</sup> y la banda de intensidad media a 219 cm<sup>-1</sup>, que se desplazan a 230 y 214 cm<sup>-1</sup>, se asignan a vibraciones ν(Zn-N<sub>L</sub>). Finalmente, como en los complejos anteriores, la banda a 210 cm<sup>-1</sup> se asigna a ν(Hg-S).

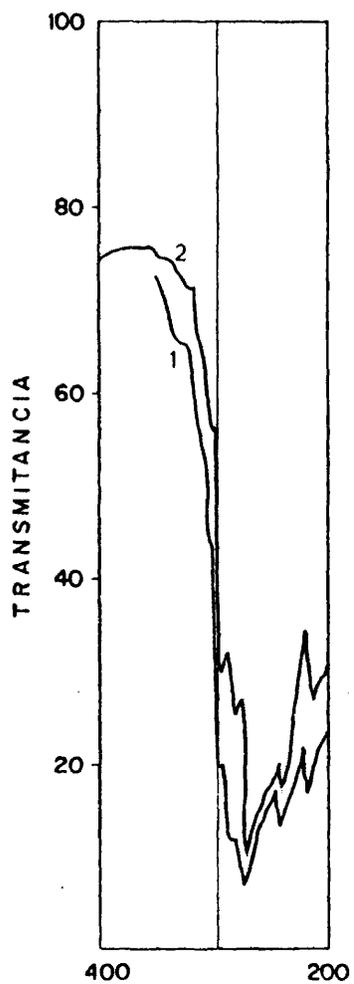


Figura 25a.- Espectros IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$   
2)  $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$

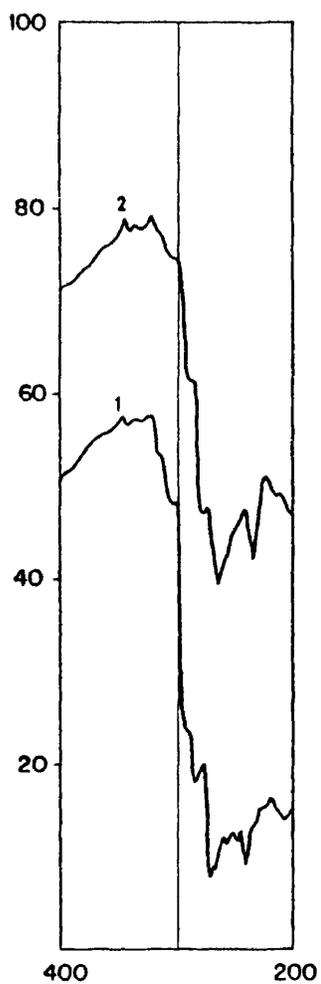


Figura 25b.- Espectros IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$   
2)  $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$

TABLA VIII. Espectros IR (350-200  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{phen})\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$		$(\text{phen})_2\text{Zn}(\text{NCS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{SCN})_2$		$(\text{Zn}(\text{phen})_2)_2(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$	
Zn	$^{68}\text{Zn}$ $\Delta\nu$	Asignación	Zn	$^{68}\text{Zn}$ $\Delta\nu$	Asignación
305 h	304 h	L(B)	304 d	304 d	304 h
292 d	293 d		298 d	288 d	295 f
284 f	282	$\nu(\text{Zn-NCS})$	284 m	282 m 2,0	
274 f	270 f.a	$\nu(\text{Zn-NCS})$	271 f	268 f 3,0	
252 h	252 h	L(C)	253 d	255 h	262 m
248 h	248 h		248 d		250 m
242 m	240 m	$\nu(\text{Zn-N}_L)$	241 m	238 f 3,0	235 d
220 m	217 m	$\nu(\text{Zn-N}_L)$	227 h	223 h 4,0	$\nu(\text{Zn-N}_L)$
				218 d	222 m
208 d	208 d	$\nu(\text{Hg-S})$	207 d	207 d	210-206 $\text{m}\nu(\text{Hg-S})$

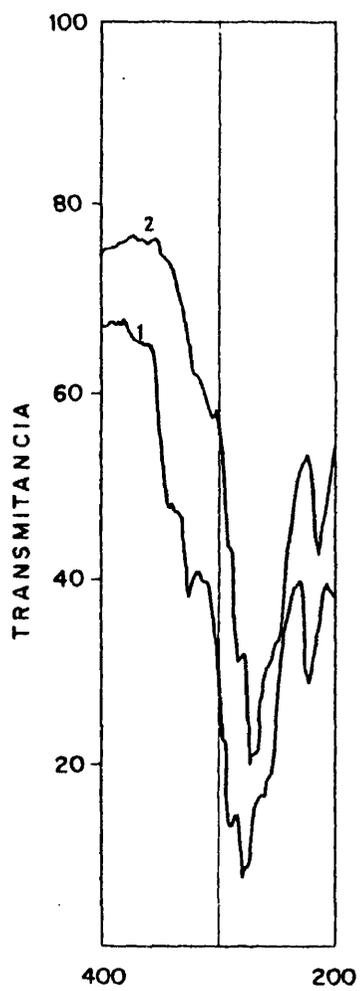


Figura 26a.- Espectro IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$   
2)  $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$

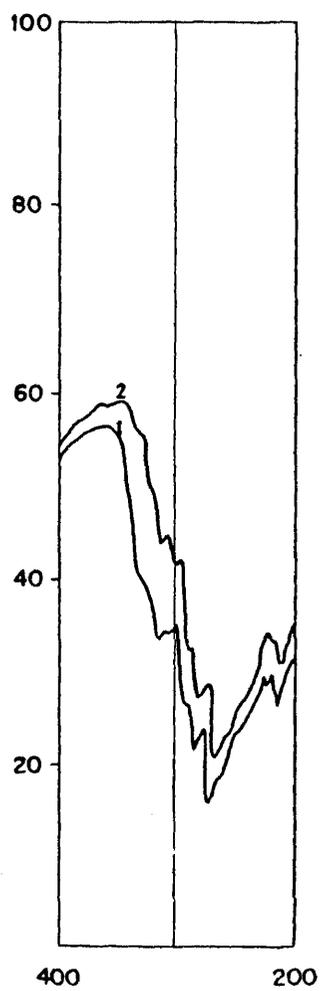


Figura 26b.- Espectro IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DMP}$   
2)  $^{68}\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DMP}$

TABLA IX. Espectros IR (350-200  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{DMP})\text{Zn}(\text{NCS})_2\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$		$(\text{DMP})_2\text{Zn}(\text{NCS})_2\cdot\text{Hg}(\text{SCN})_2$		
Zn	$^{68}\text{Zn}$ $\Delta\bar{\nu}$	Asignación	Zn $^{68}\text{Zn}$ $\Delta\bar{\nu}$ Asignación	
320 d	320 d		318 d	317 d
304 d	303 d	L(B)	305 d	304 d
292 h	289 h		291 d	289 h
284 d	282 m		284 m	282 m
275 f	271 f 4,0	$\nu(\text{Zn-NCS})$	274 f.a	270 f 4,0 $\nu(\text{Zn-NCS})$
269 f	266 f 3,0			
263 h	263 h		263 h	261 h
256 h	254 h	L(C)	250 h	250 h
250 h	248 h		241 h	241 h
235 h	230 h 5,0	$\nu(\text{Zn-N}_L)$	232 h	228 d 4,0 $\nu(\text{Zn-N}_L)$
219 m	214 m 5,0		218 m	216 m 2,0
210 d	210 d	$\nu(\text{Hg-S})$	208 d	208 d $\nu(\text{Hg-S})$

- (DDH)ZnHg(SCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (Tabla X, Fig. 27)

En este caso no se ha preparado el compuesto de <sup>68</sup>Zn por ser la reacción de mucho menor rendimiento. Para la asignación del espectro de este compuesto se ha comparado con el de -----  
(DDH)<sub>2</sub>Zn(NCS)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub> en lo que se refiere a posibles bandas del ligando activadas por coordinación. Las bandas fuertes a 275 y 264 cm<sup>-1</sup>, que aparecen a frecuencias similares a las de los complejos 1:1 con los restantes ligandos, se asignan a  $\nu(\text{Zn-NCS})$ . Las bandas débiles a 250 y 247 cm<sup>-1</sup> pueden asignarse a  $\nu(\text{Zn-N}_1)$ . Una banda a 218 cm<sup>-1</sup>, que aparece a 216 cm<sup>-1</sup> en (DDH)<sub>2</sub>Zn(NCS)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub> y a 220 cm<sup>-1</sup> en el ligando libre, puede considerarse como una vibración del ligando. La ausencia de la  $\nu(\text{Hg-Cl})$  favorece la hipótesis de que se trata de un compuesto polímero en el que el Zn tendría coordinación 6. Las posibles vibraciones del grupo Zn-Cl-Hg del polímero se encuentran probablemente a frecuencias inferiores a 200 cm<sup>-1</sup>.

Asignación de los espectros IR (350-200 cm<sup>-1</sup>) de los complejos de composición 1:2.

En los espectros de estos compuestos las bandas de los ligandos activadas por coordinación aparecen aproximadamente a las mismas frecuencias que en los correspondientes complejos 1:1, por lo que, en general, se omitirán los comentarios relativos a estas bandas.

- (bipy)<sub>2</sub>Zn(NCS)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub> (Tabla VII, Fig. 24b)

Las bandas a 272 y 268 cm<sup>-1</sup>, que originan una banda ancha a 270 cm<sup>-1</sup>, se asignan a  $\nu(\text{M-NCS})$ . El hombro a 222 cm<sup>-1</sup> que aparece en la zona de menor frecuencia de la banda L(E) (230 cm<sup>-1</sup>) origina una banda de intensidad media a 215 cm<sup>-1</sup>, a la vez que disminuye la intensidad de L(E) en el compuesto de <sup>68</sup>Zn, por lo que se asigna a

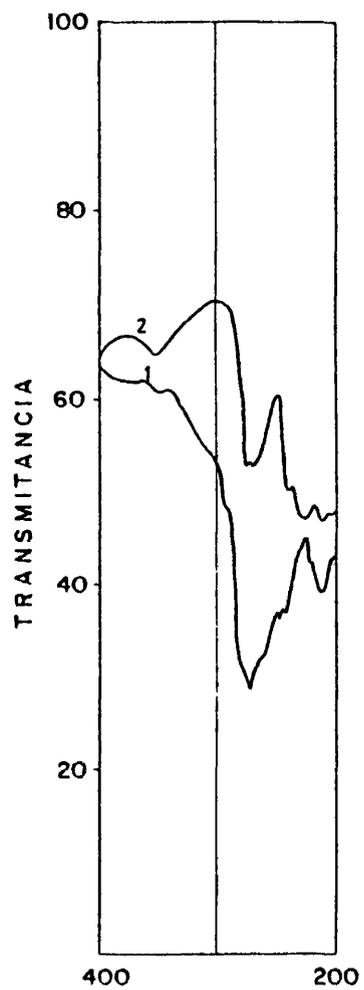


Figura 27.- Espectro IR de:  
1)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DDH}$   
2)  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$

TABLA X Espectros IR (350-200  $\text{cm}^{-1}$ )

(DDH)Zn(NCS) <sub>2</sub> HgCl <sub>2</sub>	(DDH) <sub>2</sub> Zn(NCS) <sub>2</sub> Hg(SCN) <sub>2</sub>
299 d	
275 f	280 f
264 h	270 f
250 d	240 h
247 d	234 m
218 m	216 m
	208 m.a

Asignación

Asignación

L

$\nu(\text{Zn-NCS})$

$\nu(\text{Zn-N}_L)$

L

$\nu(\text{Zn-NCS})$

$\nu(\text{Zn-N}_L)$

L

$\nu(\text{Hg-S})$

$\nu(\text{Zn-N}_L)$ . La banda a  $210 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$  y queda oculta -- por la banda a  $215 \text{ cm}^{-1}$  en el compuesto marcado.

-  $(\text{phen})_2\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . (Tabla VIII, Fig. 25 b.)

Las bandas a  $284$  y  $271 \text{ cm}^{-1}$ , que se desplazan a  $282$  y  $268 \text{ cm}^{-1}$  en el complejo marcado, a la vez que se ensanchan, se asignan a ---  $\nu(\text{Zn-NCS})$ .

Una banda de intensidad débil a  $248 \text{ cm}^{-1}$ , junto con una a  $241 \text{ cm}^{-1}$  y el hombro a  $227 \text{ cm}^{-1}$ , originan una banda más intensa en el - espectro del compuesto marcado, centrada a  $238 \text{ cm}^{-1}$ , y otra banda - de intensidad débil a  $218 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que puede suponerse que las - dos primeras engloban una vibración  $L(C)$  y una vibración  $\nu(\text{Zn-N}_L)$  y la de  $227 \text{ cm}^{-1}$ , otra vibración  $\nu(\text{Zn-N}_L)$ . A  $207 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra -- una banda que se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

-  $(\text{DMP})_2\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . (Tabla IX, Fig. 26 b.)

La banda fuerte y ancha a  $274 \text{ cm}^{-1}$ , que se desplaza a  $270 \text{ cm}^{-1}$  en el compuesto marcado, se asigna a las vibraciones  $\nu(\text{Zn-NCS})$ . Las bandas a  $232$  y  $218 \text{ cm}^{-1}$ , que se desplazan a  $228$  y  $216 \text{ cm}^{-1}$  en el -- compuesto de  $^{68}\text{Zn}$  pueden asignarse a vibraciones  $\nu(\text{Zn-N}_L)$ . A  $208 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

-  $(\text{DDH})_2\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . (Tabla X, Fig. 27)

En este caso no se ha obtenido el compuesto de  $^{68}\text{Zn}$ , dado que este complejo sólo puede prepararse a partir de los tiocianatos de - ambos metales. El espectro se ha asignado por comparación con los - anteriores y con el de  $(\text{DDH})\text{Zn}(\text{NCS})_2\text{HgCl}_2$ .

Las bandas a 280 y 270  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Zn-NCS})$  y las que aparecen a 240 y 234  $\text{cm}^{-1}$ , a las vibraciones  $\nu(\text{Zn-N}_L)$ . La banda a 216  $\text{cm}^{-1}$  es una vibración del ligando. La vibración  $\nu(\text{Hg-S})$  aparece a 210  $\text{cm}^{-1}$ .

Asignación del espectro IR (350-200  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos de composición 1:3.

Solamente se ha logrado aislar el compuesto -----  
( $\text{Zn}(\text{phen})_3$ )( $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ ) con esta composición. No se ha obtenido el --  
complejo de  $^{68}\text{Zn}$ , puesto que se prepara a partir del tiocianato, por  
lo que la asignación se ha hecho por comparación con los correspon-  
dientes complejos 1:1 y 1:2.

En el espectro de este compuesto (Tabla VIII, Fig. 28) las --  
bandas del ligando activadas por coordinación aparecen aproxima-  
mente a las mismas frecuencias y presentan mayor intensidad que en  
los complejos 1:1 y 1:2. No aparecen bandas que puedan asignarse a  
vibraciones  $\nu(\text{Zn-NCS})$ , por lo que se confirma que no existen tiocia-  
natos puente y que las tres moléculas del ligando se coordinan al -  
Zn. Las bandas que aparecen a 235 y 222  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a vibracio-  
nes  $\nu(\text{Zn-N}_L)$ . Sólo se observan bandas muy débiles a 210 y 206  $\text{cm}^{-1}$ -  
que puedan asignarse a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

De este estudio conviene destacar que las vibraciones asigna-  
das a  $\nu(\text{Zn-NCS})$  son menos sensibles al cambio isotópico que las ---  
asignadas a  $\nu(\text{Zn-N}_L)$ .

El resultado más notable es que ambas vibraciones Zn-N apare-  
cen a frecuencias muy similares en los complejos 1:1 y 1:2. Es posi

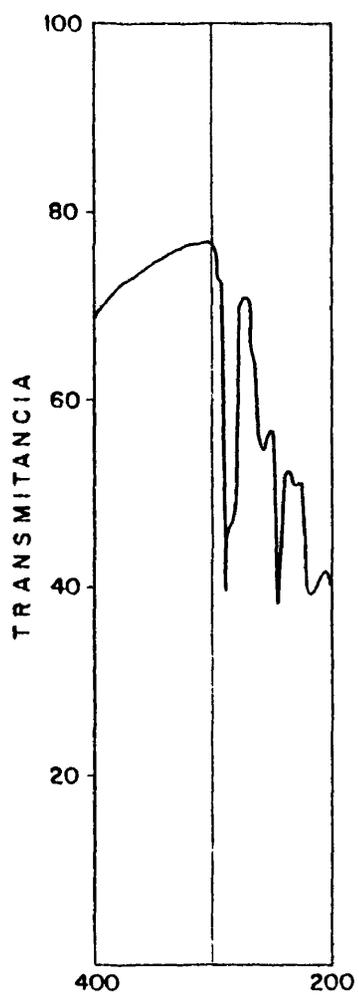


Figura 28.- Espectro IR de  $((\text{phen})_3\text{Zn})(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$

ble que este hecho sea debido a que el aumento en el número de coordinación del Zn, que implicaría desplazamientos hacia frecuencias más bajas Zn-N con ambos ligandos, queda compensado con un refuerzo de los enlaces Zn-N por retrodonación  $\pi$  a los orbitales  $\pi^*$  de las dos clases de ligandos, debido a la mayor carga negativa acumulada sobre el metal al aumentar su coordinación. Esto se refleja en la disminución de las frecuencias  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  al pasar de los complejos 1:1 a los complejos 1:2. También se observan pequeños desplazamientos en las vibraciones del ligando que implican en los enlaces C-C y C-N como se ha comentado en el Apartado A.5., que pueden deberse también a retrodonación  $\pi$  a orbitales  $\pi^*$  de los ligandos.

El estudio realizado en la región de  $350\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  confirma lo anteriormente discutido en el Apartado A.5. para los complejos de tiocianatos dobles de Zn y Hg con bipy, phen, DMP y DDH. Además, para el complejo  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2\cdot\text{DDH}$  el estudio realizado en esta región del espectro parece indicar la naturaleza polímera de esta especie, que tendría tiocianatos y cloros puente y coordinación 6 en el Zn.

