

# Pentafluorofenil derivados aniónicos de Paladio (II)

POR

G. GARCIA y G. LOPEZ

Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Murcia (Spain)

## ABSTRACT

The reaction of *cis*-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-dioxane) with an organic phosphonium salt in THF leads to the binuclear pentafluorophenyl derivatives [PR<sub>3</sub>R']<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd(μ-X)<sub>2</sub>Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], X being Cl, Br, and I. Structural data are obtained by magnetic susceptibility measurements and infrared spectroscopy.

## INTRODUCCION

Mediante reacción de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>MgBr con K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> en tetrahidrofurano, y posterior adición de dioxano (Dx), es posible preparar disoluciones de las que se aíslan los compuestos Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Dx<sub>n</sub> (n = 1, 2, 3), [Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Dx(μ-Cl)]<sub>2</sub> y Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (L = OPh<sub>3</sub>, OAsPh<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>). La naturaleza *cis-trans* de los productos obtenidos depende de la relación de reactivos utilizada (1).

En el curso de nuestras investigaciones se ha observado que el complejo *cis*-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-Dx) se puede utilizar como sustancia de partida para la preparación de las especies dinucleares aniónicas [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pd(μ-X)<sub>2</sub>Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>; X = Cl, Br, I. Dichas especies se pueden aislar en estado sólido por precipitación con un catión voluminoso (PR<sub>3</sub>R'). Los compuestos anteriores han sido preparados por otros procedimientos (2) distin-



tos al que se describe aquí, aunque este mismo método se había aplicado ya en la preparación de compuestos análogos de níquel (II) (3).

## PARTE EXPERIMENTAL

### SUSTANCIAS DE PARTIDA

El compuesto  $K_2PdCl_4$  se preparó a partir de paladio metálico, según se describe en la referencia (4), y el complejo *cis*- $Pd(C_6F_5)_2(\mu-Dx)$  de acuerdo con la referencia (1).  $C_6F_5Br$  y las sales de fosfonio fueron productos comerciales.

### DETERMINACIONES ANALÍTICAS

Los análisis de C, H se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer, modelo 240. El paladio se analizó según el método descrito en (5), basado en la determinación gravimétrica como dimetilglioximato.

### ESPECTROS INFRARROJOS

Se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo 457, que abarca la región comprendida entre  $4.000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ , utilizando suspensiones en nujol sobre ventanas de ioduro de cesio.

### SUSCEPTIBILIDADES MAGNÉTICAS

Se midieron a temperatura ambiente por el método de Gouy.

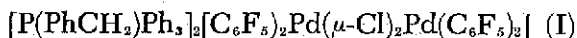
### CONDUCTIVIDADES

Las medidas de conductividades se realizaron con un conductímetro Philips, modelo PW 9.501/01, y célula de conductividad PW 9.510, utilizando como disolvente acetona.

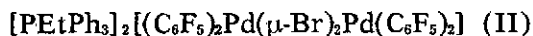
### PUNTOS DE FUSIÓN

Sus determinaciones se realizaron en un aparato Reichert, compuesto de microscopio y placa calefactora con regulación de temperatura.

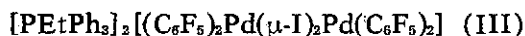
### PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE PALADIO



A una disolución de de 0,6 g (0,57 mmoles) de *cis*-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-Dx) en 40 ml de tetrahidrofurano y 5 ml de dioxano se le añadieron 0,33 g (0,85 mmoles) de cloruro de benciltrifenilfosfonio. Después de 8 h de agitación a temperatura ambiente, se separó por filtración el exceso de sal de fosfonio. De la disolución resultante, al adicionar hexano, cristalizó un sólido amarillo (I). Rto. 60 %.



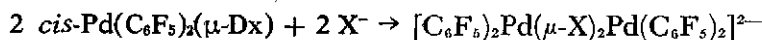
Se disolvieron 0,34 g (0,32 mmoles) de *cis*-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-Dx) en 20 ml de tetrahidrofurano y 5 ml de dioxano, y, posteriormente, se adicionaron 0,17 g (0,45 mmoles) de bromuro de etiltrifenilfosfonio. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 12 h, formándose un sólido (el exceso de sales de fosfonio) que se separó por filtración. Al adicionar lentamente en estas condiciones. Al calentarlos, descomponen por encima recrystalizó en una mezcla tetrahidrofurano-hexano. Rto. 54 %.



El procedimiento experimental fue el mismo que en el caso anterior, con la excepción de las cantidades de reactivos: 0,68 g (0,65 mmoles) de *cis*-Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(μ-Dx) en 30 ml de tetrahidrofurano y 5 ml de dioxano, a los que se añadieron 0,41 g (0,97 mmoles) de yoduro de etiltrifenilfosfonio. El compuesto (III) era amarillo y se obtuvo con un rendimiento del 63 %.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Las especies aniónicas binucleares se forman mediante la reacción:



Evidentemente, se trata de un proceso de sustitución en el que los puentes de dioxano son reemplazados por puentes de halógeno, hecho que es fácil de entender si se tiene en cuenta la baja afinidad que, en general, muestra el paladio (II) por ligandos dadores a través de átomos de oxígeno. De hecho, el mismo tipo de comportamiento había sido observado ya en la preparación de compuestos semejantes de níquel (II) (3). El aislamiento de las especies en estado sólido es posible gracias a la presencia en el medio de reacción de un catión voluminoso. En la tabla I se encuentran los datos analíticos de los compuestos preparados.

