



UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE VETERINARIA  
BIBLIOTECA

# Organocomplejos iónicos de talio (III)

POR

P. ROYO y R. SERRANO

*Departamento de Química Inorgánica*

*Facultad de Ciencias*

*Universidad Murcia*

## ABSTRACT

The perchlorate group in  $(C_6Cl_5)_2Tl(ClO_4)$  is readily displaced by several neutral ligands leading to the isolation of several cationic organothallium (III) complexes;  $\{ [Tl(C_6Cl_5)_2]_2L_3 \} (ClO_4)_2$  ( $L =$  bipy,  $\alpha$ -fen),  $[Tl(C_6Cl_5)_2L_2] ClO_4$  ( $L = OPPh_3, OAsPh_3$ ) and  $[Tl(C_6Cl_5)_2(OPPh_3)] ClO_4$  have been obtained in this way. The anionic organothallium (III) complex  $(Et_4N) [Tl_2(C_6Cl_5)_2]$  has been prepared by adding  $Et_4NI$  to a methanolic solution of  $(C_6Cl_5)_2TlI$ .

All the compounds have been studied by means of infrared spectroscopy and conductivity measurements.

## INTRODUCCION

La química de los organoderivados de talio (III) ha atraído en los últimos años un creciente interés, y el número de publicaciones sobre este tema es ciertamente numeroso comparado con la atención dedicada a los restantes elementos de post-transición. Sus múltiples aplicaciones preparativas y la ampliación del conocimiento existente sobre aspectos relacio-



nados con los enlaces, estructura y propiedades espectroscópicas, centran el interés por el estudio de estos compuestos. En relación con sus aplicaciones preparativas, es de destacar la demostrada eficacia que presentan los haluros de bis(pentafluorofenil) talio (III), cuya utilidad como agentes arilantes frente a complejos de metales de transición ha sido ampliamente comprobada (1-3), lo que constituye uno de los motivos iniciales que nos impulsó a desarrollar el presente trabajo.

En el área de los compuestos organometálicos de metales de transición conteniendo enlace  $\sigma$  metal-carbono, los formados con el radical pentaclorofenilo están mereciendo en los últimos años un interés destacado. En efecto, la estabilidad del enlace metal-carbono, que en principio era de esperar que fuese similar a la encontrada en derivados análogos conteniendo el radical pentafluorofenilo, el cual a su vez confiere una marcada estabilidad en comparación con los radicales hidrocarbonados (4), parece demostrarse en la práctica incluso mayor que la del enlace metal- $C_6F_5$  (5-6).

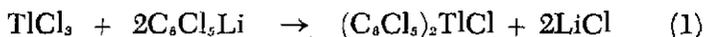
Los pentaclorofenil derivados de metales de transición se han preparado hasta ahora utilizando como agentes arilantes  $C_6Cl_5MgCl$  o bien  $C_6Cl_5Li$ , y es conocida la dificultad que se encuentra en estos casos cuando se intenta introducir dos grupos  $C_6Cl_5$  (6-8). La verificación de la capacidad arilante de los bis-pentaclorofenil derivados de talio (III) constituiría una nueva vía de acceso a la preparación de pentaclorofenil derivados de metales de transición.

La preparación y el estudio del comportamiento químico de bis-pentaclorofenil derivados de talio (III), junto con el estudio estructural de todos los compuestos preparados constituye, en base a todo lo expuesto, el tema de la Tesis Doctoral de R.S., parte de la cual se encuentra publicada (9-10).

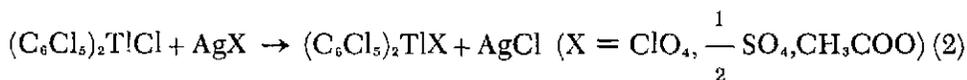
## RESULTADOS

### *Aspectos preparativos*

$(C_6Cl_5)_2TlCl$  constituye el compuesto de partida y se prepara (9) según la reacción

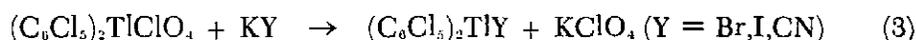


La reacción de  $(C_6Cl_5)_2TlCl$  con distintas sales de plata conduce a la sustitución del átomo de cloro por distintos aniones:

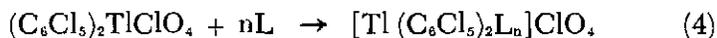


La sustitución por perclorato se lleva a cabo en THF al ser solubles en este disolvente ambos productos de partida. El  $AgCl$  precipitado se elimina por filtración y de la disolución resultante se aísla  $(C_6Cl_5)_2TlClO_4$ .

