

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E NANOSISTEMI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE (ORDINAMENTO EX D.M. 270/2004)

IN

CHIMICA

TESI DI LAUREA

**“HALF-SANDWICH” COMPLESSI DI RUTENIO:
PREPARAZIONE E REATTIVITÀ DI DERIVATI
ORGANOSTANNILICI**

Relatore: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN

Correlatore: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI

Laureando: SEBASTIANO DA LIO

Matricola n° 818570

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

INDICE

Introduzione

- Leganti π pag. 5
- Legante ciclopentadienilico pag. 6
- Legante indenilico pag. 9
 - Indenil-complessi di rutenio pag. 13
 - Proprietà catalitiche dei complessi indenilici di Rutenio pag. 15
- Legante tris(pirazolil)borato (Tp) pag. 16
 - Complessi di rutenio con Tp pag. 16
- Lo stagno e il suo utilizzo in chimica di coordinazione pag. 17
 - Caratterizzazione di stannil-complessi pag. 19
 - Spettroscopia IR pag. 20
 - Spettroscopia NMR pag. 20
 - Complessi stannilici pag. 22
 - Applicazioni catalitiche di complessi stannilici pag. 28

Scopo della tesi pag. 30

Parte sperimentale

- Reagenti pag. 32
- Solventi pag. 32
- Strumentazione pag. 33
- Preparazione dei leganti pag. 33
- Preparazione dei complessi precursori pag. 34
- Sintesi di nuovi complessi pag. 38

Risultati e discussioni

- Reattività di complessi triidruo stannilici pag. 44
- Complessi indenilici pag. 53
- Reazioni di protonazione pag. 57

Conclusioni pag. 62

Bibliografia pag. 63

<i>Tabella 1</i>	pag. 67
<i>Tabella 2</i>	pag. 74
<i>Figure di appendice</i>	pag. 77

INTRODUZIONE

Leganti π :

Una classe di leganti largamente utilizzata in chimica organometallica è composta da molecole π -donatrici. Questi leganti possiedono orbitali π pieni in grado di sovrapporsi agli orbitali t_{2g} vuoti del metallo, creando così un legame π .¹ Il legame che si forma risulta particolarmente forte perchè sono presenti due contributi:

- sovrapposizione dell'orbitale π di legame dell'olefina con un orbitale σ -accettore del metallo;
- "retrodonazione" da orbitali π -pieni del metallo a orbitali π^* del doppio legame C=C dell'alchene.

I complessi π maggiormente studiati sono quelli con molecole contenenti legami C=C, il primo dei quali fu sintetizzato da Zeise² attorno al 1827. Solamente negli anni '50 del secolo scorso, però, attraverso studi cristallografici, è stato possibile determinare la vera struttura di $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, con l'etilene direttamente coordinato al metallo centrale.³

In questo complesso si è potuto notare che si ha un allungamento significativo della lunghezza del legame C=C dell'etene legato. Inoltre, sono stati riportati molti studi anche con olefine sostituite. Si può affermare che esiste una correlazione tra l'allungamento del legame carbonio-carbonio e il maggior carattere elettron-attrattore dei sostituenti dell'olefina. Per esempio, l'olefina $(NC)_2C=C(CN)_2$, quando è coordinata ad un metallo, presenta un legame C=C di lunghezza molto più vicina a quella di un legame singolo rispetto a uno doppio. Questo fenomeno può essere dovuto al forte carattere elettron-attrattore del gruppo CN^- , che rimuove densità elettronica al legame C=C. Con questa olefina fortemente elettron-attrattrice, è possibile prevedere una struttura ad anello metallo-ciclopropano, dove sono presenti due legami metallo-carbonio (Figura 1). Questa struttura comporta una sovrapposizione di elettroni π dell'alchene con un orbitale σ del metallo, e, soprattutto, una "retrodonazione" da un orbitale π -pieno del metallo all'orbitale molecolare π^* del legame C=C.

4

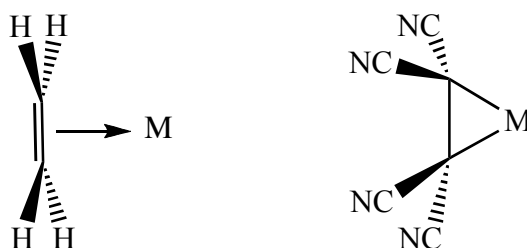


Figura 1

Legante ciclopentadienilico:

Un'altra classe importante di leganti π organometallici è costituita dai sistemi ciclici, che presentano elettroni π delocalizzati su tutto l'anello. Il primo complesso organometallico di questo genere fu il ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, sintetizzato per la prima volta da Kealy e Pauson nel 1951,⁵ e, in modo del tutto indipendente, da Miller, Tebboth e Tremaine nel 1952.⁶

Il legame tra il metallo centrale e i due anelli ciclopentadienilici può essere di due tipi: eclissato o sfalsato (Figura 2). Evidenze cristallografiche non hanno ancora chiarito quale modo sia quello più frequente.

Si può presupporre che esista un equilibrio tra le due forme poiché, sperimentalmente si è riscontrata una differenza di energia di 8-20 kJ mol^{-1} .

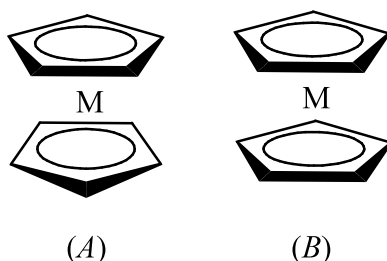


Figura 2

Il legame tra ferro e ciclopentadiene (Cp) può essere spiegato più approfonditamente con l'approccio LCAO-MO.

L'anello C_5H_5 possiede cinque orbitali molecolari π , a tre diversi livelli energetici: uno fortemente legante a bassa energia, due alla stessa energia con proprietà debolmente leganti e altri due degeneri ad alta energia quindi di antilegame. Grazie a questa disposizione dei livelli energetici si ottengono dieci orbitali π grazie ai due anelli ciclopentadienilici. Il ferrocene è un complesso a 18 elettroni ottenuto dalla somma di 6 elettroni del metallo e dai 6 elettroni che provengono dai due anelli ciclopentadienurici. Dallo schema MO, visualizzato in Figura 3, si può notare che sono presenti 6 MO leganti, 3 MO di non legame e 10 di antilegame. I 18 elettroni presenti nel ferrocene si dispongono tutti negli orbitali di legame e di non legame lasciando solo gli orbitali di antilegame senza nessun elettrone; per questo motivo il complesso $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ è molto stabile.⁴

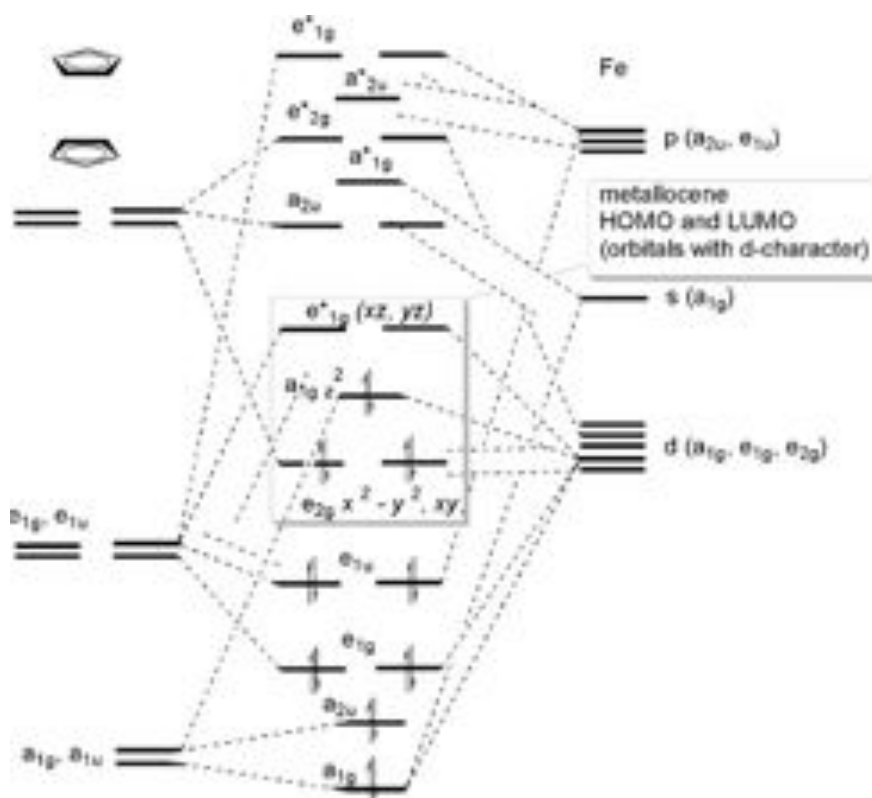


Figura 3

Dopo aver scoperto la vera natura del ferrocene, fu sintetizzato da Wilkinson il rutenocene, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁷, facendo reagire $\text{Ru}(\text{acac})_3$ con un eccesso del reattivo di Grignard $\text{MgBr}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ottenendo, però, basse rese. La reazione diretta tra RuCl_3 e ciclopentadiene in etanolo, utilizzando zinco come catalizzatore, invece, comporta una resa del 85%⁸. A causa del maggior costo del rutenocene non si è approfondita la reattività come nel caso del ferrocene. È stata determinata la struttura ai raggi X ottenendo la tipica conformazione a “sandwich” con il metallo centrale e due anelli ciclopentadienurici planari e paralleli tra loro. I due anelli sono eclissati, come si nota in Figura 4, e, sotto i 250 K, la barriera energetica per la rotazione interna nei cristalli di rutenocene è di $9.6 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

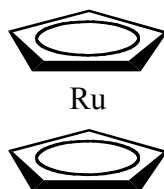


Figura 4

Sono noti, in aggiunta ai complessi bis-ciclopentadienilici, anche complessi “half-sandwich” così denominati poiché attorno al metallo è coordinato un solo anello ciclopentadienilico e altri leganti

che completano la sfera di coordinazione in numero variabile (CpML_n con $n = 2, 3, 4$) in accordo con la regola dei 18 elettroni.

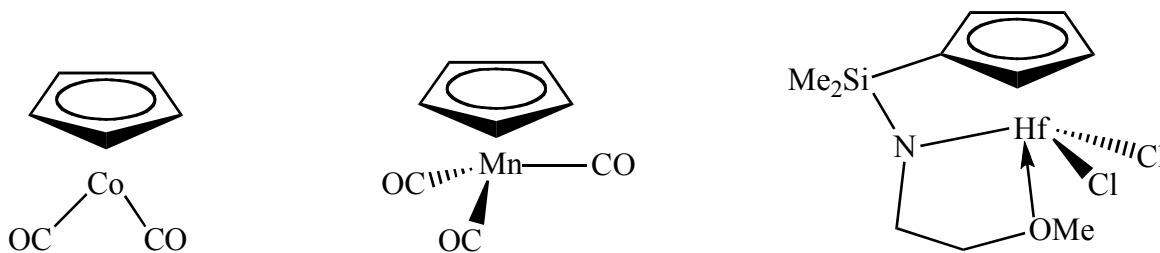


Figura 5

In letteratura sono presenti, oltre ai complessi “half-sandwich” con il Cp anche complessi con l’anello ciclopentadienilico sostituito come l’indene o due anelli ciclopentadienilici legati tra loro (fulvalene) o con leganti non idrocarburici ma con caratteristiche simili come il tris-(pirazolil) borato (Tp).

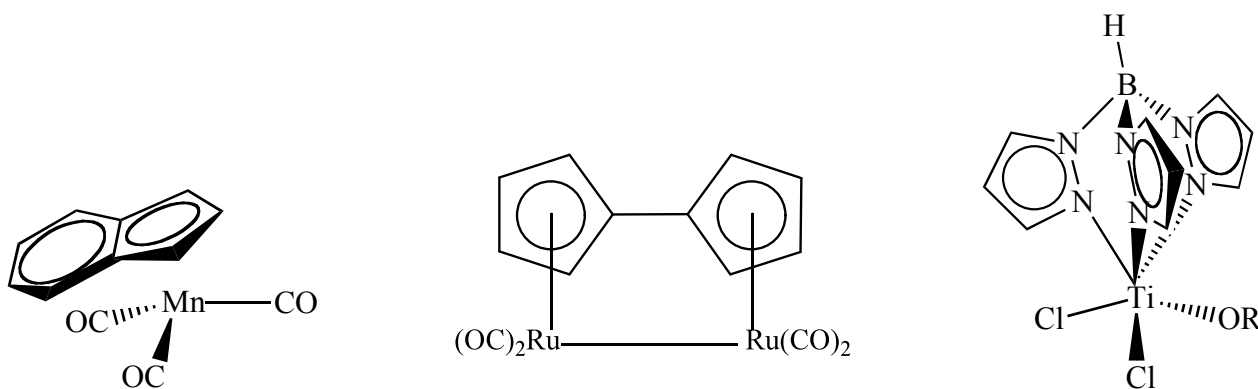


Figura 6

Legante indenilico:

L'anione indenilico $C_9H_7^-$, può essere considerato un legante simile al Cp perché anch'esso dona sei elettroni al centro metallico. Forma composti a sandwich come il Cp: per esempio facendo reagire $RuCl_3$ con sodio indenile $[Na^+(C_9H_7^-)]$ si ottiene il bis(indenil)rutenio $Ru(\eta^5-C_9H_7)_2$.⁹ Da misure cristallografiche è stato stabilito che Ind_2Ru ha una configurazione completamente eclissata mentre Ind_2Fe mostra una configurazione sfalsata,¹⁰ come mostrato in Figura 7:

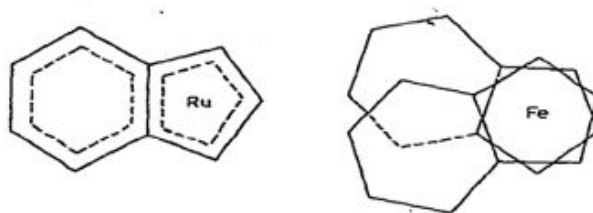


Figura 7

I due leganti (indene e ciclopentadiene) hanno proprietà diverse: il legante indenilico può legarsi in ben dieci modi diversi al centro metallico rispetto al Cp che può legarsi con tre diverse apicità (η^5 , η^3 e η^1). L'indene si lega più frequentemente con apicità η^5 (A), ma è possibile anche la coordinazione attraverso l'anello "benzenico" η^6 (B) come mostrato nella Figura sottostante.

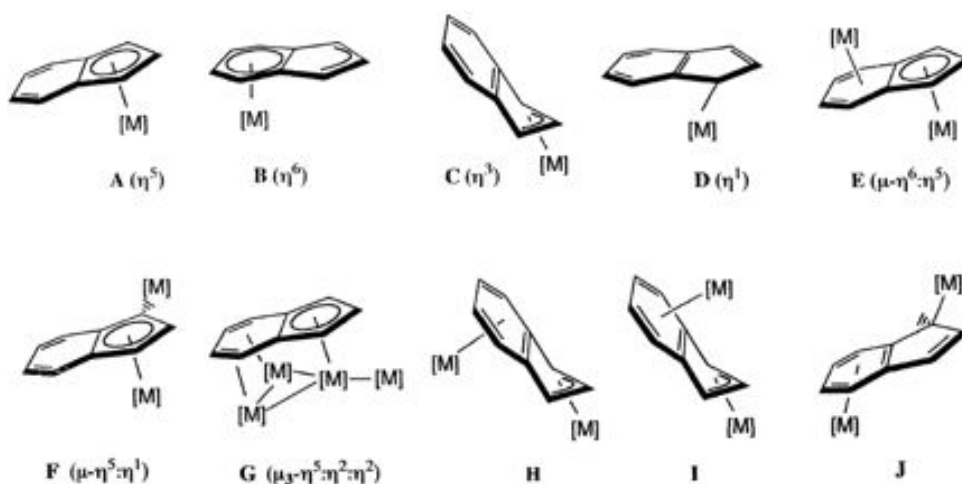


Figura 8

La coordinazione η^3 (C) risulta particolarmente stabilizzata rispetto all'analoga apicità del Cp perché la perdita dell'aromaticità dell'anello "Cp-simile" è controbilanciata dall'aromaticità dell'anello benzenico. La variazione di apicità può portare ad una distorsione dell'anello

indenilico. Studi strutturali condotti da Taylor e Marder ¹¹ hanno portato alla definizione dei seguenti parametri:

1. “Hinge angle” o angolo di giunzione (HA), definito come l’angolo che si crea tra il piano che contiene [C(1), C(2), C(3)] e quello che contiene [C(1), C(3), C(3a), C(7a)];
2. “Fold angle” o angolo di piegamento (FA), definito come l’angolo tra i piani [C(1), C(2), C(3)] e [C(3a), C(4), C(5), C(6), C(7), C(7a)].
3. “Slip fold parameter” o parametro di scorrimento (Δ), definito come la differenza tra la distanza tra il metallo e i carboni comuni ai due anelli [C(3a) e C(7a)] (Figura 8A) e la distanza tra il metallo e i carboni contigui a C(3a) e C(7a) presenti nell’anello a cinque termini [C(3) e C(1)].

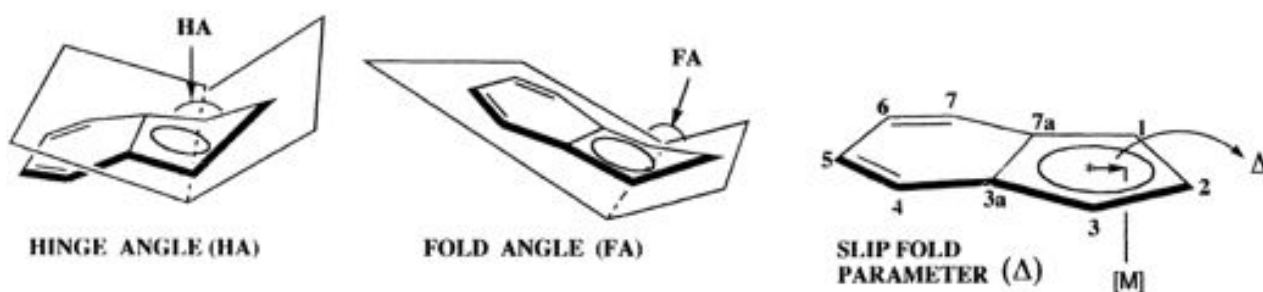


Figura 8A

La modalità di coordinazione η^3 è molto diffusa in complessi con metalli del gruppo 9 e 10 ¹² e può essere sfruttata in catalisi poiché si può creare un sito di coordinazione libero attorno al centro metallico (AC/DC ligands) utile per le reazioni di sostituzione su complessi saturi elettronicamente. Mawby et al. ¹³ hanno riportato un innalzamento di circa dieci volte della velocità di migrazione del metile in $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Mo}(\text{Me})(\text{CO})_3]$; di circa 1000 volte della sostituzione di un CO con una fosfina in $[(\eta^5\text{-Ind})\text{MoX}(\text{CO})_3]$ (X = Cl, Br, I) e di circa 600 volte per $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ rispetto agli analoghi complessi con il Cp. L’aumento della velocità di sostituzione del CO con una fosfina nel caso del complesso $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$ avviene con meccanismo dissociativo e può essere dovuto alla maggior capacità elettron-donatrice del legante indenilico a stabilizzare l’intermedio a 16 elettroni che si forma durante la reazione.

Basolo et al. ¹⁴ confermarono un meccanismo associativo nella reazione di sostituzione di un CO con una fosfina in $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{CO})_2]$ con un aumento di 10^8 volte della velocità di reazione rispetto al simile complesso con il Cp. Il principale motivo dell’aumento vertiginoso della velocità di reazione è dovuto al passaggio da η^5 a η^3 del legante indenilico creando un sito di coordinazione libero,

facilitando così l'entrata del legante fosfinico¹⁵, come mostrato nella Figura 9. Quest'effetto fu denominato da Basolo "effetto indenilico".

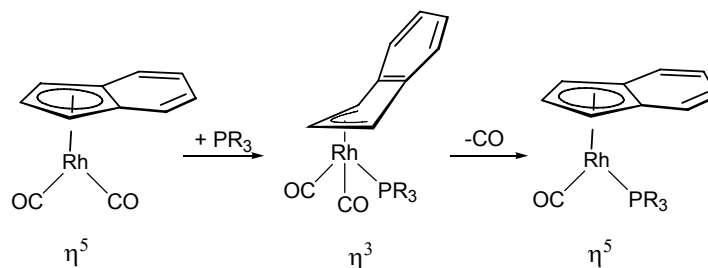


Figura 9

Sono noti anche altri riarrangiamenti detti "shift aptotropici" da η^5 a η^6 . Può avvenire tramite protonazione dell'indene come nel caso del bis(indenil)ferro $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$.¹⁶

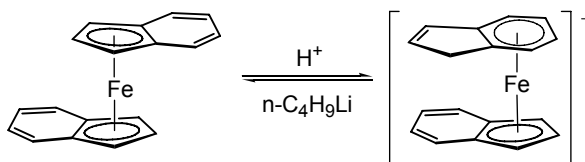


Figura 10

Il riarrangiamento da η^5 a η^1 è stato riscontrato in complessi indenilici "half-sandwich" di rodio¹⁷ e renio¹⁸ in presenza di un legante donatore di due elettroni (p.e. PMe_3), mentre il contrario, cioè da η^1 a η^5 , è stato osservato con $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2]$.¹⁹

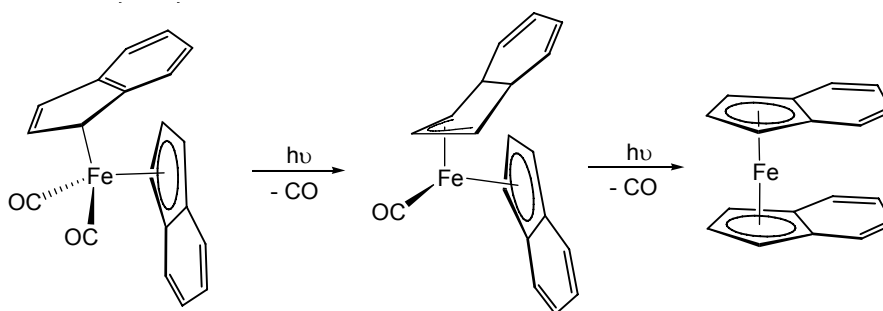


Figura 11

Per comprendere la causa dell'aumento della velocità delle reazioni, dovute all'effetto indenilico, sono stati eseguiti studi teorici. Una possibile causa è dovuta al fatto che i complessi indenilici sono meno stabili termodinamicamente rispetto agli omologhi complessi ciclopentadienilici. Di conseguenza, il livello energetico dello stato di transizione risulta più basso aumentando

notevolmente la velocità di reazione (Figura 12) ²⁰. Calcoli teorici hanno dimostrato che la coordinazione dell'anello a cinque membri dell'anione indenilico al metallo centrale toglie densità elettronica via π . La densità elettronica è delocalizzata anche sull'anello benzenico (elettron-attrattore), indebolendo il legame M-Ind. ²¹

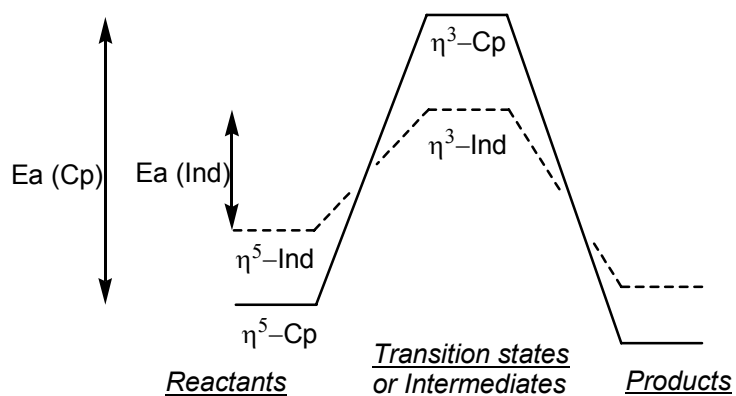


Figura 12

Indenil-complessi di rutenio:

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ fu preparato nel 1956 da Weiss partendo da sodioindenile e una miscela di RuCl_3 e spugna di rutenio⁹. L'half-sandwich complesso più importante e con rese elevate, $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$, fu sintetizzato per la prima volta nel 1985²², molti anni dopo l'omologo con il Cp²³. Le reazioni più studiate degli indenil-complessi di rutenio riguardano soprattutto i complessi di formula $[(\text{Ind})\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')\text{Cl}]$ con L e L' due diverse fosfine. Sono state realizzate reazioni di eliminazione dell'alogeno attraverso nucleofili anionici²⁴ o con nucleofili neutri donatori di due elettroni, in presenza di un sale di sodio con un anione non coordinante come NaBF_4 ²⁵. È stato anche sintetizzato l'idruro $[(\text{Ind})\text{RuH}(\text{L})(\text{L}')]$ trattando il cloruro di partenza con alcossidi come NaOMe ²⁶. L'inserzione di alchini nel legame Ru-H comporta la formazione di complessi alchenil-derivati²⁷.

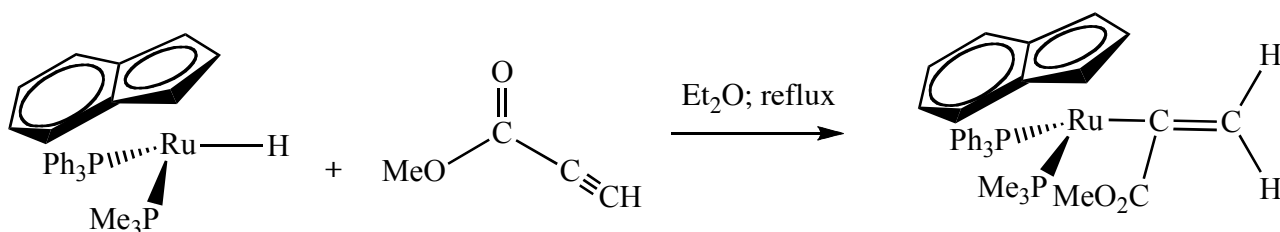


Figura 13

J.Gimeno et al. sono riusciti a sintetizzare vinilidene e allenilidene partendo da $[(\text{Ind})\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')\text{Cl}]$ con alchini terminali. In questa reazione si ha un equilibrio tra la forma η^1 -vinilidene e η^2 -alchino²⁸. La forma η^2 -alchino può essere intrappolata attraverso un attacco nucleofilo al legante con PPh_3 per esempio; mentre la forma η^1 -vinilidene, attraverso la reazione con una base, può formare il complesso σ -alchinico. Quest'ultima reazione è reversibile attraverso un attacco acido²⁹.

