
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

PAOLO DAPPORTO, LUIGI SACCONI, PIERO STOPPIONI

**Sintesi e caratterizzazione roentgenografica di
alckil-complessi pentacoordinati di nichel(II) con
fosfine ed arsine terziarie**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 60 (1976), n.5, p. 641–643.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_60_5_641_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. — *Sintesi e caratterizzazione roentgenografica di alchil-complessi pentacoordinati di nichel(II) con fosfine ed arsine terziarie.*
Nota di PAOLO DAPPORTO (*), LUIGI SACCONI (*) e PIERO STOPPIONI (**), presentata (**) dal Corrisp. L. SACCONI.

SUMMARY. — The cationic five-coordinated nickel(II) compounds with the tripod tetradentate ligands tris(2-diphenylphosphinoethyl)amine, np_3 , tris(2-diphenylarsinoethyl)amine, nas_3 , and tris(2-diphenylphosphinoethyl)phosphine, pp_3 , having the general formula $[\text{NiR(L)}]\text{BPh}_4$, $\text{L} = \text{np}_3, \text{nas}_3, \text{pp}_3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, have been synthesized by reaction of the alkyl Grignard reagents with the five-coordinated complexes $[\text{NiX(L)}]\text{BPh}_4$, ($\text{L} = \text{np}_3, \text{nas}_3, \text{pp}_3$; $\text{X} = \text{halogen}$).

The $[\text{NiCH}_3(\text{np}_3)]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ complex has been studied by X-ray analysis using diffractometric data.

The structure consists of $[\text{NiCH}_3(\text{np}_3)]^+$ cations, of tetraphenylborate anions, and of interposed acetone molecules. The nickel atom is pentacoordinated, being bound to the four donor atoms of the ligand np_3 and to the carbon atom of the methyl group.

INTRODUZIONE

La maggior parte dei derivati alchilici ed arilici di nichel(II) descritti finora sono composti neutri aventi la formula generale L_2NiRX $\text{L}_2\text{NiRR}'$ o $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{LNiR}$, dove L è un legante neutro monodentato, per lo più una fosfina o arsina terziaria, R e R' sono leganti idrocarbureici ed X è un legante anionico [1]. I composti dei primi due tipi sono tetracoordinati con una geometria quadrata planare; ai complessi del terzo tipo viene assegnato un numero di coordinazione formale uguale a cinque, considerando l'anione ciclopentadienile come legante tridentato.

Recentemente noi abbiamo descritto un composto cationico contenente un legame σ -fenile-nichel, in cui il metallo è legato a cinque distinti atomi donatori [2]. Questo è il primo composto arilico di nichel(II) pentacoordinato. La stabilità di questo prodotto, che si forma per estrazione di un gruppo fenilico dallo ione tetrafenilborato, ci ha indotto a cercare di preparare σ -alchil derivati di nichel(II) pentacoordinati usando come leganti la tris(2-difenilfosfinoetil)ammina, np_3 , la tris(2-difenilarsinoetil)ammina, nas_3 , e la tris(2-difenilfosfinoetil)fosfina, pp_3 . Abbiamo così trovato che, per azione di reagenti alchilanti specifici (composti di Grignard) sui complessi pentacoordinati di formula $[\text{NiX(L)}]\text{BPh}_4$, ($\text{L} = \text{np}_3, \text{nas}_3, \text{pp}_3$; $\text{X} = \text{alogeno}$) si ottengono degli alchil derivati cationici di nichel(II) di formula generale

(*) Istituto di Chimica Generale ed Inorganica dell'Università di Firenze e Laboratorio C.N.R., Firenze, Via Jacopo Nardi, 39.

(**) Nella seduta dell'8 maggio 1976.

$[\text{NiR(L)}]\text{BPh}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). In questi composti, abbastanza stabili anche all'aria, il gruppo alchilico è σ -legato al nichel che è realmente pentacoordinato.

Sul composto $[\text{NiCH}_3(\text{np}_3)]\text{BPh}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ è stata eseguita una analisi strutturale completa con i raggi X.

PARTE SPERIMENTALE

I cristalli sono monoclini, gruppo spaziale $P2_1/c$, con costanti reticolari $a = 12.514(4)$, $b = 20.234(6)$, $c = 24.214(7)$ Å, $\beta = 103.23(3)^\circ$. I dati diffrattometrici per un singolo cristallo sono stati ottenuti con la radiazione Mo-K α monocromatizzata con un cristallo di grafite piatto ($\lambda = 0.7039$ Å).

