
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PAOLO GANIS, GIUSEPPE ALLEGRA

La struttura cristallina dei complessi $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ e $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{O}]$. Nota I - Il complesso $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.5, p. 303-311.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_5_303_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica fisica. — *La struttura cristallina dei complessi TiCl₃(C₅H₅) e [TiCl₂(C₅H₅)₂O. Nota I. — Il complesso TiCl₃(C₅H₅) (*)*. Nota di PAOLO GANIS e GIUSEPPE ALLEGRA, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

INTRODUZIONE.

Gli studi roentgenografici intrapresi da tempo presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano (1 ÷ 10) sui complessi metallorganici di diversi metalli di transizione, con particolare riferimento ai complessi contenenti legami σ - π , ci hanno condotto ad effettuare uno studio dettagliato delle strutture cristalline dei composti TiCl₃(C₅H₅) e [TiCl₂(C₅H₅)₂O]; tale studio è stato condotto parallelamente per le due sostanze, a causa delle analogie chimiche e strutturali che tra di esse intercorrono, e su di esso è già stato da noi riferito in note preliminari [3, 6, 7]. Desideriamo riferire in questa sede, in due Note successive, del raffinamento strutturale, effettuato in entrambi i casi per via bidimensionale, e delle caratteristiche fondamentali dell'impacchettamento dei due composti, discutendo quindi parallelamente, al termine della seconda Nota, le conformazioni molecolari risultanti. La Bibliografia relativa ad entrambe le note sarà riportata al termine di Nota II.

DISCUSSIONE DEL RAFFINAMENTO DEI PARAMETRI STRUTTURALI.

Avendo già riferito in una Nota precedente della deduzione dei gruppi spaziali delle due sostanze e dell'assegnazione preliminare delle coordinate degli atomi di titanio e di cloro mediante analisi Patterson bidimensionale, ci limiteremo in questa sede a discutere i risultati del raffinamento di entrambe le strutture, effettuato utilizzando i metodi Fourier.

Le costanti della cella elementare monoclinica del TiCl₃(C₅H₅), determinate con i consueti metodi Weissenberg, sono risultate:

$$\begin{aligned} a &= (6,66 \pm 0,03) \text{ \AA} & ; & & b &= (10,39 \pm 0,05) \text{ \AA} ; \\ c &= (6,65 \pm 0,03) \text{ \AA} & ; & & \beta &= 115^\circ 18' \pm 30' \end{aligned}$$

Dal valore sperimentale della densità (1,76 g/cm³) si è dedotta la presenza di due molecole nella cella elementare. Il gruppo spaziale, che in base alla sola estinzione sistematica osservata delle riflessioni (0 *k* 0) con $k = 2n + 1$, poteva essere il centrosimmetrico P₂₁/*m* o il suo sottogruppo acentrico P₂₁ [11], è

(*) Lavoro eseguito presso la Sezione VII (con sede all'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli) e presso la Sezione I (con sede all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano) del Centro Nazionale di Chimica Macromolecolare.

(**) Nella seduta del 17 novembre 1962.

risultato $P2_1/m$ in seguito a considerazioni Patterson, che hanno inoltre consentito di assegnare coordinate di prima approssimazione agli atomi pesanti. Il raffinamento Fourier da noi effettuato sulle stesse proiezioni con criteri di *trial and error*, ha condotto alle mappe di proiezione della densità elettronica riportate in figg. 1 e 2, da cui sono state dedotte le coordinate degli atomi pesanti riportate in Tabella I.

