
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARIA FRENI, PIERFRANCESCO ROMITI, ANTONIO
BERTOLUCCI

**Sulla reazione dei carbonili di manganese e renio con
isocianati organici: Complessi con
1,3,5-trifenilbiureto**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 60 (1976), n.5, p. 659–662.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_60_5_659_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 dei carbonili di manganese e renio con isocianati organici: Complessi con 1,3,5-trifenilbiureto.* Nota di MARIA FRENI, PIERFRANCESCO ROMITI e ANTONIO BERTOLUCCI, presentata (*) dal Corrisp. L. MALATESTA.

SUMMARY. — The reaction of $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) with $RNCO$ ($R = C_6H_5, C_6H_{11}$) is investigated. The compounds ML_3 (I) and $M(CO)_4L$ (II) ($M = Mn, Re$ and $L = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ or $C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}$) have been isolated and characterized. Their magnetic properties, I.R. and N.M.R. spectra are reported.

In questi ultimi anni si è isolato un numero particolarmente esteso di composti ottenuti per reazione di metallo-carbonili con isocianuri organici [1, 2]. Gli isocianati organici al contrario, sono stati poco usati come leganti per la formazione di complessi dei metalli di transizione: essi, presentando nel gruppo funzionale legami multipli, suggeriscono la possibilità di dare complessi, comportandosi da leganti bidentati.

Nota [3] la reazione tra il dodecacarbonilferro e fenilisocianato, abbiamo pensato di estendere la ricerca ai metallo-carbonili del gruppo VII A. In questa Nota sono descritti i risultati ottenuti dallo studio delle reazioni dei carbonili di manganese e renio con isocianati $RNCO$, in cui $R = C_6H_5, C_6H_{11}$.

Trattando il carbonile $M_2(CO)_{10}$ in cui $M = Mn, Re$ con fenilisocianato C_6H_5NCO , in eccesso, in soluzione di cicloesano o di benzene, a ricadere per 48 ore, in corrente di azoto, si isola per raffreddamento a temperatura ambiente, un composto cristallino diamagnetico, non elettrolita, che all'analisi risulta $M(C_{20}H_{17}N_3O_2)_3$ (I) ($M = Mn, Re$).

Lo spettro I.R. del composto (I), in nujol, presenta inaspettatamente bande di media intensità attribuibili allo stiramento di legami $N-H$; non sono più presenti bande di stiramento attribuibili a gruppi carbonilici terminali o a ponte, e sono invece presenti bande intense attribuibili a legami CO di gruppi carbonilici di tipo organico (Tabella I).

Lo spettro N.M.R. di questo composto conferma la presenza di gruppi $N-H$ per una banda di piccola intensità a $\tau = 1,25$ che scompare per addizione di D_2O alla soluzione.

Per evaporazione a secco delle acque madri di reazione, riprendendo con esano, si ottiene un residuo cristallino, diamagnetico, non elettrolita, che ha dato un'analisi corrispondente a $M(CO)_4(C_{20}H_{17}N_3O_2)$ (II) dove $M = Mn, Re$.

Lo spettro I.R. del composto (II) presenta anch'esso in nujol, bande di media intensità attribuibili allo stiramento del legame $N-H$; due intense

(*) Nella seduta dell'8 maggio 1976.

bande nella zona di stiramento del legame C—O, attribuibili a gruppi carbonilici terminali, ed intense bande attribuibili allo stiramento del legame C—O di gruppi carbonilici di tipo organico (Tabella I).

La soluzione di esano, portata a secco, separa un residuo bianco, cristallino, non contenente metallo, che all'analisi risulta $C_{20}H_{17}N_3O_2$, ossia 1,3,5-trifenilbiureto di formula $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. (Analisi: Calc. C 72,49; H 5,14; N 12,67. Trov. C 71,80; H 5,01; N 12,37. P.f. 148 °C in letteratura [4] 150-151 °C).

TABELLA I.

N.	Composto	Colore	P.f. (°C)	ν_{N-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{>C=O(chet.)}$
Ia	MnL_3	crema	200	3320m, 3270m	—	1650s, 1590s, 1550s
Ib	ReL_3	crema	180	3320m,	—	1650s, 1600s, 1555s
Ic	MnL'_3	bianco	215	3320s	—	1630s, 1580s, 1530s
Id	ReL'_3	bianco	210	3320s	—	1630s, 1580s, 1530s
IIa	$Mn(CO)_4L$	crema	160	3320m, 3270m	2010s, 1920s	1650s, 1600s, 1560s
IIb	$Re(CO)_4L$	bianco	140	3320s	2010s, 1915s	1660s, 1605s, 1550s
IIc	$Mn(CO)_4L'$	crema	160	3320s	2010s, 1915s	1630s, 1580s, 1530s
IId	$Re(CO)_4L'$	bianco	178	3320s	2010s, 1910s	1640s, 1585s, 1545s

L = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ 1,3,5-trifenilbiureto.
L' = $C_6H_{11} \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{11}$ 1,3,5-tricicloesilbiureto.

