



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

solución de cloruro de paladio(II) en ácido clorhídrico (1:1) (30). En todos los ensayos realizados, al añadir a la solución de magnesiano el $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, quedaba esta sustancia en suspensión, y no pudo obtenerse cantidad alguna de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$. Tampoco dió mejor resultado el método dado por Mac Kinnon y West para la obtención de los compuestos análogos de níquel, comentado detenidamente en el apartado anterior. En todas las pruebas realizadas quedaba el $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ sin reaccionar.

Se ensayó entonces la aplicación del método directo, que había dado buenos resultados en la preparación de los compuestos de fórmula $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ con $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Operando de modo análogo al descrito en la obtención de los compuestos de níquel, se preparó el magnesiano en presencia de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ con cantidades de magnesio y hexaclorobenceno dobles de las estequiométricas. El producto obtenido así, de color amarillo, visto al microscopio resultó estar formado por una mezcla de cristales blancos y amarillos.

En el espectro I.R. de este precipitado, aparecían las bandas debidas al grupo pentaclorofenilo coordinado; pero la intensidad de éstas en relación con las bandas de la trifenilfosfina era menor que la observada en los espectros I.R. de los compuestos análogos de níquel.

Con mayor exceso de magnesio y de hexaclorobenceno se obtuvo finalmente el $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

Se utilizó una mezcla formada por magnesio, hexaclorobenceno y $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en proporciones molares 4:4:1, benceno y T.H.F. como disolvente, y unas gotas de cloruro de bencilo como iniciador de la reacción. La operación se realizó en la forma que se detalla en la parte experimental. Los cristales obtenidos, lavados con agua para eliminar el cloruro de magnesio, y sometidos después a sublimación para eliminar el hexaclorobenceno, pudieron ser recristalizados en benceno y secados en una pistola de desecación. Esta nueva sustancia obtenida se caracterizó como $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ por su análisis elemental y por su espectro I.R., como se comenta en el apartado siguiente.

5.2.- Caracterización y propiedades del $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

El nuevo compuesto de paladio obtenido, $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ es de color blanco. Es soluble en los disolventes orgánicos no polares como benceno y tolueno; pero su solubilidad es menor que la del compuesto análogo de níquel. Es soluble en cloroformo y tetracloruro de carbono, poco soluble en acetona y eter y prácticamente insoluble en alcohol.

En la tabla 5.1., se dan los resultados analíticos obtenidos para ésta sustancia, junto con los valores calculados para la misma.

Tabla 5.1.

C		H		Cl		Pd	
Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.
54,8	55,00	3,4	3,32	23,0	23,22	11,3	11,62

La descomposición térmica de este compuesto se inicia a los 280°C, y aunque no se pueda hablar de una fusión sin descomposición, alrededor de los 290°C se observa un líquido transparente. Esta temperatura de descomposición es bastante superior a la del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (240-250°C) lo que parece confirmar la mayor estabilidad térmica de los compuestos de paladio respecto a los de níquel.

Esta sustancia es estable al aire y en disolución. No se ha observado ninguna tendencia a fijar humedad del aire y formar hidratos, como ocurre en el compuesto descrito por Rausch y Tibbets, con la PPh_2Me .

Al determinar la susceptibilidad magnética de ésta sustancia, se obtiene un valor negativo que indica el carácter diamagnético de la misma y por tanto su geometría plano cuadrada.

Algunos autores(31) estudian la isomeria cis/trans en los compuestos de tipo $[\text{MXY}(\text{PR}_3)_2]$ mediante el número de bandas, debidas a los enlaces M-P, que aparecen en el espectro I.R. Pues si bien tanto en el isomero cis (perteneciente al grupo puntual de simetría C_s), como en el isómero trans (grupo C_{2v}), los dos mo-

dos de vibración asignados esencialmente al enlace M-P, son activos en el I.R., en este último isómero sólo se observa una banda debida a estas vibraciones, ya que el modo de vibración simétrico da una banda demasiado débil para ser observada. En nuestro caso no es posible aplicar estos razonamientos, ya que las bandas debidas a los enlaces M-PPh₃ caen fuera del límite inferior del espectrofotómetro empleado. Por analogía con todos los compuestos de tipo [MXR(PR'₃)₂] (M=Ni, Pd) descritos, y especialmente con el [PdCl(C₆Cl₅)(PPh₂Me)₂] al que se le asignó la configuración trans por estudios de R.N.M. de los hidrógenos del grupo metilo de la fosfina, suponemos que el nuevo [PdCl(C₆Cl₅)(PPh₃)₂] tiene también configuración trans. Otro hecho que puede avalar esta suposición es que el compuesto de partida [PdCl₂(PPh₃)₂] presenta configuración trans y normalmente las reacciones de sustitución en complejos plano cuadrados se realizan con retención de la configuración (66).

Las disoluciones acetónicas de este compuesto tienen una conductividad molar suficientemente pequeña (4,2 ohm.⁻¹ cm.² mol.⁻¹) para poder admitir esta sustancia queda prácticamente sin disociar en dicha disolución.

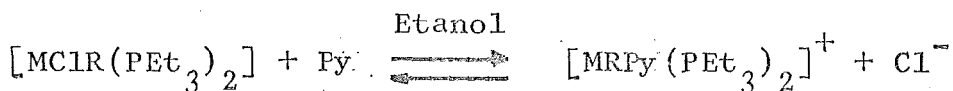
En el espectro U.V. de las disoluciones benzenicas de [PdCl(C₆Cl₅)(PPh₃)₂] se observa una intensa banda a 300 mμ (ε = 3,4.10⁴) y otra de menor intensidad a 280 mμ (ε = 1,4.10⁴).

En el espectro I.R. de este compuesto, que se discute en el apartado 7 de ésta Memoria, junto a las ban

das debidas a la trifenilfosfina y al grupo pentaclorofenilo, aparece una banda a 305 cm.^{-1} que se asigna al enlace Pd-Cl; y otra a 582 cm.^{-1} , que se puede atribuir al enlace Pd-C.

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

Dada la gran similitud de propiedades físico-químicas y aún de estabilidad existente entre el $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, cabía esperar que a partir del nuevo compuesto de paladio, se podría preparar una serie de nuevos derivados de este tipo, por sustitución del átomo de cloro por otros halógenos o pseudohalógenos, mediante reacciones de metátesis con las correspondientes sales alcalinas. Esta suposición venía reforzada por el hecho de que las velocidades de las reacciones de sustitución en compuestos análogos disminuye poco al pasar de compuestos de níquel a los de paladio. Así, Basolo y colaboradores (32) al estudiar las reacciones de sustitución:



donde R= o-tolilo ó mesitilo y M= Ni, Pd y Pt, encontraron que las velocidades de reacción están en la relación 5×10^6 (Ni); 10^5 (Pd): 1 (Pt) cuando R es o-tolilo; y cuando R es mesitilo existe aún menos diferencia entre aquellas velocidades: 2×10^4 (Ni) y 1 (Pt), aunque con este ligando no se citan valores para el compuesto de Pd. Este distinto comportamiento lo atribuyen dichos

autores a la mayor facilidad que tienen níquel y paladio en comparación al platino, de aumentar su número de coordinación a cinco, para formar el producto intermedio de la reacción mediante un mecanismo S_{N2} . Ahora bien, si R es mesitilo, debido al llamado efecto "orto", comentado en un apartado anterior de esta Memoria, los grupos metilo en orto, colocados en un plano perpendicular al del complejo, bloquean las posiciones de ataque por encima y debajo del metal, de modo que la diferencia de velocidades será ahora menor. Como sea que el grupo pentaclorofenilo, al igual que el mesitilo presenta efecto "orto", es de esperar que la velocidad de las reacciones de sustitución del átomo de cloro por otros grupos monovalentes no sea muy distinta en el $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a la observada en el caso del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

Debido a la poca solubilidad del $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en acetona, todas las reacciones de sustitución se realizaron en mezclas de acetona y benceno, a fin de poder utilizar soluciones bastante concentradas tanto del compuesto inicial como de las sales alcalinas de los aniones que se querían introducir en el complejo.

