

M.R. BERMEJO**

F. BOTANA

M. GAYOSO

Departamento de Química Inorgánica

Facultade de Química

Centro Coordinado do C.S.I.C.

Universidade de Santiago de Compostela

Galiza — España



DERIVADOS INTERHALOGENADOS DO Tl(III). IV — COMPLEXOS CON TPPO*

Teñense preparado e caracterizado por análise elemental os complexos: $TlCl_3 \cdot (TPPO)_2$; $TlBr_2Cl \cdot (TPPO)_2$; $TlI_2Cl \cdot (TPPO)_2$; $TlBr_3 \cdot (TPPO)_2$; $TlIBr_2 \cdot (TPPO)_2$; $TlI_2Br \cdot (TPPO)_2$; $TlI_3 \cdot (TPPO)_2$; $TlIBrCl \cdot (TPPO)_2$. Todos os sólidos aillados compórtanse como non electrolitos en disolución en acetonitrilo. Se discuten os seus espectros vibracionais, de xeito especial as tensións Tl-X, e se propoñen estruturas pra os complexos.

* Comunicación presentada ao «6.º Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química», Aveiro (1983).

** Autor a quen debe dirixirse a correspondencia.

INTRODUCION

O coñecemento da química do talio(III) ten avanzado moito [1] dende que, hai vinte anos, COTTON [2] conqueriu estabilizar por vez primeira compostos de fórmula xeral $TlX_3 \cdot nD$. Nembargantes non é moita a información estrutural que se ten distes compostos e tampouco e moito o que se sabe sobor da estabilización de compostos de fórmula xeral $TlXX'_2 \cdot nD$.

En anteriores traballos iniciamos o estudio da estabilización de complexos tipo $TlXX'_2 \cdot nD$, conquerindo a súa estabilización cando o ligando posúe un átomo dador duro, dacordo ca terminoloxía de PEARSON [3]. Ligandos como o óxido de piridina — PyO — e os seus derivados [4]; a hexametilfosforotriamida — HMTP — [5] os óxidos de picolina — 2,3,4-PicO — [6]; a piridina e as picolinas [7], son capaces de estabilizar aos derivados interhalogenados preferentemente na relación molar dador-aceptor 2:1.

Na presente investigación seleccionamos como ligando estabilizador ao óxido de trifenilfosfina — TPPO —. Dita base é xa coñecida nosa, por canto que foi empregada no estudio da estabilización dos TlX_3 ($X = Cl, Br, I$) fronte a bases de diferente dureza [8], demostrando a súa outa capacidade estabilizadora. Se intenta non soio estudar a estabilización dos interhaloderivados de talio(III) sinon, ao tempo, tentar de obter cristais axeitados pra realizar estudos difractométricos con eles.

EXPERIMENTAL

REACTIVOS

$TlCl$, $TlBr$, TlI , bromo e óxido de trifenilfosfina (produtos Merck para sínteses) e IBr (produto Schuchart para síntese) usáronse sin purificación previa. O cloro preparóuse *in situ* por un procedimient habitual. Iodo (produto Analema) foi sublimado varias veces antes da súa utilización. Os disolventes precisos purificáronse seguindo métodos ben coñecidos.

PREPARACIÓN DOS COMPLEXOS

O procedimient seguido na obtención dos complexos foi unha variante do método proposto por COTTON [2], tal e como xa temos discutido con

anterioridade [5]. Os compostos $TiCl_3 \cdot 2TPPO$ e $TiBr_3 \cdot 2TPPO$, xa preparados por nos [8], obtense neste traballo polo novo procedemento debendo resaltar que: a) o rendimento con que se obteñen agora é mais alto (rendimiento cáseque cuantitativo); b) este procedemento é mais rápido e doado de realizar.

Tódolos complexos preparados neste traballo son con relación molar aceptor-dador 1:2 e o disolvente a utilizar foi sempre acetonitrilo. Aínda que os compostos preparados resultaron ser moi estábeis as operacións de manipulación foron realizadas, ate onde foi posíbel, no interior dunha caixa seca.

