

Organocomplejos aniónicos de níquel (II)

POR

A. ARCAS* y P. ROYO

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad, Murcia (Spain)

ABSTRACT

The addition of different Lewis bases to solutions of " $(C_6F_5)_2Ni$ " in THF-Dioxane or solutions of previously isolated $(C_6F_5)_2Ni$ Dioxane₂ gives neutral and anionic bispentafluorophenyl nickel (II) complexes. All the previously isolated neutral complexes were of the type $(C_6F_5)_2Ni L_2$ being $L_2 = 2PEt_3, 2PBu_3, 2PPh_3, 2AsPh_3, 2SbPh_3, 2OPPh_3, 2OAsPh_3, 2p$ -dioxane, $2PPh_2Cl, 2NH_3, 2py$, bis-diphenylphosphine-ethane, ethylenediamine, 2,2' bipyridine and 1,10—fenantrolina, (5,6). Anionic complexes here described are binuclear with different bridge groups of the type $[(C_6F_5)_2 NiX_2Ni (C_6F_5)_2]^{-2}$ being $X = CN, Cl, Br$. The bridge system is broken by PPh_3 when $X = CN$ to give the anionic mono nuclear complex $[(C_6F_5)_2Ni(CN) (PPh_3)]^-$. Chemical and physical properties of the new isolated complexes are studied and structural data are obtained by magnetic susceptibility measurements and IR and visible-UV spectroscopy.

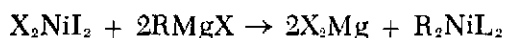
(*) Este trabajo constituye una parte de la tesis doctoral de A. Arcas.



INTRODUCCION

Hasta la fecha únicamente han sido descritos (1) los complejos bispentafluorofenilo de níquel (II) con trifenilfosfina, trietilfosfina y 2,2' bipyridilo. Estos organocomplejos son siempre tetracoordinados.

De un modo general, la preparación de bis-organocomplejos de níquel (II), R_2NiL_2 , se ha conseguido mediante realización de reacciones de Grignard sobre los correspondientes halocomplejos.



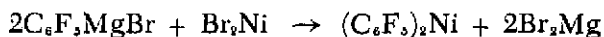
Aunque el método se puede aplicar con carácter general, su utilidad queda limitada por las siguientes razones :

- a) No todos los halocomplejos tetracoordinados pueden ser aislados y el ligando liberado cuando se utiliza el complejo hexacoordinado puede producir la ruptura del enlace Ni-C.
- b) En muchos casos el halocomplejo es insoluble en los disolventes adecuados para la reacción de Grignard y en este caso las reacciones son demasiado lentas.
- c) La reacción de Grignard produce además el halo complejo mono-sustituido y su separación exige realizar penosas operaciones de purificación.

En el campo de las aportaciones que realiza nuestro Departamento al conocimiento de los organoderivados de elementos de transición, hemos investigado un nuevo método preparativo de bispentafluorofenil complejos de níquel (II), siguiendo el camino descrito por Smith y Tamborski (2) para análogos derivados de cobalto.

ESTUDIO PREPARATIVO

La reacción de C_6F_5MgBr (3) con bromuro de níquel anhidro en THF conduce a la formación de una disolución de color rojo burdeos que contiene " $(C_6F_5)_2Ni$ " de acuerdo con la ecuación.



La adición de dioxano permite eliminar la mayor parte de la sal de magnesio en forma del aducto poco soluble $\text{Br}_2\text{Mg Dioxano}_2$ (4).

De este modo se obtiene una disolución que contiene $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}$ solvataado por el disolvente, THF, o por el dioxano añadido y además pequeñas cantidades de Br_2Ni y $\text{C}_6\text{F}_5\text{Mg Br}$ que quedan sin reaccionar, junto con la sal de magnesio no eliminada anteriormente.

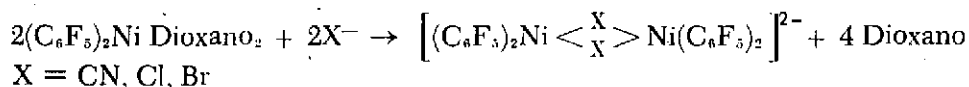
La adición de distintos ligandos neutros a esta disolución permite obtener distintos complejos del tipo $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni L}_2$ siendo $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PBu}_3, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{OPPh}_3, \text{OAsPh}_3$, como se ha descrito en una publicación anterior (5).

