
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE ALLEGRA, PAOLO GANIS

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 II. Il complesso $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.6, p. 438–449.

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_6_438_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* $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ e $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$. — Nota II. *Il complesso* $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$ (*). Nota di GIUSEPPE ALLEGRA e PAOLO GANIS, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

DISCUSSIONE DEL RAFFINAMENTO DAI PARAMETRI STRUTTURALI.

Come è stato riportato nella Nota già citata [7], il gruppo spaziale monoclino di questo composto è risultato essere univocamente il centrosimmetrico $P2_1/c$, in base alle estinzioni sistematiche osservate delle riflessioni con indici $(0\ k\ 0)$, $k = 2n + 1$; e $(h\ 0\ l)$, $l = 2n + 1$. La cella elementare deve contenere due molecole, in base alla determinazione sperimentale della densità ($1,75\ \text{g/cm}^3$), ed ha le seguenti costanti:

$$\begin{aligned} a &= (7,47 \pm 0,03)\ \text{\AA} & b &= (9,86 \pm 0,04)\ \text{\AA}; \\ c &= (12,58 \pm 0,05)\ \text{\AA} & \beta &= 127^\circ 56' \pm 30' \end{aligned}$$

A causa del fatto che il gruppo spaziale $P2_1/c$ contiene quattro posizioni generali [11], ogni molecola deve contenere un elemento di simmetria cristallografico. Poiché l'unico elemento di simmetria che non comporti traslazione, contenuto nel gruppo spaziale, è il centro di simmetria, la molecola deve contenere un centro di simmetria cristallografico. Questi argomenti ci portano a concludere che gli atomi costituenti l'aggruppamento (Ti—O—Ti) devono essere allineati, poiché l'atomo di ossigeno deve essere situato sul centro di simmetria.

TABELLA I.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ti	0,454	0,132	0,395
Cl ₁	0,767	0,130	0,403
Cl ₂	0,178	0,050	0,183
$\frac{1}{2}\text{O}$	0,500	0,000	0,500
C ₁	0,219	0,312	0,312
C ₂	0,445	0,360	0,369
C ₃	0,587	0,332	0,508
C ₄	0,445	0,270	0,535
C ₅	0,229	0,261	0,416

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

(**) Nella seduta del 17 novembre 1962.

Il raffinamento strutturale è stato da noi portato a termine con metodi Fourier sulle proiezioni bidimensionali ($o k l$) e ($h o l$), avendo in partenza attribuito coordinate di prima approssimazione agli atomi Ti e Cl, dedotte, come già detto, dall'esame delle corrispondenti proiezioni Patterson [7]. Dopo successive approssimazioni effettuate con criteri di *trial and error*, sono state da noi ottenute in figg. 1 e 2 le proiezioni della densità elettronica, mentre in Tabella I sono riportate le coordinate frazionali definitivamente