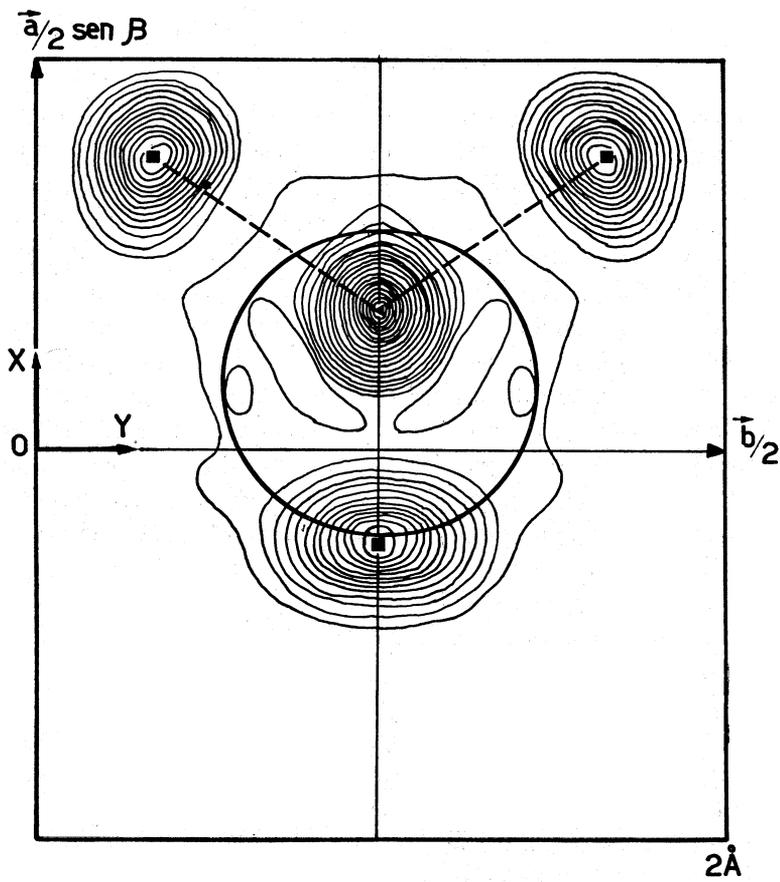


Fig. 1. - Proiezione della densità elettronica del composto $TiCl_3(C_5H_5)$ lungo l'asse c . Le linee di livello sono state tracciate a 4, 6, 8... $e/\text{\AA}^2$. I segni triangolari e quadrati stanno ad indicare le posizioni definitivamente assunte per i centri degli atomi di titanio e di cloro rispettivamente; la linea ellittica continua rappresenta la proiezione del cerchio su cui giacciono gli atomi di carbonio ciclopentadienilici.

L'immagine della molecola è nei due casi in ottimo accordo con il modello postulato, almeno per quanto riguarda gli atomi di Ti e Cl. Com'era prevedibile, tuttavia, in un composto di questo tipo, in cui al valore medio del fattore di struttura gli atomi di Ti e Cl contribuiscono per il 90% circa $\left(\frac{\sum_{Cl, Ti} f^2}{\sum f^2} \cong 0,93\right)$, l'immagine degli atomi di carbonio risulta assai poco defi-

