



DERIVADOS INTERHALOGENADOS DO Tl (III). II. COMPLEXOS DE $TlXX'_2$ CON HMTP**

Teñense preparado e caracterizado por análise elemental os complexos: $TlClBr_2$ (HMTP) $_2$; $TlClI_2$ (HMTP) $_2$; $TlBrI_2$ (HMTP) $_2$; $TlBr_2I$ (HMTP) $_2$; $TlClBrI$ (HMTP) $_2$ e TlI_3 (HMTP) $_2$. Todo-os sólidos aillados compórtanse como non electrolitos en disolución de acetonitrilo. Se discuten os espectros IR, de xeito especial as tensións Tl-X; se propoñen estruturas para os complexos.

* Autor a quen debe dirixirse a correspondencia.

** Comunicación presentada ao «5.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química». 30. 13, Porto (1982).

INTRODUCCIÓN

Dende que COTTON [1] estabilizou por vez primeira os haluros do talio(III), teñen sido preparados moitos compostos do tipo $X_3Tl.nD$ [2]; pero escasa é a información que se posúe sobor da química de coordinación dos derivados interhalogenados do Talio(III).

Se coñecen xa dende principios do actual século compostos do tipo: $TlClBr_2.4H_2O$; $TlCl_2Br.4H_2O$; $TlFCl_2$ e $TlFBr_2$ [3,4]; hai pouco tempo BATANOV [5] preparou compostos tipo $TlFXX'$ (onde $X = Cl, Br, I$ e $X' = Br, I$); tamén son ben coñecidos os tetrahalotalatos [6-8] de fórmula xeneral $[TlX_{4-n}Y_n]^-$, onde $Y = Br, I$, cando $X = Cl$ e $Y = I$ cando $X = Br$. Ante esta situación, parecía interesante iniciar o estudio de compostos do tipo $TlX_{3-n}X'_n.nD$.

En traballos anteriores [9,10] iniciámo-lo estudio da estabilización de compostos derivados de $TlClBr_2$ por reacción con bases duras como o óxido de piridina e os seus derivados 2,3,4-sustituídos. No presente traballo pretendemos estudar o resultado da interacción de derivados do tipo $TlXX'_2$ ($X = Cl, Br, I$ e $X'_2 = Br_2, I_2, IBr$), cunha base de LEWIS, a hexametilfosfortriamida (HMTP), que ten un átomo dador duro, asegún a terminoloxía de PEARSON [11].

EXPERIMENTAL

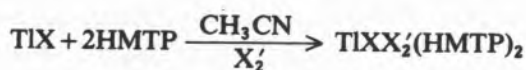
REACTIVOS

$TlCl$, $TlBr$ e TlI , bromo e HMTP (produtos Merck para sínteses) e IBr (Schuchart, para síntese) usáronse sin purificación previa. Iodo (analema) foi resublimado. Os disolventes habituais se purificaron seguindo métodos ben coñecidos.

PREPARACIÓN DOS COMPLEXOS

O método de síntese empregado por COTTON [1]: Reacción directa do dador (HMTP) co acceptor ($TlXX'_2$) recentemente preparado, non deu bós resultados, polo que utilizamos outro camiño.

O novo método consiste en preparar unha suspensión que contén ao TlX e ao dador no mesmo disolvente (acetonitrilo foi o disolvente seleccionado) e sobor dela engádese gota a gota e con axitación magnética o axente halogenante disolto no mesmo disolvente. O proceso seguido pódese esquematizar como:



e as cantidades empregadas, de cada componente, na preparación dos compostos, foron as que indica a estequiometría da reacción.

E moi doado observar a progresión da reacción por canto que, ao engadir o axente halogenante, o TlX vai pasando á disolución como complexo solúbel. Cando se remata a adición obtense unha disolución que se filtra, se evapora parte do disolvente e se deixa precipitar o complexo no frigorífico. O sólido formado se decanta, se lava e se seca ao vacío.

TlClBr₂(HMTP)₂. — A $4,35 \cdot 10^{-3}$ moles de TlCl e $9 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en acetonitrilo engádesse $4,5 \cdot 10^{-3}$ moles de bromo. Obtense un sólido amarelo cristalino con rendimento do 78%.

