



**Scuola Dottorale di Ateneo
Graduate School**

**Dottorato di ricerca
in Scienze Chimiche
Ciclo XXVIII
Anno di discussione 2015**

***Preparazione e reattività di diazoalcano complessi
di rutenio***

**Settore scientifico disciplinare di afferenza: CHIM/03
Tesi di Dottorato di Alessandra Botter, matricola 805966**

Coordinatore del Dottorato

Prof. Maurizio Selva

Tutore del Dottorando

Prof. Gabriele Albertin

Co-tutore del Dottorando

Prof. Stefano Antoniutti

Indice

| | |
|---|--------|
| 1. Introduzione | pag. 5 |
| 1.1 I diazoalcani | 6 |
| 1.2 Modi di coordinazione dei diazoalcani | 8 |
| 1.3 Sintesi di diazoalcano complessi | 25 |
| 1.4 Caratterizzazione di diazoalcano complessi | 31 |
| 1.4.1 Caratterizzazione spettroscopica | 31 |
| 1.4.2 Caratterizzazione strutturale | 32 |
| 1.5 Reattività di diazoalcano complessi | 33 |
| 1.5.1 Reazioni con perdita di N ₂ | 33 |
| 1.5.2 Reazioni senza perdita di N ₂ | 36 |
| 1.6 Scopo della tesi | 50 |
| 1.7 Bibliografia | 51 |
| 2. Parte sperimentale | 54 |
| 2.1 Reagenti | 55 |
| 2.2 Solventi | 55 |
| 2.3 Strumentazione | 56 |
| 2.4 Preparazione dei leganti | 57 |
| 2.5 Preparazione dei complessi precursori | 66 |
| 2.6 Preparazione dei nuovi complessi | 68 |
| 2.7 Determinazioni cristallografiche dei complessi | 111 |
| 2.8 Bibliografia | 125 |
| 3. Risultati e Discussione | 126 |
| 3.1 Preparazione di diazoalcano complessi con ciclopentadienile | 127 |
| 3.2 Reattività dei diazoalcano complessi con ciclopentadienile | 129 |
| 3.2.1 Reattività con etilene | 129 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.2 Reattività con alcheni sostituiti | 137 |
| 3.2.3 Reattività con alchini | 150 |
| 3.3 Reattività dei complessi vinilidenici con ciclopentadienile | 157 |
| 3.4 Preparazione di complessi piranilidenici | 165 |
| 3.5 Preparazione di complessi precursori con pentametilciclopentadienile | 175 |
| 3.6 Preparazione di diazoalcano complessi con pentametilciclopentadienile | 177 |
| 3.7 Reattività dei diazoalcano complessi con pentametilciclopentadienile | 177 |
| 3.7.1 Reattività con etilene ed alcheni | 179 |
| 3.7.2 Reattività con alchini | 186 |
| 3.8 Reattività dei complessi vinilidenici con pentametilciclopentadienile | 189 |
| 3.9 Reazione di idrolisi | 190 |
| 3.10 Conclusioni | 196 |
| 3.11 Bibliografia | 197 |
| Tabelle di Appendice | 199 |
| Tabella 1. Lunghezze e angoli di legame del composto 3b | 200 |
| Tabella 2. Lunghezze e angoli di legame del composto 6c . | 200 |
| Tabella 3. Lunghezze e angoli di legame del composto 17 . | 201 |
| Tabella 4. Lunghezze e angoli di legame del composto 19b . | 201 |
| Tabella 5. Lunghezze e angoli di legame del composto 22 . | 201 |
| Tabella 6. Lunghezze e angoli di legame del composto 24c . | 202 |
| Tabella 7. Lunghezze e angoli di legame del composto 30a . | 202 |
| Tabella 8. Lunghezze e angoli di legame del composto 36 . | 203 |
| Tabella 9. Lunghezze e angoli di legame dei composti 47c . | 203 |
| Tabella 10. Lunghezze e angoli di legame dei composti 64 . | 204 |
| Tabella 11. Lunghezze e angoli di legame del composto 67 . | 204 |
| Elenco delle pubblicazioni | 205 |

Introduzione

1.1 I diazoalcani

I diazoalcani sono un'importante classe di composti costantemente studiati nell'ambito sia della chimica organica che organometallica. Sono, infatti, sostanze piuttosto reattive e rappresentano un tipico esempio di 1,3 dipolo che può dare reazioni di cicloadizione, senza rottura del legame C-N, portando così alla preparazione di composti eterociclici¹.