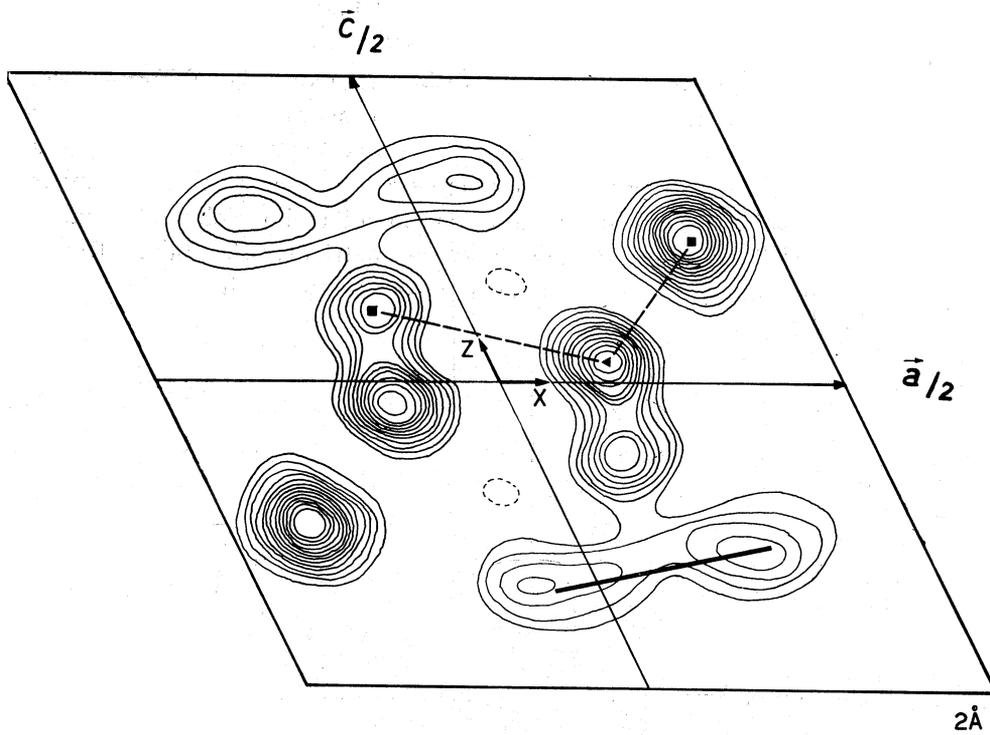


Fig. 2. - Proiezione della densità elettronica del composto $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ lungo l'asse b . Linee di livello e posizioni atomiche assunte, rappresentate come in fig. 1; dal valore di $20 \text{ el}/\text{Å}^2$ della densità elettronica, l'intervallo fra successive linee di livello è stato assunto di $5 \text{ el}/\text{Å}^2$.

nita, specialmente nella proiezione (001) in cui essi sono distanziati anche meno di 1 Å da uno degli atomi di Cl e Ti.

Questa proiezione, purtroppo, è l'unica che ci poteva informare sicuramente sul vero orientamento dell'anello ciclopentadienilico nei riguardi degli altri atomi della molecola. Pertanto, non ci è stato possibile assegnare ad esso con sicurezza una delle due orientazioni compatibili col piano di simmetria cristallografico. Questa alternativa non s'è potuta eliminare neppure attraverso uno studio dell'impacchettamento e del calcolo dei fattori di struttura.

TABELLA I.

	x	y	z
Ti	0,170	0,250	0,034
Cl ₁	— 0,135	0,250	0,111
Cl ₂ +Cl ₃	0,375	0,086	0,229
(centro anello (C ₅ H ₅))	0,086	0,250	— 0,305

Nell'impossibilità di assegnare all'anello ciclopentadienilico una delle due predette orientazioni, abbiamo preferito calcolare il contributo alla diffrazione degli atomi di carbonio come se essi fossero distribuiti uniformemente sulla intera circonferenza che circonda l'anello, senza peraltro voler affermare un dato di fatto con tale assunzione. Giova tuttavia notare che l'indice di accordo R , specialmente per la zona $(h k 0)$, viene in tal modo abbassato rispetto al valore che si ottiene assegnando all'anello ciclopentadienilico l'una o l'altra delle due orientazioni pianosimmetriche. Per tal motivo in Tabella I sono state indicate, accanto alle coordinate degli atomi pesanti,

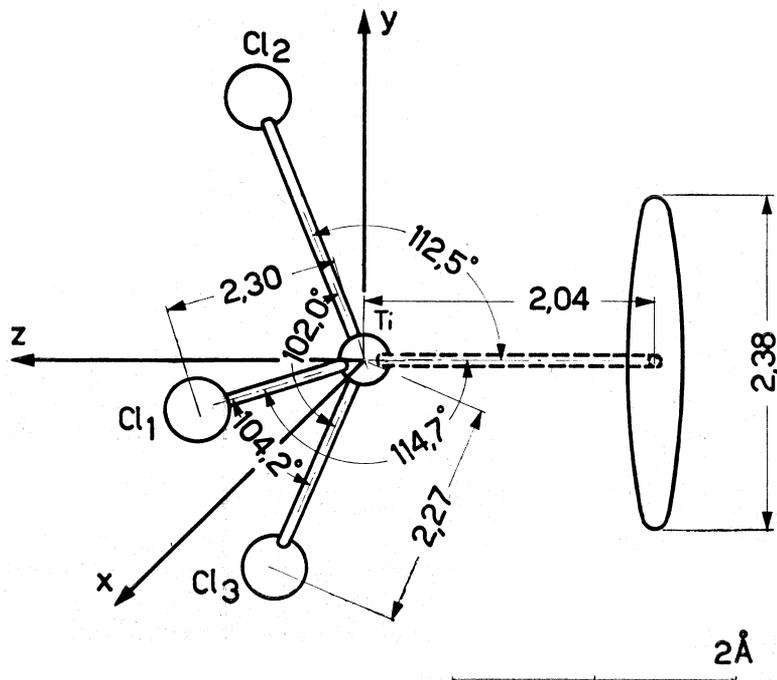


Fig. 3. - Rappresentazione proiettata della molecola del $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ quale risulta dall'analisi strutturale allo stato cristallino. Le distanze di legame sono state fornite in Å.

solo quelle del centro dell'anello ciclopentadienilico, la cui orientazione risulta in buona approssimazione perpendicolare al vettore Ti-centro anello. Il raggio dell'anello è stato assunto in base all'ipotesi che le distanze C—C siano tutte di $1,40 \text{ \AA}$.