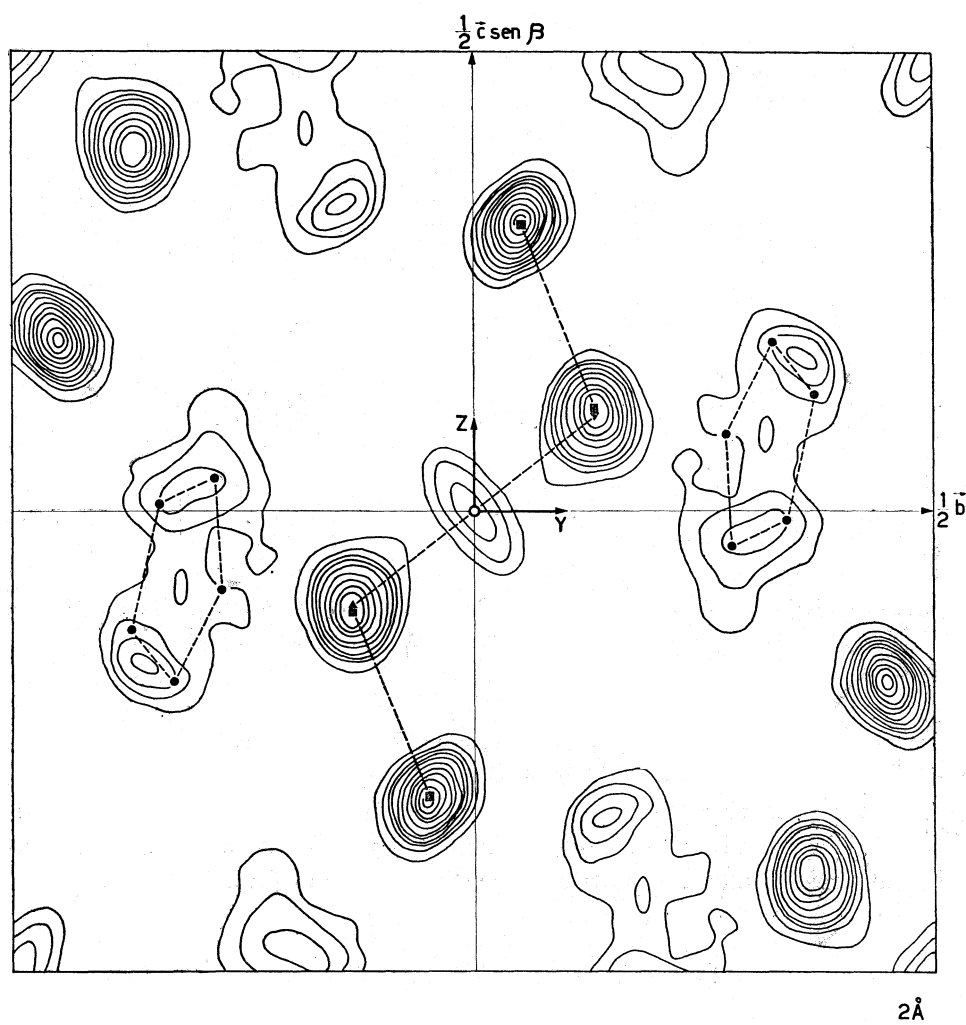


Fig. 1. — Proiezione della densità elettronica del composto $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{O}$ lungo l'asse a . Le linee di livello sono state tracciate a 4, 6, 8... $\text{el}/\text{\AA}^2$, eccetto che attorno al massimo (Ti+Cl) dove sono state tracciate a 4, 6, 8, 10, 20, 30... $\text{el}/\text{\AA}^2$. I centri degli atomi di Ti e Cl sono stati rappresentati con triangoli e quadrati anneriti, rispettivamente, mentre i centri degli atomi di C e di O sono stati rappresentati rispettivamente da tondini anneriti e da piccoli cerchi. La marcata deformazione in senso ellittico degli atomi di ossigeno è probabilmente in parte dovuta ad anisotropia di vibrazione termica di tali atomi perpendicolarmente agli assi (Ti—O—Ti).

attribuite agli atomi. Sono inoltre riportati in Tabella II i fattori di struttura calcolati e osservati per le due zone indicate; l'indice di accordo R risulta essere su entrambi di 0,19 (fattore termico complessivo: $B = 2,80 \text{ \AA}^2$). La figura 3 presenta il modello risultante della molecola, comprendente i

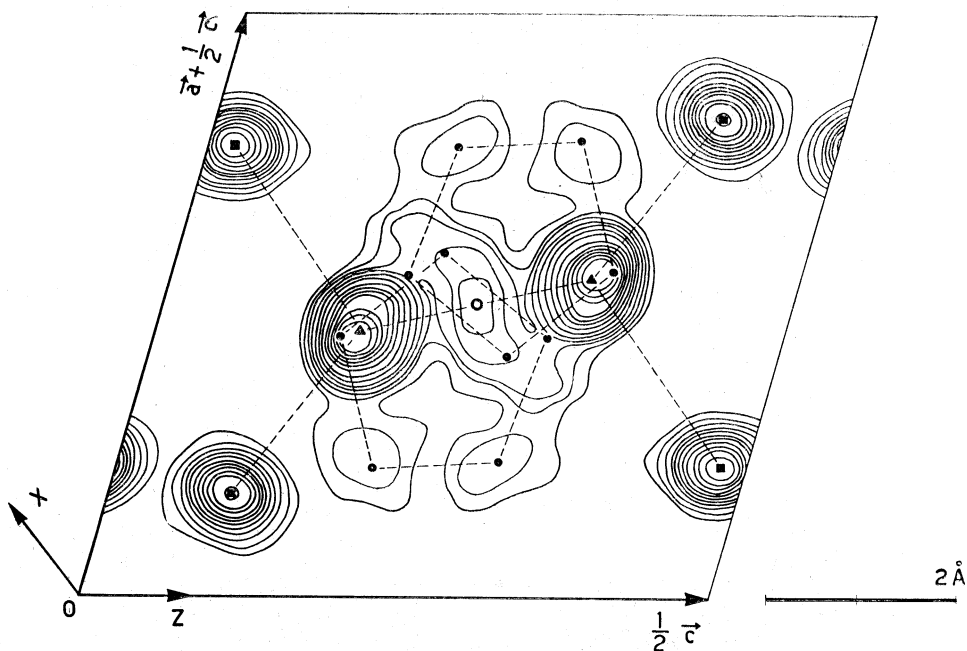


Fig. 2. - Proiezione della densità elettronica del composto $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$ lungo l'asse b .
Linee di livello e posizioni atomiche assunte, rappresentate come in fig. 1.

valori delle distanze e degli angoli di legame. L'approssimazione con la quale tali valori sono stati definiti deve ritenersi anche in questo caso di circa $\pm 0,05 \text{ \AA}$ e $\pm 2^\circ$ rispettivamente; per le distanze e gli angoli di legame dell'anello ciclopentadienilico sono stati indicati i valori medi postulati nell'analisi strutturale di altri composti contenenti tale gruppo [12].