Sin embargo las frecuencias  $\nu(\text{Zn-N}_L)$  y  $\nu(\text{Zn-NCS})$  cambian al variar el ligando, de modo que  $\nu(\text{Zn-N}_L)$  crece en el orden  $\text{DMP} < \text{bipy} < \text{phen} < \text{DDH}$  y  $\nu(\text{Zn-NCS})$  lo hace en el orden  $\text{DMP} < \text{bipy} < \text{DDH} < \text{phen}$ . Las diferencias en los impedimentos estéricos y en la basicidad del ligando pueden ser las causas de las variaciones observadas.

COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON 2,2'-BIPIRIDINA, 1,10-FENANTROLINA, 2,9-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA Y DIACETILDIHIDRAZONA.

En el estudio de los tiocianatos dobles de Ni y Hg con los distintos ligandos a que se refiere este trabajo se discute brevemente en primer lugar la preparación y composición de estos compuestos, teniendo en cuenta los productos de partida y la proporción de reacción Ni/ligando empleada, sobre la base de los datos de análisis elemental C, H, N, y metal y las medidas de conductividad. En segundo lugar se estudian los espectros electrónicos (Vis - U.V.) y los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética.

A continuación se estudian y asignan los espectros IR en la región de 4000-300  $\text{cm}^{-1}$  en las que aparecen las vibraciones de los grupos tiocianatos así como numerosas vibraciones del ligando. Para terminar, se realiza un estudio comparativo de los espectros IR en la región de baja frecuencia, utilizando el método del cambio isotópico del metal.

B.1. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON 2,2'-BIPIRIDINA.

- Preparación y propiedades

A partir de disoluciones etanólicas de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y bipy en proporción molar 1:1 y 1:2 se aíslan los compuestos: -----  
 $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{bipy}$ . El compuesto en proporción molar 1:3,  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{bipy}$  sólo se obtiene si partimos de -----  
 $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  en vez del cloruro de níquel. Se ha descrito un complejo de la misma composición (18), cuyos espectros IR y Vis-U.V. y momento magnético no coinciden con los del compuesto obtenido por nosotros.

Todos estos compuestos son microcristalinos y de color violeta claro, insolubles en los disolventes orgánicos de polaridad media y solubles en DMSO y DMFA. Se descomponen sin fundir en el intervalo de 180-200 °C.

Los valores obtenidos para la conductividad molar de los complejos 1:1 y 1:2 (Tabla XI) no llegan a alcanzar el que correspondería a un electrolito 1:1, pero sin embargo son demasiado altos para decir que no son conductores, por lo que se deduce que existe una interacción con el disolvente con formación de especies iónicas(42) El valor de la conductividad para el complejo 1:3 se encuentra en el intervalo de los electrolitos 2:2, por lo que se trata de un compuesto catiónico-aniónico.

- Espectros electrónicos y propiedades magnéticas.

Los espectros visibles - U.V. de estos compuestos se han tomado en estado sólido (reflectancia difusa) y en disolución, en DMSO como disolvente (Tabla XII).

En primer lugar hay que hacer notar que los espectros en disolución, especialmente los de los complejos 1:1 y 1:2, presentan menos bandas y éstas se encuentran desplazadas hacia frecuencias menores que en los correspondientes espectros de reflectancia difusa, lo cual puede deberse a interacciones con el disolvente, que también se manifiestan, como se ha visto, en las medidas de conductividad. Por este motivo toda la discusión se basa en los datos deducidos de los espectros de reflectancia difusa.

Los espectros electrónicos de los tres complejos con bipy, así como el del tiocianato doble  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4$  (Tabla XII, Figs. 29 y 30)-

TABLA XI. Conductividad molar de los compuestos siguientes en dimetilsulfóxido y dimetilformamida como disolventes  $\Lambda$  ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ).

<u>Compuesto</u>	<u>DMSO</u>	<u>DMFA</u>
NiHg(SCN) <sub>4</sub> bipy	83,60	86,40
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .2bipy	82,00	89,20
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .3bipy	145,06	250,40
NiHg(SCN) <sub>4</sub> phen	56,56	81,20
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .2phen	44,56	64,40
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .3phen	108,08	144,80
NiHg(SCN) <sub>4</sub> DMP	75,04	80,00
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .2DMP	75,20	91,20
NiHg(SCN) <sub>2</sub> C1 <sub>2</sub> .2DMP	36,06	52,00
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .3DMP	104,88	131,44
[NiHg(SCN) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> .2DDH.2NH <sub>3</sub>	138,40	150,60
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .2DDH	42,16	70,64
NiHg(SCN) <sub>2</sub> C1 <sub>2</sub> .2DDH	32,03	50,00
NiHg(SCN) <sub>4</sub> .3DDH	125,36	134,40

TABLA XII. Espectros electrónicos de los compuestos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4(\text{bipy})_n$ .  $n = 1, 2, 3$ .

	DMSO $\nu(\text{cm}^{-1})(\epsilon)$	Sólido $\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación	$Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B$	$Dq/B$	$\nu_2/\nu_1$	$\frac{B}{\nu_1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{bipy})\text{NiHg}(\text{SCN})_4$		<11.111	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
	13.157 (3)	13.420 m	${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$					
	16.393 (7)	18.182 m	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		23.529 h						
		25.000 h						
		29.412 f						
		30.303 f	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		31.446 f	+					
	32.679 (16.270)	33.112 f	TCL					
	33.892 (17.119)	41.322 f						
$(\text{bipy})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_4$		11.905 m	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
	12.761 (6)	13.071 m	${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$					
	18.018 (10)	18.796 m	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		23.529 h						
		25.000 h		1.190	0,84	1,37	1,57	869
		28.985 h						
		30.769 f	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		32.362 f	+					
	32.679 (25.188)	32.362 f	TCL					
	33.898 (28.219)	37.735 f						
$[(\text{bipy})_3\text{Ni}][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$		11.627 m	${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		12.658 m	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		18.867 m	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		24.390 h		1.266	0.65	1,89	1,49	672
		30.769 f	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		35.714 f	+					
		40.000 f	TCL					
$\text{NiHg}(\text{SCN})_4$		<11.111	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		13.210 h	${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		17.390 m	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		31.250 f						
		32.890 f	${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$					
		36.500 f	+					
		38.610 f	TC					

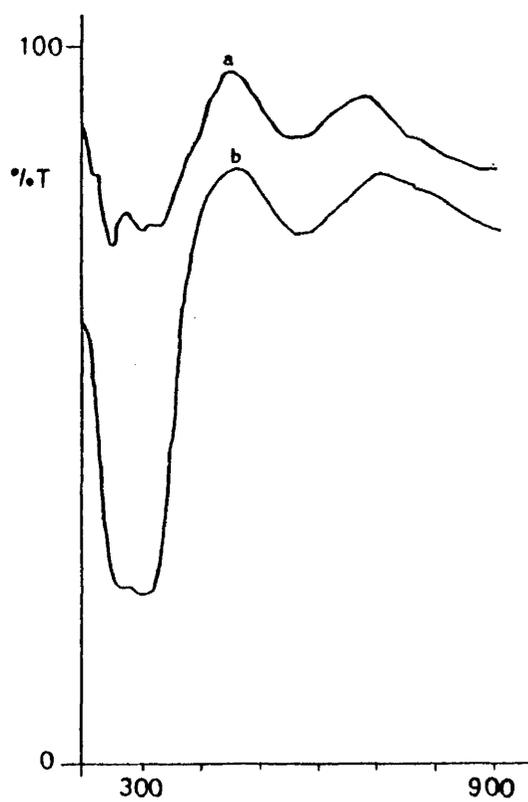


Figura 29.- Espectros visible-U.V de:  
a)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$ .  
b)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4$

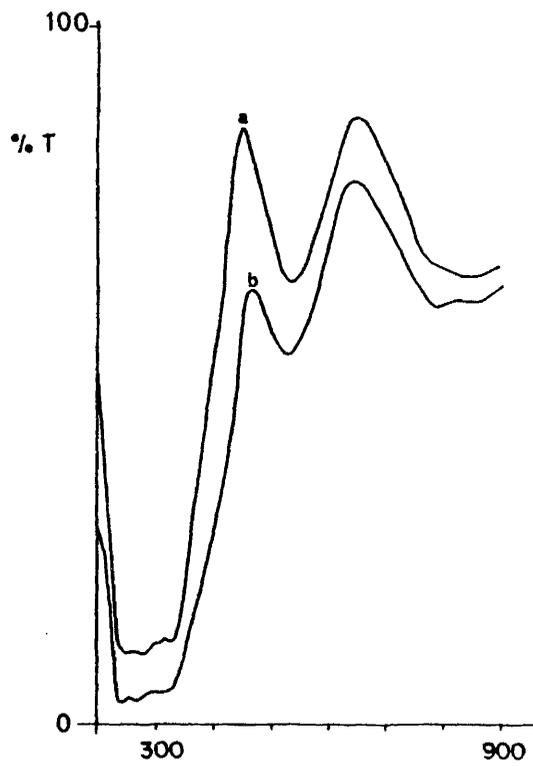


Figura 30.- Espectros visible-U.V de:  
a)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$   
b)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ bipy}$

corresponden a especies octaédricas, lo cual implica que tanto este último como el complejo 1:1 deben ser especies polímeras con tiocianatos puente. Los cuatro espectros son muy similares y se observan desplazamientos significativos de algunas de las bandas correspondientes a transiciones del campo de los ligandos. En el tiocianato-doble y en el complejo 1:1 la primera transición del campo de los ligandos,  $\nu_1(3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g})$ , no se observa sino como una absorción que aumenta hacia las frecuencias más bajas, y su máximo cae fuera del intervalo del aparato utilizado. Sobre esta absorción se observa un hombro a  $13.210$  y  $13.420 \text{ cm}^{-1}$  en el tiocianato doble y en el complejo 1:1, respectivamente, que se asigna a la transición prohibida de spin  $1E_g \leftarrow 3A_{2g}$ . En el complejo 1:2,  $\nu_1$  se observa a  $11.905 \text{ cm}^{-1}$  y la transición  $1E_g \leftarrow 3A_{2g}$  aparece a  $13.071 \text{ cm}^{-1}$ . En el complejo 1:3 se invierte la posición relativa de ambas bandas y  $\nu_1$  aparece a  $12.658 \text{ cm}^{-1}$  y la transición  $1E_g \leftarrow 3A_{2g}$ , a  $11.627 \text{ cm}^{-1}$ . La asignación realizada para este último complejo coincide con la dada por Jørgensen para complejos  $(\text{Ni}(\text{bipy})_3)_2$  (64). Como puede verse, en los complejos con bipy a medida que en la esfera de coordinación del  $\text{Ni}^{II}$  van sustituyéndose ligandos  $\text{NCS}^-$  por bipyridina,  $\nu_1$  se desplaza hacia frecuencias más altas y la transición  $1E_g \leftarrow 3A_{2g}$ , hacia frecuencias más bajas y el cruce entre ambas bandas se da al pasar del complejo 1:2 al 1:3. Esto es coherente con la naturaleza de ligando de campo más fuerte del bipy con relación al  $\text{NCS}^-$ , que hace que aumente el cociente  $D_q/B$  a medida que aumenta el número de ligandos bipy y se sobrepasa el valor de  $D_q/B$  correspondiente al cruce de los términos  $1E_g$  y  $3T_{2g}$  del diagrama de Tanabe-Sugano de los complejos octaédricos de los iones de configuración electrónica  $d^8$ .

al pasar del complejo 1:2 al 1:3, como puede deducirse de los valores que se dan en la Tabla XII para estos complejos. El hecho de -- que las bandas asignables a  $\nu_1$  sean anchas y la aparición de la --- transición prohibida  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$  pueden ser efecto del acoplamiento spin-órbita, como consecuencia de la proximidad de los términos  ${}^1E_g$  y  ${}^3T_{2g}$  en el diagrama de Tanabe-Sugano para los valores de  $D_q/B$  correspondientes a estos complejos. ( 65 )

La segunda transición del campo de los ligandos,  $\nu_2$  ( ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ) aparece a  $17.390 \text{ cm}^{-1}$  en el tiocianato doble y en el intervalo de  $18.000$  a  $19.000 \text{ cm}^{-1}$  en los tres complejos con bipy. Su frecuencia crece a medida que aumenta el número de ligandos bipy en la serie de complejos. En la región a la que puede aparecer la transición  $\nu_3$  ( ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ ) los espectros presentan varias bandas intensas con hombros en el lado de menor energía, por lo que su --- asignación se ha deducido de los cocientes  $\nu_2/\nu_1$ , en los casos en que  $\nu_1$  ha podido observarse, utilizando el diagrama de Tanabe-Sugano tomado de Lever ( 65 ). Los valores de  $D_q/B$  deducidos de este diagrama no son próximos a la unidad, por lo que, como era de esperar, la transición  $\nu_2$  no aparece desdoblada ( 66 ). Los cocientes  $\nu_2/\nu_1$  para los complejos 1:2 y 1:3 son, respectivamente, 1,57 y 1,49 y -- crecen a medida que  $D_q$  disminuye, como ha sido observado en complejos de  $\text{Ni}^{II}$  con ligandos N-dadores ( 67 ). Los valores del parámetro  $\beta$  de Racah disminuyen al pasar del complejo 1:2 al 1:3, lo que indica un aumento del carácter covalente del enlace metal-ligando.

Las restantes bandas a frecuencias superiores, todas ellas de gran intensidad y bastante semejantes entre sí, se asignan a transi

ciones de transferencia de carga, de las cuales algunas son transiciones internas  $\pi^* \leftarrow \pi$  de los ligandos no saturados presentes.

La susceptibilidad magnética de todos estos complejos disminuye ligeramente con el campo, y los datos que figuran en la Tabla -- XIII se han calculado sobre las medias de los valores correspondientes a los diez campos más altos. En todos los casos la susceptibilidad molar corregida de diamagnetismo y de TIP (susceptibilidad independiente de la temperatura) obedece a la ley de Curie-Weiss\* y los valores de la constante de Weiss ( $\theta$ ), que se deducen de la variación  $1/\chi_M'$  con la temperatura absoluta, son relativamente pequeños, pero no excluyen que pueda haber interacciones antiferromagnéticas.

Los valores de los momentos magnéticos en todos los casos -- caen dentro del intervalo de los complejos octaédricos de Ni(II) -- (2,9 - 3,3 MB) ( 68 ) y crecen ligeramente con la temperatura. En el complejo 1:1 los valores del momento magnético por debajo de la temperatura ambiente son menores que el momento spin ( $\mu_S = 2,83$  MB), -- por lo que es probable que existan interacciones antiferromagnéticas entre iones  $Ni^{II}$  de cadenas polímeras vecinas.

- Espectros infrarrojos (4000-350  $cm^{-1}$ ) (Tabla XIV)

Por lo que respecta a las vibraciones del ligando, los espectros IR de los tres compuestos presentan las bandas del mismo con -- desdoblamientos y desplazamientos respecto a las del ligando libre.

---

$$\chi_M' = \frac{C}{T - \theta}$$

TABLA XIII. Propiedades magnéticas de los complejos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4(\text{L-L})_n$   $n = 1,2,3$ .

Compuesto	T(K)	$10^6 \chi_M^{(a)}$	$\mu_{\text{eff}}^{(b)}$ (M B)	$10^6 \chi_d$	$10^6 \chi_{\text{TIP}}$	$\theta$
(bipy)NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	11.447	2.67	-294	155	-20,42
	151	6.375	2.79			
	206	4.524	2.74			
	292	3.565	2.90			
(bipy) <sub>2</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	12.991	2.84	-399	159	-35,82
	151	7.291	2.98			
	206	5.370	2.99			
	296	4.324	3.21			
(bipy) <sub>3</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	12.714	2.81	-504	165	-26,69
	151	6.867	2.89			
	206	5.106	2.91			
	299	3.878	3.06			
(phen)NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	12.029	2.73	-317	156	-24,42
	151	6.630	2.84			
	206	4.896	2.85			
	293	3.775	2.98			
(phen) <sub>2</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	13.370	2.88	-445	160	-52,46
	151	8.010	3.12			
	206	6.019	3.16			
	296	4.868	3.41			
(phen) <sub>3</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	151	10.065	3.50	-573	162	-102,65
	206	8.015	3.65			
	301	6.300	3.90			
(DMP)NiHg(SCN) <sub>4</sub>	151	7.926	3.10	-319	158	-33,75
	206	5.855	3.12			
	297	4.391	3.24			
(DMP) <sub>2</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	151	8.133	3.15	-448	164	-47,97
	206	6.485	3.28			
	302	4.660	3.37			
(DMP) <sub>2</sub> NiHg(SCN) <sub>2</sub> C1 <sub>2</sub>	151	4.919	2.45	-430	163	-25,27
	206	3.759	2.50			
	297	2.598	2.54			
(DMP) <sub>3</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	15.978	3.15	-578	165	-36,54
	151	8.941	3.30			
	206	6.973	3.40			
	299	5.203	3.54			
[NiHg(SCN) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> 2DOH 2NH <sub>3</sub>	77	12.725	2.81	-262	163	-29,00
	151	7.119	2.94			
	206	5.412	2.99			
	293	4.114	3.11			
(DDH) <sub>2</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	77	13.501	2.89	-307	162	-20,02
	151	7.180	2.95			
	206	5.371	2.98			
	293	4.065	3.09			
(DDH) <sub>2</sub> NiHg(SCN) <sub>2</sub> C1 <sub>2</sub>	151	6.552	2.82	-289	167	-39,00
	206	5.022	2.88			
	301	3.573	2.98			
(DDH) <sub>3</sub> NiHg(SCN) <sub>4</sub>	151	7.597	3.04	-366	161	-19,00
	206	5.782	3.09			
	302	4.041	3.13			

a) en u.e.m. c.g.s. -b) calculado mediante la ecuación  $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \sqrt{\chi_M T}$

TABLA XIV. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot n\text{bipy}$   $n = 1, 2, 3$ .

bipy	Asignación	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{bipy}$	$\text{Ni}(\text{bipy})_3 \text{Hg}(\text{SCN})_4$
	$\nu(\text{C}=\text{N})_p$	2150 h 2138 f	2136 f 2120 h	
	$\nu(\text{C}=\text{N})_t$		2110 f 2080 h	2110 f 2095 f 2060 h
1580 f 1572 f	$\nu(\text{CC})$	1590 m 1550 m 1560 m	1605 f 1595 f 1570 m	1603 m 1595 m 1560 m
1467 f 1420 f		1482 d 1475 m 1438 f 1425 h	1550 m 1485 m 1470 m 1440 mf	1560 m 1479 m 1468 m 1440 f
1300 h 1248 m 1205 d 1167 md 1148 d 1137 md		1302 m 1238 m 1205 d 1152 m 1149 m	1310 f 1275 d 1240 m 1210 d 1178 m 1165 m 1150 m	1310 m 1275 d 1242 m 1220 d 1168 m 1154 m
1090 m 1037 d 1040 m		1095 m 1050 m 1032 d	1098 m 1058 m 1040 m	1100 d 1058 d 1040 d
992 d		$\alpha(\text{CCC})$ 1020 m 1010 h	1025 f 1020 f	1018 f
982 md 973 md 959 h 813 md 757 f 739 h 733 h 723 h	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	920 d 870 d 805 d 760 f 753 f 730 f	960 d 890 d 805 d 765 f 758 f 732 f 728 f	904 d 890 d 770 f 760 m 758 d 735 f 710 d
656 m 653 m		$\delta(\text{CC})$ 655 d 650 m 648 m	697 m 650 m 648 m	650 m
621 f	$\alpha(\text{CCC})$ 630 m	630 m	630 d	
	$\delta(\text{SCN})$	462 m 443 m	468 m 456 f 445 m	465 m 454 m 433 m
428 md 404 f	L(A)	415 f 408 md	425 d 412 f	415 h 411 m
	L(B)	356 d	353 d	358 d



Los desdoblamientos más notables son los de las bandas a 1586, 1572  $\text{cm}^{-1}$ , 992, 757 y 733  $\text{cm}^{-1}$  del ligando libre, que corresponden a vibraciones  $\nu(\text{CC})$ ,  $\alpha(\text{CCC})$  y  $\gamma(\text{C-H})$ .

