

Reacciones de bromo e hidroxobis-pentafluorofenil talio (III) con algunos complejos carbonilo de rodio (I) e iridio (I)

POR

P. ROYO y F. TERREROS

SUMMARY

The reaction between $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ and $\text{trans-MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ takes place with the precipitation of BrTl and the transference of C_6F_5 groups. When $\text{M} = \text{Ir}$ the product of the reaction is $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ whilst if $\text{M} = \text{Rh}$, a mixture of the corresponding rhodium (III) complex and $\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ is obtained. The latter is the result of the thermal decomposition of the rhodium (III) complex.

However, the reaction of the same thallium (III) compound with the $\text{HM}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ complexes, produces the elimination of $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, and the $\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ complexes in the pure state are obtained. In the same way, the reaction between $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ and the chloro carbonyl complexes takes place with the precipitation of ClTl and the elimination of $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ and leads to the preparation of the above mentioned rhodium (I) and iridium (I) complexes.

Structural data are given and the interpretation of the behaviour described above is discussed.



INTRODUCCION

En varias publicaciones anteriores (1) (2) (3) hemos descrito el uso de $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ como reactivo arilante capaz de transferir dos grupos C_6F_5 a través de su reducción a BrTl , permitiendo aislar de este modo complejos pentafluorofenilo de diversos cationes de transición.

A lo largo de nuestras experiencias hemos observado que el uso de muestras impuras del mencionado compuesto de talio alteraba sustancialmente el transcurso de algunas reacciones y era por tanto de interés conocer qué sustancia era responsable de tal comportamiento y cuál era la causa de las desviaciones observadas.

La reacción de Grignard entre Cl_3Tl y un exceso de $\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Mg}$ (4) proporciona muestras de $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ generalmente impurificadas por $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. Este último debe producirse durante la hidrólisis de la mezcla de reacción para eliminar el exceso de órgano magnesiano y su presencia se evidencia por la aparición en el espectro infrarrojo de una banda de intensidad media situada en 3565 cm^{-1} (5).

La formación de dicho hidróxido se puede evitar si la hidrólisis se realiza con una disolución acidulada con ácido bromhídrico (1 %) y posteriormente se lleva a cabo la recristalización después de agitar el producto en éter etílico al que se añaden unas gotas de ácido bromhídrico.

En el presente trabajo se describen los resultados obtenidos en el estudio de las reacciones frente a complejos $\text{trans-MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), de muestras separadas y previamente purificadas de $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ y $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ para confirmar que la presencia de dicho hidróxido es la causa de las desviaciones observadas. Así mismo, se ensayan reacciones del bromo derivado de talio (III) frente a los complejos hidruros $\text{HM}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ siendo $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$.

RESULTADOS

En la Tabla se recogen los resultados obtenidos en las distintas experiencias realizadas siempre utilizando benceno como disolvente.



TABLA I

<u>Reactivos</u>	<u>T ° C</u>	<u>T. horas</u>	<u>Productos</u>
BrTl (C ₆ F ₅) ₂ +	RhCl (CO) (PPh ₃) ₂	Ambiente	5 Compuestos de partida
	RhCl (CO) (PPh ₃) ₂	Reflujo	3 Rh (C ₆ F ₅) (CO) (PPh ₃) ₂ + RhCl (C ₆ F ₅) ₂ (CO) (PPh ₃) ₂
	IrCl (CO) (PPh ₃) ₂	Reflujo	3-7 IrCl (C ₆ F ₅) ₂ (CO) (PPh ₃) ₂
	HRh (CO) (PPh ₃) ₃	Reflujo	2 Rh (C ₆ F ₅) (CO) (PPh ₃) ₂
	HIr (CO) (PPh ₃) ₃	Reflujo	1'5 Ir (C ₆ F ₅) (CO) (PPh ₃) ₂
(OH)Tl(C ₆ F ₅) ₂ +	RhCl (CO) (PPh ₃) ₂	Reflujo	3 Rh (C ₆ F ₅) (CO) (PPh ₃) ₂
	IrCl (CO) (PPh ₃) ₂	Reflujo	3 Ir (C ₆ F ₅) (CO) (PPh ₃) ₂

Reacciones con BrTl (C₆F₅)₂

Cuando se hierve a reflujo en benceno una mezcla equimolecular de BrTl (C₆F₅)₂ previamente purificado y trans- MCl (CO) PPh₃)₂ (M = Rh, Ir), se obtiene una disolución de intenso color amarillo rojizo y un precipitado de Br Tl que se separa por filtración. La evaporación a sequedad de la disolución deja un residuo de color amarillo.