I diazoalcani sono degli eterocumuleni, ossia composti che presentano legami insaturi e doppietti non condivisi. Queste molecole possono assumere diverse conformazioni (lineare o piegata), che possono essere spiegate tramite il formalismo del legame di valenza² (**Figura 1**).

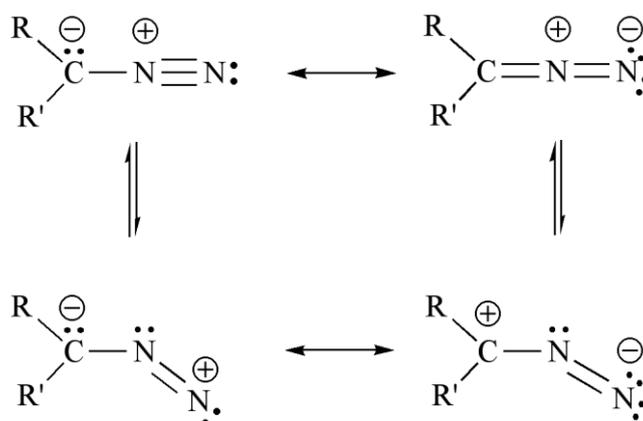


Figura 1 Formule di risonanza dei diazoalcani

Il fatto che alla struttura dei diazoalcani contribuiscano anche formule di risonanza dipolari permette di considerare queste molecole come ilidi di alchildiazonio (o alcandiazonio), la cui struttura è stabilizzata da sostituenti capaci di stabilizzare i carbanioni, ossia da gruppi elettron-attrattori (come CN, CF₃, COOR, ecc.) o da gruppi che stabilizzano la carica negativa per risonanza (come fluorene o gruppi fenilici)³.

Sulla base di queste caratteristiche, è facile comprendere il motivo per cui il diazometano (N₂CH₂), il più semplice diazoalcano, sia un gas esplosivo e molto tossico e possa essere maneggiato con sicurezza solo in soluzioni molto diluite.

Al contrario, gli α -diazochetoni o α -diazoesteri, come {RC(O)}R'N₂, risultano essere tanto stabili da presentarsi come solidi cristallini che fondono a temperature elevate. Tale stabilità è data proprio dal gruppo carbonilico, che è capace di delocalizzare la coppia di elettroni del diazoalcano (**Figura 2**)⁴.

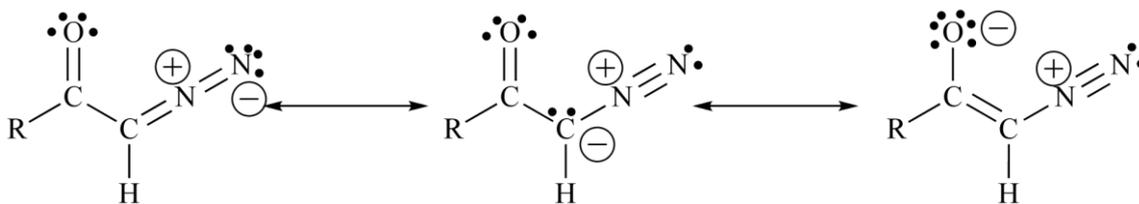


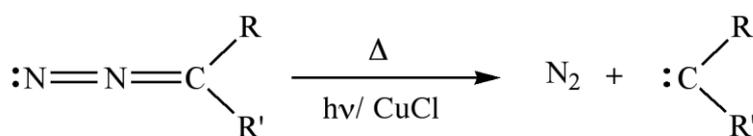
Figura 2

Grazie alla loro facile decomposizione, sia termica che fotochimica, i diazoalcani sono molto utilizzati in chimica organica per la sintesi di derivati carbenici, nonostante ci siano delle grosse limitazioni poste sia dalla difficoltà di preparare diazoalcani con particolari sostituenti, che dalla tossicità e instabilità di alcuni diazoalcani (in particolare di quelli a basso peso molecolare)¹.