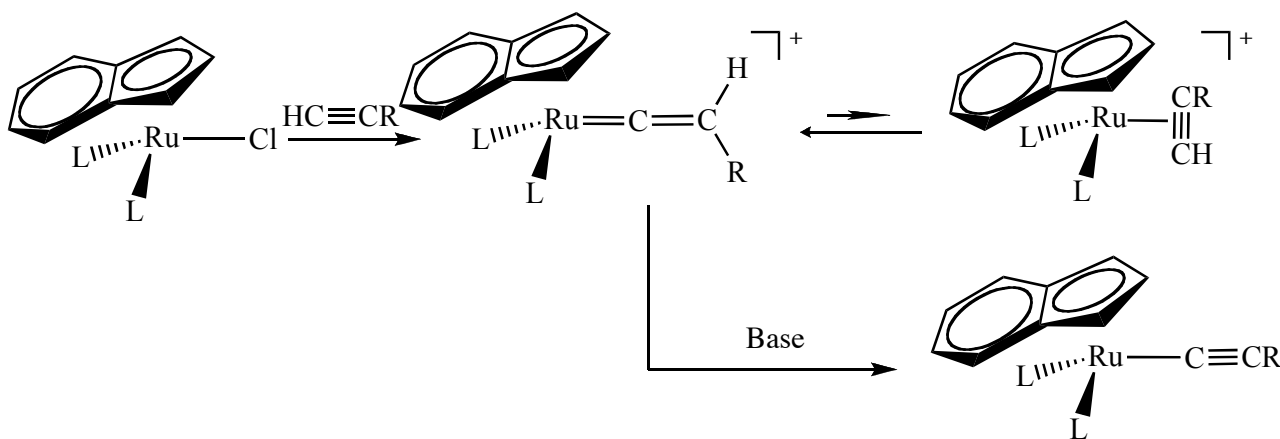


Figura 14

Utilizzando alcoli propargilici e come precursore $[(\text{Ind})\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')\text{Cl}]$, si ottengono complessi con allelinidene come legante. Il processo di deidratazione, che avviene successivamente, porta ad un equilibrio di tautomerizzazione, con formazione del complesso vinil-vinilidenico.³⁰

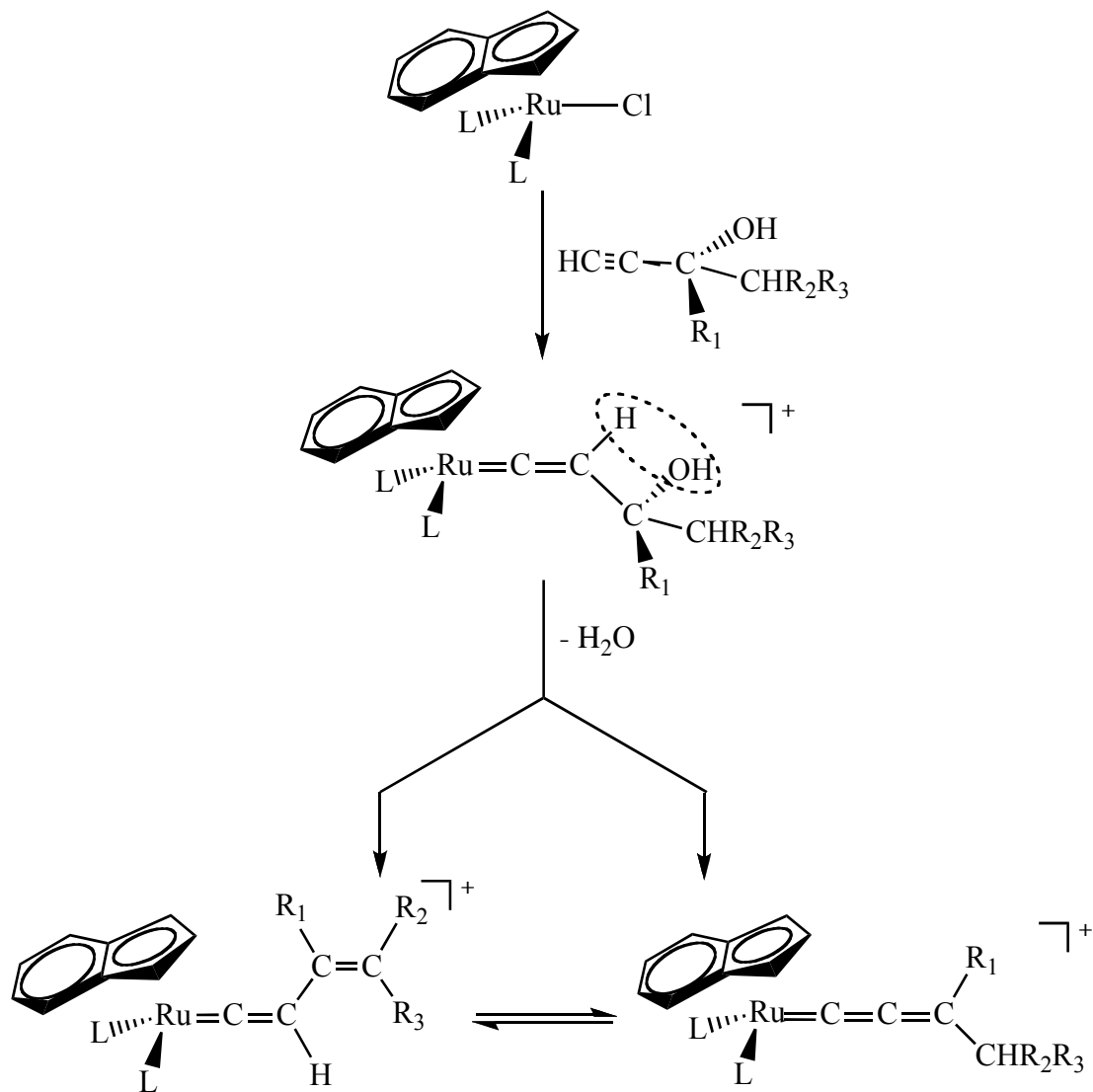
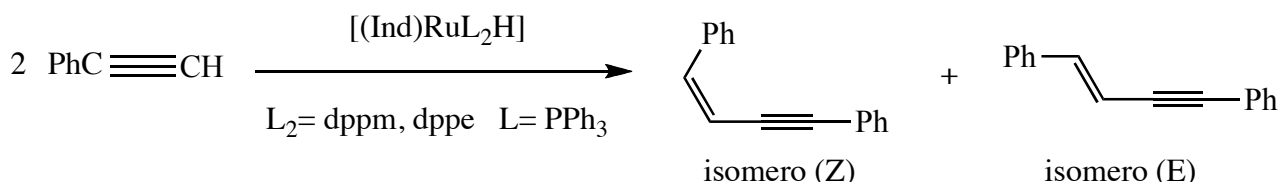


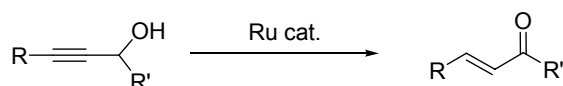
Figura 15

Proprietà catalitiche dei complessi indenilici di Rutenio:

Complessi di rutenio con il ciclopentadiene sono utili catalizzatori, come riportato nella review redatta da Trost et al.³¹ Per quanto riguarda gli analoghi complessi indenilici, le prove catalitiche effettuate su reazioni organiche, sono limitate. Una di queste è la dimerizzazione degli alchini terminali.



Una reazione dove i complessi indenilici sono ottimi catalizzatori rispetto ai simili complessi ciclopentadienilici è la reazione di “isomerizzazione redox”, come ad esempio l’isomerizzazione di alcoli propargilici, utilizzando come catalizzatore $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$, che porta alla formazione di chetoni α, β insaturi.³²



E’ stato proposto un meccanismo di reazione secondo il quale la specie cataliticamente attiva è la specie $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]^+$ con successiva coordinazione dell’alcool propargilico, sia attraverso un legame η^2 con l’alchينو, sia con il gruppo alcolico deprotonato. Lo step critico è la successiva migrazione intramolecolare (1,2) dell’idruro, che dà luogo alla presunta specie vinil-rutenio ciclica. Dopodiché, l’eliminazione dell’enone e l’entrata di PPh_3 , riportano in ciclo il catalizzatore iniziale

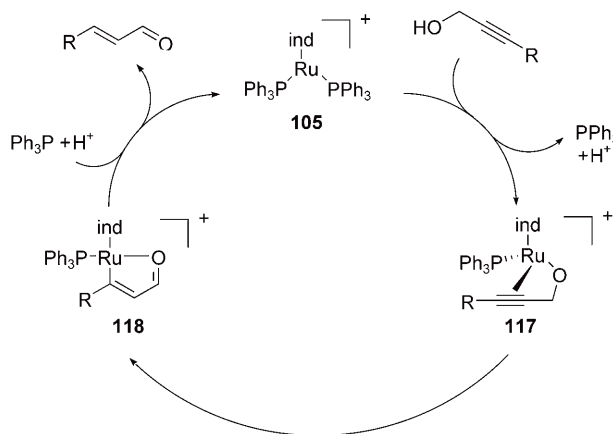


Figura 16

Legante tris(pirazolil)borato (Tp):

Un altro legante che mostra delle analogie con il Cp, è il tris(pirazolil) borato, comunemente abbreviato in Tp. Trofimenko sintetizzò il tris(pirazolil) borato partendo da KBH_4 e pirazolo: ³³

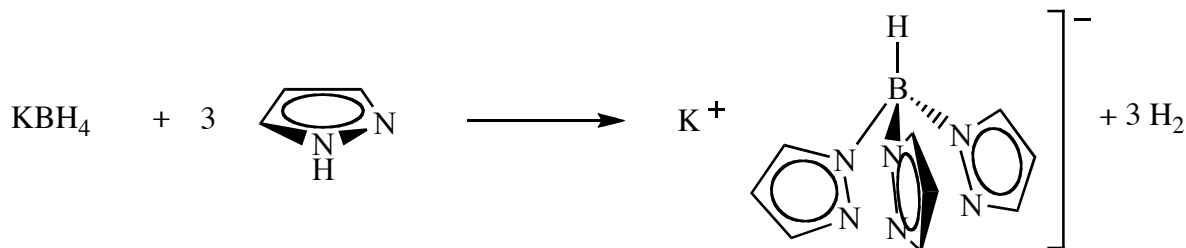


Figura 17

Confrontando il Tp con il Cp si possono notare alcune analogie e alcune differenze. Entrambi hanno solo una carica negativa, donano sei elettroni al centro metallico e occupano tre siti di coordinazione. Non esistono altre uguaglianze tra i due leganti poiché il Tp possiede queste caratteristiche uniche:

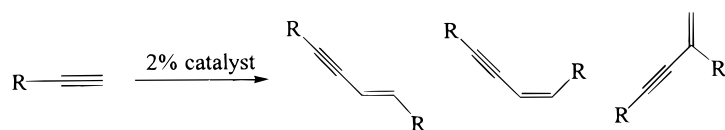
- il frammento TpM ha una simmetria C_{3v} mentre CpM ha simmetria C_{5v} ;
- il Tp possiede dieci posizioni sostituibili: una nel boro e tre per ogni anello pirazolico in posizione 3-, 4- e 5-, permettendo una più ampia modificazione del legante rispetto al Cp;
- il Cp può produrre monomeri del tipo CpML (con L =alogeno) solo con il Be, mentre con il Tp sono presenti numerose specie con diversi metalli usando Tp con sostituenti R ingombranti;
- i sali di Tp con metalli alcalini (per esempio KTp) sono solidi stabili all'aria, al contrario degli analoghi MCp che sono sensibili all'aria e da maneggiare con cura;
- TpH è anch'esso stabile all'aria mentre il CpH tende spontaneamente a dimerizzare;

Grazie a questi vantaggi il legante Tp offre un'ampia flessibilità di modifica dei parametri sterico-elettronici richiesti dal sistema. ³⁴

Complessi di rutenio con Tp:

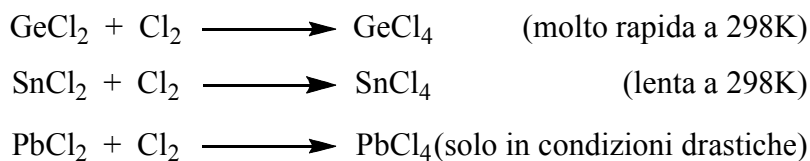
Il rutenio forma molti complessi con l'anione tris(pirazolil) borato, anche con all'interno della sfera di coordinazione altri leganti polidentati, come ad esempio $\text{TpRu}(\eta^6\text{-p-cimene})$ ³⁴. Il complesso $\text{TpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ catalizza la reazione di dimerizzazione di alchini terminali $\text{HC}\equiv\text{CR}$ con $\text{R} = \text{Ph}$,

SiMe₃, n-Bu, e t-Bu, a 1,4- e 2,4- butenineni disostituiti con conversione e selettività che dipendono fortemente dal sostituito R dell'alchino. La specie cataliticamente attiva è il vilenidene complesso RuTp(PPh₃)(Cl)(=C=(CHR))³⁵.



Lo stagno e il suo utilizzo in chimica di coordinazione:

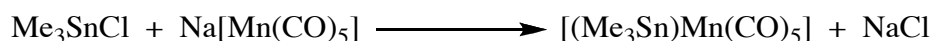
Lo stagno è un elemento chimico del 14° gruppo e presenta due stati di ossidazione stabili: (II) e (IV). Scendendo lungo il gruppo aumenta il carattere metallico dell'elemento: il carbonio è un non-metallo, il silicio è un semimetallo, il germanio è un metalloide mentre lo stagno e il piombo sono dei metalli. L'ossidazione dei cloruri degli elementi allo stato di ossidazione (II) a (IV) può far comprendere la maggior stabilità dello stato (II) scendendo lungo il gruppo. In questo modo si nota che la forza di legame M-Cl diventa sempre meno forte dal Ge al Pb rendendo il Pb(II) la forma più stabile.³⁶



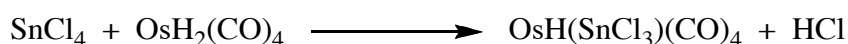
Il primo composto organometallico di stagno fu sintetizzato nel 1849 da Frankland facendo reagire Sn metallico e iodoetano³⁷. L'impiego dello stagno in chimica di coordinazione ha avuto un notevole successo a partire da studi su complessi di platino. Cramer et al.³⁸ nel 1963 notarono una completa idrogenazione di etilene a etano in condizione blande ($P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}$, T ambiente) attraverso una soluzione di acido cloroplatinico e cloruro stannoso 1:10 in metanolo. SnCl₂ serve anche per impedire la deposizione di platino metallico e questo fenomeno può essere dovuto alla forte capacità π-accettrice dello stagno, che toglie carica elettronica al metallo.

Esistono molti modi per creare il legame metallo-stagno e questi complessi sono stati molto studiati per le loro proprietà catalitiche. Le modalità di formazione del legame M-Sn possono essere così riassunte:

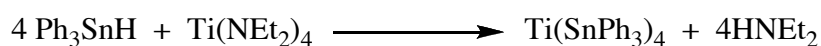
Eliminazione di un sale per attacco nucleofilo:³⁹



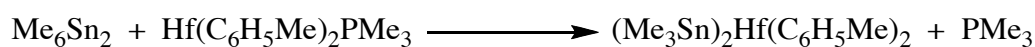
Eliminazione di piccole molecole:⁴⁰



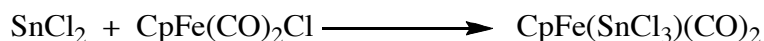
Addizione ossidativa: ⁴¹



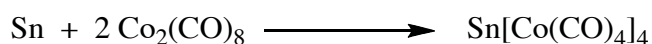
Eliminazione ossidativa: ⁴²



Inserzione di Sn(II): ⁴³



Addizione di stagno attivato: ⁴⁴



Transmetallazione: ⁴⁵



Le reazioni più utilizzate sono l'addizione ossidativa, se il metallo a cui viene legato lo stagno ha un basso stato di ossidazione, e l'attacco "simil-carbene" di composti di Sn(II) che danno reazione di inserzione su legami M-M, M-C, M-X e M-H. In particolare è stata studiata l'inserzione di SnCl₂ sul legame Ag-Cl. Si è presupposto il seguente meccanismo di reazione ⁴⁶:

- Preliminare coordinazione dello stagno sull'alogeno;
- Riarrangiamento attraverso un intermedio trigonale in cui esiste un legame tra Ag-Sn e l'alogeno a ponte;
- Coordinazione finale del trialogenuro stannile.

Per confermare questo meccanismo è stata determinata la struttura dell'intermedio a tre centri con l'alogeno a ponte in un complesso di molibdeno: ⁴⁷

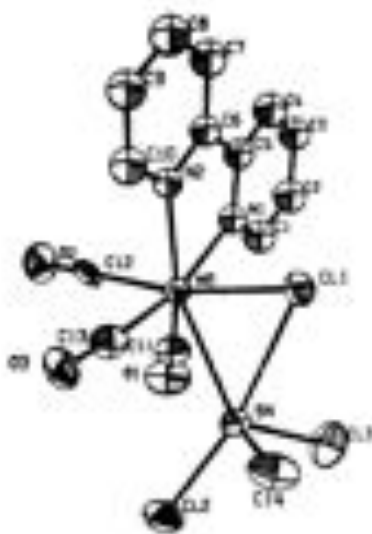


Figura 18

Caratterizzazione di stannil-complessi:

Analizzando il legame tra metallo e stagno si notano due contributi:

- legame σ donatore dallo stagno al metallo grazie al doppietto elettronico libero presente nello Sn(II);
- retrodonazione π dal metallo allo stagno molto forte perché possiede orbitali vuoti di simmetria π con simmetria ed energia comparabili. ⁴⁸

La retrodonazione π è stata confermata sperimentalmente attraverso misure di lunghezze di legame nei complessi $(R_3Sn)Mn(CO)_5$. Variando i sostituenti R, non si nota una grande differenza con R=Me ⁴⁹ o Ph ⁵⁰, ma se R non è un idrocarburo ma bensì un Cl, ⁵¹ si nota una netta diminuzione della lunghezza di legame Mn-Sn. Questo comportamento denota un elevato carattere π -retrodonativo del legame Mn-Sn, dovuto soprattutto alla maggior elettronegatività del cloro che toglie densità elettronica allo stagno. Grazie a questo il manganese dà maggior carica elettronica allo stagno diminuendo la lunghezza di legame.

Complesso	Lunghezza di legame Mn-Sn (Å)
$[(CO)_5Mn(SnPh_3)]$	2.674
$[(CO)_5Mn(SnMe_3)]$	2.674
$[(CO)_5Mn(SnCl_3)]$	2.590

Tabella 1

Un'altra prova della doppia natura del legame metallo-stannile è ottenuta dal confronto tra il legame Sn-Cl in composti organostannilici e quando è coordinato ad un metallo. Si nota una diminuzione della lunghezza di legame da 2.48 a 2.39 Å, poiché la coordinazione sottrae densità elettronica allo stagno favorendo la π -retrodonazione. ⁵²

Spettroscopia IR:

La spettroscopia infrarossa è un'utile tecnica d'indagine per caratterizzare i complessi stannilici. Sono state misurate le frequenze di *stretching* del legame M-Sn nel lontano IR a numeri d'onda tra 155 e 210 cm^{-1} ⁵³. Si valuta molto più facilmente lo stiramento Sn-H poiché ricade a numeri d'onda più elevati e in una zona dove difficilmente ci sono altri segnali (1777-1910 cm^{-1}). La frequenza di *stretching* Sn-D (dove D=deuterio) ricadrà a numeri d'onda inferiori. Si può ottenere il valore teorico utilizzando l'approssimazione dell'oscillatore armonico. È noto che esiste una proporzionalità inversa tra il numero d'onda (ν , ossia l'inverso della lunghezza d'onda λ) e la massa ridotta del sistema (μ) attraverso la seguente relazione:⁵⁴

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Il risultato che si ottiene per il sistema Sn-D è pari a 1273 cm^{-1} su basi teoriche.

Spettroscopia NMR:

La spettroscopia NMR svolge un ruolo fondamentale per la caratterizzazione degli stannil complessi di metalli di transizione. Ciò è dovuto al fatto che lo stagno presenta dieci isotopi naturali di cui tre hanno spin nucleare $I=1/2$. Dalla seguente tabella si può notare che almeno due isotopi ^{117}Sn e ^{119}Sn possono essere presi in considerazione in base alla loro abbondanza. ^{115}Sn non è rilevante perché ha un'abbondanza molto bassa.

Proprietà	^{115}Sn	^{117}Sn	^{119}Sn
Abbondanza naturale	0.35 %	7.61 %	8.58 %
Spin nucleare	$1/2$	$1/2$	$1/2$

Tabella 2

L'isotopo più utilizzato è ^{119}Sn perché l'intervallo di *chemical shift* dove ricadono i composti stannilici è molto ampio (~ 2000 ppm) dove si possono differenziare varie classi di composti a *chemical shift* diversi. Il riferimento utilizzato negli spettri NMR dello Sn è il tetrametilstannano $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, una molecola di simmetria T_d dove i carboni e gli idrogeni sono tutti magneticamente equivalenti tra loro.

Lo spettro ^1H NMR risulta come un singoletto molto intenso a 0.09 ppm dovuto a dodici protoni tutti equivalenti.

Inoltre sono presenti due sistemi di satelliti riconducibili a:

- accoppiamento dei protoni con entrambi gli isotopi dello stagno ^{117}Sn e ^{119}Sn ;
- accoppiamento dei protoni con il ^{13}C , anch'esso con $I=1/2$.

Nello spettro ^{119}Sn è presente un multipletto con tredici picchi a causa dell'accoppiamento con dodici protoni magneticamente equivalenti. L'accoppiamento è annullato ottenendo un solo singoletto se si registra lo spettro ^{119}Sn disaccoppiato con ^1H ($^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$). ⁵⁵

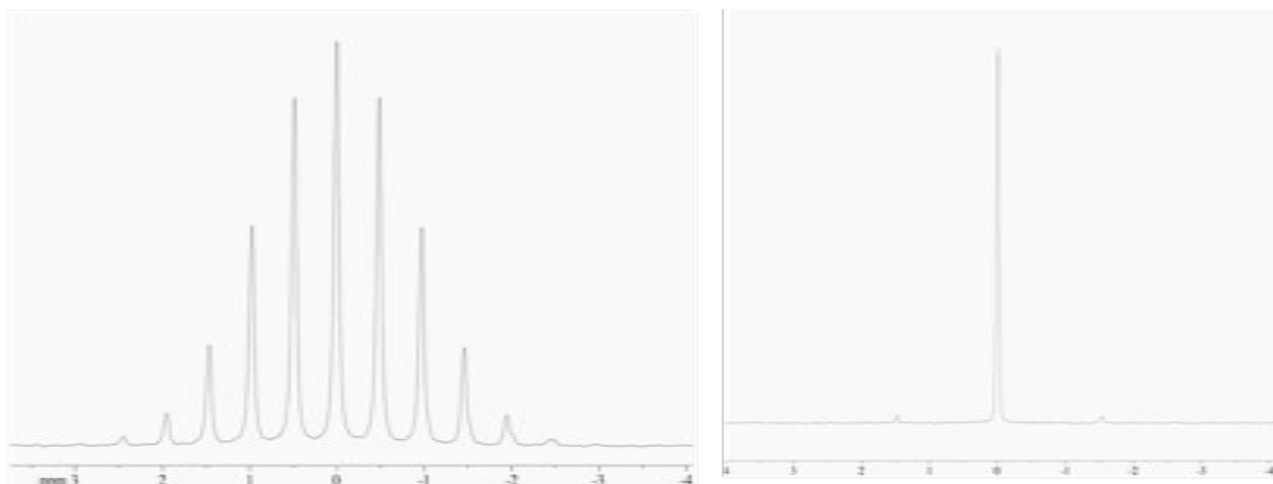


Figura 19

Un altro parametro importante per determinare la reale struttura del complesso stannilico è la costante di accoppiamento (J) tra ^{117}Sn e ^{119}Sn , se sono presenti più atomi di stagno o, tra ^{119}Sn e un altro elemento magneticamente attivo come il ^{31}P . I valori di J sono molto diversi se l'atomo di stagno ^{119}Sn , è in *cis* o in *trans* ad un altro atomo attivo magneticamente (^{119}Sn , ^{31}P , ecc.). In particolare, le 2J con gli atomi in *trans*, sono di un ordine di grandezza più elevato delle 2J in *cis*. ⁵⁶

	1J (^{119}Sn - ^{195}Pt)	1J ($^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn}$)		1J ($^{119}\text{Sn} - ^{31}\text{P}$)	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Pt (d^8) tetra-coordinato	9000-26000	1835-2564	31000-4600	56-294	1700-6700
Pt (d^6) pentacoordinato	4490-27950	600-17500		200-300	
Pt (d^{10}) tri-coordinato	27800	7400		/	

Tabella 3

Si può determinare il valore delle due costanti di accoppiamento la $J(^{119}\text{Sn}-^{195}\text{Pt})$ e la $J(^{119}\text{Sn} - ^{117}\text{Sn})$ dello spettro ^{119}Sn del complesso $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ (Figura 20).

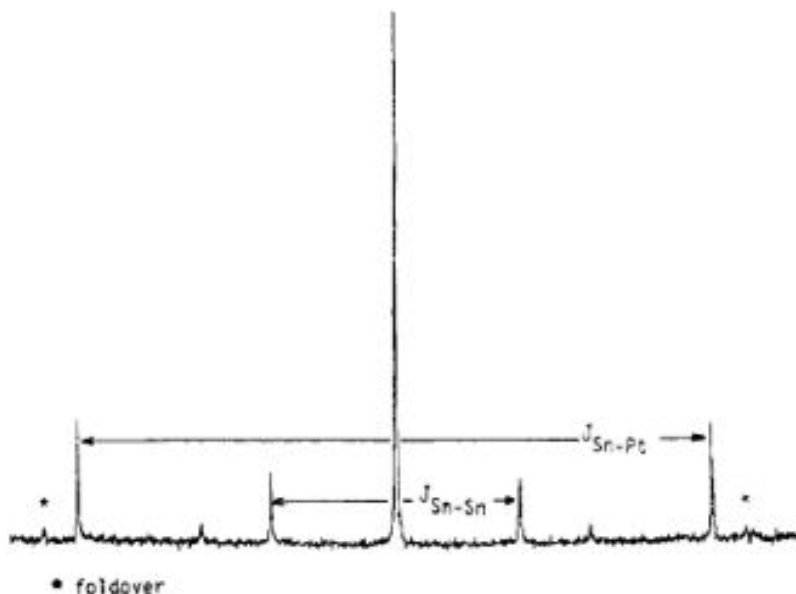


Figura 20

La presenza di satelliti negli spettri NMR conferma la presenza di uno stagno coordinato al metallo centrale e ne indicano anche il numero e la posizione all'interno del complesso. Ovviamente bisogna aver un elevato rapporto segnale/rumore per osservare i satelliti avendo uno spettro "pulito".

