



10  
Eugenia

# Universidad Nacional Autónoma de México

---

Facultad de Química

Estudio de la interacción entre  
compuestos de coordinación de  
cobalto (II) y pseudohalógenos.

**T E S I S**

Que para obtener el Título de:

**Q U I M I C O**

**P r e s e n t a**

**Ma. Eugenia Colsa Gómez**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE GENERAL

	Pag
. ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	a
. INTRODUCCION	1
. <u>CAPITULO I</u>	
ANTECEDENTES	3
I.1 Generalidades sobre Co(II)	3
I.2 Compuestos de Co(II) con difosfinas terciarias	8
. <u>CAPITULO II</u>	
RESULTADOS Y DISCUSION	16
II.1 Derivado con dpm y $SC_6F_5^-$	17
II.2 Derivado con dpe y $SC_6F_5^-$	25
II.3 Derivado con dpp y $SC_6F_5^-$	33
. <u>CAPITULO III</u>	
CONCLUSIONES	41
. <u>CAPITULO IV</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	43
IV.1 Preparación de bis(pentafluorotiofenolato) bis(difenildifosfometano) Co(II)	45

	Pag.
IV.2 Preparación de bis(pentafluorotio- fenolato) bis(difenildifosfoetano) Co(II)	45
IV.3 Preparación de bis(pentafluorotio- fenolato) bis(difenidifosfopropano) Co(II)	46
. BIBLIOGRAFIA	47

ABREVIATURAS

dpm.-  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$

dpe.-  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

dpp.-  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

I.R.- Infrarojo

U.V.- Ultravioleta

p.f.- Punto de fusión.

M - Concentración molar.

RPE.- Resonancia Paramagnética Electrónica.

SIMBOLOS

$\lambda$ .- Longitud de onda (nm)

$\bar{\nu}$ .- Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu$ .- Frecuencia de vibración ( $\text{s}^{-1}$ )

A.- Absorbancia

$\epsilon$ .- Absortividad molar ( $1 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$\mu_{\text{eff}}$ .- Momento magnético (M.B.)

$\Lambda_{\text{mol}}$ .- Conductividad molar ( $\text{cm}^2/\text{ohm mol}$ )

$^{\circ}\text{C}$ .- Grados centígrados.

### INTRODUCCION

Este proyecto de investigación surgió hace aproximadamente cuatro años, dado el gran interés del Depto. de Química Inorgánica de la División de estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM, en estudiar, por un lado la química de -- compuestos con metales nobles y por otro la química e interacción de pseudohalógenos con los mencionados metales, en dichos compuestos.

Quizá la definición mas sencilla de pseudohalógenos corresponde a aquellas especies que presentan un comportamiento químico similar al de los halógenos.

Dentro de este grupo existen una enorme cantidad de compuestos entre los que destacan, por ser muy conocidos,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NCS^-$ , y todos aquéllos que pueden condensarse bajo la fórmula

$RS^-$ , donde el azufre es el átomo donador y R un grupo orgánico, aromático o alifático, que puede a su vez estar halogenado o no. Algunos ejemplos de estos son:  $SC_6F_5^-$ ,  $SC_6H_5^-$ ,  $SCF_3^-$ ,  $SCH_3^-$ , -- etcétera. (1)

La propiedad más estudiada de éstos, es la gran capacidad y versatilidad para formar compuestos de coordinación con metales de transición.

En un principio se pretendía estudiar el diferente comportamiento que los grupos  $RS^-$  podrían tener sobre un conjunto de compuestos de tres metales de la primera serie de transición, Co, Ni y Cu, en estado de oxidación (II), que forman generalmente sistemas tetraédricos, aprovechando la propiedad de que estos pseudohalógenos pueden substituir a los halógenos con gran facilidad, sin embargo por la extensión del proyecto nos concretamos en este trabajo a estudiar, únicamente, las reacciones entre complejos de cobalto, del tipo  $[CoX_2L_n]$ , donde X = halógeno, L = difosfina terciaria (ligante neutro) y  $n = 1$  ó  $2$ , y la sal de plomo del  $SC_6F_5^-$ ,  $Pb(SC_6F_5)_2$ . Además se discute la caracterización de los compuestos obtenidos.

Parte de este trabajo fue presentado en el XIX congreso de la Sociedad Química de México, en octubre de 1984.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

#### 1.- Generalidades sobre Co(II).

Discutir acerca de la química del cobalto, es discutir la historia de la química moderna. El elemento como tal es conocido desde hace siglos en la forma de "cristal de cobalto" - el cual tiene un hermoso color azul que proviene del óxido-tetraédrico de Co(II) que está contenido en el mineral. Sin embargo, el estudio sistematizado de la química del cobalto, se inició hace dos siglos, con los trabajos que sobre este metal realizó B. M. Tassaert en 1798.

Los estudios de los compuestos de Co(III) tuvieron un pa-



pel muy importante en el desarrollo de las ideas sobre química de coordinación de Werner. Él y sus estudiantes sintetizaron, - a partir de 1893, cerca de 700 compuestos de cobalto y publicaron alrededor de 127 artículos. (2)

En contraste con el rodio y el iridio, que son los otros -- dos elementos del grupo del cobalto, las sales de éste en estado de oxidación (II) son estables en tanto que el Rh(II) e Ir(II) forman pocos compuestos simples y para estabilizarse, - generalmente requieren de ligantes aceptores  $\pi$  como fosfinas y arsinas. (3)

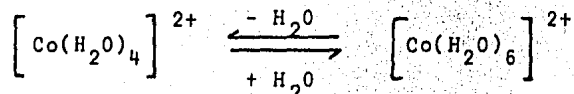
Los complejos de Co(II), aunque bien conocidos, no son tan numerosos como los de Co(III), los cuales han sido extensamente estudiados. Una buena parte de los conocimientos que se -- tienen hoy sobre isomería y forma de reaccionar de los complejos octaédricos, se basan en estudios de compuestos de Co(III); ya que casi todos los complejos conocidos de este son octaédricos.

El cobalto (II), ion en el cual centraremos nuestro estudio, forma numerosos complejos de diversos tipos estereoquímicos. - Los más comunes son octaédricos o tetraédricos, pero existe un número regular de sistemas cuadrados y algunos ejemplos de -- pentacoordinación.

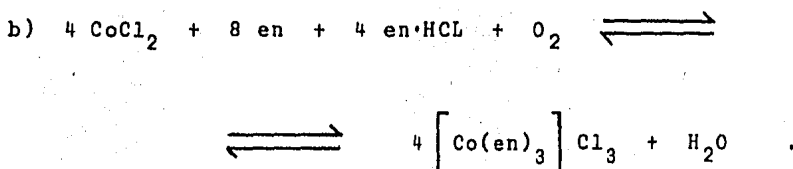
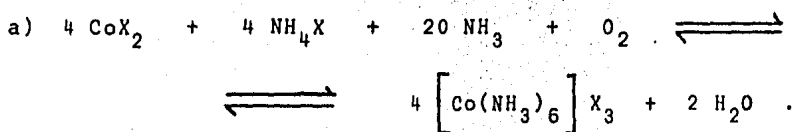
El Co(II) forma un mayor número de complejos tetraédricos - que cualquier otro metal de la primera serie de transición. Esto está de acuerdo con el hecho de que en el caso de una configuración  $d^7$ , la energía de estabilización del campo de los li-

gantes no favorece a la configuración tetraédrica con respecto a la octaédrica, pero la diferencia es menor que para cualquier otra configuración  $d^n$  ( $1 \leq n \leq 9$ ). Este argumento sólo es válido para comparar comportamientos entre un ion metálico y otro, en complejos con los mismos ligantes.

Debido a que sólo existe una pequeña diferencia entre las estabildades de los complejos octaédricos y tetraédricos de Co(II), se conocen casos en los cuales existen dos tipos diferentes de compuestos con el mismo ligante; este es el caso del equilibrio:



Una característica importante de la química del Co(II) es la gran facilidad con que éste se oxida en presencia de oxígeno molecular, y con algunos otros ligantes, especialmente si contienen nitrógeno donador, como por ejemplo:



La absorción de las especies tetraédricas tiene lugar en la porción roja de la región visible del espectro ( $7.0 \times 10^{-2}$  -  $6.4 \times 10^{-2}$  nm) con lo cual se explica el color azul de la mayoría de los complejos. Esta banda se debe a la transición del estado fundamental  ${}^4A_2$  al  ${}^4T_1(P)$ . La estructura fina de los espectros proviene del acoplamiento espín - orbital que desdobra el estado  ${}^4T_1(P)$  mismo, y permite que las transiciones a los estados dobletes vecinos aumenten en alguna medida su intensidad. Por este mayor número de transiciones electrónicas, es que el color de los complejos de Co(II) tetraédrico es tan intenso.

Los complejos de cobalto (II) ( $d^7$ ) son de espín alto, independientemente de la intensidad del campo de los ligantes, lo cual puede demostrarse por medio de los diagramas de ocupación de orbitales (fig. 1), o bien mediante los diagramas de Orgel (fig. 2).

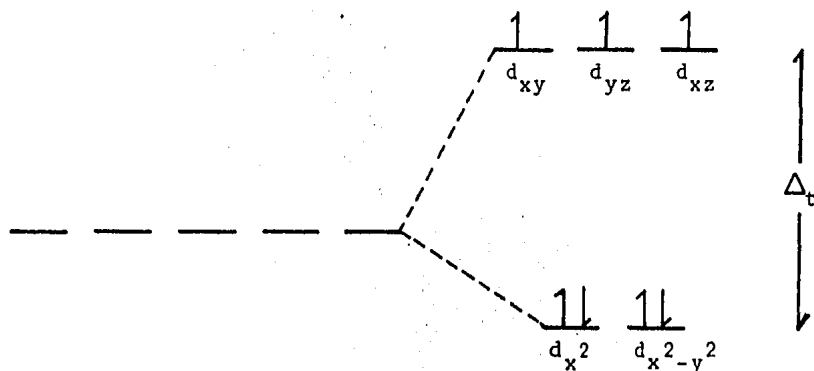


Figura 1. Diagrama de ocupación de orbitales, para un ion-  
 $d^7$  de Co(II) tetraédrico.

