
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIA FRENI, PIERFRANCESCO ROMITI

Reazione del p-tolilisocianuro su composti di Renio (V)

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.6, p. 708–710.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_6_708_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. — *Reazione del *p*-tolilisocianuro su composti di Renio(V) (*).*
Nota di MARIA FRENI e PIERFRANCESCO ROMITI, presentata (**) dal
CorrISP. L. MALATESTA.

SUMMARY. — New rhenium compounds, of formula $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{P}\phi_3)_2(\text{CNR})\text{I}]\text{I}$ (II), $\text{ReO}(\text{OEt})(\text{P}\phi_3)(\text{CNR})\text{I}_2$ (III), and $[\text{ReO}_2(\text{P}\phi_3)_2(\text{CNR})_2]\text{I}$ (V), with $\text{CNR} = p$ -tolylisocyanide, have been prepared and characterized. Their magnetic properties and I.R. spectra are given.

In questi ultimi anni si è isolato un numero particolarmente elevato di complessi di renio con leganti di tipo basico. Tuttavia con leganti quali gli isocianuri, i composti noti di questo metallo sono limitati ai sali di esaisocianurorenio(I) [1]. Ora la facilità con cui i composti di renio in soluzione reagiscono con l'ossido di carbonio, dando luogo per esempio a carbonilmetallati, e la ben nota affinità esistente fra l'ossido di carbonio e gli isocianuri, ci hanno indotto ad estendere la ricerca. Si è dapprima indagato sulla reazione che avviene tra i derivati di renio(V) ed il *p*-tolilisocianuro: si sono isolati composti in cui il metallo presenta ancora numero di ossidazione 5, senza che sia avvenuta alcuna riduzione. In questo caso, e diversamente da quanto avviene con ossido di carbonio [2], gli isocianuri si comportano sostituendo leganti diversi a seconda del solvente.

Il derivato di Re^{V} diiodoossoetossobis(trifenilsosfina)renio $\text{ReO}(\text{OEt})(\text{P}\phi_3)_2\text{I}_2$ (I), viene trattato con *p*-tolilisocianuro $\text{C}_7\text{H}_7\text{NC}$ a caldo, in due solventi diversi ed entrambi polari:

1) In etanolo si isola un composto cristallino, arancione, diamagnetico, di formula $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{P}\phi_3)_2(\text{CNR})\text{I}]\text{I}$ (II), che si comporta come un elettrolita uni-univalente. La natura ionica di questo composto è stata messa in evidenza dall'ottenimento dei tetrafenilborato e perclorato corrispondenti.

Il suo spettro I.R. in nujol presenta una forte e netta banda caratteristica dello stiramento del legame C—N a 2188 cm^{-1} e quelle dei legami Re—O e Re—OEt a 919 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} rispettivamente.

Questo composto era già stato da noi ottenuto [2] ed erroneamente formulato come $[\text{Re}(\text{P}\phi_3)_2(\text{CNR})\text{I}]\text{I}$ solo sulla base dell'analisi C, H, N e delle misure di conducibilità. Non eravamo stati in grado di registrare il suo spettro I.R. che è assai indicativo per l'evidenza del legame Re—O.

2) In acetone il composto (I) dà luogo ad un composto cristallino verde, diamagnetico, non elettrolita, di formula $\text{ReO}(\text{OEt})(\text{P}\phi_3)(\text{CNR})\text{I}_2$ (III).

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

(**) Nella seduta del 26 novembre 1973.

Il suo spettro I.R. in nujol presenta le bande caratteristiche del legame C—N a 2190 cm^{-1} e quelle caratteristiche dei legami Re—O e Re—OEt a 902 cm^{-1} , 950 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} rispettivamente.

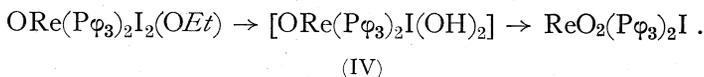
Come si può vedere da questi due esempi, la natura del solvente è determinante sul tipo di composto che si isola: quando il solvente è etanolo viene sostituito, probabilmente con un meccanismo di tipo S_N , [3], uno dei due legami renio-iodio; quando invece il solvente è l'acetone, inaspettatamente l'isocianuro si sostituisce ad una molecola di trifenilfosfina.

Si può ritenere che a causa dell'ingombro sterico dell'isocianuro, sia assai poco probabile che questo formi intermediamente un composto epta-coordinato, come un meccanismo S_{N_3} richiederebbe.

Si pensa tuttavia che la reazione di attacco possa essere preceduta da una particolare isomerizzazione del composto (I) dovuta al solvente, che faciliti il distacco di una molecola di trifenilfosfina.

La formazione di un composto ionico in etanolo, e di un composto neutro in acetone, può essere posta in relazione al diverso potere ionizzante dei due solventi.

Il corso della reazione in acetone, è, come già accennato, inatteso, poiché la facile aggredibilità di uno dei due legami renio-iodio del composto di partenza (I) da parte di leganti basici, era già risultata [4] dalla reazione che la soluzione acetonica di quest'ultimo dà luogo con acqua:



Il composto (IV) che così si ottiene [4], lo pensiamo originato dall'idrolisi dei legami Re—OEt e Re—I con successiva perdita di una molecola d'acqua.

