

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la síntesis y estructura de Complejos del Ni (NCS)<sub>2</sub> con tioureas sustituidas

Puglisi, Celia María

1967

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Puglisi, Celia María. (1967). Estudio de la síntesis y estructura de Complejos del Ni (NCS)<sub>2</sub> con tioureas sustituidas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1371\\_Puglisi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1371_Puglisi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Puglisi, Celia María. "Estudio de la síntesis y estructura de Complejos del Ni (NCS)<sub>2</sub> con tioureas sustituidas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1371\\_Puglisi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1371_Puglisi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Estudio de la síntesis y estructura de Complejos del  
 $Ni(NCS)_2$  con tioureas sustituidas

Celia María Paglisi

=1371=

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la  
Universidad de Buenos Aires

1967

Ne L H

Universidad de Buenos Aires  
Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales

FOUNDA

EXPEDIENTE 404.954/67.-

//// nos Aires 9 de octubre de 1967.-

Presentada en la fecha.

*P/ Medis*  
JAIME A. COLS  
DEPARTAMENTO DE ALUMNOS  
JEFE

Buenos Aires 10 de octubre de 1967.-

Pase al Departamento de Química Inorgánica Analítica  
y Química Física para que se sirva considerar la tesis presentada  
por la Licenciada señorita CELIA MARIA PUGLISI.-

INTERVENIO
<i>Se.</i>

*Comin*  
DR. JORGE H. Z. COMIN  
SECRETARIO

Buenos Aires, 26 de marzo de 1971.

En la fecha el Jurado designado consideró la Tesis de la  
señorita Licenciada CECILIA MARIA PUGLISI, resolviendo aceptarla.

*Arguero*

*Comisión decanal*  
*Rubio E. Comin*

**Mi agradecimiento**

Al Dr. Rubén Levitus, quien propuso el tema de este trabajo, supervisó la realización del mismo y aportó continuamente su experiencia y colaboración para mi formación.

Al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, en cuyos laboratorios se realizó este trabajo entre agosto de 1964 y julio de 1966.--

*Rubén Levitus*

A MIS PADRES

## INDICE

	pág.
<u>ABREVIATURAS</u>	
<u>SECCION I.-</u>	
<u>INTRODUCCION</u>	
I - 1 - Niveles de energía en el átomo libre	1
I - 2 - Niveles de energía en complejos	3
I - 3 - Interpretación de espectros electrónicos	10
I - 4 - Propiedades magnéticas	14
I - 5 - Estereoquímica	15
I - 6 - Antecedentes	18
<u>SECCION II.-</u>	
<u>COMPLEJOS SOLIDOS</u>	
II - 1 - Resultados	21
II - 2 - Complejos Poliméricos de $Ni(NCS)_2$ con tioureas sustituidas	22
II - 3 - Complejos mononucleares de $Ni(NCS)_2$ con tioureas sustituidas	27
<u>SECCION III.-</u>	
<u>COMPORTAMIENTO DE LOS COMPLEJOS EN SOLUCION</u>	
III - 1 - Generalidades	28
III - 2 - Soluciones de Complejos poliméricos	30
III - 3 - Soluciones de $Ni(NCS)_2(DMTU)_2$	31
III - 4 - Soluciones de Complejos de fórmula $Ni(NCS)_2 \cdot 4L$	32
<u>SECCION IV.-</u>	
<u>CONCLUSIONES</u>	33
<u>SECCION V.-</u>	
<u>EXPERIMENTAL</u>	
V - 1 - Instrumental	36
V - 2 - Preparación de Compuestos	37
<u>CITAS</u>	39

ABREVIATURAS

TU	=	tiourea
MTU	=	metil tiourea
DMTU	=	N,N'-dimetiltiourea
ETU	=	N,N'-etilentiourea
PTU	=	N-feniltiourea
DCTU	=	N,N'-diciclohexiltiourea
DETU	=	N,N'-dietiltiourea
DBTU	=	N,N'-dibutiltiourea
NETU	=	N-etiltiourea
NAPTU	=	naftiltiourea
L	=	ligante
S	=	solvente
PY	=	piridina

## SECCION I

### INTRODUCCION

Las teorías más importantes usadas en la actualidad para discutir la estructura y las propiedades de los compuestos de coordinación son: La teoría del campo cristalino, la teoría del campo ligante y la teoría de orbitales moleculares. Es conveniente considerar primero los fundamentos de estas teorías y analizar después como se interpretan las propiedades de los complejos en función de las mismas. En especial, se discutirán los siguientes aspectos:

- a) interpretación de espectros electrónicos
- b) propiedades magnéticas
- c) Estereoquímica

#### 1.1. NIVELES DE ENERGIA EN EL ATOMO LIBRE

Para calcular los niveles de energía de un átomo libre se usan métodos de aproximaciones sucesivas (1 - 2) En primer lugar, es necesario analizar las distintas fuerzas que actúan en el átomo, comparando el orden de magnitud relativo de las mismas. Las interacciones pueden clasificarse de la siguiente manera:

- i) Fuerzas debidas al campo central (electrostáticas). Son de tipo coulombico e involucran la atracción ejercida por el núcleo sobre los electrones. Estas fuerzas son siempre las de mayor magnitud, puesto que son las responsables de la estabilidad del átomo.
- ii) Fuerzas de repulsión interelectrónica (electrostáticas).
- iii) Fuerzas de acoplamiento spin-órbita (magnéticas) Si se cumple que (ii) >> (iii) es aplicable el esquema de acoplamiento L - S o de Russel-Saunders



mientras que si (iii)  $\rightarrow$  (ii) se deberá utilizar el modelo de acoplamiento j-j aplicable al caso de átomos más pesados (número atómico  $\geq 30$ ).

En la discusión subsiguiente se considerará solamente el caso de acoplamiento L - S ya que concierne a los elementos de la primera serie de transición. Para aplicar el método de aproximaciones sucesivas se parte del esquema del átomo con un solo electrón (que define configuración) y se calcula en términos de este modelo la repulsión interelectrónica. Esta tiene por efecto desdoblar la configuración altamente degenerada en grupos de niveles, denominados términos, caracterizados por los números cuánticos orbital y de spin,  $L = \sum_l l_i$  y  $S = \sum_i s_i$  respectivamente.

Para cada configuración  $d^n$ , la energía de los términos resultantes está caracterizada por elementos de matrices que consideran el factor de repulsión electrónica  $\frac{e^2}{r_{ij}}$ , actuando sobre las funciones de onda correspondientes. Estos elementos de matrices se expresan en función de los parámetros  $F_k$  (1), que están relacionados con las integrales colombicas y de intercambio de la parte radial de las funciones de onda correspondientes a los orbitales  $d$ .

En el formalismo de Racah se definen los parámetros B y C, que son combinaciones lineales de los  $F_k$ .

Tomando por ejemplo la configuración  $d^2$ , se obtienen las siguientes relaciones para la diferencia de energía entre términos:

$$\begin{aligned} 3F &= 0 \\ 1D &= 5B + 2C \\ 5P &= 15B \\ 1G &= 12B + 2C \\ 1S &= 22B + 7C \end{aligned}$$

Debido a la conocida equivalencia entre electrones y "agujeros", las configuraciones  $d^n$  y  $d^{10-n}$  producen términos idénticos y la diferencia de energía entre dichos términos es la misma para las dos configuraciones (v.g. en sistemas  $d^2$  y  $d^8$ ).

La etapa siguiente del cálculo consiste en estudiar la interacción entre L y S. Este acoplamiento se produce porque tanto L como S generan campos magnéticos que tienden a orientarse mutuamente en la dirección según la cual se minimiza la energía de interacción. El acoplamiento da lugar al número cuántico  $J$  que es una medida del momento angular total (suma del momento de spin y el orbital).

$$J = L + S ; L + S - 1 ; \dots ; L - S$$

## I.2. NIVELES DE ENERGIA EN COMPLEJOS

### a) Teoría de campo cristalino

Suponiendo válido el esquema de acoplamiento de Russel - Saunders pueden formularse tres aproximaciones distintas, dado que la energía spin órbita es siempre menor que la energía entre términos de la misma configuración:

- i) Energía de estabilización por campo cristalino  $<$  Energía spin órbita  $<$  Energía entre términos.
- ii) Energía spin-órbita  $<$  Energía de estabilización por campo cristalino  $<$

Energía entre términos.

iii) Energía spin-órbita < Energía entre términos < Energía de estabilización por campo cristalino.

Los casos ii) e iii) se denominan generalmente límites de campo débil y fuerte respectivamente, mientras que el caso i) se aplica solamente para ~~complejos~~, con campos muy débiles.

El caso más importante es el campo cúbico, que puede ser octaédrico o tetraédrico, ya que la mayoría de los compuestos pertenecen a esta simetría o pueden considerarse derivados de ella por distorsiones tetragonales o rómbicas.

Se discutirá solamente el caso correspondiente al límite de campo débil ya que a él pertenecen los complejos estudiados en el presente trabajo. Este esquema se aplica cuando la perturbación debida a los ligantes no es suficientemente grande como para alterar en forma marcada los niveles de energía del átomo o ión libre. Para los elementos de la primera serie de transición, con configuración  $d^n$ , puede considerarse, en primera instancia, que los términos están suficientemente distantes como para que no interactúen entre sí por efecto del campo cristalino y que, al mismo tiempo, la energía de estabilización por campo cristalino es mayor que la energía de acoplamiento spin-órbita. El efecto de campos eléctricos de diferentes simetrías sobre los términos atómicos y los orbitales degenerados puede deducirse matemáticamente (3). Van Vleck (4) y Penny y Schlapp (5) calcularon la perturbación que produce un campo cúbico sobre los orbitales del ión libre.

Tomando como ejemplo una configuración  $d^1$  (v.g titanio III) en un campo octaédrico, el cálculo conduce al desdoblamiento del término D, originalmente cinco veces degenerado, en dos nuevos niveles que pueden denotarse con símbolos de simetría correspondientes al grupo  $O_h$ ; empleándose el  $t_{2g}$  para el nivel triplemente degenerado y el  $e_g$  para el doblemente degenerado. Las funciones de onda correspondientes a dichos niveles son los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  para el  $t_{2g}$ , con una energía de  $-4 Dq$  y  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$  para el  $e_g$ , con una energía de  $+6 Dq$ , siendo  $10 Dq$  el valor del campo cristalino.

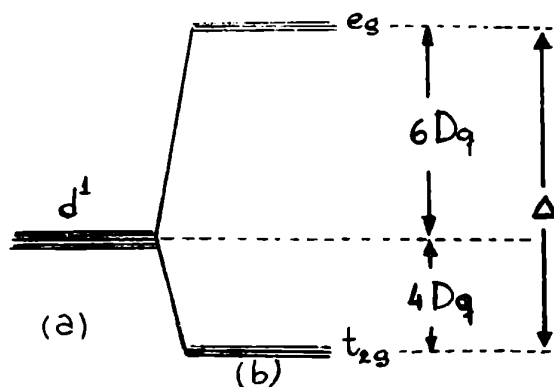


FIG. I - 1. Niveles de energía para un ión de configuración  $d^1$

- a) ión libre ( cinco veces degenerados)
- b) ión perturbado por un campo octaédrico.

La magnitud  $10 Dq$  (también denominado  $\Delta$ ) resulta ser función de la carga nuclear efectiva  $Z$  del ión metálico, de la distancia metal-ligante y del valor de las cargas formales sobre los átomos o iones pertinentes. Este parámetro puede calcularse en términos del Hamiltoniano total de la molécula

pero este tipo de cálculo es generalmente complicado, por lo que el valor de  $\Delta_0$  se determina mediante métodos semiempíricos.

El desdoblamiento de niveles puede interpretarse de manera conceptual considerando que el único electrón  $d$  tenderá a evitar los orbitales dirigidos hacia los ligantes, donde la repulsión electrostática es mayor, ocupando orbitales dirigidos hacia regiones del espacio ubicadas entre ligantes.

En base a este razonamiento y teniendo en cuenta la distribución espacial de los orbitales  $d$ , puede deducirse cualitativamente que el campo eléctrico generado por cuatro cargas negativas ubicadas rodeando al ión en los vértices de un tetraédro, afectará a los orbitales  $d$  de manera inversa a la que lo hacen 6 cargas negativas dispuestas octaédricamente (ver fig. I- 2)

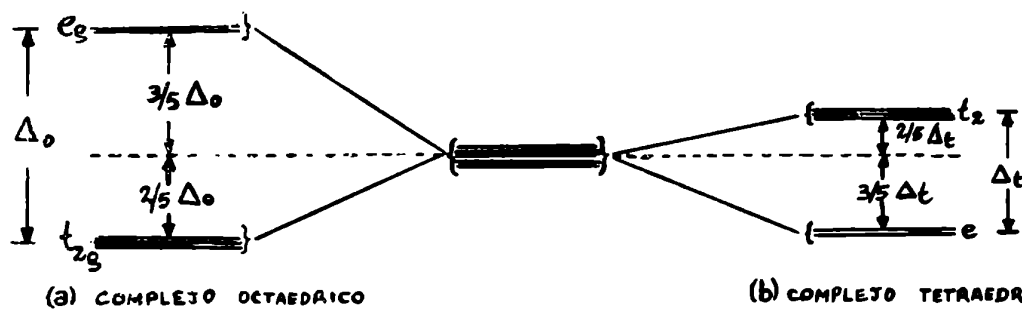


FIG. I.2. Diagrama de niveles de energía que muestra el desdoblamiento de orbitales  $d$  en campos electrostáticos octaédricos y tetraédricos.

La relación entre el valor de  $\Delta$  para campos octaédricos y tetraédricos resulte ser de aproximadamente  $4/9(\delta)$ , considerando siempre el mismo átomo central rodeado de ligantes idénticos.

En el caso de átomos con más de un electrón en los orbitales d los niveles provenientes del desdoblamiento de estos orbitales juegan un papel análogo al de los orbitales s, p, d etc. en el átomo libre y conducen a las distintas configuraciones  $t_2g^m e_g^m$ , a partir de las cuales es posible obtener nuevos términos al considerar el efecto de la repulsión interelectrónica (7-8-9). Para ello se parte de funciones de onda correspondientes a términos atómicos puros, cuya energía se conoce perfectamente por mediciones espectroscópicas, y se supone que la perturbación es débil. El potencial se desarrolla en armónicos esféricos centrados en el origen:

$$V = \sum_i \sum_l \sum_m Y_l^m(\theta_i, \varphi_i) R_{ml}(r_i) \quad \text{ec. I - 1}$$

donde  $V$  debe transformarse según la representación totalmente simétrica del grupo al cual pertenece la molécula. Para un campo octaédrico se puede expresar el potencial como suma de dos términos:

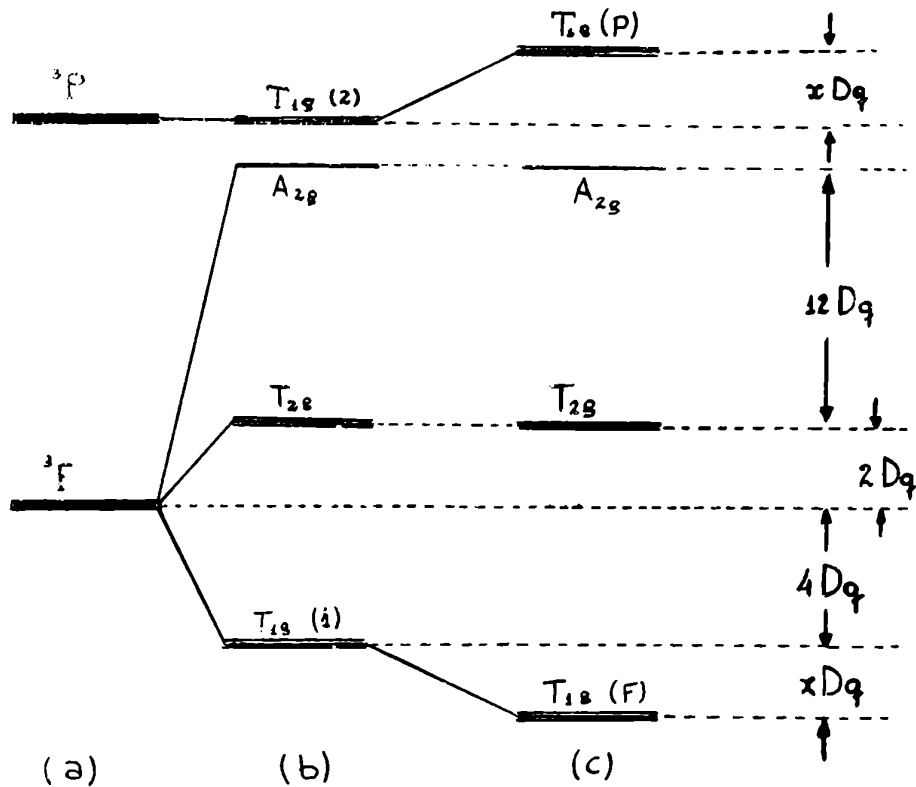
$$V = V_R + V_O \quad \text{ec. I - 2}$$

$V_R$  se comporta como la representación  $\alpha_{1g}$  del grupo  $O_h$  y da lugar a un corrimiento total de los niveles, es decir produce un efecto equivalente a colocar al ión en un campo esféricamente simétrico. El término  $V_O$  es más específico, refleja la existencia de seis cargas negativas colocadas en los vértices de un octaedro y rompe la degeneración espacial de los orbitales d. El paso siguiente consiste en calcular los elementos de matriz de la perturbación y resolver el determinante secular de la energía.