La vibración L(A), que en el ligando libre aparece a 404  $\text{cm}^{-1}$ , se desplaza, dando dos componentes a 415, 408  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 1:1, a 425, 412  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:2 y a 415, 411  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:3. Una banda débil, que aparece a 356  $\text{cm}^{-1}$ , en el compuesto 1:1, a 353  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:2 y a 358  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:3, se asigna a la vibración L(B) del ligando activada por coordinación (46).

En la región de 350-200  $\text{cm}^{-1}$  se observan varias bandas excitadas del ligando, además de las debidas a las vibraciones metal-ligando. El estudio conjunto de esta zona se realizará en el Apartado B.6.

En la región de 2200-2000  $\text{cm}^{-1}$  se asignan las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  (21,24). En el complejo 1:1 aparecen dos bandas a 2150 y 2138  $\text{cm}^{-1}$ , que son asignables exclusivamente a tiocianatos puente, lo cual confirma su naturaleza polímera. De las bandas que aparecen a 2136, 2120, 2110 y 2080  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 1:2, los dos de frecuencias más altas se asignan a tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de tiocianatos puente y las dos restantes, a las de los tiocianatos terminales. Las bandas a 2110, 2095 y 2060  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo 1:3 corresponden claramente sólo a tiocianatos terminales.

Las frecuencias de tensión  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , que deben aparecer en la zona de 800 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , no son observables debido a la presencia de numerosas bandas intensas del ligando en esta zona.

Las deformaciones  $\delta(\text{SCN})$  en la región de  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  se observan en el compuesto 1:1 a  $462, 443\text{ cm}^{-1}$ , a  $468, 456$  y  $445\text{ cm}^{-1}$  en el 1:2 y a  $465, 454$  y  $433\text{ cm}^{-1}$  en el 1:3. Estas bandas parecen tender a desdoblarse al aumentar el número de moléculas de bipy en los complejos.

A la vista de todos estos resultados espectrales y magnéticos se deduce que el complejo 1:1 es un polímero de coordinación 6 en el  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , en el que sólo existen grupos tiocianato puente. En el complejo 1:2 el  $\text{Ni}^{\text{II}}$  tiene también coordinación 6 a dos moléculas de bipy y dos nitrógenos de los tiocianatos puente y el  $\text{Hg}^{\text{II}}$  está coordinado tetraédricamente a los S de los dos tiocianatos terminales y los dos tiocianatos puente. Son posibles igualmente una especie monómera de configuración cis y una especie polímera lineal de configuración trans. El valor  $\Theta$  no excluye esta última posibilidad.

En el complejo 1:3 sólo existen tiocianatos terminales, por lo que la tercera molécula del ligando debe romper los puentes  $\text{SCN}^-$ , formándose un compuesto catiónico-aniónico, en el que el átomo de Ni estará coordinado a los nitrógenos de las tres moléculas de bipy y el Hg estará coordinado por el S a los cuatro tiocianatos terminales.

B.2. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON 1,10-FENANTROLINA.

- Preparación y propiedades.

Si la reacción se hace a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y -- phen en proporción molar 1:1 y 1:2, se aíslan los compuestos ----  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{phen}$ . La reacción en proporción molar 1:3 conduce igualmente al complejo 1:2, por lo que se intentó la preparación del complejo 1:3 a partir de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  por reacción con  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y el ligando en proporción molar 1:3. En estas - condiciones logró aislarse el compuesto deseado,  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{phen}$ .

Los tres compuestos son microcristalinos y de colores en la gama rosa-violeta. Son insolubles en los disolventes orgánicos de polaridad media y se disuelven en DMSO y DMFA.

Su comportamiento respecto a la conductividad en DMSO y DMFA es semejante al de los correspondientes complejos de bipy (Tabla XI). Se descomponen sin fundir de 180 a 200 °C.

- Espectros electrónicos y propiedades magnéticas.

La Tabla XV recoge los máximos de absorción observados en -- los espectros de reflectancia en estado sólido y en los espectros- en DMSO como disolvente. Como sucedía con los complejos de bipy, - ambos espectros no presentan el mismo número de bandas y las que - aparecen están desplazadas, lo cual pone en evidencia una interacción con el disolvente. Por este motivo se toman para la discusión únicamente los datos de los espectros de reflectancia difusa (Tabla XV, Fig. 31).

TABLA XV. Espectros electrónicos de los compuestos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4(\text{phen})_n$ ,  $n = 1, 2, 3$ .

	DMSO $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\epsilon$ )	Sólido $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	$\Delta q$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$	$\Delta q/B$	$\nu_2/\nu_1$	$\theta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$(\text{phen})\text{NiHg}(\text{SCN})_4$	13.157 ( 3 )	13.333 h	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
	16.000 ( 6 )	18.018 m	$3E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
		28.985 h						
	34.246 ( 16.806)	31.746 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$					
		34.483 h	TCL					
	37.037 ( 47.058)	38.167 f	$\pi \leftarrow \pi$					
$(\text{phen})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_4$	12.820 ( 4 )	11.360 m	$3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$					
	17.699 ( 9 )	12.990 h	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
		18.248 m	$3E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
		28.985 h	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
		30.303 h	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$	1.136	0,87	1,24	1,60	916
		31.746 h	+ TCL					
	34.246 (14.860)	33.533 f						
37.037 (38.802)	38.462 f	$\pi \leftarrow \pi$						
$[(\text{phen})_3\text{Ni}][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$		11.270 m	$3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$					
		12.903 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
		17.857 m	$3E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
		28.169 h	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
		29.850 h	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$	1.127	0,82	1,32	1,58	853
		31.250 f	+ TCL					
		39.215 f	$\pi \leftarrow \pi$					

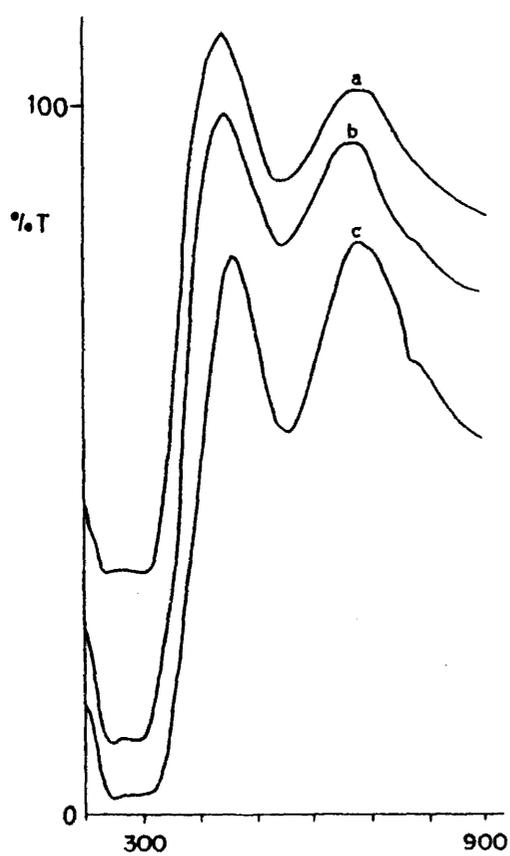


Figura 31.- Espectros visible-U.V de:  
a)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$   
b)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$   
c)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$

De la observación de los datos de los espectros electrónicos se deduce, en primer lugar, que los tres complejos con phen son especies octaédricas, lo cual implica que el complejo 1:1 debe ser -- una especie polímera a través de tiocianatos puente. Los espectros son semejantes a los de los complejos con bipy, pero en todos los casos  $\nu_1$  se encuentra a menor frecuencia que la transición prohibida  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$  y en los complejos 1:2 y 1:3 su máximo de absorción se encuentra próximo al límite inferior de frecuencias del aparato, mientras que en el complejo 1:1 queda claramente por debajo del mismo. La banda correspondiente a la transición prohibida  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$  se desplaza hacia frecuencias más bajas al aumentar el número de ligandos phen, siendo muy similares sus frecuencias en los complejos 1:2 y 1:3. Sin embargo en  $\nu_1$  y  $\nu_2$  no se observan variaciones regulares, pues aumentan al pasar del complejo 1:1 al 1:2 y disminuyen al pasar del complejo 1:2 al 1:3. Los valores de  $D_q$  y de  $D_q/B$  en los complejos 1:2 y 1:3 son inferiores a los de los correspondientes complejos con bipy y los valores de  $\beta$ , superiores. Esto puede deberse al mayor impedimento estérico de los ligandos phen -- respecto a bipy, debidos a que la molécula de phen es rígida y plana. De hecho el complejo 1:3 parece poco comparable con el correspondiente complejo de bipy. La tercera transición del campo de los ligandos  $\nu_3$  queda englobada con las fuertes transferencias de carga correspondientes a transiciones internas de los ligandos y sus frecuencias se han deducido de los cocientes  $\nu_2/\nu_1$ , como se ha descrito en los complejos de bipy. Las bandas que se observan a 38.167, -- 38.462 y 39.215  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, en los complejos 1:1, 1:2 y 1:3 se asignan a la transición interna  $\pi^* \leftarrow \pi$  de la 1,10-fenan--

trolina ( 69 ) .

La susceptibilidad magnética de todos estos complejos disminuye ligeramente con el campo y los datos que figuran en la Tabla XIII se han calculado sobre las medias de los valores correspondientes a los diez campos más altos. La variación de la susceptibilidad con el campo es algo mayor en el complejo 1:3.

En todos los casos la susceptibilidad molar corregida de diamagnetismo y de TIP,  $\chi_M'$ , varía con la temperatura absoluta siguiendo la ley de Curie-Weiss. Los valores de la temperatura paramagnética de Curie o constante de Weiss,  $\theta$ , que se deducen de esta variación son mayores que en los correspondientes complejos de bipy y hay que destacar el elevado valor que presenta en el complejo 1:3.

Los valores de los momentos magnéticos de todos estos complejos aumentan con la temperatura, siendo esta variación comparable a la observada en los correspondientes complejos 1:1 y 1:2 de bipy y bastante mayor en el caso del complejo 1:3. En el caso del complejo 1:1 el valor del momento magnético a la temperatura ordinaria se encuentra en el intervalo correspondiente a los complejos octaédricos de  $Ni^{2+}$ . Sin embargo, en el complejo 1:2 el valor observado para el momento magnético a la temperatura ambiente, 3,41 MB, parece corresponder a un complejo hexacoordinado de simetría tetragonal, si bien la variación con la temperatura es la inversa de la observada en otros complejos de este tipo y no se ha dado ninguna justificación razonable de dicha variación ( 70 ). Tal simetría es posible en nuestro caso si el complejo adoptara una estructura polimera de configuración trans similar a la discutida como posible para el correspondiente complejo de bipy.

En el caso del complejo 1:3 los valores del momento magnético

co son en todos los casos muy altos con relación a los que presentan los complejos octaédricos y el valor de  $\theta$  es también relativamente alto y podría indicar la presencia de interacciones spin-spin, que en este caso no serían de naturaleza antiferromagnética, sino posiblemente ferrimagnética. Para elucidar esta cuestión se ha preparado una muestra magnéticamente diluida de este complejo en la red de  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ phen}$ , después de comprobar que ambos complejos son isomorfos por difracción de rayos X. En esta muestra, que contenía 40% de iones  $\text{Ni}^{2+}$  y 60% de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , el momento magnético a la temperatura ambiente resultó ser de 3,09 MB, y se encuentra portanto dentro del intervalo correspondiente a los complejos octaédricos de  $\text{Ni}^{2+}$ , por lo que se concluye que en el complejo 1:3 existen interacciones spin-spin cuya naturaleza no puede establecerse con los datos discutidos hasta ahora. El hecho de que la conductividad molar (Tabla XI) sea en este complejo bastante menor que en el correspondiente complejo de bipy tanto en DMSO como en DMFA puede indicar una naturaleza polímera en este complejo, en cuyo caso el  $\text{Ni}^{2+}$  podría estar coordinado a los nitrógenos de dos tiocianatos trans y a dos moléculas del ligando y el Hg tendría coordinación 6 a 4 azufres de SCN (dos terminales y dos puentes) y a una molécula de phen.

- Espectro infrarrojo (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) (Tabla XVI).

Las vibraciones del ligando en la región de 1600-600  $\text{cm}^{-1}$  presentan desplazamientos y desdoblamientos muy semejantes en los tres compuestos, siendo en las zonas de 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  y de 800-700  $\text{cm}^{-1}$  donde estos desdoblamientos se hacen más notables con respecto al ligando libre. Como en la bipyridina, estas bandas corresponden a -

TABLA XVI. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot n\text{phen}$   $n=1,2,3$ .

phen	Asignación	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4\text{phen}$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{phen}$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{phen}$
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_p$	2149 f 2140 f	2155 h 2136 f	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_t$		2110 m	2118 d 2115 d 2085 f 2075 f
1640 d 1615 m 1585 m 1560 m 1506 m 1503 f 1490 m 1423 f 1347 m	$\nu(\text{CC})$	1622 m 1600 d 1580 f 1490 m 1420 f 1338 m	1620 m 1600 d 1584 m 1580 m 1515 f 1490 m 1420 f 1339 m	1625 m 1600 d 1582 h 1575 m 1505 m 1488 m 1420 mf 1332 m
1305 d 1218 m 1165 md 1135 m 1089 f 1038 h	$\delta(\text{C-H})$	1314 d 1300 md 1220 d 1139 m 1100 m 1030 d	1300 d 1220 m 1140 m 1100 m 1045 d	1310 d 1300 d 1220 m 1200 d 1134 m 1095 m
994 md 984 m	$\alpha(\text{CCC})$	990 d	980 d	993 d 975 d
954 md 935 md 883 d 854 f 778 m 735 f 724 m	anillo carbocíc. $\gamma(\text{C-H})$ anillo heterocíc.	925 d 869 m 860 d 840 f 838 f 778 m 772 m 745 d 732 m 712 f	900 md 868 m 845 f 840 f 828 d 768 m 750 d 720 mf 710 h	955 m 940 h 893 d 865 m 860 m 842 f 790 m 775 d 760 m 722 mf
624 f	$\alpha(\text{CCC})$	666 md 643 m 635 d	662 md 640 m	640 f
	$\delta(\text{SCN})$	464 m 447 f	462 m 452 f 447 m	478 m 465 m 442 m 437 h
412 m	L(A)	424 m	425 f	420 m

las vibraciones  $\nu(\text{CC})$ ,  $\alpha(\text{CCC})$  y  $\gamma(\text{C-H})$  del ligando libre.

También es notable el desplazamiento de la banda L(A), que aparece a  $412 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del ligando libre y a  $424 \text{ cm}^{-1}$  en el complejo 1:1, a  $425 \text{ cm}^{-1}$  en el 1:2 y a  $420 \text{ cm}^{-1}$  en el 1:3.

Las tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , en la región de  $2200\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ , aparecen a  $2149, 2140 \text{ cm}^{-1}$  en el complejo 1:1 y se asignan a tiocianatos puente. En el complejo 1:2 se observan bandas a  $2155, 2136$  y  $2110 \text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de tiocianatos puente y terminales. En el complejo 1:3 las bandas a  $2118, 2115$  y  $2085 \text{ cm}^{-1}$  aparecen a frecuencias más altas que en el correspondiente complejo de bipy y parecen asignables más bien a tiocianatos terminales unidos por el azufre, aunque la de mayor frecuencia podría corresponder también a tiocianatos puente.

Como ocurría con los complejos de bipy, las bandas correspondientes a vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , en la región de  $800\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ , no se observan, debido a la presencia de numerosas e intensas bandas del ligando en la misma zona.

En la región de  $500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las deformaciones del grupo SCN y su número aumenta al aumentar el número de moléculas del ligando. Así en el compuesto 1:1 aparecen a  $464$  y  $447 \text{ cm}^{-1}$ , en el compuesto 1:2 a  $462, 452$  y  $447 \text{ cm}^{-1}$ , y en el compuesto 1:3 a  $478, 465, 442$  y  $437 \text{ cm}^{-1}$ .

En la región de  $300$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  aparecen bandas del ligando excitadas por coordinación junto a las vibraciones metal-ligando. Este estudio se hará en el Apartado B.6, junto con los espectros de baja frecuencia de todos los complejos obtenidos.

