



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

Fig. 8.10 [PdI(C₆Cl₅)(PPh₃)₂]

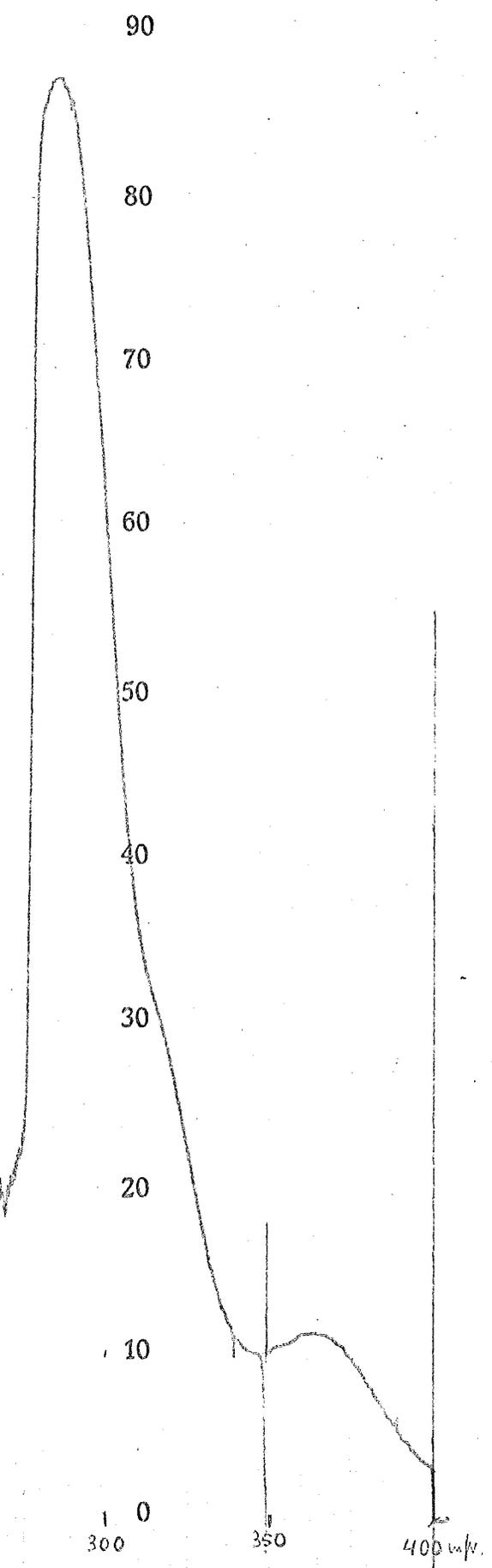


Fig. 8.11 [Pd(NCS)(C₆Cl₅)(PPh₃)₂]