FIG. 1.3.

Representación esquemática del efecto producido por un campo cúbico en los términos F y P de la configuración  $d^2$  (campo débil)

- Niveles en el ión libre (teniendo en cuenta el término esféricamente simétrico en la energía de perturbación).
- Efecto de un campo octaédrico sobre los términos F y P.
- Efecto de un campo octaédrico incluyendo interacción de los niveles  $T_{1g}(1)$  y  $T_{1g}(2)$ .



Por ejemplo, para una configuración  $d^2$  se obtiene como resultado un desdoblamiento del término  ${}^3F$  en tres niveles:  $A_{2g}$ ,  $T_{1g}$ , y  $T_{2g}$ , es decir dos niveles triplemente degenerados y uno no degenerado, mientras que el término  $3p$  da lugar al nivel  $T_{1g}$ , triplemente degenerado.

Los dos niveles  $T_{1g}$  pertenecientes a los términos  $P$  y  $F$  interactúan entre sí y por lo tanto es necesario hacer un nuevo cálculo de perturbaciones, encontrándose que ambos niveles se "repelen" (vease fig. I - 3). El grado de interacción de los niveles  $T_{1g}$  depende de la magnitud del campo cristalino. La dependencia de esta interacción en función del parámetro  $Dq$  puede representarse un diagrama como el indicado en la Fig. I-4.

#### b. TEORIA DE CAMPO LIGANTE

En todo el tratamiento de la teoría de campo cristalino se supone que la diferencia de energía entre los términos espectrales correspondientes al ión libre es la misma que la encontrada para dicho ión en un campo octaédrico. Sin embargo se observa experimentalmente que la diferencia de energía entre términos en el ión libre es mayor que la obtenida por extrapolación de la teoría de campo cristalino. Una de las posibles causas de esta discrepancia es la transferencia de carga de los ligantes al ión central (contribución covalente) lo que hace que el modelo puramente electrostático sea poco adecuado.

En la teoría de campo ligante (7) se tiene en cuenta este efecto, considerando que los ligantes ya no son cargas puntuales, sino átomos o moléculas cuyos orbitales interactúan con los del ión central reduciendo la repulsión electrónica y por lo tanto los parámetros de Racah  $B$  y  $C$ . Los nuevos parámetros se indican como  $B'$  y  $C'$  y se define el cociente  $\beta = B'/B$ , que se interpreta como una medida del grado de covalencia de la unión metal ligante.



FIGURA I - 4

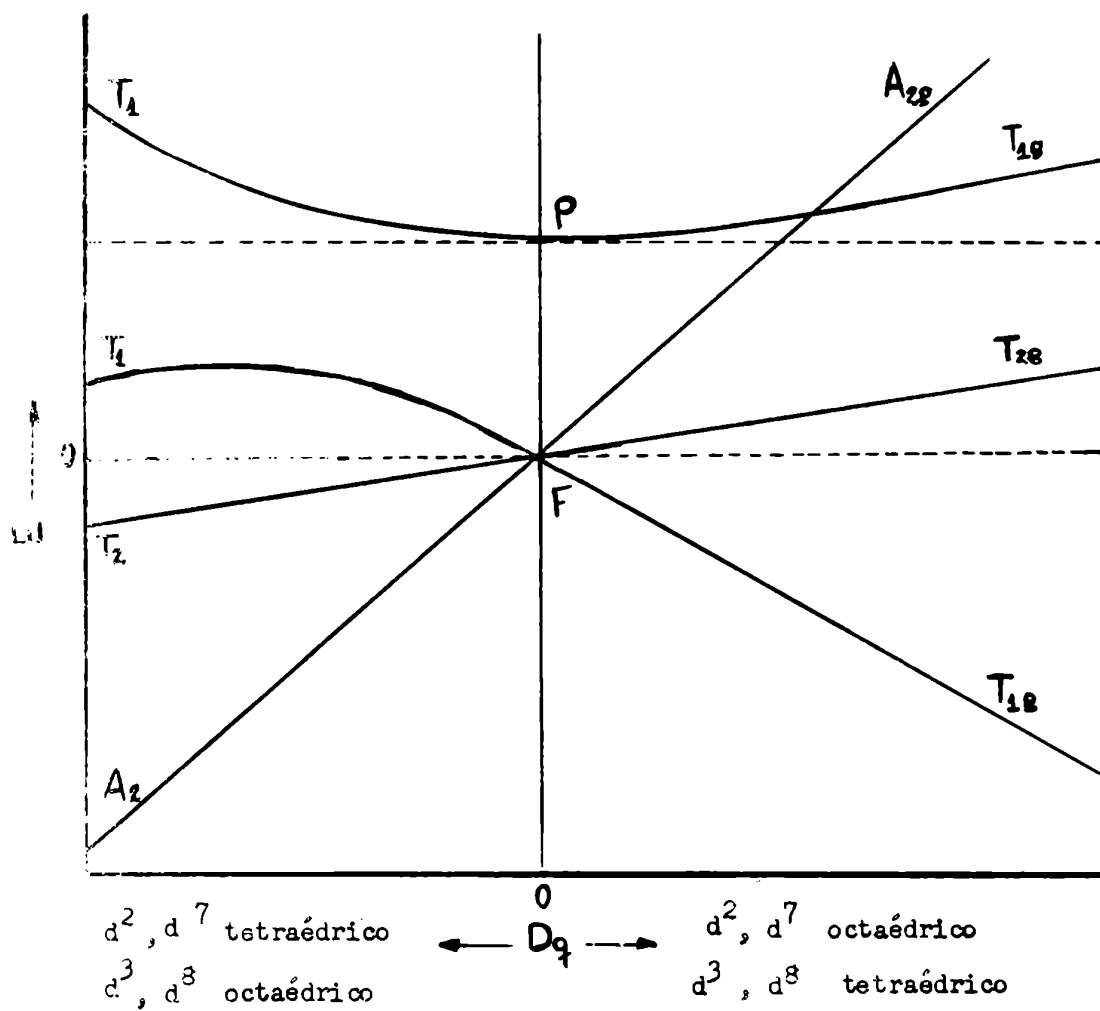


Diagrama de Orgel mostrando el desdoblamiento y la interacción de los términos F y P del ión libre bajo la acción de un campo cúbico.

En la figura I - 5 se muestra un diagrama de energía completo para la configuración  $d^8$ .

#### c- TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES

Este método fue usado por primera vez por Van Vleck (3) en un estudio teórico de las propiedades magnéticas del ferrocianuro de potasio y posteriormente se usó para explicar el espectro de transferencia de carga en complejos inorgánicos (11) y también los espectros electrónicos de moléculas tetraédricas como  $MnO_4^-$  y  $[CoCl_4]^-$  (12).

La diferencia fundamental entre este método y los discutidos anteriormente reside en que la unidad estructural que sirve de base para la construcción de las funciones de ondas es el complejo como un todo en lugar del átomo central solamente. Sin embargo, es interesante destacar que aunque este modelo puede considerarse como el más "realista" para explicar la naturaleza de los enlaces en compuestos de coordinación, conduce a un desdoblamiento de orbitales formalmente similar al obtenido en el esquema de campo ligante.

Para la construcción de los orbitales moleculares se comienza por analizar cuáles son los orbitales del ligante y del ión central entre los cuales habrá recubrimiento efectivo, permitido por los requerimientos de simetría. Esto puede resolverse de una manera sistemática utilizando algunos principios de teoría de grupos.

Los orbitales moleculares que se utilizan son combinaciones lineales de orbitales atómicos (13) y a continuación se resumirán los resultados obtenidos

FIGURA I - 5

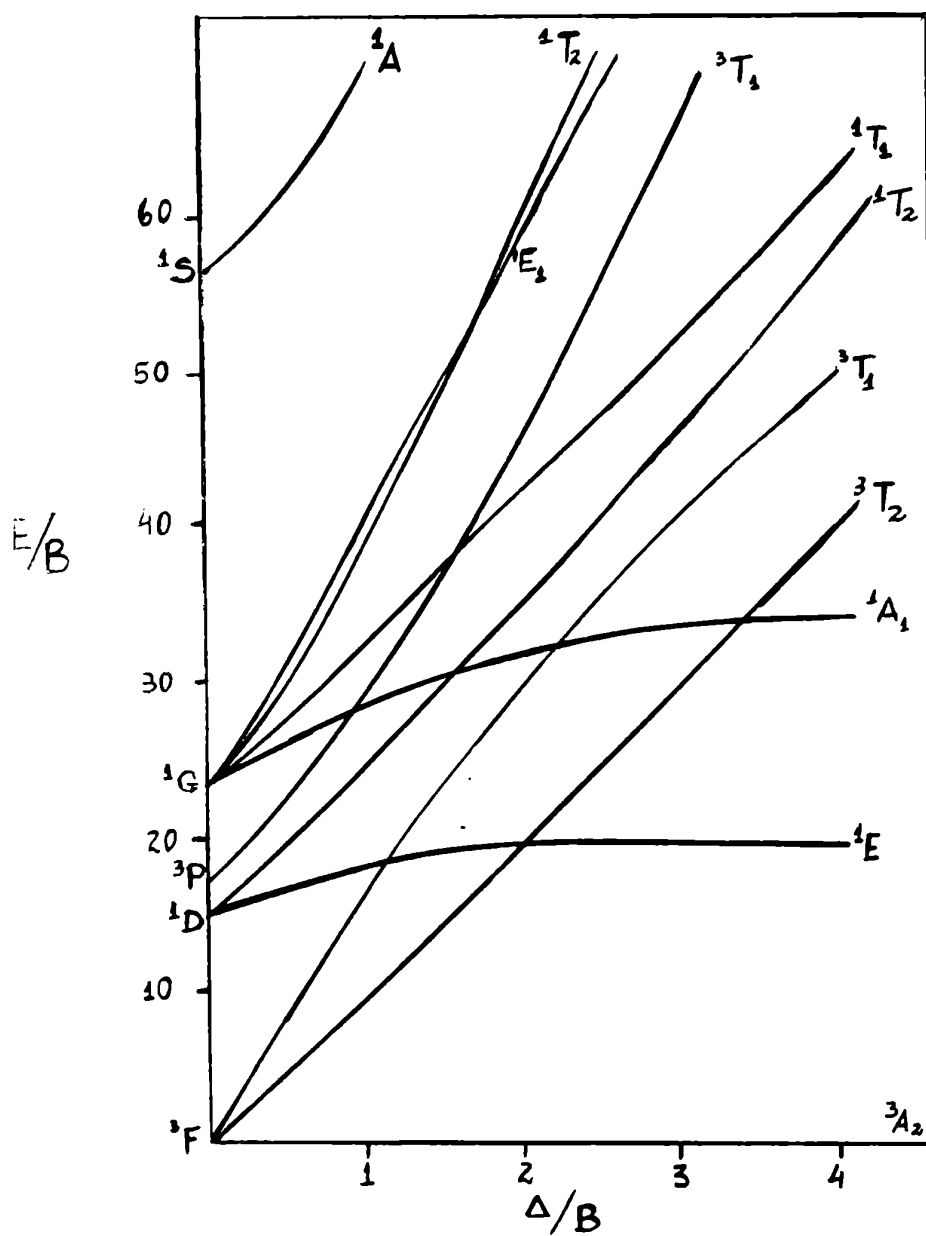


Diagrama de energía para la configuración  $d^3$

en el caso de un complejo octaédrico:

i) Existen nueve orbitales en la capa de valencia del ión metálico que deben tenerse en cuenta seis de ellos, ( $d_{z^2}$ ;  $d_{x^2-y^2}$ ;  $s$ ;  $p_x$ ;  $p_y$ ;  $p_z$ ) tienen sus lóbulos dirigidos en la dirección de la unión metal-ligante y por lo tanto son adecuados para utilizarlos en uniones de tipo  $\sigma$ , mientras que los otros tres ( $d_{xy}$ ;  $d_{yz}$ ;  $d_{zx}$ ) están orientados de tal manera que solo pueden intervenir en uniones de tipo  $\pi$ .

ii) Suponiendo que cada ligante tiene un orbital  $\sigma$ , se combinan estos orbitales individuales de tal modo que se obtengan seis orbitales de la simetría adecuada. Cada uno de los orbitales de los ligantes así construidos se combinan con un orbital del ión metálico convenientemente elegido que las condiciones de simetría permitan un recubrimiento efectivo, obteniéndose así un orbital molecular ligante y otro antiligante.