Complessi stannilici:

I complessi stannilici sono importanti sia da un punto di vista fondamentale che per le proprietà catalitiche. L'introduzione di un legante stannilico cambia notevolmente le proprietà di un complesso e spesso ne migliora le proprietà catalitiche. Complessi stannilici sono stati riportati per quasi tutti i metalli di transizione e, in essi, lo stagno può coordinare in vari modi:

- κ^1 è la più frequente dove lo stagno è legato a un solo metallo ad esempio $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Mn}(\text{CO})_5]$; ³⁹

- κ^2 dove lo stagno è coordinato a due metalli esibendo caratteristiche di legante a ponte come nel complesso $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{SnFe}(\text{CO})_4]_2$ con la seguente struttura: ⁵⁷

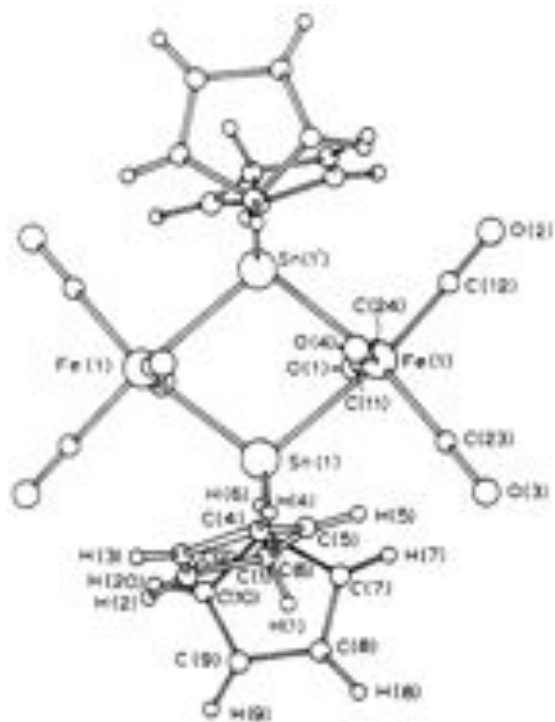


Figura 21

$-\kappa^4$ se lo stagno forma un cluster con quattro metalli diversi come nel complesso di Fe $[(C_5H_5)(CO)_2FeSn]_2Fe_3(CO)_9$.⁵⁸

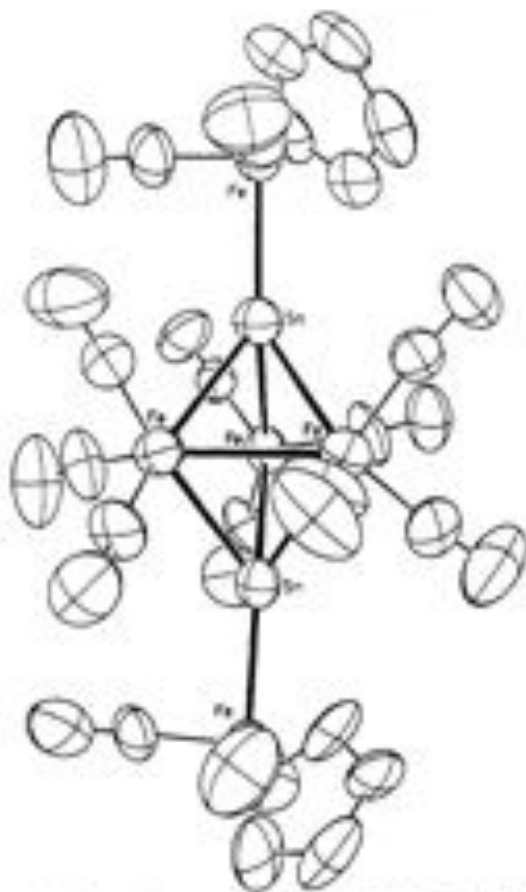


Figura 22

-κ⁵ dove lo stagno è penta-coordinato e, nella struttura sottostante del complesso [Ru[Sn{OC(H)=O}₂(μ-OH)](Cp)(P(OEt)₃(PPh₃)₂], il Ru ha una geometria tetraedrica distorta, dovuto all'ingombro del ciclopentadiene.⁵⁹

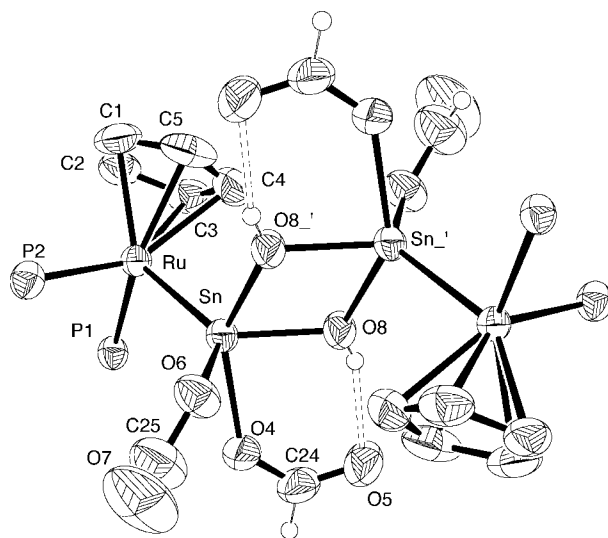


Figura 23

Sono stati sintetizzati anche complessi stannilici con ciclopentadieni piegati impiegando metalli “early-transition”, attraverso la reazione d’inserzione di SnCl₂ su legame M-Cl o attraverso la reazione con SnCl₄, come nel seguente complesso di Nb:⁶⁰

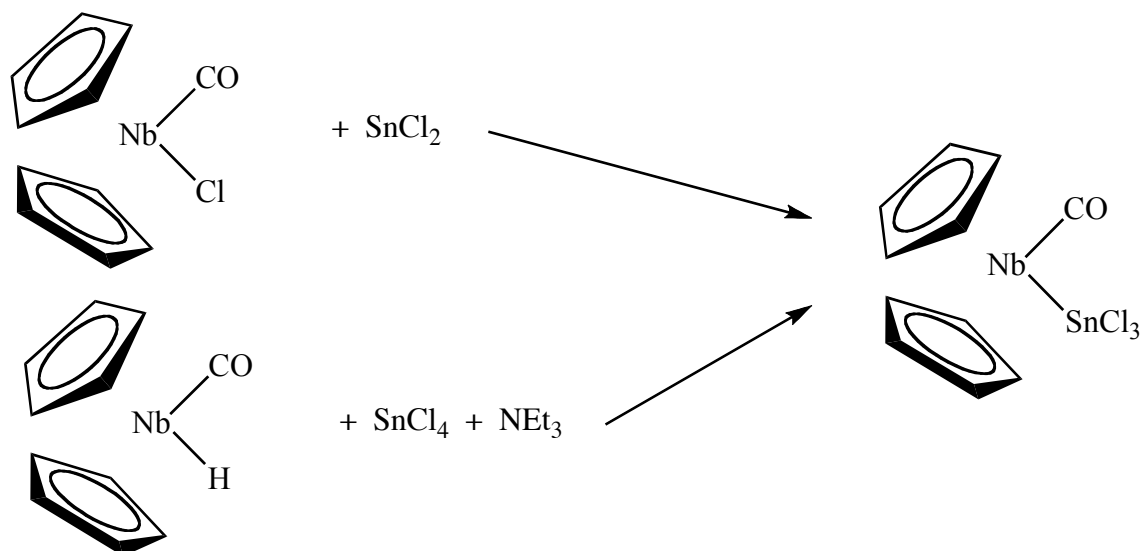


Figura 24

Un ruolo decisamente importante è ricoperto dai complessi “half-sandwich” di vari metalli di transizione e, soprattutto, con metalli del gruppo 8. Un esempio è dato dall’ottenimento di stannil complessi di Os attraverso l’inserzione di SnCl₂ sul legame Os-Cl ottenendo il complesso

$\text{OsCl}(\text{SnCl}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3(\text{p-cimene}))$ ⁶¹. Con questo metallo è stato anche sintetizzato un complesso distannilico dov'è presente il frammento $[\text{SnR}_2-\text{SnR}_3]$, facendo reagire un clorodimetilstannil complesso con un sale di Sn(II) come KSnPh_3 . ⁶²

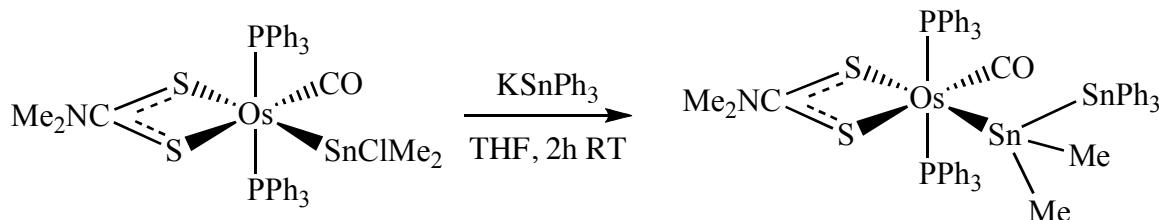


Figura 25

Anche per il rutenio sono stati preparati complessi “half-sandwich” contenenti un legame Ru-Sn. Per esempio la reazione di inserzione di SnCl_2 sul legame Ru-Cl in complessi contenuti il legante Tp (tris-pirazolil borato) o il ciclopentadiene. Facendo reagire il prodotto ottenuto con NaBH_4 si ottiene il frammento $[\text{Ru}]-\text{SnH}_3$ ⁵⁹:

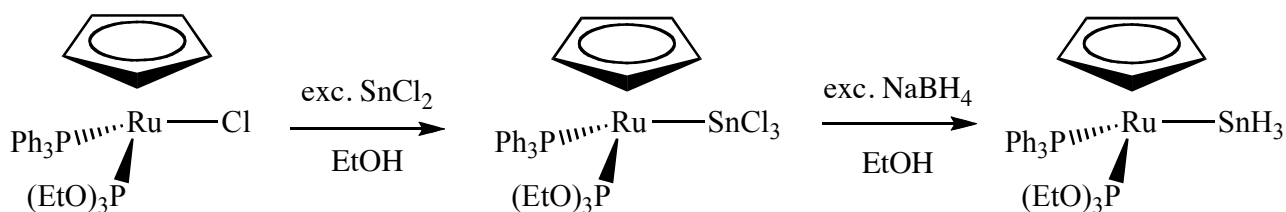


Figura 26

Clark et al. ⁶³ sono riusciti a sintetizzare un stannil complesso di rutenio con un legame Sn-S. Esso è stato prodotto con la seguente serie di reazioni:

- A partire da $\text{RuCl}(\text{SnMe}_3)(\text{CNR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, il trattamento con una quantità stechiometrica di I_2 porta alla formazione di $[\text{Ru}(\text{SnMe}_2\text{Cl})\text{I}(\text{CO})(\text{CN}[\text{p-tolil}](\text{PPh}_3)_2)]$. Per questa reazione il meccanismo non è chiaro, ma è ipotizzabile la formazione dell'intermedio stannilenico $[\text{Ru}(\text{SnMe}_2)\text{Cl}(\text{CO})(\text{CNR})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{T}$ con successiva migrazione del cloruro verso lo stannilene e la coordinazione finale dello ioduro per dare $[\text{Ru}(\text{SnMe}_2\text{Cl})\text{I}(\text{CO})(\text{CN}[\text{p-tolil}](\text{PPh}_3)_2)]$.
- Reazione di $[\text{Ru}(\text{SnMe}_2\text{Cl})\text{I}(\text{CO})(\text{CN}[\text{p-tolil}](\text{PPh}_3)_2)]$ con un eccesso di KOH (aq): si ha l'idrolisi del legame Sn-Cl per dare $[\text{Ru}(\text{Sn}(\text{OH})\text{Me}_2)\text{I}(\text{CO})(\text{CN}[\text{p-tolil}](\text{PPh}_3)_2)]$.
- Trattando poi con H_2S si ha la formazione del primo (tiodrossi)stannil complesso di rutenio con struttura raffigurata in Figura 27.

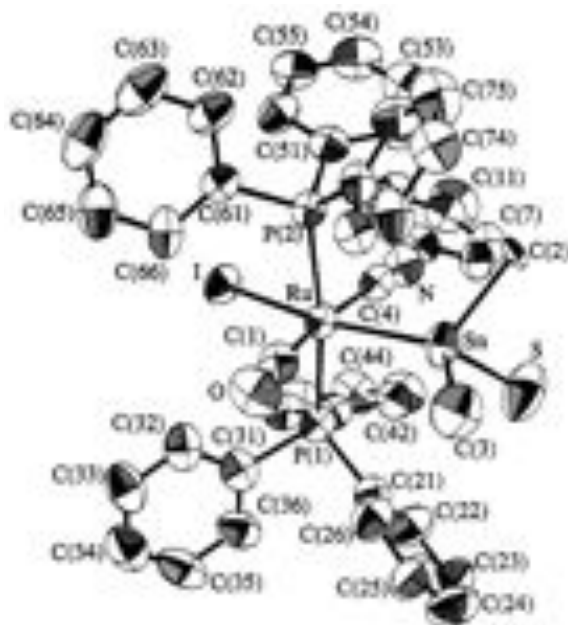
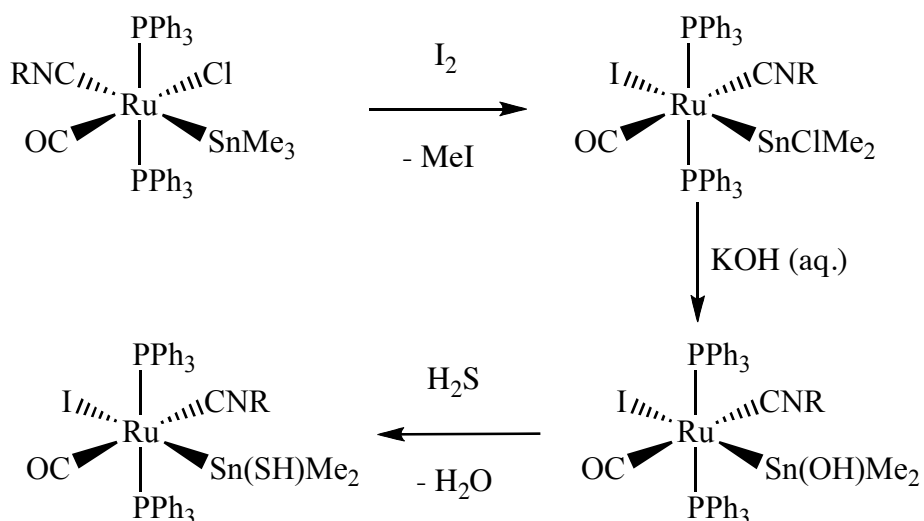


Figura 27

In un complesso “half sandwich” di ferro è stato possibile isolare e caratterizzare la formazione di un legame doppio tra Fe e Sn ⁶⁴. La reazione che porta all’inusuale doppio legame tra i due metalli utilizza come precursore il complesso [CpFe(CO)(SnMe₃) {PNN(OMe)}], dove PNN è un fosfito di-ammino sostituito. Utilizzando trimetilsilil-trifluorometansulfonato (TMSOTf) come acido di Lewis si produce un complesso stannilenico. Dalla struttura ai raggi X (Figura 28) si nota che lo stagno è apparentemente penta-coordinato con geometria di bpiramide trigonale perché l’unità FeSnC1C2 forma un piano trigonale. I due legami assiali Sn-O2 e Sn-N2 sono più lunghi di un normale legame covalente ma molto più corti della somma dei loro raggi di Van der Waals. Presumibilmente, lo stannilene riesce ad essere stabile grazie all’azione stabilizzatrice e congiunta delle due basi di Lewis. In soluzione è presente anche il complesso cationico [CpFe(CO)(SnMe₂)

$\{\text{PNN}(\text{Me})\}^+[\text{OTf}]^-$ ed è riconducibile alla conduttività molare ($\Lambda_M = 76.1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ in nitrometano), il basso valore di chemical shift (495.8 ppm) e l'elevato valore della costante di accoppiamento $J^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P}$ (600.2 Hz) nello spettro ^{119}Sn -NMR. Un fattore molto interessante nella reazione è la migrazione di un alchile dallo stagno al fosforo coordinato per dare il complesso stannilenico finale. Quindi la reazione sembra procedere via complesso fosfenico.

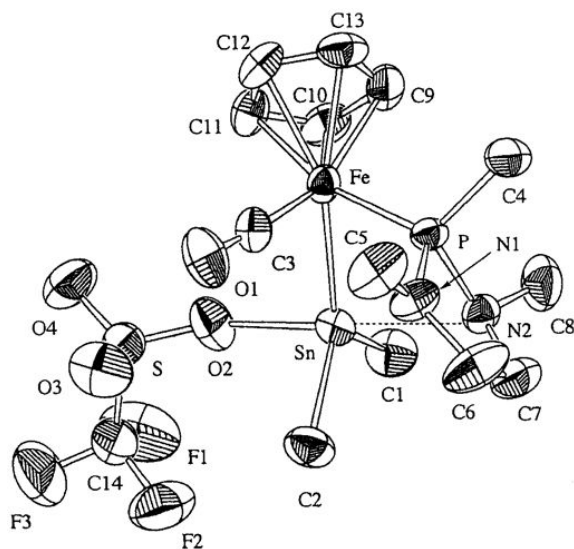
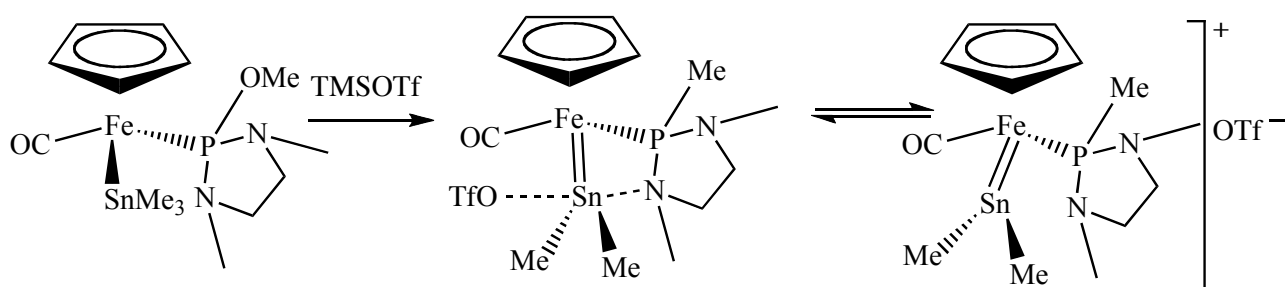
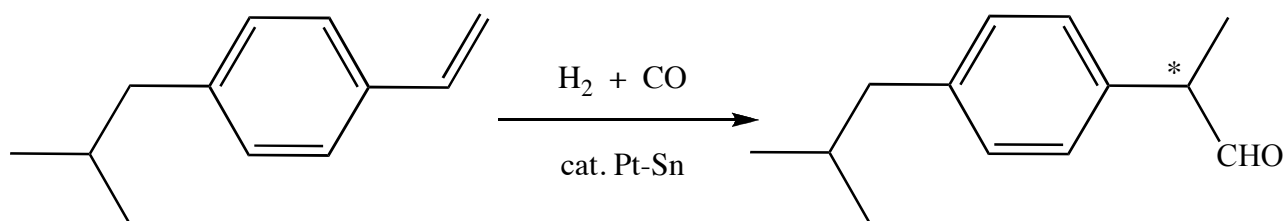


Figura 28

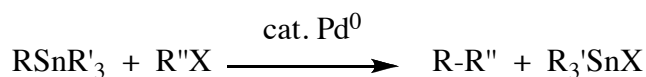
Applicazioni catalitiche di complessi stannilici:

L'introduzione di un legante stannilico cambia spesso le proprietà dei complessi a cui è legato e può modificare profondamente l'attività catalitiche del metallo centrale. I leganti stannilici sono caratterizzati da un notevole effetto *trans*-labilizzante, cioè rendono più labile il legante in *trans* ad esso. In alcuni casi si possono comportare da leganti labili fornendo un sito di coordinazione libero per dissociazione. Inoltre, la facilità con cui avviene l'addizione ossidativa e successiva eliminazione riduttiva di composti di Sn(IV), possono essere le reazioni chiave dei cicli catalitici che coinvolgono stannil-complessi. Dopo la scoperta di catalizzatori Pt-Sn di Cramer et al.³⁸ nel 1963, sono stati sintetizzati altri catalizzatori stannilici di platino.

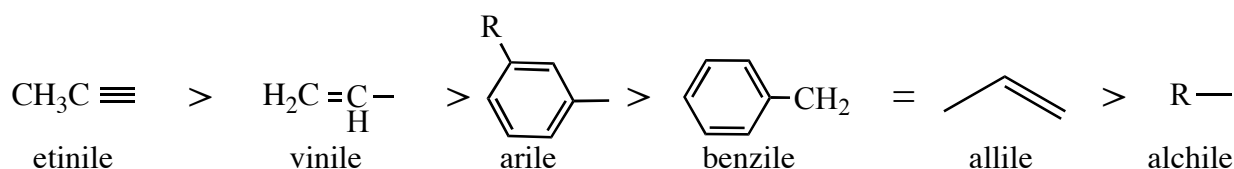
Ad esempio, catalizzatori Pt-Sn sono utilizzati per l'idroformilazione delle olefine. Un importante esempio è l'idroformilazione di stirene derivati come il p-isobutil-stirene, precursore dell'ibuprofene, noto FANS (farmaco antiinfiammatorio non steroideo). Utilizzando il complesso *cis*-PtCl(SnCl₃)(S,S-BDPP), (S,S-BDPP = (2S,4S)-2,4-bis(difenilfosfino)pentano), si ottiene l'aldeide con un eccesso enantiomerico del 75% della forma (S) a temperatura ambiente, ma, purtroppo, con basse rese.⁶⁵



Un'altra reazione dove lo stagno svolge un ruolo determinante è la reazione di Stille o *cross-coupling* di Stille dove si ha la formazione di un legame C-C formando un alcano. Per far avvenire ciò s'impiega un tetra-organostannano e un alogenuro alchilico utilizzando come catalizzatore un complesso di Pd(0).⁶⁶



La natura di R fa variare la velocità di reazione con il seguente ordine:



I R' spettatori legati allo stagno solo gruppi alchilici poco reattivi come metile o n-butile, il gruppo R'' è solitamente vinile, benzile o propargile mentre X può essere un alogenuro o triflato. È possibile ottenere chetoni se si lavora in atmosfera di CO alle stesse condizioni con meccanismo proposto in Figura 29.

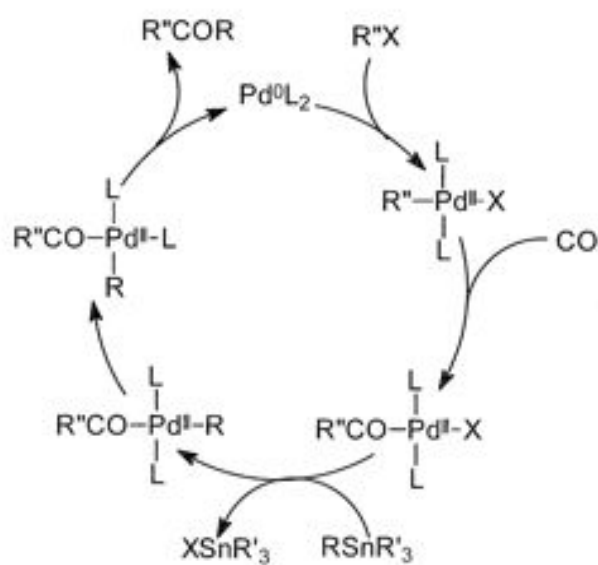
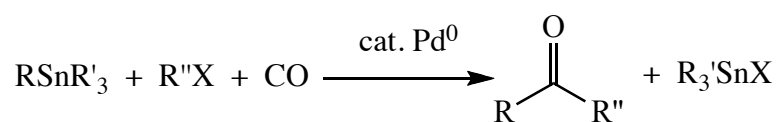


Figura 29

Scopo della tesi:

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio di laurea si occupa da anni della sintesi e della reattività di complessi stannilici di metalli di transizione delle triadi del manganese e del ferro. In particolare era stata realizzata la sintesi di triidrurostannil complessi di rutenio con leganti Cp del tipo $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ ($\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$). Di questi complessi abbiamo pensato di iniziare uno studio della reattività del legante SnH_3 con substrati insaturi per verificare il carattere idrurico del gruppo SnH_3 . Inoltre si pensò di estendere gli studi ai corrispondenti complessi indenilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ i cui complessi stannilici potrebbero mostrare proprietà sostanzialmente diverse dai complessi ciclopentadienilici.

In particolare l'obiettivo della mia tesi era di:

1. Studiare la reattività dei complessi triidrurostannilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ con vari substrati insaturi quali alchini ed eteroalleni;
2. Estendere questi studi ai corrispondenti complessi indenilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ per evidenziare analogie e differenze con i complessi ciclopentadienilici;
3. Studiare le reazioni di protonazione dei complessi stannilici con acidi di Brønsted per evidenziare l'eventuale formazione di "stannilene" complessi.

PARTE SPERIMENTALE

Reagenti:

I reagenti utilizzati sono prodotti commerciali del massimo grado di purezza (Aldrich, Fluka) e, nella maggior parte dei casi, sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

In particolare il $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ è un prodotto della ditta Pressure Chemical Co. mentre i reagenti Indene, technical grade $\geq 90\%$, PPh_3 99%, NaBH_4 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dicitlopentadiene, cellulosa, metil ed etilpropiolato, 1,3-di-p-tolilcarbodiimmide, etilisotiocianato sono della ditta Aldrich. L'1,1-difenil-2-propin-1-olo è prodotto dalla ditta Fluka.

I fosfiti $\text{P}(\text{OEt})_3$ e $\text{P}(\text{OMe})_3$ sono anch'essi prodotti Aldrich e sono stati purificati mediante distillazione frazionata a pressione ridotta in atmosfera inerte.

Solventi:

Tutti i solventi utilizzati sono stati preventivamente purificati, disareati e anidrificati con i metodi standard descritti di seguito e conservati in atmosfera inerte.

CH_3OH e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Il metanolo e l'etanolo sono stati anidrificati riscaldandoli a riflusso con CaH_2 , distillati frazionatamente e conservati su setacci molecolari 4 Å.

CH_2Cl_2

Il diclorometano è stato anidrificato ponendolo a riflusso per 5 ore su P_2O_5 , distillato frazionatamente e conservato al riparo dalla luce.

THF

Il tetraidrofurano è stato anidrificato riscaldando a ricadere su sodio/benzofenone fino alla colorazione blu intenso, poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari al riparo dalla luce.

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$

Il toluene è stato anidrificato facendolo riflussare su sodio/benzofenone fino a colorazione viola/blu, poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari al riparo dalla luce.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Il dietilere è stato anidrificato mediante riscaldamento a ricadere su sodio/benzofenone fino alla comparsa di un'intensa colorazione blu e successivamente distillato frazionatamente.

I solventi deuterati per la spettroscopia NMR, diclorometano, benzene e toluene, sono prodotti "Cortec" (Parigi) mantenuti anidri tramite setacci molecolari 4 Å.

Strumentazione:

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Le misure dei campioni solidi sono state eseguite usando pastiglie di KBr.

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e AVANCE 300 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Per i protoni il valore di *chemical shift* di riferimento è del tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppiati del fosforo, ^{31}P { ^1H }, sono stati ottenuti impiegando soluzioni di acido ortofosforico, H_3PO_4 , all'85% in acqua.

Nell'attribuire il chemical shift si è adoperata la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

Gli spettri omo- ed etero-correlati (COSY, HMQC e HMBC) sono stati ottenuti usando i programmi standard dello strumento.

Le analisi elementari (C; H; N; Cl) sono state, invece, eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Padova.

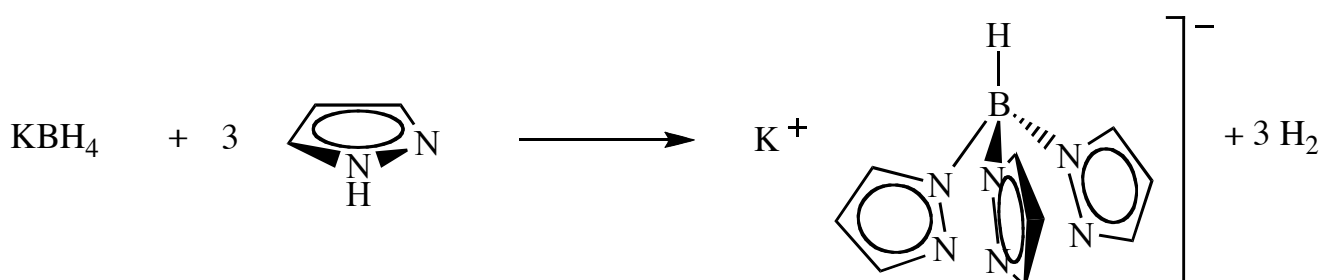
Preparazione dei leganti:

$\text{PhC}\equiv\text{C}^-\text{Li}^+$

0.219 g di Li (0.032 mol) sono posti in un pallone a tre colli da 50 ml con 20 mL di THF. Si aggiunge un lieve eccesso di fenilacetilene (4.12 mL, 0.038 mol) e si agita per 24 h in modo che tutto il litio si sia disciolto e la soluzione diventi di colore arancione. Per conservare l'acetiluro di litio per maggior tempo si pone in freezer a -25°C .

$\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{BH}]$ (KTp)

Il tris(pirazolil)borato di potassio è stato sintetizzato con un metodo noto in letteratura secondo la seguente reazione: ³³



Preparazione dei complessi precursori:

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte, impiegando opportune tecniche di tipo "Schlenk". Si è utilizzato l'azoto come gas inerte.

I prodotti isolati sono risultati sufficientemente stabili da poter effettuare le operazioni di caratterizzazione all'aria e, dopodiché, sono stati conservati in freezer a -25 °C solo a scopo cautelativo.

RuCl₂(PPh₃)₃

Per questo precursore si è utilizzata senza variazioni la sintesi riportata in letteratura.⁶⁷

1 g di RuCl₃·3H₂O (4.2 mmol) disciolto in 250 mL di MeOH è posto in un pallone a tre colli da 500 mL munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico ed entrata e uscita azoto. Si pone a riflusso per cinque minuti e quando la soluzione ritorna a temperatura ambiente si aggiungono 6 g (23 mmol) di PPh₃. La miscela di reazione è riscaldata nuovamente a riflusso per tre ore. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente e il precipitato si filtra su gooch, effettuando tre lavaggi con 5 ml di etere dietilico. Il solido nero si secca sottovuoto e si cristallizza da metanolo.

Resa ≥ 70%.

RuCl(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂

Una soluzione di KOH in etanolo (9.3 mL, 1.04 mmol, 0.11 M) si aggiunge rapidamente ad una sospensione a riflusso di RuCl₂(PPh₃)₃ (1g, 1.04 mmol) e indene (2 mL) in EtOH (10 mL) ottenendo, dopo pochi minuti, un precipitato rosso-bruno. La miscela di reazione è posta a riflusso per 4 ore, dopodiché si raffredda a temperatura ambiente e si filtra su gooch. Il prodotto ottenuto è ricristallizzato con 8 ml di CH₂Cl₂ e aggiungendo goccia a goccia 30 mL di metanolo agitando vigorosamente. Finita l'aggiunta, si lascia agitare per un'ulteriore mezz'ora e il solido rosso porpora è filtrato su gooch, lavato con metanolo e dietiletere ed essiccato sotto vuoto.

Resa ≥ 70%.

RuCl(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃]

Un appropriato eccesso di fosfito P(OEt)₃ (1.38 mL, 7.9 mmol) è aggiunto ad una soluzione di 1.23 g di RuCl(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂ (1.58 mmol) in 20 ml THF e si pone a riflusso per un'ora. Si evapora totalmente il solvente e si tritura l'olio rosso risultante con 3 mL di EtOH. Si ottiene un solido rosso che è filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Resa ≥ 85%.

Ru(SnCl₃)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃]

In un pallone a tre colli da 100 mL si pongono 0.6 g (0.88 mmol) di RuCl(η^5 -C₉H₇)(P(OEt)₃)(PPh₃) e un eccesso di SnCl₂·2H₂O (0.398 g, 1.76 mmol) in 40 mL di EtOH e la soluzione è posta a riflusso per due ore. La soluzione è concentrata ad un volume di circa 5 mL e filtrata su gooch ottenendo un solido giallo, essiccato a pressione ridotta.

Resa \geq 85%.

