

Sur les Préparations des Complexes Métalliques. III¹⁾. Les Préparations des Sels du Diacidobiséthylènediaminecobalt(III) et du Diacidobiséthylènediaminechrome(III)

Par Masayoshi NAKAHARA

(Reçu le 12 Septembre, 1961)

Dernièrement Linhard et Stirn²⁾ ont préparé les composés du $[Co\ en_2\ ac_2]ClO_4$ (ac est l'acide monocarboxylique acylique). Ils ont utilisé comme ac , de l'acide formique (nombre de carbones de radical alcoyle : 0) à l'acide caprylique (nombre de carbones de radical alcoyle : 0), et ils ont obtenu, dans tous les cas, les *trans*-sels et les *cis*-sels. En les préparant, ils ont toujours obtenu les perchlorates de *trans*-diacidobiséthylènediaminecobalt(III) en se servant comme matières premières du perchlorate de *trans*-dichlorobiséthylènediaminecobalt(III) ou du perchlorate de carbonato-biséthylènediaminecobalt(III), et les perchlorates du *cis*-diacidobiséthylènediaminecobalt(III), en se servant du perchlorate de *cis*-diaquobiséthylènediaminecobalt(III). Mais nous y trouvons une seule exception : ils ont obtenu le perchlorate de *cis*-distearinatobiséthylènediaminecobalt(III) en se servant du perchlorate de *trans*-dichlorobiséthylènediaminecobalt(III). Nous avons essayé, nous intéressant à cette isomérisation *trans*-*cis*, d'examiner son mécanisme de réaction, du point de vue du procédé de préparation. Et alors, nous avons fixé notre attention sur la situation où les composés, dont la chaîne carbonée est longue, comme le radical stéarique, se coordinaient au métal, et l'avons com-

parée avec celle de la coordination des composés dont la chaîne carbonée est courte. Pour cela nous avons fait réagir, dans des conditions constantes, les perchlorate de *trans*- et de *cis*-dichlorobiséthylènediaminecobalt(III) et de *trans*- et de *cis*-dichlorobiséthylènediaminechrome(III) avec le carboxylate de sodium dans l'éthanol, et obtenu de nouveaux sels complexes.

Expériences

Préparations.—1) *Perchlorate de trans-Dichlorobiséthylènediaminecobalt(III)*, $trans-[Co\ en_2\ Cl_2]ClO_4$ (*le sel de trans-Co*).—Selon le procédé de Linhard et al.²⁾

2) *Perchlorate de cis-Dichlorobiséthylènediaminecobalt(III)*, $cis-[Co\ en_2\ Cl_2]ClO_4$ (*le sel de cis-Co*).—Perchlorate de carbonato-biséthylènediaminecobalt(III)²⁾ a été mis dans l'éthanol saturé de chlorure d'hydrogène, et chauffé. On y a vu apparaître du dioxyde de carbone, mais on l'a laissé au bain-marie jusqu'à la fin de cet dégagement. Les poudres violet-bleuâtres ainsi obtenues ont été filtrées, lavées plusieurs fois à l'éthanol, et séchées. Le rendement était très grand, proche de la quantité calculée.

Trouvé : Co, 16.75, N, 8.00. Calculé : Co, 16.87 ; N, 8.01%.

3) *Perchlorate de trans-Dichlorobiséthylènediaminechrome(III)*, $trans-[Cren_2\ Cl_2]ClO_4$ (*le sel de trans-Cr*).—Selon le procédé de Pfeiffer³⁾.

1) Partie II, M. Nakahara, *Ce Bulletin*, 35, 785 (1962).

2) M. Linhard et G. Stirn, *Z. anorg. Chem.*, 268, 105 (1952).

3) P. Pfeiffer, P. Koch, G. Lando et A. Trieschmann, *Ber.*, 37, 4255 (1904).

4) *Perchlorate de cis-Dichlorobiséthylénediaminechrome(III), cis-[Cr en₂ Cl₂]ClO₄* (le sel de *cis-Cr*).—Le perchlorate de triséthylénediaminechrome(III) a été mis dans l'acide chlorhydrique concentré, chauffé pendant 6 hr. à 75°C⁴. Les cristaux rouge-violacés ainsi obtenus ont été recristallisés dans une solution de perchlorate de sodium.