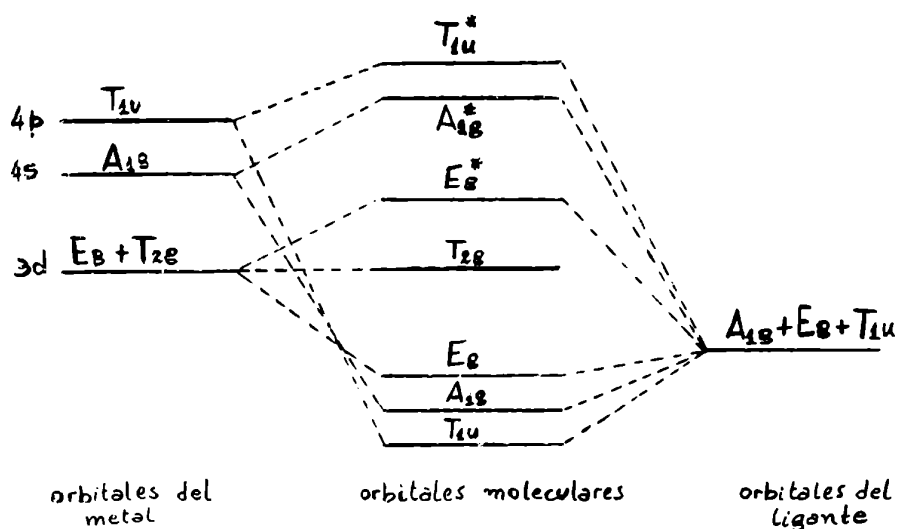
iii) Si el ligante también posee orbitales  $\pi$ , estos también deben combinarse para obtener orbitales de la simetría correspondiente, tales que se recubran efectivamente con los orbitales  $\pi$  del ión metálico, formando los orbitales moleculares ligantes y antiligantes. Los resultados cualitativos se muestran gráficamente en la figura N° I - 6

### I.3. INTERPRETACION DE ESPECTROS ELECTRONICOS

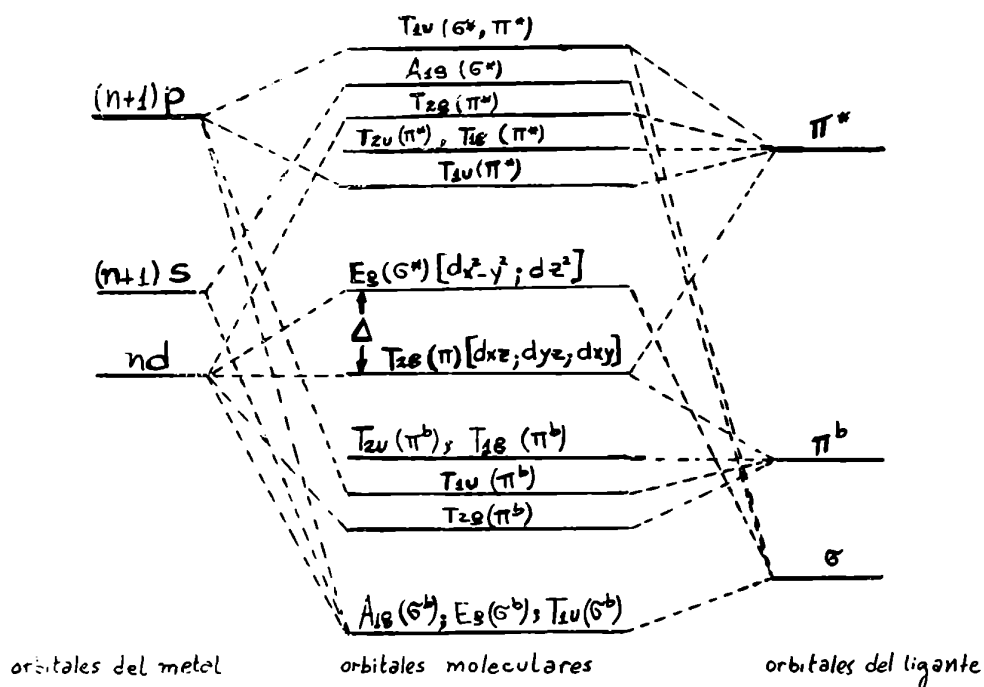
Condon y Shortley (1) determinaron las reglas de selección que rigen las transiciones electrónicas entre los distintos términos, ellas son:

$$\Delta S = 0 ; \Delta L = 0 ; \pm 1, \Delta J = \pm 1 ; 0$$

FIGURA I - 6



a) Diagrama cualitativo de niveles de energía para los orbitales moleculares de un complejo octaédrico que no presenta unión  $\pi$ .



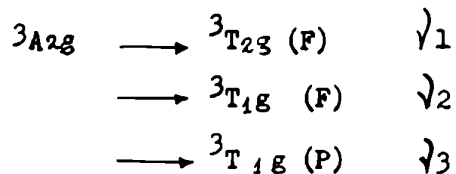
b) Diagrama cualitativo de orbitales moleculares para compuestos del tipo  $M(CO)_6$  o  $[M(CN)_6]^{-n}$ , que presentan unión  $\pi$ . Adaptado de referencia 15.

La probabilidad de que ocurran transiciones de tipo  $d-d$  que involucren radiación dipolar en el ión libre es nula, de acuerdo con la Regla de Laporte. Los orbitales  $d$  son simétricos respecto de inversiones a través del centro de simetría (el núcleo), por lo tanto cualquier transición que los vincule estará prohibida. Solo es posible observar transiciones entre estos niveles debido a radiación de cuadrupolos eléctricos o dipolos magnéticos.

Los términos espectrales en el ión complejo provienen de configuraciones  $d^n$  puras y, por lo tanto, las transiciones electrónicas entre ellos no son permitidas por la regla de Laporte. Dado que las intensidades observadas en complejos inorgánicos (14) corresponden a las esperadas para transiciones dipolares eléctricas se supone que las interacciones vibracionales eléctricas producen una disminución del carácter par del estado fundamental o de los estados excitados. Sin embargo en algunos casos es necesario recurrir a un esquema de orbitales moleculares para explicar ciertas transiciones muy intensas, especialmente en moléculas de simetría tetraédrica, o bien para interpretar espectros de transferencia de carga. En muchos casos se observan bandas en la zona del ultravioleta cercano del espectro de complejos de metales de transición, de intensidad mucho mayor que las correspondientes a transiciones  $d-d$  que pueden llegar a extenderse en la zona de espectro visible y enmascarar a las transiciones  $d-d$ . Estas bandas se interpretan en función del esquema de orbitales moleculares y se asignan a transiciones entre dos orbitales moleculares concentrados sobre dos átomos diferentes.

En función de las reglas de selección comentadas anteriormente es posible predecir las transiciones que tendrán lugar entre términos de una dada configuración. Se discutirá a continuación el caso de Ni (II), de configuración  $d^8$ . De acuerdo con el diagrama de energía correspondiente ( véase fig. I - 5 ), ca-

Se esperan tres transiciones permitidas por multiplicidad de spin entre el estado fundamental y los estados excitados:



Teniendo en cuenta la interacción entre los términos  $T_{1g} (P)$  y  $T_{1g} (F)$  se llega a encontrar los siguientes valores para la energía de los diferentes términos en función de  $\Delta$  y  $B'$  (7) -

$$\begin{aligned} [{}^3A_{2g} (F)] &= [-1.2 \Delta - E] \\ [{}^3T_{2g} (F)] &= [-0.2 \Delta - E] \\ [{}^3T_{1g} (F)] &= \begin{bmatrix} 0.6 - E & 0.4 \Delta \\ 0.4 - E & 15 B' - E \end{bmatrix} \\ [{}^3T_{1g} (P)] &= \end{bmatrix} \end{aligned}$$

De aquí se obtienen las siguientes expresiones para la energía de las transiciones:

$$\nu_1 = \Delta$$

$$\nu_2 = 1.5 \Delta + \frac{15}{2} B' - Q$$

$$\nu_3 = 1.5 \Delta + \frac{15}{2} B' + Q$$

ec. I - 3

$$\nu_3 + \nu_2 = 3\Delta + 15 B'$$

$$\nu_3 - \nu_2 = 2Q$$

$$Q = \frac{1}{2} \left[ (-0.6\Delta + 15B')^2 + 0.64 \Delta^2 \right]^{1/2}$$

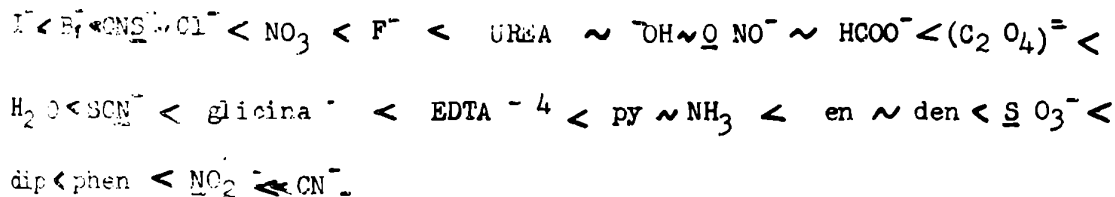
Si no se tiene en cuenta la interacción entre términos, las relaciones anteriores se simplifican de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \sqrt{1} &= \Delta \\ \sqrt{2} &= 1.8 \Delta \\ \sqrt{3} &= 1.2 \Delta + 15 B' \end{aligned} \quad \text{ec. 1-4}$$

Estas expresiones nos permiten calcular los parámetros  $\Delta$  y  $B'$  (y por lo tanto  $\beta$ ) a partir de medidas espectrofotométricas.

En función de estos parámetros se puede ordenar los ligantes en dos series: la espectroquímica (según valores de  $\Delta$ ) y la nefelauxética (según valores de  $\beta$ )-

a) Serie espectroquímica de ligantes:



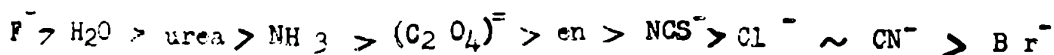
De acuerdo con este ordenamiento puede verse que la carga neta en el ligante no tiene ningún efecto en determinar su ubicación en la serie espectroquímica.

Entre los factores que determinan la magnitud de  $\Delta$  podemos mencionar:

- i) Interacciones electrostáticas puras
- ii) Unión con un par de electrones pertenecientes al ligante
- iii) Efecto de unión  $d\pi \rightarrow p\pi$  metal  $\rightarrow$  ligante
- iv) Efecto de unión  $p\pi \rightarrow d\pi$  ligante  $\rightarrow$  metal

b) Serie nefelauxética de ligantes:





Esta serie muestra la tendencia de los ligantes a formar uniones covalentes. Se sabe que la repulsión interelectrónica entre los electrones d decrece con la formación de complejos. Esta expansión electrónica puede relacionarse con el grado de covalencia de las uniones metal-ligante, y por este motivo se usa el cociente  $\beta = E'/B$  como criterio de ordenación en la serie nefelauxética.

#### 1.4. PROPIEDADES MAGNETICAS

Como hemos visto, al colocar un ión en el campo producido por los ligantes se produce un desdoblamiento de los orbitales d y por lo tanto una redistribución de los electrones en esos niveles, siguiendo el principio de exclusión de Pauli y de manera que la energía del sistema sea mínima. En función de este esquema es posible predecir el número de electrones desapareados que tendrá un determinado ión y que serán responsables de sus propiedades magnéticas.

Para un gran número de complejos (particularmente los de la primera serie de transición) es posible suponer que solamente el momento angular de spin de los electrones contribuye a la formación de dipolos magnéticos elementales. Con este criterio es posible obtener una expresión muy simple para el momento magnético efectivo expresando en magnetones de Bohr.

$$\mu_{ef} = \left\{ 4S(S+1) \right\}^{1/2} \text{ M.B.} \quad \text{ec. I-5}$$

En esta expresión, S es el número cuántico que especifica el momento total de spin, es decir  $\sum_i s_i$ , donde  $s_i$  es el momento angular de spin del i-ésimo electrón del ión, es sea  $1/2 \text{ } \hbar/2\pi$ . La ecuación I-5 puede expresarse en función del número de electrones desapareados, resultando:

$$\mu_{ef} = \left\{ n(n+2) \right\}^{1/2} \quad \text{M.B.} \quad \text{es. I - 6}$$

En muchos casos se observan valores que difieren de los calculados a partir de la expresión anterior. La causa de esta divergencia se atribuye a la contribución orbital al momento magnético.

**I.5.- Estercoquímica:** La energía de estabilización por campo cristalino es uno de los factores que influyen en la adopción de una determinada estructura. Si se calcula la energía de estabilización por campo cristalino para las distintas configuraciones  $d^n$  en campos octaédricos y tetraédricos, las estructuras octaédricas son las que presentan mayor estabilización por campo cristalino (ver tabla I-1), teniendo en cuenta la relación  $\Delta_{tet.} = 4/9 \Delta_{oct.}$  (16 - 17)

Analizando la tabla I-1 se puede comprobar que para ciertas configuraciones la estructura tetraédrica se ve menos desfavorecida respecto de la octaédrica, más adelante se mostrarán ejemplos de complejos de Ni (II) (configuración  $d^8$ ) que presentan estructuras octaédricas, mientras que los compuestos semejantes de Co (II) (configuración  $d^7$ ) son tetraédricos.

Es de esperar que en aquellas estructuras que no presentan estabilización por campo cristalino ( $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$ ), los factores geométricos y electrostáticos son los que gobiernan la adopción de una estructura determinada. Hay otros factores que también influyen en la adopción de una dada estructura y que en ciertos casos pueden resultar decisivos (18 - 19). Entre los más importantes pueden mencionarse: factores estéricos; principio de electroneutralidad; tamaño, forma y polarizabilidad de los ligantes; posibilidad de formación de uniones  $\pi$ ; empaquetamiento cristalino; etc.

T A B L A I - 1

N° de Electrones	0; 5 ó 10	1 ó 6	2 ó 7	3 ó 8	4 ó 9
Elemento y Valencia	(0) Ca <sup>+2</sup> (5) Mn <sup>+2</sup> Fe <sup>+3</sup> (10) Zn <sup>+2</sup>	(1) Ti <sup>+3</sup> (6) Fe <sup>+2</sup>	(2) Ti <sup>+2</sup> ; V <sup>+3</sup> (7) Co <sup>+2</sup>	(3) V <sup>+2</sup> ; Cr <sup>+3</sup> (8) Ni <sup>+2</sup>	(4) Cr <sup>+2</sup> ; Mn <sup>+3</sup> (9) Cu <sup>+2</sup>
Estabilización por campo cristalino para tetraédro perfecto ( a )	0	0.6 $\Delta_t =$ 0.27 $\Delta_o$	1.2 $\Delta_t =$ 0.53 $\Delta_o$	0.8 $\Delta_t =$ 0.36 $\Delta_o$	0.4 $\Delta_t =$ 0.18 $\Delta_o$
Estabilización por campo cristalino para octaédro perfecto.	0	0.4 $\Delta_o$	0.8 $\Delta_o$	1.2 $\Delta_o$	0.6 $\Delta_o$
Esterеоquímica preferida	ver texto	Octaédro poco distorsionado	tetraédro regular u octaédro poco distorsionado	octaédro regular	plana cuadrada o tetragonal

Estabilización por campo cristalino y estereoquímica esperada según la teoría del campo cristalino para el caso de campos débiles.

a) Equivalencia calculada teniendo en cuenta que  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ .

Pauling (20) sugirió que el número de coordinación de un ión es el doble de su valencia, sin embargo un mismo ión puede tener dos o más números de coordinación, por ejemplo existen los complejos  $[\text{Fe Cl}_4]^-$  y  $[\text{Fe F}_6]^{3-}$

En este caso, es necesario tener en cuenta, además de posibles factores estéricos, la diferente polarizabilidad de ambos ligantes y la consecuente transferencia de carga del halogenuro al metal.

Los complejos mixtos del tipo  $\text{Co L}_2 \text{Hal}_2$  ilustran convenientemente este efecto. El Co (II) posee número de coordinación seis en el compuesto polimérico  $\text{Co py}_2 \text{Cl}_2$  mientras que en los análogos de Br y I el número de coordinación es cuatro y estos compuestos son tetraédricos.

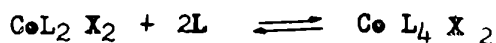
La polarizabilidad de los halogenuros aumenta junto con el tamaño de los mismos y por lo tanto pueden satisfacer más fácilmente la electroneutralidad del ión central.

Si se cambia el halógeno por otros ligantes es más difícil predecir el comportamiento. Los compuestos  $\text{Co py}_2 (\text{NCS})_2$  y  $\text{Co}(\text{py})_2 (\text{SeCN})_2$  son octaédricos poliméricos mientras que el  $\text{Co py}_2 (\text{OCN})_2$  es tetraédrico. Nelson (21) justificó este hecho en función de la imposibilidad de formación de puentes a través del ión  $\text{OCN}^-$ .

Por otro lado, el reemplazo del ligante neutro L por otro muy relacionado con él puede hacer variar la estereoquímica sin motivos aparentes. Por ejemplo el compuesto  $\text{Co}(\text{3Mepy})_2 (\text{NCS})_2$  presenta estructura tetraédrica mientras que el análogo con 4Mepy es octaédrico, probablemente debido a problemas de empaquetamiento cristalino, sumados a los requerimientos estéricos intramoleculares (22)

Los efectos estéricos fueron estudiados por Graddon y colaboradores (23) en compuestos del tipo  $Me Hal_2 L_4$  (donde  $L = Mpy$ ) y encontraron que la sustitución de un grupo metilo en la piridina produce efectos estéricos que varían mucho y de manera imprevisible en las distintas series de compuestos estudiados.

