

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI DI 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 OSMIO: PREPARAZIONE E REATTIVITA' DI NUOVI DERIVATI

Relatore: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI
Corelatore: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN

Laureando:
Matricola n°.

DARIO GASPARATO
819028

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

INDICE

INTRODUZIONE

- Leganti π donatori pag. 5
 - L'etilene come legante pag. 5
 - Il legante Cp^- (ciclopentadienil anione) pag. 9
 - I leganti arenici pag. 16
- Il legante scorpionato, Tris(pirazolil)borato pag. 20
- I diazo-alcanti come leganti pag. 24
- I complessi stannilici pag. 29

SCOPO DELLA TESI pag. 32

PARTE SPERIMENTALE

- Reagenti pag. 34
- Solventi pag. 34
- Strumentazione pag. 35
- Preparazione dei leganti pag. 36
- Sintesi dei complessi precursori pag. 38
- Sintesi dei nuovi complessi pag. 43

RISULTATI E DISCUSSIONE

- Preparazione complessi stannilici pag. 48
- Reattività con alchini terminali pag. 49
- Reattività con etero-alleni pag. 53
- Reazione di protonazione pag. 55
- Complessi con legante p-cimene pag. 59

<u>CONCLUSIONI</u>	pag. 62
BIBLIOGRAFIA	pag. 63
TABELLE	pag. 65
FIGURE DI APPENDICE	pag. 72

INTRODUZIONE

Leganti π donatori

L'etilene come legante

Una classe di leganti largamente impiegata nella chimica di coordinazione è costituita da molecole π donatrici. Queste molecole possiedono, infatti, orbitali di simmetria π pieni, che sono in grado di sovrapporsi a orbitali vuoti del metallo formando così un legame coordinativo di tipo π .

Il primo esempio di composto con un legante π è stato isolato nel 1845 da un chimico danese William Christopher Zeise. La struttura del “sale di Zeise” (Figura 1) è stata riconosciuta solo nel 1950¹.

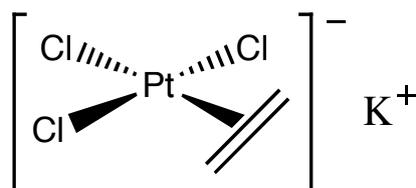


Figura 1.

Il legame che si forma tra il metallo e l'etilene è stabile grazie all'effetto sinergico di due contributi distinti, la donazione e la retrodonazione (Figura 2).

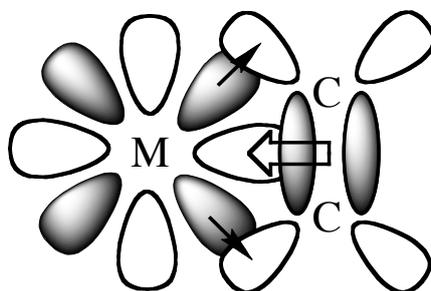


Figura 2.

La donazione è dovuta alla sovrapposizione della densità elettronica π dell'etilene con un orbitale di tipo σ accettore dell'atomo metallico, mentre la retrodonazione è un'effetto risultante dal “flusso” di densità elettronica dagli orbitali pieni d_{xy} del metallo, sull'orbitale di antilegame π^* presente sugli atomi di carbonio.

Affinché sia possibile questo, è fondamentale che il piano dell'olefina e l'asse del doppio legame stesso risultino perpendicolari alla direzione di legame dell'atomo metallico centrale². Il legame tra l'olefina e il metallo porta a un indebolimento della componente π nell'olefina, infatti, è possibile dimostrarlo attraverso la differenza della lunghezza di legame tra gli atomi di carbonio, nell'olefina libera e in quella coordinata. Mediante la diffrazione neutronica del sale di Ziese, per l'etilene come legante si ottiene una distanza C—C di 1,37 Å mentre nell'etilene libero è di 1,337 Å (dato ottenuto attraverso la diffrazione elettronica)³. In questo caso l'allungamento del legame C—C che corrisponde all'indebolimento del sistema π non è significativo, però se nell'etilene sono presenti gruppi elettronegativi, questa differenza è più apprezzabile. Questo è riscontrabile in un composto di Rodio (I), attraverso la diffrazione dei raggi X è possibile ottenere le distanze tra gli atomi di carbonio nell'etilene e nel tetrafluoro etilene (Figura 3).

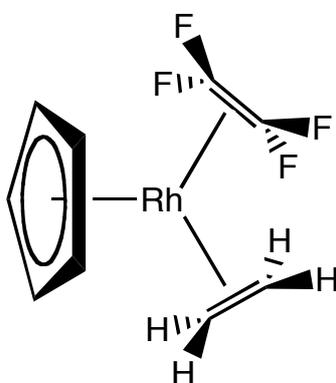


Figura 3.

La distanza del legame C—C nell'etilene coordinato vale 1,358 Å, mentre nel tetrafluoro etilene è di 1,405 Å, quindi rispetto all'etilene libero (1,337 Å) la presenza degli atomi di fluoro ha portato a un maggiore allungamento, indebolendo così il carattere di doppio legame. Questo fatto è riconducibile alla grande capacità elettronegativa del fluoro, che aumenta l'effetto di retrodonazione dal metallo agli orbitali di antilegame π^* dei carboni olefinici⁴.

Per descrivere la coordinazione tra un metallo e l'olefina sono stati presi due modelli come casi limite, anche se il modello adottato per convenzione è di Dewar-Chatt (Figura 4).

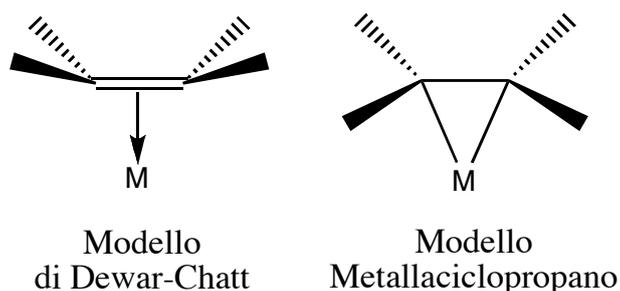


Figura 4.

Anche se il carattere di doppio legame nell'olefina coordinata è indebolito da atomi o gruppi elettronattrattori, questo modello rappresenta al meglio lo stato di legame metallo-olefina. Esistono però, dei casi limite in cui il modello di Dewar-Chatt non è esaustivo per descrivere completamente la coordinazione tra l'olefina e il metallo, e si ricorre all'uso anche del modello Metallaciclopropano (Figura 4). Un complesso di Iridio (I) dove è coordinato il tetraciano etilene (Figura 5), presenta una distanza di legame tra i carboni dell'olefina, vicina a quella di un legame singolo C—C ($1,54 \text{ \AA}$ ⁵).

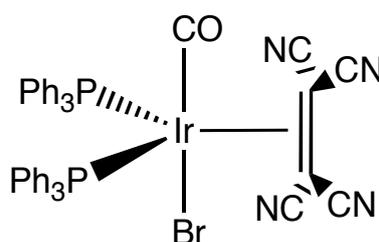


Figura 5.

Attraverso la diffrazione dei raggi X si ottiene per la lunghezza di legame C—C $1,506 \text{ \AA}$ che giustifica il grande contributo di retrodonazione dal metallo all'olefina a causa dei quattro gruppi ciano³.

Le olefine che contengono due o più insaturazioni, possono coordinarsi al metallo utilizzando, se possibile (secondo le condizioni di tipo sterico ed elettronico del centro metallico), ogni doppio legame e quindi donano per ciascuno due elettroni.

Ad esempio la reazione tra il cicloesadiene e il pentacarbonile di ferro porta alla coordinazione di entrambi i doppi legami presenti sull'olefina con il rilascio di due molecole di monossido di carbonio (Figura 6).

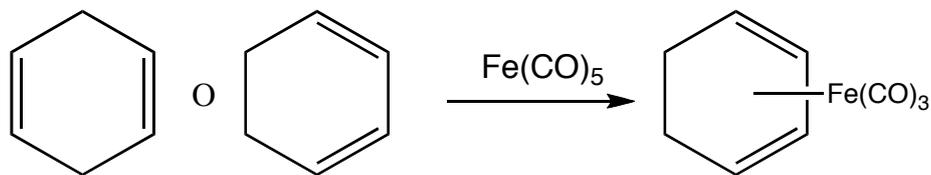
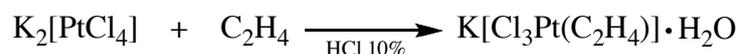


Figura 6.

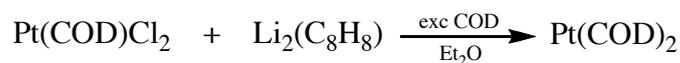
Il prodotto che si ottiene è lo stesso sia si usi come reagente 1-3 oppure 1-4 cicloesadiene⁶.

Per sintetizzare complessi metallo-alcheni, si usano solitamente come precursori le olefine con metallo carbonili e metallo alogenuri, di seguito si riportano alcuni esempi:

- Per reazioni di sostituzione in complessi in basso stato di ossidazione⁷.



- Per riduzione di complessi di metalli in basso stato di ossidazione in presenza di alchene⁸.



COD = 1-5 cicloottadiene (C₈H₁₂)

Il legante Cp^- (ciclopentadienil anione)

Questo tipo di legante è in grado di legarsi fortemente al centro metallico e risultando praticamente poco reattivo verso la maggior parte dei reagenti nucleofili ed elettrofili, si comporta come un legante spettatore. Come tale, anche per la sua carica anionica, è in grado di comportarsi da efficiente elettrodonatore aumentando la densità elettronica sul centro metallico. Secondo la teoria degli OM, l'anello Cp presenta cinque orbitali molecolari π (Figura 7).

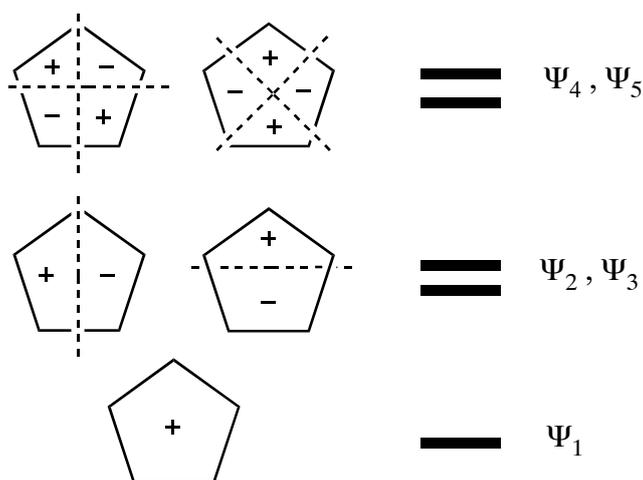


Figura 7.

L'orbitale Ψ_1 è fortemente di legame, la coppia degenera Ψ_2 e Ψ_3 è debolmente di legame, infine la coppia degenera Ψ_4 e Ψ_5 ha notevolmente carattere di anti-legame⁹.

Il primo complesso di Ferro (II) contenente il legante ciclopentadienilico, fu sintetizzato fortuitamente nel 1951 da Kealy e Pauson¹⁰. Al complesso di formula bruta $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$, Wilkinson propose una struttura a "sandwich" del tipo di Figura 8, la quale venne confermata successivamente mediante la diffrazione dei raggi X¹¹.

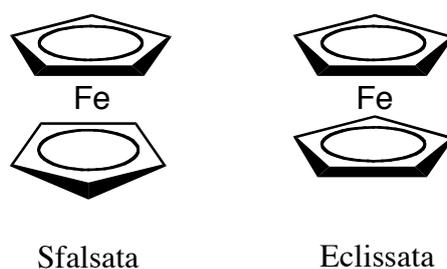


Figura 8.

Da evidenze sperimentali, si è visto che la configurazione eclissata è la più stabile, però in fase condensata, specialmente nei cristalli, sono state trovate entrambe le configurazioni⁹. La possibilità dell'esistenza di entrambe le configurazioni è dovuta alla bassa barriera energetica di rotazione degli anelli Cp coordinati ($\leq 5 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁹. Per descrivere la modalità con cui l'anello Cp si lega al centro metallico, si usa la terminologia apicità. Questo termine indica il numero di atomi di carbonio di un sistema π che sono coordinati ad un centro metallico. Formalmente viene espresso dal numero riportato ad apice della lettera greca η^x . La struttura a "sandwich" mostra che la posizione del metallo si trova tra i due anelli ciclopentadienilici planari, quindi il sistema π di sei elettroni di ciascun anello, viene condiviso con l'atomo di ferro. Nei sistemi $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ il legame metallo-anello si forma grazie alla sovrapposizione degli orbitali del centro metallico (principalmente l'orbitale d_z^2 , con il contributo anche del d_{xz} e d_{yz}) con gli orbitali molecolari π dell'anello Cp aventi carattere legante.

Anche se il Cp è considerato un buon legante spettatore, già dopo la scoperta del ferrocene iniziò a svilupparsi una vasta chimica dei suoi derivati per dimostrare il carattere aromatico di questo composto¹². Queste ricerche dimostrarono che il ferrocene non reagiva con l'anidride maleica in benzene alla temperatura di ebollizione, inoltre non veniva idrogenato con un catalizzatore di ossido di platino ridotto. Di norma queste reazioni avvenivano con successo in sostanze poliolefiniche.

Altre reazioni hanno supportato questo punto di vista. Un esempio riportato in letteratura è la possibilità di dare reazioni di Fiedel-Crafts, in particolare l'acilazione, è una vera e propria sostituzione elettrofila aromatica (Figura 9)¹⁰.

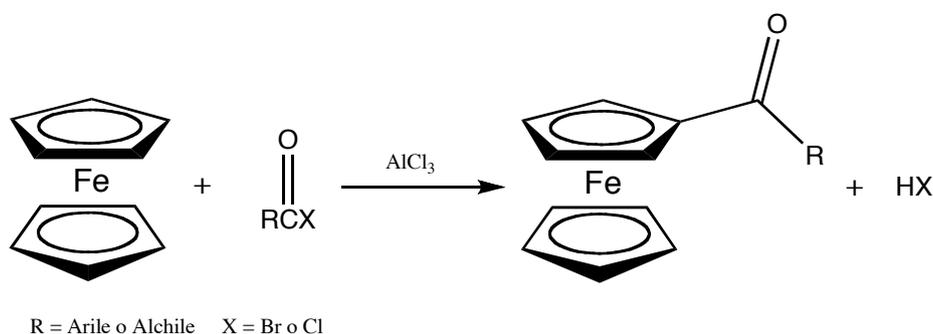
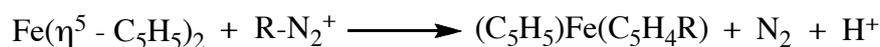


Figura 9.

Altro esempio possibile per supportare la natura aromatica del ferrocene è l'arilazione attraverso sali di diazonio, come di seguito riportato¹⁰.



R = Arile

Tutti questi fattori, insieme alla buona stabilità termica e a quella verso sostanze acide, confermano il carattere aromatico del complesso.

Analogamente al ferro e al rutenio, anche per l'osmio è stato sintetizzato l'osmiocene $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, ma finora la sua chimica è stata investigata solo parzialmente. Questo è dovuto agli alti costi di preparazione e alle basse rese. La sintesi dell'osmiocene richiede lunghi tempi di refluxo di osmio tetracloruro con un eccesso di sodio ciclopentadienuro in THF¹³. Analisi cristallografiche mostrano che l'osmiocene esiste nella configurazione eclissata, mentre per il ferrocene esistono entrambe. Un aspetto parallelo molto studiato nella chimica del ferrocene è l'acilazione di Fiedel-Crafts, che l'osmiocene subisce come mono-acilazione, ma nel caso dell'alchilazione questa non avviene¹⁴.

La grande affinità del legante Cp per la maggior parte dei metalli di transizione, portò alla scoperta di una nuova classe di composti chiamata "half-sandwich". In questa classe solo un anello ciclopentadienilico è coordinato η^5 con l'atomo metallico centrale, in questo modo rimangono disponibili degli orbitali d del metallo, che possono dare origine a nuovi legami con altri leganti. In letteratura ci sono moltissimi esempi, tra questi, due complessi di Ferro (II) che nella sfera di coordinazione hanno due leganti carbonilici (Figura 10)⁹.



Figura 10.

Questi ultimi sono considerati degli efficienti leganti π accettori poiché riescono a drenare carica elettronica da centri metallici in basso stato d'ossidazione attraverso gli orbitali molecolari di antilegame π^* .

Anche per l'osmio è possibile ottenere il medesimo complesso, ma bisogna prima passare per il dimero che si ottiene per reazione di un eccesso di sodio ciclopentadienuro con $[\text{OsCl}_2(\text{CO})_4]$. Il dimero di osmio è differente rispetto agli omologhi di ferro e rutenio, perché si trova solo nella forma (II) mentre gli altri due sono all'equilibrio tra le due forme (Figura 11)^{14,15}.

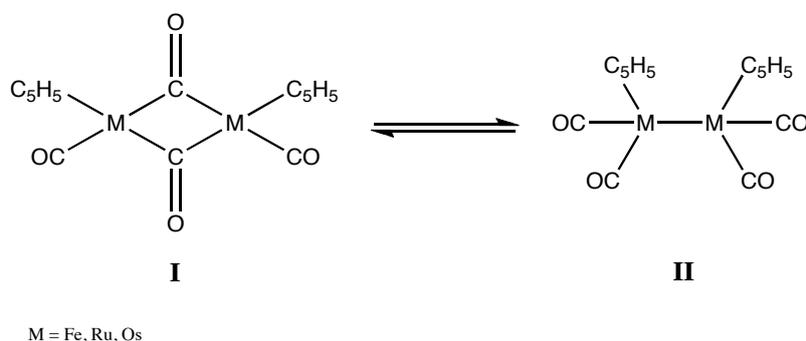


Figura 11.

La reazione tra il bromo e il dimero, permette la rottura del legame Os—Os così portando alla formazione del complesso “half-sandwich”¹⁴. Esistono inoltre, complessi “half-sandwich” di osmio che non contengono il gruppo carbonilico e la loro sintesi avviene senza il passaggio per un composto dimerico (Figura 12).

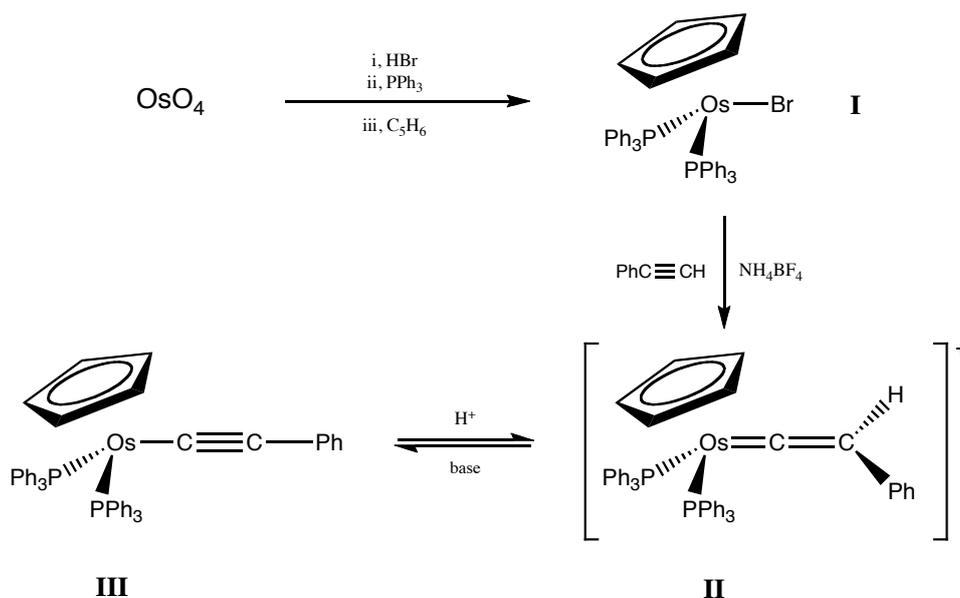


Figura 12.

La reazione sequenziale tra l'osmio tetrossido con HBr, PPh₃ e ciclopentadiene porta al complesso (I), che reagisce con il fenilacetilene per dare il vinilidene complesso (II), questo in ambiente basico viene deprotonato per dare il fenilacetiluro coordinato al metallo via σ^{14} .

Per l'anello Cp la coordinazione più frequente ad un centro metallico è la η^5 , anche se sono noti altri tipi di coordinazione. La mono-apticità η^1 è osservabile ogni qual volta nel complesso siano presenti dei coleganti fortemente coordinati, ad esempio da letteratura è noto un complesso di Ti (IV) che presenta due leganti Cp coordinati η^5 , mentre altri due coordinati η^1 (Figura 13).

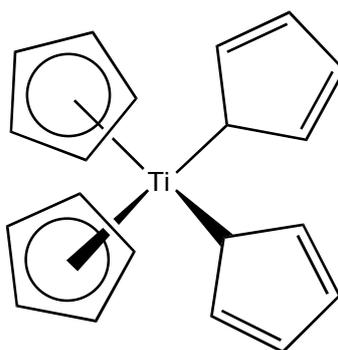


Figura 13.

Questo complesso fa parte della classe dei metalloceni piegati. Infatti, i metalloceni del gruppo 4 e quelli degli elementi più pesanti dei gruppi 5-7 sono in grado di legare oltre ai due gruppi ciclopentadienilici, fino ad altri tre leganti. In tali composti i due gruppi pentadienilici vengono piegati all'indietro e in questo modo si può ottenere facilmente il mescolamento di orbitali d, s e p così da generare 3 nuovi orbitali ibridi che puntano dalla parte opposta a quella degli anelli pentadienilici. Il complesso risulta flussionale, quindi la coordinazione η^1 può essere vista solo a basse temperature⁹. La tri-apticità η^3 si verifica in presenza di leganti forti nella sfera di coordinazione, ma rimane comunque una forma piuttosto rara, come a maggior ragione la η^4 . Un complesso di Osmio (0) è sintetizzato in basse rese dalla reazione tra ciclopentadiene e Os₃(CO)₁₂, che vede il ciclopentadiene coordinato η^4 .

Questa coordinazione porta ad un grande contributo di instabilità termica, per questo, se il complesso è posto in condizioni di riflusso in eptano, raggiunge la stabilità passando da una coordinazione η^4 a η^5 dell'anello Cp (Figura 14)¹⁶.

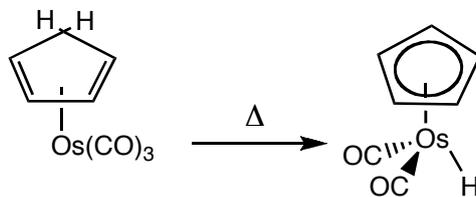


Figura 14.

Il Cp, essendo un legante multidentato, è in grado di donare più di due elettroni e di occupare più di un sito di coordinazione; per questo motivo, riesce a promuovere processi associativi sul centro metallico con aggiunta di legante, attraverso la perdita di apicità. Un esempio riportato da letteratura, mostra la reazione tra un complesso di Re (I) e la trimetilfosfina (Figura 15).

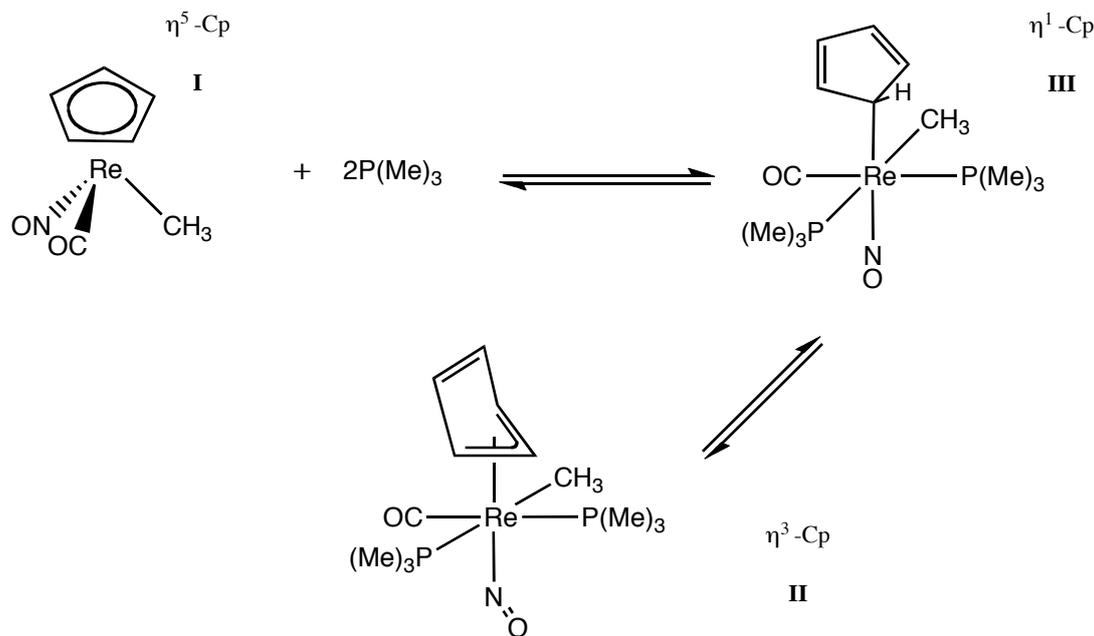


Figura 15.

La reazione mostra l'equilibrio tra il complesso I e III, dove il legante Cp in quest'ultimo passa da una coordinazione η^5 a η^1 , grazie alla formazione di due nuovi legami con la fosfina. Molto importante è la presenza nella sfera di coordinazione del legante nitrosilico che passando dalla

forma lineare (**III**) alla bent (**II**), permette lo switch della coordinazione tra η^1 e η^3 nel Cp¹⁷. Un altro aspetto rilevante per il legante ciclopentadienilico è la funzione AC/DC (acceso/spento). Questa funzione riesce a promuovere facilmente reazioni di sostituzione con meccanismo associativo, che in un complesso di Rodio (**I**) trova “utilità” (dal punto di vista cinetico) per sostituire un legante carbonilico con una fosfina (Figura 16).

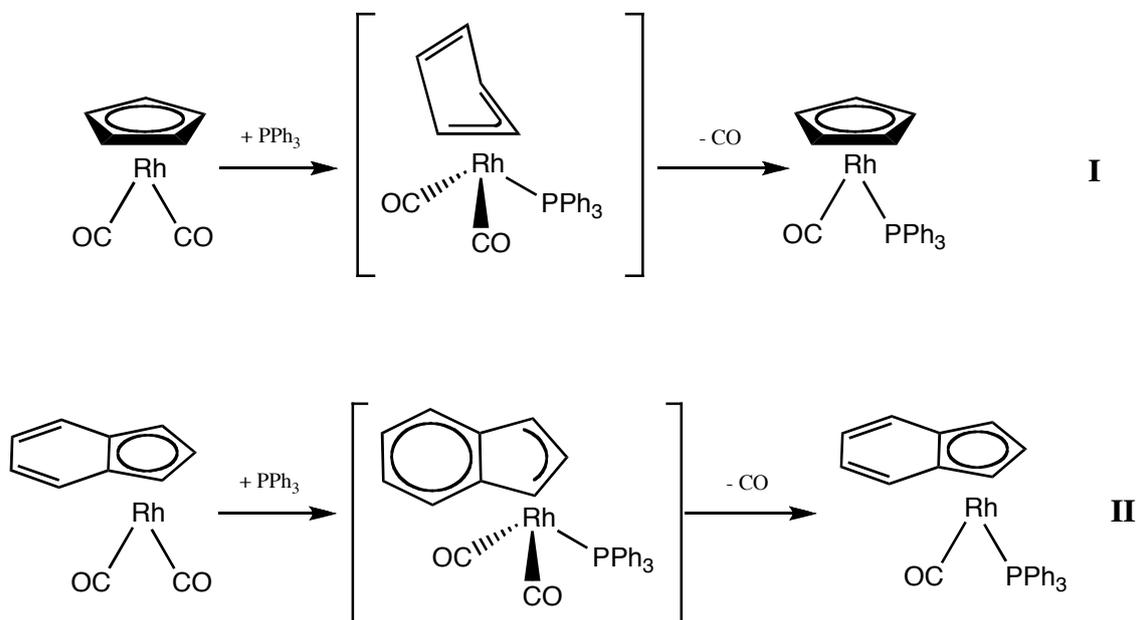


Figura 16.

