

# Pentafluorofenil derivados de cromo (III) con el ligando salen

POR

G. GARCIA, G. LOPEZ y J. RUIZ

## SUMMARY

Pentafluorophenyl derivatives of chromium (III) containing the tetradentate ligand *N,N'*-ethylenebis(salicylaldiminate) (2—) (salen) has been prepared by the reaction between  $\text{Cr}(\text{salen})\text{py}$  and the Grignard reagent and further addition of the appropriate ligand: THF, dioxane (Dx),  $\text{H}_2\text{O}$ , py, and  $\text{OPPh}_3$ . The pentacoordinate species  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cr}(\text{salen})$  is obtained by thermal heating of  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cr}(\text{salen})\text{Dx}$ . Structural data for these organo-complexes are obtained by V-UV and IR spectroscopy and magnetic susceptibility measurements.

## INTRODUCCION

Los compuestos organometálicos de cobalto (III) han recibido especial atención en los últimos años, particularmente aquellos que contienen, además del radical orgánico, ligandos polidentados bases de Schiff (1, 2). A este hecho ha contribuido en gran parte el descubrimiento de que la vitamina  $\text{B}_{12}$  coenzima presenta un enlace  $\sigma$  Co-C (3, 4).

Sin embargo, la química paralela del cromo (III) ha recibido comparativamente mucha menos atención. No obstante, se conocen perfluoroalquil derivados de cromo (III) conteniendo ligandos tetradentados o



bidentados derivados de salicilaldiminas N-sustituidas (5) y ligandos ditio-carbamato (6).

Este trabajo representa una contribución al estudio de organoderivados de cromo (III) con el radical pentafluorofenilo y el ligando tetradentado dianiónico salen (figura 1).

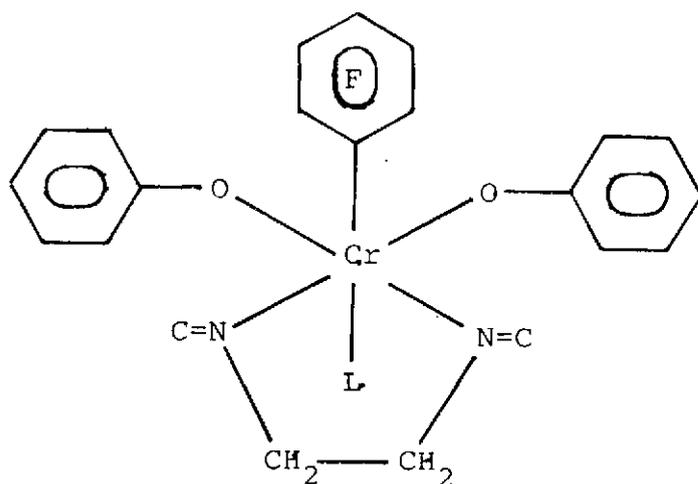
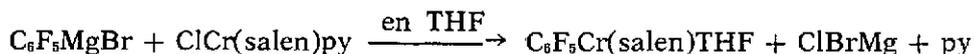


Figura 1. Geometría de los complejos  $C_6F_5Cr(\text{salen})L$ .

## RESULTADOS PREPARATIVOS

Al adicionar una disolución de  $C_6F_5MgBr$  en tetrahidrofurano a una suspensión de  $ClCr(\text{salen})py$  (7) en el mismo disolvente y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente durante dos horas, se obtiene una disolución de color rojo burdeos. El proceso que tiene lugar es:



La reacción tiene lugar utilizando un gran exceso de reactivo de Grignard ( $Cr/C_6F_5 = 1/5$ ;  $C_6F_5$  como  $C_6F_5Br$  inicial), pues en caso contrario no se logra completar la reacción. De la disolución obtenida (A), por concentración a vacío y posterior adición de hexano, se obtiene un sólido anaranjado que se caracteriza como  $C_6F_5Cr(\text{salen})THF$ . La purificación de este producto es difícil, debido a la gran cantidad de haluros de magnesio presentes en la disolución.

