



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

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

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

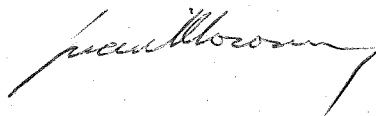


0700452733

JUAN MARIA CORONAS RIBERA, Catedrático  
de Química Inorgánica de la Facultad de  
Ciencias de la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: que el presente  
trabajo sobre "Compuestos de níquel(II)  
y paladio(II) con ligandos pentaclorofe  
nilo y trifenilfosfina", que presenta  
D. Joaquín Sales Cabré, para aspirar al  
grado de Doctor en Ciencias, Sección de  
Químicas, ha sido realizado bajo mi di  
rección en el Departamento de Química  
Inorgánica de esta Facultad.

Barcelona, Noviembre 1973



Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Profesor Dr.D. Juan Maria Coronas Ribera, Director de esta Tesis, por sus consejos y estímulo sin los que no hubiera sido posible la realización de la misma; así como al Prof.Dr. D. Juan Bta. Vericad quién me orientó inicialmente en el trabajo de investigación.

Deseo agradecer también a mis compañeros de Departamento, la colaboración y ayuda encontradas en todo momento; y al Instituto de Química Orgánica de Barcelona (C.S.I.C.) por las determinaciones analíticas y de susceptibilidad magnética practicadas.

Asimismo debo agradecer al Ministerior de Educación y Ciencia la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador durante el periodo 1969-1972, que ha facilitado la realización del presente trabajo.

## INDICE

	pág.
1.- Introducción.	1
2.- Factores que afectan a la estabilidad de los compuestos organometálicos de fórmula $[MR_2(PR'_3)_2]$ y $[MXR(PR'_3)_2]$ con M=Ni, Pd y Pt.	5
3.- Antecedentes bibliográficos	15
3.1.- Compuestos organometálicos de elementos de transición del tipo $[MX_m R_n L_1]$ (R= radical hidrogenado)	15
3.2.- Compuestos organometálicos de elementos de transición con grupos perclorados del tipo $[MR_2(PR'_3)_2]$ y $[MXR(PR'_3)_2]$	19
4.- Preparación y estudio de los compuestos de níquel(II) del tipo $[NiX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	24
4.1.- Procedimiento de obtención de los compuestos descritos en la bibliografía	24
4.2.- Nuevo método de preparación de los compuestos ya descritos	26
4.2.1.- Cloro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II).	26
4.2.2.- Bromo(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II).	30
4.2.3.- Iodo (pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II)	33
4.3.- Caracterización y propiedades de los compuestos de tipo $[NiX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ (X = Cl, Br. y I.).	34

4.4.- Preparación de nuevos compuestos de fórmula general $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .	38
4.4.1.- Isotiocianato(pentaclorofenilo) bis(trifenilfosfina) níquel(II)	38
4.4.2.- Isocianato(pentaclorofenilo) bis(trifenilfosfina) níquel(II)	39
4.4.3.- Aziduro(pentaclorofenilo) bis(trifenilfosfina) níquel(II)	39
4.5.- Caracterización y propiedades de los nuevos compuestos de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (X = NCS, NCO y $\text{N}_3$ ).	40
4.6.- Intentos infructuosos de obtención de otros nuevos compuestos de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	45
4.6.1.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	45
4.6.2.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	46
4.6.3.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	48
4.6.4.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	49
4.7.- Intentos de obtención del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$	50
5.- Preparación y estudio de los compuestos de paladio de tipo $[\text{PdX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .	51
5.1.- Preparación del cloro(pentaclorofenilo) bis(trifenilfosfina) paladio(II)	51

5.2.- Caracterización y propiedades del	
$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	53
5.3.- Preparación de nuevos compuestos de fórmula general	
$[\text{PdX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	56
5.3.1.- Bromo(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II)	57
5.3.2.- Iodo(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II)	58
5.3.3.- Isotiocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)paladio(II)	59
5.3.4.- Isocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II)	59
5.3.5.- Aziduro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)paladio(II)	60
5.4.- Caracterización y propiedades de los nuevos compuestos de tipo	
$[\text{PdX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (X=Br, I, NCS, NCO, y $\text{N}_3$ )	61
5.5.- Intentos infructuosos de obtención de otros nuevos compuestos de tipo	
$[\text{PdX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	65
6.- Algunas reacciones químicas de los compuestos de tipo	
$[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	66
6.1.- Reacción con HCl gaseoso	66
6.2.- Reacción con cloro molecular	72
6.3.- Acción del calor, al vacío, sobre los compuestos de fórmula	
$[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	76
7.- Interpretación de los espectros I.R.	92
7.1.- Características espectrales en el I.R. de la trifenilfosfina libre y coordinada	92

7.2.- Espectros I.R. de los compuestos de par- tida de tipo $[MX_2(PPh_3)_2]$ .	98
7.3.- Asignación de bandas en el espectro I.R. del hexaclorobenceno	110
7.4.- Análisis de modos normales de vibración del pentaclorofenilo coordinado	122
7.5.- Interpretación de los espectros I.R. de los compuestos de fórmula general $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	126
7.5.1.- Bandas debidas a la trifenilfos- fina	126
7.5.2.- Bandas debidas al pentaclorofe- nilo	127
7.5.3.- Bandas debidas al anión X	130
7.5.4.- Bandas debidas a la agrupación central del complejo $[MXYL_2]$	135
8.- Espectros electrónicos y difractogramas de ra- yos X.	154
8.1.- Espectros electrónicos de los compues- tos de fórmula general $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	154
8.2.- Difractogramas de rayos X de los com- puestos de fórmula general $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	172
9.- Parte experimental	175
9.1.- Preparación de los derivados de níquel descritos en la bibliografía de tipo $[NiX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	175
9.1.1.- Preparación del cloro(pentaclo- rofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II)	176

9.1.2.- Preparación del bromo(pentaclo rofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II).	180
9.1.3.- Preparación del iodo(pentaclo- rofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II)	183
9.2.- Preparación de los nuevos compuestos de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	185
9.2.1.- Preparación del isotiocianato (pentaclorofenilo)bis(trifenil fosfina) níquel(II)	185
9.2.2.- Preparación del isocianato(pen taclorofenilo)bis(trifenilfos- fina) níquel(II).	185
9.2.3.- Preparación del aziduro(penta- clorofenilo)bis(trifenilfosfi- na) níquel(II).	186
9.3.- Preparación de los nuevos compuestos de tipo $[\text{PdX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .	187
9.3.1.- Preparación del cloro(pentaclo rofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II).	187
9.3.2.- Preparación del bromo(pentaclo rofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II).	188
9.3.3.- Preparación del iodo(pentaclo- rofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II).	189



9.3.4.- Preparación del isotiocianato (pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II)	189
9.3.5.- Preparación del isocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II).	190
9.3.6.- Preparación del aziduro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II)	190
9.4.- Reacciones con cloruro de hidrógeno	191
9.5.- Reacciones con cloro molecular	191
9.6.- Acción del calor, al vacío, sobre los compuestos de fórmula $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	192
9.7.- Análisis de los productos obtenidos.	193
9.8.- Espectros I.R.	194
9.9.- Espectros electrónicos.	195
9.10.- Conductividades.	196
9.11.- Susceptibilidades magnéticas.	196
9.12.- Difractogramas de rayos X.	196
10.-Conclusiones	198
11.-Bibliografía.	203

## 1.- INTRODUCCION

La preparación y estudio de los compuestos organometálicos de los elementos de transición ha constituido, durante los últimos años, uno de los campos de la Química Inorgánica de mayor expansión; debido, especialmente, a la introducción de ligandos que confieren gran estabilidad a los compuestos que los contienen. Dentro del mismo, los compuestos con radicales orgánicos perfluorados han sido objeto de varios estudios (1), que han puesto de manifiesto que estas sustancias poseen una estabilidad muy superior a la de los productos análogos con radicales orgánicos hidrogenados. Y en este dominio de los compuestos de coordinación con ligandos perfluorados, han merecido atención especial aquellos que poseen el grupo pentafluorofenilo (2), dada su estabilidad y facilidad de obtención y manejo; de tal modo, que se conocen complejos con dicho ligando de casi todos los elementos de transición.

Contrasta con esta situación, el escaso número de compuestos descritos con ligandos orgánicos perclorados.

El grupo  $C_6Cl_5$  tiene unas propiedades muy parecidas a las del  $C_6F_5$  en especial las relativas a su electronegatividad, y a la posibilidad de emplear los O.M. $\pi^*$  del anillo aromático para la aceptación de electrones del átomo central (3). Por lo que, dado el escaso número de compuestos organometálicos de elementos de

trancisión con el ligando  $C_6Cl_5$  que se conocían, se consideró conveniente ampliarlo al objeto de profundizar en el conocimiento de los mismos.

Son los elementos del grupo del níquel (Ni, Pd, Pt) los que parecen formar compuestos más estables de esta índole. Por ello, se inició el presente trabajo con la reproducción del trabajo de Mac Kinnon y West (4) en el que se describen compuestos de fórmula general  $[NiX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ , en la que  $X = Cl, Br, I$ . Al intentar soslayar algunas dificultades encontradas, se introduje-  
ron nuevos métodos preparativos; y se amplió esta serie de compuestos de coordinación con tres nuevas sustancias en las que el ligando X pertenece al grupo de los pseudohalógenos ( $X: NCS, NCO$  y  $N_3$ ).