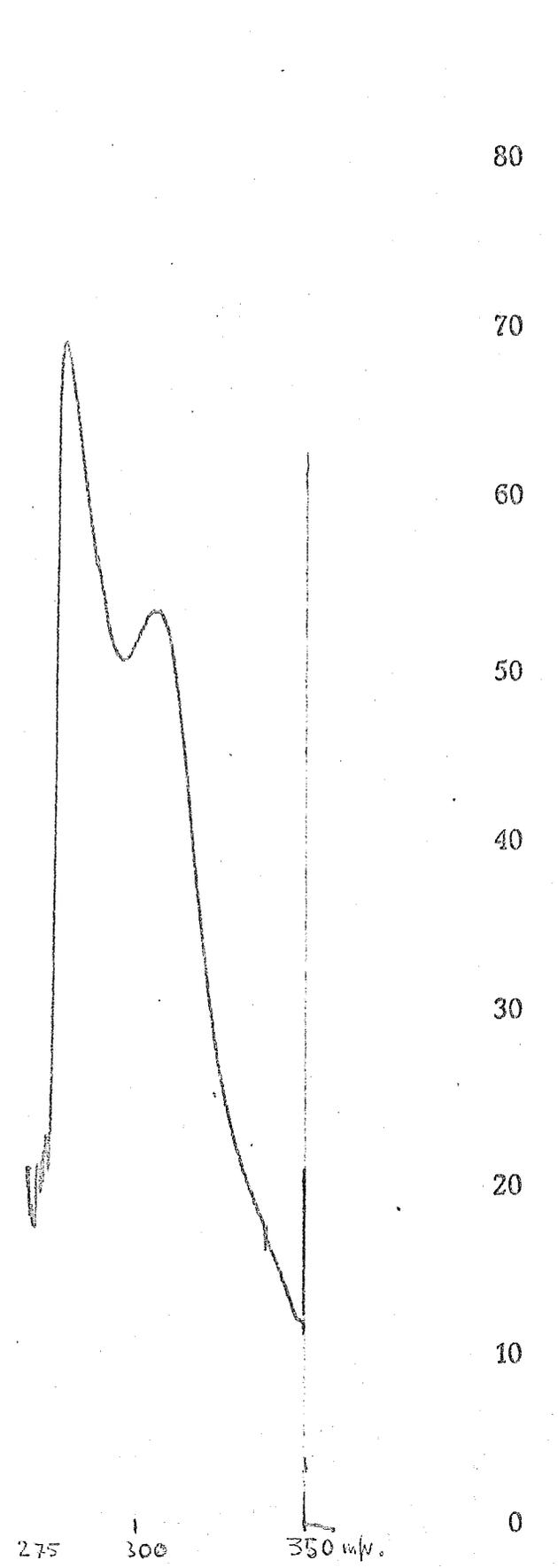
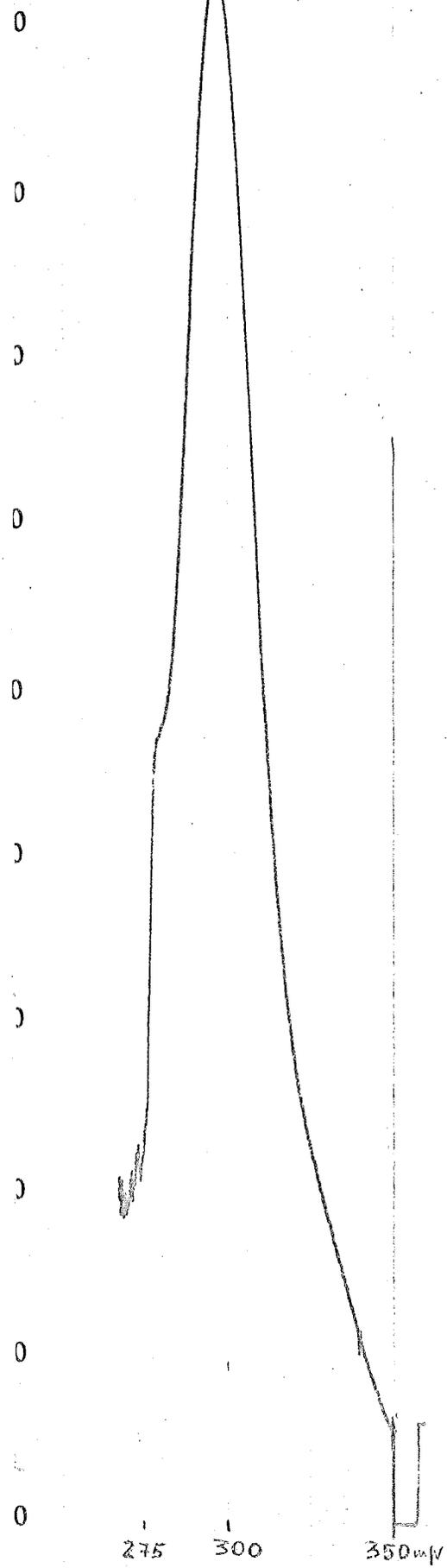
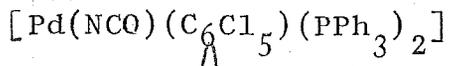
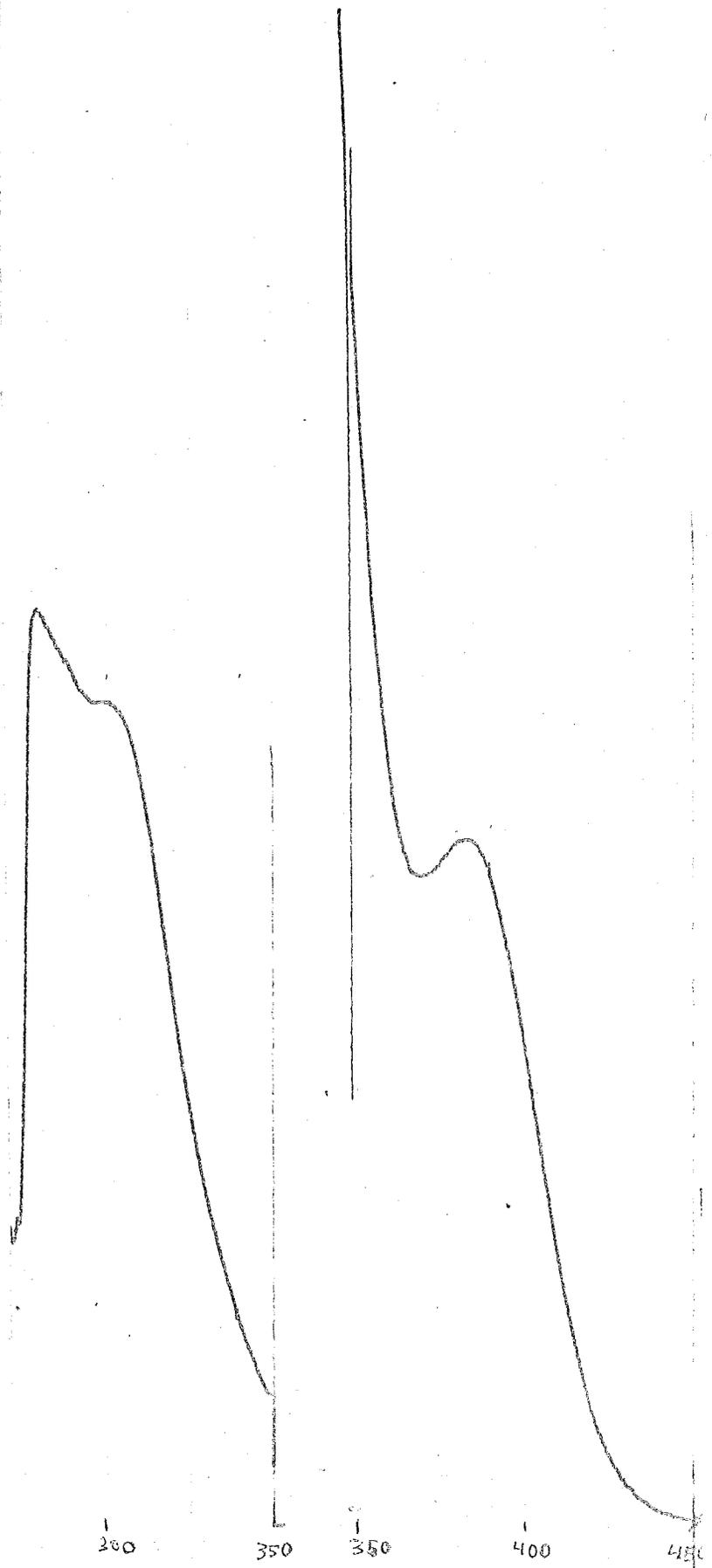


