

ESTUDIO DEL COMPLEJO DEL NiCl_2
CON ETILENDIAMINOTETRAALILO

J. M. SUÁREZ CARDESO

SUMMARY

The structure of the ethylenediaminetetraallyl was elucidated by MS, NMR and IR espectrofotometries, and syntheses condiciones for the preparation of the complex of this ligand with anhydrous nickel (II) chloride are described.

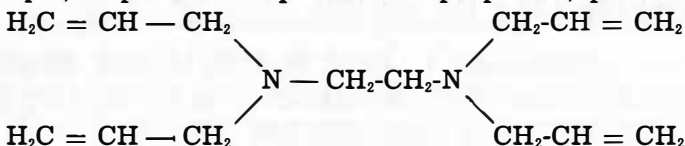
The obtained solid violet complex shows to be non-conductor in acetone and monomeric in chloroform solutions. IR spectral studies indicate that in the solid state there are two types of aliphatic c:c bond present. It is concluded that two double bonds are coordinated and the other two are free. ^1H NMR data indicate that all the four vinyl c:c bonds are equivalent in solution, and are shifted with respect to the ligand free, indicating a rapid bonded \rightleftharpoons non-bonded equilibrium for the $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$ groups to the nickel atom. An octahedral structure with the ligand tetracoordinated and two chlorine atoms in cis positions is proposed for the solid complex.

INTRODUCCION

En los últimos años se ha impulsado notablemente la investigación de complejos con ligandos que contienen en su molécula varios grupos elefínicos junto con átomos de P, As, etc., como grupos simultáneamente varias posiciones de coordinación (1-6). De esta suerte se forman anillos quelato que aumentan la estabilidad del complejo formado.

Estas características se presentan en el etilendiaminotetraalilo que puede ocupar seis posiicones de coordinación

dadores que, dispuestos en posiciones apropiadas, pueden ocupar



a través de los dos nitrógenos amínicos y de los dobles enlaces de los cuatro grupos alilo.

Pese a la potencial capacidad coordinadora no se ha registrado nada en la bibliografía relativo a complejos con este ligando. Por este motivo se ha abordado en el presente trabajo el estudio del complejo que forma con el NiCl_2 .

METODOS EXPERIMENTALES

Se ha trabajado con una muestra de etilendiaminotetraalilo existente en los laboratorios del University College London.

PREPARACION DEL COMPLEJO

2,37 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se convierten en cloruro anhidro por tratamiento con SOCl_2 (7) y el producto anhidro se seca sobre KOH durante 12 horas.

El cloruro anhidro amarillo (0,01) se suspende en 50 ml de metanol y, a esta suspensión, se le adicionan lentamente y con agitación 2,20 g (0,01 mol) de etilendiaminotetraalilo. La suspensión se trata a reflujo durante seis horas, proceso en el que se observa la progresiva disolución del cloruro de níquel así como la aparición de un color verde en la disolución. La disolución se filtra a través de Kieselghur y posteriormente el metanol se elimina a vacío, permaneciendo un residuo formado por una disolución viscosa. Por tratamiento de este líquido a 80°C - 90°C durante diez minutos se observa la aparición de cristales de color violeta. Después de la adición de éter de petróleo (100° - 120°) los cristales se separan por filtración y se lavan con éter.

El producto violeta se recristaliza a partir de una disolución diclorometano-ligroina y se lava con éter.

Rendimiento 0,35 g (10 por 100).

Análisis.—Encontrado: C, 48,84; H, 7,02; N, 8,04; Cl, 20,40; Ni, 16,58; peso molecular, 355. Calculado: C, 48,05; H, 6,86; N, 8,01; Cl, 20,28; Ni, 16,79; peso molecular, 349.

Punto de fusión 160°C .

La medida de la conductividad en acetona indica que se trata de un compuesto no electrolito.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Grubb-Parsons de doble haz, tipo GS-2A, y en un aparato Perkin-Elmer modelo 337. El espectro del complejo se obtuvo sobre nujol y exaclorobutadieno y se calibró frente a poliestireno con una exactitud de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de resonancia nuclear magnética se han obtenido en un aparato Varian H A 100 - Mc. Para el registro del espectro del ligando se usó tetracloruro de carbono como disolvente mientras que el complejo se disolvió en deuteriocloroformo. Ambas disoluciones contenían un 1 por 100 de tetrametilsilano como sustancia interna de referencia.