$TiCl_3(TPPO)_2$

A $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiCl$ e $6,2 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ no disolvente se fai pasar unha corrente de cloro ate que se obtén unha disolución transparente de cor amarelo claro. Cando esta disolución se concentra na línea escomeza a caer un sólido branco, que se recristaliza en acetonitrilo obténdose finalmente un sólido de aspecto cristalino.

$TiBr_2Cl(TPPO)_2$

A $0,8 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiCl$ e $2 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ engádeselle $0,9 \cdot 10^{-3}$ moles de bromo. Obtense un sólido branco de aspecto cristalino con rendimento do 75%.

$TiI_2Cl(TPPO)_2$

A $4,2 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiCl$ e 10^{-2} moles de $TPPO$ engádesse $4,7 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Obtense un sólido amarelo de aspecto cristalino con rendimento do 90%.

$TiBr_3(TPPO)_2$

A $1,8 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiBr$ e $4,5 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ engádesse $2 \cdot 10^{-3}$ moles de bromo obtense un sólido branco con rendimento superior ao 90%, recristalizado en acetonitrilo permite obter cristais optimos pra facer estudos difractométricos.

$TiI_2Br_2(TPPO)_2$

A $2,1 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiBr$ e $5,2 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ engádesse $2,3 \cdot 10^{-3}$ moles de I_2 . Obtense un

sólido amarelo con rendimento do 81%, dito sólido recristálizase en acetonitrilo e permite obter optimos cristais.

$TiI_2Br(TPPO)_2$

A $1,8 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiBr$ e $4,4 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ engádesse $2 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Se obtén un precipitado amarelo con rendimento do 88% que se pode recristalizar en acetonitrilo dando unhas bonas criatais amarelos.

$TiI_3(TPPO)_2$

A $3,3 \cdot 10^{-3}$ moles de TiI e $8 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ engádesse $3,7 \cdot 10^{-3}$ moles de iodo. Se forma un precipitado laranxa con rendimento do 92%. Este sólido pódese recristalizar en acetonitrilo dando un sólido de aspecto cristalino.

$TiClBrI(TPPO)_2$

A $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles de $TiCl$ e $7 \cdot 10^{-3}$ moles de $TPPO$ engádesse $2,8 \cdot 10^{-3}$ moles de I_2 . Obtense un precipitado amarelo con rendimento do 88% e que recristalizado en acetonitrilo da un sólido de aspecto cristalino.

ANÁLISE QUÍMICA

C, N e H foron analizados con analizador Perkin-Elmer 240-B. O talio se determinou complexométricamente con AEDT [9] usando laranxa de xilenol como indicador. Os resultados analíticos, xunto con algunhas das propiedades físicas dos compostos recóllense na Táboa 1.

MEDIDAS FÍSICAS

Os datos de conductividade medíronse nun conductímetro WTW modelo LF-3 provisto de célula especial. Os espectros IR se rexistraron, pra o ligando e os complexos, num aparato Perkin-Elmer 180 provisto de accesorios pra o IR lonxano, as mostras se prepararon como suspensión en nujol colocada entre ventás de $NaCl$ ou de polietileno. Os espectros Raman se rexistraron nun espectrofotómetro Jarrel-Ash 25-300 utilizando un láser de $He-Ne$ de 125 mW, a zona rexistrada foi a mesma que no IR.

Táboa 1
Composición e algunhas propiedades dos complexos

Composto	Coor	% C	% H	% TI	P _F (°C)	Λ _M **
TiCl ₃ .(TPPO) ₂	Blanco	48,8 (49,8)*	3,5 (3,5)	23,4 (23,6)	136	27,2
TiBr ₂ Cl.(TPPO) ₂	Blanco	45,1 (45,2)	3,1 (3,2)	21,0 (21,4)	184	12,7
TiI ₂ Cl.(TPPO) ₂	Amarelo	41,2 (41,2)	2,8 2,9	19,1 (19,5)	144	60,5
TiBr ₃ .(TPPO) ₂	Blanco	43,3 (43,2)	2,9 (3,0)	20,2 (20,4)	184	12,0
TiI ₂ Br ₂ .(TPPO) ₂	Amarelo claro	39,9 (41,3)	2,8 (2,9)	19,8 (19,5)	156	39,8
TiI ₂ Br.(TPPO) ₂	Amarelo	39,6 (39,5)	2,7 (2,8)	18,6 (18,7)	146	64,3
TiI ₃ .(TPPO) ₂	Laranxa	37,9 (37,9)	2,5 (2,7)	18,1 (17,9)	125	60,8
TiI ₂ BrCl.(TPPO) ₂	Amarelo claro	44,1 (43,1)	3,1 (3,0)	20,8 (20,4)	158	40,3