De manera análoga se extendió este estudio a la preparación de seis nuevos compuestos de paladio de fórmula  $[PdX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ , en la que X es Cl, Br, I, NCS, NCO y  $N_3$ ; compuestos que vienen a constituir la primera serie de derivados de paladio de este tipo, junto con el primer y único compuesto que había sido descrito anteriormente, el  $[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_2Me)_2]$  obtenido por Rausch y Tibetts en 1970 (5).

Se tiene el propósito de estudiar, más adelante, la preparación de los compuestos análogos de platino. Es de esperar con con ello se puedan establecer correlaciones interesantes en sus propiedades y en su estabi-  
lidad.

Con este mismo objeto, se investiga en el propio Departamento de Química Inorgánica la obtención de nuevos compuestos análogos con otras fosfinas y difosfinas.

Las sustancias obtenidas han sido caracterizadas mediante su análisis químico, sus espectros visible, ultravioleta e infrarrojo y sus conductividades en acetona.

Al estudiar los espectros IR. de todas estas sustancias, se ha constatado que si bien la bibliografía señala las bandas propias del grupo pentaclorofenilo coordinado, no parece que se haya realizado el análisis de modos normales de vibración de este grupo. Se procedió pues a la revisión del espectro I.R. del hexaclorobenceno y al estudio teórico de las modificaciones previsibles de dicho espectro en los compuestos de coordinación con el ligando  $C_6Cl_5$ , derivadas de la disminución de simetría de dicho grupo, con respecto a la propia del hexaclorobenceno. Todo lo cual ha permitido una más completa asignación de bandas atribuibles al grupo  $C_6Cl_5$  coordinado.

Se ha estudiado además, la acción del HCl y cloro gaseosos sobre las soluciones de los compuestos de níquel y paladio descritos en esta Memoria, lo que ha permitido comparar la estabilidad del enlace  $M-C_6Cl_5$  con la del  $M-C_6F_5$ .

Por otra parte se ha observado que por la acción del calor en vacío, los compuestos plano cuadrados de

níquel(II) y paladio(II) estudiados, pierden trifenílfos fina, transformándose, muy posiblemente, en compuestos dinucleares del tipo  $[MXC_6Cl_5PPh_3]_2$  análogos a los descritos por Mac Kinnon y West para M=Ni y X=Cl, Br, según puede deducirse de los espectros I.R. de estas sustancias.

Por último, se ha completado la caracterización de los nuevos compuestos obtenidos con el estudio de su difractograma de rayos X.

2.- FACTORES QUE AFECTAN A LA ESTABILIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE FORMULA  $[\text{MR}_2(\text{PR}'_3)_2] \text{ Y } [\text{MXR}(\text{PR}'_3)_2]$ , CON M = Ni, Pd, Pt.

Sabido es que los elementos de transición forman compuestos organometálicos menos estables que otros metales; no obstante se han preparado unas series de compuestos con enlace M-C de tipo  $\sigma$ , en los que M era, inicialmente Pt, y posteriormente otros metales, en especial Ni y Pd.

En 1959, Chatt y Shaw(6) señalaron que este distinto comportamiento debe encontrar su justificación en el hecho de que tales elementos de transición poseen orbitales atómicos "d" parcialmente ocupados.

La fig. 2.1. corresponde al diagrama de energías de los O.M. de un complejo plano-cuadrado  $[\text{ML}_4]$ , considerando unicamente enlaces  $\sigma$ .

El primer O.M. vacío ( $b_{1g}^*$ ) posee una energía superior en  $\Delta E$ , al último O.M. lleno ( $b_{2g}$ ). Si esta diferencia de energías ( $\Delta E$ ) es pequeña, un electrón podrá pasar fácilmente del O.M. lleno ( $b_{2g}$ ) al primero vacío ( $b_{1g}^*$ ); y si los ligandos son aniones estables (por ejem. X), se podrá considerar el proceso reversible que vendrá representado por:



Analogamente, si el ligando es neutro y estable (por ejem. fosfinas)



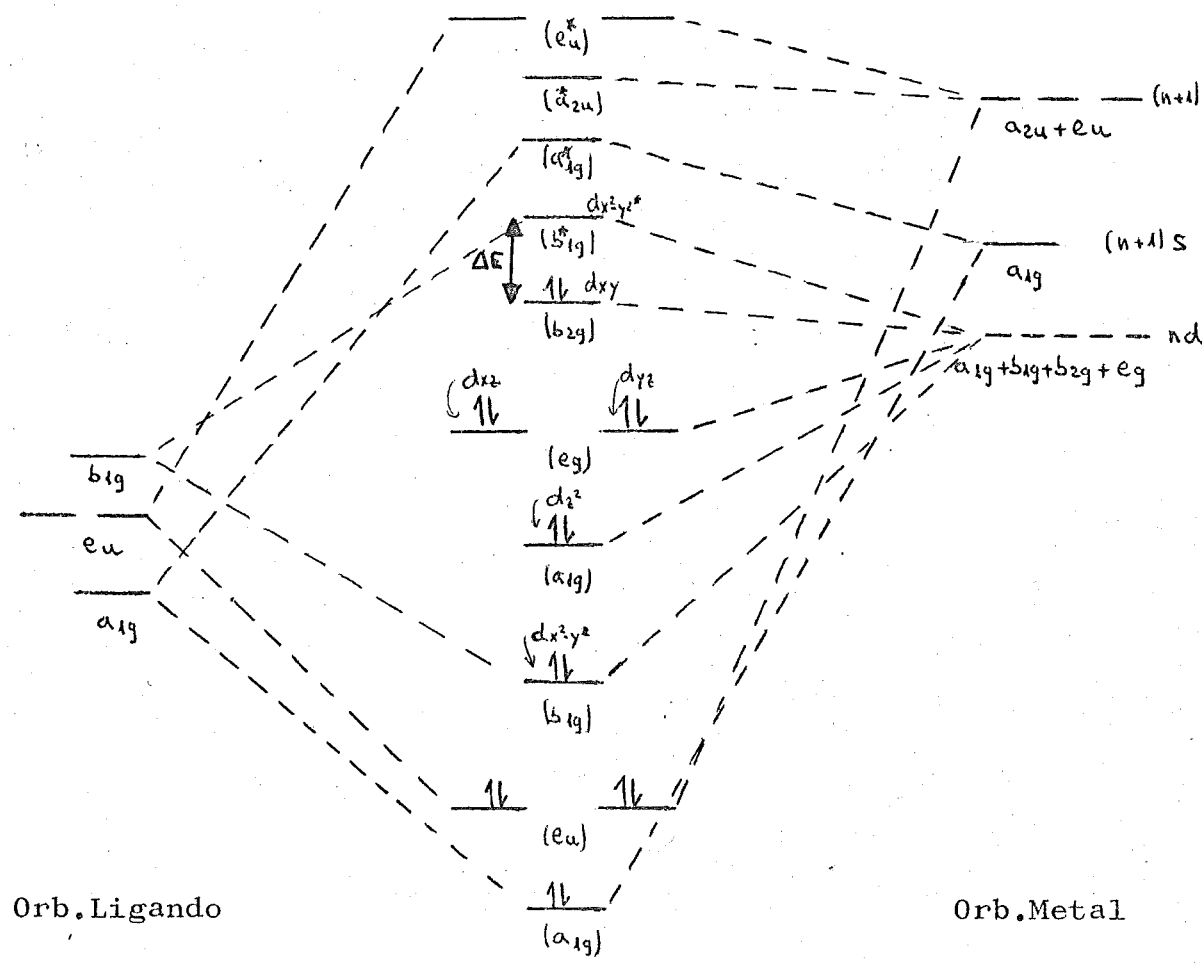
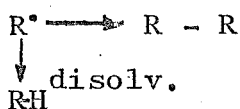
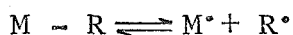


Fig. 2.1. Diagrama de energías de los O.M. para un complejo plano cuadrado,  $ML_4$  ( $D_{4h}$ ), de un metal  $d^8$ .

Sin embargo, si el átomo coordinador del ligando aniónico es de carbono, cuando el enlace M-C se rompe, por el mecanismo antes indicado, se formará un radical libre o un carbanión, que suelen ser muy reactivos, y reaccionarán entre sí o con el disolvente, antes de volver a formar el compuesto organometálico; lo que determinará, por tanto, la descomposición del producto inicial,



De acuerdo con esta hipótesis, Chatt y Shaw consideran que la descomposición de los compuestos organometálicos podrá evitarse con temperaturas de trabajo bajas, y provocando la elevación de la energía de descomposición mediante un aumento de  $\Delta E$ .

El  $\Delta E$  suele aumentar:

- a) Con el mayor grado de oxidación del metal.
- b) Por la presencia de ligandos que determinen campos fuertes ( $CN^-$ , fosfinas, CO, etc.).
- c) Al pasar de los metales con electrones en el O.A. 3d a otros que los tengan en O.A. 4d y 5d.

El valor de  $\Delta E$ , puede incrementarse también por la existencia de ligandos con orbitales vacíos, cuya energía y simetría sean apropiadas para combinarse con el O.A. "d<sub>xy</sub>" del metal, con formación de enlaces moleculares tipo  $\pi$ .

Las predicciones de Chatt y Shaw se cumplen



en bastantes casos; así para una misma serie de compuestos de Ni, Pd y Pt, con enlaces M-C de tipo  $\sigma$ , son los de Pt los que se obtienen con mayor facilidad, y también los que son más estables. Los ligandos que crean campos fuertes como el bipyridilo, fosfinas, etc., forman compuestos estables; mientras que los ligandos que crean campos débiles como  $\text{NH}_3$ , X, etc., no forman compuestos estables.