Todos los compuestos aquí descritos son estables en estado sólido a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. También son estables al aire por tiempo indefinido, pero el compuesto III descompone hexano a la disolución resultante apareció un sólido amarillo (II) que se de 150° C, pero II funde primeramente para descomponerse unos pocos grados después. En la tabla II se recogen los colores y puntos de fusión (descomposición) de los compuestos.

Los pentafluorofenil derivados aniónicos preparados son solubles en tetrahidrofurano, dioxano y acetona, e insolubles en hexano, pentano, ciclohexano, cloroformo (a excepción del bromo-derivado), benceno, etanol y éter etílico; son algo solubles en metanol. Sin embargo, presentan solubilidades distintas en diclorometano: el cloro-derivado es poco soluble, el bromo-derivado es soluble y el iodo-derivado es insoluble.

Las disoluciones de estas sustancias en acetona muestran conductividades (ver tabla II) comprendidas en el intervalo 169-188 cm<sup>2</sup>/ohmio mol, como corresponde a electrolitos 2 : 1.

Por otra parte, el diamagnetismo exhibido por todos los compuestos en estado sólido asegura una coordinación plano-cuadrada para el paladio (II).

Los espectros infrarrojos de los tres compuestos aislados muestran las bandas de absorción características del grupo C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (6), aproximadamente a: 1.630 (m), 1.500 (vs), 1.050 (vs), 950 (vs) y 800 (s-vs) cm<sup>-1</sup>.

La absorción a 800 cm<sup>-1</sup>, que se debe al modo vibracional sensible a X y es predominantemente de tensión M-C (7), se ha utilizado para realizar asignaciones estructurales, dado que existe una relación entre el número de bandas que aparecen en la región espectral 800-750 cm<sup>-1</sup> y la simetría del esqueleto C-M-C. Los tres complejos preparados muestran dos bandas entre 800 y 780 cm<sup>-1</sup>, como corresponde a dos grupos C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> unidos a un átomo de paladio en posiciones *cis* (simetría D<sub>2h</sub>), resultados que, por supuesto, son concordantes con los de la referencia (2).

En el espectro infrarrojo del compuesto I se observan dos bandas a 280 y 260 cm<sup>-1</sup>, asignables a vibraciones del puente Pd(μ-Cl)<sub>2</sub>Pd (8-10), mientras que en los compuestos II y III dichas absorciones no se observan, porque se presentan por debajo de 250 cm<sup>-1</sup>, que es el límite inferior del intervalo abarcado por nuestro espectrofotómetro.

BIBLIOGRAFIA

1. GARCÍA, G., y LÓPEZ, G., *Inorg. Chim. Acta* (trabajo aceptado).
2. USÓN, R.; FORNIÉS, J.; MARTÍNEZ, F., y TOMÁS, M., *J. Chem. Soc. Dalton* (1980), 888.
3. ARCAS, A., y ROYO, P., *Anales Universidad de Murcia (Ciencias)*, 31 (1977), 61.
4. LIVINGSTONE, S. E., *Syn. React. Inorg. MetalOrg. Chem.*, 1 (1) (1971), 1.
5. VOGEL, A., "Química Analítica Cuantitativa", Kapelus (1960), vol. I, p. 621.
6. LONG, D. A., y STEELE, D., *Spectrochim. Acta*, 19 (1963), 1955.
7. DEACON, G. B., y GREEN, J. H. S., *Spectrochim. Acta*, 24A (1968), 1125.
8. ADAMS, D. M., y CHANDLER, P. J., *J. Chem. Soc. (A)* (1969), 588.
9. CROCIANI, B.; UGUAGLIATI, P.; BOSCHI, T., y BELLUCO, U., *J. Chem. Soc. (A)* (1968), 2869.
10. CROCIANI, B.; BOSCHI, T.; PIETROPAOLO, R., y BELLUCO, U., *J. Chem. Soc. (Dalton)* (1975), 531.



TABLA I

## DATOS ANALITICOS DE LOS PENTAFLUOROFENIL DERIVADOS DE PALADIO (II)

Núm.	Complejo	% enc. (calc.)		
		C	H	Pd
I	$C_2[(C_6F_5)_2Pd(\mu-Cl)_2Pd(C_6F_5)_2]$	53,1 (53,5)	2,9 (2,7)	12,7 (12,8)
II	$C'_2[(C_6F_5)_2Pd(\mu-Br)_2Pd(C_6F_5)_2]$	47,9 (47,3)	2,5 (2,5)	13,5 (13,1)
III	$C'_2[(C_6F_5)_2Pd(\mu-I)_2Pd(C_6F_5)_2]$	44,8 (44,7)	2,7 (2,3)	12,9 (12,4)

C = P(PhCH<sub>2</sub>)Ph<sub>3</sub> ; C' = PEtPh<sub>3</sub>

TABLA II

## PROPIEDADES FISICAS DE LOS PENTAFLUOROFENIL DERIVADOS DE PALADIO (II)

Núm.	Complejo	Color	P. F. (°C)	AM (cm <sup>2</sup> /Ωmol)	Conc. molar × 10 <sup>4</sup>
I	$C_2[(C_6F_5)_2Pd(\mu-Cl)_2Pd(C_6F_5)_2]$	amarillo	> 215 (d)	169,10	5
II	$C'_2[(C_6F_5)_2Pd(\mu-Br)_2Pd(C_6F_5)_2]$	amarillo	173	187,10	5
III	$C'_2[(C_6F_5)_2Pd(\mu-I)_2Pd(C_6F_5)_2]$	amarillo	> 165 (d)	179,60	5

C = P(PhCH<sub>2</sub>)Ph<sub>3</sub> ; C' = PEtPh<sub>3</sub>