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

Se intentó la obtención de este complejo, calentando a reflujo durante varias horas una disolución de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en acetona y benceno con un exceso de KBr. La solución filtrada y concentrada a sequedad a

presión reducida, en un evaporador rotatorio, dejó un residuo que, una vez lavado con agua, se recristalizó en benceno. Se obtuvieron así unos cristales blancos, cuyo espectro I.R. coincidía con el producto de partida, observándose claramente la banda a 305 cm.^{-1} que hemos asignado al enlace Pd-Cl. En un segundo ensayo, se substituyó el KBr por el LiBr, dada la mayor solubilidad de la sal de litio en acetona. Operando de modo análogo, se logró obtener una sustancia cristalina blanca, cuyo análisis elemental y propiedades espectrales permiten asignarle la fórmula $[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, según se detalla en otro apartado.

5.3.2.- Iodo(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)paladio (II), $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

Como la solubilidad del KI en acetona es apreciable (2,84 g./100 cc. a 20°C), la obtención del $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ pudo lograrse sin dificultad al calentar a reflujo, durante unas horas, una disolución de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en acetona y benceno con un exceso de KI. A los pocos minutos, la solución inicialmente incolora va tomando un color amarillo, lo que indica que la substitución del Cl por el I se produce rápidamente. Procediendo de igual forma que para el compuesto bromado, se obtiene el $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en forma de cristales amarillos. La naturaleza queda establecida por el análisis y las características de su espectro IR que se comentarán después.

5.3.3.- Isotiocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II), $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

Este compuesto se prepara por un método análogo al descrito para el $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, aunque dada la poca solubilidad de la nueva sustancia precipita ésta al enfriar la solución, sin que sea necesario el proceso de concentración al vacío. La calefacción a reflujo de la disolución de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en acetona y benceno con un exceso de KNCS, se ha de prolongar durante unas horas. Transcurrido cierto tiempo se observa ya la aparición de turbidez en el medio. El producto impuro de color blanco, es más abundante que en los casos anteriores. Se somete el mismo proceso de purificación descritos para las otras sustancias. A la sustancia obtenida puede asignársele la fórmula $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ según se deduce de los análisis químicos y de las características espectrales que se indican en otro apartado.

5.3.4.- Isocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II), $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

Mediante un proceso completamente análogo al seguido en la obtención de los nuevos compuestos ya indicados, se obtiene el $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ al calentar a reflujo durante unas horas las soluciones de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en acetona y benceno con un exceso de KNCO. La sustancia obtenida recristalizada en benceno, es también de color blanco y su análisis químico y propiedades espectrales permiten caracterizarlo como el $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

5.3.5.- Aziduro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)
paladio(II), [PdN₃(C₆Cl₅)(PPh₃)₂].

Siguiendo un camino análogo al descrito anteriormente, se logró la sustitución del cloro por el grupo aziduro, al refluir las soluciones de [PdCl(C₆Cl₅)(PPh₃)₂] en acetona y benceno con exceso de NaN₃. La solución que inicialmente es incolora va tomando lentamente color amarillo; lo que indica que la velocidad de sustitución es bastante lenta. Debido a que tanto el [PdI(C₆Cl₅)(PPh₃)] como el [PdN₃(C₆Cl₅)(PPh₃)] son de color amarillo, y el producto de partida blanco, se puede seguir en estos casos el proceso de sustitución por el cambio de color de la solución.

De un modo puramente cualitativo, se observa que la sustitución por I es más rápida que con N₃. Este hecho está de acuerdo con la idea de que la velocidad de sustitución en los complejos plano-cuadrados depende del carácter nucleófilo del grupo entrante. Belluco y colaboradores (33) al estudiar las reacciones de sustitución del trans [PtCl₂(Py)₂] encuentran que la velocidad disminuye en el orden: NCS, I, Br, N₃, NO₂; y esta ordenación está de acuerdo con el carácter nucleófilo de estos iones. El hecho de que las soluciones de [PdBr(C₆Cl₅)(PPh₃)₂], [Pd(NCS)(C₆Cl₅)(PPh₃)₂] y [Pd(NCO)(C₆Cl₅)(PPh₃)₂] sean incoloras, al igual que la solución de partida, y que en los compuestos análogos de níquel, discutidos anteriormente, los cambios de color sólo fuesen observados en la preparación del

$[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, no permite comprobar si las velocidades de sustitución en los complejos aquí estudiados sigue el mismo orden en contrario por Belluco y colaboradores.

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 N_3).

Todos los compuestos organometálicos de paladio aquí descritos son sólidos. El $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y el $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ son de color amarillo, mientras que los demás son blancos.

Son solubles en disolventes no polares como benceno y tolueno, solubles en cloroformo y tetracloruro de carbono, poco solubles en acetona y eter y casi insolubles en alcohol.

Son compuestos estables al aire y en disolución, que al igual que el $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, tampoco fijan humedad del medio ambiente.

En la tabla 5.2. figuran los resultados analíticos encontrados junto con los calculados para estas sustancias.

Todas estas sustancias presentan un cierto intervalo de descomposición: 280-285, 275-280, 195-200, 245-250 y 235-240°C para los compuestos con Br, I, NCS, NCO y N_3 , respectivamente. Estas temperaturas son más

Tabla nº 5.2.

Sustancia	C		H		Cl		Br ó N		Pd	
	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.	Calc.	Observ.
$[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	52,47	53,0	3,15	3,2	18,44	18,2	8,32	8,7	11,8	11,2
$[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	50,10	49,9	3,01	2,9	17,60	17,4	-	-	10,33	10,1
$[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	55,02	54,4	3,22	3,3	18,9	18,8	1,49	1,6	11,34	11,2
$[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	55,95	57,0	3,28	3,4	19,22	19,1	1,52	1,5	11,54	11,3
$[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	54,65	54,3	3,27	3,3	19,21	19,0	4,55	4,4	11,53	11,3

elevadas que las correspondientes a los compuestos análogos de níquel, a excepción del que tiene ligando tiocianato. Esta mayor estabilidad de los compuesto de Pd respecto a los de Ni estaría de acuerdo con las consideraciones generales de Chatt y Shaw, citados en el apartado 2. Los resultados de las medidas de conductividad de las disoluciones en acetona anhidra a temperatura ambiente de los nuevos compuestos de paladio se indican en la tabla 5.3.

Tabla 5.3.

Compuestos	Concentración	Conductividad molar
$[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	$1,12 \cdot 10^{-4}$ molar	$4,8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
$[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	5,2
$[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	$0,55 \cdot 10^{-4}$	5,1
$[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	6,9
$[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	1,7

Estos valores están de acuerdo con la constitución atribuida a dichas sustancias y llevan a suponer que la disociación es prácticamente nula en las disoluciones acetónicas.