TlClI₂(HMTP)₂. — A $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de TlCl e $9,5 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en acetonitrilo engádeselle $4,3 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obtémse un sólido poorento coor laranxa con rendimento do 72%.

TlBrI₂(HMTP)₂. — A $4 \cdot 10^{-3}$ moles de TlBr e $9 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obtense un sólido poorento coor laranxa con rendimento do 67%. Idéntico composto se obtivo partindo dunha suspensión de TlI na presenza do HMTP e usando como axente halogenante o IBr.

TlBr₂I(HMTP)₂. — A $4,1 \cdot 10^{-3}$ moles de TlBr e $8,7 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse $4,3 \cdot 10^{-3}$ moles de IBr. Obtense un sólido cristalino coor amarelo con rendimento do 87,6%.

TlClBrI(HMTP)₂. — A $4,5 \cdot 10^{-3}$ moles de TlCl e $9,3 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse

$4,6 \cdot 10^{-3}$ moles de IBr. Obtense un sólido de aspecto cristalino coor amarelo con rendimento do 72%.

TlI₃(HMTP)₂. — A $4 \cdot 10^{-3}$ moles de TlI e $8,5 \cdot 10^{-3}$ moles de HMTP en CH₃CN engádesse $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obtense un sólido de aspecto cristalino e coor laranxa con rendimento do 70%.

ANÁLISE QUÍMICO

C, N e H analizáronse cun analizador Perkin-Elmer 240-B. O talio se determinou complexométricamente con AEDT [12], usando laranxa de xilenol como indicador. Os resultados analíticos, xunto con algunhas das propiedades físicas dos compostos, recólense na Táboa 1.

MEDIDAS FÍSICAS

As conductividades se mediron nun conductímetro WTW modelo LF-3. As masas moleculares se determinaron nun osmómetro de presión de vapor Knauer. Os espectros IR se rexistraron nun Perkin-Elmer 180 con accesorio de IR lonxano, se usou suspensión en nujol entre ventanas de NaCl ($4.000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) ou ventanas de polietileno ($600\text{--}100\text{ cm}^{-1}$).

DISCUSION DOS RESULTADOS

Os complexos preparados son todos eles sólidos cooreados presentando, moitos, aspecto cristalino. Aparecen como microcristales ou cristales maclados cando se observan cò microscópio. Son estábeis ao aer e á lus aínda que se hidrolizan lentamente en auga e rápidamente en medio ácido. Os puntos de fusión son baixos, o que suxire a presenza de moi débiles interaccións no sólido. Os compostos responden á estequiometría 1:2 e son solúbeis en todo

Táboa 1
Datos analíticos e propiedades dos complexos

Compostos	Coor	P _f (°C)	% C	% H	% N	% Tl	A _M **	M _m
TlClBr ₂ (HMTP) ₂	Amarelo	65	19,2(19,0)*	4,7(4,8)	11,2(11,1)	27,3(27,0)	60	739(758)*
TlClI ₂ (HMTP) ₂	Laranxa	70	16,6(16,9)	4,2(4,2)	9,7(9,8)	23,9(24,0)	69	—(851)
TlBrI ₂ (HMTP) ₂	Laranxa	60	16,1(16,1)	4,1(4,0)	9,5(9,4)	22,2(22,0)	68	753(896)
TlBr ₂ I(HMTP) ₂	Amarelo	81	17,1(17,0)	4,3(4,2)	10,0(9,9)	24,2(24,1)	82	774(849)
TlClBrI(HMTP) ₂	Amarelo	90	17,4(17,9)	4,5(4,5)	10,2(10,4)	25,4(25,4)	66	—(805)
TlI ₃ (HMTP) ₂	Laranxa	61	15,4(15,3)	3,9(3,8)	9,1(8,9)	21,5(21,7)	74	969(943)*

* Os valores teóricos danse entre as parénteses.

** Disolucións 10^{-3} M en CH₃CN ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$).

tipo de disolventes, pero fundamentalmente nos que teñen constantes dieléctricas elevadas.

