
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MARIA FRENI, PIERFRANCESCO ROMITI

Sulla reazione del direniodecacarbonile in alcali

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.5, p. 515–517.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_5_515_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

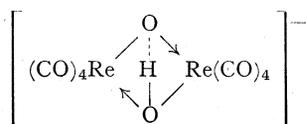
<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Sulla reazione del direniodecacarbonile in alcali* (*).

Nota preliminare di MARIA FRENI e PIERFRANCESCO ROMITI, presentata (**) dal Corrisp. L. MALATESTA.

SUMMARY. — The reaction of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ with potassium hydroxide in methanolic solution is investigated. Tri- μ -alkoxy and tri- μ -hydroxo-hexacarbonyldirhenate(I), of formula $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{OR})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ (with $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}$) have been isolated and characterized.

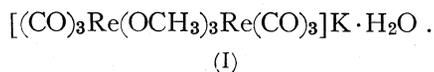
In una monografia del renio del 1966 [1], viene riportata una reazione, desunta da un lavoro di Hieber del 1956, riguardante il comportamento del direniodecacarbonile in alcali. Prodotto della reazione è un composto salino ad anione binucleare, per il quale è ipotizzata una struttura del tipo:



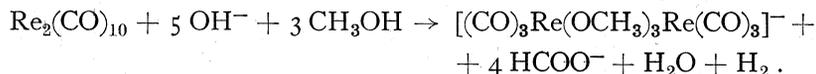
con un legame di idrogeno tra l'ossigeno dell'idrossido e l'altro atomo di ossigeno. Il composto però manca di dati chimico-fisici essenziali alla sua caratterizzazione, come I.R. ed N.M.R., tali cioè da rendere la sua formulazione convincente.

Inoltre le condizioni di reazione fanno prevedere la possibilità di ottenere idrurocarbonili. Perciò in un primo tempo, abbiamo riprodotto la reazione del direniodecacarbonile in ambiente basico, con il metodo descritto da Hieber [2] ma non siamo mai riusciti ad isolare alcun composto che presenti l'analisi corrispondente a quello da lui formulato.

Il composto che noi isoliamo nelle laboriose condizioni di reazione da lui descritte, si ottiene anche in condizioni più semplici e presenta un'analisi corrispondente al tri- μ -metossoesacarbonildirenato di potassio:



La reazione che avviene nel nostro caso è probabilmente la seguente:



Il gas svolto dalla reazione corrisponde alla quantità prevista dalla stechiometria della reazione.

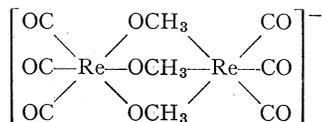
(*) Lavoro eseguito nel «Centro di studio per la sintesi e la struttura dei composti di metalli di transizione nei bassi stati di ossidazione del C.N.R.», Istituto di Chimica Generale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 26 novembre 1973.

Le caratteristiche chimico-fisiche del sale (I) sono pure quelle previste: è diamagnetico come tutti i composti di renio + 1, e si comporta come una elettrolita uni-univalente. Il suo spettro I.R., in soluzione acetonica, presenta due bande forti nella zona caratteristica dello stiramento del legame C—O: una a 1990 cm^{-1} ed una larga a 1870 cm^{-1} . Nelle stesse condizioni il suo spettro Raman presenta due bande forti: una a 2006 cm^{-1} ed una a 1865 cm^{-1} . Lo spettro I.R. in nujol, presenta inoltre due bande deboli nella zona caratteristica degli stiramenti O—H (3620 cm^{-1} e 3320 cm^{-1}) ed un'altra larga banda a 1040 cm^{-1} dovuta all'aggruppamento —OCH₃.