RuCl(Cp)(PPh₃)₂

In un pallone a tre colli da 1L munito di refrigerante a bolle, ancoretta magnetica e imbuto gocciolatore, 10.5 g di PPh₃ (40 mmol) sono disciolti in 500 mL EtOH. In un becher da 50 mL, 2.5 g (9.61 mmol) di RuCl₃·3H₂O sono solubilizzati in 25 mL di EtOH e portati ad ebollizione e, una volta riportati a temperatura ambiente, si aggiungono 5 mL di Cp appena distillato e si trasferisce il tutto nell'imbuto gocciolatore. Quando la soluzione alcolica di PPh₃ è a riflusso, si aggiunge goccia a goccia il contenuto dell'imbuto gocciolatore e si mantiene la miscela di reazione a riflusso per un'ora. Dopo raffreddamento, si nota la formazione di un solido arancione che si filtra su gooch e si essicca sottovuoto.

Resa \geq 90%.

RuCl(Tp)(PPh₃)₂

1.5 g di RuCl₂(PPh₃)₃ (1.56 mmol) e una quantità stechiometrica di KTP (0.395 g, 1.56 mmol) sono disciolti in 75 mL di CH₂Cl₂ e agitati per 30 minuti a temperatura ambiente. Per favorire la precipitazione di KCl si aggiungono 50 mL di n-esano lasciando agitare per circa mezz'ora. Si filtra su carta e poi si concentra ad un volume di circa 50 mL finché non si osserva la formazione di un precipitato giallo. Quest'ultimo si filtra su gooch e si essicca sottovuoto.

Resa \geq 70%.

RuCl(Cp)(PPh₃)[P(OMe)₃] e RuCl(Tp)(PPh₃)[P(OMe)₃]

La sostituzione della fosfina con il fosfito ha la stessa procedura per i due diversi complessi. Di seguito è illustrata la sintesi di RuCl(Cp)[P(OMe)₃](PPh₃).

In un pallone a tre colli da 100 mL munito di entrata e uscita azoto, ancoretta magnetica e refrigerante a bolle, 1.7 g di RuCl(Cp)(PPh₃)₂ (2.35 mmol) sono sciolti in 50 mL di benzene. Alla soluzione è aggiunto un eccesso di P(OMe)₃ (1.66 mL, 14 mmol) e il tutto è posto a riflusso per 3h. Si evapora il solvente sottovuoto ottenendo un olio arancione che è tritato con 3 mL di etanolo. Il solido giallo così formato è filtrato su gooch ed è lavato con 4 aliquote da 3 mL di EtOH per

eliminare la PPh_3 che può precipitare insieme al complesso desiderato. Infine il solido purificato è essiccato a pressione ridotta.

Resa $\geq 82\%$.

$\text{Ru}(\text{SnCl}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$

I due complessi sono stati preparati seguendo la stessa metodica descritta in letteratura⁶⁸. A titolo di esempio viene riportata la sintesi di $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)(\text{Cp})[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{PPh}_3)$.

Un eccesso di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.768 g, 3.40 mmol) è aggiunto ad una soluzione di 0.5 g (0.85 mmol) di $\text{RuCl}(\text{Cp})[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{PPh}_3)$ in 20 mL EtOH e la miscela di reazione è riflussata per un'ora. Si nota subito un cambiamento di colore da arancione a giallo. Si concentra a circa 5 ml e si filtra su gooch il solido giallo formatosi che viene cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 85\%$.

$\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$

I due complessi sono stati preparati con lo stesso metodo. Di seguito, è descritta la sintesi di $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\text{Cp})[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{PPh}_3)$.

Una sospensione di NaBH_4 in 10 mL di etanolo (0.851 g, 23 mmol) è aggiunta ad una soluzione di 0.7 g (0.9 mmol) di $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)(\text{Cp})[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{PPh}_3)$ in 30 mL di etanolo. Dopo 40 minuti di riflusso si evapora il solvente a pressione ridotta e si estrae il complesso con 4 aliquote da 10 mL di toluene filtrando su colonnina riempita di cellulosa. Si ottiene un estratto giallo che è evaporato e seccato e l'olio risultante viene trattato con 2 mL di etanolo. Un solido giallo chiaro si separa dalla soluzione risultante che viene filtrato e seccato sottovuoto.

Resa $\geq 65\%$.

$\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$

Una sospensione contenente 0.174 g (4.59 mmol) di NaBH_4 in 10 mL di EtOH è trasferita in una soluzione di 0.400 g (0.459 mmol) di $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ in 15 mL di EtOH. Si nota istantaneamente il cambiamento di colore da giallo a marrone. La miscela di reazione è portata a riflusso per 20 minuti. Si evapora a pressione ridotta il solvente e si estrae il contenuto del pallone con tre aliquote da 8 mL di toluene filtrando in una colonnina che contiene cellulosa. L'estratto arancione è portato a secchezza e l'olio risultante è trattato con 2 mL di EtOH. Un solido arancione si separa lentamente dalla soluzione che viene filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto. Il solido è ricristallizzato con una miscela di toluene e n-esano.

Resa $\geq 30\%$.

Ru(SnClMe₂)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃]

Un eccesso di una soluzione 1.4 M di CH₃MgBr in THF (0.919 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnCl₃)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.1 g, 0.115 mmol) in 10 mL di etere dietilico, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 8 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e si estrae il contenuto del pallone con quattro aliquote da 6 mL di toluene filtrando in una colonnina che contiene cellulosa. L'estratto marrone è portato a secchezza e l'olio risultante è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa dalla soluzione è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

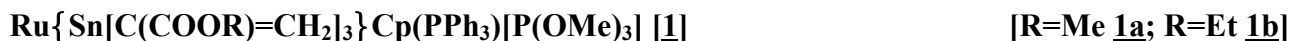
Resa \geq 45%.

Ru[Sn(C \equiv CPh)₃](η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃]

Un eccesso di una soluzione 1.31 M di PhC \equiv CLi⁺ in THF (1.42 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnCl₃)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.2 g, 0.237 mmol) in 15 mL di etere dietilico, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 3 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta, si aggiungono 3 mL di EtOH e si lascia agitare per un'ora circa. Si evapora nuovamente il solvente sottovuoto e, successivamente, si estrae il contenuto del pallone con quattro aliquote da 8 mL di toluene filtrando in una colonnina che contiene cellulosa. L'estratto arancione è portato a piccolo volume e il solido formatosi viene filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa \geq 80%.

Sintesi di nuovi complessi:



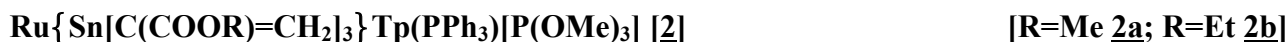
Un eccesso dell'appropriato alchilpropiolato HC≡CCOR (1.5 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.1g, 0.148 mmol) in 10 mL di toluene, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 24 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio rimasto è trattato con etanolo (2 mL). Il solido che lentamente si separa è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa ≥ 60%.

ANALISI ELEMENTARE di C₄₂H₅₄O₉P₂RuSn [1b]:

Calcolata: C, 51.23; H, 5.53.

Trovata: C, 50.95; H, 5.47.



Un eccesso dell'appropriato alchilpropiolato HC≡CCOR (1.2 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.1g, 0.12 mmol) in 10 mL di toluene, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 4 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio che si ottiene è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa ≥ 65%.

ANALISI ELEMENTARE di C₄₂H₄₉BN₆O₉P₂RuSn [2a]:

Calcolata: C, 46.95; H, 4.60; N, 7.82.

Trovata: C, 46.69; H, 4.55; N, 7.67.

Reazione di Ru(SnH₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃] [3, 5] e Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] [4] con alcoli propargilici HC≡CC(OH)Ph₂ [3, 4] e HC≡CC(OH)MePh [5]

A titolo di esempio è riportata la reazione di Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] con HC≡CC(OH)Ph₂.

In un pallone a tre colli da 25 mL sono introdotti, 0.1 g di Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.130 mmol) e un appropriato eccesso di 1,1-difenil-2-propin-1-olo (0.108g, 0.52 mmol). Alla temperatura di -196°C, si aggiungono 5 mL di toluene e, dopo che la reazione è portata a temperatura ambiente, si agita per 24 ore. Si evapora il solvente per evaporazione sottovuoto

ottenendo un olio arancione, che viene passato in una colonna cromatografica di gel di silice. Si separano due soluzioni, una incolore e una arancione, che vengono evaporate e seccate. Gli olii rimasti vengono caratterizzati come tali.

Resa \geq 40%.

Ru{SnH₂[S-C(H)=NEt]}(L)(PPh₃)[P(OMe)₃] [6, 7] [L=Cp 6a; L=Tp 7a]

Un eccesso di etilisotiocianato EtNCS (0.445 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.1g, 0.148 mmol) in 10 mL di THF, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 4 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa dalla soluzione è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa \geq 45%.

ANALISI ELEMENTARE di C₂₉H₃₇NO₃P₂RuSSn [6a]:

Calcolata: C, 45.75; H, 4.90; N, 1.84; S, 4.21.

Trovata: C, 45.59; H, 4.83; N, 1.75; S, 4.02.

Ru{SnH₂[N(p-tolil)C(H)=N(p-tolil)]}(L)(PPh₃)[P(OMe)₃] [8, 9] [L=Cp 8a; L=Tp 9a]

Un eccesso di 1,3-di-p-tolil-carbodiimmide (p-tolil)NCN(p-tolil) (0.401 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.1g, 0.122 mmol) in 10 mL di THF, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 4 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa dalla soluzione è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa \geq 60%.

ANALISI ELEMENTARE C₄₅H₅₁BN₈O₃P₂RuSn [9a]:

Calcolata: C, 51.75; H, 4.92; N, 10.73.

Trovata: C, 51.58; H, 4.83; N, 10.57.

Ru[Sn(OH)₃](η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] [10]

Ad una soluzione di 0.100 g (0.130 mmol) di Ru(SnH₃)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] in 10 mL di n-esano, è aggiunto un appropriato eccesso di H₂O (10 μ L, 0.55 mmol). La miscela eterogenea è agitata a temperatura ambiente per 48 ore. Si evapora il solvente a pressione ridotta e l'olio giallo

risultante è triturato con 1 mL di EtOH. Il solido ottenuto è filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto. Il prodotto è ricristallizzato con una miscela di toluene e n-esano.

Resa \geq 45%.

ANALISI ELEMENTARE C₃₃H₄₀O₆P₂RuSn **[10]**:

Calcolata: C, 48.67; H, 4.95.

Trovata: C, 48.51; H, 4.84.

Ru{Sn[C(COOR)=CH₂]₃}(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] **[11] [R=Me **11a**; R=Et **11b]****

Un eccesso dell'appropriato alchilpropiolato HC \equiv CCOR (1.3 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.1g, 0.13 mmol) in 10 mL di toluene, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 3 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa \geq 50%.

ANALISI ELEMENTARE C₄₈H₅₈O₉P₂RuSn **[11b]**:

Calcolata: C, 54.35; H, 5.51.

Trovata: C, 54.08; H, 5.39.

Ru{SnH₂[S-C(H)=NEt]}(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] **[12]**

Un eccesso di etilisotiocianato EtNCS (0.39 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.1g, 0.13 mmol) in 10 mL di THF, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 2 ore e 30 minuti. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa \geq 50%.

ANALISI ELEMENTARE C₃₆H₄₅NO₃P₂RuSSn **[12]**:

Calcolata: C, 50.66; H, 5.31; N, 1.64; S, 3.76.

Trovata: C, 50.45; H, 5.15; N, 1.59; S, 3.60.

Ru{SnH₂[N(p-tolil)C(H)=N(p-tolil)]}(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] [13]

Un eccesso di 1,3-di-p-tolil-carbodiimmide (p-tolil)NCN(p-tolil) (0.43 mmol) è aggiunto ad una soluzione di Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.1g, 0.13 mmol) in 10 mL di THF, raffreddata a -196°C, e la miscela di reazione è agitata a temperatura ambiente per 4 ore. Il solvente è evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si separa dalla soluzione è filtrato e cristallizzato da toluene e n-esano.

Resa ≥ 50%.

ANALISI ELEMENTARE C₄₈H₅₄N₂O₃P₂RuSn [13]:

Calcolata: C, 58.31; H, 5.51; N, 2.83.

Trovata: C, 58.18; H, 5.43; N, 2.73.

Ru(SnH(OC(H)=O)₂)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] [14]

In un pallone a tre colli da 25 mL si pongono 0.1 g (0.130 mmol) di Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃], sciolti in 5 mL di toluene, e la soluzione è posta in atmosfera di anidride carbonica (1 atm) e agitata per 3 ore a 0°C. Al termine della reazione si evapora il solvente a pressione ridotta e si ottiene un olio rosso. L'olio risultante è tritato con 1 mL di etanolo ottenendo un solido rosso. La ricristallizzazione è effettuata attraverso una miscela di toluene e n-esano.

Resa ≥ 45%.

ANALISI ELEMENTARE C₃₅H₄₀O₇P₂RuSn [14]:

Calcolata: C, 49.20; H, 4.72.

Trovata: C, 48.99; H, 4.56.

Ru(=SnH₂)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃]OTf [15]

1° metodo:

In un pallone a tre colli da 25 mL sono sciolti 0.1 g (0.148 mmol) di Ru(SnH₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃] in 5 mL di toluene. S'introduce una quantità stechiometrica di acido triflico CF₃SO₃H (0.013 mL, 0.148 mmol) alla temperatura di -30°C e si mantiene in agitazione per 90 minuti fino a completamento della reazione. Si nota la formazione di un solido giallo di consistenza oleosa che si separa decantando il solvente. Il composto è stabile solo fino a -20°C e pertanto le misure di caratterizzazione sono state eseguite solo in soluzione.

Resa ≥ 35%.

2° metodo:

Sono stati sciolti con 1 mL di CD_2Cl_2 , 0.030 g (0.044 mmol) di $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e la soluzione posta all'interno di un tubo NMR. Quest'ultimo è stato portato alla temperatura di -30°C , trattato con un equivalente di $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (3.9 μL , 0.044 mmol) e inserito nel probe dello strumento raffreddato alla stessa temperatura. Si segue la reazione registrando spettri in tempi successivi.

ANALISI ELEMENTARE $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{RuSSn}$ **[15]**:

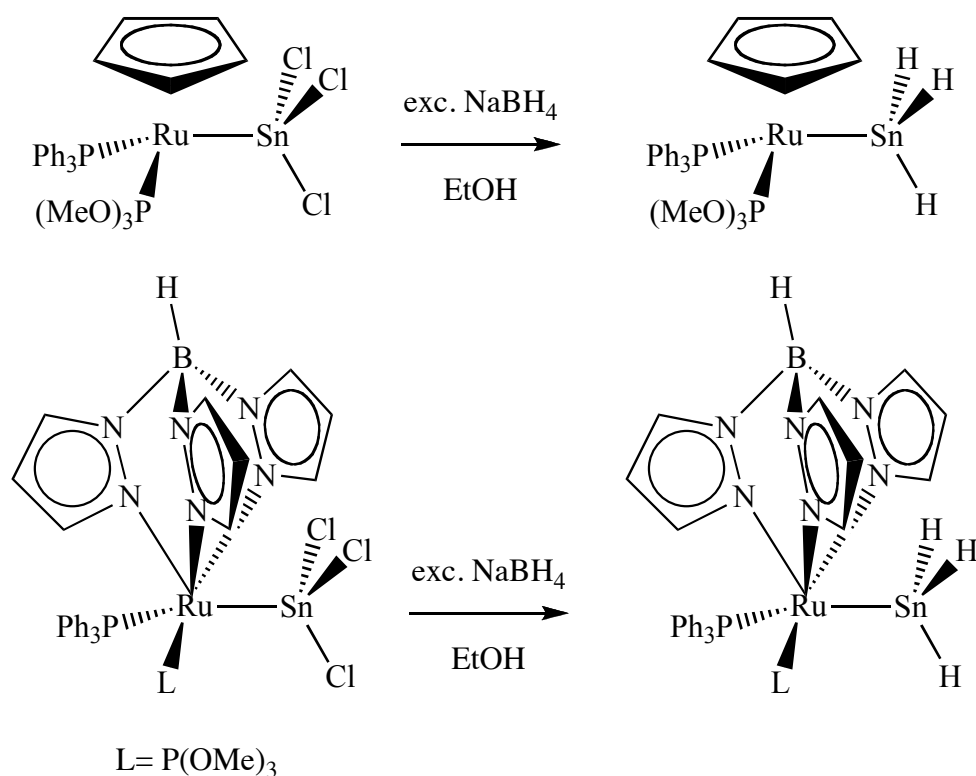
Calcolata: C, 39.44; H, 3.80; F, 6.93; S, 3.90.

Trovata: C, 39.25; H, 3.69; F, 6.74; S, 3.77.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Reattività di complessi triidruro stannilici:

Gli “half-sandwich” complessi $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$, $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{L}$, $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$, sono stati preparati seguendo il metodo messo a punto dai laureandi che mi hanno preceduto, in accordo con il seguente Schema 1:



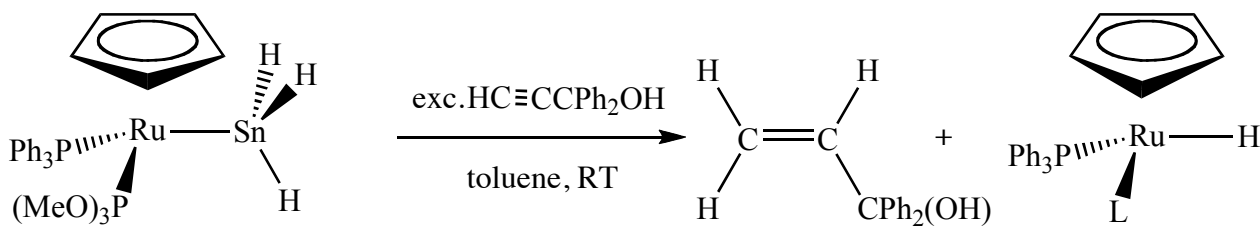
Schema 1

Trattando infatti i complessi tricluro stannilici $[\text{Ru}]-\text{SnCl}_3$ con un eccesso di NaBH_4 in etanolo si ottengono i corrispondenti complessi triidruro stannilici $[\text{Ru}]-\text{SnH}_3$ sia nel caso del legante ciclopentadienilici (Cp) che nel caso del trispirazoliborato (Tp).

Dei complessi idrurici non convenzionali, contenenti cioè idruri legati allo stagno, abbiamo iniziato a studiare la reattività partendo con substrati insaturi come gli alchini terminali $\text{RC}\equiv\text{CH}$.

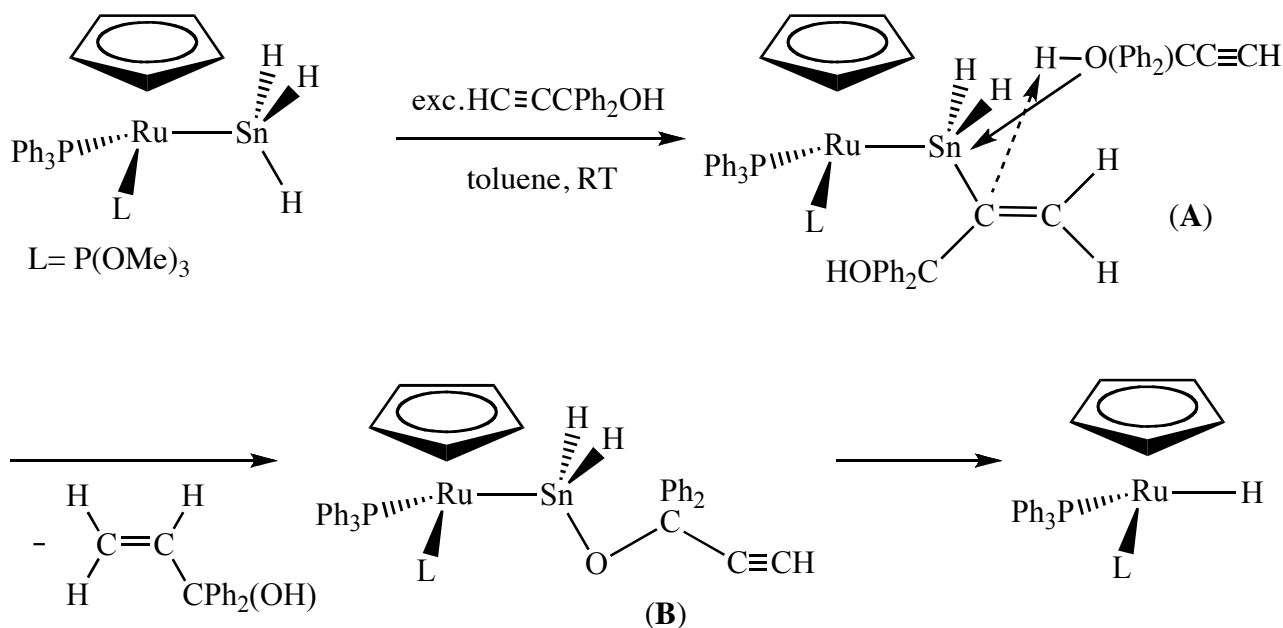
I risultati mostrano che, mentre né il fenil né il p-tolilacetilene $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ reagiscono a temperatura ambiente e il prodotto di partenza $[\text{Ru}]-\text{SnH}_3$ si recupera inalterato dopo 24 ore di reazione, gli alchini attivati come il metil e l'etilpropiolato $\text{HC}\equiv\text{COOR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) reagiscono a temperatura ambiente con i complessi triidruro stannilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$, $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{L}$, per dare i corrispondenti complessi trivinil stannilici che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati $[\text{Ru}]\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}$ (**1-2**) (Schema 2).

osserva, seguendo la reazione mediante spettroscopia NMR, la formazione dell'alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CPh}_2\text{OH}$ e dell'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ come mostrato nello Schema 3.



Schema 3

L'idruro e l'alchene possono anche essere separati allo stato puro dalla miscela di reazione e caratterizzati confrontando i dati spettroscopici con quelli dei composti preparati precedentemente (in particolare l'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$). La formazione dell'alchene libero, e, soprattutto dell'idruro di rutenio è inaspettata, ma potrebbe essere spiegata sulla base del seguente percorso di reazione, riportato nello Schema 4.



Schema 4

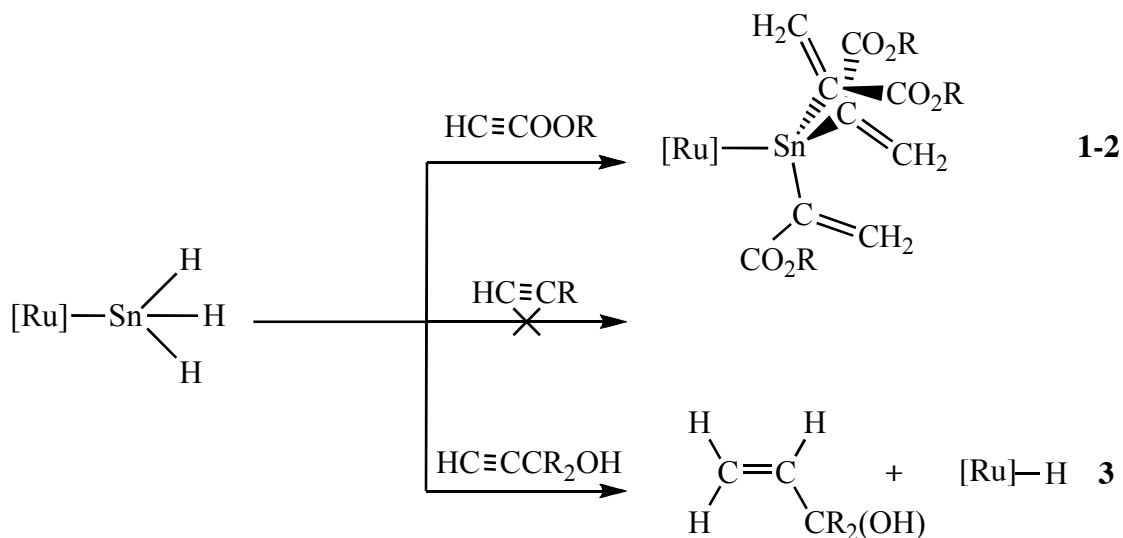
Una molecola di alcool propargilico può infatti inserire nel legame Sn-H per dare il corrispondente vinilstannil complesso (A). La reazione è analoga a quella osservata con gli alchilpropiolati, ma in questo caso il gruppo vinilstannilico $-\text{Sn}\{\text{C}(\text{Ph}_2)\text{OH}\}=\text{CH}_2$ probabilmente reagisce con un'altra molecola di alcool propargilico per dare l'alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CPh}_2\text{OH}$ e un nuovo stannil derivato $[\text{Ru}]-\text{SnH}_2(\text{OC}(\text{Ph}_2)\text{C}\equiv\text{CH})$ (B) contenente un gruppo alcossilico e due gruppi idrurici. Questa

reazione è probabilmente favorita dalla grande ossofilicità dello stagno che forma legami molto forti con l'ossigeno. Il nuovo osso-idrurostannil complesso così formatosi (**B**) probabilmente non è stabile e lentamente decompone formando l'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ che abbiamo isolato e caratterizzato. Abbiamo anche cercato di identificare nella miscela di reazione l'ipotizzato complesso (**B**), ma nello spettro non ci sono segnali attribuibili con certezza a tale complesso. Seguendo il procedere della reazione tra $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e l'alcool propargilico 1,1-difenil-2-propin-1-olo (presente in rapporto 1:10) si osserva che a temperatura ambiente la reazione procede piuttosto lentamente e che dopo 24 h di reazione è ancora presente un terzo dell'idrurostannile $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ di partenza. Nello spettro si osserva la comparsa dell'alchene $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CPh}_2\text{OH}$ e contemporaneamente dell'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$, ma nessun segnale attribuibile al vinil complesso intermedio (**A**) è stato osservato. Poiché la formazione di questo complesso attraverso l'inserzione dell'alchino sul legame Sn-H è molto plausibile alla luce delle ben note reazioni con gli alchilpropiolati, l'assenza dei relativi segnali protonici nello spettro NMR potrebbe essere dovuto alla sua bassa concentrazione, poiché una volta formatosi, reagisce con una molecola di alcool propargilico per dare l'alchene $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CPh}_2\text{OH}$ e il complesso (**B**). Anche questo, però, potrebbe decomporsi velocemente per dare l'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e risultare sempre in concentrazioni così basse da non essere rilevate dallo spettro NMR. Nonostante comunque la non identificazione degli intermedi (**A**) e (**B**), il percorso proposto nello Schema 4 è plausibile e porta, attraverso una nuova reazione del triidruro stannile, all'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$.

I risultati ottenuti con l'1,1-difenil-2-propin-1-olo ($\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2\text{OH}$) ci hanno spinto a provare la reazione con altri alcoli propargilici come ad esempio $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})(\text{Me})\text{OH}$ e osservando che, anche in questo caso, la reazione procede in un modo analogo portando all'alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CPh}(\text{Me})\text{OH}$ e all'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$. Invece non sembrano reagire, almeno a temperatura ambiente, gli alchini $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{H})(\text{Ph})\text{OH}$ e $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$. Solo gli alcoli propargilici con due sostituenti arilici o alchilici reagiscono con $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ per dare nel tempo di uno o due giorni a temperatura ambiente il corrispondente alchene e l'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$.

Naturalmente la reazione con gli alcoli propargilici è stata studiata anche con i complessi indenilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ e si è osservato un comportamento analogo con formazione (nel caso della reazione di $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH}$ del corrispondente alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})_2\text{OH}$ e dell'idruro $\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$.

Questi risultati sulla reattività degli idruro stannili di rutenio [Ru]-SnH₃ legati ad un “half-sandwich” frammenti possono pertanto essere riassunti nello Schema seguente:



Mentre gli alchini attivati come gli alchil propiolati inseriscono sul legame Sn-H per dare i trivinilstannil complessi **1-2**, stabili ed isolabili gli alcoli propargilici reagiscono per dare il corrispondente alchene e l'idruro del metallo [Ru]-H. Gli alchini terminali come il fenil e il p-tolilacetilene, invece non reagiscono con gli idruro stannili o almeno la reazione è così lenta che ancora dopo 3 giorni si recupera l'idruro stannilico inalterato.

