
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIOVANNI MINGHETTI, FLAVIO BONATI, GUIDO
BANDITELLI

Sulla capacità delle formammidine e dei formimmidoeteri a fungere da leganti

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.5, p. 503–505.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_5_503_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.

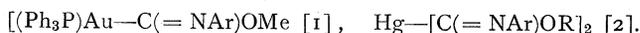
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

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

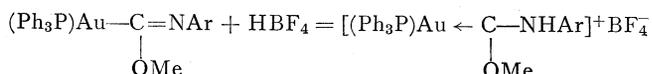
Chimica. — *Sulla capacità delle formammidine e dei formimmi-doeteri a fungere da leganti.* Nota preliminare di GIOVANNI MINGHETTI, FLAVIO BONATI e GUIDO BANDITELLI, presentata (*) dal Corrisp. L. MALATESTA.

SUMMARY. — Several new complexes of $\text{HC}(=\text{NR})(\text{NHR})$ and $\text{HC}(=\text{NR})(\text{OR}')$, ($\text{R} = p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) are described. They are the first example of formamidine and formimidate complexes obtained directly.

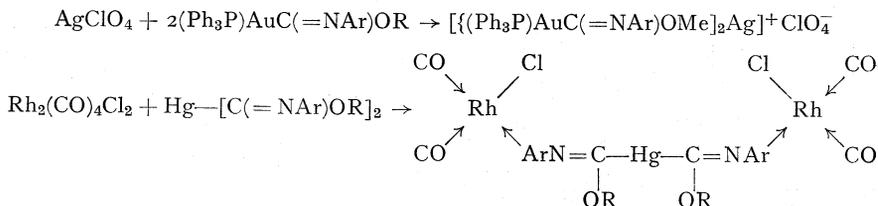
Nel corso dell'indagine sulla reattività di complessi isonitrilici abbiamo recentemente descritto diversi tipi di composti contenenti la funzione $\text{M}-\text{C}(=\text{NR})\text{OR}'$, quali



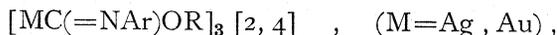
Gli atomi d'azoto di tale funzione sono risultati basici e donatori; essi, infatti, possono essere protonati dando complessi carbenici [2]



oppure possono fungere da leganti azotati organometallici [3], p.e.:



In altri casi, infine, possono dar luogo ad autocomplessi con formazione di trimeri



o di oligomeri



I gruppi $\text{M}-\text{C}(=\text{NR})\text{OR}'$ e $\text{M}-\text{C}(=\text{NR})\text{NHR}'$, possono essere considerati C-derivati metallici di molecole organiche semplici come i formimmi-doeteri $\text{HC}(=\text{NR})\text{OR}'$ e le formammidine $\text{HC}(=\text{NR})(\text{NHR}')$.

Ancorché sia ben noto che tali molecole organiche hanno carattere basico assai spiccato, il loro impiego come leganti è pressoché sconosciuto [6], l'unico esempio di prodotto di addizione noto essendo $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{ammidina})_2$,

(*) Nella seduta del 26 novembre 1973.

peraltro assai instabile [7]; un analogo complesso di renio, $\text{ReCl}_4(\text{ammidina})_2$ [8], è stato ottenuto per azione di un'ammina su di un nitrile coordinato ma non per addizione diretta del legante.

Abbiamo quindi deciso di studiare le caratteristiche donatrici di tali molecole organiche e qui riferiamo i primi risultati relativi a derivati della N,N' -di-*p*-toluilformammidina e del N -*p*-toluil-O-etil-formimmidoetere con metalli come cadmio, argento, cobalto e rodio.

I complessi ottenuti, riportati in Tabella, provano che tali leganti possono fungere da buoni donatori σ in molti casi.

