

Solvento-complejos de paladio (II) con el radical pentafluorofenilo: compuestos con diisobutilcetona, 2-octanona y óxido de mesitilo

POR

G. GARCIA, G. LOPEZ,
J. RUIZ y G. SANCHEZ

RESUMEN

El tratamiento de $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ con los disolventes cetónicos diisobutilcetona, 2-octanona y óxido de mesitilo permite el aislamiento de solvento-complejos $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{cetona})_x$, siendo $x < 2$. Los datos de espectroscopía infrarroja señalan que los compuestos son de configuración trans. En el caso del óxido de mesitilo se obtiene, además, una especie cis sumamente inestable.

SUMMARY

The treatment of $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxane})_2$ with diisobutylketone, 2-octanone, and mesityl oxide leads to the isolation of the solvento-complexes $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{ketone})_x$, $x < 2$. Ir data show that the isolated compounds are the trans isomers. In the case of mesityl oxide an extremely unstable cis compound is obtained, too.

INTRODUCCION

Recientemente, se observa en la literatura científica un interés creciente por la preparación y estudio de complejos de metales de tran-



sición que posean propiedades catalíticas. Como una característica esencial de la actividad catalítica del metal es la formación de complejo con una molécula orgánica insaturada, hay dos rutas abiertas para el diseño sistemático de catalizadores potenciales (1): una sería la utilización de un complejo coordinativamente insaturado que pueda enlazarse al sustrato orgánico por su posición de coordinación vacante; en la otra, se emplearía un complejo con uno o más ligandos débilmente dadores que se puedan desplazar fácilmente por el sustrato orgánico.

Para metales como paladio y platino, los ligandos débilmente dadores son con frecuencia moléculas de disolvente (ejemplo, $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$, en el proceso Wacker (2)). Relativamente poco trabajo se ha realizado para aislar y caracterizar «solvento-complejos» (complejos metal-disolvente) por la sencilla razón de que son extremadamente lábiles, y esta es también la razón por la que con frecuencia su misma existencia es más resultado de especulación que de observación experimental directa.

En una publicación anterior (3) se ha descrito la preparación del solvento-complejo $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$, especie que, junto con la análoga de platino, $\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$, se ha utilizado como sustancia de partida en la preparación de otros solvento-complejos del tipo $\text{trans-M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_x$, siendo $x < 2$, $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$, y $\text{L} = \text{dimetilsulfóxido}$ y dimetilformamida (4). Investigaciones posteriores han puesto de manifiesto que, por el mismo procedimiento, se pueden obtener solvento-complejos análogos de paladio y platino con diversas cetonas y nitrilos (5).

En este trabajo se describe el comportamiento de $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ frente a las cetonas diisobutilcetona (Bu_2CO), 2-octanona (MeHexCO), óxido de mesitilo (MesO) y benzofenona (Ph_2CO).

PARTE EXPERIMENTAL

a) SUSTANCIAS DE PARTIDA

El compuesto $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ se preparó de acuerdo con la referencia (3).

Las cetonas utilizadas como ligandos fueron productos comerciales.

b) DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Los análisis de carbono e hidrógeno se realizaron en un microanализador Perkin-Elmer 240 C, provisto de estación de datos.

El paladio se controló por el método descrito en la referencia (6), basado en la determinación gravimétrica como dimetilglioximato.

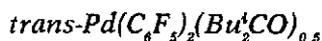
c) TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los espectros infrarrojos se registraron en un aparato Perkin-Elmer 457, utilizando pastillas de bromuro potásico o suspensiones en Nujol sobre polietileno.

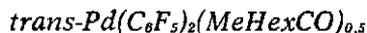
Las determinaciones termogravimétricas se realizaron en un equipo de análisis térmico Netzsch STA 429, en atmósfera dinámica de nitrógeno y utilizando alúmina como sustancia de referencia.