Nel complesso “half-sandwich” con il Cp (**I**), per permettere la coordinazione della fosfina, l’anello deve liberare un sito di coordinazione passando da η^5 a η^3 . Il cambiamento di apicità porta alla perdita dell’aromaticità nell’anello che in seguito viene ripristinata con la perdita di un legante carbonilico. Nell’analogo complesso ma con legante indenilico (**II**), la medesima reazione avviene con una velocità relativa di sostituzione maggiore di $3,8 \cdot 10^8$ rispetto al complesso con legante ciclopentadienilico. La grande differenza nella velocità di sostituzione è correlabile al fatto che, quando avviene il passaggio dalla forma η^5 alla η^3 , non c’è un’eccessiva destabilizzazione per la capacità del legante di trasferire l’aromaticità dall’anello η^5 ciclopentadienilico a quello arenico¹⁸.

I leganti arenici

Gli areni sono dei leganti neutri che possono comportarsi da leganti π coordinandosi η^6 ai metalli di transizione. In questo modo riescono a mantenere la planarità del piano molecolare, anche se nella coordinazione si verificano cambiamenti nelle distanze di legame C—C rispetto l'arene libero. Rispetto all'anello ciclopentadienilico, gli areni sono legati più debolmente al centro metallico a causa di una minor efficienza nella donazione elettronica. Importante è il contributo di retrodonazione che conferisce stabilità in complessi con metalli in basso stato di ossidazione. Il capostipite di questa classe è il benzene, che già nel 1919, Hein preparò trattando un reattivo di Grignard con il tricloruro di cromo. La reazione oltre al prodotto desiderato, portava ad una serie di derivati bifenilici². La realizzazione della struttura a “sandwich” fu attribuita a Fischer e Hafner nel 1955 (Figura 17).

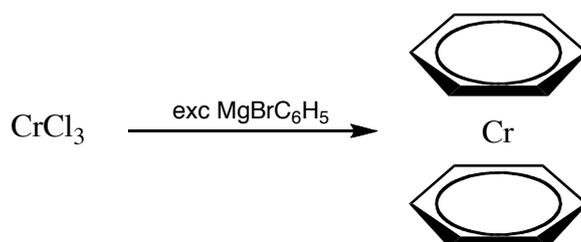


Figura 17.

La reazione tra il tricloruro di cromo con un acido di Lewis (AlCl_3) in presenza di benzene, porta al complesso bis-arenico di cromo (I) che di seguito viene ridotto da agenti riducenti come il ditionato di sodio. Anche in questo metodo di preparazione, c'era la formazione di sottoprodotti¹⁹.

La maggior parte delle reazioni in grado di funzionalizzare un anello benzenico, si basano sul meccanismo di sostituzione elettrofila aromatica.

L'anello ricco di densità elettronica π , viene attaccato da specie elettrofile, che causano la perdita temporanea dell'aromaticità, in seguito ripristinata grazie allo step di deprotonazione (Figura 18).

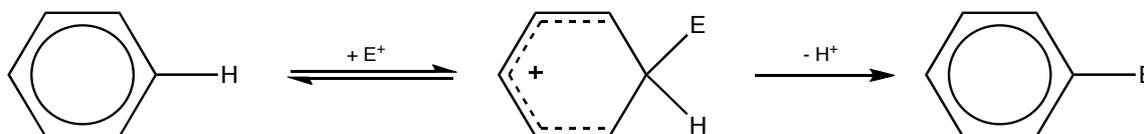


Figura 18.

E' intuibile che a causa della densità elettronica π , le sostituzioni nucleofile generalmente non siano favorite, ma, in presenza di sostituenti elettronattrattori come gruppi nitro e ciano, e di buoni gruppi uscenti (Cl), la reazione può avvenire su substrati arenici (Figura 19).

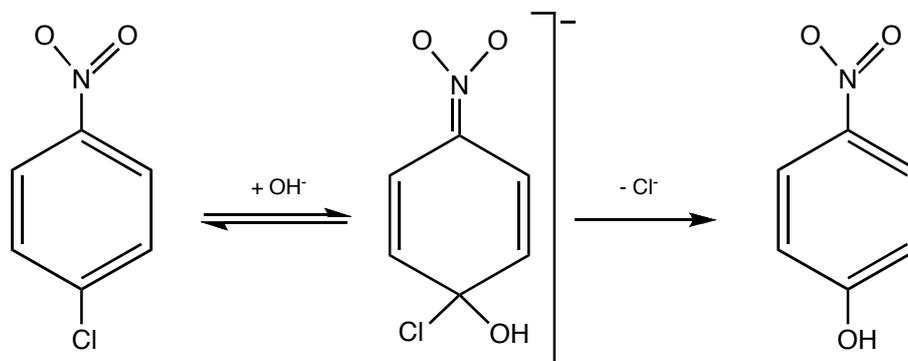


Figura 19.

E' possibile però, attivare un substrato aromatico verso la sostituzione nucleofila, attraverso la coordinazione dell'anello arenico su un centro metallico che eserciti una forza elettronattrattrice.

Questo effetto, dovuto alla coordinazione metallo-arene viene chiamato “umpolung” (inversione di polarità), e in letteratura sono presenti numerosi esempi di complessi “half-sandwich” e non, in grado di favorire la reazione di sostituzione nucleofila (Figura 20)²⁰.

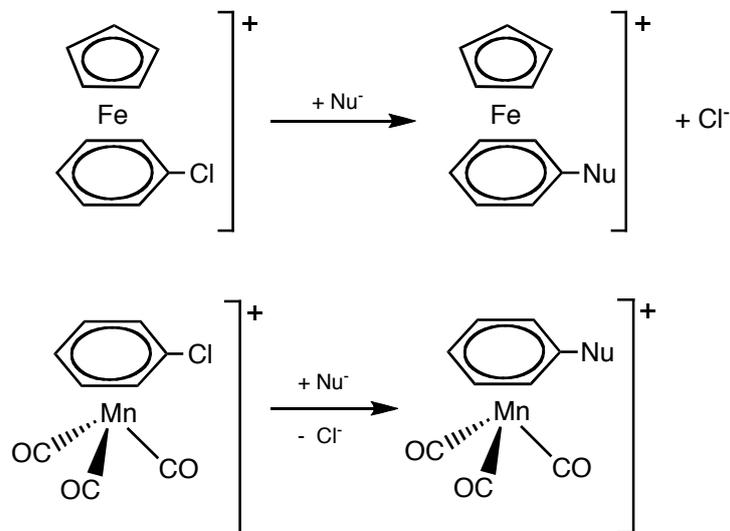


Figura 20.

Anche per l’osmio sono conosciuti complessi arenici, ad esempio il complesso bis-benzenico è un composto cationico, dove il metallo è nello stato di ossidazione (+2) [Os (II)] (Figura 21)¹⁴. Questo viene sintetizzato usando dei sali di osmio (OsCl_4 o $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$) in presenza di Al, AlCl_3 e benzene, scaldati sotto pressione. E’ noto da letteratura, la possibilità di ottenere un complesso arenico “half-sandwich” di Os (0) partendo da un frammento metallico di Os (II) (Figura 21).

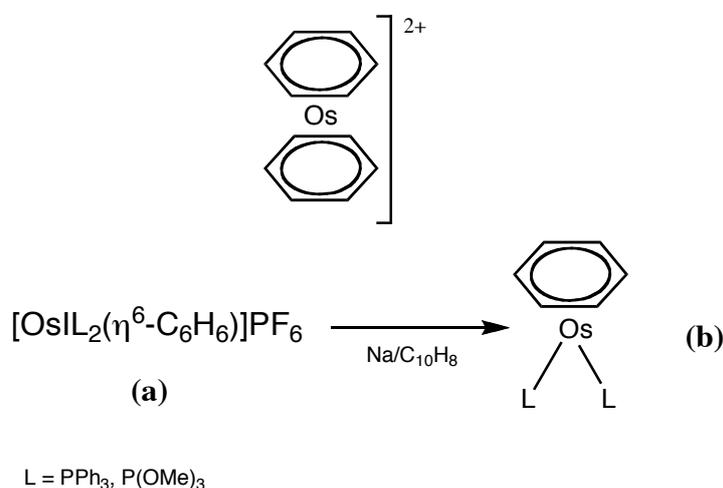


Figura 21.

La reazione tra il complesso **(a)** e sodio naftalide porta al complesso **(b)** zerovalente¹⁴.

Un altro legante aromatico simile al benzene è il paracimene. Il p-cimene si può formare per reazione tra α -phellandrene ed un centro metallico in alto stato di ossidazione. Fino ad ora, la chimica di frammenti metallici con questo legante è stata poco studiata, anche se in letteratura è possibile trovare alcuni esempi. La reazione tra un sale di osmio e α -phellandrene porta, ad esempio alla formazione di un dimero, che costituisce un ottimo precursore per la preparazione di composti p-cimenici (Figura 22).

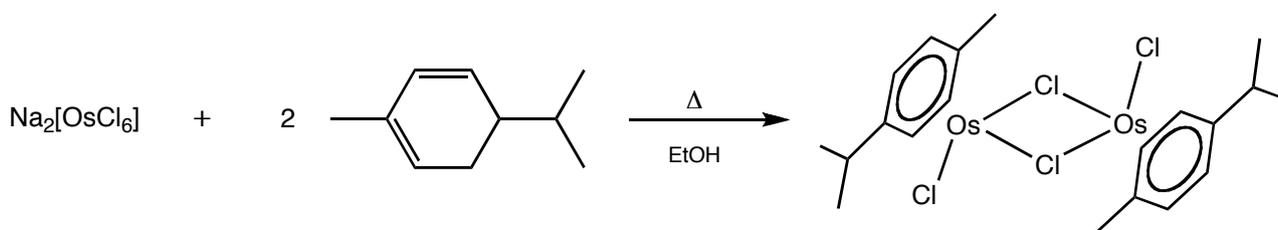


Figura 22.

La reazione dev'essere reflussata per lunghi tempi (circa 100 ore) per permettere l'ossidazione del α -phellandrene a p-cimene e la riduzione del metallo da Os (IV) a Os (II)²¹.

Il legante scorpionato, Tris(pirazolil)borato

Nel 1966 S. Trofimenko sintetizzò una nuova classe di leganti²², i poli(pirazolil)borati, che combinano le caratteristiche di un boro anionico tetrasostituito, con gruppi donatori di due o più pirazoli²³. Già dalla loro scoperta, trovarono una grande applicazione nella chimica di coordinazione, che portò a un maggiore studio della loro sintesi per ottenere nuovi tipi di legante. A seconda delle varie sostituzioni nell'atomo di boro, questi leganti possono essere descritti da due formule generali (Figura 23)²³.

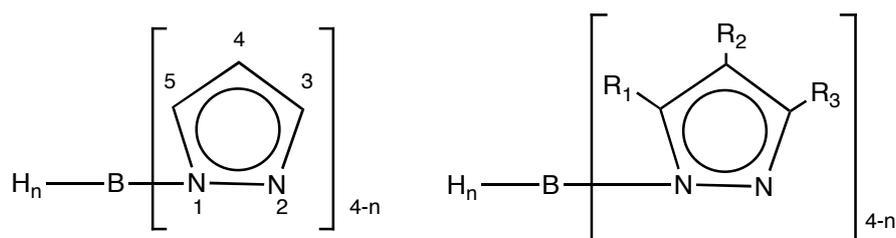


Figura 23.

Negli anni i poli(pirazolil)borati vennero comparati a b-dichetonati nel caso dei bidentati $R_2B(pz)_2$, e all'anello ciclopentadienuro nel caso del tridentato $RB(pz)_3$ (Figura 24)²⁴.

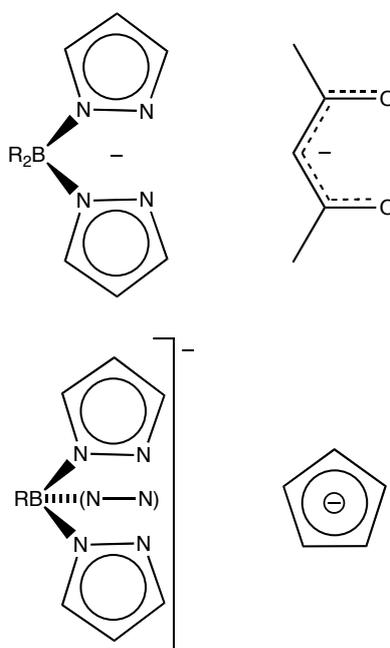


Figura 24.

La comparazione tra il legante Tp e il Cp venne più studiata, in quanto entrambi formano molti complessi metallici simili come L_2M , $[LM(CO)_3]$, $[LM(CO)_2(NO)]$ e altri. Le caratteristiche comuni dei due leganti sono la carica negativa, la donazione al centro metallico di sei elettroni e i tre siti di coordinazione occupati. Il Tp mostra alcune differenze rispetto al Cp, come:

- La simmetria del frammento TpM è C_{3v} rispetto alla C_{5v} del CpM.
- Le dieci posizioni sostituibili nel legante Tp, una nell'atomo di boro e tre per ogni pirazolo, permettono un grande "range" di variabilità delle proprietà elettroniche e steriche per questo legante.
- Il TpH è un composto stabile e può agire da legante, quindi i frammenti metallici con Tp possono essere sintetizzati anche in ambiente acido. Questo non è possibile per il Cp perché si presenta in forma dienica e tende a dimerizzare.
- Mentre nel Cp* coordinato i sostituenti puntano fuori dal piano del legante e si trovano distanti dal centro metallico, nel Tp questo non avviene così potendo modulare l'effetto sterico. I sostituenti nel pirazolo, soprattutto nella posizione 3 sporgono nello spazio del metallo, così formando una tasca protettiva (Figura 25).

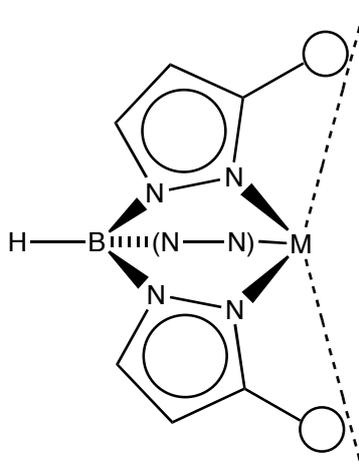


Figura 25.

Di fatto il legante Tp offre diversi gradi di versatilità, tutti correlabili alla struttura del legante stesso mediante la scelta e la disposizione dei possibili sostituenti²³.

Il primo complesso di osmio con il legante tris(pirazolil) borato è stato preparato nel 1990 da Singleton per reazione tra un dimero di osmio contenente dei gruppi carbossilati legati a ponte ai due centri metallici, e il KTp in refluxo di metanolo. La sostituzione di due carbonili e dei due gruppi a ponte con due leganti Tp, mantiene la struttura dimerica del complesso.

Attraverso rottura ossidativa del legame Os-Os con Br₂ si arriva al complesso mononucleare di Os (II) (Figura 26)²⁵.

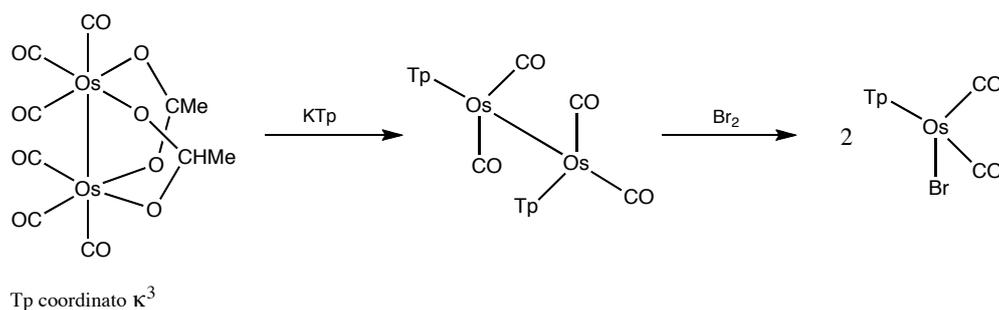


Figura 26.

Per analogia al già conosciuto “sandwich” complesso misto di rutenio del tipo CpTpRu²⁶, è possibile sintetizzare in buone rese il corrispettivo di osmio. Un sale di osmio del tipo [CpOs(NCMe)₃]PF₆ reagisce con il KTp in refluxo di aceto-nitrile per dare CpTpOs²⁷.

Dai dati di letteratura, si nota che la chimica degli scorpionati dell’osmio è stata meno studiata rispetto a quella del rutenio, però un’interessante specie trimetallica viene riportata (Figura 27).

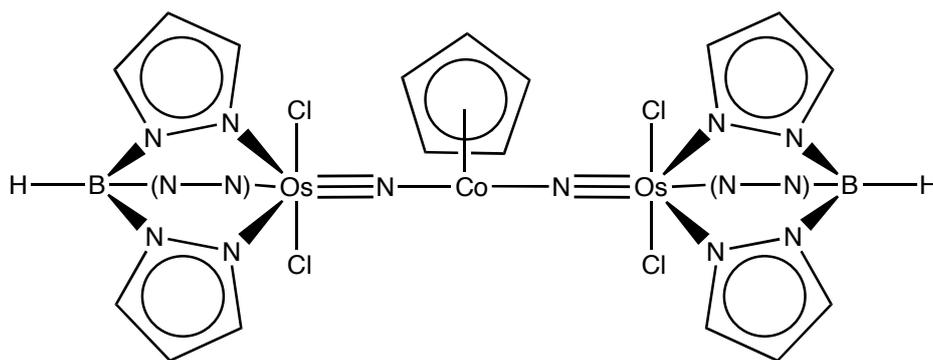


Figura 27.

Questo complesso è stato ottenuto da TpOs(Cl₂)≡N e dal diene complesso di CpCo(C₅H₅-C₆F₅), dove la struttura mostra la formazione di un legame tra l’azoto (nitruro) e il cobalto, portando ad un legame Os—N—Co lineare²³.

Attraverso il legame $\text{Os}\equiv\text{N}$ è stato possibile confrontare il carattere di donazione, in un complesso di Os (VI) tra un legante Tp^* tris(3,5-dimetilpirazoli)borato, ed altri due leganti isoelettronici come l'anello ciclopentadienilico e quello indenilico (Figura 28).

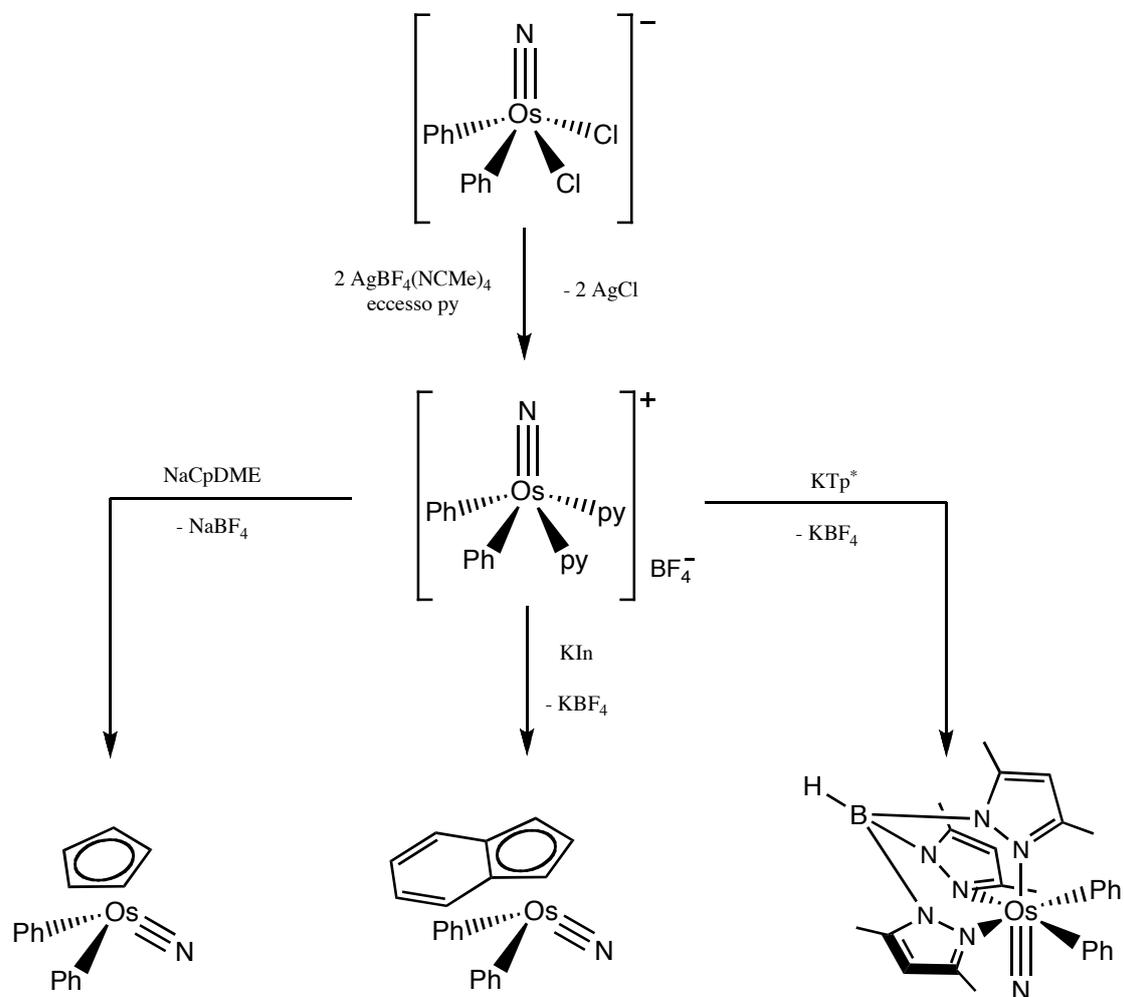


Figura 28.

Dagli studi spettroscopici sul legame $\text{Os}\equiv\text{N}$ e dalla difrazione dei raggi X, è stato dimostrato che la capacità donatrice per questi leganti isoelettronici, decresce nell'ordine $\text{Cp} > \text{In} \approx \text{Tp}^*$ ²⁸.

I diazo-alcani come leganti

I diazo-alcani $R_1R_2CN_2$ sono molecole molto studiate in chimica metallorganica come sorgenti di speci carbeniche. Queste molecole reagiscono con complessi di metalli di transizione con perdita di azoto e formazione di complessi carbenici (Figura 31)²⁹.

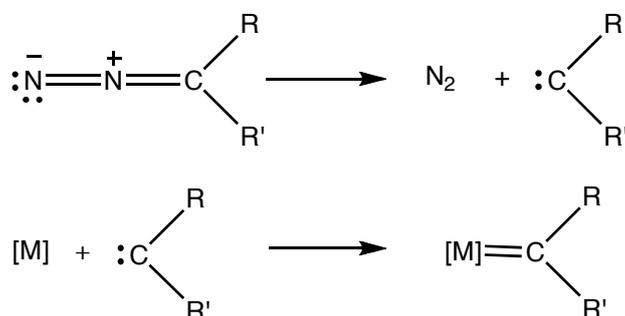


Figura 31.

In alcuni casi i diazo-alcani possono coordinare inalterati su un centro metallico portando al corrispondente diazo-alcano complesso. Queste specie, piuttosto rare, vengono studiate come modelli del processo di fissazione dell'azoto atmosferico.

La stabilità dei diazo-alcani è relativa, ma può essere incrementata grazie ad un efficiente effetto di risonanza. In particolare, la presenza di gruppi R in grado di delocalizzare la carica, aumenta il numero di forme di risonanza e di conseguenza la stabilità del composto; ad esempio gli α -diazo-chetoni spesso sono solidi cristallini ed arrivano a temperature di fusione superiori ai 40°C (Figura 32).

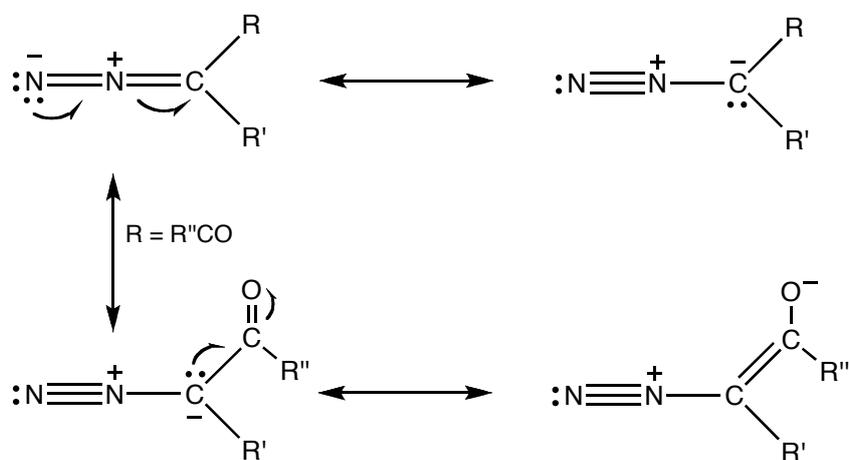


Figura 32.

La loro stabilità è un elemento fondamentale affinché si possano coordinare a un centro metallico, infatti i dati presenti in letteratura riportano esclusivamente composti stabili ed isolabili con gruppi stabilizzanti (Figura 33)^{30,31,32}.

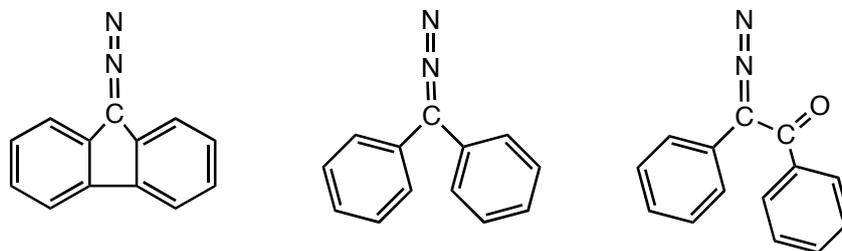


Figura 33.

Questi leganti hanno mostrato diverse modalità di coordinazione sul centro metallico, dovute a fattori sterici ed elettronici sia del metallo che del diazo-alcano (Figura 34).

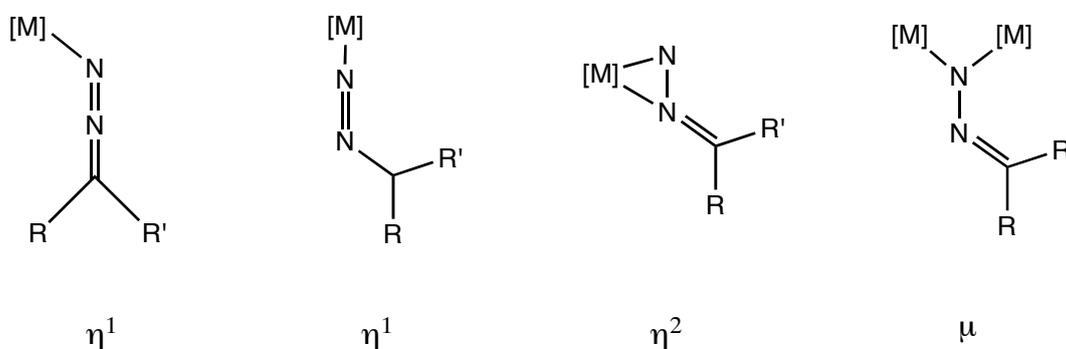


Figura 34.

La modalità più semplice è la η^1 dove il legante agisce da monodentato e forma un legame tra l'azoto terminale ed il metallo. La donazione del legame π azoto-azoto al metallo porta alla coordinazione η^2 , infine la coordinazione μ dove l'azoto terminale si coordina a due centri metallici.

Un esempio di coordinazione η^1 si riscontra in un complesso di W (II) dalla diffrazione dei raggi X (Figura 35).

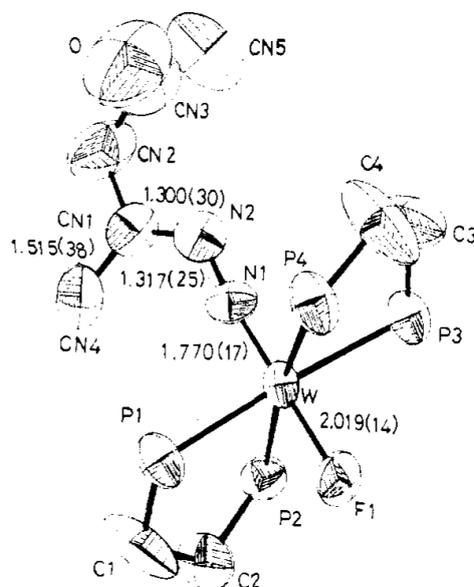


Figura 35.