La evaporación de la disolución anterior proporciona el complejo $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni Dioxano}_2$ en forma de un sólido cristalino de color anaranjado que puede obtenerse así en estado de pureza. Esta sustancia constituye el punto de partida para la preparación de otra serie de complejos, que no pudieron ser obtenidos directamente a partir de la disolución original. Ello es debido, bien a que la adición de ligando produce una mezcla difícilmente separable del organo-complejo y del bromo-complejo, con el Br_2Ni presente en la disolución, o bien a la falta de estabilidad del organo-complejo en disolución o frente al exceso del ligando añadido.

De este modo, se han aislado los complejos neutros $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni L}_2$ siendo $\text{L}_2 = 2\text{PPh}_2\text{Cl}, 2\text{NH}_3, 2\text{py}$, en, 2,2' bipyridilo, 1, 10 fenantrolina, como se describe en una publicación anterior (6).

Además de los complejos neutros antes señalados, es posible también aislar complejos aniónicos cuando el complejo con dioxano se trata con sales que contengan el anión que se desea introducir y un catión voluminoso.

De acuerdo con la ecuación



la adición de la sal produce un complejo binuclear en que el anión participa en un doble sistema de enlace puente. Cuando la reacción se realiza con CNK la sal potásica del anión complejo presenta una alta solubilidad, que impide su recuperación de la disolución. No obstante, la adición de $\text{Cl}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ permite cristalizar la sal de $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, que es

mucho menos soluble. Del mismo modo, cuando $X=Cl$, la adición de $Cl[N(CH_3)_4]$ o de $Cl[P(C_6H_5)_3 (CH_2C_6H_5)]$ o cuando $X = Br$, la adición de $Br[P(C_6H_5)_4]$ permite aislar sin dificultad las sales del anión complejo con el catión voluminoso correspondiente. En la Tabla I se recogen los resultados analíticos encontrados para los nuevos complejos aniónicos aislados.

T A B L A I

Composición analítica de los bis-pentafluorofenil complejos aniónicos de níquel (II)

N.º	Complejo	Análisis enc. (calc.) (%)			
		C	H	N	Ni
I	$\left\{ [(C_6F_5)_2NiCN]_2 \right\} [N(CH_3)_4]_2$	41.22 (41.42)	2.53 (2.45)	5.63 (5.68)	11.66 (11.71)
II	$\left\{ [(C_6F_5)_2NiBr]_2 \right\} [PPh_4]_2$	53.28 (53.24)	2.95 (2.48)	— —	7.20 (7.23)
III	$\left\{ [(C_6F_5)_2NiCl]_2 \right\} [PPh_3CH_2Ph]_2$	56.92 (56.85)	2.33 (2.84)	— —	7.24 (7.51)
IV	$\left\{ [(C_6F_5)_2NiCl]_2 \right\} [N(CH_3)_4]_2$	38.12 (38.25)	2.70 (2.41)	2.47 (2.79)	11.24 (11.68)
V	$[(C_6F_5)_2Ni(CN)(PPh_3)] [N(CH_3)_4]$	54.71 (55.66)	3.77 (3.60)	3.84 (3.71)	3.91 (3.77)

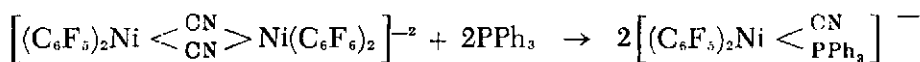
El sistema de enlace puente puede romperse en presencia de un exceso de ligando, pero su estabilidad depende de la naturaleza de X y del ligando utilizado.

En efecto, el sistema de enlace puente permanece inalterado en presencia de un exceso del anión. Es decir, las reacciones realizadas en proporción molar complejo/ X^- , 1/2, conducen al mismo resultado que las reacciones en proporción 1/1.

Sin embargo, dicho sistema se rompe en presencia de ligandos con mayor capacidad de coordinación.

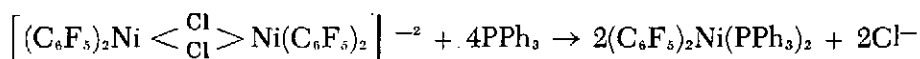
Así, cuando $X = CN$, la adición de un exceso de trifenilfosfina se limita

a romper el enlace puente para dar lugar a la formación del complejo mononuclear.



