

Reacciones de adición oxidativa de halógenos a complejos carbonil pentafluorofenil bis-trifenil fosfina rodio (I) e iridio (I)

POR

P. ROYO y F. TERREROS

SUMMARY

In a previous paper (1) we described the oxidative-addition reactions of mercury (II) halides to the $\text{trans-M}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, organo complexes, $\text{M} = \text{Rh, Ir}$, highlighting the greater stability of iridium (III) complexes, whose $\text{Ir}-\text{C}_6\text{F}_5$ bond remains unaltered throughout the reaction.

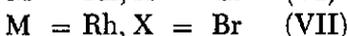
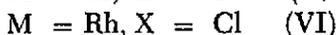
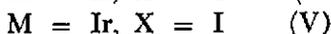
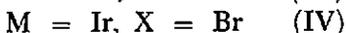
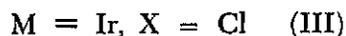
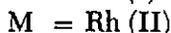
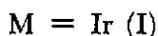
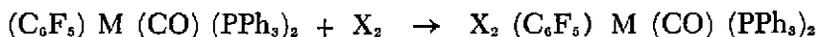
Since halogens are even more efficient addition reagents, it was of interest to study their reactions with the above mentioned complexes.

The results which we observed are somewhat different from those recently described for the same type of reactions (2). The differences may be partly due to the structural changes induced by the different nature of the solvents and the different worth conditions used.

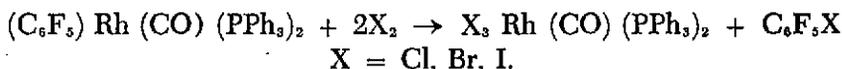


RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con la reacción general:

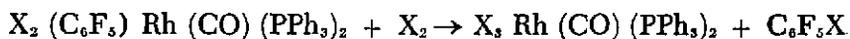


cuando se añade una cantidad equimolecular de halógeno disuelto en tetracloruro de carbono a una disolución del complejo I de iridio en cloroformo, se obtiene una disolución de color ligeramente verdoso. Por evaporación de esta disolución se extrae un sólido que una vez recristalizado en cloroformo-etanol proporciona cristales amarillos de los complejos III y IV y cristales rojos del complejo V. El tratamiento del complejo II de rodio con un exceso de halógeno produce la ruptura del enlace Rh-C₆F₅ y mediante eliminación de C₆F₅X se obtienen los halos complejos de rodio (III) según la reacción.



No obstante, cuando la misma reacción se lleva a cabo utilizando una cantidad limitada de halógeno, para que la proporción molar Rh/Cl₂ sea de 1, la disolución mantiene un color anaranjado más o menos intenso y por evaporación cristalizan los complejos VI y VII de color anaranjado y el complejo VIII de color rojo, según la primera reacción señalada.

Estos resultados permiten establecer que el enlace M(I)—C₆F₅ permanece inalterado, de modo que la adición de halógeno tiene lugar preferentemente, tanto en el complejo de rodio (I) como de iridio (I). Sin embargo, mientras que el enlace Ir(III)-C₆F₅ también permanece inalterado en presencia de un exceso de halógeno, dicho exceso produce la eliminación inmediata de C₆F₅X con ruptura por tanto, del enlace Rh(III)-C₆F₅, según la ecuación:



La menor estabilidad de este enlace debe ser una consecuencia de la mayor compacidad del átomo de rodio que dificulta la retrodonación de densidad de carga electrónica a los orbitales π* vacíos del grupo C₆F₅.

La mayor estabilidad de los complejos de iridio también queda sustentada por su comportamiento en disolución. Así, mientras que estas sustancias son estables y no son alteradas por el etanol, sólo el complejo IV de rodio permanece inalterado. La adición de etanol a una disolución del complejo VII en cloroformo hace aparecer un intenso color rojo al mismo tiempo que se deposita una fracción cristalina del complejo IX.

La reducción del complejo VIII tiene lugar lenta pero espontáneamente en disolución y de una forma inmediata cuando se añade etanol, conduciendo en ambos casos a la formación del halo carbonil complejo de rodio (I). Por esta razón, no es posible obtener muestras absolutamente puras del iodo derivado de rodio (III) que tampoco puede ser recristalizado, cualquiera que sea el disolvente utilizado. Las desviaciones observadas en los resultados analíticos son debidas sin duda a la presencia de impurezas.