L'accordo finale da noi raggiunto, tra $F_{\text{oss.}}$ ed $F_{\text{calc.}}$, è riportato in Tabella II. Ai fattori di struttura $(h k 0)$ e $(h 0 l)$ è stato applicato un fattore termico $B = 2,90 \text{ \AA}^2$. L'indice di accordo R è risultato circa $0,15$ per i riflessi della zona $(h k 0)$ e di circa $0,19$ per i riflessi $(h 0 l)$. In fig. 3 è inoltre riportato, in proiezione, il modello schematico risultante dalla molecola; su di esso sono stati indicati i valori delle distanze e degli angoli di legame, il cui errore standard deve ritenersi approssimativamente di $0,05 \text{ \AA}$ e 2° rispettivamente.

TABELLA II.

(F_{calc.} ed F_{oss.} sono dati in el/molecola. B = 2,90 Å²)

<i>h k o</i>	F _{calc.}	F _{oss.}	<i>h k o</i>	F _{calc.}	F _{oss.}	<i>h k o</i>	F _{calc.}	F _{oss.}
0 0 0	+ 115	—	1 4 0	+ 34	34	3 8 0	— 19	19
1 0 0	+ 24	27	2 4 0	— 12	16	4 8 0	— 6	< 3
2 0 0	— 20	20	3 4 0	— 34	34	5 8 0	— 2	< 2
3 0 0	— 4	10	4 4 0	— 4	7	6 8 0	+ 3	4
4 0 0	— 38	36	5 4 0	— 6	5	1 9 0	— 5	< 3
5 0 0	+ 9	8	6 4 0	+ 4	7	2 9 0	+ 17	19
6 0 0	+ 8	8	7 4 0	+ 6	5	3 9 0	— 11	6
7 0 0	— 4	4	1 5 0	+ 14	18	4 9 0	— 7	7
1 1 0	+ 51	48	2 5 0	— 15	10	5 9 0	+ 5	< 2
2 1 0	— 21	22	3 5 0	— 3	3	1 10 0	— 14	13
3 1 0	— 12	11	4 5 0	— 10	9	2 10 0	+ 3	5
4 1 0	— 16	16	5 5 0	— 8	9	3 10 0	+ 14	11
5 1 0	— 11	10	6 5 0	+ 9	7	4 10 0	+ 1	< 2
6 1 0	+ 12	11	7 5 0	+ 6	6	5 10 0	+ 1	< 1
7 1 0	+ 6	8	1 6 0	+ 5	6	1 11 0	— 6	8
1 2 0	— 63	57	2 6 0	+ 11	12	2 11 0	+ 2	2
2 2 0	+ 15	15	3 6 0	+ 5	7	3 11 0	+ 2	2
3 2 0	+ 38	40	4 6 0	+ 28	26	4 11 0	+ 4	2
4 2 0	+ 5	7	5 6 0	— 5	44	1 12 0	—	2
5 2 0	+ 5	< 3	6 6 0	— 4	4	2 12 0	— 3	3
6 2 0	— 4	5	1 7 0	— 15	16	3 12 0	— 1	< 1
7 2 0	— 6	7	2 7 0	+ 10	< 3	1 13 0	+ 4	4
1 3 0	+ 21	21	3 7 0	—	< 3	0 2 0	— 65	56
2 3 0	— 32	33	4 7 0	+ 7	10	0 4 0	+ 20	20
3 3 0	+ 35	35	5 7 0	+ 7	7	0 6 0	— 54	54
4 3 0	+ 17	8	6 7 0	— 9	6	0 8 0	+ 15	10
5 3 0	— 9	< 3	1 8 0	+ 17	17	0 10 0	— 9	8
6 3 0	+ 5	< 3	2 8 0	— 5	< 3	0 12 0	+ 17	14
7 3 0	— 12	12						

Segue: TABELLA II.