Cuando a la disolución (A) se le añade Dx para precipitar las sales

de magnesio, se obtiene un abundante precipitado blanco y una disolución (B) de la que se aísla el compuesto  $C_6F_5Cr(salen)Dx$ . Este, por calentamiento a  $250^\circ C$ , da la especie penta-coordinada  $C_6F_5Cr(salen)$ .

Si a la disolución (A) se le adiciona  $BrH(aq)$  1M hasta pH 6, y se elimina completamente el tetrahidrofurano, queda un sólido pardo rojizo que se identifica como el acuo-complejo,  $C_6F_5Cr(salen)H_2O$ .

Por último, el complejo con dioxano se ha utilizado como sustancia de partida para la preparación de otros compuestos. Así, por adición de un ligando L a una disolución de  $C_6F_5Cr(salen)Dx$  en diclorometano y evaporación parcial del disolvente se obtienen, por precipitación con hexano, los compuestos  $C_6F_5Cr(salen)L$ , siendo  $L = OPPh_3$  y  $py$ . Sin embargo, estos compuestos, de color anaranjado, no se han podido obtener completamente puros, ya que al intentar recrystalizarlos descomponen lentamente en disolución con ruptura del enlace Cr-C.

En el esquema 1 se consideran globalmente los resultados preparativos obtenidos y en la tabla 1 se dan los datos analíticos de los compuestos, excepto los de  $py$  y  $OPPh_3$  por las razones expuestas.

## PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos obtenidos son sólidos de color anaranjado o rojizo, estables a temperatura ambiente.

Son solubles en los disolventes orgánicos usuales (el menos soluble es el complejo con THF). Incluso en los hidrocarburos alifáticos son ligeramente solubles.

En disolución se produce una lenta descomposición con ruptura del enlace Cr-C.

Sus disoluciones en acetona son no conductoras.

Estos compuestos exhiben frente a la acción del calor un comportamiento paralelo al de los complejos semejantes de cobalto (III) (8). Comienzan a perder el ligando neutro por debajo de  $100^\circ C$  hasta estabilizarse en la especie pentacoordinada. Así, el estudio termogravimétrico de  $C_6F_5Cr(salen)Dx$  revela que a  $60^\circ C$  comienza la descomposición y a  $260^\circ C$  se ha perdido todo el dioxano coordinado, resultando la especie  $C_6F_5Cr(salen)$ , caracterizada por su análisis y espectro infrarrojo.

## ESPECTROS INFRARROJOS

Los espectros IR de los pentafluorofenil derivados de cromo (III) exhiben las absorciones características del grupo  $C_6F_5$  (9) a  $1.630$  ( $m$ ),

1.500 (vs), 1.050 (vs.), 950 (vs) y 800 (s)  $\text{cm}^{-1}$ , así como las más características del ligando salen, cuyo espectro infrarrojo es muy complicado, por el gran número de bandas que presenta. Desafortunadamente, algunas de estas bandas oscurecen zonas espectrales en las que aparecen absorciones debidas a los otros ligandos.

El dioxano queda identificado por las bandas debidas a las vibraciones de tensión C-O-C asim y sim, que en el ligando libre se encuentran a 1.125 y 874  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (10). En el compuesto aparecen desdobladas a 1.125, 1.110, 870 y 850  $\text{cm}^{-1}$ , como corresponde a una molécula de dioxano que actúa como ligando monodentado (11). También es posible distinguir dos absorciones a 1.265 y 890  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a vibraciones de deformación C-H del dioxano (10).

El compuesto de tetrahidrofurano exhibe dos bandas a 1.050 y 890  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a vibraciones C-O-C asim y sim, aunque la primera está parcialmente solapada por una banda debida al ligando salen.

