

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA



**FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA**

TESI DI LAUREA

**PREPARAZIONE E REATTIVITÀ CON
NUCLEOFILI DI MONO E BIS
CIANAMMIDE COMPLESSI DELLA
TRIADE DEL FERRO**

Relatore: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN

Correlatore: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI

Laureando: CAIA ALFONSO

Matricola N. 810681

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Ai miei genitori

INDICE

1 – INTRODUZIONE	pag 2
1.1 La cianammide come legante	pag 3
1.2 I leganti fosfitici	pag 16
1.3 I leganti idrurici	pag 21
1.4 Scopo della tesi	pag 27
2 – PARTE SPERIMENTALE	pag 28
2.1 Reagenti	pag 29
2.2 Solventi	pag 29
2.3 Strumentazione	pag 30
2.4 Preparazione dei complessi precursori	pag 30
2.5 Preparazione di nuovi complessi	pag 36
3 – RISULTATI E DISCUSSIONE	pag 46
4 – BIBLIOGRAFIA	pag 72
5 – TABELLE	pag 74
6 – FIGURE DI APPENDICE	pag 93
Ringraziamenti	pag 102

1 – INTRODUZIONE

1.1 La cianammide come legante

La cianammide si può considerare come l'ammide dell'acido cianico o come il nitrile dell'acido carbammico. Questa semplice sostanza possiede notevole interesse sotto diversi aspetti. La presenza di un gruppo fortemente elettrone-attrattore, come il $-\text{CN}$, direttamente legato all'ammino-gruppo, conferisce a quest'ultimo caratteristiche debolmente acide. Sono infatti noti alcuni sali della cianammide con cationi diversi, come il sodio, il calcio, l'argento, ecc. Il più importante di questi è il sale bicalcico, normalmente chiamato calciocianammide, la cui sintesi è uno dei mezzi di fissazione dell'azoto atmosferico per la produzione di concimi azotati. Si realizza riscaldando al forno elettrico a 1000°C il carburo di calcio in corrente di azoto (**figura 18**):



Figura 18

La calciocianammide è la fonte più economica per ottenere la cianammide stessa. Essa può essere sintetizzata, ma con minor convenienza economica, dagli alogenuri di cianogeno che manifestano le proprietà degli alogenuri degli acidi se trattati con ammoniaca (**figura 19**):



Figura 19

Tornando al metodo principale di sintesi, essendo la calciocianammide un sale formato da acido debole, il semplice contatto con l'acqua fredda ne provoca l'idrolisi parziale a idrossido di calcio e cianammide monociclica, solubile in acqua, come evidenziato nella **figura 20**:



Figura 20

Per liberare la cianammide dal suo sale monocalcico occorre un acido più forte dell'acqua; basta tuttavia l'acido carbonico: in altri termini, per gorgogliamento di CO₂ nella soluzione precipita il carbonato di calcio e si ottiene una soluzione acquosa di cianammide libera (**figura 21**):



Figura 21

Il prodotto tecnico ha circa il 70% di calciocianammide ed è nero perché contiene come grafite il carbonio liberatosi durante la reazione.

Dallo studio dello spettro di assorbimento nell'ultravioletto è stato dimostrato che nelle sue soluzioni non acquose si ha un equilibrio fra le due forme tautomere, indicato in **figura 22**:

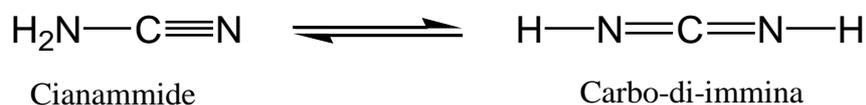


Figura 22

La cianammide pura, allo stato cristallino, può essere ottenuta con vari artifici sui quali non è opportuno soffermarsi; certo non si può avere per brutale eliminazione dell'acqua dalle sue soluzioni. I cristalli formati sono incolori e altamente solubili in acqua, alcool ed etere.

La cianammide è un composto estremamente reattivo, il cui gruppo -CN risulta molto attivato ai fini delle reazioni di polimerizzazione. Con gli acidi forti concentrati forma sali (ad esempio H₂NCN · 2 HCl) completamente idrolizzati dall'acqua. La cianammide in acqua può infatti dar luogo, in maggiore o minore misura, in funzione del valore del pH, della temperatura e della concentrazione della soluzione, le due seguenti reazioni, mostrate in **figura 23**:

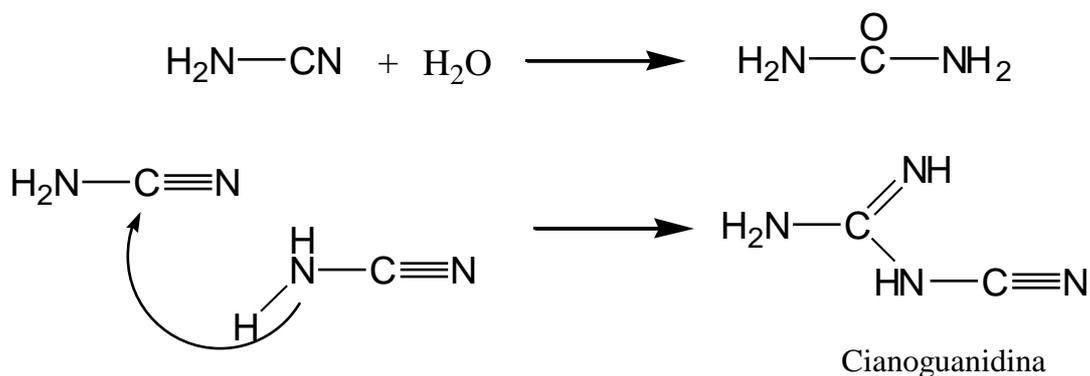


Figura 23

Si può quindi ottenere urea, oppure una sostanza chiamata cianoguanidina o dicianidamide, originata dalla dimerizzazione di due moli di cianammide.

Infatti una molecola di cianammide agisce da nucleofilo con il suo azoto amminico sul carbonio elettrofilo del gruppo nitrilico di un'altra molecola. La cianoguanidina, solido cristallino incolore che fonde a 209°C, si prepara più facilmente riscaldando le soluzioni acquose di cianammide. Essa dà sali complessi insolubili con il rame e il nichel.

Al gruppo CN della cianammide possono inoltre legarsi altre sostanze come alcali, ammine idrogeno solforato, ecc. Importante sul piano tecnico è quest'ultima reazione, che porta all'anologo solforato dell'urea, cioè la tiourea (**figura 24**):

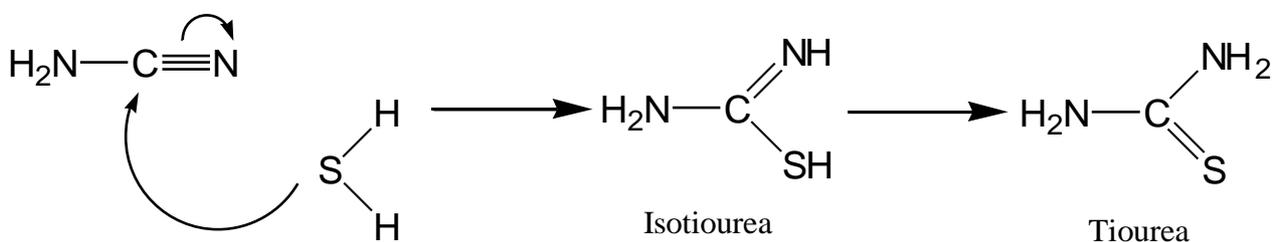


Figura 24

In altre condizioni (ad esempio ad alte temperature o in fase vapore) la cianammide trimerizza, originando un composto ciclico di notevole importanza pratica per l'ottenimento di resine, la melammina (2,4,6-triammino-1,3,5-triazina), indicata in **figura 25**:

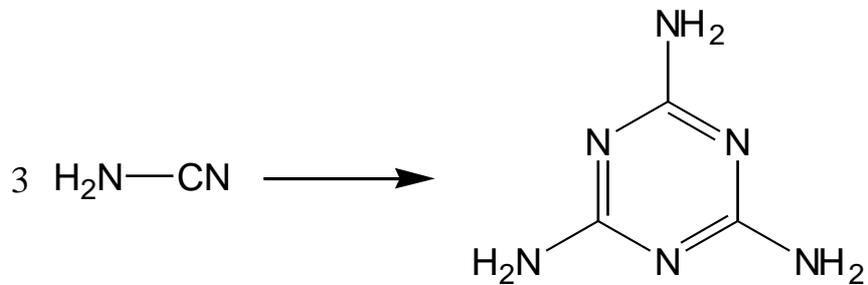


Figura 25

La formazione di melammina è un esempio delle molte reazioni che sfruttano la bifunzionalità della cianammide per ottenere eterocicli; per questa via si ottengono numerosi farmaci come l'Imatinib, derivato della 2-fenilamminopiridina, usato per il trattamento di certi tipi di cancro (**figura 26**):

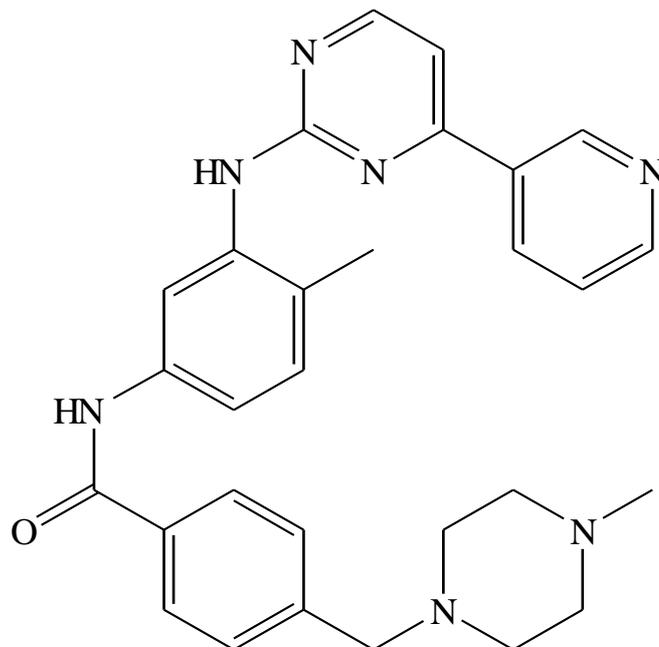


Figura 26

e prodotti agrochimici come l'erbicida amitrol (3-ammino-1,2,4-triazolo), mostrato in **figura 27**:

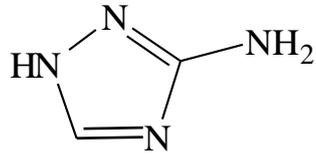


Figura 27

Altri farmaci con strutture derivate dalla cianammide sono il minoxidil (usato per combattere la caduta dei capelli), in **figura 28**:

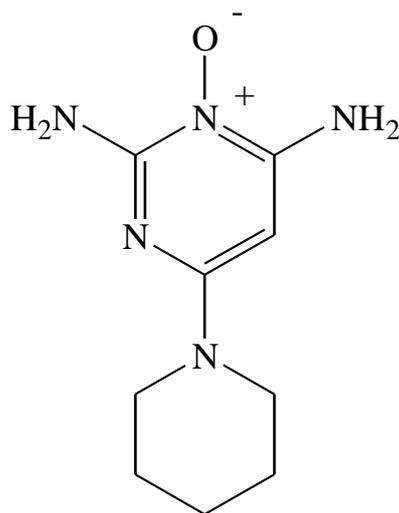


Figura 28

e gli antielmintici albendazolo (**figura 29**):

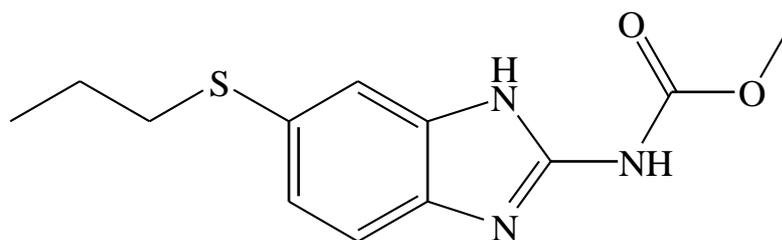


Figura 29

flubendazolo e mebendazolo.

Esistono ulteriori reazioni di polimerizzazione della cianammide:

- a) Formazione di urea per attacco nucleofilo di acqua in presenza di acidi minerali (**figura 30**)

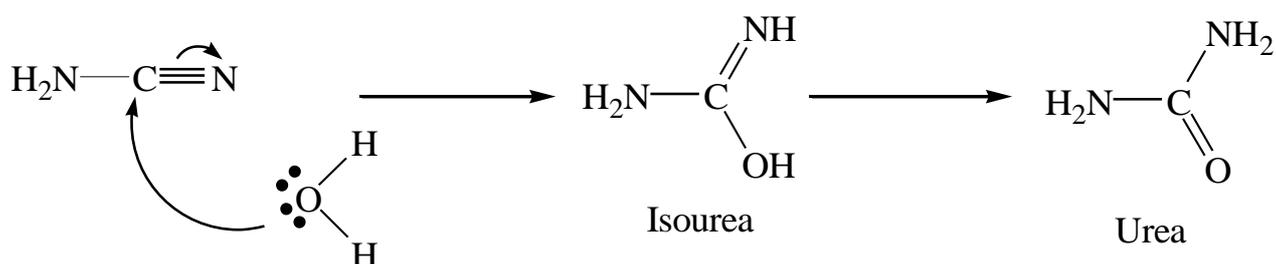


Figura 30

- b) Formazione di guanidina per attacco nucleofilo di NH_3 e formazione di derivati della guanidina per attacco di ammine o altri composti con gruppo amminico (**figura 31**):

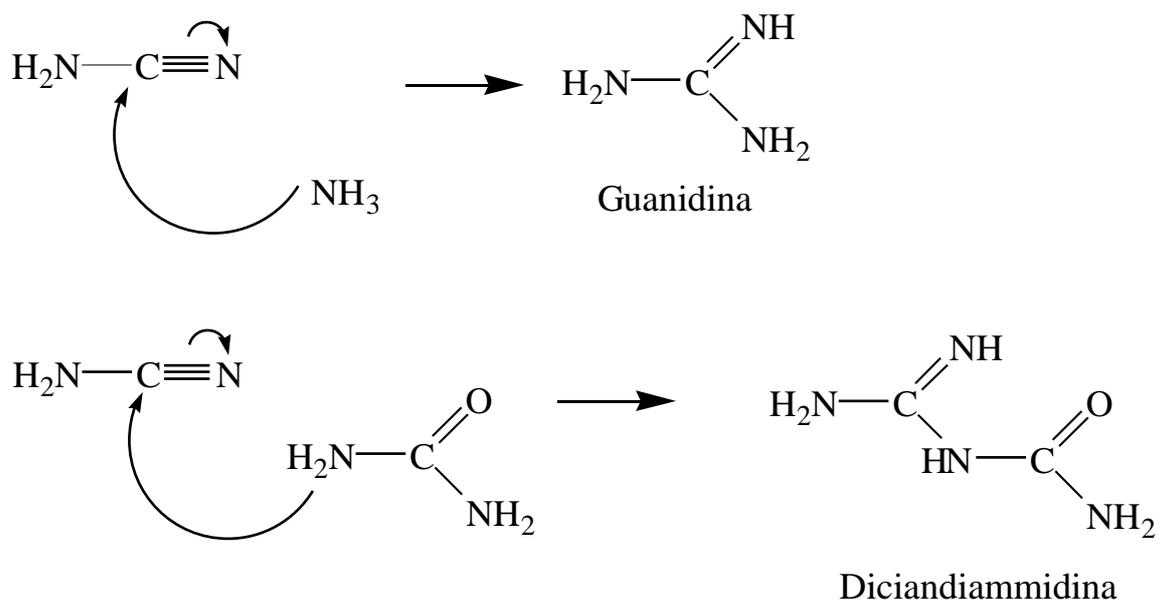


Figura 31

Ha interesse pratico il fatto che, per le reazioni sopra citate, molto spesso non è necessario isolare prima la cianammide. Così ad esempio per preparare la tiourea basta sospendere la calciocianammide in una soluzione di solfuro di calcio e far passare una corrente di CO₂. Precipita così il CaCO₃ e si liberano la cianammide e l'acido solfidrico che subito reagiscono tra di loro.

Le cianammidi sono state scoperte in diverse molecole bioattive. La più semplice di esse, H₂NCN, è prodotta in natura ed è un inibitrice dell'aldeide-deidrogenasi, la quale blocca il metabolismo dell'etanolo allo stadio dell'acetaldeide. Per tale ragione è utilizzata nel trattamento dell'alcolismo.

Inoltre la cianammide è stata rilevata negli spazi interstellari, ed è considerata un'importante molecola nella chimica prebiotica. Nelle specifiche condizioni dello spazio, irradiazione UV o catalisi acquosa a bassa temperature, essa tautomerizza a carbodiimmide (**figura 32**):

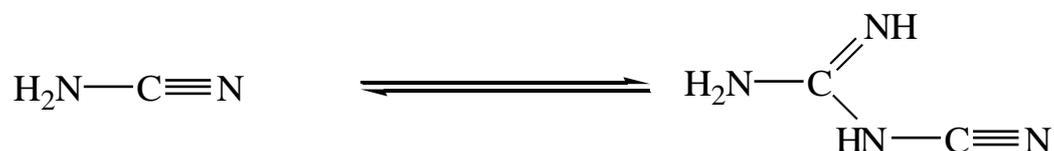


Figura 32

Quest' ultima potrebbe catalizzare la formazione di peptidi dagli amminoacidi, dato il suo carattere deidratante. La condensazione della cianammide con α -idrossi-aldeidi è stata proposta come una possibile via di sintesi prebiotica di nucleosidi del tipo della citosina (**figura 33**):

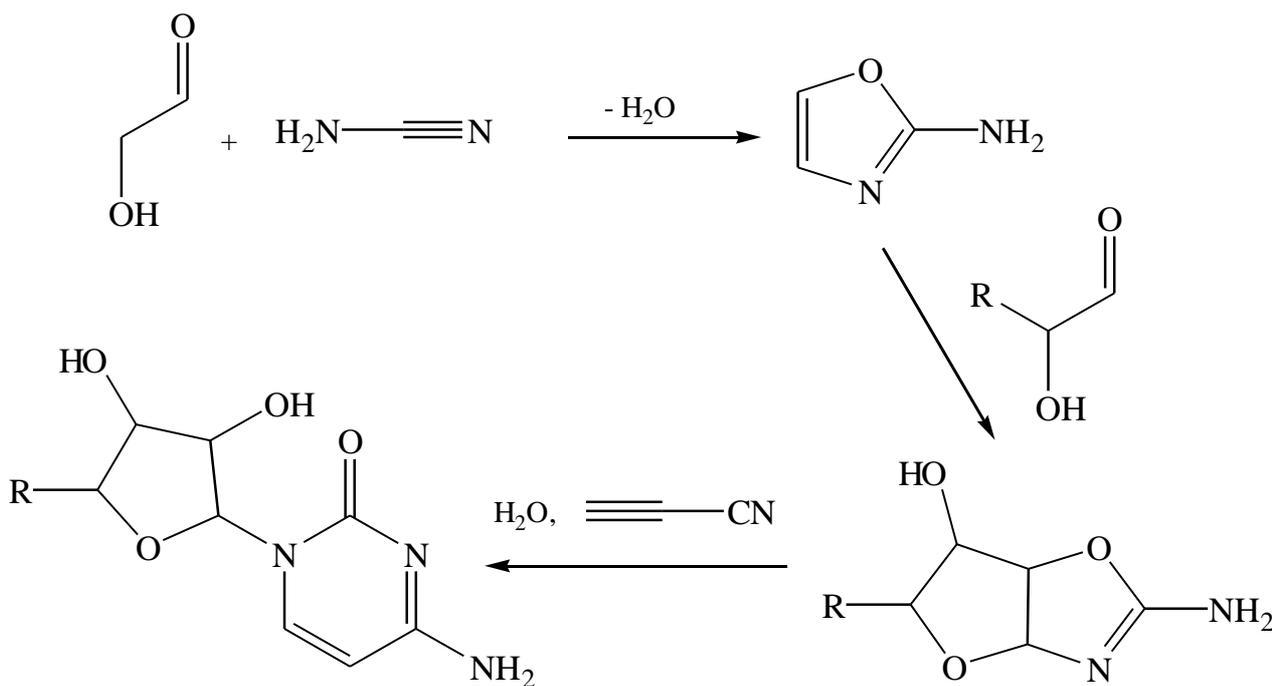


Figura 33

Queste reazioni enzimatiche il più delle volte coinvolgono il legame tra cianammide o le sue basi coniugate e il centro metallico, cosicchè risulta interessante lo studio del legame e della reattività della cianammide coordinata.

La cianammide forma cristalli incolori e inodori che tendono a deliquescere. La sostanza è altamente solubile in acqua, molto solubile in solventi organici polari e poco solubili in solventi apolari. Reagisce esotermicamente con acidi, basi e a temperature maggiori di 40°C con la formazione di cianoguanidina (dimerizzazione).

Lo studio delle cianammidi come legante è un importante area di ricerca in chimica di coordinazione. I primi articoli sul loro utilizzo come leganti risalgono agli anni '60. Possedendo caratteristiche uniche di ridotto ingombro sterico, multiple modalità di legame e π -coniugazione, queste hanno permesso la sintesi di diversi complessi mono- e polinucleari consentendo poi di indagare in dettaglio le caratteristiche chimiche e spettroscopiche. Le applicazioni relative alle cianammidi come "building block" per la sintesi di specie organometalliche possono essere divise in due categorie, a seconda della presenza o dell'assenza di sostituenti sull'atomo di azoto. In

generale, cianammidi mono- e di sostituite si comportano come leganti monodentati, legandosi al metallo attraverso il gruppo nitrilico, mentre cianammidi non sostituite agiscono più spesso come leganti bidentati.

I primi risultati ottenuti riguardo a cianammido complessi sono stati riportati nel 1962 da Bock nella reazione di dialchilcianammidi con un eccesso di $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Venne ottenuto un solido arancione sensibile all'aria e postulato come il dimero riportato in **figura 34**:

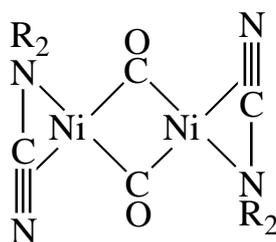


Figura 34

I dati spettroscopici confermarono la struttura proposta in cui il metallo coordina il doppietto dell'azoto amminico e gli elettroni π del triplo legame CN.

Nel 1966 Kogmann e Mattes pubblicarono la struttura cristallina di un complesso Ni-piperidin- μ -cianammide, in cui ogni cianammide congiunge due atomi di Ni formando un legame N- σ con un atomo di Ni e un legame CN- π all'altro Ni, come riportato in **figura 35**:

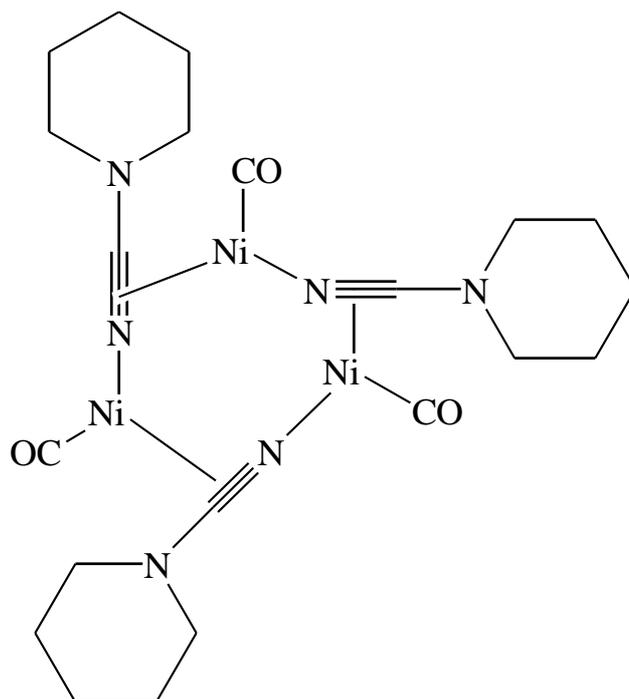


Figura 35

Complessi misti cianammido e carbonili di Cr e Mo sono stati sintetizzati da Bock e Dieck. In tali complessi il legante cianammido è coordinato come σ -donatore con debole π -retrodonazione e nessuna proprietà di legante a ponte (**figura 36**):

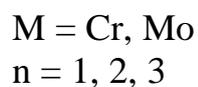
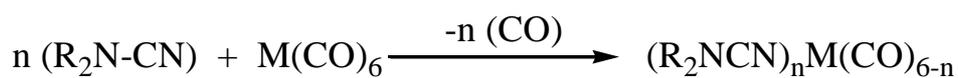


Figura 36

Complessi di questo tipo sono stati caratterizzati strutturalmente da Fischer nel 1978.

La cianoguanidina (dicianammide) [cgne] è una molecola interessante sia da un punto di vista biologico che chimico, essendo largamente utilizzata come legante dei “later transition metals”

nella sintesi di composti di coordinazione. La sua struttura allo stato solido ha attirato l'attenzione dei chimici già all'inizio del XX° secolo ed ha portato a diversi studi sia teorici che sperimentali. Le peculiarità strutturali osservate nella lunghezza dei diversi legami C-N (escludendo il gruppo nitrilico), che sono molto simili e le cui distanze di legame sono intermedie tra legame singolo e doppio possono essere spiegate assumendo la coesistenza di entrambe le forme tautomeriche immino (I) e ammino (II), evidenziate in **figura 37**:

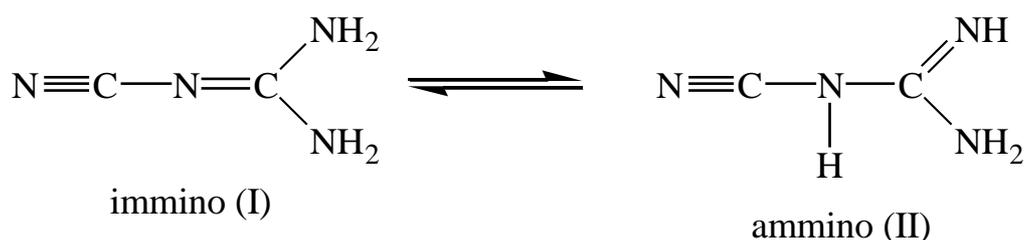


Figura 37

Sebbene allo stato solido, la forma predominante dovrebbe essere il tautomero immino, teoricamente più stabile, la dissoluzione della cianoguanidina in solventi appropriati rivela la presenza di entrambi i tautomeri all'equilibrio. La risonanza tra le due forme permette la formazione di complessi stabili sia con “early” che con “late transition metals”. In aggiunta le strutture poco ingombrate possono essere considerate vantaggiose nell'incorporazione in sistemi polimetallici congestionati (**figura 38**):

o da “half-sandwich” complessi di Co. La formazione di sali cianamidici (uree, isouree e guanidine altamente sostituite) è catalizzata da acidi di Lewis (SbCl₅, FeCl₃).