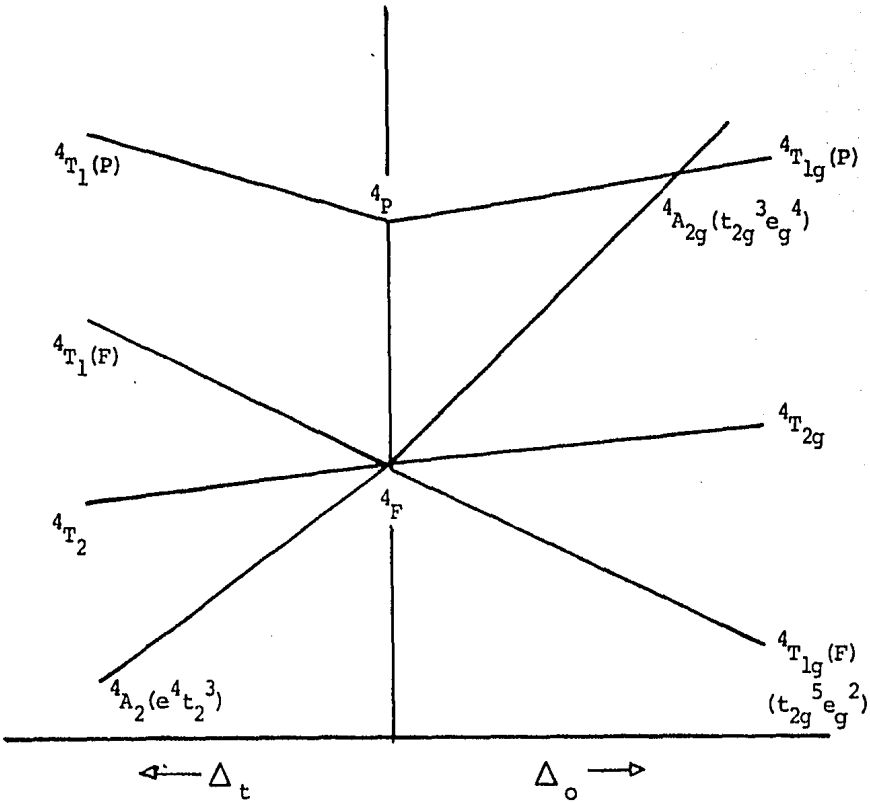


Fig. 2 Diagrama esquemático de los niveles de energía de Orgel para un ion  $d^7$  en un campo tetraédrico y octaédrico.

A pesar del hecho de que el cobalto (II) posee un estado -- fundamental  $^4A_2$ , que no tiene un momento angular inherente, se observan momentos magnéticos entre 4.4 y 4.8 M.B., los cuales son considerablemente mayores al valor correspondiente exclusivamente al espín, que es de 3.89 M.B.

La explicación de esta discrepancia, constituyó en realidad uno de los primeros éxitos de la teoría del campo cristalino.

La teoría de las perturbaciones de primer orden demuestra - que por efecto del acoplamiento espín - orbital, el estado  ${}^4T_2$  separado del estado fundamental por un  $\Delta_t$ , se mezcla con el - estado basal introduciendo así el momento angular y haciendo - que el momento magnético real ( $\mu$ ), resulte mayor que el debido únicamente al espín ( $\mu_s$ ). (4)

## 2.- Compuestos de Co(II) con difosfinas terciarias.

En contraste con el gran número de complejos de Co(II) formados con fosfinas terciarias, los cuales han sido extensamente estudiados, sólo se han reportado unos cuantos con difosfinas terciarias y estos estudios no son por lo general muy exhaustivos.

Issleib y Hohlfield (5) reportaron algunos compuestos del tipo,  $\left[ \text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{X}_2 \right]$  donde  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $n = 3, 4, 5$ .

(6)  
Wymore y Bailar sintetizaron los compuestos:  $\left[ \text{Co} \left( (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \right)_n \text{Br}_2 \right]$  en los cuales  $n = 1, 2$  y - Chatt y colaboradores (7) mencionan el  $\left[ \text{CoBr}_2(\text{dpe})_2 \right]$  como precursor del compuesto "cerovalente",  $\left[ \text{Co}(\text{dpe})_2 \right]$ .

En 1963, Sacco y Gorieri (8) reportaron una larga serie de - compuestos donde la dpe es el ligante neutro.

Estos son de dos tipos:

- a)  $\left[ \text{CoX}_2(\text{dpe})_2 \right]$  donde  $X = \text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , y  
 b)  $\left[ \text{CoYZ}(\text{dpe})_2 \right]$  donde  $Y = \text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $Z = \text{NO}_3^-$  --  
 $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ .

Con base en las mediciones de momento magnético, de conductividad, de peso molecular y de los espectros electrónicos y vibracionales, se dedujo que a estos compuestos se les debe asignar una estructura iónica del tipo,  $\left[ \text{CoX}(\text{dpe})_2 \right] X$  y  $\left[ \text{CoY}(\text{dpe})_2 \right] Z$ , con el metal pentacoordinado, excepción del compuesto  $\left[ \text{Co}(\text{dpe})_2 \right](\text{ClO}_4)_2$ , donde el metal presenta una estructura plana. (Ver tabla I).

Horrocks y Van Hecke<sup>(9)</sup>, reportaron la preparación y caracterización de los siguientes compuestos:

$\left[ \text{Co} \left( (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right)_m X_2 \right]$ , donde para  $n=2$ ,  $m=1,2$  y para  $n=3$ ,  $m=1$  siendo  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

De este estudio se obtienen dos tipos de compuestos, tetra coordinados unos y pentacoordinados otros. Dentro de los primeros, aquéllos con dpp, se obtuvieron a partir de una solución a reflujo de la mencionada fosfina, con el apropiado halogenuro de Co(II), en proporción estequiométrica.

Los análogos tetracoordinados de dpe, es decir  $\left[ \text{CoX}_2(\text{dpe}) \right]$  son mucho más difíciles de obtener, pues sólo cristalizan después de que soluciones diluidas de  $\left[ \text{CoX}_2(\text{dpe})_2 \right]$ , en disolventes como cloroformo, cloruro de metileno o acetona, se dejan durante varias semanas

TABLA I

COMPUESTO	$\mu_{\text{eff}}$	COLOR	$\Lambda_{\text{mol}}^{\dagger}$ $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{ohm mol}}\right)$	T °C
$[\text{Co}(\text{dpe})_2](\text{ClO}_4)_2$	2.50	amarillo	45.6	26.4
$[\text{CoBr}(\text{dpe})_2]\text{Br}$	2.30	verde obscuro	20.0	26.1
$[\text{CoI}(\text{dpe})_2]\text{I}$	2.21	cafe obscuro	22.8	26.7
$[\text{CoNO}_3(\text{dpe})_2]\text{NO}_3$	2.30	rosa	19.2	25.8
$[\text{CoBr}(\text{dpe})_2]\text{ClO}_4$	2.22	verde	24.9	26.7
$[\text{CoI}(\text{dpe})_2]\text{ClO}_4$	2.31	cafe	22.5	28.8
$[\text{CoI}(\text{dpe})_2]\text{BPh}_4$	2.31	rosa	18.0	28.1
$[\text{CoNCS}(\text{dpe})_2]\text{NCS}$	2.30	cafe claro	17.2	25.5

\* Conductividad medida en  $\text{PhNO}_3$ .

Los espectros electrónicos de ambos tipos de compuestos son muy similares a los reportados para el dihalógeno bis (trifenilfosfina) Co(II) y relativamente parecidos a los complejos con fosfinas terciarias<sup>(10)</sup>. Esto da evidencia de una coordinación pseudotetraédrica.

Los centros de gravedad de las bandas observadas se encuentran entre 13,000 y 17,000  $\text{cm}^{-1}$ , región asignada a la transición  ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(P)$  y entre 6,000 y 8,000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la transición  ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1(F)$ , de una rigurosa simetría  $T_d$ .

Los momentos magnéticos, corregidos por el diamagnetismo de los ligantes y el paramagnetismo independiente de la temperatura ( $500 \times 10^6$  unidades cgs), se encuentran entre 4.43 y 4.56 M.B. para los compuestos del tipo  $[\text{CoX}_2(\text{dpp})]$  y entre 4.41 y 4.63 M.B. para aquéllos del tipo  $[\text{CoX}_2(\text{dpe})]$ , los cuales son similares a los reportados para pseudotetraédricos de Co(II) con fosfinas y se incrementan en el orden  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .

Los complejos pentacoordinados de la forma  $[\text{CoX}_2(\text{dpe})_2]$ , se aíslan del reflujo de soluciones alcohólicas de dpe con la apropiada sal de Co(II). Algunos de estos fueron reportados con anterioridad por Sacco y Gorieri<sup>(8)</sup>.

Las susceptibilidades magnéticas medidas para estos compuestos dan un valor de momento magnético efectivo entre 2.12 y 1.92 M.B.

De acuerdo con estos valores y los obtenidos por espectros ópticos y medidas de RPE, Horrocks y Van Heck proponen que la geometría más razonable para esta coordinación, es de cuatro -



fósforos en el plano basal y el halógeno en el ápice de una pirámide rectangular, pues en una estructura basada en una bipirámide trigonal habría muchas más interacciones estéricas entre los grupos fenilo de los ligantes quelatos.

Pero en 1973, Stalick, Corfield y Meek <sup>(11)</sup> aislaron los dos isómeros del complejo  $[\text{CoCl}(\text{dpe})_2]^+$   $\text{SnCl}_3^-$  y obtuvieron sus estructuras por difracción de rayos X.

Las medidas de conductividad, análisis elemental, espectros electrónicos y momentos magnéticos, ya realizados con anterioridad, habían llevado a concluir, que ambos isómeros son de bajo espín y pentacoordinados, siendo el color de uno verde y del otro rojo. Las diferencias de color son debidas a la geometría, de esta forma el verde es una bipirámide trigonal y el rojo una pirámide cuadrada, aunque proponen que es improbable que dicha afirmación pueda extenderse a otras clases de complejos pentacoordinados de Co(II). Ver figura 3.

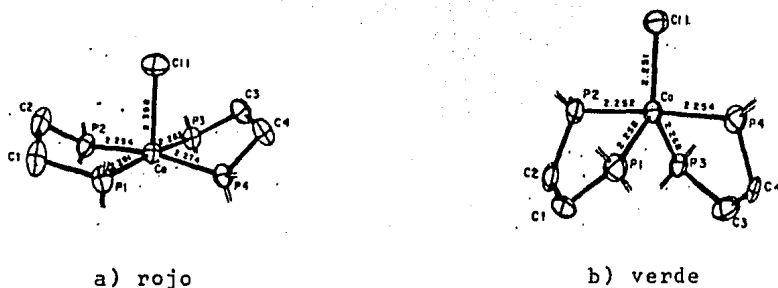


Figura 3. Estructuras de los isómeros rojo, (a) geometría pirámide cuadrada y verde (b) geometría bipirámide trigonal; del catión  $[\text{CoCl}(\text{dpe})_2]^+$ .

Con base a las observaciones cualitativas, parece favorecerse la especie verde de geometría bipirámide trigonal, para este caso particular. Cabe mencionar que las energías entre ambos isómeros son muy pequeñas, ya que para el caso de  $\left[ \text{CoX}(\text{dpe})_2 \right]$  Y donde  $X = \text{Cl}^-$  y  $Y = \text{BF}_4^-$  o  $\text{ClO}_4^-$ , sólo se aísla el complejo verde y, probablemente sea el empaquetamiento con  $\text{SnCl}_3$ , quien favorezca la otra estructura.

Con estos resultados se confirma que la proposición de Horrocks y Van Heck es equivocada.