Por último, King et. al. (22) estudiaron la constante de equilibrio para la reacción.



donde  $L = py$  ó  $2-Mepy$  y  $X = Cl^-, Br^-, I^-, OCN^-, NCS^-, Se CN^-$ ,

y encontraron diferencias muy marcadas entre los valores de las constantes de equilibrio para los compuestos con halógenos por un lado y los de  $OCN^-$ ,  $SCN^-$  y  $SeCN^-$  por otro. Los autores atribuyeron esta diferencia a las variaciones de entropía producidas por pérdida de libertad rotacional de la piridina como consecuencia de la formación de uniones  $\pi$ , la cual está influenciada por el anión.

## 1.6. ANTECEDENTES

Hasta el presente se estudiaron muy extensamente las propiedades de compuestos de coordinación en los cuales el átomo donador estaba constituido fundamentalmente por nitrógeno, oxígeno o halógenos. En los últimos años se comenzaron a estudiar las características del azufre como átomo donador (24-25); entre ellas podemos destacar su marcada polarizabilidad y la tendencia a formar uniones  $d\pi - d\pi$  o  $dn - p\pi$  como consecuencia de su disponibilidad de orbitales d vacíos, lo cual le permite aceptar electrones que el átomo central pueda tener en orbitales adecuados. Este tipo de unión  $\pi$  es más importante en complejos de la segunda serie de transición (v.g. Pd (II), Pt (II) y Hg (II)).

### a) COMPLEJOS DE TIUREA Y SUS DERIVADOS

Los primeros compuestos de tiourea con metales de transición fueron sintetizados por Rosenheim y Meyer (26). Posteriormente, Nardelli y colaboradores llevaron a cabo un estudio cristalográfico sobre compuestos de metales bivalentes con distintos ligantes tales como amidas, tioamidas, ureas y tiourea. (27). En particular estudiaron el complejo  $Ni(TU)_2(NCS)_2$  (28), encontrando que posee estructura octaédrica y polimérica a través del átomo de azufre de la tiourea el átomo de Ni(II) está rodeado por cuatro átomos de azufre a una distancia de 2.54 Å y dos átomos de nitrógeno, provenientes del grupo NCS, a una distancia de 1.99 Å. Estos autores determinaron, además, la estructura de complejos de Fe(III), Co(II) y Ni(II) con etilentiourea como ligante (29) del tipo  $ML_2(NCS)_2$ , los que también poseen estructuras poliméricas pero involucran grupos tiocianato puentes y tiourea unidentada. Lopez - Castro y Truter (30) determinaron la estructura del complejo  $Ni(TU)_4Cl_2$ , encontrando que el átomo de Niquel está rodeado por cuatro átomos de azufre a una distancia de 2.45 Å y dos átomos de cloro

TABLA I - 2

PROPIEDADES DE COMPLEJOS DE NI (II)

COMUESTO	ESTR.	MOM. MAG.	PROPIEST. M.B.	$\lambda_3$	ESPECTROS DE REFLEXION DIFUSA ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_1$	$\Delta \text{cm}^{-1}$	$\beta$
Ni(ETU) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (am.)	Oct.	3.29	21.300(in)	11	13.250-11.500(in)	7820	7.820	0.56
Ni(ETU) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (an.)	Oct.(a)	3.33	21.300		12.600-11.200(in)	7700	7.700	0.64
Ni(ETU) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (am.)	Oct.	3.30	20.400(in)		12.840-10.820(in)	7600	7.600	0.60
Ni(ETU) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (an.)	Oct.(a)	3.20	20.000		11.550	7520	7.520	0.58
Ni(ETU) <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	Tetrag.	diam.				16.400-14.200		
Ni(ETU) <sub>4</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Plana	diam.				16.500		
Ni(ETU) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Oct.	3.24	19.100(in)		13.500	8000	8.000	0.56
Ni(ETU) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Plana	diam.				17.000		
Ni(DETU) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	Tetrag.	diam.				15.600		
Ni(DETU) <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	Tetrag.	diam.				15.400		
Ni(DETU) <sub>5</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Oct.	3.17	20.000(in)		13.700	8060		
Ni(NAPU) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Oct.	2.89	20.800(in)		13.000-10.300(in)	7750		
Ni(NAPU) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Tetr.	3.32	14.900-14.100		10.100- 9.000	5400-4.800?		
Ni(NAPU) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Tetr.	3.44	13.300		9.750- 8.200	5400-4.800?		

(a) Las formas de estos compuestos (amarillo y anaranjado) se consideran isómeros geométricos.

in = inflexión

am. = amarillo

an. = anaranjado

Extractada de Ref. 34

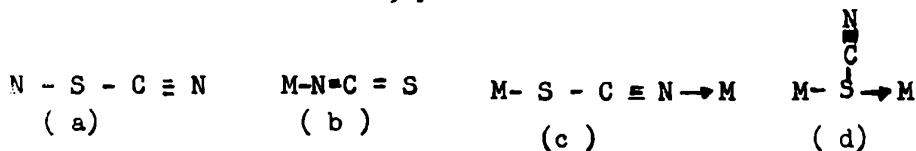
en las posiciones trans octaédricas a una distancia de 2.40 Å.

Yamaguchi et. al. realizaron un estudio de espectroscopía en el infrarrojo de la tiourea (31), N-metil tiourea(32) y algunos compuestos conteniendo estos ligantes, a fin de determinar el modo de coordinación de los mismos en función del corrimiento y desdoblamiento de algunas bandas. Estos autores concluyeron que con los elementos del primer período de transición la coordinación tiene lugar fundamentalmente por el azufre, mientras que con Pd y Pt la coordinación se produce a través del átomo de nitrógeno, de forma análoga a lo que se encontró para las ureas coordinadas (33). Carlin y colaboradores (34) estudiaron compuestos de coordinación de Ni (II) con diversos aniones y tioureas sustituidas. Se encontró que el Ni (II) puede adquirir distintas configuraciones, tanto en compuestos sólidos como en solución. Las propiedades de los compuestos obtenidos en este trabajo se resumieron en la Tabla I-2.

También se llevaron a cabo estudios tendientes a determinar el efecto que producen los sustituyentes en los nitrógenos de la tiourea sobre sus propiedades como ligantes en compuestos de Co (II) con distintos aniones. (35-36)

#### b) EL ION TIOCIANATO COMO LIGANTE

Este ión forma compuestos con los metales de transición en los que, exceptuando los de carácter iónico, puede coordinarse de distintas formas:



Los estudios cristalográficos realizados con compuestos de tiocianato y elementos del primer período de transición indican que la coordinación se realiza fundamentalmente por el nitrógeno (37 - 38 - 39), sin embargo el número de



oxidación del metal, la naturaleza de los otros ligantes del complejo, o los factores estéricos pueden determinar el modo de coordinación del ión tiocianato.

En especial, se estudió la influencia de factores estéricos en complejos del tipo  $M(NCS)_2 L_2$  con  $M = Pd$  y  $Pt$  y  $L =$  amina,  $1/2$  diamina,  $PR_3$ ,  $Sb R_3$  (40)

Se encuentran en la bibliografía numerosos trabajos en los cuales se utiliza la espectroscopía en el infrarrojo para decidir el modo de coordinación del ión  $NCS^-$ . Algunos autores usaron como criterio la frecuencia de vibración C-N (41). El valor de esta frecuencia es mayor en compuestos donde la coordinación se produce a través del átomo de azufre. La frecuencia de vibración C-S resultó ser mejor diagnóstico (42,43,44) aunque en muchos casos dicha banda se encuentra enmascarada por bandas correspondientes a otros ligantes orgánicos que eventualmente forman parte del compuesto.

T A B L A I - 3

FRECUENCIAS DE VIBRACION PARA NCS COORDINADO

COMPLEJO	$\nu_1$ (cm-1)	$\nu_2$ (cm-1)
Clase(1) Octaédricos mononucleares		
Co py <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2066	800
Co (β-pic) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2064	803 (in)
Co (γ-pic) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2054	799 (in)
Co (IQ) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2083	808
Co ( <sup>3</sup> Et-py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2086	804
Co ( <sup>4</sup> Et-py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2076	807
Ni py <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2080	798
Ni (β-pic) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2080	800
Ni (γ-pic) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2072	799 (in)
Ni (IQ) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2072	801
Clase(2) Tetraédricos		
Co (α-pic) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2064	845
Co (β-pic) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2063	847
Co (IQ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2066	851
Co Q <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2047	841, 848
Co ( <sup>3</sup> Et-py) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2063	843, 853
Zn py <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2075, 2096	847
Zn (β-pic) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2077	843
Clase(2) Octaédricos puente		
Co py <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2097	785
Co (γ-pic) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2088	789
Ni py <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2106	780
Ni (γ-pic) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2110	785
Ni (IQ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2101	784

py= piridina pic=picolina <sup>3</sup>Et-py =3-etilpiridina <sup>4</sup>Etpy=4- etilpiridina

Q=quinolina IQ=isoquinolina in - inflexión

Extractado de ref.42

SECCION II

COMPLEJOS SOLIDOS

II - 1 RESULTADOS.-

En el presente trabajo se obtuvieron complejos de fórmula general  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 L$  con  $L = TU, MTU, DMTU, NETU, ETU, DCTU$  y  $PTU$ , y complejos de fórmula  $Ni(NCS)_2 \cdot 4 L$  con  $L = ETU, DETU, DBTU$  y  $PTU$ .

Los datos correspondientes a espectros de reflexión difusa, momentos magnéticos y parámetros de campo cristalino pueden verse en las tablas II - 1 y II - 3. Estos valores corresponden a los esperados para complejos octaédricos de  $Ni(II)$ , excepto para el compuesto de  $DCTU$  que se discutirá después.

Según la ec. I - 6, el momento magnético esperado para compuestos de  $Ni(II)$  del tipo spin libre, es de 2.83 M.B., tanto en complejos octaédricos como tetraédricos ya que, en ambos casos, el número de electrones desapareados es dos. Sin embargo, para compuestos octaédricos se encuentra experimentalmente que los momentos magnéticos oscilan entre 2.80 y 3.50 M.B., mientras que los valores hallados para compuestos tetraédricos varían entre 4.1 y 3.5 M.B. (54) a causa de la diferente magnitud de la contribución orbital al momento magnético en cada caso.

Los espectros electrónicos de los complejos se interpretaron en función de la teoría delineada en la sección I, asignándose la banda en la zona de  $8.000 - 9.000 \text{ cm}^{-1}$  a la transición  $\nu_1$ , la banda en  $14.500 - 15.000 \text{ cm}^{-1}$  a la transición  $\nu_2$  y la banda en  $20.000 - 22.000 \text{ cm}^{-1}$  a  $\nu_3$ .

Los parámetros de campo cristalino  $\Delta$ ,  $B'$  y  $\beta$  fueron calculados usando las ecuaciones I - 4. En los casos en que la transición  $\nu_3$  estaba totalmente enmascarada por la banda de transferencia de carga, se intentó encontrar su valor y el de  $B'$  utilizando las ecuaciones I - 3, que tienen en cuenta la interacción entre términos, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios, probablemente debido a la incerteza en la posición de la banda  $\nu_1$ , que en todos los casos es muy ancha. La selección del máximo de absorción de esta banda es en cierto grado arbitraria y se efectuó estimando visualmente el centro de gravedad de la intensidad total.

No debe excluirse la posibilidad de asignar la inflexión en  $20.000 - 22.000 \text{ cm}^{-1}$  a la transición  ${}^3A_2 \rightarrow {}^1T_2(D)$ , prohibida por multiplicidad de

T A B L A II - 1

ESPECTROS ELECTRONICOS Y MOMENTOS MAGNETICOS PARA LOS COMPUESTOS

SOLIDOS

COMPUESTO	MAXIMO DE ABSORCION ( $\text{cm}^{-1}$ )			MOMENTOS MAGNETICOS (M.B. 20°C)
	$\nu_3$	$\nu_2$	$\nu_1$	
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 TU	20,000(in)	14,700	8400	3,35
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2MTU	21,300(in)	14,600	8900	3,40
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 DMTU	20,800(in)	14,500	8100	3,40
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 NETU		14,500	8500	3,10
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 ETU		14,800	8750	3,20
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 PTU	21,300(in)	14,500	8300	3,20
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 ETU		15,150	9050	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 PTU	22,200(in)	14,500	8600	3,20
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 DETU		14,800	8600	3,20
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 DBTU		14,100	9200	3,20
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 DCTU	18,500(in)	13,500 <sup>(a)</sup>		3,35

(a) Banda muy ancha, con asimetría muy pronunciada hacia energías más bajas.

(in) inflexión

TABLA 2 - II

FRECUENCIA DE VIBRACION C-N y C-S (cm<sup>-1</sup>)

Compuesto	$\nu_{C-N}$	$\nu_{C-S}$	Modo de coordinación propuesto para el ión NCS <sup>-</sup>
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2TU	2080	813	unident+ado, coordinación por el N.
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 MTU	2080	815	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2NETU	2080	a	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2DMTU	2080	810	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2PTU	2060-2030	810? (a)	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4ETU	2060	790	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4DETU	2100	a	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4DBTU	2100	820	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4PTU	2050	a	"
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2ETU	2130	775	Puente
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2DCTU	2120	780	"

a) enmascarada por bandas del ligante.

spin, sin embargo, los valores de  $\beta$  obtenidos considerando que esta corresponde a  $\nu_3$  son coincidentes con los que se encuentran en la bibliografía para complejos con ligantes que contienen azufre como átomo donador (34-36). Los espectros infrarrojos de estos compuestos presentan los picos correspondientes a las frecuencias de vibración  $\nu_{C-S}$  y  $\nu_{C-N}$  del grupo tiocianato coordinado. Los valores pertinentes se han agrupado en la tabla II - 2. Se intentó una asignación del posible modo de coordinación del tiocianato comparando estas frecuencias con las que figuran en la tabla I - 3, encontrándose que en general se coordina a través del átomo de nitrógeno, salvo en los compuestos  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 ETU$  y  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 DCTU$ , en los que el desplazamiento de estas bandas indica una estructura puente a través del grupo NCS.