Se determinaron as masas moleculares en benceno, os datos se recollen na Táboa 1. Algúns compostos non mostraron solubilidade como pra permitir determinar a súa masa molecular, outros mostran unha apreciable concordancia co valor teórico e finalmente, no caso de $\text{TlBrI}_2 \cdot \text{L}_2$ e $\text{TlBr}_2 \cdot \text{I} \cdot \text{L}_2$, a concordancia non é moi boa por encontrarse a disolución preparada nos lindes de operatividade do aparato. De todo-los modos parece razonabel admitir que, cando menos en benceno, os complexos non presentan asociación e mais ben se comportan como monómeros.

Estudiouse a variación da conductividade molar fronte a $c^{1/2}$ en acetonitrilo pra os desemeillantes complexos, as curvas corresponden ás típicas pra electrolitos débiles; débese resaltar o comportamento anómalo seguido polos complexos TlI_3 (HMTP) $_2$ e TlClBrI (HMTP) $_2$, xa denunciado con anterioridade por COTTON [1]. Os valores da conductividade molar en acetonitrilo a concentración 10^{-3} M (ver Táboa 1) son notabelmente inferiores aos propios dos electrolitos 1:1 [13,14,15] e son concordantes cos valores da bibliografía [1, 6, 16] pra sistemas semellantes. O dito lévanos a postular que os complexos preparados son sólidos moleculares monómeros e con natureza pouco ionóxena.

As bandas IR mais características do ligando e dos correspondentes complexos se recollen na Táboa 2. Nela pódese ver as modificacións que sofren as bandas características do ligando como consecuencia da coordinación. O modo ν (P-O) desplázase hacia nú-

meros de onda mais baixos confirmando que a coordinación ten lugar mediante o oxígeno do grupo, P-O. Ao tempo vese como as bandas ν (P-N) se desplazan cara números de onda mais altos, estos desplazamentos observáronse xa en outros complexos con HMTP [17,18].

As bandas correspondentes aos modos de vibración metal-halógeno e metal-oxígeno atópanse por baixo de 500 cm^{-1} . A asignación que se propón na Táboa 2 se fixo por comparanza dos espectros dos nosos complexos e outros xa preparados de TlCl_3 e TlBr_3 con HMTP [18].

O reducido número de bandas presentes nos espectros, así como a súa posición, exclúe a posibilidade de existencia de formas iónicas e de formas covalentes dímeras ou polímeras [9, 19, 20]; tal resultado indicouse acontece en disolución. Débese suñar que unha estrutura dímica con simetría local D_{2h} debería presentar os seguintes modos de tensión:

$$\nu(\text{Ti-X})_{\text{terminal}} : a_g(\text{R}) + b_{1g}(\text{R}) + b_{2u}(\text{IR}) + b_{3u}(\text{IR})$$

$$\nu(\text{Ti-X})_{\text{ponte}} : a_g(\text{R}) + b_{1g}(\text{R}) + B_{2u}(\text{IR}) + b_{3u}(\text{IR})$$

o feito de non presentar as bandas IR precisas e que a súa posición non coincida ca zona do talio en entorno octaédrico [19] fai razonabel pensar na presenza de formas monómeras.

Doutra banda a coordinación 5 parece confirmada por: 1.º a posición das bandas moi próxima á de outros sistemas semellantes pra os que se fixo difracción de RX [21, 22]; 2.º as bandas están en posición tal que cumpren axeitadamente as relacións da bibliografía [23] $\nu(\text{Ti-Br})/\nu(\text{Ti-Cl}) \approx 0,7$ e $\nu(\text{Ti-I}) / \nu(\text{Ti-Cl}) \approx 0,62$. O dito suxire que no sólido temos