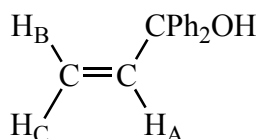
I nuovi complessi di rutenio **1-2** sono stati tutti isolati allo stato solido e caratterizzati in base ai valori di analisi elementare e dai loro spettri IR e NMR multinucleare. In particolare gli spettri IR dei complessi trivinil stannilici Ru{Sn[C(COOR)=CH₂]₃}Cp(PPh₃)[P(OMe)₃] **1-2** mostrano una banda di forte intensità a 1699-1692 cm⁻¹ attribuita allo stiramento del legame C=O del sostituito del gruppo vinilico. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra due doppietti a 6.82 e 5.30 ppm con i caratteristici satelliti del ¹¹⁹Sn e ¹¹⁷Sn attribuiti ai protoni vinilici del legante trivinil stannilico. Questi spettri sono stati facilmente simulati usando un modello di tipo AB evidenziando così un valore di J_{HH} di 3.5 Hz caratteristico di idrogeni vinilici in posizione geminale, in accordo con la formulazione proposta. Nello spettro ¹H NMR sono inoltre presenti i segnali dei sostituenti del gruppo COOR legato al vinile, in particolare un singoletto per il metile e un quartetto e un tripletto per l'etile.

Ulteriore conferma della presenza del legante trivinil stannilico Sn[C(COOR)=CH₂]₃ si ha dallo spettro del ¹¹⁹Sn che appare come un multipletto dovuto all'accoppiamento con i nuclei di fosforo delle fosfine. Ricordando che lo spettro del fosforo appare come un quartetto AB con i satelliti dello stagno, tale multipletto è stato simulato usando un modello del tipo ABM (M=¹¹⁹Sn; A, B=³¹P) con

i parametri riportati in Tabella 1. Il buon accordo tra lo spettro sperimentale e quello teorico conferma così la formulazione proposta.

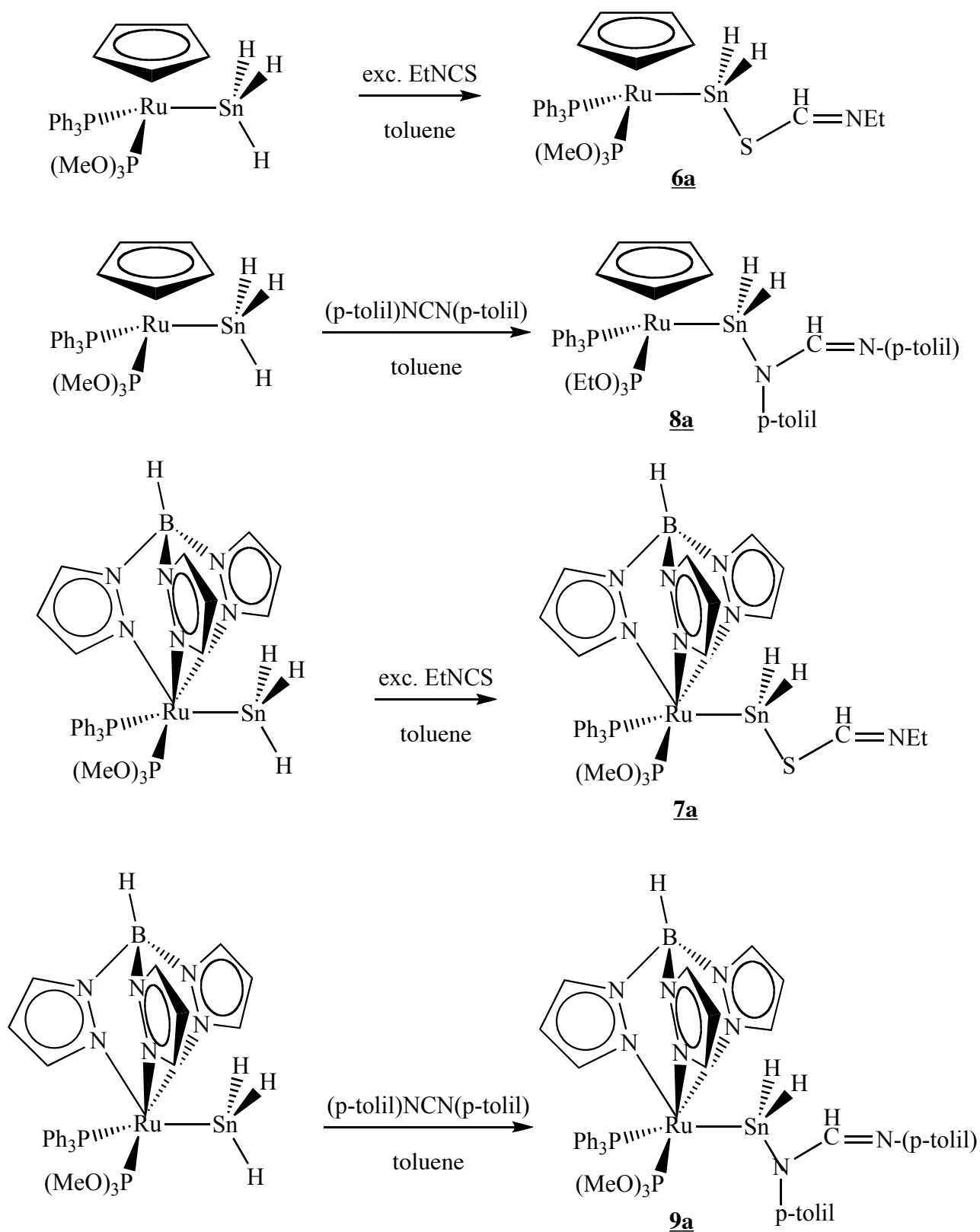
I prodotti della reazione tra il triidruro stannil $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e l'alcool propargilico $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH}$ sono stati separati e caratterizzati con le usuali tecniche spettroscopiche confrontando i dati con quelli dei composti precedentemente preparati. In particolare l'idruro $\text{RuHCp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **3** mostra nello spettro NMR protonico un doppietto di doppietti a -12.01 ppm, caratteristici del legante idrurico accoppiato con i due nuclei di fosforo delle fosfine. Lo spettro NMR del fosforo appare come un quartetto AB simulabile con i parametri riportati in Tabella 1, in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro ^1H NMR dell'alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{Ph})_2\text{OH}$ **4** mostra un multipletto tra 5 e 7 ppm degli idrogeni alchenici, il quale però può essere simulato usando un modello del tipo ABC con i parametri riportati in Tabella 1.



L'accordo tra lo spettro sperimentale e quello teorico conferma la formulazione proposta.

I risultati ottenuti con gli alchini terminali ci hanno spinto a studiare la reattività dei triidruro stannil $[\text{Ru}]\text{-SnH}_3$ con gli altri substrati insaturi come gli etero alleni CS_2 , RNCO , RNCS , R_1NCNR_2 , ecc. I risultati mostrano che l'etil isotiocianato EtNCS reagisce sia con $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ che con $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ per dare i tio-formammido complessi $\text{Ru}\{\text{SnH}_2[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **6a** e $\text{Ru}\{\text{SnH}_2[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **7a** che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati (Schema 6). In modo analogo reagisce anche con p-tolilcarbodiimmide, (p-tolil)NCN(p-tolil) portando ai p-tolil formammidinato complessi $\text{Ru}\{\text{SnH}_2[\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})]\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **8a** e $\text{Ru}\{\text{SnH}_2[\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})]\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **9a** come mostrato nello Schema 6.



Scheme 6

La reazione procede in tutti i casi con l'inserzione dell'eteroallene sul legame Sn-H per dare il corrispondente tioformato **6** o p-tolilformammidinato **7** complesso che risulta stabile ed isolabile. Comunque una sola molecola di eteroallene inserisce in un legame Sn-H portando ad un gruppo

stannilico contenente ancora 2 idruri ed un legante “formato”. Nel caso della reazione con etilisotiocianato si ottiene un legante stannilico che contiene un legame Sn-S, estremamente raro in letteratura. L’inserzione di una sola molecola di eteroallene è piuttosto sorprendente, visto la presenza di tre legami Sn-H in SnH_3 , e potrebbe essere spiegata sulla base dell’ingombro sterico dell’etero allene che, una volta inserito formando ad esempio $\text{SnH}_2[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]$ impedisce l’ulteriore inserzione di un’altra molecola. La mono inserzione potrebbe anche essere dovuta a fattori cinetici, al fatto che la velocità di seconda inserzione è molto più piccola della prima e richiederebbe tempi di reazione molto lunghi. Noi, invece, per ottenere i composti puri abbiamo usato un tempo di reazione piuttosto breve perché con tempi più lunghi si osservavano notevoli quantità di prodotti di decomposizione.

Abbiamo anche studiato la reazione di CS_2 e RCNO con i triidruri $[\text{Ru}]-\text{SnH}_3$ complessi ma, in questi casi, nonostante la reazione proceda velocemente, non abbiamo isolato nessun composto puro, ma una miscela di prodotti che decompongono durante la cristallizzazione. Solo quindi con EtNCS e carbodiimmide si ottengono i nuovi stannil complessi **6-9**.

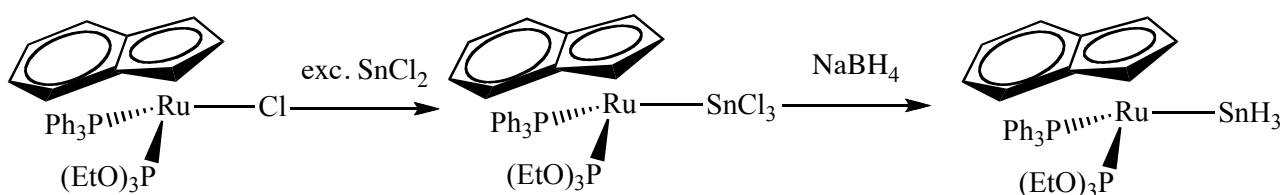
I nuovi tio-formato e p-tolilformammidinato complessi **6-9** sono stati isolati come solidi di color giallo-arancio stabili all’aria ma solo relativamente stabili in soluzione dove si comportano come non-elettroliti. Le loro soluzioni risultano comunque stabili per un tempo sufficiente per la caratterizzazione. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche confermano la formulazione proposta. In particolare lo spettro IR dei tio-formato complessi $[\text{Ru}]-\{\text{SnH}_2[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]\}$ mostra due bande di forte intensità a 1770 e 1720 cm^{-1} per **6a** e a 1770 e 1717 cm^{-1} per **7a** attribuibile alla ν_{SnH} del gruppo SnH_2 . Lo spettro NMR protonico mostra un segnale (singoletto) a 9.77 ppm per **6a** il quale è correlato in un esperimento HMQC con un segnale (singoletto) a 200.2 ppm nello spettro del ^{13}C ed è attribuito al protone formilico $\text{S}-\text{C}(\text{H})=\text{NEt}$ del legante stannilico. Il relativo complesso col $\text{Tp}[\text{Ru}]-\{\text{SnH}_2[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]\}$ **7a** mostra il segnale CH a 7.85 ppm nello spettro protonico. Nello spettro sono naturalmente presenti anche i segnali del sostituente etilico del gruppo tioformato, in particolare un quartetto a $3.90-3.95$ e un tripletto a $0.80-0.89 \text{ ppm}$. Un segnale leggermente allargato è inoltre presente nello spettro tra 5.40 e 5.55 ppm con i satelliti dello ^{119}Sn e ^{117}Sn ed è stato attribuito agli idrogeni del gruppo SnH_2 . Lo spettro NMR del fosforo è un quartetto AB dovuto alla presenza di due fosfine diverse quali PPh_3 e $\text{P}(\text{OMe})_3$, con i caratteristici satelliti dello stagno. Lo spettro dello stagno ^{119}Sn appare come un quartetto AB dovuto all’accoppiamento con i nuclei di fosforo delle fosfine, in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei complessi contenenti il legante stannil p-tolil-formammidinato **8a** e **9a** mostra due bande di media intensità a 1770 cm^{-1} e a 1720 cm^{-1} attribuite allo stiramento del legame

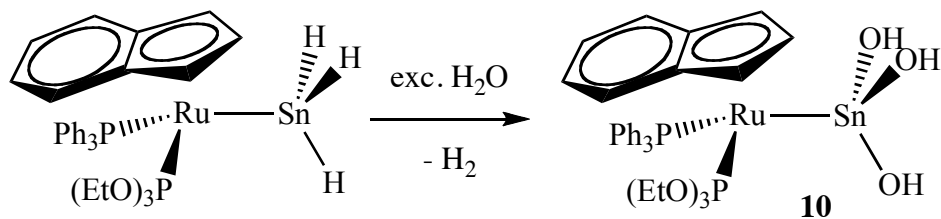
Sn-H del gruppo $\text{SnH}_2[\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})]$. Nello spettro del complesso **9a** è anche presente una banda a 2481 cm^{-1} dovuta alla ν_{BH} del legante Tp. La presenza del legante stannilico è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra il segnale dell'idrogeno CH del legante formammidinico a 7.92 e 8.95 ppm ed il segnale dell'idrogeno stannilico $\text{SnH}_2(\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil}))$ a 5.50 (**8a**) e a 5.55 (**9a**) attribuito sulla base della presenza dei caratteristici satelliti del ^{119}Sn e ^{117}Sn . Nello spettro sono inoltre presenti due singoletti a 2.13 e 1.98 (**9a**) e 2.23 e 1.55 (**8a**) ppm della p-tolil-formammidina. Lo spettro NMR del ^{31}P appare come un doppietto di doppietti con i caratteristici satelliti dello stagno mentre quello del ^{119}Sn è un tipico multipletto del tipo ABM ($M=^{119}\text{Sn}$) in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Complessi indenilici:

I risultati ottenuti sulla reattività del triidruro stannil SnH_3 in “half-sandwich” complessi con i leganti ciclopentadienurico Cp e tris(pirazolil)borato Tp, ci hanno spinti a studiare il comportamento di SnH_3 in complessi con legante indenilico $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$. Tale complesso era stato preparato con leganti misti trifenilfosfina e fosfiti da un laureando che mi aveva preceduto seguendo il metodo generale riportato nello Schema seguente.



Di questo complesso abbiamo iniziato a studiare la reattività e osservato un interessante reazione che non era mai stata osservata con gli analoghi triidruro stannil complessi con il Cp e il Tp. Infatti il complesso $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ reagisce con H_2O per dare il triidrossi stannil complesso $\text{Ru}[\text{Sn}(\text{OH})_3](\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ **10** che è stato isolato e caratterizzato (Schema 8).



La reazione è stata studiata mediante spettroscopia NMR registrando gli spettri protonici e del ^{31}P di una soluzione di $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ alla quale viene aggiunta H_2O . Gli spettri indicano chiaramente che la reazione procede con l'idrolisi del gruppo SnH_3 con formazione di H_2 (rilevabile dalla comparsa di un singoletto a 4.68 ppm che diminuisce di intensità agitando il tubo)⁶⁹ e del triidrossi stannil complesso **10**. Questa reazione sembra interessante perché permette di preparare il primo complesso di un metallo di transizione contenente un triidrossi stannil $\text{Sn}(\text{OH})_3$ come legante. È anche importante sottolineare che questa reazione non ha luogo né con il complesso con Cp $\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ né con quello con Tp

$\text{Ru}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$, ma è caratteristica del gruppo indenilico che rende il gruppo SnH_3 facilmente idrolizzabile per dare $\text{Sn}(\text{OH})_3$.

Questo complesso **10** è stato isolato come un solido di colore giallo-arancio, stabile all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comporta come un non-elettrolita. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) confermano la formulazione proposta che è stata ulteriormente confermata dalla struttura molecolare mediante diffrazione dei raggi X. L'ORTEP di questa struttura è mostrato in Fig.1 che mostra il legante indenilico legato al rutenio in un tipico arrangiamento "half-sandwich". Al metallo centrale sono poi coordinati i due leganti fosfinici e il gruppo triidrossi stannil $\text{Sn}(\text{OH})_3$.

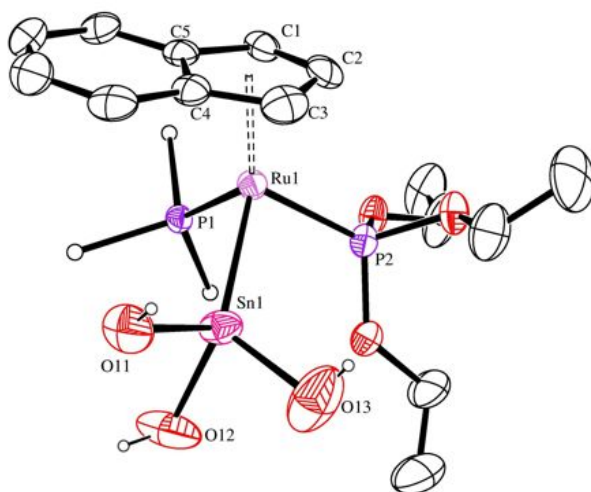
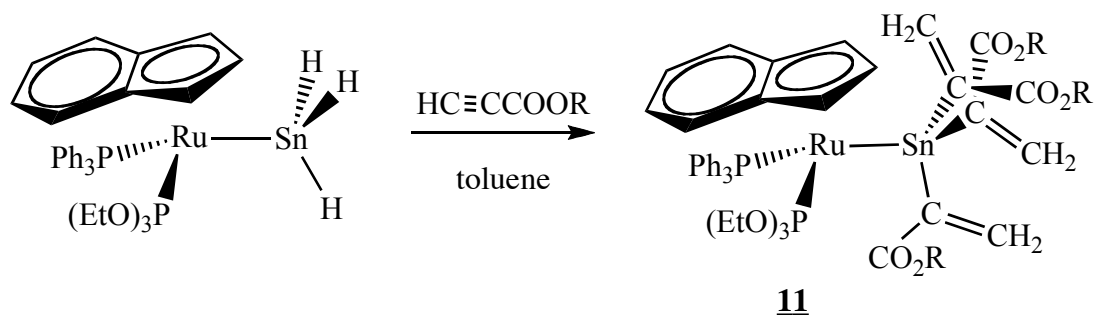


Figura 1

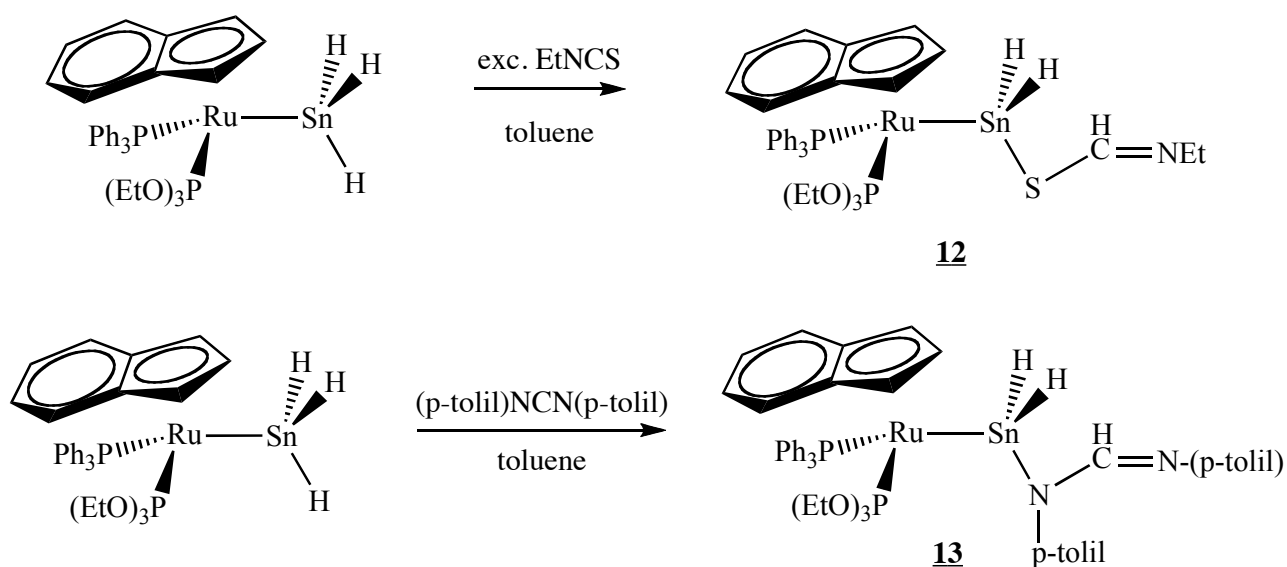
A temperatura ambiente, lo spettro NMR protonico mostra i segnali del legante indenilico e dei sostituenti della fosfina, ma non quelli attribuibili agli idrogeni del gruppo $\text{Sn}(\text{OH})_3$. A -80°C , comunque, si osserva un segnale piuttosto broad a 4.68 ppm attribuibile al gruppo OH^- legato allo stagno. Lo spettro del ^{31}P è un quartetto AB con i caratteristici satelliti del ^{119}Sn e ^{117}Sn . Anche lo spettro del ^{119}Sn è sempre un quartetto AB simulabile usando un modello del tipo ABM ($M=^{119}\text{Sn}$), in accordo con la formulazione proposta.

Dal complesso $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ abbiamo naturalmente esteso lo studio della reattività a vari substrati e osservato che il complesso indenilico si comporta, in questi casi, come i corrispondenti complessi con Cp e con Tp. In particolare, esso reagisce con alchini attivati come gli alchilpropiolati per dare i corrispondenti vinil-stannil complessi $\text{Ru}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ **11**, con etero alleni come EtNCS e (p-

tolil)NCN(p-tolil) per dare i corrispondenti tioformati **12** e p-tolil formammidinato **13** complessi che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 9).



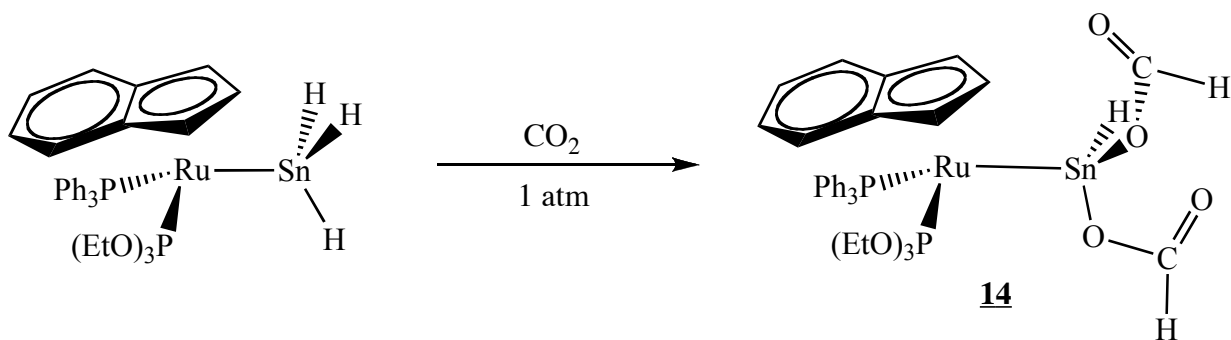
Schema 9



Schema 10

Questi complessi, come gli analoghi con Cp e Tp, sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati con le usuali tecniche di analisi elementare e proprietà spettroscopiche (IR e NMR), i cui dati sono riportati in tabella 1. In particolare lo spettro NMR protonico di **11** conferma la presenza del gruppo vinilico mostrando i due doppietti caratteristici (quartetto AB) dei protoni vinilici tra 6.80 e 5.76 ppm con i satelliti dello stagno e i segnali dei sostituenti metilico o etilico del gruppo COOR. Lo spettro protonico del tioformato **12** e del formammidinato **13** mostra invece il caratteristico segnale del gruppo CH a 9.44 (**12**) e 9.42 ppm (**13**) e quello degli idrogeni SnH_2 a 5.55 e 5.52 ppm rispettivamente accanto ai segnali dei sostituenti Et e p-tolil e degli idrogeni dell'indene, in accordo con la formulazione proposta.

Il triidruostannil complesso $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ reagisce anche con CO_2 ad un'atmosfera per dare il formiato complesso $\text{Ru}\{\text{SnH}[\text{OC}(\text{H})=\text{O}]_2\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ **14** che è stato isolato e caratterizzato (Schema 11).



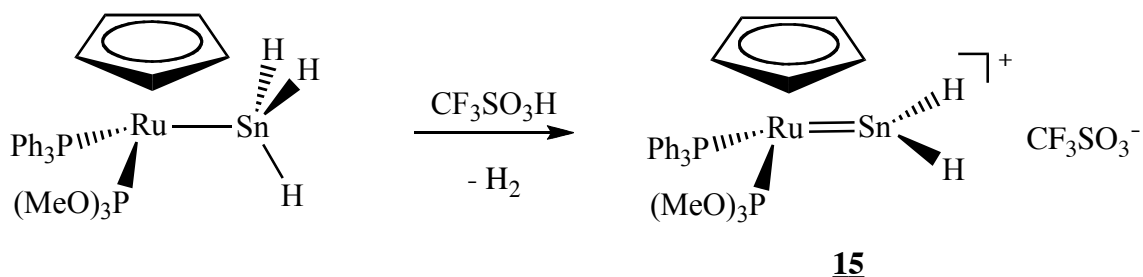
Schema 11

La reazione procede anche in questo caso con l'inserzione dell'eteroallene CO₂ nel legame Sn-H per dare il bis(formiato) complesso **14**. L'inserzione di due sole molecole di CO₂ nel gruppo SnH₃ era stato osservato precedentemente in complessi di renio e di osmio ed era stato attribuito alle caratteristiche del bis(formiato) SnH[OC(H)=O]₂ gruppo il cui idrogeno stannilico non mostrava proprietà idruriche. Comunque una estremamente lenta inserzione di CO₂ nel legame Sn-H di SnH[OC(H)=O]₂ non può essere esclusa per spiegare la non-formazione del tris-formiato stannil derivato.

Il nuovo formiato complesso Ru{SnH[OC(H)=O]₂}(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] **14** è stato isolato come un solido di colore rosso, stabile all'aria ma piuttosto instabile in soluzione dei più comuni solventi organici, nei quali si comporta come un non-elettrolita. L'instabilità in soluzione non ha comunque impedito la caratterizzazione del complesso. Lo spettro IR mostra infatti una banda leggermente allargata a 1680 cm⁻¹ attribuibile alla ν_{CO} del formiato. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un singoletto a 8.67 ppm che è correlato in un esperimento HMQC con un singoletto a 166.1 ppm nello spettro del ¹³C, ed è attribuito al segnale dell'idrogeno formilico CH. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali degli idrogeni dell'indene e delle fosfine mentre lo spettro del ³¹P appare come un quartetto AB con i caratteristici satelliti del ¹¹⁹Sn e ¹¹⁷Sn. Lo spettro dello stagno ¹¹⁹Sn è un quartetto AB dovuto all'accoppiamento con i due nuclei di fosforo, in accordo con la formulazione proposta.

Reazioni di protonazione:

Nei complessi triidruro stannilici [Ru]-SnH₃ con Cp, Tp e indene abbiamo anche iniziato uno studio della reazione di protonazione per verificare se l'attacco avveniva sullo stagno portando allo specie SnH₄ o sull'idruro portando alla liberazione di idrogeno e formazione di uno stannilene coordinato al metallo. Naturalmente lo studio è stato condotto prima seguendo la reazione in tubo NMR a bassa temperatura e poi direttamente in laboratorio tentando di separare i prodotti solidi. I risultati mostrano che sia il complesso con Tp Ru(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] e quello con l'indene Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] reagiscono con acidi di Brønsted come CF₃SO₃H o HBF₄, ma portando solo ad una miscela di prodotti di decomposizione. Invece, il triidruro stannil con Cp Ru(SnH₃)Cp(PPh₃)(P(OMe)₃) reagisce con un equivalente di acido triflico per dare lo stannilene complesso [Ru(=SnH₂)Cp(PPh₃)(P(OMe)₃)]CF₃SO₃ **15** che è stato isolato e caratterizzato. La reazione procede con sviluppo di idrogeno osservato seguendo la reazione mediante spettroscopia NMR protonico e formazione dello stannilene complesso, come mostrato nello Schema 12.