No obstante, al estudiar detenidamente alguna serie de compuestos, se observa que otros factores pueden ser también decisivos en la estabilidad de estas sustancias.

Al hablar de estabilidad, conviene recordar que tradicionalmente se tomaban como criterios indicativos de la misma la temperatura de descomposición, su facilidad de obtención, o la estabilidad del compuesto frente a ciertos reactivos como el aire, agua, etc.; y que, más recientemente, se toman otros criterios tales como la longitud de enlace, constantes de acoplamiento en la R.N.M., constantes de fuerza de las vibraciones de "stretching" M-L en el espectro I.R., etc. pero sin que pueda considerarse suficientemente general ninguno de ellos.

#### Influencia de la naturaleza de los grupos orgánicos sobre la estabilidad.

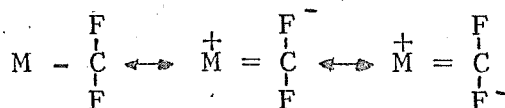
Para los compuestos organometálicos aquí considerados se ha podido concluir de modo experimental y cualitativo, que su estabilidad aumenta en el orden al-

quilo < fenilo ~ arilo sustituido en meta o para < etinilo ó etinilo sustituido ~ arilo sustituido en orto (7).

Dos propiedades del grupo R parecen ser importantes en relación con la estabilidad de estos compuestos: a) la posibilidad de conjugación con el átomo metálico; y b) la presencia de un sustituyente por lo menos en posición orto.

La eficacia de dicho sustituyente se debe más a su tamaño, que a su carácter electrónico. En los arilos, la presencia de un sustituyente en orto, voluminoso, provoca un aumento de estabilidad, a pesar de las tensiones estéricas que introduce en la molécula; lo que indica que esta estabilidad se debe más a factores cinéticos que a razones termodinámicas.

En diferentes ocasiones se ha señalado que la presencia de grupos muy electronegativos en los radicales orgánicos puede explicar la gran estabilidad térmica y posiblemente también la poca reactividad de algunos de estos compuestos organometálicos. Así los compuestos que contienen grupos perfluorados, arílicos o vinílicos, son particularmente estables. Este efecto se ha explicado desde el punto de vista de la teoría del Enlace-Valencia por la contribución de las siguientes formas canónicas:



con el consiguiente acortamiento del enlace M-C y el alargamiento del C-F. (15)(16).

## Estabilidad de los derivados arílicos

La mayor estabilidad de los derivados arílicos se explica por el refuerzo del enlace M-C, motivado por la intervención de cierto carácter de enlace  $\pi$ , y por el aumento del valor de  $\Delta E(8)$ .

Los grupos fenilo pueden girar alrededor del enlace M-C y sus orbitales  $\pi$  pueden solaparse con los O.A.  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  del metal, produciendo una disminución en la energía de estos orbitales y en consecuencia un aumento en el valor de  $\Delta E$ .

De este modo, la mayor acción estabilizadora de los fenilo respecto a los alquilo puede ser debida al aumento de  $\Delta E$  y a la mayor fuerza del enlace M-C ocasionada por la intervención del enlace  $\pi$ , con corrimiento electrónico del metal al grupo fenilo. Los derivados con sustituyentes en meta y para son electrónicamente análogos a los fenilos no sustituidos; tan solo provocarían un ligero aumento o disminución de  $\Delta E$  y del carácter de doble enlace M-C, según los sustituyentes atraigan o no electrones. Los efectos electrónicos para los sustituyentes en para deben ser más fuertes; no obstante los pocos complejos preparados con sustituyentes en para tienen estabilidad parecida a los análogos con grupos fenilo.

Los arilos con sustituyentes en orto constituyen un caso singular; confieren al complejo una mayor estabilidad, por una combinación de efectos electrónicos y

estéricos. Los modelos moleculares muestran que los sustituyentes en orto interfieren con las voluminosas fosfinas terciarias situadas en posición trans alrededor del átomo del metal, lo que impide la rotación de los grupos arilo alrededor de los enlaces M-C, y determina que el grupo con sustituyentes en orto presente el plano del anillo perpendicular al esqueleto del complejo. Este hecho se ha confirmado por difracción de rayos X(10). En estas circunstancias las orbitales  $\pi$  de dichos grupos pueden interaccionar eficazmente con el orbital  $d_{xy}$  del metal(fig. nº 2.2.)

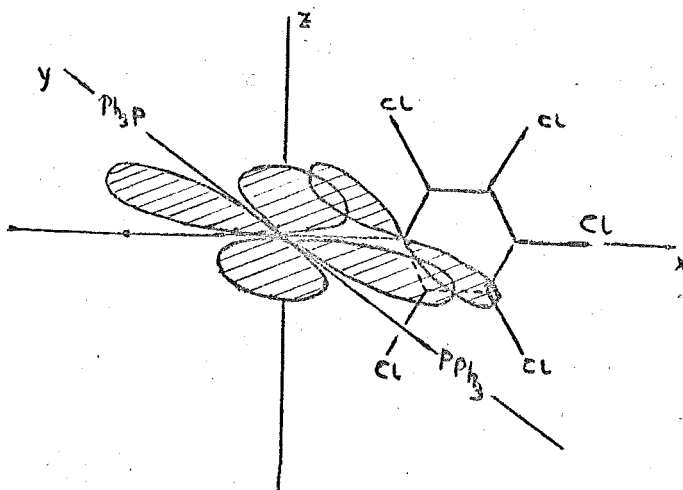


Fig. 2.2.- Efecto "orto". Los átomos de Cl en orto del  $C_6Cl_5$  quedan fijados en el plano XY por la trifenilfosfina.

Así,  $\Delta E$  será mayor que en los casos en que los grupos arilo pueden girar e interaccionar igualmente con los orbitales  $d_{xz}$  o  $d_{yz}$ . Es posible que este aumento de  $\Delta E$  dificulte la descomposición térmica de estos complejos con formación de radicales, como ocurre normalmente en la descomposición de los derivados organometálicos. Sin embargo se ha afirmado (11) que este efecto estabilizador parece tener mucha menor importancia en aquellos compuestos de paladio con sustituyentes electronegativos en el grupo arilo, que por sí sean capaces de provocar un valor alto de  $\Delta E$ .

Los complejos que presentan grupos arilo con sustituyentes en orto son también relativamente inertes al ataque por reactivos químicos; y esto es debido, posiblemente, a la protección del átomo metálico central ejercida por estos grupos arilo sustituidos en orto.

En solución los complejos plano-cuadrados pueden sustituir ligandos mediante un mecanismo  $S_{N1}$  o  $S_{N2}$ . En la mayor parte de los disolventes estos complejos están debilmente solvatados, de modo que las moléculas de disolvente ocupan posiciones a lo largo del eje z. Existen hechos experimentales que indican que estas moléculas de disolvente ayudan a la disociación inicial del complejo, en la reacción mediante un mecanismo  $S_{N1}$  (12). Los sustituyentes en orto impiden esta acción del disolvente y estabilizan el complejo ante un ataque por un mecanismo  $S_{N1}$ ; y, de modo análogo, impiden la aproximación de las moléculas de reactivo atacante en un mecanismo  $S_{N2}$ .

En el caso de los compuestos con grupos arilo monosustituidos de tipo trans  $[\text{MX}(\text{arilo})(\text{PR}'_3)_2]$  un lado de la molécula puede ser atacada por un mecanismo bimolecular; no obstante es importante señalar que los complejos más inertes son aquellos en los que el grupo arilo tiene dos sustituyentes en posición orto como el trans- $[\text{NiX}(\text{mesitilo})(\text{PR}'_3)_2]$  y el trans- $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PR}'_3)_2]$ . Resulta pues que la acción estabilizante de los sustituyentes en orto puede ser debida a un efecto electrónico, que aumenta  $\Delta E$ , y a un efecto estérico del grupo en orto, que impida el ataque directo de las moléculas de disolvente o del reactivo sobre el átomo del metal.

No obstante lo indicado anteriormente, los estudios de R.S.E. en compuestos de tipo  $[\text{Co}(\text{arilo})_2(\text{PR}'_3)_2]$  (13) indican que sustituciones en el grupo arilo no producen ningún cambio en el espectro de R.S.E., mientras que las sustituciones en el grupo fenilo unido al fósforo sí los producen. De estos hechos se deduce que el electrón desapareado (el Co(II) es un  $d^7$ ) no está significativamente deslocalizado sobre el grupo arilo, y por consiguiente no puede ser mucha la participación del enlace  $d\pi-\pi$ ; y, por otro lado, cabe suponer que existe enlace  $d\pi-\pi$  entre el fósforo y el cobalto. Estos hechos han sido confirmados por Owston y Rowe (14) al determinar las distancias de enlace por difracción de rayos X en el compuesto  $[\text{Co}(\text{mesitilo})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ .

De todo lo expuesto hasta aquí se deduce que si se toma como criterio de estabilidad de un compuesto su po-

ta reaccionabilidad, deben considerarse una serie de factores distintos de los indicados por Chatt y Shaw. Sólo una investigación detallada de gran número de compuestos puede llegar a dilucidar estos problemas. En este sentido, puede quedar justificado el objetivo de este trabajo.