Las susceptibilidades magnéticas de todas estas sustancias son negativas, lo que indica su diamagnetismo; y por tratarse de compuestos procedentes de un ión d^8 (Pd^{2+}), deben presentar una geometría plano-cuadrada. Aún cuando no se han determinado momentos dipola

res y por tanto no se aportan datos concluyentes, con base a la supuesta configuración trans del $[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ se puede suponer que todos estos compuestos presentan también la configuración trans; ya que como se ha indicado anteriormente, las reacciones de sustitución en complejos plano-cuadrados se realizan normalmente con retención de su configuración (66).

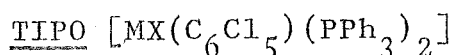
Los espectros I.R., que se consideran detenidamente más adelante, confirman la naturaleza de estos compuestos. Además de las bandas debidas a la trifenilfosfina y al grupo pentaclorofenilo coordinado, aparecen en algunos casos bandas asignables al enlace M-X. Cuando el ligando aniónico es tiocianato, cianato o aziduro, se observan también bandas debidas a estos iones, que permiten afirmar que el átomo coordinador es el nitrógeno tanto en el tiocianato como en el cianato; a pesar de que el paladio es un metal que normalmente se une al tiocianato por mediación del átomo de azufre (61). Se ha hecho notar ya que la presencia de ligandos fosfinas suele determinar que el NCS se coordine al metal por medio del nitrógeno (51). Este hecho se ha interpretado en función de los enlaces π que pueden formarse por la intervención de los electrones de los orbitales no enlazantes del metal y los orbitales "d" vacíos del fósforo, que disminuyen así la posibilidad de que estos electrones del metal pasen a los orbitales antienlazantes del tiocianato, localizados sobre el átomo de azufre, con formación también de enlaces tipo π . En los compuestos aquí estudia-

dos, la presencia del ligando pentaclorofenilo, que también puede emplear los orbitales moleculares antienlazantes (π^*) para aceptar los electrones del metal, haría aún más débil el enlace M-SCN.

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

Aunque resultaron infructuosos todos los intentos realizados en la preparación de compuestos de níquel de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en los que X era CN, NO_3 , NO_2 ó Ac; se realizaron reacciones análogas con el $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y KCN ó AgNO_3 . Si bien estos procesos no se estudiaron tan detenidamente como los relativos a los compuestos del níquel, parece que se producen reacciones de descomposición, análogas a las observadas en los compuestos de níquel.

6.- ALGUNAS REACCIONES QUIMICAS DE LOS COMPUESTOS DE



Puesto que los compuestos organometálicos con enlaces metal-carbono de tipo σ , especialmente cuando el metal es Ni, Pd ó Pt, están relacionados con procesos catalíticos, es interesante conocer el comportamiento de tales enlaces frente a los agentes químicos para poder interpretar mejor las reacciones de catálisis en las que intervienen. Aunque se han realizado algunos estudios en este sentido con compuestos de platino, se conoce muy poco del comportamiento de las sustancias con enlaces níquel-carbono y paladio-carbono(II).

Posiblemente las reacciones más importantes en los compuestos con enlaces metal(II)-carbono de tipo σ sean aquellas en las que se adiciona una molécula del reactivo, con la consiguiente oxidación del metal, para dar un aducto hexacoordinado de M(IV), que puede ser estable o bien descomponerse con formación de un producto de sustitución de M(II). Aunque se conocen compuestos organometálicos estables de Pt(IV), es dudosa la existencia de sustancias análogas de Ni(IV) y Pd(IV); aunque posiblemente lleguen a formarse como productos intermedios en reacciones con reactivos tales como el HCl, MeI, X_2 , etc.

6.1.- Reacción con HCl gaseoso.

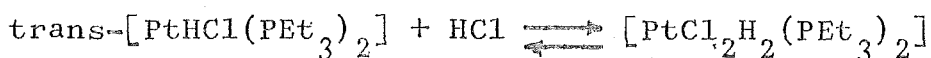
En la reacción de los complejos $[PtR_2L_2]$ con HCl, es posible que intervenga la formación de un com -

puesto de Pt(IV), aunque éste no se haya logrado aislar (6)(7) y se observe únicamente la rotura del enlace metal-carbono, con formación de hidrocarburo.



Belluco y colaboradores (35)(35) han estudiado la cinética de estas reacciones y han encontrado en ambos casos un mecanismo en dos pasos. En el primero de ellos se adiciona HCl y una molécula de disolvente, formando un complejo hexacoordinado de Pt(IV) que se puede formular $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{PEt}_3)_2\text{HMeCl S}]^+\text{Cl}^-$ ó $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{PEt}_3)_2\text{HPh}_2\text{S}]^+\text{Cl}^-$; y en un segundo paso, que es el determinante de la velocidad de reacción, se pierde la molécula de hidrocarburo.

Chatt y Shaw(36) señalan que el $\text{trans}[\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$ adiciona una molécula de HCl dando un aducto inestable, probablemente de Pt(IV), que pierde el HCl regenerando el producto inicial,

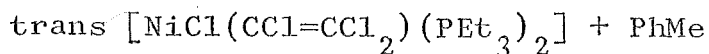
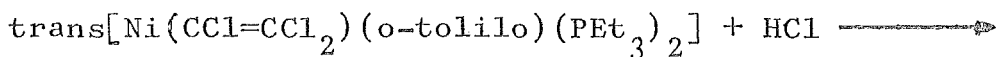


Calvin y Coates(18), en su trabajo sobre los compuestos organometálicos de paladio, indican que los grupos metilo del $[\text{PdMe}_2(\text{PEt}_3)_2]$ son fácilmente sustituidos si se tratan con soluciones alcohólicas de HCl o HBr, con formación de los correspondientes derivados dihalógenos: $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ó $[\text{PdBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$. Se producen reac -

ciones análogas con ácidos más débiles tales como tiofenol y p-nitrofenilacetileno. Según Chatt y Shaw(7) los compuestos organometálicos de níquel son más resistentes a la acción del cloruro de hidrógeno. El trans[Ni(mesitilo)₂(PEt₃)₂] sustituye lentamente un grupo mesitilo por un cloro, y el trans[Ni(mesitilo)₂(PPhEt₂)₂] que es aún más resistente, sólo se transforma en trans[NiCl(mesitilo)(PPhEt₂)₂] después de actuar la corriente de HCl gaseoso sobre la solución de dicho compuesto durante media hora. Wilke y colaboradores (37) sustituyen los grupos etilo del [NiEt₂(bipiridilo)] mediante la reacción con HCl o fenol.



No obstante, la naturaleza del ligando orgánico influye en la posibilidad de rotura del enlace metal-carbono en esta clase de compuestos, por lo que dicha reacción no puede considerarse general. Así Miller y colaboradores (38) encontraron que el grupo triclorovinilo es menos fácilmente sustituido que el grupo fenilo:



Los citados hechos indujeron a investigar la acción del HCl gaseoso sobre las disoluciones de cloroformo de los compuestos estudiados en el presente trabajo. En todos los casos se procedió de la misma manera. A tempera

tura ambiente se hizo burbujear durante seis horas una corriente de cloruro de hidrógeno seco por la solución en cloroformo de las sustancias de fórmula $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$, se evaporó la solución a sequedad y el residuo resultante se recristalizó en benceno o acetona. Los productos formados en la reacción se investigaron mediante los espectros I.R., U.V. y visible. La presencia del ligando cloro se ponía de manifiesto por la existencia de las bandas a $360-340\text{ cm.}^{-1}$ en el compuesto de níquel y a 305 cm.^{-1} en el de paladio. La sustitución completa llevaba inherente la desaparición de las bandas del ligando sustituido. Los máximos de absorción en los espectros electrónicos confirmaron las conclusiones deducidas de los espectros I.R. En la tabla 6.1. se resumen los resultados obtenidos.