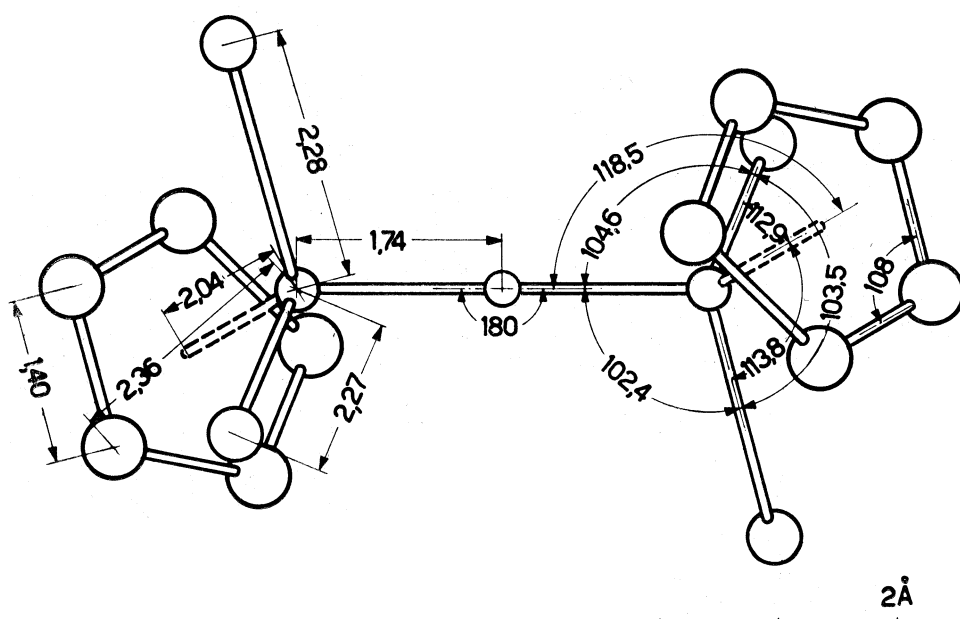


Fig. 3. - Rappresentazione proiettata della molecola del $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$, quale risulta dall'analisi strutturale allo stato cristallino. Distanze ed angoli di legame sono stati forniti in Å e in gradi, rispettivamente.

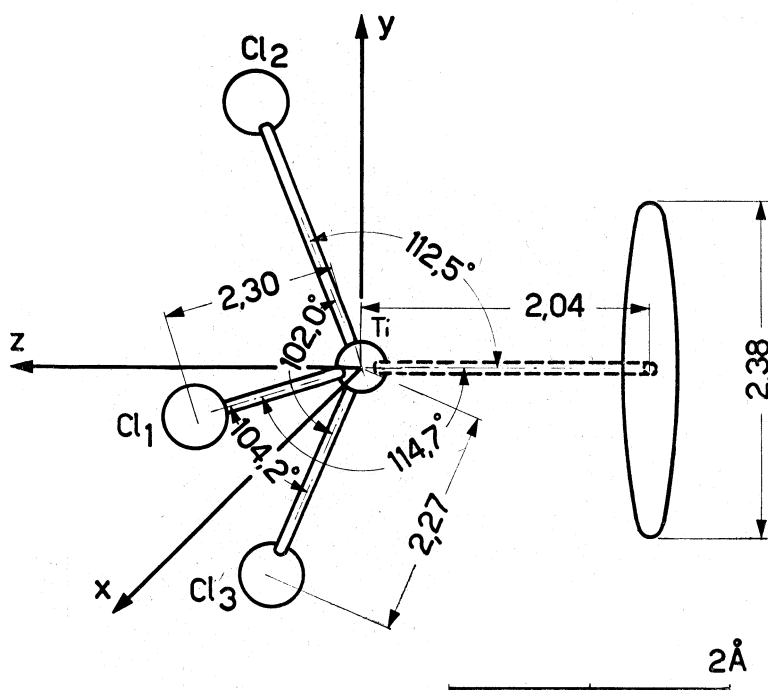


Fig. 4. - Rappresentazione proiettata della molecola del $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ quale risulta dall'analisi strutturale allo stato cristallino. Le distanze di legame sono state fornite in Å. (Figura riportata da Nota I per confronto).

TABELLA II.

(F_{calc.} ed F_{oss.} sono dati in el/molecola, B = 2,80 Å²).