### 3.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

#### 3.1.- Compuestos organometálicos de elementos de transición del tipo $[MX_m R_n L_l]$ . (R=radical hidrogenado).

Se ha indicado ya en el apartado anterior, que los metales de transición forman menos fácilmente compuestos organometálicos que muchos otros metales. Y se ha considerado con algún detalle las causas que puedan motivar esta distinta estabilidad y las que pueden favorecer, en algunos casos, la estabilidad de los compuestos con ligandos orgánicos.

El primer grupo amplio de compuestos organometálicos estables que ha sido preparado corresponde a la fórmula general  $[MX_m R_n L_l]$ , donde M es un metal de transición, generalmente con grado de oxidación +2, X un halógeno, R un radical orgánico alquílico o arílico y L un ligando neutro, normalmente una fosfina.

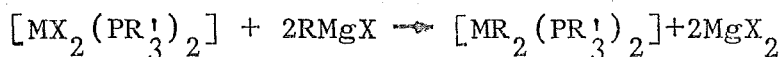
La preparación de estos compuestos organometálicos, estabilizados con ligandos del tipo de las fosfinas terciarias, fué iniciada en 1952 con la obtención del trans-  $[PtIme(PPr_3)_2]$ . Chatt y Shaw en 1959 describen un grupo de compuestos análogos del tipo trans-  $[PtMeX(PR_3)_2]$  y cis-  $[PtMe_2(PR_3)_2]$  con R=Et, Pr, Ph y X= Cl, Br, I, SCN y NO<sub>3</sub>, y también el cis-  $[PtClIme(PtEt_3)_2]$ , menos estable. Los derivados clorados son notablemente inertes, incoloros y cristalinos, resistentes a la hidrólisis con ácidos diluidos y a la oxidación por aire húmedo. Son solu-



bles en disolventes orgánicos e insolubles en agua.

Posteriormente, los investigadores citados ampliaron el estudio con la obtención de compuestos organometálicos con radicales diferentes al grupo metilo, con otros metales como el níquel(II) hierro(II) y cobalto(II) (7), (17), y también con otros ligandos neutros como arsinas o sulfuros (7) (8). Calvin y Coates(18) de modo paralelo, prepararon los complejos análogos de paladio.

Estas sustancias pueden obtenerse por reacción entre los compuestos estables de tipo  $[MX_2(PR'_3)_2]$  y el magnesiano del radical orgánico que se quiera introducir:



Cuando se quiere obtener el derivado disustituido,  $[MR_2(PR'_3)_2]$ , es preferible emplear el organometálico de litio (Li-R) o de sodio (Na-R), en lugar del magnesiano, debido a su mayor reactividad.

Normalmente la reacción se realiza en disolución, en eter, T.H.F. o mezclas de estos disolventes y benceno, a bajas temperaturas. La solución resultante se hidroliza con ácido clorhídrico diluido; y se separa el producto deseado al concentrar la capa no acuosa. Como normalmente los productos de partida más asequibles son los que contienen cloro  $[MCl_2(PR'_3)_2]$ , cuando se quiere obtener derivados con otros haluros se sigue un camino in-

directo. Se prepara primero el compuesto de cloro  $[\text{MClR}(\text{PR}'_3)_2]$ , por el método general antes indicado y se sustituye el grupo cloro por otro anión, mediante ebullición a reflujo con acetona u otro disolvente, en presencia de la sal alcalina del ión que se quiera introducir:



(M' = Na, K; Y = Br, I, NCS, CN, etc.).

Cuando en la reacción directa se obtiene principalmente el derivado disustituido, se puede introducir un ión haluro con el correspondiente hidrácido,



aunque en casos en que el derivado disustituido es muy estable no se logra la sustitución (7).

Algunos compuestos de níquel pueden ser sublimados en contacto del aire, pero otros se descomponen al calentarlos.

Los compuestos con grupos arílicos orto-sustituidos son, en general, estables en soluciones alcohólicas o bencénicas y en estado sólido.

Todos los compuestos preparados de níquel y paladio, tanto mono como disustituidos, son diamagnéticos por lo que se les asigna una geometría plano-cuadrada.

La posibilidad de isomeria cis-trans se ha estudiado, principalmente, a partir de los momentos dipolares.

res, deducidos de las medidas de constantes dieléctricas de las soluciones de estos compuestos.

En todos los compuestos de níquel estudiados se han encontrado valores pequeños de los momentos dipolares lo que ha llevado a atribuirles una configuración trans.

De los compuestos análogos de paladio, con grupos arílicos, se han preparado los isómeros trans. En el compuesto  $[\text{PdMe}_2(\text{PEt}_3)_2]$ , único derivado alquílico obtenido (18), se observa que el momento dipolar varía con el tiempo. Las muestras recién preparadas tienen un momento dipolar de 4,68D, que indica una configuración cis, pero el momento dipolar disminuye con el tiempo, llegando a ser de 1,4D después de seis meses. Todos los derivados monosustituídos estudiados,  $[\text{PdMeX}(\text{PR}_3)_2]$ , pertenecen a la configuración trans.

De compuestos de platino con ligandos alquílicos o arílicos, se han preparado los dos isómeros (8). La formación de un isómero u otro depende de varios factores, entre los que se destaca la configuración del compuesto de partida,  $[\text{PtX}_2(\text{PR}_3)_2]$ . La conversión de un isómero en otro es bastante fácil y puede lograrse con la presencia de pequeñas cantidades de fosfina libre.

3.2.- Compuestos organometálicos de elementos de transición con grupos perclorados, del tipo  $[\text{MR}_2(\text{PR}'_3)_2]$   
y  $[\text{MXR}(\text{PR}'_3)_2]$

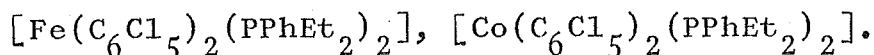
Si bien se conocen muchos compuestos organometálicos de elementos de transición con grupos perfluorados como ligandos (1)(2), son escasos los que contienen radicales perclorados.

Los primeros compuestos con grupos perclorados de este tipo fueron descritos en 1960 por Chatt y Shaw(7), quienes prepararon el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPhEt}_2)_2]$  y el  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$ .

Los dos primeros se obtienen al tratar las soluciones de cloruro de pentaclorofenilmagnesio, a bajas temperaturas, con  $[\text{NiCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$  y  $[\text{NiCl}_2(\text{PPhEt}_2)_2]$  respectivamente. El  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  se obtiene al refluir durante unas horas una disolución en acetona de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  con exceso de KI.

A partir de las medidas de susceptibilidad magnética y de los momentos dipolares, se asigna una geometría plano-cuadrada, con configuración trans, a todos estos compuestos.

Estos mismos autores extendieron, posteriormente, su estudio a otros metales como el hierro y el cobalto(17). Así, al tratar las soluciones de cloruro de pentaclorofenilmagnesio con  $[\text{FeCl}_2(\text{PPhEt}_2)_2]$  y  $[\text{CoBr}_2(\text{PPhEt}_2)_2]$  obtienen únicamente los derivados disustituídos



El  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPhEt}_2)_2]$  no se descompone por debajo de  $220^\circ\text{C}$  y es moderadamente estable en solución bencénica caliente. Las medidas de susceptibilidad magnética indican un momento magnético de 2,3 - 2,7 M.B. Estos valores son consistentes con una geometría plano cuadrada, ya que el cobalto(II),  $d^7$ , debe poseer un electrón desapareado en una disposición plano cuadrada de los ligandos. El momento dipolar es prácticamente cero, lo que indica una configuración trans.

El  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPhEt}_2)_2]$  es mucho menos estable que el compuesto análogo de cobalto y se descompone parcialmente en solución bencénica a  $25^\circ\text{C}$ . El momento magnético de 3,6 M.B., es consistente con una geometría plano cuadrada. Esta inestabilidad hace difícil la determinación de los momentos dipolares. Se ha probado por difracción de rayos X que este compuesto es isomorfo con el  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPhEt}_2)_2]$ .

Todo ello permite asignar también a este compuesto la configuración trans.

Todos los intentos encaminados a la obtención de los derivados monosustituídos, tratando con HCl gaseoso y seco las soluciones de  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPhEt}_2)_2]$ , resultaron infructuosos.

Moss y Shaw obtuvieron (9) por el mismo procedimiento el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPhMe}_2)_2]$ .

Rausch y colaboradores(19), en una serie de trabajos sobre la química de los derivados perhaloarílicos de metales, emplean el pentaclorofenil-litio en la obtención de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPhEt}_2)_2]$  y  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPhEt}_2)_2]$ , previamente descritos por Chatt y Shaw(7).

En otro trabajo de esta misma serie(20), y empleando igualmente el pentaclorofenil-litio, obtienen el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  y  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Me}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ .

El  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  lo obtienen al tratar el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  con pentaclorofenil-litio. Los intentos realizados para obtener este mismo compuesto a partir del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  con pentafluorofenil-litio fueron infructuosos, al igual que los encaminados a la obtención del  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ .

En cambio obtienen el  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\text{Me}(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  al tratar el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  con metil-litio. Este distinto comportamiento lo interpretan los autores en función del menor tamaño del grupo metilo en comparación con el radical pentafluorofenilo. Este producto es el primer compuesto estable de níquel con radicales alquílicos.

El estudio de R.N.M. del grupo metilo de la fosfina, permite asignar una configuración trans a todos estos compuestos.

Churchill y Veidis (10) confirmaron por difracción de rayos X la estructura trans del  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  en estado sólido, indicando

además que si bien los átomos de flúor del grupo pentafluorofenilo están situados en el mismo plano del anillo, los átomos de cloro del grupo pentaclorofenilo ocupan posiciones alternadas, en relación al plano que forman los seis átomos de carbono del anillo.