Por otro lado Chow y McAuliffe<sup>(12)</sup> hicieron un estudio de los complejos sintetizados con Co(II) y la fosfina difenil difosfo metano (dpm).

Su estudio puede dividirse en dos partes:

- 1.- Complejos tetraédricos de Co(II) con dpm, halógenos y  $\text{NCS}^-$ .
- 2.- Complejos pentacoordinados de Co(II) con dpm y halógenos.

1.- En la primera parte obtuvieron los complejos tetraédricos en estado sólido, del tipo  $\left[ \text{CoX}_2(\text{dpm}) \right]$  con  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , poniendo a reaccionar cantidades estequiométricas de la sal de cobalto hidratada, disuelta en etanol, con la dpm disuelta en acetona.

La geometría postulada se basa, además de en los análisis elementales, en los momentos magnéticos, los cuales están entre 4.3 - 4.4 M.B., rango en el cual, como ya se mencionó, se

comprenden los complejos pseudotetraédricos, que contienen -- fosfinas terciarias (9) (10) (13)

El espectro electrónico es, también, típico de complejos --- pseudotetraédricos, tanto en estado sólido como en solución.

Sin embargo, algunos cambios estructurales ocurren en disolución de diclorometano, porque el compuesto azul de  $\text{Cl}^-$  y rojo - púrpura de  $\text{I}^-$  se convierten en verde y café respectivamente. Los complejos muestran cambios espectrales del estado sólido a solución.

No les fue posible ofrecer una conclusión precisa acerca de la coordinación real alrededor del cobalto, pero proponen la relación estequiométrica  $[\text{CoX}_2(\text{dpm})]$ .

La gran solubilidad de estos complejos sugiere que las especies en solución son monoméricas preferentemente que diméricas - o poliméricas y la determinación de peso molecular en diclorometano coincide, también, para  $[\text{CoCl}_2(\text{dpm})]$ .

2.- Los complejos del tipo  $[\text{CoX}(\text{dpm})_2] \cdot \text{ClO}_4$  se preparan mezclando cantidades equimoleculares de  $\text{CoX}_2$  y  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  con -- dos equivalentes molares de dpm. Estos complejos son electrolitos 1:1; sus espectros electrónicos son similares tanto en sólido como en solución y presentan bandas características de unperfil pentacoordinado de bajo espín de  $\text{Co}(\text{II})$ .

Los momentos magnéticos se encuentran en el rango de 2.1-2.3 M.B. Los complejos pentacoordinados de  $\text{Co}(\text{II})$  de bajo espín poseen momentos magnéticos intermedios entre octaédricos de bajo-espín y planos cuadrados.

Todo esto da evidencia suficiente de la existencia del complejo pentacoordinado, donde las forfinas bidentadas se encuentran quelatadas, de forma análoga al complejo de Ni(II), reportado por K.K.Chow y McAuliffe <sup>(14)</sup> en 1974.

## CAPITULO II

### RESULTADOS Y DISCUSION

El principal objetivo de este trabajo ha sido sintetizar y caracterizar complejos de Co(II) con difosfinas terciarias y ligantes cuyo átomo donador es el azufre.

En el curso de la investigación se realizaron reacciones entre complejos del tipo:  $[\text{CoX}_2\text{L}_n]$ , donde L =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  (dpm)  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (dpe) y  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (dpp), n = 1, 2 y ---- X =  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ ; y  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ , es decir,



cuyos resultados se muestran a continuación.

1. - Derivado Con dpm y  $SC_6F_5^-$ .

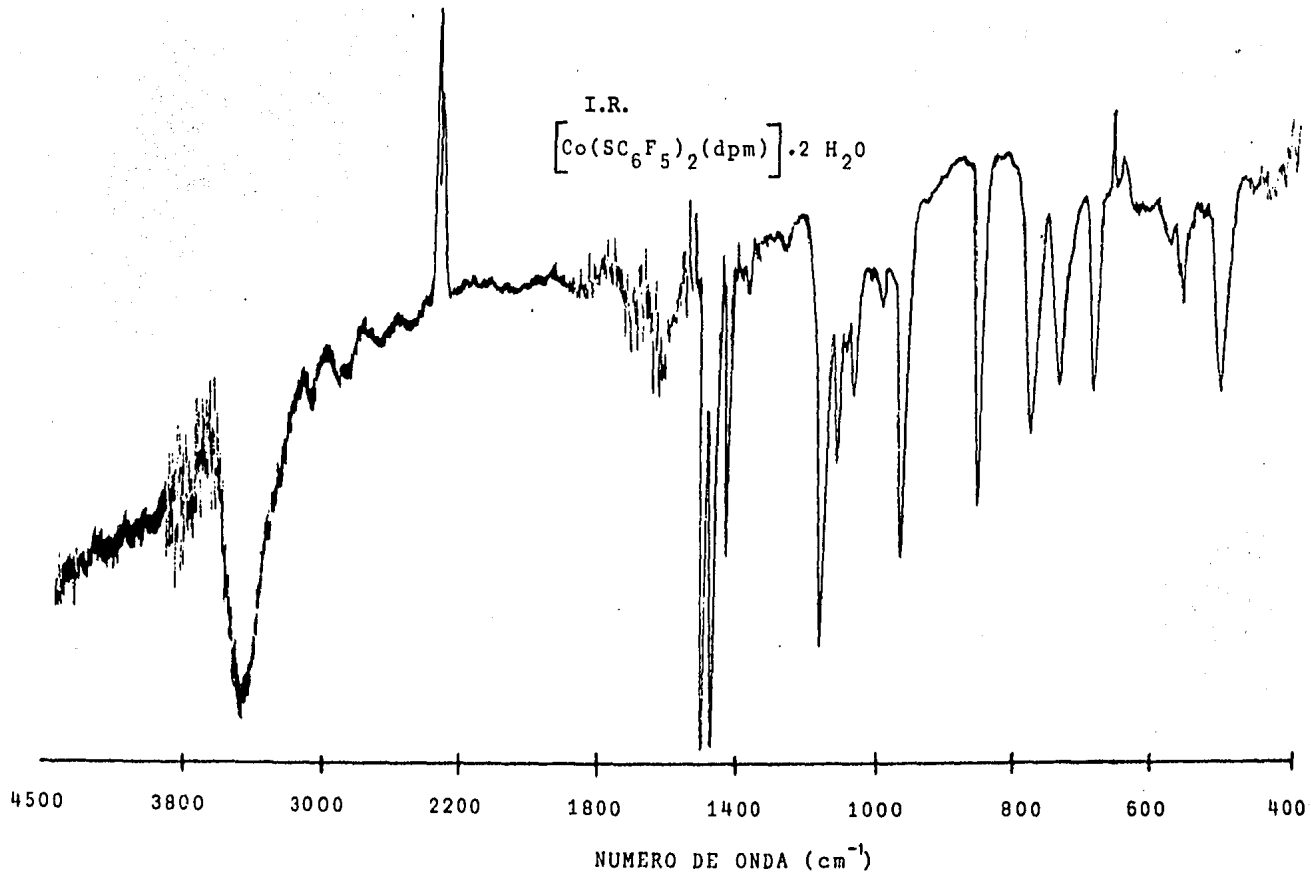
El compuesto verde claro  $[Co(SC_6F_5)_2(dpm)] \cdot 2H_2O$  se obtiene de la interacción entre  $[CoBr_2(dpm)]$  y  $Pb(SC_6F_5)_2$ , en acetona y bajo atmósfera de nitrógeno, observándose la rápida precipitación del  $PbBr_2$ , lo cual evidencia la sustitución del  $Br^-$  por el  $SC_6F_5^-$ . Ver parte experimental.

El compuesto se caracterizó por I.R., U.V. visible, momentos magnéticos y análisis elemental.

En el espectro de I.R. (ver tabla 2), se observan tanto las bandas intensas asignadas al  $SC_6F_5^-$  en 1495, 1465, 960 y 850  $cm^{-1}$ , como las de la difosfina, donde aquéllas en 1430 y 990  $cm^{-1}$  (poco intensa) se asignan a la vibración P-C (aromático)<sup>(15)</sup> y las de 775, 745 y 685  $cm^{-1}$  a la vibración P-C (alifático)<sup>(15)</sup>.

COMPUESTO \ BANDAS ( $cm^{-1}$ )	P-C (aromático)	P-C (alifático)	$SC_6F_5^-$
$[Co(SC_6F_5)_2(dpm)] \cdot 2H_2O$	-	775	1495
	-	735	1465
	-	685	960
	1430	-	850
$C_6H_5PCH_2PC_6H_5$ (dpm)	1478	790	
	-	743	
	1430	693	

TABLA 2



Como puede apreciarse las bandas P-C(alifático) sufren un desplazamiento a menor frecuencia, con respecto a la fosfina libre y la banda en  $1478 \text{ cm}^{-1}$  de P-C (aromático) no se puede asignar en el complejo de cobalto, pues se sobrepone a las del pentafluorotiofenolato.

Las señales en la región de baja frecuencia ( $400-200 \text{ cm}^{-1}$ ) son difíciles de asignar, puesto que en esta zona es donde aparecen las bandas Co-P, Co-S y Co-Br siendo todas ellas de baja intensidad.

El resto del espectro no muestra especial interés excepto una banda ancha en  $3420 \text{ cm}^{-1}$  que se asigna a aguas de cristalización.

Con relación al espectro U.V. visible se observa una banda ancha, cuyo máximo está centrado en  $15,030.81 \text{ cm}^{-1}$  (ver tabla 3) lo cual, como se menciona en los antecedentes (pag. 11), evidencia una geometría pseudotetraédricas, correspondiente a la transición  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (P)$ .

En la tabla 2 se ilustran las diferencias en el espectro U.V. visible de los análogos clorado y bromado del compuesto sintetizado.

Cabe mencionar que el espectro U.V. visible fue realizado tanto en estado sólido como en solución y no se encontraron diferencias significativas entre ambos.