Le intensità di 1738 riflessi osservati [$I \geq 2 \sigma(I)$] furono misurate con un diffrattometro automatico Philips PW 1100. La struttura fu risolta con il metodo degli atomi pesanti che ha mostrato le posizioni degli altri atomi, esclusi gli atomi di idrogeno. Un affinamento col metodo dei minimi quadrati a matrice completa fu eseguito usando fattori di temperatura anisotropici per gli atomi di nichel, fosforo ed azoto ed isotropici per gli altri atomi. Gli atomi di idrogeno della molecola del legante furono inclusi nelle loro posizioni geometriche calcolate e non sono stati raffinati. Il fattore R finale fu di 0.072.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I dati analitici per tutti i composti sono in accordo con la formula $[\text{NiR(L)}]\text{BPh}_4$, $\text{L} = \text{np}_3, \text{nas}_3, \text{pp}_3$, e $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. I composti, diamagnetici allo stato solido, sono facilmente solubili in tetraidrofurano, acetone, 1,2-dicloroetano e nitroetano; in questi due ultimi solventi essi si comportano come elettroliti 1 : 1. Gli spettri elettronici dei composti, sia allo stato solido che in soluzione, sono caratterizzati da una banda molto intensa a circa 20.0–24.0 kK ($\epsilon = 1800\text{--}4500$) accompagnata da uno o due bande di intensità molto bassa ($\epsilon < 100$) fra 7.8 e 17.2 kK. Le frequenze della banda più intensa, a parità del radicale alchilico, sono spostate in accordo colla posizione degli atomi donatori del legante (azoto, arsenico, fosforo) nella serie spettrochimica. Per uno stesso legante a tripode la serie delle frequenze di questa banda è: $\text{CH}_3 \approx \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

La struttura del complesso consiste di cationi $[\text{NiCH}_3(\text{np}_3)]^+$, di anioni BPh_4^- e di molecole di acetone; l'atomo di nichel è pentacoordinato essendo legato ai quattro atomi donatori del legante ed all'atomo di carbonio del gruppo metile. La geometria del poliedro di coordinazione (fig. 1) può essere considerata una bipiramide trigonale con i tre atomi di fosforo sul piano equatoriale e l'atomo di azoto e di carbonio in posizioni apicali. La distanza Ni—C, 2.02 Å, appare più lunga della distanza Ni—C(metile) trovata in composti di nichel(II) con geometria quadrata planare [3, 4]; questa piccola

differenza può essere dovuta alla diversa coordinazione dell'atomo di nichel. Questa distanza è anche notevolmente più lunga di quella Ni-C(fenile), 1.87 Å, trovata per il complesso $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{nas}_3)]\text{BPh}_4$ [2], in cui l'atomo di nichel è stabilizzato da un legante a tripode simile al legante np_3 . Poiché la differenza dei raggi atomici del carbonio ibridato sp^2 ed sp^3 è solo 0.03–0.04 Å e d'altra parte non si può invocare un effetto trans che possa influenzare questa distanza Ni—C, giacché la distanza dell'azoto apicale è la stessa nei due composti, questo accorciamento per il fenil derivato, 0.15 Å, è attribuibile all'esistenza di una sovrapposizione degli orbitali π dell'anello fenilico con quelli del metallo nel composto $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{nas}_3)]\text{BPh}_4$.

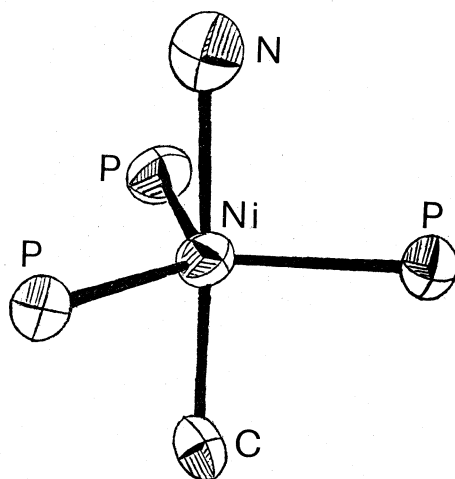


Fig. 1. – Poliedro di coordinazione del catione $[\text{NiCH}_3(\text{np}_3)]^+$.

Questi composti cationici pentacoordinati di nichel(II), in cui il metallo ha la configurazione elettronica esterna del gas nobile, non danno a temperatura ambiente nessuna delle reazioni di decomposizione (β eliminazione, eliminazione riduttiva) tipiche dei derivati alchilici di nichel(II) con geometria quadrata planare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. R. FAHEY (1972) – «Organometal. Chem. Rev.», 7, 245; P. W. JOLLY and G. WILKE (1974) – *The Organic Chemistry of Nickel. Vol. I*, Edited by Academic Press, London.
- [2] L. SACCONI, P. DAPPORTO e P. STOPPIONI (1976) – «Inorg. Chem.», 15, 325.
- [3] B. L. BARNETT e C. KRUGER (1972) – «J. Organometal. Chem.», 42, 169.
- [4] C. KRUGER (1972) – «Angew. Chem.», 84, 412.