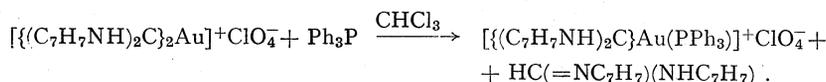
TABELLA

COMPOSTO (*)	p.f. (°C)	$\nu_{\text{(C=N)}}$	SPETTRI ELETTRONICI (CHCl_3)		ALTRI DATI
			λ	ϵ	
L_2CoCl_2 azzurro	148°	1650 cm^{-1} (CHCl_3)	632 592 <i>sp</i> 308 <i>sp</i> 296 <i>sp</i> 281	750 500 32000 47900	$\mu = 4,8 \text{ M.B.}$ monomero in benzene
$[\text{LH}^+]_2[\text{CoCl}_4^-]$ turchese	200° dec.	1690 cm^{-1} (nujol)	673 632 <i>sp</i> 596 <i>sp</i>	428 322 197	$\Lambda = 92 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in acetone, 25° C $4,57 \times 10^{-4} \text{ M}$
L_2CdBr_2 bianco	168°	1640 cm^{-1} (nujol)			
$(\text{CO})_2\text{RhCl}$ giallo pallido	114° dec.	1645 cm^{-1} (nujol)			$\nu_{\text{(CO)}}: 2005, 2075 \text{ cm}^{-1}$ monomero in benzene
$[\text{L}_2\text{Ag}]^+\text{BF}_4^-$ bianco	152°	1650 cm^{-1} (nujol)	285,5 310,7 <i>sp</i> 302,7 <i>sp</i>	43100	$\Lambda = 146 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in acetone, 25° C $9,3 \times 10^{-4} \text{ M}$
$[\text{L}'_2\text{Ag}]^+\text{BF}_4^-$	104° dec.	1650 cm^{-1} (nujol)			$\Lambda = 154 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ in acetone, 20° C $1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$

(*) $\text{L} = \text{HC}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)$; $\text{L}' = \text{HC}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Ciò risulta, per esempio, confrontando le frequenze di stiramento carbonilico nel complesso di rodio(I), $(\text{CO})_2\text{RhCl}(\text{ammidina})$, con quelle di analoghi complessi con tipici leganti sigma come ammine o nitrili [9].

Le formammidine sono isomere ai diamminocarbeni che si ottengono per azione di ammine su isonitrili coordinati: $\text{RNC} + \text{RNH}_2 \rightarrow : \text{C}(\text{NH-R})_2$ e possono, tra l'altro, essere ottenute per spostamento e isomerizzazione di tali unità carbeniche coordinate:



I complessi dei due tipi di legante sono però ben diversi e sono facilmente distinguibili sulla base dei dati spettroscopici: nello spettro i.r. infatti i complessi carbenici hanno una forte banda ($\nu_{C=N}$) al di sotto di 1600 cm^{-1} , i complessi formammidinici al di sopra di tale valore ($1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Inoltre negli spettri di risonanza magnetico nucleare dei complessi formammidinici è evidente la presenza di un idrogeno formilico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. MINGHETTI e F. BONATI, «Gazzetta», *102*, 205 (1972).
- [2] G. MINGHETTI, F. BONATI e M. MASSOBRIO, «J. C. S. Chem. Comm.», 260 (1973).
- [3] F. BONATI e G. MINGHETTI, «J. Organometal. Chem.», *60*, C43 (1973).
- [4] G. MINGHETTI e F. BONATI, «Angew. Chem.», *84*, 482 (1972).
- [5] F. BONATI e G. MINGHETTI, «J. Organometal. Chem.», *59*, 403 (1973).
- [6] *The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond*, S. Patai ed., Interscience, 1970, London.
- [7] W. BRADLEY e I. WRIGHT, «J. Chem. Soc.», 640 (1956).
- [8] G. ROUSCHIAS e G. WILKINSON, «J. Chem. Soc. (A)», 489 (1968).
- [9] p.e. R. UGO, F. BONATI e M. FIORE, «Inorganica Chimica Acta», *2*, 473 (1968).