$h o l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h o l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h o l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
1 0 0	+ 24	27	$\bar{8}$ 0 2	- 10	4	$\bar{5}$ 0 5	- 9	5
2 0 0	- 20	20	$\bar{1}$ 0 3	+ 14	17	$\bar{6}$ 0 5	+ 11	10
3 0 0	- 4	10	1 0 3	+ 31	21	$\bar{7}$ 0 5	- 8	< 3
4 0 0	- 38	36	$\bar{2}$ 0 3	+ 30	26	$\bar{8}$ 0 5	+ 5	< 2
5 0 0	+ 9	8	2 0 3	- 26	25	$\bar{1}$ 0 6	+ 35	35
6 0 0	+ 8	8	$\bar{3}$ 0 3	- 49	46	1 0 6	- 11	11
7 0 0	- 4	4	3 0 3	+ 7	< 2	$\bar{2}$ 0 6	+ 11	20
$\bar{1}$ 0 1	+ 28	28	$\bar{4}$ 0 3	+ 3	4	2 0 6	- 2	6
1 0 1	- 5	< 1	4 0 3	+ 10	9	$\bar{3}$ 0 6	+ 7	< 3
$\bar{2}$ 0 1	- 84	72	$\bar{5}$ 0 3	+ 20	18	$\bar{4}$ 0 6	+ 2	4
2 0 1	+ 25	22	5 0 3	- 8	8	$\bar{5}$ 0 6	- 23	10
$\bar{3}$ 0 1	- 8	12	$\bar{6}$ 0 3	-	< 1	$\bar{6}$ 0 6	+ 6	< 3
3 0 1	- 47	47	$\bar{7}$ 0 3	+ 15	15	$\bar{7}$ 0 6	+ 2	< 3
$\bar{4}$ 0 1	- 19	23	$\bar{8}$ 0 3	- 8	< 2	$\bar{8}$ 0 6	- 5	< 1
4 0 1	- 19	19	$\bar{1}$ 0 4	- 26	23	$\bar{1}$ 0 7	+ 12	15
$\bar{5}$ 0 1	- 5	7	1 0 4	- 14	17	1 0 7	+ 1	6
5 0 1	+ 14	14	$\bar{2}$ 0 4	+ 7	< 3	$\bar{2}$ 0 7	+ 16	20
$\bar{6}$ 0 1	+ 33	33	2 0 4	- 20	26	$\bar{3}$ 0 7	- 13	6
6 0 1	- 6	6	$\bar{3}$ 0 4	-	< 3	$\bar{4}$ 0 7	+ 1	5
$\bar{7}$ 0 1	+ 2	6	3 0 4	+ 12	7	$\bar{5}$ 0 7	- 11	9
7 0 1	+ 7	< 2	$\bar{4}$ 0 4	- 19	14	$\bar{6}$ 0 7	- 8	8
$\bar{8}$ 0 1	-	< 1	4 0 4	- 2	< 3	$\bar{7}$ 0 7	+ 12	4
$\bar{1}$ 0 2	+ 42	33	$\bar{5}$ 0 4	+ 25	13	$\bar{1}$ 0 8	- 3	< 1
1 0 2	+ 26	25	5 0 4	+ 8	9	$\bar{2}$ 0 8	+ 10	10
$\bar{2}$ 0 2	- 35	29	$\bar{6}$ 0 4	- 1	6	$\bar{3}$ 0 8	- 2	< 2
2 0 2	+ 7	7	$\bar{7}$ 0 4	-	< 3	$\bar{4}$ 0 8	- 12	13
$\bar{3}$ 0 2	- 55	55	$\bar{8}$ 0 4	+ 5	< 2	$\bar{5}$ 0 8	- 2	8
3 0 2	- 26	26	$\bar{1}$ 0 5	+ 4	6	0 0 1	+ 52	50
$\bar{4}$ 0 2	+ 7	6	1 0 5	- 28	28	0 0 2	- 33	37
4 0 2	+ 14	13	$\bar{2}$ 0 5	- 8	8	0 0 3	+ 13	17
$\bar{5}$ 0 2	- 9	< 2	2 0 5	+ 3	5	0 0 4	+ 22	28
5 0 2	- 5	5	$\bar{3}$ 0 5	+ 24	16	0 0 5	+ 2	< 3
$\bar{6}$ 0 2	+ 24	28	3 0 5	- 4	< 3	0 0 6	- 7	8
6 0 2	-	1	$\bar{4}$ 0 5	- 17	11	0 0 7	- 5	< 2
$\bar{7}$ 0 2	+ 15	18	4 0 5	+ 3	< 2			