Fig. 8.12

Fig. 8.13 $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ 

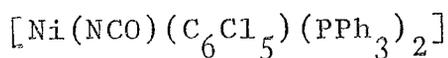
8.2.- Difractogramas de rayos X

Para completar la caracterización de las nuevas sustancias, se ha obtenido el difractograma de rayos X, de los productos finamente pulverizados. En la tabla 8.2. se indican los ángulos 2θ correspondientes a las reflexiones más intensas observadas, así como a los valores de los espaciados correspondientes.

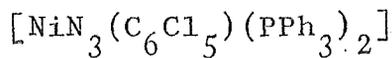
Tabla 8.2.

$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$			$[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$		
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I_0</u>	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I_0</u>
6,1	14,49	21	8,35	10,59	100
8,2	10,78	100	9,0	9,83	32
9,05	9,78	77	10,0	8,84	40
10,95	8,08	47	11,8	7,49	30
23,1	3,85	32	21,8	4,08	64
			22,9	3,88	42

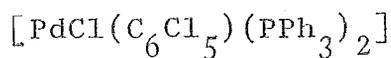
$[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$			$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$		
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I_0</u>	<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I_0</u>
8,2	10,79	100	8,0	11,06	52
20,75	4,27	43	8,55	10,34	99
21,2	4,19	46	9,25	9,57	70
21,8	4,08	41	11,0	8,02	100
22,95	3,87	41	23,4	3,79	60



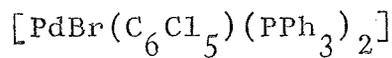
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
6,6	13,39	38
8,3	10,65	57
10,75	8,22	40
22,35	3,98	100



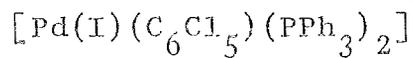
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
8,05	10,98	58
9,30	9,51	100
22,65	3,93	59
24,05	3,70	36



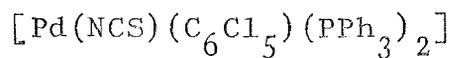
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,8	11,34	100
8,05	10,40	58
9,1	9,72	92
11,05	8,01	55
22,5	3,95	29



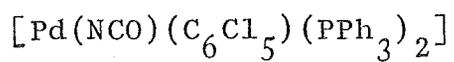
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,4	11,94	24
8,1	10,92	100
20,55	4,32	9



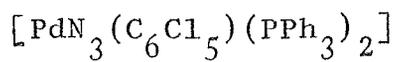
<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
8,05	11,05	100
10,05	8,81	16
11,65	7,59	19
20,5	4,43	25
20,95	4,24	26
21,65	4,10	27



<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
8,05	10,40	60
8,95	9,88	28
10,0	8,77	68
12,0	7,37	40
15,3	5,79	40
24,3	3,98	64
23,0	3,87	100



<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
7,1	12,44	32
8,0	11,05	100
10,5	8,42	23
22,05	4,04	83



<u>2θ</u>	<u>d</u>	<u>I/I₀</u>
8,4	10,53	100
9,05	9,78	86
9,75	9,08	46
10,5	8,43	60
11,6	7,63	65
22,15	4,01	58
23,2	3,83	62

9.- PARTE EXPERIMENTAL

9.1.- Preparación de los derivados de níquel de tipo $[\text{NiX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ descritos en la bibliografía.

Todas las reacciones de formación de magne -
sianos y posterior reacción de los mismos con los com -
puestos de partida, $[\text{MX}_2(\text{PPh}_3)_2]$, se realizan en corrien -
te de nitrógeno seco y exento de oxígeno.

Al nitrógeno rectificado del 99,9% se le eli -
mina el oxígeno, haciéndolo burbujear sobre un frasco
lavador que contiene una solución de ditionito de sodio,
preparada(22) a partir de 14 gr. de este compuesto y 1,4
gr. de indigo carmin disueltos en 100 cc. de KOH al 10%.
Posteriormente se seca mediante dos frascos lavadores con
ácido sulfúrico concentrado.

Los disolventes empleados se secaron previa -
mente con sodio metálico o con tamices moleculares de 4Å⁰
de la casa Merck.

9.1.1.- Preparación del cloro(pentaclorofenilo)bis(tri-
fenilfosfina) níquel(II)

A) Método de Mac Kinnon y West(4)

a) Soluciones de cloruro de pentaclorofenilmagnesio.