De todo lo anteriormente estudiado se deduce que los compuestos 1:1 y 1:2 son polímeros lineales, mientras que no es clara la naturaleza del complejo 1:3.

En todos los casos el  $Ni^{2+}$  se encuentra en un entorno octaédrico y el átomo de mercurio, en un entorno tetraédrico. Así en el compuesto 1:1 existen tiocianatos puentes unidos por el N al níquel, y por el S al mercurio. En este caso el  $Ni^{2+}$  estará coordinado a 4 nitrógenos de tiocianato y a 2 nitrógenos del ligando. En el complejo 1:2 existen 2 tiocianatos terminales y 2 tiocianatos puente unidos por el S al Hg. Si los dos tiocianatos puente se unen por el N a dos iones  $Ni^{2+}$  diferentes, pueden originarse estructuras poliméricas, en las que el  $Ni^{2+}$  tendría simetría tetragonal por coordinación a dos grupos NCS en posición trans y a las dos moléculas de ligando, estructuras que podrían justificar las propiedades magnéticas. El complejo 1:3 podría ser una especie monómera iónica, formulada como  $(Ni(phen)_3)(Hg(SCN)_4)$ , o una especie polímera en la que el entorno del  $Ni^{2+}$  sería como en el complejo 1:2 y el  $Hg^{2+}$  tendría coordinación 6 por unión a una molécula del ligando. Parece más probable la primera de estas posibilidades. No es clara la naturaleza de las interacciones spin-spin presentes en este compuesto.

B.3. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON 2,9-DIMETIL-1,10-FENANTROLINA.

- Preparación y propiedades.

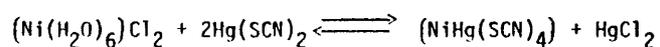
A partir de disoluciones etanólicas de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y DMP en proporción molar 1:1, 1:2 y 1:3 se aíslan los compuestos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$ ,  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{DMP}$ .

Por el contrario si se hace la reacción a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en vez de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , en proporción molar 1:1 y 1:2 no se forman compuestos definidos y en proporción molar 1:3 se obtiene un complejo de composición  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$ , con la proporción deseada de ligando, pero en el que los cloros no han sido sustituidos por tiocianato.

Todos estos compuestos son microcristalinos y de color azul-claro.

Con respecto a sus propiedades físicas, solubilidad y medidas de conductividad, siguen un comportamiento similar al de los complejos con bipy y phen.

Para interpretar el comportamiento de reacción del ligando DMP con respecto a los ligandos bipy y phen puede suponerse que en el medio de reacción existe el equilibrio:



Se puede pensar que los ligandos phen y bipy atacan a los iones Ni del tiocianato doble polímero sin romper puentes de tiocianato cuando la reacción se hace en proporción molar 1:1, y rompiendo la mitad de los puentes cuando se emplea una proporción doble de ligando.

Se ha visto anteriormente que la reacción en proporción molar 1:3 - con phen a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da el mismo complejo que al hacerla en proporción molar 1:2, lo cual indicaría que probablemente la tercera molécula de phen ataca al  $\text{HgCl}_2$ , dando  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$ .

En el caso de la DMP, por su mayor impedimento estérico, probablemente el ataque tiene lugar sobre el  $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_2$  con forma--ción de especies intermedias que contienen moléculas de DMP y ligandos cloro coordinados, ya que se observa que si la reacción es en - proporción molar 1:1 la especie que se aísla tiene una composición--próxima a  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{DMP}$  y si la reacción se hace en proporción--molar 1:2 se aísla una especie de la misma composición, lo que im--plicaría que la segunda molécula de DMP ataca al  $\text{HgCl}_2$ . Al hacer la reacción en proporción 1:3 da un complejo de composición -----  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$ , lo que implicaría que la tercera molécula vueleve a atacar al  $\text{Ni}^{2+}$  de la especie polímera  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{DMP}$  presente.

- Espectros electrónicos y propiedades magnéticas.

Como en casos anteriores, se han tomado los espectros en disolución de DMSO y en estado sólido. Nos referiremos a los espectros--de reflectancia difusa, ya que en disolución se observan desplaza--mientos de las bandas, que se atribuyen a una interacción de los -- complejos con el disolvente.

A la vista de los espectros (Fig. 32, Tabla XVII), se deduce--que en todos los casos se trata de complejos octaédricos. Los espectros son muy similares a los de los complejos de phen, pero el máxi

TABLA XVII. Espectros electrónicos de los compuestos  $\text{N}^{\text{I}}\text{Hg}(\text{SCN})_4(\text{DMP})_n$   
 $n = 1, 2, 3$ .

	DMSO $\nu(\text{cm}^{-1})(\epsilon)$	Sólido $\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación
$(\text{DMP})\text{N}^{\text{I}}\text{Hg}(\text{SCN})_4$	13.071 ( 8 )	13.210 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$
	14.925 ( 10 )	17.240 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$
		25.641 h	
	33.670 (26.000)	31.250 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$
	36.360 (62.000)	40.000 f	+ TCL
$(\text{DMP})_2\text{N}^{\text{I}}\text{Hg}(\text{SCN})_4$	13.071 ( 5 )	12.738 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$
	15.037 ( 8 )	16.393 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$
		24.390 h	
		27.777 h	
	29.850 (3.764)	29.411 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$
	33.670 (5.062)	31.250 f	+ TCL
$(\text{DMP})_2\text{N}^{\text{I}}\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$	13.071 ( 4 )	12.853 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$
	15.267 ( 7 )	16.950 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$
		25.000 h	
		28.162 h	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$
	37.453 (30.612)	32.258 f	+ TCL
$[(\text{DMP})_3\text{N}^{\text{I}}][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$	12.987 ( 8 )	12.706 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$
	15.267 ( 13 )	16.229 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$
		25.000 h	
		28.169 h	
		29.411 f	
	30.303 (8.888)	31.746 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$
37.037 (15.644)	39.215 f	+ TCL	

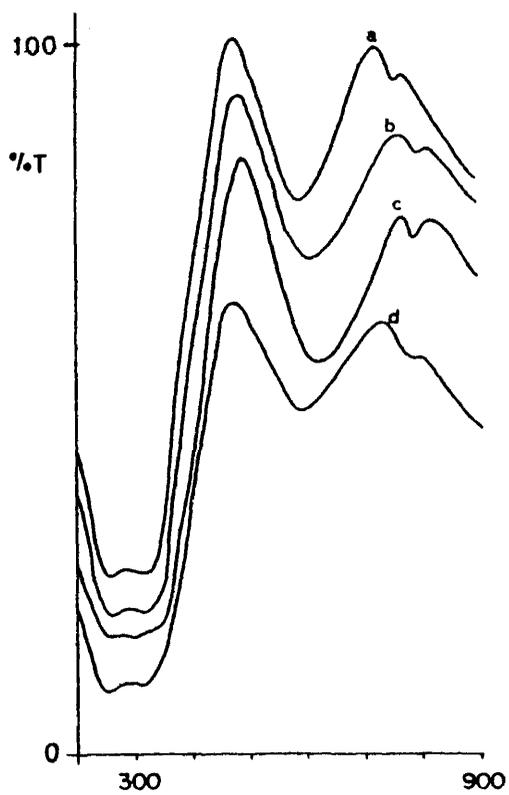


Figura 32.- Espectros visible-U.V de:

- a)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$
- b)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DMP}$
- c)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ DMP}$
- d)  $\text{NiHgCl}_2(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{ DMP}$

mo de absorción de  $\nu_1$  se encuentra en todos los casos por debajo -- del límite inferior de frecuencias del rango del aparato y sólo se -- observa parcialmente la zona de mayor energía de esta banda. Tam-- bién se observa en todos los casos una banda correspondiente a la -- transición  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ , cuyo máximo de absorción se des-- plaza ha-- cia menores frecuencias al pasar del complejo 1:1 a los 1:2 y de -- éstos al 1:3. La segunda transición del campo de los ligandos,  $\nu_2$ , experimenta igualmente desplazamientos de su máximo de absorción -- hacia frecuencias más bajas a medida que aumenta el número de ligan-- dos DMP.  $\nu_3$  se encuentra oscurecida, como en los anteriores comple-- jos de bipy y phen por las fuertes bandas correspondientes a transi-- ciones internas de transferencia de carga de los ligandos y no se -- ha podido asignar a partir de los cocientes  $\nu_2/\nu_1$ , ya que el máximo de absorción de  $\nu_1$  queda fuera del rango del aparato.

Lo que resulta evidente es que los valores de  $D_q$  de los com-- plejos de DMP son más bajos que los de los complejos con bipy y --- phen y probablemente decrecen al aumentar el número de ligandos --- DMP. Este efecto puede atribuirse a los impedimentos estéricos, que aumentan en el ligando DMP con relación a la fenantrolina por efec-- to de los grupos metilo.

Las bandas que aparecen en el intervalo de  $40.000-38.000 \text{ cm}^{-1}$ , como en los complejos de bipy y phen, se asignan a la transición --  $\pi^* \leftarrow \pi$  de los anillos aromáticos.

Las susceptibilidades magnéticas de todos estos complejos si-- guen la ley de Curie-Weiss, con valores de  $\theta$  que no excluyen la po-- sibilidad de que existan interacciones antiferromagnéticas, sobre--

todo en  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$ .

Los valores de los momentos magnéticos aumentan ligeramente con la temperatura y presentan ciertas particularidades. El complejo 1:1 es el que presenta a la temperatura ambiente un valor más próximo al de los complejos octaédricos, mientras que los complejos 1:2 y 1:3 muestran valores más altos (3,37 y 3,54 MB respectivamente), lo cual podría deberse a desviaciones de la simetría octaédrica que disminuyan el bloqueo de la contribución orbital. En el complejo 1:2 el valor de  $\theta$  hace pensar en posibles interacciones antiferromagnéticas. El valor del momento magnético del complejo 1:3 es del orden de los que se dan en la literatura para complejos tetragonales (70). En sentido estricto la presencia de una especie tetragonal implicaría la formación de un polímero trans-octaédrico similar al discutido como posible para el correspondiente complejo de phen. Las conductividades de ambos complejos son similares e inferiores a la del correspondiente complejo de bipy.

El complejo  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$  presenta incluso a la temperatura ambiente valores del momento magnético inferiores a  $\mu_S$  y el empleo de la ecuación de Curie-Weiss para el cálculo de  $\mu_{\text{eff}}$  da valores inferiores también a  $\mu_S$ . Posiblemente se trata de un polímero de configuración trans-octaédrica a través de cloros puente entre Ni y S y con distorsión tetragonal de campo débil. En este caso es posible la ocupación térmica de un triplete  $^3B$  situado energéticamente por encima del estado fundamental  $^1A$  si la separación energética entre ambos estados,  $\Delta E$ , es pequeña (71). La mezcla de ambos estados, uno de bajo spin y otro de alto spin, podría originar el-

valor intermedio encontrado para  $\mu_{\text{ef}}$ .

- Espectros infrarrojos (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) (Tabla XVIII)

En la región de 1600 a 600  $\text{cm}^{-1}$  se observan desplazamientos y desdoblamientos de las bandas correspondientes a vibraciones del ligando, similares a las de los anteriores compuestos.

La banda propia del ligando, L(A), a 424  $\text{cm}^{-1}$  en la DMP se desplaza dando 2 bandas a 418, 405  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto 1:1, a 422, 408  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:2, a 420, 405  $\text{cm}^{-1}$  en el 1:3 y a 418, 407  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$ .

En la región de 350-200  $\text{cm}^{-1}$  se observan varias bandas excitadas del ligando además de las debidas a los enlaces metal-ligando. El estudio de esta zona, por su especial importancia se realiza en el Apartado B.6 .

En la zona de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$  se asignan las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los tiocianatos. En el complejo 1:1 aparecen -- dos bandas intensas a 2158 y 2138  $\text{cm}^{-1}$  y dos muy débiles a 2110 y 2058  $\text{cm}^{-1}$ , de las cuales las dos primeras se asignan a tiocianatos puente y las dos últimas, a terminales. Hay que destacar que en -- los correspondientes complejos de bipy y phen no se observan ban-- das de tiocianatos terminales, por lo que se les atribuyeron estruc-- turas polímeras. En este caso la aparición de bandas débiles de -- tiocianatos terminales podría deberse a cadenas polímeras más cor-- tas, con tiocianatos terminales en los extremos. En el complejo -- 1:2 se observan a 2148 y 2140  $\text{cm}^{-1}$  bandas correspondientes a ten-- siones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de tiocianatos puente y a 2120 y 2080  $\text{cm}^{-1}$ , bandas-- correspondientes a tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de tiocianatos terminales. En

TABLA XVIII. Espectros IR (4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot n\text{DMP}$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2\text{DMP}$   $n = 1,2,3$ .

DMP	Asignación	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4\text{DMP}$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4\text{DMP}$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2\text{DMP}$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4\text{DMP}$
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_p$	2158 f 2138 f	2148 h 2140 f		
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})_t$	2110 d 2085 d	2120 m 2095 h 2080 f	2125 f 2115 f 2090 h	2120 d 2100 d 2090 f 2040 d
1612 m 1589 m 1572 h 1537 m 1508 m 1488 h 1402 d	$\nu(\text{CC})$	1610 m 1592 m 1555 m 1505 d 1488 m 1435 h 1420 m 1370 d 1352 m	1615 m 1588 m 1550 d 1487 m 1425 m 1410 m 1372 m 1352 m	1615 m 1587 m 1565 m 1535 h 1505 h 1498 f 1435 h 1420 m 1376 m 1350 m	1615 m 1587 m 1550 d 1487 m 1430 m 1410 m 1372 m 1352 d
1297 d 1277 d 1221 m 1206 m 1167 d 1136 m 1103 d	$\beta(\text{C-H})$	1310 d 1285 d 1240 d 1215 d 1205 d 1195 d 1148 m 1095 d	1285 m 1195 m 1145 h 1140 m 1092 d	1287 m 1243 d 1217 m 1206 m 1195 m 1148 f 1148 f	1282 d 1210 d 1195 m 1140 m 1090 d
1022 d 1002 d	$\alpha(\text{CCC})$	1025 m 1012 d	1028 m 1010 h	1030 m 1015 d	1002 d 1010 d
972 d 952 md 917 md 882 f 850 mf 812 d 782 f 752 m 732 mf 722 h	anillo carbocíc. $\gamma(\text{C-H})$ anillo heterocíc.	982 d 932 d 850 m 840 f 810 d 772 m 762 d 748 d 723 d	987 d 930 d 853 f 840 m 810 d 790 d 770 m 730 f 722 h	987 d 930 d 862 f 850 f 830 m 810 m 770 m 725 f	990 d 870 d 852 f 840 d 810 m 790 m 778 m 729 f
687 d 677 d	$\delta(\text{CC})$	678 d 650 d	675 d	690 d 685 m	690 d 675 m
637 f	$\alpha(\text{CCC})$	627 d	645 m	645 m 628 m	645 m 650 d
554 f	$\delta(\text{CC})$	545 f	550 m	545 f	548 m
	$\delta(\text{SCN})$	466 f 458 m 445 m 440 f 432 m	479 m 468 m 455 d 450 d 447 h 442 m 435 h	465 h 459 m 450 h 433 m 428 h	488 d 478 m 456 m 445 m 440 h 432 m
424 m	L(A)	418 d	422 h	418 h	420 d
	L(A)	405 m	408 m	407 d	405 d

el compuesto 1:3 las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aparecen a --- 2120, 2100, 2090 y 2040  $\text{cm}^{-1}$ , que parecen corresponder a tiocianatos terminales coordinados por S, aunque la de mayor frecuencia podría corresponder también a tiocianatos puente.

En  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$  aparecen bandas a 2125 y 2115  $\text{cm}^{-1}$  -- asignables a tiocianatos terminales coordinados por S al Hg ( 3 ), por lo que, de ser polímera su estructura, debería serlo a través de cloros puente entre iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ . La ausencia de bandas -- asignables a  $\nu(\text{Hg-Cl})$  en la región de baja frecuencia debe confirmar esta hipótesis.

Como en los casos anteriores,  $\nu(\text{C}=\text{S})$  no se observa, debido a las numerosas e intensas bandas del ligando en esta zona.

En todos los casos en la región de 500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  aparecen - varias bandas correspondientes a las deformaciones  $\delta(\text{SCN})$ .

De acuerdo con lo estudiado se deduce que el complejo 1:1 es un polímero lineal de cadena no muy larga, lo que explica la mayor intensidad de las bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los tiocianatos puente frente a las de los terminales. En este polímero la coordinación del  $\text{Ni}^{\text{II}}$  es 6 y 4 la del Hg.

El complejo 1:2 podría ser una especie monómera de configuración cis o una especie polímera trans-octaédrica de simetría tetragonal. El momento magnético, más alto que el correspondiente a la especie octaédrica pura, indica claramente una desviación de esta simetría. No se descarta en este complejo la posibilidad de interacciones antiferromagnéticas, dado el valor relativamente alto de  $\theta$ .

El complejo 1:3 parece ser más bien una especie iónica, -----  
 $(\text{Ni}(\text{DMP})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , como se deduce de las frecuencias  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del espectro I.R. Su momento magnético relativamente alto puede deberse a una desviación de la simetría octaédrica, como consecuencia - de los impedimentos estéricos de los grupos metilo de los ligandos DMP.

$\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DMP}$  parece ser una especie polímera trans-octaédrica, con cloros puente entre  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ . Su momento magnético inferior a  $\mu_g$  puede deberse a una mezcla de configuraciones de alto spin y bajo spin.

#### B.4. COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON DIACETILDIHIDRAZONA.

##### - Preparación y propiedades.

La reacción en proporción molar 1:2 ó 1:3 a partir de -----  
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , conduce a la formación del compuesto  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{DDH}$ . La reacción en proporción molar 1:1 no da un compuesto definido, - por lo que se puede pensar que ocurra algo similar a lo discutido para las reacciones realizadas a partir del cloruro de níquel con DMP.

Sin embargo, al hacer la reacción en proporción 1:1 a partir de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , se aísla un compuesto cuya composición corresponde a  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2\text{DDH} \cdot 2\text{NH}_3$ . Las reacciones en proporción molar 1:2 y 1:3 a partir de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  dan como resultado los -- compuestos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2\text{DDH}$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{DDH}$ , respectivamente.