Lo spettro N.M.R., in soluzione deuteroacetonica rivela la presenza di due bande: una a $\tau\ 5,83$ e l'altra a $\tau\ 6,98$, la seconda meno intensa, ed in rapporto 4,5 : 1. La prima è caratteristica degli idrogeni dei gruppi metossilici, la seconda degli idrogeni dell'acqua di cristallizzazione. Infatti mentre quest'ultima banda migra a τ più bassi quando si tratta la soluzione deuteroacetonica con acido trifluoroacetico, la banda a τ minore viene non solo splittata, ma anche spostata a τ poco più elevati, a causa dell'idrolisi dei gruppi metossilici.

Una tale situazione spettroscopica è in accordo con una struttura D_{3h} del tipo:



nella quale i tre gruppi —OCH₃ sono equivalenti. Un confronto tra le giaciture delle bande dello spettro I.R. e Raman consente di osservare che la banda A_1' Raman attiva scompare come previsto, ruotando di 90° il piano della luce polarizzata. La non coincidenza dei valori tra le frequenze I.R. e Raman, ci fa ritenere che sia esatta la previsione fatta per una struttura D_{3h} . Nel caso fosse stata preponderante la simmetria locale C_{3v} , avremo dovuto osservare una perfetta coincidenza tra i valori delle bande nei due spettri. Infatti per questa simmetria sono previste due bande, una del tipo A_1 ed una di tipo E entrambe I.R. e Raman attive.

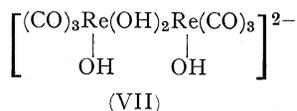
Del composto (I) si è ottenuto anche il sale di tetrametilammonio(II).

Quando la reazione di formazione del composto (I), avviene in ambiente etanolo, il primo prodotto che si isola è un tri- μ -etossocomposto $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{OEt})_3\text{Re}(\text{CO})_3]\text{K}$ (III) di cui si è ottenuto anche il sale di tetrametilammonio(IV), le cui caratteristiche chimico-fisiche sono del tutto corrispondenti alle previsioni.

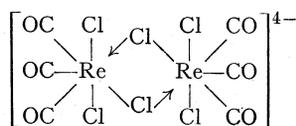
Il gruppo —OEt, diversamente da quanto avviene per i composti analoghi dei metalli del VI gruppo, risulta particolarmente mobile, tanto che lo si può sostituire con il metossile, bollendo a ricadere in metanolo.

Se si aggiunge alla soluzione del composto (I) un sale di tetrabuttilammonio o di cesio, il composto che si isola in entrambi i casi, contiene tre aggruppamenti —OH, ossia è un tri- μ -idrossoesacarbonildirenato(V), (VI).

Ricristallizzando il composto (I) per aggiunta di acqua, si ottiene, come sale di tetrametilammonio, un di- μ -idrossoesacarbonil-di-idrossodirenato di formula:



Come era da attendersi, i tri- μ -alcossocomposti con acidi alogenidrici danno composti aventi atomi di alogeno a ponte: in presenza di un eccesso di acido cloridrico, infatti, si isola un composto di formula minima $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}_3]^{2-}$. Un composto che presenta la stessa formula è già noto, ma manifesta solubilità diverse da quello da noi ottenuto, che è praticamente insolubile in tutti i solventi organici. Una possibile spiegazione è, che partendo da composti con OH a ponte, si formino ponti di alogeno, e che perciò l'anione sia dimero, del tipo:



con due atomi di renio (+1) eptacoordinati. Le misure di conducibilità non hanno potuto essere effettuate a causa della sua insolubilità.

I μ -alcossocomposti, che noi otteniamo per la via qui descritta, sono già stati ottenuti da Ginsberg [3], trattando il nonaidruorenoato di potassio KReH_9 con ossido di carbonio in etanolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. D. PEACOCK, *The Chemistry of Technetium and Rhenium*. Elsevier (1966).
 [2] W. HIEBER e L. SCHUSTER, «Z. Anorg. Allgem. Chem.», 285 (1956), 205; 287 (1956), 214.
 [3] A. P. GINSBERG e M. J. HAWKES, «J. Am. Chem. Soc.», 90, 5930 (1968).