Como consecuencia inmediata de estos resultados se deduce en primer lugar la gran estabilidad del enlace $M-C_6Cl_5$, ya que a pesar del gran exceso de $HCl(g)$ utilizado en ningún caso se logra la sustitución del grupo pentaclorofenilo.

Esta estabilidad podría relacionarse con la ya citada del $trans-[NiCl(mesitilo)(PPhEt_2)_2]$ estudiado por Chatt y Shaw, en la que el único ligando orgánico tiene igualmente dos grupos orto, que pueden situarse por encima y debajo del plano fundamental de la molécula. Es posible, no obstante, que el enlace metal-carbono sea más fuerte con ligandos orgánicos perclorados que con ligandos hidrogenados, a la vista de la reacción

estudiada por Miller y colaboradores (38) y de la menor distancia M-C en compuestos con ligando C_6Cl_5 que incluye en aquellos con ligando C_6F_5 .

Tabla nº 6.1.

<u>Compuesto inicial</u>	<u>Producto obtenido</u>
$[NiBr(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[NiBr(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[NiI(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[NiI(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[Ni(NCS)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[Ni(NCS)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[Ni(NCO)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[NiCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[NiN_3(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[NiCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[PdBr(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2] +$ $[PdBr(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[PdI(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]_2$	$[PdI(C_6Cl_5)(PPh_3)_2] +$ $[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2] (\star)$
$[Pd(NCS)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[Pd(NCO)(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$
$[PdN_3(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$	$[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$

(\star) De $[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ se detecta solamente una pequeña cantidad.

Otra hecho evidente parece ser la mayor facilidad de sustitución del grupo colocado en posición trans

respecto al pentaclorofenilo, cuando el átomo central es el paladio. Este resultado concuerda con la conclusión ya citada de Chatt y Shaw respecto a la mayor estabilidad de los compuestos organometálicos de níquel con trietilfosfina.

Así el $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ resiste a la acción del HCl, mientras que el espectro I.R. del producto obtenido por la acción del HCl sobre el $[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ muestra claramente la banda a 305 cm.^{-1} que se atribuye al enlace Pd-Cl. No obstante a 250 cm.^{-1} se sigue observando la banda de absorción asignada al enlace Pd-Br, por lo que debe tratarse de una mezcla, en la que si se tiene en cuenta la intensidad relativa de las bandas debidas a los enlaces Pd-X, parece predominar el compuesto clorado. El iodo tampoco es sustituido en el compuesto de níquel

$[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$; y el correspondiente compuesto de paladio $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ es más resistente que el $[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a la acción del HCl gaseoso, ya que en el espectro I.R. del producto obtenido sólo se insinúa debilmente la banda a 305 cm.^{-1} debida al enlace Pd-Cl, por lo que el alcance de la sustitución del iodo por el cloro debe ser muy pequeña en el compuesto citado de paladio.

Los compuestos análogos de níquel y paladio con ligando tiocianato presentan también distinto comportamiento con el HCl gaseoso. Mientras el compuesto de níquel queda inalterado, en el $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ la sustitución de Cl por NCS es total a las seis horas. Este distinto comportamiento puede explicarse quizá, no sólo

por la naturaleza del átomo central, sino además por estar unido el tiocianato al paladio por el átomo de nitrógeno, cuando la tendencia atribuida al paladio es la de unirse al grupo tiocianato por el átomo de azufre (61). Como en el $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ la unión se realiza a través del nitrógeno, debido tal vez a la presencia de las fosfinas (51), puede pensarse que el enlace Pd-NCS sea más débil.

Los ligandos cianato y aziduro se sustituyen fácilmente por el cloro incluso cuando el átomo central es níquel. Los cuatro compuestos restantes $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ con $\text{M} = \text{Ni}$ ó Pd y $\text{X} = \text{NCO}$ ó N_3 , tienen pues, igual comportamiento frente al HCl. La sustitución en el $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se produce prácticamente de modo inmediato, ya que la solución inicialmente anaranjada de $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se vuelve amarilla (color de las soluciones de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$) casi inmediatamente al actuar las primeras burbujas de HCl gaseoso. En los demás compuestos es difícil observar cambios de color en la disolución que permitan estimar las velocidades de reacción relativas.

6.2.- Reacciones con cloro molecular.

La acción de los halógenos sobre los compuestos organometálicos plano cuadrados estudiados, podría conducir a la formación de compuestos hexacoordinados de M(IV). En la bibliografía se citan casos análogos; así Chatt y Shaw (6) al tratar el cis- $[\text{PtMe}_2(\text{PEt}_3)_2]$ con Cl_2

obtienen el $[\text{PtCl}_2\text{Me}_2(\text{PEt}_3)_2]$; si bien por la acción del I_2 se forman compuestos de sustitución, $\text{trans}-[\text{PtIME}(\text{PEt}_3)_2]$ y $\text{trans}-[\text{PtI}_2(\text{PEt}_3)_2]$, aunque no puede descartarse la intervención de un compuesto intermedio hexacoordinado inestable.

El tratamiento de compuestos análogos de níquel con halógenos conduce normalmente a la descomposición de los mismos; no obstante Chatt y Shaw (7) al tratar el $[\text{NiBr}(\text{1-naftilo})(\text{PPhEt}_2)_2]$ con el Cl_2 y Br_2 obtienen unos productos cuyos análisis corresponden a la fórmula $[\text{NiBrX}_2(\text{1-naftilo})(\text{PPhEt}_2)]$ y cuya exacta naturaleza no ha sido determinada.

Recientemente P. Royo (67) ha puesto de relieve el diferente comportamiento de compuestos análogos de paladio y platino con ligandos C_6F_5 . Al actuar el cloro libre sobre el $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se rompe el enlace $\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5$ con formación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ y posterior reducción del paladio a Pd(II) al formarse $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$; por el contrario la acción de dicho halógeno sobre el $[\text{PtCl}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ conduce al complejo hexacoordinado de Pt(IV), $[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, lo que pone de manifiesto la mayor estabilidad de dicho enlace $\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5$ en el caso del Pt.

Se ha intentado la formación de compuestos hexacoordinados de M(IV), sometiendo a la acción del Cl_2 los complejos de níquel y paladio de tipo $[\text{MCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

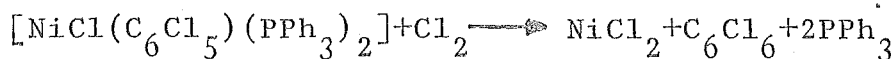
disueltos en CCl_4 . Los resultados se indican en la tabla 6.2. y se discuten a continuación.

Tabla 6.2.

<u>Compuesto inicial</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Productos finales</u>
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	1 h.	$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	3 h.	$\text{NiCl}_2 + \text{C}_6\text{Cl}_6 + \text{PPh}_3$
$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	1 h.	$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$
$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	3 h.	$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2] (\ast)$
$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	5 h.	$\text{PdCl}_2 + \text{C}_6\text{Cl}_6 +$ $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

(*) Se identificaron también pequeñas cantidades de Cl^- , Pd(II) y C_6Cl_6 .