Los complejos son microcristalinos y de color en la gama del rosa al violeta. Son insolubles en los disolventes orgánicos de po

laridad media y se disuelven en DMSO y DMFA.  $\text{Ni}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$  se comporta como no electrolito en estos disolventes, mientras que -----  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$  y  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{DDH}$  presentan valores de la conductividad correspondientes a electrolitos 1:2. En el caso - de  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{DDH}$  esto parece indicar claramente que se trata de la especie iónica  $(\text{Ni}(\text{DDH})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , sin embargo no parece tan claro el origen de la conductividad en el caso del compuesto -----  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$ , en el cual la interacción con el disolvente podría ser la causa de la formación de especies iónicas en - disolución.

- Espectros electrónicos y medidas magnéticas.

Como en los casos anteriores, se han obtenido espectros de - reflectancia difusa de los complejos en estado sólido y espectros - en DMSO y las diferencias encontradas ponen de manifiesto la interacción con el disolvente, por lo que sólo se discuten los datos - deducidos de los espectros de reflectancia. Los espectros se repre - sentan en las Figuras 33 y 34. En la Tabla XIX se dan las frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas observadas y su asignación.

Todos los compuestos con DDH presentan un espectro electróni - co correspondiente a complejos octaédricos de  $\text{Ni}^{2+}$ . Los espectros - presentan una banda compleja en la región de 11.000 a 13.000  $\text{cm}^{-1}$ , otra banda hacia 18.000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la transición  $\nu_2$  - de los complejos octaédricos, y un sistema de bandas intensas, que incluye la transición  $\nu_3$  de los complejos octaédricos y varias tran - siciones de transferencia de carga. En  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$  - sobre la banda correspondiente a la transición  $\nu_1$ , cuyo máximo de-

TABLA XIX. Espectros electrónicos de los compuestos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4(\text{DDH})_n$  n = 1,2,3.

	DMSO $\nu(\text{cm}^{-1})(\epsilon)$	Sólido $\nu(\text{cm}^{-1})$	Asignación	$Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B$	$Dq/B$	$\nu_2/\nu_1$	$B$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3\text{DDH} \cdot 2\text{NH}_3$	12.121 ( 3 )	12.820 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
	13.157 ( 3 )							
	16.420 ( 4 )	18.518 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
	20.000 ( 5 )	25.000 h						
	31.350 (7.040)	30.303 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$					
	37.037 (42.240)	35.714 f	+ TCL					
$(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_4$		11.494	$3E_g \leftarrow 3B_{1g}$					
	12.195 ( 4 )	12.820	$3B_{2g} \leftarrow 3B_{1g}$					
	16.447 ( 5 )							
	18.867 ( 6 )	19.047 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
	30.769 (1.720)	30.303 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$					
	37.037 (14.193)	36.363 f	+ TCL					
$(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$	12.048 ( 9 )	11.494 m	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
	12.820 ( 9 )	12.500 m	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
	19.407 (18)	19.607 m	$3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$					
		28.571 f	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
	37.037 (54.634)	40.000 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$ + TCL					
$(\text{DDH})_3\text{Ni} \left[ \text{Hg}(\text{SCN})_4 \right]$		11.363 d	$1E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
	12.500 ( 2 )	12.903 m	$3E_g \leftarrow 3A_{2g}$					
	19.801 ( 4 )	18.867 m	$3T_{2g} \leftarrow 3A_{2g}$					
		24.390 h	$3T_{1g} \leftarrow 3A_{2g}$					
	30.769 (15.676)	27.777 f	$3T_{1g}(P) \leftarrow 3A_{2g}$					
	36.630 (12.549)	37.037 f	+ TCL					
				1.290	0,61	2,03	1,46	635

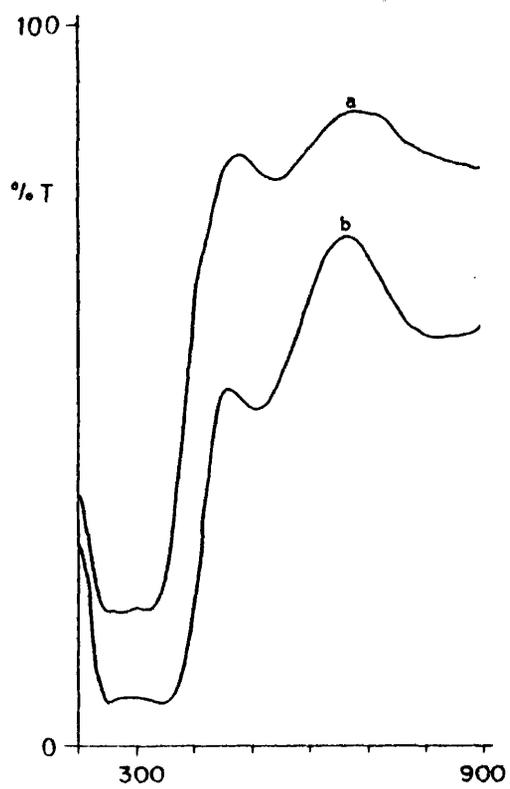


Figura 33.- Espectros visible-U.V de:  
a)  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{ DDH} \cdot 2 \text{ NH}_3$   
b)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$

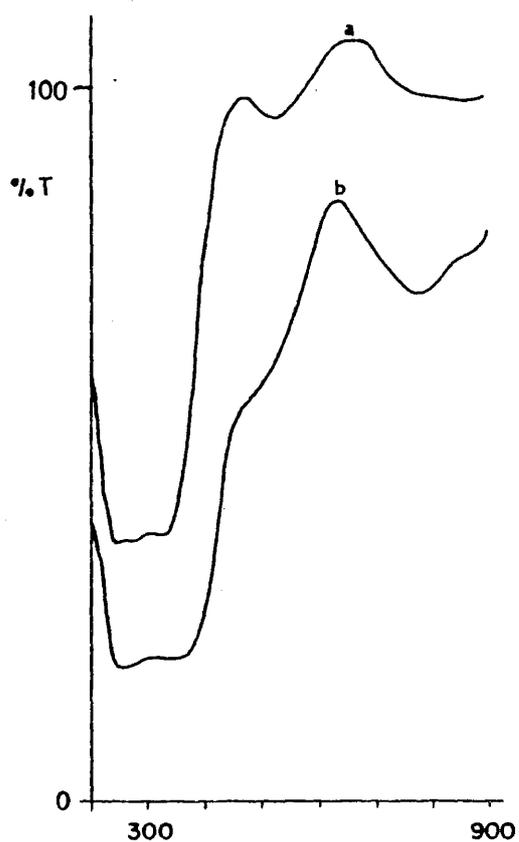


Figura 34.- Espectros visible-U.V de:

a)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DDH}$

b)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ DDH}$

absorción cae por debajo del límite inferior del intervalo de frecuencias del aparato, se observa un hombro a  $12.820 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la transición prohibida de spin  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ . El espectro es similar a los de todos los complejos 1:1 estudiados hasta ahora. La banda correspondiente a la transición  $\nu_1$  en  $\text{NiHg(SCN)}_4 \cdot 2 \text{ DDH}$  y  $\text{NiHg(SCN)}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$  es bastante ancha y aparece desdoblada. Este efecto parece deberse a una distorsión tetragonal, que haría que el término  ${}^3T_{2g}$  se desdoble en el campo de ligandos de simetría  $D_{4h}$  en los niveles  ${}^3B_{2g}$  y  ${}^3E_g$ , hecho comúnmente observado en complejos octaédricos de Ni del tipo  $\text{NiX}_4\text{Y}_2$  (72). Sin embargo no se observan comúnmente desdoblamientos en  $\nu_2$  y  $\nu_3$ . En  $\text{NiHg(SCN)}_4 \cdot 2 \text{ DDH}$  también sería posible asignar la banda que aparece a  $12.820 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu_1$  y la banda a  $11.494 \text{ cm}^{-1}$ , a la transición prohibida  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ , en cuyo caso el cociente  $\nu_2/\nu_1$  daría para  $D_q/B$  un valor de 1,99 y la frecuencia de la transición prohibida sería menor que  $\nu_1$ , de acuerdo con la asignación propuesta. Sin embargo no parece muy probable que  $D_q$  en este compuesto sea casi igual que en el complejo 1:3 y mayor que en el complejo 1:3 de bipy. En  $\text{NiHg(SCN)}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$  no es posible una asignación semejante, pues el valor de  $D_q/B$  que corresponde al cociente  $\nu_2/\nu_1$  es de 1,46 y la transición prohibida debería aparecer a frecuencia superior a  $\nu_1$ , cosa que no ocurre. El espectro de  $\text{NiHg(SCN)}_4 \cdot 3 \text{ DDH}$  es similar al del complejo 1:3 de bipy. En él  $\nu_1$  se asigna a la banda ancha que presenta su máximo de absorción a  $12.903 \text{ cm}^{-1}$  y el hombro que se observa a  $11.363 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a la transición prohibida  ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ .

El hecho de que la transición prohibida sea observable en muchos de los complejos estudiados se debe al acoplamiento spin-ór

bita, cosa que es posible porque los cocientes  $D_q/B$  de los mismos son relativamente próximos a 1,76, valor correspondiente a la intersección de los términos  $^1E_g$  y  $^3T_{2g}$  del diagrama de Tanabe-Sugano de los iones  $d^8$  ( 65 ). En el complejo 1:3 es posible deducir  $\nu_3$  del cociente  $\nu_2/\nu_1$  utilizando el diagrama de Tanabe-Sugano, como se ha venido haciendo en todos los casos en que se ha podido asignar  $\nu_1$ . Estas asignaciones coinciden aproximadamente con las realizadas por Robinson et al. ( 72 ) para  $Ni(DDH)_3Cl_2$ . Las bandas intensas que aparecen a frecuencias superiores a  $30.000\text{ cm}^{-1}$  se asignan a transiciones de transferencia de carga, de las cuales algunas son transiciones internas  $\pi^* \leftarrow \pi$  de los ligandos no saturados presentes.

Las susceptibilidades magnéticas,  $\chi_M'$ , siguen la ley de Curie-Weiss en todos los casos, con valores de  $\Theta$  relativamente bajos. Los momentos magnéticos se encuentran en todos los casos en el intervalo correspondiente a los complejos octaédricos y aumentan ligeramente con la temperatura.

- Espectros infrarrojos ( $4000-350\text{ cm}^{-1}$ ).

En la Tabla XX se recogen las frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) que corresponden a las vibraciones más significativas de los espectros de los complejos de los tiocianatos dobles de Ni y Hg con diacetildihidrazona en la región de  $4000-350\text{ cm}^{-1}$ . En esta zona aparecen bandas que corresponden a vibraciones de los ligandos DDH y SCN y, en el complejo  $(NiHg(SCN)_4)_3 \cdot 2 DDH \cdot 2 NH_3$ , del  $NH_3$  coordinado.

Las vibraciones de tensión  $\nu(N-H)$  de la diacetildihidrazona, que en el ligando libre aparecen a  $3335$  y  $3180\text{ cm}^{-1}$  se desdoblán-

TABLA XX. Espectros IR (4000-350cm<sup>-1</sup>) de los siguientes compuestos.

DDH	Asignación	NiHg(SCN) <sub>4</sub> 2DDH	NiHg(SCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 2DDH	(NiHg(SCN) <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 2DDH.2NH <sub>3</sub>	(Ni(DOH) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Hg(SCN) <sub>4</sub> )
3335 m 3180 f	ν(N-H)	3385 m	3395 m	3400 h	3408 m
		3360 m	3368 m	3375 m	3370 m
		3280 m	3280 m	3355 m	3290 m
		3190 m	3195 m	3281 h	3210 m
				3200 m	
				3175 h	
	ν(C≡N) <sub>p</sub>	2130 f		2130 f	
				2105 f	
	ν(C≡N) <sub>t</sub>	2113 f	2120 f	2110 f	2120 h
		2070 h	2105 f	2070 h	2110 f
					2095 f
					2060 m
1580 m	ν(C-N)	1608 m.a.	1608 m.a.	1605 m	1605 f.a.
	δ <sub>s</sub> (NH <sub>3</sub> )			1228 h	
				1210 m	
				1200 m	
				1175 h	
1123 m 1080 m	ν(C-S)	1145 m	1138 m	1148 m	1140 m
		1095 m	1095 m	1098 m	1100 m
740 m.a. 660 m	ν(NH <sub>2</sub> )	745 m.a.	748 m	740 d	677 m.a.
		675 m	678 m	675 d	
				610 d	
	δ(SCN)	474 f	472 d	472 m	470 m.a.
		466 f	464 m	462 m	464 h
		445 h	448 h	445 h	450 d
		438 h	443 h	432 h	432 d
455 m	L	450 h	456 h	450 d	455 d

en los complejos originando cuatro bandas y se desplazan hacia -- frecuencias más altas. Esto puede deberse al cambio de configuración del ligando de trans a cis al coordinarse, con los consiguien -- tes cambios en los puentes de hidrógeno, ya que el ligando no se -- coordina a través de los nitrógenos de los grupos  $\text{NH}_2$ , sino de -- los nitrógenos imínicos. En el complejo  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$  -- aparecen en esta región más bandas, debido a que también están -- presentes las tensiones  $\nu(\text{N-H})$  del amoniaco.

La vibración  $\nu(\text{C=N})$ , que en el ligando libre se asigna a la banda que aparece a  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , sufre en todos los complejos des-- plazamientos hacia frecuencias más altas y se encuentra en todos-- ellos hacia  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento se atribuye al cambio-- de configuración de trans a cis del ligando antes mencionado ( 53 ). Las bandas a  $1123$  y  $1080 \text{ cm}^{-1}$  del ligando libre, que se asignan a  $\nu(\text{N-N})$  presentan en los complejos desplazamientos hacia frecuen-- cias más altas.

En el complejo  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$  aparecen además -- bandas a  $1200$  y  $1210 \text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a la deformación  $\delta_2(\text{NH}_3)$  del amoniaco.

Las deformaciones  $\rho(\text{NH}_2)$ , a  $740$  y  $660 \text{ cm}^{-1}$  en el ligando li -- bre, no sufren grandes desplazamientos, como corresponde a grupos que no se coordinan al metal.

La banda a  $455 \text{ cm}^{-1}$  del ligando libre no sufre desplazamien -- tos notables en los complejos, aunque disminuye de intensidad.

En la región de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los -- tiocianatos, de  $2000$  a  $2200 \text{ cm}^{-1}$  el complejo  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot$

$2 \text{NH}_3$  presenta dos bandas a  $2130$  y  $2125 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a tiocianatos puente y otras dos bandas a  $2110$  y  $2070 \text{ cm}^{-1}$  de tiocianatos terminales. El complejo  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$  presenta una banda intensa a  $2130 \text{ cm}^{-1}$  de tiocianatos puente y dos bandas, a  $2103$  y  $2070 \text{ cm}^{-1}$ , de tiocianatos terminales.  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2 \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DDH}$  presenta dos bandas fuertes a  $2120$  y  $2125 \text{ cm}^{-1}$  de tiocianatos terminales unidos por el azufre, mientras que  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{DDH}$  presenta cuatro bandas, a  $2120$ ,  $2110$ ,  $2095$  y  $2060 \text{ cm}^{-1}$ , que se asignan también tiocianatos terminales coordinados por azufre.

En la zona de  $800\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las tensiones  $\nu(\text{C-S})$ , que en los complejos con este ligando se observan claramente entre  $775$  y  $705 \text{ cm}^{-1}$ .

De  $500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  aparece una serie de bandas, que se asignan a las vibraciones de deformación del grupo  $\text{SCN}$  y que no sufren notables desplazamientos al pasar de unos complejos a otros.

En la región de  $350\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones metal-ligando, junto con vibraciones del ligando, algunas excitadas por coordinación. El estudio de esta zona se realiza conjuntamente con los restantes compuestos en el apartado B.6.

A la vista de los resultados discutidos hasta aquí se deduce, en primer lugar, que todos los compuestos son de coordinación 6 octaédrica en el  $\text{Ni}^{2+}$ .  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$  sería un trimero lineal con tiocianatos puente entre Ni y Hg, en el que dos de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  estarían coordinados a una molécula de DDH y el tercero, a dos moléculas de  $\text{NH}_3$  y existirían grupos tiocianato terminales, unidos a Hg o a Ni, en los extremos de la cadena del-

trímero.  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ DDH}$  podría ser una especie molecular, pero, dado que presenta una única banda de tiocianatos puente, podría ser también un polímero de configuración trans-octaédrica en el  $\text{Ni}^{2+}$ .

$\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ DDH}$  podría ser una especie monómera de configuración cis-octaédrica en el  $\text{Ni}^{2+}$ , con cloros puente entre  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  o una especie polímera de configuración trans-octaédrica en el Ni, también con cloros puente entre  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ .  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{ DDH}$  sería una especie iónica,  $(\text{Ni}(\text{DDH})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ .

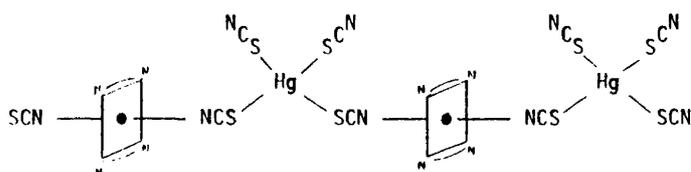
B.5. ASPECTOS GENERALES SOBRE LAS REACCIONES Y NATURALEZA DE LOS COMPUESTOS AISLADOS, BASADOS EN LOS DATOS ANTERIORMENTE DISCUTIDOS.

En las reacciones con los ligandos bipy y phen en proporción molar 1:1, 1:2 y 1:3, la composición de los complejos obtenidos corresponde a la proporción de reacción Ni/ligando empleada, independientemente de que se use  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  como producto de partida. En las reacciones con DMP y DDH si se utiliza como producto de partida  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se obtiene el compuesto  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{L-L})_2$  en las reacciones en proporción molar 1:2 o superior. La reacción 1:1 no conduce a ningún compuesto definido.