Il diazo-alcano complesso viene sintetizzato in due step. Nel primo step avviene la reazione tra un diazoto-complesso con HBF_4 che porta alla formazione della specie idrazido (2-) stabile per risonanza, nel secondo una reazione di condensazione con un chetone (Figura 36)³³.

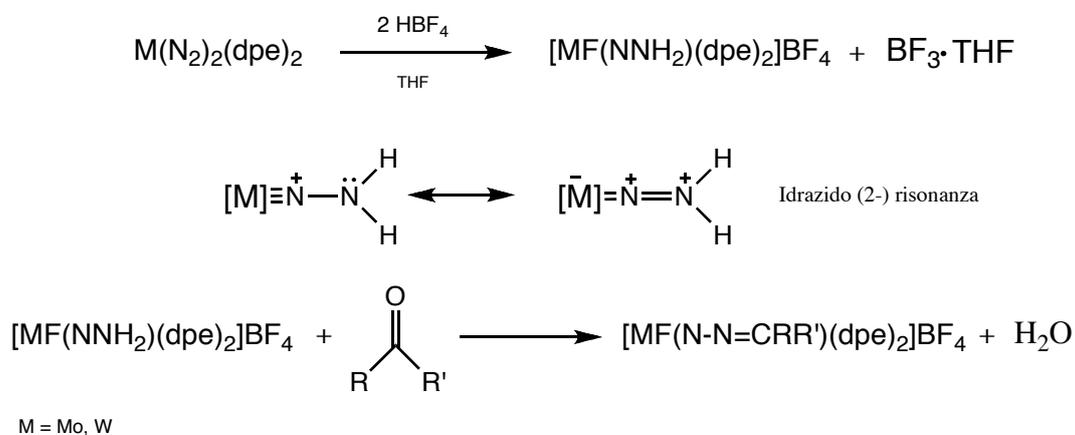


Figura 36.

La reazione tra un complesso di Ti (II) e il trimetilsilil diazometano porta alla formazione del diazoalcano complesso, dove i due azoti sono coordinati η^2 al metallo, questo è evidente nella struttura cristallina ottenuta per la diffrazione dei raggi X (Figura 37)³⁴.

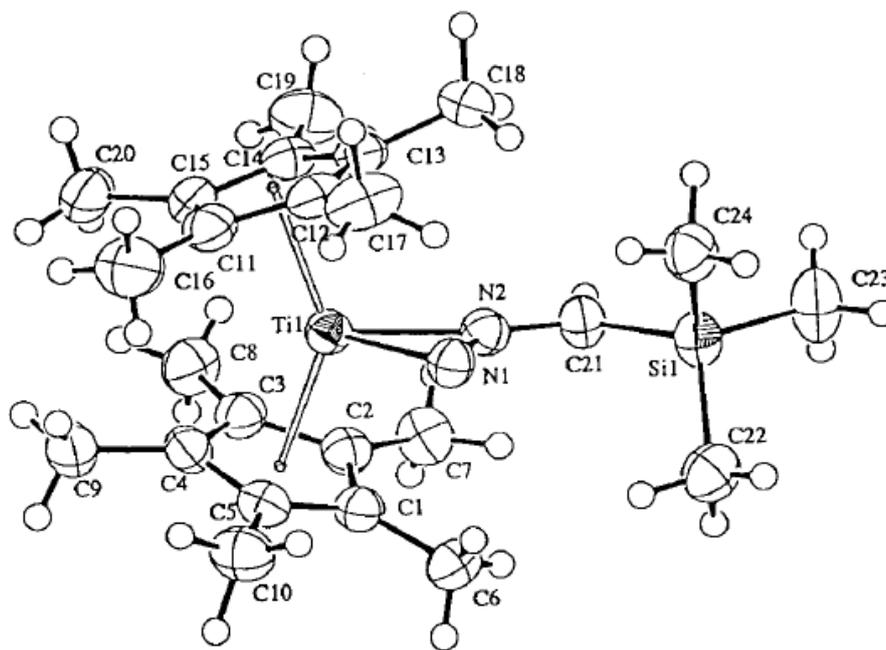


Figura 37.

Altro esempio con la stessa modalità di coordinazione è un complesso di Ni (II) dove il diazofluorene si lega via π . Dai dati ottenuti sulle distanze di legame tramite diffrazione dei raggi X, si osserva che entrambe le distanze di legame Ni-N sono più corte rispetto al normale legame singolo Ni-N. Questo è dovuto alla capacità π -accettrice del diazofluorene, che causa inoltre un'asimmetria tra i due azoti, rendendo l'azoto (2) più π -acido.

La combinazione dei due effetti è riscontrabile in una minore lunghezza di legame tra il metallo e l'azoto (2) rispetto l'azoto (1) (Figura 38)³⁵.

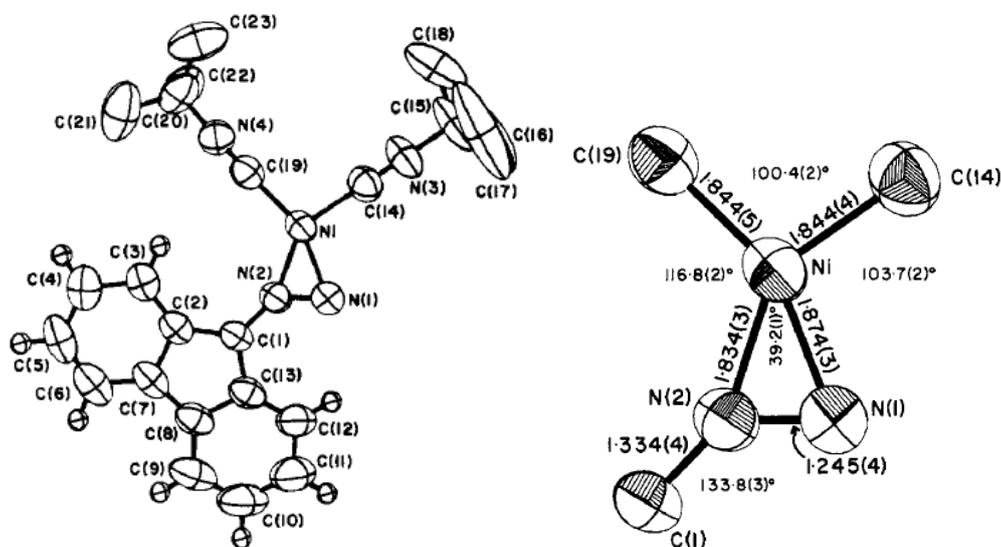


Figura 38.

Nel 1980, Curtis riportò la reazione tra $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ con un diaril diazometano N_2CAR_2 dove avviene la formazione di un diazo-alcano addotto stabile all'aria. La decomposizione termica di questo complesso comportava l'estruzione di una molecola di azoto e la formazione di un μ -diarilcarbene complesso. La stessa decomposizione per via termica e fotochimica non avveniva in un complesso bimetallico di rodio, che mostrava grande stabilità, così confermando la coordinazione μ del diazo-alcano (Figura 39)³⁶.

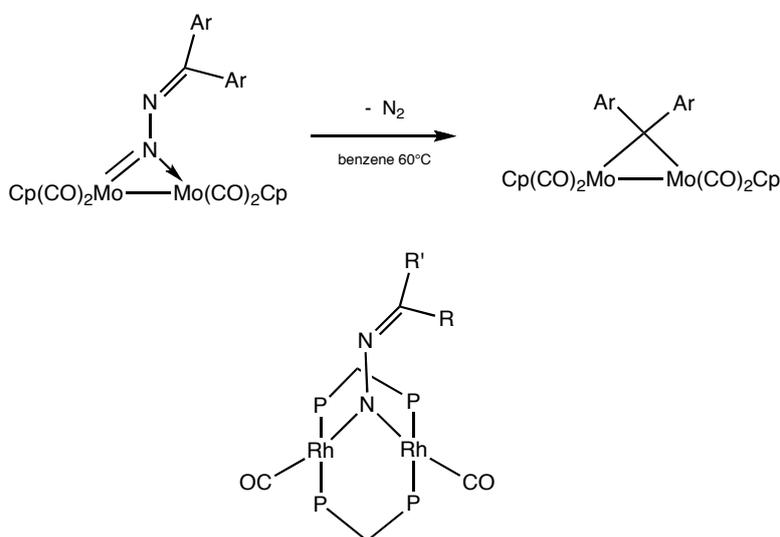


Figura 39.

I complessi stannilici

Lo stagno è un elemento del 14° gruppo assieme al carbonio, silicio, germanio e piombo. Gli stati di ossidazione più comuni che si ritrovano nei composti di stagno sono Sn(II) o (IV), dove le specie bivalenti dimostrano un grado di reattività maggiore rispetto alle tetravalenti. Questo elemento oltre a dare un elevato numero di composti inorganici, forma anche composti organostannilici e organometallici³⁷, i quali rivestono particolare importanza sia nella sintesi organica, sia nell'ambito della catalisi che in forma di stannil complessi di metalli di transizione³⁸. I gruppi stannilici rappresentano una classe di leganti largamente usata nella chimica dei metalli di transizione, questo è dovuto al fatto che, sono in grado di modificare le proprietà del complesso, e in opportune condizioni di modificare attività catalitiche³⁹.

Il legame tra il metallo di transizione e lo stagno è stabile grazie ai contributi di σ -donazione e di π -retrodonazione. Per confermare l'esistenza del contributo di retrodonazione, sono stati effettuati degli studi sulle distanze di legame M-Sn in diversi complessi stannilici variando la natura dei gruppi R sullo stagno. In complessi carbonilici di manganese del tipo $R_3SnMn(CO)_5$, è stato osservato come varia la lunghezza di legame. In particolare il legame M-Sn si accorcia considerevolmente quando i tre gruppi R sono sostituiti con tre ioni cloruro. Questa diminuzione della lunghezza di legame è giustificata dall'aumento del carattere di π -retrodonazione da parte del legante $[SnCl_3]$. La capacità elettronegativa dei tre atomi di cloro sottrae densità elettronica allo stagno, la quale è compensata da una decisa retrodonazione da parte del centro metallico⁴⁰. In letteratura sono presenti diversi esempi di complessi stannilici di osmio, i quali sono stati ottenuti attraverso reazioni di addizione ossidativa sul centro metallico o di inserzione su un legame M-X. In particolare un complesso "half-sandwich" ciclopentadienilico di osmio reagisce con un equivalente della specie HSn^tBu_3 o $HSnPh_3$ in benzene per dare l'idruro-stannil derivato (Figura 40).

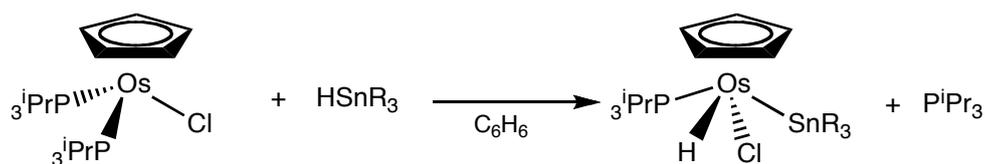


Figura 40.

La reazione di addizione ossidativa da parte del composto idrurico organostannilico porta all'incremento dello stato di ossidazione di due unità, quindi il centro metallico passa da Os (II) a (IV), mentre per il numero di coordinazione si ha l'aumento di una sola unità, a causa del rilascio di un legante fosfinico⁴¹. Un altro esempio di complesso stannilico di osmio, ma con legante Tp, è

stato preparato da un dottorando che mi ha preceduto nel gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi. Il complesso di osmio del tipo $\text{OsClTpL}(\text{PPh}_3)$ è stato fatto reagire con un eccesso di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per dare il triclurostannil derivato. A differenza dell'esempio precedente, in questo caso avviene una reazione di inserzione dello stagno cloruro sul legame M-Cl, la quale non comporta cambiamenti ne dello stato di ossidazione ne del numero di coordinazione (Figura 41).

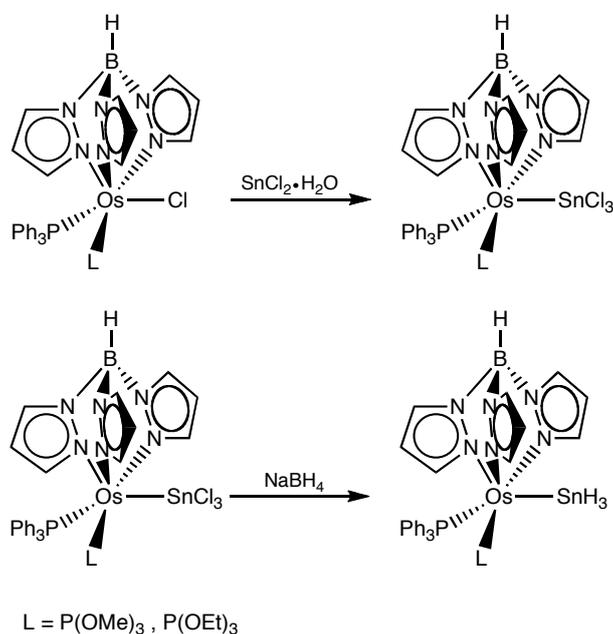
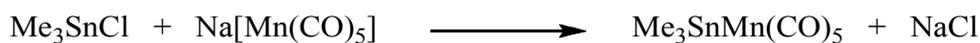


Figura 41.

La reazione tra il complesso tricluro-stannilico con un eccesso di NaBH_4 porta alla formazione del complesso triidruro-stannilico, dove il gruppo $[\text{SnH}_3]$ mostra proprietà chimiche simili per certi versi ad un idruro di un metallo di transizione⁴². Altri possibili metodi per la preparazione di complessi stannilici vengono di seguito schematizzati:

- Eliminazione di sali (Attacco nucleofilo)⁴³



- Eliminazione di piccole molecole⁴⁴



Un importante esempio riportato da letteratura è la formazione di uno stannilene complesso ottenuto da un benzil complesso di osmio per reazione con (trip)SnH₃ (Figura 42).

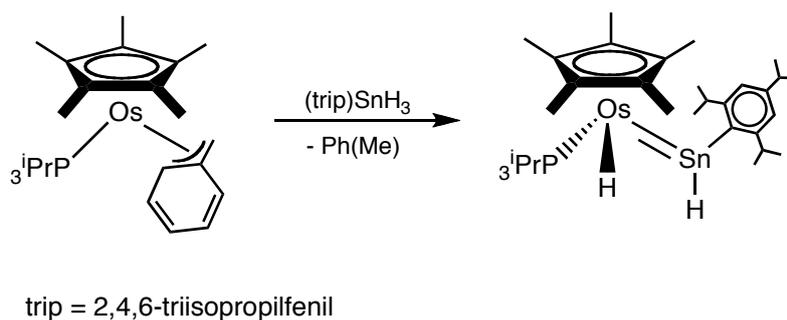


Figura 42.

L'eliminazione di una molecola di toluene porta alla formazione di un doppio legame Os-Sn, che è stato confermato dalla struttura ottenuta mediante diffrazione dei raggi X (Figura 43)⁴⁵.

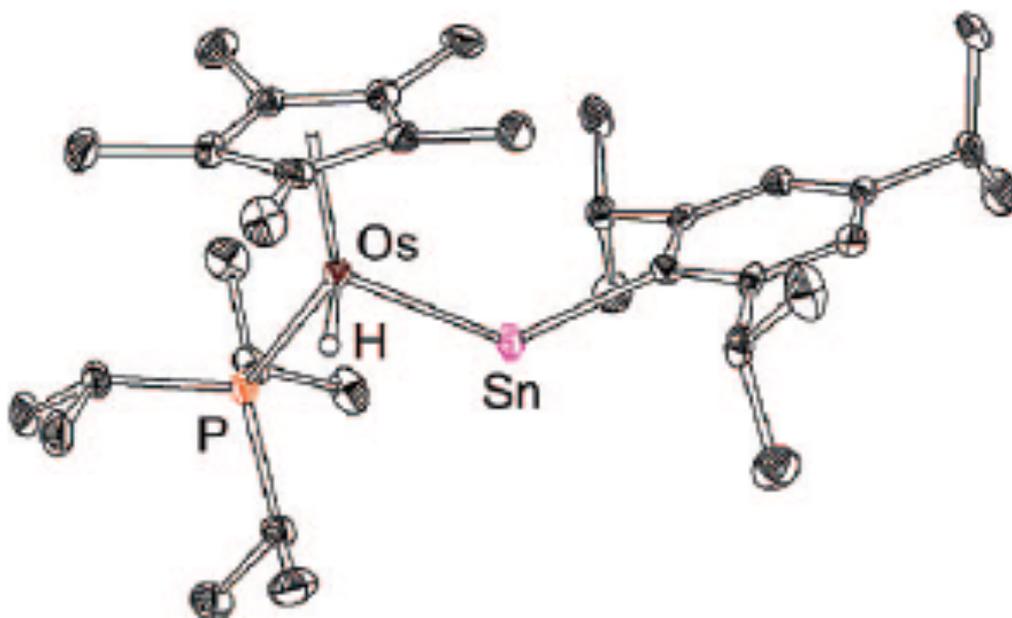


Figura 43.

Scopo della tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio di laurea si occupa da anni della sintesi e dello studio della reattività di “half-sandwich” complessi di osmio con legante ciclopentadienilico (Cp) o con tris(pirazolil)borato (Tp) e recentemente era stata realizzata la sintesi di triidruro-stannil complessi del tipo $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ e $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$. L'estensione di questi studi alla sintesi di altri stannil complessi e soprattutto alla reattività del gruppo SnH_3 verso vari substrati organici insaturi avrebbe dovuto rappresentare un logico sviluppo di questa linea di ricerca. In questo contesto si è quindi inserita la mia tesi di laurea che aveva come obiettivo i seguenti punti:

1. Sintesi di nuovi “half-sandwich” stannil complessi.
2. Studio della reattività di triidruro-stannil complessi verso substrati insaturi come acetileni ed eteroalleni.
3. Studio delle reazioni di protonazione di gruppi SnH_3 per verificare l'eventuale formazione di stannilene complessi.
4. Preparazione di nuovi “half-sandwich” complessi con leganti arenici.

PARTE SPERIMENTALE

Reagenti

Tutti 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.

Il composto OsO_4 è stato prodotto dalla ditta Pressure Chemical Co (USA);

Sono prodotti della ditta SIGMA-ALDRICH $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , PPh_3 , Benzofenone, NaBPh_4 , NaBH_4 , 9-fluorenone, 4-metilbenzofenone, 2-benzoilpiridina, HgO , Idrazina monoidrato, etil e metil propriolato, etilisotiocianato, 1,3 Di-p-tolilcarbodiimmide, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Diciclopentadiene, Cellulosa e resina stirenica DOWEX 50WX4-50.

L'alcool propargilico 1-1 difenil-2-propin-1olo è un prodotto Fluka.

Il trimetilfosfito, $\text{P}(\text{OMe})_3$, è un prodotto della ditta Aldrich ed è stato purificato mediante distillazione frazionata a pressione ridotta in atmosfera inerte.

I setacci molecolari (3 Å, Carlo Erba) sono stati attivati per riscaldamento sotto vuoto a 180°C per 24 ore.

Solventi

I solventi utilizzati sono prodotti commerciali (Aldrich, Fluka) del massimo grado di purezza e sono stati ulteriormente purificati, anidrificati e disareati seguendo i metodi standard.

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

L'etanolo è stato anidrificato riscaldandolo a ricadere su CaH_2 e poi fu distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 3 Å.

CH_2Cl_2

Il cloruro di metilene è stato anidrificato ponendolo a reflussare per 5 ore su P_2O_5 . In seguito è stato distillato frazionatamente e conservato al riparo dalla luce su setacci molecolari.

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ e $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$

Il toluene è stato anidrificato e purificato facendolo riflussare su sodio/benzofenone fino alla comparsa della colorazione viola intensa. E' stato, in seguito, distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari, al riparo dalla luce. Anche il n-esano è stato anidrificato da sodio/benzofenone.

$(\text{CH}_2)_4\text{O}$

Il tetraidrofurano (THF) è stato anidrificato mantenendolo a ricadere su sodio/benzofenone fino a persistenza della colorazione blu intensa, quindi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 3 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 Chimica. Per i protoni e il ^{13}C il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppianti del fosforo, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, sono stati ottenuti impiegando soluzioni di acido ortofosforico, H_3PO_4 , all'85% in acqua.

Nell'attribuire il chemical shift si è seguita 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 eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Padova.

Preparazione dei leganti

PPh(OEt)₂

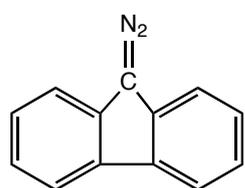
La fosfina fenildietossi è stata preparata seguendo la metodologia descritta da Rabinowitz e Pellon secondo la seguente reazione:



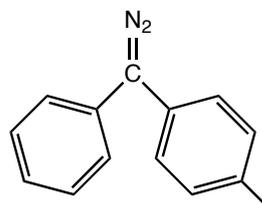
In un pallone da tre litri a quattro colli, munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore, entrata e uscita di N₂, si pongono 210 mL (3.6 mol) di etanolo, 500mL (3.6mol di NEt₃ e 1.5 L di n-esano anidro. Mantenendo la temperatura sotto i 10°C con un bagno di acetone raffreddato con azoto liquido, vengono aggiunti goccia a goccia, sotto energica agitazione, 210 mL (1.5 mol) di PPhCl₂. Si nota, fin dall'inizio, la formazione di un solido bianco, dovuta alla precipitazione del sale di ammonio [NHEt₃]Cl. Terminata l'aggiunta di PPhCl₂, si toglie il bagno refrigerante, mantenendo l'agitazione per altre due ore, al fine di terminare l'esterificazione. Si trasferisce, quindi, la soluzione in un altro pallone da tre litri mediante sifone filtrante, lavando il sale di ammonio con quattro porzioni da 250 mL di n-esano. La soluzione e gli estratti vengono prima distillati frazionatamente su colonna Vigreux a pressione atmosferica fino all'esaurimento dell'esano, e successivamente si distilla il residuo a pressione ridotta. Si raccoglie la frazione che passa intorno ai 75 °C (0.1 mbar di pressione), ottenendo la fosfina ad una purezza sufficiente (NMR). Resa ≥ 80%.

Diazo-alcani

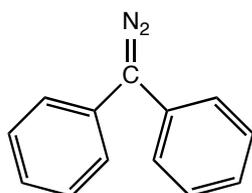
I diazo-alcani utilizzati in questo lavoro di tesi sono di seguito schematizzati, e sono stati ottenuti per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO , seguendo i metodi riportati in letteratura^{30,31,32}.



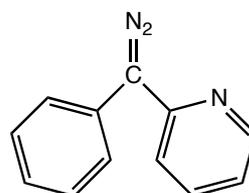
$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2$ 9-Diazafluorene



$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2$ Fenil,p-tolil diazometano



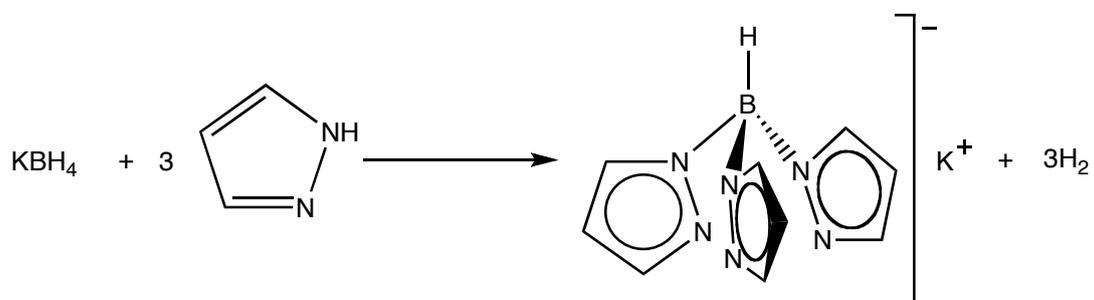
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ Difenil diazometano



$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ Fenil,2-piridin diazometano

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

Il tris(pirazolil)borato di potassio è stato preparato con il metodo riportato in letteratura secondo la reazione di seguito schematizzata⁴⁶.



Sintesi dei complessi precursori

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte, impiegando opportune tecniche di tipo “Schlenk”. Come gas inerte è stato utilizzato l’azoto. Una volta isolati, i prodotti sono risultati sufficientemente stabili da poter effettuare le operazioni di caratterizzazione all’aria, e solo allo scopo cautelativo sono stati conservati in freezer a -25°C.

$(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$

Il sale è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura⁴⁷

ATTENZIONE: L’osmio tetrossido è molto tossico e pericoloso, in quanto può causare danni irreparabili alla cornea e al tessuto polmonare a causa dell’alta volatilità e del forte potere ossidante. Si consiglia all’operatore di adottare le opportune precauzioni e di eseguire le operazioni sotto un’efficiente cappa.

In una beuta da 250 mL si introducono 3 g di OsO_4 (12 mmol), 30 g di $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mol) e 90 mL di HCl 12M (1,08 mol).

La miscela di reazione ottenuta, viene agitata lentamente e riscaldata con un bagno ad acqua per 2 ore alla temperatura di 90°C.

La soluzione cambia colore passando da un verde intenso a rosso arancio. Si decanta il contenuto della beuta in un becher da 250 mL e si lava ulteriormente quest’ultima con 30 mL di HCl 12M. Alla soluzione risultante vengono aggiunti lentamente, e sotto agitazione, 30 mL di una soluzione di NH_4Cl al 20% (0,12 mol); successivamente si raffredda il tutto con un bagno a ghiaccio e si lascia agitare per 2 ore.

Il solido rosso formatosi, viene filtrato su gooch e lavato prima con piccole aliquote di acqua fredda poi con etanolo assoluto, infine viene seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 95\%$

OsCl₂(PPh₃)₃

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura⁴⁸

In un pallone da 1L a un collo, si aggiungono 3 g di (NH₄)₂[OsCl₆] (6,8 mmol), 12,6 g di PPh₃ (48 mmol), 450 mL di terz-butanolo (1,1-dimetiletanolo) e 180 mL di acqua distillata.

La reazione è molto sensibile all'ossigeno atmosferico, per cui è necessario rimuovere l'ossigeno disciolto in soluzione attraverso un processo di disareazione. Questo processo consiste in tre cicli di raffreddamento con azoto liquido e successivo riscaldamento a temperatura ambiente in un'atmosfera di vuoto spinto. Durante il raffreddamento, i gas presenti nell'atmosfera di reazione, si disciolgono nel solvente fino alla completa saturazione (Legge di Henry), l'applicazione del vuoto elimina tutti gli elementi volatili rimasti nell'ambiente. Il successivo processo di riscaldamento a temperatura ambiente permette una nuova ripartizione tra fase solida e vapore, l'applicazione del vuoto elimina i gas ripartiti nella fase vapore. Il vuoto è applicato ripetutamente fino alla completa fusione del solvente. I successivi cicli di raffreddamento riducono drasticamente la quantità di gas disciolti nel solvente.

La soluzione disareata è posta a reflusso in atmosfera di argon, finché non cambia colore da rosso a verde scuro (richiede dai 3 ai 5 giorni).

Si raffredda il tutto a temperatura ambiente e si filtra su gooch, si lava il filtrato prima con 4 aliquote da 25 mL di etanolo assoluto e poi con 50 mL di n-esano, infine si secca il prodotto sotto vuoto.

Resa \geq 90%

OsClCp(PPh₃)₂

In un pallone da 100 mL a tre colli sono posti 1 g di OsCl₂(PPh₃)₃, 20 mL di THF e 6 mL di Cp distillato di fresco da dicitlopentadiene. La miscela di reazione è posta in condizione di reflusso per 2 ore, successivamente il solvente viene allontanato a pressione ridotta. Si riprende con 10 mL di etanolo e il solido ottenuto è filtrato su gooch e lavato con 5mL di etanolo.