o k l	F _{calc.}	F _{oss.}	o k l	F _{calc.}	F _{oss.}	o k l	F _{calc.}	F _{oss.}
0 0 0	+380	—	0 2 7	+ 33	38	0 5 5	— 27	34
0 2 0	— 14	17	0 2 8	— 10	12	0 5 6	+ 14	17
0 4 0	— 69	81	0 2 9	+ 25	12	0 5 7	— 11	10
0 6 0	+ 19	23	0 2 10	+ 2	< 9	0 5 8	+ 19	21
0 8 0	+ 33	48	0 2 11	— 17	15	0 5 9	+ 12	17
0 10 0	— 32	25	0 3 1	+ 35	25	0 5 10	+ 3	< 8
0 12 0	— 23	22	0 3 2	+ 31	48	0 6 1	+ 14	21
0 0 2	+ 43	43	0 3 3	— 53	56	0 6 2	+ 12	10
0 0 4	— 75	76	0 3 4	+ 56	60	0 6 3	+ 57	73
0 0 6	— 16	19	0 3 5	— 55	52	0 6 4	— 4	10
0 0 8	—	< 10	0 3 6	— 32	31	0 6 5	+ 7	< 10
0 0 10	+ 50	30	0 3 7	— 22	15	0 6 6	—	< 10
0 1 1	— 43	36	0 3 8	— 19	23	0 6 7	— 50	50
0 1 2	+ 105	84	0 3 9	+ 13	23	0 6 8	+ 14	< 9
0 1 3	— 31	33	0 3 10	+ 17	12	0 6 9	— 12	< 9
0 1 4	+ 39	33	0 4 1	— 26	40	0 6 10	+ 9	10
0 1 5	+ 77	73	0 4 2	— 16	15	0 7 1	— 51	54
0 1 6	— 46	44	0 4 3	+ 26	31	0 7 2	— 38	42
0 1 7	+ 4	< 9	0 4 4	+ 69	81	0 7 3	+ 21	25
0 1 8	— 43	29	0 4 5	+ 20	19	0 7 4	+ 6	10
0 1 9	— 33	23	0 4 6	+ 44	38	0 7 5	+ 24	38
0 0 10	— 1	< 9	0 4 7	— 26	21	0 7 6	+ 7	< 10
0 1 11	— 3	< 9	0 4 8	— 25	21	0 7 7	+ 11	< 10
0 2 1	— 81	75	0 4 9	+ 14	10	0 7 8	+ 13	< 9
0 2 2	— 36	44	0 4 10	— 24	16	0 7 9	— 13	17
0 2 3	— 80	84	0 5 1	+ 40	46	0 8 1	— 19	15
0 2 4	+ 8	13	0 5 2	— 89	107	0 8 2	+ 32	25
0 2 5	+ 1	11	0 5 3	— 17	17	0 8 3	— 10	< 10
0 2 6	+ 26	15	0 5 4	+ 3	< 8	0 8 4	— 33	38

Segue: TABELLA II.

$o\ k\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$o\ k\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$o\ k\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
0 8 5	+ 4	< 10	0 9 7	+ 3	< 8	0 11 2	+ 9	10
0 8 6	— 34	29	0 9 8	— 20	10	0 11 3	— 1	< 8
0 8 7	+ 4	17	0 10 1	— 18	21	0 11 4	— 1	< 7
0 8 8	+ 21	23	0 10 2	— 5	< 9	0 11 5	— 24	25
0 9 1	— 21	21	0 10 3	— 23	21	0 11 6	— 1	10
0 9 2	+ 34	42	0 10 4	+ 14	15	0 12 1	+ 11	10
0 9 3	+ 16	13	0 10 5	—	< 8	0 12 2	+ 4	< 6
0 9 4	+ 27	17	0 10 6	+ 2	< 7	0 12 3	+ 8	11
0 9 5	— 6	< 9	0 10 7	+ 14	19	0 12 4	+ 17	17
0 9 6	— 43	31	0 11 1	+ 12	17			
$h\ o\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h\ o\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h\ o\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
1 0 0	— 104	105	1 0 $\bar{6}$	+ 38	47	3 0 8	— 13	10
2 0 0	— 9	24	1 0 $\bar{8}$	— 53	52	3 0 $\bar{2}$	— 74	76
3 0 0	— 102	87	1 0 $\bar{10}$	— 33	34	3 0 $\bar{4}$	+ 11	10
4 0 0	+ 47	52	1 0 $\bar{12}$	+ 20	< 9	3 0 $\bar{6}$	+ 51	61
5 0 0	— 28	33	2 0 2	— 24	24	3 0 $\bar{8}$	+ 56	52
6 0 0	+ 11	13	2 0 4	+ 21	< 8	3 0 $\bar{10}$	— 50	45
0 0 2	+ 43	43	2 0 6	+ 10	< 10	3 0 $\bar{12}$	— 37	32
0 0 4	— 75	76	2 0 8	+ 28	27	3 0 $\bar{14}$	+ 14	14
0 0 6	— 16	19	2 0 $\bar{2}$	+ 135	140	4 0 2	+ 5	< 10
0 0 8	—	< 10	2 0 $\bar{4}$	— 6	23	4 0 4	— 38	37
0 0 10	+ 50	42	2 0 $\bar{6}$	— 18	27	4 0 6	— 1	< 8
1 0 2	+ 94	83	2 0 $\bar{8}$	+ 35	34	4 0 $\bar{2}$	+ 38	47
1 0 4	— 36	45	2 0 $\bar{10}$	— 13	< 10	4 0 $\bar{4}$	— 5	< 7
1 0 6	+ 13	< 9	2 0 $\bar{12}$	+ 7	10	4 0 $\bar{6}$	— 89	100
1 0 8	— 25	24	2 0 $\bar{14}$	+ 4	10	4 0 $\bar{8}$	— 15	21
1 0 10	— 2	< 8	3 0 2	+ 57	60	4 0 $\bar{10}$	+ 63	62
1 0 $\bar{2}$	— 43	57	3 0 4	+ 39	41	4 0 $\bar{12}$	+ 10	17
1 0 $\bar{4}$	+ 12	28	3 0 6	— 27	25	4 0 $\bar{14}$	— 9	12

Segue: TABELLA II.

