

Amino derivados de Bis (Pentafluorofenil) Platino (II)

POR

N. CUTILLAS AULLO,
G. GARCIA SANCHEZ y
G. LOPEZ LOPEZ

RESUMEN

Se describe la preparación de los complejos $Pt(C_6F_5)_2L_2$, siendo L dietilamina, piperidina y anilina a partir de $trans-Pt(C_6F_5)_2(dioxano)_2$. Los datos de espectroscopía infrarroja indican que los compuestos obtenidos son los isómeros trans.

SUMMARY

Complexes of the type $Pt(C_6F_5)_2L_2$, L being diethylamine, piperidine, and aniline have been prepared by using $trans-Pt(C_6F_5)_2(dioxane)_2$ as starting compound. IR data show that the isolated compounds are the trans isomers.

INTRODUCCION

La arilación, vía Grignard, de haluros (o halometalatos) de algunos metales de transición en el disolvente tetrahidrofurano permite la preparación de disoluciones que contienen las especies MR_2 solvatadas, que, a su vez, se pueden emplear en la preparación de complejos del tipo MR_2L_2 . Este método ha sido aplicado con éxito a los elementos cobalto (1), níquel (2), paladio (3) y platino (4).



En algunos casos ha sido posible aislar los dioxanatos $M(C_6F_5)_2(\text{dioxano})_2$, que, dada la labilidad del enlace M-dioxano, se han utilizado también como sustancias de partida en la preparación de otros complejos de níquel (5), paladio (6, 7) y platino (7). La importancia del método se debe a que es posible preparar solvento-complejos de paladio y platino (7) que son potenciales catalizadores. De hecho, en presencia de algunos de ellos es posible oxidar algunos éteres a lactonas (8), a través de un camino de reacción en el que parece ser intervienen especies hidruro (resultados no publicados).

En esta publicación se describe el comportamiento del solvento-complejo $\text{trans-Pt}(C_6F_5)_2(\text{dioxano})_2$ frente a las aminas dietilamina (Et_2NH), piperidina (Pip) y anilina (PhNH_2).

PARTE EXPERIMENTAL

a) TÉCNICAS UTILIZADAS

Los espectros infrarrojos se registraron en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en un aparato Perkin-Elmer 457, utilizando pastillas de bromuro potásico. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Reichert compuesto de microscopio y placa calefactora con regulador de temperatura. Las susceptibilidades magnéticas se midieron a temperatura ambiente por el método de Faraday, con una balanza magnética Bruker de 7 gilogauss, modelo B-15 (medidas realizadas en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá de Henares). Las medidas de conductividad se efectuaron con un conductímetro Philips, modelo P.W. 9501/01 y célula de conductividad P.W. 9510, utilizando acetona como disolvente.

b) ANÁLISIS

Los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un microanalizador automático Perkin-Elmer 240. Para facilitar la combustión de las muestras se quemaron en presencia de V_2O_5 y MgO .

El platino se controló calentando las muestras a 500°C en atmósfera de aire y pesando el residuo como platino metálico (7).

c) SUSTANCIAS DE PARTIDA

Las aminas utilizadas fueron productos comerciales y el compuesto $\text{trans-Pt}(C_6F_5)_2(\text{dioxano})_2$ se preparó como se describe en la referencia (7).

d) PREPARACIÓN DE LOS AMINO-COMPLEJOS DE PLATINO (II)

trans-Pt(C₆F₅)₂(Et₂NH)₂

Se añadieron 0,20 ml. (1,192 mmoles) de dietilamina a 0,169 gr. (0,234 mmoles) de *trans-Pt(C₆F₅)₂(dioxano)₂* disueltos en 10 ml. de tetrahydrofurano anhidro. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante una hora, observándose un ennegrecimiento de la disolución. Se filtró al aire y el líquido resultante se agitó 4 horas a temperatura ambiente, transcurridas las cuales se concentró a vacío y se añadió hexano, precipitando un sólido blanco que se filtró, se lavó con hexano y se secó al aire. Rendimiento: 46 %.

trans-Pt(C₆F₅)₂(Pip)₂

Se disolvieron en tetrahydrofurano seco (10 ml.) 0,15 gr. de *trans-Pt(C₆F₅)₂(dioxano)₂*, y a la disolución se le añadió 0,052 ml. (0,525 mmoles) de piperidina. Después de un reflujo de 1 hora, se continuó la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente, se concentró a vacío y se añadió hexano, con lo que precipitó un sólido blanco que se filtró, se lavó con hexano y se secó al aire. Rendimiento: 45 %.