## II - 2 COMPLEJOS POLIMERICOS DE $Ni(NCS)_2$ CON TIUREAS SUSTITUIDAS.

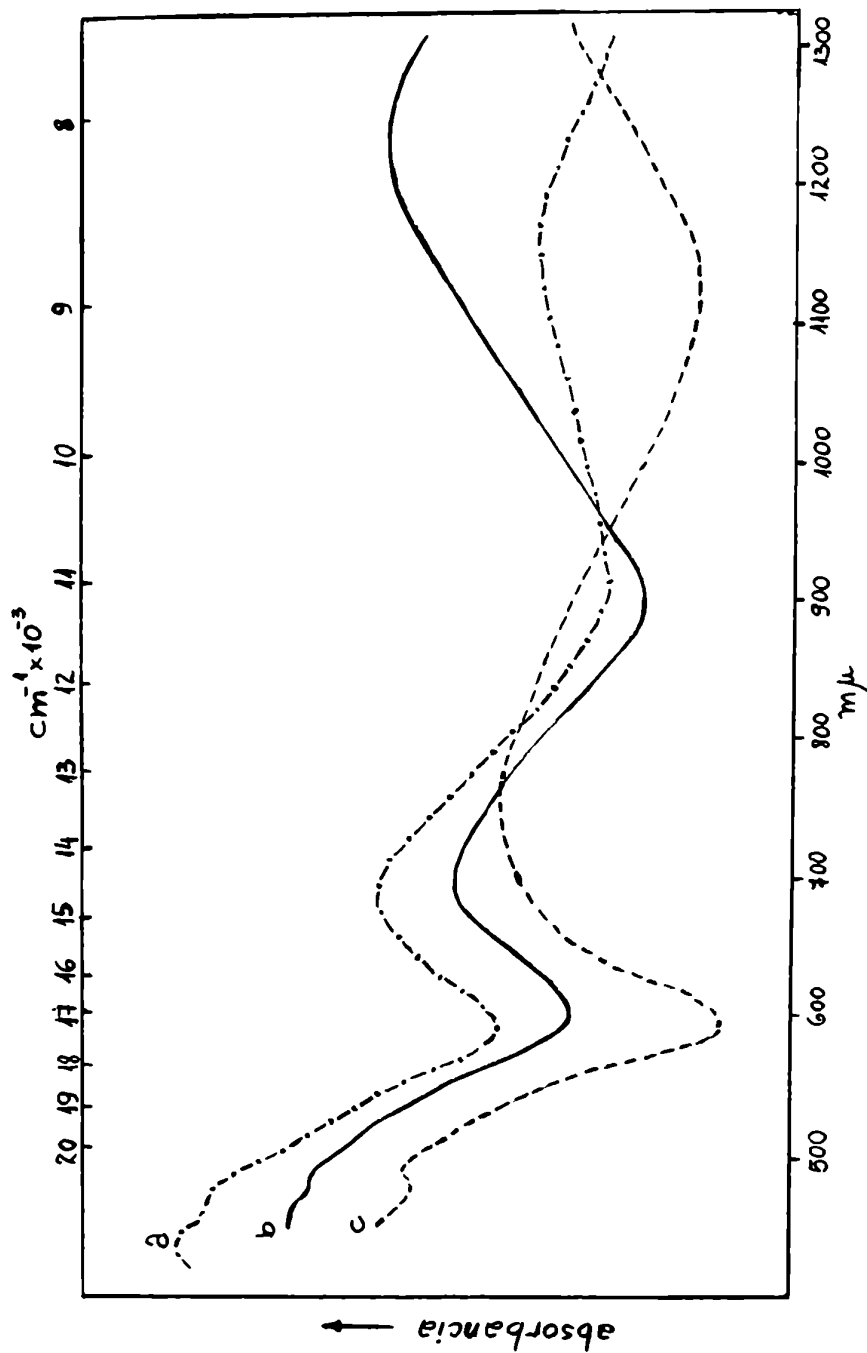
En función de los datos experimentales resumidos en las tablas II - 1 y II - 2, se asignó a los complejos de fórmula  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 L$  con  $L = MTU, DMTU$  y  $NETU$ , una estructura octaédrica, polimérica a través del átomo de azufre de la tiourea correspondiente, similar a la del compuesto  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 TU$ , determinada por Nardelli et. al. (28).

Yagupsky et. al. (36) sugirieron que la posibilidad de formación de puentes de tiourea depende marcadamente de factores estéricos, así como también de la naturaleza del ión central. En la práctica se encuentra que se da solamente con aniones pequeños y en aquellos casos en que el sustituyente en el nitrógeno de la tiourea no es muy voluminoso. Así por ejemplo se obtuvieron polímeros con N-metiltiourea o con N,N'-dimetiltiourea, pero no fue posible obtenerlos con N,N'-etil-tiourea o N,N'-dietiltiourea. Existe un ejemplo de polimerización a través de la tiourea en un complejo de Cd(II) e ión formiato (45), aunque en este caso es de esperar uniones con mayor carácter iónico que en los compuestos de Ni(II), lo cual se confirma por la mayor longitud de las uniones metal-ligante, (distancia Cd-S=2.74 Å y Cd-O = 2.28 Å) comparadas con las de compuestos de Ni(II) (ver sección I).

Los efectos estéricos se evidencian también en los valores obtenidos para el parámetro  $\Delta$  y en la distinta solubilidad de los compuestos en acetona (ver sección III).

Desde un punto de vista teórico, es de esperar que al pasar de tiourea a N-metiltiourea se produzca un aumento en la basicidad del átomo de azufre donador debido al efecto inductivo del grupo metilo. Este efecto se refleja en el aumento del valor de  $\Delta$  al pasar de  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 TU$  a  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 MTU$ , mien-

FIGURA II - 1



ESPECTROS ELECTRONICOS DE

- (a)  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MTU}$ , (b)  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{IMTU}$  y (c)  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{DCTU}$

tras que para la N,N'-dimetiltiourea el mayor efecto inductivo no produce el aumento esperado en el valor de  $\Delta$ , a causa de la desestabilización debida a los impedimentos estéricos intramoleculares.

Puede suponerse que la diferencia de los valores de  $\Delta$  entre el complejo de MTU y el de DMTU se deba a una reducción de la capacidad aceptora  $\pi$  del átomo de azufre. Sin embargo, el orden de magnitud de este efecto es tal que tendería a lo sumo a balancear el aumento de  $\Delta$  debido a la diferencia de basicidad entre ambos ligantes, según puede deducirse de los resultados obtenidos por Lever et. al. (46), en compuestos del tipo  $Ni(X)_2 pyz_2$  donde X = halógenos ó NCS y pyz = pirazinas, los cuales presentan valores de  $\Delta$  muy semejantes, a pesar de que el campo cristalino producido por los aniones decrece en el orden  $NCS^- > Cl^- > Br^- > I^-$ . Esto se explica teniendo en cuenta que la posibilidad de ceder electrones del metal al anión, en función de la electro-negatividad de este último, decrece en el orden:  $NCS^- < Cl^- < Br^- < I^-$ , y por lo tanto en este mismo orden aumenta la posibilidad de formación de unión  $\pi$  entre el Ni(II) y la pirazina, compensando así el efecto del mayor campo creado por el anión.

Drago y colaboradores (47), trabajando con amidas N-sustituidas, encontraron que hay una reducción del parámetro  $\Delta$  cuando los efectos estéricos se hacen más importantes. Estos autores tomaron como criterio de basicidad del ligante el valor de la entalpía de formación de aductos entre los ligantes estudiados y el fenol o el iodo, encontrando para los valores de  $\Delta$  un orden distinto del esperado en función de la basicidad del átomo donador: N-N'-dimetilformamida (8.500  $cm^{-1}$ ) > N-metilformamida (8.300) > N,N-dietilformamida (8.400) > acetamida (8.240) > N,N-dimetilacetamida (7.690) > N-metilacetamida (7.552) > N,N-dimetilbutilamida (7.490). El mismo resultado se obtuvo para los compuestos de fórmula  $Ni(X)_2 pyz_2$  antes mencionados (46), obteniéndose valores de  $\Delta$  aproximadamente 2.000  $cm^{-1}$  más altos en los complejos con pirazina como ligante, respecto de los análogos con metilpirazina donde el nitrógeno donador está estéricamente impedido por el grupo metilo ubicado en posición orto.

En la tabla II - 3 puede observarse también un aumento del grado de covalencia al pasar de TU a MTU, que se evidencia en la disminución del parámetro  $\beta$ , mientras que dicho parámetro aumenta al aumentar el impedimento estérico. Probablemente la unión M-S se alarga para minimizar las repulsiones estéricas, decreciendo  $\beta$  por esta causa y produciéndose un aumento concomitante en el grado del carácter iónico del enlace. Lever y colaboradores (46)



T A B L A II - 3

PARAMETROS DE CAMPO CRISTALINO PARA COMPLEJOS OCTAÉDRICOS DE NI (II)

COMPUESTO	$\Delta(\text{cm}^{-1})$	$B^1, \text{cm}^{-1}$	$\beta$ (a)
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 TU	8400	630	0,61
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 MTU	8900	610	0.59
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 DMTU	8000	730	0.70
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 NETU	8500	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 ETU	8750	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2 PTU	8300	725	0.70
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 ETU	9050	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 PTU	8600	710	0.68
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 DETU	8650	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4 DBTU	9200	-	-

(a) Se considera  $B = 1030 \text{ cm}^{-1}$  para el ión libre de Ni (II)

propusieron una explicación similar para el aumento del parámetro  $\beta$  en los complejos de pirazinas sustituidas. Por ejemplo para  $Ni\ pyz_2Cl_2$  encontraron un valor de  $\Delta = 10.500\ cm^{-1}$  y  $\beta = 0.63$  mientras que para  $Ni(Dmp)_2Cl_2$  (Dmp = 2-6-dimetilpirazina) resulta  $\Delta = 8.200\ cm^{-1}$  y  $\beta = 0.78$ . Del mismo modo, comparando el espectro electrónico de la forma amarilla del complejo  $Ni(quinolina)_2Cl_2$  descrita por Goodgame y Goodgame (48) con los de fórmula  $NiL_2Cl_2$  donde L = piridina o metilpiridina (49), sin impedimentos estéricos, se encuentra que las bandas espectrales de estos últimos están desplazadas hacia menores longitudes de onda, lo cual indica un valor de  $\Delta$  mayor.

Resulta interesante comparar los valores de  $\Delta$  obtenidos para los compuestos poliméricos con los encontrados en compuestos de fórmula  $[Ni(L)_6](NO_3)_2$  que figuran en la tabla II - 4. En este caso, no se observan variaciones en el valor del parámetro de campo cristalino en función de los eustituyentes de la tiourea, salvo en el caso de la DCTU, para la cual es de esperar un requerimiento estérico mucho mayor. Este comportamiento es previsible teniendo en cuenta que los polímeros son mucho más susceptibles a los efectos estéricos, según se comprobó construyendo modelos moleculares (36), mientras que en el otro caso existe la posibilidad de variar el empaquetamiento cristalino para los distintos ligantes y neutralizar así los efectos estéricos.

TABLA II - 4

Compuesto	$\Delta\ cm^{-1}$
$[Ni(TU)_6](NO_3)_2$	8.550
$[Ni(DMTU)_6](NO_3)_2$	8.550
$[Ni(DETU)_6](NO_3)_2$	8.550
$[Ni(DCTU)_6](NO_3)_2$	7.750

También se obtuvieron complejos de fórmula general  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 L$  para  $L = ETU, PTU$  y  $DCTU$ .

El primero de ellos,  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 ETU$ , fue estudiado previamente por Nardelli y colaboradores (29)<sup>(1)</sup>. El trabajo de estos autores consistió en preparar, analizar y caracterizar este compuesto por medio de técnicas cristalográficas de rayos X, encontrando que su estructura es distinta de los compuestos de TU y MTU y determinaron además que es isomorfo con el análogo de Co(II) estudiado después con más detalle por Yagupsky y colaboradores (36). El compuesto de Ni(II) es octaédrico y los valores de las frecuencias de vibración  $\nu_{C-N}$  y  $\nu_{C-S}$  del ión tiocianato (vea tabla II - 2) presentan marcadas diferencias con los encontrados para los otros polímeros discutidos anteriormente, pudiendo atribuirse en este caso a que el ión tiocianato actúa como fuente.

La feniltiourea también reacciona con el  $(NCS)_2Ni$  para dar un compuesto polimérico octaédrico. El espectro infrarrojo de este complejo presenta una banda correspondiente a la vibración C-N desdoblada en dos componentes, en 2.065 y 2.020  $cm^{-1}$ .

La banda correspondiente a la vibración C-S, en la zona de 750-850  $cm^{-1}$  no pudo asignarse correctamente debido a que se encuentra enmascarada por bandas correspondientes al ligante orgánico. El valor de la frecuencia de vibración C-N, sin embargo, indica la presencia de grupos terminales isotiocianato, como en los compuestos poliméricos a través de la tiourea. El desdoblamiento de la banda correspondiente a la vibración C-N no puede explicarse de manera sencilla. El grupo isotiocianato coordinado puede presentar gran variedad de ángulos de unión M-N-C (50) y es probable que las interacciones cristalinas en el sólido influyan marcadamente en la geometría.

La estructura del complejo  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 DCTU$  no pudo ser inferida de manera inequívoca en función de los datos experimentales obtenidos en este trabajo.

---

(1)

Recientemente, Nardelli y colaboradores confirmaron los datos obtenidos en trabajos anteriores, refinando los parámetros del compuesto  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 TU$  (63) y determinando con detalle la estructura del compuesto  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 ETU$  (64).

La estructura propuesta por estos autores para el  $Ni(NCS)_2 \cdot 2 (ETU)$  concuerda con la postulada en este trabajo.

El espectro infrarrojo de este compuesto es consistente con la presencia de grupos NCS coordinados como puentes, sugiriendo una estructura similar a la descrita para el compuesto análogo de ETU, aunque tampoco en este caso se puede explicar en forma sencilla el desdoblamiento de la banda correspondiente a la vibración C-N. Es interesante mencionar que el espectro del compuesto tetraédrico de cobalto (II)  $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{DCTU})_2$  presenta una sola banda correspondiente a esa vibración en  $2.050 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro electrónico del compuesto  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{ DCTU}$ , por otro lado, presenta una inflexión en la banda de transferencia de carga en  $19.000 \text{ cm}^{-1}$  y una banda muy ancha, con un máximo en aproximadamente  $13.500 \text{ cm}^{-1}$ , la cual presenta una marcada asimetría hacia la zona de menores energías. Si suponemos que esta banda corresponde a la transición  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$  de la simetría octaédrica, la banda  $\lambda_1$  ( ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2(F)$ ) debería encontrarse aproximadamente en  $6.500 - 7.500 \text{ cm}^{-1}$ , aunque en esta región no podría diferenciarse de la absorción debida a vibraciones del ligante, las cuales están siempre presentes en el espectro de complejos con tioureas sustituidas estudiados en este trabajo. La inflexión en aproximadamente  $19.000 \text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la transición  $\lambda_3$  ( ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$ ). Esto daría un valor de  $B' = 700 \text{ cm}^{-1}$ , el cual está dentro del intervalo de los valores esperados para ligantes de este tipo. Por otro lado la absorción en  $11.000 - 12.000 \text{ cm}^{-1}$  puede asignarse a la transición  ${}^3A_2 \rightarrow {}^1E(D)$  prohibida por multiplicidad de spin. Puede considerarse además una asignación suponiendo simetría tetraédrica, como en el compuesto  $\text{Ni}(\text{naftiltiourea})_2 \cdot \text{I}_2$  (34). Sin embargo, la poca solubilidad de este compuesto en acetona y los datos de infrarrojo comentados anteriormente son evidencias que contradicen esta posibilidad. Puede suponerse también una estructura plana cuadrada u octaédrica altamente distorsionada (tetragonal) como la que presentan los compuestos del tipo  $\text{Ni}(\text{DETU})_4 \cdot \text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  ó  $\text{I}$ ) (51). Los compuestos que contienen Br y I son diamagnéticos a temperatura ambiente, aunque el primero presenta un aumento del momento magnético con la temperatura, mientras que el compuesto de cloruro presenta paramagnetismo a temperatura ambiente y se transforma en diamagnético a bajas temperaturas. Los autores de este trabajo suponen que el Ni(II) se encuentra en un campo débilmente tetragonal y que el momento magnético está gobernado solamente por población térmica de un nivel paramagnético de baja energía. Sin embargo, este compuesto presenta un momento magnético de aproximadamente 2 M.B., lo cual descarta la posibilidad de compararlo con el compuesto de DCTU, cuyo momento magnético es de 3.35 M.B. (ver tabla II - 1), atribuible a un complejo de Ni(II) con simetría octaédrica regular.

II -- 3 COMPLEJOS MONONUCLEARES DE Ni(NCS)<sub>2</sub> CON TIUREAS SUSTITUIDAS.