Una vez obtenido el derivado perclorato, su enfrentamiento con varias sales potásicas en metanol tiene como resultado la sustitución del anión  $ClO_4$  por  $Br$ ,  $I$  y  $CN$ , precipitando  $KClO_4$  que es poco soluble en el disolvente elegido (9):



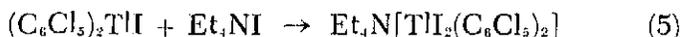
La débil capacidad coordinativa del anión  $ClO_4$  determina, como acabamos de ver, su fácil sustitución por diversos aniones. Del mismo modo, la adición de distintas bases de Lewis a disoluciones de  $(C_6Cl_5)_2TlClO_4$  en THF produce el desplazamiento del grupo  $ClO_4$  de la esfera de coordinación del átomo de talio, aislándose de esta manera diversos complejos organometálicos catiónicos de talio (III):



Los ligandos  $L$  ensayados son 2,2'-dipiridilo, 1,10-fenantrolina, óxidos de trifenil-fosfina y -arsina y trifenilfosfina y los compuestos aislados (I-V) se recogen en la Tabla I. Las proporciones molares  $(C_6Cl_5)_2TlClO_4/L$  que conducen a la preparación de los complejos descritos son las señaladas en la parte experimental, y al modificarlas no se aíslan otros complejos de estequiometrías diferentes. En algunas ocasiones, al aumentar notablemente la proporción de  $L$  precipita en primer lugar el correspondiente aducto de  $L$  con  $AgClO_4$  que quede en exceso, y el posterior tratamiento de la disolución resultante conduce al aislamiento de los compuestos I-V. Con  $PPh_3$  no se ha aislado ningún complejo ya que se produce la oxidación del ligando; el espectro IR del producto obtenido presenta intensas bandas de absorción correspondientes a  $\nu(P=O)$ .

Mediante reacciones adecuadas puede conseguirse también preparar

complejos aniónicos. Tal es el caso del compuesto VI, preparado según la ecuación 5 en metanol:



Todos los compuestos descritos, cuyos datos analíticos se recogen en la Tabla I, son sustancias indefinidamente estables al aire en estado sólido. Los organo-complejos catiónicos I-V descomponen lentamente en disolución, como evidencia la progresiva formación de un residuo pardo más o menos negro.

TABLA I

Composición analítica de organocomplejos iónicos de talio (III)

COMPLEJO	% C calc./enc.	% H calc./enc.	% N calc./enc.
I. $[(\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(\text{dipi})_3](\text{ClO}_4)_2$	31,28/31.89	1,17/1,65	4.05/3.54
II. $[(\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(\text{o-fen})_3](\text{ClO}_4)_2$	33.59/33.80	1,13/1.57	3.92/3.60
III. $[\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{OAsPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	39.87/39.94	2.09/2.46	—
IV. $[\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{OPPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	42.45/41.45	2.23/2.27	—
V. $[\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{OPPh}_3)]\text{ClO}_4$	33.34/33.80	1.40/1.50	—
VI. $\text{Et}_4\text{N}[\text{TlI}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$	22.08/22.12	1.85/2.48	1.29/1.56

TABLA II

Propiedades físicas de organocomplejos iónicos de talio (III)

COMPLEJO	P. F. (°C)	$\Delta M(\text{cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1})(\%)$	conc. molar $\times 10^4$
I. $[(\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(\text{dipi})_3](\text{ClO}_4)_2$	desc. 173-4	151.0	4.9
II. $[(\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2)_2(\text{o-fen})_3](\text{ClO}_4)_2$	188-91	155.9	2.2
III. $[\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{OAsPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	191-3	72.2	5.1
IV. $[\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{OPPh}_3)_2]\text{ClO}_4$	229-32	75.6	4.6
V. $[\text{Tl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2(\text{OPPh}_3)]\text{ClO}_4$	238-40	72.5	5.2
VI. $\text{Et}_4\text{N}[\text{TlI}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$	desc. 130(b)	87.2	5.2

(a) en nitrometano. (b) A partir de 130° se forman agujas blancas de  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{I}$  que funden luego a 208°C

### Conductividad

Los resultados de las medidas de conductividad, realizadas en nitrometano, se recogen en la Tabla II.

De ellas se deduce que los complejos I y II actúan como electrolitos 2:1 en nitrometano, con un valor de conductividad molar alrededor de  $150 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$ , mientras que los restantes compuestos se comportan como electrolitos 1:1 en el disolvente elegido (11).