El tratamiento térmico de estas sustancias también presenta una marcada diferencia. En general, la estabilidad térmica de los complejos de rodio (III) es menor que la observada en los complejos de iridio (III) y tanto en unos como en otros, disminuye al aumentar el tamaño del halógeno. Cuando los complejos se calientan suavemente a vacío en estado sólido, se libera C_6F_5X quedando un residuo de color pardo del que se recuperan por recristalización los halo carbonil complejos de rodio (I) e iridio (I).

En la Tabla I se resumen algunas propiedades de los complejos aislados.

TABLA I

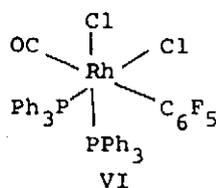
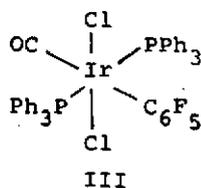
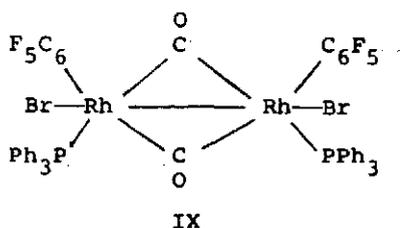
Propiedades de los complejos halo pentafluorofenil rodio (III) e iridio (III).

Complejo	Punto fusión °C	Color	Peso molecular		%CO	%M-Cl
			Exp.	Teór.		
I	196	Amarillo	917	912	1970	—
II	189	Amarillo	829	823	1980	—
III	173d	Amarillo	1010	983	2060	323
IV	178d	Amarillo	1049	1072	2040	—
V	116d	Rojo	1033	1166	2040	—
VI	185-190d	Amarillo	905	893	2060	320;295
VII	149-152d	Amarillo	1035	982	2060	—
VIII	104d	Rojo	—	—	2060	—
IX	204-206d	Rojo	1202	1280	1838	—

La formulación de estos complejos se puede realizar sobre la base de los datos analíticos y la asignación estructural se puede deducir de los datos contenidos en la Tabla I. No es posible hacer ninguna predicción estructural para los derivados con bromo o iodo.

Todos los complejos aislados son no conductores en sus disoluciones en nitrometano y todos ellos son monómeros en benceno excepto el complejo IX, de acuerdo con los valores de los pesos moleculares que se recogen en la tabla. De otro lado, todas estas sustancias son diamagnéticas como se deduce de las medidas realizadas de susceptibilidad magnética.

Una vez establecida la composición del complejo IX mediante datos analíticos, la determinación de su peso molecular en benceno permite establecer la naturaleza dimerica de dicho complejo. El marcado desplazamiento observado en la banda ν_{CO} a 1838 cm^{-1} justifica su formulación como una molécula dinuclear conteniendo dos grupos CO puente entre ambos átomos de rodio. Finalmente, su comportamiento diamagnético sugiere la existencia de un enlace radio-rodio que completaría un índice de coordinación seis en torno a cada átomo metálico.



El complejo III exhibe sólo una banda de absorción ν_{Ir-Cl} a 323 cm^{-1} sugiriendo por tanto que ambos átomos de cloro se encuentran ocupando posiciones trans. El complejo VI presenta dos bandas de absorción asignables a vibraciones ν_{Rh-Cl} a 320 y 295 cm^{-1} , lo que sugiere la localización de los átomos de cloro en posición cis.

De acuerdo con estos datos, se representan en la figura anterior posibles estructuras para los complejos discutidos.

EXPERIMENTAL

Todas las operaciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

Los espectros IR se tomaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 457 entre 4000 y 250 cm^{-1} utilizando suspensiones entre láminas de polietileno.

Las conductividades se midieron en disoluciones aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$ M con un conductímetro Philips PW 9501/01. Los pesos moleculares se midieron sobre disoluciones en benceno con un osmómetro Hitachi-Perkin-Elmer 115. La susceptibilidad magnética se midió por el método de Faraday a temperatura ambiente. Los análisis de C,H se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer 240. Las determinaciones de halógeno se realizaron por el método White (3):

Los complejos de partida de rodio (I) e iridio (I) se prepararon por los métodos descritos en una publicación anterior (1).