La N,N'-etilentiourea, N-N'-dietiltiourea, N,N'-dibutiltiourea y N-feniltiourea reaccionan con el Ni(NCS)<sub>2</sub> para dar compuestos de fórmula general Ni(NCS)<sub>2</sub> 4 L. Los momentos magnéticos de dichos compuestos y sus espectros electrónicos e infrarrojos indican que pueden considerarse como complejos octaédricos, probablemente trans, con grupos NCS coordinados por el nitrógeno (ver tablas II - 1, II - 2 y II - 3). Es interesante comparar el compuesto Ni(DETU)<sub>4</sub> (NCS)<sub>2</sub> con los análogos halogenados discutidos anteriormente (51), los cuales tienen estructura tetragonal similar a la del compuesto Ni(diarsina)<sub>2</sub> I<sub>2</sub> (52). El momento magnético y el espectro electrónico del compuesto de isotiocianato indican una perturbación axial marcadamente mayor en este compuesto que en los haloderivados, lo cual conduce a una distribución casi perfectamente octaédrica alrededor del ión Ni(II). El valor promedio de  $\Delta$  para el complejo octaédrico Ni(ETU)<sub>4</sub> (NCS)<sub>2</sub> es un poco menor que el encontrado para el ión  $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{-4}$  (53), de 9.600 cm<sup>-1</sup>, pero apreciablemente más alto que el de los análogos de cloro y bromo (ver tabla I - 2). Esto es previsible teniendo en cuenta la posición del NCS<sup>-</sup> en la serie espectroquímica (ver página 13).

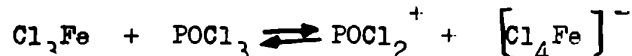
SECCION III

COMPORTAMIENTO DE LOS COMPLEJOS EN SOLUCION

III - 1 GENERALIDADES.

El concepto de sistema de solventes se usó durante mucho tiempo para explicar el comportamiento de solutos inorgánicos en solventes no acuosos. Este modelo se aplicó extensamente en la descripción de los equilibrios existentes en oxihaluros y otros solventes inorgánicos (55-56).

De acuerdo con el esquema de sistema de solventes, un ácido se define como un soluto capaz de incrementar la concentración del catión característico del solvente puro, producido por su autoionización, mientras que una base aumenta la concentración del anión correspondiente a esta autoionización. Si se disuelve  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  en un solvente como el  $\text{POCl}_3$ , puede postularse el siguiente equilibrio:



De donde puede inferirse, en el contexto de la teoría del sistema de solventes, que el cloruro férrico se comporta como un ácido frente al  $\text{POCl}_3$ .

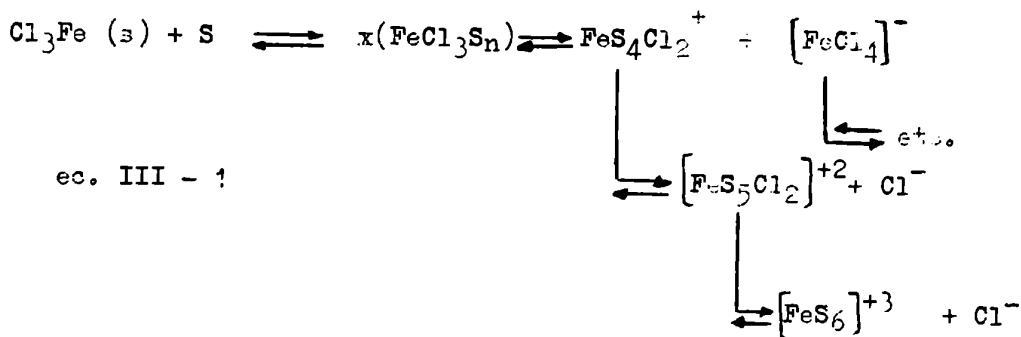
La presencia del ión  $[\text{FeCl}_4]^-$  pudo demostrarse analizando el espectro de absorción ultravioleta y visible de estas soluciones. Sin embargo, no hay evidencias experimentales concluyentes que establezcan la presencia del ión  $\text{POCl}_2^+$  en solución. Para soluciones más concentradas de  $\text{FeCl}_3$ , la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  provenientes del solvente no es suficiente para transformar el  $[\text{FeCl}_4]^-$  de color amarillo, y entonces se forma el compuesto de adición  $\text{FeCl}_3(\text{POCl}_3)_x$  de color rojo. El pasaje de la solución de rojo a amarillo y viceversa, es totalmente reversible al diluir o concentrar la solución.

Drago y colaboradores (57) estudiaron las especies formadas al disolver  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  en solventes del tipo  $\text{Y}_3(\text{PO})$  donde  $\text{Y} = \text{Cl}$  ó  $(\text{OEt})$  y concluyeron que la formación de  $[\text{FeCl}_4]^-$  tiene lugar aún en aquellos casos en que el solvente no provee iones  $\text{Cl}^-$ , ya que el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  se comporta de manera totalmente análoga en  $\text{POCl}_3$  o en  $\text{PO}(\text{OEt})_3$ .

Las investigaciones realizadas con técnicas radioquímicas, espectroscó-

plas en el infrarrojo y la determinación de estructuras por rayos X, indican que, probablemente, se dió demasiada importancia al mecanismo de transferencia del ión cloruro en estos solventes, puesto que los datos experimentales indican que el oxígeno es el sitio más básico en solventes de este tipo.

Cuando se disuelve un soluto ácido como el  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  en un solvente con características donoras, las reacciones que tienen lugar pueden describirse mediante los siguientes equilibrios:



Este modelo, denominado de coordinación y propuesto recientemente por Drago y colaboradores, (57), tiene la ventaja de que puede aplicarse a una gran variedad de solventes, incluyendo los orgánicos, para los cuales muchas veces no es posible postular un mecanismo de autoionización.

Teniendo en cuenta la basicidad del solvente, la constante dieléctrica del mismo y los efectos de solvatación, es posible describir el comportamiento de un soluto en un determinado solvente por medio de un esquema simple, en el cual la posición del equilibrio de la ecuación III - 1 varía continuamente con la variación de las propiedades del solvente antes mencionadas. Así, por ejemplo, solventes débilmente ácidos que poseen una constante dieléctrica baja no permiten que el equilibrio se desplace hacia la derecha, obteniéndose en solución la especie  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{S}$ . El ión  $[\text{FeCl}_4]^-$  se producirá fundamentalmente cuando el solvente tiene alta constante dieléctrica pero es débil o moderadamente ácido, mientras que solventes como agua o metanol, con alta constante dieléctrica y fuerte carácter básico, capaces de estabilizar el ión  $\text{Cl}^-$ , desplazan el equilibrio totalmente hacia la derecha y en estos casos las especies presentes son  $[\text{FeS}_6]^{+3}$ ,  $[\text{FeClS}_5]^{+2}$ , etc., por un lado, e ión cloruro solvatado por otro.

III - 2 SOLUCIONES DE COMPLEJOS POLIMERICOS.

Los compuestos  $Ni(NCS)_2L_2$  (L=TU, MTU, NETU) presentan en solución un comportamiento análogo. Todos son insolubles en acetona, lo cual es previsible dada su estructura polimérica, por lo tanto sus propiedades en solución fueron medidas en una solución de metanol y acetona (relación 1:10). Los resultados experimentales se resumen en la tabla III - 1.

Las medidas de conductividad indican que en todos los casos el ión  $NCS^-$  permanece coordinado. Las pequeñas variaciones de la conductividad al aumentar la concentración al agregar exceso de ligante pueden deberse a diferencias en la viscosidad del medio.

La estructura de la banda  $\nu_2$  indica considerable distorsión de la simetría octaédrica.

TABLA III - 1

Compuesto	Concentración (moles/litro)	$\nu_2$ (cm <sup>-1</sup> )	Coef. de extinc. (E)	Conduct. Equival. $\Lambda_{eq}$ ( $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ )
$Ni(NCS)_2TU_2$	$10^{-2}$	15.780-14.750	19	3.5
	$6 \times 10^{-3}$	" "	25	3.6
	$4 \times 10^{-3}$	" "	25	4.1
	$4 \times 10^{-3} + exc. TU$	" "	25	4.1
$Ni(NCS)_2MTU_2$	$4 \times 10^{-3}$	15.700-14.490	18	3.3
	$6 \times 10^{-3}$	" "	21	3.3
	$6 \times 10^{-3} + MTU$	" "	21	6.0
	" + exc. MTU	ppta. el complejo	—	---

Es interesante destacar que el valor de  $\nu_2$  para estos compuestos es mayor que para las soluciones en acetona (ver tabla III - 3) y además estos coinciden aproximadamente con el valor de  $\nu_2$  encontrado para  $Ni(NCS)_2$  disuelto en metanol. Por otro lado, el valor del campo cristalino para  $[Ni(MeOH)_6]^{+2}$  es de  $8.430 \text{ cm}^{-1}$  (58), mientras que para la acetona es posible calcular un valor de  $8.150 \text{ cm}^{-1}$ . En función de estos datos se puede obtener el valor correspondiente a  $\nu_2$  para estas especies, teniendo en cuenta la relación  $\nu_2 = 1.8\Delta$ ,



resultando  $\nu_2$  (acetona)  $\approx 14.700 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_2$  (metanol)  $\approx 15.200 \text{ cm}^{-1}$ , por lo tanto es posible prever que el  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$  presentará valores de  $\nu_2$  menores que los correspondientes a soluciones en metanol.

De lo expuesto puede concluirse que al disolver estos compuestos la especie que se forma es del tipo  $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{S}_4$  donde S es predominantemente metanol, el cual es a su vez desplazado por el ligante cuando este se halla en exceso, precipitando entonces el complejo:



### III - 3 SOLUCIONES DE $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{DMTU})_2$ .

Este compuesto es soluble en acetona a pesar de su estructura polimérica, lo cual confirma su menor estabilidad respecto de los otros polímeros, ya evidenciada, como se discutió anteriormente, por el valor del parámetro  $\Delta$ .

Los datos referentes a su comportamiento en solución se encuentran en la tabla III - 2.

TABLA III - 2

Compuesto	Concentración (moles/litro)	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Coef. de extinc. ( $\epsilon$ )	Conduct. Equival. $\Lambda$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{DMTU})_2$	$2.45 \times 10^{-3}$	15.400-13.700	14	10
+ exceso DMTU	" "	" "	19	--
	$5.61 \times 10^{-3}$	" "	10	8
	$1.0 \times 10^{-2}$	15.150-14.100	7	7
+ exceso DMTU	" "	15.150	15	7.7

El espectro en soluciones diluidas es muy semejante al de soluciones de  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$  en acetona, mientras que al aumentar la concentración o agregar exceso de ligante el espectro se asemeja al del compuesto sólido (ver figura III - 1) por lo tanto puede postularse en solución el siguiente equilibrio

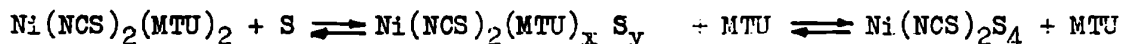
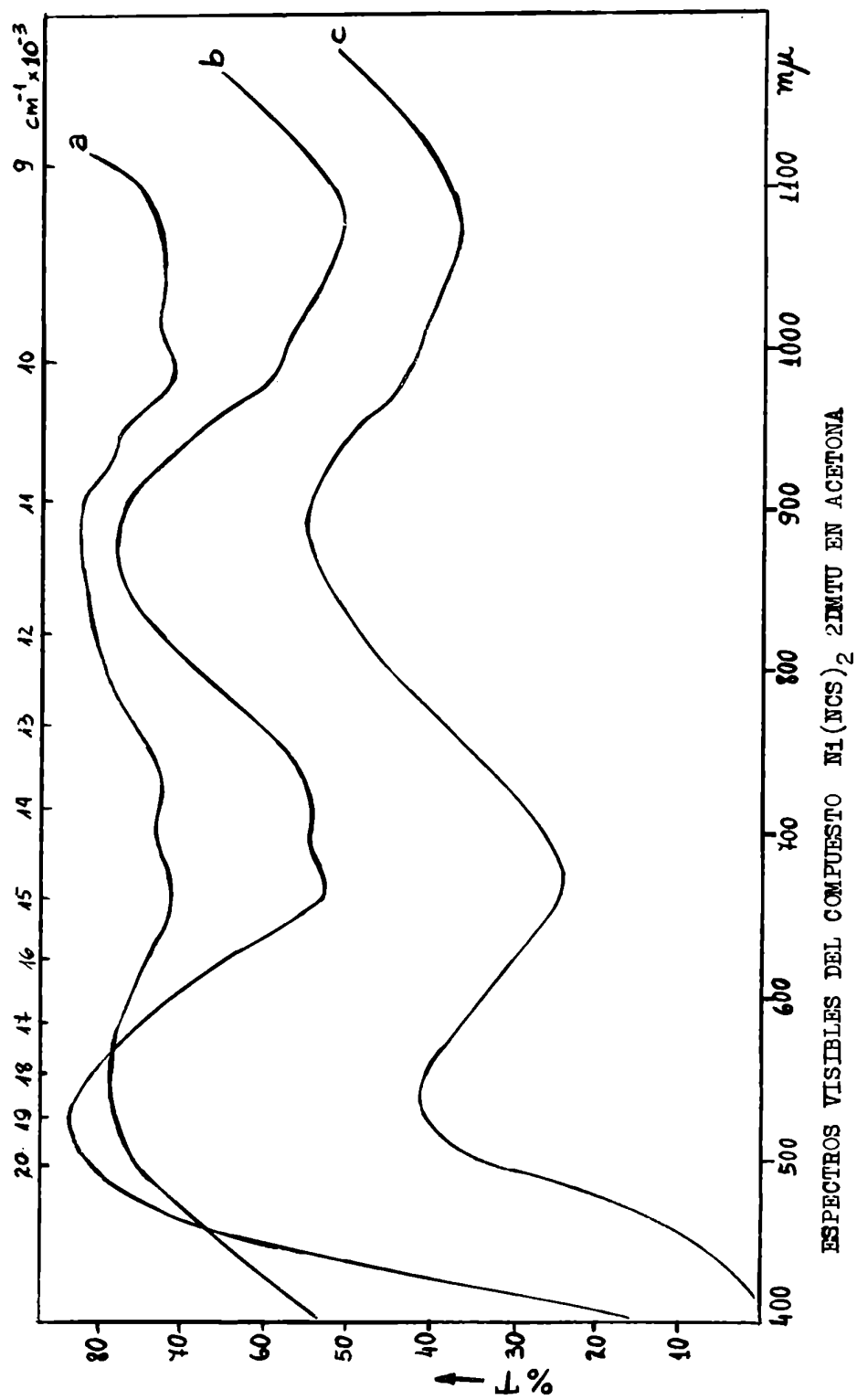


FIGURA III - 1

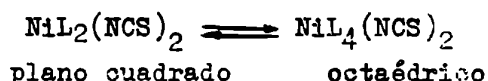


### III - 4. SOLUCIONES DE COMPLEJOS DE FORMULA Ni(NCS)<sub>2</sub>AL

Estos compuestos presentan un comportamiento similar en solución, en lo que se refiere a medidas conductimétricas y espectros visibles. Este último se modifica también de manera análoga en todos los casos por agregado de exceso del ligante correspondiente. Por este motivo se estudió solamente el compuesto de DETU con cierto detalle.