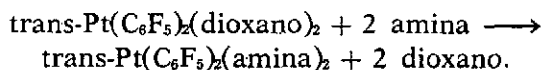
trans-Pt(C₆F₅)₂(PhNH₂)₂

A una disolución de 0,10 gr. (0,142 mmoles) de *trans-Pt(C₆F₅)₂(dioxano)₂* en tetrahydrofurano seco (10 ml.) se le adicionaron 0,096 ml. (1,050 mmoles) de anilina. Después de refluir durante 1 hora, se continuó la agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Se concentró la disolución a vacío y se añadió hexano, precipitando un sólido blanco que se filtró, se lavó con hexano y se secó al aire. Rendimiento: 41 %.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

a) RESULTADOS PREPARATIVOS

En el disolvente tetrahydrofurano tiene lugar la reacción de sustitución:



donde amina = Et₂NH, Pip y PhNH₂. El resultado es el esperado si se tiene en cuenta que se sustituye un ligando O-dador por otro N-dador, y es bien conocido que el platino (II), ácido blando, tiene escasa afinidad por ligandos O-dadores, bases duras (9).

En la reacción de sustitución se conserva la configuración *trans* del compuesto de partida, $\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{dioxano})_2$. Este resultado contrasta con los obtenidos para paladio en los compuestos análogos $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{amina})_2$, pues, aun en aquellos casos en los que se podría esperar la formación de los isómeros *trans*, se observa que, invariablemente, se aíslan los compuestos *cis*- $\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{amina})_2$ (10), lo que quizá sea debido a que en la geometría *cis* el ligando amina se dispone en *trans* respecto del grupo C_6F_5 , exaltándose así la capacidad dadora del ligando neutro. Se observa, además, que en el caso del platino la sustitución es mucho más lenta que en el paladio, lo que está de acuerdo con la mayor inercia cinética (10^6 veces) de los complejos de platino (II) (11). Este factor debe ser también decisivo en la no isomerización de *trans* a *cis*.

El análisis químico de los amino-complejos de platino (II) aquí descritos (tabla I) revela que sus estequiometrías corresponden a las de $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{amina})_2$, resultado esperado pero que contrasta con los obtenidos con ligandos O-dadores como dioxano, dimetilformamida y dimetilsulfóxido, para los que se han encontrado estequiometrías del tipo $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_x$, siendo $x < 2$ (7, 12). Evidentemente, el mayor carácter dador de las aminas evita el probable comportamiento de telómero exhibido en estado sólido en el caso de ligandos débilmente dadores (7, 13).

b) PROPIEDADES

Los tres amino-complejos de platino (II) son sólidos blancos, diamagnéticos, como corresponde a un ion d^8 en un entorno ligeramente desviado de la geometría plano-cuadrada.

Son solubles en tetrahidrofurano, acetona, metanol y etanol; ligeramente solubles en diclorometano, cloroformo, éter etílico y benceno; e insolubles en hexano.

Sus disoluciones en acetona son no conductoras (tabla I).

En la tabla I se recogen sus puntos de fusión (descomposición).

c) DATOS DE ESPECTROGRAFÍA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos exhiben las absorciones características del radical C_6F_5 (14). En la tabla II se han recogido las absorciones más importantes asignadas a dicho radical en los compuestos de platino (II) junto con las encontradas en $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$, que se ha tomado como compuesto de referencia, de forma análoga a como se ha hecho en otras ocasiones (15).