El punto de fusión del complejo se obtuvo en tubo capilar en un aparato Gallenkamp.

El peso molecular del etilendiaminotetraalilo se determinó por espectrometría de masas con un aparato Hewlett-Packar 5930 A. El del complejo se realizó a 25°C en un osmómetro Mechrolab, modelo 301A, usando cloroformo como agente de calibración.

La conductividad se obtuvo a 25°C en disolución de acetona con una concentración del complejo aproximadamente 10^{-3} M . La medida se hizo en un aparato Wayne-Kerr, tipo B 221, y célula con electrodos de platino. La constante de la célula se determinó con una disolución 1N de cloruro potásico.

El análisis de los elementos C, H, N y Cl se realizó en el laboratorio de microanálisis del University College London. El níquel se analizó, previa destrucción del complejo, al estado de dimetilgloximato.

DISCUSION

El estudio del ligando por espectrofotometría de masas indica para el etilendiaminotetraalilo un peso molecular de 218 en buena concordancia con el teórico de 220.

A su vez el examen estructural del ligando por resonancia magnética nuclear permite claramente establecer en la región del doble enlace un conjunto de absorciones atribuibles a los protones olefinicos. Así, se observan en primer lugar doce picos que darían cuenta del acoplamiento de los portones terminales del doble enlace junto con los dos hidrógenos del átomo de carbono

saturado sobre el $H\alpha$ del doble enlace. A partir de estos máximos se han determinado (tabla I), el valor, en unidades de τ , de 4,20 para el $H\alpha$ así como las constantes de acoplamiento cis y trans. Para ello se ha tenido en cuenta que J trans debe ser mayor que J cis. A su vez, se detectan máximos debidos a los protones olefinicos terminales cis y trans, que aparecen a 5,05 y 4,83 respectivamente. Las áreas de estos picos se encuentran en la relación 1:1:1.

TABLA I
ABSORCIONES R M N, EN VALORES DE τ , PARA LOS PROTONES OLEFINICOS Y SUS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

	$H\alpha$	$H\beta$ -cis	$H\beta$ -trans	Jcis	Jtrans
Ligando	4,20	5,05	4,83	8,7	17,4
Area	1	1	1		
Complejo	4,02	4,53	4,75	8,5	16,2
Area	1	1	1		

De otra parte los protones del grupo etilendiamino se detectan por un triplete centrado a 6,95, mientras que el CH_2 del grupo alilo aparece desdoblado a 7,50.

El espectro de infrarrojo del ligando, tabla II, revela la existencia de dobles enlaces a 1.642 cm^{-1} así como otras absorciones adscritas a las vibraciones de los grupos CH y CH_2 dentro y fuera del plano de deformación. Se observa también la vibración de tensión del enlace CN.

TABLA II
ABSORCIONES EN EL INFRARROJO (CM^{-1}) CON INDICACION DE DONDE PROCEDEN

Asignación	Ligando	Complejo
C=C libre, tensión	1.462 (f)	1.644 (m)
C=C coordinado, tensión	—	1.452 (m)
CH_2 tijera	1.445 (f)	1.440 (f)
CH_2 e. p. def.	1.418 (f)	1.428 (f)
CH_2 e. p. def.	1.352 (m)	1.350 (f)
C-N tensión	1.258 (m)	1.158 (f)
C=C tensión combinado con vibración tijera	—	1.295 (m)
CH f. p. def.	998 (mf)	998 (mf)
CH_2 f. p. def.	920 (mf)	

Símbolos: mf = muy fuerte; f = fuerte; m = moderada; e. p. def. = en el plano de deformación; f. p. def. = fuera del plano de deformación.

El conjunto de todos estos datos permite, en consecuencia, establecer para el ligando la fórmula dada anteriormente.