Las medidas de conductividad se realizaron con un conductímetro Philips P.W. 9501/01 y célula de conductividad P.W. 9510. El disolvente fue acetona.

d) PREPARACIÓN DE LOS ORGANODERIVADOS DE PALADIO (II)



Se disolvieron 100 mgr. de $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ en 1,5 ml. de diisobutilcetona y la disolución se mantuvo en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. A continuación se concentró a vacío calentando ligeramente (aprox. 50° C) y, finalmente, se adicionó hexano, con lo que precipitó un sólido blanco que se secó al aire (40 mgr.).



Se disolvieron 120 mgr. de $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ en una mezcla constituida por 0,8 ml. de MeHexCO y 1,5 ml. de 1,2,3,4-tetrametilbenceno. Después de agitar la disolución durante 3 horas a temperatura ambiente, se observó una ligera descomposición a paladio metálico, que se eliminó por filtración. La disolución resultante se concentró a vacío calentando hasta unos 70° C. A continuación se adicionó hexano y precipitó un sólido blanco con tonos grisáceos, que se disolvió en un pequeño volumen de éter etílico y se filtró para eliminar las trazas de paladio metálico. A la disolución resultante se le adicionó hexano y se concentró a vacío hasta lograr la precipitación de un sólido blanco que se secó al aire (35 mgr.).



Se disolvieron 120 mgr. de $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ en una mezcla formada por 0,6 ml. de óxido de mesitilo y 2,3 ml. de xileno. Después de agitar durante 1 hora a temperatura ambiente, se concentró a vacío (a 30-40° C) para evaporar la mayor parte del óxido de mesitilo. Seguidamente, se adicionó hexano y precipitó un sólido blanco que se lavó con hexano y se secó a vacío (75 mgr.).

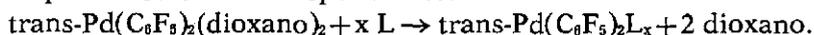


Ensayos con benzofenona

Se disolvió $\text{trans-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$ en éter etílico. Al tratar la disolución con benzofenona siempre se recogió como producto final el dioxanato de partida.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La reacción que aparentemente tiene lugar es la de sustitución del dioxano por la cetona correspondiente:



donde L es diisobutilcetona, 2-octanona y óxido de mesitilo. Sin embargo, la benzofenona no es capaz de sustituir al dioxano, como lo demuestra el espectro infrarrojo del producto obtenido, que exhibe las bandas características del éter cíclico y ninguna en la región espectral donde absorbe el grupo carbonilo.

Los datos analíticos de los compuestos aislados (tabla I) revelan que para diisobutilcetona y 2-octanona las relaciones molares Pd/cetona son aproximadamente 0,5, mientras que con el óxido de mesitilo dicha relación es aproximadamente 1. Estos resultados son paralelos a los encontrados para los disolventes dimetilformamida y dimetilsulfóxido, donde se observaron relaciones molares Pd/disolvente=1,5 (4), y este tipo de comportamiento se observa, asimismo, en compuestos de paladio con otras cetonas y nitrilos (5).

Las curvas termogravimétricas presentan inflexiones a 190° C (Bu_2CO), 170° C (MeHexCO) y 162° C (MesO), y temperaturas finales de descomposición que se dan en la tabla I. De nuevo, se observa cierto parecido con el comportamiento térmico de las especies de paladio y platino con dimetilformamida, dimetilsulfóxido (4) y dioxano (7). Además, sus disoluciones en acetona son no conductoras.

Los espectros infrarrojos de los tres compuestos presentan las bandas de absorción características del grupo C_6F_5 (8) aproximadamente a: 1630 (m), 1490 (vs), 1450 (vs), 1040 (vs), 950 (vs) y 760 (s) cm^{-1} . La aparición de una sola banda en la región espectral 800-750 cm^{-1} nos permite asignar una geometría lineal $\text{C}_6\text{F}_5\text{-Pd-C}_6\text{F}_5$ a estos compuestos: modo B_{3u} en el grupo puntual D_{2h} , activo en el infrarrojo (3, 4, 9, 10).