De este modo se aísla el complejo bispentafluorofenil ciano trifenilfosfina níquelato (II) de tetrametilamonio (ver tabla I).

Por el contrario, cuando $X = \text{Cl}$, el ligando no sólo destruye el puente de halógeno sino que además sustituye al haluro en la esfera de coordinación del átomo metálico.



De este modo se obtiene el complejo neutro que ya había sido preparado por el método indicado anteriormente.

Los nuevos complejos aniónicos aislados son térmicamente estables en disolución y en estado sólido a temperatura ambiente, siempre que se mantengan en atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, todos ellos se transforman por calentamiento en estado sólido a temperaturas entre 100 y 225°C antes de llegar a fundir.

Todos ellos son solubles y permanecen inalterados en acetona, metanol y etanol e insolubles en benceno cloroformo y tetracloruro de carbono. Las disoluciones en THF de los ciano complejos binuclear o mononuclear permanecen inalteradas, mientras todos los demás se transforman en este disolvente proporcionando disoluciones incoloras, a la vez que precipita un residuo sólido de color verde, que no fue posteriormente investigado.

TABLA II

Propiedades físicas de los bispentafluorofenil complejos aniónicos de níquel (II)

N.º	Complejo	Color	P. Fº C	$\Lambda_m(\text{cm}^2/\Omega \text{ mol})$	Conc. molar $\times 10^4$
I	$\left\{ [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiCN}]_2 \right\} \left\{ [\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \right\}$	amarillo	d > 225	139,6	5
II	$\left\{ [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiBr}]_2 \right\} \left\{ [\text{PPh}_4]_2 \right\}$	anaranjado	d > 100-105	166	5
III	$\left\{ [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiCl}]_2 \right\} \left\{ [\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}]_2 \right\}$	anaranjado	d > 170-171	185	5
IV	$\left\{ [(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiCl}]_2 \right\} \left\{ [\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \right\}$	anaranjado	d > 200	162	5
V	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\text{CN})(\text{PPh}_3)] [\text{N}(\text{CH}_3)_4]$	amarillo	d > 140	106,5	5



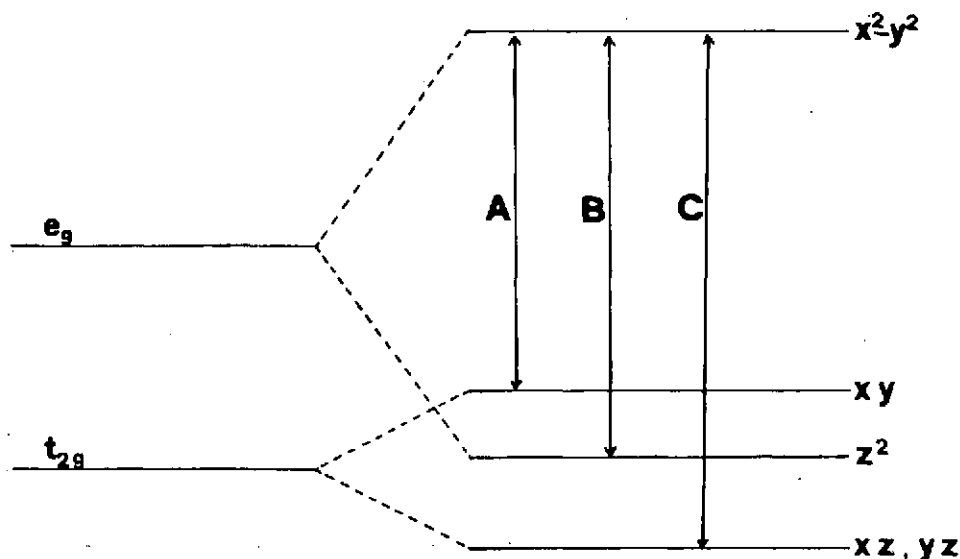
ESTUDIO ESTRUCTURAL

Las medidas de conductividad en acetona (ver tabla 2) revelan que todos los complejos aniónicos se encuentran totalmente disociados, arrojando conductividades que para los complejos binucleares corresponden a electrolitos 2:1, mientras que para el ciano complejo mononuclear corresponde a un electrolito 1:1 en el citado disolvente (7).