* As porcentaxes teóricas danse entre as parenteses

** ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ disolucións 10⁻³M en CH₃CN

DISCUSION DOS RESULTADOS

Cáseque tódolos complexos se prepararon como uns sólidos poorentos que, doadamente, se poden recrystalizar en acetonitrilo permitindo obter cristais válidos pra realizaren estudos difractométricos. Son sólidos mais ou menos cooreados, pro a cooración intensifícase en función da presenza do iodo nos interhaloderivados. Os puntos de fusión son relativamente baixos (125-180), pra o que lles correspondería a sustancias con masa molecular superior a mil, o que parece indicar a presenza de sustancias moleculares con moi débiles interaccións no sólido.

Estos compostos son moi estábeis tanto á luz como ao aer e se hidrolizan con lentitude incluso na presenza de ácidos diluídos, tan soio os ácidos concentrados ou os oxidantes os atacan con facilidade. Se trata de sólidos pouco solúbeis en disolventes con baixa constante dieléctrica; pero que incrementan a solubilidade nos disolventes con constante dieléctrica elevada.

Estudiouse a variación da conductividade molar fronte a C^{1/2}, en acetonitrilo, pra os desemeallantes complexos e as formas das curvas son as características dos electrolitos débiles; tan soio o complexo TiI₃.2TPPO presenta un comportamento anómalo xa denunciado en algúns outros iodo-complexos de talio [2,5]. A conductividade das disolucións non sofre variación notabel co paso do tempo o que nos leva a dicir que non existen graves problemas de solvolise, neste disolvente. Os valores da conductividade molar, en acetonitrilo, a concentración 10⁻³M (ver Táboa 1) son moi baixos en comparanza cós valores que a bibliografía [10-12] dá pra electrolitos 1:1 — 120-160 ohm⁻¹ cm² mol⁻¹ — e se atopan en concordancia con valores encontrados pra sistemas análogos [2,13-15]. Rematar sinalando que os valores dos iododerivados, un pouco elevados, están dentro do orde que corresponde a complexos desta natureza e por tanto se pode dicir que os complexos preparados se comportan, en disolución, como sólidos moleculares con natureza pouco ionóxena.

Táboa 2
Bandas mais significativas dos ligandos e dos complexos (1200-400) cm^{-1}

Compostos	$\nu(\text{P-O})$	$\alpha\beta(\text{C-H})$	$\text{c}\beta(\text{C-H})$	$\text{q}(\text{X-sens})$	$\text{q}'(\text{X-sens})$	$\text{d}\beta(\text{C-H})$	$\text{t}(\text{X-sens})$
TPPO	1187mf	1180mf	1160h	1120m	1090m	1070m	455m
$\text{TiCl}_3 \cdot (\text{TPPO})_2$	1145mf	1180mf	1168h	1123m	1087m	1072m	462m, 447m
$\text{TiBr}_2\text{Cl} \cdot (\text{TPPO})_2$	1152mf	1180f	1165h	1118f	1086m	1069m	452m
$\text{TiI}_2\text{Cl} \cdot (\text{TPPO})_2$	1154mf	1178f	----	1118f	1086m	1068m	454m
$\text{TiBr}_3 \cdot (\text{TPPO})_2$	1150mf	1180m	1165h	1117f	1084m	1067m	468m, 452m
$\text{TiI}_2\text{Br}_2 \cdot (\text{TPPO})_2$	1152mf	1180hf	1165h	1118f	1086f	1068m	452m
$\text{TiI}_2\text{Br} \cdot (\text{TPPO})_2$	1152mf	1180hf	1165h	1118f	1084m	1068m	454m
$\text{TiI}_3 \cdot (\text{TPPO})_2$	1153mf	1178hf	----	1117f	1086m	1068d	452m
$\text{TiI}_2\text{BrCl} \cdot (\text{TPPO})_2$	1150mf	1175hf	1165h	1117f	1083m	1068d	455m