Como se sugirió en una publicación anterior (4), las estequiometrías encontradas (relaciones Pd/disolvente < 2) se podrían justificar si se admite la presencia de un comportamiento telómero en estado sólido, es decir, una estructura con puentes de C_6F_5 en la que, además de las interacciones σ Pd- C_6F_5 , hubiesen interacciones del sistema π de C_6F_5 con



el átomo metálico. Las moléculas de disolventes cumplirían la misión de «cerrar» la estructura mediante débiles interacciones Pd-disolvente. Desgraciadamente, no nos ha sido posible realizar un estudio de rayos X debido a la baja calidad de los cristales obtenidos. Existen, sin embargo, pruebas indirectas que apoyan la suposición anterior. Así, del mismo modo que se observó en los compuestos de dimetilformamida y dime-tilsulfóxido (4), en los espectros infrarrojos se observan desdoblamientos muy pronunciados de las bandas de absorción debidas a vibraciones de anillo y C-F del C_6F_5 : 1630 (m), 1605 (s) y 1045 (vs), 1030 (vs), respectivamente. Se ha observado también un comportamiento semejante en perfluoroderivados de níquel (11) y paladio (12).

En la tabla II se encuentran las absorciones correspondientes a las vibraciones de tensión C=O de las cetonas coordinadas, pudiéndose observar a los observados para otros complejos de metales de transición con diversas cetonas (13, 14). En el caso del óxido de mesitilo $\bar{\nu}$ de tensión que los desplazamientos negativos respecto de ν (CO) de los ligandos libres son muy pequeños y, desde luego, inferiores en valor absorción C=C se encuentra a 1610 cm^{-1} y $\bar{\nu}$ de deformación C=C-H fuera del plano a 970 cm^{-1} , valores casi coincidentes con los correspondientes del ligando libre.

Finalmente, hay que mencionar que en el aislamiento de trans-Pd- $(C_6F_5)_2(MesO)_1$ las cantidades relativas de los reactivos (ver parte experimental) son un factor decisivo en que el resultado sea la especie trans, pues se ha observado que utilizando volúmenes mayores de óxido de mesitilo se produce isomería trans \rightarrow cis, obteniéndose mezclas cis/trans e incluso una especie cis pura, que resulta ser tan extremadamente inestable que sólo se ha podido caracterizar mediante espectroscopía infrarroja (figura 1). Se obtiene esta especie cuando se utilizan 120 mgr. de trans-Pd $(C_6F_5)_2$ (dioxano) $_2$ y 6 ml. de óxido de mesitilo.

TABLA I
DATOS ANALITICOS, COLORES Y PUNTOS DE FUSION
DE LOS COMPUESTOS DE PALADIO (II)

Compuesto	Color	Análisis (%)			P.F. (°C) (*)
		C	H	Pd	
trans-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (Bu ₂ CO) _{0,5}	blanco	38,7 (38,7)	2,0 (1,8)	20,5 (20,8)	277 (d)
trans-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (MeHexCO) _{0,5}	blanco	38,0 (38,1)	1,7 (1,6)	20,9 (21,1)	273 (d)
trans-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (MesO) ₁	blanco	40,7 (40,1)	2,1 (1,9)	19,9 (19,8)	285 (d)

Los valores entre paréntesis son los teóricos. (*) Datos deducidos de los termogramas (ver texto). (d) = descompone.

TABLA II
DATOS DE INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS DE PALADIO (II)

Compuesto	$\bar{\nu}$ (C ₆ F ₅) modo sensible a X	$\bar{\nu}$ de tensión C = O
trans-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (Bu ₂ CO) _{0,5}	760 (s)	1705 (s)
trans-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (MeHexCO) _{0,5}	760 (s)	1710 (s)
trans-Pd(C ₆ F ₅) ₂ (MesO) ₁	755 (s)	1680 (s)