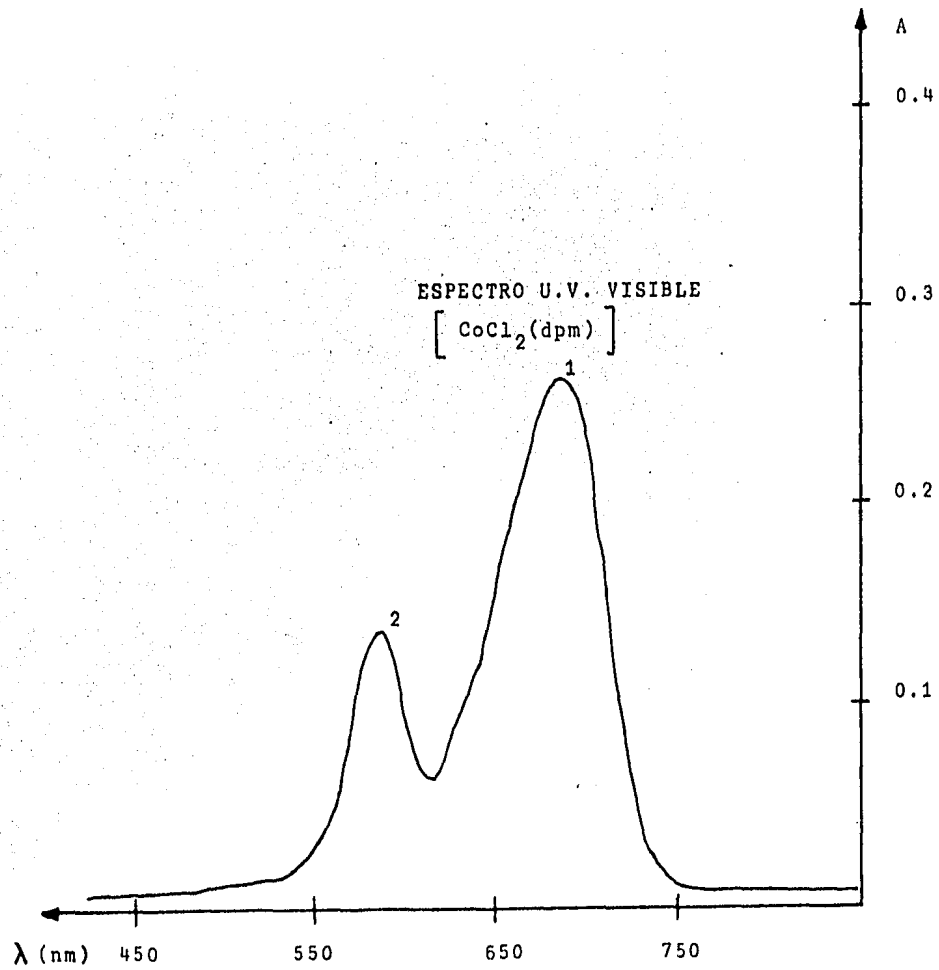
TABLA 3

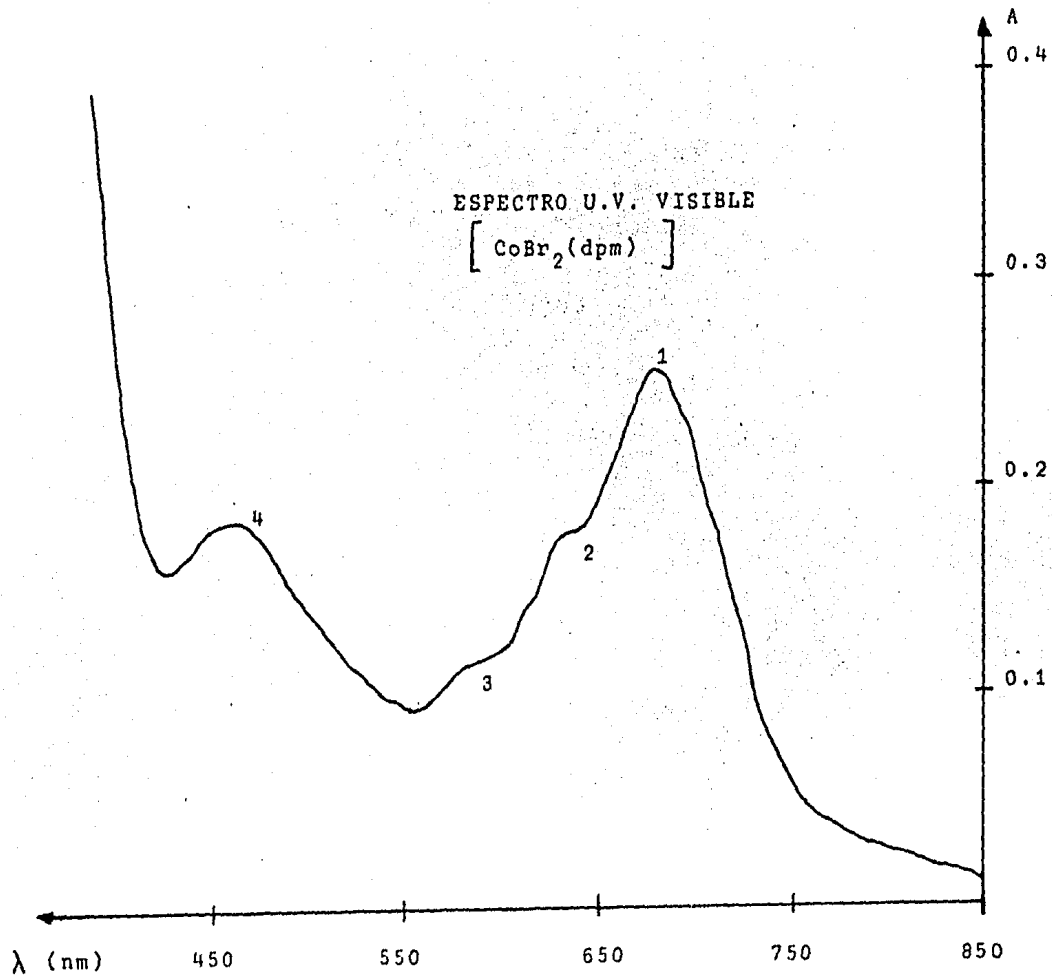
COMPLEJO	CONCENTRACIÓN (M)	A	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
[CoCl <sub>2</sub> (dpm)] (12)	9.72 X 10 <sup>-4</sup>	1) 0.265	<u>687</u>	272.63	14,556.04
		2) 0.147	587	151.23	17,035.77
[CoBr <sub>2</sub> (dpm)] (12)	8.29 X 10 <sup>-4</sup>	1) 0.253	<u>680.8</u>	305.18	14,688.60
		2) 0.180 <sup>†</sup>	638.0	217.12	15,673.98
		3) 0.118 <sup>†</sup>	592.0	142.34	16,891.89
		4) 0.187	464.5	225.57	21,528.52
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpm)]·2 H <sub>2</sub> O	5.69 X 10 <sup>-4</sup>	1) 0.177	<u>655.3</u>	311.07	15,030.81
		2) 0.112 <sup>†</sup>	590.0	210.89	16,949.15

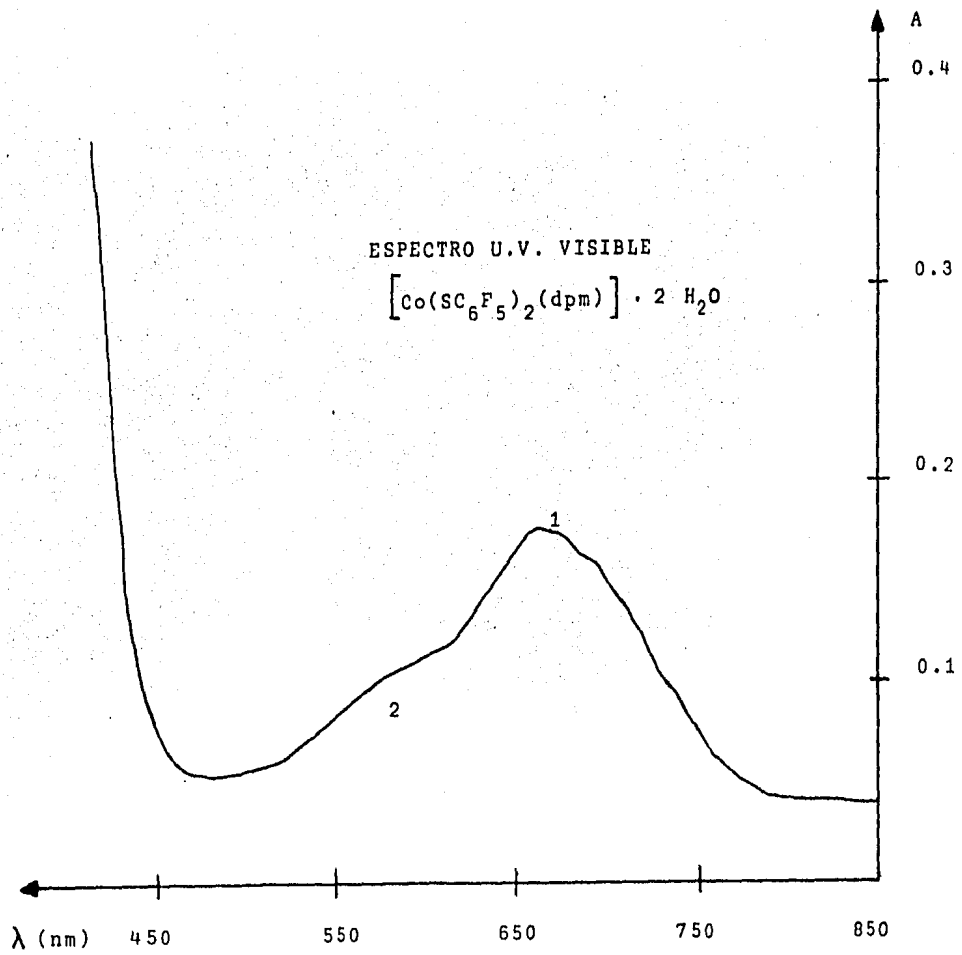
Medido en acetona

†Hombro

\_Máximo







El momento magnético efectivo tiene un valor de 4.40 M.B., que de nuevo confirma la coordinación pseudotetraédrica pues valores de esta magnitud son asignados a compuestos con dicha geometría (pag. 7).

El análisis elemental (ver parte experimental) coincide para la especie  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpm})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Con todos estos resultados es posible proponer una estructura geométrica como la mostrada en la fig. 4, análoga a la del precursor bromado.

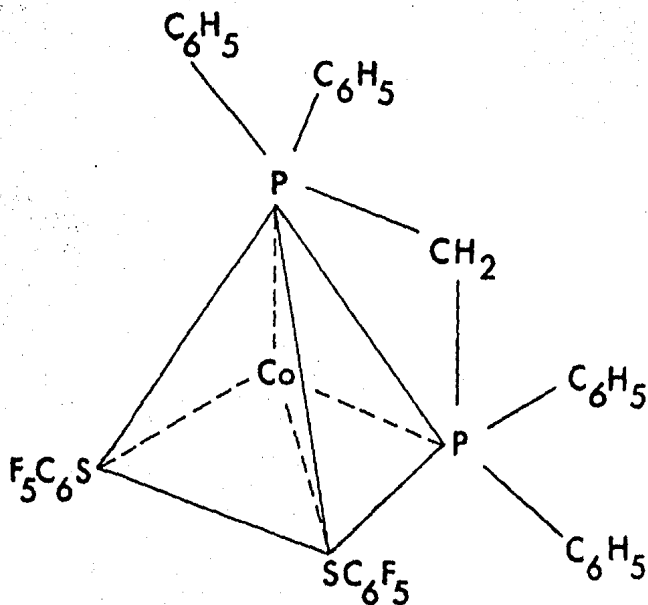
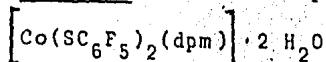


Figura 4 . Geometría probable para el compuesto:



2.- Derivado con dpe y  $SC_6F_5^-$ .