### Espectros IR

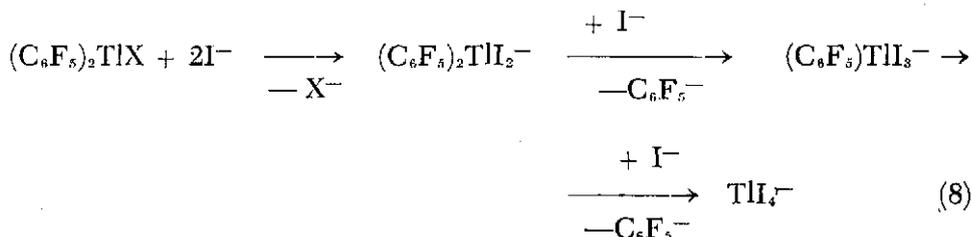
Las absorciones originadas por el radical  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  se presentan en las zonas de 1515-1505 (w-m), 1340-1280 (s-vs, dos o cuatro picos), 1270 (w-m), 1230-1225 (w), 1210-1200 (w-m), 1170-1160 (m-s), 1080-1075 (m), 855-840 (w-m, uno o dos picos), 625-615 (w-m) 580-565 (w-m) y 330-310 (w)  $\text{cm}^{-1}$  en todos los compuestos, aunque en algunos de ellos no se observen todas, al encontrarse solapadas con bandas originadas por vibraciones internas de los ligandos neutros. De éstas, las más significativas, que confirman la coordinación del ligando al átomo de talio, son las que se discuten a continuación. En el espectro de II, las vibraciones del anillo entre 1.600 y 1.400  $\text{cm}^{-1}$  sufren ligeros desplazamientos hacia frecuencias mayores en relación con el valor exhibido en el ligando libre; asimismo las bandas de 850  $\text{cm}^{-1}$  de la o-fenantrolina (deformación fuera del plano de los H de los anillos heterocíclicos) y 725  $\text{cm}^{-1}$  (deformación fuera del plano de los H del anillo central), se desdoblan de distintas maneras. En el espectro de I se observa también el mismo desplazamiento hacia frecuencias más altas; además, el pico de 995  $\text{cm}^{-1}$  del dipiridilo libre se encuentra a 1015  $\text{cm}^{-1}$  y el de 759  $\text{cm}^{-1}$  (deformación fuera del plano de los H del anillo) se ha desplazado a 770  $\text{cm}^{-1}$ , al tiempo que su banda satélite, que aparece a 741  $\text{cm}^{-1}$ , aumenta su intensidad. Estos hechos se han sugerido como indicativos de la coordinación de dipiridilo y o-fenantrolina (12-13) y nos aseguran que dichos ligandos se encuentran efectivamente coordinados al átomo de talio y no en estado libre como impureza.

En los espectros de los complejos IV y V se observa el desplazamiento característico hacia frecuencias menores de la banda de absorción correspondiente a  $\nu$  (P = O) (14-15). Esta vibración se da en el ligando libre a 1190  $\text{cm}^{-1}$  mientras que en el espectro de IV aparece a 1160 y 1140  $\text{cm}^{-1}$  y en el de V a 1140  $\text{cm}^{-1}$ . Este mismo efecto se observa en el complejo III y de este modo  $\nu$  (As = O) aparece a 875 y 850  $\text{cm}^{-1}$ , frente al valor de 880  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{OAsPh}_3$  libre (16-17).

Las absorciones debidas al anión  $\text{ClO}_4$  se observan también en el espectro, deduciéndose del número de bandas presentes que su simetría es  $T_a$ , correspondiente a la del ión libre (18). En algunos casos las absorciones del  $\text{ClO}_4$  se encuentran solapadas con otras originadas por los ligandos neutros, por lo que no es posible distinguir la simetría del grupo  $\text{ClO}_4$ . Los resultados de las medidas de conductividad, discutidas anteriormente, confirman de todos modos la estructura iónica del grupo  $\text{ClO}_4$ .

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Según comentamos en la parte introductoria, el interés por el estudio de los compuestos organometálicos conteniendo el radical  $\text{C}_6\text{Cl}_5$  venía dado por la alta estabilidad que presentan y que, a la luz de los datos que se posee, parece ser incluso mayor que la de los derivados análogos con el radical  $\text{C}_6\text{F}_5$ . Como hemos descrito (9), la estabilidad térmica de nuestros compuestos, reflejada en los puntos de fusión, es mayor que la de los pentafluorofenil derivados análogos. La reacción 5 es de gran interés y nos aporta datos adicionales sobre la estabilidad relativa del enlace  $\text{Tl-C}$  en ambos tipos de compuestos. Así, la reacción de los bis-pentafluorofenil derivados de talio (III) con exceso de  $\text{I}^-$  se postula (19) que sigue el camino esquematizado en 8:

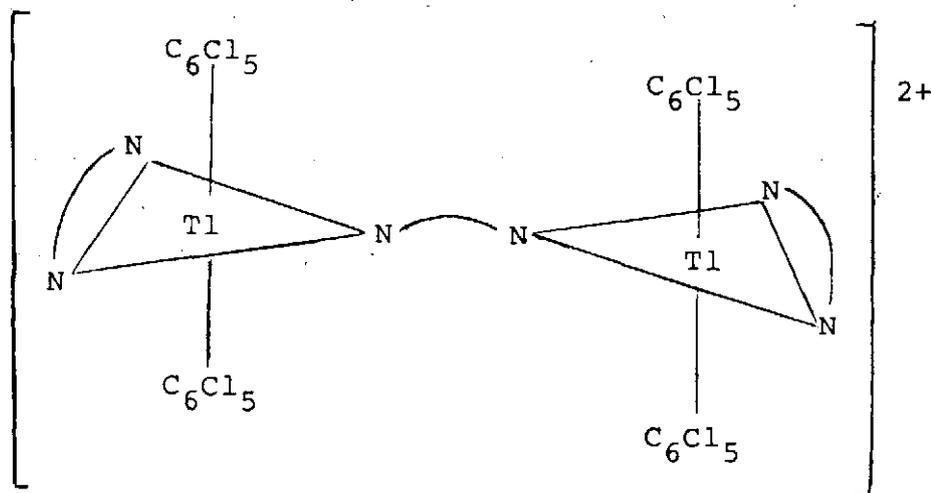


Es decir, el ataque nucleofílico de  $\text{I}^-$  al átomo de Tl produce la disociación del enlace  $\text{Tl-C}$  y la liberación consiguiente del carbanión  $\text{C}_6\text{F}_5^-$ , que descompone solvolíticamente después. De este modo el compuesto con  $\text{C}_6\text{F}_5$  análogo a VI no puede ser aislado, ya que se produce antes la disociación del enlace  $\text{Tl-C}$ , obteniéndose únicamente sales de la especie  $[\text{TlI}_3(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$ . Parece evidente, por lo tanto, que si la acción de  $\text{I}^-$  sobre  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TlI}$  no produce la disociación inmediata del enlace  $\text{Tl-C}$ , esto se debe a una mayor fortaleza del enlace  $\text{Tl-C}_6\text{Cl}_5$  en relación con el  $\text{Tl-C}_6\text{F}_5$ . Posteriormente, un fuerte exceso de iones  $\text{I}^-$  llega a producir la disociación de dicho enlace, formándose  $\text{TlI}$  mediante reducción de Tl (III) a Tl (I).

En el estudio anterior de los espectros IR de los derivados  $(C_6Cl_5)_2$  TlX (9) discutimos los modos de vibración de los distintos grupos X, deduciéndose de ello que el índice de coordinación del talio es en casi todos los casos mayor de tres. La tendencia del Tl a aumentar su índice de coordinación en este tipo de compuestos en los que se encuentra en su máximo estado de oxidación y en los que los sustituyentes son radicales altamente electronegativos y difícilmente polarizables, se explica por la necesidad del átomo metálico de incorporar densidad de carga electrónica, con el fin de no mantenerse alejado de la electroneutralidad.

Esta tendencia al aumento del índice de coordinación por parte del talio se pone también de manifiesto en la formación de los distintos compuestos de coordinación que hemos descrito. La presencia de los radicales  $C_6Cl_5$  altamente electronegativos tiene también como consecuencia la disminución de la separación de energía entre los niveles 6p y 6d del átomo de talio y permite la utilización de estos últimos en la formación de enlaces, expandiéndose el índice de coordinación de talio más allá de cuatro.

Los organocomplejos catiónicos de talio (III) preparados responden como hemos visto a diversas estequiometrías. En base a éstas y a los datos aportados por las medidas de conductividad, se deduce que en los complejos III y IV, el talio se encuentra tetracoordinado, haciendo uso de una hibridación  $sp^3$ . La estructura más probable que puede proponerse para los complejos I y II con los datos analíticos y de conductividad que poseemos, es la de la figura inferior.



La confirmación de tal estructura no puede realizarse mediante técnicas tales como la espectroscopia IR o la medida de momentos dipolares, y posiblemente el único modo de hacerlo sea la realización de análisis de rayos X.