El acuo-complejo muestra una banda ancha entre 3.600 y 3.300  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión O-H) y otra a 1.630  $\text{cm}^{-1}$  (deformación H-O-H) que aparece como un hombro de una banda del ligando tetradentado.

El complejo de óxido de trifenilfosfina muestra la banda de tensión P-O a 1.150  $\text{cm}^{-1}$ , lo que significa un descenso de 40  $\text{cm}^{-1}$  con respecto al ligando libre (12, 13).

Por último, en el espectro del complejo de piridina se observa una absorción a 695  $\text{cm}^{-1}$ , característica de la piridina. Sin embargo, las bandas de deformación de anillo, a 604 y 405  $\text{cm}^{-1}$  en el ligando libre (14), no se pueden asignar con certeza, dado que en esas regiones espectrales aparecen también absorciones de los otros ligandos.

## MOMENTOS MAGNÉTICOS

La teoría predice que los complejos mononucleares pseudo-octaédricos de cromo (III) deben poseer valores del momento magnético ligeramente inferiores al valor del momento de spin, debido a un acoplamiento spin-órbita con el estado superior  ${}^4T_{2g}$ , siendo la expresión cuantitativa para el estado fundamental,  ${}^4A_{2g}$ ,  $\chi_{\text{ef}} = 5N \beta^2 / 4kT (2.8\lambda / 10Dq)^2$  (15), donde  $\lambda$  es positiva; hay, además, una pequeña contribución de TIP,  $\chi_{\text{TIP}} = 8N\beta^2 / 10Dq$ .

Para los compuestos de tetrahidrofurano, dioxano y agua los valores experimentales encontrados son 3,72, 3,22 y 3,80 MB.

## ESPECTROS ELECTRONICOS

Se han registrado los espectros electrónicos de los compuestos de tetrahidrofurano, dioxano y agua. Los tres compuestos dan una banda, en forma de hombro más o menos pronunciado aproximadamente a  $20.000\text{ cm}^{-1}$  (tabla 2), valor que está de acuerdo con los observados en complejos organometálicos de cromo semejantes (5). Esta banda se puede asignar a la transición permitida de spin  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ , utilizando los símbolos correspondientes a la simetría de  $O_h$ , aunque evidentemente la simetría real es mucho más baja.

Además, el complejo de dioxano muestra un hombro a  $\approx 28.570\text{ cm}^{-1}$ , que puede tener su origen en una transferencia de carga metal-ligando o una transición intraligando, aunque puede contener una componente d-d significativa (7).

## EXPERIMENTAL

El compuesto de partida  $[\text{Cr}(\text{salen})\text{Clpy}]$  se preparó de acuerdo con la ref. (7).

Los espectros infrarrojos se registraron en un aparato Perkin-Elmer 457 y los espectros electrónicos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 124.

Los estudios termogravimétricos se realizaron con un equipo de análisis térmico Netzsch STA 429.

Las medidas de conductividad se realizaron con un conductímetro Philips PW 9501/01 y célula de conductividad PW 9510.

Las susceptibilidades magnéticas se determinaron a temperatura ambiente por el método de Faraday, utilizando una balanza magnética Bruker de 7 kilogauss, modelo B-15.

### *Preparación de la disolución conteniendo $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cr}(\text{salen})\text{THF}$ (A)*

A una suspensión de 1 gr (2,30 mmoles) de  $\text{Cr}(\text{salen})\text{Clpy}$  en 20 ml de THF se le adicionaron 40 ml de una disolución de  $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$  en THF (relación molar  $\text{Cr}/\text{C}_6\text{F}_5 = 1/5$ ;  $\text{C}_6\text{F}_5$  como  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  inicial) recientemente preparada.

El conjunto se sometió a agitación en atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a temperatura ambiente, con lo que la disolución adquirió un color rojo burdeos.