Leganti cianamidici bidentati partecipano in diverse reazioni organometalliche. Risultati pubblicati includono:

- scissione metallo-centrata della cianammide
- idrogenazione di sistemi NCN
- deidrogenazione da complessi elettrone-ricchi di Mo(0) e W(0)
- deprotonazione o deamminazione della cianoguanidina per dare derivati NCNC(NH)NH₂⁻ o NCNCN⁻
- formazione di cianammido complessi NCNR₂ (R=Me, Et) con precursori di Fe(II) e Pt(II)

Sono state inoltre riportate reazioni di dialchilcianammido complessi [(NH₃)₅Co^{III}NCNMe₂]³⁺ e cis- o trans-[Pt^{II}Cl₂(NCNR)₂] (R=Me₂, Et₂, C₅H₁₀) con NH₃ per generare i corrispondenti guanidin-complessi.

Da ultimo sono stati ottenuti dei cianammido- o cianoguanidin-complessi del tipo:

- i) trans-[ReL(CNR)(dppe)₂][BF₄] (L = NCNH₂ ; NCNC(NH₂)₂ R = Me ; Bu dppe = Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) per reazione dell’isociano complesso trans-[ReCl(CNR)(dppe)₂] con l’appropriata cianammide (L) in presenza di Tl[BF₄];

- ii) cis-[(PPh₃)₂Pt(NHC(OMe)=NC(NH₂)=NH)][BPh₄] che presenta un azametallociclo derivato dall’addizione nucleofila, promossa dal metallo, del MeOH al gruppo ciano di un legante cianoguanidinico, seguito da deprotonazione del frammento guanidinico il quale chela il metallo (**figura 39**):

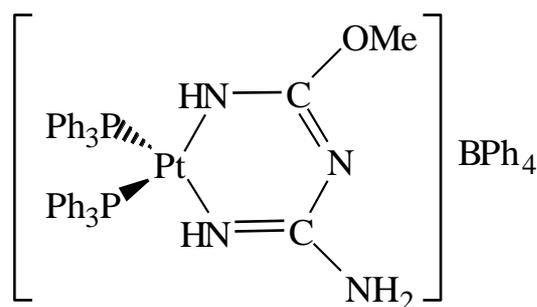


Figura 39

iii) $\text{trans-}[\text{FeH}(\text{L})(\text{dppe})_2][\text{BF}_4]$ (L = NCNH_2 ; NCNMe_2 ; NCNEt_2 ; $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$)

In tali complessi, soprattutto quelli di Pt, cianoguanidina e diorganocianammidi NCNR_2 (R = Me, Et) sono attivate attraverso attacco nucleofilo da parte di alcoli od ossime per ottenere azametallacikli a 5 centri (catalizzata da Cu^{2+}) o a 6 centri (catalizzata da Ag^+).

Nonostante gli studi sui complessi cianamidici e cianoguanidinici siano iniziati molti anni fa, i dati riportati in letteratura sono ancora relativamente pochi, soprattutto per i metalli della triade del ferro (Fe, Ru, Os). Infatti, in contrasto con i dati sui nitrili complessi, la chimica dei complessi cianamidici è stata pochissimo sviluppata per questi metalli e molte proprietà non sono state ancora completamente comprese.

Abbiamo quindi pensato di iniziare uno studio sistematico sulla chimica di coordinazione di cianammide e cianoguanidina dei metalli della triade del ferro impiegando come leganti ancillari fosfiti monodentati e idruri il cui comportamento come leganti è qui brevemente riportato.

1.2 I leganti fosfitici

I leganti fosfitici (PR_3) sono leganti neutri a $2e^-$ (quindi di tipo L). Essi sono leganti soft adatti a stabilizzare una gran varietà di composti e offrono l'importantissima possibilità di poterne ampiamente modulare le caratteristiche steriche ed elettroniche scegliendo opportunamente i sostituenti R. Soprattutto per questa caratteristica continuano ad essere tuttora i leganti spettatori più diffusamente utilizzati in chimica organometallica ed in catalisi omogenea.

Essendo dotate di un doppietto solitario, i fosfiti sono dei σ -donatori. Tuttavia sono in grado anche di agire da π -accettori, utilizzando allo scopo l'orbitale di opportuna simmetria σ^* P-R. La capacità π -accettrice è perciò strettamente dipendente dalla natura di R e segue il seguente ordine riportato in **figura 1**:

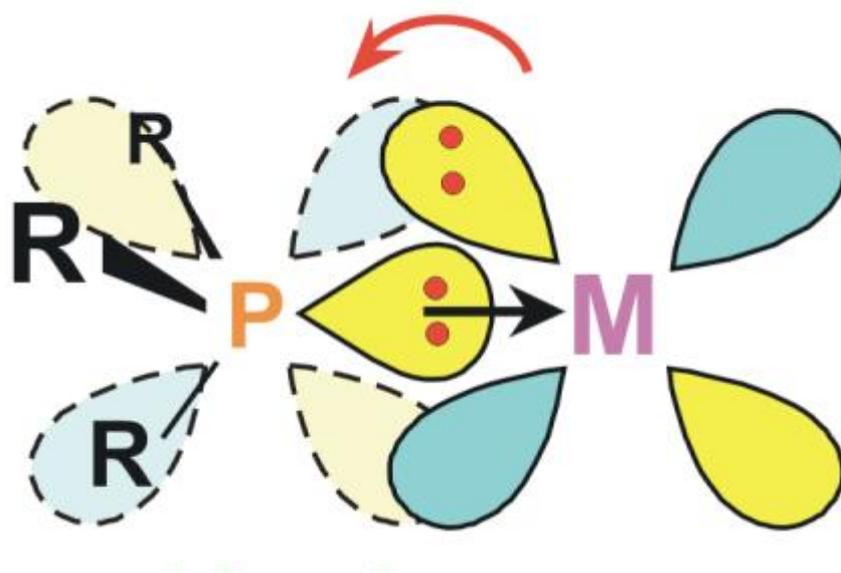
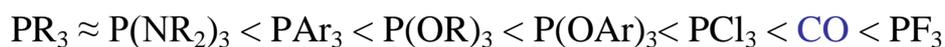


Figura 1

I leganti fosfitici vengono classificati in base a diversi parametri, in primo luogo i parametri elettronici. Nel 1977 Chad Tolman (Dupont Chemicals) pubblicò un articolo riguardante i metodi che aveva sviluppato per classificare una gran varietà di leganti fosfitici in termini di abilità elettron-donatrice e ingombro sterico (*Chemical Reviews*, 1977, vol 77, pag. 313-348).

L'abilità elettron-donatrice di un legante fosfitico fu determinata facendo reagire un equivalente di fosfito (monodentato) con $Ni(CO)_4$ per dare un complesso $Ni(CO)_3P$ (**figura 2**). Egli poi misurò la frequenza di stiramento IR ν_{CO} del carbonile del complesso $Ni(CO)_3P$, convenzionalmente indicata come TEP (Tolman Electronic Parameter). Maggiore è la densità elettronica donata dal legante fosfitico al centro metallico, maggiore sarà la π -retrodonazione verso i leganti CO,

indebolendo così il triplo legame CO, e di conseguenza abbassando la frequenza di stiramento IR

ν_{CO} .

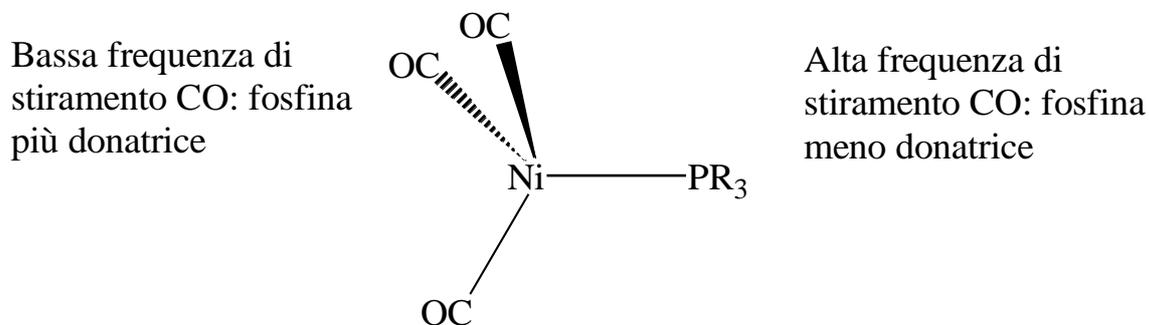
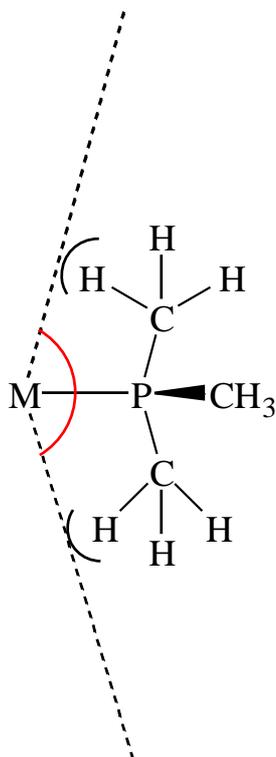


Figura 2

In secondo luogo vennero considerati i parametri sterici ove quello più utilizzato è l'angolo conico

θ che misura lo spazio occupato dal legante attorno al centro metallico (**figura 3**):



	ν (TEP), cm^{-1}	Θ ($^\circ$)
P(OMe)₃	2079,5	107
P(OEt)₃	2076,3	109

Figura 3

I fosfiti P(OMe)₃ e P(OEt)₃ sono σ -donatori relativamente poveri, ma possono essere buoni leganti π -accettori.

Generalmente i fosfiti tendono ad orientarsi in posizione trans per minimizzare le interazioni steriche. Leganti chelati usualmente si coordinano in posizione cis.

I leganti fosfitici sono principalmente sintetizzati attraverso due metodi, per addizione radicale di olefine alle fosfine, o per sostituzione nucleofila di alogenuro-fosfine con reagenti di Grignard o composti organo-litio, come mostrato in **figura 4**:

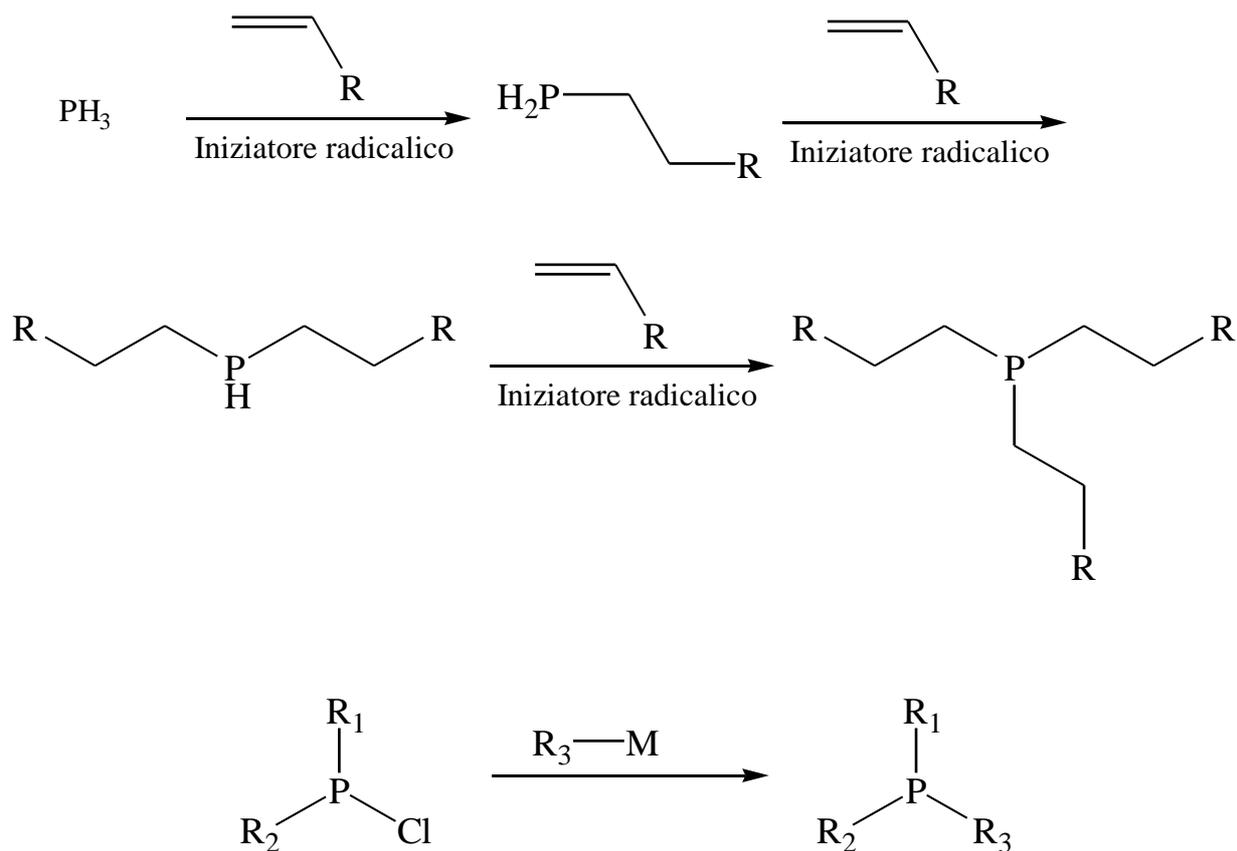


Figura 4

Tali metodi permettono di sintetizzare una larga varietà di leganti fosfitici con differenti proprietà. A causa dei tre sostituenti R, la geometria tetraedrica è quella più plausibile e versatile fra tutti i leganti donatori a $2e^-$. La variazione dei 3 gruppi R può causare:

- Notevoli cambiamenti nelle proprietà donatrici/accettrici del fosfito (da eccellente donatore/povero π -accettore a povero donatore/eccellente π -accettore)
- Notevoli cambiamenti nel profilo sterico del fosfito
- Generazione di un gran numero di polifosfiti polidentati (bis-, tris-, tetra-, penta-, ed esa-fosfino che possono adottare specifiche geometrie di coordinazione (**figura 5**):

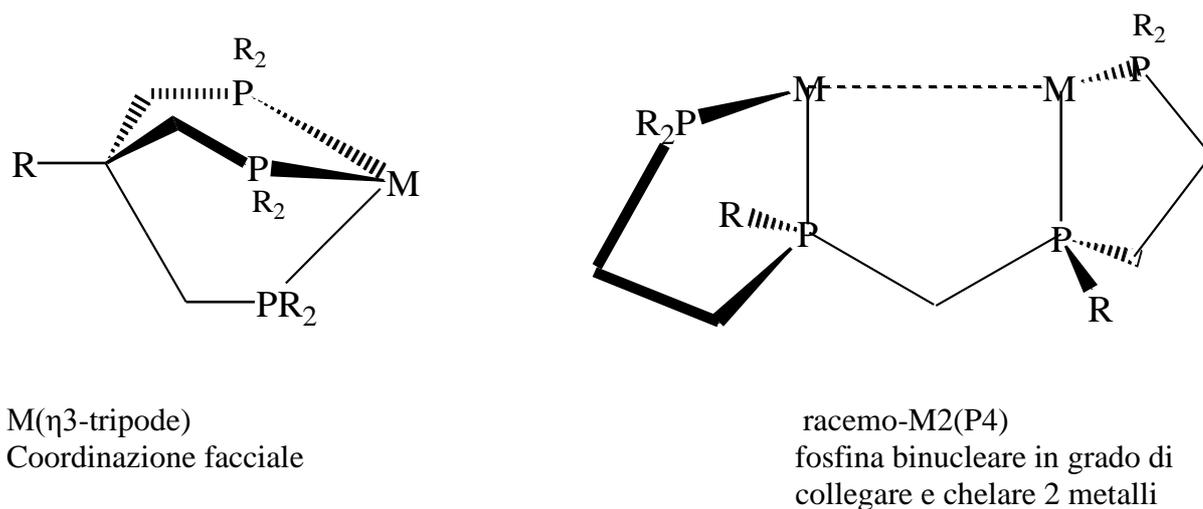


Figura 5

1.3 I leganti idrurici

Gli idruri sono un classe estremamente importante di leganti nei complessi di metalli di transizione poiché essi sono utili come precursori, sia nella sintesi che nella catalisi, per diversi leganti organici ad esempio olefine e alchini nelle reazioni di inserzione (**figura 6**):

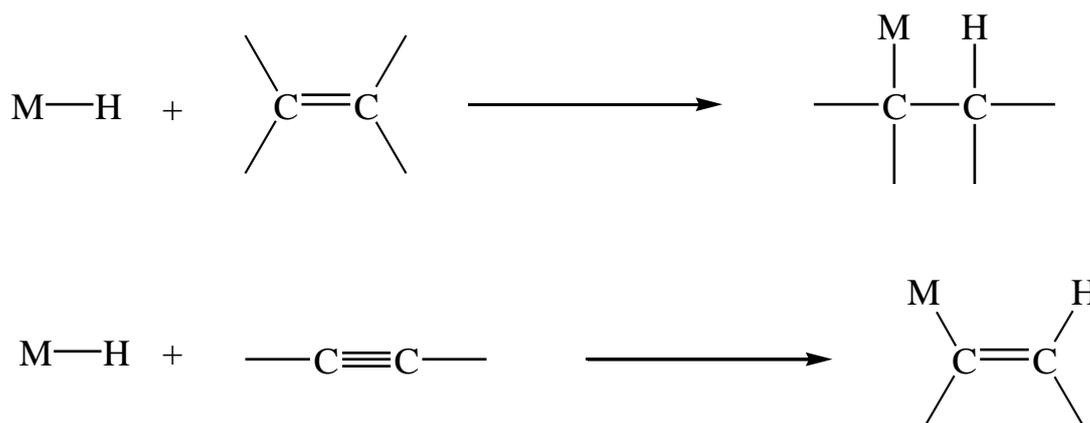


Figura 6

Formalmente si considera il legante idrurico come un anione H^- quindi come un donatore anionico a $2e^-$ o legante di tipo X. L'idruro è un legante "soft" perciò i complessi stabili contengono leganti ancillari di tipo "soft" come fosfine (ad esempio $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4]$) o ciclopentadienili ($[\text{WH}_2(\text{Cp})_2]$).

I complessi idrurici più stabili si trovano nella terza serie di transizione (Re, Os, Ir, Pt) mentre quelli della prima spesso si decompongono per eliminazione di H^+ , H_2 , o HX .

La sintesi degli idruro complessi può avvenire attraverso 4 metodi:

Reazione con H_2

Addizione ossidativa di H_2

Questo tipo di reazione produce un diidruro complesso (**figura 7**):

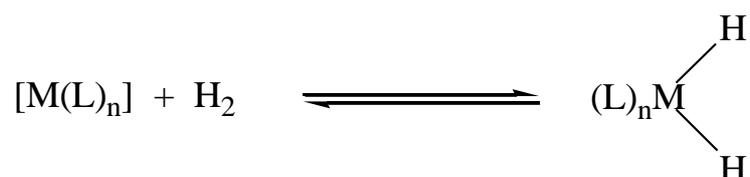


Figura 7

La reazione è di evidente importanza nell'idrogenazione catalitica.

Alcuni esempi sono riportati in **figura 8**:

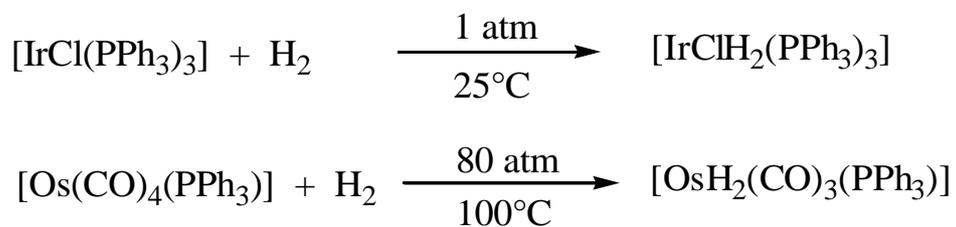
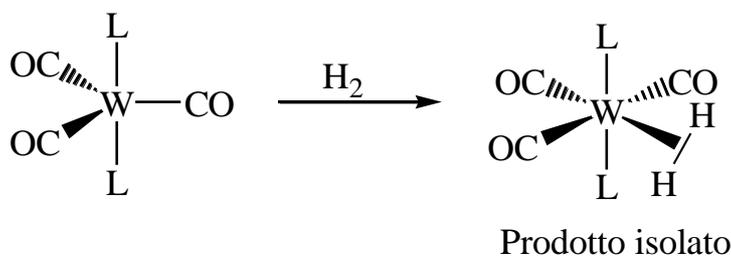


Figura 8

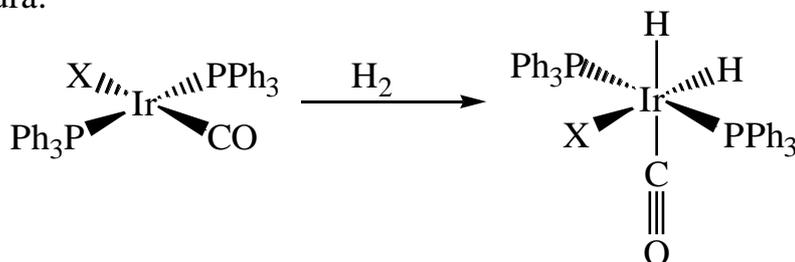
Il meccanismo di reazione, supportato da dati sperimentali, e la prova della struttura del prodotto ottenuto sono riportate in **figura 9**:



Prova del meccanismo:



Prova della struttura:



All' IR sono presenti 2 bande di "stretching" M-H (una s.simmetrico e una s.asimmetrico). Se il prodotto avesse gli idruri in posizione trans ci si aspetterebbe una sola banda di "stretching" asimmetrico.

Figura 9

Il meccanismo concertato è tipico di substrati apolari. Una reazione simile si ha anche con l'addizione ossidativa di legami C-H.

La formazione di un di-idrogeno complesso può essere considerata come un "arrested oxidative addition" di H₂. Questo tipo di attivazione da parte di H₂ avviene quando l'addizione ossidativa è sfavorita. Sia fattori elettronici che sterici possono sfavorire l'addizione ossidativa. A titolo di esempio, i leganti carbonilici nel complesso della figura seguente (**figura 10**) stabilizzano bassi stati di ossidazione poiché sono forti π-accettori. Una struttura ottaedrica come un W d⁶ si accorda bene con tale richiesta elettronica:

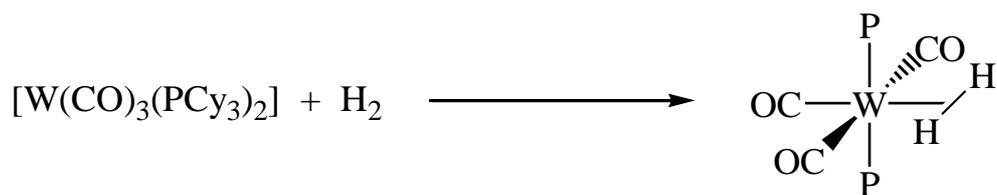


Figura 10

Idrogenolisi

L'idrogenolisi porta ad un complesso mono-idrurico come mostrato nella reazione riportata in **figura 11**:

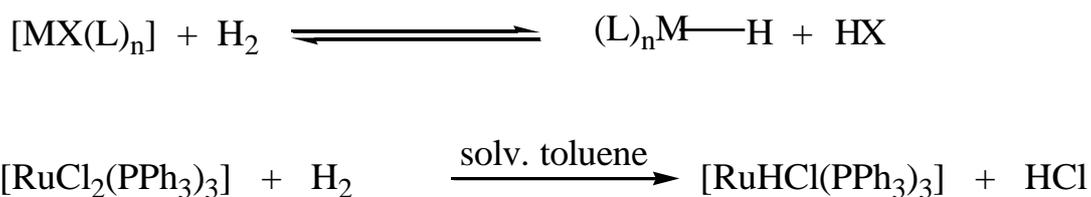


Figura 11

Attivazione da H₂ eterolitica

Questo tipo di reazione porta a un complesso mono-idrurico come mostrato in **figura 12**:

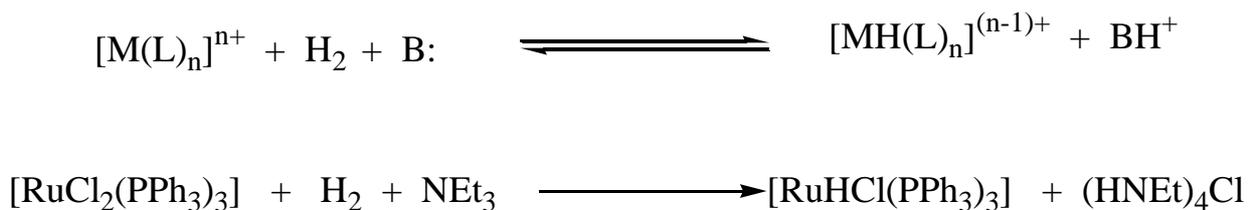


Figura 12

Attivazione da H₂ omolitica

Anche questo tipo di reazione porta a un complesso mono-idrurico (**figura 13**):

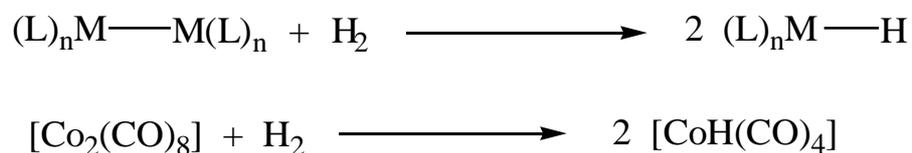


Figura 13

Addizione ossidativa di H⁺

Alcuni esempi di questo tipo di reazione sono riportati nella figura seguente (**figura 14**):

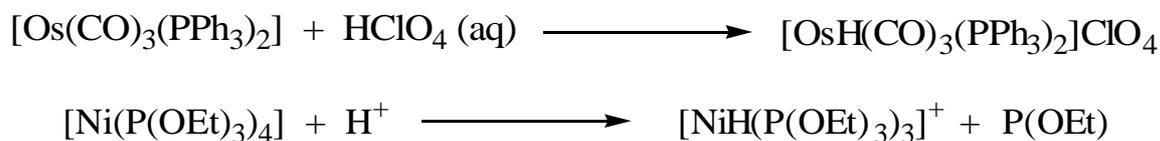


Figura 14

Reazione con un generatore di idruro

Alcuni esempi di questo tipo di reazione sono riportati nella figura seguente (**figura 15**):

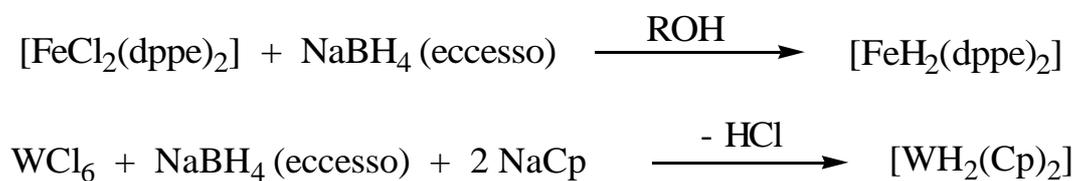


Figura 15

β-eliminazione

Un esempio di β-eliminazione di un complesso “half-sandwich” di ferro è riportato nella figura seguente (**figura 16**):

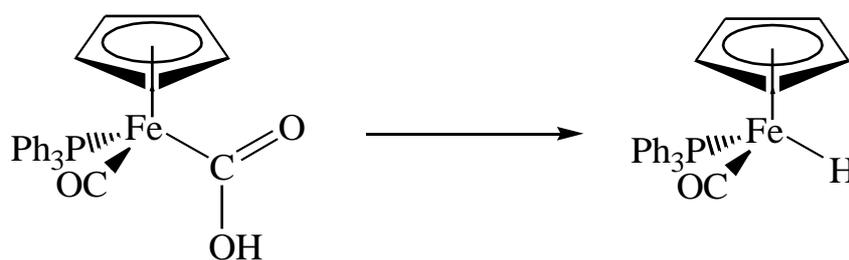


Figura 16

I leganti idrurici danno luogo a reazioni di inserzione di olefine e alchini, come mostrato nel ciclo catalitico della **figura 17**:

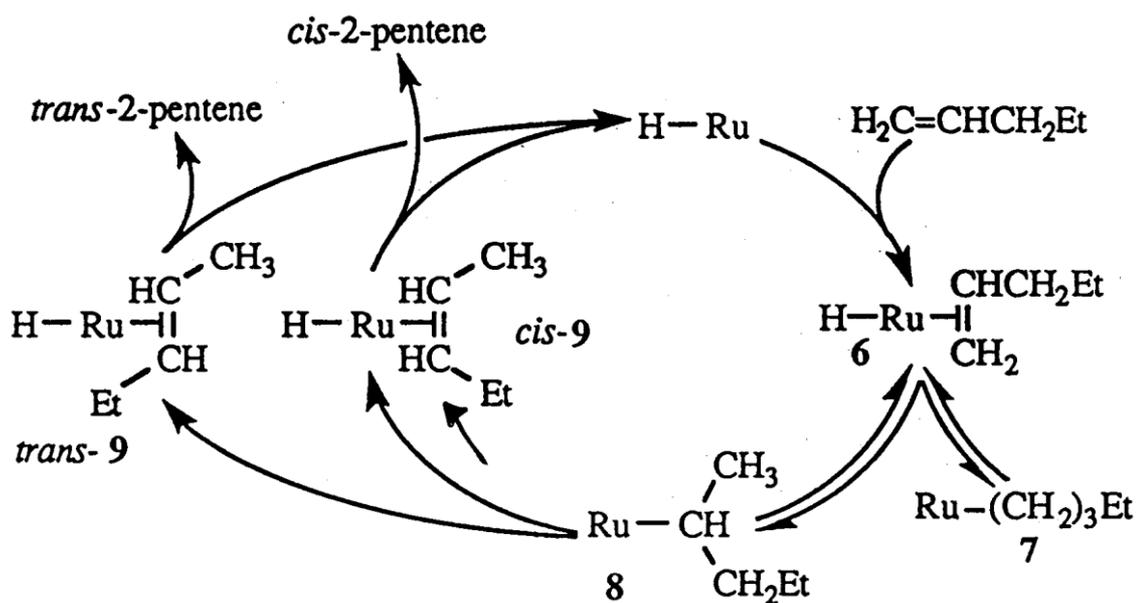


Figura 17. Ciclo catalitico per l'isomerizzazione dell' 1-pentene da cis- a trans-2-pentene da parte del complesso $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$. I leganti cloruro e fosfinici sono stati omessi per chiarezza.