Cuando M = Rh, el comportamiento observado coincide exactamente con el descrito (2) para reacciones en las que el bromo compuesto de talio no había sido especialmente purificado, por lo que hay que concluir que la presencia de impurezas no produce en este caso desviación alguna.

Cuando M = Ir, el residuo presenta un espectro infrarrojo con una única banda de absorción localizada en 2020 cm⁻¹ que se debe asignar a la vibración ν_(CO) de un complejo de iridio (III). De acuerdo con los datos analíticos, la composición de esta sustancia corresponde al órgano complejo IrCl (C₆F₅)₂ (CO) (PPh₃)₂.

Esta sustancia es totalmente estable a la temperatura de reflujo del benceno, del que se recupera sin transformación alguna aunque descompona mediante tratamiento térmico más drástico. Así, sus disoluciones en dimetilformamida, piridina y nitrometano, que son disolventes de punto de ebullición más alto, descomponen cuando se someten a reflujo durante varias horas. El producto final de la descomposición es el halo complejo de iridio (I) con eliminación de (C₆F₅)₂.

Este mismo comportamiento y el mismo producto de descomposición se obtiene cuando el tratamiento térmico se realiza directamente calentando el sólido a vacío. De este modo, el residuo recristalizado en benceno-etanol resulta ser el cloro complejo de iridio (I) junto a otras fracciones mucho menos abundantes que no fueron posteriormente investigadas.

Conviene destacar esta mayor estabilidad del órgano complejo de iridio (III) en comparación con el correspondiente derivado de rodio (III), que por no ser estable en la disolución en benceno a reflujo, no puede ser aislado.

Este comportamiento difiere del señalado en una publicación anterior (3) en la que se utilizaba una muestra del compuesto de talio (III) que no había sido especialmente purificada. Allí se mencionaba que el producto aislado contenía cantidades variables del órgano complejo de iridio (I) $\text{Ir}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ procedentes de la descomposición térmica del complejo de iridio (III). Los resultados encontrados en nuestros ensayos revelan que la presencia del indicado complejo no procede de la descomposición térmica si no de la presencia de impurezas en el compuesto de talio, como describiremos más adelante.

Reacciones con $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Quando se hierve a reflujo una disolución en benceno de cantidades equimoleculares de $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ y $\text{trans-} \text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$), se obtiene una disolución de color rojo y un precipitado de ClTl que se separa por filtración. Evaporando el filtrado a sequedad se obtiene un residuo que una vez recristalizado en benceno-etanol proporciona cristales amarillos de $\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$).

Como se discute más adelante, la reacción se verifica con eliminación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$, aunque la intensificación de color observada avala la formación intermedia de complejos de $\text{M}(\text{III})$. No obstante, el producto final está exento de tales complejos, como se demuestra por los espectros infrarrojos que presentan una única banda $\nu(\text{CO})$ a 1980 ($\text{M} = \text{Rh}$) y 1970 cm^{-1} ($\text{M} = \text{Ir}$).

El rendimiento en ambos casos es muy bajo ($\sim 15\%$) como consecuencia de que el hidroxilo derivado de talio descompone con facilidad (5).

Reacciones de $\text{HM}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ con $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

Puesto que en las reacciones anteriores o se obtienen sustancias puras o se obtienen rendimientos muy bajos, hemos ensayado reacciones del bromo compuesto de talio con hidruro carbonil complejos de rodio e iridio, con vistas al aislamiento de los órgano complejos de rodio (I) e iridio (I).

Operando en condiciones análogas a las descritas anteriormente se obtiene un precipitado de BrTl que se separa por filtración y una disolución de la que por evaporación, se obtienen cristales de los complejos deseados, que ahora son puros y con rendimientos adecuados.

También ahora la formación de complejos intermedios de M (III) queda avalada por los cambios de color observados, pero la eliminación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ es completa y los complejos de rodio (I) e iridio (I) son los únicos productos de reacción.

COMPORTAMIENTO Y ESTRUCTURA

La identificación de los complejos $\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) se ha realizado mediante análisis y por comparación de sus propiedades con las descritas (3) para estas sustancias.