## EXPERIMENTAL

Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER mod. 457, que abarca la región 4.000-250  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando la técnica de dispersión en nujol y ventanas de CsI. En alguna ocasión se emplearon también pastillas de KBr. Las medidas de conductividad se realizaron en un conductímetro PHILLIPS PW 9501/01 con células de conductividad PW 9510 y PR 9515/10. Los puntos de fusión se determinaron en un Thermopan de REICHTER provisto de placa calefactora con regulación de temperatura y microscopio. Los análisis de C, H, N, se efectuaron con un microanalizador automático PERKIN-ELMER mod. 240.

La preparación de los distintos complejos catiónicos se realizó añadiendo a una disolución en THF de  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TlClO}_4$ , preparado según se describe en (9) y una vez eliminado el AgCl, las cantidades de ligando sólido que se reseñan a continuación en cada caso. La mezcla se mantiene con agitación unos minutos, se concentra a temperatura ambiente a vacío y se añade benceno. Tras enfriar cristalizan los compuestos, que se recogen en placa filtrante, se lavan con benceno, se secan a vacío y se recristalizan de cloruro de metileno-benceno. Los rendimientos señalados se refieren al producto recristalizado.

1. *Perclorato de  $\mu$ -dipiridilo di[bis(pentaclorofenil) dipiridilo talio (III)](I).*

Se prepara añadiendo 0,074 gr (0, 6m. moles) de 2,2'-dipiridilo a 0,41 m. moles de  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TlClO}_4$ . Rendimiento 55%.

2. *Perclorato de  $\mu$ -(o-fenantrolina) di[bis (pentaclorofenil) o-fenantrolina talio (III)] (II).*

A partir de 0,11 gr (0,6 m. moles) de o-fenantrolina y 0,41 m. moles de  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TlClO}_4$ . Rendimiento 55%.

3. *Perclorato de bis(pentaclorofenil) bis(óxido de trifenilarsina) talio (III) (III).*

A partir de 0,20 gr. (0, 62 m. moles) de  $\text{OAsPh}_3$  y 0,31 m. moles del derivado perclorato de talio (III). Rendimiento, 50%.

4. *Perclorato de bis (pentaclorofenil) bis(óxido de trifenilfosfina) talio (III) (IV).*

Preparado por adición de 0,28 gr (1,02 m. moles) de  $\text{OPPh}_3$  a 0,34 m. moles de  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TlClO}_4$ . Rendimiento 60%.

5. *Perclorato de bis(pentaclorofenil) óxido de trifenilfosfina talio (III) (V)*

Obtenido a partir de 0,19 gr (0,68 m. moles) de  $\text{OPPh}_3$  y 0,34 m. moles del perclorato organoderivado de talio (III). Rendimiento, 60%.

6. *Diiodo bis(pentaclorofenil) taliato (III) de tetraetil amonio (VI)*

Operando según se describe en (9) se preparan 0,39 m. moles del  $\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{TlI}$ , sin que sea necesario aislarlo en estado sólido. De este modo, a la disolución metanólica se le añade, tras el período de 1 h. de agitación, 0,1 gr (0,39 m. moles) de  $\text{Et}_4\text{NI}$  sólido. Tras añadir benceno y concentrar ligeramente se recogen cristales amarillos, que se recrystalizan de acetona-hexano. Rendimiento, 40 %.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) R. S. Nyholm and P. Royo, *Chem. Commun.*, (1969) 421.
- (2) R. Usón, P. Royo and A. Laguna, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 361.
- (3) P. Royo and J. Sancho, *Trans. Met. Chem.*, 1 (1976) 212.
- (4) R. S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 24 (1970) 1
- (5) R. Usón, A. Laguna and J. Pardo, *Syn. React. Inorg Metalorg. Chem.*, 4, (1974) 499.
- (6) J. M. Coronas and J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 107
- (7) K. P. Mckinnon and B. O. West, *Aust. J. Chem.*, 21 (1968) 2801.
- (8) M. D. Rausch and F. E. Tibbetts, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 512
- (9) P. Royo and R. Serrano, *J. Organometal. Chem.*, 136 (1977) 309
- (10) P. Royo and R. Serrano, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) 33.
- (11) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- (12) A.A. Schilt and R.C. Taylor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 211
- (13) W. R. McWhinnie and J. D. Miller, *ARdv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 135.
- (14) F. A. Cotton, R. D. Barnes and E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2199
- (15) G. B. Deacon and J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 845
- (16) G. A. Rodley, D. M. L. Goodgame and F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1499.
- (17) D. M. L. Goodgame and F. A. Cotton, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2299
- (18) B. J. Hathaway and A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* (1961) 3091
- (19) G. B. Deacon and J. C. Parrot, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 11
- (20) J. M. Coronas, O. Rosell and J. Sales, *J. Organometal. Chem.*, 95 (1975). 473.