La absorción a 765 cm^{-1} , que tiene su origen en el modo vibracional ν_8 (A_1) de las moléculas $\text{C}_6\text{F}_5\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y es dependiente de la naturaleza de X (modo sensible a X), corresponde a un modo vibracio-

nal que es fundamentalmente de tensión metal-carbono en complejos metálicos con enlaces $M-C_6F_5$ (15). En complejos plano-cuadrados *cis*- $M(C_6F_5)_2L_2$ esta vibración debe originar dos absorciones (simetría C_{2v} : $A_1 + B_2$) y en *trans*- $M(C_6F_5)_2L_2$ una sola absorción (simetría D_{2h} : B_{3u}). Por tanto, como en los tres organoderivados de platino (II) se observa una sola banda de absorción a 765 cm^{-1} , se les puede asignar la configuración *trans*. En la figura 1 se ilustra el comportamiento espectral de *cis*-Pd $(C_6F_5)_2(Et_2NH)_2$ y *trans*-Pt $(C_6F_5)_2(Et_2NH)_2$.

Los espectros infrarrojos muestran también las absorciones más características de los ligandos neutros. Se observa un descenso de las frecuencias de las vibraciones de tensión N-H con respecto a las aminas libres, como consecuencia de la donación electrónica $N \rightarrow Pt$, que debilita los enlaces N-H. Los datos experimentales (tabla III) están de acuerdo con los encontrados en la bibliografía para compuestos semejantes (16-19).

TABLA I
ANÁLISIS, PUNTOS DE FUSIÓN Y CONDUCTIVIDADES
DE LOS COMPUESTOS DE PLATINO (II)

Compuesto	Análisis (%). Encontrado (calc)				P.F. (°C)	Λ M (*) (cm ² ohm ⁻¹ mol ⁻¹)
	C	H	N	Pt		
trans-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (Et ₂ NH) ₂	34,90 (35,55)	2,98 (3,26)	4,02 (4,15)	28,50 (28,90)	132-135 (d)	1,1
trans-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (Pip) ₂	37,47 (37,76)	2,60 (3,15)	4,32 (4,00)	27,60 (27,89)	205 (d)	1,8
trans-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PhNH ₂) ₂	39,43 (40,27)	2,09 (1,96)	4,23 (3,92)	26,84 (27,28)	193 (d)	2,1

(*) Medidas realizadas en disoluciones en acetona de concentración aproximada 5 × 10⁻⁴ M.

TABLA II
DATOS DE INFRARROJO ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) DEL GRUPO C₆F₅ EN LOS COMPUESTOS
TRANS-Pt(C₆F₅)₂(AMINA)₂ Y EN C₆F₅I

<i>trans-Pt(C₆F₅)₂(amina)₂</i>	<i>C₆F₅I y asignación (*)</i>
1630 (s)	1634 (vs); $\nu_1(A_1)$, $\nu_{21}(B_2)$
1500-1490 (vs)	1512 (vvs); $\nu_2(A_1)$, $\nu_{22}(B_2)$
1280-1270 (s)	1286 (vs); $\nu_4(A_1)$
1050-1030 (vs)	1083 (vvs); $\nu_5(A_1)$
1015-1010 (m)	1005 (vvs) } Resonancia de Fermi entre $\nu_{25}(B_2)$
955-945 (vs)	977 (vvs) } y (714 + 278) (B ₂).
765 (vs)	808 (vvs); $\nu_6(A_1)$, modo sensible a X.

(*) Datos tomados de la referencia (14).

TABLA III
FRECUENCIA DE TENSION N-H EN LOS COMPUESTOS
TRANS-Pt(C₆F₅)₂(AMINA)₂

Compuesto	ν (cm ⁻¹) de tensión N-H
trans-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (Et ₂ NH) ₂	3270 (m)
trans-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (Pip) ₂	3280 (m)
trans-Pt(C ₆ F ₅) ₂ (PhNH ₂) ₂	3350 (s), 3300 (s)