Táboa 2
Bandas IR mais significativas no ligando e nos complexos

	HMTP	$\text{TlClBr}_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{TlClI}_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{TlBrI}_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{TlBr}_2 \cdot \text{I} \cdot \text{L}_2$	$\text{TlClBrI} \cdot \text{L}_2$	$\text{TlI}_3 \cdot \text{L}_2$
ν (P-O)	1208mf	1188mf	1189mf	1190mf	1185mf	1188mf	1187mf
ν (P-N)	982 mf 740f	982f 747f	982mf 745f	980f 744mf	982f 745f	982mf 745mf	981mf 744mf
ν (Ti-Cl)	—	295mf	286mf	—	—	293f	—
ν (Ti-Br)	—	205f, 180 mf	—	200mf	200mf	202mf	—
ν (Ti-I)	—	—	172hf, 161mf	170hf, 160mf	169mf	170f	166mf
Outras Bandas	475f	475f	476mf	478f	476f	475f	476mf
	376f	377f	380f	380f	380m	376f	377f
	350m	350f	350f	348f	350m	350m	350m
	260d	305hf	—	291*mf 250d	301m 294*m 250d	260d 160m	301*f 291*f 265d
	—	250d	—	—	—	—	—

* Bandas asignadas, provisoriamente, como $\nu(\text{Ti-O})$.

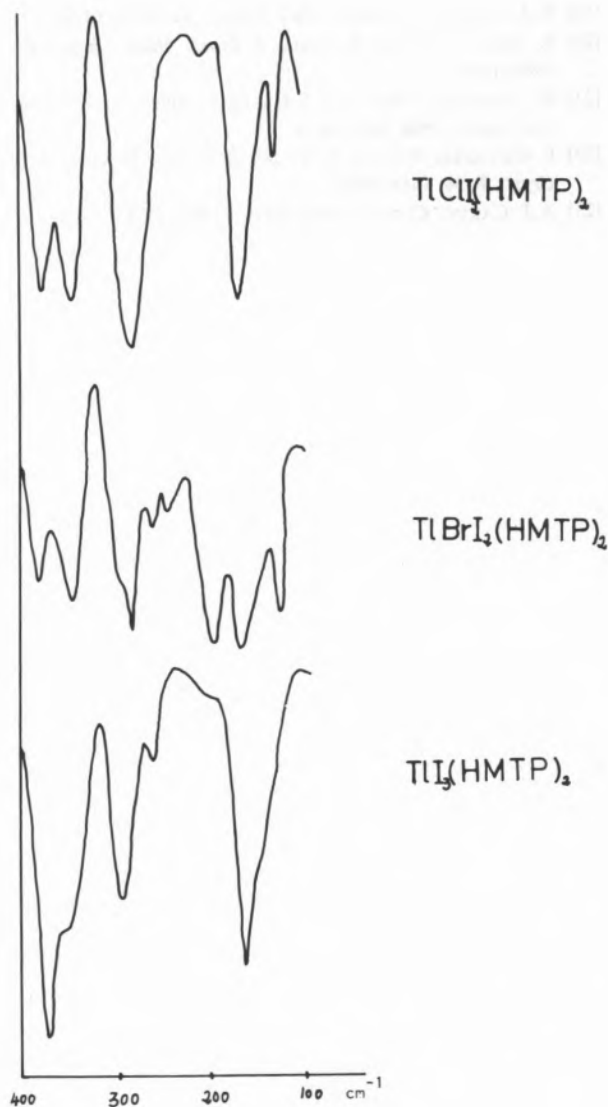
especies monómeras tipo: $\text{TiXX}_2'(\text{HMTP})_2$ e polo tanto bpt. mais ou menos distorsionada.

Pra compostos como os preparados con I.C = 5 existen varias posibilidades estruturais con simetría ao redor do átomo metálico: D_{3h} , C_{2v} , C_s e C_1 ; os correspondientes modos de tensión activos serían:

	$\nu (\text{Ti-X})$	$\nu (\text{Ti-X}')$
D_{3h}	$a_1'(\text{R}) + e'(\text{IR,R})$	
C_{2v}	$a_1(\text{IR,R})$	$a_1 + b_2(\text{IR,R})$ ligandos <i>trans</i>
C_s	$a'(\text{IR,R})$	$a' + a''(\text{IR,R})$ ligandos <i>cis</i>
C_1	$a(\text{IR,R})$	$2a(\text{IR,R})$

A asignación das bandas $\nu(\text{M-L})$ non é doado realizar por mor de que aparecen na mesma zona que as $\nu(\text{M-X})$ e, as veces, esmascaradas por bandas características dos ligandos. Nestes compostos asignamos, provisoriamente, as $\nu(\text{Ti-O})$ na zona de 290 cm^{-1} como consecuencia do estudio comparado feito en anteriores traballos [9, 10, 16, 18] e da forma dos nosos espectros (ver gráfica 1). O estudio desta banda ofrece reducida información estrutural ao non se poder completar co estudio raman correspondiente.