Mac Kinnon y West (4) prepararon en 1968 tres nuevos compuestos de níquel(II) con el grupo pentaclorofenilo,  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

El primero lo obtuvieron al tratar la solución del cloruro de pentaclorofenilmagnesio con  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . El  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  lo prepararon también por acción del  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  sobre la solución de bromomagnesiano, preparado a su vez, a partir de magnesio, hexaclorobenceno y 1,2-dibromoetano. El  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  se obtuvo al refluir, durante unas horas, una disolución del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en acetona con exceso de KI.

Indican también estos autores que al calentar el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y el  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en un aparato de sublimación, a 210-225°C y  $10^{-3}$  mm., durante una hora, se forman los compuestos dímeros de tipo  $[\text{NiX}(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{Cl}_5)]_2$ , con pérdida de trifenilfosfina. En el caso del  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , junto con la trifenilfosfina se libera también iodo; y del residuo resultante no se logra separar ningún producto definido.

A pesar de los intentos realizados empleando grandes excesos de cloruro de pentaclorofenilmagnesio(4)

ó de pentaclorofenil-litio(19) no se ha logrado preparar ningún derivado de níquel con dos grupos pentaclorofenilo.

El único compuesto organometálico de paladio con grupos perclorados y ligandos fosfina que ha sido descrito es el  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ , obtenido por Rausch y Tibbets(5) en 1970, al tratar el  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  con el cloruro de pentaclorofenilmagnesio. Se obtiene así, con bajo rendimiento, el dihidrato  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; por posterior desecación al vacío, a  $77^\circ\text{C}$  y 0,3 mm. y sobre pentóxido de fósforo, se obtiene el compuesto anhidro. El empleo de pentaclorofenil-litio en exceso, tampoco permite, como en el caso de los compuestos análogos de níquel, la obtención del derivado disustituido. Los estudios de R.N.M. permiten asignar a este compuesto una configuración trans.

En el mismo trabajo, se describe también el  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(2\text{-}2'\text{bipiridina})]$  que es el primer compuesto organometálico de paladio descrito con dos grupos pentaclorofenilo.



4.- PREPARACION Y ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE NIQUEL(II)  
DEL TIPO  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

4.1.- Procedimientos de obtención de los compuestos descritos en la bibliografía.

Mc.Kinnon y West (4) obtuvieron en 1968 los tres primeros compuestos del tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en los que  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ .

El compuesto clorado, de color amarillo, fué obtenido al tratar el dicloro-bis (trifenilfosfina) níquel(II),  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , con una solución de cloruro de pentaclorofenilmagnesio en T.H.F. y benceno a  $0^\circ\text{C}$ . El magnesiano se había preparado, a su vez, a partir del hexaclorobenceno disuelto en T.H.F., con ayuda de cloruro de bencilo como iniciador de la reacción.

El derivado bromado correspondiente,  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , fué obtenido de modo análogo, al reaccionar el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  con el bromo magnesiano, pero en este caso el agente iniciador de la reacción fué el 1-2 dibromoetano. Dichos investigadores señalan que si se parte del  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  la reacción conduce a un producto heterogéneo, del que no logran separar ningún compuesto definido.

El derivado iodado  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  pudo ser preparado, en cambio, al calentar a reflujo la solución acética del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  con KI. La menor solubilidad en acetona del KCl, facilita la sustitución de un halógeno por otro en el compuesto de partida.

Según se indica en dicho trabajo, resultaron infructuosos los intentos encaminados a introducir dos grupos perclorofenílicos en la esfera de coordinación del compuesto de níquel; mediante el empleo de un gran exceso de magnesiano, tan solo se logró obtener el compuesto con un único grupo pentaclorofenilo. Se atribuye esta dificultad al impedimento estérico que puede ejercer la presencia de los dos átomos de cloro, en posición orto en el grupo pentaclorofenilo unido al níquel, frente a la acción de una segunda molécula del magnesiano sobre el átomo metálico (7). No obstante el hecho de que existan algunos compuestos análogos de Fe(II) y Co(II) con dos grupos pentaclorofenilo:  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$  y  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ , y que, en estos casos, sólo haya sido posible obtener precisamente los derivados disustituídos (17), parece indicar que deben existir otros factores -posiblemente de mayor significación- determinantes de aquella dificultad apuntada respecto a la obtención de los bis(pentaclorofenilo) derivados de níquel(II) con trifenilfosfina.

Los compuestos descritos de níquel(II) con ligandos pentaclorofenilo son diamagnéticos. Dado que el Ni(II) es un ión con una configuración  $d^8$ , su diamagnetismo indica una disposición plano cuadrada de los ligandos, con sus ocho electrones en los orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xy}$ . En la disposición tetraédrica existirían dos electrones no apareados y las sustancias serían paramagnéticas.

Por analogía con todos los demás compuestos conocidos de tipo  $[\text{NiX}(\text{R})(\text{PR}'_3)_2]$  (7), Mc.Kinnon y West asig

nan la forma trans a los compuestos obtenidos de níquel(II) con ligandos pentaclorofenilo, sin prueba directa de ninguna clase.

4.2.- Nuevo método de preparación de los compuestos ya descritos.

4.2.1.- Cloro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel (II)  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Se intentó primeramente la preparación del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  siguiendo el método dado por Mac Kinnon y West.

El  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  se preparó (26) por adición de una disolución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en la mínima cantidad de agua, sobre la disolución de trifenilfosfina en ácido acético glacial.

Después de unos intentos infructuosos de obtener la solución de cloruro de pentaclorofenilmagnesio siguiendo las indicaciones de los citados autores, se procedió a prepararla de acuerdo con lo indicado por Ramsden y colaboradores(27).

Sobre magnesio, especial para la reacción de Grignard, se añadió una pequeña parte de la cantidad estequiométrica de hexaclorobenceno en suspensión en T.H.F. y unas gotas de cloruro de bencilo, que actúa como iniciador de la reacción. (Se añadió en forma de suspensión debido a la poca solubilidad del hexaclorobenceno en T.H.F.).

Se agitó la mezcla y se calentó suavemente, para iniciar la reacción. Una vez iniciado el proceso, se añadió el resto de hexaclorobenceno en T.H.F., y se mantuvo la calefacción media hora más, después de haber completado la adición del hexaclorobenceno. En total la solución se mantuvo a reflujo durante unas cuatro horas. Toda la operación se realizó en corriente de nitrógeno seco y exento de oxígeno. Para su purificación previa, se hizo pasar el gas por un lavador con solución alcalina de dinitrito de sodio (22), y para su desecación, por lavadores con ácido sulfúrico concentrado.

La solución marrón oscuro de cloruro de pentaclorofenilmagnesio, se enfrió a 0°C, en un baño de hielo y sobre ella se añadió en pequeñas porciones el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , en cantidad 2,5 veces inferior a la estequiométrica. Se formó una suspensión verdosa, pero en ningún momento pudo observarse la formación del producto amarillo obtenido por Mac Kinnon y West.

Se probó también la preparación del cloruro de pentaclorofenilmagnesio, añadiendo desde el principio todo el hexaclorobenceno a la mezcla de magnesio y T.H.F. Se calentó, como antes, para iniciar la reacción; y una vez iniciado el proceso con gran desprendimiento de calor, se mantuvo el reflujo durante unas horas. Transcurrido este tiempo se añadió benceno, y a la solución resultante, enfriada a 0°C, se adicionó el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en pequeñas porciones. El resultado fué el mismo, quedó en suspensión el complejo de níquel y no se produjo ningún precipitado

amarillo.

Distintas variantes de este método, consistentes en añadir el benceno junto con el T.H.F., usar distintas proporciones de reactivos, o añadir el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  a menor temperatura -en baño de hielo y sal y también de acetona y nieve carbónica- no dieron mejores resultados.

Ante estos resultados negativos, se intentó la obtención del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  preparando el magnesiano en presencia del compuesto de partida. Con cantidades de magnesio y hexaclorobenceno dobles de las estequimétricas -referidas al  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  empleado- con cloruo de bencilo como iniciador y operando con una mezcla de T.H.F. y benceno (1:1) y en corriente de nitrógeno exento de oxígeno y seco, la reacción con el hexaclorobenceno -presente ya desde el principio en el matraz de reacción junto a los otros reactivos- se produjo con gradual desaparición del metal y oscurecimiento de la solución, al calentar la mezcla de reacción a reflujo en la forma indicada en la parte experimental de esta Memoria.

Al concentrar al vacío, en un evaporador rotatorio, la solución filtrada de color marrón, se pudo obtener así el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , de color amarillo, impurificado con hexaclorobenceno y una pequeña cantidad de cloruro de magnesio. Del producto impuro, se extrajo con agua la sal de magnesio y se eliminó el hexaclorobenceno por sublimación al vacío (a  $10^{-2}$  mm. de presión y  $120^\circ\text{C}$ ). Por último, se recristalizó el producto en acetona, o en mezclas de acetona y benceno.

Posteriormente, se insistió en la obtención del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  por el método dado por Mac Kinnon y West, pero modificando en parte el procedimiento de obtención de las soluciones de cloruro de pentaclorofenilmagnesio.

Dado que el calentamiento excesivo y prolongado durante la preparación de las soluciones de magnesianos facilita reacciones laterales, como las de polimerización(28), y que en el hexaclorobenceno existe la posibilidad de que reacciones con el magnesio más de un átomo de cloro de un mismo anillo, se redujo el calentamiento y el tiempo de reacción a menos de 1 hora que era el tiempo señalado por Mac Kinnon y West.