El $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ queda prácticamente inalterado aún después de haber actuado el cloro durante una hora a temperatura ambiente, pero si la acción se prolonga durante tres horas el compuesto de níquel se descompone. Se separa un sólido constituido por NiCl_2 y el residuo que se obtiene al evaporar la disolución contiene hexaclorobenceno y trifenilfosfina. El proceso global sería:



El mismo resultado se obtiene si la temperatura se mantiene a -10°C durante la acción del cloro.

El $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ es mucho más resisten

te a la acción del Cl_2 . Después de haber tratado la sustancia con cloro durante cinco horas, se recupera aún cierta cantidad del producto inicial inalterado, si bien puede reconocerse también la formación de cloruro de paladio.

De estas reacciones se deduce una mayor estabilidad del enlace $\text{Pd}-\text{C}_6\text{Cl}_5$ respecto al $\text{Ni}-\text{C}_6\text{Cl}_5$, de acuerdo con el aumento de estabilidad del enlace M-C que suele acompañar el aumento del peso atómico del metal. Por otra parte la comparación de estos resultados con los logrados por P.Royo confirman la mayor estabilidad del enlace $\text{Pd}-\text{C}_6\text{Cl}_5$ en comparación con el $\text{Pd}-\text{C}_6\text{F}_5$.

En el trabajo de Churchill y Veidis(10) sobre la estructura cristalina del $\text{trans}-[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$ se indicaban dos posibles razones justificativas de la menor distancia hallada en el enlace $\text{Ni}-\text{C}_6\text{Cl}_5$ ($1.905^{+0,010}\text{Å}$) respecto al enlace $\text{Ni}-\text{C}_6\text{F}_5$ ($1.978^{+0,009}\text{Å}$): a) un incremento de la retrodonación metal-ligando $d\pi-\pi$ ó una mayor fuerza de enlace $\sigma\text{Ni}-\text{C}_6\text{Cl}_5$; o bien b) que el efecto trans del ligando C_6Cl_5 fuera mayor que el propio del C_6F_5 .

Los resultados antes expuestos obligan a fijar la atención preferentemente en la primera de las razones dadas por los citados autores, ya que en el compuesto de paladio estudiado por P.Royo y en el investigado en el presente trabajo la única diferencia estriba en el ligando C_6F_5 ó C_6Cl_5 , y en posición trans respecto a ellos se encuentra en ambos casos el ligando cloro.

La justificación a este refuerzo del enlace en el $M-C_6Cl_5$ debería basarse fundamentalmente en las particularidades de los enlaces σ y π entre los átomos de M-C en uno y otro caso.

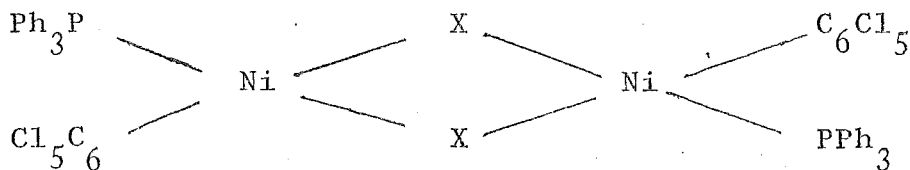
Como ya se ha indicado en el apartado 2 de ésta Memoria, los espectros de R.S.E. de compuestos análogos (13) parecen indicar la ausencia de doble enlace ($d\pi-p\pi$) entre el metal y el carbono. En tal caso el acortamiento del enlace $M-C_6Cl_5$ debería justificarse por la intervención de un enlace σ más fuerte, motivado por la mayor electronegatividad del ligando (1). Se han asignado valores a la electronegatividad del grupo C_6F_5 (69) que, si bien difieren según el criterio que se ha seguido para establecerlos, resultan del orden de los halógenos superiores. No se han encontrado valores para el pentaclorofenilo; no obstante el hecho de que el C_6Cl_5OH sea algo más ácido ($pK=5,2$) que el C_6F_5OH ($pK=5,5$) (3) permite suponer un carácter más electronegativo del grupo perclorado. La menor acidez del C_6F_5OH se ha atribuido a la posibilidad de una cesión de carga desde los átomos de flúor al anillo aromático; cesión que en el C_6Cl_5 sería menos favorable debido al mayor tamaño de los átomos de cloro.

6.3.- Acción del calor, al vacío, sobre los compuestos de fórmula $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$.

Como ya se ha indicado en el apartado 3 de esta Memoria, Mac Kinnon y West (4) en su trabajo sobre los

compuestos de níquel de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ describen la formación de compuestos dinucleares de fórmula general $[\text{NiXC}_6\text{Cl}_5\text{PPh}_3]_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Estos productos se obtienen al calentar durante un tiempo no superior a una hora, a $200\text{--}220^\circ\text{C}$ y 10^{-3} mm. de presión el $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ el cual pierde parte de la fosfina y se convierte en el compuesto dinuclear. En el caso del $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, junto con la trifenilfosfina se desprende yodo y del residuo resultante no logran separar ningún producto definido. Indican también los citados autores que si se calienta más de una hora se forma una sustancia no identificada de color marrón y de carácter paramagnético.

En condiciones adecuadas los nuevos compuestos son diamagnéticos, lo que indica su geometría plano-cuadrada. Por analogía con otros compuestos de Pt y Co conocidos, y dado que no se observa ninguna variación en las bandas debidas al grupo pentaclorofenilo en el espectro I.R., les asignan la configuración indicada en la figura, con el halógeno X como puente



Se ha iniciado el estudio del comportamiento, en estas condiciones, de los compuestos obtenidos, en forma exploratoria, y con resultados muy alentadores, que serán completados posteriormente.

Antes de proceder a investigar el comportamiento de los nuevos compuestos preparados al someterlos a la acción del calor, al vacío, se trataron de reproducir los resultados y las observaciones de los citados autores con los compuestos de níquel, $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ para $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Se calentó una pequeña cantidad de los complejos, en un aparato de sublimación(29), a la presión de 10^{-3} mm. de Hg. La temperatura se mantuvo a 210-220°C para los compuestos con ligandos Cl y Br, y a 190-195°C para el compuesto con iodo. El calentamiento se prolongó durante unas horas para asegurar la total conversión en el compuesto dinuclear. A diferencia de los indicado por Mac Kinnon y West, no se ha observado que el calentamiento prolongado favorezca la descomposición de los productos en las condiciones indicadas. Se formó un sublimado de color blanco, que se identificó como trifenilfosfina por su punto de fusión (79-81°C) y su espectro I.R. Se investigó el residuo mediante espectroscopía I.R. y visible.

Mac Kinnon y West indican que se puede seguir la formación del compuesto dinuclear por la disminución en la intensidad de la banda que aparece a 519 cm.^{-1} en el espectro I.R. del compuesto inicial, y que dicha banda no puede apreciarse en el $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$. Esta observación no se ha confirmado. En la zona antes indicada, nosotros hemos observado una mayor resolución de las bandas debidas a la vibración "y" de la trifenilfosfina, pero sin

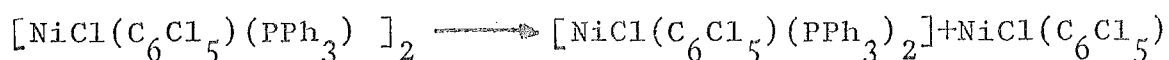
que desaparezca ninguna banda. En cuanto a las bandas de bidas al pentaclorofenilo, se observa un aumento de intensidad en comparación con las bandas de la trifenilfos fina, lo que puede explicarse por la pérdida parcial de ésta sustancia que experimenta el producto. En la zona final del espectro ($400-250 \text{ cm.}^{-1}$) aparecen otras bandas, de bidas posiblemente a nuevas vibraciones del esqueleto del compuesto dinuclear $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$, a 330 y 305 cm.^{-1} ; mientras que en el compuesto dinuclear con ligando bromo, no se observa la banda a 305 cm.^{-1} del compuesto de partida (Figs. 6.1. y 6.2.)