A questo stadio di risoluzione non abbiamo ritenuto opportuno raffinare ulteriormente la struttura, considerando soprattutto la possibilità di trarre, al punto attuale, tutte le informazioni di maggior interesse più sotto discusse.

DISCUSSIONE DELL'IMPACCHETTAMENTO MOLECOLARE DELL'EDIFICIO CRISTALLINO.

In fig. 4 è stata da noi rappresentata la disposizione relativa delle molecole, entro l'edificio cristallino del $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$; tale rappresentazione è stata ottenuta per proiezione ortogonale lungo l'asse unico monoclinico b .

E' possibile rilevare dalla fig. 4 che le molecole di $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ risultano disposte in strati ortogonali rispetto all'asse b , le molecole risultando parallele - ossia ottenute vicendevolmente per traslazione semplice - entro ogni strato, mentre strati adiacenti sono collegati tra loro da asse binario elicogiro. I piani mediani degli strati coincidono con i piani cristallografici di simmetria; essi distano tra loro di: $d = b/2 = 5,20 \text{ \AA}$.

Considerando dapprima la natura dell'impacchettamento molecolare entro un medesimo strato, noteremo anzitutto la disposizione spiccatamente pseudoesagonale delle molecole, come risulta immediatamente dall'esame delle costanti della cella; i valori di a e c risultano infatti praticamente coincidenti, mentre l'angolo β , compreso tra di essi, è prossimo a 120° . Questa constatazione appare in accordo col fatto che la superficie costruita come involuppo delle sfere centrate in ogni atomo, aventi raggio eguale al rispettivo raggio di van der Waals - noi la denomineremo per brevità superficie di ingombro complessivo - ha una forma non lontana dalla sferica per la molecola considerata. Nella fig. 4 sono state rappresentate tutte le distanze intermolecolari tra atomi distanti meno di $4,5 \text{ \AA}$, includendo tutte le minime distanze possibili che interessano gli atomi di carbonio dell'anello ciclopentadienilico, considerato liberamente ruotante. Le distanze interatomiche significative che interessano gli atomi di cloro sono state tutte riportate a partire dai due atomi di cloro non equivalenti, indicati in figura coi simboli $\text{Cl}_{2(3)}$ e Cl_1 . Risulta dalla figura che ogni molecola presenta almeno un contatto interatomico significativo con le sei molecole che la circondano, nella disposizione pseudoesagonale che caratterizza ogni strato.

La mutua disposizione di due strati adiacenti si realizza in modo da determinare contatti interatomici significativi tra una data molecola e altre quattro molecole di ognuno dei due strati più vicini. In tal modo si realizza un fitto sistema di contatti intermolecolari, per cui la superficie di ingombro complessivo di ogni molecola risulta a contatto con quelle di 14 molecole circostanti.

Passando all'esame dei valori delle distanze interatomiche significative, noteremo che queste risultano interessare solo gli atomi di carbonio e di cloro: questo fatto è ben interpretato considerando la forma approssimativamente sferica della superficie di ingombro complessivo, e la posizione quasi centrale degli atomi di titanio. La minima distanza C—C risulta di $3,68 \text{ \AA}$;