Resa \geq 90%

OsClCp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone da 50 mL a tre colli vengono posti 0,5 g di OsClCp(PPh₃)₂ (0,6 mmol) con 10 mL di benzene ed un eccesso di P(OMe)₃ (3 mmol, 0,35 mL). La miscela di reazione è posta a riflusso per 3 ore. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 2 mL di etanolo. Il solido ottenuto viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 60%

Os(SnCl₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone da 100 mL a tre colli si pongono 0,8 g di OsClCp(PPh₃)[P(OMe)₃] (1,1 mmol), un eccesso di SnCl₂·2H₂O (4,7 mmol, 1 g) in 40 mL di etanolo. La miscela di reazione è riflussata per 7 ore, successivamente viene concentrata evaporando il solvente a pressione ridotta fino al volume di 5 mL. Il solido ottenuto raffreddando a -25°C per una notte, viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 70%

Os(SnH₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone da 50 mL a tre colli sono posti 0,5 g di Os(SnCl₃)Cp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,57 mmol) un eccesso di NaBH₄ (14 mmol, 0,54 g) in 35 mL di etanolo. La miscela di reazione è posta a riflusso per 1 ora e successivamente si rimuove il solvente per evaporazione a pressione ridotta. Il solido rimasto si estrae con tre porzioni di toluene (≅ 50 mL totali) e viene filtrato attraverso un colonnina di cellulosa. L'estratto viene evaporato a secchezza e l'olio formatosi viene tritato con 2 mL di etanolo. Il solido bianco che lentamente precipita viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 40%

OsClTp(PPh₃)₂

In un pallone da 250 mL a tre colli si pongono 2 g di OsCl₂(PPh₃)₃ (1,9 mmol) e 0,485 g di KTp solido in 100 mL di diclorometano. La soluzione risultante è lasciata agitare a temperatura ambiente per 20 ore, poi viene trattata con 60 mL di n-esano e lasciata agitare per circa 90 minuti. L'aggiunta di n-esano causa la precipitazione del cloruro di potassio formatosi durante la reazione, che viene eliminato attraverso filtrazione su carta. La soluzione risultante viene concentrata evaporando il solvente a pressione ridotta fino ad un volume di circa 40 mL. Lentamente si separa dalla soluzione un solido giallo che dopo alcune ore (3-5) viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 80%

OsClTp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone da 100 mL a tre colli si introducono 1,5 g di OsClTp(PPh₃)₂ (1,5 mmol) con 40 mL di toluene ed un eccesso di P(OMe)₃ (15 mmol, 1,8 mL). La miscela di reazione è posta a riflusso per 4 ore. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 2 mL di etanolo. Molto lentamente si separa dalla soluzione un solido verde che viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 75%

Os(SnCl₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone da 100 mL a tre colli si pongono 0,8 g di OsClTp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,96 mmol), un eccesso di SnCl₂·2H₂O (3,8 mmol, 0,87 g) in 40 mL di etanolo. La miscela di reazione è riflussata per 7 ore, successivamente viene concentrata evaporando il solvente a pressione ridotta fino al volume di 5 mL. Il solido giallo che si separa raffreddando a -25°C per una notte viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 80%

Os(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃]

In un pallone da 50 mL a tre colli sono posti 0,5 g di Os(SnCl₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,49 mmol) un eccesso di NaBH₄ (12 mmol, 0,46 g) in 35 mL di etanolo. La miscela di reazione è posta a riflusso per 1 ora e successivamente si rimuove il solvente per evaporazione a pressione ridotta. Il complesso viene estratto dal solido rimasto con tre porzioni di toluene (≅ 50 mL totali) filtrando attraverso un colonnina di cellulosa. L'estratto viene evaporato a secchezza e l'olio formatosi viene triturato con 2 mL di etanolo. Il solido bianco che lentamente si separa dalla soluzione risultante viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 65%

Na₂[OsCl₆]

In un becher da 100 mL si sciolgono 2,5 g di (NH₄)₂[OsCl₆] (5,7 mmol) in 75 mL di acqua distillata alla temperatura di 60 - 70°C, la soluzione ottenuta viene fatta passare attraverso una colonna a scambio ionico riscaldata a 70°C. La colonna contiene una resina stirenica DOWEX con granulometria 50/100 mesh e gruppi paratoluensolfonici precedentemente funzionalizzati con una soluzione di NaCl. La frazione gialla raccolta, viene evaporata a pressione ridotta, così ottenendo un solido arancione.

$\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl}_2)(\eta^6\text{-p-cimene})_2$

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura⁴⁹

In un pallone da 100 mL a un collo si pongono 2,5 g di $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ (5,5 mmol), 16 mL di R(-)- α -phellandrene e 25 mL di etanolo. La miscela di reazione viene posta a riflusso per 100 ore in atmosfera di argon. La sospensione ottenuta viene concentrata a circa metà volume e successivamente raffreddata a 0°C per una notte. Il solido marrone chiaro viene filtrato e lavato con etanolo e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 75\%$

$\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-p-cimene})[\text{PPh}(\text{OEt})_2]$

Si trattano 0,5 g di $\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl}_2)(\eta^6\text{-p-cimene})_2$ (0,6 mmol) con 20 mL di cloruro di metilene, la sospensione ottenuta viene filtrata e posta in un pallone da 50 mL a tre colli in atmosfera inerte. Viene aggiunto un eccesso di $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ (2,4 mmol, 0,44 mL) e si lascia agitare la miscela di reazione per 3 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene allontanato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene triturato con 10 mL di n-esano. Il solido arancione viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 90\%$

Sintesi dei nuovi complessi

Os(SnCl₃)Cp(PPh₃)₂ (1)

In un pallone da 50 mL a tre colli si pongono 0,7 g di OsClCp(PPh₃)₂ (0,85 mmol), un eccesso di SnCl₂·2H₂O (3,4 mmol, 0,77 g) in 30 mL di etanolo. La miscela di reazione è riflussata per 7 ore, successivamente viene concentrata evaporando il solvente a pressione ridotta fino al volume di 5 mL. Il solido ottenuto mediante raffreddamento della soluzione a -25°C viene filtrato, seccato sotto vuoto e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa ≥ 60%

Os(SnH₃)Cp(PPh₃)₂ (2)

In un pallone da 50 mL a tre colli sono posti 0,5 g di Os(SnCl₃)Cp(PPh₃)₂ (0,49 mmol) un eccesso di NaBH₄ (12 mmol, 0,47 g) in 35 mL di etanolo. La miscela di reazione è posta a riflusso per 1 ora e successivamente si rimuove il solvente per evaporazione a pressione ridotta. Il complesso viene estratto dal solido rimasto con tre porzioni di toluene (≅ 50 mL totali), filtrando poi gli estratti attraverso una colonnina di cellulosa. L'estratto si porta a secchezza e l'olio formatosi viene tritato con 2 mL di etanolo. Il solido giallo che si separa dalla soluzione risultante, viene filtrato, seccato sotto vuoto e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa ≥ 70%

Analisi **2a**: Calcolato C, 54.62%; H, 4.25%; Trovato C, 54.58 %; H, 4.19 %.

Os{Sn[C(COOMe)=CH₂]₃}Cp(PPh₃)L [L = PPh₃, **3a; P(OMe)₃, **4a**]**

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 mmol dell'appropriato triidruro-stannil complesso Os(SnH₃)Cp(PPh₃)L (0,1 mmol) in 5 mL di toluene. Il tutto si pone in un bagno di azoto liquido e a questa temperatura si aggiunge un eccesso di metil propiolato (1,1 mmol, 92 μL). La miscela di reazione viene lasciata reagire per 24 ore a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione. Il solvente si rimuove a pressione ridotta e l'olio residuo si tritura con 1 mL di etanolo; il precipitato viene filtrato e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa **3a, 4a** ≥ 65%

Analisi **3a**: Calcolato C, 55.17%; H, 4.37%; Trovato C, 54.99 %; H, 4.30 %.

Os{Sn[C(COOR)=CH₂]₃}Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] [R= Me, 5a; Et, 5b]

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 g di Os(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,1 mmol) in 5 mL di toluene. Il tutto si pone in un bagno di azoto liquido e a questa temperatura si aggiunge un eccesso dell'appropriato propiolato (R= Me 1,1 mmol, 91 µL; Et 1,1 mmol, 110 µL). La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente viene lasciata reagire per 24 ore. Il solvente si rimuove a pressione ridotta e l'olio rimasto si tratta con 1 mL di etanolo. Il solido che lentamente si forma, precipitato viene filtrato e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa **5a, 5b** ≥ 55%

Reazione del complesso Os(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] con l'alcool propargilico HC≡CCPh₂OH (6)

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 g di Os(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,1 mmol), un eccesso di 1,1 difenil 2-propin-1-olo (1,1 mmol, 0,22 g) e 5 mL di toluene. La miscela di reazione viene lasciata reagire per 96 ore a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione. Il solvente si rimuove a pressione ridotta e l'olio viene cromatografato in una colonna di gel di silice usando esano-etero etilico (70-30) come eluente. Si separa una frazione gialla e una incolore. Dopo evaporazione delle due soluzioni il residuo viene caratterizzato spettroscopicamente (IR e NMR).

Resa ≥ 25%

Os{Sn[S-C(H)=NEt]₃}Cp(PPh₃)₂ (7)

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 g di Os(SnH₃)Cp(PPh₃)₂ (0,1 mmol) in 5 mL di toluene. Il tutto si pone in un bagno di azoto liquido e a questa temperatura si aggiunge un eccesso di etil isotiocianato (0,36 mmol, 32 µL). La miscela di reazione viene lasciata reagire per 4 ore in bagno a ghiaccio sotto vigorosa agitazione. Il solvente si rimuove a pressione ridotta e l'olio residuo si tritura con 1 mL di etanolo; il precipitato viene filtrato e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa ≥ 40%

Os{Sn[S-C(H)=NEt]₃}Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (8)

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 g di Os(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,1 mmol) in 5 mL di toluene. Il tutto si pone in un bagno di azoto liquido e a questa temperatura si aggiunge un eccesso di etil isotiocianato (0,12 mmol, 10 µL). La miscela di reazione viene lasciata reagire per 1 ora in bagno a ghiaccio sotto vigorosa agitazione. Con lo stesso metodo vengono fatte

sequenzialmente due ulteriori aggiunte ad un'ora di distanza una dall'altra; dopo l'ultima aggiunta, si lascia agitare la miscela per 3 ore in bagno a ghiaccio. Il solvente si rimuove a pressione ridotta e l'olio residuo si tritura con 1 mL di etanolo; il precipitato viene filtrato e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa $\geq 45\%$

Analisi: Calcolato C, 39.94%; H, 4.47%; Cl, 10.75%; Trovato C, 39.68 %; H, 4.34 %; Cl, 10.52 %.

Os{Sn[N(p-tolil)C(H)=N(p-tolil)]₃}Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (9)

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 g di Os(SnH₃)Tp(PPh₃)[P(OMe)₃] (0,1 mmol) e un eccesso di 1,3 di-p-tolilcarbodiimmide (0,36 mmol, 0,08 g). Il tutto si pone in un bagno di azoto liquido e a questa temperatura si aggiungono 5 mL di THF. La miscela di reazione viene lasciata reagire per 24 ore a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione. Il solvente si rimuove a pressione ridotta e l'olio residuo si tritura con 1 mL di etanolo; il precipitato viene filtrato e ricristallizzato da toluene/n-esano.

Resa $\geq 25\%$

Analisi: Calcolato C, 57.08%; H, 5.05%; N, 10.65%; Trovato C, 56.83 %; H, 4.99 %; Cl, 10.58 %.

[OsCl{L}(η⁶-p-cimene)(P)]BPh₄ (10-13)

[P = PPh(OEt)₂, L = N₂CPh(p-tolil), 10; N₂CPh₂, 11; N₂C₁₃H₈, 12; N₂C(2-py)Ph, 13]

In un pallone da 25 mL a tre colli si introducono 0,1 g di OsCl₂(η⁶-p-cimene)[PPh(OEt)₂] (0,1 mmol) un eccesso dell'appropriato diazo-alcane (0,5 mmol) ed un eccesso di NaBPh₄ (0,3 mmol, 0,115 g). La miscela è trattata con 2 mL di etanolo e posta sotto agitazione per 5 ore a temperatura ambiente eccetto il fenil-2-piridin diazometano N₂C(2-py)Ph il cui tempo di reazione è 2 ore. Il solido ottenuto è filtrato su gooch, seccato sotto vuoto e ricristallizzato da dicloro metano ed etanolo.

Resa **10** $\geq 50\%$

Resa **11** $\geq 40\%$

Resa **12** $\geq 55\%$

Resa **13** $\geq 60\%$

Analisi **10**: Calcolato C, 47.86%; H, 4.84%; Cl, 4.16%, N, 3.28%; Trovato C, 47.62 %; H, 4.74 %; Cl, 4.05 %; N, 3.11 %.

[Os(=SnH₂)Cp(PPh₃)₂]⁺ CF₃SO₃⁻

La reazione è stata eseguita prima in tubo NMR e in seguito in un pallone da 25 mL a tre colli.

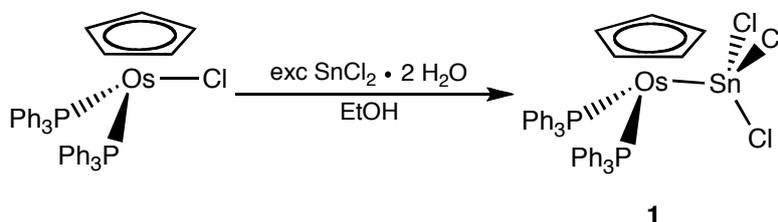
In un tubo NMR sono posti 30 mg di Os(SnH₃)Cp(PPh₃)₂ (0,33 mmol) e 1 mL di CD₂Cl₂, il tutto viene messo in un bagno di acetone/N₂ a -30°C. Viene aggiunto un leggero eccesso di acido triflico (0,36 mmol, 3,2 µL) e registrati gli spettri ¹H, ³¹P e ¹¹⁹Sn NMR alla temperatura di -30°C in tempi successivi.

In un pallone da 25 mL a tre colli si pongono 0,1 g dell'appropriato triidruro-stannil complesso di Os(SnH₃)Cp(PPh₃)L (0,1 mmol) in 5 mL di toluene. Il tutto si pone in un bagno di azoto liquido e a questa temperatura si aggiunge un eccesso di acido triflico (0,12 mmol, 10 µL). La miscela di reazione viene portata a -30°C, lasciata reagire per 4 ore a temperatura ambiente sotto vigorosa agitazione. Un prodotto oleoso si separa per decantazione dalla miscela di reazione. Purtroppo è instabile sopra i -20°C e pertanto viene caratterizzato solo in soluzione.

RISULTATI E DISCUSSIONE

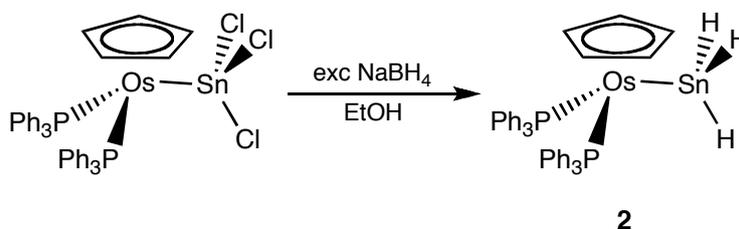
Preparazione complessi stannilici

Il cloro complesso ciclopentadienilico $\text{OsClCp}(\text{PPh}_3)_2$ reagisce con un eccesso di $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per dare il tricloro-stannil derivato $\text{Os}(\text{SnCl}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ (**1**) che è stato isolato allo stato solido e caratterizzato (Schema 1).



Schema 1.

Il tricloro-stannil complesso (**1**) reagisce con un eccesso di NaBH_4 in etanolo per dare il complesso triidruro-stannilico $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**) che è stato isolato con buone rese e caratterizzato (Schema 2).



Schema 2.

La reazione procede con la sostituzione dei tre cloruri legati allo stagno con tre idruri e portando ad un complesso contenente un legante triidruro-stannilico.

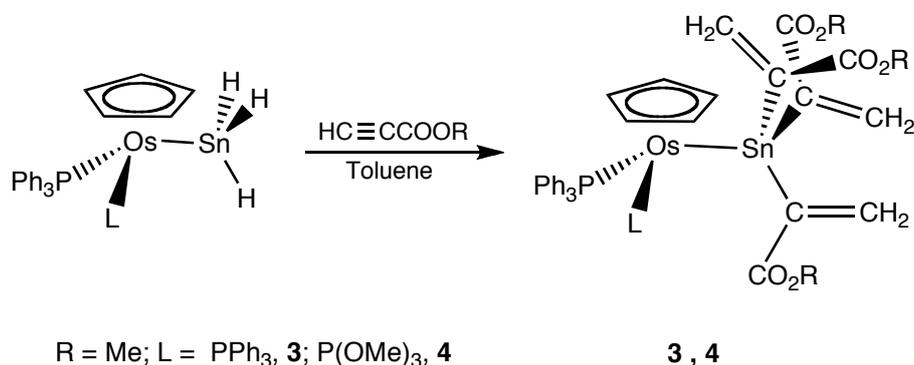
I nuovi complessi stannilici sono stati isolati come solidi di colore giallo-arancio, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici nei quali si comportano come non-elettroliti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta. In particolare lo spettro NMR protonico del complesso $\text{Os}(\text{SnCl}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ mostra i segnali caratteristici del legante ciclopentadienilico e della trifenilfosfina mentre lo spettro del fosforo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ appare come un singoletto a + 2.67 ppm con i caratteristici satelliti dovuti all'accoppiamento con i nuclei ^{117}Sn e ^{119}Sn del legante SnCl_3 . La presenza del gruppo stannilico è comunque confermata dallo spettro dello stagno ^{119}Sn che mostra un tripletto a -479.3 ppm dovuto all'accoppiamento con i due nuclei di fosforo delle fosfine in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR del complesso triidruro-stannilico $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ mostra una banda di forte intensità a 1721 cm^{-1} e una spalla a 1742 cm^{-1} attribuibili allo stiramento $\nu_{\text{Sn-H}}$ del legante SnH_3 . La presenza di questo legante è confermata dallo spettro NMR protonico che mostra, accanto ai segnali del Cp e delle fosfine, un tripletto a 3.62 ppm con i caratteristici satelliti del ^{117}Sn e ^{119}Sn attribuibile al segnale degli idrogeni del gruppo triidruro-stannilico SnH_3 .

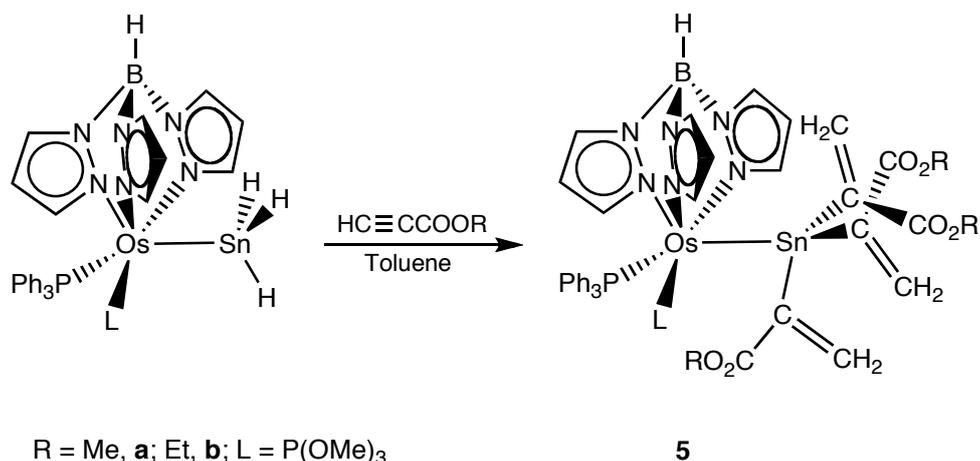
Ulteriore conferma della presenza di questo legante si ha registrando lo spettro dello stagno ^{119}Sn accoppiato con i protoni che mostra un tripletto di quartetti dovuto all'accoppiamento dello stagno con i due nuclei di fosforo delle fosfine e i tre idruri in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Reattività con alchini terminali

Dei complessi triidruro-stannilici sia con legante Cp $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$) che con il trispirazoliborato $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ abbiamo iniziato uno studio della reattività con gli alchini terminali $\text{HC}\equiv\text{CR}$. I risultati mostrano che gli alchini attivati come il metil e l'etilpropiolato $\text{HC}\equiv\text{CCOOR}$ ($\text{R}=\text{Me}$ e Et) reagiscono con i complessi triidruro-stannilici per dare i corrispondenti vinil-stannil derivati (**3,4,5**), come mostrato negli Schemi 3 e 4.



Schema 3.

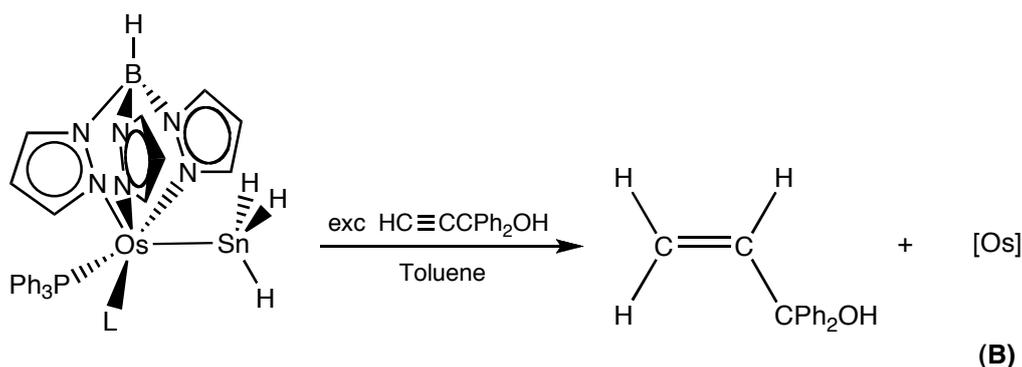


Schema 4.

La reazione procede con l'inserzione dell'alchilpropionato sul legame Sn-H portando a complessi trivinil-stannilici **3-5** che risultano stabili e isolabili sia con il legante ciclopentadienilico sia con il trispirazolilborato.

La reazione dei complessi triidruro-stannilici è stata studiata anche con alchini non attivati come fenil acetilene HC≡CPh e p-tolil acetilene 4-CH₃C₆H₄C≡CH ma in questo caso la reazione non avviene a temperatura ambiente e il prodotto di partenza è stato isolato inalterato anche dopo 24 ore di reazione in presenza di un largo eccesso di alchino. Riscaldando a ricadere la miscela di reazione si osserva però la formazione di prodotti di decomposizione impedendoci quindi di separare un prodotto puro.

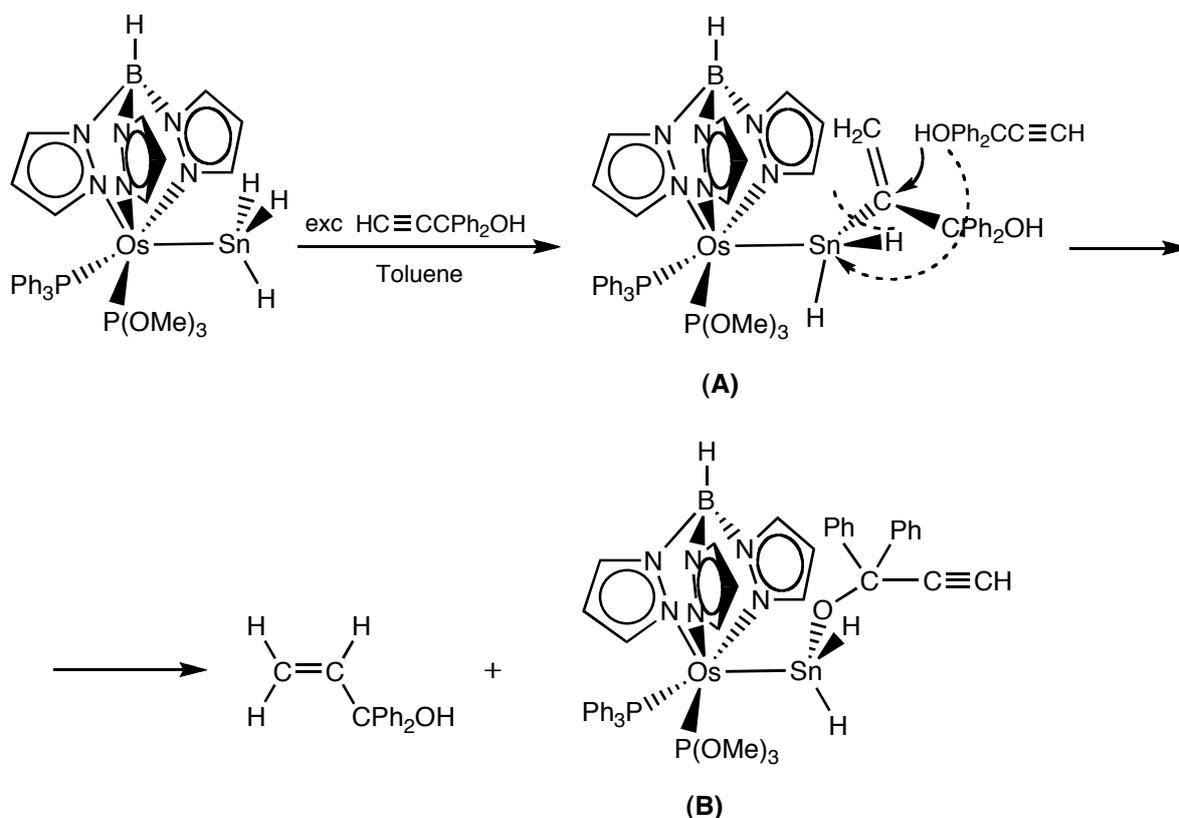
L'assenza di reazione tra il triidruro-stannil e gli aril alchini ci ha portato a tentare la reazione con un alcool propargilico come HC≡CC(Ph)₂OH. I risultati mostrano che il complesso triidruro-stannilico Os(SnH₃)Tp(PPh₃)P(OMe)₃ reagisce con un eccesso di 1,1-difenil-2-propin-1-olo HC≡CC(Ph)₂OH per dare luogo ad una nuova reazione che porta alla formazione dell'alchene libero H₂C=C(H)CPh₂OH e di un complesso di osmio che non abbiamo, però, completamente caratterizzato (Schema 5).



Schema 5.

Seguendo la reazione tra il complesso triidruro-stannilico $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ e l'alcool propargilico mediante spettroscopia NMR si osserva la formazione dell'alchene che può anche essere separato dalla miscela di reazione e caratterizzato. Gli spettri NMR protonici, del ^{31}P e dello ^{119}Sn indicano anche la formazione di un nuovo complesso stannilico di osmio (**B**) che però non siamo anche riusciti a caratterizzare completamente.

La formazione dell'alchene in questa reazione è piuttosto sorprendente, ma potrebbe essere spiegato sulla base del seguente percorso di reazione mostrato nello Schema 6.



Schema 6.

Una molecola di alcool propargilico può infatti inserire nel legame Sn-H del gruppo SnH_3 per dare un vinil complesso del tipo (**A**), una reazione analoga a quello osservato con gli alchil propiolati che portò ai complessi **3-5**. Tuttavia, in presenza di un eccesso di alcool propargilico ci potrebbe essere in questo caso un'interazione tra il gruppo vinil-stannilico $\text{Sn}-\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2$ con una molecola di $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{Ph})_2\text{OH}$ che porta alla formazione dell'alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CPh}_2\text{OH}$ e ad un nuovo stannil derivato $[\text{Os}]-\text{SnH}_2(\text{OC}(\text{Ph})_2\text{C}\equiv\text{CH})$ (**B**) contenente un alcosso-gruppo come legante accanto ai due gruppi idruri.

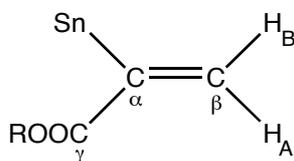
Questa reazione è plausibile in base alla ossofilicità dello stagno, che lo porta a formare legami molto forti con l'ossigeno. A questo punto si potrebbe ipotizzare che il complesso (**B**) reagisce

ulteriormente con un'altra molecola di alcool propargilico per dare ancora l'alchene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CPh}_2\text{OH}$ e un bis-alcosso stannil complesso $[\text{Os}]-\text{SnH}(\text{OC}(\text{Ph}_2)\text{C}\equiv\text{CH})_2$ finale.

Dalla miscela di reazione abbiamo isolato un solido giallo (**B**) che, in base ai dati spettroscopici di caratterizzazione contiene un legante Tp, una PPh_3 , un $\text{P}(\text{OMe})_3$ e un legante stannilico. Quest'ultimo però potrebbe essere un mono o bis idruro e, in assenza di una determinazione strutturale, non possiamo univocamente proporre una sua formulazione.

I nuovi complessi vinil-stannilici **3-5** sono stati isolati come solidi di colore variabile dal giallo all'arancio stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici nei quali si comportano come non-elettroliti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche IR e NMR confermano la formulazione proposta.