En cambio, cuando se parte de  $\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  se forman los compuestos correspondientes a las proporciones de reacción Ni/ligando utilizadas, excepto en el caso de la reacción con DDH en proporción 1:1, en el que el compuesto aislado corresponde a la composición  $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{ DDH} \cdot 2 \text{ NH}_3$  y en él dos iones  $\text{Ni}^{2+}$  están coordinados a una molécula de DDH y el tercero, a dos moléculas de  $\text{NH}_3$ . El compuesto es similar a los complejos 1:1 con los restantes ligandos y no parece ser una especie monómera.

Todos los complejos 1:1, de fórmula general  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{L-L})$  aislados son especies polímeras, como lo demuestra la presencia de bandas de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de tiocianatos puente y la ausencia de las correspondientes a tiocianatos terminales y el hecho de -- que los momentos magnéticos y espectros electrónicos son característicos de los complejos octaédricos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

Los complejos de composición  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{L-L})_2$  son en primera aproximación especies octaédricas, pero el estudio más detenido de los espectros electrónicos y los momentos magnéticos parece indicar, en la mayor parte de los casos, que se trata de especies trans-octaédricas, de simetría  $D_{4h}$  en torno al  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , lo cual implica que se trata de especies polímeras a través de tiocianatos puente, del tipo representado en el esquema:



Excepto en caso del complejo 1:2 de bipy, en el que no es posible decidir entre la especie monómera análoga a la del correspondiente complejo de Zn, o la polímera, todos los complejos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{L-L})_2$  parecen ser especies polímeras.

También los complejos  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{L-L})_2$ , ( $\text{L-L} = \text{DMP}, \text{DDH}$ ) parecen ser especies polímeras trans-octaédricas a través de cloros puente, ya que los espectros electrónicos y momentos magnéticos parecen corresponder a iones  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en un entorno de simetría  $D_{4h}$ .

Los complejos de composición  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{L-L})_3$  parecen ser especies iónicas  $(\text{Ni}(\text{L-L})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , sobre la base de las medidas de conductividad y espectros IR. Sin embargo, los complejos de phen y DMP presentan anomalías en el momento magnético, que -- presentan valores superiores a los de las especies octaédricas típicas. Es posible que los mayores impedimentos estéricos de estas moléculas o posibles interacciones spin-spin sean causa de estas anomalías. Los espectros electrónicos corresponden a especies octaédricas.

B.6. ESTUDIO GENERAL DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS COMPLEJOS DE TIOCIANATOS DOBLES DE Ni Y Hg CON BIPY, PHEN, DMP Y DDH EN LA REGION DE BAJAS FRECUENCIAS.

Para el estudio de la región de  $350\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  se utiliza el método del desplazamiento isotópico del metal, que ha sido expuesto en el Apartado A.6. De esta forma es posible distinguir las -- frecuencias metal-ligando de las vibraciones de los ligandos excitados por coordinación.

Se ha empleado la mezcla isotópica natural del Ni ( $^{58}\text{Ni}$ , -- 75,5%;  $^{60}\text{Ni}$ , 20%;  $^{61}\text{Ni}$ , 1%;  $^{62}\text{Ni}$ , 2,5%;  $^{64}\text{Ni}$ , 1%) y  $^{62}\text{Ni}$ , (99,22%). Solamente se han obtenido los compuestos de  $^{62}\text{Ni}$  que pueden prepararse con elevado rendimiento a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La preparación en micro-escala de estos compuestos se describe en la parte experimental. Los espectros se han tomado en las mismas condiciones que se emplearon para los complejos de tiocianatos dobles de Zn y Hg (Apartado A.6.).

En las Tablas XXI, XXII, XXIII y XIV, se recogen las frecuencias de los complejos formados con cada uno de los ligandos en la región de 350-200  $\text{cm}^{-1}$ , su asignación y los desplazamientos isotópicos ( $\Delta\bar{\nu}$ ) observados. En las figuras 35, 36, 37 y 38 se reproducen los espectros IR en la región de 400-200  $\text{cm}^{-1}$  de los complejos con los distintos ligandos.

Asignación de los espectros IR (350-200  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos 1:1

- NiHg(SCN)<sub>4</sub>·bipy (Tabla XXI, Fig. 35a)

En el espectro de este compuesto con la mezcla isotópica de Ni se observan dos hombros a 286 y 285  $\text{cm}^{-1}$  sobre una banda con máximo a 278  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el espectro del complejo de <sup>62</sup>Ni se observa únicamente un hombro a 286  $\text{cm}^{-1}$  sobre la banda fuerte cuyo máximo aparece a 277  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que la banda fuerte y el hombro a 286  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a componentes de L(C) y a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ , el hombro a 285  $\text{cm}^{-1}$ , que queda englobado en la banda L(C) en el compuesto de <sup>62</sup>Ni. Las bandas de intensidad media a 262 y 250  $\text{cm}^{-1}$ , con hombros a 257 y 246  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente originan una única banda con máximo 253  $\text{cm}^{-1}$  en el compuesto de <sup>62</sup>Ni, con hombros a 264, 257 y 246  $\text{cm}^{-1}$ . Esto permite suponer que debe existir una tensión  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  en esta zona, junto con varias componentes de L(D), siendo  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  probablemente la banda a 262  $\text{cm}^{-1}$ , que se desplaza a 253  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo de <sup>62</sup>Ni.

La banda fuerte con máximos a 230 y 224  $\text{cm}^{-1}$  y hombros a 234 y 222  $\text{cm}^{-1}$  se desplaza visiblemente, dando una banda intensa y más aguda, con máximo a 226  $\text{cm}^{-1}$  y varios hombros, por lo que se



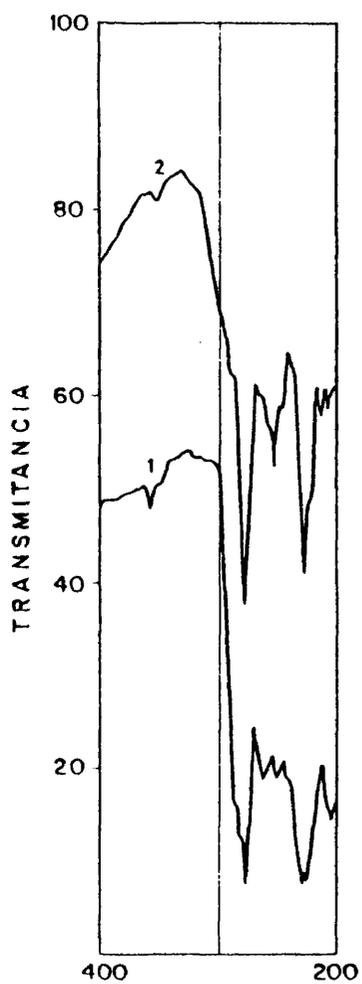


Figura 35a.- Espectro IR de:  
1)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$   
2)  $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{bipy}$

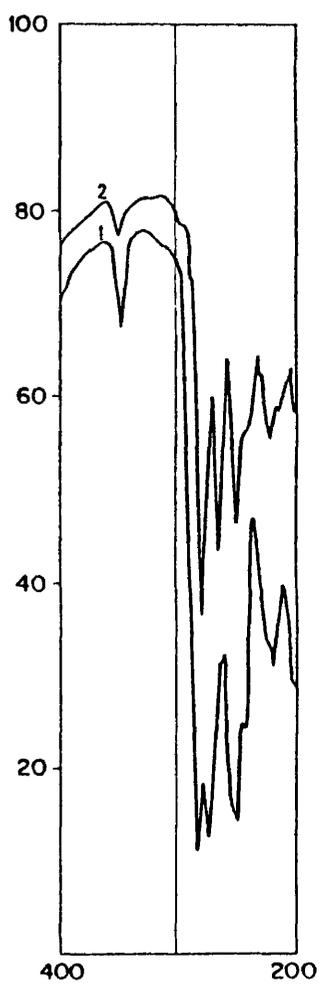


Figura 35b.- Espectro IR de:  
1)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$   
2)  $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ bipy}$

asigna a las tensiones  $\nu(\text{Ni-NCS})$ . La banda ancha a  $205 \text{ cm}^{-1}$  debe englobar la tensión  $\nu(\text{Hg-S})$  y, probablemente, la vibración L(E) del ligando.

-  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$  (Tabla XXII, Fig. 36a)

En este complejo la banda intensa a  $300 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $308 \text{ cm}^{-1}$  se desdobla y se desplaza en el compuesto marcado, dando una banda fuerte a  $298 \text{ cm}^{-1}$  y otra media a  $308 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que la primera se asigna a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y a L(B) la segunda. El hombro que permanece invariable a  $272 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a otra componente de L(B).

La banda con máximos a  $256$  y  $253 \text{ cm}^{-1}$  se desplaza dando un hombro a  $256$  y otro a  $248 \text{ cm}^{-1}$ , que queda formando parte de otra banda fuerte y ancha centrada a  $234 \text{ cm}^{-1}$ . A la vista de este desplazamiento se asigna la banda a  $256 \text{ cm}^{-1}$  una vibración L(C) del ligando y la banda a  $253 \text{ cm}^{-1}$ , a una vibración  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ .

La banda ancha y fuerte que en el espectro del complejo de la mezcla isotópica aparece centrada a  $229 \text{ cm}^{-1}$  y presenta hombros a  $241$  y  $230 \text{ cm}^{-1}$  origina en el compuesto marcado una banda más ancha e intensa todavía, con hombros a  $241$  y  $225 \text{ cm}^{-1}$ , además de los asignados anteriormente. Esta banda puede asignarse a las vibraciones  $\nu(\text{Ni-NCS})$  y a otra componente de L(C), que permanece invariable a  $241 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha asignación de L(C) coincide con asignaciones hechas en la literatura para compuestos similares (46).  $\nu(\text{Hg-S})$  se asigna al hombro que se observa a  $210 \text{ cm}^{-1}$ .

TABLA XXII. Espectros IR (350-200cm<sup>-1</sup>)

(phen)Ni(NCS) <sub>2</sub> Hg(SCN) <sub>2</sub>		(phen) <sub>2</sub> Ni(NCS) <sub>2</sub> Hg(SCN) <sub>2</sub>		[Ni(phen) <sub>3</sub> ][Hg(SCN) <sub>4</sub> ]	
Ni	<sup>62</sup> Ni Δν̄	Ni	<sup>62</sup> Ni Δν̄	Ni	Asignación
308 h	308 m	307 h	307 h	303 h	L(B)
301 f	298 f	300 f	296 f	298 f	ν(Ni-N <sub>L</sub> )
273 h	273 h				L(B)
256 f	256 h		268 m	264 f	L(C)
253 f	248 h	253 ma	254 m	254 h	ν(Ni-N <sub>L</sub> )
241 h	241 h		248 m	245 m	L(C)
					ν(Ni-N <sub>L</sub> )
230 h	234 fa	243 m	236 ma		L(B)
229 fa	225 h	228 h	222 h		ν(Ni-NCS)
					ν(Ni-NCS)
210 d	210 d	210 d	210 h	210 d	ν(Hg-S)
					ν(Hg-S)

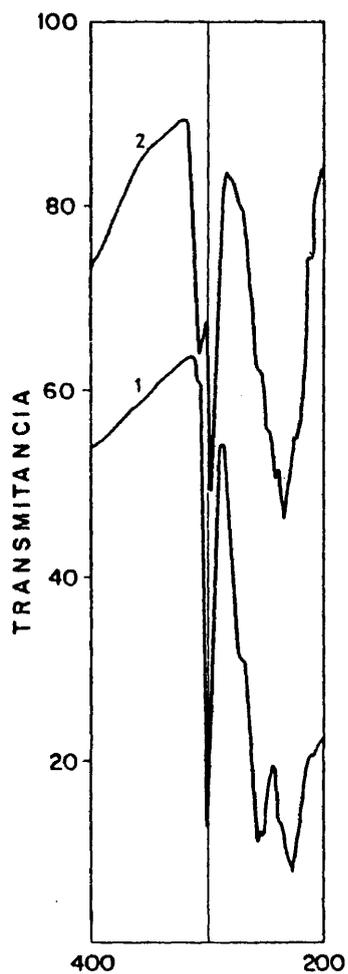


Figura 36a.- Espectro IR de:  
1)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$   
2)  $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{phen}$

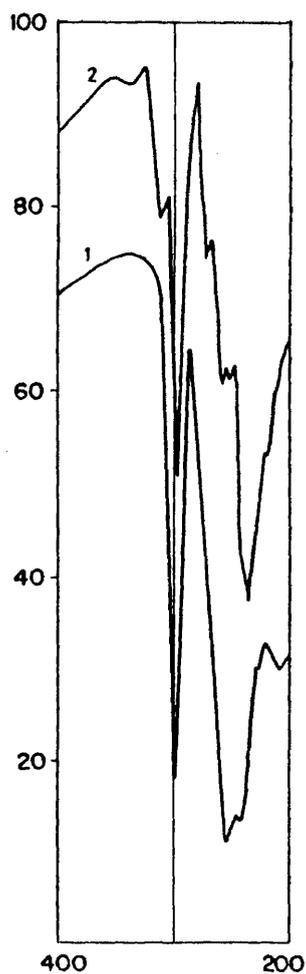


Figura 36b.- Espectro IR de:  
1)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$   
2)  $^{62}\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ phen}$

- NiHg(SCN)<sub>4</sub>·DMP (Tabla XXIII, Fig. 37a)

Puesto que este compuesto no puede prepararse a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , no ha sido posible la preparación del complejo marcado, por lo que la asignación de la región de baja frecuencia del espectro IR se ha realizado por comparación con el espectro del correspondiente complejo de phen y otros complejos de DMP. Las bandas a 336, 329, 292 y 285  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a componentes de L(B). La banda con máximos a 269 y 265  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ , y una banda débil a 250  $\text{cm}^{-1}$ , a una componente de L(C). Las tensiones  $\nu(\text{Ni-NCS})$  se asignan a 238 y 229  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 218  $\text{cm}^{-1}$ , de intensidad media, puede incluir la tensión  $\nu(\text{Hg-S})$  y una vibración del ligando activada por coordinación, ya que presenta un ensanchamiento en la parte de menor frecuencia.

- (Ni(NCS)<sub>4</sub>Hg)<sub>3</sub>·2 DDH·2 NH<sub>3</sub> (Tabla XXIV, Fig. 38a)

Como en el caso del complejo con DMP, la preparación de este compuesto marcado con el ligando DDH no ha sido posible debido a que no puede prepararse a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y la asignación del espectro se ha hecho por comparación con otros complejos similares. Una banda débil a 350  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a una vibración del ligando activada por coordinación. La banda a 305  $\text{cm}^{-1}$  con un hombro a 290  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a una vibración del ligando activada por coordinación. La banda que se observa a 255  $\text{cm}^{-1}$  con hombros a 270 y 266  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-N})$  con los distintos ligandos N-dadores, siendo las de mayor frecuen



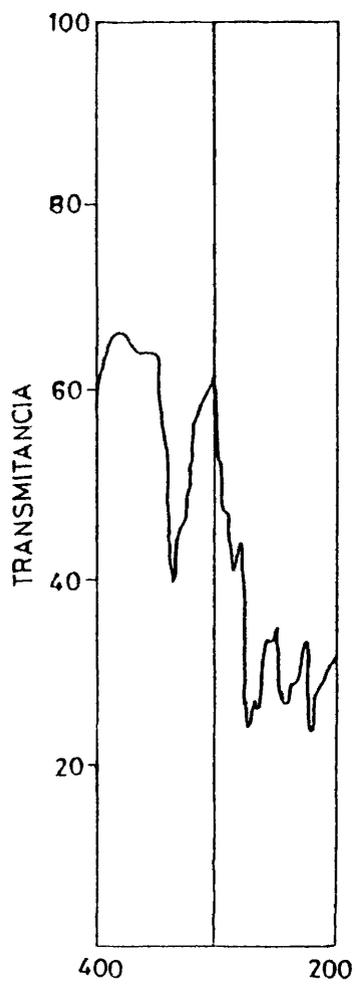


Figura 37a.- Espectro IR de:  
 $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot \text{DMP}$

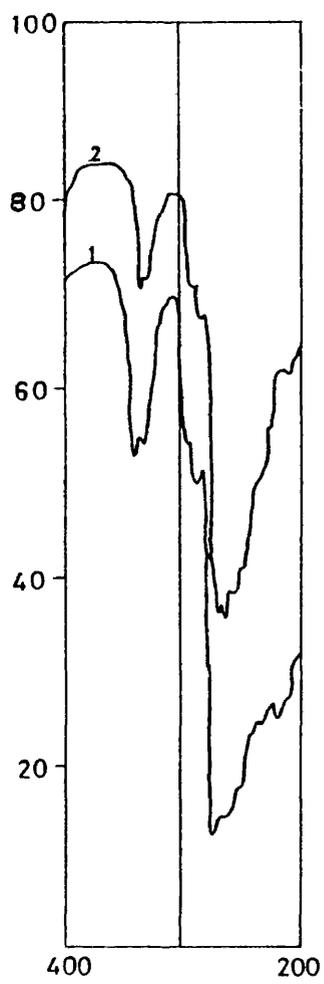


Figura 37b.- Espectro IR de:  
1)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DMP}$   
2)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2 \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DMP}$

TABLA XXIV. Espectros IR. (350-200  $\text{cm}^{-1}$ )

$[\text{NiHg}(\text{SCN})_4]_3 2\text{DDH} \cdot 2\text{NH}_3$	$(\text{DDH})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Hg}(\text{SCN})_2$	$(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$	$[\text{Ni}(\text{DDH})_3] [\text{Hg}(\text{SCN})_4]$
Asignación	Asignación	Asignación	Asignación
350 d	350 d	350 d	350 d
L	L	L	L
305 m	306 m	304 m	317 h
L	L	L	L
290 h	295 h	290 h	310 h
	288 h		303 m
270 h	273 m	270 d	272 d
$\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$	$\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$	$\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$	$\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$
266 m	258 m	258 m	269 h
$\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$	$\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$	$\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$	$\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$
255 m	250 h	250 h	
		245 h	$\nu(\text{Hg}-\text{S})?$
228 h			
$\delta(\text{Ni}-\text{NH}_3)$			
218 ma	220 m	230 d	228 d
L	L	L	L
205 h	205 d	210 d	210 d
$\nu(\text{Hg}-\text{S})$	$\nu(\text{Hg}-\text{S})$	$\nu(\text{Hg}-\text{S})$	$\nu(\text{Hg}-\text{S})$