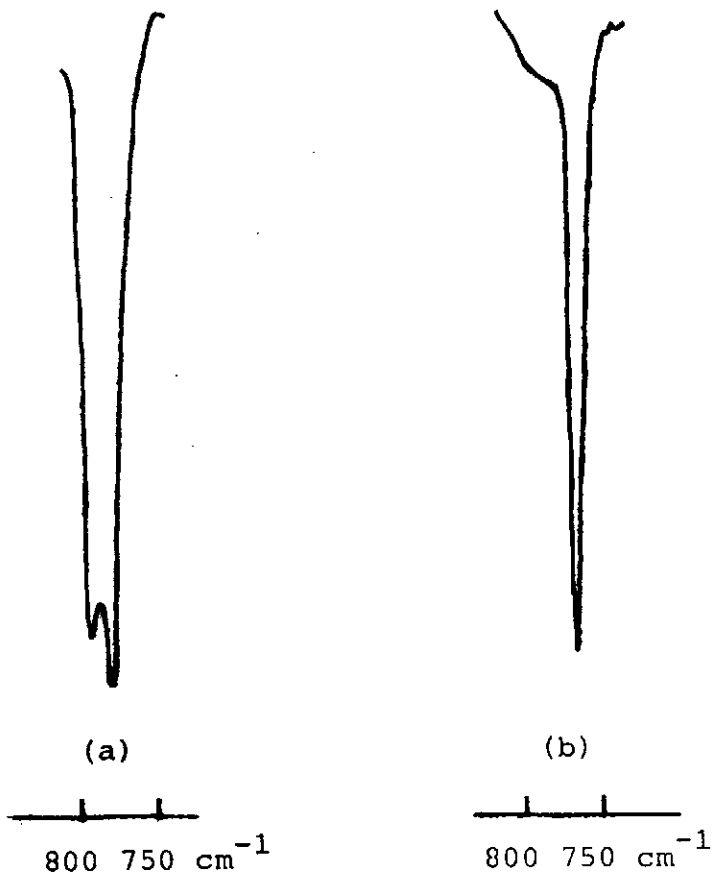


FIG. 1.—Absorciones en el infrarrojo originadas por el modo 'sensible a X' en: (a) $\text{cis-Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Et}_2\text{NH})_2$; (b) $\text{trans-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Et}_2\text{NH})_2$ (ver texto).

BIBLIOGRAFIA

1. SMITH, C. F. y TAMBORSKI, C., *J. Organometal. Chem.*, 32, 257 (1971).
2. ARCAS, A. y ROYO, P., *Inorg. Chim. Acta*, 30, 205 (1978).
3. GARCÍA, G. y LÓPEZ, G., *Inorg. Chim. Acta*, 52, 87 (1981).
4. SÁEZ, I. M.; LÓPEZ, G. y GARCÍA, G., *Anales Universidad de Murcia (Ciencias)*, 35, 157 (1981).
5. ARCAS, A. y ROYO, P., *Inorg. Chim. Acta*, 31, 97 (1978).
6. GARCÍA, G. y LÓPEZ, G., *Anales Universidad de Murcia (Ciencias)*, 41, 91 (1983).
7. LÓPEZ, G.; GARCÍA, G.; CUTILLAS, N. y RUIZ, J.: *J. Organometal. Chem.* 241, 269 (1983).
8. RUIZ, J., *Tesis de Licenciatura*. Universidad de Murcia (1982).
9. COTTON, F. A. y WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4.ª ed., John Wiley and Sons (1980), pág. 250.
10. GARCÍA, G., *Tesis Doctoral*. Universidad de Murcia (1980).
11. HARTLEY, F. R., *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Applied Science Publishers Ltd., London (1973), pág. 293.
12. CUTILLAS, N.; GÁLVEZ, J.; GARCÍA, G., y LÓPEZ, G., *J. Thermal Anal.* 24, 67 (1982).
13. KLABUNDE, K. J.; ANDERSON, B. B. y NEUENSCHWANDER, K., *Inorg. Chem.*, 19, 3719 (1980).
14. LONG, D. A. y STEELE, D., *Spectrochim. Acta*, 19, 1955 (1963).
15. DEACON, G. B. y GREEN, J. H. S., *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1125 (1968).
16. CHATT, J.; DUCANSON, L. A., y VENANZI, L. M., *J. Chem. Soc.*, 4461 (1955).
17. DUCANSON, L. A. y VENANZI, L. M., *J. Chem. Soc.*, 3841 (1960).
18. CHATT, J.; DUCANSON, L. A., y VENANZI, L. M., *J. Chem. Soc.*, 2712 (1956).
19. MARCOTRIGIANO, G.; PELLACANI, G. C., y PETRI, G. C., *Z. anorg. allg. Chem.*, 408, 313 (1974).