A 0,24 gr. (10 milimoles) de magnesio Merck, especialmente preparado para la reacción de Grignard, se le añaden 0,3 cc. de cloruro de bencilo, que actúa como iniciador de la reacción, 10 cc. de T.H.F. y 2,85gr. (10 milimoles) de hexaclorobenceno.

Se hace pasar corriente de nitrógeno durante unos minutos para desalojar el aire del matraz de reacción y se calienta para facilitar el inicio del proceso. La reacción se inicia con gran desprendimiento de calor, se desconecta entonces la corriente de calefacción y se mantiene la agitación unos 10 minutos. La solución adquiere al final color marrón oscuro intenso, pero se mantiene transparente. En este momento se añaden 10 cc. de benceno y se enfría la solución a 0°C, antes de hacerla reaccionar con el correspondiente producto de partida $[MX_2(PPh_3)_2]$.

A pesar de lo indicado por los citados autores, no es conveniente prolongar el tiempo de formación de magnesiano, ya que de hacerlo así en la reacción posterior con $[MX_2(PPh_3)_2]$ se obtienen rendimientos más bajos.

b) Valoración de las soluciones de magnesiano.

El rendimiento de la reacción de formación del magnesiano se puede determinar (27), mediante hidrólisis de la solución de cloruro de pentaclorofenilmagnesio con un exceso conocido de ácido sulfúrico diluido, y posterior valoración del exceso ácido con hidróxido potásico.

A una solución de cloruro de pentaclorofenilmagnesio, obtenida a partir de 0,19 g. (8 milimoles) de magnesio y 2,28 g. (8 milimoles) de hexaclorobenceno, por el procedimiento indicado anteriormente, se le añaden 20 cc. de H_2SO_4 0,5N. La solución resultante se hierve a reflujo durante media hora, y una vez enfriada a temperatura ambiente, se valora con hidróxido potásico 1N, empleando solución de anaranjado de metilo modificada con indigo carmin, como indicador.

Las cantidades de álcali consumidas en distintas valoraciones, indican un rendimiento del orden del 75%.

c) Preparación del $[NiCl_2(PPh_3)_2]$.

El $[NiCl_2(PPh_3)_2]$, se obtiene (26) a partir de 2,4 g. (0,01 moles) de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ disueltos en 2 cc. de agua y 5,25 g. (0,02 moles) de trifenilfosfina disueltos en 75 cc. de ácido acético glacial. Al mezclar ambas disoluciones frías se produce un precipitado verde-azulado, que se deja en el seno de la solución durante una noche en

la nevera. Una vez filtrada la solución, el precipitado de color azul oscuro se lava con ácido acético y se seca en un desecador de vacío sobre KOH.

Es importante mezclar las disoluciones a temperatura ambiente; ya que de hacerlo en caliente el producto formado queda muy impurificado con trifenilfosfina.

d) Reacción de la solución del magnesiano con el $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

A la disolución de cloruro de pentaclorofenil magnesio, enfriada en un baño de hielo a 0°C , sobre la que se mantiene el paso de la corriente de nitrógeno y la agitación, se añaden 2,6 gr. (4 milimoles) de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ sólido en pequeñas porciones. Una vez adicionado todo el complejo de níquel se mantiene la agitación durante 30 minutos. En este intervalo de tiempo se observa ya la precipitación del producto de color amarillo que se separa después por filtración. El $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se lava repetidas veces con agua para eliminar el cloruro de magnesio. El hexaclorobenceno se separa por sublimación al vacío (10^{-2} mm. y 120°C). El residuo resultante se recristaliza en acetona y se seca en pistola de desecación al vacío.

El rendimiento de la reacción es del orden del 70%.

B) Método directo.

En un erlenmeyer de 100 cc., se colocan 0,24 gr. (10 milimoles) de magnesio Merck, especial para la reacción de Grignard, 0,3 cc de cloruro de bencilo y 10 cc. de T.H.F. A continuación se añaden 2,85 gr. (10 milimoles) de hexaclorobenceno, 3,3 gr. (5 milimoles) de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y 10 cc. de benceno.

Manteniendo una corriente de nitrógeno y con agitación constante, se calienta la mezcla hasta que se inicia la reacción con gran desprendimiento de calor y se regula entonces la calefacción. El magnesio va desapareciendo y la solución toma gradualmente un color marrón oscuro. Se mantiene el reflujo durante unas horas, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra en contacto del aire. El residuo sobre el filtro se lava varias veces con benceno y se unen los líquidos de lavado a la solución filtrada, se concentra a mitad de volumen, a presión reducida, en un evaporador rotatorio, y se deja en la nevera durante una noche; cristaliza así el $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, de color amarillo, impurificado con cloruro de magnesio y hexaclorobenceno. Se filtra y se lava con agua para eliminar la sal magnésica y se sublima el hexaclorobenceno al vacío. El residuo resultante se cristaliza en acetona y se seca al vacío.

El rendimiento de la reacción es del 40%

9.1.2.- Preparación del bromo (pentaclorofenilo)bis(tri
fenilfosfina) níquel(II).

A) Método de Mac Kinnon y West.

Soluciones de bromuro de pentaclorofenilmagnesio.

Las soluciones de bromuro de pentaclorofenilmagnesio se preparan de modo análogo a lo indicado para el cloruro de pentaclorofenilmagnesio, con la única diferencia de emplear 1,2 dibromoetano, en lugar de cloruro de bencilo.