Cl₂ (CO) Ir (C₆F₅) (PPh₃)₂ (III)

Se añade una cantidad estequiométrica de Cl₂, (1'8 ml) tomada de una disolución valorada (0'47 M) de Cl₂ en tetracloruro de carbono. Sobre una disolución de (C₆F₅) (CO) Ir (PPh₃)₂ en cloroformo (0'721 gr, 0'79 m-mol). La disolución se agita a temperatura ambiente durante 2 horas y se lleva a sequedad. El residuo sólido se recristaliza de cloroformo etanol o cloroformo-hexano obteniéndose el complejo (III) como cristales amarillos.

Teór.	: C = 52'57	H = 3'07	Cl : 7'22
Exp.	: C = 51'86	H = 3'23	Cl : 7'26

Br₂ (CO) Ir (C₆F₅) (PPh₃)₂ (IV)

Por el mismo procedimiento, a partir de (C₆F₅) (CO) Ir (PPh₃)₂ (0'45 gr, 0'49 m-mol) y una disolución de bromo (0'081 gr, 0'50 m-mol) en tetracloruro de carbono, se obtuvo el compuesto (IV).

Teór.	: C = 48'20	H = 2'82	Br : 14'91
Exp.	: C = 48'67	H = 2'59	Br : 14'87

I₂ (CO) Ir (C₆F₅) (PPh₃)₂ (V)

Sobre la disolución de (C₆F₅) (CO) Ir (PPh₃)₂ (0'46 gr, 0'50 m-mol) en cloroformo se añadió I₂ (0'12 gr, 0'5 m-mol) en tetracloruro de carbono. Operando de la misma forma se obtuvo el compuesto (V) en forma de cristales amarillos.

Teór.	: C = 44'31	H = 2'59	I : 21'78
Exp.	: C = 43'41	H = 2'88	I : 21'96

Cl₂ (CO) Rh (C₆F₅) (PPh₃)₂ (VI)

A partir de (C₆F₅) (CO) Rh (PPh₃)₂ (1 gr, 0'12 m-mol) y 3 ml de una disolución de Cl₂ (0'43 M) en tetracloruro de carbono se obtuvo el compuesto (VI).

Teór.	: C = 57'82	H = 3'38	Cl : 7'94.
Exp.	: C = 57'24	H = 3'85	Cl : 7'85.

Br₂ (CO) Rh (C₆F₅) (PPh₃)₂ (VII)

Análogamente, a partir del compuesto (II) (1'1 gr, 1'34 m-mol) y Br₂ (0'216 gr, 1'35 m-mol) se obtuvo el complejo (VII). Peso mol.: 1035.

Teór.	: C = 52'58	H = 3'08	Br : 16'27.
Exp.	: C = 52'94	H = 3'07	Br : 16'36.

I₂ (CO) Rh (C₆F₅) (PPh₃)₂ (VIII)

Operando de la misma forma a la descrita para los complejos VI y VII, a partir del compuesto II (0'5 gr, 0'61 m-mol) y I₂ (0'154 gr, 0'61 m-mol) manteniendo la disolución en agitación a temperatura ambiente sólo durante 30 minutos y añadiendo hexano precipita como un sólido rojo el compuesto (VIII) que no es posible recrystalizar por su falta de estabilidad en disolución.

Teór.	: C = 47'99	H = 2'81	I : 23'58.
Exp.	: C = 47'18	H = 3'12	I : 22'41.

[μ (CO) Rh (C₆F₅) Br PPh₃]₂ (IX).

Quando a una disolución del compuesto VIII en cloroformo se añade etanol en proporción insuficiente para su cristalización y dejando estar la disolución a temperatura ambiente durante 1 día, el color cambia a rojo y por evaporación parcial del disolvente se obtiene el compuesto IX en forma de cristales rojos.

Teór.	: C = 46'90	H = 2'36	Br : 12'48.
Exp.	: C = 46'64	H = 2'97	Br : 12'63.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—P. Royo, F. Terreros; *Syn React. Inorg. Metal-org. Chem.* 5, 327 (1975).
- 2.—R. L. Bennett, M. I. Bruce, R.C.F. Gardner; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2653 (1974).
- 3.—D. C. White; *Microchim. Acta* 499 (1961).

