



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

10.- CONCLUSIONES

1ª) Se han preparado nueve nuevos compuestos de coordinación con ligandos pentaclorofenilo y trifenilfosfina, de fórmula general $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$: tres de níquel y seis de paladio. En los compuestos de níquel el grupo X es un anión perteneciente al grupo de los pseudo halógenos: isocianato, isotiocianato o aziduro; y en los de paladio, el grupo X puede ser también cloro, bromo o yodo. Los seis compuestos de paladio son los únicos preparados de este grupo con dicho elemento.

2ª) Se establece un método directo para la preparación de los compuestos de níquel(II) descritos por Mac Kinnon y West, de fórmula general $[NiX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ y X= Cl, Br, I, consistente en preparar a reflujo el cloruro de pentaclorofenilmagnesio en presencia del compuesto de partida $[MX_2(PPh_3)_2]$. Este método es, además, el único que ha permitido obtener el primer compuesto de paladio con ligandos pentaclorofenilo y trifenilfosfina, el $[PdCl(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$.

3ª) Se describen dos nuevos métodos para preparar el $[NiBr(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ obtenido por los citados investigadores; a saber: a) por intercambio de grupos halógenos, en solución acetónica, a partir del compuesto correspondiente con ligando cloro y el LiBr; y b) por reacción de las soluciones de cloruro o bromuro de pentaclorofenilmagnesio y $[NiBr_2(PPh_3)_2]$.

4ª) A excepción del $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, obtenido por el método directo indicado en la conclusión segunda, todos los demás nuevos compuestos preparados se han obtenido por reacción de intercambio del cloro por otros halógenos o pseudohalógenos.

5ª) Han resultado infructuosos los intentos de obtención de los compuestos de níquel(II) o paladio(II) de fórmula $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ con $\text{X} = \text{CN}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{-COO}$, por reacción de intercambio entre el compuesto con ligando cloro y $\text{KCN}, \text{AgNO}_3$ ó AgCH_3COO .

En presencia de una pequeña cantidad de agua la reacción del $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ y el KCN conduce a la formación de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, PPh_3 y $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{H}$. La acción de las sales de plata sobre el mismo compuesto de níquel, en benceno ó acetona, determina también una transformación profunda, con posible formación de compuestos de plata con ligandos trifenilfosfina.

6ª) Tampoco el método directo permite obtener el compuesto de níquel(II) con dos ligandos pentaclorofenilo, de fórmula $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{PPh}_3)_2]$.

7ª) Se han caracterizado todas las nuevas sustancias obtenidas mediante análisis químico, difractogramas de rayos X, espectros visible y ultravioleta e I.R., conductividades molares en solución acetónica, susceptibilidad magnética y temperaturas o intervalo de descomposición.

8ª) Las medidas de conductividad en solución acetónica confirman el carácter no electrolítico de estas

sustancias.

9^a) Todas las sustancias estudiadas son diamagnéticas, lo que permite asignarles geometría plano cuadrada.

10^a) Es mayor la estabilidad térmica de los compuestos de paladio que la de las correspondientes sustancias de níquel, excepto si los compuestos contienen ligando isotiocianato.

11^a) En los espectros visible y U.V. de los compuestos de níquel, en solución bencénica, se observan tres máximos situados en las zonas de 425-465, 320-345 y 275-285 m μ ; mientras que en los de paladio sólo se aprecian dos máximos en las regiones de 295-385 y 278-280 m μ . Se atribuyen estas bandas a procesos de transferencia de carga.

12^a) Identificadas las bandas de absorción observadas en el espectro I.R. de los compuestos de partida utilizados, de fórmula $[MX_2(PPh_3)_2]$, se propone la asignación de la vibración M-N en el $[Ni(NCS)_2(PPh_3)_2]$ a la banda observada a 305 cm.⁻¹.

13^a) Se realiza una revisión crítica de la asignación de bandas en es espectro I.R. del C₆Cl₆ sólido, en base a la simetría D_{3d}; lo que permite asignar, por primera vez, las débiles bandas observadas a bandas de combinación. Se aporta un nuevo argumento para asignar la banda a 1295 cm.⁻¹ a la vibración ν_6 , basado en la ausencia de desdoblamiento de la misma en los compuestos con C₆Cl₅ coordinado.

14^a) Mediante el análisis de modos normales de vibración del grupo pentaclorofenilo coordinado, y las correlaciones entre los grupos de simetría correspondientes (D_{3d} y C_s), se interpretan los espectros I.R. de los compuestos de fórmula $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$. Se asignan así bandas a 1330-1325 y 1320-1310 cm^{-1} a los dos componentes de la vibración ν_{13} , la banda a 1290-1280 a la vibración ν_6 , la situada a 1230-1225 cm^{-1} a la ν_1 y la que se presenta a 668-670 cm^{-1} a una de las componentes de la vibración ν_{12} .