A asignación do espectro vibracional do TPPO atópase ben documentado na bibliografía [15,16]. Na Táboa 2 recóllense as frecuencias de vibración máis características do ligando e dos complexos preparados; a nomenclatura empregada na asignación das bandas e a proposta por WIFFEN [17]. Na Táboa 2 pódese observar como a maioría das bandas do ligando non sofren modificación por efecto da complexación e os espectros se poden interpretar axeitadamente en termos de modos do ligando lixeiramente alterados pola formación do enlace dador-aceptor. O único modo que sofre ostensible variación é o modo $\nu(\text{P-O})$ que se despraza, nos complexos, hacia números de onda menores con valores de $\Delta\nu$ entre 33-42 cm^{-1} ; este desplazamiento confirma que a coordinación se realiza por medio do oxígeno do grupo P-O. Estos desplazamientos son concordantes con valores observados para complexos de Hg(II) , Sb(III) e Sn(IV) con TPPO [15,16,18].

As bandas correspondientes aos modos de vibración $\nu(\text{Ti-X})$ e $\nu(\text{Ti-O})$ que se poden utilizar como diagnose estrutural, atópanse por baixo dos 500 cm^{-1} . Na Táboa 3 se recollen as bandas do ligando e dos complexos nesta zona e se señala a correspondiente asignación. Dita asignación se realizou por comparanza dos espectros IR e Raman dos nosos complexos e tendo diante

outros espectros por nos preparados con estes aceptores e outros ligandos relacionados [4-6]. Na asignación das bandas $\nu(\text{Ti-O})$ débese facer constar o seu carácter de provisionalidade, non soio por mor da discrepancia existente na bibliografía sobor da súa ubicación [19]; senón tamén porque a zona por nos seleccionada como $\nu(\text{Ti-O})$ ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a unha zona na que, ademais, se pode presentar os modos $\nu(\text{Ti-Cl})$ e, por riba, é unha zona onde o ligando presenta bandas (ver fig. 1).

O reducido número de bandas, característico dos nosos espectros vibracionais, así como a posición na que presentan, nos leva a prescindir da existencia de formas iónicas e covalentes dímeras ou polímeras, seguindo argumentacións xa dadas [5] e coincidindo co xa indicado acontece en disolución. Doutra parte a coordinación 5, no entorno do talio, se pode postular debido a: 1º As bandas $\nu(\text{Ti-X})$ aparecen en posicións idénticas as de sistemas xa investigados por raios X [20]; 2º As asignacións presentan relacións $\nu(\text{Ti-Br})/\nu(\text{Ti-Cl}) \approx 0,7$ e $\nu(\text{Ti-I})/\nu(\text{Ti-Cl}) \approx 0,6$, en boa concordancia cás observadas por CARTY [21] en sistemas $\text{InCl}_3 \cdot 2\text{L}$. De todolo anterior dedúcese que os complexos deste traballo deben ser monómeros e presentarán estrutura bipiramidal trigonal máis ou menos distorsionada.

Táboa 3
Bandas mais características na zona baixa do espectro ($400-80\text{ cm}^{-1}$)