(IV) trattato a sua volta con isocianuro dà luogo ad un transdiOSSO composto $[\text{ReO}_2(\text{P}\phi_3)_2(\text{CNR})_2]\text{I}$ (V), dello stesso tipo di quello che si ottiene con altri leganti basici, quali la piridina e l'1,2-bis(difenilfosfina)etano.

Il composto (V) è un derivato di Re^V cristallino, giallo, diamagnetico, che si comporta da elettrolita uni-univalente. La sua natura ionica è stata ulteriormente messa in evidenza dall'ottenimento del tetrafenilborato corrispondente. Il suo spettro I.R. in nujol presenta la banda caratteristica dello stiramento del legame C—N a 2175 cm^{-1} e quella del legame O—Re—O a 800 cm^{-1} . La frequenza di stiramento del legame C—N dell'isocianuro coordinato al metallo cade ai numeri d'onda maggiori di quelli dovuti alla stessa frequenza dell'isocianuro puro (2150 cm^{-1}). Ciò accade anche nel caso degli isocianuri di platino [5] e viene giustificato dalla totale mancanza di retrodonazione da parte del metallo al legante. Nel nostro caso il numero di ossidazione elevato del renio contribuisce a rendere valida questa ipotesi.

Tutti i tentativi per ridurre gli alogenocomplessi di renio contenenti anche trifenilfosfina, con isocianuri, sia a secco, sia in solvente in presenza di tetraidrogenoborato di sodio, hanno consentito solo l'isolamento del com-

posto di Re^{I} già noto $[\text{Re}(\text{CNR})_6]\text{I}$ [6], senza che si siano potuti isolare composti di sostituzione intermedia, in cui il metallo manifesti un basso numero di ossidazione.

PARTE SPERIMENTALE

Iodoossoetosop-tolilisocianurobis(trifenilfosfina)renio ioduro (II).

A 1 grammo di composto (I) sospeso in 20 ml di etanolo si aggiungono 0,115 g di *p*-tolilisocianuro ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NC}$) (rapporto molare 1 : 1), e si porta all'ebollizione sotto agitazione. Per raffreddamento della soluzione arancione ottenuta, si isola un composto (resa 85 %) cristallino arancione, diamagnetico, con p.f. = 125°C , che ha un'analisi corrispondente al composto (II). (Calc. C 48,35, H 3,68, N 1,23; trov. C 47,83, H 3,56, N 1,28).

Prove di conducibilità hanno dato esito positivo: $\Lambda_{\text{M}} = 17,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ in soluzione nitrobenzenica 10^{-3}M ; $\Lambda_{\text{M}} = 97,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ in soluzione acetonica 10^{-3}M .

È solubile in cloroformio, cloruro di metilene, acetone, nitrobenzene, etanolo a caldo; insolubile negli altri comuni solventi organici.

Diiodossoetosop-tolilisocianurotrifenilfosfinarenio (III).

A un grammo di (I) sospeso in 20 ml di acetone si aggiungono 0,115 g di *p*-tolilisocianuro (rapporto molare 1 : 1) e si porta all'ebollizione sotto agitazione. Per raffreddamento precipita un composto cristallino (resa 75 %) verde, diamagnetico con p.f. = 150°C , che ha un'analisi corrispondente al composto (III). (Calc. C 38,20, H 3,07, N 1,59; trov. C 38,38, H 2,88, N 1,60).

Prove di conducibilità hanno dato esito negativo. È solubile in cloroformio, cloruro di metilene, benzene, nitrobenzene; insolubile negli altri comuni solventi organici.

Trans-diossodi(p-tolilisocianuro)bis(trifenilfosfina)renio ioduro (V).

A un grammo di (IV) sospeso in 20 ml di acetone si aggiungono 0,230 g di *p*-tolilisocianuro (rapporto molare 1 : 2), e si porta a ricadere sotto agitazione. Per raffreddamento della soluzione precipita un composto (resa 66 %) cristallino, giallo, diamagnetico, con p.f. = 127°C , che ha un'analisi corrispondente al composto (V). (Calc. C 56,60, H 3,98, N 2,54, O 2,90; trov. C 55,90, H 3,80, N 2,45, O 2,94). Prove di conducibilità hanno dato esito positivo: $\Lambda_{\text{M}} = 17,6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$ in soluzione nitrobenzenica 10^{-3}M .

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. MALATESTA e F. BONATI, *Isocyanide complexes of metals*. J. Wiley, London (1969).
- [2] M. FRENI e V. VALENTI, « Gazz. Chim. It. », 90, 1436 (1960).
- [3] F. BASOLO e R. G. PEARSON, *Mechanism of inorganic reactions*. J. Wiley and Sons, New York (1958).
- [4] M. FRENI, D. GIUSTO, P. ROMITI e G. MINGHETTI, « Gazz. Chim. It. », 99, 286 (1969).
- [5] F. BONATI e G. MINGHETTI, « J. Organomet. Chem. », 24, 251 (1970).
- [6] M. FRENI e V. VALENTI, « Gazz. Chim. It. », 91, 1352 (1961).