A la solución de bromuro de pentaclorofenilmagnesio, enfriada a 0°C, preparada a partir de 0,24 gr. (10 milimoles) de magnesio, 2,85 gr. (10 milimoles) de hexaclorobenceno, 0,3 cc. de 1,2 dibromoetano y 10 cc. de T.H.F., a la que una vez iniciada la reacción, se le han añadido 10 cc. de benceno, se adicionan 2,6 gr. (4 milimoles) de $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en pequeñas porciones. El producto se separa por filtración, se purifica y se recristaliza tal como se describe en la obtención del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

El rendimiento es del orden del 70%.

B) Preparación a partir del $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$

Se prepara la solución de cloruro de pentaclo_{ro}fenilmagnesio en la forma indicada en 9.1.1. Se enfría a 0°C y se añaden 3,0 gr. de $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ en pequeñas porciones. Esta última sustancia se ha obtenido(21) al mezclar soluciones hirvientes de 5,45 gr. de $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 100 cc. de butanol y de 10,5 gr. de trifenilfosfina en 100 cc. de butanol.

Se obtiene igualmente el $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ al reaccionar el $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ con la solución del magnesiano enfriada a 0°C, preparada con 1,2 dibromoetano, (vease apartado anterior).

C) Método directo.

En un erlenmeyer de 100 cc., se colocan 0,24 gr. (10 milimoles) de magnesio, 0,3 cc. de cloruro de bencilo y 10 cc. de T.H.F. A continuación se añaden 2,85 gr. (10 milimoles) de hexaclorobenceno, 3,7 gr. (5 milimoles) de $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ obtenidos como se indica en el apartado anterior, y 10 cc. de benceno. Se calienta la mezcla hasta que se inicia la reacción, y entonces se regula la calefacción para mantener la solución hirviendo a reflujo durante unas horas. La solución resultante, de color marrón intenso, se enfría a temperatura ambiente y se filtra. El residuo sobre el filtro se lava varias veces con benceno y se unen los dos líquidos de lavado a la solución filtrada, se concentra a mitad de volumen y se separan por fil-

tración los cristales de $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, los cuales se purifican y recristalizan de modo igual al indicado en la preparación del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

El rendimiento de la reacción es del 40% aproximadamente.

D) Preparación a partir del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

Se disuelven 0,44 gr. (0,5 milimoles) de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en 100 cc. de acetona, a la que se han añadido unos cc. de benceno para facilitar la disolución del compuesto de níquel. A esta disolución se agrega exceso de LiBr (0,1 gr.), y se mantiene a reflujo durante 6 horas. La solución filtrada (prácticamente no queda residuo sólido) se concentra a sequedad, en un evaporador rotatorio, a presión reducida. El residuo resultante se lava varias veces con agua para eliminar el LiCl formado y el exceso de LiBr y se recristaliza con acetona. Se obtienen unos cristales amarillos de $[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, que se secan al vacío para eliminar totalmente la acetona.

El rendimiento es del orden del 80%.

9.1.3.- Preparación del iodo(pentaclorofenilo)bis(tri-
fenilfosfina) níquelIII).

A) Método directo.

A una mezcla formada por 0,24 gr. (10 milimoles) de magnesio, 0,3 cc. de cloruro de bencilo y 10 cc. de T.H.F., se le añaden 4,1 gr. (5 milimoles) de $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y 10 cc. de benceno.

El $[\text{NiI}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se prepara(21) al mezclar una disolución de NiI_2 en butanol, obtenida al hervir a reflujo durante dos horas una suspensión de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en butanol con KI finamente dividido, con una disolución hirviente de trifenilfosfina en el mismo disolvente.

La mezcla se calienta con agitación constante hasta que se inicia la reacción, se mantiene el reflujo durante varias horas, y una vez enfriada a temperatura ambiente se filtra. El residuo sobre el filtro se lava con benceno y se unen los líquidos de lavado con la solución filtrada, se concentra a mitad de volumen y se deja en la nevera durante una noche, cristaliza así el $[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ de color marrón, que se purifica y recristaliza del mismo modo que el $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$.

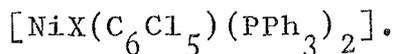
El rendimiento de la reacción es del 25% aproximadamente.

B) Preparación a partir del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

0,44 gr. (0,5 milimoles) de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se disuelven en 100 cc. de acetona, a la que se han añadido unos cc. de benceno para facilitar la disolución del compuesto de níquel. A esta disolución se le añade exceso de KI (0,15 gr.) y se calienta a reflujo. Al cabo de unos minutos, la solución inicialmente amarilla, empieza a tomar color marrón, lo que indica que la sustitución del Cl por el I se inicia rápidamente. Se mantiene el reflujo durante seis horas para asegurar la total sustitución y una vez enfriada, se filtra para separar el KCl formado. La solución de color marrón se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio a presión reducida; se lava el residuo con agua para eliminar el exceso de KI y se recristaliza en acetona. Los cristales de color marrón se secan al vacío para eliminar el disolvente.

El rendimiento es del orden del 90%.

9.2.-Preparación de los nuevos compuestos de tipo



9.2.1.- Preparación del isotiocianato(pentaclorofenilo) bis(trifenilfosfina) níquel(II).