$h\ o\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h\ o\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$	$h\ o\ l$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
5 0 2	+ 17	12	6 0 $\bar{6}$	—	< 10	7 0 $\bar{16}$	+ 6	14
5 0 4	— 12	< 8	6 0 $\bar{8}$	— 59	48	8 0 $\bar{2}$	+ 15	10
5 0 $\bar{2}$	— 45	32	6 0 $\bar{10}$	— 8	< 10	8 0 $\bar{4}$	— 3	< 8
5 0 $\bar{4}$	+ 8	10	6 0 $\bar{12}$	+ 28	36	8 0 $\bar{6}$	— 12	20
5 0 $\bar{6}$	+ 24	29	6 0 $\bar{14}$	+ 3	< 8	8 0 $\bar{8}$	+ 1	< 9
5 0 $\bar{8}$	— 14	< 9	6 0 $\bar{16}$	+ 2	18	8 0 $\bar{10}$	— 9	< 9
5 0 $\bar{10}$	+ 17	< 10	7 0 $\bar{2}$	— 12	20	8 0 $\bar{12}$	+ 19	21
5 0 $\bar{12}$	— 9	22	7 0 $\bar{4}$	— 29	35	8 0 $\bar{14}$	+ 8	< 9
5 0 $\bar{14}$	— 8	11	7 0 $\bar{6}$	+ 46	37	9 0 $\bar{6}$	— 23	17
5 0 $\bar{16}$	+ 11	16	7 0 $\bar{8}$	+ 48	44	9 0 $\bar{8}$	+ 13	< 7
6 0 2	— 38	26	7 0 $\bar{10}$	+ 30	23	9 0 $\bar{10}$	+ 19	18
6 0 $\bar{2}$	+ 16	22	7 0 $\bar{12}$	— 22	33	9 0 $\bar{12}$	— 9	< 6
6 0 $\bar{4}$	+ 28	36	7 0 $\bar{14}$	— 17	10			

DISCUSSIONE DELL'IMPACCHETTAMENTO MOLECOLARE NELL'EDIFICIO CRISTALLINO.

Anche l'edificio cristallino del $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$ può essere descritto in termini di impacchettamento tra strati, entro i quali le molecole hanno una disposizione parallela, mentre strati adiacenti presentano disposizione mutuamente antiparallela delle molecole stesse; gli elementi di simmetria che collegano i due tipi di strati sono un piano di simmetria con traslazione, perpendicolare agli strati, ad un asse binario con traslazione ad essi parallelo. L'orientamento degli strati (vedi fig. 5) è definito dal piano generato dagli assi a e b .

Anche per questo composto la forma delle molecole risulta tale che le distanze interatomiche di contatto, tra molecole diverse, si realizzano solo fra atomi di carbonio e di cloro. Molecole appartenenti ad uno stesso strato, ripetentesi lungo l'asse b , sono a contatto unicamente tramite gli atomi di carbonio; i rispettivi anelli ciclopentadienilici si presentano quasi affacciati lungo l'asse b , in modo tale che le distanze C—C di contatto possono assumere in questo caso valori più bassi che per il precedente composto, risultando prossime a quelle che si realizzano tra i piani reticolari adiacenti

della grafite. Non si riscontrano invece altre distanze di contatto C—C tra molecole adiacenti diversamente disposte; il sistema di distanze interatomiche risultante fa sì che ogni molecola risulti a contatto con otto molecole circostanti.

Le distanze di contatto C—C (vedi fig. 5) sono comprese fra 3,35 e 3,80 Å; la distanza minima tra atomi di carbonio di strati adiacenti è, nelle grafite,