5) *Purifications des Acides Carboxyliques*.—Les acides carboxyliques du commerce ont été estérifiés selon le procédé habituel, et sont devenus les esters de méthyle. Chaque ester de méthyle a été fractionné au point d'ébullition désigné dans la littérature et purifié⁵. L'ester purifié a été hydrolysé et est devenu le sel de sodium.

6) *Perchlorate de trans-Dicapratinobiséthylénediaminecobalt(III), trans-[Co en₂(C₉H₁₉COO)₂]ClO₄*.—3.5 g. du sel de *trans-Co* ont été suspendus dans 100 ml. d'éthanol; on y a ajouté une solution d'éthanol de 3.5 g. du caprinate de sodium. Cela a été mis dans un flacon muni d'un réfrigérant à reflux et chauffé une heure au bain-marie. La solution rouge a été filtrée avant qu'elle ne devienne froide; le filtrat a été refroidi et les cristaux ont été séparés; ces cristaux ont été recristallisés à l'éthanol, lavés plusieurs fois à l'eau, puis séchés.

Rendement: 5,0 g. (80%).

Trouvé: Co, 9.40; N, 4.50. Calculé: Co, 9.49; N, 4.51%.

Cristaux rouge-violacés luisants en forme d'écaillles. Insolubles dans l'eau. Solubles dans l'éthanol et l'acétone.

7) *Perchlorate de trans-Dicapratinobiséthylénediaminechrome(III), trans-[Cr en₂(C₉H₁₉COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.4 g. du sel de *trans-Cr* et 3.9 g. de caprinate de sodium, et nous avons opéré de la même façon qu'au 6).

Rendement: 4.3 g. (70%).

Trouvé: Cr, 8.41; N, 4.54. Calculé: Cr, 8.47; N, 4.56%.

Cristaux rouge-violacés sales. Insolubles dans l'eau, solubles dans l'éthanol.

8) *Perchlorate de trans-Dilaurinatobiséthylénediaminecobalt(III), trans-[Co en₂(C₁₁H₂₃COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.5 g. du sel de *trans-Co* et 4 g. de laurinate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 4.5 g. (70%).

Trouvé: Co, 8.65; N, 4.10. Calculé: Co, 8.70; N, 4.14%.

Cristaux rouge-violacés sales en forme d'écaillles. Insolubles dans l'eau, solubles dans l'éthanol. Par dessèchement donne une poudre rose.

9) *Perchlorate de trans-Dilaurinatobiséthylénediaminechrome(III), trans-[Cr en₂(C₁₁H₂₃COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.4 g. du sel de *trans-Cr* et 4 g. de laurinate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 4.3 g. (70%).

Trouvé: Cr, 7.68; N, 4.14. Calculé: Cr, 7.76; N, 4.18%.

Cristaux brun-violacés. Insolubles dans l'eau, solubles dans l'éthanol.

10) *Perchlorate de cis-Dilaurinatobiséthylénediaminecobalt(III), cis-[Co en₂(C₁₁H₂₃COO)₂]ClO₄*.—Nous sommes servis de 3.5 g. du sel de *cis-Co* et 4 g. de laurinate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 3.0 g. (47%).

Trouvé: Co, 8.59; N, 4.01. Calculé: Co, 8.70; N, 4.14%.

Cristaux rouge-violacés luisants. Solubles dans l'éthanol.

11) *Perchlorate de cis-Dilaurinatobiséthylénediaminechrome(III), cis-[Cr en₂(C₁₁H₂₃COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.4 g. du sel de *cis-Cr* et 4.0 g. de laurinate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 2.5 g. (40%).

Trouvé: Cr, 7.70; N, 4.02. Calculé: Cr, 7.76; N, 4.18%.

12) *Perchlorate de cis-Dimyristinatobiséthylénediaminecobalt(III), cis-[Co en₂(C₁₃H₂₇COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.5 g. du sel de *trans-Co* ou *cis-Co* et 5.2 g. de myristate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 4.5 g. (60%).