Las medidas de susceptibilidad magnética realizadas a temperatura ambiente por el método de Gouy revelan que todos los complejos aislados son diamagnéticos en estado sólido, lo que permite asegurar que en estas condiciones todos ellos contienen al átomo de níquel en un entorno plano-cuadrado.

Aunque todos nuestros complejos poseen una simetría más baja, nos limitaremos simplícidamente a considerar el diagrama de niveles de energía de un entorno de simetría D_{4h} .

En la figura 1 se representa el desdoblamiento de orbitales d en un entorno plano-cuadrado.



De acuerdo con el diagrama para un ión d^8 diamagnético, son posibles tres transiciones d-d de espín permitido: La transición A, que corresponde

al cambio entre estados ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, es un salto entre orbitales del plano. Las transiciones B y C, que corresponden respectivamente al cambio entre estados ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ y ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, tienen lugar entre orbitales que se extienden en la dirección del eje Z o sus proximidades. No es posible asegurar el orden de energía de estas dos últimas transiciones, que dependerá de la energía relativa de los orbitales d_{z^2} y d_{xz} , d_{yz} .

De hecho, son conocidos bastantes complejos de níquel (II) plano-cuadrados, que presentan un espectro visible que contiene una banda ancha, localizada en 350-500 $m\mu$ (8), que a veces presenta un hombro (9). Esta banda ha sido asignada a la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ y es de suponer que las otras dos transiciones d-d, que deberían aparecer a frecuencias mayores, no pueden ser observadas, porque en la misma región se superpone la absorción intensa de transferencia de carga (8), aunque tampoco se puede descartar la posibilidad de que las tres transiciones, por ser muy próximas en energía, estén incluidas en una sola banda (9).

Los complejos aniónicos dinucleares presentan un comportamiento espectral paralelo. El cianocomplejo exhibe una única banda de absorción, cuyo máximo ($\sim 380 m\mu$) es difícil de localizar, por la proximidad de la banda de transferencia de carga que se encuentra superpuesta. Los halocomplejos presentan igualmente una única banda de absorción, localizada casi invariablemente en 460 $m\mu$.

Finalmente, el complejo aniónico mononuclear exhibe una sola banda con el máximo situado en 360 $m\mu$.

Puesto que no se observa ninguna otra transición en la región de mayores longitudes de onda, parece apropiado asignar esta banda de absorción a la transición de energía más baja, es decir ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, de acuerdo además con su intensidad relativamente pequeña.

Esta asignación queda además avalada por el hecho de que el uso de un disolvente polar, como el tetrahidrofurano, no altera la posición de la banda de absorción, como se deduce de los valores recogidos en la Tabla 3. En efecto, la indicada transición queda únicamente afectada por las funciones de onda $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} , siendo independiente por tanto de las variaciones de energía que se puedan producir en los orbitales d_{z^2} y d_{xz} , d_{yz} , por la aproximación en la dirección z de moléculas del disolvente de diferente polaridad.

Así pues, todos los complejos aislados son plano-cuadrados en disolución, cualquiera que sea la naturaleza del disolvente, poniendo de ma-

nifiesto una marcada resistencia a ampliar el índice de coordinación, indudablemente inducida por la presencia del radical C_6F_5 .

De acuerdo con la propuesta realizada por H. B. Gray (10), esta resistencia puede proceder de la utilización de los orbitales p_z y d_{z^2} del átomo de níquel en la formación de un sistema de enlace π , aunque tampoco puede descartarse el efecto que debe producir el bloqueo de las posiciones axiales, por parte de los átomos de flúor sustituyentes de ambos anillos.

El estudio espectral de los complejos aislados mediante reflectancia difusa, revela que también en estado sólido estas sustancias sitúan al átomo metálico en un entorno plano-cuadrado, puesto que en todos los casos aparece la misma banda de absorción, prácticamente inalterada.

Si, de acuerdo con la posición en que se encuentra la banda de absorción, se compara la intensidad del campo producido por ligandos aniónicos $X = CN, Cl, Br$ con el observado para otros ligandos neutros (5, 6) se puede establecer el siguiente orden: $OAsPh_3 \approx OPPh_3 < \text{dioxano} \approx Br \approx Cl < \text{bipy} \approx o\text{-phen} \approx SbPh_3 < AsPh_3 < NH_3 < en < Py \approx PPh_3 < CN^- \approx PBu_3 \approx PEt_3 \approx PPh_2Cl < dpe$.