Iniciada la reacción en la mezcla formada por magnesio, hexaclorobenceno; T.H.F. y cloruro de bencilo, se suprimió la calefacción cuando la solución empezaba a tomar color marrón, se añadió benceno y se mantuvo la agitación hasta agotamiento del magnesio. Sin interrumpir la corriente de nitrógeno se enfrió a  $0^\circ\text{C}$ , y se añadió el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  sólido en pequeñas porciones. Durante la adición del compuesto de níquel se observó ya la formación de un producto amarillo. Añadido todo el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , se mantuvo aún la agitación durante media hora. Se separó por filtración el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  de color amarillo, se lavó con agua para eliminar el cloruro de magnesio y se sometió a la sublimación al vacío, para eliminar el hexaclorobenceno; como en el método anterior, se recristalizó la sustancia en mezclas de acetona

y benceno y se secó al vacío en pistola de desecación.

El análisis elemental de la sustancia recristalizada, preparada por cualquiera de los procedimientos indicados, confirma la naturaleza de la sustancia obtenida. Su caracterización se completó con el estudio de sus espectros visible, ultravioleta e I.R. que se comentarán más adelante.

4.2.2.- Bromo(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)níquel (II),  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Vistas las dificultades encontradas en la preparación del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , se desistió inicialmente de confirmar el método dado por Mac Kinnon y West para la preparación del correspondiente compuesto bromado. En un primer intento de obtenerlo por otra vía, se trató de adaptar a esta sustancia el método seguido por dichos autores para preparar el compuesto análogo de iodo. Se ensayó pues la ebullición a reflujo de la solución acética del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  con KBr. Transcurridas unas horas, la solución filtrada, después de evaporada a sequedad en el rotavapor, dejó un residuo amarillo del cual se eliminó el exceso de haluro alcalino por extracción con agua. Recristalizado el producto en acetona, resultó ser esencialmente la sustancia inicial. Sólo se pudo apreciar una diferencia de un par de  $m\mu$ , en la posición del máximo en el espectro visible, diferencia que no puede estimarse significativa. En el espectro I.R. se ob

servó la insinuación de una banda a  $305 \text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuida al enlace Ni-Br según se indica en otro apartado, y también una ligera reducción de la intensidad en las bandas atribuibles al enlace Ni-Cl a  $340\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$ . Podía deducirse de todo ello que la sustitución sólo había sido parcial. También el contenido total de halógeno dado por el análisis confirmaba el carácter parcial de la sustitución lograda.

Se probó después de sustituir el KBr por LiBr, dado que la mayor solubilidad de esta sal en acetona permite operar con disoluciones más concentradas.

Se añadió, pues, exceso de LiBr a la disolución de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en acetona, y se calentó a reflujo durante unas horas. Transcurrido este tiempo se filtró la solución y se concentró a sequedad; el residuo se lavó con agua para eliminar las sales alcalinas y se recristalizó en acetona, obteniéndose así el  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  de color amarillo.

Dado que el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  se había obtenido sin dificultad por reacción directa del magnesio, hexaclorobenceno y  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , se aplicó también este método a la obtención del derivado bromado.

Con cantidades de magnesio y hexaclorobenceno dobles de las estequimétricas, una mezcla de T.H.F. y benceno (1:1) y una cantidad de cloruro de bencilo como iniciador, y con la única diferencia de utilizar ahora el  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  como producto de partida, se logró separar



un producto amarillo que se purificó del modo indicado para el compuesto de cloro, y resultó ser el compuesto organometálico bromado.

Se intentó por último la obtención del  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  por el método dado por Mac Kinnon y West, si bien operando en la forma que habíamos establecido para el correspondiente compuesto de cloro.

Las soluciones de bromuro de pentaclorofenil magnesio se prepararon a partir de magnesio, hexaclorobenceno, T.H.F. y 1-2 dibromoetano. Se mantuvo la calefacción de la mezcla sólo hasta lograr la iniciación de la reacción, se añadió benceno y se mantuvo la agitación hasta que se hubo agotado todo el magnesio. Sobre la solución resultante, enfriada a  $0^\circ\text{C}$ , se añadió, en pequeñas porciones, el  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  sólido, observándose durante la adición la formación de un producto amarillo, el  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . El producto, separado por filtración, se purificó como se ha descrito para la preparación del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Por último, se logró preparar también el  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  al añadir  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  a las soluciones de cloruro o bromuro de pentaclorofenilmagnesio, a pesar de que como se ha indicado anteriormente, Mac Kinnon y West no lograron aislar ningún producto definido al emplear  $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$  en sus intentos de obtener el  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Los resultados del análisis elemental del pro

ducto purificado, obtenido por cualquiera de los métodos indicados, corresponde al  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  descrito por Mac Kinnon y West. La caracterización de esta sustancia se completó mediante el estudio espectral que se comentará más adelante.

4.2.3.- Iodo(pentaclorfenilo)bis(trifenilfosfina)niquel (II),  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

El intercambio de halógenos -cloro por yodo descrito por Mac Kinnon y West, se produce sin dificultad alguna, al hervir a reflujo la solución acetónica de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  con K.I. La composición elemental del producto resultante es correcta.

No obstante se consideró interesante investigar también, en este caso, la reacción directa utilizada con éxito en la obtención de los compuestos de cloro y de bromo. Se partió para ello del  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (21) obtenido mediante ebullición a reflujo de la solución butanólica de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con K.I. seguida de la separación del residuo sólido por filtración, y de la adición de solución hirviente de trifenilfosfina en butanol al filtrado anterior. La sustancia, de color marrón, cristaliza al enfriar la mezcla.

La reacción directa consistente en la obtención del cloruro de pentaclorofenilmagnesio en presencia del  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , y realizada en la forma indicada para los compuestos análogos de cloro y bromo, condujo a la

obtención del  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , según pudo comprobarse mediante el análisis y el comportamiento espectral de la sustancia, que serán considerados posteriormente.

4.3.- Caracterización y propiedades de los compuestos de tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  (X:Cl, Br, I).

Los compuestos con ligandos cloro o bromo son de color amarillo, el que posee el ligando iodo tienen color marrón.

Son sustancias solubles en disolventes no polares como benceno, tolueno, xileno y también en acetona, tetracloruro de carbono y cloroformo; poco solubles en alcohol. Son insolubles en agua.

Los resultados analíticos obtenidos para estas sustancias, junto a los calculados y a los dados en la bibliografía para las mismas, figuran en la tabla nº 4.1.

Su descomposición térmica se inicia a las temperaturas de 240 - 250; 230 - 235; 200 - 210°C, respectivamente, para los compuestos con X=Cl, Br o I. Las temperaturas dadas por Mac Kinnon y West son 255 - 258°C, 250°C, 205 - 220°C.

Todas éstas sustancias son diamagnéticas lo que indica una geometría plano cuadrada.

Las conductividades molares de las disoluciones en acetona de estos compuestos son: 8,7, 9,8 y 11,7  $\text{ohm}^{-1}$ .

Tabla nº 4.1.

Sustancia	C		H		Cl		Br		Ni	
	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.
[NiCl(C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	58,07	58,5	3,48	3,6	24,50	23,8	—	—	6,76	6,6
		57,6(±)		3,8(±)		24,3(±)				
[NiBr(C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	55,24	55,2	3,31	3,2	19,42	19,6	8,75	8,8	6,43	6,3
		57,5(±)		3,6(±)	Total halógeno		27,4(±)			
[NiI(C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	52,55	52,9	3,15	3,5	18,47	18,7	—	—	6,12	6,0
		54,5(±)		3,8(±)		18,7(±)				

(±) Valores citados en la bibliografía (4).

$\text{cm.}^2 \text{ mol.}^{-1}$  para los derivados clorado, bromado e iodado respectivamente, a temperatura ambiente.

Estos valores indican que todos ellos son no iónicos en disolución. Para los compuestos análogos de dos iones, se encuentran valores del orden de  $200 \text{ ohm.}^{-1} \text{ cm.}^2 \text{ ml.}^{-1}$  (29).

Las características de los espectros de absorción de estas tres sustancias en solución bencénica, para el intervalo comprendido entre 800 y 260  $m\mu$ , figuran en la tabla nº 4.2.

Tabla nº 4.2.

Sustancia	Posición de los máximos ( $m\mu$ ) y coeficientes de extinción.
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	442 ( $\xi = 5,7 \times 10^2$ ); 332 ( $\xi = 15,4 \times 10^3$ ); 282 ( $\xi = 17,1 \times 10^3$ ).
$[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	452 ( $\xi = 3,5 \times 10^2$ ); 338 ( $\xi = 11,3 \times 10^3$ ); 280 ( $\xi = 22,6 \times 10^3$ ).
$[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	463 ( $\xi = 4,8 \times 10^2$ ); 329 ( $\xi = 8,2 \times 10^3$ ); 282 ( $\xi = 22,0 \times 10^3$ ).

Los citados autores, Mac Kinnon y West, que describieron por primera vez estos compuestos se limitaron a señalar la existencia en el espectro de una ancha banda centrada a  $22.600 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  (442  $m\mu$ );  $22.400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  (446  $m\mu$ ) y  $21.400 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  (467  $m\mu$ ) respectivamente, para aquellos compuestos de cloro, bromo e iodo sin indicar el disolvente empleado, ni el coeficiente de extinción.