Recientemente hemos estudiado el comportamiento de estos complejos plano cuadrados en reacciones de adición oxidativa frente a haluros de mercurio (II) (6) y halógenos (7).

Inicialmente (3) se había propuesto para estos complejos una configuración cis a juzgar por la presencia de dos bandas de absorción situadas entre 400 y 450 cm^{-1} que tentativamente podrían asignarse a vibraciones ν (M-P). Sin embargo, hay que poner de relieve que también los complejos $\text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ presentan tres bandas en dicha región y sin embargo la configuración trans ha sido confirmada por estudio cristalográfico de rayos X. Conviene por tanto señalar que es aventurado hacer una propuesta estructural sin disponer de una asignación segura de bandas espectrales.

El nuevo complejo aislado $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ es incoloro y funde con descomposición a 249-250° C, siendo poco soluble en disolventes no polares y algo más soluble en disolventes polares, por lo que no se pudo realizar la determinación de peso molecular en benceno. La sustancia se comporta como un no electrolito en nitrometano y es diamagnética, como

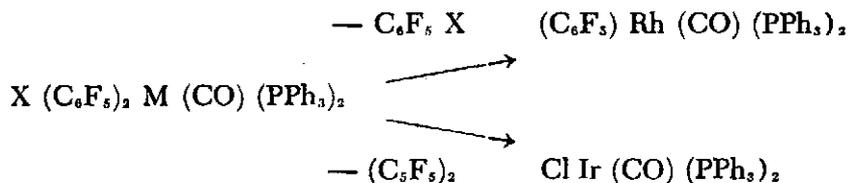
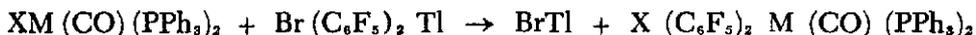
debe corresponder a un ión d^6 en un entorno octaédrico. No es posible hacer una asignación estructural sobre la base de los datos espectroscópicos. Su espectro infrarrojo presenta las siguientes bandas de absorción:

$$\begin{array}{ll} \nu(\text{CO}) 2025 \text{ cm}^{-1} \text{ (dos picos)} & \nu(\text{MP}) 455, 440, 420 \text{ cm}^{-1} \\ \nu(\text{CF}) 1495, 1040, 945 \text{ cm}^{-1} & \nu(\text{MCl}) 318 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Todas las reacciones que se describen en este trabajo se pueden considerar como reacciones de adición oxidativa. En este sentido, los bis-organo derivados de talio (III) se comportan como pseudohalógenos que mediante ruptura de enlaces transfieren dos grupos C_6F_5 , si bien en este caso queda además un residuo inerte de haluro talioso. Los complejos octaédricos de M (III) que resultan de dicha adición pueden poseer estabilidades diferentes, de modo que si son estables pueden ser aislados y en caso contrario descomponen por reducción a través de la eliminación de dos sustituyentes. Nuestros resultados parecen confirmar que los hidruros e hidroxocomplejos intermedios de rodio (III) e iridio (III) son inestables, mientras que los halo complejos son menos lábiles, lo que permite aislar el complejo de iridio (III).

La adición a los complejos cloro carbonilo de $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ procede con formación de un complejo octaédrico. Dicho complejo es estable cuando $\text{M}=\text{Ir}$ pero es poco estable cuando $\text{M}=\text{Rh}$ y no se puede aislar porque descompone en las condiciones de trabajo, eliminando $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$.



La menor estabilidad del complejo de rodio (III) debe ser una consecuencia de la mayor energía de promoción que exigen los electrones d_{z^2} para alcanzar el estado activado, proceso en el que dichos electrones deben ser eliminados, y además la menor estabilidad del enlace $\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5$, puesto que la retrodonación de carga electrónica a orbitales π^* vacíos del

grupo C_6F_5 debe ser más pequeña por parte del átomo más compacto de rodio. Este efecto que simultáneamente debe afectar al enlace M-CO se pone de manifiesto por el desplazamiento de la banda $\nu(CO)$ que en el organo complejo de rodio (I) se presenta a un número de onda 10 cm^{-1} superior que en el de iridio (I).

No obstante, un tratamiento a temperatura más alta que la de ebullición del benceno, tanto en disolución como en estado sólido, produce también la descomposición del complejo de iridio (III), en este caso con eliminación de $(C_6F_5)_2$.