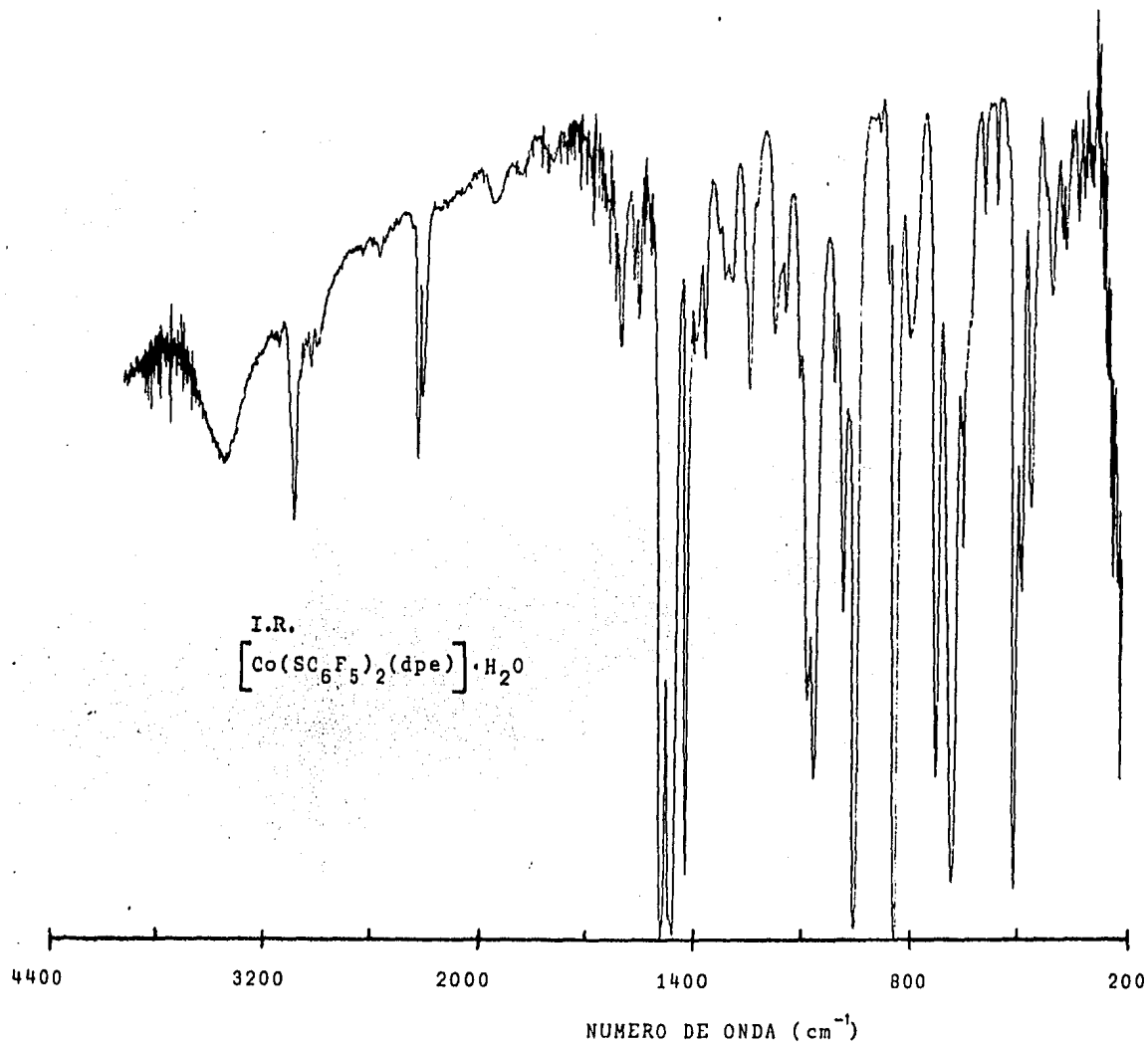
El compuesto verde oscuro  $[Co(SC_6F_5)_2(dpe)] \cdot H_2O$  se aisla de la interacción entre  $[CoCl(dpe)_2]Cl$  y  $Pb(SC_6F_5)_2$  en acetona, agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, con la subsecuente aparición del  $PbCl_2$ , lo cual indica la substitución del  $Cl^-$ , en la materia prima por el  $SC_6F_5^-$ .

Este complejo fue caracterizado por I.R., U.V. visible, momento magnético y análisis elemental.

El espectro de I.R. que sólo proporciona información sobre grupos funcionales (ver tabla 4), muestra las bandas intensas y características del  $SC_6F_5^-$  en 1505, 1476, 970 y 858  $cm^{-1}$  y las bandas de la difenilfosfina etano, las cuales sufren un desplazamiento con respecto a la fosfina libre, Aquéllas en 1437  $cm^{-1}$  se asignan a la vibración P-C (aromático) y las señales a 529, 510 y 480  $cm^{-1}$  se asignan a la vibración P-C (alifático)

COMPUESTOS	BANDAS ( $cm^{-1}$ )	P - C (aromático)	P - C (alifático)	$SC_6F_5^-$
$[Co(SC_6F_5)_2(dpe)] \cdot H_2O$		1437	529 510 480	1505 1476 970 858
$C_6H_5P(CH_2)_2PC_6H_5$ (dpe)		1478 1432	518 487 458	

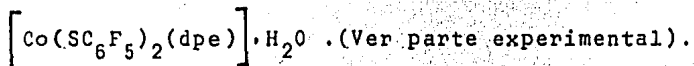
TABLA 4



Existen también bandas en la zona de  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ , asignables a vibraciones C-C y otro paquete de señales entre  $600$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$  dentro del cual de mezclan bandas de carbonos aromáticos con la vibración S-C<sup>(16)</sup>.

Por otro lado, el espectro U.V. visible muestra notables diferencias entre la materia prima,  $[\text{CoCl}(\text{dpe})_2] \text{Cl}$ , y el compuesto sintetizado. (ver tabla 5). mostrando la primera un perfil claro de pentacoordinación, con tres bandas, encontrando se el máximo en  $22,988.50 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el espectro del complejo aislado con  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  tiene un perfil, tanto en estado sólido como en solución, característico de pseudotetraédro.

El análisis elemental coincide para la especie :



El momento magnético efectivo obtenido tiene un valor de --  
4.99 M.B.



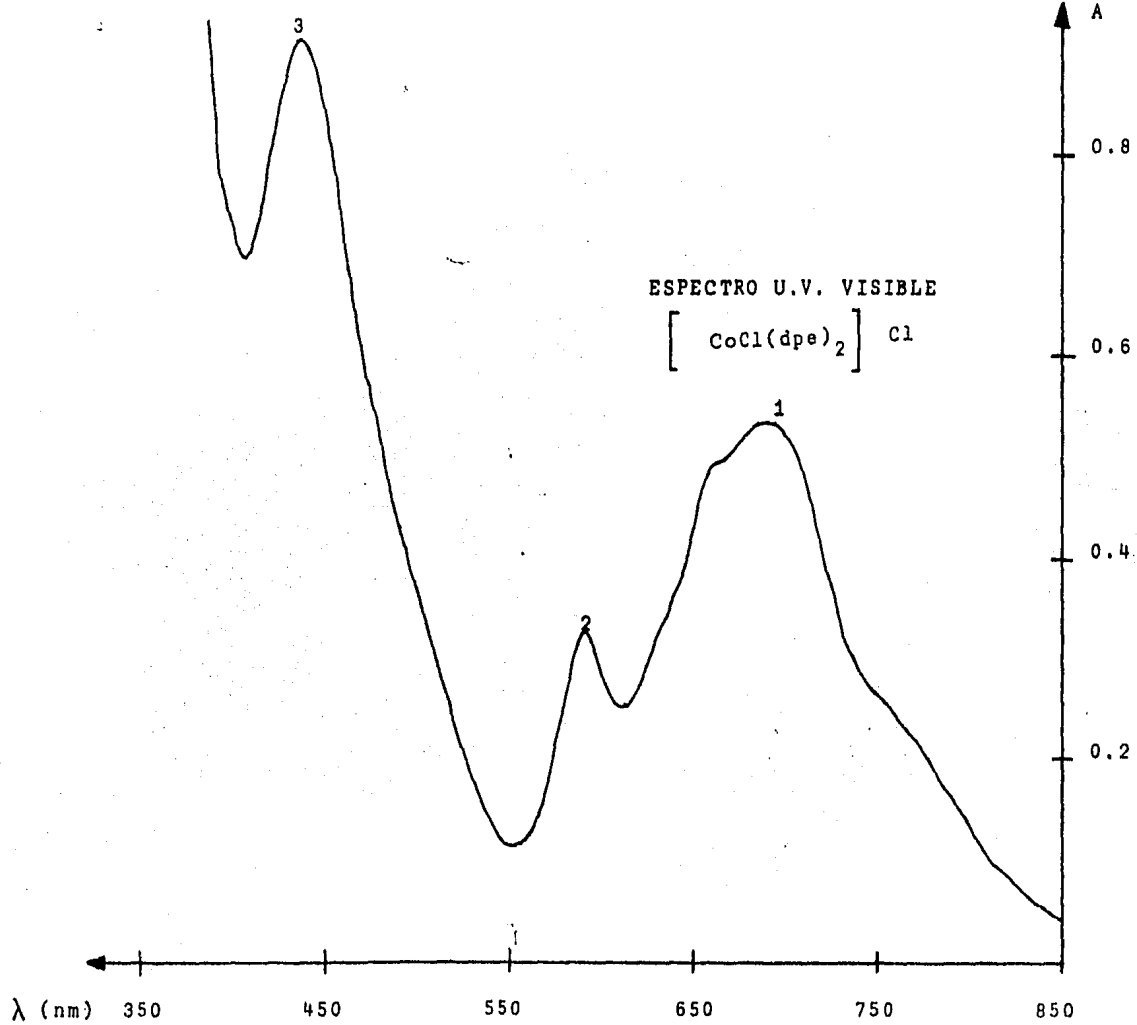
TABLA 5

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (M)	A	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{CoCl}(\text{dpe})_2] \text{Cl}^{(9)}$	$5.39 \times 10^{-4}$	1) 0.539	690	1000.18	14,492.75
		2) 0.33	590	612.35	16,949.15
		3) 0.92	<u>435</u>	1707.18	22,988.50
$[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpe})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5.72 \times 10^{-4}$	1) 0.262	<u>637</u>	458.04	15,698.58
		2) 0.153 <sup>*</sup>	588	267.48	17,006.80