Los valores indicados en la tabla permiten apre

ciar un claro corrimiento del máximo de absorción visible, hacia mayores valores de  $\lambda$ , al aumentar el peso atómico del ligando halogenado, de acuerdo con la posición de estos ligandos en la serie espectroquímica.

En relación con el espectro I.R. de estas sustancias y de los preparados por primera vez en este trabajo, se efectúa un detenido estudio en el apartado 7. de esta Memoria, encaminado a la asignación de las bandas observadas.

Bastará adelantar aquí, que en todas ellas se observan las bandas propias del grupo pentaclorofenilo coordinado y las de la trifenilfosfina, en las mismas posiciones; la vibración que hemos asignado al enlace Ni-C, en posición ligeramente diferente, al variar el halógeno que ocupa la posición trans respecto al grupo  $C_6Cl_5$ ; y, además, bandas atribuibles al enlace M-X en los compuestos con ligandos cloro y bromo. En el compuesto iodado, la banda quedaría fuera del límite inferior del intervalo espectral estudiado, de acuerdo con el corrimiento esperado de las vibraciones M-X, hacia mayores valores de  $\lambda$ , al aumentar el peso atómico del halógeno.

4.4.- Preparación de nuevos compuestos de fórmula general  
 $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

No era improbable que tuviesen estabilidad poco diferente y condiciones de formación análogas, otros compuestos del tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en los que en vez de ser X uno de los halógenos Cl, Br o I, fuese un ligando perteneciente al grupo de los pseudohalógenos. En efecto, ha sido posible preparar tres nuevos compuestos de coordinación de esta clase, con ligando tiocianato, cianato o azida.

4.4.1.- Isotiocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) níquel(II)  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Dada la pequeña solubilidad en acetona del  $\text{KCl}$ - $8,7 \times 10^{-5}$  g. en 100 g. a  $20^\circ\text{C}$ - y la notable solubilidad en este disolvente del  $\text{KNCS}$ , se ensayó la sustitución del cloro por el grupo  $\text{NCS}$ , hirviendo a reflujo la solución acetónica del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  con exceso de  $\text{KNCS}$ . Separado el sólido de la solución fría amarilla y concentrada ésta a sequedad en el rotavapor, se eliminaron las sales solubles del residuo por extracción con agua y se recristalizó el producto en benceno. El análisis químico y sus características espectrales corresponden al  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  según se comenta más adelante.

Se intentó entonces la preparación de esta sustancia mediante el proceso directo, comentado anteriormente en relación con los compuestos ya conocidos de cloro,

bromo e iodo. En este caso, el producto de partida fué el  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2]$  que se obtiene por un método análogo al indicado para el  $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , siguiendo las indicaciones dadas por Venanzi (21).

Realizada la reacción directa en la forma ya indicada, se logró separar un producto blancuzco cuyo análisis no corresponde al producto buscado, y en cuyo espectro IR se insinúan tan sólo las bandas propias del grupo  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ . Puede admitirse pues que la reacción sólo se ha producido en proporción muy reducida.

4.4.2.- Isocianato (pentaclorofenilo) bis (trifenilfosfina) níquel(II)  $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Una vez lograda la sustitución del cloro por el grupo NCS, en la forma indicada, se ensayó igualmente la preparación del  $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  por ebullición a reflujo del compuesto de cloro con un gran exceso del  $\text{KNCO}$ .

Siguiendo un camino totalmente análogo y recristalizado el producto en benceno, se obtuvo una sustancia amarilla, cuyo análisis y propiedades permiten caracterizarla como  $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , según se detalla en el apartado 4.5.

4.4.3.- Aziduro(pentaclorofenilo) bis (trifenilfosfina) níquel(II)  $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Mediante un procedimiento totalmente análogo a los seguidos en la obtención de los nuevos compuestos



indicados, se obtuvo el  $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  al calentar a reflujo, durante unas horas, el correspondiente compuesto de cloro con un exceso de aziduro de sodio.

Esta sustancia, recristalizada en benceno, es de color anaranjado. Como se considera en el apartado 4.5 el análisis elemental de esta sustancia y sus demás características permiten caracterizarla como el compuesto derivado de la sustitución del ligando cloro por el grupo azida en el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

#### 4.5.- Caracterización y propiedades de los nuevos compuestos de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (X=NCS, NCO, $\text{N}_3$ ).

Estas sustancias son solubles en disolventes no polares como benceno, xileno, tolueno y también en cloroformo, tetracloruro de carbono y acetona; poco solubles en alcohol e insolubles en agua.

Los resultados analíticos obtenidos para estos nuevos compuestos, junto con los valores calculados para los mismos, se indican en la tabla 4.3.

Según el grupo X sea tiocianato, cianato o aziduro, las temperaturas de descomposición son, respectivamente, 220-225, 230-235 y 195-205°C. Si se tiene en cuenta la temperatura de descomposición de los compuestos con cloro, bromo e iodo, se observa una inestabilidad creciente en función de la naturaleza del ligando X, en el

Tabla nº 4.3.

Sustancia	C		H		Cl		N		Ni	
	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.
$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	57,95	57,4	3,40	3,6	19,90	20,1	1,57	1,5	6,59	6,4
$[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	58,97	59,7	3,45	3,7	20,24	20,0	1,60	1,5	6,71	6,6
$[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	57,64	58,1	3,45	3,4	20,24	20,2	4,81	4,6	6,71	6,6

sentido: Cl, Br, NCO, NCS, I, N<sub>3</sub>.

Las disoluciones acetónicas de estas sustancias presentan, a temperatura ambiente, conductividades molares de 5,8 ; 3,0 y 3,2 ohm.<sup>-1</sup> cm.<sup>2</sup> mol.<sup>-1</sup> respectivamente, para los compuestos con ligandos tiocianato, cianato y aziduro. Estos valores permiten suponer que todos estos compuestos se comportan como no iónicos en disolución. Compuestos organometálicos análogos susceptibles de dar dos iones, tienen una conductividad molar en acetona del orden de los 200 ohm.<sup>-1</sup> cm.<sup>2</sup> mol.<sup>-1</sup> (29).

Las susceptibilidades magnéticas de estos compuestos indican que todos ellos son diamagnéticos, lo que está conforme con una disposición plano-cuadrada de los ligandos. El Ni<sup>2+</sup>, con configuración d<sup>8</sup>, tiene todos los electrones apareados en un entorno plano-cuadrado, mientras que en un entorno tetraédrico estos compuestos serían paramagnéticos. En la determinación de las susceptibilidades magnéticas, se han encontrado en ocasiones, especialmente con el [Ni(NCS)(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], resultados poco reproducibles, que indican la presencia de una impureza paramagnética o ferromagnética. Dada la gran sensibilidad de esta técnica (partes por millón) pequeñas trazas de sal de níquel(II) o de níquel metálico, formadas por un inicio de descomposición de estos compuestos, pueden ser ya suficientes para dar estos resultados.

En la tabla 4.4. se indica la posición de los máximos de absorción observados en el espectro de estas sustancias en solución bencénica. Espectros realizados

en otros disolventes como acetona y alcohol que permitieron leer absorbancias hasta los 200m $\mu$  no dieron nuevas bandas de absorción.

Al comparar la posición del máximo observado en la zona visible, en la serie de compuestos estudiados del tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , se observa que la frecuencia decrece al variar la naturaleza del grupo X, en el sentido NCS, NCO, Cl, N<sub>3</sub>, Br, I; lo que está de acuerdo con el orden de colocación de estos ligandos en la serie espectroquímica.

Tabla nº 4.4.

Sustancia	Posición de los máximos (m $\mu$ ) y coeficientes de extinción ( $\epsilon$ )
$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	426 ( $\epsilon = 8,9 \times 10^2$ ); 340 ( $\epsilon = 8,9 \times 10^3$ ); 292 $\pm$ ; 282 ( $\epsilon = 15,9 \times 10^3$ ).
$[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	427 ( $\epsilon = 8,4 \times 10^2$ ); 324 ( $\epsilon = 17,5 \times 10^3$ ); 280 ( $\epsilon = 16,3 \times 10^3$ ).
$[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	450 ( $\epsilon = 9,4 \times 10^2$ ); 345 ( $\epsilon = 7,1 \times 10^3$ ); 278 ( $\epsilon = 22,0 \times 10^3$ ).

( $\pm$ ) Inflexión bastante clara.

El hecho de que un máximo de absorción se presente a mayor frecuencia en el  $[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  que en el compuesto con cloro, permite afirmar que el grupo tiocianato está coordinado al átomo de níquel por medio del nitrógeno; y por tanto se trata de un compuesto de coordinación con el ligando isotiocianato. Si la coordinación se efectuase por el átomo de azufre, el máximo de absorción aparecería practi-

camente a la misma frecuencia que en el compuesto con el ligando cloro, dada la posición admitida para el anión tiocianato en la serie espectroquímica según se coordine al átomo central por el átomo de nitrógeno o por el de azufre(24).

En el compuesto con el ligando cianato, es muy posible que la coordinación se produzca igualmente por medio del átomo de nitrógeno, dada la pequeña diferencia observada en la posición de los máximos de absorción en la zona visible (426 y 427 m $\mu$ .)

Los espectros I.R. de estas sustancias, que se consideran con detalle en otro apartado, confirman la naturaleza de estos compuestos. Además de las bandas propias de la trifenilfosfina y del grupo pentaclorofenilo, aparecen las bandas derivadas de la presencia de los grupos NCS, NCO y N<sub>3</sub> respectivamente, que permiten confirmar que la unión de los ligandos NCS y NCO al átomo de níquel se efectúa, en ambos casos, por intermedio del átomo de nitrógeno.