1.4 Scopo della tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio di laurea si occupa da vari anni della sintesi e della reattività di complessi della triade del ferro con leganti azotati quali idrazine, idrossilammine, diazeni, diazoalcani, nitrili, ecc. impiegando fosfiti monodentati come leganti di supporto.

In questo lavoro di tesi abbiamo pensato di estendere questi studi alla cianammide e alla cianoguanidina con l'obiettivo di realizzare la sintesi dei relativi mono- e bis-(derivati) della triade del ferro e successivamente studiarne la reattività chimica con reagenti nucleofili.

2 – PARTE SPERIMENTALE

2.1 Reagenti

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

Il tricloruro di rutenio, $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ e OsO_4 sono prodotti della ditta "Pressure Chemical" (USA) e sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Il trietilfosfito, $\text{P}(\text{OEt})_3$, la cianammide H_2NCN , la dietilcianammide Et_2NCN , la cianoguanidina $\text{N}\equiv\text{CN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ sono prodotti della ditta "Aldrich" e sono stati usati come tali.

2.2 Solventi

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

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

L'etanolo è stato anidrificato riscaldandolo a ricadere su idruro di calcio, CaH_2 , quindi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 3 Å.

CH_2Cl_2

Il cloruro di metilene è stato anidrificato ponendolo a riflusso per 5 ore su pentossido di fosforo, P_2O_5 . Il solvente è stato, quindi, distillato frazionatamente e conservato al riparo dalla luce.

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

Il toluene è stato anidrificato e purificato mettendolo a ricadere su sodio/benzofenone fino alla persistenza di una intensa colorazione bruna ed è stato poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 3 Å.

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

L'1,2-dicloroetano, usato come solvente è un prodotto della ditta "Aldrich" ed è stato usato come tale.

2.3 Strumentazione

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Chimica. 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 il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppianti del fosforo, ^{31}P { ^1H }, sono stati ottenuti impiegando come riferimento soluzioni di acido orto fosforico, H_3PO_4 , all'85% in acqua.

Nell'attribuire i valori di 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, invece, eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Padova.

2.4 Preparazione 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 a scopo cautelativo, sono stati conservati in freezer a $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{RuH}_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$

Il complesso è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura⁽¹¹⁾.

A 2,6 g di $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) vengono aggiunti sotto vigorosa agitazione 25 mL (0.15 mol) di $\text{P}(\text{OEt})_3$. Dopo 30' viene aggiunto 1 g (26 mmol) di NaBH_4 solido e la miscela viene agitata per altri 30'. Successivamente si trasferiscono alla miscela 2,4 g (63 mmol) di NaBH_4 sciolti in 50 mL di EtOH anidro e la sospensione risultante è riscaldata a riflusso per 30' e poi fatta agitare per 1 h 30' a temperatura ambiente.

La miscela viene evaporata a pressione ridotta e il solido risultante viene estratto con 3 porzioni da 25 mL di etere di petrolio filtrando su colonna di cellulosa (3 cm). La soluzione estratta viene evaporata a pressione ridotta, e l'olio ottenuto è trattato con 6 mL di EtOH anidro e la soluzione risultante è posta in freezer a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte. Il solido cristallino bianco separatosi viene filtrato su gooch ed essiccato. Altro prodotto si ottiene evaporando le acque madri a pressione ridotta fino a circa metà volume e raffreddando la soluzione risultante in freezer a $-25\text{ }^\circ\text{C}$ per una notte.

Resa $\geq 53\%$

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

Il sale ammonico è stato preparato secondo un metodo riportato in letteratura.

ATTENZIONE: l'osmio tetrossido è molto tossico e pericoloso, può causare cecità e va maneggiato con opportune precauzioni.

In una beuta da 200 mL si pongono 2 g di OsO_4 (8 mmol), 60mL di HCl 12 M (0.72 mmol) e 20 g di $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100 mmol).

La miscela di reazione viene agitata lentamente e riscaldata a bagnomaria a 80°C per 2 ore. La soluzione cambia colore passando da verde intenso a rosso-arancio. Si decanta il contenuto della beuta in un becker da 250 mL e si lava ulteriormente quest'ultima con 20 mL di HCl 12 M. Alla soluzione risultante vengono aggiunti, sotto agitazione, 20 mL di NH₄ Cl al 20% (0,08 mol) e la miscela ottenuta si raffredda con bagno di ghiaccio. Il solido rosso formatosi, costituito da (NH₄)₂OsCl₆, viene lavato con piccole aliquote prima di acqua e poi di etanolo assoluto ed infine seccato sottovuoto.

OsH₂[P(OEt)₃]₄

In un pallone a tre colli da 250 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, viene sciolto 1 g (2.27 mmol) di (NH₄)₂OsCl₆ in 30 mL di EtOH anidro, e a essa vengono aggiunti 2,6 mL (15,6 mmol) di P(OEt)₃. La soluzione viene portata all'ebollizione prima di trasferire 2,4 g (63 mmol) di NaBH₄ sciolti in 40 mL di EtOH anidro. Successivamente si aggiungono 1,2 mL (7,2 mmol) di P(OEt)₃ e la miscela viene fatta reflussare per 4 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e il solido ottenuto è estratto con 3 porzioni da 25 mL di etere di petrolio filtrando su colonnina di cellulosa. Si allontana nuovamente a pressione ridotta il solvente e si aggiungono 5 mL di EtOH anidro prima di conservare la soluzione in freezer per una notte a -25°C. Il solido cristallino ottenuto viene filtrato su gooch ed essiccato. Altro prodotto si ottiene evaporando le acque madri a pressione ridotta fino a circa metà volume e raffreddando la soluzione risultante in freezer a -25 °C per una notte.

Resa ≥ 88%

RuCl₂(PPh₃)₃

Questo complesso è stato preparato seguendo un metodo descritto in letteratura. In un pallone da 1 L si pongono 2 g di RuCl₃ * 3 H₂O (7.7 mmol) e 500 mL di metanolo e la miscela risultante viene

posta a riflusso per 5 minuti in atmosfera di azoto. La soluzione marrone scuro ottenuta viene raffreddata a temperatura ambiente e ad essa vengono aggiunti 12,1 g (46,2 mmol) di PPh₃ e la miscela risultante viene nuovamente posta a riflusso per 3 ore. Si osserva la precipitazione di un solido nero. Il solido ottenuto viene filtrato su gooch, lavato con etere dietilico ed essiccato.

Resa ≥ 80%

RuClCp(PPh₃)₂

In un pallone a tre colli da 1 L, munito di ancoretta magnetica, refrigerante e imbuto gocciolatore, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 10,5 g (40.1 mmol) di PPh₃ in 500 mL di EtOH anidro. Contemporaneamente vengono sciolti 2,538 g (9,8 mmol) di RuCl₃ * 3 H₂O in 25 mL di EtOH anidro in un becher da 50 mL e la soluzione viene fatta bollire e poi raffreddare. Successivamente alla soluzione nel becher si aggiungono 5 mL di Cp distillato fresco e questa viene trasferita in imbuto gocciolatore. La soluzione risultante è fatta riflussare per 1 h e osservando le variazioni di colore da marrone ad arancione. La soluzione viene raffreddata con bagno a ghiaccio (0°C) per favorire la precipitazione di un solido arancione che viene filtrato su gooch ed essiccato.

Resa ≥ 88%

RuClCp(PPh₃)(P(OMe)₃)

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile e refrigerante viene sciolto 1 g (1.38 mmol) di RuClCp(PPh₃)₂ in 30 mL di benzene.

Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂ si aggiunge un eccesso (0,97 mL; 2.4 mmol) di P(OMe)₃.

La reazione è condotta a riflusso per 3 ore. Dalla soluzione arancione risultante viene allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta e la soluzione risultante trattata sotto agitazione

con 3 mL di EtOH anidro. Lentamente si separa un solido di colore giallo, che viene filtrato su gooch ed essiccato.

Resa \geq 80%

$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile e refrigerante vengono sciolti 2 g (2 mmol) di $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ in 20 mL di EtOH anidro, ai quali si aggiungono 4 mL di C_9H_8 .

Alla soluzione portata all'ebollizione, vengono aggiunti 18,6 mL di KOH 0,11 M in etanolo e la miscela di reazione è riscaldata a riflusso per 4 ore. La soluzione risultante viene raffreddata a temperatura ambiente, e il solido separatosi viene filtrato su gooch e ricristallizzato sciogliendolo in 8 mL di CH_2Cl_2 e aggiungendo 60 mL di MeOH goccia a goccia. Il solido ottenuto è filtrato e seccato sottovuoto.

Resa \geq 83%

$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3)$

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile vengono sciolti 1,35 g (1,74 mmol) di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ in 20 mL di THF anidro, ai quali si aggiungono 1,54 mL (8,7 mmol; $d=0,955$) di $\text{P}(\text{OEt})_3$. La reazione è condotta a riflusso per 1 ora. La soluzione risultante viene concentrata a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene trattato con 3 mL EtOH anidro sotto agitazione favorendo la precipitazione di un solido arancione che viene filtrato su gooch ed essiccato.

Resa \geq 94%

RuClTp(PPh₃)₂

In un pallone a tre colli da 500 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile vengono sciolti 2,5 g (2.6 mmol) di RuCl₂(PPh₃)₃ in 150 mL di CH₂Cl₂.

Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂ si aggiunge una quantità equimolare (0,657g) di KTp.

La reazione è condotta a temperatura ambiente per 30'. Alla soluzione verde scuro risultante vengono aggiunti 100 mL di n-esano per favorire la precipitazione di KCl. Si esegue una filtrazione su carta e la soluzione risultante viene concentrata a pressione ridotta ed il solido giallo ottenuto viene filtrato su gooch ed essiccato.

Resa ≥ 77%

RuClTp(PPh₃)(P(OMe)₃) In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile vengono sciolti 1 g (1.14 mmol) di RuCl(PPh₃)₂Tp in 30 mL di benzene.

Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂ si aggiunge un eccesso 0,81 mL (6,84 mmol; d=1,052) di P(OMe)₃.

La reazione è riscaldata a riflusso per 3 ore. Successivamente si evapora il solvente a pressione ridotta, e l'olio ottenuto viene trattato sotto agitazione con 3 mL EtOH. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C, favorendo la precipitazione di un solido che viene infine filtrato su gooch ed essiccato.

Resa ≥ 92%

2.5 Preparazione di nuovi complessi



In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,315 g (2,48 mmol) di FeCl₂ anidro in 15 mL di EtOH anidro. Dopo aver disareato mediante quattro cicli vuoto/N₂, si aggiungono 2,2 mL (12,4 mmol) di P(OEt)₃ e la soluzione risultante viene posta a riflusso per 1h 30'. Dopo aver raffreddato la soluzione a temperatura ambiente si aggiunge un eccesso di Et₂NCN (1,44 mL; 12,4 mmol) (a) o H₂NCN (0,522 g; 12,4 mmol) (b) e si lascia agitare la miscela per 2h 30'. Infine si aggiungono 2,126 g (6,2 mmol) di NaBPh₄ che favoriscono l'immediata precipitazione di un solido giallo che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 76% (a) ; 88% (b)

Analisi elementare teorica: C = 63,33% ; H = 7,78% ; N = 3,60% (a)

C = 59,78% ; H = 7,13% ; N = 7,34% (b)

Analisi elementare sperimentale: C = 63,13% ; H = 7,55% ; N = 3,50% (a)

C = 59,59% ; H = 7,26% ; N = 7,21% (b)



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0,200 g (0,26 mmol) del precursore RuH₂(P(OEt)₃)₄, sciogliendoli in 7 mL di toluene. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂ e

raffreddato a -196°C , si aggiunge una quantità equimolare (23,5 μL ; $d=1,696$) di HOTf, dopo aver posto il pallone in un bagno di N_2 liquido, e si lascia agitare la soluzione a 0°C in bagno a ghiaccio per 1h. Successivamente si aggiunge un'altra quantità equimolare di HOTf a -196°C e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 1h. Dopo si aggiunge un eccesso di Et_2NCN (0,12 mL; 1,04 mmol) (**a**) o di $\text{NCN(H)C(NH}_2)=\text{NH}$ (0,087 g; 1,04 mmol) (**b**) e si lascia agitare per 2 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,267 g (0,78 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 63\%$ (a); 60% (b)

Analisi elementare teorica (**2b**): C = 58,06% ; H = 6,92% ; N = 7,13%

$[\text{Os}(\text{NCNR}_1\text{R}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ (3)

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$ (a**); $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (**b**)**

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0,200 g (0,23 mmol) del precursore $\text{OsH}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$, sciogliendoli in 7 mL di toluene. Dopo aver portato la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e raffreddata a -196°C , si aggiunge una quantità equimolare (25,6 μL ; 0,23 mmol) di MeOTf, e si lascia agitare la soluzione a 0°C in bagno a ghiaccio per 1h. Successivamente si aggiunge una quantità equimolare (20,6 μL ; 0,23 mmol) di HOTf a -196°C e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 1h. Dopo si aggiunge un eccesso di Et_2NCN (107 μL ; 0,92 mmol) (a) o H_2NCN (0,039 g; 0,92 mmol) (b), 3 mL di CH_2Cl_2 e si lascia agitare per 2 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 2 mL di etanolo contenente 0,240 g (0,70 mmol) di NaBPh_4 . La soluzione viene posta in freezer per una

notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 92\%$ (a); 25% (b)

Analisi elementare teorica (**3a**): C = 58,29% ; H = 7,16% ; N = 3,32%

[RuH(NCNR₁R₂)(P(OEt)₃)₄]BPh₄ (4)

R₁ = R₂ = Et (a); R₁ = H; R₂ = C(NH₂)=NH (b)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0,200 g (0,26 mmol) del precursore $\text{RuH}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$, sciogliendoli in 7 mL di toluene. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e raffreddata a -196°C , si aggiunge una quantità equimolare (23,5 μL ; 0,26 mmol) di HOTf, e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 1h. Dopo si aggiunge un eccesso di Et_2NCN (0,12 mL; 1,04 mmol) (a) o H_2NCN (0,044 g; 1,04 mmol) (b) (3 mL di CH_2Cl_2) e si lascia agitare per 2 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 2 mL di etanolo contenente 0,267 g (0,78 mmol) di NaBPh_4 . La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 79\%$ (a) 14% (b)

Analisi elementare teorica (**4a**): C = 53,76% ; H = 7,75% ; N = 2,37%

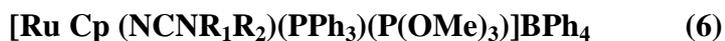
Analisi elementare sperimentale (**4a**): C = 53,55% ; H = 7,58% ; N = 2,42%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0,200 g (0,23 mmol) del precursore $\text{OsH}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$, sciogliendoli in 7 mL di toluene. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e raffreddata a -196°C , si aggiunge una quantità equimolare (25,6 μL ; 0,23 mmol) di MeOTf, dopo aver posto il pallone in un bagno di N_2 liquido, e si lascia agitare la soluzione a temperatura ambiente per 1h. Dopo si aggiunge un eccesso di Et_2NCN (0,11 mL; 0,92 mmol) (a) o H_2NCN (0,039 g; 0,92 mmol) (b) (3 mL di CH_2Cl_2) e si lascia agitare per 2 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,240 g (0,70 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 73\%$ (a); 38% (b)

Analisi elementare teorica (5b): C = 47,69% ; H = 6,80% ; N = 4,45%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g (0,34 mmol) del precursore $\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)$ in 5 mL di EtOH anidro. Successivamente si aggiungono 0,233 g (0,68 mmol) di NaBPh_4 ed un eccesso 1:10 di Et_2NCN (0,39 mL; 1,02 mmol) (a) oppure 1:3 H_2NCN (0,043 g; 1,02 mmol). La soluzione risultante di color arancio, viene agitata a temperatura ambiente per 24 h. Infine si pone la

soluzione, diventata gialla, una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido giallo che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 42\%$ (a); 62% (b)

Analisi elementare teorica (**6b**): C = 65,34% ; H = 5,59% ; N = 5,86%

Analisi elementare sperimentale (**6b**): C = 65,11% ; H = 5,70% ; N = 5,72%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si aggiungono 0,150 g (0,2 mmol) del precursore $\text{RuClTp}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3)$ a 0,139 g (0,4 mmol) di NaBPh_4 e 0,12 mL (1 mmol) di Et_2NCN o 0,043 g (1 mmol) di H_2NCN , sciogliendo il tutto in 3 mL di EtOH anidro. La reazione è condotta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Infine si pone la soluzione, diventata arancione, una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido, che viene successivamente filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 70\%$ (a); 9% (b)

Analisi elementare teorica (**7a**): C = 60,92% ; H = 9,45% ; N = 9,63%

Analisi elementare sperimentale (**7a**): C = 60,75% ; H = 9,34% ; N = 9,76%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si aggiungono 0,150 g (0,2 mmol) del precursore $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3)$ a 0,151 g (0,44 mmol) di NaBPh_4 ed un eccesso 0,046 g (1 mmol) di H_2NCN , sciogliendo il tutto in 3 mL di EtOH anidro. La reazione è condotta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Infine

si pone la soluzione, diventata gialla, una notte in freezer a -25°C che favorisce la precipitazione di un solido, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 24\%$

Analisi elementare teorica: C = 60,94% ; H = 5,30% ; N = 12,69%

$[\text{Fe}(\eta^2\text{-NH}=\text{C}(\text{NR})\text{NHNH}_2)(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ (9, 10, 11a)

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$ (a); $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}(\text{NH}_2)_2$ (b)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g del complesso (1) $[\text{Fe}(\text{NCNR}_1\text{R}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ con 5 mL di CH_2Cl_2 . Dopo aver portato in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 , si aggiunge un eccesso (10 μL ; 20 μL ; 30 μL) dell'appropriata idrazina RNHNH_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$). La reazione è condotta sotto agitazione a temperatura ambiente per 3 h 30' per (a) e 5 h per (b). Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,142 g (0,42 mmol) di NaBPh_4 in 1,5 mL di EtOH anidro. Infine si pone la soluzione una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 78\%$ (a); 58% (b)

Analisi elementare teorica (9a): C = 62,11% ; H = 7,72% ; N = 3,76%

Analisi elementare sperimentale (9a): C = 62,28% ; H = 7,62% ; N = 3,84%

Analisi elementare teorica (10b): C = 60,49% ; H = 7,45% ; N = 5,64%

Analisi elementare sperimentale (10b): C = 60,32% ; H = 7,31% ; N = 5,77%



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$; $\text{R}_3 = \text{H}$ (**a**); CH_3 (**b**)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g (0,12 mmol) del complesso (**2**)

$[\text{Ru}(\text{NCNR}_1\text{R}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ con 5 mL di 1,2 dicloroetano. Dopo aver portato in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 , si aggiunge un eccesso (0,3 mmol) dell'appropriata idrazina RNHNH_2 ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$). La reazione è condotta a riflusso per 30'. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 1,5 mL di EtOH anidro contenente un eccesso di NaBPh_4 (0,123 g; 0,36 mmol). Si pone la soluzione una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 69\%$

Analisi elementare teorica (**12a**): C = 60,28% ; H = 7,49% ; N = 3,65%

Analisi elementare sperimentale (**12a**): C = 60,08% ; H = 7,61% ; N = 3,56%



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Et}$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}(\text{NH}_2)_2$; $\text{R}_3 = \text{H}$; CH_3

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g del complesso (**3**) $[\text{Os}(\text{NCNR}_1\text{R}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ con 5 mL di 1,2 dicloroetano. Dopo aver portato in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 , si aggiunge un eccesso (0,36 mmol) dell'appropriata idrazina. La reazione è condotta a riflusso per 1 ora. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 1,5 mL di EtOH anidro contenente un eccesso di NaBPh_4 (0,123 g;

0,36 mmol). Infine si pone la soluzione una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido bianco, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 65% (a); 45% (b)

Analisi elementare teorica (**14**): C = 55,49% ; H = 6,83% ; N = 5,18%

Analisi elementare sperimentale (**14**): C = 55,32% ; H = 6,74% ; N = 5,27%

[Fe(NCNEt₂)(N(H)=C(NEt₂)NHR)(P(OEt)₃)₄](BPh₄)₂ (15a, 15b1)

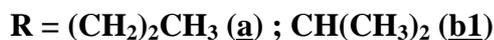
R = (CH₂)₂CH₃ (a) ; CH(CH₃)₂ (b1)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g (0,13 mmol) del complesso (**1a**) [Fe(NCNEt₂)₂(P(OEt)₃)₄](BPh₄)₂ con 5 mL di CH₂Cl₂. Dopo aver portato in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂, si aggiunge un eccesso (0,325 mmol) dell'appropriata ammina (n-propil e isopropil). La reazione è condotta sotto agitazione a temperatura ambiente per 4 ore. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 1,5 mL di EtOH anidro contenente un eccesso di NaBPh₄ (0,133 g; 0,39 mmol). Infine si pone la soluzione una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 58%

Analisi elementare teorica (**15a**): C = 63,24% ; H = 8,05% ; N = 4,34%

Analisi elementare sperimentale (**15a**): C = 63,06% ; H = 7,93% ; N = 4,28%



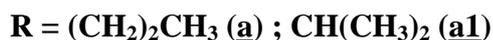
In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g (0,12 mmol) del complesso (2a)

$[\text{Ru}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ con 5 mL di 1,2 dicloroetano. Dopo aver portato in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 , si aggiunge un eccesso (0,3 mmol) dell'appropriata ammina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$. La reazione è condotta a riflusso per 1 ora. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 1,5 mL di EtOH anidro contenente un eccesso di NaBPh_4 (0,123 g; 0,36 mmol). Infine si pone la soluzione una notte in freezer a -25°C per favorire la precipitazione di un solido bianco, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 60\%$

Analisi elementare teorica (16a): C = 61,52% ; H = 7,83% ; N = 4,22%

Analisi elementare sperimentale (16a): C = 61,31% ; H = 7,95% ; N = 4,10%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,200 g (0,12 mmol) del complesso (3a)

$[\text{Os}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ con 5 mL di 1,2 dicloroetano. Dopo aver portato in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 , si aggiunge un eccesso (0,3 mmol) dell'appropriata

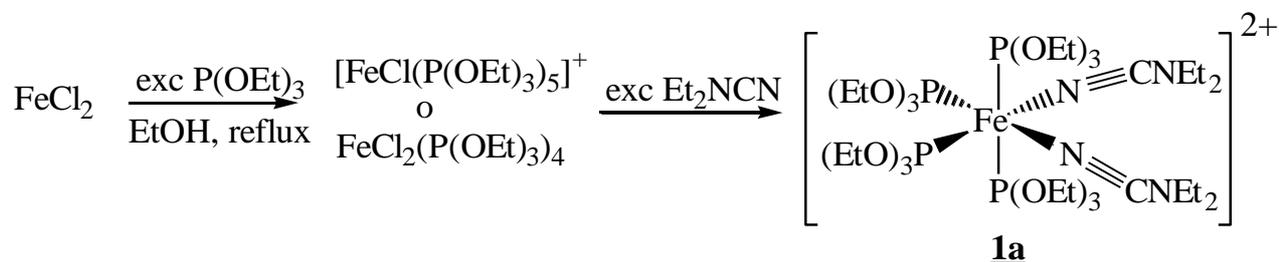
ammina $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$. La reazione è condotta a riflusso per 1 ora. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 1,5 mL di EtOH anidro contenente un eccesso di NaBPh_4 (0,123 g; 0,36 mmol). Infine si pone la soluzione una notte in freezer a 25°C per favorire la precipitazione di un solido, che viene successivamente filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 65\%$