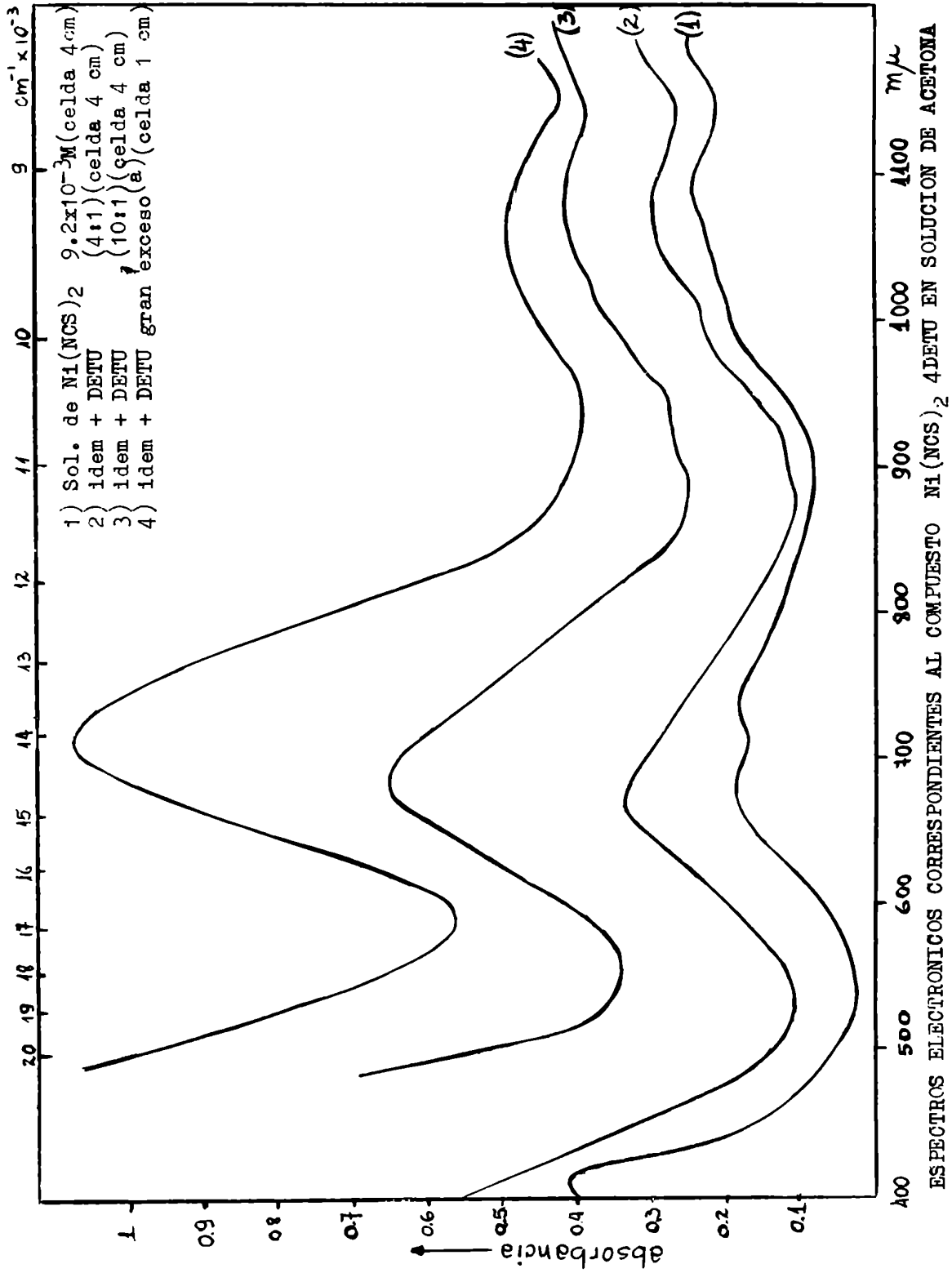
Las soluciones de este compuesto en acetona y en nitrometano son de color verde y no conductoras. Al agregar exceso de ligante las soluciones se transforman gradualmente en verde amarillento y finalmente en amarillo parduzco, produciéndose simultáneamente un cambio marcado en el espectro visible de estas soluciones (ver tabla III - 3 y figura III - 2). La banda que aparece en el infrarrojo cercano no presenta aumento de absorción, mientras que la banda en aproximadamente 15.000 - 14.000 cm<sup>-1</sup> incrementa su absorción considerablemente y se desplaza hacia menores energías.

Dado que estas soluciones tienen muy baja conductividad, es probable que se establezca un equilibrio del tipo:



La banda con fuerte absorción en la región de 14.000 cm<sup>-1</sup> puede asignarse a la transición  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2 - y^2}$ .

Holt y Carlín(34) encontraron un comportamiento similar para los compuestos  $[\text{Ni}(\text{ETU})_4](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{ETU})_6](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{DETU})_6](\text{ClO}_4)_2$ , observando que el espectro correspondiente a concentraciones elevadas es similar al del compuesto  $[\text{Ni}(\text{ETU})_4](\text{ClO}_4)_2$  de estructura plana cuadrada.



(a) Los correspondientes valores de absorbancia fueron multiplicados por un factor 4 para uniformar la escala.-

TABLA III - 3

DATOS ESPECTROFOTOMETRICOS CORRESPONDIENTES A SOLUCIONES DE  $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{DETU}_4$

Compuesto	Concentración moles/litro	$\lambda_2$ (cm <sup>-1</sup> )	Coefcte. de extin. (ε)	Solvente
$\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{DETU}_4$	$2.2 \times 10^{-3}$	14.930	15	acetona
	" " + lig. 10:1	14.820	22	"
	" " + exc. lig.	14.184	75	"
	$5 \times 10^{-3}$	14.820	17	"
	" + lig. 10:1	14.600	42	"
	" + exc. lig.	14.090	78	"
	" " "	13.990	77	"
	$1.1 \times 10^{-2}$	14.600	28	"
	" + lig. 10:1	14.290	58	"
	" + exc. lig.	13.990	71	"
	" " "	13.790	65	"
$\text{Ni}(\text{NCS})_2$	$1.49 \times 10^{-2}$	15.150-13.800	5.8	acetona
	" + DETU	" "	5.9	"
	" "	" "	9.5	"
	$9.2 \times 10^{-3}$	14.800-13.500	5	"
	" + DETU 4:1	13.980	9	"
	" + DETU 10:1	14.550	18	"
" + exc.	14.880	30	"	
$\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{DETU}_4$	$2 \times 10^{-3}$	15.400	15	nitrometano
	" + lig. 50:1	14.280	35	"
	" + lig. 100:1	14.140	37	"
	" + exceso	14.090	42	"
	" + exceso	14.090	42	"

SECCION IV  
CONCLUSIONES

En los últimos años se han realizado numerosos trabajos con complejos de Ni(II) a fin de determinar los factores que condicionan la adopción de una estructura determinada. Los datos espectroscópicos y magnéticos, interpretados en función de la teoría de campo ligante, han permitido, en general, deducir la estructura de los compuestos en forma correcta. Sin embargo se conoce poco acerca de las razones por las cuales se adopta una estructura en particular.

En el presente trabajo se encontró que los factores estéricos juegan un papel importante, como en el caso de los compuestos poliméricos. Resulta interesante comparar la estructura de estos complejos de Ni(II) con los análogos de Co(II). Yagovsky et. al. (35) encontraron que el  $(NCS)_2Co$  reacciona con NETU y con DMTU para dar sólidos azules, de fórmula empírica  $Co(NCS)_2 \cdot 2L$ , que poseen estructuras tetraédricas en base a sus espectros de reflexión difusa y a la magnitud de sus momentos magnéticos. En este caso se supuso que los factores estéricos impiden la polimerización, obteniéndose una estructura tetraédrica debido al valor relativamente alto de la energía de estabilización del Co(II) en un campo tetraédrico (ver tabla I). En cambio, el valor de  $\Delta_0$  para el Ni(II) es apreciablemente más pequeño, lo cual hace que la adopción de una estructura tetraédrica sea más desfavorable. Por otro lado, es de esperar que la estabilización del Ni(II) en un campo octaédrico compense los efectos debidos al impedimento estérico intramolecular. En la reacción entre  $Cl_2Ni$  ó  $Br_2Ni$  con piridina, por ejemplo, se obtienen polímeros que contienen puentes de halógeno, de fórmula  $NiX_{2py_2}$ , pero con  $\alpha$ -picolina los efectos estéricos hacen que se forme el monómero tetraédrico (59); en este caso es posible que el número de coordinación menor se vea favorecido por la mayor capacidad que tienen los halógenos respecto del ión  $NCS^-$  para ceder carga al ión central, y satisfacer así con más facilidad la condición de electroneutralidad del mismo.

Con ligantes que presentan aún mayor impedimento estérico (como DBTU ó PTU), se obtienen compuestos de fórmula  $Ni(NCS)_2 \cdot 4L$ , aun cuando serían de esperar compuestos con número de coordinación menor. Otro caso similar lo representan los compuestos de Co(II) con oxianiones y DCTU (35), de fórmula  $[ML_6]^{+2}$ .

Por otro lado, la longitud de la unión metal-ligante es mayor en las estructuras octaédricas que en las tetraédricas, por ejemplo la distancia (Ni(II)-S) en complejos octaédricos es de 2.4 - 2.6 Å, mientras que en complejos tetraédri-

cos es de 2.1 - 2.3 Å, por lo tanto, una estructura octaédrica, si bien presentaría mayores impedimentos estéricos intramoleculares que la tetraédrica, admitiría en cambio una mayor distancia metal-ligante.

Analizando los resultados de este trabajo y otros relacionados, se puede concluir que, en cada caso, la adopción de una determinada configuración es consecuencia de un delicado balance de diversos factores, los cuales no siempre pueden racionalizarse en términos de un esquema sencillo.

Un tema que se presta a discusión es la utilización de la teoría de campo ligante en la interpretación de las propiedades de los compuestos preparados en este trabajo. Dada la polarizabilidad del átomo de azufre y su capacidad aceptora  $\pi$ , es de esperar un alto porcentaje de covalencia en la unión metal-ligante, como lo indican los valores encontrados para el parámetro  $\beta$  y la presencia de bandas muy intensas correspondientes a transferencia de carga en el espectro electrónico de estos compuestos. Es evidente que en estos casos sería más adecuado utilizar un esquema de orbitales moleculares para describir la unión metal - ligante, particularmente en el caso del complejo  $Ni(NCS)_2 \cdot 2DCTU$ . La determinación de la estructura de este compuesto con rayos X permitiría aclarar algunos aspectos interesantes de los datos experimentales encontrados.

A pesar de que el acuerdo entre las predicciones de la teoría de campo ligante y los resultados experimentales es bastante bueno, algunos datos revelan discrepancias (60). Las funciones de onda 3d presentan recubrimiento efectivo entre sí y con las funciones de onda de los ligandos, y por lo tanto estos no pueden tratarse como cargas puntuales; tal vez el mejor enfoque es el que resulta de unir la teoría de campo ligante con la de orbitales moleculares, pero esto representa un problema de cálculo muy complicado. El único intento de usar la teoría de orbitales moleculares para el cálculo de  $Dq$  parece ser el de Tanabe y Sugano (7), aunque en general los intentos de calcular  $Dq$  teóricamente no condujeron a resultados satisfactorios (61). Por lo tanto, la teoría de campo ligante no puede considerarse como una teoría completamente satisfactoria, pero en cambio resulta muy útil, empleada en su forma semiempírica, para explicar una gran variedad de fenómenos.

El espectro infrarrojo de la tiourea y tioureas sustituidas y su variación con la coordinación es un problema que aún debe estudiarse con mayor profundidad - Yagupsky et. al. (36) estudiaron el espectro infrarrojo de la tiourea en la zona de 1300 a 1600  $cm^{-1}$  y encontraron una manera de diferenciar entre tioureas monocordinada y tiourea puente. En este trabajo se intentó ese mismo estudio para las tioureas sustituidas, no pudiendo encontrarse ningún corrimiento o desdoblamiento sistemático de las bandas que permita un diagnóstico seguro.

Por otro lado, en el trabajo antes citado (36) se hizo una crítica de las conclusiones a las que llegaron Yamaguchi et. al. (31,32) respecto del modo de coordinación de la tiourea con los elementos de la primera y segunda serie de transición, ya que se esperaba preferentemente una coordinación a través del azufre con Pt y Pd, donde la posibilidad de unión  $\pi$  es muy importante. Recientemente se llevó a cabo un estudio muy detallado de los espectros infrarrojos de tioamidas y tioureas (62), usándose como criterio para la asignación de bandas el corrimiento de las mismas al reemplazar azufre por selenio e hidrógeno por deuterio. Analizando este trabajo se encuentran discrepancias con las asignaciones intentadas por Yamaguchi et. al. Apparently, el mejor criterio para decidir el modo de coordinación sería el desplazamiento de la banda correspondiente a la vibración C-S, asignada por Jensen y Nielsen en la zona de  $700 \text{ cm}^{-1}$ . En el presente trabajo se observó dicho desplazamiento para algunos compuestos de MTU con Cd(II), Co(II) y Ni(II), de acuerdo con lo esperado, ya que en estos casos la coordinación se produce a través del azufre.

El comportamiento que presentan los complejos estudiados en solución es previsible en función del modelo de coordinación, salvo en el caso de los compuestos de fórmula  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \text{L}_4$ , los cuales pasan de una estructura octaédrica a otra plana cuadrada, menos común en compuestos de  $\text{Ni}^{+2}$ . Los equilibrios en solución que implican un cambio de la configuración octaédrica a otra con número de coordinación menor es relativamente frecuente en complejos de Co(II) (22-36), pero no lo es tanto para compuestos de Ni(II). Sin embargo existen ejemplos donde ocurren estos equilibrios en los compuestos de fórmula  $\text{Ni}(\text{ETU})_4 \text{X}_2$  con  $\text{X} = \text{Cl} \text{ ó } \text{Br}$  y  $\text{Ni}(\text{NAPTU})_4 \text{Cl}_2$  (34) que en solución dan especies tetraédricas, o los compuestos ya mencionados  $[\text{Ni}(\text{ETU})_6] (\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{DETU})_5] (\text{ClO}_4)_2$  (34) que presentan equilibrio octaédrico-plano cuadrado en solución.



SECCION V

EXPERIMENTAL

V.1 - INSTRUMENTAL.-

a) Espectros de sólido.- Estos espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro Beckman DU, provisto de un accesorio standard de reflexión difusa, en la zona de 500 a 1200  $m\mu$ , usando como referencia el  $CO_3Mg$ . La zona del infrarrojo cercano fue registrada en un aparato Beckman DK2, en forma de emulsión en Nujol y usando como soporte papel de filtro (65).

b) Espectros infrarrojos.- Se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Beckman IR-5 con óptica de Cl Na. Las muestras sólidas fueron estudiadas en forma de emulsiones en aceite de Nujol, usando ventanas de Cl Na. La asignación de bandas correspondientes al ión  $NCS^-$  se efectuó por comparación con el espectro del compuesto análogo con ión cloruro.

c) Espectros de soluciones.- Fueron medidos en un espectrofotómetro Beckman DK2 entre 400 y 1500  $m\mu$  con celdas de cuarzo de 1 ó 4 cm de acuerdo con el coeficiente de extinción de la muestra.

d) Conductividades.- Para la medición de conductividades se utilizó un puente de Industrial Instruments, modelo RC-16B2, termostaticando las muestras a  $25 \pm 0.01^\circ C$ . Los valores obtenidos para la conductancia molar se compararon con los que figuran en la literatura (34-66) como valores típicos para electrolitos 2:1, 1:1 y no electrolitos en los distintos solventes.

e) Suceptibilidades magnéticas.-

i) Compuestos sólidos.- Estas medidas se llevaron a cabo en una balanza de Gouy de diseño standard (54), con campos magnéticos polares de 10 cm de diámetro.

La muestra se coloca en un tubo de sección constante, manteniéndose cada extremo en una región de campo magnético constante. Si estos campos se denotan con H y  $H_0$ , siendo  $H_0 \ll H$ , puede encontrarse la siguiente expresión para la fuerza que actúa sobre la muestra:

$$F = 1/2 A K (H^2 - H_0^2)$$

donde A = sección del tubo y  $H_0$  en la practica es nulo, es decir es el campo magnético fuera del imán.