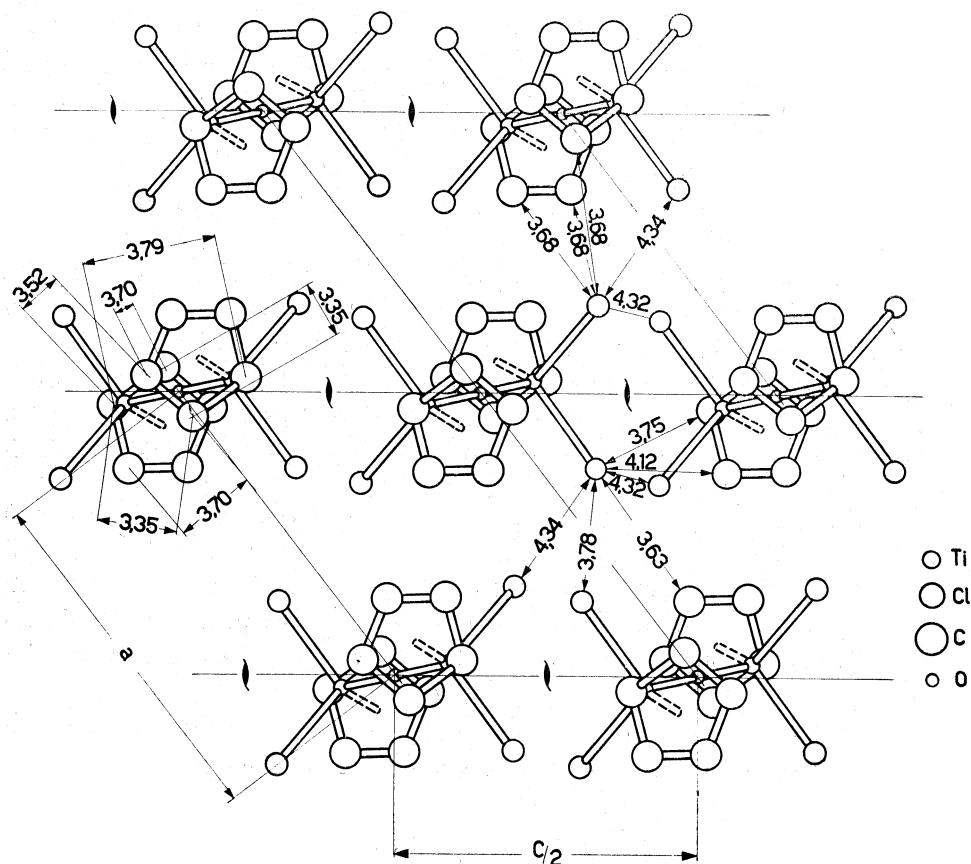
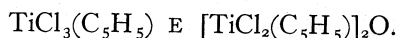


Fig. 5. — Rappresentazione della disposizione relativa delle molecole di $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$ entro l'edificio cristallino in proiezione lungo b . Sono state rappresentate tutte le distanze interatomiche più significative ($< 4,50$ Å) tra molecole diverse. Le distanze rappresentate entro la molecola a sinistra nel disegno si riferiscono a contatti interatomici tra due molecole sovrapposte lungo b .

di 3,35 Å. Il valore minimo delle distanze C—Cl è di 3,63 Å, mentre si riscontrano diversi valori di distanze tra questi atomi attorno a 3,7–3,8 Å; questi valori sono prossimi a quelli già dati per il precedente composto. La minima distanza Cl—Cl risulta infine di 3,78 Å, da confrontare con il corrispondente valore di 3,70 Å che si osserva per il $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$.

LA CONFORMAZIONE MOLECOLARE DEI COMPLESSI



Dall'esame delle figg. 3 e 4 di questa Nota, è possibile constatare che la geometria dei legami che interessano l'atomo di titanio si presenta assai simile nei due composti: infatti, l'angolo di valenza $\text{Cl}-\widehat{\text{Ti}}-\text{Cl}$ risulta essere di $103,5^\circ$ nel $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$, e si aggira mediamente attorno allo stesso valore anche nel $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$; anche il valore dell'angolo di valenza $\text{O}-\widehat{\text{Ti}}-\text{Cl}$ si avvicina a questo dato. In entrambi i casi poi il vettore Ti -(centro anello ciclopentadienilico) risulta perpendicolare al piano dell'anello, e prossimo all'asse mediano degli altri legami che interessano l'atomo di titanio, dando origine ad angoli $\text{Cl}-\widehat{\text{Ti}}$ -(centro anello) e $\text{O}-\widehat{\text{Ti}}$ -(centro anello) che sono compresi tra i valori di 113° e di $118^\circ 30'$.

La distanza $\text{Ti}-\text{C}$ risulta per entrambi i composti mediamente di $2,38 \text{ \AA}$ e la distanza Ti -(centro dell'anello ciclopentadienilico) appare essere in media di $2,06 \text{ \AA}$ [12]. In entrambe le molecole la disposizione dei ligandi attorno all'atomo di metallo risulta quindi ben corrispondente ai modelli classici di « pianostool-compounds » (composti a sgabello di pianoforte), dei quali nel nostro laboratorio sono stati studiati altri tipici esempi [2, 4, 5, 8, 9, 10].

Sulla base della geometria conformazionale delle molecole di $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ e di $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$, quale risulta dal nostro raffinamento, e sulla base degli studi compiuti da vari Autori [13 ÷ 18] sulla natura dei legami $\sigma-\pi$ presenti in molecole che contengono gruppi $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)$, riteniamo utile proporre la seguente interpretazione qualitativa del tipo di coordinazione che si verifica nei due composti sopra descritti.