Analisi elementare teorica (**17a**): C = 58,38% ; H = 7,44% ; N = 4,00%

3 – RISULTATI E DISCUSSIONE

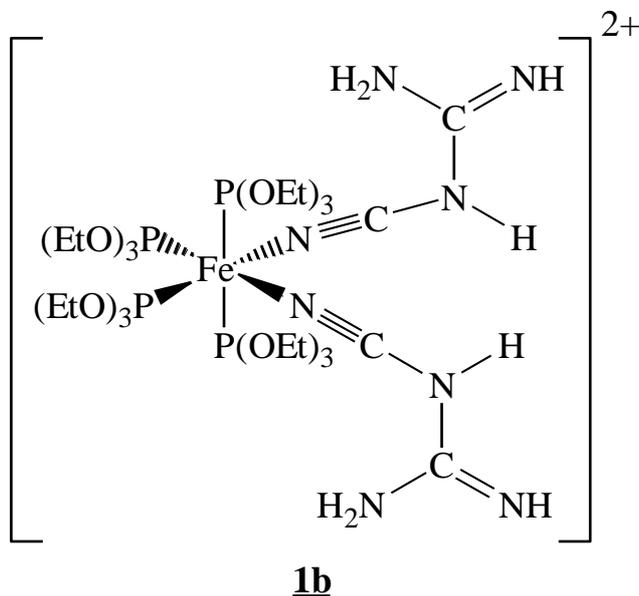
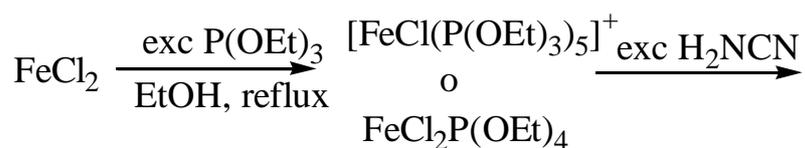
Il bis (dietilcianammide) complesso di ferro $[\text{Fe}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4][\text{BPh}_4]_2$ (**1a**) fu preparato trattando una soluzione di FeCl_2 anidro in etanolo prima con un eccesso di trietilfosfito e poi con un eccesso di dietilcianammide Et_2NCN , come mostrato nello schema 1:



Schema 1

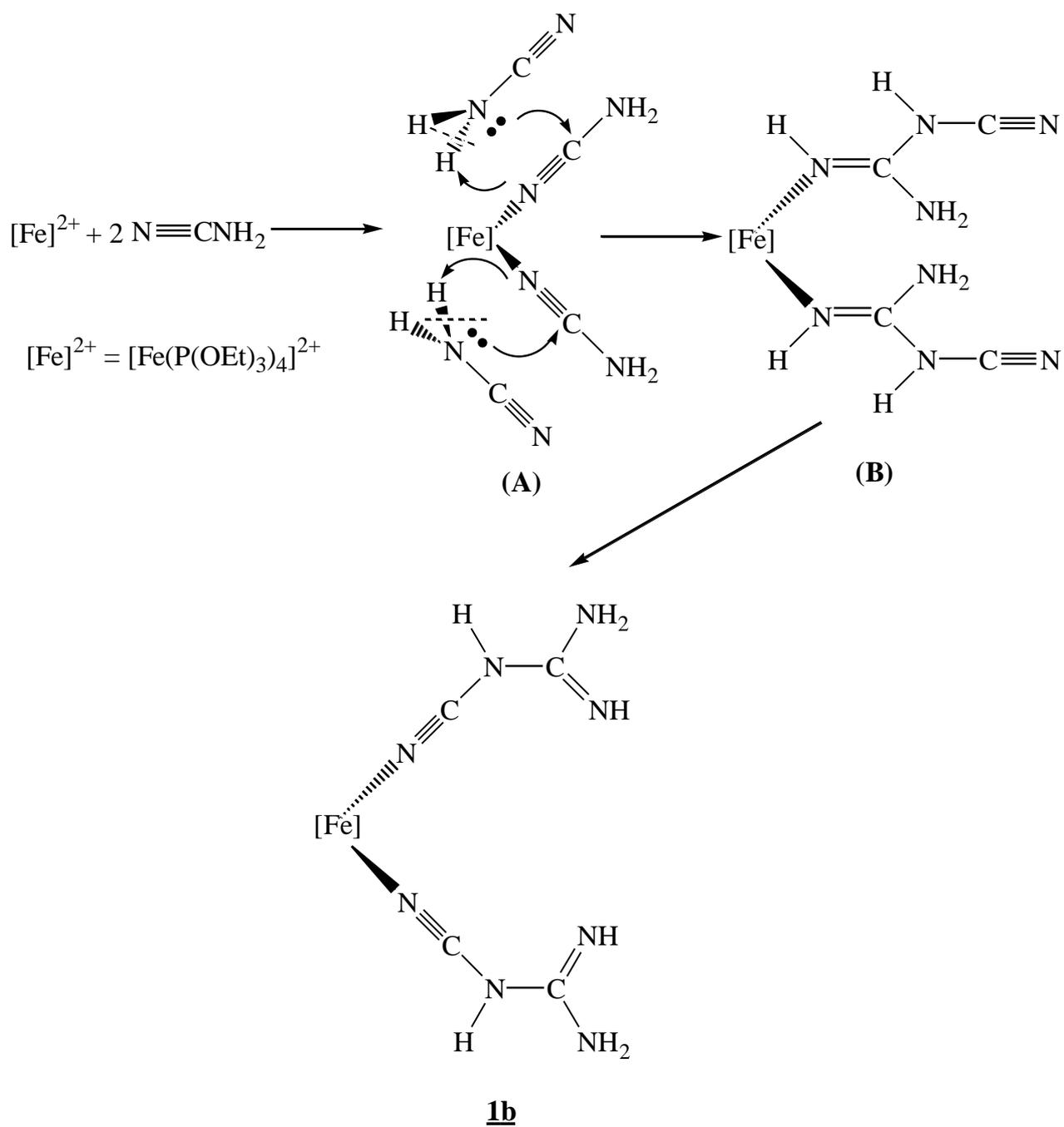
La reazione del FeCl_2 con un eccesso di fosfito in etanolo porta ad una miscela di complessi in equilibrio tra loro nella quale predominano il pentakis-fosfito $[\text{FeCl}(\text{P}(\text{OEt})_3)_5]^+$ e il tetrakis $\text{FeCl}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$. L'aggiunta di un eccesso di dietilcianammide porta, attraverso reazione di sostituzione, alla formazione del bis(dietilcianammide) complesso $[\text{Fe}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4]^{2+}$ che è stato separato come sale di tetrafenilborato e caratterizzato.

La stessa reazione fu studiata naturalmente anche con la cianammide, ma in questo caso trattando una soluzione di FeCl_2 prima con un eccesso di fosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$ e poi con un eccesso di cianammide NCNH_2 , si separa un complesso che è stato caratterizzato come il bis(cianoguanidina) derivato $[\text{Fe}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4][\text{BPh}_4]_2$ (**1b**) (Schema 2):



Schema 2

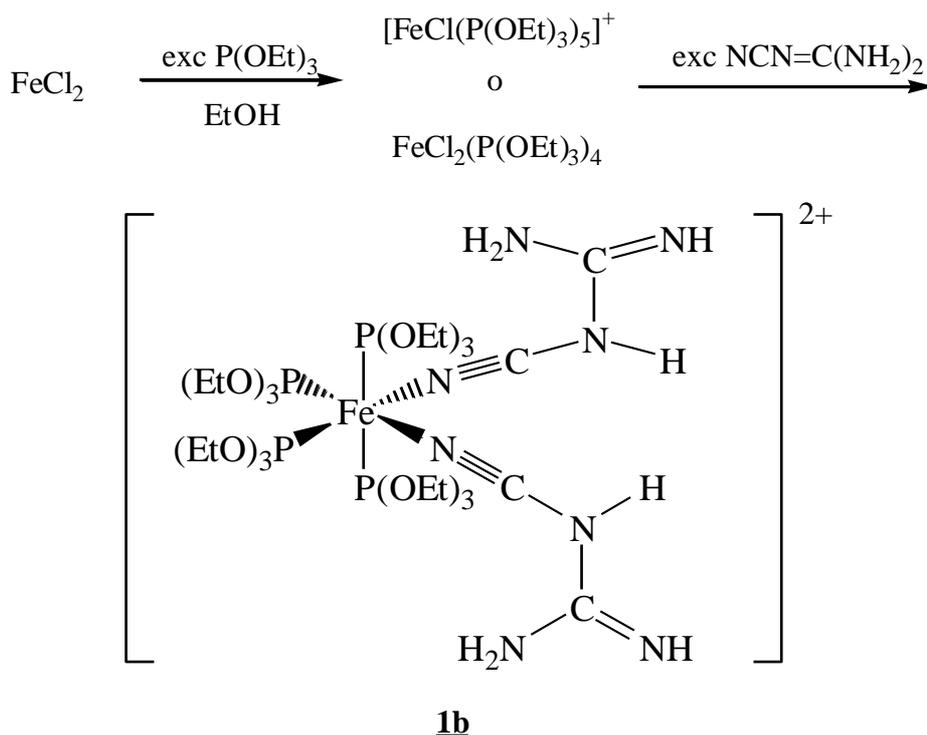
La formazione di un cianoguanidin-complesso del tipo **1b** non è comunque completamente inaspettata e può essere spiegata sulla base dell'iniziale coordinazione di una molecola di cianammide al ferro per dare il cianammide complesso (**A**) (**Schema 3**). L'attacco nucleofilo di una seconda molecola di cianammide sull'atomo di carbonio nitrilico della cianammide coordinata seguita da uno "shift" dell'atomo di idrogeno, porta ad una molecola di cianoguanidina coordinata attraverso l'azoto imminico (**B**). L' "isomerizzazione di legame" di questo legante dà il prodotto finale contenente una cianoguanidina coordinata attraverso l'azoto nitrilico.



Schema 3

L'attacco nucleofilo sul carbonio di un nitrile coordinato è una reazione ben conosciuta che ha parecchi precedenti in letteratura e questo supporta il percorso di reazione proposto nello schema 3 per spiegare la formazione del cianoguanidino complesso **1b**.

Può essere messo in evidenza che lo stesso complesso $[\text{Fe}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4][\text{BPh}_4]_2$ può essere preparato anche trattando il ferro cloruro anidro prima con un eccesso di fosfito e successivamente con un leggero eccesso di cianoguanidina come mostrato nello **schema 4**:



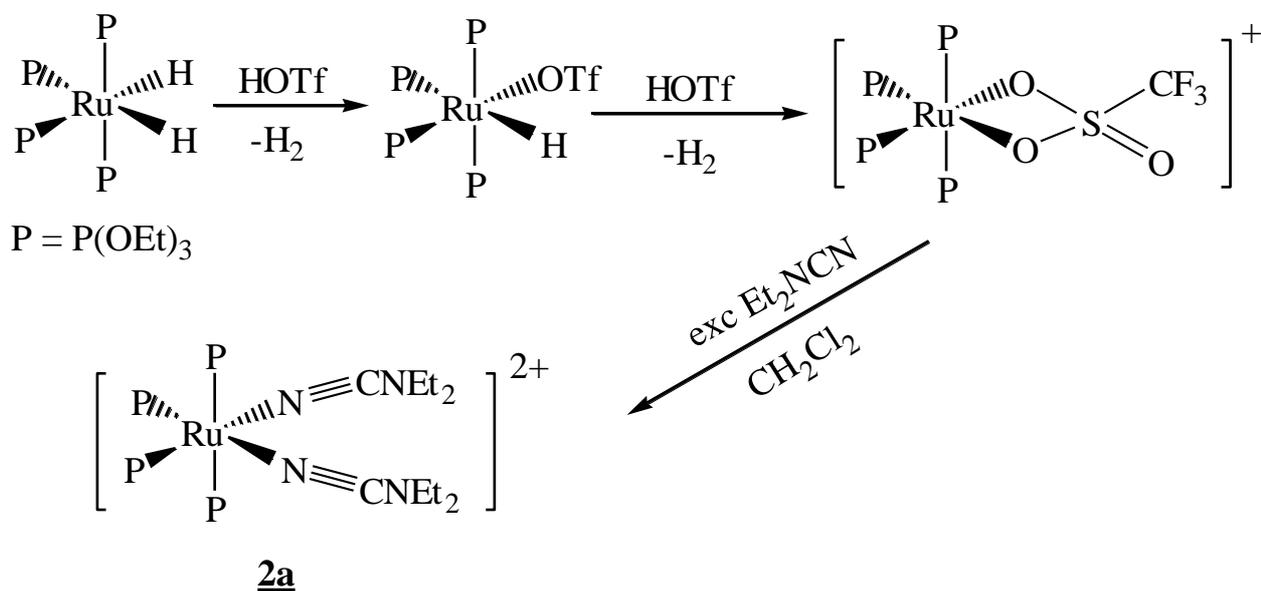
Schema 4

La preparazione del complesso **1b** usando la cianoguanidina come reagente conferma ulteriormente il percorso di reazione proposto nello **schema 3** per la formazione di **1b** usando la cianammide come reagente.

La sintesi dei complessi di ferro ci ha spinto a tentare di preparare analoghi complessi di rutenio e di osmio. Con questi metalli però è stato usato una diversa strategia di sintesi che implicava la reazione di un di-idruro del tipo MH_2P_4 . In particolare la sintesi di bis-(dietilcianammide) complessi di rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4][\text{BPh}_4]$ (**2a**) è stata realizzata trattando il di-idruro $\text{RuH}_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$ prima con un equivalente di acido triflico,

successivamente con un altro equivalente e infine con un eccesso di NCNEt_2 , come mostrato nello

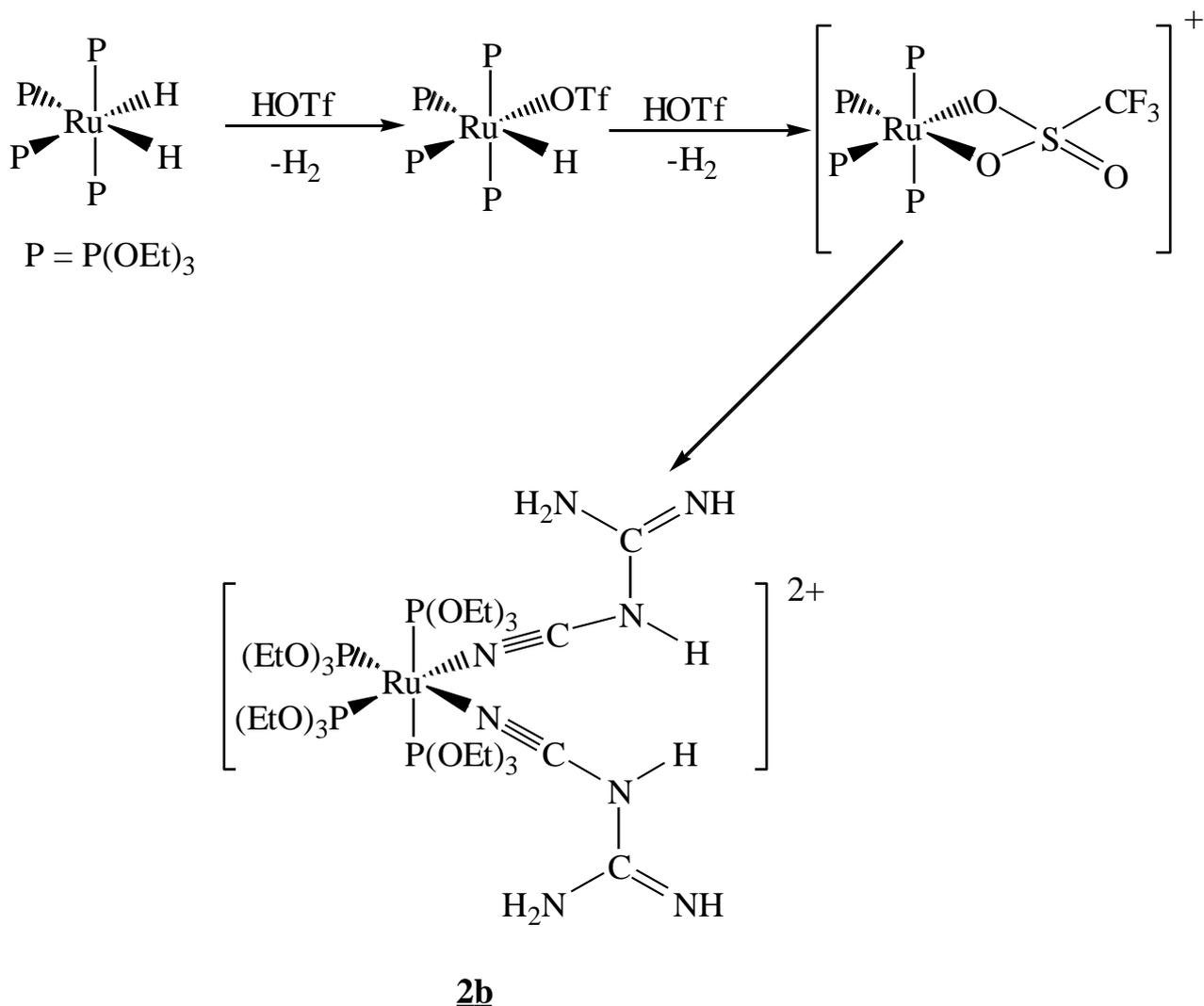
schema 5:



Schema 5

La reazione del di-idruro RuH_2P_4 con un equivalente di acido triflico procede con sviluppo di idrogeno e formazione del triflato complesso $\text{RuH}(\eta^1\text{-OTf})\text{P}_4$. Quest'ultimo reagisce ulteriormente con un altro equivalente di HOTf per dare sempre idrogeno e il triflato complesso $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-O}_2\text{SOCF}_3)\text{P}_4]^+\text{OTf}^-$ che reagisce con un eccesso di dietilcianammide per dare il bis(cianammide) derivato **2a** che viene separato come sale di tetrafenilborato BPh_4^- e caratterizzato.

In maniera analoga abbiamo preparato anche il complesso con la cianammide NCNH_2 che però, come nel caso del ferro, risulta essere il bis(cianoguanidino) complesso $[\text{Ru}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4][\text{BPh}_4]_2$ (**2b**). Trattando infatti il diidruro RuH_2P_4 ($\text{P}=\text{P}(\text{OEt})_3$) prima con un equivalente di HOTf, successivamente con un altro equivalente di HOTf e infine con un eccesso di cianammide si ottiene il bis(cianoguanidino) complesso **2b** che è stato isolato come sale di tetrafenilborato e caratterizzato (schema 6):



Schema 6

Anche in questo caso la formazione della cianoguanidina può essere spiegata ammettendo una iniziale coordinazione della cianammide per dare un bis-cianammido complesso $[\text{Ru}(\text{NCNH}_2)_4]^{2+}$ e un successivo attacco nucleofilo da parte della cianammide in eccesso sul carbonio nitrilico della NCNH_2 coordinata. Come nel caso del ferro, uno “shift” dell’idrogeno amminico seguito da una “isomerizzazione di legame” (vedere **schema 3**) porta al bis(cianoguanidino) complesso **2b**.

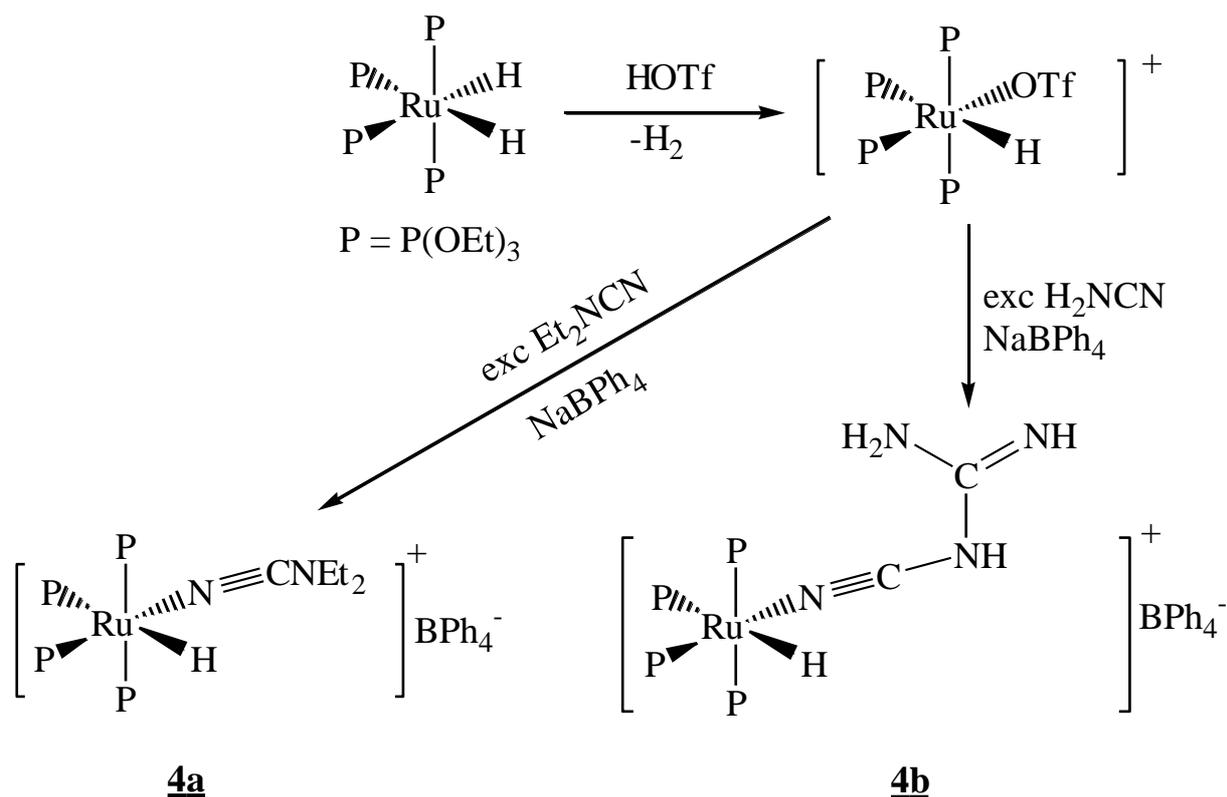
Naturalmente lo stesso complesso bis-cianoguanidinico di rutenio **2b** è stato preparato con ottima resa trattando l’idruro di rutenio RuH_2P_4 prima con acido triflico (2 equivalenti) e poi con un

Naturalmente anche in questo caso il bis(cianoguanidino) complesso **3b** può essere ottenuto impiegando cianoguanidina invece di cianammide come reagente.

L'impiego del metil triflato è necessario perché altrimenti si formerebbe, con l'acido triflico, l'idruro-idrogeno complesso $[\text{OsH}(\eta^2\text{-H}_2)\text{P}_4]^+$ che risulta molto stabile e non dà né il triflato complesso né la reazione di sostituzione con cianammide. Invece la reazione del diidruro OsH_2P_4 con metil triflato CH_3OTf procede con liberazione di metano (CH_4) e formazione di idruro-triflato complesso $\text{OsH}(\kappa^1\text{-OTf})\text{P}_4$ che reagisce poi con acido triflico con allontanamento di idrogeno e formazione di $[\text{Os}(\kappa^2\text{-OTf})\text{P}_4]^+\text{OTf}$. Questo intermedio reagisce con un eccesso di NCNEt_2 o NCNH_2 per dare i complessi finali **3a** e **3b**.

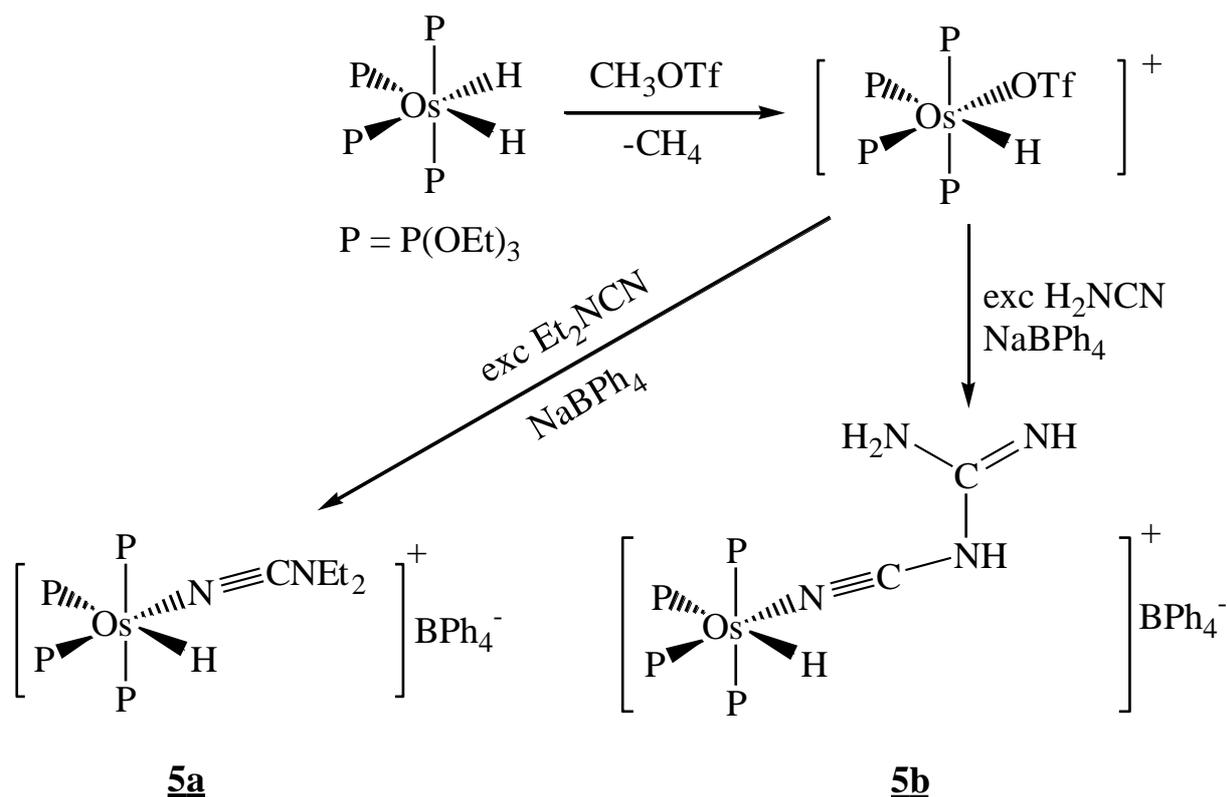
La possibilità di formare il complesso idruro-triflato $\text{MH}(\kappa^1\text{-OTf})\text{P}_4$ sia di rutenio che di osmio ci ha spinto a tentare la sintesi dei complessi mono-cianammide-mono-idruro trattando questi intermedi con l'opportuna cianammide. I risultati mostrano che trattando il diidruro di rutenio RuH_2P_4 con un equivalente di acido triflico e successivamente con un eccesso o di NCNEt_2 oppure di NCNH_2 si ottengono i complessi $[\text{RuH}(\text{NCNEt}_2)\text{P}_4]\text{BPh}_4$ **4a** e $[\text{RuH}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})\text{P}_4]\text{BPh}_4$ **4b** che sono stati isolati e caratterizzati (schema 8).