Trouvé: Co, 8.14; N, 3.73. Calculé: Co, 8.04; N, 3.82%.

Poudre rose. Insoluble dans l'eau, et soluble dans l'éthanol.

13) *Perchlorate de cis-Dimyristinatobiséthylénediaminechrome(III), cis-[Cr en₂(C₁₃H₂₇COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.4 g. du sel de *trans-Cr* ou *cis-Cr* et 5.2 g. de myristate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 4.5 g. (70%).

Trouvé: Cr, 7.03; N, 3.66. Calculé: Cr, 7.16; N, 3.86%.

Poudre rouge-violacée. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol.

14) *Perchlorate de cis-Dipalmitinatobiséthylénediaminecobalt(III), cis-[Co en₂(C₁₅H₃₁COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.5 g. du sel de *trans-Co* et 5.9 g. de palmitate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 6.8 g. (83%).

Trouvé: Co, 7.49; N, 3.50. Calculé: Co, 7.47; N, 3.55%.

Poudre rose. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, le propanol et le benzène.

15) *Perchlorate de cis-Dipalmitinatobiséthylénediaminechrome(III), cis-[Cr en₂(C₁₅H₃₁COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.4 g. du sel de *trans-Cr* et 5.9 g. de palmitate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 5.8 g. (71%).

Trouvé: Cr, 6.51; N, 3.60. Calculé: Cr, 6.65; N, 3.58%.

Poudre rouge-violacée. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et le benzène.

16) *Perchlorate de cis-Distéarinatobiséthylénediaminechrome(III), cis-[Cr en₂(C₁₇H₃₇COO)₂]ClO₄*.—Nous nous sommes servis de 3.4 g. du sel de *trans-Cr* ou *cis-Cr* et 5.1 g. de stéarate de sodium, et nous avons opéré comme au 6).

Rendement: 5.5 g. (66%).

Trouvé: Cr, 6.06; N, 3.42. Calculé: Cr, 6.20; N, 3.34%.

4) M. Linhard et M. Weigel, *Z. anorg. Chem.*, **271**, 115 (1952).

5) Haller et Youssoufian, *Compt. rend.*, **143**, 805 (1857).

Poudre rouge-violacée. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol à chaud, et facilement soluble dans benzène à chaud.

Spectres d'Absorption.—Les spectres d'absorption du perchlorate de diacidobiséthylènediaminecobalt(III) et du perchlorate de diacidobiséthylènediaminechrome(III), nouvellement préparés, ont été mesurés. La mesure a été faite dans une solution d'éthanol. Les résultats obtenus sont montrés dans la Fig. 1. Toutes les courbes d'absorption ont été classées en quatre espèces; toutes coïncidaient presque entièrement.

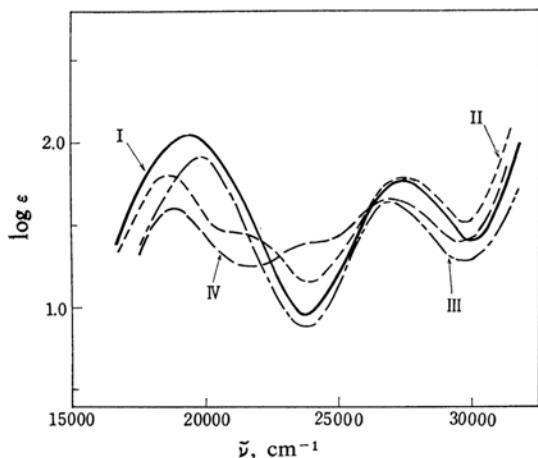


Fig. 1. Spectres d'absorption de:
(I) $cis\text{-}[Co\ en_2\ ac_2]\text{ClO}_4$
(II) $trans\text{-}[Co\ en_2\ ac_2]\text{ClO}_4$
(III) $cis\text{-}[Cr\ en_2\ ac_2]\text{ClO}_4$
(IV) $trans\text{-}[Cr\ en_2\ ac_2]\text{ClO}_4$