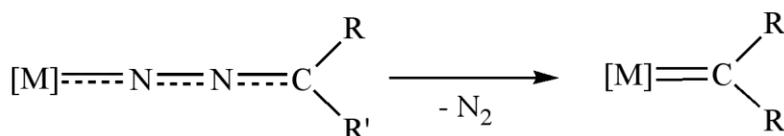
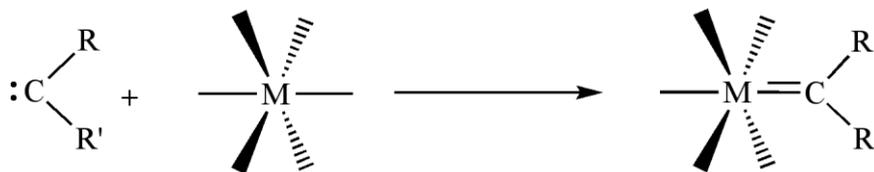
Negli ultimi anni c'è stato un notevole incremento anche nello studio della chimica di coordinazione dei diazoalcani.

Sebbene i composti contenenti legami metallo-diazo siano considerati instabili e i diazoalcani possano essere facilmente decomposti da vari metalli di transizione, sono stati recentemente preparati numerosi diazoalcano complessi con il legante stabilmente coordinato al metallo^{2,5}.

Inizialmente, la sintesi di diazoalcano complessi è stata sviluppata nel tentativo di comprendere gli aspetti meccanicistici della decomposizione dei diazoalcani a carbeni. I diazoalcani erano, infatti, utilizzati in chimica organometallica per la preparazione di complessi carbenici ottenuti per decomposizione termica o fotochimica di diazoalcani coordinati (**Schema 1b**) o per perdita di N₂ dalla molecola libera (**Schema 1a**)⁶.



a



b

Schema 1

La chimica dei diazoalcano complessi è strettamente correlata anche alla fissazione dell'azoto. Una delle più importanti sfide della chimica organometallica è infatti la ricerca di sistemi capaci di convertire l'azoto in composti organici azotati, in condizione blande, e i diazoalcani risultano essere reagenti interessanti per questo scopo⁷.

L'importanza dello studio di diazoalcano complessi non è legata solamente alla comprensione dei fattori che permettono ad un dato frammento metallico di coordinare e stabilizzare specie così altamente reattive, ma anche all'indagine delle proprietà e della reattività indotte dalla coordinazione sul legante stesso.

Di seguito saranno analizzate alcune proprietà dei diazoalcani, i vari modi con cui possono coordinarsi ad un centro metallico, i principali metodi di sintesi di diazoalcano complessi e la loro reattività^{1,2}.

1.2 Modi di coordinazione dei diazoalcani

In chimica organometallica, si è osservato che i diazoalcani mostrano diversi modi di coordinazione, che possono essere spiegati sulla base della descrizione degli orbitali molecolari (Jorgensen e Solem).

Gli orbitali che svolgono un ruolo importante nella formazione del legame sono quattro, due HOMO e due LUMO². (Figura 3)