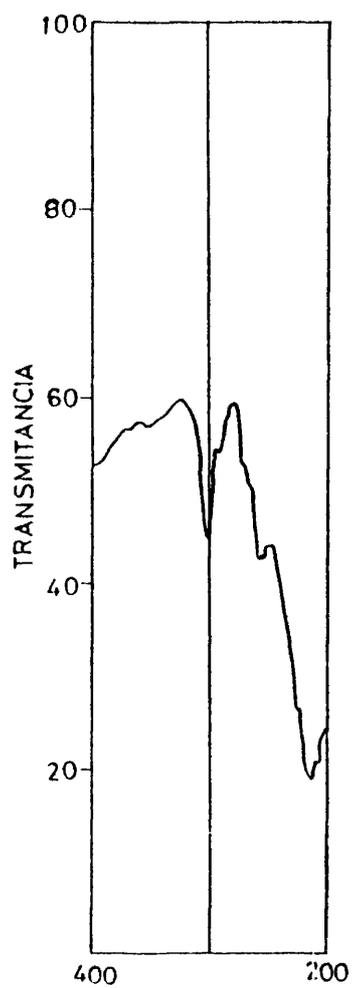


Figura 38a.- Espectro IR de:  
 $(\text{NiHg}(\text{SCN})_4)_3 \cdot 2 \text{DDH} \cdot 2 \text{NH}_3$

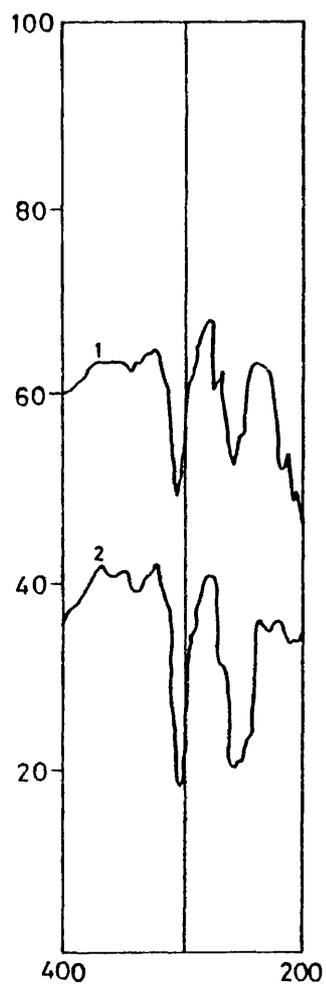


Figura 38b.- Espectro IR de:  
1)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{DDH}$   
2)  $\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{DDH}$

cia las correspondientes a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y las de menor frecuencia, las correspondientes a  $\nu(\text{Ni-NCS})$ . Una banda fuerte y ancha con máximo a  $218 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $228 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de deform.  $\delta(\text{Ni-NH}_3)$  más una vibración del ligando.

A  $205 \text{ cm}^{-1}$  se asigna la tensión  $\nu(\text{Hg-S})$

Asignación de los espectros IR(350-200  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos 1:2

-(bipy)<sub>2</sub>NiHg(SCN)<sub>4</sub> (Tabla XXI, Fig. 35b)

Las bandas fuertes que en el espectro de la mezcla aparecen a  $287$  y  $273 \text{ cm}^{-1}$  se desplazan, dando bandas fuertes a  $282$  y  $268 \text{ cm}^{-1}$ , en el espectro del compuesto marcado, por lo que se asignan a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ . En este compuesto aparece una banda débil a  $301 \text{ cm}^{-1}$  y un hombro a  $292 \text{ cm}^{-1}$ , que se asignan como componentes de L(C).

En ambos casos aparece una banda a  $252 \text{ cm}^{-1}$ , con un hombro a  $245 \text{ cm}^{-1}$ , que, de acuerdo con la bibliografía (56), se asigna a L(D) y engloba a una vibración  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ . Aunque no se aprecia ningún desplazamiento de frecuencia en esta banda, no se puede descartar la posibilidad de que englobe una vibración  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ , ya que esta banda es de mayor intensidad que la observada para la L(D) del bipy en otros compuestos con este ligando. La banda de intensidad media, centrada a  $224 \text{ cm}^{-1}$  y con un hombro a  $230 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del complejo de la mezcla isotópica de  $\text{Ni}^{II}$ , se desplaza a  $226$  y  $220 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que se asigna a las tensiones  $\nu(\text{Ni-NCS})$ . A  $210 \text{ cm}^{-1}$  se asignan  $\nu(\text{Hg-S})$  y L(E).

- (phen)<sub>2</sub>NiHg(SCN)<sub>4</sub> (Tabla XXII, Fig. 36b)

A la vista de los espectros, se observa que la banda a 300-  
cm<sup>-1</sup> con un hombro a 307 cm<sup>-1</sup> se desplaza a 296 cm<sup>-1</sup> dejando ver-  
claramente una banda a 307 cm<sup>-1</sup>, por lo que la banda a 296 cm<sup>-1</sup> -  
se asigna a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y a L(B), la banda a 307 cm<sup>-1</sup>.

La banda ancha y fuerte con máximos a 253 y 243 cm<sup>-1</sup> y un -  
hombro a 228 cm<sup>-1</sup> se desplaza claramente hacia menores frecuen-  
cias en el espectro del complejo marcado, dejando ver tres bandas  
a 268, 254 y 248 cm<sup>-1</sup> y originando una banda intensa centrada a -  
236 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 222 cm<sup>-1</sup>. De estas bandas, las que apare-  
cen a 268 y 254 cm<sup>-1</sup> se asignan a componentes de L(C) y la banda-  
a 253 cm<sup>-1</sup>, a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ . La banda a 243, y el hombro a 228 cm<sup>-1</sup> --  
que se desplazan dando la banda centrada a 236 cm<sup>-1</sup> y el hombro a  
222 cm<sup>-1</sup> se asignan a las tensiones  $\nu(\text{Ni-NCS})$ . La banda débil a -  
210 cm<sup>-1</sup> se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

- (DMP)<sub>2</sub>NiHg(SCN)<sub>4</sub> (Tabla XXIII, Fig. 37b)

La asignación del espectro de este compuesto se ha realiza-  
do por comparación con el complejo en proporción molar 1:1 y con  
el correspondiente complejo de phen, puesto que no ha sido posi-  
ble la preparación del compuesto marcado por las causas menciona-  
das anteriormente para el complejo 1:1.

Las bandas a 338, 330, 292 y 287 cm<sup>-1</sup> se asignan a vibracio-  
nes L(B) del ligando activadas por coordinación. Una banda fuerte  
y ancha a 274 y 258 cm<sup>-1</sup> se asigna a las vibraciones de tensión -  
 $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y un hombro a 250 cm<sup>-1</sup>, se asigna a una componente de --

L(C). En la región de menores frecuencias de esta banda aparecen bandas débiles a 240, 234 y 220  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a  $\nu(\text{Ni-NCS})$ , aunque también cabe esperar la existencia en esta zona de otro -- componente de L(C). Un hombro a 212  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

-  $(\text{DMP})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$  (Tabla XXIII, Fig. 37b)

Como en los complejos anteriores con DMP y por las mismas - razones, entre ellas el rendimiento bajo de la reacción, no se ha preparado el complejo marcado y la asignación se ha realizado por comparación con los otros complejos con DMP.

Las bandas a 336, 328, 292 y 284  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a L(B). A 270 y 262  $\text{cm}^{-1}$  aparece una banda fuerte y ancha con hombros a 255 y 245  $\text{cm}^{-1}$ . De éstas, las tres primeras frecuencias se asignan a tensiones  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y la última, a L(C). A 225  $\text{cm}^{-1}$  se observa --- otro hombro, que se asigna a otra componente de L(C). La banda a 210  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$ . El espectro de este complejo es muy semejante al del complejo anterior, salvo que en la parte de me nor frecuencia de la banda ancha y fuerte se observan menos hom-- bros. No se observa ninguna banda que pueda asignarse a  $\nu(\text{Hg-Cl})$ , lo cual apoya la posibilidad de que existan puentes Ni-Cl-Hg y de que el complejo sea polímero.

-  $(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_4$  (Tabla XXIV, Fig. 38b)

La asignación de este espectro se ha hecho por comparación con los de otros complejos similares, ya que este compuesto no -- puede prepararse a partir de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La banda débil que apare ce a 350  $\text{cm}^{-1}$  es una vibración del ligando que se observa en el -

espectro del ligando libre. Sin embargo, la banda de intensidad media a  $305\text{ cm}^{-1}$ , con hombros a  $295$  y  $255\text{ cm}^{-1}$  se asigna a una vibración del ligando activada por coordinación, ya que aparece aproximadamente a la misma frecuencia y con igual forma en varios complejos de este ligando con metales de transición.

La banda ancha de intensidad media, centrada a  $258\text{ cm}^{-1}$  y con hombros a  $273$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ , se asigna a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-N})$ , siendo las de mayor frecuencia las correspondientes a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y las demás, las correspondientes a  $\nu(\text{Ni-NCS})$ .

A  $220\text{ cm}^{-1}$  se observa una vibración del ligando. La banda a  $205\text{ cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

-  $(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$  (Tabla XXIV, Fig. 38b)

La asignación del espectro de este complejo se ha hecho también por comparación con otros complejos similares, en especial con el de  $(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_4$ , ya que el rendimiento de la reacción no es suficientemente alto como para permitir una buena recuperación del isótopo. La banda a  $350\text{ cm}^{-1}$  es una vibración del ligando que se observa en el espectro del ligando libre, mientras que las bandas a  $304$  y  $290\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones del ligando activadas por coordinación.

La banda de intensidad media y más ancha que en el complejo similar  $(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_4$ , con un máximo a  $258\text{ cm}^{-1}$ , con hombros a  $270$ ,  $250$  y  $245\text{ cm}^{-1}$ , engloba las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y  $\nu(\text{Ni-NCS})$  y su mayor anchura hace pensar en la posible existencia, en la parte de menor frecuencia de esta banda, de una ten---

sión  $\nu(\text{Hg-Cl})$ , lo que implicaría una posible alternancia de cloros y tiocianatos, tanto en las posiciones puente como en las terminales. Esto implicaría a su vez que la banda a  $2120 \text{ cm}^{-1}$  asignada - anteriormente a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de tiocianatos terminales unidos por S, - podría deberse también a tiocianatos puente.

La banda a  $230 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a una vibración del ligando y la banda que aparece a  $210 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

Asignación de los espectros IR(350-200  $\text{cm}^{-1}$ ) de los complejos 1:3

-  $(\text{Ni}(\text{bipy})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$  (Tabla XXI, Fig. 39)

Como en casos anteriores, el tener que partir de  $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4$  para la formación de los compuestos en proporción molar 1:3 ha hecho inviable la preparación del compuesto marcado isotópicamente, por lo que se hace la asignación por comparación con complejos similares de la bibliografía (24,46,56).

En el espectro del compuesto se observa una banda fuerte a  $280 \text{ cm}^{-1}$ , con un hombro a  $292 \text{ cm}^{-1}$  que se asignan a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y  $\nu(\text{Ni-N}_D)$  respectivamente. A  $255 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda media que se asigna a  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ , no descartando la posibilidad de que una vibración excitada  $\nu(\text{Ni-N}_D)$  quede englobada en ella. Un hombro a  $235 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a otro componente de  $\nu(\text{Ni-N}_D)$ . Hay que destacar la ausencia de bandas de intensidad fuerte o media que aparecían en otros compuestos y se asignaban a vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-NCS})$ . Este hecho confirma la naturaleza iónica de este compuesto. Las bandas a  $213$  y  $208 \text{ cm}^{-1}$  se asignan, respectivamente, a una vibración activada del ligando,  $\nu(\text{Hg-S})$  y a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

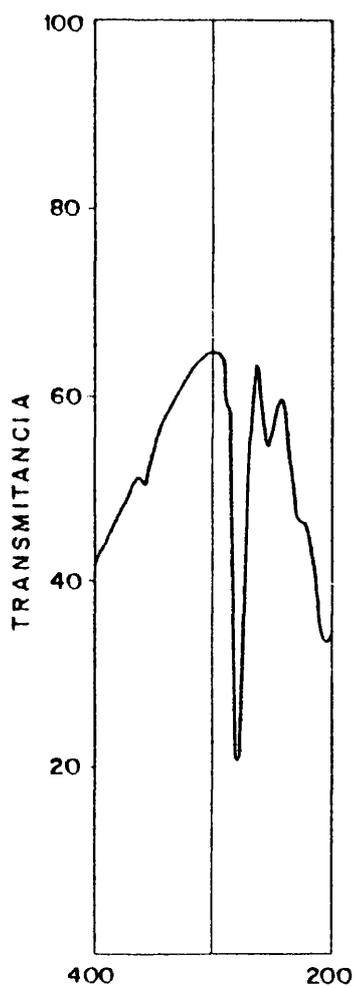


Figura 39.- Espectro IR de:  
 $((\text{bipy})_3\text{Ni})(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$

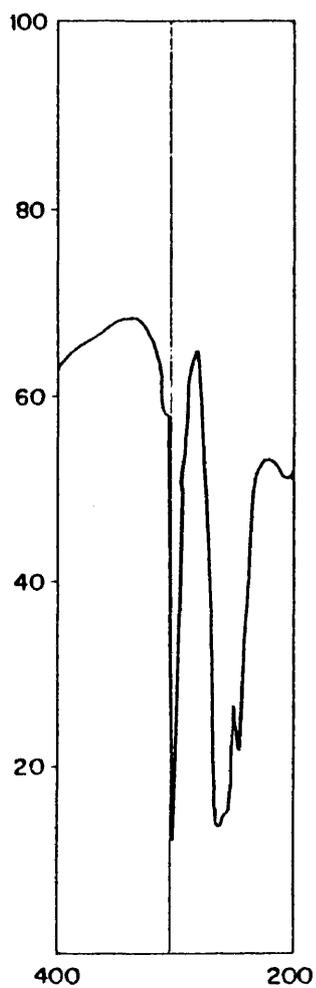


Figura 40.- Espectro IR de:  
 $((\text{phen})_3\text{Ni})(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$

-  $(\text{Ni}(\text{phen})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$  (Tabla XXII, Fig. 40)

Como en el caso anterior, la asignación del espectro de este complejo se hace por comparación con los de otros complejos similares. La banda fuerte a  $298 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$  y el hombro a  $305 \text{ cm}^{-1}$  sobre esta banda, a L(B). La banda fuerte a  $264 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $254 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a L(C) y, probablemente incluye otra vibración de tensión  $\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$  (46,55). La banda a  $245 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a otra vibración  $\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$ . Se comprueba también en este caso la ausencia de bandas asignables a tensiones  $\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$ , lo que confirma la naturaleza iónica del complejo. La banda a  $210 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Hg}-\text{S})$ .

-  $(\text{Ni}(\text{DMP})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$  (Tabla XXIII, Fig. 41)

En el espectro de este complejo las bandas a 336, 328, 292- y  $286 \text{ cm}^{-1}$  se asignan a vibraciones excitadas L(B) del ligando. La banda fuerte, con máximos a 268 y  $258 \text{ cm}^{-1}$ , se asigna a vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$ , pudiendo encontrarse una vibración excitada L(C) englobada en ella. Se confirma la ausencia de bandas debidas a tensiones  $\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$ , lo que corrobora la naturaleza iónica del complejo. La banda débil a  $210 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a  $\nu(\text{Hg}-\text{S})$ .

-  $(\text{Ni}(\text{DDH})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$  (Tabla XXIV, Fig. 42).

Como ocurría con los complejos anteriormente descritos con este ligando, aparece una banda a  $303 \text{ cm}^{-1}$  con hombros a 310 y  $317 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a vibraciones del ligando activadas por coordinación.

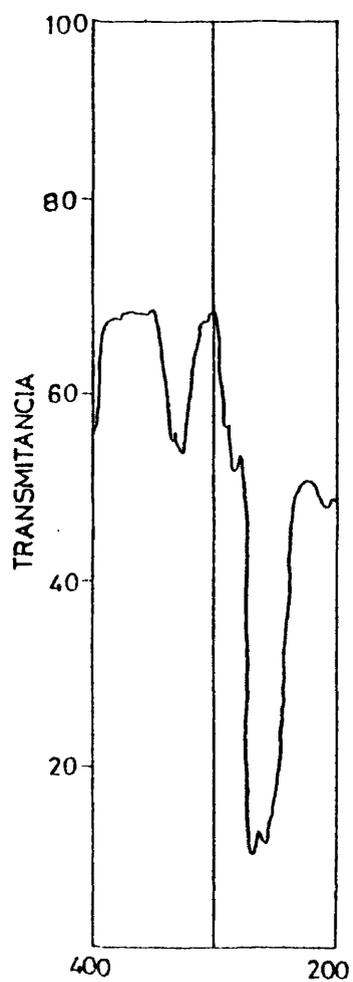


Figura 41.- Espectro IR de:  
 $((DMP)_3Ni)(Hg(SCN)_4)$

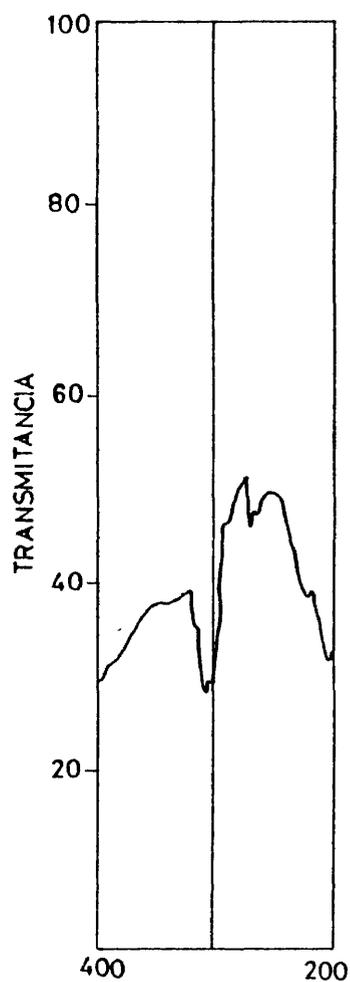


Figura 42.- Espectro IR de:  
 $((DDH)_3Ni)(Hg(SCN)_4)$

La banda a  $272 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $269 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Ni-N}_L)$ . Se comprueba la ausencia de bandas que puedan asignarse a tensiones  $\nu(\text{Ni-NCS})$ , lo que confirma la naturaleza iónica del complejo. Las bandas a  $228$  y  $210 \text{ cm}^{-1}$  se asignan, respectivamente, a una vibración del ligando y a  $\nu(\text{Hg-S})$ .

