

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI  
**RENDICONTI**

---

VENANZIO VALENTI, PIER CARLO FANTUCCI, PIERO  
ROMITI

**Sulla struttura del triiodotristifenilfosfitorenio (III)**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 51 (1971), n.5, p. 377–380.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1971\\_8\\_51\\_5\\_377\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_51_5_377_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.** — *Sulla struttura del triiodotristifenilfosfitorenio(III)* (\*).

Nota di VENANZIO VALENTI, PIER CARLO FANTUCCI e PIERO ROMITI, presentata (\*\*) dal Corrisp. L. MALATESTA.

SUMMARY. — Electronic spectra, dipole moment, magnetic properties of  $\text{ReI}_3(\text{P}(\text{OPh})_3)_3$  are investigated with the aim of determining whether the symmetry of the complex is  $\text{C}_{2v}$  (mer) or  $\text{C}_{3v}$  (cis-fac). Experimental data suggest that the mer configuration is more probable.

In una precedente Nota (1) è stato mostrato che l'analisi degli spettri elettronici — secondo la teoria dell' « Angular Overlap Model » — e delle proprietà magnetiche dei composti di coordinazione, può portare a formulare ipotesi attendibili circa la simmetria del complesso, le energie monoelettroniche degli orbitali  $d$  del metallo, la sua elettronegatività ottica e quella dei leganti.

Scopo di questa ricerca è di estendere lo studio dei complessi  $\text{ML}_3\text{X}_3$  al triiodotristifenilfosfitorenio(III).

La sintesi di  $\text{ReI}_3(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3)_3$  è nota da lungo tempo [2] ma non ne sono state finora discusse né la struttura né le proprietà elettroniche. Tale complesso potrebbe avere simmetria  $\text{C}_{3v}$  (configurazione « cis-fac ») ovvero  $\text{C}_{2v}$  (configurazione « mer »). Per il primo caso, la teoria del « Point Bond Model » prevede per lo ione  $\text{Re(III)}$  un campo cristallino di simmetria cubica e quindi uno spettro elettronico praticamente uguale a quello di un composto ottaedrico ( $t_2^4$  a basso spin).

TABELLA I.  
*Spettro elettronico (a).*

OSSERVATO	Calc. Simm. $\text{C}_{3v}$	Calc. Simm. $\text{C}_{2v}$
	.	.
	.	.
	.	.
8000 (b)	8515	7344, 8377
9346 (b)		8948, 10474
16524 (c)	16370	
32258 (c)		

(a) Valori in  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) in riflettanza; (c) in soluzione acetonica.

(\*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Milano.

(\*\*) Nella seduta del 13 novembre 1971.

Utilizzando le matrici di energia di questa configurazione [3] e valori dei parametri simili a quelli usati per complessi analoghi [4] abbiamo calcolato le energie delle transizioni  $d-d$  (Tabella I) che però sono risultate in netto disaccordo con lo spettro osservato. In aggiunta a ciò, anche il momento dipolare previsto per la forma *cis-fac* ( $\mu = 11.5 \div 15$  D) è molto diverso da quello sperimentale ( $\mu = 8.2$  D) determinato secondo il metodo di Chatt [5]. Al contrario la forma «mer» farebbe prevedere un momento dipolare di  $\mu = 6.5 \div 8$  D.

Questo primo risultato che sembra escludere la simmetria  $C_{3v}$  ci ha indotto a considerare le proprietà ottiche e magnetiche prevedibili nell'ipotesi che il complesso abbia simmetria  $C_{2v}$  (fig. 1).

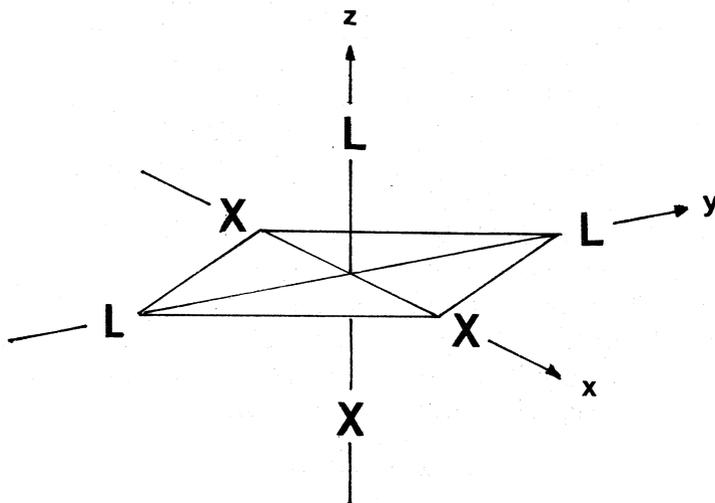


Fig. 1.

Note le funzioni polielettroniche in simmetria  $D_4$  [6] con il metodo della «descent symmetry» [7] sono state ottenute quelle in simmetria  $C_{2v}$ . Utilizzando i parametri di campo dei leganti ( $A = 4857$ ,  $A' = 20233$ ,  $B = 3607$ ,  $B' = -6835$   $\text{cm}^{-1}$ ), di repulsione elettronica ( $B = 370$ ,  $C = 1480$   $\text{cm}^{-1}$ ), di accoppiamento spin-orbita ( $Z = 2200$   $\text{cm}^{-1}$ ) e di splitting [3 b] ( $\Delta = 0$ ,  $V = 6457$   $\text{cm}^{-1}$ ) sono state calcolate, nella zona  $7 \div 10$  kK, quattro transizioni elettroniche.