La reazione procede con la sostituzione del legante triflato e formazione del complesso con etilcianammide o cianoguanidina come leganti:



Schema 8

Nel caso dell'osmio, invece, abbiamo trattato il diidruro OsH_2P_4 prima con una quantità equimolare di metiltriflato e poi con un eccesso di NCNEt_2 oppure di NCNH_2 e osservato la formazione dell'idruro-cianammide complesso $[\text{OsH}(\text{NCNEt}_2)(\text{P}(\text{OEt})_3)_4]\text{BPh}_4$ **5a** e dell'idruro-cianoguanidina derivato $[\text{OsH}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})(\text{P}(\text{OEt})_3)_4]\text{BPh}_4$ **5b** che sono stati isolati e caratterizzati (**schema 9**):



Schema 9

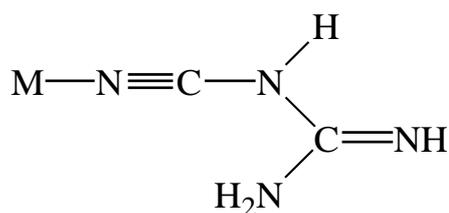
I nuovi complessi cianoguanidinici e dietilcianamidici **1-5** sono stati tutti isolati allo stato solido e risultano stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari nei quali si comportano o come elettroliti uno-bivalenti **1-3** o come uno-univalenti **4** e **5**. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) riportati in **tabella 1** confermano le formulazioni proposte.

Lo spettro IR dei complessi bis(dietilcianamidici) $[\text{M}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_4](\text{BPh}_4)_2$ **1a**, **2a**, **3a** (M=Fe, Ru, Os) mostra una banda di media intensità a $2275\text{-}2264\text{ cm}^{-1}$ attribuita a ν_{CN} del legante cianamidico. La presenza di una sola banda potrebbe suggerire che le due cianammidi si trovino in una reciproca posizione trans. Tuttavia gli spettri NMR del ^{31}P mostrano un multipletto simmetrico che è stato simulato usando un modello del tipo A_2B_2 e indicante che le fosfine sono a due a due magneticamente equivalenti. Sulla base di questo risultato le due cianammidi non

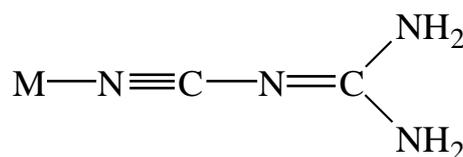
possono essere in una posizione trans, ma debbono occupare una reciproca posizione cis. Probabilmente le due bande di stiramento simmetrico o asimmetrico del gruppo CN che ci si aspetta per una geometria cis sono molto vicine di frequenza e lo spettrofotometro non riesce a risolverle. Infatti lo spettro mostra una sola banda leggermente allargata che supporta questa ipotesi.

Lo spettro NMR protonico di questi complessi mostra naturalmente i segnali dei leganti fosfinici e del tetrafenilborato accanto ad un quartetto e un tripetto, tra loro correlati in un esperimento COSY e attribuibili ai sostituenti etilici della cianammide, in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei complessi bis(cianoguanidinici) $[M(NCN(H)C(NH_2)=NH)_2(P(OEt)_3)_4](BPh_4)_2$ ($M=Fe, Ru, Os$) (**1b**, **2b**, **3b**) mostra tre o quattro bande di debole intensità tra 3450 e 3240 cm^{-1} attribuite a ν_{NH} dei gruppi amminico e immidici del legante azotato. Nello spettro appare anche una sola banda di intensità medio-forte e leggermente allargata tra 2347 - 2256 cm^{-1} attribuita a ν_{CN} del legante cianoguanidinico. La presenza di una sola banda nella regione 2340 - 2000 cm^{-1} suggerisce anche che il legante sia presente nella forma amminica (A) e non nel tautomero imminico (B), come si osserva nel legante libero che mostra due bande di stiramento del legame CN a 2185 e a 2140 cm^{-1} .



(A)



(B)

Nello spettro è anche presente una banda di forte intensità a 1633 - 1630 cm^{-1} attribuita a δ_{NH_2} del legante azotato. A temperatura ambiente lo spettro NMR protonico mostra, accanto ai segnali dei fosfiti e del BPh_4 , un segnale allargato tra $4,16$ e $4,24\text{ ppm}$ attribuibile ai protoni amminici della cianoguanidina. Abbassando però la temperatura si osserva una variazione dello spettro e a -90°C

si osservano, per **1b**, **2b** e **3b** (**Tabella 1**), tre segnali tra 6 e 3 ppm con rapporto di intensità 1:1:2 attribuibili ai gruppi amminici e imminici della cianoguanidina coordinata, in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro NMR del ^{31}P mostra, nell'intervallo di temperatura tra +20 e -80°C un multipletto A_2B_2 , simulabile con i parametri riportati in **Tabella 1** e indicante che le fosfine sono a due a due magneticamente equivalenti. Su questa base una geometria con le due cianoguanidine in una reciproca posizione cis può essere ragionevolmente proposta.

Lo spettro IR dei complessi idruro-etilcianamidici $[\text{MH}(\text{NCNEt}_2)_4\text{P}_4]\text{BPh}_4$ (M=Ru,Os) (**4a**, **5a**) mostra la banda di stiramento ν_{CN} a 2264 cm^{-1} per il rutenio e a 2275 cm^{-1} per l'osmio. In quest'ultimo caso lo spettro mostra anche una banda di media intensità a 1945 cm^{-1} attribuita allo stiramento Os-H dell'idruro. La presenza di questi leganti è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un multipletto tra -9,40 e -8,92 ppm del legante idrurico e un quartetto e un tripletto tra loro correlati dei gruppi etilici del legante NCNEt_2 . Lo spettro NMR del ^{31}P appare come un multipletto non-simmetrico che può essere simulato usando un modello del tipo AB_2C con i parametri riportati in **Tabella 1** e indicante che la cianammide e l'idruro sono in una reciproca posizione cis.

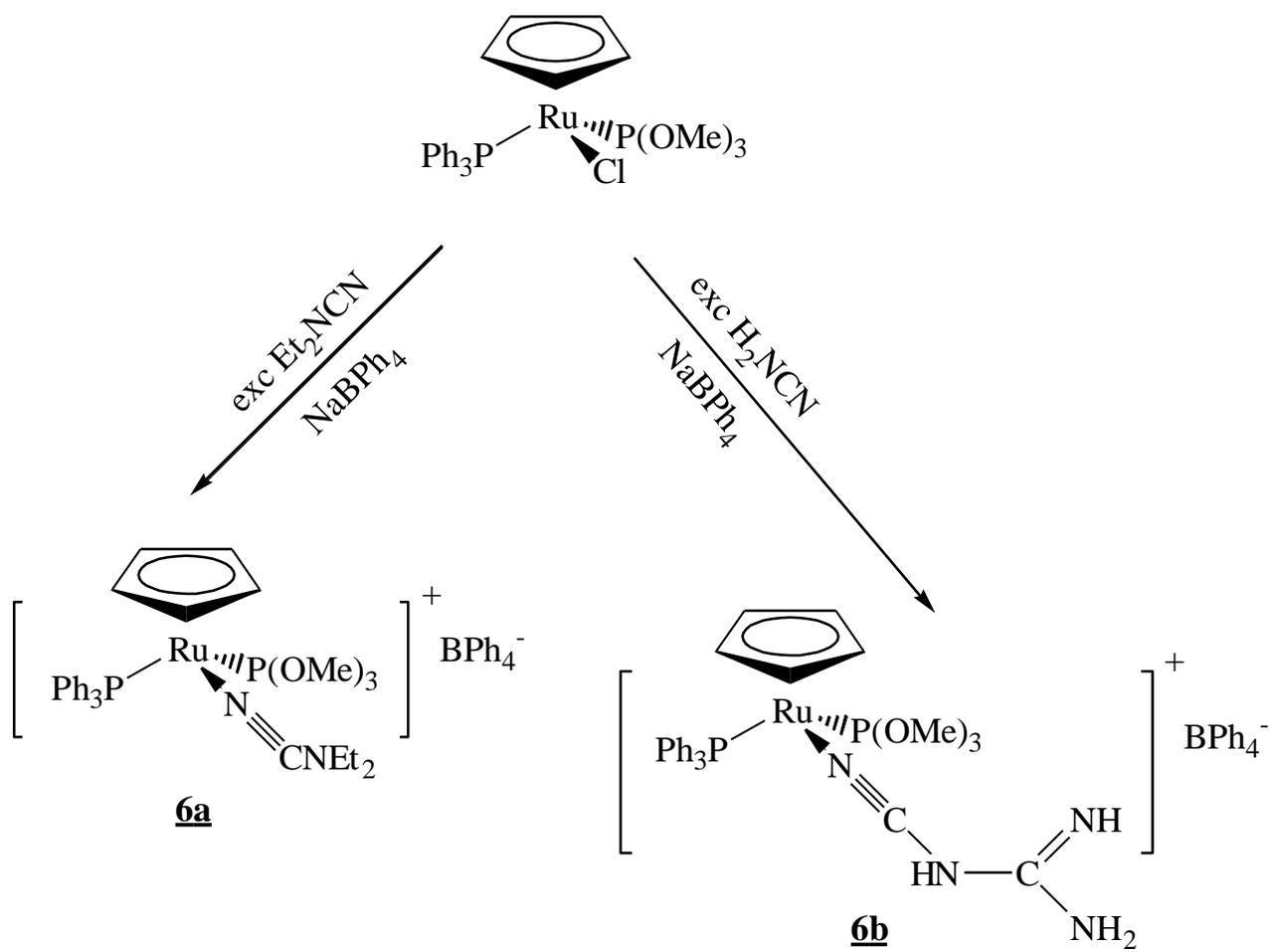
Lo spettro IR degli analoghi complessi con la cianoguanidina $[\text{MH}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})\text{P}_4]\text{BPh}_4$ (M= Ru,Os) (**4b**, **5b**) mostra le bande δ_{NH} dei gruppi NH_2 e NH tra 3430 e 3320 cm^{-1} , la banda ν_{CN} a 2253 cm^{-1} e la banda δ_{NH_2} tra 1631 e 1640 cm^{-1} . Nello spettro di **5b** è anche presente una banda di debole intensità a 1950 cm^{-1} attribuita a $\nu_{\text{Os-H}}$ del legante idrurico. La presenza di questi leganti è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un multipletto a basse frequenze, tra -8,92 e -9,42 ppm per **5b** e tra -8,0 e -8,4 ppm per **4b** attribuito al segnale del legante idrurico. A temperatura ambiente lo spettro mostra anche un segnale allargato a 4,23 (**5b**) e a 4,25 ppm (**4b**) attribuito ai protoni del gruppo NH_2 e NH . Abbassando la temperatura, però, questo segnale si

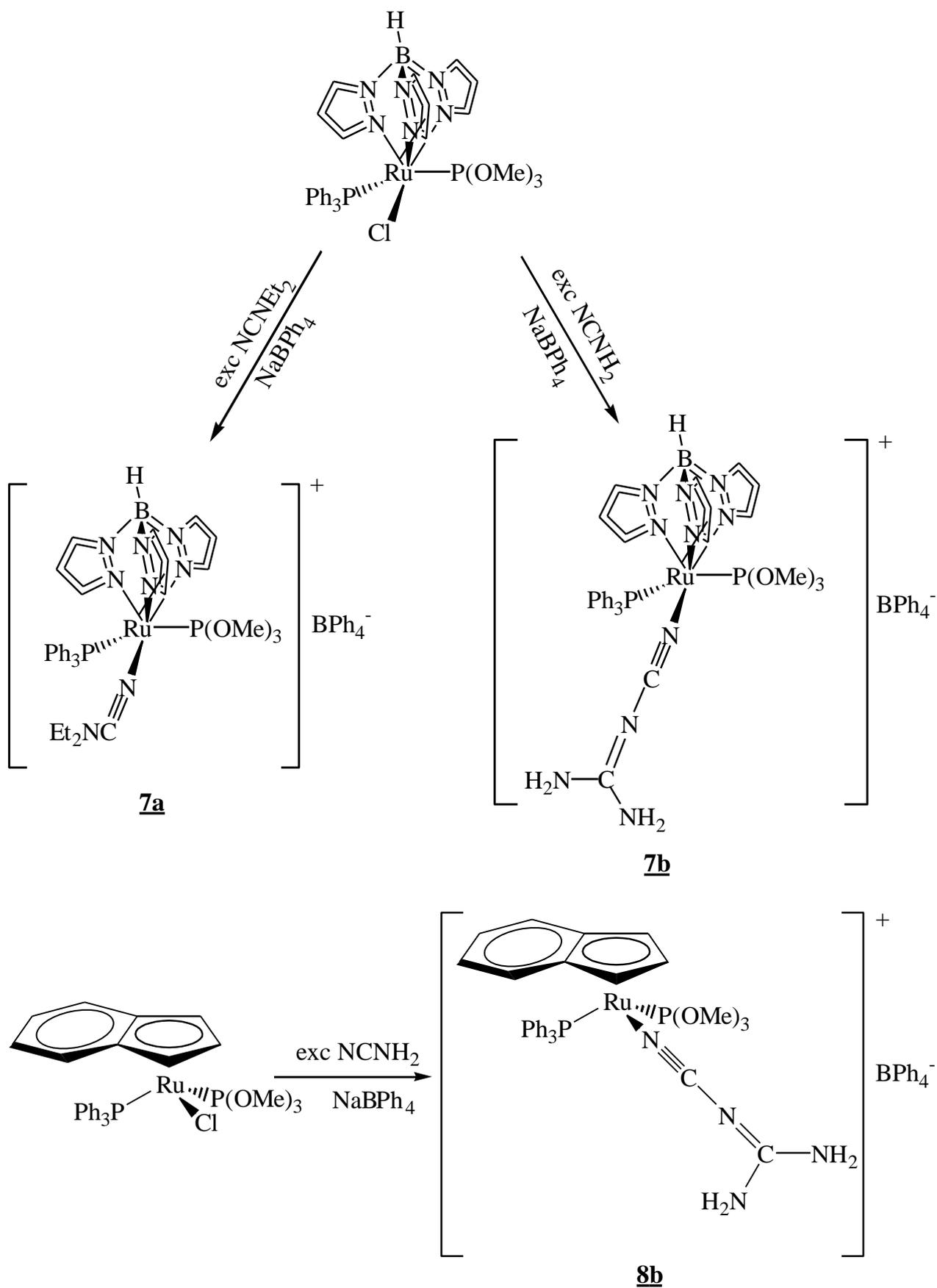
modifica e a -90°C si osservano per **5b** due segnali leggermente broad a 5,36 e a 2,89 ppm attribuiti ai protoni $-\text{NH}-$, $=\text{NH}$ della cianoguanidina. Anche a questa temperatura, tuttavia, i due segnali $=\text{NH}$ cadono allo stesso valore di chemical shift, 5,36 ppm, ma confermano ugualmente la presenza del legante nella forma amminica (**A**). Lo spettro del ^{31}P è un multipletto del tipo AB_2C o ABC_2 indicante che il legante idrurico e la cianoguanidina occupano una reciproca posizione cis in accordo con una geometria del tipo riportato nello **schema 6**.

I risultati ottenuti con i frammenti fosfitici MP_4 e MHP_4 ci hanno spinto a verificare se altri frammenti di rutenio e osmio erano in grado di coordinare stabilmente le cianammidi o la cianoguanidina.

I risultati mostrano che “half-sandwich” complessi del tipo $\text{MClCp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{MCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{MClTp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ ($\text{M}=\text{Ru}$) reagiscono con un eccesso sia di dietilcianammide che di cianammide per dare i corrispondenti dietilcianammide complessi **[RuCp(NCNEt₂)(PPh₃)P(OMe)₃]BPh₄ 6a** e **[RuTp(NCNEt₂)(PPh₃)P(OMe)₃]BPh₄ 7a** e cianoguanidina derivati **[RuCp(NCN(H)C(NH₂)=NH)(PPh₃)P(OMe)₃]BPh₄ 6b**, **[RuTp(NCN(H)C(NH₂)=NH)(PPh₃)P(OMe)₃]BPh₄ 7b** e **[Ru(η⁵-C₉H₇)(NCN(H)C(NH₂)=NH)(PPh₃)P(OMe)₃]BPh₄ 8b**, come mostrato nello **schema 10**.

La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro con la cianammide e formazione del complesso cationico finale **6-8**. E' stato anche osservato che la presenza del sale NaBPh_4 è cruciale per la sintesi dei complessi perché favorisce la sostituzione del cloro con la cianammide.

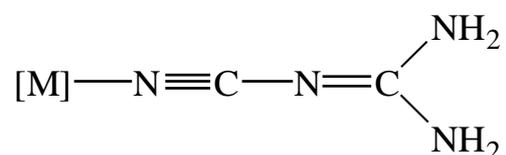




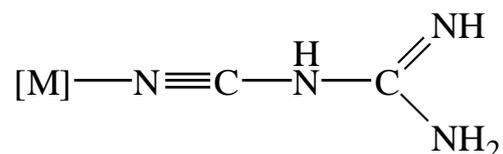
Schema 10

Anche in questo caso la reazione con un eccesso di cianammide porta al complesso cianoguanidinico probabilmente attraverso una iniziale coordinazione di una cianammide seguita da attacco nucleofilo da parte di un'altra molecola di NCNH_2 portando alla fine al complesso cianoguanidinico.

I nuovi cianammide e cianoguanidino complessi stabilizzati da leganti Cp, indenil e Tp (**6-8**) sono stati tutti isolati come solidi di colore variabile dal giallo pallido all'arancio, stabili all'aria e in soluzione di solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche confermano le formulazioni proposte. In particolare la presenza sia del legante dietilcianammidico NCNEt_2 che della cianoguanidina $\text{NCN(H)C(NH}_2)_2$ è confermato dallo spettro IR che mostra la caratteristica banda ν_{CN} della dietilcianammide a $2455\text{-}2257\text{ cm}^{-1}$. Due bande sono invece presenti nello spettro dei complessi cianoguanidinici **7b** e **8b** a $2197\text{-}2202$ e a $2159\text{-}2157\text{ cm}^{-1}$ dovute allo stiramento simmetrico e asimmetrico dei gruppi CN della cianoguanidina presente in forma imminica:



Lo spettro del complesso **6b** invece, mostra una sola banda ν_{CN} a 2248 cm^{-1} dovuta, in questo caso alla forma amminica:



Nello spettro sono naturalmente presenti anche le bande δ_{NH} tra 3400 e 3250 cm^{-1} e quelle dovute a δ_{NH_2} intorno a 1830 cm^{-1} .

Queste formulazioni sono state confermate dallo spettro NMR protonico che mostra i segnali caratteristici dei gruppi etilici della NCNEt_2 nel caso dei complessi **6a** e **7a**, e i segnali dei gruppi amminico o sia dei gruppi amminici che imminici nello spettro a bassa temperatura dei complessi

con la cianoguanidina. Infatti lo spettro ^1H NMR di **7b** mostra anche a -90°C un solo segnale a $-3,90$ dovuto al gruppo NH_2 in accordo con la presenza del legante in forma imminica.

Infine, lo spettro NMR del ^{31}P appare come un multipletto AB in perfetto accordo con le formulazioni proposte.

Reattività con nucleofili

Dei nuovi complessi cianamidici abbiamo iniziato a studiare la reattività cominciando con reattivi nucleofili al fine di verificare se il carbonio cianamidico $[\text{M}]-\text{N}\equiv\text{C}-$ era suscettibile a un tale tipo di attacco e, nel caso positivo, quale tipo di specie poteva formarsi. I nucleofili usati inizialmente sono state le idrazine RNHNH_2 e le ammine primarie RNH_2 e le relative reazioni sono state studiate per tutti i tipi di composti sia mono- che bis-cianamidici.

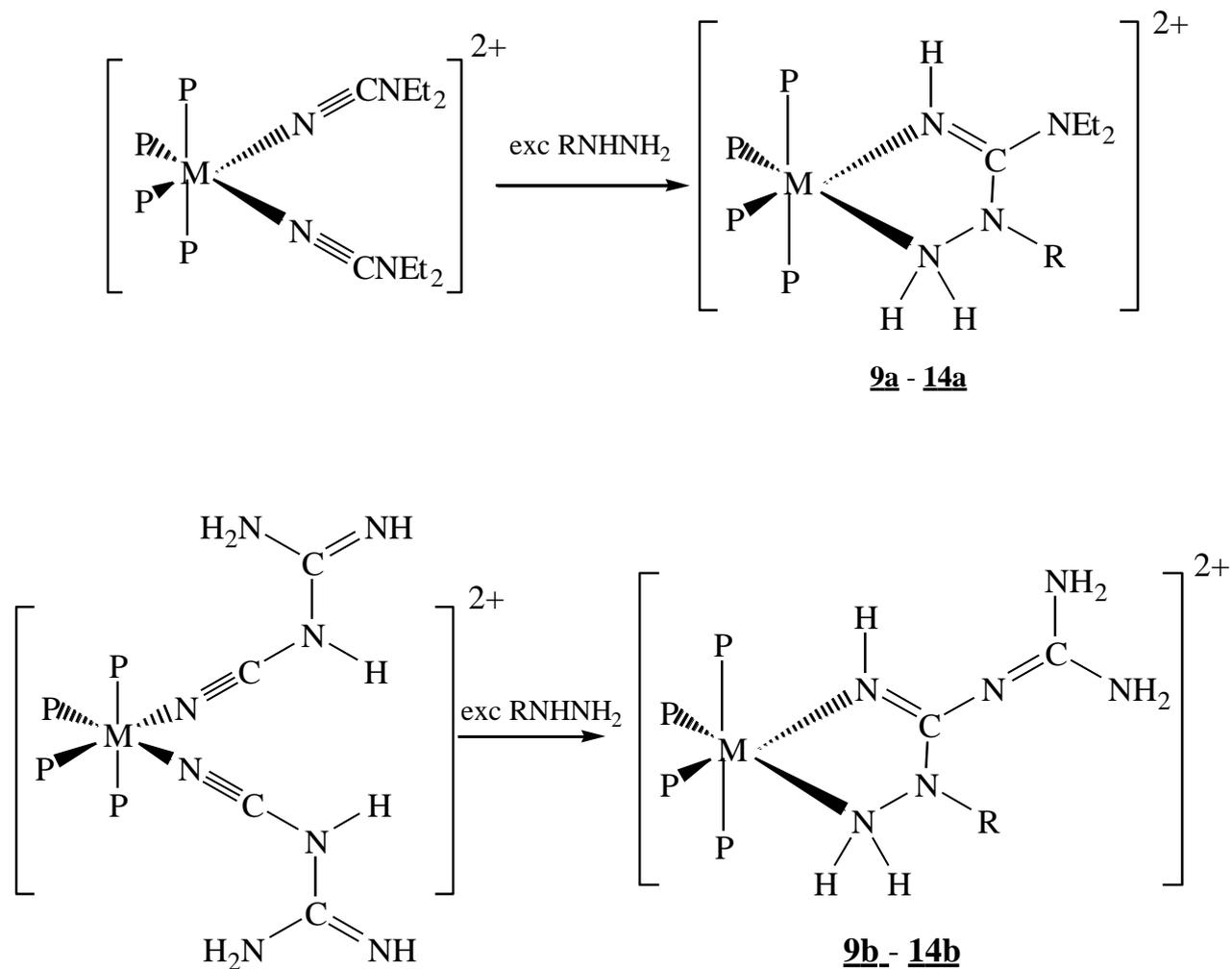
I risultati mostrano che i complessi mono-cianamidici $[\text{MH}(\text{NCNEt}_2)\text{P}_4]\text{BPh}_4$ (**4a**, **5a**) e $[\text{MH}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})\text{P}_4]\text{BPh}_4$ (**4b**, **5b**) non reagiscono in condizioni blande né con idrazine né con ammine e il prodotto di partenza può essere recuperato inalterato dopo 24 ore di reazione. In condizioni più drastiche, ad esempio a ricadere per molte ore, si osserva una qualche reazione con formazione dei prodotti di sostituzione o di prodotti di decomposizione portando a miscele di prodotti di difficile separazione.

Anche i complessi “half-sandwich” $[\text{RuCp}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$, $[\text{RuCp}(\text{NCNEt}_2)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$ (**6**) e gli analoghi con Tp e indene (**7** e **8**) non reagiscono con nucleofili in condizioni blande, mentre a ricadere portano a miscele di prodotti di decomposizione.