A la vista de todo este estudio de la región de bajas frecuencias de los espectros, se confirman en todos los casos, excepto el del complejo  $(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$ , las conclusiones deducidas de los estudios anteriores acerca de la naturaleza y modo de coordinación de los distintos complejos. En  $(\text{DDH})_2\text{NiHg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2$  se mantienen todas las conclusiones anteriores, excepto la de que todos los cloros eran puentes y todos los tiocianatos, terminales unidos al mercurio. La ausencia de bandas asignables a tensiones  $\nu(\text{Ni-NCS})$  en todos los complejos de fórmula general  $\text{NiHg}(\text{SCN})_4(\text{L-L})_3$  confirma la naturaleza iónica de los mismos.

Por lo que respecta a los valores de  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  y  $\nu(\text{Ni-NCS})$ , puede afirmarse que, en general dichas frecuencias varían relativamente poco en los complejos de distinta composición con el mismo ligando, efecto que puede deberse en parte a que no cambia el número de coordinación del metal. Sin embargo ambas frecuencias cambian al variar el ligando, de modo que  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  crece en el orden  $\text{DMP} \approx \text{DDH} < \text{bipy} < \text{phen}$  y  $\nu(\text{Ni-NCS})$  crece en el orden  $\text{bipy} < \text{phen} < \text{DMP} < \text{DDH}$ . Como ocurría con los complejos de Zn, también en este caso  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})_p$  es más sensible al cambio de composición que  $\nu(\text{Ni-N}_L)$  en los complejos con el mismo ligando. En todos los casos al variar el ligando se observa que cuanto mayor es  $\nu(\text{M-NCS})$ ,

menor es  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , lo cual puede estar relacionado con una retrodo-  
nación  $\pi$  a los orbitales  $\pi^*$  del grupo CN. Los impedimentos esté-  
ricos y el carácter básico de los ligandos tomados en cuenta si-  
multáneamente pueden explicar el comportamiento observado.

166

#### IV. CONCLUSIONES

#### IV. CONCLUSIONES

- 1.- En las reacciones de  $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  ó  $Zn(SCN)_2$  con  $Hg(SCN)_2$  y los ligandos bipy, phen y DMP en proporción molar Zn/ligando 1:1 y 1:2 se forman complejos del tiocianato doble  $ZnHg(SCN)_4(L-L)_n$  ( $n = 1, 2$ ), cuya composición corresponde a la proporción Zn/ligando empleada.
- 2.- En la reacción de  $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  ó  $Zn(SCN)_2$  con  $Hg(SCN)_2$  y el ligando DDH en diversas proporciones de reacción sólo se aísla un complejo, de composición  $(DDH)ZnHg(SCN)_2Cl_2$  ó  $(DDH)_2ZnHg(SCN)_4$ , según que se parta del cloruro o del tiocianato de cinc, cuando la proporción de reacción Zn/DDH es 1:2 ó superior y no se aíslan complejos con mayor contenido de DDH cuando se emplea exceso de ligando.
- 3.- En las reacciones de  $ZnCl_2 \cdot 6H_2O$  ó  $Zn(SCN)_2$  con  $Hg(SCN)_2$  y los ligandos bipy, phen y DMP en proporción molar Zn/ligando 1:3 sólo se aísla un complejo que corresponde a esta proporción de reacción con el ligando 1,10-fenantrolina. En los restantes casos se forma el complejo 1:2.
- 4.- Todos los complejos de composición 1:1,  $(L-L)ZnHg(SCN)_4$ , son especies moleculares monómeras, como se deduce de la presencia de bandas de tensión  $\nu(C \equiv N)$  de tiocianatos terminales y puentes. La coordinación de ambos átomos metálicos es 4 y el tiocianato está coordinado al Zn por el N y al Hg por el S.
- 5.- En los complejos de composición 1:2,  $(L-L)_2ZnHg(SCN)_4$ , las dos moléculas del ligando están coordinadas al Zn y existen tiocianatos terminales y puentes, según se deduce de los espectros IR. Los complejos --

pueden ser moleculares de configuración cis-octaédrica en el Zn o polímeros lineales de configuración trans-octaédrica en el Zn. En ambos casos el Hg estaría coordinado tetraédricamente por el S a dos tiocianatos terminales y a dos puentes.

- 6.- El complejo  $(DDH)ZnHg(SCN)_2Cl_2$  parece ser un polímero de coordinación 6 en el Zn a través de tiocianatos y cloros puente, según se deduce de la presencia exclusiva de bandas  $\nu(C\equiv N)$  de tiocianatos puente y la ausencia de bandas de tensión  $\nu(Hg-Cl)$ .

El único complejo 1:3 aislado, con fenantrolina como ligando, es una especie iónica que puede formularse en la forma  $(Zn(phen)_3)(Hg(SCN)_4)$

- 7.- En las reacciones de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  ó  $Ni(NCS)_2(NH_3)_4$  con  $Hg(SCN)_2$  y los ligandos bipy y phen en proporción molar Ni/ligando 1:1, 1:2 ó 1:3 se forman complejos de fórmula general  $NiHg(SCN)_4(L-L)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ), cuya composición corresponde a la proporción Ni/ligando empleada. En las reacciones a partir de  $Ni(NCS)_2(NH_3)_4$  con DMP y DDH en proporción molar 1:1, 1:2 y 1:3 se forman igualmente complejos cuya composición corresponde a la proporción molar Ni/ligando empleada. Se exceptúa el caso de la reacción 1:1 con DDH, de la cual se aísla un complejo de composición  $(NiHg(SCN)_4)_3 \cdot 2 DDH \cdot 2 NH_3$ .

- 8.- En las reacciones de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  con  $Hg(SCN)_2$  y los ligandos DMP y DDH se forman complejos de composición  $NiHg(SCN)_2Cl_2(L-L)_2$  solamente cuando la proporción molar empleada es 1:2 o superior.

- 9.- Todos los complejos 1:1 son polímeros de coordinación 6 en el  $Ni^{II}$ , como se deduce de la presencia exclusiva de bandas de tensión  $\nu(C\equiv N)$  de tiocianatos puente y de los espectros electrónicos y momentos magnéti

cos característicos de  $Ni^{II}$ . El complejo  $(NiHg(SCN)_4)_3 \cdot 2 DDH \cdot 2 NH_3$  puede considerarse como perteneciente a esta serie. Se trataría de un trímero lineal a través de tiocianatos puente, en el que uno de los iones  $Ni^{II}$  estaría coordinado a dos moléculas de  $NH_3$  en lugar de una molécula de DDH.

- 10.- En los complejos 1:2 de composición  $(L-L)_2NiHg(SCN)_4$  el  $Ni^{II}$  está coordinado octaédricamente a los nitrógenos de dos moléculas del ligando y dos tiocianatos. Sus espectros electrónicos y momentos magnéticos corresponden a especies octaédricas de  $Ni^{II}$ , en las que, con la excepción del complejo de bipy, es más probable la configuración trans. De las dos formas que podrían darse, la monómera de configuración cis y la polímera de configuración trans, parece más probable la segunda para los complejos con phen, DMP y DDH e igualmente probable ambas formas -- para el complejo con bipy.
- 11.- En los complejos 1:2 de composición  $(L-L)_2NiHg(SCN)_2Cl_2$  ( $L-L = DMP, DDH$ ) el  $Ni^{II}$  está también coordinado octaédricamente a los nitrógenos de dos moléculas del ligando y las dos posiciones de coordinación restantes están ocupadas por cloros o tiocianatos puentes. En ambos casos el espectro electrónico y momento magnético parecen indicar que se trata de configuraciones trans-octaédricas y, por tanto, de estructuras polímeras. En el complejo con DMP parece que todos los cloros son puentes y los tiocianatos, terminales, mientras que en el complejo con DDH parecen existir cloros y tiocianatos terminales y puentes.
- 12.- Los complejos 1:3 pueden describirse como especies iónicas de fórmula  $(Ni(L-L)_3)(Hg(SCN)_4)$ , en las que el  $Ni^{II}$  está octaédricamente coordinado, según se deduce de los espectros electrónicos. Los espectros IR

excluyen la presencia de tiocianatos coordinados al  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

- 13.- En el complejo  $(\text{Ni}(\text{phen})_3)(\text{Hg}(\text{SCN})_4)$ , el momento magnético (3,90 - MB) es mucho más alto que el correspondiente a complejos octaédricos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y se ha comprobado la presencia de interacciones spin-spin preparando una muestra magnéticamente diluida en la red isomórfica del correspondiente complejo de Zn, para la cual se ha obtenido un momento magnético de 3,09 MB. El correspondiente complejo con DMP presenta también - un momento magnético bastante elevado (3,57 MB) y este hecho puede tener el mismo origen.
- 14.- La aplicación del método del desplazamiento isotópico del metal y el estudio comparativo de los espectros en la región de  $350-200 \text{ cm}^{-1}$  ha permitido asignar las frecuencias  $\nu(\text{Zn}-\text{N}_L)$  y  $\nu(\text{Zn}-\text{NCS})$  en los intervalos de  $284-269 \text{ cm}^{-1}$  y  $247-220 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que las -- frecuencias  $\nu(\text{Ni}-\text{N}_L)$  y  $\nu(\text{Ni}-\text{NCS})$  se encuentran en los intervalos  $270-243 \text{ cm}^{-1}$  y  $240-225 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.
- 15.- Tanto en la serie de los complejos de Zn como en la de los complejos de Ni las frecuencias  $\nu(\text{M}-\text{N}_L)$  y  $\nu(\text{M}-\text{NCS})$  varían relativamente poco en los complejos de distinta composición con el mismo ligando y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})_p$  es más sensible al cambio de composición que estas vibraciones. Este -- efecto en el caso de los complejos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  puede deberse a que no hay - cambio en el número de coordinación del metal, mientras que en los complejos de  $\text{Zn}^{\text{II}}$  el efecto del aumento del número de coordinación del metal al pasar del complejo 1:1 al 1:2 puede quedar compensado por retrodonación  $\pi$  a los orbitales  $\pi^*$  de las dos clases de ligandos, lo cual se refleja en la disminución de  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})_p$  y en desplazamientos de varias -- bandas del ligando que afectan a los enlaces C-C y C-N.

Sin embargo las frecuencias  $\nu(M-N_L)$  y  $\nu(M-NCS)$  cambian al variar el ligando, de modo que  $\nu(Ni-N_L)$  crece en el orden  $DMP \approx DDH < bipy < phen$  y  $\nu(Ni-NCS)$  lo hace en el orden  $bipy < phen < DMP < DDH$ , mientras que  $\nu(Zn-N_L)$  crece en el orden  $DMP < bipy < phen < DDH$  y  $\nu(Zn-NCS)$  lo hace en el orden  $DMP < bipy < DDH < phen$ . Las diferencias en los impedimentos estéricos y carácter básico de los ligandos y posiblemente las distintas estructuras de los complejos de Ni y Zn pueden ser las causas de las variaciones observadas.

112

**V. BIBLIOGRAFIA**

V. BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 17, 132, (1975).
- 2.- P.P. Singh, *Coord. Chem. Rev.*, 32, 33 (1980).
- 3.- R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen y W.N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, 6, 407 (1971).
- 4.- J.L. Burmeister, en A. Newman (Ed.), *The Chemistry and Biochemistry of -- Thiocyanic Acid and its Derivatives*. Academic Press, London, 1975, pp.68-130.
- 5.- R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45, 581, 643 (1968).
- 6.- J.L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, 1; 205 (1966).
- 7.- J.L. Burmeister y F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 3; 1587 (1964).
- 8.- R.J. Balahura y N.A. Lewis, *Coord. Chem. Rev.*, 20, 109 (1976).
- 9.- J.L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 225 (1968).
- 10.- A.H. Norbury y A.I.P. Sinha, *Q. Rev.*, 3, 225 (1968).
- 11.- J. Chatt y F.A. Hart, *Nature*, 169, 673 (1952).
- 12.- D. Forster y D.M.L. Goodgame, *Inorg. Chem.*, 4, 715, 823 (1965) y lit. cit.
- 13.- J.W. Jeffrey, *Nature*, 159, 610 (1947).
- 14.- W. Stahl y M. Straumanis, *Z. physik. Chem.*, 193, 121 (1943).
- 15.- A. Korczynski, *Roczniki Chem.*, 36, 1539 (1962).
- 16.- R. Makhija, L. Pazdernik y R. Rivest, *Can. J. Chem.*, 51, 438, 2987 (1973).
- 17.- P.P. Singh, U.P. Shuka, R. Makhia y R. Rivest, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 679 (1975).
- 18.- P.P. Singh, S.A. Khan y U.P. Shukla, *Z. anorg. allg. Chem.*, 461, 222 (1980)
- 19.- G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968).
- 20.- P.P. Singh y A.K. Gupta, *Inorg. Chem.*, 17, 1 (1978).

- 21.- P.P. Singh, S.A. Khan, M. Dubey y O.P. Agrawal, *Inorg. Chim. Acta*, 33, 15 (1979).
- 22.- P.P. Singh y S.A. Khan, *Z. anorg. allg. Chem.*, 423, 173 (1976).
- 23.- P.P. Singh, J.N. Seth, *Inorg. Chim. Acta*, 15, 227 (1975).
- 24.- P.P. Singh, L.L. Pathak, S.K. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 533 (1980).
- 25.- L.H. Jones, *J. Chem. Phys.* 25, 1069 (1956).
- 26.- Y.Y. Kharitonov, G.V. Tsintsadze y M.A. Porai-Koshits, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, 427 (1965).
- 27.- Y.Y. Kharitonov, G.V. Tsintsadze, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, 645 (1965).
- 28.- Y.Y. Kharitonov, G.V. Tsintsadze y M.A. Porai-Koshits, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 160, 1351 (1965).
- 29.- J. Lewis, R.S. Nyholm y P.W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 4590 (1961).
- 30.- P.C.H. Mitchell y R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1912 (1960).
- 31.- A. Tramer, *J. Chim. Phys.*, 59, 232 (1962).
- 32.- J. Chatt y L.A. Duncanson, *Nature*, 178, 997 (1956).
- 33.- J. Chatt, L.A. Duncanson, F.A. Hart y P.G. Owston, *Nature*, 181, 43 (1959).
- 34.- A. Sabatini e I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 4, 959 (1965).
- 35.- K. Nakamoto, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 11, 666 (1972).
- 36.- K. Nakamoto, K. Shobatake y B. Hutchinson, *Chem. Commun.*, 1451 (1969).
- 37.- B.N. Figgis y R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 338 (1959).
- 38.- P.W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, 1956.
- 39.- E. Bayer y G. Hafelmuger, *Chem. Ber.*, 99, 1689 (1966).
- 40.- H. Grossman, *Chem. Ber.*, 37, 565 (1904).
- 41.- J. Masaki, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 6, 143 (1931).
- 42.- W.L. Reynolds, *Progress in Inorganic Chemistry*, 12, (1971).

- 43.- M. Cano, A. Santos y L. Ballester, *Inorg. Chim. Acta*, 21, 41 (1977).
- 44.- A.A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2966 (1959).
- 45.- R.J. Clark y C.S. Williams, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1055 (1967).
- 46.- B. Hutchinson, J. Takemoto y K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3335 (1970).
- 47.- R.J. Clark y C.S. Williams, *Spectrochim. Acta*, 21, 1861 (1965).
- 48.- K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 3<sup>a</sup> ed. Wiley - Interscience, 1978 .
- 49.- D.M. Adams, *Metal-ligand and Related Vibrations*, Arnold Ltd. London, 1967.
- 50.- W.J. Guary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81-122 (1971).
- 51.- R.E. Wilde y T.K.K. Srinivasan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 323 (1973).
- 52.- M. Cano, A. Santos y L. Ballester, *An. Quim.*, 73, 1051 (1977).
- 53.- R.C. Stoufer y D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3491 (1960).
- 54.- C.N. Elgy y D. Nicholls, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 2025-2028 (1981).
- 55.- C. Postmus, J.R. Ferraro y W. Wozniak, *Inorg. Chem.*, 6, 2036 (1967).
- 56.- R.E. Wilde y T.K. Srinivasan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 323 (1974).
- 57.- K. Shobatake y K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 11 (1970).
- 58.- N. Ohkaku y K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 10 (1971).
- 59.- K.H. Schmidt, A. Müller y M. Chaknavarti, *Spectrochim. Acta*, 32A, 907 (1976).
- 60.- R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 353 (1963).
- 61.- R.G. Pearson, *Chem. Eng. News.*, 43, 90 (1965).
- 62.- R.G. Pearson, *Chem. Brit.*, 3, 103 (1967).
- 63.- S. Ahrland, J. Chatt y N.R. Davies, *Q. Rev.*, 12, 265 (1958).
- 64.- C.K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1362 (1955).
- 65.- A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier New York, 1968 p. 217.

- 66.- A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, New York, 1968  
p. 333
- 67.- S.F. Pavkovic y D.W. Meck, Inorg. Chem., 4, 20 (1965).
- 68.- L. Sacconi, Transition Metal Chemistry, 4; R.L. Carlin Ed.; Marcel Dekker  
Inc., New York, 1968, p. 216.
- 69.- G.L. Geoffroy y M.S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic  
Press, New York, 1979 .
- 70.- A.B.P. Lever, Inorg. Chem., 4, 763-4 (1965).
- 71.- S.L. Holt Jr., R.J. Bouchard y R.L. Carlin, J. Am. Chem. Soc., 86, 519  
(1964).
- 72.- A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy , Elsevier, New York,  
1968, p. 337.
- 73.- M.A. Robinson, J.D. Cunny y D.H. Busch., Inorg. Chem., 2, 1179 (1963).