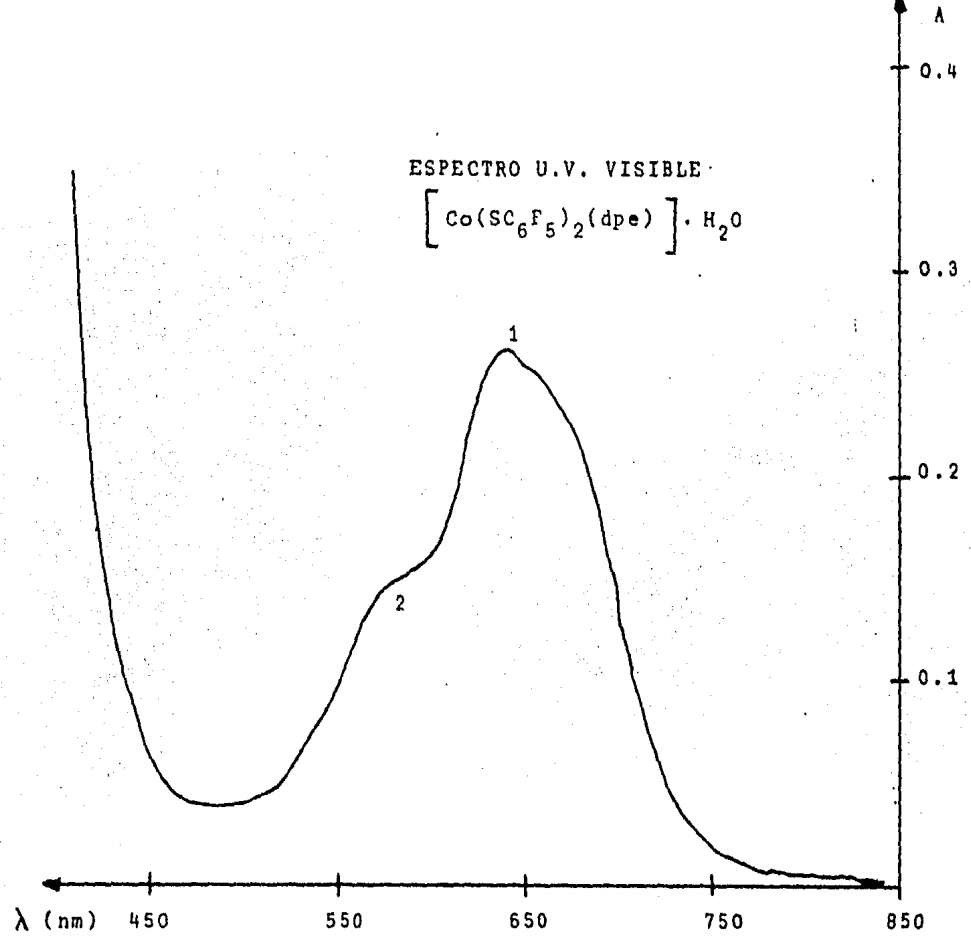
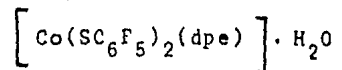
Medido en acetona

\*Hombro

\_Máximo



ESPECTRO U.V. VISIBLE



Estos análisis sugieren que el complejo pentacoordinado, en presencia del  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ , se transforma en pseudotetraedro, análogo al obtenido en la primera reacción (fig. 5)

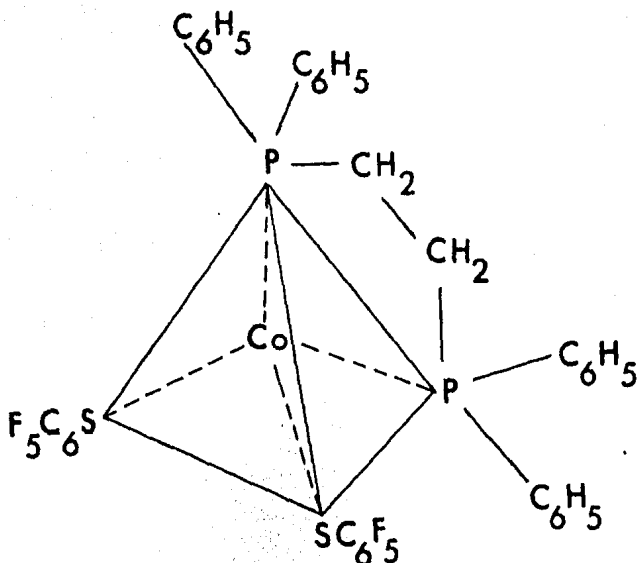
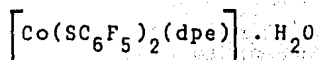
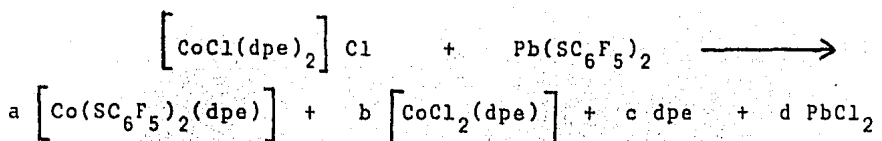


Figura 5. Geometría probable para el compuesto:



Esta conclusión se basa, además en el hecho de que en seno de la reacción, se aíslan también dos subproductos, un sólido azul caracterizado como  $[\text{CoCl}_2(\text{dpe})]^{(9)}$  y otro sólido blanco -- cristalino que corresponde a la fosfina libre.

De esta forma puede sugerirse que la reacción se desarrolla de la siguiente manera:



Donde los coeficientes estequiométricos son variables. Se sabe que bajo atmósfera de nitrógeno se favorece el primer compuesto, cosa que no ocurre si las manipulaciones se llevan a cabo al aire (Ver conclusiones).

Una explicación a esta transformación en geometrías puede tener origen, en primer lugar, en el hecho de que aunque en solución la materia prima es pentacoordinada, ésta puede encontrarse en equilibrio entre cualquiera de sus dos formas: bipirámide trigonal (verde) o pirámide cuadrada (rojo) (pag.12), el color verde de la solución estudiada es indicativo de la predominancia de la primera.

Esta especie al reaccionar con el anión  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ , el cual tiene una fuerte influencia trans, puede labilizar el enlace M-P de una de las difosfinas y propiciar la estabilización del complejo tetraédrico.

Por otro lado puede sugerirse que este cambio de geometrías sea el resultado de factores de tipo estérico, ya que tanto los fenilos de las fosfinas como el grupo  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  son relativamente voluminosos y pueden favorecer la formación de un tetraédro que reduzca las repulsiones entre estos grupos.

3.- Derivado con dpp y  $SC_6F_5^-$ .

El complejo azul turquesa  $[Co(SC_6F_5)_2(dpp)]$  se aísla de la reacción entre  $[CoCl_2(dpp)]$  y el  $Pb(SC_6F_5)_2$  en acetona, agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, observándose la inmediata aparición del  $PbCl_2$  (Ver parte experimental).

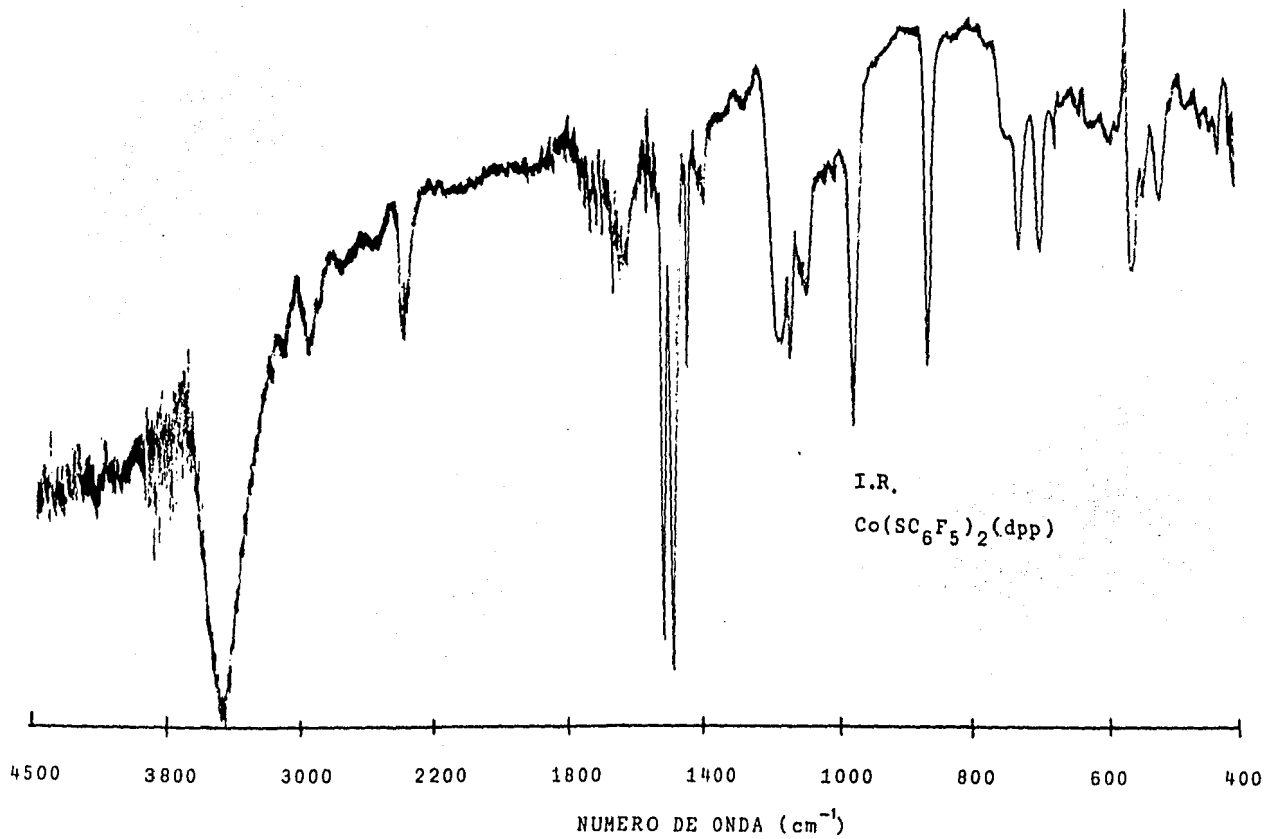
La caracterización del complejo se realizó por espectroscopia I.R., U.V. visible, análisis elemental y momentos magnéticos.

El espectro I.R. (ver tabla 6), muestra de nuevo las características bandas intensas de  $SC_6F_5^-$  en 1505, 1476, 970, 860  $cm^{-1}$ , también aparecen las de la difenilfosfina propano en 725, 692, 568 y 520  $cm^{-1}$  para las vibraciones P-C (alifático) y la banda de 1438  $cm^{-1}$  de la vibración P-C (aromático), desplazadas con respecto a la fosfina libre.