A una disolución formada por 0,44 gr. (0,5 milimoles) de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y 100 cc. de acetona, a la que se han añadido unos cc. de benceno para facilitar la disolución del compuesto de níquel, se le añade exceso de KNCS (0,2 gr.) y se mantiene a reflujo durante ocho horas. La solución se filtra para eliminar el KCl formado y se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio a presión reducida. El residuo resultante se lava con agua para eliminar el exceso de KNCS y se recristaliza en acetona.

El rendimiento de la reacción es aproximadamente del 80%.

9.2.2.- Preparación del isocianato(pentaclorofenilo) bis(trifenilfosfina) níquel(II).

Se disuelven 0,44 gr. (0,5 milimoles) de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en 100 cc. de acetona, a la que se han añadido unos cc. de benceno para facilitar la disolución del compuesto de níquel. A esta disolución se le añade exceso de KNCO (0,2 gr.) y se hierve a reflujo durante seis horas. Una vez fría la solución se filtra para separar el KCl formado, y se concentra a sequedad.

El residuo resultante se recristaliza en acetona.

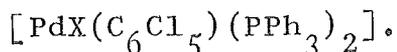
El rendimiento de la reacción es del orden del 80%.

9.2.3.- Preparación del aziduro(pentaclorofenilo)bis (trifenilfosfina) níquel(II).

Se disuelven 0,44 gr. (0,5 milimoles) de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en 100 cc de acetona, a la que se han añadido unos cc. de benceno para facilitar la disolución del compuesto de níquel. A esta disolución de color amarillo se le añade exceso de NaN_3 (0,2 gr.) y se hierve a reflujo. Transcurridas tres horas la solución va tomando color anaranjado, lo que indica que la sustitución del Cl por N_3 es más lenta que en los otros casos. Se mantiene a reflujo durante doce horas para asegurar la total sustitución; y una vez enfriada se filtra para separar el NaCl formado. La solución de color anaranjado se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio a presión reducida, el residuo se lava con agua para eliminar el exceso de NaN_3 y se recristaliza en acetona. Se obtienen unos cristales de color anaranjado que se secan al vacío para eliminar totalmente la acetona.

El rendimiento de la reacción es del 80% aproximadamente.

9.3.- PREPARACION DE LOS NUEVOS COMPUESTOS DE TIPO



9.3.1.- Preparación del cloro (pentaclorofenilo)bis(tri fenilfosfina) paladio(II).

El compuesto de partida $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ se obtiene a partir de 4 g. de PdCl_2 disueltos en 10 cc. de HCl (1:1) y 11 g. de trifenilfosfina disueltos en 100 cc. de alcohol (30). Al mezclar ambas disoluciones se forma un precipitado amarillo. La suspensión resultante se mantiene a 50-60°C, durante dos horas, con agitación constante. Una vez fría, se separa por filtración el $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y se lava el producto varias veces con alcohol y con agua hasta eliminar completamente el HCl .

En un erlenmeyer de 100 cc., se colocan 0,48 g. (20 milimoles) de magnesio Meerck especial para la reacción de Grignard, 0,5 cc. de cloruro de bencilo y 20 cc. de T.H.F. Se añaden después 5,70 g. de hexaclorobenceno (20 milimoles), 3,5 g. de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (5 milimoles) y 20 cc. de benceno. En corriente de nitrógeno, purificado como se indica en el apartado 9.1.1., y con agitación constante, se calienta la mezcla hasta que se inicia la reacción con gran desprendimiento de calor; y se regula entonces la calefacción de modo que se mantenga la solución a reflujo durante unas horas. La solución resultante de color negro, se enfría a temperatura ambiente y se filtra. El residuo sobre el filtro se lava varias veces con benceno y se unen los líquidos de lavado con la solución.

ción filtrada; se concentra ésta en un evaporador rotatorio y se separa, por filtración, un precipitado de color gris, que se lava con agua para eliminar el cloruro de magnesio y somete a sublimación al vacío, para eliminar el hexaclorobenceno (10^{-1} mm. Hg y 120°C). El residuo se recrystaliza en benceno y se seca al vacío. Se obtienen cristales blancos de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, con un rendimiento aproximado del 40%.

Dada la menor solubilidad del $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en benceno que la del compuesto análogo de níquel, la cantidad de hexaclorobenceno que impurifica al $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ puede ser pequeña y en ocasiones es innecesaria la purificación por sublimación.

9.3.2.- Preparación del bromo (pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II).

A una disolución formada por 0,46 g. (0,5 milimoles) de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y 50 cc. de una mezcla de acetona y benceno (4:1), se le añade exceso de LiBr (0,1 g.) y se calienta la mezcla a reflujo durante seis horas, con agitación constante. Enfriada la solución a temperatura ambiente, se filtra (prácticamente no se separa ningún sólido) y se concentra a sequedad en un evaporador rotatorio, a presión reducida. El residuo resultante se lava varias veces con agua hasta eliminación de haluros, y se recrystaliza en benceno. Se obtienen unos cristales blancos de $[\text{PdB}r(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, que se secan en una pistola de desecación. El rendimiento es del orden del 75%.

9.3.3.- Preparación del iodo(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)paladio(II).

Se disuelven 0,46 g. (0,5 milimoles) de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en 50 cc. de una mezcla de acetona y benceno (4:1), a la solución incolora se le añaden 0,16 g. (1 milimol) de KI y se calienta a reflujo durante seis horas, con agitación constante. La solución que ha tomado color amarillo, se enfría a temperatura ambiente, se filtra para separar el KCl formado y se concentra a sequedad. El residuo, de color amarillento, se lava con abundante agua y se recristaliza en benceno. Se obtienen unos cristales amarillos de $[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, que se secan al vacío, con un rendimiento aproximado del 75%.