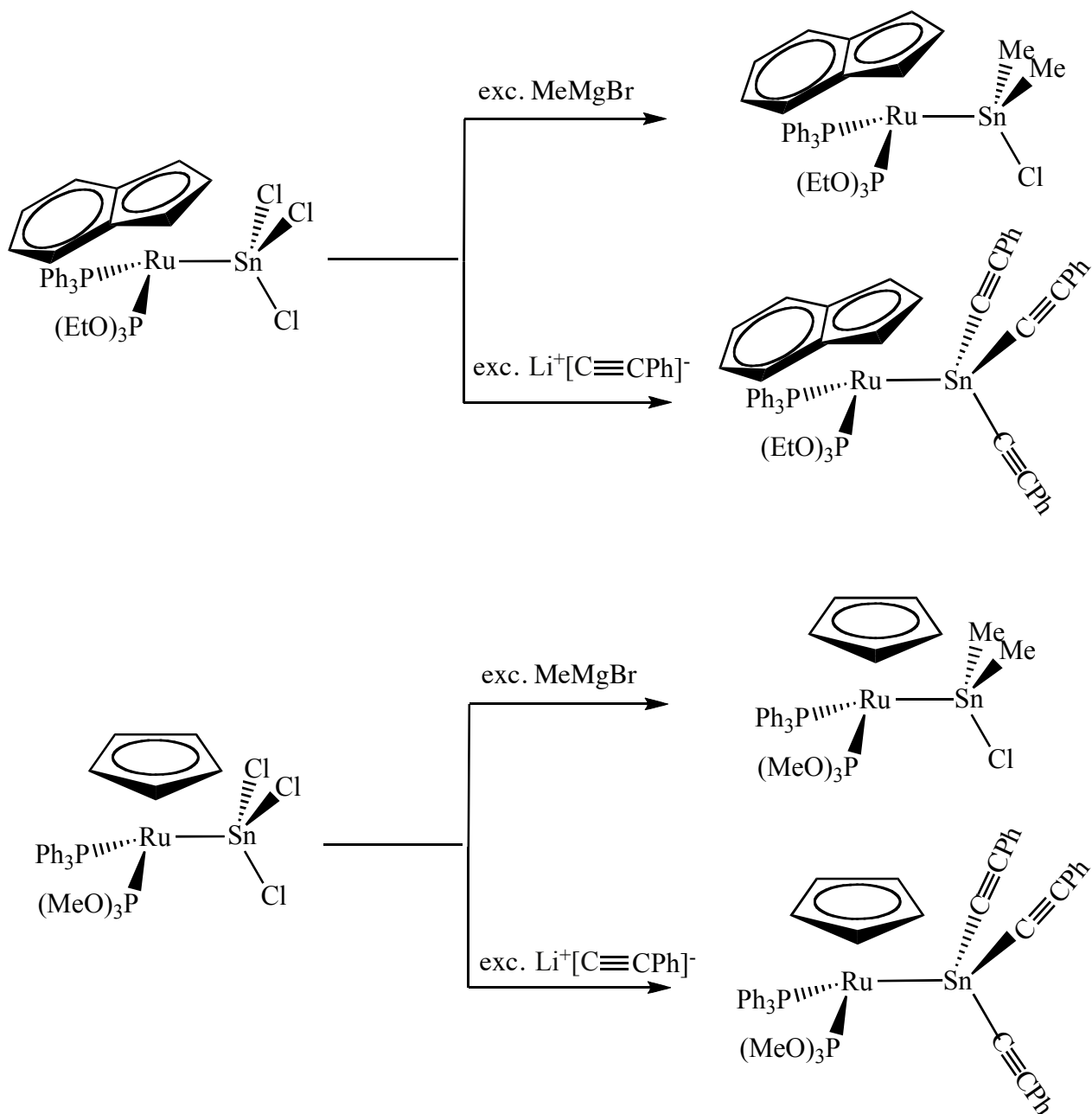


Schema 12

Lo stannilene complesso **15** si presenta come un solido giallo relativamente stabile all'aria e in soluzione di solventi organici polari nei quali si comporta come un elettrolita univalente. Esso è stato caratterizzato con le usuali tecniche spettroscopiche (IR e NMR) ed inoltre sono stati preparati dei cristalli e sono stati inviati all'Università di Vigo (Spagna) per la determinazione della struttura mediante diffrazione dei raggi X.

Lo spettro IR mostra una banda leggermente allargata a 1812 cm⁻¹ attribuita allo stiramento Sn-H del gruppo stannilenico. La presenza di tale legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un segnale allargato a 8.96 ppm con i satelliti del ¹¹⁹Sn e ¹¹⁷Sn e fu attribuito al segnale di SnH₂. Ulteriore e conclusiva conferma della presenza del legante =SnH₂ si ha dallo spettro accoppiato col protone dello stagno ¹¹⁹Sn. Tale spettro appare come un tripletto di quartetti, dovuto all'accoppiamento dello stagno con i due nuclei non-equivalenti dei fosfori delle fosfine e con i due idrogeni del legante stannilenico SnH₂ in perfetto accordo con la formulazione proposta.

La formazione del complesso stannilenico **15** ci ha spinti a tentare di preparare altri complessi stannilenici con sostituenti diversi dall'idruro, come ad esempio gruppi alchilici o acetilurici. Abbiamo quindi preparato dei complessi contenenti come leganti dei metil-stannili o acetiluro-stannili del tipo $[\text{Ru}]\text{-SnClMe}_2$ e $[\text{Ru}]\text{-Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ e studiato la loro reazione di protonazione per verificare l'eventuale formazione di complessi stannilenici. I complessi sono stati preparati partendo dai corrispondenti cloro complessi $[\text{Ru}]\text{-SnCl}_3$ attraverso reazione di sostituzione, come mostrato nello Schema seguente:



Schema 13

Di queste reazioni particolarmente interessante è quella con acetiluri che porta al complesso tris-acetilurico [Ru]-Sn(C≡CPh)₃, che nel caso dell'indene Ru{Sn(C≡CPh)₃}(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] siamo riusciti a cristallizzare e, conseguentemente determinare la struttura molecolare mediante diffrazione dei raggi X, che è mostrata in Fig. 2. Questo risultato è abbastanza interessante perché conferma, senza ombra di dubbio, la formazione di un complesso contenente un legante tris-acetiluro stannile.

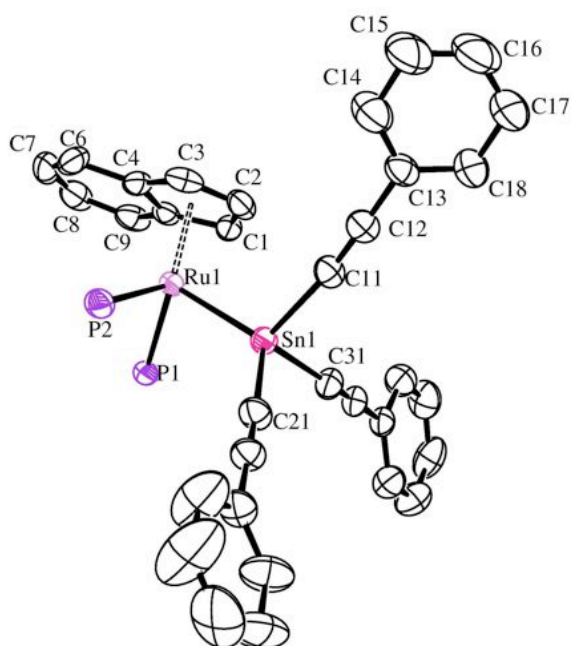
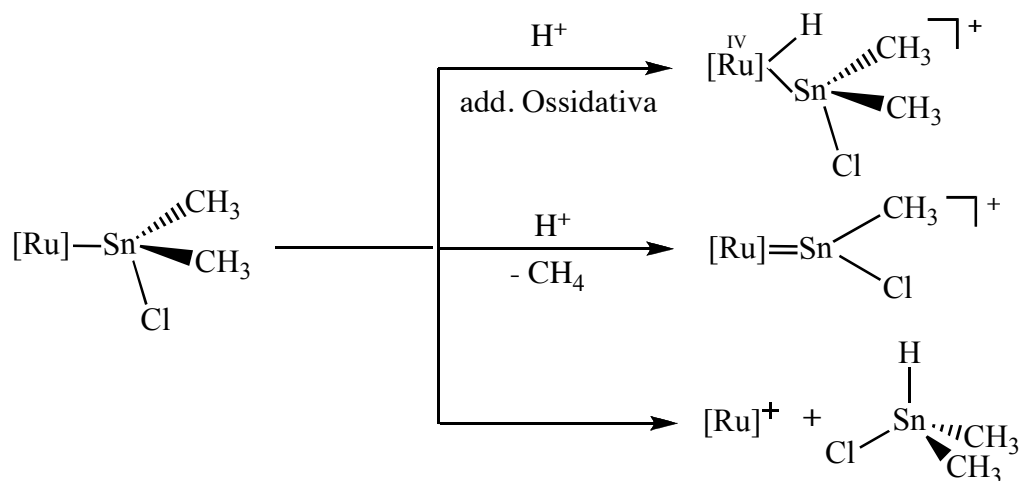


Figura 2

Questi complessi sono stati tutti isolati allo stato solido e caratterizzati secondo i metodi standard. Di questi complessi abbiamo iniziato a studiare la reazione di protonazione con l'obiettivo di verificare la formazione di uno stannilene complesso. Considerando infatti il cloro-dimetil stannil complesso [Ru]-SnClMe₂ si può ipotizzare che l'attacco nucleofilo possa avvenire o sul metallo centrale portando ad un idruro di Ru(IV), sul carbonio metilico portando alla liberazione di CH₄ e formazione di uno stannilene o sullo stagno formando uno stannano o idruro di Sn(IV) (Schema 14).

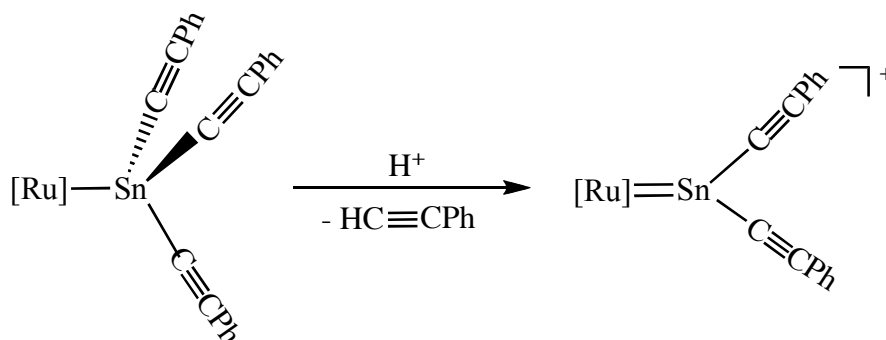


Schema 14

A priori non è facile ipotizzare quale dei tre siti sia il più nucleofilo e subisca, quindi, l'attacco da parte del protone. Abbiamo quindi trattato entrambi i complessi cloro-dimetil stannilici $\text{Ru}\{\text{SnCl}(\text{CH}_3)_2\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e $\text{Ru}\{\text{SnCl}(\text{CH}_3)_2\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ con acido triflico in quantità equivalenti o in eccesso iniziando la reazione a bassa temperatura e monitorando il suo andamento mediante spettroscopia NMR. La reazione di protonazione è stata poi condotta anche in fase preparativa cercando di isolare e caratterizzare l'eventuale prodotto di reazione.

I risultati mostrano che la reazione procede velocemente anche a bassa temperatura ma non porta ad un complesso stannilenico, ma probabilmente ad uno stannano del tipo $\text{SnHCl}(\text{CH}_3)_2$. Lo spettro NMR mostra, infatti, la scomparsa dei segnali metilici del precursore che consistono di un doppietto intorno a 0.5 ppm con i satelliti dello stagno tentativamente attribuiti ai segnali metilici di $\text{SnHCl}(\text{CH}_3)_2$. Questo stannano sembra comunque instabile in soluzione e non è stato isolato.

Abbiamo allora tentato la reazione di protonazione dei tris-acetiluri stannili sperando che in questo caso la protonazione avvenisse sul carbonio α dell'acetiluro portando ad un complesso stannilenico come mostrato nello Schema 15.



Schema 15

Sfortunatamente la reazione non sembra procedere in questo modo, ma come nel caso precedente con l'attacco elettrofilo sullo stagno e formazione di un composto di Sn(IV). Altri studi saranno comunque necessari per chiarire il comportamento di questi complessi stannilici verso le reazioni di protonazione.

Conclusioni:

In questo lavoro di tesi abbiamo evidenziato nuove proprietà di complessi triidruro stannilici stabilizzati da frammenti “half-sandwich” di rutenio con Cp, Tp e indenile (In). In particolare, è stato evidenziato il carattere idrurico del legante SnH_3 che può subire facilmente reazione di inserzione di acetiluri terminali per dare complessi trivinilstannilici $[\text{Ru}]-\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}$.

Anche etero alleni come etilisotiocianato e p-tolilcarbodiimmide possono inserire nel legame Sn-H di specie triidrurostanniliche per dare tio-formato $[\text{Ru}]-\{\text{SnH}_2[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]\}$ e p-toliformamidinato $[\text{Ru}]-\{\text{SnH}_2[\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})]\}$ derivati.

L'impiego del legante indenilico nella chimica dei complessi stannilici ha evidenziato la particolare reattività del gruppo SnH_3 coordinato a tal frammento $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ che può subire facilmente idrolisi portando al primo complesso contenente un legante triidrossostannilico $[\text{Ru}]-\text{Sn}(\text{OH})_3$ come legante. Infine, la reazione di protonazione di un complesso triidrurostannilico ha evidenziato la formazione, in soluzione, del primo complesso stannilenico di rutenio $[\text{Ru}]=\text{SnH}_2$.

Bibliografia:

- 1) Cotton F. A., Wilkinson G., *Chimica Inorganica*, **1968**.
- 2) Zeise W. C., *Besondere Platinverbindung. Ann. Phys.*, **1827**, 85, 632.
- 3) Wunderlich J. A., Mellor D. P., *Acta Cryst.*, **1954**, 7, 130.
- 4) Scapinello M. F., *Tesi di Laurea*, **2008-2009**; Scapinello M. F., *Tesi di Laurea*, **2011-2012**.
- 5) Kealy T. J., Pauson P. L. *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040.
- 6) Miller S.A., Tebboth J. A., Tremaine J. F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632-635.
- 7) Wilkinson G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74 (23), pp 6146–6147.
- 8) Wilkinson G., Stone F. G. A, Abel E. W., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, vol.4, 759, Pergamon Press.
- 9) a) Weiss E., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1956**, 287, 236; b) Samuel E., Bigorgne M., *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 30, 235; c) Osiecki J. H., Hofmann C. J., Hollis D. P., *J. Organomet. Chem*, **1965**, 3, 107.
- 10) Trotter J., *Acta Crystallogr.*, **1958**, 11, 355.
- 11) Westcott, S. A.; Kakkar, A. K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 777.
- 12) Zargarian D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 157, 233-234.
- 13) a) Hart-Davis A. J., Mawby R. J., *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2403.; b) Hart-Davis A. J., White C., Mawby R. J., *Inorg. Chim. Acta*, **1970**, 4, 441.; c) Jones D. J., Mawby R. J., *Inorg. Chim. Acta* **1972**, 6, 157.
- 14) Rerek M. E., Ji L. N., Basolo F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1208.
- 15) a) Lobanova I. A., Zdanovich V. I., *Russ. Chem. Rev.* **1988**, 57, 967. b) Basolo, F. *New. J. Chem.*, **1994**, 18, 19. c) O'Connor J. M., Casey G. P., *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 307.
- 16) Treichel, P. M.; Johnson, J. W. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, 207.
- 17) Caddy P., Green M., O'Brien E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 648.
- 18) a) Casey C. P., O'Connor J. M., Jones W. D., Haller K. J., *Organometallics*, **1983**, 2, 535. b) Casey C. P.; O'Connor J. M., *Organometallics*, **1985**, 4, 384.
- 19) Belmont J. A., Wrighton M. S., *Organometallics*, **1986**, 5, 1421.
- 20) Kubas G. J., Kiss G., Hoff C. D., *Organometallics*, **1991**, 10, 2870.
- 21) Vos H. W., MacLean C., Velthorst N. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1976**, 63.
- 22) Oro L. A., Ciriano M. A., Campo M., *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 289, 117.
- 23) Gilbert J. D., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1749.

- 24) Houbrechts S., Clays K., Persoons A., Cadierno V., Gamasa M. P., Gimeno J., *Organometallics*, **1996**, 15, 5266.
- 25) Park J. H., Koh J. H., Park J., *Organometallics*, **2001**, 20, 1892.
- 26) Gamasa, M. P., Gimeno J., González-Bernardo C., Martín-Vaca B. M., Borge J., García-Granda S., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 347, 181.
- 27) a) Cadierno V., Díez J., Gamasa M. P., Gimeno J., Pavlišta M., Rodríguez-Alvarez Y., García-Granda S., Santiago-García R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1647. b) Bassetti M., Casellato P., Gamasa M. P., Gimeno J., González-Bernardo, C., Martín-Vaca B., *Organometallics*, **1997**, 16, 5470.
- 28) a) Gamasa M. P., Gimeno J., Martín-Vaca B. M., Isea R., Vegas A., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 651, 22. b) Cadierno V., Gamasa M. P., Gimeno J., González-Bernardo C., Pérez-Carreño E., García-Granda S., *Organometallics*, **2001**, 20, 5177.
- 29) Gamasa M. P., Gimeno J., Martín-Vaca B. M., Borge J., García-Granda S., Pérez-Carreño E., *Organometallics*, **1994**, 13, 4045.
- 30) Cadierno V., Conejero S., Gamasa M. P., Gimeno J., Rodríguez M. A., *Organometallics*, **2002**, 21, 203.
- 31) Trost B. M., Frederiksen M. U., Rudd M. T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 6630.
- 32) Trost B. M., Livingston R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9586.
- 33) Trofimenko S., "Poly(1-Pyrazolyl)Borates, Their Transition-Metal Complexes and Pyrazaboles", *Inorganic Synthesis*, **1970**, Vol. 12, 99-109.
- 34) Trofimenko S., *Scorpionates: Polypyrazolylborate Ligands and Their Coordination Chemistry*, **1999**, pp 9-10; 68, Imperial College Press.
- 35) Slugovc C., Mereiter K., Zobetz E., Schmid R., Kirchner K., *Organometallics*, **1996**, 15, 5275-5277.
- 36) Cotton F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, **1972**, 3rd ed., pp.309-311, Interscience Publishers.
- 37) Frankland E., *J. Chem. Soc.*, **1849**, 2, 263.
- 38) Cramer R. D., Jenner E. L., Lindsey R. V., Stolberg U. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (11), 1691-1692.
- 39) Jetz W., Simons P. B., Thompson J. A. J., Graham W. G., *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 2217.
- 40) Moss J. R., Graham W. A. G., *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 18, 24.
- 41) a) Baird M. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 367. b) Clark H. C., Itoh K., *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1707.
- 42) Cloke F. G. N., Cox K. P., Green M. L. H., Bashkin J., Prout K., *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.*, **1981**, 117-118.
- 43) a) Manning, A. R., *Chem. Commun.*, **1966**, 906. b) Mazerolles P., Dubac J., Lesbre M., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, 143.
- 44) Schmid G., Etzrodt G., *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 131, 477.
- 45) Gladyshev E.N., Ermolaev V.I., Vyazankin N. S., Sorokin Y. A., *Zh. Obshch. Khim.*, **1968**, 38, 662.
- 46) Barrow M., Burgi H.B., Camalli M., Caruso F., Fischer E., Venanzi L. M., Zambonelli L., *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2356-2362.
- 47) Elder, M., Hall, D., *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1268.
- 48) Newlands M. J., *Organotin compounds*, **1971**, Vol.3.
- 49) a) Hitchcock P. B., Lappert M. F., Sunday A. T., Thorn A. J., Carty A. J., Taylor N. J., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 315. b) Jutzi P., Hampel B., Stroppel K., Kruger C., Angermund K., Hofmann P., *Chem. Ber.*, **1985**, 118, 2789.
- 50) a) Ho B. Y. K., Zuckerman J. J., *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 49. b) Zubieta J. A., Zuckerman J. J., *Progress in Inorganic Chemistry*, **1978**, 251, Ed. Interscience NewYork.
- 51) Wilkinson G., Abel F. W., Stone F. G. A., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Ed. Pergamon Oxford, **1982**, vol. 9, 1209.
- 52) Cotton J. D., Knox S. R. A., Stone F. G. A., *Chem. Commun.*, **1967**, 965.
- 53) Jetz W., Simons P. B., Thompson J. A. J., Graham W. A. G., *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 2217.
- 54) Atkins P., De Paula J., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2006**.
- 55) Davies A. G., *Organotin Chemistry*, **2004**, Wiley-VCH.
- 56) Holt M. S., Wilson W. L., Nelson J. H., *Chem. Rev.* **1989**, 89, 18.
- 57) du Mont W. W., Neudert B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, 29, 553.
- 58) McNeese T. J., Wreford S.S., Tipton D. L., Bau R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 391.
- 59) Albertin G., Antoniutti S., Bacchi A., Pelizzi G., Zanardo G., *Organometallics*, **2008**, 27, 4407–4418.
- 60) Skripkin Y. V., Volkov O. G., Pasyanskii A. A., Antsyshkina A. S., Dikareva L. M., Ostriкова V. N., Porai-Koshits M. A., Davydova S. L., Sakharov S. G., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 263.345.
- 61) Albertin G., Antoniutti S., Castro J., *Organometallics*, **2011**, 30, 1914–1919.
- 62) Mohlen M. M., Rickard C. E. F., Roper W. R., Whittell G. R., Wright L. J., *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4065–4075.
- 63) Clark G. R., Flower K. R., Roper W. R., Wright L. J., *Organometallics*, **1993**, 12, 3810.

- 64) Nakazawa H., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 611, 349–363.
- 65) Tóth I., Elsevier C. J., de Vries J. G., Bakos J., Smeets W. J. J., Spek A. L., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 540, 15-25.
- 66) a) Stille J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1986**, 508. b) Milstein D., Stille J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992. c) Four P., Guibe F., *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4439. d) Sheffy F. K., Godschalx J. P., Stille J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4833. e) Scott W. J., Crisp G. T., Stille J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4630. f) Kosugi M., Hagiwara L., Sumiya T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 344. g) Merrifield J. H., Goldschalx J. P., Stille J. K., *Organometallics*, **1984**, 3, 1112. h) Kikukawa K., Kono K., Wada F., Matsuda T., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1333.
- 67) Halmann P. S., Stephenson T. A., Wilkinson G., *Inorg. Synth.*, **1970**, 12, 238.
- 68) Zanardo G., *Tesi di dottorato*, Università Ca' Foscari Venezia, **2007-2008**.
- 69) Crabtree R. H., Lavin M., Bonneviot L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4032-4037.

Tabella 1. Dati spettroscopici IR e NMR.

Composto	IR ^a cm ⁻¹	assgnt	¹ H NMR ^b ppm	assgnt	spin syst	³¹ P{ ¹ H} NMR ^b ppm
Ru(SnClMe ₂)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }			7.70-6.42 m 6.13 s 4.96 s 4.50 s 3.68 m 0.93 t 0.61 s	Ph indene CH ₂ CH ₃ phos CH ₃ Sn	AB	δ _A 150,6 δ _B 56.0 J _{AB} = 52.2
Ru(SnH ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }	1732 m 1708 m	ν _{SnH}	7.35-6.55 m ^d 5.20 m 4.77 br 4.58 br 3.67 qnt ABX ₃ spin syst δ _X 3.59 J _{AX} = 1.50 J _{BX} = 0.50 J _{H¹¹⁷Sn} = 1238.4 1.00 t	Ph indene CH ₂ SnH ₃ CH ₃	AB ^d	δ _A 153.6 δ _B 59.0 J _{AB} = 56.2 J _{31P_A117Sn} = 353 J _{31P_B117Sn} = 253
Ru(SnMe ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			7.75-7.04 m 4.98 d 4.51 t 3.66 m 0.94 t 0.62 s	Ph indene CH ₂ CH ₃ phos CH ₃ Sn	AB	δ _A 150.6 δ _B 56.0 J _{AB} = 52.2
Ru{Sn(C≡CPh) ₃ }(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }	2124 m	ν _{C-C}	7.40-6.21 m ^d 5.55 s 5.04 s 4.84 s	Ph indene	AB ^d	δ _A 148.4 δ _B 53.8 J _{AB} = 85.7

				3.86 m	CH ₂		
				3.69 m			
				1.05 t	CH ₃		
1a	Ru[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1697 s	ν_{CO}	7.53-7.10 m AB spin syst δ_{A} 6.93 δ_{B} 6.00 $J_{\text{AB}} = 3.40$ $J_{\text{H}_{\text{A}}^{119}\text{Sn}} = 99.7$ $J_{\text{H}_{\text{B}}^{119}\text{Sn}} = 46.7$ $J_{\text{H}_{\text{A}}^{117}\text{Sn}} = 95.0$ $J_{\text{H}_{\text{B}}^{117}\text{Sn}} = 44.7$	Ph CH ₂ vinyl	AB	δ_{A} 159.5 δ_{B} 59.5 $J_{\text{AB}} = 63.2$
				4.93 s	Cp		
				3.47 s	CH ₃ COO		
				3.08 d	CH ₃ phos		
1b	Ru[Sn{C(COOEt)=CH ₂ } ₃](Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1699 s	ν_{CO}	7.56-6.82 m AB spin syst δ_{A} 6.82 δ_{B} 5.85 $J_{\text{AB}} = 3.50$ $J_{\text{H}_{\text{A}}^{119}\text{Sn}} = 102.4$ $J_{\text{H}_{\text{B}}^{119}\text{Sn}} = 47.4$ $J_{\text{H}_{\text{A}}^{117}\text{Sn}} = 98.0$ $J_{\text{H}_{\text{B}}^{117}\text{Sn}} = 45.5$	Ph CH ₂ vinyl	AB	δ_{A} 157.5 δ_{B} 59.4 $J_{\text{AB}} = 65.0$ $J_{\text{31P}_{\text{A}}^{117}\text{Sn}} = 397$ $J_{\text{31P}_{\text{B}}^{117}\text{Sn}} = 246$
				4.97 s	Cp		
				4.11 q	CH ₂ OEt		
				3.10 d	CH ₃ phos		
				1.10 t	CH ₃ OEt		
2a	Ru[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1696 s	ν_{CO}	8.59-5.50 m δ_{A} 6.79	Tp + Ph CH ₂	AB	δ_{A} 141.6 δ_{B} 59.2

				δ_B 5.33 $J_{AB} = 3.40$ $J_{H^{119}Sn} = 85.3$ $J_{H^{117}Sn} = 82.2$ $J_{H^{119}Sn} = 38.5$ $J_{H^{117}Sn} = 36.9$ 3.43 s 2.90 d	CH ₃ COO CH ₃ phos		$J_{AB} = 57.3$ $J_{31P_A^{117}Sn} = 369$ $J_{31P_B^{117}Sn} = 238$
2b	Ru[Sn{C(COOEt)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1692 s	ν_{CO}	8.64-5.53 m AB spin syst δ_A 6.79 δ_B 5.30 $J_{AB} = 3.50$ $J_{H_A^{119}Sn} = 87.0$ $J_{H_B^{119}Sn} = 39.6$ $J_{H_A^{117}Sn} = 84.7$ $J_{H_B^{117}Sn} = 37.5$ 4.01 q 2.59 d 1.10 t	Ph CH ₂ vinyl CH ₂ OEt CH ₃ phos CH ₃ OEt	AB	δ_A 141.7 δ_B 59.5 $J_{AB} = 57.1$
3	RuH(Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } +			-12.01 dd ^e	RuH		
4	RuH(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } +			-13.07 dd	RuH		
5	CH ₂ =C(H)C(OH)Ph ₂			ABC spin syst δ_A 6.30 δ_B 5.26 δ_C 5.08 $J_{AB} = 17.00$ $J_{AC} = 10.30$ $J_{BC} = 1.50$	=CH ₂ vinyl		

6a	$\text{Ru}[\text{SnH}_2\{\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}\}](\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	1770 m 1720 m	ν_{SnH}	9.77 s 7.80-6.98 m 5.53 br 4.81 s 3.95 q 3.38 d 1.80 t	=CH Ph SnH ₂ Cp CH ₂ CH ₃ phos CH ₃ NEt	AB	δ_{A} 156.3 δ_{B} 55.6 $J_{\text{AB}} = 57.5$
7a	$\text{Ru}[\text{SnH}_2\{\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}\}](\text{Tp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	1770 m 1717 m	ν_{SnH}	7.85 s ^d 7.70-6.97 m 5.40 d 3.90 q 3.04 d 0.82 t	=CH Tp + Ph SnH ₂ CH ₂ CH ₃ phos CH ₃ NEt	AB ^d	δ_{A} 144.2 δ_{B} 54.4 $J_{\text{AB}} = 48.6$
8a	$\text{Ru}[\text{SnH}_2\{\text{N}(p\text{-tolyl})\text{C}(\text{H})=\text{N}(p\text{-tolyl})\}](\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	1770 m 1720 m	ν_{SnH}	7.92 s 7.70-6.98 m 5.50 br 4.77 s 3.16 d 2.13 s	=CH Ph SnH ₂ Cp CH ₃ phos CH ₃ <i>p</i> -tolyl	AB	δ_{A} 156.6 δ_{B} 56.1 $J_{\text{AB}} = 60.7$
9a	$\text{Ru}[\text{SnH}_2\{\text{N}(p\text{-tolyl})\text{C}(\text{H})=\text{N}(p\text{-tolyl})\}](\text{Tp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	2481 m 1770 s 1720 s	ν_{BH} ν_{SnH}	8.99 s 8.70-5.60 m 5.55 d 2.98 d 2.13 s	=CH Tp + Ph SnH ₂ CH ₃ phos CH ₃ <i>p</i> -tolyl	AB	δ_{A} 141.5 δ_{B} 52.5 $J_{\text{AB}} = 51.0$
10	$\text{Ru}\{\text{Sn}(\text{OH})_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}$			7.48-6.95 m ^e 6.32 m 5.45 br 5.29 brt 4.63 br 3.84 m 3.70 m 1.18 t	Ph indene CH ₂ CH ₃	A ^e	δ_{A} 149.6 δ_{B} 56.2 $J_{\text{AB}} = 55.9$