COMPUESTO \ BANDAS (cm <sup>-1</sup> )	P - C (aromático)	p - C (alifático)	$SC_6F_5^-$
$Co(SC_6F_5)_2$ dpp	1438	740 725* 695 515 482	1505 1476 970 860
$C_6H_5P(CH_2)_3PC_6H_5$ (dpp)	1490 1438	745* 725 692 568 520*	

\*Hombro

TABLA 6



El resto del espectro no muestra especial interés, pues en algunos intervalos aparecen paquetes de bandas que, como ya se explicó; no es posible asignar y en la zona de baja frecuencia ( $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) las bandas son de poca intensidad.

El espectro de U.V. visible (ver tabla 7), muestra una banda ancha, cuyo máximo está centrado en  $15676.43 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el análogo de  $\text{Cl}^-$  está en  $14878.73 \text{ cm}^{-1}$  y en el de  $\text{Br}^-$ , en  $15167.60 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro U.V. visible, para el complejo con  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ , fue realizado tanto en estado sólido como en solución, y no se encontraron diferencias significativas, excepto por la menor resolución que clásicamente se obtiene en reflexión sólida.

El análisis elemental (ver parte experimental) concuerda para la especie  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpp})]$ .

El momento magnético efectivo obtenido tiene un valor de  $4.53 \text{ M.B.}$

Con estos resultados, se llega a la conclusión de que la estructura geométrica del complejo es pseudotetraédrica, como la de la materia prima y la de los complejos análogos obtenidos en las reacciones antes analizadas. (Ver figura 6).



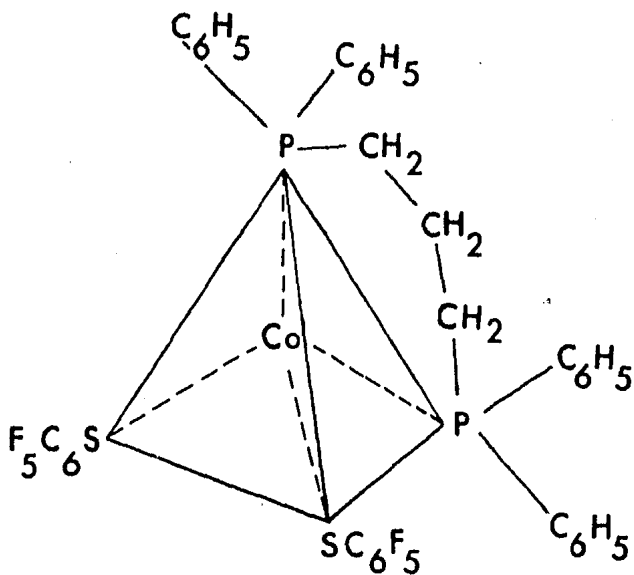


Figura 6. Geometría probable para el compuesto:

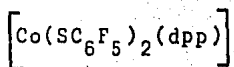


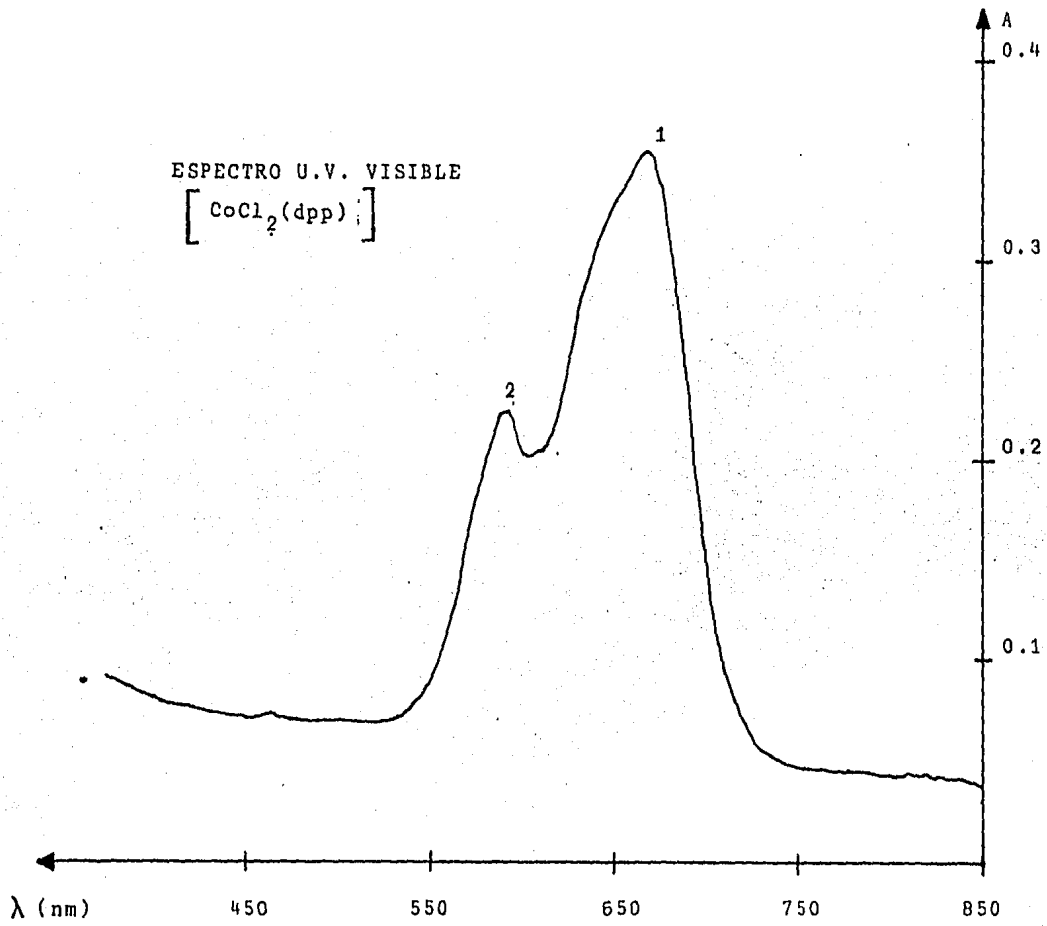
TABLA 7

COMPLEJO	CONCENTRACIÓN (M)	A	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
[CoCl <sub>2</sub> (dpp)] <sup>(9)</sup>	9.22 x 10 <sup>-4</sup>	1) 0.356	<u>672.1</u>	386.11	14,878.73
		2) 0.224	595.1	242.95	16,803.89
[CoBr <sub>2</sub> (dpp)] <sup>(9)</sup>	2.69 x 10 <sup>-4</sup>	1) 0.262	736.7	973.97	13,574.04
		2) 0.257	659.3	955.39	15,167.60
		3) 0.315	<u>619.5</u>	1171.00	16,142.05
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (dpp)]	6.90 x 10 <sup>-4</sup>	1) 0.323	<u>637.9</u>	468.11	15,676.43
		2) 0.205 <sup>*</sup>	586.6	297.14	17,047.39

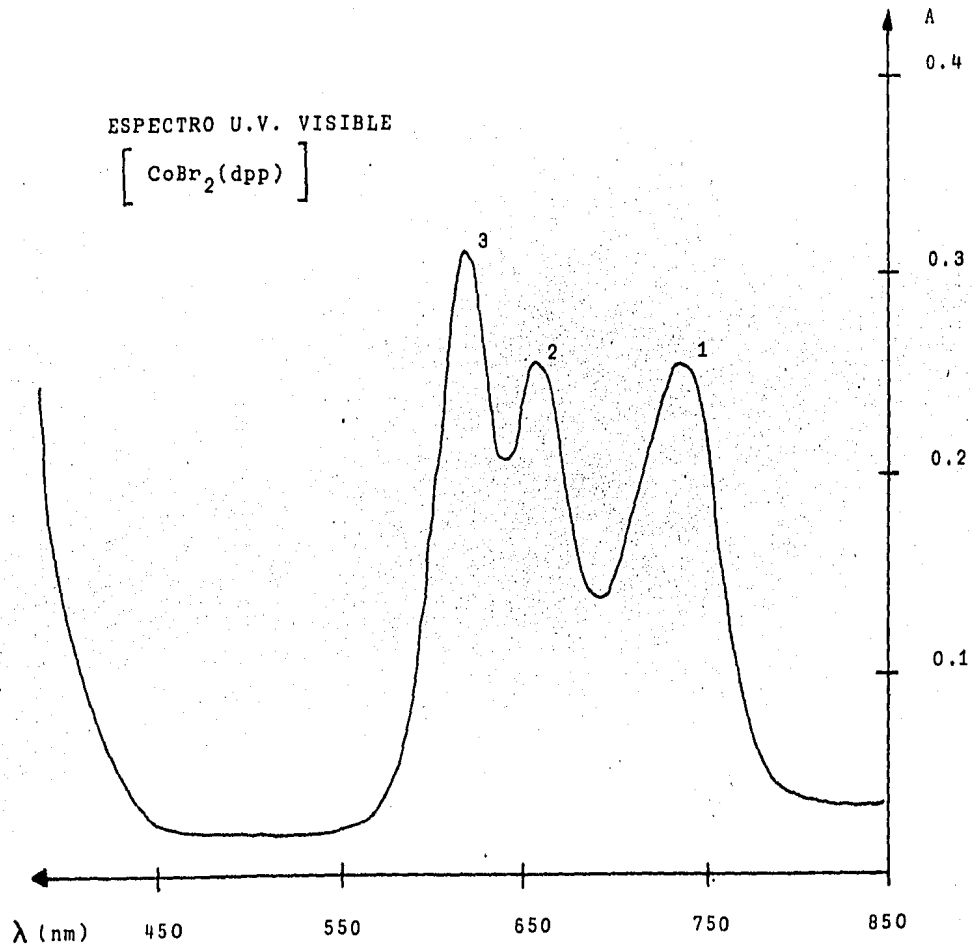
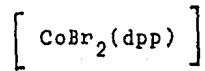
Medido en acetona