Considerando dapprima la molecola del $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$, è evidente, dall'esame della fig. 4 che, a meno della diversa simmetria configurazionale dello anello ciclopentadienilico, essa può essere in prima approssimazione considerata come appartenente al gruppo di simmetria C_{3v} ; d'altronde, la distribuzione approssimativamente uniforme della densità elettronica negli orbitali degli anelli ciclopentadienilici può giustificare tale ipotesi, in accordo con le vedute di diversi autori [13, 14]. Indicando con ψ_1 , ψ_2 e ψ_3 gli orbitali atomici ibridi di tipo (sp) dei tre atomi di cloro che contribuiscono principalmente al legame (σ) $\text{Ti}-\text{Cl}$, e con a_{cp} , e_{1cp}^x ed e_{1cp}^y gli orbitali ciclopentadienilici appartenenti alle classi di simmetria molecolare A ed E rispettivamente (considerando la degenerazione rispetto agli assi x ed y – vedi fig. 4), possiamo distinguere in Tabella III gli orbitali atomici (Ti) e dei gruppi (C_5H_5) e (3 Cl), appartenenti alle diverse classi di simmetria.

Gli orbitali appartenenti alla classe e_2 non sono stati considerati, in quanto non rientrano in alcuna classe del gruppo C_{3v} ; d'altronde gli orbitali e_2 dell'anello ciclopentadienilico, la cui simmetria non rientra a tutto rigore nella classe C_{3v} , non sono occupati nello ione libero $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ a causa della

loro alta energia, e sembrano difficilmente occupabili nella molecola considerata, a causa dello scarso numero di elettroni di valenza dell'atomo di titanio.

TABELLA III.

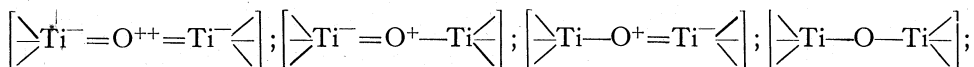
Classe di simmetria	Ti	C ₅ H ₅	3 Cl
A	$4s$; $4p_z$; $3d_{z^2}$	a_{cp}	$e_{Cl} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$
E $\left\{ \begin{array}{l} E_x \text{} \\ E_y \text{} \end{array} \right.$	$4p_x$; $3d_{xz}$	e_{1cp}^x	$e_{Cl}^x = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3)$
	$4p_y$; $3d_{yz}$	e_{1cp}^y	$e_{Cl}^y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_2 - \psi_3)$

Senza addentrarci in un esame quantitativo del problema, abbiamo ora ritenuto opportuno procedere in analogia con le vedute di Ruch [15] a proposito del tipo di coordinazione presente nel ferrocene e molecole analoghe.

Ruch ritiene che l'ibridizzazione trigonale $d_e^2 sp^3$ sull'atomo di metallo — che dà luogo a sei orbitali atomici ibridi equivalenti diretti verso i vertici di un ottaedro distorto, il quale conserva la simmetria trigonale — possa render conto delle caratteristiche essenziali della coordinazione nelle molecole di formula $Me(C_5H_5)_2$. Fondandoci inoltre sulla considerazione, confermata da vari Autori, che l'orbitale metallico $3d_{z^2}$ risulta poco efficace per il legame metallo-anello, abbiamo ritenuto di poter interpretare in modo analogo il tipo di coordinazione presente nel $TiCl_3(C_5H_5)$, utilizzando i sei orbitali atomici indicati in Tabella III — salvo l'orbitale d_{z^2} — per ottenere un'ibridizzazione $d_e^2 sp^3$ sull'atomo di titanio; i sei orbitali ibridi non sono però necessariamente tra di loro equivalenti, nel caso presente, a causa della insufficiente simmetria molecolare. Ricordando ora la geometria conformazionale della molecola (vedi fig. 4), dalla quale risultano angoli di valenza $Cl-\widehat{Ti}-Cl$ di circa 104° — valore alquanto prossimo a quello tra i legami nella coordinazione tetraedrica, che è di $109^\circ 28'$ — ci sembra ragionevole l'ipotesi che i tre ibridi diretti verso gli atomi di cloro siano costituiti prevalentemente dalla combinazione degli orbitali metallici $4s$ e $3p$ (sp^3 essendo la corrispondente ibridizzazione tetraedrica), mentre i 3 ibridi diretti verso l'anello ciclopentadienilico sarebbero costituiti dagli orbitali d_{xz} e d_{yz} , a cui si aggiunge l'orbitale ibrido prevalentemente di tipo sp^3 , non impegnato con gli atomi di cloro. Tale modo di interpretazione ci sembra in accordo con la teoria, ormai generalmente accettata [13, 15], secondo la quale la coordinazione $Me(C_5H_5)$ sarebbe prevalentemente dovuta ai legami, di tipo π , tra gli orbitali d_{xz} e d_{yz} del metallo e gli orbitali e_1 dell'anello; gli orbitali

atomici $4p$ sarebbero inoltre utilizzabili per la formazione di legami σ cogli atomi di cloro a causa dell'effetto di contrazione che su tali orbitali dovrebbe verificarsi, a causa della presenza dei ligandi Cl, fortemente elettronegativi [19, 20]. L'orbitale ibrido, prevalentemente di tipo sp^3 , diretto verso l'anello, non dovrebbe invece risultare molto efficace per la coordinazione cogli orbitali ciclopentadienilici, rispetto ai quali non sembra in grado di dar luogo ad efficace sovrapposizione [13].