				7.75-6.85 m ^f	Ph		
				6.01 br	indene		
				5.62 br			
				5.13 brt			
				4.42 br			
				4.68 br	CH ₂		
				3.75 br	SnOH		
				1.12 br	CH ₃		
11a	Ru[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }	1697 s	v _{CO}	7.16-6.58 m	Ph	AB	δ _A 149.9
				AB spin syst	CH ₂ vinyl		δ _B 53.9
				δ _A 6.79			J _{AB} = 55.9
				δ _B 5.85			
				J _{AB} = 3.40			
				J _{1H_A119Sn} = 105.9			
				J _{1H_B119Sn} = 49.0			
				J _{1H_A117Sn} = 101.4			
				J _{1H_B117Sn} = 47.2			
				6.33 s	indene		
				5.17 s			
				4.61 s			
				3.72 m	CH ₂		
				3.62 m			
				3.53 s	CH ₃ COOEt		
				0.95 t	CH ₃ phos		
11b	Ru[Sn{C(COOEt)=CH ₂ } ₃](η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			7.30-6.60 m ^d	Ph	AB ^d	δ _A 150.2
				AB spin syst	CH ₂ vinyl		δ _B 53.4
				δ _A 6.70			J _{AB} = 54.7
				δ _B 5.76			
				J _{AB} = 3.20			
				J _{1H_A119Sn} = 105.8			
				J _{1H_B119Sn} = 49.9			

					$J_{\text{HA}^{117\text{Sn}}} = 101.8$		
					$J_{\text{HB}^{117\text{Sn}}} = 47.9$		
				5.16 m	indene		
				4.46 br			
				4.11 qnt	CH ₂ COOEt		
				3.68 qnt	CH ₂ phos		
				1.26 t	CH ₃ COOEt		
				1.01 t	CH ₃ phos		
12	Ru[SnH ₂ {SC(H)=NEt}](η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1772 s 1720 s	ν_{SnH}	9.44 s 7.68-7.09 m 5.95 s 5.05 s 5.55 d 3.93 qnt 3.65 qnt 1.21 t 1.04 t	=CH Ph indene SnH ₂ CH ₂ CH ₃ NEt CH ₃ phos	AB	$\delta_{\text{A}} 146.8$ $\delta_{\text{B}} 53.2$ $J_{\text{AB}} = 59.5$
13	Ru[SnH ₂ {N(<i>p</i> -tolyl)C(H)=N(<i>p</i> -tolyl)}](η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃)- {P(OEt) ₃ }	1770 s 1720 s	ν_{SnH}	9.42 s 7.67-6.95 m 6.00 s 5.05 s 5.53 d 3.93 q 2.10 s 1.27 t 1.10 t	=CH Ph indene SnH ₂ CH ₂ CH ₃ <i>p</i> -tolyl CH ₃ phos	AB	$\delta_{\text{A}} 145.9$ $\delta_{\text{B}} 52.3$ $J_{\text{AB}} = 89.7$
14	Ru[SnH{OC(H)=O} ₂](η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }	1627 br	ν_{SnH}	8.67 s ^d 7.58-6.26 m 5.80 s 5.34 s 4.60 s 3.80 m	=CH Ph indene CH ₂	AB ^d	$\delta_{\text{A}} 148.1$ $\delta_{\text{B}} 54.7$ $J_{\text{AB}} = 87.6$

				3.66 m			
				1.09 t	CH ₃		
15	[Ru(=SnH ₂)(Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]OTf	1812 m br	ν_{SnH}	8.97 s br ^e	SnH	AB ^e	δ_{A} 161.3
				7.40-6.92 m	Ph		δ_{B} 57.6
				4.82 s	Cp		$J_{\text{AB}} = 54.1$
				3.39 d	CH ₃		$J_{\text{31P}_\text{A}^{117}\text{Sn}} = 466$
							$J_{\text{31P}_\text{B}^{117}\text{Sn}} = 286$

^a In pastiglie di KBr. ^b In C₆D₆ a 25 °C. ^c Si attribuisce segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dell'H₃PO₄ all'85%. ^d In CD₃C₆D₅. ^e In CD₂Cl₂. ^f A -70 °C.

Tabella 2. Dati spettroscopici $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e ^{119}Sn NMR.

Composto ^a	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ppm/Hz	assgnt	spin syst	^{119}Sn NMR ppm/Hz
$\text{Ru}(\text{SnClMe}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	140-123 m 109.7 s 106.0 s 93.6 s 74.9 d 68.0 d 62.5 s 61.26 d 16.1 d	Ph indene CH ₃ Sn CH ₂ CH ₃ phos	ABM	δ_{M} 272.8 $J_{\text{AM}} = 343.0$ $J_{\text{BM}} = 253.5$
$\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}^b$			ABMX ₃	δ_{M} -311.5 $J_{\text{AM}} = 369.8$ $J_{\text{BM}} = 263.5$ $J_{\text{AX}} = 1.5$ $J_{\text{BX}} = 0.5$ $J_{\text{MX}} = 1296.1$
$\text{Ru}\{\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}^b$	137-127 m 106.7 $J_{^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}} = 53.0$ $J_{^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}} = 51.0$ 101.4 s $J_{^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}} = 254.0$ $J_{^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}} = 240.0$ 90.9 s 70.9 d 69.8 d 61.1 d 16.1 d	Ph C α vinyl C β vinyl indene CH ₂ CH ₃ phos	ABM	δ_{M} -274.3 $J_{\text{AM}} = 508.5$ $J_{\text{BM}} = 316.8$
1b $\text{Ru}[\text{Sn}\{\text{C}(\text{COOEt})=\text{CH}_2\}_3](\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	172.8 s	CO	ABM	δ_{M} -62.4

		155.5 s	C α vinyl		$J_{AM} = 41.5$
		135.0 s	C β vinyl		$J_{BM} = 256.0$
		134-122 m	Ph		
		81.9 d	Cp		
		59.91 s	CH ₂ OEt		
		51.7 d	CH ₃ phos		
		14.6 s	CH ₃ OEt		
2a	Ru[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	172.8 s	CO	ABM	$\delta_M -161.2$
		154.5 s	C α vinyl		$J_{AM} = 388.4$
		137-127 m	Ph		$J_{BM} = 248.2$
		135.3 s	C β vinyl		
		151.8 d	Tp		
		149.0 d			
		147.3 s			
		106.2 d			
		105.3 s			
		104.7 s			
		52.1 d	CH ₃ phos		
		50.6 s	CH ₃ OO		
6a	Ru[SnH ₂ {SC(H)=NEt}](Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	200.2 s	=CH	ABM	$\delta_M -368.0$
		134-127 m	Ph		$J_{AM} = 470.0$
		82.5 s	Cp		$J_{BM} = 235.0$
		62.4 d	CH ₂		
		52.7 d	CH ₃ phos		
		22.5 s	CH ₃ NEt		
8a	Ru[SnH ₂ {N(<i>p</i> -tolyl)C(H)=N(<i>p</i> -tolyl)}](Cp)(PPh ₃)- {P(OMe) ₃ }			ABM	$\delta_M -222.0$
					$J_{AM} = 373.0$
					$J_{BM} = 198.0$
11a	Ru[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			ABM	$\delta_M -137.0$
					$J_{AM} = 265.0$
					$J_{BM} = 206.0$

14	Ru[SnH{OC(H)=O} ₂](η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ } ^b	166.1 s	CO	ABM	δ_M -433.0
		137-122 m	Ph		$J_{AM} = 320.0$
		108.8 s	=CH		$J_{BM} = 203.0$
		105.8 s			
		88.5 s	indene		
		70.9 s			
		68.6 s			
		62.2 d	CH ₂		
16.20 d	CH ₃				
15	[Ru(=SnH ₂)(Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]OTf ^c			ABMX ₃	δ_M 266.6
					$J_{AM} = 487.4$
					$J_{BM} = 300.6$
					$J_{AX} = J_{BX} = 0.1$
					$J_{MX} = 1414.5$

^a In C₆D₆ a 25 °C. ^b In CD₃C₆D₅. ^c In CD₂Cl₂.

FIGURE DI APPENDICE

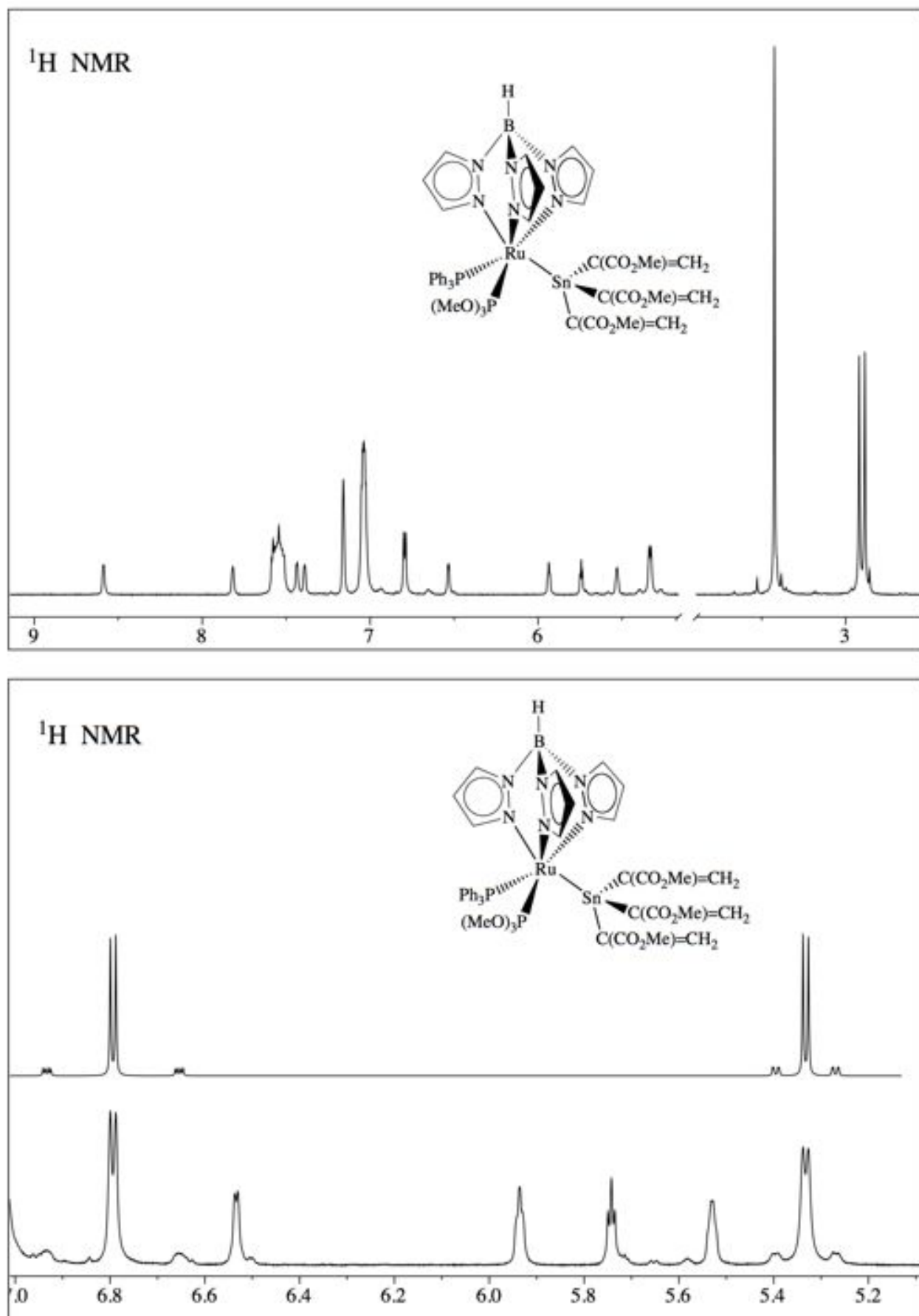


Figura 1: Spettri ^1H NMR del complesso **[2a]** in benzene- d_6 a 298 K.

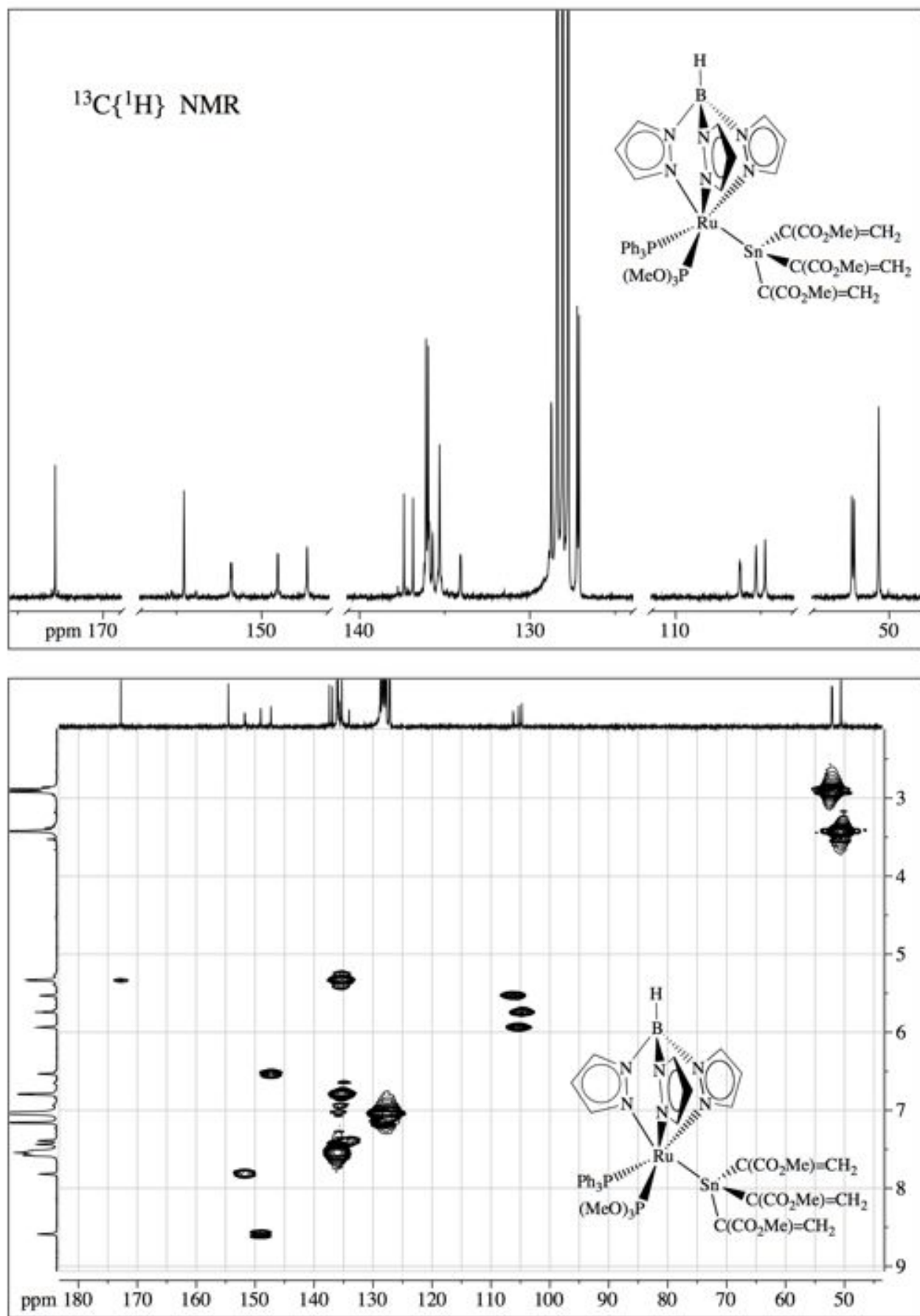


Figura 2: Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (alto) ed HMQC (basso) del complesso **[2a]** in benzene- d_6 a 298 K.

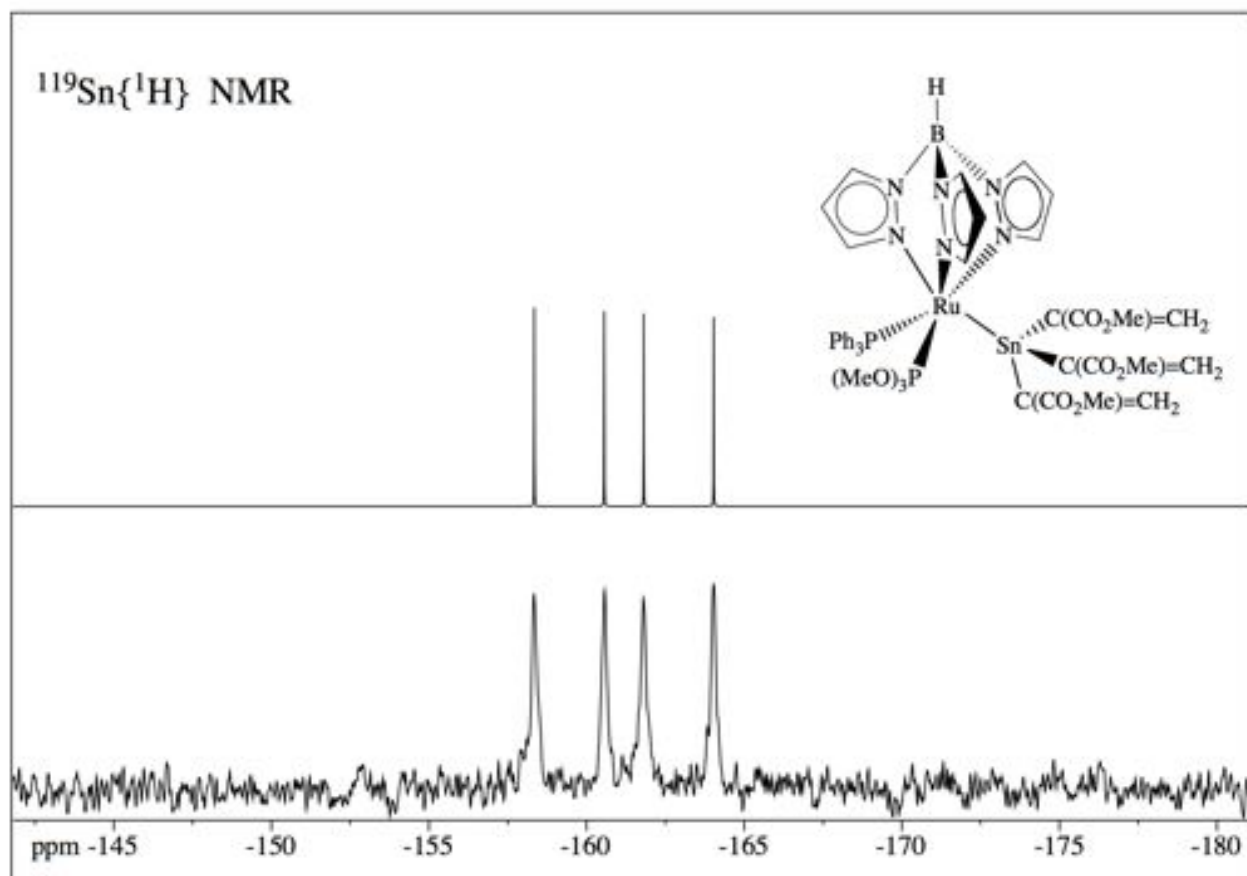


Figura 3: Spettro $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **[2a]** in benzene- d_6 a 298 K: simulato (alto), sperimentale (basso).

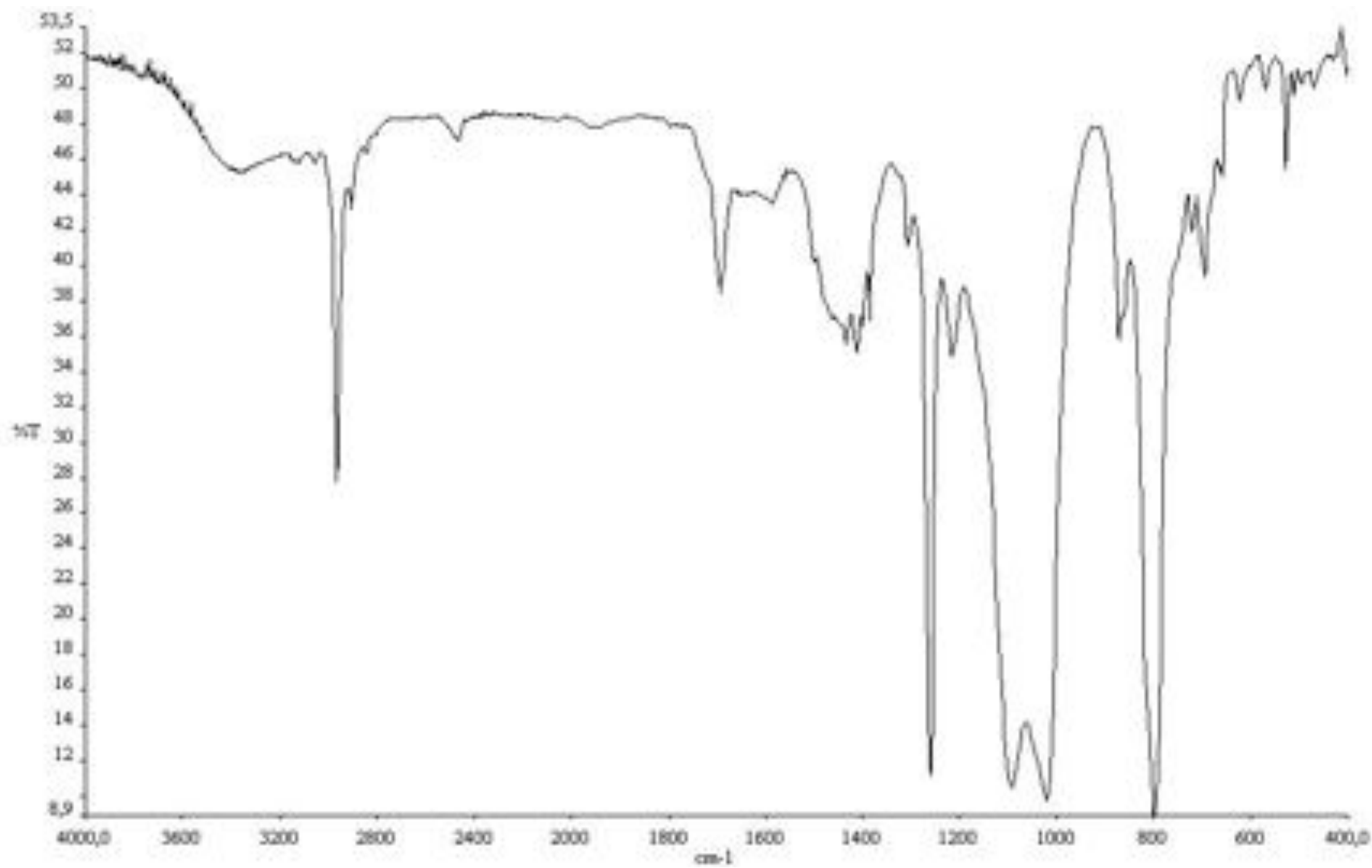


Figura 4: Spettro IR del complesso $\text{Ru}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOEt})=\text{CH}_2]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ [**2b**].

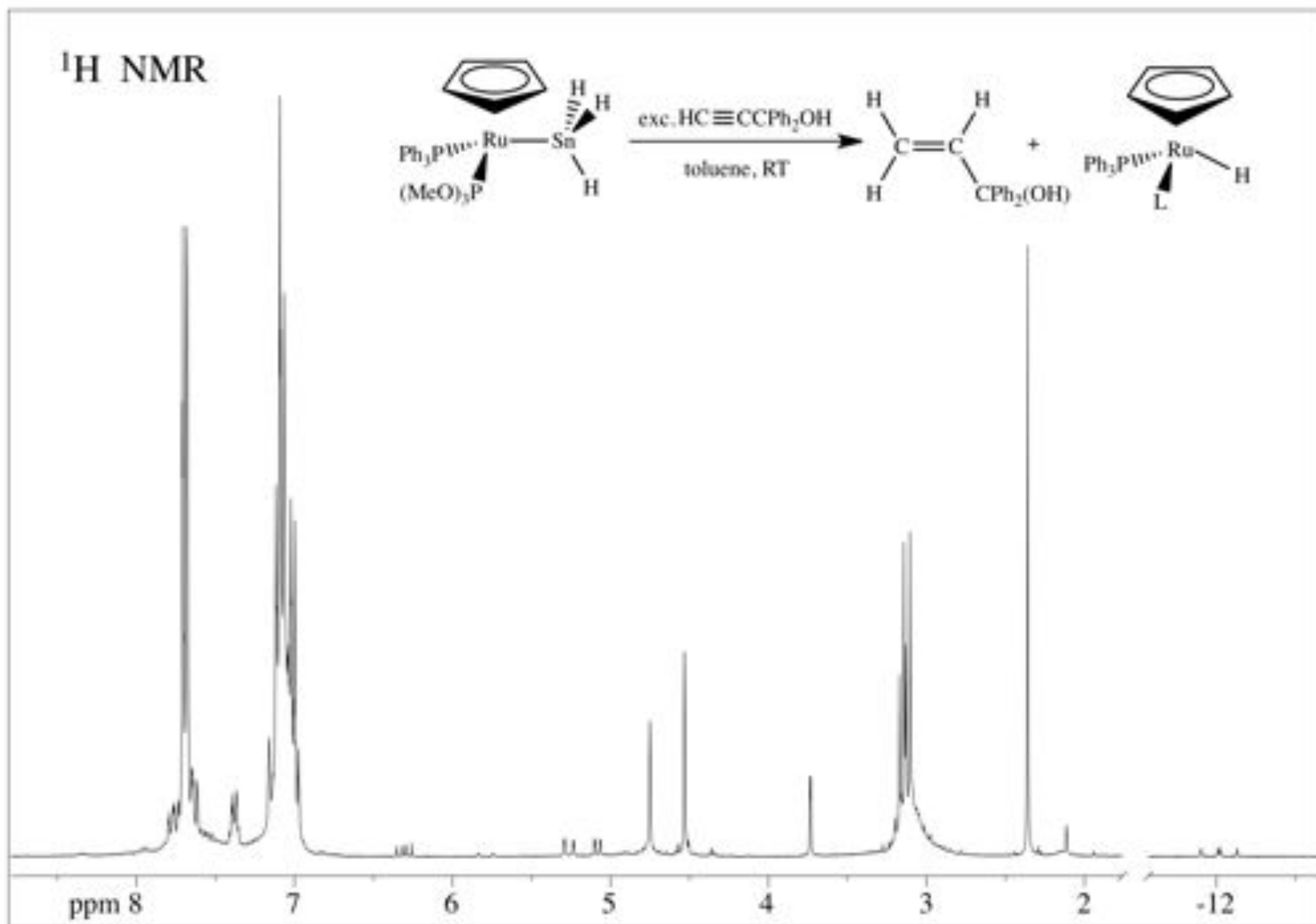


Figura 5: Spettro ¹H NMR in benzene-d₆, a 298 K, della reazione che porta al prodotto [3].