Las reacciones con $(OH)Tl(C_6F_5)_2$ deben seguir un camino paralelo, aunque ahora se produce además una sustitución de Cl por OH. Tanto si la sustitución precede a la adición oxidativa como si es posterior, se debe pasar por la formación intermedia del hidroxio complejo de M (III). En este caso, la estabilidad de dicho hidroxio derivado debe ser comparativamente menor, de modo que no sólo el complejo de rodio, sino también el de iridio descomponen en benceno a reflujo con eliminación de C_6F_5OH .

Los complejos hidruro de rodio (I) e iridio (I) se encuentran extensamente disociados en sus disoluciones en benceno (8) y puesto que en el medio de reacción no existen especies electrofílicas, se puede proponer que la reacción con $BrTl(C_6F_5)_2$ tiene lugar a través de la disociación de un ligando y posterior adición oxidativa al complejo plano cuadrado formado, de acuerdo con el cambio de color observado. También ahora los complejos octaédricos de M (III) carecen de estabilidad y en benceno a reflujo se reducen con eliminación de C_6F_5H . Los complejos que se obtienen son planos cuadrados y no pentacoordinados, a pesar de que las disoluciones en que cristalizan contienen el exceso de ligando que se liberó en la disociación. La tendencia a adoptar un índice de coordinación cuatro en presencia de ligandos áptores π aumenta al disminuir la densidad de carga electrónica en el ión metálico central (9), de modo que la introducción de un radical C_6F_5 produce el mismo efecto ya conocido que la introducción de un ión haluro; en ambos casos el índice de coordinación disminuye en una unidad en relación con el hidruro.

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 de White (10).

1.—Reacciones de $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

(a) con $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

Una mezcla de $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 5 g (7,25 m-mol) y 4,46 g (7,21 m-mol) de $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, en 300 ml de benceno se mantuvo en agitación a reflujo durante 3 h. Después de separar por filtración el precipitado de BrTi se pasó una corriente de CO durante 2 h. Por evaporación del disolvente y recristalización en benceno-etanol se obtuvo $\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ en forma de cristales amarillos. Rendimiento 64 %.

(b) con $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

Una mezcla de 3,00 g (3,85 m-mol) de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y 2,38 g (3,85 m-mol) de $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ en 200 ml. de benceno se agitó a la temperatura de reflujo durante 2 h. De la disolución de color amarillo, una vez filtrada, se obtiene por evaporación parcial del disolvente, un sólido cristalino blanco que se caracteriza como $\text{IrCl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Rendimiento 25 %.

Teórico C = 52,80; H = 2,71; Cl = 3,18;

Experimental C = 52,35; H = 3,49; Cl = 3,15.

Este sólido es muy poco soluble en benceno y cloroformo por lo que no se pudieron realizar medidas de peso molecular.

(c) Con $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.

Después de mantener a reflujo durante 2 h. 0,62 g (0,68 m-mol) de $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ y 0,42 g (0,68 m-mol) de $\text{BrTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ en 50 ml. de benceno, se filtra el sólido precipitado que se analiza como BrTi y de la disolución amarilla intensa resultante, por evaporación a sequedad y recristalización del residuo en cloroformo-etanol, se obtiene un sólido cristalino

amarillo que en sus propiedades y análisis coincide con el obtenido en el apartado (a) es decir, $\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Rendimiento 60 %.

Teórico C = 62,38; H = 3,67;

Experimental C = 62,41; H = 3,43.

(d) con $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$

Operando de la misma forma que en el apartado (c) a partir de 1,05 g (1,04 m-mol) de $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ y 0,66 g (1,04 m-mol) de $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ se obtiene $\text{Ir}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ en forma de cristales amarillos y con un rendimiento de 50 %.

Teórico C = 56,64; H = 3,31;

Experimental C = 55,97; H = 3,75.

Reacciones de $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$

(a) con $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

A partir de 1,454 g (2,10 m-mol) de $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y 1,16 g (2,10 m-mol) de $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ en benceno y manteniendo la reacción a la temperatura de reflujo durante 1,30 h. se obtiene una disolución roja de la que una vez separado el precipitado de ClTl , se aísla el compuesto $\text{Rh}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ con un rendimiento de 15 %.

Teórico C = 62,38; H = 3,67;

Experimental C = 61,93; H = 3,47.