Diante destas posibilidades e utilizando os datos da Táboa 2, parece admisibel pensar, no caso do complexo $\text{TiI}_3(\text{HMTP})_2$, nunha estrutura bpt cos ligandos en posición *trans* e grupo puntual D_{3h} . Pra os restantes compostos $\text{TiXX}_2'(\text{HMTP})_2$ non é posibel dilucidar, cos datos de que se dispón, si o grupo puntual e C_{2v} , C_s ou C_1 , si ben parece lóxico pensar como estrutura mais probabel nunha disposición bpt cos ligandos en posicións *trans*.



Recebido 30. Dezagmbro. 1982

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F.A. COTTON, B.F. JOHNSON, R.M. WING, *Inorg. Chem.*, **4**, 502 (1965).
- [2] R.A. WALTON, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 1 (1971).
- [3] V. THOMAS, *Comp. Rend.*, **134**, 545 (1902).
- [4] T. GEWECKE, *Annalen*, **336**, 230 (1909).
- [5] S.S. BATANOV, M.N. STAS, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**, 464 (1975).
- [6] B.F. JOHNSON, R.A. WALTON, *Inorg. Chem.*, **5**, 49 (1966).
- [7] R.A. WALTON, *Inorg. Chem.*, **7**, 640 e 1927 (1968).
- [8] R.W. MATTHEWS, R.A. WALTON, *J. Chem. Soc. A*, 1639 (1968).
- [9] M.V. CASTAÑO, A. SANCHEZ, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **79B**, 357 (1983).

- [10] J. GARCIA, M.R. BERMEJO, M.V. CASTAÑO, M. GAYOSO, *Acta Cientif. Compost.* (en prensa).
- [11] R.E. PEARSON, *Science*, **151**, 172 (1956).
- [12] F. BERMEJO, A. PRIETO, «Aplicaciones analíticas del AEDT y Similares», Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1960).
- [13] R.S. DRAGO, K. PURCELL, «Non aqueous Solvent Systems», Edt. Waddington Academic Press (1965).
- [14] J.R. MASAGUER, J. ROMERO, A. SOUSA, *Acta Cientif. Compost.*, **8**, 1 (1971).
- [15] W. GEARY, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [16] T. LUCAS, J. CARREIRA, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 113 (1980).
- [17] M. DE BOLSTER, W. GROENEVELD, *Rec. Trav. Chim.*, **90**, 477 (1971).
- [18] S. BLANCO, J.S. CASAS, A. SANCHEZ, J. SORDO, J. SOLIS, M. GAYOSO, *J. Chem. Research (M)* 3342 (1982).

- [19] R.A. WALTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2875 (1970).
- [20] K. ARAI, T. CHIBA, K. AIDA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2986 (1981).
- [21] A. SÁNCHEZ, J. BRAVO, J.S. CASAS, J. SORDO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **78B**, 160 (1983).
- [22] E. GUTIERREZ-PUEBLA, A. VEGAS, S. GARCÍA BLANCO, *Acta Cryst.*, **B-36**, 145 (1980).
- [23] A.J. CARTY, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 29 (1969).

ABSTRACT

The complexes $TiClBr_2(HMTP)_2$; $TiClI_2(HMTP)_2$; $TiBrI_2(HMTP)_2$; $TiBr_2I(HMTP)_2$; $TiClBrI(HMTP)_2$ and $TiI_3(HMTP)_2$ have been prepared and characterized. All the solids isolated behave as non electrolytes in acetonitrile solution. The IR spectra are discussed, specially the Ti-X stretching vibration modes; molecular structures for the complexes are proposed.