15^a) Mediante el corrimiento observado en las bandas propias de los aniones cianato y tiocianato, en los espectros I.R. de los compuestos organometálicos que presentan estos ligandos, se establece que los átomos coordinadores son siempre los de nitrógeno.

16^a) Se completa la interpretación de los espectros I.R. de las nuevas sustancias con la asignación de todas las demás bandas observadas; proponiéndose asignaciones para las vibraciones M-C y también para las de M-X.

17^a) La acción del HCl gaseoso sobre las soluciones clorofórmicas de los compuestos de coordinación de tipo $[MX(C_6Cl_5)(PPh_3)_2]$ pone de manifiesto la notable estabilidad del enlace M-C₆Cl₅, que se mantiene inalterado en todos los casos; y la mayor facilidad de sustitución del ligando X por Cl en los compuestos de paladio, en comparación con los de níquel.

18^a) La acción del cloro sobre las soluciones de $[\text{NiCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ ó $[\text{PdCl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ en CCl_4 indica, por una parte, una mayor resistencia del compuesto de paladio a la acción del halógeno; y por otra, una mayor estabilidad del enlace $\text{M}-\text{C}_6\text{Cl}_5$ con respecto al enlace $\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5$ en compuestos, por lo demás, idénticos.

19^a) Es muy probable que al calentar al vacío los nuevos compuestos de coordinación de $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Pd}(\text{II})$ de fórmula $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)_2]$, se obtengan compuestos dinucleares del tipo $[\text{MX}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ análogos a los obtenidos por Mac Kinnon y West.

11.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- a) M.I. Bruce y F.G.A. Stone, Preparative Inorganic Reactions, W.L. Jolly. Interscience, 4, 177, (1968).
b) R.S. Nyholm, Quart. Rev., 24, 1, (1970).
- 2.- a) J.R. Phillips, D.T. Rosevear, F.G.A. Stone, J. Organometal. Chem. 2, 455, (1960).
b) D.T. Rosevear, F.G. Stone, J. Chem. Soc., 5275, (1965).
- 3.- W.A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 92, 5419, (1970).
- 4.- K. Mac Kinnon y B.O. West, Aust. J. Chem., 21, 2801, (1968).
- 5.- M.D. Rausch y F.E. Tibbets, J. Organometal. Chem., 21, 487, (1970).
- 6.- J. Chatt y B.L. Shaw, J. Chem. Soc., 705, (1959).
- 7.- J. Chatt y B.L. Shaw, J. Chem. Soc., 1718, (1960).
- 8.- J. Chatt y B.L. Shaw, J. Chem. Soc., 4020, (1959).
- 9.- J.R. Moss y B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A, 1793, (1966).
- 10.- M.R. Churchill y M.V. Veidis, Chem. Commun, 1099, (1970).
- 11.- P.M. Maitlis, The Organic Chemistry of Palladium. Academic Press. 1971.
- 12.- F. Basolo y R.G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions. John Wiley, 1958.
- 13.- K. Matsuzaki y T. Yasukawa, J. Phys. Chem., 71, 1160, (1967).
Chem. Commun., 1460 (1968).
- 14.- P.G. Owston y J.M. Rowe, J. Chem. Soc., 3411, (1963).
- 15.- F.A. Cotton y J.A. Mc Cleverby, Inorg. Chem., 4, 490, (1965).
- 16.- H.C. Clark y J.H. Tsai, J. Organometal. Chem., 7, 515, (1967).
- 17.- J. Chatt y B.L. Shaw, J. Chem. Soc., 285, (1961).
- 18.- G. Calvin y G.E. Coates, J. Chem. Soc., 2008, (1960).
- 19.- M.D. Rausch, F.E. Tibbets y H.B. Gordon, J. Organometal. Chem. 5, 493, (1966).