4.6.- Intentos infructuosos de obtención de otros nuevos compuestos de tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

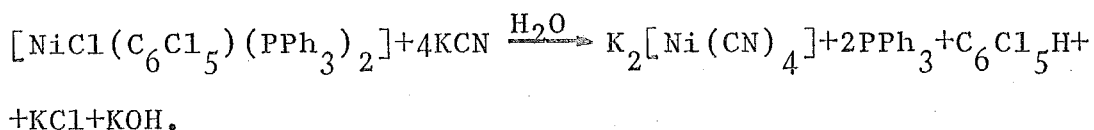
Mediante el procedimiento anteriormente indicado, que condujo a la obtención de nuevos compuestos de tipo  $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en los que X es tiocianato, cianato y aziduro, se intentó la preparación de compuestos análogos con los aniones cianuro, nitrato, nitrito y acetato.

4.6.1.- Intentos de obtención del  $[\text{Ni}(\text{CN})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

No tuvo éxito el intento de obtener esta sustancia calentando a reflujo durante varias horas la solución acetónica de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  con exceso de KCN. De la solución filtrada, evaporada a sequedad, se obtuvo un residuo que, después de lavado y recristalizado en mezcla de acetona y benceno, resultó ser el compuesto clorado inicial.

Se repitió el proceso aunque empleando un disolvente mixto formado por acetona, benceno y unas gotas de agua, a fin de poder disponer de soluciones más concentradas de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y de KCN. Después de unos minutos de calefacción a reflujo se observó la desaparición del color amarillo y la aparición de un sólido blanco que se mantenía en suspensión. Enfriada la solución, se separó el residuo blanco, que resultó ser esencialmente  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ ; y de la solución incolora por evaporación a sequedad se recuperó un producto en el que pudo detectarse la presencia de  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PPh}_3$  libre, y  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$ ,

mediante espectro I.R. Tal vez el proceso total pueda expresarse en presencia de agua mediante la ecuación:



De momento no se ha investigado cuantitativamente el proceso.

En relación con estos resultados conviene señalar que en la bibliografía se indican muchas reacciones de sustitución por bromo, iodo o tiocianato a partir de derivados organometálicos análogos a los aquí considerados, pero son escasos los derivados cianurados descritos. Aunque Calvin y Coates (18), logran separar el  $[\text{Pd}(\text{CN})\text{Me}(\text{PET}_3)_2]$  a partir del  $[\text{PdBrMe}(\text{PET}_3)_2]$  con exceso de KCN, el derivado cianurado forma un aceite difícil de cristalizar. Recientemente Laguna (25) ha obtenido el  $[\text{Au}(\text{CN})(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$  por calefacción a reflujo del  $[\text{AuCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PPh}_3]$  con KCN en acetona.

Por otra parte Venanzi (21) que describe los compuestos de tipo  $[\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2]$  con X=Cl, Br, I, NCS, y  $\text{NO}_3$ , señala que no logró obtener aquellos compuestos con X=CN,  $\text{NO}_2$  ó F.

#### 4.6.2.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Dado que el compuesto  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$  está descrito en la bibliografía (21), se probó de obtener el  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  mediante el método directo a partir de magnesio, hexaclorobenceno y  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ , de

modo análogo a como se había obtenido el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ . En ninguno de los intentos realizados se logró separar un producto definido.

Se intentó después la preparación del citado compuesto por reacción a reflujo de la disolución del  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en benceno con exceso de  $\text{AgNO}_3$ . A los pocos minutos se observó la aparición de un precipitado blanco, que se ennegrecía con el tiempo. Cuando transcurridas dos horas se separó el residuo por filtración pudo reconocerse en él, además del  $\text{AgCl}$  y algo de  $\text{Ag}$  metálica, una parte soluble en agua conteniendo  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ . Al concentrar la solución se separaron cristales blancos, que funden sin aparente descomposición a  $220\text{--}225^\circ\text{C}$  y que contienen plata pero no níquel. En el espectro I.R. de esta sustancia se observan las bandas debidas a la trifenilfosfina pero no aparecen las debidas a los grupos pentaclorofenilo, ni practicamente tampoco las de nitrato. El ensayo de Beilstein resultó positivo. Debe tratarse posiblemente de un complejo de plata con trifenilfosfina como ligando, cuya naturaleza no se ha investigado. En el espectro I.R. del residuo obtenido al evaporar la solución bencénica residual, a sequedad pudo apreciarse la existencia del producto de partida, lo que indica que la reacción compleja observada es sólo parcial. Otras pruebas realizadas a menor temperatura, con otros disolventes (acetona o mezclas de acetona y benceno) con cantidades estequiométricas de  $\text{AgNO}_3$  o evitando la acción de la luz tampoco dieron resultados satisfactorios.



#### 4.6.3.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Dado que Chatt y Shaw(7) lograron preparar el  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)(1\text{-naftilo})(\text{PET}_2\text{Ph})_2]$  al calentar a reflujo una disolución acetónica de  $[\text{NiBr}(1\text{-naftilo})(\text{PET}_2\text{Ph})_2]$  con  $\text{NaNO}_2$ , se intentó el proceso análogo con el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Prolongado el proceso durante unas horas, y concentrada la solución resultante a sequedad, el espectro I.R. del producto recristalizado en acetona coincidía con el correspondiente al compuesto clorado inicial.

Se probaron también reacciones análogas con disoluciones de  $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  ó  $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  y  $\text{KNO}_2$  ó  $\text{NaNO}_2$ , sin observarse reacción sensible.

Por último se estudió la reacción del  $\text{AgNO}_2$  con las soluciones de  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$  en acetona o benceno a temperatura ambiente. Transcurridos unos minutos, se observó la aparición de un precipitado blanco que se ennegrecía a la acción de la luz. Después de dos horas, en el residuo negruzco lavado con benceno podía reconocerse la presencia de  $\text{AgCl}$  y de una parte soluble en agua que contenía  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{Ag}^+$ . De la solución bencénica concentrada se separaron unos cristales blancos que fundían con descomposición alrededor de los  $210^\circ\text{C}$ , y que contenían plata, pero no níquel. En el espectro I.R. de esta sustancia no se observaron las bandas debidas al  $\text{C}_6\text{Cl}_5$ . En cambio se aprecian claramente las debidas a la trifenilfosfina y al grupo  $\text{NO}_2^-$ . No se

ha investigado la naturaleza de estos cristales. La solución bencénica residual contiene aún producto de partida.

Si la reacción se realiza calentando la mezcla a reflujo, el resultado es análogo.

#### 4.6.4.- Intentos de obtención del $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Resultó también infructuoso el intento de lograr la sustitución del cloro por acetato en el compuesto clorado  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , por calentamiento a reflujo de la solución acetónica de esta sustancia con exceso de acetato de plata. Transcurridos unos minutos se produjo una turbidez blanca, y después de calentar a reflujo durante dos horas, en el residuo negruzco lavado con benceno, pudo reconocerse  $\text{AgCl}$  y además en la porción soluble en agua:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Ac}^-$ . De la solución bencénica concentrada se separó una parte del compuesto clorado inicial, (según se deduce del espectro I.R.) impurificado con unos cristales blancos, cuya naturaleza no se investigó. En este caso, la reacción parece tener un alcance muy reducido.

4.7.- Intentos de obtención del compuesto  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$

Al principio se trató de obtener el  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$  con dos ligandos pentaclorofenilo mediante el proceso directo, a partir del  $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  y gran exceso de magnesio y hexaclorobenceno. En todos los intentos realizados se obtuvo sólo el compuesto monosustituido  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Se probó también la obtención de este compuesto, por reacción entre el compuesto organometálico con un ligando pentaclorofenilo el  $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ , magnesio y hexaclorobenceno. Se utilizó xileno en lugar de benceno como líquido de reacción, por su punto de ebullición, esperando que la mayor temperatura alcanzada en el reflujo podría facilitar la sustitución del segundo ligando cloro por otro grupo pentaclorofenilo. No obstante sólo se logró recuperar el compuesto de partida.

5.- PREPARACION Y ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS DE PALADIO DE TIPO  $[\text{PdX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

5.1.- Preparación del cloro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II),  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ .

Como ya se ha indicado anteriormente, el único compuesto organometálico de paladio con fosfinas terciarias y grupos perclorados como ligandos que ha sido descrito en la bibliografía es el  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ , preparado por Rausch y Tibbets en 1970 (5). Estos autores obtienen dicho compuesto al añadir  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  sobre las soluciones de cloruro de pentaclorofenilmagnesio en T.H.F. enfriadas a  $-10^\circ\text{C}$ . Indican en su trabajo que una vez añadido todo el compuesto de partida, mantienen la mezcla a  $-10^\circ\text{C}$  durante media hora, la llevan después a  $50^\circ\text{C}$ , cuya temperatura conservan aún treinta minutos y después calientan a reflujo durante cinco minutos más. Después de evaporar el disolvente y tratar el residuo con benceno logran separar una mezcla de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$  y  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ , que purifican por cromatografía en capa fina. Se obtiene así el  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que por calefacción al vacío se transforma finalmente en el  $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ , con un rendimiento del 12%.

Al tratar de obtener el compuesto análogo con trifenilfosfina, en los primeros intentos se aplicó este mismo procedimiento al  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ , obtenido al añadir una solución etanólica de trifenilfosfina a la