Compostos	$\nu(\text{Tl-Cl})$	$\nu(\text{Tl-Br})$	$\nu(\text{Tl-I})$	Outras bandas
TPPO	---	---	---	302mf, 291f, 262m
$\text{TlCl}_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ IR R	307f, a 314d, 291f	---	---	296f*, 260m, 130 + f 295m, 260d, 220*m
$\text{TlBr}_2\text{Cl} \cdot (\text{TPPO})_2$ IR R	305f, a 312mf, a	218mf, 200f 212mf, 202f	---	295*hf, 258m, 130 + m, 110m 267m
$\text{TlI}_2\text{Cl} \cdot (\text{TPPO})_2$ IR	295f, a	---	190f, 178f	285*hf, 256m, 130 + m, 105m
$\text{TlBr}_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ IR R	---	216mf 217mf, 200mf	---	302m, 296*m, 262d, 87 + m 300d, 296m, 214*m
$\text{TlIBr}_2 \cdot (\text{TPPO})_2$ IR	---	213mf, 200mf	178f	311m, 295*f, 258m, 110 + m
$\text{TlI}_2\text{Br} \cdot (\text{TPPO})_2$ IR	---	200mf	192hf, 176mf	310f, 292*mf, 256m, 110 + f
$\text{TlI}_3 \cdot (\text{TPPO})_2$ IR	---	---	173mf	308f, 291*f, 258m, 101 + f
$\text{TlBrCl} \cdot (\text{TPPO})_2$ IR	295*mf, a	210f, a	181f	305hf, 256m, 105 + f

* Bandas asignadas provisoriamente como $\nu(\text{Tl-O})$

+ Bandas asignadas provisoriamente como $\delta(\text{Tl-X})$

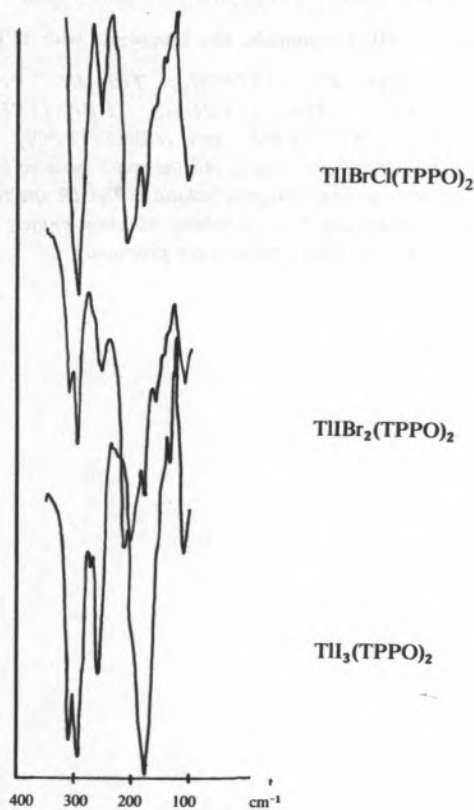


Fig. 1
Espectros IR dalgúns complexos

Os datos de difracción de raios X pra o complexo $\text{TlBr}_3(\text{TPPO})_2$ mostran [22] que se trata dun cristal monoclinico que pertence ao grupo espacial $P_{21/c}$ (Nr.14) con disposición bipiramidal trigonal distorsionada no entorno do talio. As moléculas de dador ocupan as posicións “trans” e o ángulo de enlace O-Tl-O é de 175,4. A simetría no entorno do átomo central é, aproximadamente, D_{3h} e débese esperar a presenza de 4 vibracións de tensión: 2 activas soio no Raman, $\nu_s\text{Tl-O}$ (A_1') e $\nu_s\text{Tl-X}$ (A_1'); 1 activa soio no IR, $\nu_{as}\text{Tl-O}$ (A_2''); 1 activa no IR e no Raman, $\nu_{as}\text{Tl-X}$ (E'). Os espectros IR, e Raman que se poideron rexistrar, pra os complexos $\text{TlX}_3 \cdot (\text{L})_2$ confirman a presenza desa simetría distorsionada no entorno do talio. Dispoñemos dos primeiros datos difractométricos [23] pra os complexos $\text{TlI}_2\text{Br} \cdot (\text{TPPO})_2$ e $\text{TlIBr}_2 \cdot (\text{TPPO})_2$ e indican estereoquímica bipiramidal trigonal cós ligandos ocupando as posicións apicais. Nestes complexos a simetría local do talio debería ser C_{2v} e, como consecuencia, presentar 5 vibracións de tensión, todas activas no IR e no Raman: 1 modo $\nu(\text{Tl-X})$ (A_1), 2 modos $\nu(\text{Tl-X}')$ ($A_1 + B$) e 2 modos $\nu(\text{Tl-O})$ ($A_1 + B_2$). Os datos vibracionais, recollidos na Táboa 3, confirman

que os complexos $TlXX_2(TPPO)_2$ deben ser bipiramides trigonais cós ligands en posición apical e os halóxenos no plano ecuatorial.