Gli spettri IR dei complessi $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ **3,4** e $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ **5** mostrano delle bande di forte intensità tra 1696 e 1690 cm^{-1} attribuite alla ν_{CO} del sostituente del legante vinilico. La presenza di questo gruppo legato allo stagno è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra due doppietti tra 6.77 e 5.30 ppm (un quartetto AB) con i caratteristici satelliti dello ^{119}Sn e ^{117}Sn attribuiti ai due protoni vinilici $-\text{C}(\text{COOR})=\underline{\text{CH}}_2$. Questi segnali possono essere simulati usando un modello del tipo AB con i parametri riportati in Tabella 1. Il valore della J_{HH} conferma inoltre che i due idrogeni sono in posizione geminale in accordo con la formulazione proposta. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei sostituenti metilici (singoletto o etilici tripletto e quartetto) del gruppo COOR legato al vinile.



Ulteriori conferme della presenza di questo legante si ha dallo spettro NMR del ^{13}C che mostra i segnali caratteristici dei carboni del gruppo vinilico legato allo stagno. In particolare si osservano due singoletti, uno tra 154 e 150 ppm e uno tra 135 e 132 ppm con i caratteristici satelliti del ^{119}Sn e ^{117}Sn attribuiti ai due carboni vinilici C_α e C_β . La loro attribuzione è basata sull'analisi degli spettri NMR bidimensionali HMQC ed HMBC, e confermata dal valore delle costanti $J^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}$ e $J^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}$. Nello spettro è anche identificabile un singoletto tra 174 e 172 ppm dovuto al carbonio carbonilico C_γ accanto ai segnali degli eventuali sostituenti CH_3 e C_2H_5 del gruppo COOR legato al vinile.

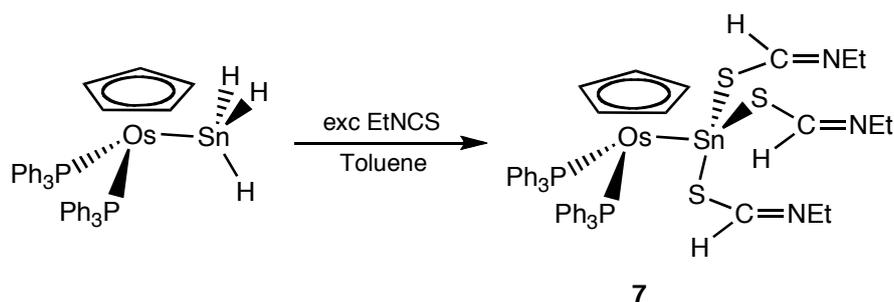
Nello spettro ^{13}C NMR sono naturalmente presenti anche i segnali dei carboni degli altri leganti quali il Cp o il Tp e quelli delle fosfine.

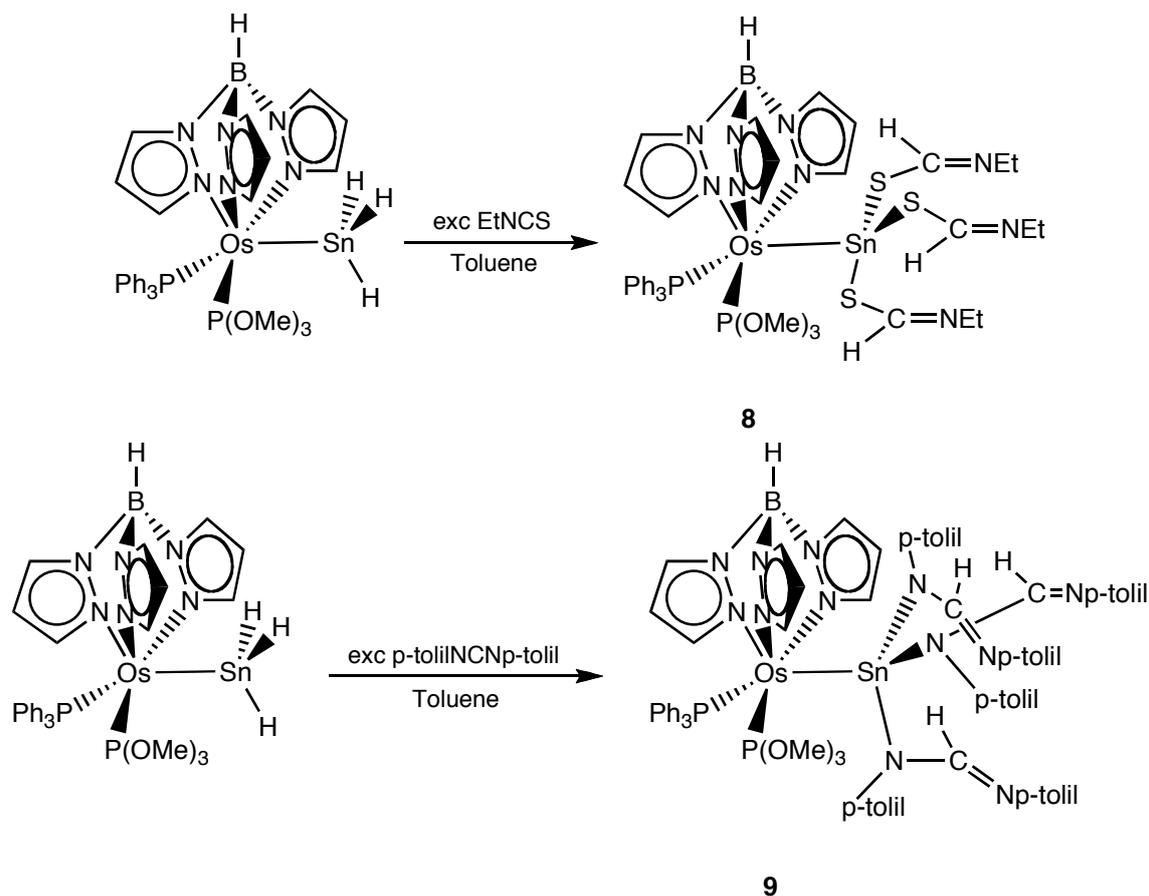
Lo spettro NMR del ^{31}P del complesso $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}_2]_3\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ **3a** appare come un singoletto a 5.04 ppm con i caratteristici satelliti del ^{119}Sn e ^{117}Sn mentre lo spettro del ^{119}Sn è un tripletto a 344.8 ppm in perfetto accordo con la formulazione proposta. Lo spettro del ^{31}P dei complessi con fosfina e fosfiti $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **4a** $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ mostra due doppietti con i caratteristici satelliti del ^{119}Sn e ^{117}Sn simulabili usando un modello AB con i parametri riportati in Tabella 1. Lo spettro NMR del ^{119}Sn dei complessi **4** e **5** appare come un multipletto dovuto all'accoppiamento dello stagno con i nuclei di fosforo delle fosfine e può essere simulato usando un modello del tipo ABM con $M = ^{119}\text{Sn}$ e $A, B = ^{31}\text{P}$ e con i parametri riportati in Tabella 1. L'ottima corrispondenza tra lo spettro simulato e quello sperimentale conferma la formulazione proposta per i vinil-stannil complessi di osmio.

Reattività con etero-alleni

Dei complessi triidruro-stannilici abbiamo anche iniziato a studiare la reattività con etero-alleni come CS_2 , RNCO , RNCS e RNCNR per verificare se anche questi substrati insaturi potevano inserire sul legame Sn-H per dare nuovi stannil derivati.

I risultati mostrano che sia l'etilisotiocianato EtNCS che la p-tolilcarbodiimide (p-tolilNCNp-tolil) reagiscono con i triidruro-stannil complessi $[\text{Os}]\text{SnH}_3$ per dare i corrispondenti etiltioformato $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]_3\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ **7** e $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **8** e p-tolil formamminidinato $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **9** derivati che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati (Schema 7).





Schema 7.

La reazione procede con l'inserzione di tre molecole di etero-allene sul legame Sn-H per dare gli etiltioformato $[\text{Os}]\text{-Sn}\{\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}\}_3$ **7** e **8** e il p-tolil formammindato complessi $[\text{Os}]\text{-Sn}\{\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})\}_3$ **9** che risultano stabili ed isolabili.

I nuovi complessi stannilici **7,8,9** sono stati isolati come solidi di colore giallo-arancio stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come non-elettroliti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) confermano la formulazione proposta.

In particolare lo spettro NMR protonico degli etiltioformato $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]_3\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ **7** e $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **8** mostra un singoletto a 9.09 e 9.30 ppm attribuito al segnale dell'idrogeno CH del gruppo formiato. Tale attribuzione è confermata non solo da un confronto con i dati riportati in letteratura per tio-formato complessi contenenti cioè il legante EtN-C(H)-S legato direttamente al metallo centrale, ma anche dal fatto che il segnale a 9.09 ppm nello spettro protonico di **8** è correlato con un singoletto a 188.5 ppm nello spettro del ^{13}C . Tale segnale nello spettro ^{13}C NMR accoppiato al protone appare come un doppietto in accordo con l'attribuzione proposta. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali del sostituente etilico del tioformato, un quartetto a 3.35 - 3.44 ppm e un tripletto a 0.81 e 0.83 ppm confermando così la

presenza del legante stannilico contenente per la prima volta in un complesso metallico, un legante stannil-tio-formato.

Nello spettro protonico del p-tolilformammindinato $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})]\}_3\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ **9** il segnale del protone C(H) si osserva a 9.44 ppm mentre i segnali dei sostituenti p-tolilici del formammindinato appaiono come singoletti a 2.23 e 2.20 ppm. Lo spettro NMR del ^{31}P è un multipletto AB con i caratteristici satelliti dello stagno ^{119}Sn e ^{117}Sn mentre lo spettro dello stagno ^{119}Sn appare come un multipletto ABM ($M = ^{119}\text{Sn}$) in perfetto accordo con la formulazione proposta.

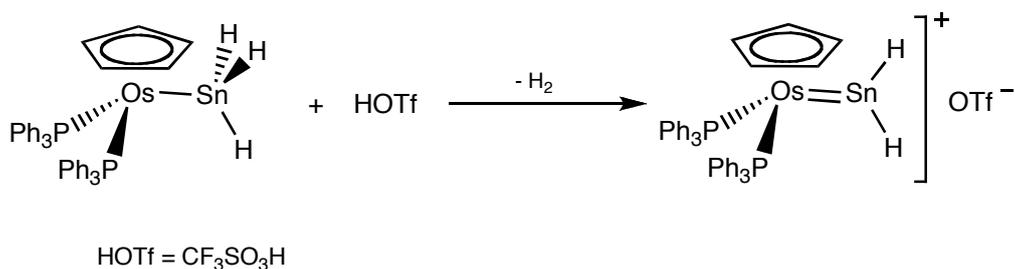
Abbiamo anche studiato la reattività dei triidruo complessi $[\text{Os}]-\text{SnH}_3$ con altri etero-alleni come CS_2 e EtNSO , ma in questo caso, sebbene la reazione proceda velocemente a temperatura ambiente, abbiamo ottenuto solo degli oli il cui spettro NMR indicano la presenza solo di prodotti di decomposizione.

Sembra quindi che solo l'etiltioformato complesso e il p-tolil-formammindinato risultino sufficientemente stabili da essere isolati come solidi e caratterizzati.

Reazioni di protonazione

Sia dei complessi contenenti il legante triidruo-stannilico $[\text{Os}]-\text{SnH}_3$ che di quelli trimetil-stannil $[\text{Os}]-\text{SnMe}_3$ abbiamo studiato la reazione di protonazione con acidi di Bronsted come l'acido triflico e l'acido tetrafluoroborico HBF_4 .

I risultati mostrano che il complesso $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ reagisce a bassa temperatura (-30°C) con un equivalente di acido triflico per dare H_2 e un nuovo stannil complesso caratterizzato in soluzione come uno stannilene derivato del tipo $[\text{Os}(\text{=SnH}_2)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2]^+$ (Schema 8).



Schema 8.

La reazione di protonazione è stata seguita mediante spettroscopia NMR registrando gli spettri protonici, del ^{31}P e dello stagno ^{119}Sn di una soluzione di $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ trattando con acido triflico a -30°C .

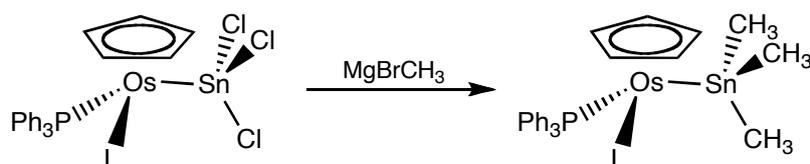
Gli spettri protonici mostrano che l'aggiunta di HOTf causa la scomparsa del segnale a 2.68 ppm del gruppo SnH_3 e la comparsa di due nuovi segnali: uno a 4.60 ppm che diminuisce di intensità scuotendo il tubo e fu attribuito, da dato di letteratura⁵⁰, al segnale di H_2 libero. L'altro a 8.66 ppm con i caratteristici satelliti dello ^{117}Sn e ^{119}Sn è attribuibile al segnale degli idrogeni del gruppo stannilenico $=\text{SnH}_2$ coordinato all'osmio.

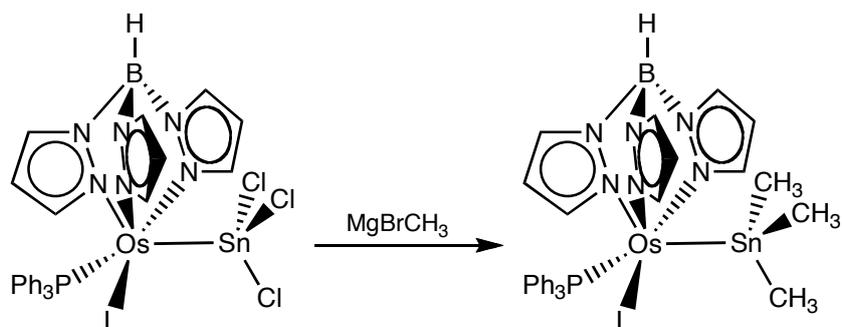
Questi risultati sembrano indicare che la reazione procede con la protonazione del gruppo SnH_3 con liberazione di idrogeno e formazione del primo esempio di stannilene complesso di osmio. Per confermare questa ipotesi abbiamo registrato lo spettro del ^{119}Sn accoppiato con il protone che purtroppo appare, anche a -30°C , come un multipletto piuttosto allargato intorno a +50 ppm. Il valore del "chemical shift" è completamente diverso rispetto al valore del segnale del precursore SnH_3 in accordo con la formazione del "carbene-like" stannilene. La molteplicità del segnale non è però sufficiente per affermare senza ombra di dubbio la formazione dello stannilene.

Abbiamo allora tentato di isolare il complesso allo stato solido ma purtroppo esso risulta stabile solo alle basse temperature e può essere quindi caratterizzato solo in soluzione a bassa temperatura.

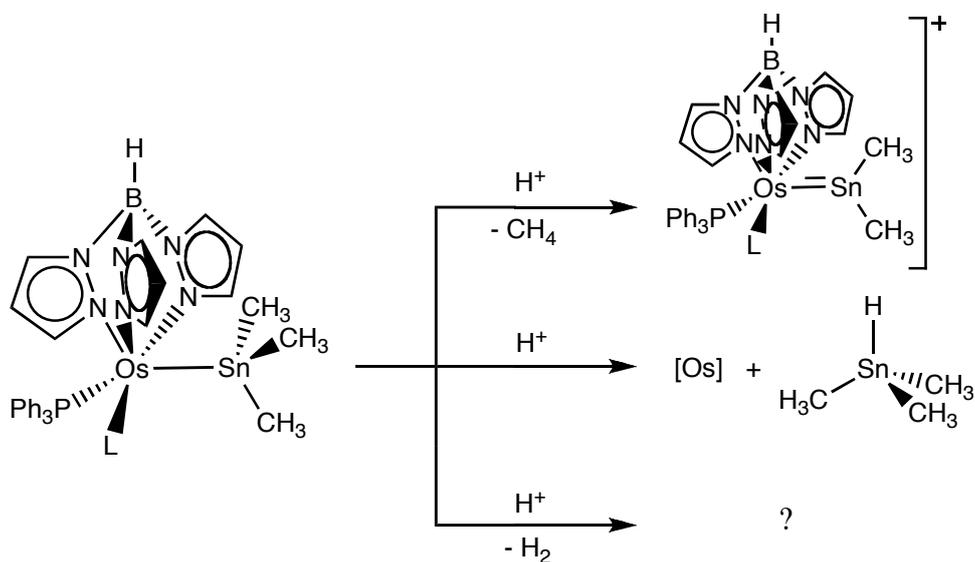
Per confermare la formazione di uno stannilene complesso abbiamo studiato la protonazione anche del complesso con leganti misti fosfino-fosfiti $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$. Purtroppo i risultati sono ancora parziali e dovranno essere completati in un prossimo futuro per confermare la formazione del complesso stannilenico con leganti misti $[\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]^+$.

La formazione di un complesso stannilenico $[\text{Os}]=\text{SnH}_2$ ci ha spinto ad estendere gli studi alle reazioni di protonazione ad altri complessi con legante Tp e contenenti metil-stannil gruppi come leganti. Abbiamo quindi preparato i seguenti complessi $\text{Os}(\text{SnMe}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ e $\text{Os}(\text{SnMe}_3)\text{Tp}(\text{PPh}_3)\text{L}$



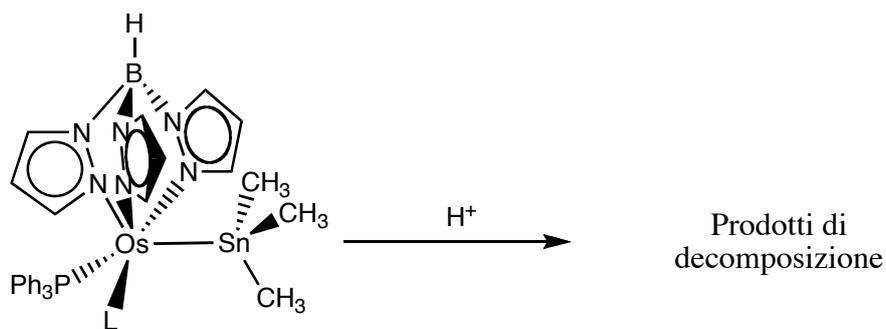


seguendo i metodi standard di sintesi. Di questi complessi abbiamo studiato la reazione di protonazione con acido di Bronstead per verificare se poteva formarsi un complesso stannilenico. L'attacco di H^+ sulla molecola del trimetil-stannil complesso potrebbe infatti avvenire sul metile, liberando CH_4 , e portando allo stannilene (Schema 9). L'attacco elettrofilo di H^+ potrebbe però avvenire anche sullo stagno portando ad uno stannano $Sn(IV)$ del tipo $SnH(CH_3)_3$. Non possiamo però in principio escludere che l'attacco avvenga sull'idruro legato al boro BH.



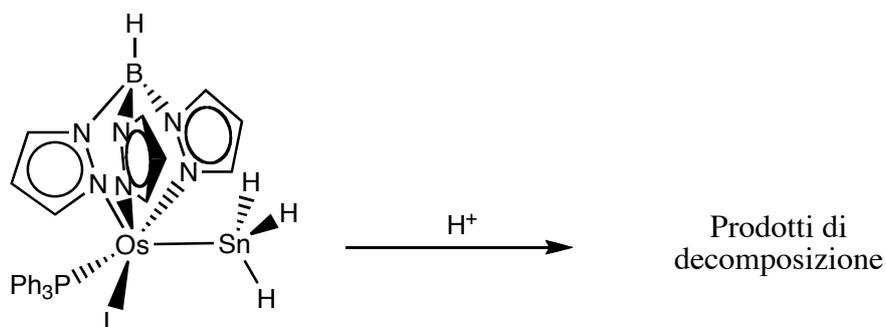
Schema 9.

I risultati delle reazioni di protonazione del complesso trimetil-stannilico contenente Tp come legante di supporto, non hanno purtroppo portato a nessun complesso stannilenico, ma solo a prodotti di decomposizione.



Schema 10.

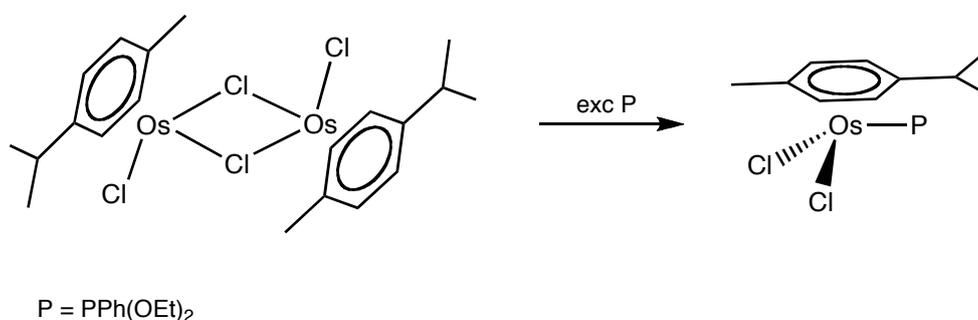
Seguendo la reazione di protonazione del trimetil-stannil Os-Sn(CH₃)₃ mediante spettroscopia NMR si osserva la formazione di H₂ che sembra indicare che l'attacco avviene sull'idruro legato al boro e non sul gruppo stannilico. Questo attacco porta però alla probabile decomposizione del complesso. Anche la protonazione con acidi di Bronstead del triidruro-stannil complesso Os(SnH₃)Cp(PPh₃)P(OMe)₃



procede con la liberazione di idrogeno, ma porta solo a prodotti di decomposizione. Sembra quindi che solo gli "half-sandwich" complessi con Cp permettano la formazione di stannilene complessi attraverso la reazione di protonazione.

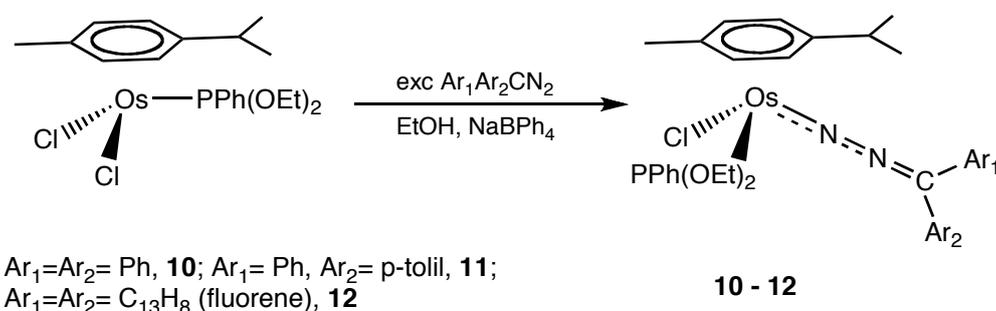
Complessi con legante p-cimenco

Accanto agli “half-sandwich” complessi con legante ciclopentadienilico Cp e quelli con legante tris(pirazolil)borato Tp, abbiamo iniziato a studiare complessi arenici, in particolare complessi contenenti il legante p-cimenco. Questi complessi sono stati preparati partendo dal dimero $\text{Os}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl}_2)(\eta^6\text{-p-cimene})_2$ e trattandolo con un eccesso dell'appropriata fosfina, come mostrato nello Schema 11.



Schema 11.

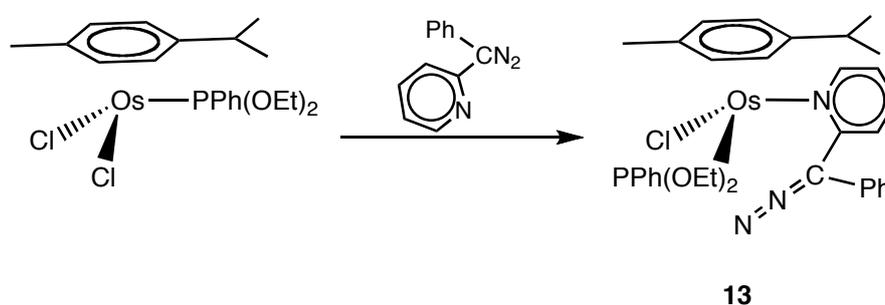
Di questi complessi “half-sandwich” con legante p-cimenco non abbiamo studiato per prima la reattività con SnCl_2 , ma abbiamo iniziato lo studio della reattività con diazo-alcani per verificare se uno o entrambi gli atomi di cloro fossero sostituibili da un legante debolmente coordinante come il diazo-alcano. I risultati mostrano che trattando il dicloro complesso $\text{OsCl}_2(\eta^6\text{-p-cimene})[\text{PPh}(\text{OEt})_2]$ con un eccesso di diazo-alcano $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2$ in etanolo in presenza di NaBPh_4 , si ottenga i diazo-alcano complessi $[\text{OsCl}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)(\eta^6\text{-p-cimene})\text{PPh}(\text{OEt})_2]^+ \text{BPh}_4^-$ **10-12** che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati (Schema 12).



Schema 12.

La reazione procede con la sostituzione di un legante cloruro con un diazo-alcano che rimane coordinato al metallo centrale portando al corrispondente complesso **10-12**. E' tuttavia importante sottolineare che l'aggiunta di NaBPh₄ alla miscela di reazione risulta cruciale per la riuscita della sintesi, probabilmente perché favorisce la sostituzione del Cl⁻ da parte del legante azotato. Va inoltre sottolineato che la reazione di un diazo-alcano con un metallo di transizione viene spesso usata per preparare un complesso carbenico data la facile perdita di N₂ da parte della molecola azotata. Nel nostro caso, invece, non si osserva la formazione di nessun complesso carbenico, ma la coordinazione diretta del legante "diazo".

La reazione del dicloro complesso OsCl₂(η⁶-p-cimene)[PPh(OEt)₂] è stata provata anche con fenil-piridin diazo-alcano Ph(2-NC₃H₅)CN₂; in questo caso si è osservato che non si ottiene la coordinazione del diazo-alcano attraverso l'azoto del gruppo diazo, bensì attraverso l'azoto piridinico. La reazione porta infatti al complesso [OsCl{(η¹-NC₃H₅)C(Ph)N₂}(η⁶-p-cimene)PPh(OEt)₂]BPh₄ **13** che è stato isolato e caratterizzato (Schema 13).



Schema 13.

L'azoto piridinico è naturalmente un miglior nucleofilo rispetto all'azoto del diazo e porta al corrispondente complesso piridinico.

I nuovi complessi p-cimениci **10 – 13** sono stati isolati come solidi di color giallo, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici nei quali si comportano come elettroliti 1:1. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche confermano la formulazione proposta.

In particolare lo spettro IR dei diazo-alcano complessi [OsCl(Ar₁Ar₂CN₂)(η⁶-p-cimene)PPh(OEt)₂]BPh₄ **10 – 12** mostra una banda di media intensità a 1925 – 1857 cm⁻¹ attribuito allo ν_{N₂} del legante diazo. Lo spettro NMR protonico conferma la presenza del diazo-alcano mostrando i segnali dei sostituenti quali il gruppo fluorenico in **12** e il gruppo p-tolilico in **11**. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali del legante p-cimениco e della fosfina accanto a quelli

dell'anione BPh₄. Lo spettro del ³¹P appare come un singoletto in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR del piridil complesso [OsCl{η¹-NC₃H₅-2C(Ph)N₂}(η⁶-p-cimene)PPh(OEt)₂]BPh₄ **13** mostra una banda di media intensità a 2050 cm⁻¹ il cui valore è molto vicino al valore trovato per il diazo-alcane libero ed è stato attribuito allo stiramento del legame N=N del diazo-alcane coordinato però attraverso l'azoto piridinico. Lo spettro NMR conferma la presenza sia del legante p-cimenico che del legante diazo mentre lo spettro del ³¹P appare come un singoletto in accordo con la formulazione proposta.