\*Hombro

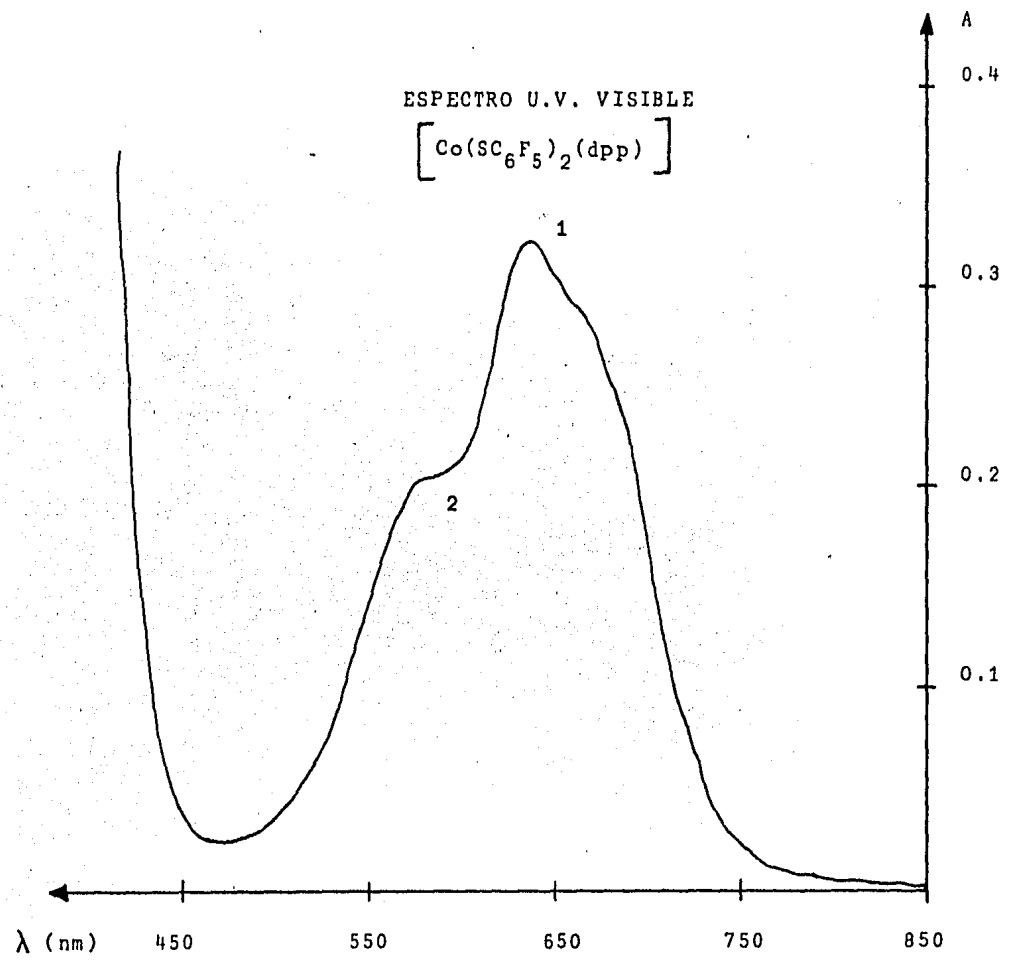
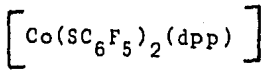
     Máximo



ESPECTRO U.V. VISIBLE



ESPECTRO U.V. VISIBLE



-04-

### CAPITULO III

#### CONCLUSIONES

- 1.- Cuando se hace reaccionar  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  con los derivados----  
 $[\text{CoBr}_2(\text{dpm})]$  ,  $[\text{CoCl}(\text{dpe})_2]\text{Cl}$  , y  $[\text{CoCl}_2(\text{dpp})]$  siempre se substituye el halógeno correspondiente con la formación de los compuestos  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpm})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ,  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpe})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ - y  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpp})]$ .
- 2.- Es indispensable trabajar en atmósfera de nitrógeno, si se desea evitar la aparición de subproductos de Co(III), que afectan la pureza y disminuyen el rendimiento de las reacciones de cobalto (II).
- 3.- En todos los casos se obtienen complejos pseudotetraédricos incluyendo el caso en el cual la materia prima  $[\text{CoCl}(\text{dpe})_2]\text{Cl}$  es pentacoordinada.

4.- Se observa un corrimiento de las bandas en los espectros U.V. visible a mayor número de onda, en la secuencia  $\text{Cl}^- \angle \text{Br}^- \angle \text{SC}_6\text{F}_5^-$ , para los complejos cuya materia prima es  $[\text{CoX}_2\text{L}]$ , donde  $\text{X} = \text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$  y  $\text{L} = \text{dpm}$  y  $\text{dpp}$ .

Esto sugiere que con estudios más detallados de los espectros de U.V. visible, y con una serie mayor de compuestos, se podría ubicar, inequívocamente, al  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$  en la serie espectroscópica.

5.- Para completar el estudio se sugiere trabajar con las materias primas cloradas y bromadas en todos los sistemas, con el objeto de analizar el tipo de reactividad, pureza, rendimiento etcétera.

6.- Es deseable, en un futuro, realizar las reacciones con otros pseudohalógenos, como  $\text{SC}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{SCF}_3^-$  y  $\text{SCH}_3^-$ , con el propósito de observar los cambios químicos relevantes para cada una de las especies.

## CAPITULO IV

### PARTE EXPERIMENTAL

Las manipulaciones se efectuaron en línea doble de vacío - nitrógeno (Técnica Schlenk).

Los disolventes utilizados, marca Baker, grado analítico y desgasificados justo antes de su uso, fueron purificados por los siguientes métodos :

- Acetona destilada con  $\text{KMnO}_4$ .
- Eter secado con sodio y destilado posteriormente.
- Etanol secado con  $(\text{Et}_2\text{O})\text{Mg}$  y destilado posteriormente.
- Alcohol isopropílico.

Los espectros de infrarrojo se realizarón en el Depto. de -



Química Analítica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química, en un espectrofotómetro infrarrojo de rejilla Mod. 599 - B, Perkin-Elmer.

Los análisis elementales se realizaron en el Depto. de Química Analítica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química, en un aparato de Análisis Elemental Mod. 240 - B, Perkin-Elmer y en Gran Bretaña en:

Consejo de investigación en agricultura.

Unidad de Fijación de Nitrógeno.

Universidad de Sussex, Brighton.

Los espectros de U.V. visible se realizaron en el Depto. de Química Inorgánica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química, en un espectrofotómetro, Spectronic-2000, de Bausch & Lomb, y en el Depto. de Química, de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Ixtapalapa, en un Cary 14 de Varian.

Las susceptibilidades magnéticas se obtuvieron en el Depto de Química de la Universidad Metropolitana, Unidad Ixtapalapa en una balanza de Gouy, y en el Depto. de Química Analítica de la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química en un aparato de R.M.N., protónica Mod. EM-390 de Varian.

1.- Preparación de bis(pentafluorotiofenolato) bis(difenildifosfometano) Co(II) .  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpm})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Se disolvieron 0.2 g (0.331 mmoles) de  $[\text{CoBr}_2(\text{dpm})]$  <sup>(12)</sup> en 25 ml de acetona , agregándose después 0.2 g (0.330 mmoles) de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  ; la solución, café oscuro, permaneció en agitación magnética , a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno durante 4 horas . Al final de éstas, de la solución verde, se filtró el precipitado de  $\text{PbBr}_2$ . Se concentró y cristalizó, por adición de éter , aislándose un sólido microcristalino de color verde claro . p.f. = 109 - 116 °C . Análisis calculado para :  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpm})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ; C = 50.6 % , H = 3.0 % . Encontrado; C = 50.3 % , H = 3.0 % .  $\mu_{\text{eff}} = 4.40$  M.B. El compuesto es soluble en acetona y metanol , parcialmente soluble en etanol e insoluble en hexano y éter.

2.- Preparación de bis(pentafluorotiofenolato) bis(difenildifosfoetano) Co(II).  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpe})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se disolvieron 0.2 g (0.215 mmoles) de  $[\text{CoCl}_2(\text{dpe})_2]$  <sup>(9)</sup> en 30 ml de acetona , agregándose a continuación 0.13 g (0.215 mmoles) de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ , observándose la inmediata aparición de un precipitado blanco de  $\text{PbCl}_2$ , el cual después de 5 horas de agitación magnética, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno , se filtró . La solución, verde rojiza, se concentró , y bajo refrigeración , cristalizó un sólido verde oscuro . p.f. = 103 - 109 °C . Análisis calculado para :

$[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpe})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ; C = 52.2 % , H = 3.0 % . Encontrado ;

C = 52.1 % , H = 3.7 % .  $\mu_{\text{eff.}}$  = 4.99 M.B. El compuesto es soluble en acetona, metanol y etanol e insoluble en hexano y éter .

3.- Preparación de bis(pentafluorotiofenolato) bis(difenildifosfopropano) Co(II).  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpp})]$

Se disolvieron 0.1936 g (0.357 mmoles) de  $[\text{CoCl}_2(\text{dpp})]$  <sup>(9)</sup> en 25 ml de acetona y después se le agregaron 0.2161 g (0.357 mmoles) de  $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ . La solución permaneció en agitación magnética , a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno durante 5 horas , al final de las cuales se filtró el  $\text{PbCl}_2$  formado . La solución azul verdoso se llevó a sequedad . Se disolvió en etanol y recristalizó por adición de éter , un sólido microcristalino de color azul turquesa. p.f. = 189 - 193 °C  
Análisis calculado para:  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2(\text{dpp})]$  ; C = 53.86 % , H = 3.0 % . Encontrado; C = 52.16 % , H = 3.0 % .  $\mu_{\text{eff.}}$  = 4.53 M.B.  
El compuesto es soluble en metanol y acetona, parcialmente soluble en etanol e insoluble en hexano y éter.

BIBLIOGRAFIA

1.- Massimi, M.E.

Pseudohalógenos y electronegatividad  
Tesis licenciatura , Fac. de Química  
U.N.A.M. (1983).

2.- Purcell, K.F. and Kotz, J.C.

Inorganic Chemistry  
W. B. Saunders Company  
Hong Kong ,(1977) pp 742.

3.- Earnshaw, A. y Harrington, T.J.

Química de los Elementos de Transición  
El Manual Moderno S.A.  
México, (1973) pp 97 - 101.

- 4.- Cotton, F.A. y Wilkinson, G.W.  
Química Inorgánica Avanzada  
Limusa , México (1981) pp 897-904
- 5.- Issleib, K. and Hohlfeld, G.Z.  
Anorg. Allgen. Chem. 312, 169, (1961)
- 6.- Wymore, C.E. and Bailar, C.J.  
J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 42, (1960)
- 7.- Chatt, J., Hart, F.A. and Rovesears, D.T.  
J. Chem. Soc. 5504, (1961)
- 8.- Sacco, A. and Gorieri, F.  
Gazz. Chem. Ital., 93, 687, (1963)
- 9.- Horrocks, W.D., Van Hecke, G.R. and Hall, D.W.  
Inorg. Chem., 6, 694, (1967)
- 10.- Cotton, F.A., Fault, D.D., Goodgame, D.M.L. and  
Halm, R.H., J. Am. Chem. Soc. 83, 1780, (1961)
- 11.- Stalick, J.K., Corfield, P.W.R. and Meek, D.W.  
Inorg. Chem., 12, 1668, (1973)
- 12.- Chow, K.K. and McAuliffe, C.A.  
Inorg. Chem. Acta. ,14, 121, (1975)
- 13.- Cotton, F.A., Fault, D.D., Goodgame, D.M.L. and  
Halm, R.H., J. Am. Chem. Soc., 83, 4690, (1961)
- 14.- Chow, K.K. and McAuliffe, C.A.  
Inorg. Chem. Acta., 10, 197, (1974)
- 15.- Bellamy, L.J.  
The Infra-red Spectra of Complex Molecules  
Methuen & Co LTD,  
London, (1954), pp 263-264.

16.- Cita 15 , pp 288.