Gli orbitali metallici d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} , oltre a non essere impegnati in legami di coordinazione, dovrebbero risultare privi di elettroni; nel caso del composto $[\text{TiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2\text{O}$, supponendo a priori una coordinazione sostanzialmente analoga a quella ora discussa per il composto $\text{TiCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)$, due di tali orbitali (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, oppure d_{z^2} e d_{xz} , oppure opportune combinazioni lineari di essi) appaiono in grado di sovrapporsi efficacemente a due orbitali pieni ($2p$) dell'atomo di ossigeno, diretti perpendicolarmente al legame (Ti—O), determinando quindi un certo carattere di doppio legame. Tale veduta ci sembra in accordo con quanto suggerito da Pauling [21] e discusso da Dunitz e Orgel [22] nel caso dello ione $[\text{Cl}_5\text{Ru—O—RuCl}_5]^{4-}$ [23], il quale presenta, in analogia al composto qui discusso, ed al suo analogo contenente renio in luogo di rutenio [24], collinearità tra i legami sull'atomo di ossigeno, e sensibile accorciamento delle distanze di legame (Me—O) rispetto al valore « a priori » prevedibile. Entrambi questi fatti sarebbero perciò da interpretare come collegati al parziale carattere di doppio legame nella coordinazione (Me—O); ci sembra inoltre opportuno rilevare che l'inconsueta ibridizzazione (sp), indubbiamente presente nell'ossigeno, può indurre un accorciamento delle distanze di legame semplice (Me—O), come si osserva, ad esempio, nel dimetilacetilene ($d_{\text{C—C}} = 1,47 \text{ \AA}$, in luogo di $1,54 \text{ \AA}$) [25]. In termini elettrostatici, la struttura dell'aggruppamento (Ti—O—Ti) sarebbe perciò descrivibile come risonante tra le strutture semplici;



mentre ogni deviazione dei tre atomi dalla collinearità darebbe luogo ad una perdita di energia di risonanza.

Gli Autori intendono ringraziare vivamente il prof. P. Corradini, per l'aiuto costante da lui ricevuto nello sviluppo del presente lavoro, ed il professor G. Natta per il costante incoraggiamento ricevuto.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « J. Am. Chem. Soc. », **80**, 755 (1958).
- [2] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **81**, 2271 (1959).
- [3] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **81**, 5510 (1959).
- [4] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « J. Am. Chem. Soc. », **82**, 2075 (1960).
- [5] P. CORRADINI e G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », **26**, 511 (1959).
- [6] L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO e G. ALLEGRA, « La Chimica e l'Industria », **42**, 487 (1960).

- [7] G. ALLEGRA, P. GANIS, L. PORRI, P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 30, 44 (1961).
- [8] G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 31, 241 (1961).
- [9] G. ALLEGRA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 31, 399 (1961).
- [10] G. ALLEGRA e G. PEREGO, « La Ricerca Scientifica », 31, 362 (1961).
- [11] *Intern. Tables for X-Ray Crystallography*, The Intern. Union of Crystallography, Birmingham (1952).
- [12] P. F. EILAND e R. PEPINSKY, « J. Am. Chem. Soc. », 74, 4971 (1952).
- [13] J. D. DUNITZ e L. E. ORGEL, « Nature », 171, 121 (1953); « J. Chem. Phys. », 23, 954 (1955).
- [14] E. O. FISCHER, « Rec. Trav. Chim. », 75, 629 (1956).
- [15] E. RUCH, « Rec. Trav. Chim. », 75, 638 (1956).
- [16] E. O. FISCHER, H. ÖFELE, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN e W. SEMMLINGER, « Chem. Ber. », 91, 2763 (1958).
- [17] W. MOFFITT, « Ann. Chem. Soc. », 76, 3386 (1954).
- [18] J. W. LINNETT « Trans. Far. Soc. », 52, 904 (1956).
- [19] D. P. CRAIG and C. ZAULI, « Gazz. Chim. Italiana », 90, 1700 (1960).
- [20] D. P. CRAIG, comunicazione privata.
- [21] L. PAULING, comunicazione privata riportata da MATHIESON, MELLOR and STEPHENSON in [23].
- [22] J. D. DUNITZ and L. E. ORGEL, « J. Chem. Soc. », 1953, 2594 (1953).
- [23] A. McL. MATHIESON, D. P. MELLOR and N. C. STEPHENSON, « Acta Cryst. », 5, 185 (1952).
- [24] J. C. MORROW, « Acta Cryst. », 15, 851 (1962).
- [25] G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley, & Sons, N. Y. (1955).