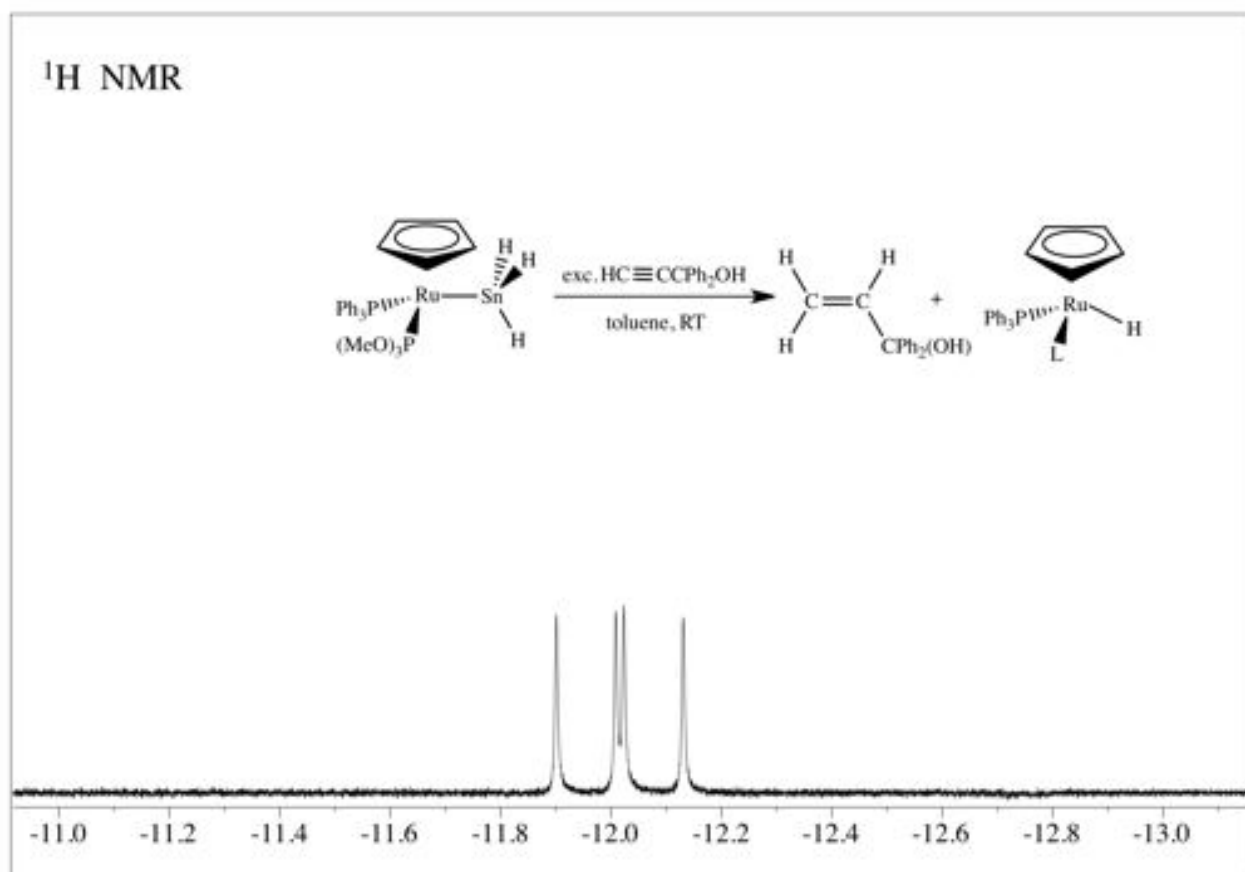
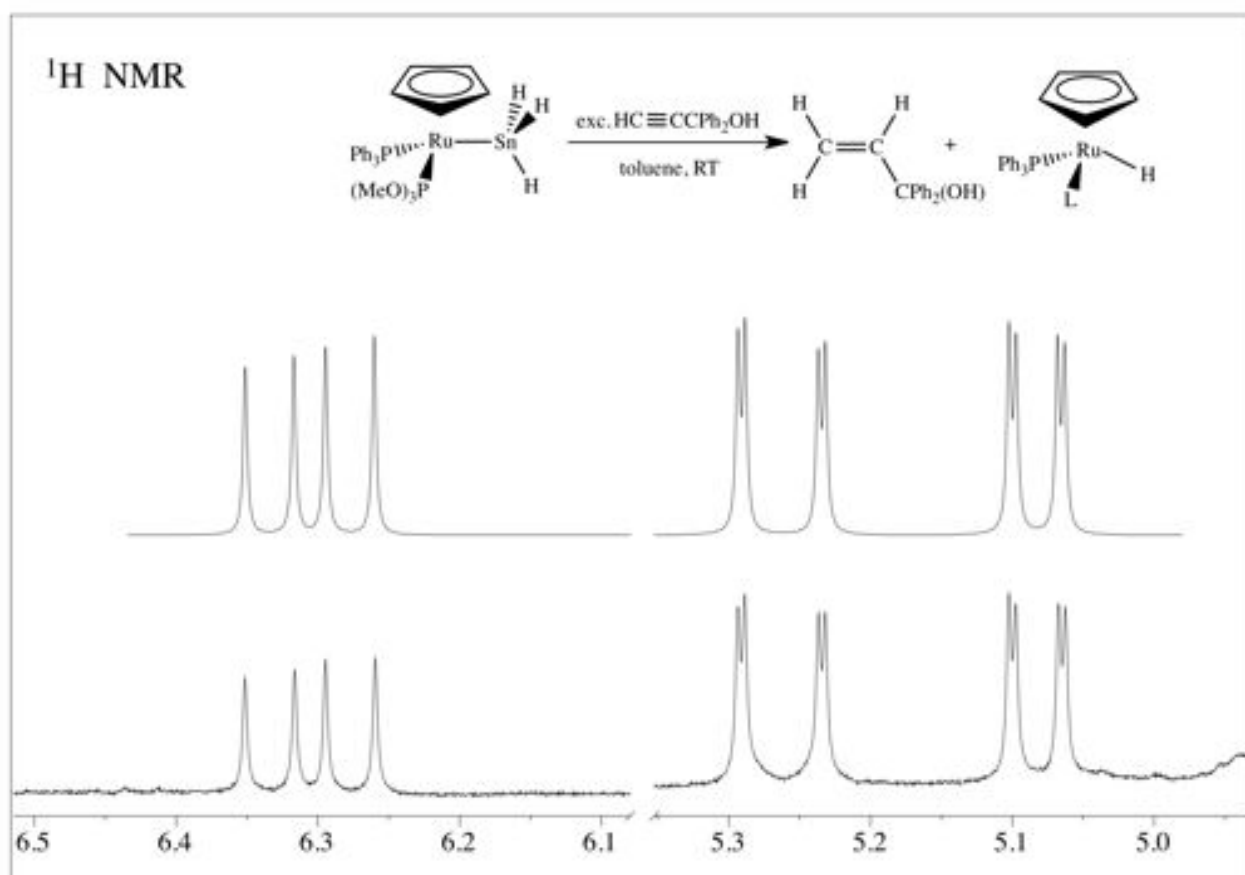


Figura 6: Spettri ¹H NMR in benzene-d₆, a 298 K, della reazione che porta al prodotto [3].

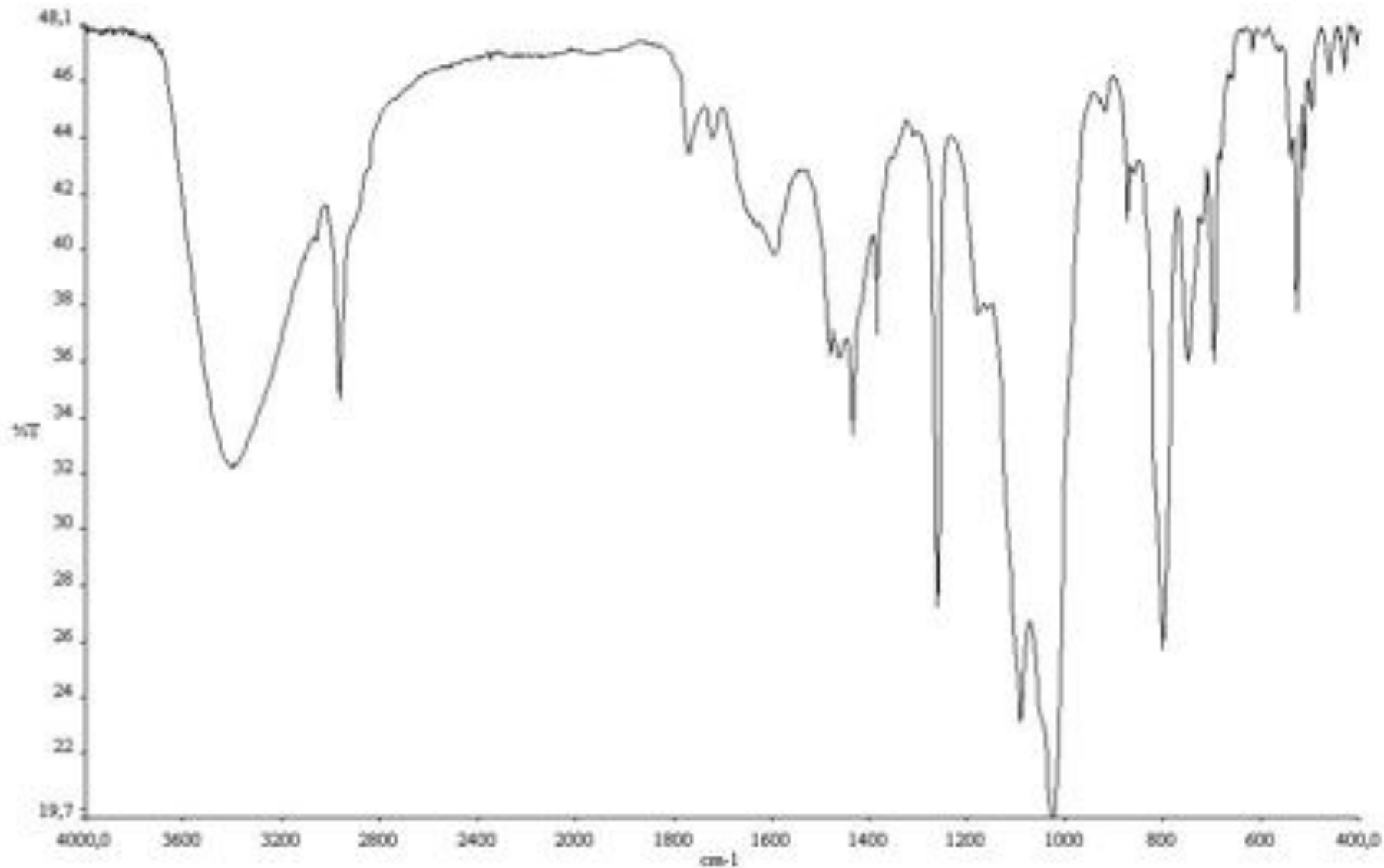


Figura 7: Spettro IR del complesso $\text{Ru}\{\text{SnH}_2[\text{S-C(H)=NEt}]\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P(OMe)}_3]$ [6a].

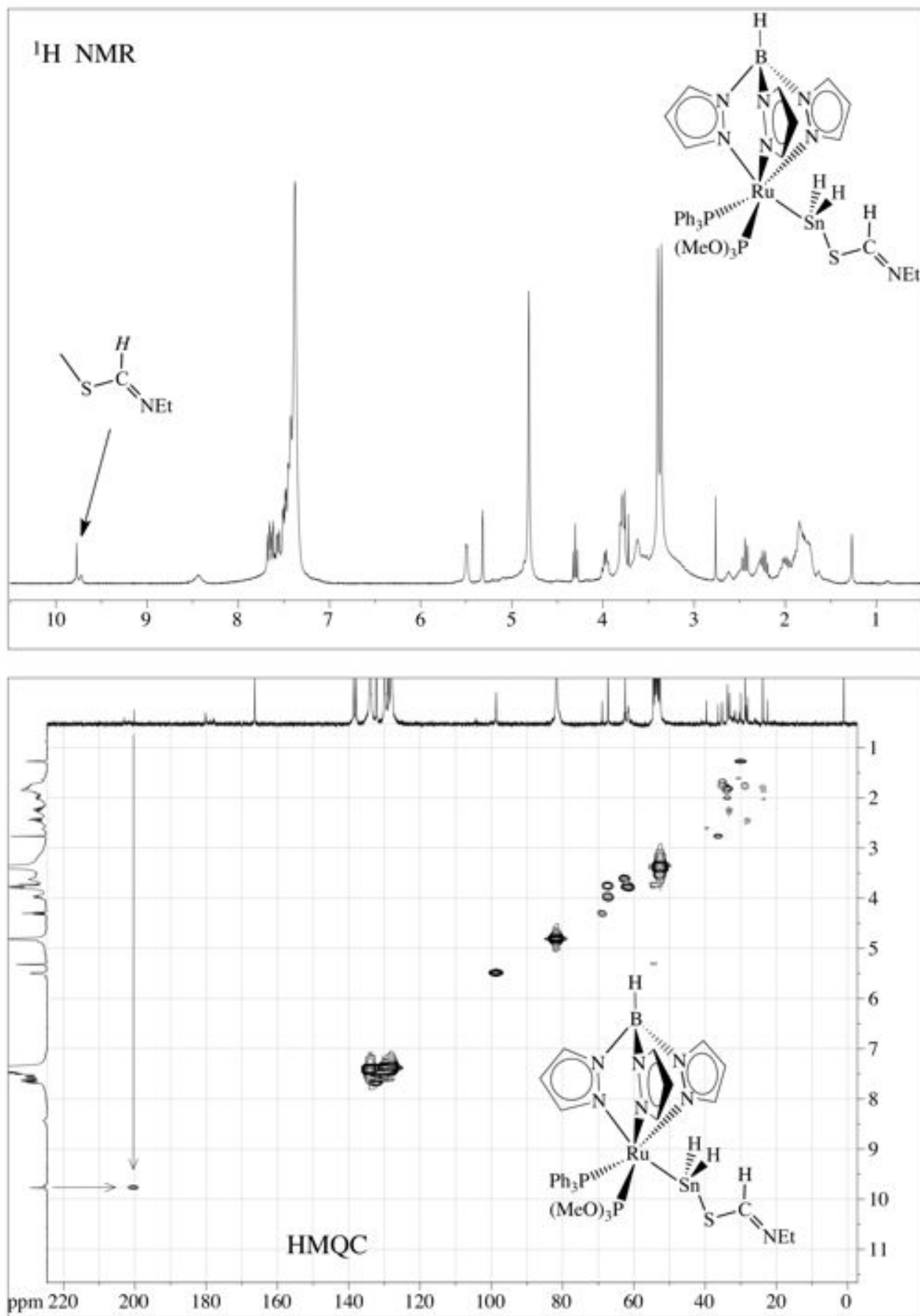


Figura 8: Spettri ¹H NMR ed HMQC del complesso [7a] in CD₂Cl₂ a 298 K.

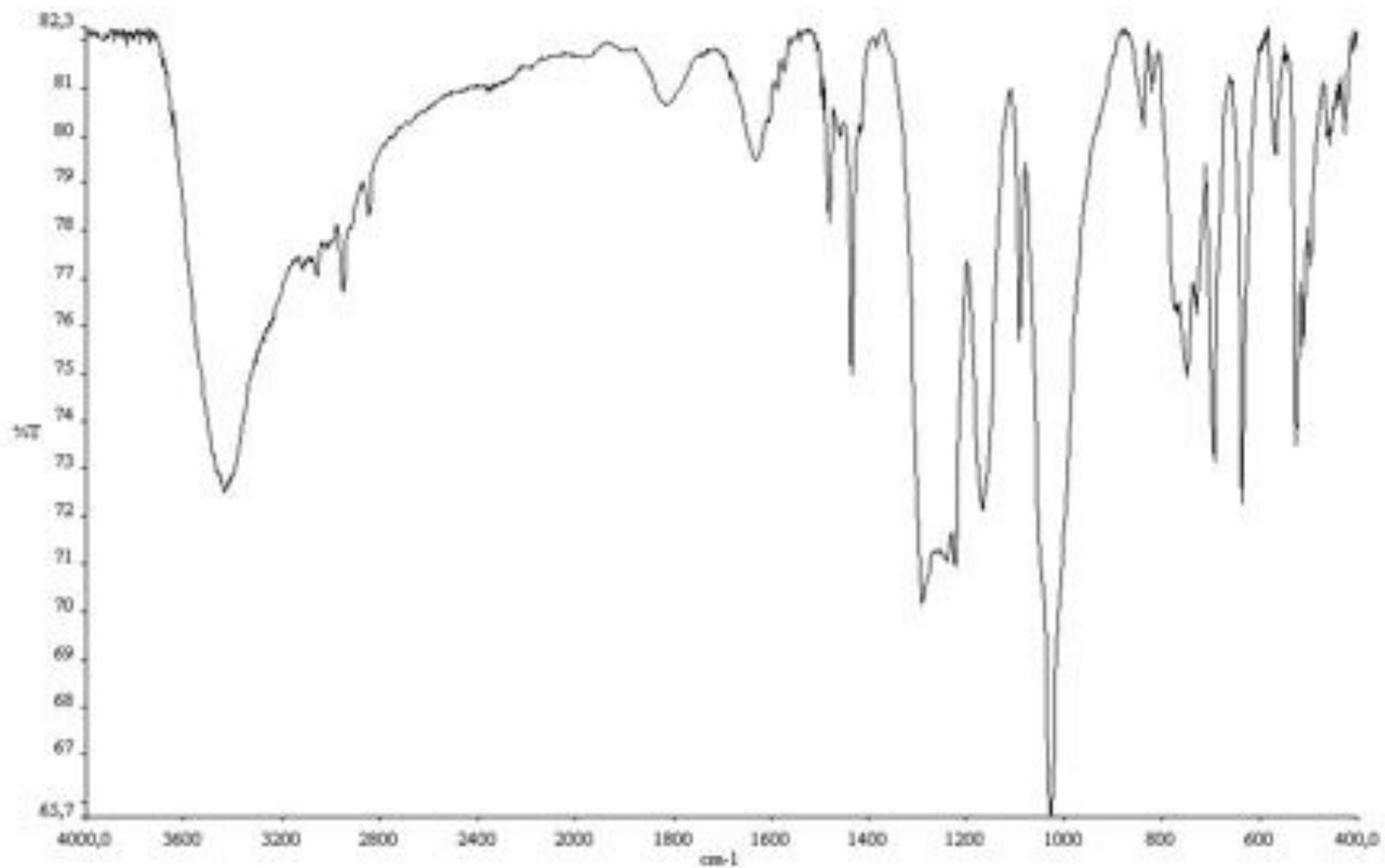


Figura 9: Spettro IR del complesso $\text{Ru}(=\text{SnH}_2)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]\text{OTf}$ [15].

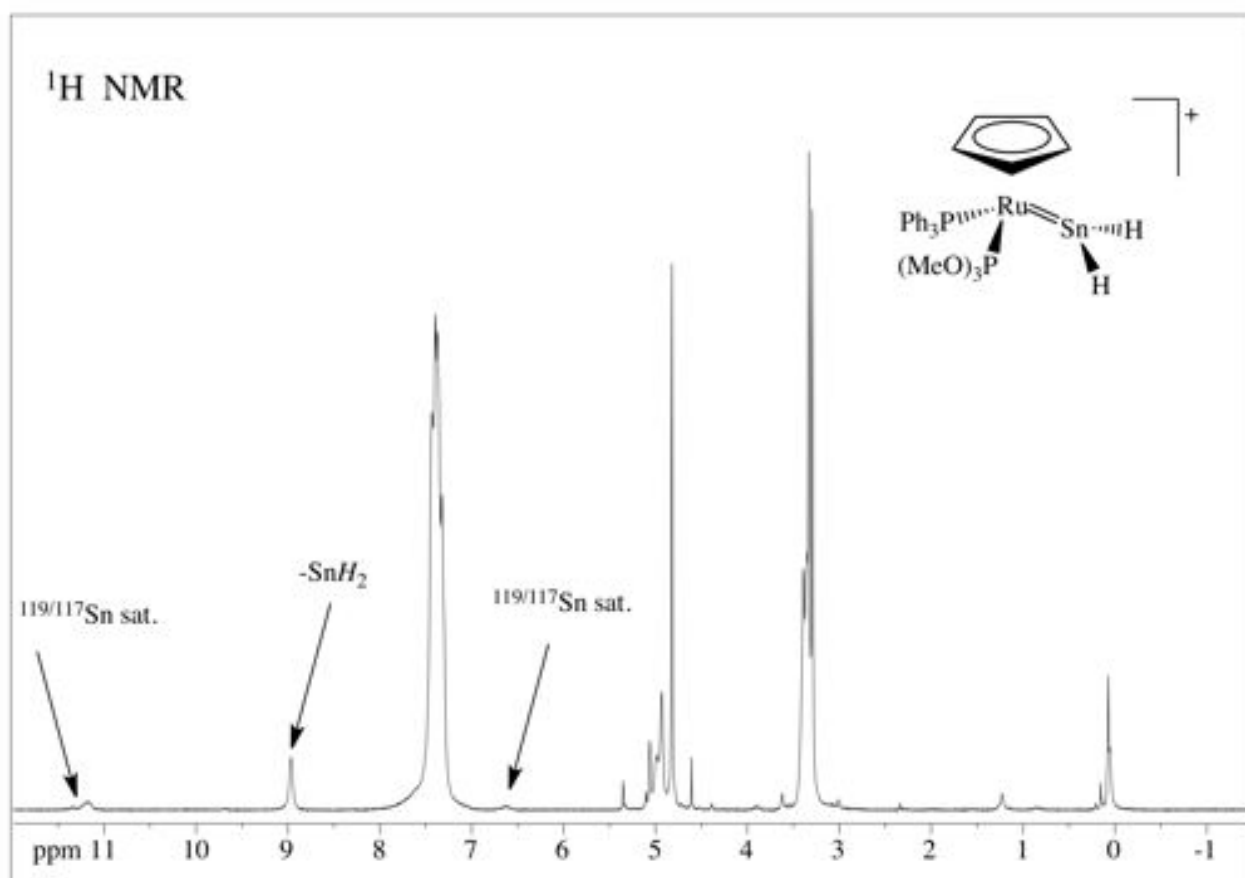
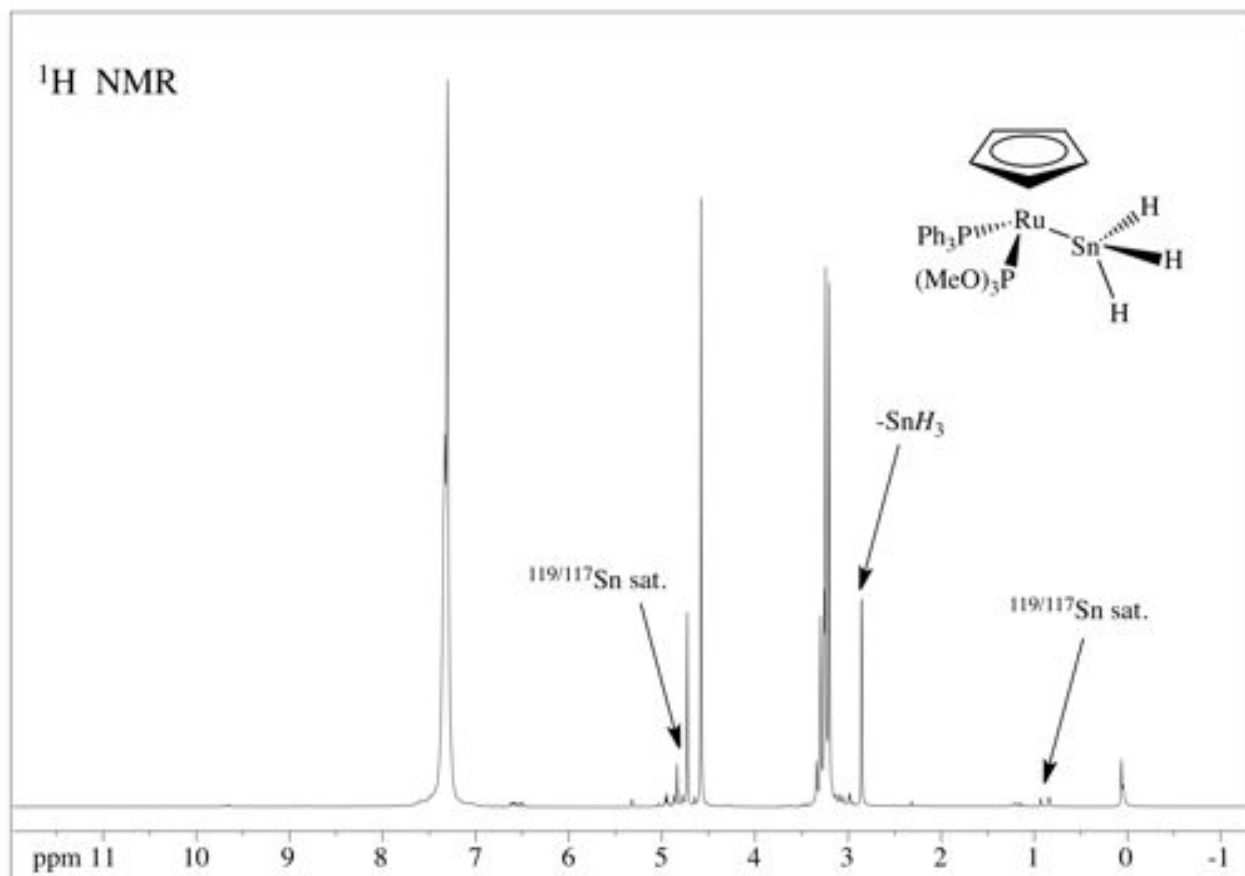


Figura 10: Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 a 243 K della protonazione con HOTf che porta al complesso [15]: in alto, prima dell'aggiunta dell' HOTf, in basso, dopo 3 minuti dall'aggiunta.

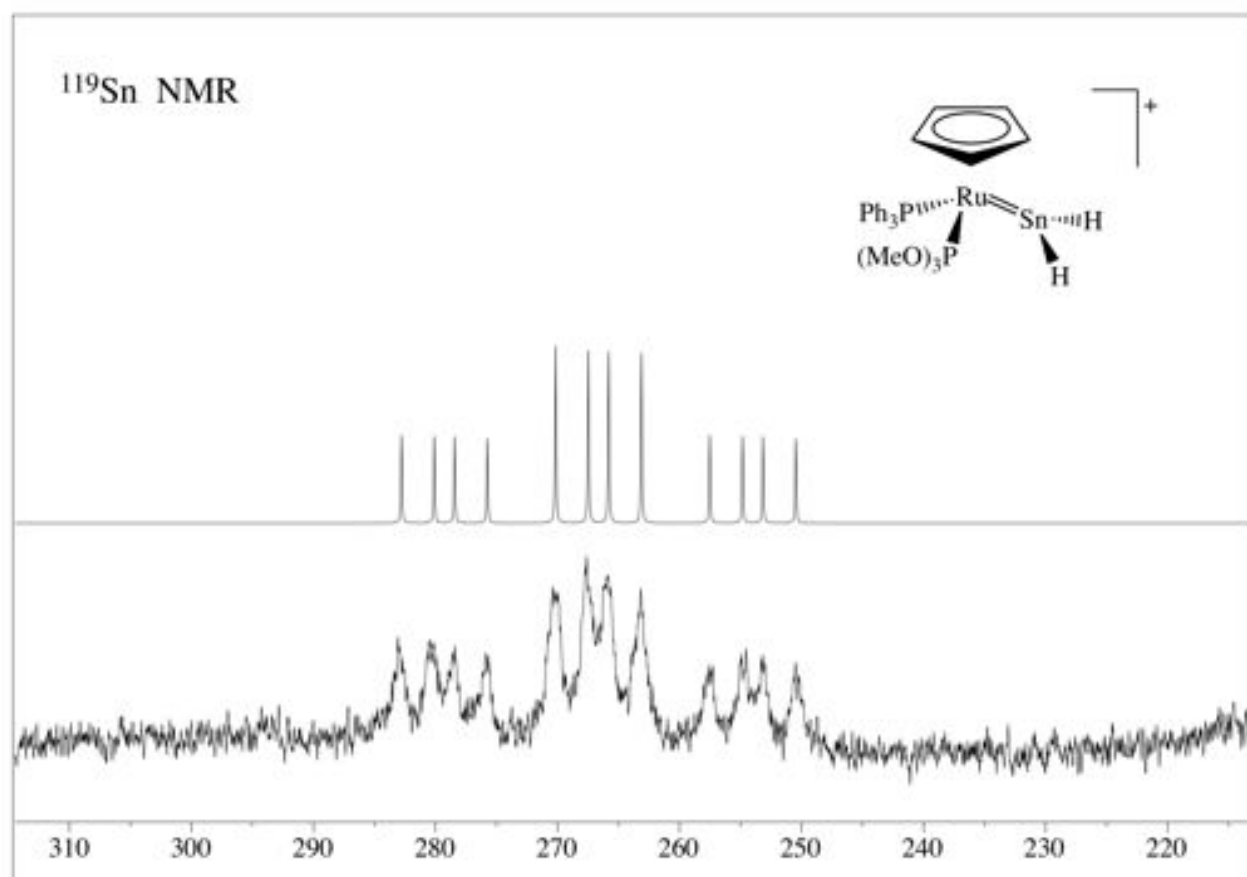


Figura 11: Spettro NMR, in CD_2Cl_2 a 243 K, dello ^{119}Sn accoppiato all' ^1H per il complesso **[15]** (ottenuto per protonazione con HOTf in tubo NMR del tri-idruro di stagno corrispondente).