Los aniones Br y Cl proporcionan un campo similar al originado por el dioxano y precisamente son estos complejos, junto con los formados por óxidos de fosfina y arsina, los que poseen una estabilidad más limitada.

El CN^- produce un campo comparable al de las alquifosfinas e inferior al producido por la difosfina. Este comportamiento parece anómalo si se atiende al criterio de la mayor capacidad aceptora del anión CN^- que debiera situarlo por encima de cualquiera de las fosfinas. No obstante, no hay que olvidar que, de un lado, los grupos C_6F_5 presentes en la esfera de coordinación, también son grupos aceptores competitivos (11) y el átomo de níquel (II) debe poseer una escasa capacidad dadora y, de otro, la situación de enlace del grupo CN puente no es comparable a la que ofrecen las fosfinas que actúan como ligandos terminales. En efecto, el complejo $[(C_6F_5)_2Ni(CN)(PPh_3)] N(CH_3)_4$ que contiene un grupo CN terminal presenta una banda de absorción que corresponde a un campo ligando más intenso que los anteriores (ver tabla 3).

TABLA III

Datos de espectroscopia visible e infrarroja para los bis-pentofluorofenil complejos aniónicos

	ν	$m\mu$ (E _{max})	Frecuencias IR
	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$		(cm^{-1})
I { $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiCN}$ } ₂ { $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ } ₂		385 (548)	2150 ν (C≡N)
II { $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiBr}$ } ₂ { $[\text{PPh}_4]$ } ₂		460 (467)	
III { $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiCl}$ } ₂ { $[\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{Ph}]$ } ₂		462 (880)	300 } ν (Ni-Cl) 320 }
IV { $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NiCl}$ } ₂ { $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ } ₂		460 (700)	300 } ν (Ni-Cl) 320 }
V [$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\text{CN})(\text{PPh}_3)$] [$\text{N}(\text{CH}_3)_4$]		360 (500)	2100 (C≡N)

La naturaleza binuclear de los complejos aniónicos sugerida por su composición y conductividad, se confirma mediante espectroscopía infrarroja.

Así, en los cloro-complejos se observa una banda de absorción de intensidad media que presenta dos picos en 300 y 320 cm^{-1} que debe asignarse a la vibración ν Ni-Cl. La presencia de dos picos de absorción y la baja frecuencia en que se presentan sugiere la existencia de un doble puente de cloro (12).

No se puede realizar la misma observación en el bromo complejo posiblemente porque la vibración ν (Br-Ni) del sistema puente cae fuera del rango registrado por nuestro aparato.

Del mismo modo, los dos ciano-complejos presentan la vibración ν (CN) en distinta posición. En uno de ellos se presenta en 2150 cm^{-1} , como corresponde a un grupo puente, mientras que el otro la presenta en 2100 cm^{-1} , lo que sugiere la presencia de un grupo terminal (13, 14). Los datos infrarrojos no permiten asignar la configuración cis o trans a este último complejo mononuclear.

Además de las bandas de absorción señaladas y otras que corresponden a los distintos sustituyentes, todos los complejos aislados presentan las vibraciones características del grupo C_6F_5 (15) en 1620-1630 (w), 1600-1610(w), 1485-1495 (s), 1050-1060(s), 1040-1050(s), 950-955(s), 770-790(s), 720-735(s), 610-630 (w), 310-312(w). No hemos mencionado entre las anteriores, aquellas comprendidas entre 1330 y 1470 cm^{-1} , por tratarse de una región que queda enmascarada en todos los espectros por las absorciones propias del nujol, que se utiliza como sistema de dispersión. Tampoco hemos dedicado más interés al estudio de esta región del espectro, porque las absorciones que contiene carecen de significación estructural.

EXPERIMENTAL

Las determinaciones analíticas de C, H y N se realizaron con un microanalizador Perkin-Elmer Mod. 240. El níquel se determinó gravimétricamente (16). Los espectros infrarrojos se tomaron en nujol con ventanas de ICs en la región 4000-250 cm^{-1} con un aparato Perkin-Elmer 457. Los espectros visibles-UV se tomaron en un aparato Perkin-Elmer 124. Las conductividades se midieron con un conductímetro Phillips PW 9501/01. Los puntos de descomposición se midieron en un microscopio Reichter con placa calefactora. La susceptibilidad magnética se midió a temperatura ambiente por el método de Gouy.