Lo spettro I.R. di questo composto, mostra bande di stiramento del legame C—O intorno a 1730 e 1680 cm^{-1} , ed una banda a 3310 cm^{-1} attribuibile allo stiramento del legame N—H.

Lo stesso composto è stato pure isolato [3] nella reazione tra dodecacarboniltri ferro e fenilisocianato. Il suo isolamento permette di spiegare la formazione dei composti (I), (II), precedentemente descritti, che possono quindi essere formulati nel modo seguente.

Il composto (I) è descritto come ML_3 ($M = Mn, Re$; $L = 1,3,5$ -trifenilbiureto) sulla base dell'evidenza del suo spettro I.R.; infatti l'assenza di bande caratteristiche di assorbimento nella zona dello stiramento del legame $-N=C=O$ e la giacitura delle bande del legame C=O, consentono di affermare che il metallo è doppiamente legato all'azoto.

Il composto (II) è formulato come monomero $M(CO)_4L$ ($M = Mn, Re$; $L = 1,3,5$ -trifenilbiureto) sulla base dell'evidenza del suo magnetismo, della assenza di molecole di CO a ponte, e della scarsa probabilità che l'1,3,5-trifenilbiureto sia a ponte tra due o più atomi di metallo.

Trattando $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) con $C_6H_{11}NCO$ cicloesilisocianato nelle stesse condizioni di reazione si isolano composti analoghi in cui $L' = 1,3,5$ -tricioesilbiureto (Tabella I).

Come si osserva non si sono isolati composti che contengono molecole semplici di isocianato a ponte fra due atomi di metallo, come nel caso del ferro, né siamo riusciti ad isolare composti di riduzione dell'isocianato quali ad esempio isocianuri o loro complessi.

PARTE SPERIMENTALE

Un grammo di $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) viene sciolto in 30 ml di cicloesano o di benzene e trattato con 2 ml di $RNCO$ ($R = C_6H_5$ o C_6H_{11}), a ricadere per 48 ore in corrente di azoto. Per raffreddamento della soluzione si isola un composto cristallino diamagnetico, non elettrolita, con punto di decomposizione a 190–200 °C che all'analisi risulta $M(C_{20}H_{17}N_3O_2)_3$ (I). (Tabella II).

TABELLA II.

N. Composto	C		H		N	
	Calc.	Trov.	Calc.	Trov.	Calc.	Trov.
Ia	68,80	68,06	4,87	5,04	12,00	12,25
Ib	61,20	62,10	4,34	4,62	10,60	10,86
Ic	65,60	66,06	9,30	10,0	11,50	11,63
Id	58,80	59,60	8,25	8,11	10,20	10,15
IIa	57,70	57,79	3,42	4,52	8,45	8,80
IIb	45,70	45,30	2,71	3,12	6,70	6,86
IIc	55,60	54,10	6,80	7,90	8,15	8,70
IId	44,50	45,70	5,26	6,11	6,50	7,06

I composti (I) sono solubili in cicloesano e benzene a caldo, cloroformio, cloruro di metilene; insolubili negli altri comuni solventi organici. Per evaporazione a secchezza delle acque madri del composto (I) si isola un residuo giallo impuro di $M_2(CO)_{10}$ non reagito. Il residuo viene ripreso con esano all'ebollizione per sciogliere le tracce di $M_2(CO)_{10}$ non reagito. Si filtra l'insolubile in esano, ottenendo così un composto cristallino, diamagnetico, non elettrolita, con punto di decomposizione 150–160 °C con un'analisi corrispondente a $M(CO)_4L$ (II) (Tabella II).

Il composto è solubile in cicloesano, benzene, cloroformio, cloruro di metilene; insolubile negli altri comuni solventi organici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. MALATESTA e F. BONATI (1969) - *Isocyanide complexes of metals*. J. Wiley, London.
- [2] F. BONATI e G. MINGHETTI (1974) - «Inorg. Chimica Acta», 9, 95.
- [3] T. A. MANUEL (1964) - «Inorg. Chem.», 3, 1703.
- [4] J. W. BAKER e J. B. HOLDSWORTH (1945) - «J. Chem. Soc.», 724.