9.3.4.- Preparación del isotiocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)paladio(II).

0,46 g. de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se disuelven en 50 cc. de una mezcla de acetona y benceno (4:1). A la disolución transparente resultante se le añade exceso de KNCS (0,1 g.) y se calienta a reflujo durante seis horas con agitación constante. La solución se enfría a temperatura ambiente, y se separa por filtración un precipitado blanco, bastante abundante, que se lava varias veces con agua. El residuo insoluble en agua se recristaliza en benceno, obteniéndose unos cristales blancos de $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$; separados éstos, por filtración, se concentra el filtrado a sequedad y el residuo resultan

te se lava con agua y se recristaliza en benceno, para obtener así una nueva porción de $[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$. El rendimiento total aproximado de la reacción es del 85%.

9.3.5.- Preparación del isocianato(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina)paladio(II).

En 50 cc. de una mezcla de acetona y benceno (4:1) se disuelven 0,46 g. (0,5 milimoles) de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, y se le añade exceso de KNCO (0,1 g.). La mezcla se calienta a reflujo durante seis horas, con agitación constante, y una vez enfriada a temperatura ambiente se filtra. La solución resultante se evapora a sequedad en un evaporador rotatorio, a presión reducida, y el residuo se lava con agua, se recristaliza en benceno y se seca al vacío. Se obtienen unos cristales blancos de $[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ con un rendimiento aproximado del 85%.

9.3.6.- Preparación del aziduro(pentaclorofenilo)bis(trifenilfosfina) paladio(II).

Se disuelven 0,46 g. (0,5 milimoles) de $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en 50 cc. de una mezcla de acetona y benceno (4:1), se añaden 0,1 g. de NaN_3 y con agitación constante se calienta a reflujo. La solución inicialmente incolora toma gradualmente color amarillo. Transcurridas seis horas, se enfría y se filtra para separar el NaCl formado. La solución amarilla se concentra a sequedad al vacío, y el residuo sólido se lava con agua para eliminar el

exceso de NaN_3 y se recristaliza en benceno. Se obtienen unos cristales amarillos de $[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ que se secan al vacío. El rendimiento es del orden del 80%.

9.4.- Reacciones con el cloruro de hidrógeno.

La corriente de cloruro de hidrógeno gaseoso se obtuvo dejando fluir lentamente, por un tubo capilar, ácido clorhídrico concentrado en el seno del ácido sulfúrico concentrado (39).

Por una disolución del compuesto de fórmula $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en la que $\text{M}=\text{Ni}$ ó Pd y $\text{X}=\text{Br}$, I , NCS , NCO ó N_3 , formada por 0,1 g. aproximadamente de sustancia y 10 cc. de cloroformo, se hace burbujear una corriente de HCl durante seis horas. Transcurrido este tiempo, la disolución se evapora a sequedad a presión reducida, en un evaporador rotatorio, y el residuo resultante se recristaliza en acetona si el compuesto es de níquel y en benceno si se trata de compuestos de paladio.

9.5.- Reacciones con cloro molecular.

0,1 g. de $[\text{MCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ se disuelven en 10 cc. de CCl_4 . Por la disolución se hace pasar una corriente de cloro seco a temperatura ambiente; y una vez finalizado el paso de Cl_2 , se filtra la solución y se evapora a sequedad al vacío. El residuo resultante se recristaliza en CCl_4 y se investiga la naturaleza del producto mediante los espectros I.R. Si al filtrar la solución inicial queda algún residuo, se disuelve en agua y en la solución

resultante se investiga la presencia de Ni(II) o Pd(II) con dimetilglioxima y la de cloruros con sal de plata.

9.6.- Acción del calor, al vacío, sobre los compuestos de fórmula $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$

En un aparato de sublimación construido siguiendo las indicaciones dadas en la bibliografía (29), se coloca una pequeña cantidad (0,2-0,3 g.) del compuesto de fórmula $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y se calienta a una temperatura un poco inferior a la de su punto de descomposición; se aplica entonces en vacío de 10^{-3} mm. de Hg y se mantiene esta temperatura y presión en las condiciones detalladas en la tabla siguiente.

<u>Compuesto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo</u>
$[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	215 - 220	5 h.
$[\text{NiBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	215 - 220	5 h.
$[\text{NiI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	190 - 195	5 h.
$[\text{Ni}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	190 - 195	1 h.
$[\text{Ni}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	210 - 215	5 h.
$[\text{NiN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	190 - 195	5 h.
$[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	230 - 235	5 h.
$[\text{PdBr}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	230 - 235	5 h.
$[\text{PdI}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	230 - 235	5 h.
$[\text{Pd}(\text{NCS})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	170 - 175	1 h.
$[\text{Pd}(\text{NCO})(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	200 - 205	5 h.
$[\text{PdN}_3(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$	200 - 205	5 h.

El vacío se alcanza con una bomba Edwards, Speedivac 2SC 50.

El residuo fijo resultante se recristaliza en cloroformo. La concentración de la solución se realiza en evaporador rotatorio, a fin de acelerar el proceso, ya que algunos de los compuestos obtenidos se descomponen gradualmente en solución.