La reacción de cantidades equimoleculares de NiCl_2 y etilendiaminotetraalilo conduce a la obtención de un sólido violeta, al que los datos de análisis y medida del peso molecular permiten asignar la fórmula empírica NiCl_2 (etilendiaminotetraalilo). De otra parte el compuesto se comporta como un no electrolito, circunstancia que revela la coordinación de los dos átomos del cloro al níquel.

Mayor información estructural se obtiene a partir de los datos de resonancia magnética nuclear y espectroscopía infrarroja. La tabla I recoge los valores de τ , relativos a los protones olefínicos en el complejo, y el espectro determina un solo tipo de dobles enlaces en disolución. De estos datos se deduce que la posición de los protones vinílicos se

de τ que los correspondientes al ligando libre, circunstancia sin duda motivada por la coordinación de estos grupos al níquel. Por la misma causa las constantes de acoplamiento *cis* y *trans* difieren significativamente de las correspondientes al ligando libre. En sistemas de este tipo es, sin embargo, frecuente (8) que en disolución los datos de R N M establezcan la misma conducta tanto para los grupos olefínicos coordinados como para los libres debido a un rápido equilibrio, enlace \rightleftharpoons no enlace, pero el espectro de infrarrojo del sólido puede esclarecer este problema.

El espectro de infrarrojo del sólido permite, en efecto, apreciar entre otras la presencia de dos absorciones a 1.452 cm^{-1} y 1.295 cm^{-1} (Tabla II). La primera de ellas es algo más débil que la segunda, circunstancia bastante general en sistemas de este tipo (9), y ha experimentado una disminución estimada en 190 cm^{-1} con respecto al ligando libre. Siguiendo el criterio de Hiraishi (10) se han atribuido ambas absorciones a la vibración de tensión del doble enlace coordinado combinada con el modo de vibración de tijera en la olefina coordinada. El espectro muestra también una banda a 1.644 cm^{-1} debida a la vibración de tensión del doble enlace no coordinado, cuya intensidad es menor que en el ligando libre.

La posición de la vibración C-N se detecta a 1.158 cm^{-1} que, en virtud de la coordinación de los nitrógenos amínicos, se ha desplazado en 100 cm^{-1} y a números de onda menores con respecto a la del ligando libre.

De todos estos datos se puede deducir, en consecuencia, que el etilendiaminotetraalilo se coordina al níquel a través de dos nitrógenos y dos grupos vinilo, permaneciendo los otros dos grupos alilo al estado libre, por lo que satisface cuatro posiciones de coordinación. Dado que los iones cloro ocupan otras dos posiciones de coordinación se desprende que el níquel, en el complejo investigado, se encuentra exacoordinado.

Para este número de coordinación es posible representar al complejo mediante dos estructuras que darían cuenta de las posiciones cis o trans de los dos átomos de cloro. Para discernir esta alternativa debe tenerse en cuenta que la teoría del orbital molecular indica que para la sal de Zeise los dobles enlaces deben adoptar una disposición perpendicular al plano de las uniones sigma del platino. Este extremo se ve confirmado por análisis estructural de rayos X (11,12) y debe ser atribuido a la especial geometría del enlace que forman las olefinas.

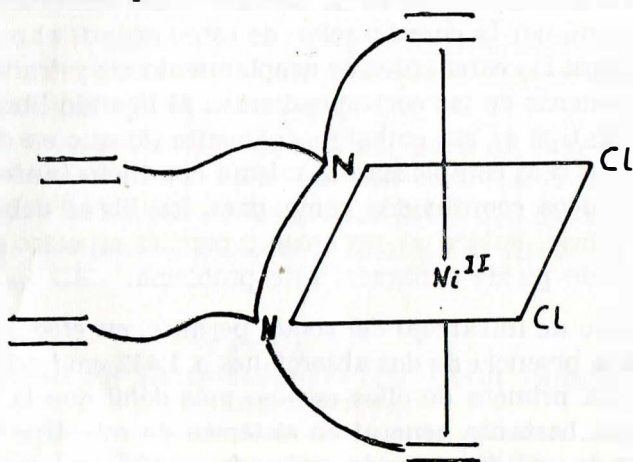


Fig. 1

Si se tienen en cuenta estos hechos debe descartarse la estructura en la que los iones cloro ocupan posiciones trans en el octaedro y, por consiguiente, será la configuración cis la que se adopte en el complejo investigado, según se muestra en la figura 1. De otra parte, los modelos moleculares ponen de manifiesto que sólo se puede lograr la configuración cis indicada.