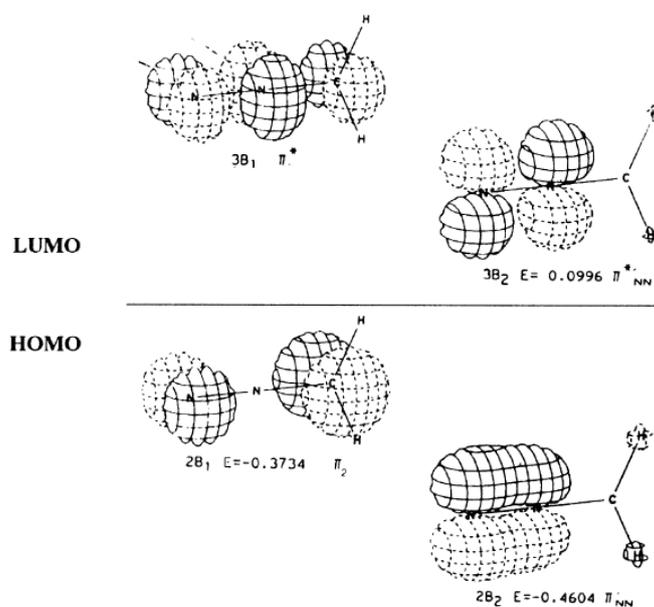


Figura 3

Per quanto riguarda i due orbitali occupati (HOMO), l'orbitale a più bassa energia, $2B_2$, è un orbitale π di legame rispetto ai due atomi di azoto ed è situato sul piano molecolare formato dai due N, mentre $2B_1$ è un orbitale π di non-legame perpendicolare al piano della molecola e situato sull'azoto terminale. Entrambi gli orbitali LUMO sono orbitali π^* di antilegame: mentre il $3B_2$ giace sul piano molecolare ed è localizzato su entrambi gli atomi di N, $3B_1$ risulta perpendicolare al piano e localizzato sui 3 atomi del diazoalcano N-N-C.

Sulla base di queste considerazioni, è facile comprendere come i diazoalcani siano in grado di coordinarsi al metallo in numerosi modi: sia attraverso l'azoto terminale (**a**), sia tramite il legame multiplo N-N legato side-on (**b**) oppure anche con l'atomo di carbonio legato al gruppo diazo (**c**), dando α -diazoalchil complessi (**Figura 4**).

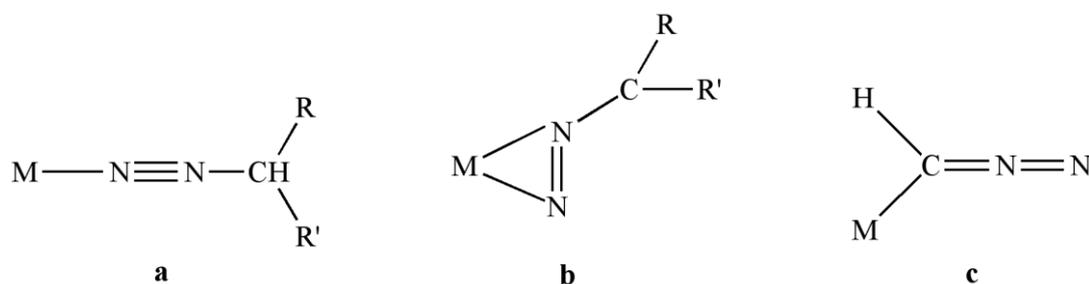


Figura 4

I diazoalcani possono coordinarsi in diversi modi ad uno o più centri metallici e di seguito saranno esaminati i vari modi di coordinazione, suddivisi in base al numero di metalli a cui il legante è coordinato.

Per quanto riguarda i diazoalcani coordinati ad un unico centro metallico, sono possibili cinque diversi modi di coordinazione (**Figura 5**): si può osservare una coordinazione di tipo η^1 - "end-on" con l'azoto terminale (**I**), o di tipo η^2 - "side-on" attraverso il legame N-N (**II**) o N-C (**III**) oppure la formazione di un metallaciclo (**IV**) o infine la coordinazione η^1 - "end-on" con l'atomo di carbonio C1 (o $C\alpha$) (**V**)⁸.

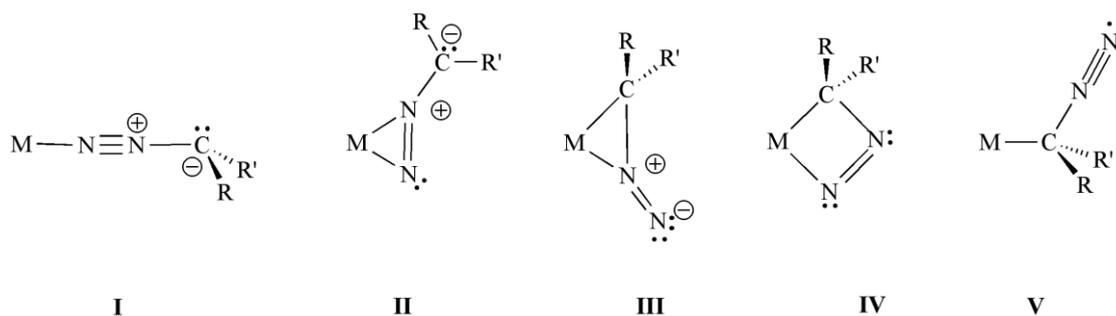


Figura 5

Mentre in letteratura sono riportati numerosi esempi di diazoalcano complessi del tipo **I** o **II**, i modi di coordinazione **III** e **IV** non sono ancora stati osservati, ma solamente ipotizzati per gli intermedi nella decomposizione dei diazoalcani.