Preparación de $(C_6F_5)_2 Ni$ Dioxano₂ (I)

Una disolución en THF de $C_6F_5Mg Br$ (103 mmol) previamente preparada, se filtra a través de lana de vidrio y se adiciona a un matraz que contiene 10 gr (45.76 mmol) de Br_2Ni y 50 c.c. de THF anhidro. El proceso se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de tres o cuatro horas de agitación a temperatura de reflujo, queda una disolución de color rojo burdeos y una pequeña cantidad de un precipitado blanco. Seguidamente se adicionan 70 c.c. de dioxano destilado, con lo que aparece un precipitado blanco abundante. Se deja reposar a baja temperatura durante doce horas aproximadamente, al cabo de las cuales se filtra en atmósfera de nitrógeno. Se obtiene una disolución de color amarillo oscuro, que se guarda en matraz cerrado en atmósfera de nitrógeno. Rendimiento 50 %.

Se concentran, por evaporación del disolvente, 75 c.c. de disolución de $(C_6F_5)_2Ni$ hasta aproximadamente la mitad de su volumen inicial,

calentándolo suavemente o a temperatura ambiente. Aparece un precipitado cristalino de color anaranjado, que se deja reposar durante unas dos o tres horas a baja temperatura y después se filtra. Es preciso hacer todas estas operaciones en atmósfera de nitrógeno.

Rendimiento 80 %.

Reacción con CNK

Se disuelven 4 gr (7,03 mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni$ Diox₂ en 100 c.c. de THF y se le adicionan 0,458 gr (7,03 mmoles) de CNK. Se deja agitar a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno durante 20 horas. La disolución resultante, que es de color amarillo oscuro, se concentra y se obtiene un precipitado pastoso, que es difícil de secar. Se adicionan de 10 a 20 c.c. de diclorometano y se evapora hasta sequedad; de ese modo se obtiene un polvo suelto y perfectamente seco.

El precipitado anterior, que pesa alrededor de 3 gr., se disuelve en metanol y se le adicionan 0,30 gr. (2,75 mmoles) de cloruro de tetrametilamonio disuelto también en metanol. Se le adicionan unos 15 c.c. de diclorometano y se sigue evaporando a vacío; de este modo, se consigue que el precipitado quede seco en unos 10 ó 15 minutos.

El precipitado anterior, que es de color amarillo verdoso, se saca del matraz y se coloca sobre una placa de filtración; se lava varias veces con pequeñas porciones de agua y se seca en estufa a 150°C. Cuando está seco, se disuelve en metanol y se filtra. El filtrado se concentra hasta un volumen de aproximadamente 30 c.c., se adicionan 20 c.c. de diclorometano y se deja reposar a baja temperatura. De este modo se obtiene un compuesto cristalino de color amarillo cuya composición corresponde al complejo $\{ [C_6F_5)_2Ni(CN)]_2 \} [N(CH_3)_4]_2$, (II).

Rendimiento 40 %.

Reacción con bromuro de tetrafenilfosfonio

a) Se prepara una disolución concentrada que contenga 3 gr (5,27 mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni$ (Diox)₂ disuelto en THF. Por otro lado se disuelven 2,51 gr (6 mmoles) de bromuro de tetrafenilfosfonio en la mínima cantidad de THF. Se mezclan las dos disoluciones y se deja reposar a baja temperatura y en atmósfera de nitrógeno, hasta que cristalice un sólido anaran-

jado que se filtra al aire. La composición del complejo obtenido corresponde a $\{[(C_6F_5)_2Ni Br]_2\} [PPh_4]_2$, (III).

Rendimiento 70 %.

b) Si se adicionan 5,2 gr (12 mmoles) de bromuro de tetrafenilfosfonio disuelto en THF, sobre 3 gr (5,27 mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni(Diox)_2$ disuelto en el mismo disolvente; se obtiene el mismo compuesto que en la experiencia (a).

Reacción con cloruro de benciltrifenilfosfonio

a) Se disuelven 3 gr (5,27 mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni(Diox)_2$ en la mínima cantidad de THF y en otro matraz 2,05 gr (5,27 mmoles) de cloruro de benciltrifenilfosfonio en el mismo disolvente. Al mezclar las dos disoluciones cristaliza un sólido de color anaranjado; se deja reposar a baja temperatura y posteriormente se filtra al aire. La composición del sólido obtenido es $\{[(C_6F_5)_2NiCl]_2\} [PPh_3CH_2Ph]_2$, (IV).