9.7.- Análisis de los productos obtenidos.

Las determinaciones de C, H, N y halógenos fueron realizadas en el Instituto de Química Orgánica del Patronato Juan de la Cierva (C.S.I.C.) de Barcelona. El contenido de los tres elementos citados en primer lugar se determinó con un microanalizador Perkin Elmer 240; y el de los halógenos mediante el método de Schöniger, que se basa en quemar el compuesto con oxígeno, en presencia de metabisulfito de sodio e hidróxido sódico, y en valorar después el haluro formado con AgNO_3 .

Aunque en algunos casos los valores encontrados no presentan tan buena concordancia con los calculados, todos ellos, no obstante, están dentro del intervalo de error aceptado normalmente en la bibliografía para los compuestos de tipo análogo.

El contenido de níquel y paladio se determinó en forma de dimetilglioximato (23), después de destruir los complejos con HNO_3 y H_2SO_4 concentrados, a ebullición.

9.8.- Espectros infrarrojos.

En el estudio de los espectros I.R. se ha utilizado el espectrofotómetro Beckman I.R.-20 A, que permite investigar la región comprendida entre 4.000 y 250 cm^{-1} : con exactitud de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ en la zona de 4.000 a 2.000 cm^{-1} y de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ de 2000 a 250 cm^{-1} . Está provisto el aparato de un purgador de aire que circula por el mismo, destinado a eliminar la humedad del ambiente. Las condiciones de trabajo fueron, en casi todos los casos, las usuales en los trabajos de investigación normales.

Se han investigado los espectros en estado sólido, usando como medio de dispersión nujol o KBr.

Las pastillas de KBr se han preparado siguiendo la técnica habitual por prensado de la mezcla al vacío. Las proporciones más adecuadas para los compuestos estudiados en este trabajo han sido: 400 mg. de KBr y 1 mg. de producto. La mezcla, finamente pulverizada, preparada bajo la lámpara de radiación infrarroja se mantiene en el dispositivo adecuado, durante 3 o 4 minutos a la presión reducida dada por la bomba de vacío (10^{-1} mm. de Hg), y se somete después a la presión de 7 Tm./ cm^2 durante tres minutos. Dado que el KBr absorbe por debajo de los 350 cm^{-1} , se han estudiado también los espectros I.R. de las suspensiones de las sustancias sólidas en nujol. No se observó ninguna diferencia significativa con respecto a los espectros obtenidos con la técnica de las pastillas de KBr, lo que permite afirmar que no se produce la sus

titución de los ligandos por el bromuro. Las suspensiones en nujol se prepararon como a continuación se indica: se pulverizó finamente la sustancia sólida en un mortero de ágata durante unos minutos bajo la lámpara de infrarrojo, se añadieron unas gotículas de nujol, y se mezclaron íntimamente ambas sustancias hasta obtener una pasta bastante consistente. La proporción de nujol respecto al compuesto investigado se ajustó en cada caso a la requerida para obtener una pasta de consistencia adecuada. La suspensión preparada se extendió entre láminas de CsI.

Los espectros que se investigan en este trabajo han sido obtenidos varias veces, y las tablas de asignación de bandas se han establecido a la vista de varios espectros de la misma sustancia, a fin de comprobar que cada una de las bandas netamente observadas, y aún de aquellas que sólo se insinúan en el espectro, se reproducen en todos los espectros de un mismo producto. Algunas de las bandas de menor intensidad pudieron ser observadas al aumentar la concentración del problema. En tales casos, el registro se limitó a la zona espectral deseada. Antes de cada medición se calibró el aparato con una lámina de poliestireno patrón.

9.9.- Espectros electrónicos.

El estudio de los U.V. y visible de los compuestos preparados se ha realizado con un espectrofotómetro Beckman DB-GT, con registrador Beckman 1011. Se han utilizado disoluciones bencénicas, dada la mayor solubi-

lidad de los compuestos estudiados en este disolvente. Por otra parte, las disoluciones en otros disolventes, como etanol y hexano -que permiten leer absorbancias hasta menores longitudes de onda- no presentan ninguna banda de absorción por debajo de los 270 m μ . En la zona visible se usaron disoluciones 10^{-3} M., y en la U.V. la concentración fué del orden de $5 \cdot 10^{-5}$ M.

9.10.- Conductividades.

Para las medidas de conductividad se utilizó un puente de conductividades Phillips GM 4249/01, con una celula de inmersión PR 9510 de constante igual a 1,32 cm.⁻¹. Las medidas se efectuaron en las disoluciones en acetona anhidra, a temperatura ambiente y con concentraciones del orden de 10^{-4} M.

9.11.- Susceptibilidad magnética.

Las susceptibilidades magnéticas se han determinado, a temperatura ambiente, por el método de Faraday en el Patronato Juan de la Cierva de Barcelona, (C.S.I.C.).

9.12.- Difractometría de rayos X.

Los difractogramas de rayos X se han realizado en un Difractómetro Phillips de 3 Kw. equipado con goniómetro vertical y contador proporcional, habiéndose empleado el tubo con anticátodo de cobre en todos los ca

sos. Las muestras se dispusieron sobre los soportes con las precauciones y la técnica indicada por Alexander y Klug (68); que parece ser la que mejor logra evitar la orientación preferente en la superficie expuesta a los rayos X.