Per gli α -diazoalchil complessi, caratterizzati dalla coordinazione η^1 tramite l'atomo C (**V**), sono possibili quattro formule di risonanza dipolari, che mostrano come il frammento metallico possa stabilizzare atomi di carbonio elettrofili o nucleofili (**Figura 6**).

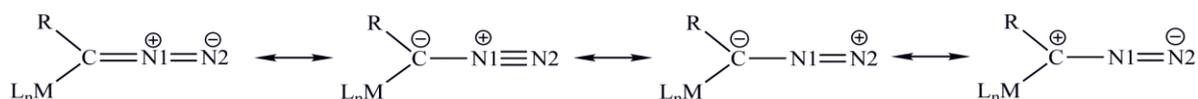


Figura 6

Il primo complesso di questo tipo, un α -diazoalchile di palladio, è stato ottenuto dal gruppo di Murahashi nel 1979⁹, mentre più recentemente questa classe di composti è stata ampiamente studiata dal gruppo francese di Dartiguenave². Nonostante siano noti diversi diazoalcani con sostituenti metallici (come Ag, Hg, Cd, Si, Ge, Li, Na, ecc.), ci sono relativamente pochi esempi di diazoalchil complessi e questi riguardano essenzialmente complessi con metalli in configurazione elettronica d^6 (Os(II) e Rh(III)) e d^8 (Rh(I), Pd(II) e Ni(II)).

Come già accennato, i principali esempi di diazoalcano complessi mononucleari presentano una coordinazione η^1 -end-on (**I**), tramite l'azoto terminale oppure η^2 -side-on (**II**), tramite il legame multiplo N-N.

Per quanto riguarda la coordinazione tramite l'azoto terminale, è possibile scrivere diversi modelli strutturali (**Figura 7**), che mostrano che il legante può comportarsi da donatore di 2 (**Ia**, **Ib** e **Ib'**) o 4 elettroni (**Ic**), formando da 1 a 3 legami con il metallo.

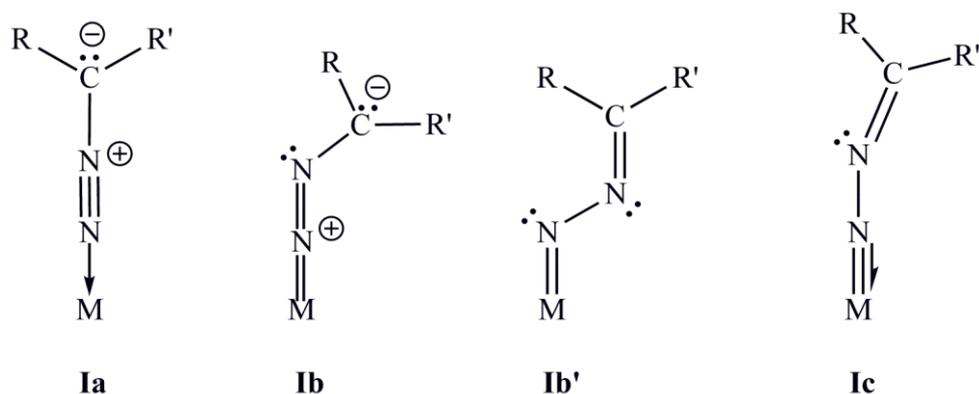


Figura 7

Nel modo di coordinazione **Ia**, in cui il legante è disposto in maniera completamente lineare, il diazoalcano è legato al metallo da un legame dativo e si comporta così da donatore di $2e^-$. Questo tipo di coordinazione è stato osservato da Dartigenave¹⁰ in bis-(trimetilsilil)diazometano complessi di cromo e tungsteno: $[M\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_5]$ ($M = Cr, W$) e $[W\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_4(PPh_3)]$. Di quest'ultimo è stata anche determinata la struttura tramite diffrazione dei raggi X (**Figura 8**), la quale presenta angoli e distanze di legame in accordo con il modello proposto.