- 20.- M.D.Rausch y F.E.Tibbets, *Inorg.Chem.*, 9, 512, (1970).
- 21.- L.M.Venanzi, *J.Chem.Soc.*, 719, (1958).
- 22.- R.E.Dodd y P.L.Robinson. *Química Inorgánica Experimental*, Reverté, 1965.
- 23.- A.Vogel, *Atext-book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, 1961.
- 24.- B.N.Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, 1967.
- 25.- A.Laguna. Tesis, Zaragoza, 1973.
- 26.- F.A.Cotton, O.D.Fant y D.M.L.Goodgame, *J.Am.Chem.Soc.*, 83, 344, (1961).
- 27.- H.E.Ramsden, A.E.Balint, W.R.Whit Ford, J.J.Walborn y R.Cserr, *J.Org.Chem.*, 22, 1202, (1957).
- 28.- M.S.Karasch y O.Reimuth, *Grignards Reactions of Nonmetallic Substances*, Constable and Company, Ltd. 1954.
- 29.- J.Erisch y R.Bruce King, *Organometallic Syntheses*, Vol.1, Academic Press, 1965.
- 30.- H.Itatani y J.C.Bailar Jr., *J.Am.Oil Chemists' Soc.*, 44, 147, (1967).
- 31.- L.Goggin y R.J.Goodfellow, *J.Chem.Soc.*, (A), 1462, (1966)
- 32.- F.Basolo, J.Chatt, H.B.Gray, R.G.Pearson y B.L.Shaw, *J.Chem.Soc.*, 2207, (1961).
- 33.- U.Belluco, L.Cattalini, F.Basolo, R.Pearson y A.Turco. *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 241, (1965).
- 34.- U.Belluco, U.Croatto, P.Uguagliati y R.Pietrapaolo. *Inorg.Chem.*, 6, 718, (1967).
- 35.- U.Belluco, M.Giustiniani y M.Graziani, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 6494, (1967).
- 36.- J.Chatt y B.L.Sahw, *J.Chem.Soc.*, 5075, (1962).

- 37.- G.Wilke y G.Herrmann, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 5, 581, (1966).
- 38.- R.G.Miller, D.R.Fahey y D.P.Kuhlmann, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 6248, (1968).
- 39.- G.Brauer, *Química Inorgánica Preparativa*, Reverté, 1958.
- 40.- R.Kopelman y O.Schepp, *J.Chem.Phys*, 30, 597, (1959).
- 41.- O.Bastiansen y K.J.Palmer, *Acta Chem.Scand.*, 1, 489, (1947).
- 42.- S.Saeki, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 35, 322, (1962).
- 43.- P.Delorme, V.Lorezenlli y M.Fournier, *Comp.Rend.*, 259, 751, (1964).
- 44.- P.Delorme, F.Denisselle y V.Lorezenlli, *J.Chim.Phys.*, 64, 592, (1967).
- 45.- G.B.Deacon y J.H.S.Green, *Chem.Ind.*, 1031, (1965).
- 46.- G.B.Deacon y J.H.S.Green, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 845, (1968).
- 47.- K.A.Jensen y P.H.Nielsen, *Acta.Chem.Scand.*, 17, 1875, (1963).
- 48.- R.D.Whiffen, *J.Chem.Soc.*, 1350, (1956).
- 49.- J.Bradbury, K.P.Forest, R.M.Nuttall y D.W.A.Sharp, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 2701, (1967).
- 50.- K.Shobatake y K.Nakamoto, *J.Am.Chem.Soc.*, 92, 3973, (1970).
- 51.- A.Turco y C.Pecile, *Nature*, 191, 66; (1961).
- 52.- G.E.Coates y C.Parkin, *J.Chem.Soc.*, 421, (1963).
- 53.- C.Pecile, *Inorg.Chem.*, 5, 210, (1965).
- 54.- J.Scherer, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1489, (1967).
- 55.- Véase referencia (31).
- 56.- P.M.Borman y A.J.Carty, *Inorg.Nucl.Chem.Letters*, 4, 101, (1968).

- 57.- A.Sabatini y I.Bertini, *Inorg.Chem.*, 4, 959, (1965).
- 58.- D.Forster y D.M.L.Goodgame, *Inorg.Chem.*, 4, 715, (1965).
- 59.- Véase referencia (10).
- 60.- A.Sabatini y I.Bertini, *Inorg.Chem.*, 4, 1665, (1965).
- 61.- K.Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Interscience, 2ª Edición 1970.
- 62.- D.Forster y D.M.L.Goodgame, *J.Chem.Soc.*, 2790, (1964).
- 63.- T.C.Waddington, *J.Chem.Soc.*, 2499, (1959).
- 64.- J.T.Wang, C.Udovich, K.Nakamoto, Aquattrochi y J.R. Ferraro, *Inorg.Chem.*, 9, 2675, (1970).
- 65.- J.L.Burmeister y F.Basolo, *Inorg.Chem.*, 3, 1587, (1964).
- 66.- F.A.Cotton y G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, 3ª Ed. 1972.
- 67.- P.Royo, *Rev.Acad.Cienc.Zaragoza*, XXVII, 235, (1972).
- 68.- H.P.Klug y L.E.Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley, 1954.
- 69.- a) J.A.J.Thompson, W.A.G.Graham, *Inorg.Chem.*, 6, 1875, (1967)
b) M.Cordey-Mayes, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 26, 2306, (1964)
- 70.- H.B.Gray y C.J.Ballhausen, *J.A.Chem., Soc.*, 85, 260, (1963)

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

Heida esta Tesis el día 12 de Noviembre de 1913 en la Facultad de Ciencias, ante el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE

[Signature]

VOCALES

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

Fuó calificada de Sobresabente cum laude