*C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cr(salen)THF*

De la disolución anterior se separaron 20 ml, que se concentraron a vacío y, a continuación, se añadió hexano, obteniéndose un sólido anaranjado que se recristalizó en 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF (2:1) bajo atmósfera de nitrógeno. Rto. 30 %.

*C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cr(salen)Dx*

De la disolución inicial (A) se separaron 20 ml, a los que se añadieron muy lentamente (bajo atmósfera de nitrógeno) 10 ml de dioxano. Después de agitar 2 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se conservó durante una noche en el refrigerador (temperatura  $\approx 0^\circ\text{C}$ ) para conseguir la precipitación de aductos de sales de magnesio. Una vez separadas éstas por filtración en atmósfera de nitrógeno, la disolución resultante se concentró a vacío y se le adicionó hexano, precipitando un sólido rojo ladrillo. Rto. 25 %.

*C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Cr(salen)H<sub>2</sub>O*

A los 20 ml restantes de la disolución (A) se les adicionó ácido bromhídrico 1M hasta conseguir pH 6. La disolución se concentró a vacío para eliminar el tetrahidrofurano, con lo que apareció un sólido pardo rojizo que se lavó con BrH 1M y con agua y se secó en desecador de CaCl<sub>2</sub>. Rto. 34 %.

TABLA 1

## DATOS ANALITICOS DE LOS COMPLEJOS DE CROMO

Compuesto	% encontrado (calcd)		
	C	H	N
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)Dx	54,66 (54,44)	3,85 (3,84)	5,28 (4,88)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)THF	55,10 (55,80)	3,54 (3,93)	4,62 (5,00)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)H <sub>2</sub> O	52,18 (52,27)	3,07 (3,17)	5,23 (5,54)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)	54,38 (54,42)	2,64 (2,89)	5,60 (5,77)

TABLA 2

## ESPECTROS ELECTRONICOS Y MOMENTOS MAGNETICOS DE LOS COMPLEJOS DE CROMO.

Compuesto	Disolvente	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	μ <sub>ef</sub> MB (293 K)
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)Dx	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20.620 (sh), 28.570 (sh)	3,22
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)THF	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20.000 (sh)	3,72
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Cr(salen)H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20.410 (sh)	3,80

## BIBLIOGRAFIA

1. D. DODD, y M. D. JOHNSON, *J. Organometal. Chem.*, 1, 52 (1973).
2. J. SANCHO, *Tesis Doctoral*, Universidad de Murcia (1975).
3. G. SCHRANZER y R. J. WINDGASSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 3607, 89 (1977).
4. P. Y. LAW y J. M. WOOD, *J. Am. Chem. Soc.*, 914, 95 (1973).
5. A. M. VAN DEN BERGEN, K. S. MURRAY, R. M. SEAHAN y B. O. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 299, 90 (1975).
6. A. L. MARCHESI, M. SCUDDER, A. M. VAN DEN BERGEN y B. O. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 63, 121 (1976).
7. P. COGGON, A. T. MCPHAIL, P. M. GROSS, F. E. MABBS, A. RICHARDS y A. S. THORNLEY, *J. Chem. Soc. (A)*, 3296 (1970).
8. P. ROYO y J. SANCHO, *J. Thermal Anal.*, 15,, 12 (1977).
9. G. B. DEACON y J. H. GREEN, *Spectrochim. Acta*, 1125, 24 (A) (1968).
10. F. E. MALHERBE y H. J. BERNSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 4408, 74 (1952).
11. P. J. HENDRA y D. B. POWELL, *J. Chem. Soc.*, 5105 (1960).
12. G. A. RODLEY, D. M. L. GOODGAME y F. A. COTTON, *J. Chem. Soc.*, 1499 (1965).
13. S. MILICEV y D. HADZI, *Inorg. Chim. Acta*, 201, 21 (1977).
14. K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3.<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, New York (1978), pág. 211.
15. B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, New York (1966), pág. 265.