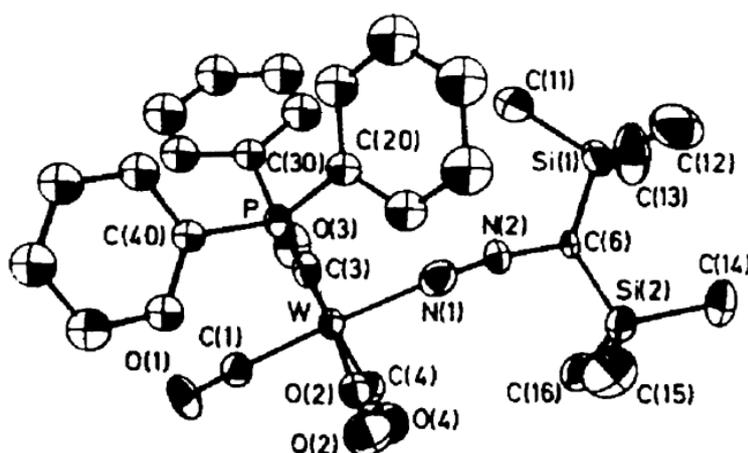


Figura 8

In questo complesso, essendo il diazoalcano donatore di elettroni, il complesso è formalmente un diazo complesso neutro di $W(0)$ e il legante potrebbe essere descritto come una molecola di diazoto posta a ponte tra il metallo e il carbanione $C(SiMe_3)_2$.

Nelle coordinazioni singly-bent (**Ib**) e doubly-bent (**Ib'**), l'azoto terminale forma con il metallo due legami covalenti (uno σ e uno π) e agisce anche in questo caso come donatore di 2 elettroni. Complessi di questo tipo sono generalmente preparati sia con *early* che con *late transition metals* per sostituzione di un legante da parte del diazoalcano.

Tra i complessi con *late transition metals*, di particolare importanza sono il complesso di manganese $[Cp^*Mn(CO)_2\{N_2C(COOMe)_2\}]$, ottenuto dal gruppo di Hermann, e i complessi di iridio $[IrCl(N_2CR'_2)(PR_3)_2]$ studiati dal gruppo di Werner¹¹ e da Schramm e Ibers¹².

In particolare, la struttura, ottenuta ai raggi X, del complesso $[IrCl(N_2C_5Cl_4)(PPh_3)_2]$ (**Figura 9**) mostra che all'atomo di iridio, avente geometria quadrato planare, è legato un diazoalcano con una geometria piegata, più precisamente del tipo **Ib**, ossia singly-bent.

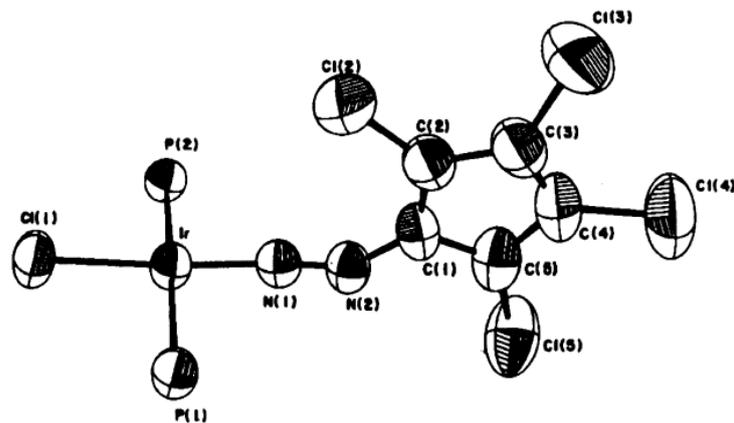


Figura 9

Si è inoltre osservato che la distanza fra i due atomi di azoto del legante ha valori intermedi tra quelli di un doppio e di un triplo legame, suggerendo così la presenza di entrambe le strutture **Ia** e **Ib** in equilibrio tra loro (Figura 10).

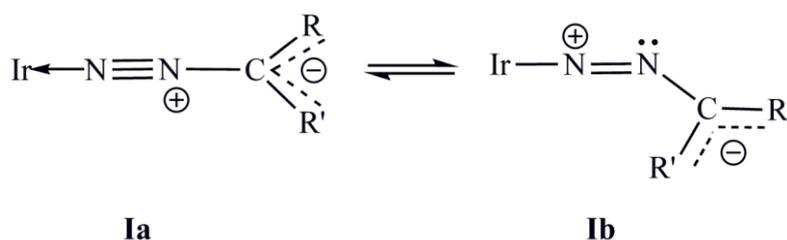


Figura 10

La coplanarità tra l'iridio, i due atomi di azoto, l'atomo di carbonio e gli atomi del ciclo C_5Cl_4 permette di delocalizzare la carica in tutto questo sistema π , che è quindi responsabile dell'equilibrio tra le due formule di risonanza.