Altri studi sono comunque necessari per mettere in evidenza le proprietà di questi diazo-alcane complessi stabilizzati dal legante p-cimenico. Di particolare interesse dovrebbero essere le reazioni di sostituzione e quelle con SnCl₂ per verificare, in quest'ultimo caso, la possibilità di preparare complessi contenenti sia un legante stannilico che un diazo-alcane.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo riportato la sintesi di nuovi complessi stannilici di osmio ed evidenziato che il legante triidruro-stannilico legato ad un frammento “half-sandwich” del tipo $\text{OsCp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ e $\text{OsTp}(\text{PPh}_3)\text{L}$ presenta le proprietà di un idruro di un metallo di transizione. Può infatti sottostare alla reazione di inserzione di un alchino terminale attivato per dare complessi trivinil-stannilici $[\text{Os}]\text{Sn}\{\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}_2\}_3$ e all’inserzione di etero alleni come etilisotiocianato e p-tolilcarbodiimmide per dare tio-formato $[\text{Os}]\text{-Sn}\{\text{SC}(\text{H})=\text{NEt}\}_3$ e tolil-formammidinato-stannil $[\text{Os}]\text{Sn}\{\text{N}(\text{p-tolil})\text{C}(\text{H})=\text{N}(\text{p-tolil})\}_3$ complessi di osmio. Un’altra importante proprietà di complessi triidruro-stannilici riportata in questa tesi è la facile reazione con acidi di Bronstead che permette di evidenziare in soluzione la formazione del primo stannilene $[\text{Os}]=\text{SnH}_2$ complesso di osmio. Infine, l’impiego di un legante arenico come il p-cimene ha permesso di preparare dei diazoalcano complessi stabilizzati da un frammento “half-sandwich” di osmio.

Bibliografia

1. M. L. Green, G. E. Coates, P. Powell, K. Wade, *Principles of Organometallic Chemistry*, Chapman and Hall, **1977**.
2. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1972**, 729-730.
3. R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorganic Chemistry*, vol 14, n° 11, **1975**, 2653.
4. L. J. Guggenberger, R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 3779.
5. R. C. Weast, M. J. Astle, W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics 65th*, **1989**.
6. Anthony J. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 463.
7. W. MacNevin, A. Giddings, and A. Foris, *Chem. Ind.*, **1958**, 557.
8. M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc.*, **1977**, 271.
9. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1972**.
10. M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Chem. Educ.*, **1957**, 268.
11. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallographica*, **1956**.
12. R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 3458.
13. E. O. Fischer, H. Grubert, *Chem. Ber.*, **1959**, 2302.
14. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, 1014-1021.
15. R. D. Fischer, A. Vogler, K. Noach, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 155.
16. A. P. Humphries, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc.*, **1975**, 1710.
17. C. P. Casey, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 6154-6156.
18. M. E. Rerek, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 5908-5912.
19. E. O. Fischer, W. Z. Hafner, *Naturforsch*, **1955**, 655.
20. S. M. Hubig, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Coordination Chemistry Reviews*, **2000**.
21. J. A. Cabeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 577.
22. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**.
23. S. Trofimenko, *Scorpionates*, **1999**.
24. S. Trofimenko, *Chemical reviews*, **1993**.
25. M. M. de V. Steyn, E. Singleton, S. Hietkamp, D. C. Liles, *J. Chem. Soc.*, **1990**, 2991.
26. A. M. Mc Nair, D. C. Boyd, K.R. Mann, *Organometallics*, **1986**, 303.
27. E. Becker, S. Pavlik, K. Kirchner, *Advances in Organometallic Chemistry*, **2008**, 187.
28. J. L. Kock, P. A. Shapley, *Organometallics*, **1997**, 4071-4076.
29. R. L. Danheiser, R. F. Miller, R. G. Brisbois, S. Z. Park, *J. Org. Chem.*, **1990**, 1959-1964.
30. C. D. Nenitzescu, E. Solomonica, *Organic Syntheses*, **1943**, 496-497.
31. Palmer, Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 1361.
32. L. I. Smith, K. L. Howard, *Organic Syntheses Collective*, **1955**, 351-352.
33. M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodama, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 5740-5747.

34. J. L. Polse, A. W. Kaplan, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**.
35. A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**.
36. C. Woodcock, R. Eisenberg, *Organometallics*, **1985**.
37. a) G. A. Luijten, G. J. M. Van Der Kerk, *Organometallic Compounds of the group IV elements*, **1968**.
b) M. Gielen, J. Nasielski, *Organotin compounds*, **1971**.
38. G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, **1992**.
39. M. A. Esteruelas, A. Lledós, F. Maseras, M. Oliván, E. Oñate, M. A. Tajada, J. Tomàs, *Organometallics*, **2003**, 2087-2096.
40. G. Wilkinson, F. W. Abel, F. G. A. Stone, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, 9, 1209.
41. M. Baya, P. Crochet, M. A. Este, E. Gutiérrez-Puebla, N. Ruiz, *Organometallics*, **1999**, 18, 5034-5043.
42. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, M. Bortoluzzi, G. Pelizzi, G. Zanardo, *Organometallics*, **2006**.
43. W. Jertz, P. B. Simons, J. A. Thompson, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 2217.
44. J. R. Moss, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 18, 24.
45. P. G. Hayes, C. W. Gribble, R. Waterman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 4606-4607.
46. S. Trofimenko, *Inorganic Synthesis*, **1970**, vol 12, 99-109.
47. F. P. Dwyer, J. W. Hogarth, Richard N. Rhoda, *Inorganic Syntheses*, **1957**, 5, 206-207.
48. G. P. Elliott, N. M. Mcauley, W. R. Roper, P. A. Shapley, *Inorganic Syntheses*, **1989**, 26, 184-185.
49. J. A. Cabeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 577.
50. R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4032-4037.

Tabelle

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,c} ppm
1 Os(SnCl ₃)(Cp)(PPh ₃) ₂			7.34-7.08 m 4.66 s	Ph Cp	A ₂	2.67 s <i>J</i> _{31P117Sn} = 209.0
2 Os(SnH ₃)(Cp)(PPh ₃) ₂	1737 sh 1721 s	<i>v</i> _{SnH}	7.28-6.94 m ^d 4.29 s 3.62 t <i>J</i> _{1H117Sn} = 1212.0	Ph Cp SnH ₃	A ₂ ^d	6.82 s <i>J</i> _{31P117Sn} = 210.3
3a Os[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Cp)(PPh ₃) ₂	1696 m	<i>v</i> _{CO}	7.16-6.92 m ^d AB spin syst δ _A 6.74 δ _B 5.77 <i>J</i> _{AB} = 3.0 <i>J</i> _{1HA119Sn} = 98.2 <i>J</i> _{1HB119Sn} = 45.1 <i>J</i> _{1HA117Sn} = 94.1 <i>J</i> _{1HB117Sn} = 42.2 4.67 s 3.44 s	Ph CH ₂ vinyl Cp CH ₃	A ₂ ^d	5.04 s <i>J</i> _{31P117Sn} = 187.6
4a Os[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1696 m	<i>v</i> _{CO}	7.30-7.08 m AB spin syst δ _A 6.32 δ _B 5.47 <i>J</i> _{AB} = 3.0 <i>J</i> _{1HA119Sn} = 103.3 <i>J</i> _{1HB119Sn} = 48.4 <i>J</i> _{1HA117Sn} = 98.4	Ph CH ₂ vinyl	AB	δ _A 102.1 δ _B 13.0 <i>J</i> _{AB} = 37.0 <i>J</i> _{31PA117Sn} = 278.9 <i>J</i> _{31PB117Sn} = 157.6

				$J_{1\text{HB}^{117}\text{Sn}} = 46.3$ 4.74 s 3.48 s 3.31 d	Cp CH ₃ COO CH ₃ phos		
5a	Os[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1695 s	ν_{CO}	8.73-5.46 m ^d AB spin syst $\delta_{\text{A}} 6.76$ $\delta_{\text{B}} 5.32$ $J_{\text{AB}} = 3.5$ $J_{1\text{HA}^{119}\text{Sn}} = 87.1$ $J_{1\text{HB}^{119}\text{Sn}} = 40.1$ $J_{1\text{HA}^{117}\text{Sn}} = 83.1$ $J_{1\text{HB}^{117}\text{Sn}} = 38.6$ 3.42 s 2.91 d	Ph + Tp CH ₂ vinyl CH ₃ COO CH ₃ phos	AB ^d	$\delta_{\text{A}} 79.2$ $\delta_{\text{B}} 10.7$ $J_{\text{AB}} = 31.6$ $J_{31\text{PA}^{117}\text{Sn}} = 237.3$ $J_{31\text{PB}^{117}\text{Sn}} = 120.0$
5b	Os[Sn{C(COOEt)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1694 s	ν_{CO}	8.79-5.47 m ^d AB spin syst $\delta_{\text{A}} 6.77$ $\delta_{\text{B}} 5.31$ $J_{\text{AB}} = 3.1$ $J_{1\text{HA}^{119}\text{Sn}} = 88.0$ $J_{1\text{HB}^{119}\text{Sn}} = 41.9$ $J_{1\text{HA}^{117}\text{Sn}} = 84.8$ $J_{1\text{HB}^{117}\text{Sn}} = 39.5$ 4.01 q 2.94 d 1.10 t	Ph + Tp CH ₂ vinyl CH ₂ OEt CH ₃ phos CH ₃ OEt	AB ^d	$\delta_{\text{A}} 79.3$ $\delta_{\text{B}} 11.1$ $J_{\text{AB}} = 31.6$ $J_{31\text{PA}^{117}\text{Sn}} = 334.0$ $J_{31\text{PB}^{117}\text{Sn}} = 100.7$
6	Os[Sn{OC(Ph) ₂ C≡CH} ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } +			7.70-5.50 m ^d 3.03 d	Ph + Tp CH ₃	AB ^d	$\delta_{\text{A}} 83.1$ $\delta_{\text{B}} 6.45$ $J_{\text{AB}} = 27.7$

$$J_{31\text{P}_A^{117}\text{Sn}} = 350.1$$

$$J_{31\text{P}_B^{117}\text{Sn}} = 170.8$$

H ₂ C=C(H)CPh ₂ OH			ABC spin syst	CH ₂ vinyl		
			δ_A 6.31 δ_B 5.26 δ_C 5.09 $J_{AB} = 17.1$ $J_{AC} = 10.6$ $J_{BC} = 1.0$			
7	Os[Sn{SC(H)=NEt} ₃](Cp)(PPh ₃) ₂		9.30 s 7.70-7.33 m 4.76 s 3.44 q 0.83 t	=CH Ph Cp CH ₂ OEt CH ₃ OEt	A ₂	6.35 s
8	Os[Sn{SC(H)=NEt} ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }		9.09 s ^e 8.75-5.45 m 4.76 s 3.35 q 3.08 d 0.81 t	=CH Ph + Tp Cp CH ₂ OEt CH ₃ phos CH ₃ OEt	A ^e	δ_A 77.9 δ_B 5.40 $J_{AB} = 29.1$
9	Os[Sn{N(<i>p</i> -tolyl)C(H)=N(<i>p</i> -tolyl)} ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }		9.44 ^e 8.60-5.45 m 2.23 s 2.20 s 3.06 d	=CH Ph + Tp CH ₃ <i>p</i> -tolyl CH ₃ phos	A ^e	δ_A 79.2 δ_B 5.1 $J_{AB} = 27.8$
10	[OsCl{N ₂ CPh(<i>p</i> -tolyl)}(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	1925 m	ν_{N_2} 7.75-6.80 m 5.67 d 5.64 d 5.56 d 5.47 d 3.78 m 2.43 s	Ph Ph <i>p</i> -cym CH ₂ CH ₃ <i>p</i> -tolyl	A	93.1 s

				2.40 m 2.04 s 1.13 t 1.11 d	CH ₃ ⁱ Pr <i>p</i> -cym <i>p</i> -CH ₃ <i>p</i> -cym CH ₃ phos CH ⁱ Pr <i>p</i> -cym		
11	[OsCl(N ₂ CPh ₂)(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	1897 m	ν _{N₂}	7.75-6.85 m 5.68 d 5.65 d 5.58 d 5.48 d 3.82 m 2.45 m 2.05 s 1.14 t 1.12 d	Ph Ph <i>p</i> -cym CH ₂ CH ₃ ⁱ Pr <i>p</i> -cym <i>p</i> -CH ₃ <i>p</i> -cym CH ₃ phos CH ⁱ Pr <i>p</i> -cym	A	92.9 s
12	[OsCl(N ₂ C ₁₃ H ₈)(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄			8.17-6.93 m 5.50 d 5.35 d 4.10 m 3.97 m 2.57 m 1.99 s 1.25 t 1.13 d	Ph Ph <i>p</i> -cym CH ₂ CH ₃ ⁱ Pr <i>p</i> -cym <i>p</i> -CH ₃ <i>p</i> -cym CH ₃ phos CH ⁱ Pr <i>p</i> -cym	A	90.7 s
13	[OsCl{N ₂ C(2-py)Ph}(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	2050 m	ν _{N₂}	8.73-6.98 m 5.52 d 5.37 d 4.05-3.93 m 2.55 m 2.07 s 1.27 t 1.13 d	Ph Ph <i>p</i> -cym CH ₂ CH ₃ ⁱ Pr <i>p</i> -cym <i>p</i> -CH ₃ <i>p</i> -cym CH ₃ phos CH ⁱ Pr <i>p</i> -cym	A	91.8 s
14	[Os(=SnH ₂)(Cp)(PPh ₃) ₂] ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻			8.66 s	SnH ₂	A ₂	4.26 s

$$J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 1400$$

$$J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 1350$$

7.30-6.89 m

Ph

4.49 s

Cp

a In pastiglie di KBr. *b* In CD_2Cl_2 a 25 °C. *c* Si attribuisce segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dell' H_3PO_4 all'85%. *d* In C_6D_6 . *e* In $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$.

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

composto	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ppm/Hz	assgnt	spin syst	^{119}Sn NMR ppm/Hz
1 Os(SnCl ₃)(Cp)(PPh ₃) ₂ ^a			A ₂ M	δ _M -479.3 J _{AM} = 222.0
2 Os(SnH ₃)(Cp)(PPh ₃) ₂ ^b			A ₂ MX ₃	δ _M -507.0 J _{AM} = 219.9 J _{AX} = 0.1 J _{MX} = 1268.7
3a Os[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Cp)(PPh ₃) ₂ ^b	174.4 s 154.6 s 135.3 s 135-126 m 78.7 s 21.5 s	C=O Cα Cβ Ph Cp CH ₃	A ₂ M	δ _M -344.8 J _{AM} = 195.0
5a Os[Sn{C(COOMe)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } ^b	172.8 s 152.9 s 152.1 d 149.1 d 147.2 d 106.7 d 105.6 s 104.9 s 137-125 m 136.0 s 52.1 d 50.6 s	C=O Cα Tp Ph Cβ CH ₃ phos CH ₃ OO	ABM	δ _M -383.8 J _{AM} = 307.8 J _{BM} = 193.0
5b Os[Sn{C(COOEt)=CH ₂ } ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } ^b	172.4 s 153.1 s 151.0 d	C=O Cα Tp	ABM	δ _M 377.0 J _{AM} = 244.8 J _{BM} = 125.2

		106.7 d	
		105.6 s	
		104.9 s	
		137-125 m	Ph
		135.1 s	C β
		59.5 s	CH ₂ OEt
		52.1 d	CH ₃ phos
		14.6 s	CH ₃ OEt
6	Os[Sn{OC(Ph) ₂ C \equiv CH} ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } ^b		ABM δ_M -514.1 J_{AM} = 368.0 J_{BM} = 186.6
7	Os[Sn{SC(H)=NEt} ₃](Cp)(PPh ₃) ₂ ^b		A ₂ M δ_M -473.3 J_{AM} = 230.0
8	Os[Sn{SC(H)=NEt} ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } ^c	188.5 s	SCH
		137-125 m	Ph
		52.1 d	CH ₃ phos
		37.8 s	CH ₂ NEt
		12.4 s	CH ₃ NEt
9	Os[Sn{N(<i>p</i> -tolyl)C(H)=N(<i>p</i> -tolyl)} ₃](Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ } ^c		-295 m

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

FIGURE DI APPENDICE

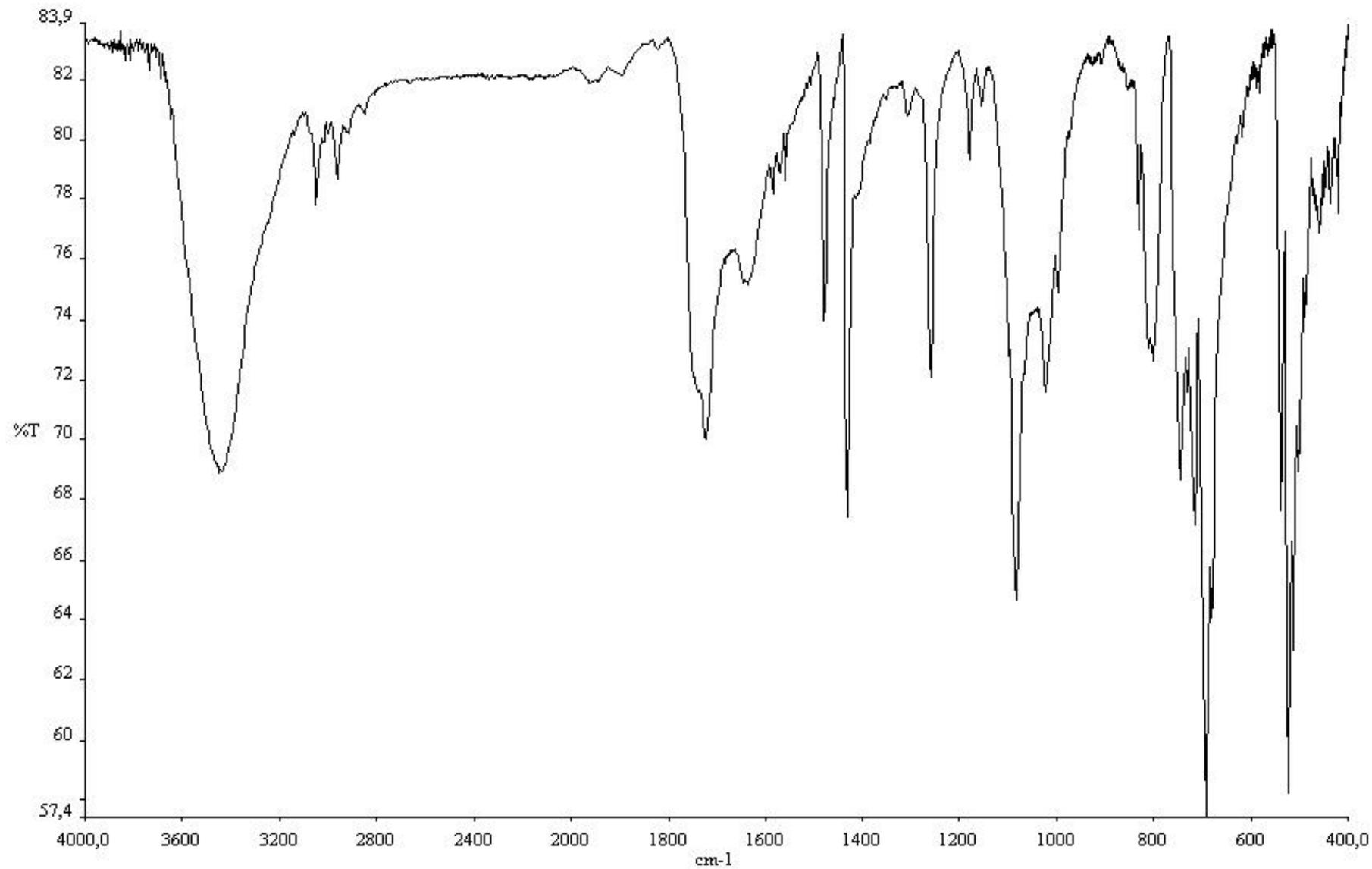


Figura 1. Spettro IR del complesso $\text{Os}(\text{SnH}_3)\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2$ (**2**)

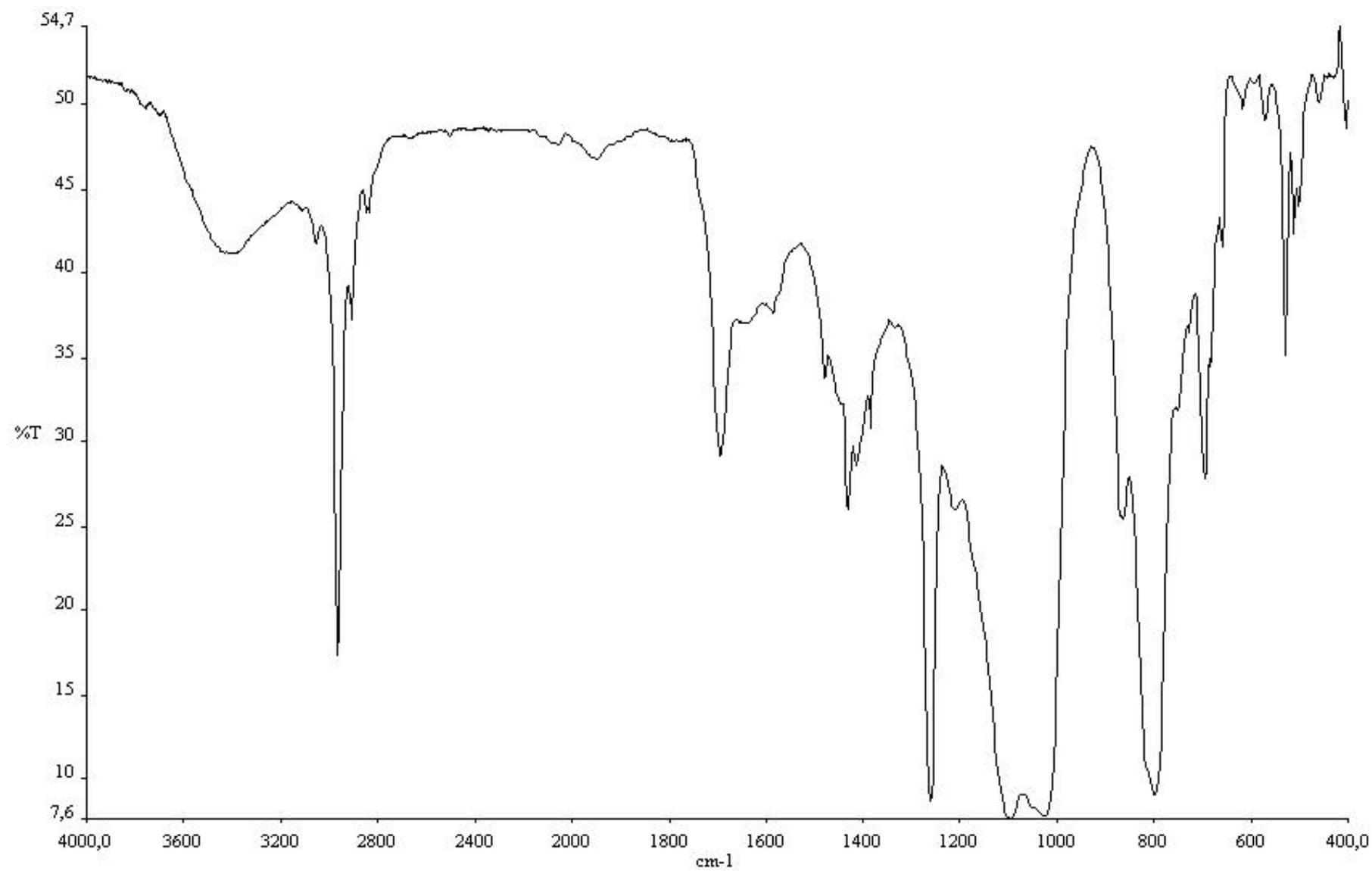


Figura 2. Spettro IR del complesso $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}_2]_3\}\text{Cp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ (**3a**)

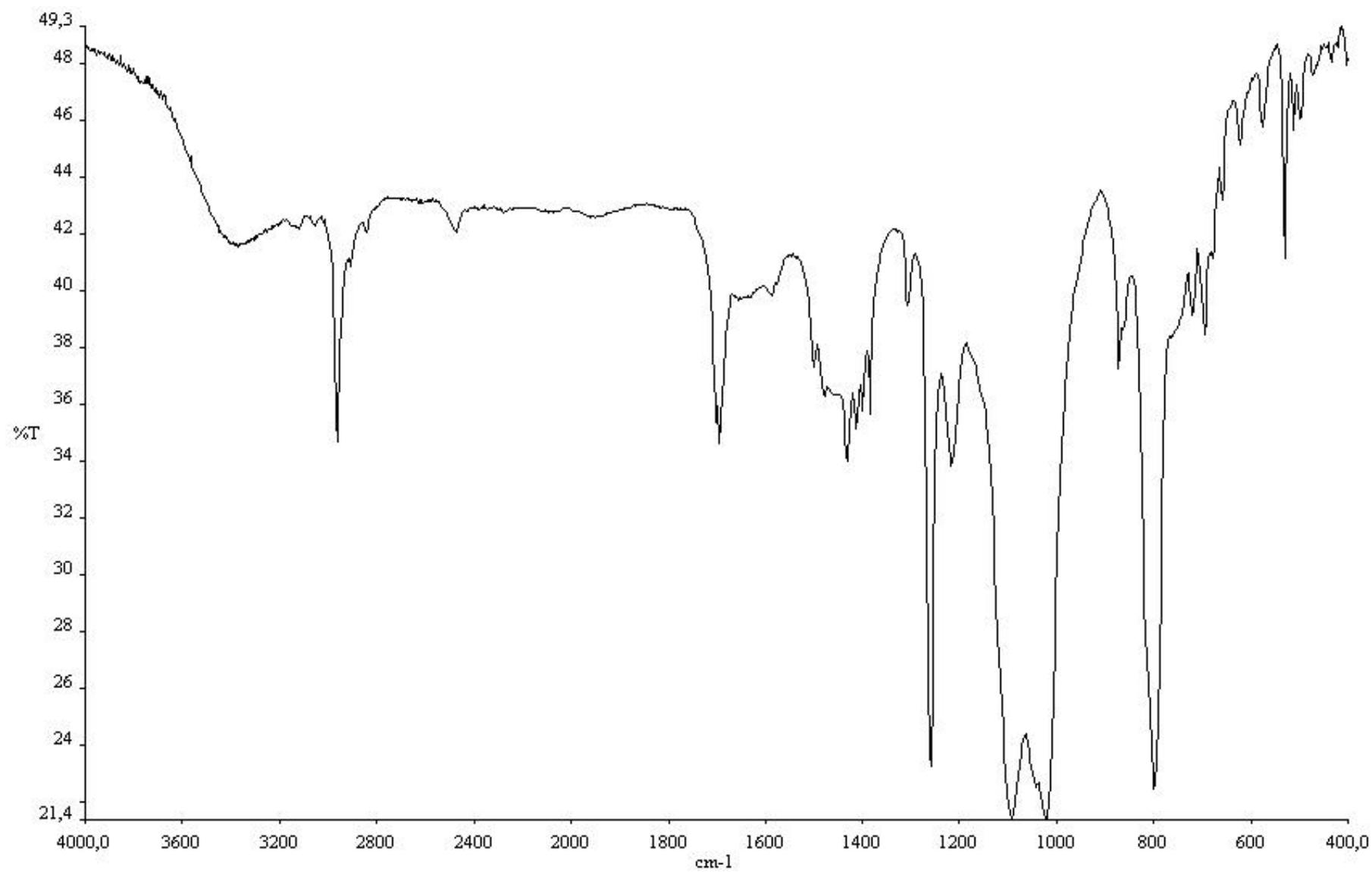


Figura 3. Spettro IR del complesso $\text{Os}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}_2]_3\}\text{Tp}(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ (**5a**)