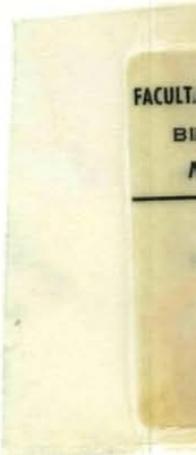
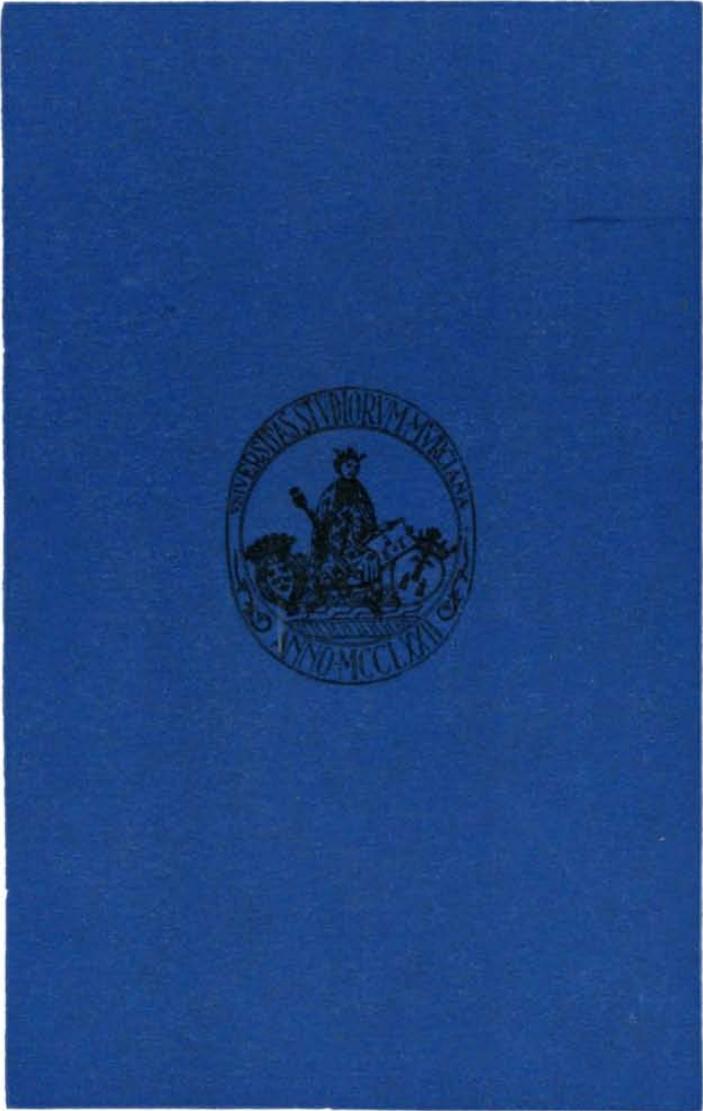
(b) con $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$

De la misma forma, partiendo de 3,93 g (5,04 m-mol) de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y 2,80 g (5,05 m-mol) de $(\text{OH})\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ se obtiene el complejo $\text{Ir}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ aunque con un rendimiento muy bajo (10 %).

Los análisis y espectros de estos dos compuestos obtenidos así coinciden con los resultados de las reacciones con $\text{BrTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—R. S. Nyholm, P. Royo; Chem. Comm. 421 (1969).
- 2.—A. Laguna, P. Royo, R. Usón; Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XXVII, 19 (1972).
- 3.—R. Royo; Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XXVII, 235 (1972).
- 4.—G. B. Deacon, J. H. S. Green, R. S. Nyholm; J. Chem. Soc. 3411 (1965).
- 5.—P. Royo; Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, XXVI, 633 (1971).
- 6.—P. Royo, F. Terreros; Synt React. in Inorg. Organomet. Chem. 5, 327 (1975).
- 7.—P. Royo, F. Terreros; Anales Univ. Murcia (1976).
- 8.—G. Yagupsky, G. Wilkinson; J. Chem. Soc. (A) 732 (1969).
- 9.—R. S. Nyholm, M. L. Tobe; Exper Supp. 9, 112 (1964).
- 10.—D. C. White; Microchim. Acta 499 (1961).



NOGUES. Murcia. Platería, 39.-1977

Depósito Legal MU. 17.-1958

UNIVERSIDAD DE
MURCIA