Aunque no se ha determinado mediante análisis elemental la composición de los productos obtenidos, estas modificaciones en el espectro I.R. parecen confirmar la formación de los compuestos dinucleares en los complejos con ligandos cloro o bromo. El espectro visible y la temperatura de descomposición de estas sustancias concuerdan bastante bien con los datos por Mac Kinnon y West.

<u>Compuesto</u>	<u>Máx. visible</u>		<u>Temp. descomp.</u>	
	<u>Observ.</u>	<u>Bibl. (4)</u>	<u>Observ.</u>	<u>Bibl. (4)</u>
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$	490 m μ	480 m μ	245-250°C	242°C
$[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$	495 m μ	510 m μ	235-240°C	240°C

Dichos autores indican que estos compuestos dinucleares son inestables en solución clorofórmica; se ha confirmado ésta observación midiendo la posición del máximo de absorción en el espectro visible de las soluciones de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ a distintos intervalos de tiempo.

El máximo de absorción, inicialmente centrado a 490 m μ , se desplaza hacia los 440 m μ ; a la vez que la solución toma gradualmente el color amarillo propio de las soluciones de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$. Este último valor se mantiene transcurridas unas 30 horas. Aunque no se ha investigado detenidamente esta reacción, puede suponerse que el proceso inicial sería:



seguido de la posible hidrólisis de esta última sustancia por la acción de la humedad, con formación final de NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$. De hecho la solución se enturbia y el residuo sólido contiene Ni^{2+} y Cl^- . Si se evapora a sequedad la solución clorofórmica, el residuo conduce a un espectro I.R. propio del compuesto $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

En el caso del compuesto con ligando iodo, $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, no se ha podido observar el desprendimiento del iodo, al calentar la sustancia al vacío; lo que contrasta con lo indicado por los citados investigadores. Se produce un sublimado blanco de trifenilfosfina como en los otros compuestos. El residuo de color marrón-violeta, tiene aspecto uniforme bajo el microscopio y presenta un espectro I.R. que parece indicar también la formación de un compuesto dinuclear por su analogía con los espectros I.R. de los compuestos dinucleares antes citados. La solución de esta sustancia en benceno presenta un máximo de absorción a 490 m μ , notablemente distinto al del producto inicial (463 m μ). El hecho de que Mac Kinnon y West encuentren para el residuo resultante del calentamiento al vacío

del complejo de iodo, un espectro I.R. muy parecido al de los compuestos dinucleares de cloro y bromo, y en cambio los resultados analíticos no concuerden con los calculados para el $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$, no permite asegurar que en nuestro caso se forme el compuesto dinuclear, sin disponer de valores analíticos.

Un estudio análogo se extendió a los nuevos compuestos organometálicos de níquel y paladio preparados.

Al calentar el $[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ a 210-215°C y 10^{-3} mm. de Hg de presión, sublima trifenilfosfina y queda un residuo amarillo-naranja, que disuelto en benceno presenta un máximo de absorción a 465 m μ . La posición de este máximo es notablemente distinta a la del producto inicial (427 m μ). En el espectro I.R. de esta sustancia (fig. 6.3.) se observa una banda desdoblada a 2185 y 2160 cm^{-1} debida a la vibración $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$ del NCO. El desdoblamiento de esta banda y su desplazamiento respecto al producto inicial (2200 cm^{-1}) permite suponer la existencia del grupo NCO como puente, lo que confirmaría la formación del compuesto dinuclear. Además en la zona final del espectro I.R. se observan también nuevas bandas de debil intensidad a 370, 330 y 320 cm^{-1} , que están ausentes en el compuesto inicial.

Al someter a un tratamiento análogo el $[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ de color rojo, sublima trifenilfosfina, y el compuesto resultante, de color marrón, presenta un espectro I.R. en el que no se observan variaciones im-

portantes en relación al compuesto de partida.

El mismo proceso aplicado a los compuestos de paladio, conduce igualmente a la pérdida de trifenilfosfina por sublimación y a la formación de unas sustancias cuyos espectros I.R. parecen indicar la formación de compuestos dinucleares análogos.

Si el complejo inicial contiene ligandos Cl, Br o I, en los espectros I.R. de las sustancias obtenidas (Fig. 6.4. a 6.6.) se observa un aumento de intensidad en las bandas debidas al pentaclorofenilo en comparación con las del trifenilfosfina; y además en el compuesto de cloro se observa una ancha banda centrada a 275 cm.^{-1} ausente en el $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y no aparece la banda a 305 cm.^{-1} asignada al enlace Pd-Cl.

El producto resultante de calentar al vacío el $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ presenta un espectro I.R. (Fig. 6.7.) en el que, al igual que en el compuesto análogo de níquel, se observa un desplazamiento y desdoblamiento de la banda asignada a la vibración $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$ que permite suponer la existencia del grupo puente NCO. Estas bandas se observan a 2200 y 2160 cm.^{-1} mientras que en el $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se observa a 2215 cm.^{-1} .

Un proceso análogo ocurre al calentar al vacío el $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$. El espectro I.R. del producto resultante (Fig. 6.8) muestra la banda $\nu_3(\text{N}=\text{N})$ desdoblada en dos componentes a 2060 y 2030 cm.^{-1} , lo que permite suponer la existencia del grupo aziduro como puente. El

comportamiento, en este caso, parece diferir del observado en el compuesto análogo de níquel; este hecho puede ser debido a que el compuesto de níquel requiera más tiempo para eliminar la trifenilfosfina.