Tali risultati permettono di stabilire che l'ordine degli orbitali  $d$ , in energia crescente, è il seguente:

$$b_1(d_{xz}) < a_2(d_{xy}) < b_2(d_{yz}) \ll a_1(d_{x^2-y^2}), a_1(d_{z^2}).$$

Lo spettro sperimentale presenta due sole bande assegnabili a transizioni  $d-d$  (8000 e 9436  $\text{cm}^{-1}$ ), mentre il calcolo ne prevede quattro: crediamo che l'apparente disaccordo sia dovuto alla bassa risoluzione delle due bande osservate che devono essere probabilmente considerate come sovrapposizione di più componenti.

Assegnamo le transizioni a più alta energia ed intensità ( $\epsilon_{\text{mol}} > 10^4$ ) a trasferimenti di carica dai leganti ( $\pi$ , oppure  $\sigma_p$ ) agli orbitali  $\pi$  del metallo ( $16529 \text{ cm}^{-1}$ ) e dal metallo ad orbitali  $\pi^*$  dei leganti ( $32258 \text{ cm}^{-1}$ ), come è prevedibile da uno schema qualitativo di orbitali molecolari e sulla base dell'assegnazione proposta ad altri Autori per complessi analoghi [8].

Dall'energia del primo trasferimento di carica è possibile calcolare per il renio(III) un'elettronegatività ottica  $\chi_{\text{opt.}} = 2.1$ , valore in accordo con il basso stato di ossidazione del metallo [9].

TABELLA II.

<i>Suscettività magnetiche osservate</i>			
T(°K) . . . . .	112	198.5	293.3
$\chi_M^{\text{corr.}}$ . . . . .	1472.3	1284.4	1190.5
<i>Suscettività magnetiche calcolate</i>			
T(°K) . . . . .	100	200	300
$\chi_z \cdot 10^6$ . . . . .	1759	1756	1720
$\chi_x \cdot 10^6$ . . . . .	2506	2500	2454
$\chi_y \cdot 10^6$ . . . . .	80	80	80
$\bar{\chi}_M \cdot 10^6$ . . . . .	1448	1445	1418

In Tabella II sono riportati alcuni dati sperimentali di suscettività magnetica molare, corretta per il diamagnetismo, rilevati nell'intervallo di temperatura 112–293 °K: queste misure, dato il basso momento magnetico del composto, sicuramente sono affette da un forte errore. Da queste si ricava che, entro l'intervallo di temperatura considerato, la suscettività magnetica è praticamente costante:  $\bar{\chi}_M = (1336 \pm 200) \cdot 10^{-6}$ , come previsto da Griffith [10].

Se si accetta, oltre ai valori dei parametri già utilizzati, anche il valore  $K = 0.5$  per la costante di Stevens, utilizzando l'operatore magnetico [11] si ottengono i risultati di Tabella II: in accordo con il dato sperimentale, il calcolo conclude che  $\chi_M$  è indipendente dalla temperatura. Tale risultato è stato ottenuto con un valore molto basso della costante K, indice di grande delocalizzazione come fa prevedere l'alto potere  $\pi$  accettore del legante  $P(C_6H_5)_3$ .

Lo spettro infrarosso presenta due bande a 213 e 190  $\text{cm}^{-1}$  seguite da una spalla a 174  $\text{cm}^{-1}$  che si possono assegnare a stiramenti Re–I. Il numero e la intensità delle bande è in accordo con quanto previsto dall'analisi vibrazionale di un complesso  $C_{2v}$ , ma poiché lo spettro è stato registrato in solido non possiamo ritenere probante tale risultato.

Si può dunque concludere che la simmetria più probabile è quella  $C_{2v}$  (« mer »). Crediamo che esami strutturali o spettri di risonanza nucleare del  $^{31}\text{P}$  possano validamente confermare questa ipotesi.

#### PARTE SPERIMENTALE

Il composto è stato preparato secondo la letteratura [2]. Gli spettri vibrazionali sono stati registrati su apparecchio Perkin-Elmer mod. 301. Gli spettri elettronici sono stati registrati in riflettanza su solido ed in assorbanza su soluzioni acetoniche con apparecchio Beckman DK2A. Le misure magnetiche sono state condotte secondo il metodo di Gouy.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. ARANEO, V. VALENTI, F. CARIATI e A. SGAMELLOTTI, « Ann. Chim. », 60, 768 (1970).
- [2] M. FRENI e V. VALENTI, « Gazz. Chim. Ital. », 90, 1436 (1960).
- [3 a] J. S. GRIFFITH, *The Theory of transition-Metal Ions*, Cambridge 1961, p. 282.
- [3 b] *Ibidem*, p. 364.
- [4] F. CARIATI, F. MORAZZONI, A. SGAMELLOTTI e V. VALENTI, « Inorg. Chim. Acta », in press.
- [5] J. CHATT, « J. Chem. Soc. », 3066 (1951).
- [6] F. MORAZZONI, F. CARIATI e V. VALENTI, « Acad. Naz. Lincei, Rend. Sc. Fis. Mat. e Nat. », 49, 289 (1970).
- [7] C. J. BALLHAUSEN, *Introduction to ligandfield theory*, McGraw-Hill 1962, p. 87.
- [8] A. A. ORIO, B. B. CHASTAIN e H. B. GRAY, « Inorg. Chim. Acta », 3, 8 (1969).
- [9] C. K. JØRGENSEN, *Solid State Phys.* 13, 376 (1962).
- [10] B. N. FIGGIS, J. Lewis in *Progress in Inorg. Chem.*, (Cotton Ed.), vol. 6, 1964.