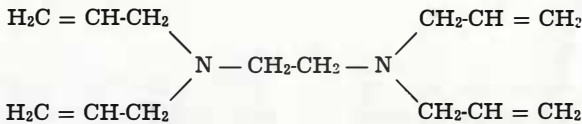
RESUMEN

Se determina la estructura del ligando etilendiaminotetraalilo por espectrofotometría de masas, espectro de infrarrojo y resonancia nuclear magnética, y se describe la obtención del complejo que forma este ligando con cloruro de níquel anhidro.

El complejo violeta que se obtiene es un sólido que se comporta como no electrolito en acetona y es monómero en disolución de cloroformo. El espectro de infrarrojo pone de manifiesto que en el estado sólido existen dos tipos de dobles enlaces alifáticos presentes, y se concluye que dos dobles enlaces están coordinados y los otros dos están libres. Los datos de resonancia nuclear magnética indican, sin embargo, que en disolución los cuatro grupos alilo son equivalentes debido a un rápido equilibrio enlace no enlace hacia el átomo de níquel. En consecuencia, se propone para el complejo sólido una estructura octaédrica con el ligando tetracoordinado y los dos átomos de cloro en posiciones *cis*.

RÉSUMÉ

On détermine la structure du ligand



par spectro-photometrie de masses, par spectres d'infrarouge et par resonance magnétique nucleaire et l'on décrit le resultat du complexe que forme ce ligand avec du chlorure de Nickel.

Le complexe violet, que l'on obtient, c'est un solide qui ne se comporte pas comme électrolyte dans acétone et il est monomère dans une dissolution de chloroforme. Le spectre d'infrarouge met en évidence que dans l'état solide il existe deux types de doubles liaisons aliphatiques et l'on déduit que deux doubles liaisons sont coordonnées et les deux autres sont libres. Cependant, les renseignements de resonance magnétique nucléaire indiquent qu'en dissolution les quatre groupes alile sont équivalents cela est dû à un rapide équilibre liaison \rightleftharpoons pas liaison vers l'atome de nickel.

Par conséquent on propose pour le complexe solide, une structure octaédrique avec le ligand tétracoordonné et les deux atomes de chlore en position *cis*.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BENNET, M. A.; KNEEN, W. R., y NYHOLM, R. S.: Inorg. Chem., 7, 552 (1968).
- (2) BENNET, M. A.; KNEEN, W. R., y NYHOLM, R. S.: Inorg. Chem., 7, 556 (1968).

- (3) BENNET, M. A.; NYHOLM, R. S., y SAXBY, J. D.: *J. Organometal. Chem.*, 10, 301 (1967).
- (4) HALL, D. I., y NYHOLM, R. S.: *J. Chem. Soc.*, 1491 (1971).
- (5) HALL, D. I., y NYHOLM, R. S.: *J. Chem. Soc.*, 804 (1972).
- (6) SUÁREZ CARDOSO, J. M., y NYHOLM, R. S.: *Ars Pharmaceutica*, XV (1974).
- (7) PRAY, A. R.: *Inorganic Syntheses*, V, 153 (1957).
- (8) LING, J. H.: Comunicación privada.
- (9) KNEEN, W. R.: Ph. D. Thesis. University of London (1967).
- (10) HIRAIISHI, J.; FINSETH, D., HILLER, F. A.: *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1657 (1969).
- (11) WUNDERLICH, J. A., y MELLOR, D. P.: *Acta Cryst.*, 7, 130 (1954).
- (12) WUNDERLICH, J. A., y MELLOS, D. P.: *Acta Cryst.*, 8, 57 (1955).