Résultats et Discussion

Quand nous observons chaque courbe d'absorption montrée dans la Fig. 1, nous pouvons facilement voir leur différence de structure. On sait bien, par de nombreux exemples, que la séparation de la première bande d'absorption est suscitée par la structure trans du $[Co\ en_2\ ac_2]^+$.^{6,7)} Et les courbes ainsi obtenues sont tout à fait correspondantes aux courbes d'absorption de l'acetato-complexe, $[Co\ en_2(CH_3\text{COO})_2]^+$. Par conséquent, la différence de structure du perchlorate de diacidobiséthylènediaminecobalt(III) visible sur les courbes d'absorption de I et II provient du fait que I correspond à la structure trans et II à la structure cis. De même, quant au perchlorate de diacidobiséthylènediaminechrome(III), de la différence qui existe entre les structures trans et cis vient la séparation distincte de la première bande d'absorption; III correspond à la structure trans, IV à celle de cis. Or le Tableau I montre les résultats

TABLEAU I
Complexes de départ Radicaux carboxyles Produits
 $[M\ en_2\ Cl_2]\text{ClO}_4$

$[M\ en_2\ Cl_2]\text{ClO}_4$	Radicaux carboxyles	Produits
<i>trans</i> -Co	$C_{17}H_{35}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Co	$C_{15}H_{31}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Co	$C_{13}H_{27}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Co	$C_{11}H_{23}\text{COO}$	<i>trans</i>
<i>trans</i> -Co	$C_9H_{19}\text{COO}$	<i>trans</i>
<i>cis</i> -Co	$C_{17}H_{25}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>cis</i> -Co	$C_{13}H_{27}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>cis</i> -Co	$C_{11}H_{23}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Cr	$C_{17}H_{35}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Cr	$C_{15}H_{31}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Cr	$C_{13}H_{27}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>trans</i> -Cr	$C_{11}H_{23}\text{COO}$	<i>trans</i>
<i>trans</i> -Cr	$C_9H_{19}\text{COO}$	<i>trans</i>
<i>cis</i> -Cr	$C_{17}H_{35}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>cis</i> -Cr	$C_{13}H_{27}\text{COO}$	<i>cis</i>
<i>cis</i> -Cr	$C_{11}H_{23}\text{COO}$	<i>cis</i>

de la réaction de l'isomérisation trans-cis sur les complexes que nous avons ainsi préparés. Lors de la réaction de tous les complexes de départ, avec le stéarate, le palmitate et le myristate, nous avons toujours obtenu les complexes cis comme produits de réaction. Il est donc certain que nous avons vu l'isomérisation à travers la réaction des trans-complexes avec le carboxylate. Il en est de même des complexes du cobalt et du chrome. Mais on obtiendra toujours les trans-complexes par la réaction des trans-complexes du cobalt et du chrome avec le laurate, le caprinate etc., et de même, les cis-complexes par la réaction des cis-complexes avec le carboxylate. De plus, on peut ajouter à cela les résultats de Linhard et al.²⁾: par la réaction du perchlorate de carbonatobiséthylènediaminecobalt(III) avec l'acide caprylique, l'acide caproïque, l'acide valérique, seront toujours obtenus les trans-complexes, mais, selon le même procédé, on ne pourrait obtenir les cis-complexes (en évaporant et concentrant à la température ordinaire le perchlorate de *cis*-diaquobiséthylènediaminecobalt(III) et les carboxylate de potassium, on peut obtenir les cis-complexes). De là, lorsque nous examinons ces réactions d'isomérisation trans-cis, il serait le plus naturel que nous cherchions leur cause à la longueur du radical alcoyle. On obtiendra toujours, quels que soient les complexes de départ, les cis-complexes, au delà de l'acide myristique dont le nombre de carbones du radical alcoyle est 13, le radical carboxyle exclus; avec l'acide laurique ou l'acide caprique dont le nombre de carbones est 11 ou 9, les résultats dépendent de la structure des complexes de départ, et, avec des radicaux dont le nombre de carbones

6) M. Linhard et M. Weigel, *Z. anorg. Chem.*, **267**, 121 (1951).

7) Y. Shimura, Ce Bulletin, **25**, 49 (1952).

est inférieur à 7, dans les conditions expérimentales susdites, on pourra toujours obtenir les trans-complexes.