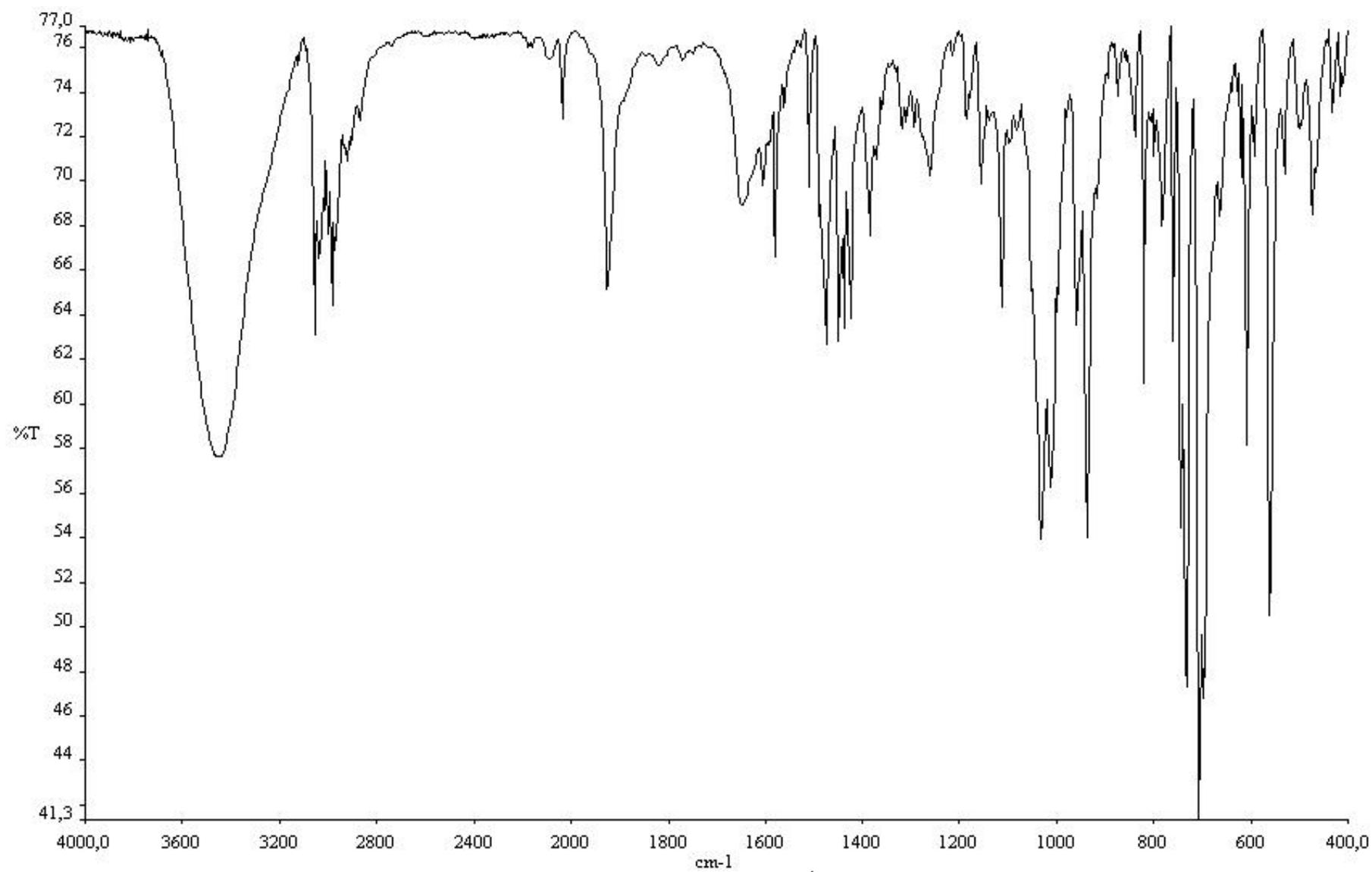


Figura 4. Spettro IR del complesso $[\text{OsCl}\{\text{N}_2\text{CPh(p-tolil)}\}(\eta^6\text{-p-cimene})\{\text{PPh(OEt)}_2\}]\text{BPh}_4$ (**10**)

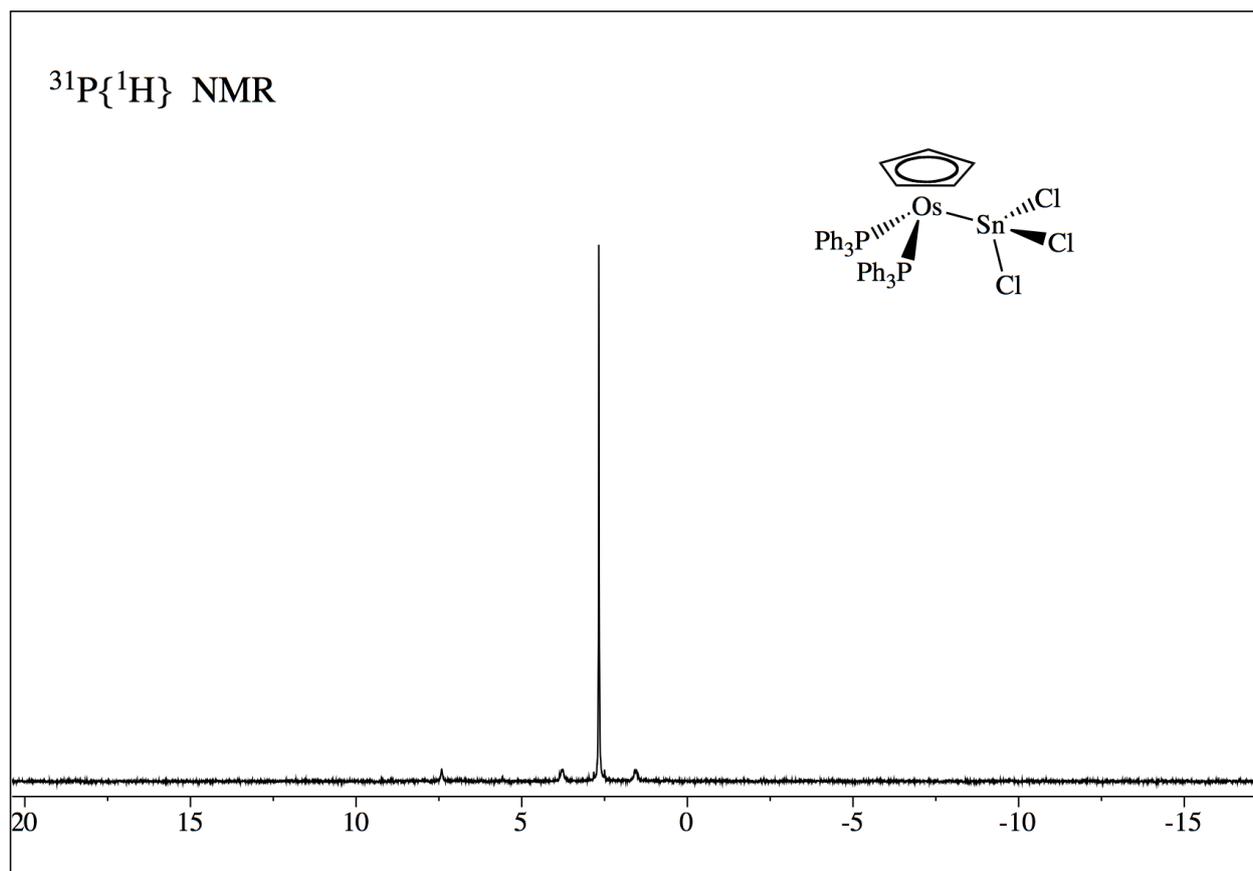
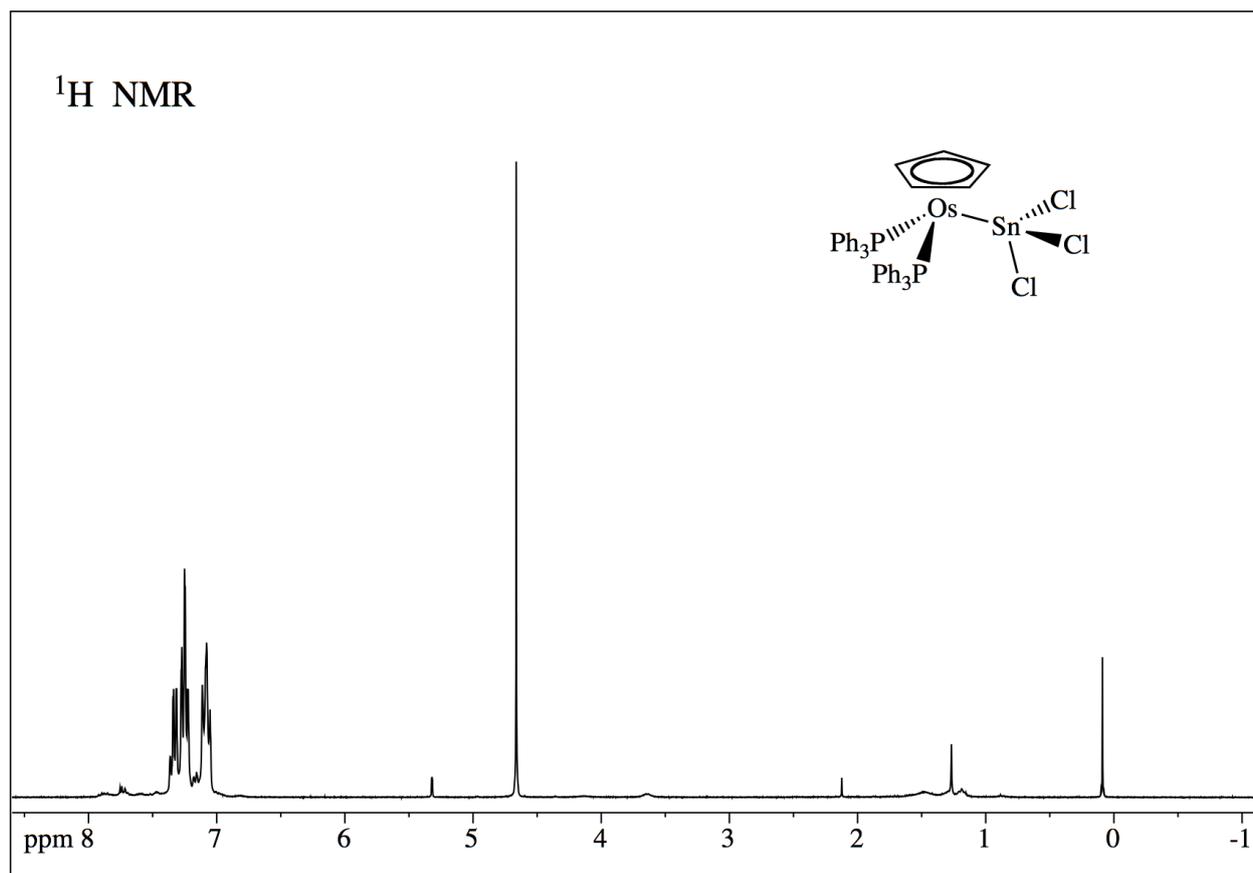


Fig. 5 Spettri ^1H NMR (sopra) e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (sotto) del complesso **1**, in CD_2Cl_2 a 298 K.

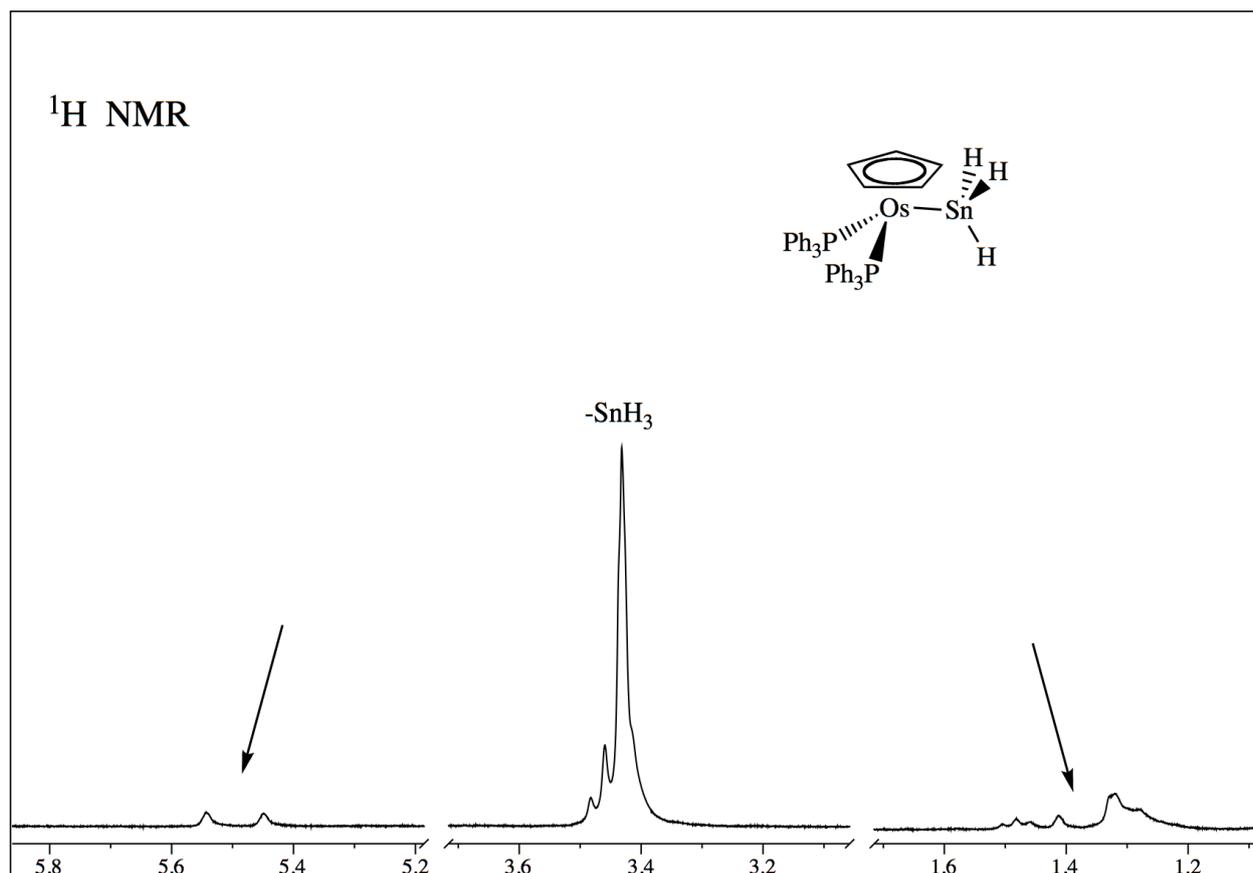
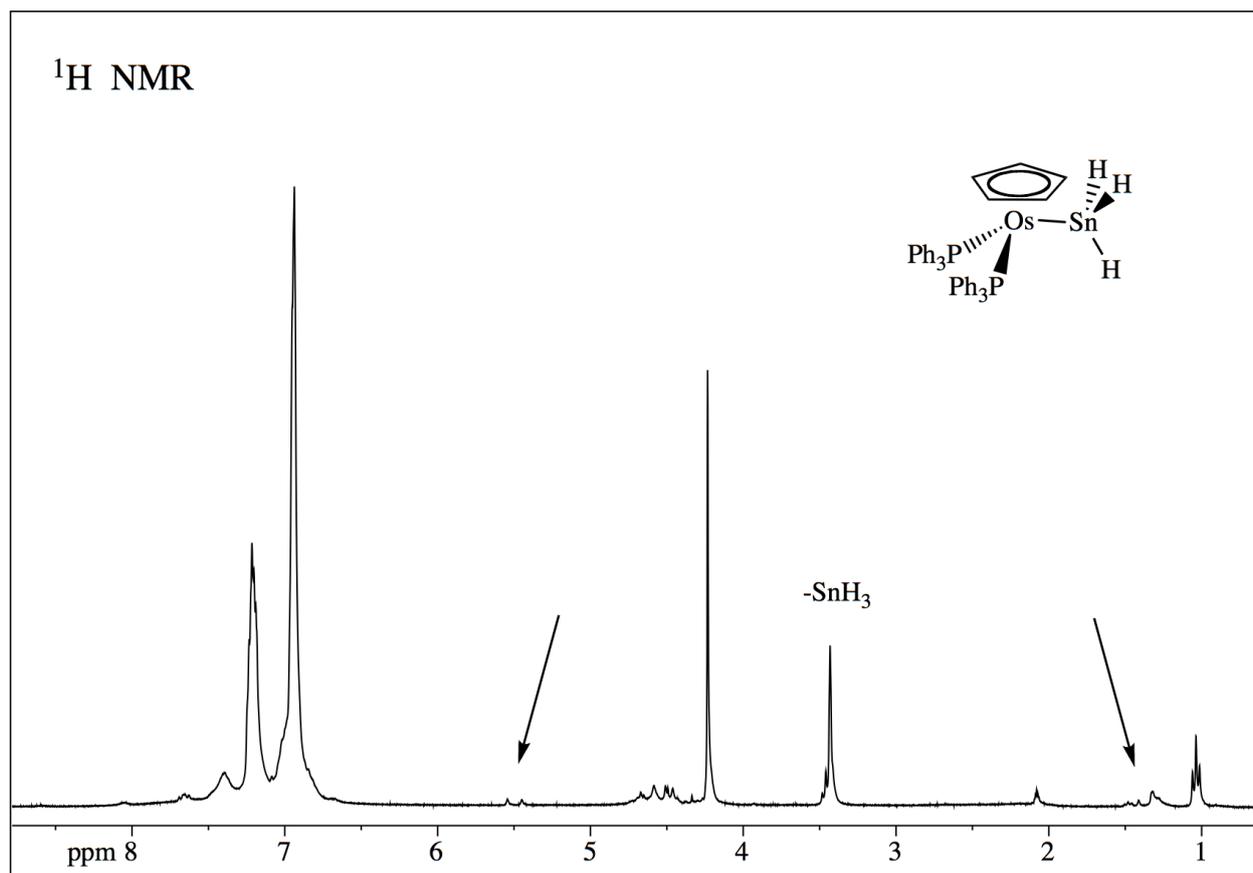


Fig. 6 Spettri ^1H NMR del complesso **2**, in toluene- d_8 a 298 K.

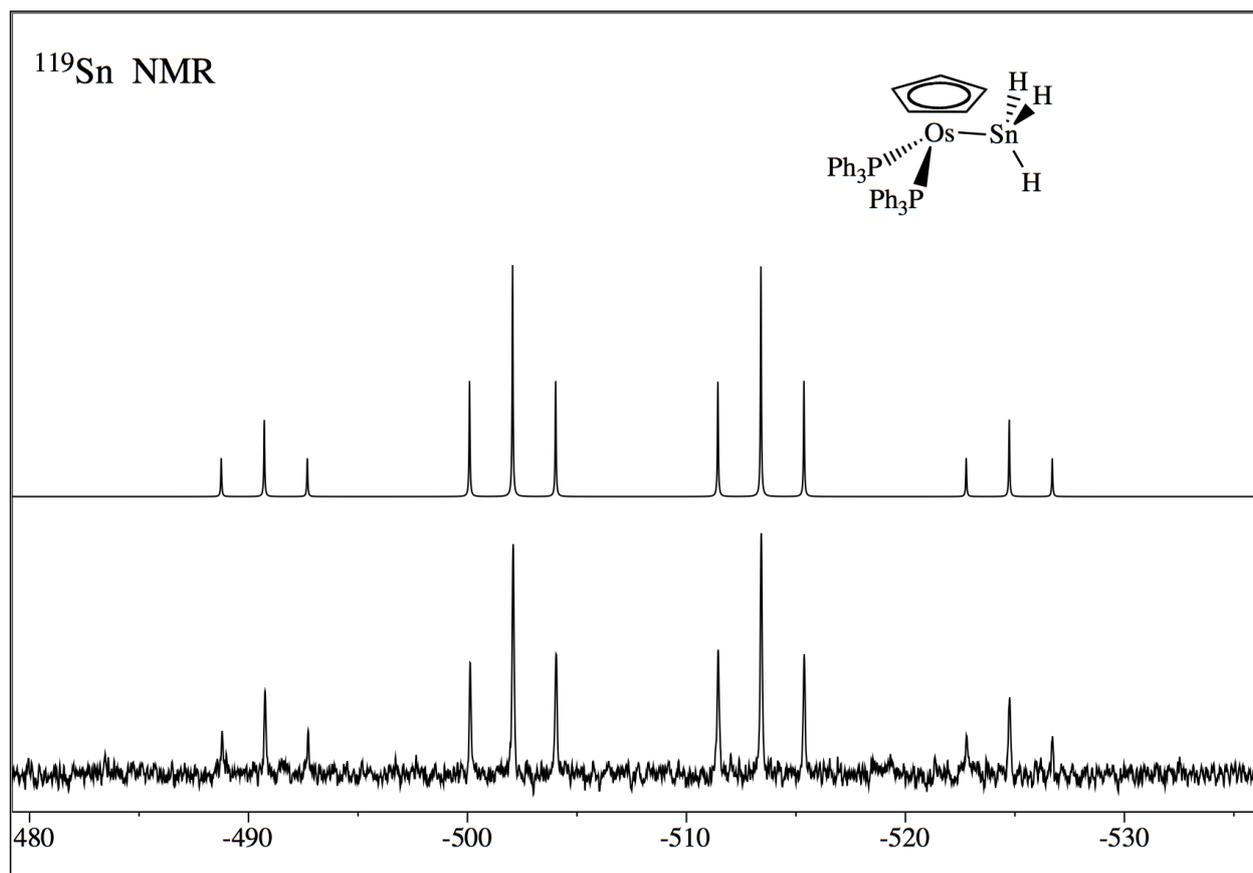


Fig. 7 Spettro ^{119}Sn NMR del complesso **2**, accoppiato con l' ^1H , in toluene- d_8 a 298 K. In alto, simulato; in basso, sperimentale.

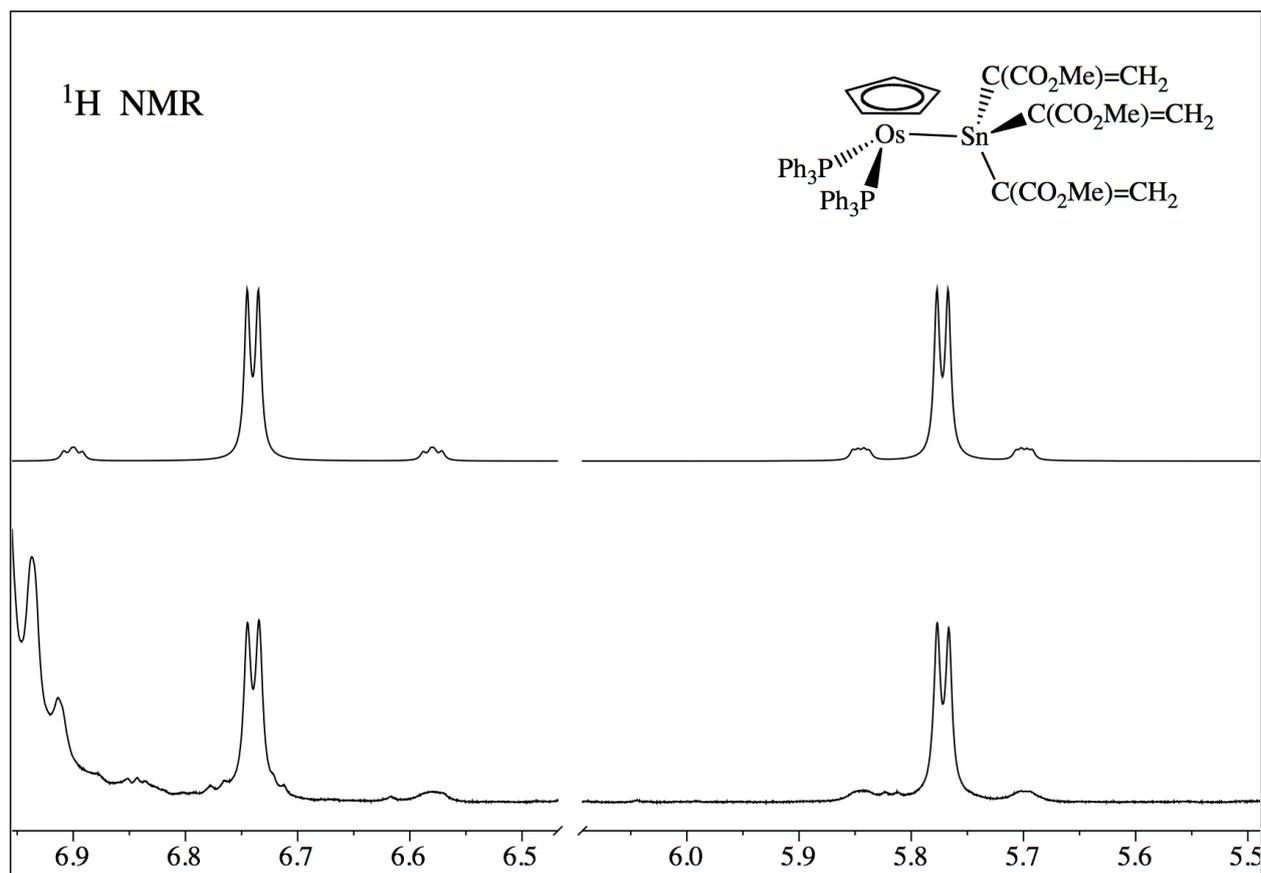
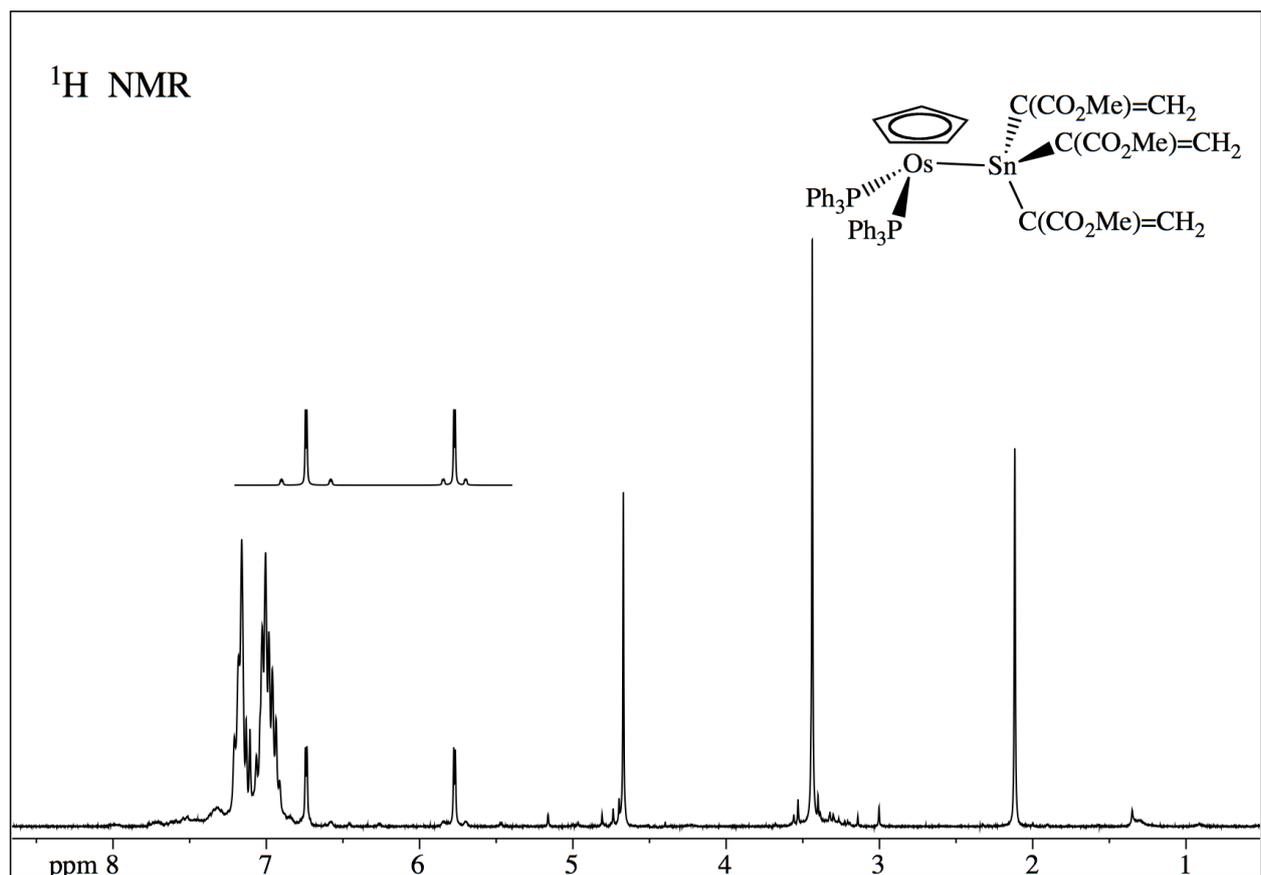


Fig. 8 Spettri ¹H NMR del complesso **3a**, in benzene- d_6 a 298 K.