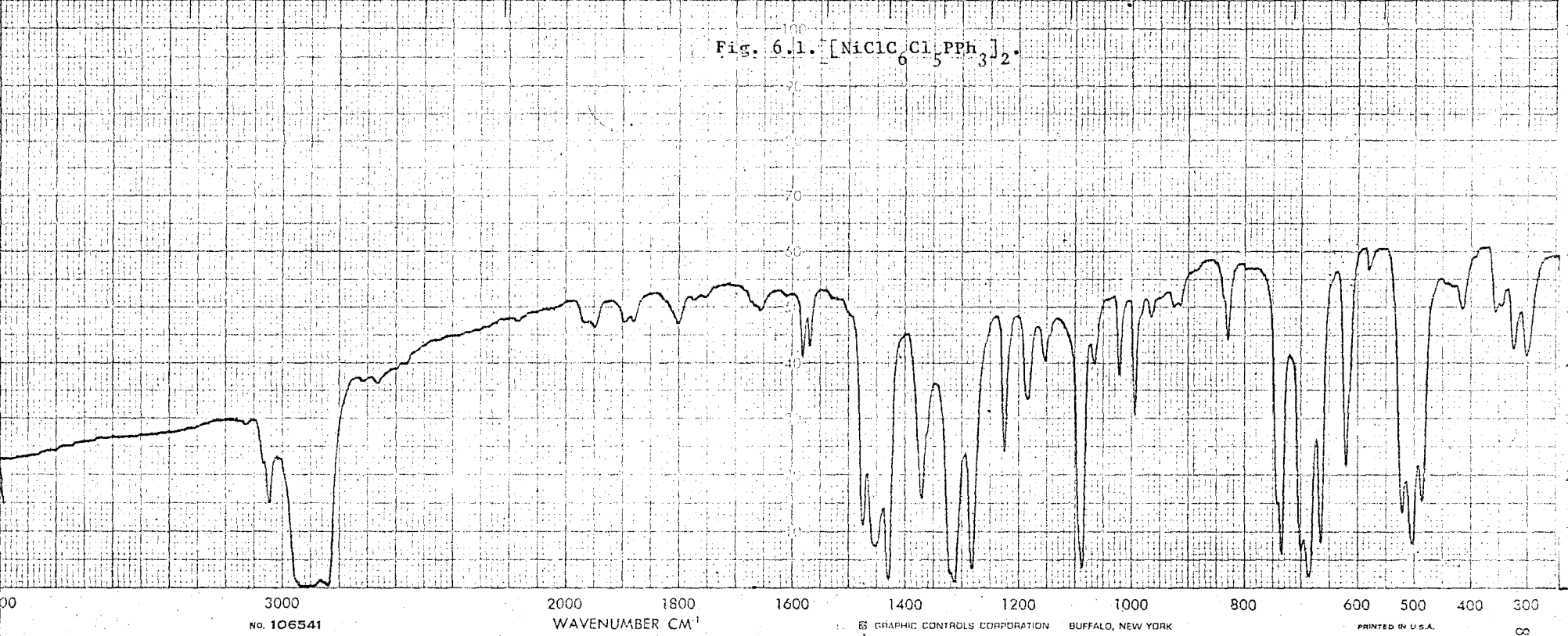
En cambio, en los complejos que contienen ligando tiocianato, tanto si el átomo central es de níquel como el de paladio, la acción del calor al vacío produce la descomposición del compuesto y el residuo contiene una mezcla de varias sustancias, según se deduce de la observación al microscopio. Los espectros I.R. de estos residuos son iguales a los de los productos iniciales a excepción de la zona en que absorbe la vibración ν_3 (C≡N). Observándose en el caso del compuesto de níquel dos bandas a 2140 y 2070 cm^{-1} ; y en el compuesto de paladio aparece una sola banda a 2140 cm^{-1} ; estos valores más altos en las frecuencias en comparación con los compuestos de partida, (2075 cm^{-1} en el complejo de níquel y 2050 cm^{-1} en el de paladio) indican la existencia de un enlace M-SCN (51). Estos hechos podrían interpretarse suponiendo la formación del compuesto dinuclear inestable, que se descompone dando especies en las que el ión tiocianato se une al metal a través del átomo de azufre.

De todo lo expuesto en este apartado se deduce que si bien en algunos casos parece confirmarse la formación del compuesto dinuclear, no se puede establecer una conclusión definitiva hasta disponer de resultados analíticos y de las determinaciones de pesos moleculares, que aporten datos concluyentes sobre la naturaleza de estas sustancias.

WAVELENGTH IN MICRONS

5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

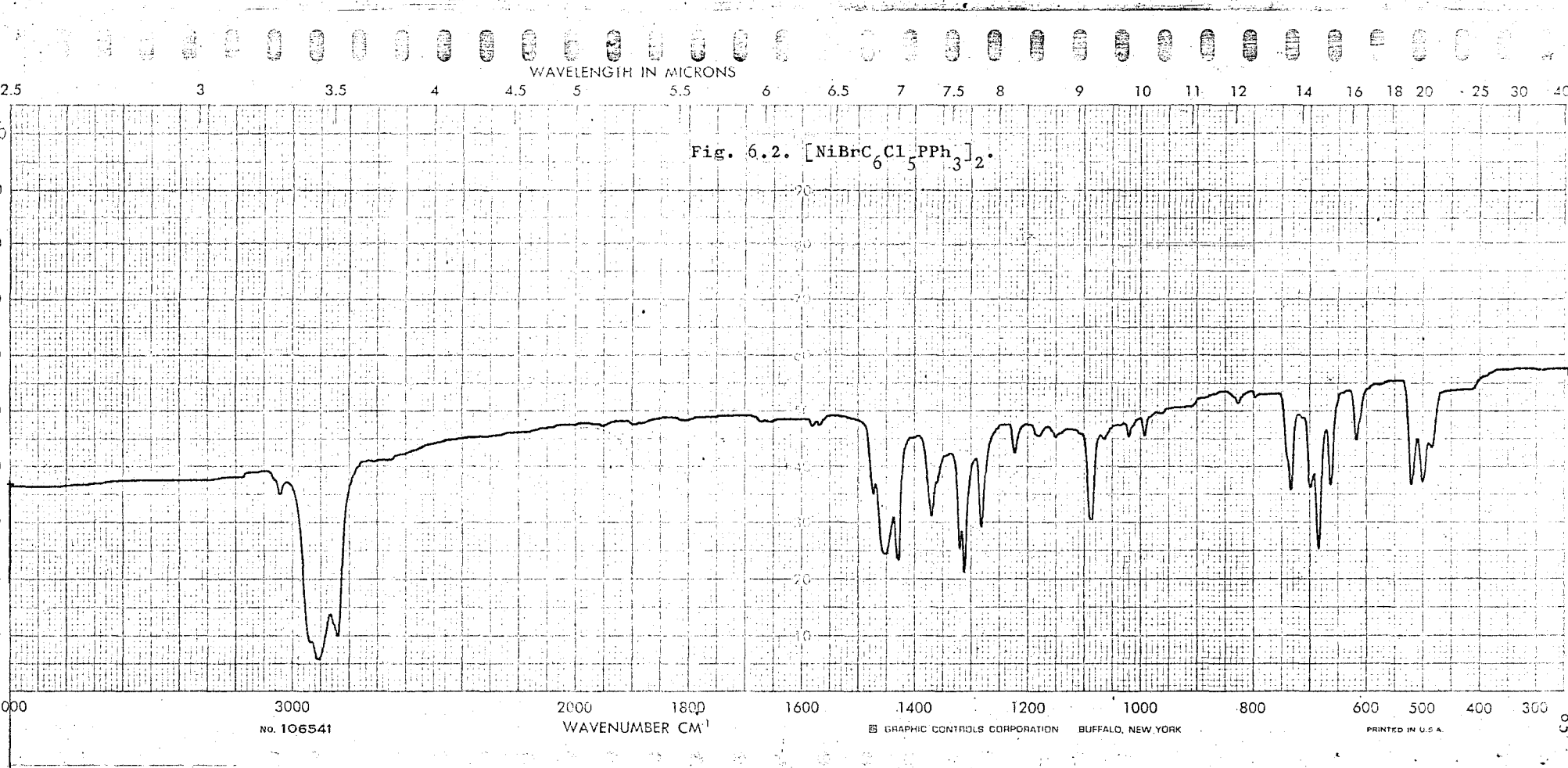
Fig. 6.1. $[\text{NiCl}_2\text{Cl}_5\text{PPh}_3]_2$



No. 106541

GRAPHIC CONTROLS CORPORATION BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.