Piuttosto interessante risulta essere il caso degli analoghi complessi di Rodio, $[RhCl(N_2CR_2)(P^iPr_3)_2]$, tra i quali solo il complesso con difenildiazometano ($R = Ph$) è stato isolato, mentre con altri sostituenti ($R = ^iPr$, $p\text{-}FC_6H_4$, tBu) i complessi desiderati sono stati osservati solo come transienti¹³.

Come già anticipato, la coordinazione end-on è stata osservata anche con complessi di *early transition metals*, in particolare con complessi di Ti(IV): $[Cp_2Ti(N_2CPh_2)(PMe_3)]$. Per questo complesso, le distanze di legame N-N e N-C, intermedie tra singolo e doppio legame, e soprattutto il valore dell'angolo di legame $Ti-N\alpha-N\beta$ (pari a $156,8^\circ$), indicano la presenza delle due formule di risonanza **I_b** e **I_b'** (Figura 11).

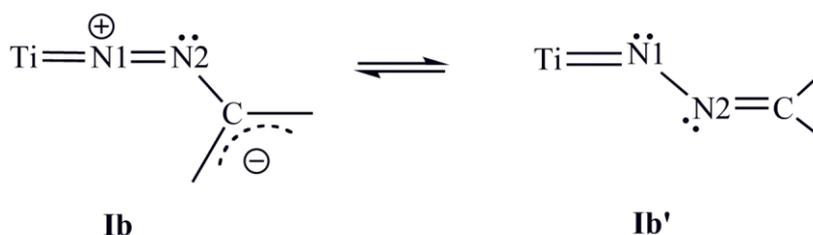


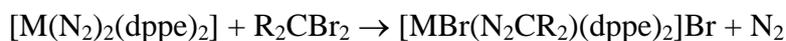
Figura 11

In questo caso non è possibile la formazione di un legame π tra il centro metallico Ti (**IV**) (d^0) e l'orbitale di antilegame π^* del frammento N-N-C. L'assenza di questo legame è, perciò, responsabile del piegamento del frammento M-N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ in N $_{\alpha}$ e, più in generale, della non-linearità osservata in tutti gli η^1 -diazocalcano complessi di *early transition metals* o di molibdeno e tungsteno in alti stati di ossidazione.

Per quanto riguarda il modo di coordinazione **Ic**, il diazoalcano funge, in questo caso, da donatore di 4 elettroni, dato che l'azoto terminale si lega al metallo con due legami covalenti e uno dativo. È come se il diazoalcano fosse ridotto a frammento idrazido(-2) e la sua coordinazione corrispondesse ad un'addizione ossidativa, accompagnata dall'incremento di due unità del numero di ossidazione del metallo.

In letteratura, sono riportati numerosi esempi di complessi di questo tipo, che riguardano essenzialmente complessi di molibdeno e tungsteno con stati di ossidazione compresi tra IV e VI¹⁴.

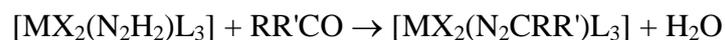
Inizialmente, complessi con questo tipo di coordinazione, come ad esempio $[\text{WBr}(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{dppe})_2]^+$ ($\text{CR}_2 = \text{CH}_2, \text{CHMe}, \text{CMe}_2, \text{CCl}_2, \text{CHPh}, \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}, (\text{Cl})\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2, \text{CN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}, \text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), venivano preparati per addizione ossidativa di dibromocarbene a complessi con metallo in stato di ossidazione 0 (**Schema 2**)¹⁵.