En general el tubo está construido con material diamagnético y por lo tanto es necesario restar esta fuerza (que se denotará con  $\delta$ ) a la medida, para obtener la fuerza debida a la muestra, y también es necesario introducir una corrección debido a que las mediciones se realizan en aire y por lo tanto debe considerarse la susceptibilidad magnética del aire desplazado por la muestra. Con estas dos correcciones, la expresión para la fuerza observada para la fuerza observada resulta

$$F = 1/2 \mu_0 (H^2 - H_0^2) (\alpha - K') \delta$$

donde  $K'$  es la susceptibilidad por unidad de volumen del aire. En una muestra de longitud y sección constantes, el factor  $1/2 (H^2 - H_0^2)$  es una constante, y si se introduce la densidad de la muestra, la expresión anterior puede ponerse como

$$10^6 X = \frac{\alpha + \beta F'}{\omega}$$

donde  $\alpha$  es una constante que tiene en cuenta el desplazamiento de aire y resulta igual a 0.029 multiplicado por el volumen de la muestra,  $F'$  es la fuerza sobre la muestra, es decir  $F - \delta$ , siendo  $F$  la fuerza observada, y  $\omega$  es el peso de la muestra.

La calibración se efectuó con Hg  $[Co(NCS)_4]$  como patrón (67). Los valores medidos fueron corregidos por diamagnetismo de los ligandos mediante el uso de las constantes de Pascal (54).

ii) Soluciones: Se intentó medir la susceptibilidad magnética de las muestras en solución, mediante la técnica descrita por Molay y Haverbach (68) realizando medidas de resonancia magnética nuclear, pero no se lograron resultados satisfactorios, probablemente debido a que en solución la especie paramagnética Ni(II) se encuentra muy diluida por el solvente y los ligandos diamagnéticos.

## V.2 - PREPARACION DE COMPUESTOS.

El tiocianato de níquel anhidro se preparó mezclando soluciones de tiocianato de potasio y cloruro de níquel (II) en etanol, en relación molar 1:2. Después de filtrar el precipitado de ClK se concentró la solución resultante en baño de agua hasta la aparición de un polvo castaño claro. Se enfrió, filtro y lavó con pequeñas porciones de alcohol.

Los complejos de TU, MTU, NETU y ETU, de fórmula  $Ni(NCS)_2 \cdot 2L$  se prepararon de la siguiente manera: se disolvió en agua cloruro de Ni(II), tiocianato de potasio y el ligante correspondiente, en relaciones estequiométricas, evaporando la solución resultante en un baño de 50°C hasta que aparecieron cristales. Se

enfrió en un baño de hielo y se filtraron los cristales obtenidos, lavandolos con una pequeña cantidad de agua fría. Se secaron en desecador al vacío sobre cloruro de calcio.

Los derivados de IMTU y DETU de fórmula  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{DMTU}$  y  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{DETU}$  se prepararon de manera similar a la descrita anteriormente, mezclando una solución del ligante en etanol ~~con una solución del ligante en etanol~~ con una solución acuosa de cloruro de Ni(II) y tiocianato de potasio, todos los reactivos en relación estequiométrica, procediendo luego como en el caso anterior.

Los compuestos de fórmula  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{DCTU}$ ,  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{ETU}$  y  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{PTU}$  se prepararon disolviendo tiocianato de níquel (II) anhidro en etanol y agregándole una solución del ligante en el mismo solvente, en exceso respecto de la relación estequiométrica. La solución resultante se evaporó en baño de agua hasta que se formó un polvo fino. Este se filtró y se lavó con eter etílico. Los productos se secaron al vacío, a temperatura ambiente.

Los complejos  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{DBTU}$  y  $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot 4\text{PTU}$  se obtuvieron mezclando una solución de  $\text{Ni}(\text{NCS})_2$  anhidro en etanol con igual volumen de una solución del ligante correspondiente en butanol, en relaciones estequiométricas concentrando la solución resultante por evaporación al vacío, a temperatura ambiente. En ambos casos precipitó un polvo de color verde que se filtró, se lavó con eter etílico y se secó al vacío.

En general no fue posible recrystalizar los productos obtenidos. En la tabla V - 1 se resumieron los resultados obtenidos en el análisis de estos compuestos y las características físicas de los mismos.

El análisis de Ni(II) se llevó a cabo por gravimetría, precipitando el ión  $\text{Ni}^{+2}$  con dimetilglioxima.

Los microanálisis de C, H y N que figuran en la tabla V - 1 fueron hechos por la Dra. Blanca B. de Deferrari, Laboratorio de Microanálisis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

TABLA V - 1

Compuesto	Caract. Físicas	% C		% H		% N		% Ni	
		Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.	Calc.	Enc.
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2TU	(a)	-	-	-	-	25.7	25.9	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2MTU	(a)	20.3	20.5	3.4	3.5	23.6	23.2	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2NETU	(a)	25.1	25.6	4.2	4.4	21.9	22.6	15.3	14.9
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2ETU	(a)	25.35	25.5	3.2	3.4	22.2	22.2	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4ETU	(b)	28.8	28.2	4.1	4.25	24.0	25.1	10.1	10.1
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2IMTU	(c)	25.1	24.5	4.2	4.8	21.9	22.4	15.3	15.2
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4DETU	(a)	37.6	38.2	6.8	6.9	19.9	19.4	8.3	8.3
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2DCTU	(d)	51.3	50.8	7.3	7.3	12.8	12.4	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4DBTU	(b)	49.2	48.7	8.7	8.7	15.1	14.4	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 2PTU	(d)	40.1	40.6	3.4	3.7	17.5	17.6	-	-
Ni(NCS) <sub>2</sub> 4PTU	(b)	46.0	46.4	4.1	4.3	17.9	18.1	-	-

- (a) cristales verdes
- (b) polvo verde
- (c) cristales castaños
- (d) polvo castaño.

CITAS

- 1.- E. Condon y G.Shortley - "The Theory of Atomic Spectra" - Cambridge - University Press (1955).
- 2.- Eyring, Walter y Kimball - "Quantum Chemistry" New York - Wiley (1944).
- 3.- H.Bethe - Ann. Phys. Lpg. [5] 3 133 (1929)
- 4.- J.H. Van Vleck - J. Chem. Phys. 3 807 (1935)
- 5.- W.G. Penny y R.Schlapp, Phys. Rev. 41 194 (1932).
- 6.- C.J.Ballhausen "Introduction to Ligand Field Theory" McGraw-Hill New York (1962).
- 7.- I.Tanabe - S.Sugano, J.Phys. Soc. Japan 2 753 (1954).
- 8.- L.Orgel - J.Chem.Phys.23 1004 (1955)
- 9.- C.K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 2 116 (1955)
- 10.- L.E.Orgel, J.Chem.Soc. 4756 (1952).
- 11.- L.Orgel, Quart. Rev. 2 422 (1954).
- 12.- S.Helsholz, H.Brennan y M.Wolfsberg - J.Chem. Phys. 20 853 (1955).
- 13.- H.B. Gray - "Electrons and Chemical Bonding", Benjamin New York (1964).
- 14.- W.Moffitt y C.J. Ballhausen, Ann.Rev. Phys. Chem. 7 107 (1956)
- 15.- H.B. Gray y N.A. Beach, J.Am.Chem.Soc. 85 2902 (1963)
- 16.- Griffith y Orgel - Quart. Rev. Chem. Soc. 11 381 (1958)
- 17.- Gillespie y Nyholm - ibid 11 339 (1957) y referencias en este trabajo.
- 18.- Nyholm - Proc. Chem. Soc. 273 - (1961).
- 19.- Gill, Pauling y Nyholm. Nature 182 168 (1958).
- 20.- L.Pauling, J. Chem. Soc. 1461 (1958).
- 21.- Nelson - Proc. Chem. Soc. 372 (1961).
- 22.- King, Körös y Nelson, a) J. Chem. Soc. 544 9 (1962)  
b) ibid 4832 (1964).
- 23.- Cradon, Schulz, Watton y Weeden - Nature 198 1120 (1963).
- 24.- T.K. Jørgensen - "Inorganic Complexes" Academic Press. London (1963)
- 25.- S.E. Livingstone - Quart. Rev. Chem. Soc. 19 382 (1965).
- 26.- A.Rosenthal y V. J.Meyer, Z.Anorg. Chem. 49 13 (1958)
- 27.- M.Nardelli - Gazzeta 89 1616 (1959).
- 28.- M.Nardelli A.Braibanti y G.Fava ibid 87 1209 (1957)
- 29.- M.Nardelli, J.Chierichi y A. Braibanti, ibid 82 27 (1958).
- 30.- A.Lopez-Castro y M.R.Trutter - J.Chem.Soc. 1150 (1963).
- 31.- A.Yamaguchi, R.Penland, S.Mizushima, T.Lane., T.Chizawa y J.V Quagliano J. Am. Chem. Soc. 80 527 (1958).
- 32.- T.Lane A.Yamaguchi, J.V. Quagliano, S.Mizushima, ibid, 81 3824 (1959).

- 33.- R.B. Penland, S.Mizushima, C.Curran y J.V.Quagliano *ibid* 79 1575 (1957)
- 34.- R.L.Carlin y S.L.Holt *ibid* 86 3017 (1964)
- 35.- G.Yagupsky y R.Levitus - *Inorg.Chem.* 4 1589 (1965)
- 36.- G. Yagupsky, R.H.Negrotti y R. Levitus *J.Inorg. Nucl.Chem.* 27 2603 (1965)
- 37.- G.S.Zhdanov y Z.V.Zvonkva. *Zhur. Fiz. Khim. URSS* 24 1339 (1950)
- 38.- A.Turco y C.Percile - *Nature* 191 66 (1961) y referencias en este trabajo.
- 39.- B.W.Brown y C.E. Lingafelter, *Act.Cryst.* 16 753 (1963)
- 40.- F.Basolo, W.H. Badddeley y J.L.Burmeister *Inorg. Chem.* 3 1202 (1964)
- 41.- B.C.H.Mitchell y R.P. Williams *J.Chem.Soc.* 1912 (1960).
- 42.- S.M.Nelson, T.M.Shepherd - *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27 2123 (1965)
- 43.- C.Percile, *Inorg.Chem.* 5 210 (1966)
- 44.- A.Sabatini y I.Bertini *ibid* 4 959 (1965)
- 45.- M.Nardelli, G.F. Gasparrini, P.Boldrini - *Acta Cryst.* 18(4) 618 (1965)
- 46.- A.Lever, J.Lewis y R.Nyholm - *J.Chem.Soc.* 4761(1964)
- 47.- Drago, Meek, Joesten y La Roche - *Inorg.Chem.* 2 124 (1963)
- 48.- D.M.Goodgame y M.Goodgame - *J.Chem.Soc.* 207 (1963)
- 49.- S.M.Nelson y T.M.Shepherd - *ibid* 3276 (1965)
- 50.- D.Forster y D.M.Goodgame - *ibid* 268 (1965) y referencias en este trabajo.
- 51.- S.L.Holt, R.J.Bouchard y R.L.Carlin - *J.Am.Chem.Soc.* 86 519(1964).
- 52.- N.C.Stephenson y G.A.Jeffrey - *Proc.Chem.Soc.*, 137 (1963).
- 53.- D.Forster y D.M.Goodgame - *Inorg.Chem.* 4 823 (1965)
- 54.- B.Figgis y J.Lewis, en *Modern Coordination Chemistry*, Editado por J.Lewis y R.G.Wilkins, Interscience Publishers Inc. New York (1960) pág. 400.
- 55.- V.Gutmann - *J.Phys.Chem.* 63 378 (1959)
- 56.- V.Gutmann y M.Baaz - *Angew.Chem.* 71 57-64 (1959)
- 57.- D.W.Meek y R.Drago - *J.Am.Chem.Soc.*, 83 4322 (1961) y referencias en este trabajo.
- 58.- V.I.Imhof y R.S.Drago - *Inorg.Chem.* 4 427 (1965).
- 59.- Glonek, Curran y Quagliano - *J.Am.Chem.Soc.*, 84 2014(1962)
- 60.- A.Cotton - *J.Chem. Ed.* 41 466 (1964)
- 61.- A.J.Freeman y R.E.Watson - *Phys.Rev.* 120 1254 (1960)
- 62.- K.A. Jensen y P.H. Nielsen - *Acta Chem.Scand.* 20 597 (1966)
- 63.- M.Nardelli, G.Fava, G.Giraldi y P.Domiano *Acta Cryst.* 20 349 (1966).

- 64.- M.Nardelli, G.Fava, A.Musatti y A.Manferdotti *ibid* 21 910 (1966).  
65.- R.H.Lee, E.Griswold y J.Kleinberg, *Inorg.Chem.*, 3 1278 (1964).  
66.- A.Lever, J.Lewis y R. Nyholm - *J.Chem.Soc.*, 1235 (1962).  
67.- B.Figgis y R.Nyholm - *ibid* 4190 (1958).  
68.- L.Mulay y M.Haverbusch - *The Review of Scientific Instruments* 35 756 (1964).

RESUMEN

FOXA

El presente trabajo se llevó a cabo a los efectos de determinar los factores que condicionan la adopción de una estructura determinada en complejos de Ni(II) que contienen ligantes del tipo de la tiourea.

Se estudió la preparación y las propiedades de complejos de Ni(NCS)<sub>2</sub> con tiourea (TU); N-metilthiourea (MTU); N,N'-dimetilthiourea (DMTU); N,N'-etilthiourea (ETU); N,etilthiourea (NETU); N,N'-dietilthiourea (DETU); N-fenilthiourea (PTU); N,N'-díciclohexilthiourea (DCTU) y N,N'-dibutilthiourea (DBTU).

Se obtuvieron complejos octaédricos, con estructura polimérica, de fórmula Ni(NCS)<sub>2</sub> 2L con L = TU, MTU, DMTU, NETU y PTU, que involucran puentes a través del átomo de azufre de la tiourea correspondiente, y con L = ETU y DCTU con puentes a través del tiocianato.

Los ligantes ETU, PTU, DETU y DBTU reaccionan con el Ni(NCS)<sub>2</sub> para dar compuestos octaédricos mononucleares, de fórmula general Ni(NCS)<sub>2</sub> 4L.

La configuración de los complejos se dedujo a partir de los espectros electrónicos y momentos magnéticos, interpretados en función de la teoría de campo ligante, y con la información adicional obtenida por espectros infrarrojos y medidas de conductividad en soluciones no acuosas.

Se encontró que los factores estéricos juegan un papel importante en la adopción de un número de coordinación dado, especialmente en los complejos poliméricos, para los cuales se encontró que el valor del parámetro del campo ligante  $\Delta_o$  aumenta al pasar de Ni(NCS)<sub>2</sub> TU<sub>2</sub> ( $\Delta_o = 8.400 \text{ cm}^{-1}$ ) a Ni(NCS)<sub>2</sub> MTU<sub>2</sub> ( $\Delta_o = 8.900 \text{ cm}^{-1}$ ) como consecuencia del efecto inductivo del grupo metilo que aumenta el carácter básico del átomo de azufre, mientras que dicho parámetro disminuye en el complejo Ni(NCS)<sub>2</sub> (DMTU)<sub>2</sub> ( $\Delta_o = 8.000 \text{ cm}^{-1}$ ) debido a impedimentos estéricos intramoleculares.

Con ligantes que contienen sustituyentes voluminosos (como DBTU ó PTU) no se obtienen compuestos con número de coordinación mayor, como sería de esperar, sino que continúa manteniéndose la estructura octaédrica, la cual, si bien presenta mayores impedimentos intramoleculares, permite una mayor distancia metal-ligante.

En solución, todos los compuestos presentan cambios estructurales marcados, reteniendo al ión NCS como ligante coordinado y reemplazándose los ligantes por moléculas del solvente. Los compuestos de fórmula Ni(NCS)<sub>2</sub> 4L presen-

F1371 -  
ej. 4



tan equilibrios del tipo octaédrico-plano cuadrado. Los equilibrios de este tipo que implican un cambio de configuración octaédrica a otra con número de coordinación menor es poco frecuente para complejos de Ni(II), aunque los compuestos de fórmula  $[\text{Ni}(\text{ETU})_6](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}(\text{DETU})_6](\text{ClO}_4)_2$  presentan un comportamiento similar.

*W. R. R. R.* Rhenitus