O composto $TlBrCl(TPPO)_2$ aínda non foi posíbel estudialo por raios X; pero do análise espectral, e tendo in mente os resultados obtidos nos outros complexos deste traballo, se pode suxerir unha estrutura análoga cos átomos de halóxeno ocupando o plano ecuatorial dunha bipiramide trigonal.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.A. WALTON, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 1 (1971).
- [2] F.A. COTTON, B.F. JOHNSON, R.M. WING, *Inorg. Chem.*, **4**, 502 (1965).
- [3] R.E. PEARSON, *Science*, **151**, 172 (1956).
- [4] M.V. CASTAÑO, A. SÁNCHEZ, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **79B**, 357 (1983).
- [5] J. IRISARRI, M.R. BERMEJO, M.V. CASTAÑO, M. GAYOSO, *Rev. Port. Quím.*, **25**, 174 (1983).
- [6] J. GARCÍA, M.R. BERMEJO, M.V. CASTAÑO, M. GAYOSO, *Acta Científ. Compost.*, **XIX**, 487 (1982).
- [7] F. BLANCO, M.R. BERMEJO, M.V. CASTAÑO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, (en prensa).
- [8] T. LUCAS, J. CARREIRA, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 108 (1980).
- [9] F. BERMEJO, A. PRIETO, «Aplicaciones Analíticas del AEDTA y similares», Imprenta del Seminario Conciliar, Santiago de Compostela (1960).
- [10] R.S. DRAGO, K. PURCELL, «Non Aqueous Solvent Systems», Edt. Waddington Academic Press (1965).
- [11] J.R. MASAGUER, J. ROMERO, A. SOUSA, *Acta Científ. Compost.*, **8**, 1 (1971).
- [12] W. GEARY, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [13] B.F. JOHNSON, R.A. WALTON, *Inorg. Chem.*, **5**, 49 (1966).
- [14] A. SÁNCHEZ, J. BRAVO, J. CASAS, J. SORDO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **79B**, 160 (1983).
- [15] S. MILICEV, D. HADZI, *Inorg. Chim. Acta*, **21**, 201 (1977). S. MILICEV, *Spectrochim Acta*, **30A**, 255 (1974).
- [16] K. TAN, M.J. TAYLOR, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 337 (1980).
- [17] D.H. WIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1350 (1956).
- [18] M.J. FERNÁNDEZ CID, M.P. PAZOS PÉREZ, J. SORDO, J.S. CASAS, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *An. Quím.*, **78B**, 190 (1982).
- [19] T. LUCAS, J. CARREIRA, M.R. BERMEJO, M. GAYOSO, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 113 (1980).
- [20] E. GUTIÉRREZ-PUEBLA, A. VEGAS, S. GARCÍA BLANCO, *Acta Cryst.*, **B36**, 145 (1980).
- [21] A.J. CARTY, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 29 (1969).
- [22] M.R. BERMEJO, F. BOTANA, A. CASTIÑEIRAS, M. GAYOSO, W. HILLER, J. STHÄLE, (enviado prá sua publicación).
- [23] M.R. BERMEJO, F. BOTANA, A. CASTIÑEIRAS, M. GAYOSO, W. HILLER, J. STHÄLE, (resultados sin publicar).

SUMMARY

Interhalide Tl(III) compounds. IV. Complexes with TPPO

The complexes $TlCl_3.(TPPO)_2$; $TlBr_2Cl.(TPPO)_2$; $TlI_2Cl.(TPPO)_2$; $TlBr_3.(TPPO)_2$; $TlI_2Br.(TPPO)_2$; $TlI_3.(TPPO)_2$ and $TlBrCl.(TPPO)_2$ have been prepared and characterized. All the solids isolated behave as non electrolytes in acetonitrile solution. The IR spectra are discussed, specially the Tl-X stretching vibration modes; molecular structures for the complexes are proposed.