Rendimiento 30 %.

b) Utilizando 3 gr (5,27 mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni(Diox)_2$ y 4,1 gr (10,54 mmoles) de cloruro de benciltrifenilfosfonio se obtiene el mismo compuesto que en el apartado (a), con la única diferencia de que el rendimiento es mayor.

Rendimiento 60 %.

Reacción con cloruro de tetrametilamonio

a) Se disuelven 0,58 gr (5,27 mmoles) de cloruro de tetrametilamonio en un poco de metanol; se adiciona esta disolución sobre otra que contenga 3 gr (5,27 mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni(Diox)_2$ disuelto en metanol. Se obtiene una disolución anaranjada que se guarda a baja temperatura para que cristalice, y si no lo hace se concentra hasta la aparición de cristales anaranjados. Se filtra al aire. La composición del complejo obtenido es $\{[(C_6F_5)_2NiCl]_2\} [N(CH_3)_4]_2$, (V).

Rendimiento 35 %.

b) Si se realiza la reacción del apartado (a) utilizando 3 gr (5,27

mmoles) de $(C_6F_5)_2Ni(Dioxano)_2$ y 1,16 gr (10,54 mmoles) de $ClN(CH_3)_4$, se obtiene el mismo compuesto pero con mayor rendimiento.

Rendimiento 50%.

Reacción del complejo (II) con trifenilfosfina

Se disuelven 1,06 gr (4,06 mmoles) de trifenilfosfina en metanol y se mezclan con 2 gr (2,03 mmoles) del complejo (II), también disuelto en metanol, y se deja agitar a reflujo durante 15 horas. La disolución resultante se lleva a sequedad, se disuelve en 20 c.c. de diclorometano y se filtra. Dejando reposar el filtrado a baja temperatura cristaliza una primera fracción del complejo (VI); el filtrado que se obtiene después de separar dicho compuesto, se concentra ligeramente y de este modo se obtiene una segunda fracción de cristales del complejo (VI), más pura que la obtenida en la primera cristalización.

Rendimiento 10 %.

Reacción del complejo (V) con trifenilfosfina

Se adicionan, gota a gota y con agitación, 0,26 gr (1 mmol) de trifenilfosfina disuelta en metanol, sobre 0,5 gr. (0,5 mmoles) del complejo (V) disuelto en acetona. Al cabo de cuatro horas de agitación a temperatura ambiente se concentra la disolución, hasta la aparición de un sólido cristalino amarillo. Una vez que se ha concentrado el filtrado obtenido, después de haber separado los cristales amarillos de $(C_6F_5)_2Ni(PPh_3)_2$, se adicionan 5-10 c.c. de diclorometano y se agita. De este modo cristaliza el complejo (V) de partida.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. R. Phillips, D. T. Rosevear and F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964), 455.
- (2) C. F. Smith and C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 257.
- (3) E. Nield, R. Stephens, and J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1959), 166.
- (4) H. Rheinboldt, A. Luyken, H. Schmittmann, *J. Pr. Chem.*, (1937) 149.
- (5) A. Arcas, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta*, en prensa.
- (6) A. Arcas, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta*, en prensa.
- (7) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7, (1971), 81.
- (8) David J. MacDonald, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2269.
- (9) V. Rasmussen and W. A. Baker, *J. Chem. Soc.*, (A), (1967), 580.
- (10) H. B. Gray, *Transition Metal Chem.* (R. S. Carlin Ed.), 1, (1965), 239.
- (11) F. Caballero and P. Royo, *Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem.*, 7, (1977), 531.
- (12) R. J. Goodfellow, P. L. Goggin, and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (A), (1967), 1897.
- (13) A. Haim and W. K. Wilmarth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, (1961), 509.
- (14) D. A. Dows, A. Haim and W. K. Wilmarth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21, (1961), 33.
- (15) D. A. Long, D. Steele, *Spectrochim. Acta*, 19, (1963), 1955.
- (16) F. Bermejo, *Química Analítica Cuantitativa*, Universidad de Santiago de Compostela, (1963), 298.