Or, en tenant compte de ces faits, considérons, par exemple, la réaction du *trans*-[M en₂ Cl₂] · ClO₄ (M=Co, Cr) avec le radical carboxyle. Au cours de cette réaction, le *trans*-[M en₂ Cl(ac)]ClO₄ sera d'abord obtenu. Ensuite, quand on sera passé au [M en₂ ac₂]ClO₄, les radicaux alcoyles qui doivent être combinés dans la position trans s'arrangent comme l'indique à la Fig. 2 par attraction entre eux, lorsque la chaîne du carbone est longue, et pour cela ils feront une distorsion vers la

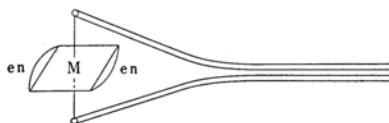


Fig. 2

position coordinée de l'autre coordonat (l'éthylénediamine à cette place-ci), et par conséquent il en resultera l'isomérisation. On obtient la même réaction, que le radical carboxyle qui coordonné en second s'arrange avant la coordination ou après la coordination. On peut considérer ce pouvoir d'attraction comme ressemblant à celui qui est dû aux forces de van der Waals. Et alors à cause du prolongement de la chaîne carbonée, l'attraction par les longs radicaux alcoyles l'effet de la charge du radical carboxyle exclus, devient plus grande que la répulsion par les charges négatives des radicaux carboxyles. Et au contraire, on peut considérer la réaction d'isomérisation cis-trans, où la chaîne carbonée est courte, comme suscitée par le phénomène inverse, et quand l'isomérisation n'a pas lieu, on peut croire que ces pouvoirs sont proportionnels. Des faits qui ressemblent beaucoup aux résultats susdits, sont connus par expérimentation sur les agents actifs de surface. Et alors quand on ajoute des agents actifs de surface divers dont les nombres de carbones sont différents, au sol d'hydroxyde de fer(III) la cohésion a toujours lieu. Mais, ensuite, quand on ajoute avec excès un agent actif de surface ayant, par exemple, un nombre de carbones supérieur à

12 comme le dodecylsulfate de sodium, cette précipitation se disperse à nouveau; mais, elle ne se disperse pas entièrement si le nombre de carbones est inférieur à 10⁸. De même, l'action de l'alcoylsulfate sur la cohésion et la dispersion du colorant et de la protéine etc.⁹⁾, sera influencée par la longueur de la chaîne. Ces phénomènes sont expliqués par le mécanisme suivante: la charge du sol, du colorant et de la protéine etc., est d'abord neutralisée par l'ion alcoylsulfate et les suspensions précipitent. Si c'est un radical alcoyle long, les chaînes alcoyle de l'ion alcoylesulfate dissous s'arrangent dans la direction contraire à celles des précipitations, et par ces attractions, les précipitations sont dispersées de nouveau.

Il est très intéressant, selon les résultats que nous avons obtenus, que cette distinction ait lieu, de même, autour du nombre du carbone 12, grâce à cela on peut concevoir un mécanisme analogue.

Résumé

Les *trans*- et *cis*-[M en₂ ac₂]ClO₄ (M=Co, Cr) de plusieurs sortes, composés nouveaux, ont été préparés. Nous avons considéré l'isomérisation lors de la préparation des complexes. Nous avons conclu que l'isomérisation se fait, dans tout les cas, par les attractions des radicaux alcoyles.

L'auteur exprime ses remerciements sincères à Monsieur le professeur Taku Uemura pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et il est particulièrement reconnaissant envers Monsieur le professeur Yukio Kondo qui a participé à la discussion sur l'interprétation des résultats. Il est aussi reconnaissant envers Monsieur Takeo Miyake qui a assisté à la purification des acides carboxyliques.

*Laboratoire de Chimie Minérale
Faculté des Sciences
Rikkyo Université
Ikebukuro, Tokyo*

8) K. Meguro et T. Kondo, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, 76, 642 (1955).

9) K. Aoki et T. Hori, *Ce Bulletin*, 29, 104 (1956).