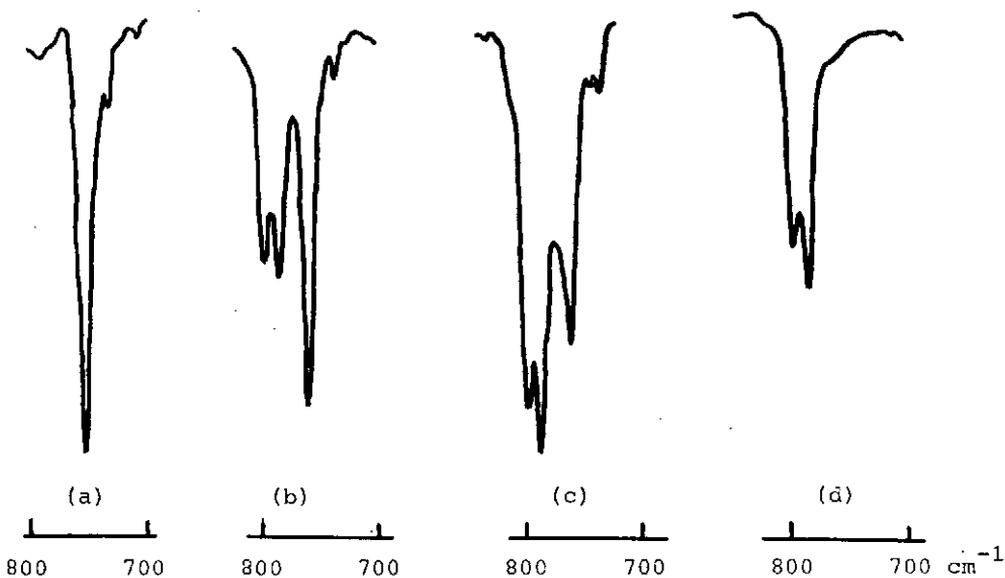


FIG 1.—Isomería cis-trans observada para el sistema $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2/\text{óxido de mesitilo}$. Las dos bandas a $800\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ corresponden al isómero cis (C_{2v}) y la banda a 755 cm^{-1} al isómero trans (D_{2h}). Al aumentar el volumen de óxido de mesitilo (ver texto) el isómetro trans (a) se convierte en cis (d), pudiéndose aislar también mezclas cis/trans (b y c).

BIBLIOGRAFIA

1. DAVIES, J. A.; HARTLEY, F. A., y MURRAY, S.G., *Inorg. Chem.*, 19, 2299 (1980).
2. COTTON, F. A. y WILKINSON, G.: *Advanced Inorganic Chemistry*, 4.ª ed., John Wiley and Sons (1980), pág. 1301.
3. GARCÍA, G. y LÓPEZ, G., *Inorg. Chim. Acta*, 52, 87 (1981).
4. LÓPEZ, G.; GARCÍA, G.; CUTILLAS, N. y RUIZ, J. J. *J. Organometal Chem.* 241 269 (1983).
5. LÓPEZ, G.; GARCÍA, G.; CUTILLAS, N.; RUIZ, J. y SÁNCHEZ, G., investigación no concluida.
6. VOGEL, A., *Química Analítica Cuantitativa*, Kapelus (1960), vol. I, pág. 621.
7. CUTILLAS, N.; GÁLVEZ, J.; GARCÍA, G. y LÓPEZ, G., *J. Thermal Anal.* 24, 67 (1982).
8. LONG, D. A. y STEETE, D., *Spectrochim. Acta*, 19, 1955 (1963).
9. DEACON, G. B. y GREEN, J. H. S., *Spectrochim. Acta*, 24A, 1125 (1968).
10. USON, R.; FORNIES, J.; ESPINET, P.; MARTÍNEZ, F. y TOMÁS, M., *J. C. S. Dalton*, 463 (1981).
11. GASTINGER, R. G.; ANDERSON, B. B. y KLABUNDE, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 4959 (1980).
12. KLABUNDE, K. J., ANDERSON, B. B. y NEUENSCHWANDER, K., *Inorg. Chem.*, 19, 3719 (1980).
13. DRIESSEN, W. L. y GROENEVELD, W. L., *Rec. Trav. Chim.*, 88, 977 (1969).
14. DRIESSEN, W. L. y GROENEVELD, W. L., *Rec. Trav. Chim.*, 111, 259 (1971).