WAVELENGTH IN MICRONS

2.5 3 3.5 4 4.5 5 5.5 6 6.5 7 7.5 8 9 10 11 12 14 16 18 20 25 30 40

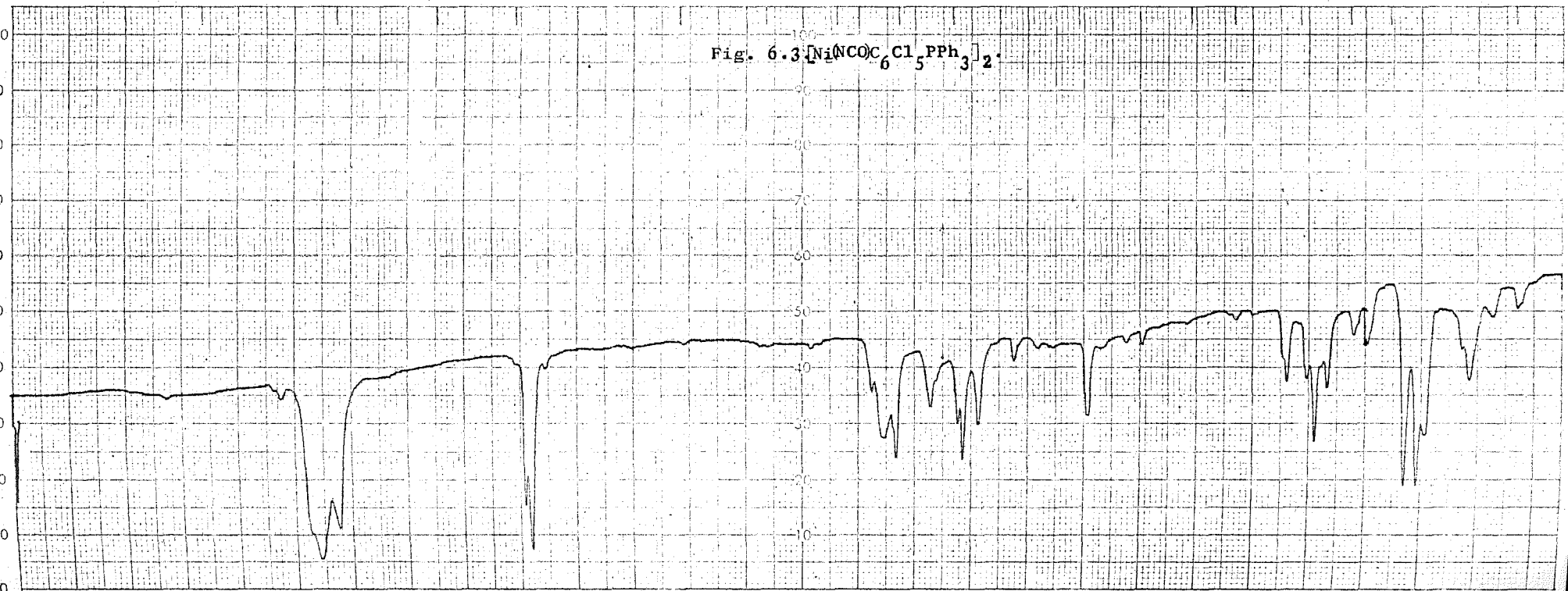


Fig. 6.3 $[\text{Ni}(\text{NCO})_6\text{Cl}_5\text{PPh}_3]_2$

4000 3000 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 500 400 300

No. 106541

WAVENUMBER CM^{-1}

GRAPHIC CONTROLS CORPORATION BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.

98

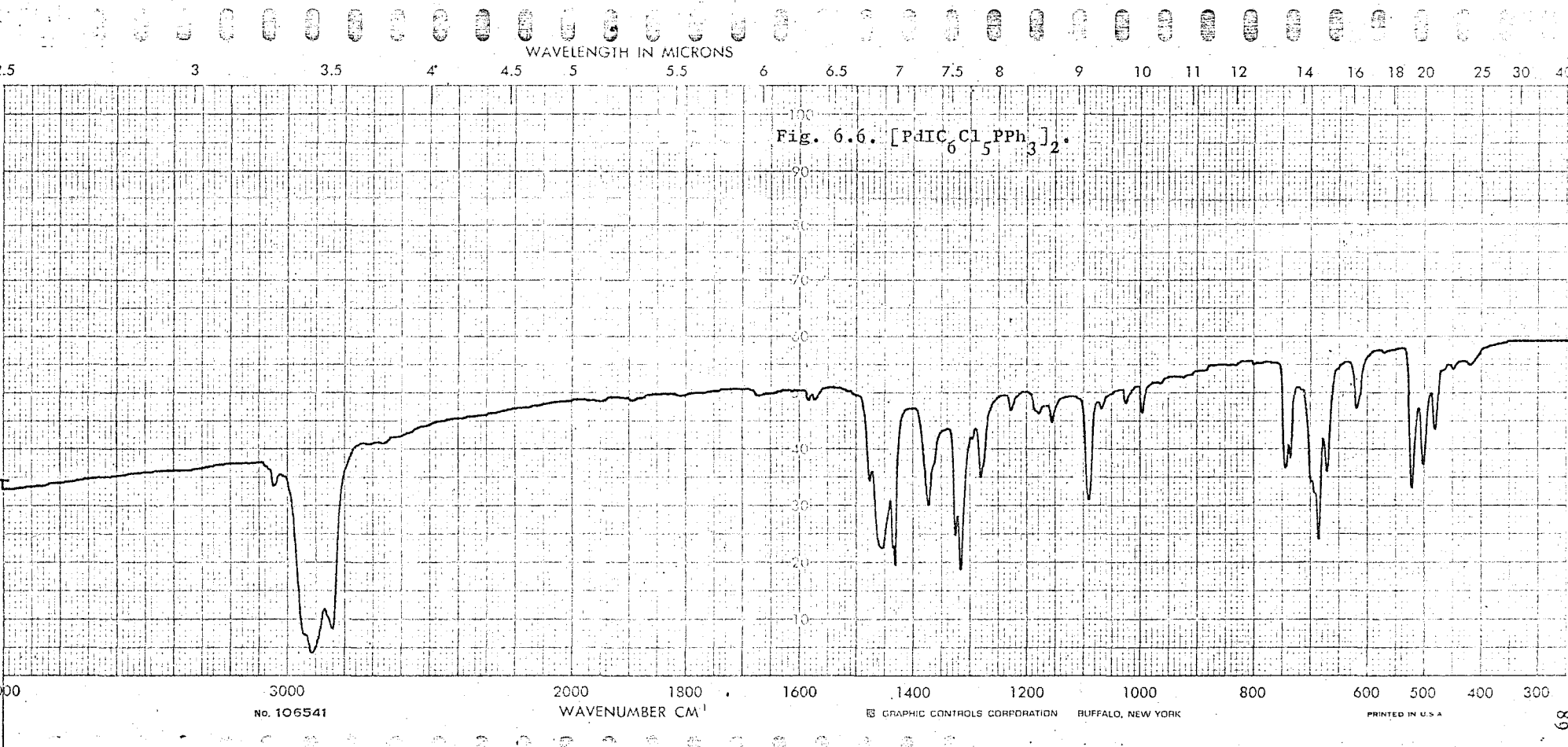


Fig. 6.6. $[\text{PtCl}_5\text{PPh}_3]_2$.

No. 106541

GRAPHIC CONTROLS CORPORATION BUFFALO, NEW YORK

PRINTED IN U.S.A.