

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

MASSIMO DI VAIRA, STEFANO MIDOLLINI, LUIGI  
SACCONI

## Il ciclo-trifosforo come legante in complessi bimetallici a doppio “sandwich”

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 64 (1978), n.6, p. 611–613.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1978\\_8\\_64\\_6\\_611\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1978_8_64_6_611_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/>



## SEZIONE II

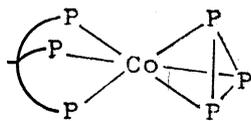
(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Il ciclo-trifosforo come legante in complessi bimetallici a doppio "sandwich"*. Nota di MASSIMO DI VAIRA (\*), STEFANO MIDOLLINI(\*) e LUIGI SACCONI(\*), presentata(\*\*) dal Corrisp. L. SACCONI.

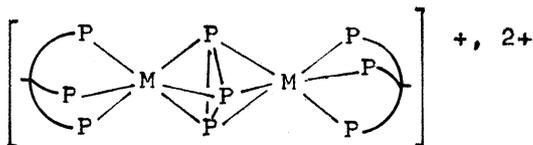
**SUMMARY.** — By reaction of white phosphorus with the tripod tritertiary phosphine  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , triphos, and cobalt(II) and nickel(II) aquo-cations triple-decker sandwich complexes of the general formula  $[(\text{triphos})\text{M}-\mu-(\eta\text{-P}_3)\text{M}(\text{triphos})]^{+,2+}$  are obtained. They contain the *ciclo*-triphosphorus group as an internal slice. The number of valence electrons ranges from 31 to 34.

### INTRODUZIONE

Abbiamo recentemente riportato che il fosforo bianco reagisce cogli acquoioni di nichel(II) e cobalto(II) in presenza della trifosfina terziaria  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (triphos)(1), per formare complessi metallici che contengono l'unità *ciclo*-trifosforo ( $\text{P}_3$ ) come legante 3- $\pi$ . Utilizzando queste reazioni sono stati preparati il composto (triphos)Co( $\eta\text{-P}_3$ )(2) ed i complessi dinucleari del tipo  $[(\text{triphos})\text{M}-\mu-(\eta\text{-P}_3)\text{M}(\text{triphos})]^{+,2+}$ (3) in cui  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  [1]. L'analisi strutturale coi raggi X ha mostrato che l'atomo di cobalto nel complesso (2) è coordinato ai tre atomi di fosforo della trifosfina ed a quelli dell'unità *ciclo*-trifosforo. Il diamagnetismo del composto è in accordo con una configurazione



(2)



(3)

a 18 elettroni. I complessi di tipo (3) hanno una struttura a doppio "sandwich" col gruppo *ciclo*-trifosforo che, legandosi ad entrambi gli ioni metallici, costituisce lo strato interno. I valori dei momenti magnetici dei complessi (3), corrispondenti a due, uno o zero elettroni spaiati per molecola, dipendono dalla natura del metallo e dalla carica del catione complesso. Questi risultati sono stati razionalizzati con un trattamento qualitativo di orbitale molecolare.

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

(\*\*) Nella seduta del 15 giugno 1978.

## PARTE SPERIMENTALE

*Preparazione del complesso* [(triphos)Co- $\mu$ -( $\eta$ -P<sub>3</sub>)Ni(triphos)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Tutte le operazioni furono eseguite in atmosfera di azoto. Una soluzione di Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (0.340 gr, 1 mmole) in 40 ml di etanolo, fu trattata con 0.620 gr, 1 mmole, di (1) in 20 ml di THF ed il miscuglio risultante fu aggiunto ad una soluzione di (2) (0.780 gr, 1 mmole) in 100 ml di THF a temperatura ambiente. Il calore passò rapidamente dal bruno al rosso vino. Evaporando la soluzione a metà volume precipitarono cristalli scuri. Questi furono disciolti in 50 ml di acetone e mescolati con una soluzione contenente 1 mmole di NaBPh<sub>4</sub> in 30 ml di *n*-butanolo. Per evaporazione della soluzione si ottennero cristalli scuri di (4). Resa 90%. Analisi: calc. per C<sub>138</sub>H<sub>130</sub>B<sub>2</sub>CoNiO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>: C, 73.76; H, 5.91; Co, 2.66; Ni, 2.65; trov.: C, 73.46; H, 6.16; Co, 2.59; Ni, 2.58.