I complessi bis(cianoguanidinici) $[\text{M}(\text{NCN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH})_2\text{P}_4](\text{BPh}_4)_2$ e bis(dietilcianamidici) $[\text{M}(\text{NCNEt}_2)_2\text{P}_4](\text{BPh}_4)_2$ reagiscono invece con l'idrazina NH_2NH_2 e idrazine monosostituite RNHNH_2 per dare un nuovo complesso che è stato caratterizzato come contenente un N-carbammidoil-1-idrazinacarbossimidamide come legante (**Schema 11**) del tipo

$[M(\eta^2-(N(H)=C(N=C(NH_2)_2)N(R)NH_2)P_4)](BPh_4)_2$ e $[M(\eta^2-(N(H)=C(NEt_2)N(R)NH_2)P_4)]BPh_4$ (**9-14**)

14)



M = Fe (**9-11**); Ru (**12, 13**); Os (**14**)

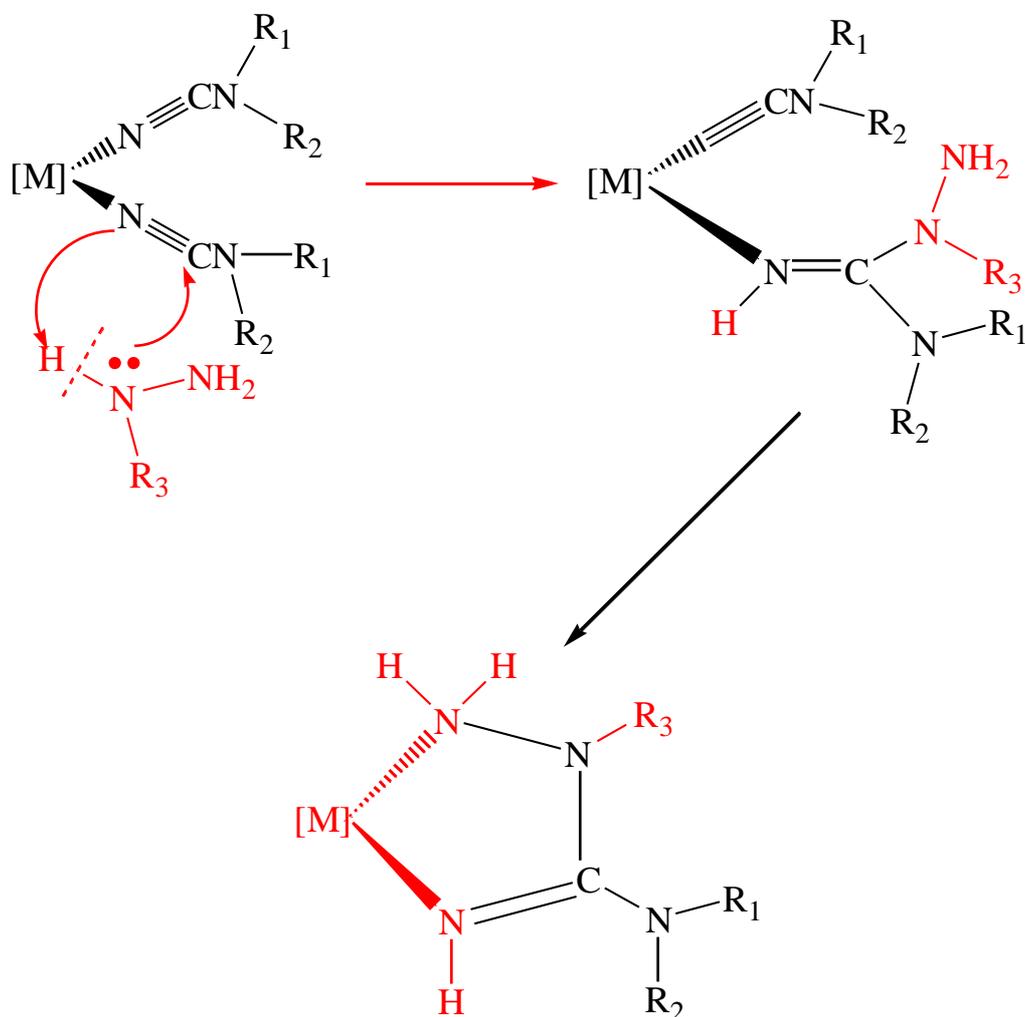
P = P(OEt)₃

R = H, Me, Ph

Schema 11

La formazione di questo complesso può essere spiegata attraverso l'attacco nucleofilo dell'idrazina sul carbonio CN di una cianammide o cianoguanidina coordinata seguita da una migrazione di un idrogeno per dare il nuovo legante che si comporta da chelante attraverso l'azoto

idrazinico sostituendo quindi l'altra cianammide o cianoguanidina e formando così il complesso finale che è stato isolato e caratterizzato come mostrato nello **Schema 12**.



9-14

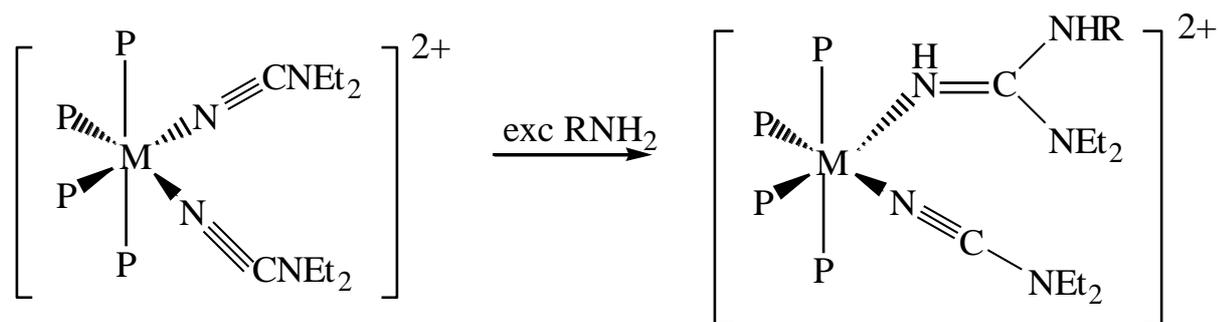
$R_1=R_2=Et$; $R_1=H$ $R_2= N=C(NH_2)_2$; $R_3=H, Me, Ph$

Schema 12

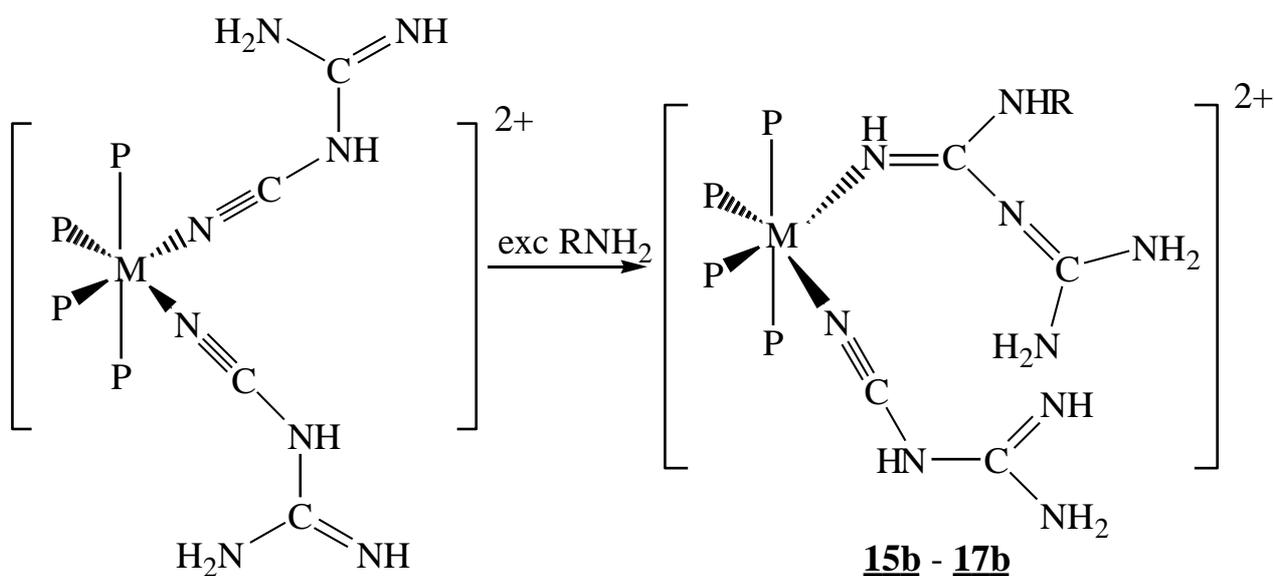
Può essere osservato che mentre con i complessi di ferro la reazione con idrazina o idrazine sostituite procede a temperatura ambiente, con quelle di rutenio e osmio la reazione è più lenta e richiede condizioni di riflusso.

Anche le ammine primarie alifatiche reagiscono con i complessi bis(cianoguanidinici) e bis(dietilcianammidici) con la formazione di complessi contenenti un legame cianammidico e un

legante 3-propilguanidinico del tipo



15a - 17a



15b - 17b

M = Fe (**15**); Ru (**16**); Os (**17**)

P = P(OEt)₃

R = (CH₂)₂CH₃, CH(CH₃)₂

Schema 13

La reazione procede anche in questo caso con l'attacco nucleofilo dell'ammina sul carbonio CN di una cianammide coordinata seguito dallo "shift" dell'idrogeno con formazione della 3-propilguanidina sostituita che rimane coordinata al metallo. L'attacco coinvolge una sola molecola portando al complesso "misto", contenente cioè una 3-propilguanidina e una cianammide o cianoguanidina come leganti. Abbiamo anche studiato la reazione usando condizioni più drastiche (eccesso di ammina e tempi di riflusso più lunghi) per ottenere l'attacco nucleofilo su entrambe le molecole di cianammide. In queste condizioni, però, abbiamo ottenuto solo prodotti di decomposizione.

Queste reazioni con idrazine e ammine su cianammidi coordinate sono piuttosto interessanti perché portano a nuovi complessi contenenti, ad esempio, per la prima volta un legante carbossimidamidico. Infatti nessun esempio di attacco nucleofilo con idrazina è mai stato riportato per un complesso cianamidico o cianoguanidinico di un metallo di transizione.

L'impiego dei complessi bis(cianamidici) della triade del ferro $[M(NCNEt_2)_2P_4](BPh_4)_2$ e $[M(NCN(H)C(NH_2)=NH)_2P_4](BPh_4)_2$ permette di realizzare per la prima volta un attacco con idrazina e soprattutto preparare un complesso idrazina-carbossimidamidico η^2 -coordinato ad un metallo di transizione.

I nuovi complessi carbossimidamidici e propilguanidinici **9-17** sono stati tutti isolati allo stato solido e risultano stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uno-bivalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta che è stata ulteriormente confermata dalla determinazione della struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X del complesso $[Os(\eta^2-N(H)=C(N=C(NH_2)_2)N(Me)NH_2)(P(OEt)_3)_4](BPh_4)_2$ (**14a**) il cui ORTEP è mostrato in **figura 1**:

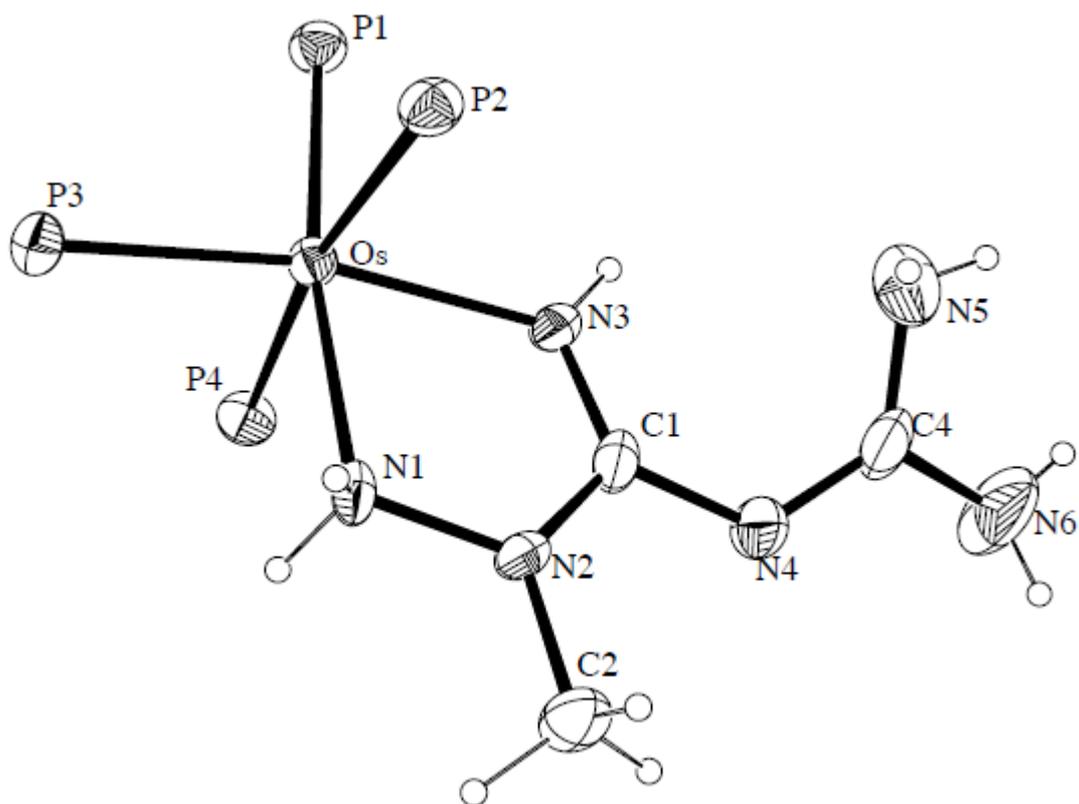


Figura 1

La figura mostra la coordinazione ottaedrica dell'osmio con quattro atomi di fosforo e due di azoto legati al metallo centrale. Il legante azotato N-carbammidoil-1-metilidrazinacarbossimidammide è rappresentato con gli atomi di idrogeno e conferma la reazione dell'idrazina sulla cianoguanidina coordinata con contemporanea chelazione della risultante molecola. Si può anche osservare che il sostituito al carbonio C₁ contiene l'isomero (NH₂)₂C=N imminico invece dell'isomero amminico NH₂(NH=C)-NH. Gli spettri IR e NMR dei complessi carbossimidamidici **9-14** sono in accordo con la struttura riportata. In particolare lo spettro IR mostra nella regione 3450-3300 cm⁻¹ numerose bande di media o debole intensità attribuite allo stiramento del legame NH dei gruppi imminici =NH e amminici NH₂ del legante azotato. Una banda di forte intensità tra 1631 e 1617 cm⁻¹ è anche presente ed è attribuita al δ_{NH_2} .

Lo spettro NMR protonico dei complessi carbosimidammidici $[M(N(H)=C(N=C(NH_2)_2)NRNH_2)(P(OEt)_3)_4]BPh_4$ **9b-14b** mostra, accanto ai segnali dei leganti fosfitici $P(OEt)_3$ e dell'anione BPh_4^- , un multipletto allargato tra 5,32 e 6,17 ppm attribuito al gruppo NH_2 legato al metallo e un segnale sempre allargato tra 3,84 e 3,00 ppm attribuito ai due gruppi $=C(NH_2)_2$. In alcuni complessi è anche osservabile un segnale "broad" a 4,32-3,60 ppm attribuito al protone imminico $=NH$. Nello spettro di **10b**, **13b**, **14b** è anche presente un singoletto a 3,05-3,03 ppm dovuto al segnale metilico del sostituito R in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico del complesso con la N,N-dietilcarbosiimidamide $[M(NH=C(NEt_2)NRNH_2)(P(OEt)_3)_4](BPh_4)_2$ **9a-14a** mostra innanzitutto un quartetto e un tripletto dei sostituenti etilici del gruppo NEt_2 . Un multipletto allargato è sempre presente tra 5,54 e 5,04 ppm ed è attribuito al gruppo NH_2 legato al metallo. Nello spettro è poi presente il segnale dell'idrogeno imminico $=NH$ e del sostituito H o Me legato all'azoto "idrazinico" in accordo con la presenza del legante bidentato.

Lo spettro NMR del ^{31}P appare come un multipletto non simmetrico simulabile usando un modello del tipo ABC_2 (**Tabella 1**) in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei complessi 1,1-dietil-3-propilguanidino $[M(NCNEt_2)(NH=C(NEt_2)NHR)(P(OEt)_3)_4](BPh_4)_2$ **15a-17a** mostra tre bande di stiramento del legame N-H dei gruppi amminici e imminici tra 3440 e 3280 cm^{-1} , la banda ν_{NC} della cianammide tra 2264 e 2269 cm^{-1} e le δ_{NH_2} intorno a 1620-1630 cm^{-1} . Lo spettro NMR protonico mostra i segnali dei gruppi etilici (un quartetto e un tripletto) del gruppo NEt_2 e i segnali dei gruppi RNH e $=NH$ della 3-propilguanidina. Nello spettro sono anche presenti i segnali del sostituito R (n-propil e isopropil) della guanidina accanto ai segnali delle fosfine e del BPh_4^- , in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei corrispondenti complessi 1-(diaminometilidene)-3-propilguanidina $[M(NCN(H)C(NH_2)=NH)(NH=C(N=C(NH_2)_2)(NHR))(P(OEt)_3)_4]BPh_4$ **15b-17b** mostra le bande di media e bassa intensità tra 3450 e 3250 cm^{-1} dovute a ν_{NH} dei gruppi amminici e imminici, la banda di forte intensità ν_{CN} tra 2260-2270 cm^{-1} e la “strong” banda δ_{NH_2} intorno a 1637 cm^{-1} dei leganti azotati. La presenza di questi leganti è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra i segnali dei gruppi NH_2 , NH e $=NH$ e dei sostituenti R del gruppo amminico, come riportato in **tabella 1**.

Lo spettro del ^{31}P di entrambi i tipi di complessi **15a-17a** e **15b-17b** appare come un multipletto non simmetrico che è stato simulato usando un modello del tipo ABC_2 con i parametri riportati nella parte sperimentale. Il buon accordo tra gli spettri sperimentali e quelli simulati conferma la formulazione proposta per i complessi.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata realizzata la sintesi dei primi complessi bis(cianammidici) e bis(cianoguanidinici) della triade del ferro. Accanto a questi, sono stati preparati anche complessi idruro-cianammidici e idruro-cianoguanidinici sempre della triade del ferro. Inoltre nuovi derivati cianammidici e cianoguanidinici di rutenio sono stati ottenuti usando frammenti half-sandwich del tipo $RuCp(PPh_3)L$, $Ru(\eta^5-C_9H_7)(PPh_3)L$ e $RuTp(PPh_3)L$ (L =fosfiti).

Tra le proprietà mostrate dai complessi cianammidici e cianoguanidinici può essere evidenziata la proprietà elettrofila del carbonio nitrilico nei complessi bis(cianammidici) e bis(cianoguanidinici) che porta per reazione con nucleofili alla sintesi di nuovi derivati. In particolare può essere sottolineato che l'uso di idrazina come reagente ha permesso la sintesi dei primi complessi

contenenti sia una molecola di N,N-dietil-1-idrazinacarbosiimidamide e di N-carbamimidoil-1-idrazinacarbosiimidamide come leganti. L'impiego invece di un'ammina primaria ha portato a complessi contenenti una 2-propargilguanidina come legante.

4 – BIBLIOGRAFIA

- 1) Sónia M.P.R.M Cunha, M.Fátima C. Guedes da Silva, Armando J.L.Pombeiro, *J.Chem.Soc, Dalton Trans.*, pagg. 1791-1799, Lisbona **2002**
- 2) Luísa M.D.R.S. Martins, Elisabete C.B.A. Alegria, David L.Hughes, João J.R. Fraústo da Silva, Armando J.L.Pombeiro, *J.Chem.Soc, Dalton Trans.*, pagg. 3743-3750, Lisbona **2003**
- 3) Sónia M.P.R.M Cunha, M.Fátima C. Guedes da Silva, Armando J.L.Pombeiro, *Inorganic Chemistry*, Vol. 42, No. 6, pagg. 2157-2164, Lisbona **2003**
- 4) Adolf Schäfer, Eberhardt Herdtweck, Guido D. Frey, *Inorganica Chimica Acta*, No. 359, pagg. 4885-4890, Elsevier, Garching (Germania) **2006**
- 5) Makoto Imaji, Yoshiaki Tanabe, Yuichiro Mutoh, Youichi Ishii, *Inorganic Chemistry*, Vol. 48, No. 2, pagg. 773-778, Tokyo **2009**
- 6) Kozo Fukumoto, Tsukuru Oya, Masumi Itazaki, Hiroshi Nakazawa, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 131, No.1, pagg. 38-39, J.A.S.C. Communications, Osaka **2009**
- 7) Jing Xiang, Wai-Lun Man, Shek-man Yiu, Shie-Ming Peng, Tai-Chu Lau, *Chemistry European Journal*, No. 17, pagg. 13044-13051, Wiley Online Library, **2011**
- 8) M. Teresa A.R.S. Costa, João J.R. Fraústo da Silva, Armando J.L.Pombeiro, Rino A. Michelin, Gabriella Bombieri, Franco Benetollo, *Inorganica Chimica Acta*, No. 280, pagg. 308-315, Elsevier **1998**
- 9) J.M. Alía, H.G.M. Edwards, F.J. García Navarro, *Journal of Molecular Structure*, No. 597, pagg. 49-55, Elsevier **2001**
- 10) Marie-Hélène Larraufie, Giovanni Maestri, Max Malacria, Cyril Ollivier, Louis Fensterbank, Emmanuel Lacôte, *Synthesis Journal of Synthetic Organic Chemistry*, Vol.44, No. 9, pagg.1279-1292, Thieme 2012
- 11) F. Trentin, *Tesi di Laurea*, Università di Venezia, a.a. 2007/2008

5 – 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
1a [Fe(N≡CNEt ₂) ₂ {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	2264 m	ν _{C=N}	7.73–6.90 m	Ph	A ₂ B ₂	δ _A 155.4
			4.16 s	CH ₂ OEt		δ _B 142.3
			4.03 m			J _{AB} = 142.8
			3.88 q	CH ₂ NEt		
			1.38 t	CH ₃ OEt		
			1.30 t			
			1.21 t	CH ₃ NEt		
1b [Fe{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH} ₂ {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3440 s	ν _{NH}	7.40–6.94 m	Ph	A ₂ B ₂	δ _A 129.7
	3350 s		4.24 br	NH+NH ₂		δ _B 121.8
	2247 s	ν _{C=N}	[5.14 br	NH		J _{AB} = 59.5
	1631 s	δ _{NH₂}	3.53 br			
			3.34 br] ^d	NH ₂		
			4.09 m	CH ₂		
			3.98 m			

				1.32 t	CH ₃		
				1.26 t			
2a	[Ru(N≡CNEt ₂) ₂ {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	2264 m	$\nu_{\text{C=N}}$	7.33–6.70 m ^e	Ph	A ₂ B ₂ ^e	δ_{A} 130.0
				4.32 s	CH ₂ OEt		δ_{B} 120.5
				4.25 m			$J_{\text{AB}} = 60.8$
				3.37 q	CH ₂ NEt		
				1.40 t	CH ₃ OEt		
				1.38 t			
				1.35 t	CH ₃ NEt		
2b	[Ru{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH} ₂ {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3435 s	ν_{NH}	7.38–6.86 m	Ph	A ₂ B ₂	δ_{A} 131.1
		3356 s		4.16 br	NH+NH ₂		δ_{B} 121.7
		3233 w		[5.10 br	NH		$J_{\text{AB}} = 60.8$
		2246 s	$\nu_{\text{C=N}}$	3.56 br			
		1630 s	δ_{NH_2}	3.25 br] ^d	NH ₂		
				[4.46 br			
				3.65 br] ^f			
				4.03 m	CH ₂		

				3.98 m			
				1.29 t	CH ₃		
				1.26 t			
3a	[Os(N≡CNEt ₂) ₂ {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	2275 m	$\nu_{\text{C=N}}$	7.32–6.86 m	Ph	A ₂ B ₂	δ_{A} 82.5
				4.10 m	CH ₂ OEt		δ_{B} 75.7
				4.02 m			$J_{\text{AB}} = 43.7$
				3.09 q	CH ₂ NEt		
				1.34 t	CH ₃ OEt		
				1.31 t			
				1.20 t	CH ₃ NEt		
3b	[Os{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH} ₂ {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3447 s	ν_{NH}	7.34–6.78 m ^e	Ph	A ₂ B ₂ ^{d,e}	δ_{A} 88.5
		3391 s		4.27 m	CH ₂		δ_{B} 79.8
		3239 s		4.17 m	NH+NH ₂		$J_{\text{AB}} = 43.5$
		2256 s	$\nu_{\text{C=N}}$	[4.96 br	NH		
		1633 s	δ_{NH_2}	3.52 br			
				3.19 br] ^d	NH ₂		
				[4.49 br			

				3.66 br] ^f			
				1.37 t	CH ₃		
				1.34 t			
4a	[RuH(N≡CNEt ₂){P(OEt) ₃] ₄]BPh ₄	2264 s	$\nu_{\text{C=N}}$	7.34–6.78 m ^e	Ph	AB ₂ C ^e	δ_{A} 132.9
		1637 s	$\nu_{\text{O-H}}$	4.25 m	CH ₂ OEt		δ_{B} 129.5
				3.56 q	CH ₂ NEt		δ_{C} 120.4
				1.38 t	CH ₃ OEt		$J_{\text{AB}} = 73.4$
				1.32 t			$J_{\text{AC}} = 57.5$
				1.32 t	CH ₃ NEt		$J_{\text{BC}} = 63.9$
4b	[RuH{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}{P(OEt) ₃] ₄]BPh ₄	3429 s	ν_{NH}	7.36–6.87 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 150.4
		3345 s		4.15 br	NH+NH ₂		δ_{B} 147.2
		2253 s	$\nu_{\text{C=N}}$	3.99 m	CH ₂		δ_{C} 143.5
		1631 s	δ_{NH_2}	3.88 qnt			$J_{\text{AB}} = 61.1$
				1.29 t	CH ₃		$J_{\text{AC}} = 43.9$
				1.26 t			$J_{\text{BC}} = 42.6$
				1.19 t			
				-8.0 – -8.4 m	RuH		

5a	[OsH(N≡CNEt ₂){P(OEt) ₃] ₄]BPh ₄	2275 s	$\nu_{\text{C=N}}$	7.34–6.78 m ^e	Ph	AB ₂ C ^e	δ_{A} 107.7
		1945 m	ν_{OsH}	4.10 m	CH ₂ OEt		δ_{B} 106.2
				3.97 qnt			δ_{C} 97.0
				3.21 q	CH ₂ NEt		J_{AB} = 31.7
				1.31 t	CH ₃ OEt		J_{AC} = 29.3
				1.30 t			J_{BC} = 43.2
				1.28 t			
				1.25 t	CH ₃ NEt		
		-9.20 m	OsH				
5b	[OsH{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}{P(OEt) ₃] ₄]BPh ₄	3423 s	ν_{NH}	7.34–6.77 m ^e	Ph	AB ₂ C ^e	δ_{A} 109.0
		3355 s		4.23 br	NH+NH ₂		δ_{B} 107.3
		2253 s	$\nu_{\text{C=N}}$	[5.36 br	=NH		δ_{C} 98.4
		1950 m	ν_{OsH}	2.89 br] ^{b d}	NH ₂		J_{AB} = 30.4
		1656 s	δ_{NH_2}	4.21 m	CH ₂		J_{AC} = 29.5
		1640 s		3.96 qnt			J_{BC} = 41.9
				1.28 t	CH ₃		
				1.27 t			

				1.23 t			
				-8.9 – -9.5 m	OsH		
6a	[Ru(N≡CNEt ₂)(Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	2257 m	$\nu_{\text{C=N}}$	7.50–6.87 m	Ph	AB	δ_{A} 149.6
				4.69 s	Cp		δ_{B} 51.9
				2.80 q	CH ₂		$J_{\text{AB}} = 68.0$
				3.48 d	CH ₃ OEt		
				0.99 t	CH ₃ NEt		
6b	[Ru{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}(Cp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }] BPh ₄	3473 s	ν_{NH}	7.65–6.87 m	Ph	AB	δ_{A} 150.9
		3422 s		4.62 d	Cp		δ_{B} 51.9
		3354 s		3.75 s br	NH+NH ₂		$J_{\text{AB}} = 69.3$
		2248 s	$\nu_{\text{C=N}}$	[3.84 br	=NH		
		1623 s	δ_{NH_2}	3.12 br] ^f	NH ₂		
				3.43 d	CH ₃		
7a	[Ru(N≡CNEt ₂)(Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	2499 w	ν_{BH}	8.08–6.05 m ^e	Ph+Tp	AB ^e	δ_{A} 130.4
		2264 m	$\nu_{\text{C=N}}$	2.99 dq	CH ₂		δ_{B} 46.6
				3.28 d	CH ₃ OEt		$J_{\text{AB}} = 54.7$
				0.95 t	CH ₃ NEt		