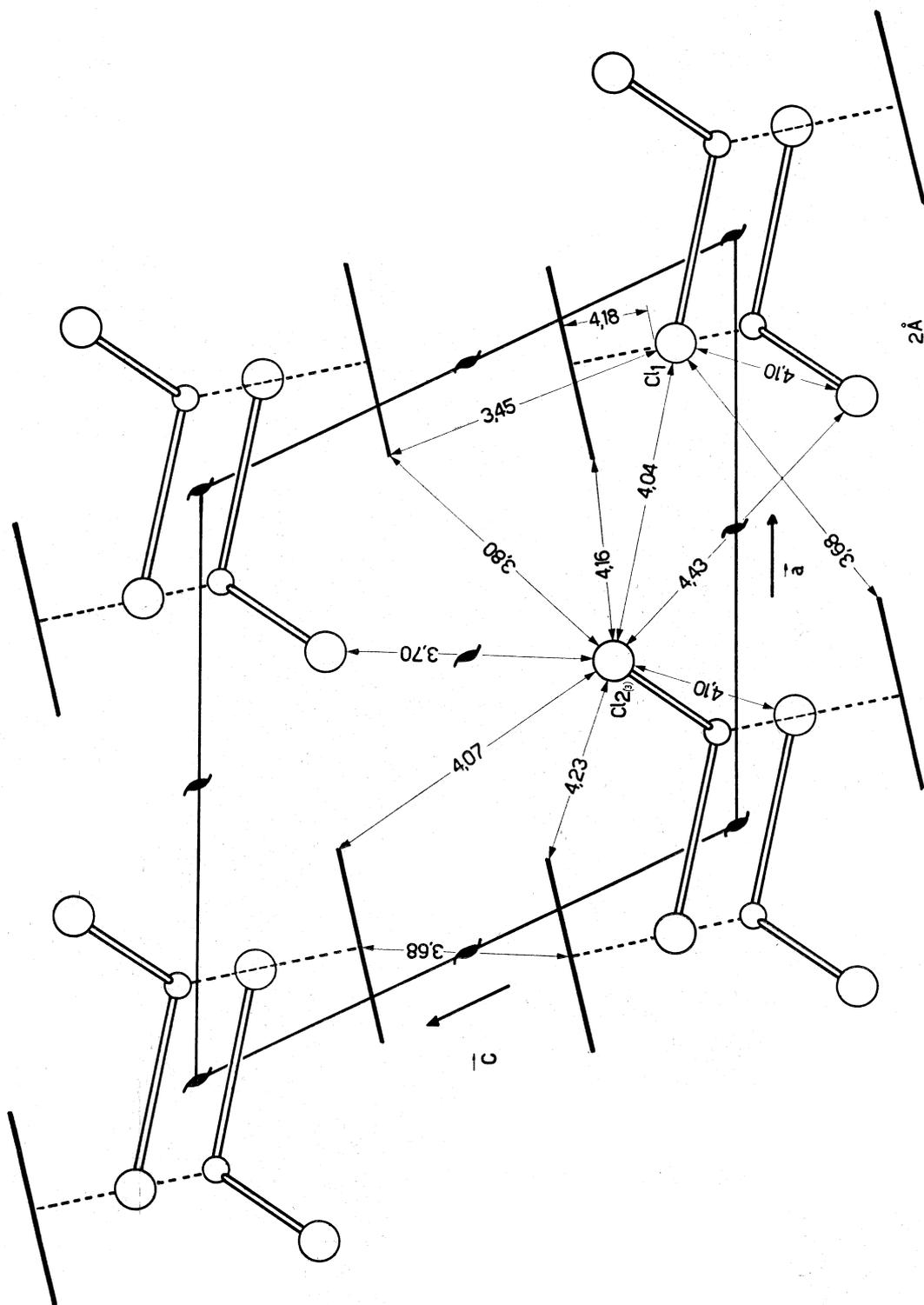


Fig. 4 - Rappresentazione della disposizione relativa delle molecole di $\text{TiCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ entro l'edificio cristallino. Sono state messe in evidenza tutte le distanze interatomiche tra molecole diverse, inferiori a $4,50 \text{ \AA}$.

essa appare ragionevole se si osserva (vedi fig. 4) che la posizione degli atomi di idrogeno non può risultare prossima alla congiungente i centri degli atomi di carbonio. Le distanze di contatto risultanti Cl—C variano da 3,7 a 4,0 Å; una sola distanza risulta essere di 3,45 Å, e tale valore, notevolmente basso, deve essere giustificato osservando che il vettore risultante risulta perpendicolare all'anello ciclopentadienilico, realizzando così condizioni ottimali di avvicinamento interatomico. Le distanze di contatto Cl—Cl risultano infine essere tutte superiori, o al più eguali, a 3,70 Å.

Gli Autori desiderano ringraziare il prof. P. Corradini per gli utili consigli loro forniti nel corso di questo lavoro.