*Indagine strutturistica.* I dati cristallografici sono stati raccolti con un diffrattometro automatico Philips PW 1100. Il gruppo spaziale è quello P 1 del sistema triclino e le costanti reticolari sono:  $a = 17.55$  (1),  $b = 15.86$  (1),  $c = 13.83$  (1) Å,  $\alpha = 111.6$  (1),  $\beta = 91.2$  (1),  $\gamma = 115.3$  (1)<sup>o</sup>;  $z = 1$ . La struttura è stata affinata usando 4250 riflessi osservati ( $I \geq 3\sigma(I)$ ), fino ad un valore del fattore di accordo, di 0.098. Per il fattore atomico di diffusione del metallo si è usata la media  $f_M = (f_{Co} + f_{Ni})/2$ . Gli atomi metallici e quelli di fosforo sono stati affinati anisotropicamente.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Facendo reagire il complesso (2) con acquocazioni di nichel(II) ed il legante triphos, si forma un complesso a doppio "sandwich", con metalli misti, di formula [(triphos)Co- $\mu$ -( $\eta$ -P<sub>3</sub>)Ni(triphos)](BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4). Il composto, che cristallizza con due molecole di acetone per ogni unità formula, è stabile sia allo stato solido che in soluzione. Esso si comporta come un elettrolita 1:2 in soluzione di nitroetano.

Lo studio coi raggi X ha mostrato che nel catione complesso l'unità *ciclo*-trifosforo è situata a ponte tra i due atomi metallici (fig. 1). Ogni atomo metallico è esacoordinato ai tre atomi di fosforo di un legante triphos ed agli atomi di fosforo del gruppo *ciclo*-trifosforo interposto. Gli atomi di cobalto e di nichel non si possono distinguere tra loro con i metodi diffrattometrici, poiché occupano con uguale probabilità i siti riservati al metallo nel cristallo. I parametri strutturali più importanti nel poliedro di coordinazione (fig. 1) sono i seguenti:  $M_m - P_n = 2.22-2.25$  Å ( $m = 1-2$ ,  $n = 1-6$ ),  $M_m - P_n = 2.32-2.35$  Å ( $m = 1-2$ ,  $n = 7-9$ ),  $P_l - M_m - P_n = 92-95^\circ$  ( $m = 1-2$ ;  $l, n = 1-6$ ),  $P_l - M_m - P_n = 54-55^\circ$  ( $m = 1-2$ ;  $l; n = 7-9$ ).

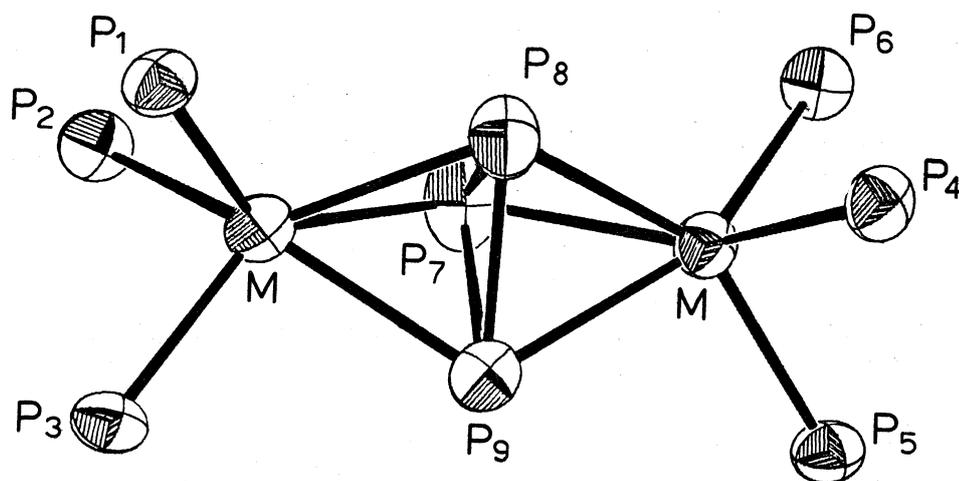


Fig. 1.

Il momento magnetico del composto dimerico (4) è di  $3.1 \mu_B$  a temperatura ambiente indicando l'esigenza di due elettroni spaiati nel complesso. Secondo il trattamento qualitativo di orbitale molecolare precedentemente applicato ai composti del tipo (2) e (3), questo composto possiede 32 elettroni di valenza (di cui 12 sono forniti dagli atomi donatori dei due leganti triphos, 3 dall'unità *ciclo-trifosforo*, e 8 e 9 rispettivamente dagli atomi di cobalto e nichel cui è assegnato un grado di ossidazione formale +1). L'orbitale molecolare occupato, a più alta energia, del complesso, che ha essenzialmente carattere metallico ( $d_{zz}$ ,  $d_{yz}$ ) ed è doppiamente degenere in simmetria  $C_3$ , è occupato da 2 elettroni. Questa trattazione è in accordo coi risultati delle misure magnetiche.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. DI VAIRA, C. A. GHILARDI, S. MIDOLLINI e L. SACCONI (1978) - « J. Am. Chem. Soc. », 100, 2250, e risultati da pubblicare.