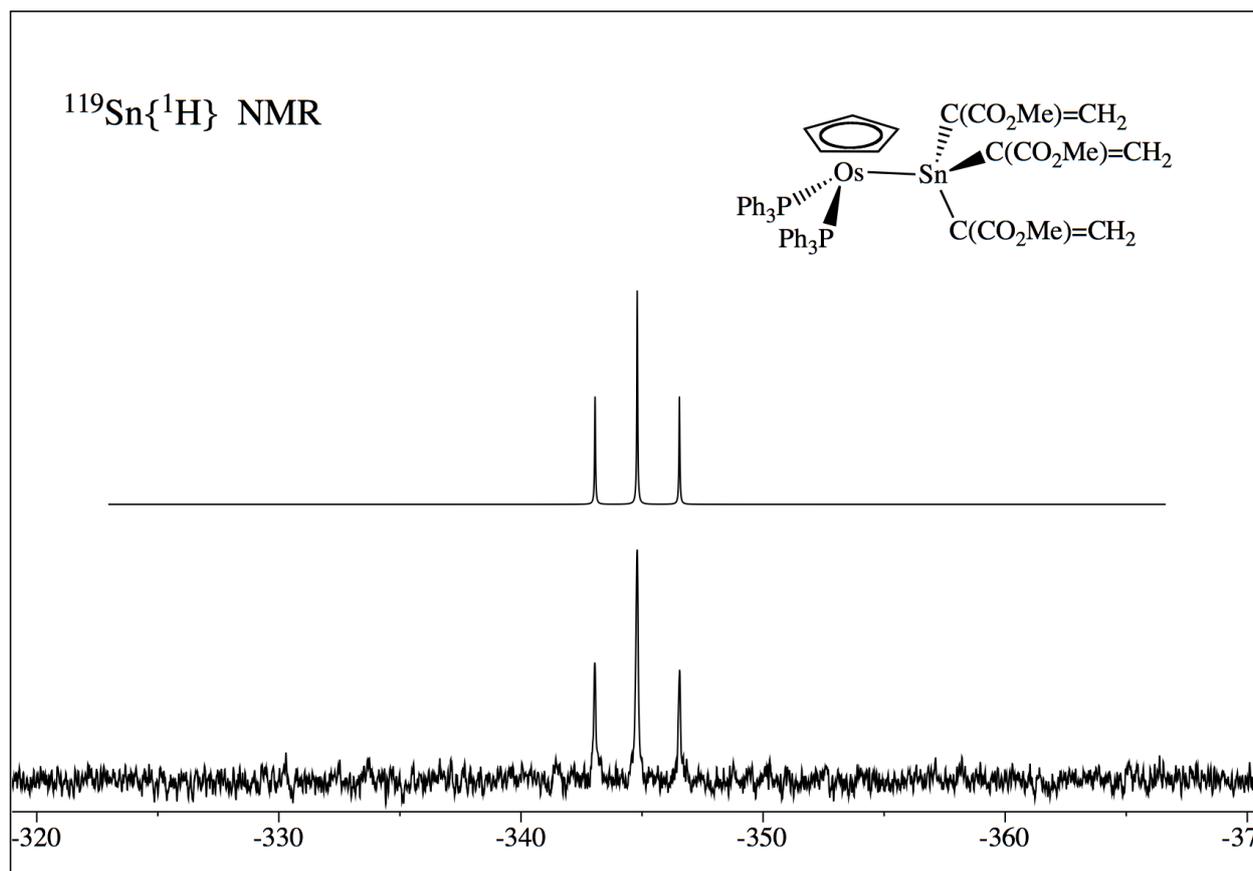
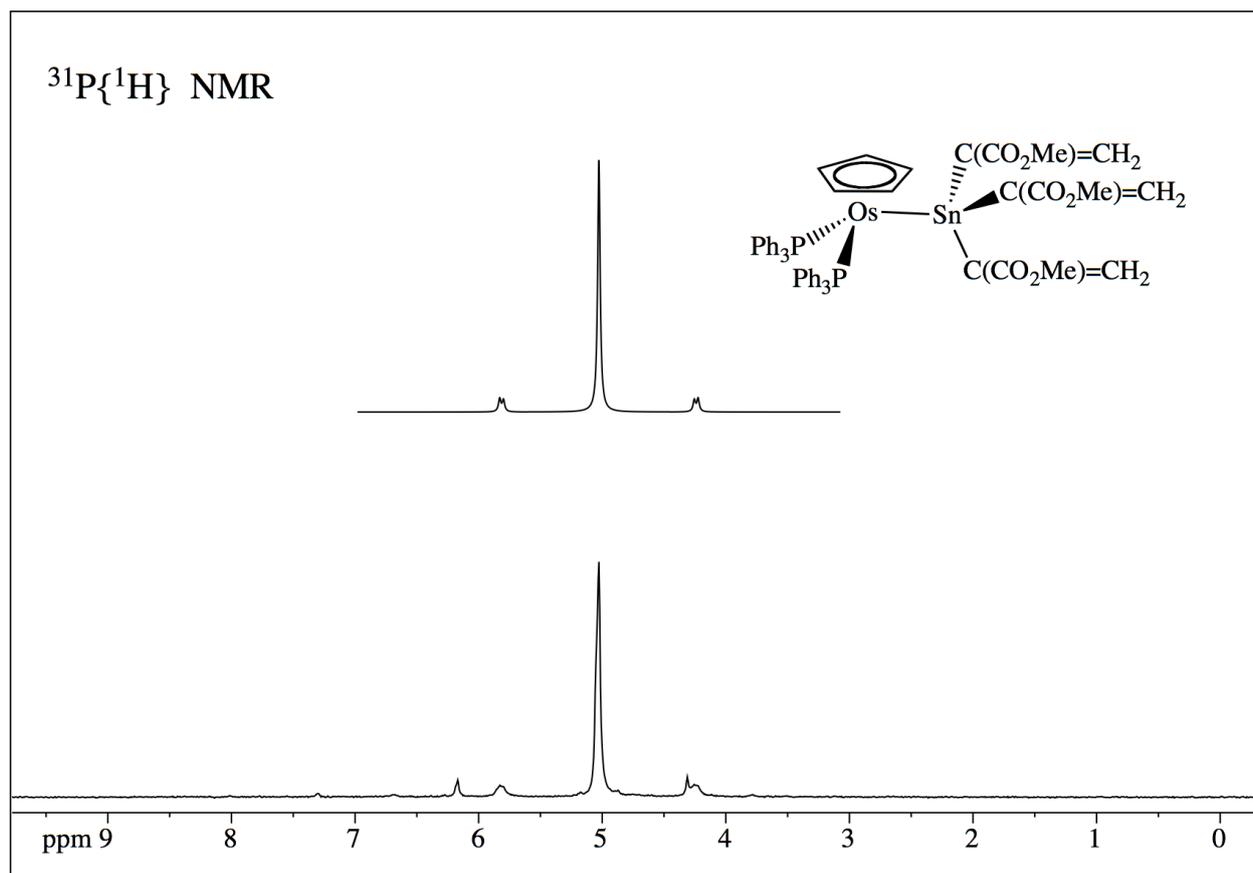


Fig. 9 Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (sopra) e $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (sotto) del complesso **3a**, in benzene- d_6 a 298 K.

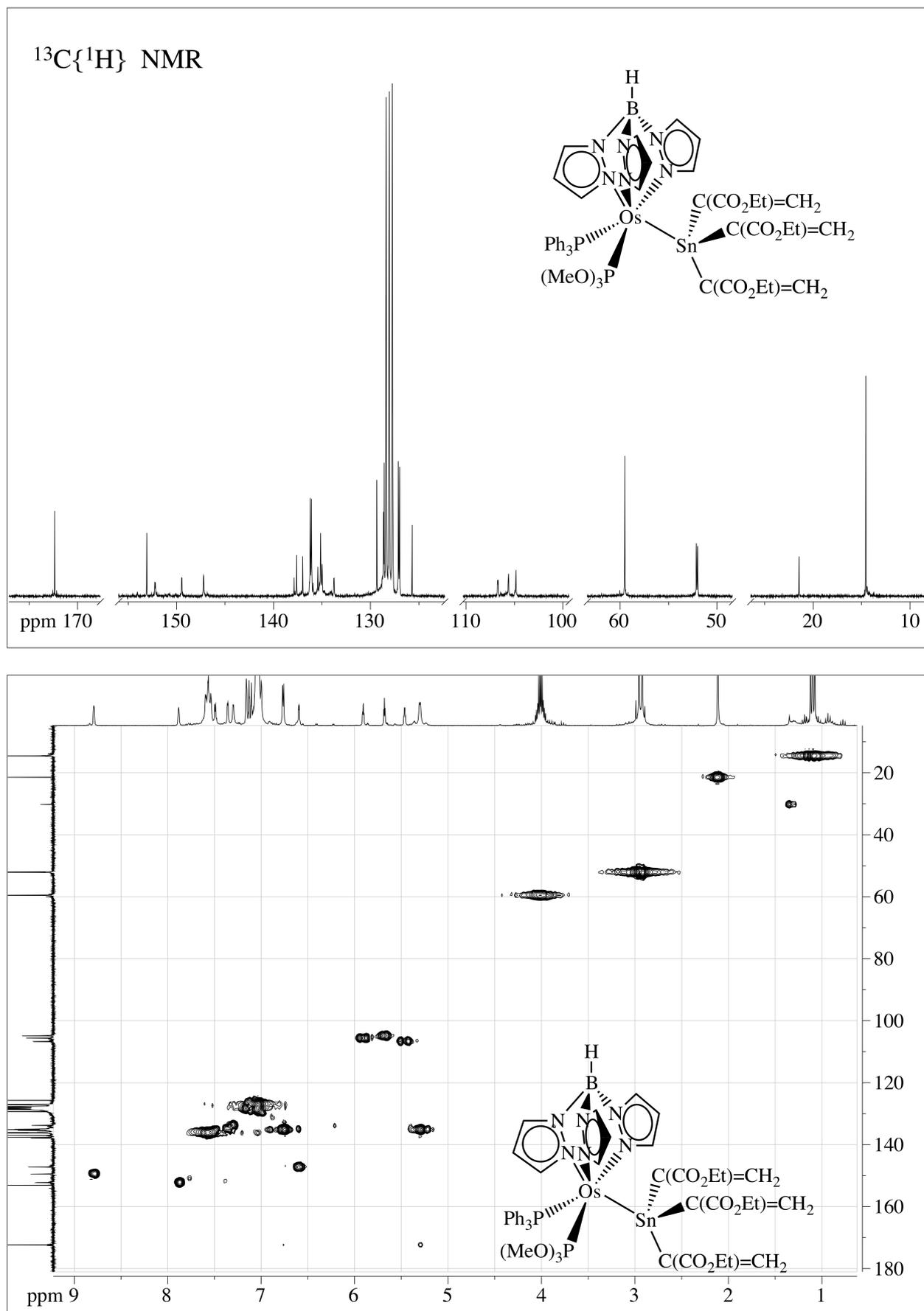


Fig.10 Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ed HMQC per il complesso 5b in benzene- d_6 a 298 K.

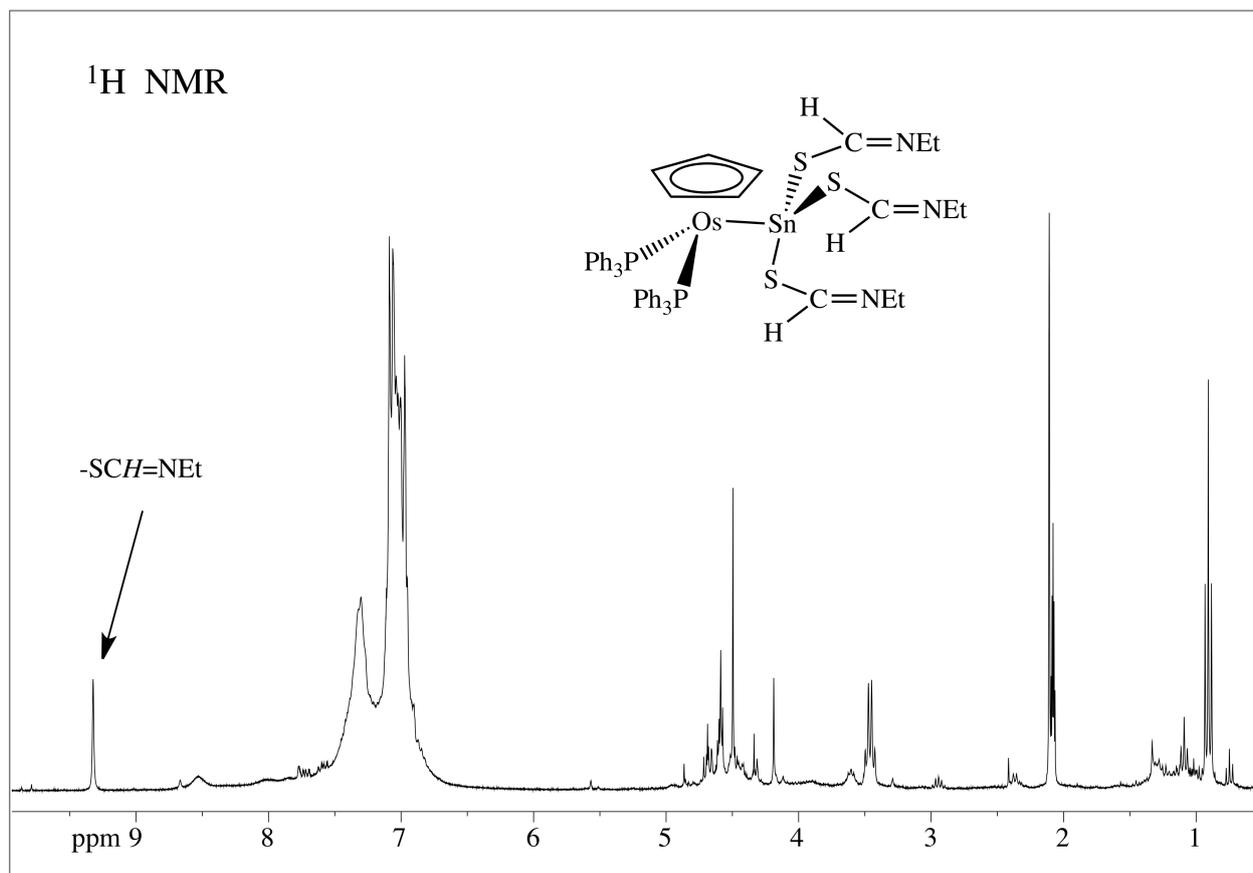


Fig. 11 Spettro ^1H NMR del complesso **7**, in toluene- d_8 a 298 K.

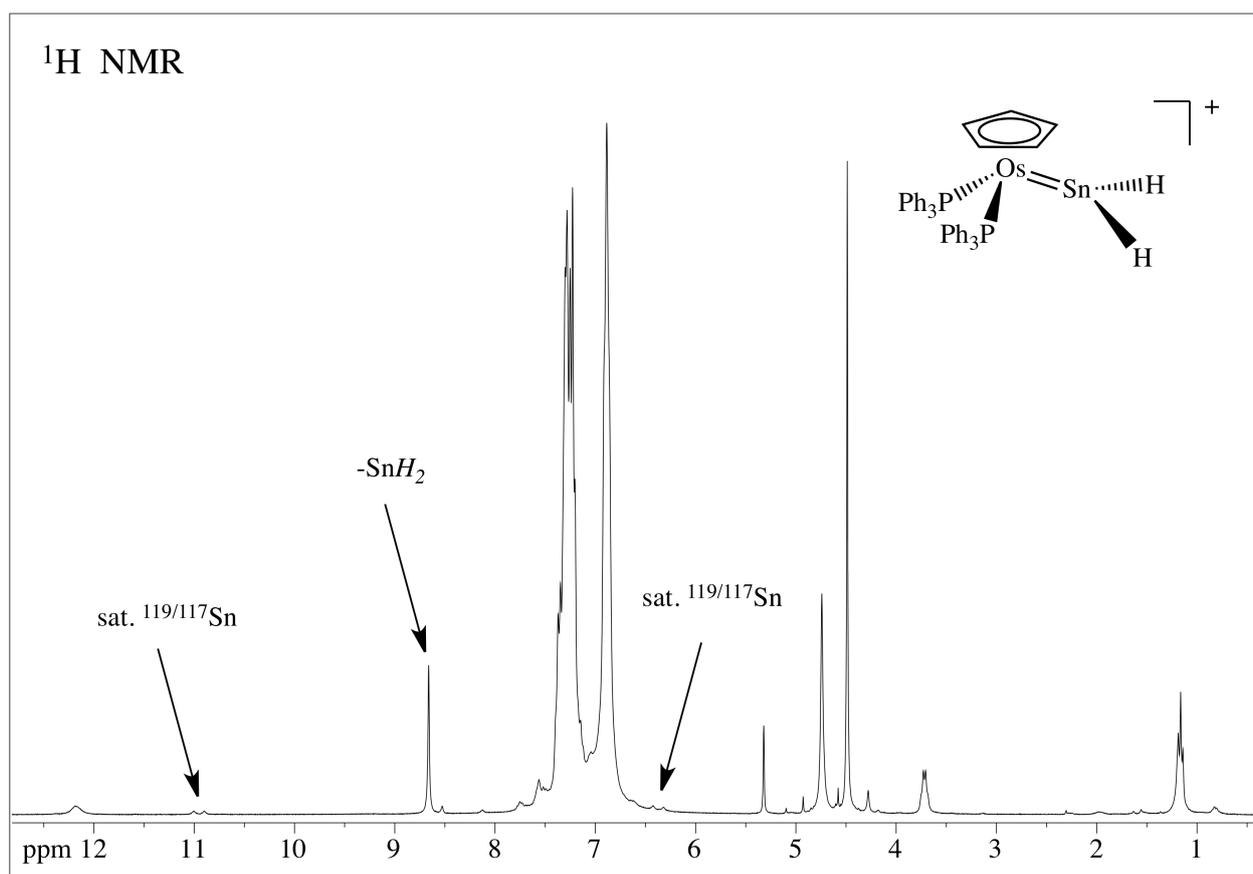
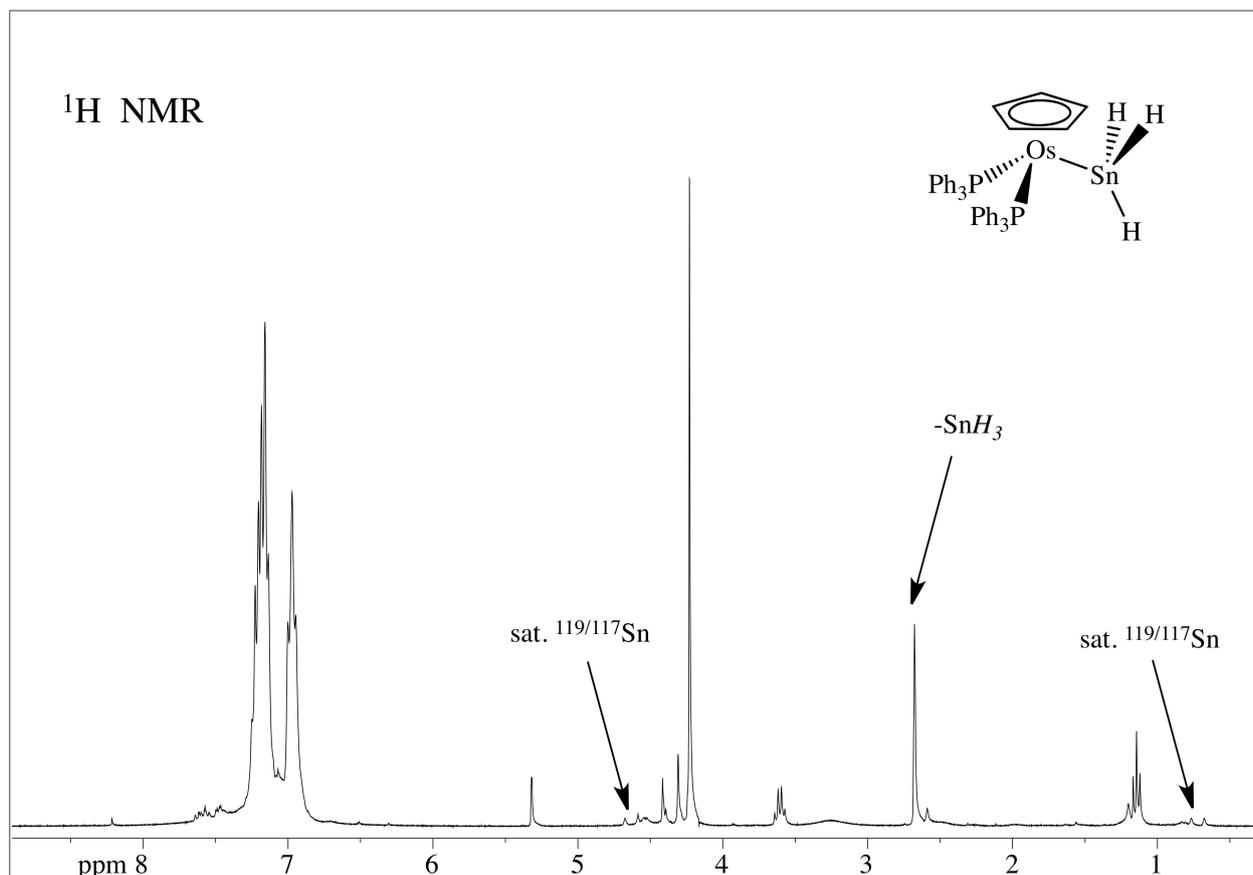


Fig. 12 Spettri ^1H NMR del complesso **2** in CD_2Cl_2 a 243 K, prima della protonazione con HOTf (sopra), e dopo la protonazione (sotto).

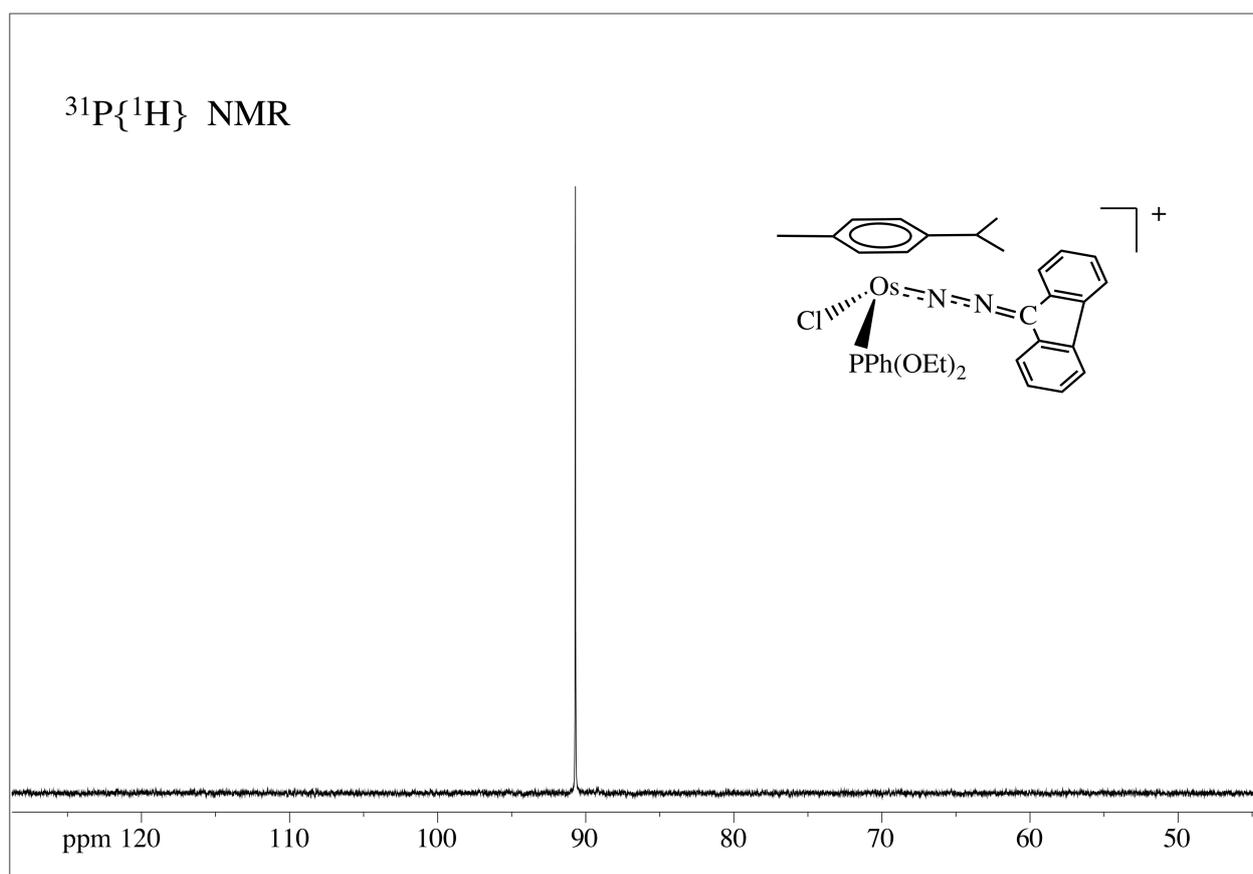
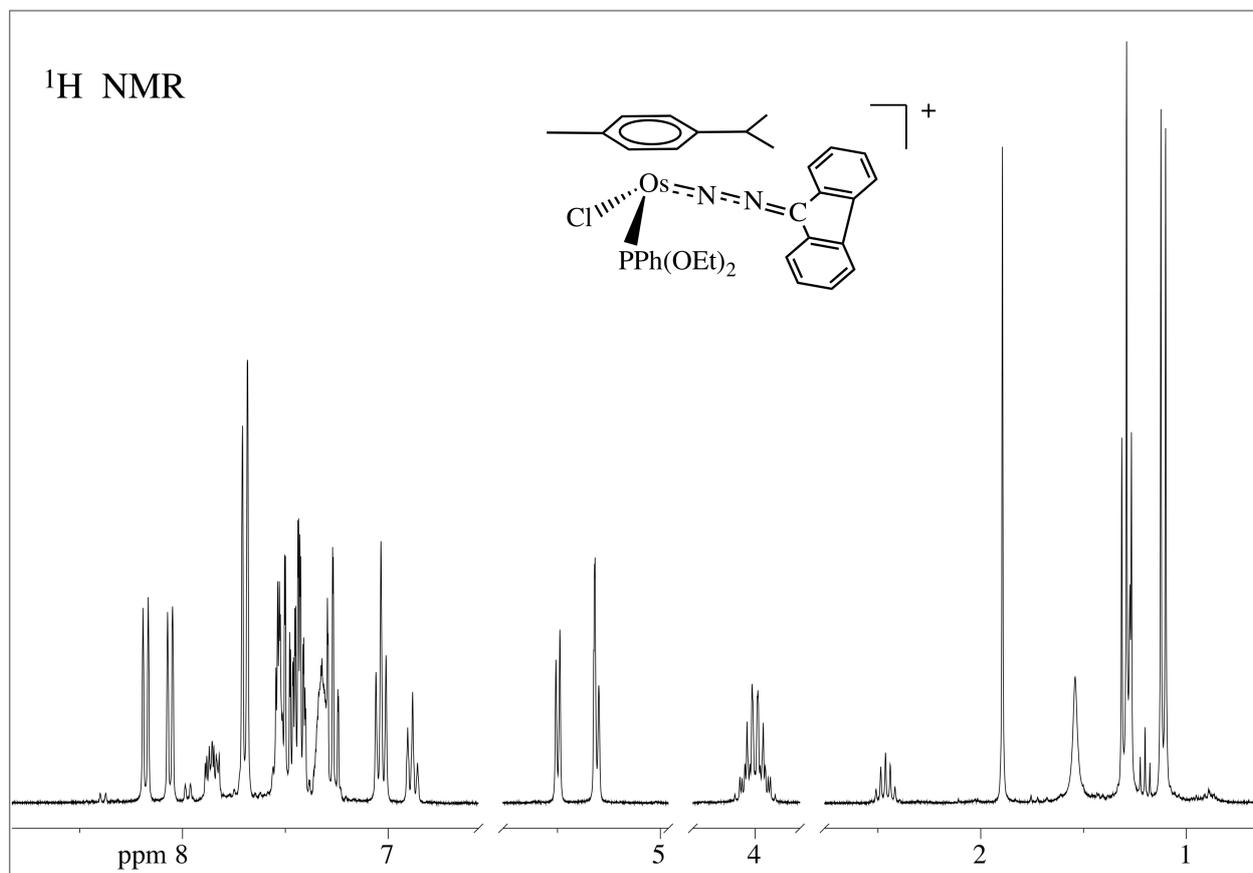


Fig. 13 Spettri ^1H NMR (sopra) e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (sotto) del complesso **12**, in CD_2Cl_2 a 298 K