7b	[Ru{N≡C–N=C(NH ₂) ₂ }(Tp)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	3429 s	ν_{NH}	8.05–5.99 m ^e	Ph+Tp	AB ^e	δ_{A} 139.9	
		3411 s		3.78 br	NH ₂		δ_{B} 47.0	
		2471 w	ν_{BH}	[3.90 br] ^d				$J_{\text{AB}} = 54.7$
		2197 s	$\nu_{\text{C=N}}$	3.27 d	CH ₃			
		2159 s						
		1633 s	δ_{NH_2}					
8b	[Ru{N≡C–N=C(NH ₂) ₂ }(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }] BPh ₄	3430 s	ν_{NH}	7.70–6.54 m	Ph	AB	δ_{A} 143.4	
		3379 s		5.71–5.06 m	IDN		δ_{B} 52.5	
		3339 s		3.73 m	CH ₂		$J_{\text{AB}} = 68.0$	
		2202 s	$\nu_{\text{C=N}}$	3.66 br	NH ₂			
		2157 s		1.22 t	CH ₃			
		1631 s	δ_{NH_2}					
9a	[Fe{η ² -N(H)=C(NEt ₂)-NH-NH ₂ }{P(OEt) ₃ }] (BPh ₄) ₂	3434 s	ν_{NH}	7.34–6.91 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 164.1	
		3283 w		5.38 t br	NH ₂		δ_{B} 162.5	
		1619 s	δ_{NH_2}	4.05 m	CH ₂ OEt		δ_{C} 142.0	
				3.06 qnt	NH		$J_{\text{AB}} = 116.4$	
				2.87 q	CH ₂ NEt		$J_{\text{AC}} = 147.6$	

				1.35 t	CH ₃ OEt	$J_{BC} = 120.3$
				1.30 t		
				1.01 t	CH ₃ NEt	
9b	[Fe{ η^2 -N(H)=C[N=C(NH ₂) ₂]-NH-NH ₂ }- {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3434 s	ν_{NH}	7.35–6.92 m	Ph	ABC ₂ δ_A 162.0
		3400 s		5.32 t	NH ₂ -N	δ_B 159.4
		3366 s		4.00 m	CH ₂	δ_C 143.3
		3320 w		3.84 br	NH ₂ -C	$J_{AB} = 114.3$
		1626 s	δ_{NH_2}	2.23 br	NH	$J_{AC} = 121.3$
				1.31 t br	CH ₃	$J_{BC} = 134.9$
10a	[Fe{ η^2 -N(H)=C(NEt ₂)-N(CH ₃)-NH ₂ }{P(OEt) ₃ } ₄]- (BPh ₄) ₂	3310 w	ν_{NH}	7.34–6.89 m	Ph	ABC ₂ δ_A 163.2
		3299 w		5.62 t	NH ₂	δ_B 162.1
		1616 s	δ_{NH_2}	4.06 m	CH ₂ OEt	δ_C 141.7
				3.86 s br	NH	$J_{AB} = 112.8$
				3.05 q	CH ₂ NEt	$J_{AC} = 147.6$
				2.89 s	CH ₃ N	$J_{BC} = 119.7$
				1.34 t	CH ₃ OEt	
				1.26 t	CH ₃ NEt	

10b	[Fe{ η^2 -N(H)=C[N=C(NH ₂) ₂]-N(CH ₃)-NH ₂]- {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3412 s	ν_{NH}	7.36–6.91 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 164.5
		3345 s		5.47 t	NH ₂		δ_{B} 162.7
		3378 s		4.03 m	CH ₂		δ_{C} 142.7
		3340 s		3.87 br	NH ₂		J_{AB} = 114.0
		1617 s	δ_{NH_2}	3.42 br	NH		J_{AC} = 146.5
				3.01 s	CH ₃ N		J_{BC} = 115.6
			1.30 t	CH ₃ OEt			
11a	[Fe{ η^2 -N(H)=C(NEt ₂)-N(Ph)-NH ₂ }{P(OEt) ₃ } ₄]- (BPh ₄) ₂	3429 m	ν_{NH}	7.32–6.87 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 148.7
		3382 w		5.04 br	NH ₂		δ_{B} 143.4
		2264 m	ν_{CN}	4.76 br	NH		δ_{C} 134.0
				4.15 m	CH ₂ OEt		J_{AB} = 140.0
				4.03 m			J_{AC} = 126.5
				3.07 br	CH ₂ NEt		J_{BC} = 142.0
				1.31 m	CH ₃ OEt		
				1.20 br	CH ₃ NEt		
12a	[Ru{ η^2 -N(H)=C(NEt ₂)-NH-NH ₂ }{P(OEt) ₃ } ₄]- (BPh ₄) ₂	3429 m	ν_{NH}	7.33–6.87 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 135.1
		3311 m		6.14 br	=NH		δ_{B} 133.7

		1617 s	δ_{NH_2}	5.54 q br	NH ₂		δ_{C} 119.3
				4.04 m	CH ₂ OEt		$J_{\text{AB}} = 72.7$
				3.45 m	-NH		$J_{\text{AC}} = 63.4$
				2.92 q	CH ₂ NEt		$J_{\text{BC}} = 57.6$
				1.34 t	CH ₃ OEt		
				1.33 t			
				1.31 t			
				1.05 t	CH ₃ NEt		
13a	[Ru{ η^2 -N(H)=C(NEt ₂)-N(CH ₃)-NH ₂ }{P(OEt) ₃ } ₄]-	3429 m	ν_{NH}	7.34–6.86 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 134.3
	(BPh ₄) ₂	3395 w		5.70 q br	NH ₂		δ_{B} 133.1
		3295 w		4.33 br	=NH		δ_{C} 118.7
		1613 s	δ_{NH_2}	4.05 m	CH ₂ OEt		$J_{\text{AB}} = 72.4$
				3.04 q	CH ₂ NEt		$J_{\text{AC}} = 63.5$
				2.87 s	CH ₃ N		$J_{\text{BC}} = 57.3$
				1.34 t	CH ₃ OEt		
				1.33 t			
				1.31 t			

				1.15 t	CH ₃ NEt		
13b	[Ru{η ² -N(H)=C[N=C(NH ₂) ₂]-N(CH ₃)-NH ₂ }-	3445 s	ν_{NH}	7.35–6.90 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 135.6
	{P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3357 s		5.62 q	NH ₂ -N		δ_{B} 133.2
		1617 s	δ_{NH_2}	4.02 m	CH ₂		δ_{C} 119.2
				3.78 br	NH ₂ -C		J_{AB} = 70.6
				3.05 s	CH ₃ N		J_{AC} = 63.3
				1.32 t	CH ₃ OEt		J_{BC} = 57.1
				1.30 t			
14a	[Os{η ² -N(H)=C(NEt ₂)-N(CH ₃)-NH ₂ }{P(OEt) ₃ } ₄]-	3434 m	ν_{NH}	7.33–6.88 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 85.9
	(BPh ₄) ₂	3283 w		6.20 br	NH ₂		δ_{B} 82.6
		1614 s	δ_{NH_2}	4.03 m	CH ₂ OEt		δ_{C} 82.4
				3.05 m	CH ₂ NEt		J_{AB} = 41.8
				2.78 s	CH ₃ N		J_{AC} = 41.1
				1.33 t	CH ₃ OEt		J_{BC} = 41.0
				1.31 t			
				1.29 t			
				1.14 t	CH ₃ NEt		

14aa	[Os{ η^2 -N(H)=C(NEt ₂)-NH-NH ₂ }{P(OEt) ₃] ₄ -(BPh ₄) ₂	3435 m	ν_{NH}	7.32–6.89 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 86.6
		3306 w		5.84 m br	NH ₂		δ_{B} 83.3
		1615 s	δ_{NH_2}	5.58 m br	=NH		δ_{C} 83.0
				4.03 m	CH ₂ OEt		J_{AB} = 40.1
				3.85 br	-NH		J_{AC} = 42.0
				2.79 q	CH ₂ NEt		J_{BC} = 38.9
				1.33 t	CH ₃ OEt		
				1.32 t			
				1.30 t			
				0.98 t	CH ₃ NEt		
14b	[Os{ η^2 -N(H)=C[N=C(NH ₂) ₂]-N(CH ₃)-NH ₂]-{P(OEt) ₃] ₄ -(BPh ₄) ₂	3440 s	ν_{NH}	7.36–6.91 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 87.1
		3402 s		6.17 q	NH ₂		δ_{B} 83.6
		3355 s		4.39 s	NH		δ_{C} 82.4
		1625 s	δ_{NH_2}	4.04 m	CH ₂		J_{AB} = 40.7
				3.78 s br	NH ₂		J_{AC} = 40.0
				3.03 s	CH ₃ N		J_{BC} = 44.1
				1.30 t	CH ₃ OEt		

				1.29 t			
15a	[Fe(N≡CNEt ₂){N(H)=C(NEt ₂)-NH(CH ₂) ₂ CH ₃ }-	3438 s	ν_{NH}	7.33–6.89 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 159.7
	{P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	2264 s	$\nu_{\text{C=N}}$	4.18 m	CH ₂ OEt		δ_{B} 154.8
				4.01 m			δ_{C} 144.5
				3.10 q	CH ₂ NEt		J_{AB} = 137.3
				2.55 br	CH ₂ N		J_{AC} = 128.5
				2.09 m br	CH ₃ N		J_{BC} = 141.0
				1.21 t	CH ₃ NEt		
				0.97 t	CH ₃ OEt		
15b₁	[Fe{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}{N(H)=C{NH(CH ₂) ₂ CH ₃ -	3462 s	ν_{NH}	7.37–6.92 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 159.9
	N=C(NH ₂) ₂ }{P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3356 s		4.20–3.90 m	CH ₂		δ_{B} 156.0
		2252 s	$\nu_{\text{C=N}}$	3.90 m	NH ₂		δ_{C} 145.9
		1628 s	δ_{NH_2}	2.47 br	NH		J_{AB} = 133.7
				2.06 br			J_{AC} = 127.6
				1.36 t	CH ₃ OEt		J_{BC} = 138.9
				1.31 t			
				1.29 t			

16a	[Ru(N≡CNEt ₂){N(H)=C(NEt ₂)-NH(CH ₂) ₂ CH ₃ }- {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3440 m	ν_{NH}	7.35–6.90 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 132.0
		3338 w		5.70 m br	NH+NH ₂		δ_{B} 126.9
		3289 w		4.12 m	CH ₂ OEt		δ_{C} 120.1
		2264 s	$\nu_{\text{C=N}}$	4.09 m			$J_{\text{AB}} = 70.2$
		1622 s	δ_{NH_2}	2.80 br	CH ₂ N		$J_{\text{AC}} = 57.9$
				2.43 m	CH ₂ NEt		$J_{\text{BC}} = 63.0$
				1.56 m			
				1.35 t	CH ₃ OEt		
				1.33 t			
				1.30 t			
		0.96 t	CH ₃ NEt				
16a₁	[Ru(N≡CNEt ₂){N(H)=C(NEt ₂)-N(H)CH(CH ₃) ₂ }- {P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3334 m	ν_{NH}	7.32–6.88 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 131.5
		3278 m		4.12 m	CH ₂ OEt		δ_{B} 126.2
		2264 s	$\nu_{\text{C=N}}$	4.04 qnt			δ_{C} 119.8
				3.11 q	CH ₂ NEt		$J_{\text{AB}} = 68.7$
				3.09 q			$J_{\text{AC}} = 58.0$
		3.08 m	NH ₂		$J_{\text{BC}} = 65.8$		

2.79 br NH
 1.36 t CH₃ OEt
 1.32 t
 1.30 t
 1.21 d CH₃ ⁱPr
 1.22 t CH₃ NEt
 1.20 t

16b	[Ru{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}{N=C(NH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ -	3448 m	ν_{NH}	7.35–6.90 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 132.5
	CH ₃ }{P(OEt) ₃ }] ₄](BPh ₄) ₂	3375 s		5.70 m br	NH+NH ₂		δ_{B} 128.2
		2247 s	$\nu_{\text{C=N}}$	4.12 m	CH ₂ OEt		δ_{C} 121.2
		1631 s	δ_{NH_2}	4.09 m			$J_{\text{AB}} = 66.8$
				2.80 br	NH		$J_{\text{AC}} = 60.5$
				2.43 m			$J_{\text{BC}} = 65.1$
				1.56 m	CH ₃		
				1.35 t	CH ₃ OEt		
				1.33 t			
				1.30 t			
			0.96 t				

[6.01 br	NH+NH ₂
5.64 s br	
4.95 br	CH ₂ OEt
4.62 br	
4.41 br	
3.61 q	NH
2.73 m br	CH ₃
2.36 br	
1.48 m] ^g	CH ₃ OEt

17a	[Os(N≡CNEt ₂){N(H)=C(NEt ₂)-NH(CH ₂) ₂ CH ₃ }-	3434 m	V _{NH}	7.33–6.87 m	Ph	ABC ₂	δ _A 83.2
	{P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3395 w		4.13 m	CH ₂ OEt		δ _B 80.2
		3295 w		4.02 m			δ _C 74.1
		2269 s	V _{C=N}	3.34 br	NH ₂		J _{AB} = 41.2
				3.12 q	NH		J _{AC} = 46.3
				2.41 m	CH ₂ NEt		J _{BC} = 44.7
				1.57 m			
				1.35 t	CH ₃ OEt		
			1.30 t				

				1.23 t			
				1.00 t	CH ₃ NEt		
				[3.77 s	NH+NH ₂		
				3.28 br	CH ₂		
				2.31 br			
				1.51 q			
				0.93 t] ^d	CH ₃		
17a₁	[Os(N≡CNEt ₂){N(H)=C(NEt ₂)-N(H)CH(CH ₃) ₂ }-	3323 m	ν_{NH}	7.33–6.89 m	Ph	ABC ₂	δ_{A} 83.0
	{P(OEt) ₃ } ₄](BPh ₄) ₂	3272 m		4.12 m	CH ₂ OEt		δ_{B} 78.9
		2269 s	$\nu_{\text{C=N}}$	4.02 m			δ_{C} 73.4
				3.28 m br	NH ₂		$J_{\text{AB}} = 41.0$
				3.13 q	CH ₂ NEt		$J_{\text{AC}} = 47.4$
				3.08 q			$J_{\text{BC}} = 44.3$
				2.92 m	CH ₃ ⁱ Pr		
				1.37 t	CH ₃ OEt		
				1.32 t			
				1.30 t			
				1.22 d	CH ₃ ⁱ Pr		

1.25 t CH₃ NEt

1.21 t

a In pastiglie di KBr. *b* In CD₂Cl₂ a 25 °C. *c* Si attribuisce segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dell'H₃PO₄ all'85%.

d A -70 °C. *e* In (CD₃)₂CO. *f* A -30 °C. *g* A -50 °C.

6 – FIGURE DI APPENDICE

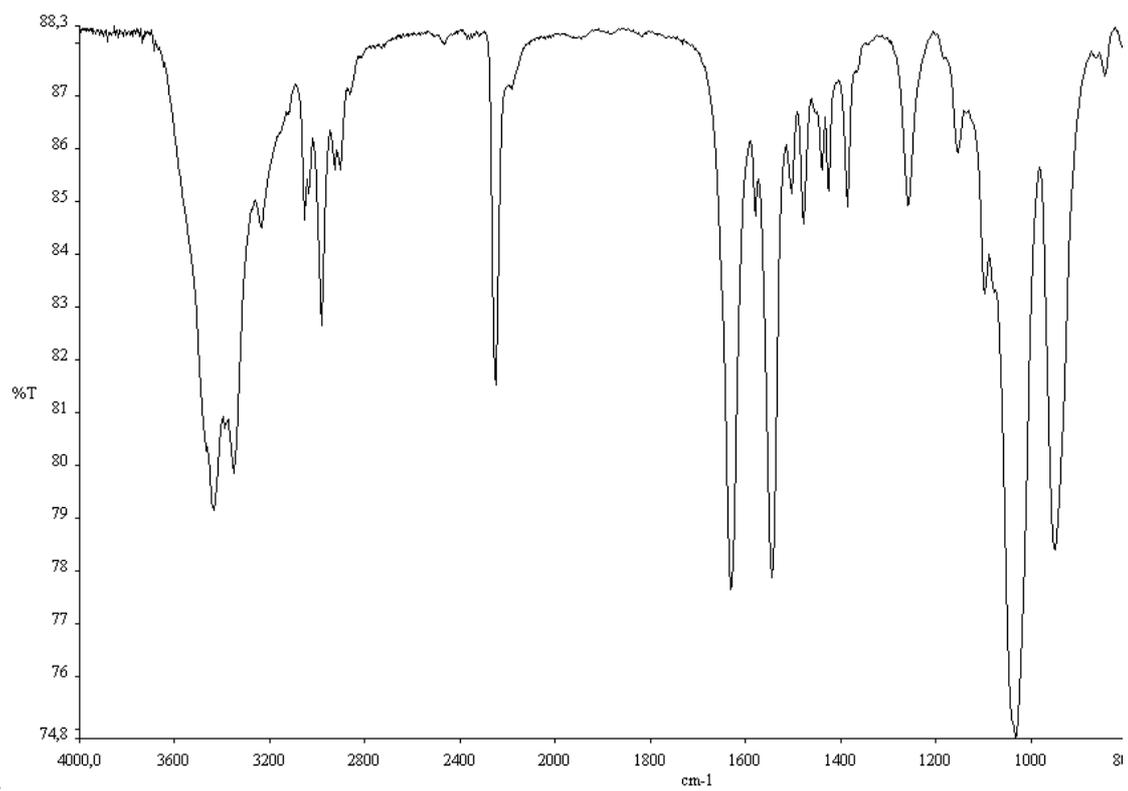


Figura 1: spettro IR del complesso **1b** in pastiglia di KBr.

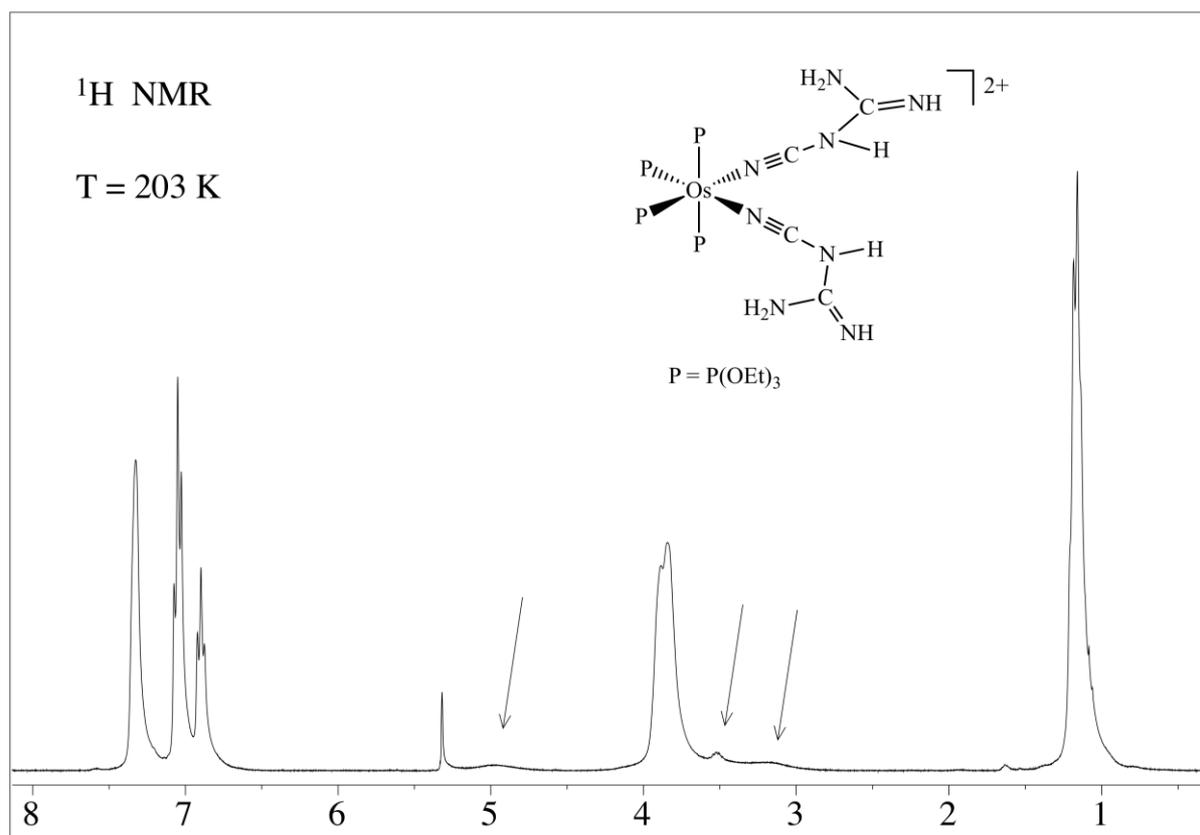
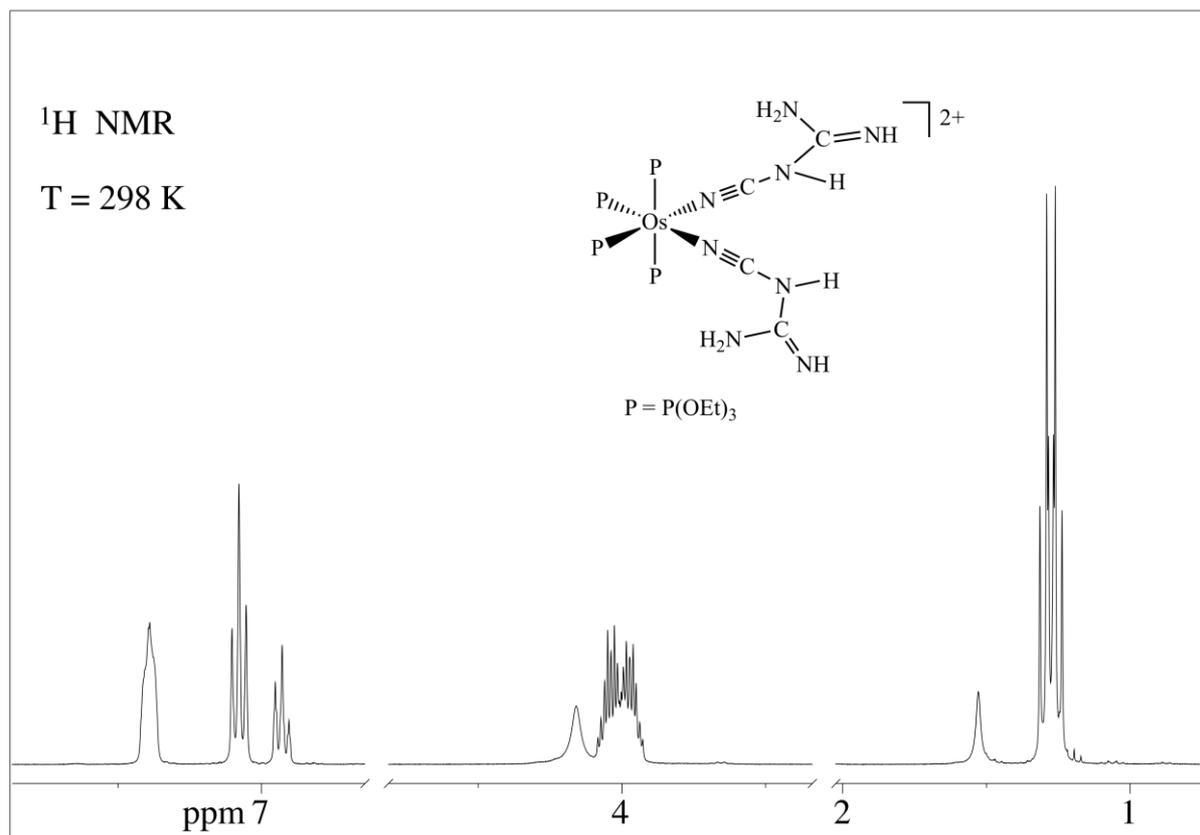


Figura 2 : Spettri ^1H NMR del complesso **3b**, in CD_2Cl_2 .

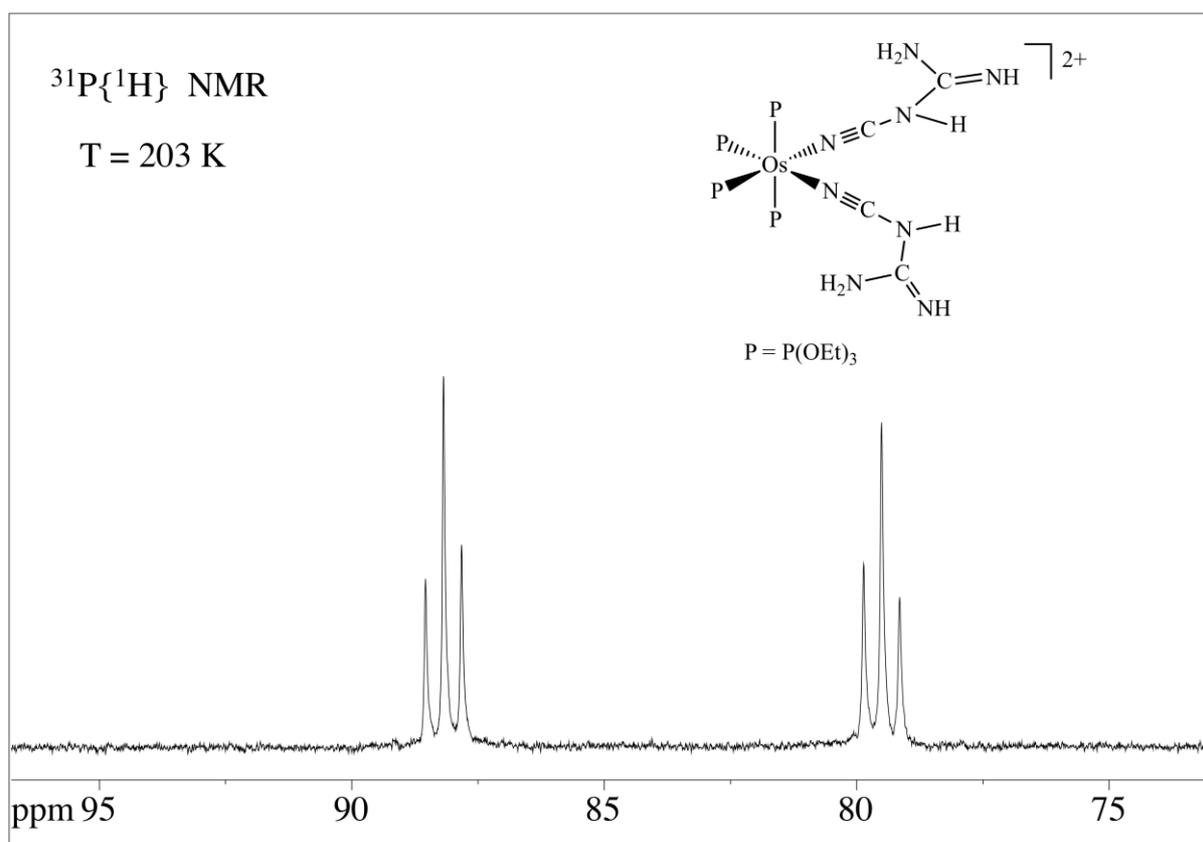
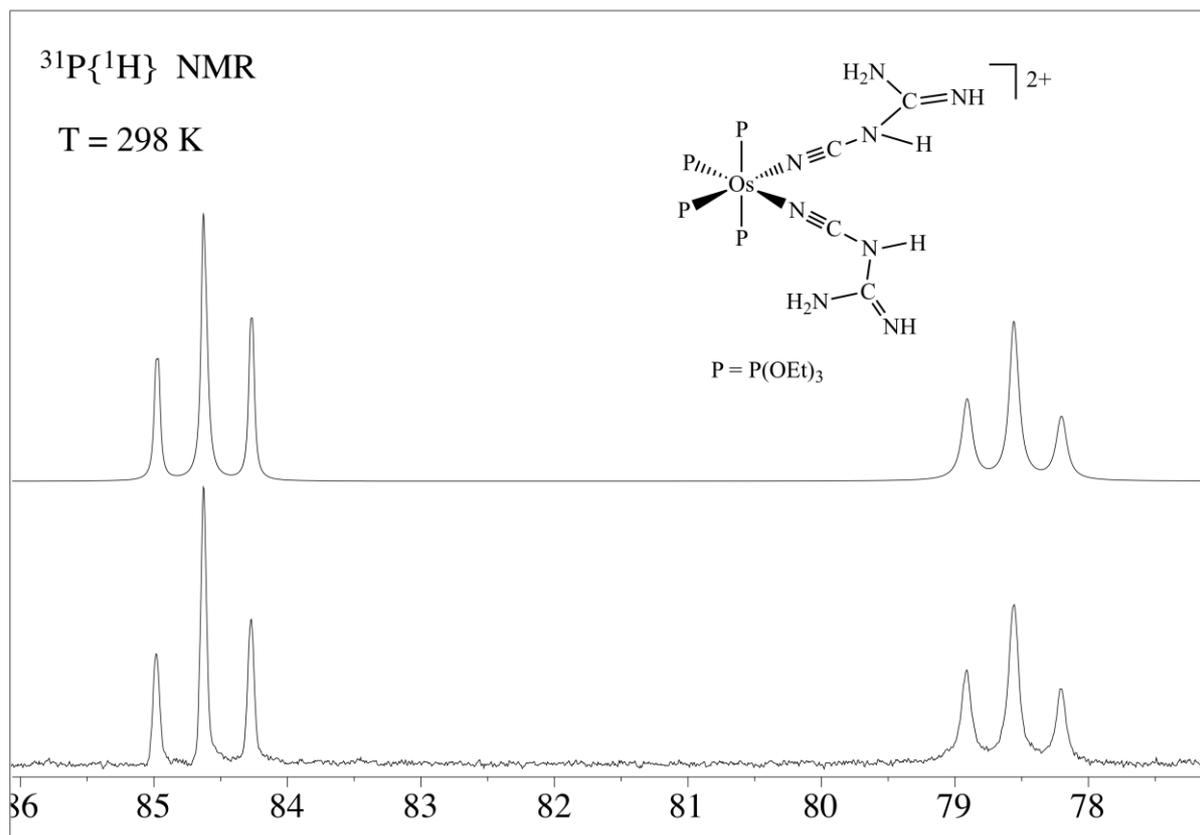


Figura 3: Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **3b**, in CD_2Cl_2 .

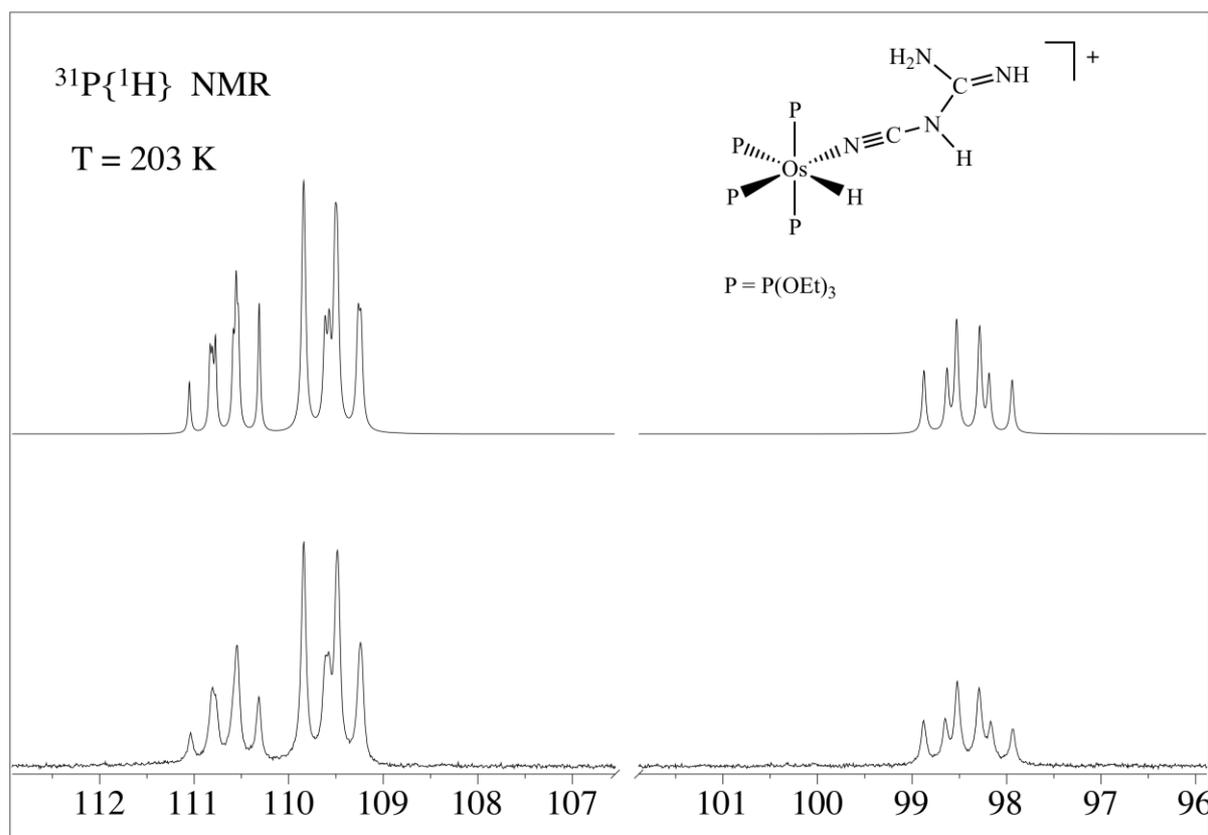
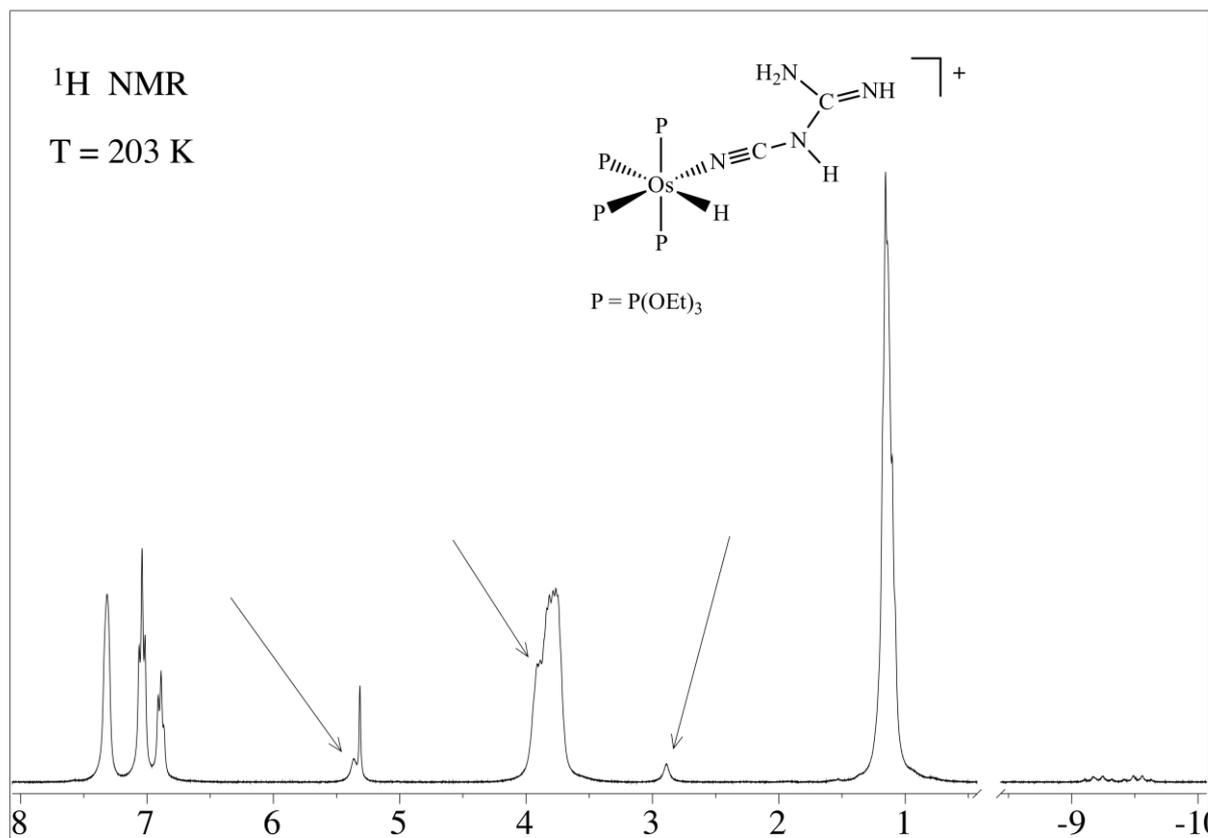


Figura 4: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **5b**, in CD_2Cl_2

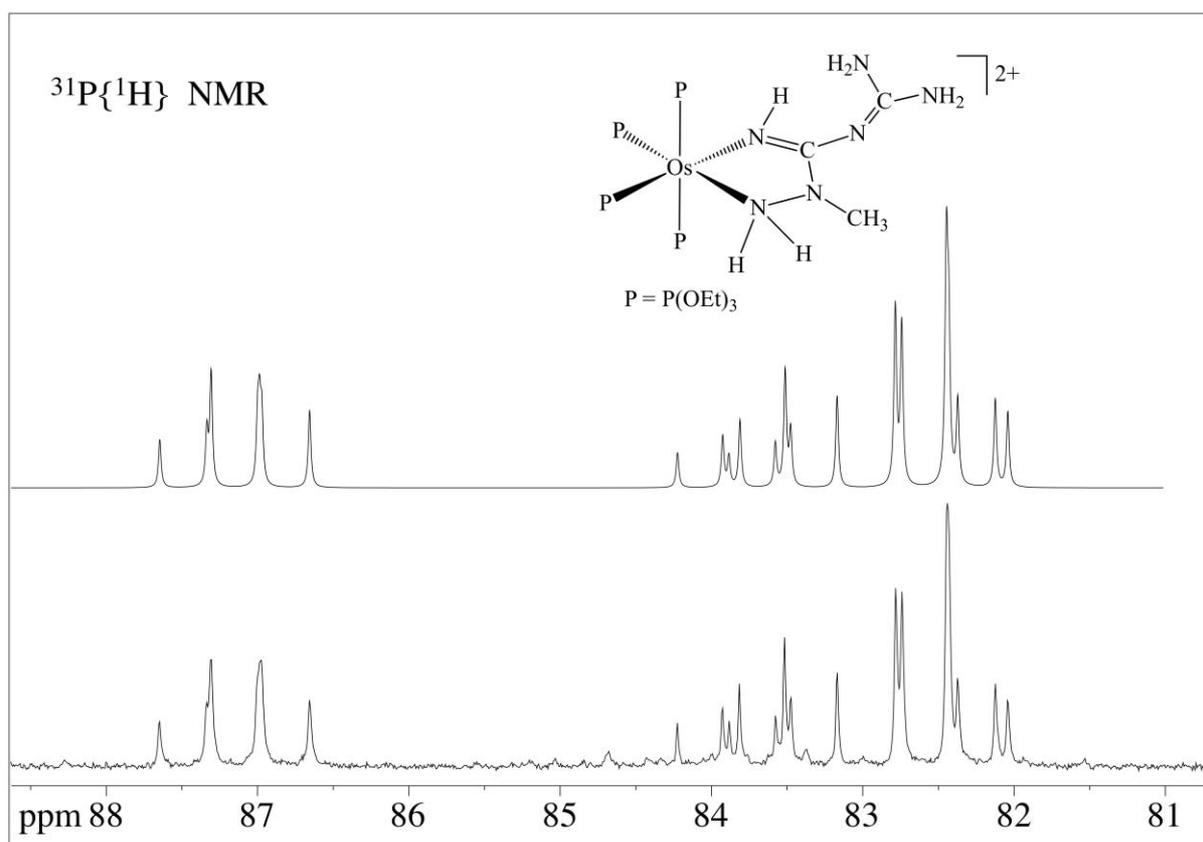
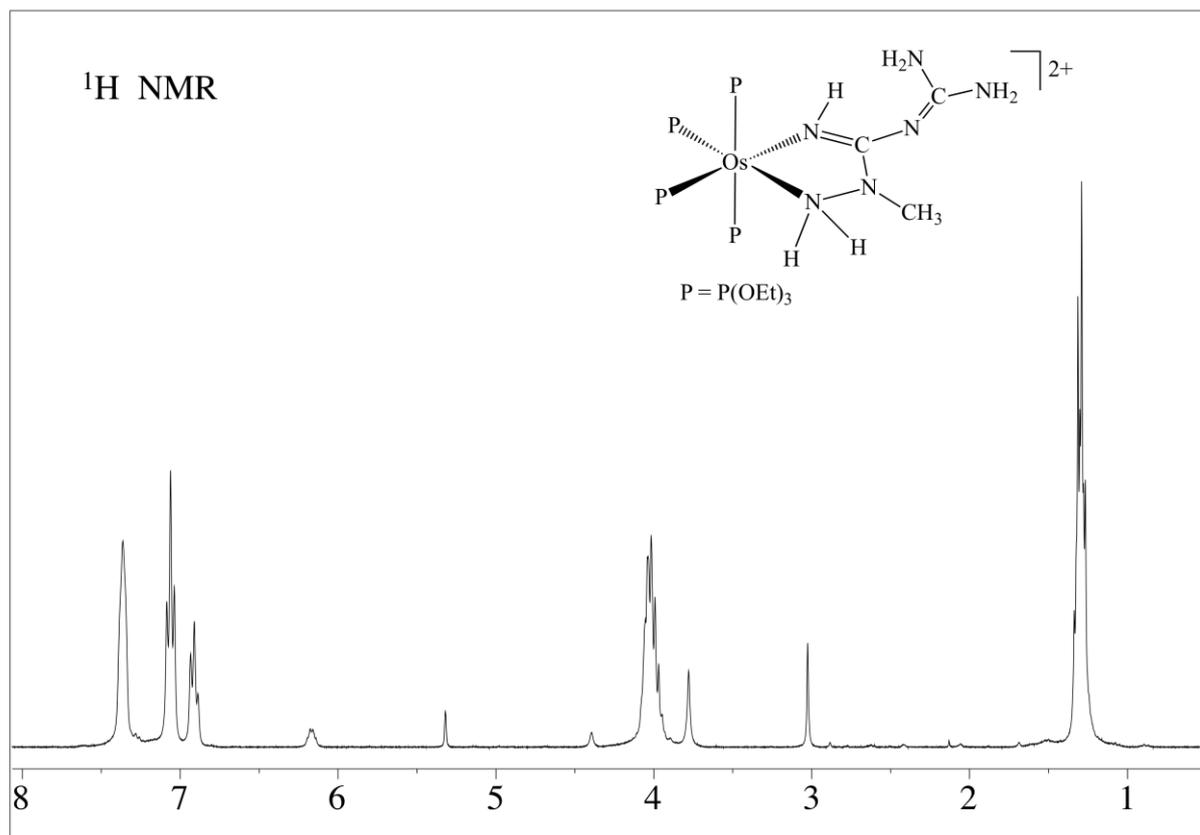


Figura 5: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **14b**, in CD_2Cl_2 .

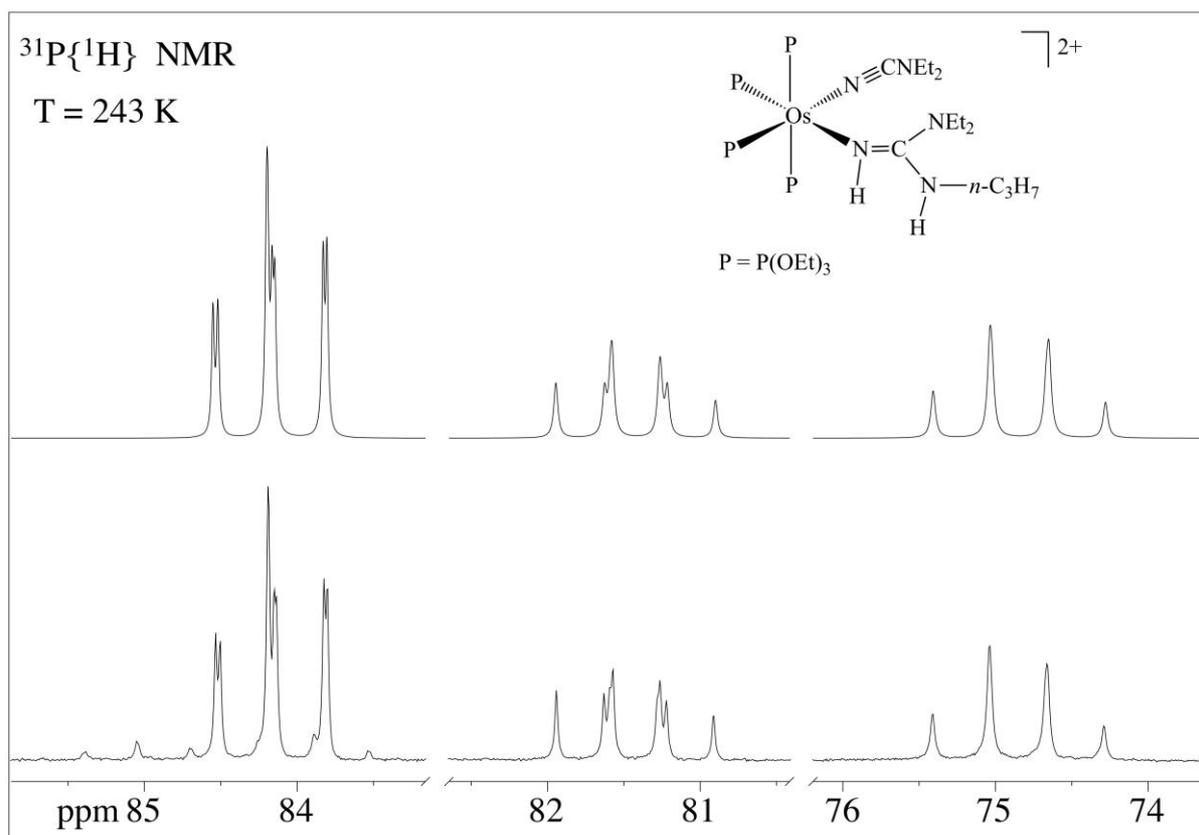
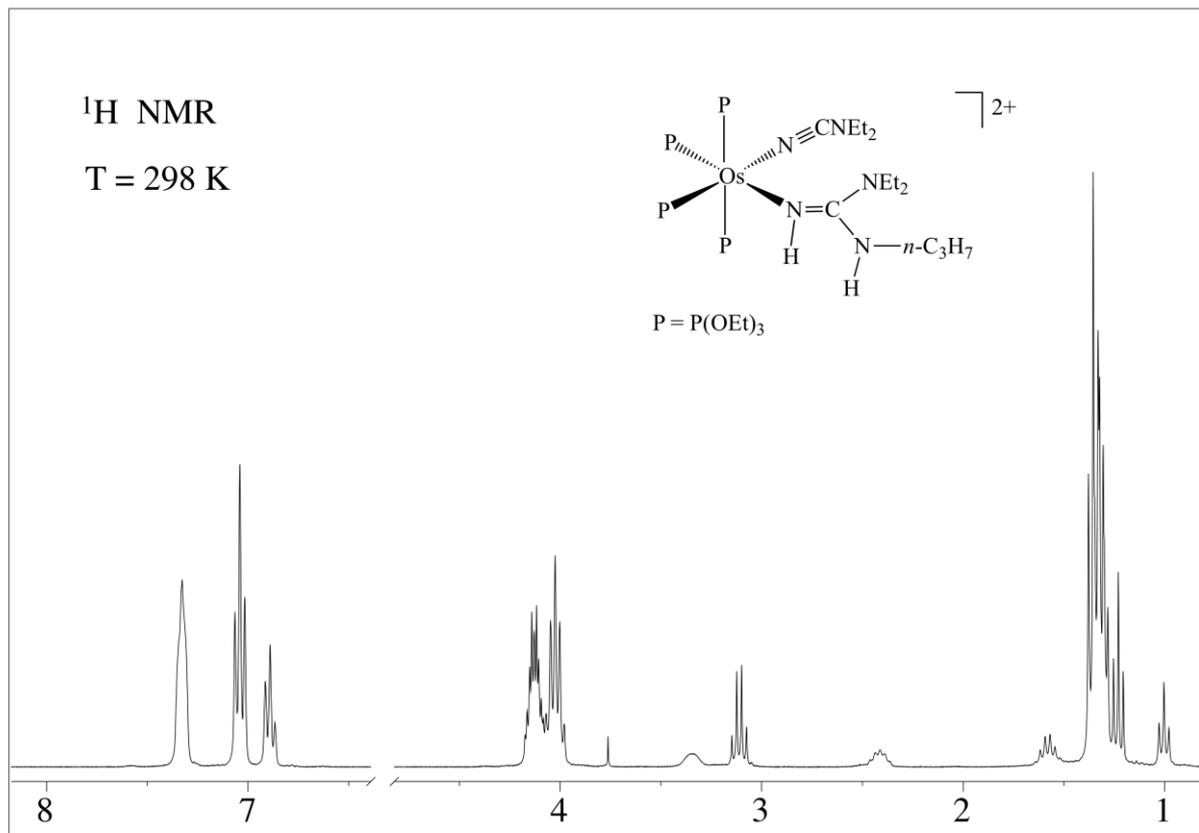


Figura 6: Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **17a** in CD_2Cl_2 .

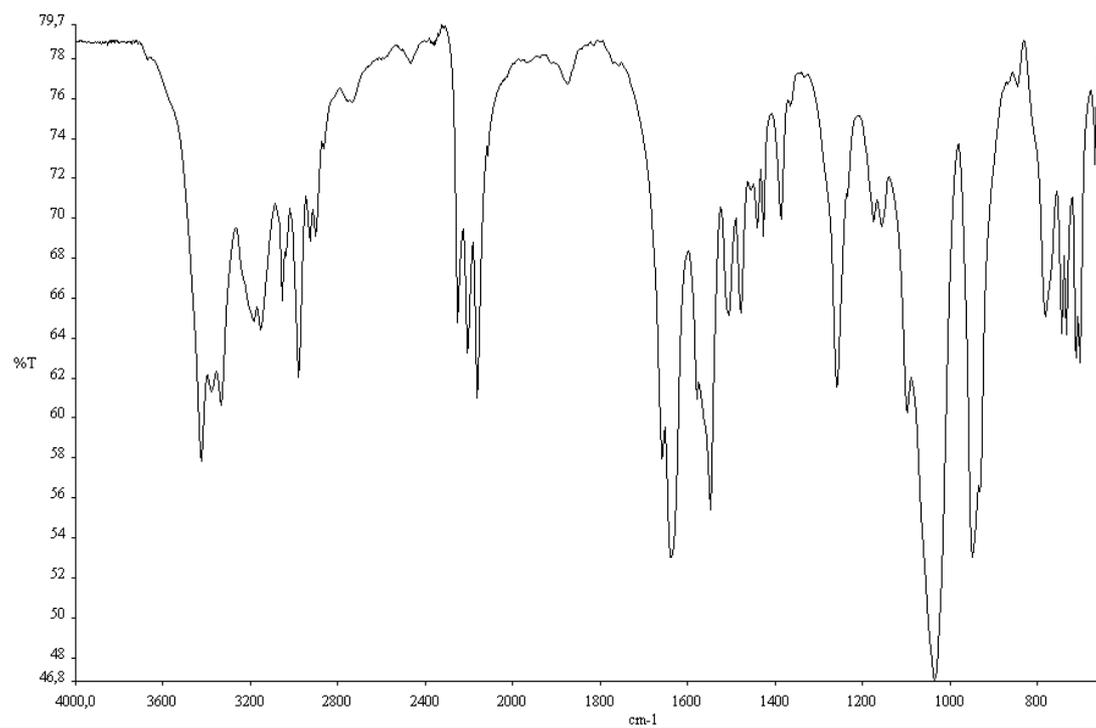


Figura 7: spettro IR del complesso **4b** in pastiglia di KBr

RINGRAZIAMENTI

In primo luogo vorrei ringraziare il Professore Albertin per avermi fatto capire cosa significa stare in un laboratorio (specialmente nei punti della situazione), laurearsi e per avermi guidato in questi mesi. Ringrazio anche il Professore Antoniutti, per tutti gli spettri, i consigli sull’NMR, i suoi insoliti aneddoti e la signora Baldan, per l’aiuto nell’uso di macintosh e nell’impaginazione della tesi.

Vorrei, inoltre, ringraziare i miei genitori per avermi per avermi permesso di studiare, per avermi finanziato in tutti questi anni, ma soprattutto per essermi sempre stati vicini e non avermi mai fatto mancare niente.

In secondo luogo vorrei ringraziare i miei colleghi di tirocinio: la boss Ale per i suoi consigli nell’attività di laboratorio, i “turisti” Dario e Seba, spassosi protagonisti di gag, Giulia, Silvio e Mattia dispensatori di dolciumi e Giuliana e Marta, immancabili compagne di pranzo.

In terzo luogo vorrei ringraziare gli altri membri dei Svart Roser, Alessio, Mirko e Stefania per tutte le domeniche di prove e per i concerti tenuti in questo periodo. Infine non posso esimermi dal ringraziare i miei “colleghi” della giunta di “Piazza Folk”, Andrea, Anna e Davide per tutto il divertimento negli eventi folk tenutisi in quest’arco di tempo, e tutti gli amici della compagnia: Cappy, Fonzie, Ludovica, Elio, Alessandro, Francesca, Asja, Riccardo, Valerio e tutte le amiche e amici conosciute/i da meno tempo.