Schema 2

I complessi del tipo $[\text{MF}(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{dpe})_2]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{W}$ e $\text{CR}_2 = \text{CHEt}, \text{CHPh}, \text{CMeCH}_2\text{COMe}, \text{CMeCH}(\text{CONHPh})_2$; $\text{M} = \text{Mo}$ e $\text{CR}_2 = \text{CH}_2, \text{CHMe}, \text{CMe}_2, \text{CHEt}, \text{CHPh}, \text{CHCH}_2\text{Ph}, \text{CHCHNCHMe}, \text{CHCHNCHPh}, \text{CMeCH}_2\text{COMe}, \text{C}_6\text{H}_{10}$), *t-t* $[(\text{dpe})_2\text{WF}(\text{NN}=\text{CHCHMeCHMeCH}=\text{NN})\text{WF}(\text{dpe})_2][\text{BF}_4]_2$, $[\text{WX}_2(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ e $\text{CR}_2 = \text{CMe}_2$; $\text{X} = \text{Br}$ e $\text{CR}_2 = \text{CMeEt}, \text{CMePh}, \text{C}(\text{CH}_2)_5, \text{CMeCH}_2\text{COMe}, \text{CMe}(\text{CH}_2)_2\text{COMe}$) e $[\text{MCl}_2(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{L})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{CR}_2 = \text{CMe}_2, \text{CMePh}$; $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}, \text{}^t\text{BuNC}$, aldeidi) erano invece sintetizzati tramite condensazione di un legante

idrazidico con un composto carbonilico (**Schema 3**)¹⁶.



Schema 3

Solo successivamente, nel 1982, presso il gruppo di Haymore e Hillhouse, diazoalcano complessi con coordinazione di tipo **Ic** furono preparati per reazione diretta con diazoalcano libero. Si tratta di complessi del tipo $[\text{M}(\text{CO})(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{S}_2\text{CNR}'_2)_2]$ ($\text{M} = \text{W}$ e $\text{CR}_2 = \text{CHtolil}$, CHPh , CMeolil ; $\text{M} = \text{Mo}$ e $\text{CR}_2 = \text{CHtolil}$), $[\text{MX}_2(\text{CO})(\text{N}_2\text{CHtolil})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{W}$ e $\text{X} = \text{Cl}$, Br ; $\text{M} = \text{Mo}$ e $\text{X} = \text{Br}$) e $[\text{MO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)(\text{N}_2\text{RR}')] (M = \text{Mo}, \text{W}; \text{CRR}' = \text{CPh}_2, \text{CHPh}, \text{CMePh})$ ¹⁷.

Nonostante vi siano numerosi esempi di complessi del tipo **Ic**, solo per i complessi aventi diazoalcano con sostituenti stabilizzanti è stato possibile avere una completa caratterizzazione dal punto di vista strutturale. Si riporta come esempio il complesso $\text{WF}(\text{N}_2\text{CMeCH}(\text{CONHPh})_2)(\text{dpe})_2]^+$, dalla cui struttura (**Figura 12**) possiamo osservare che il diazoalcano è singly-bent a livello del secondo atomo di azoto (N(2)).

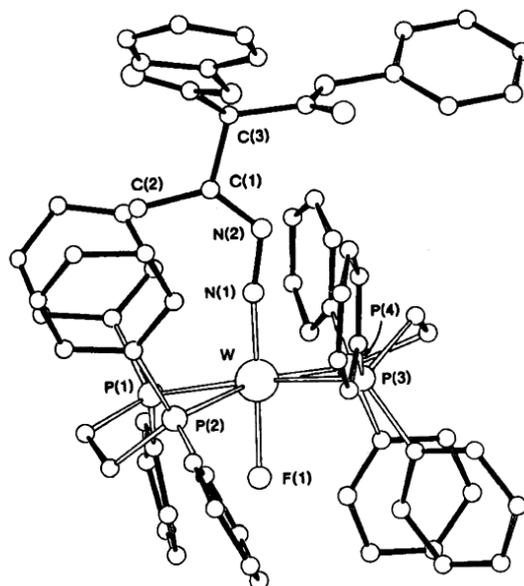


Figura 12

Poiché i valori delle distanze e degli angoli di legame sono simili a quelli osservati per idrazido(-2) complessi, possiamo descrivere il diazoalcano come un legante idrazidico(-2) coordinato ad un frammento di W(IV) (**Figura 13**).

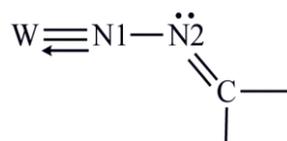


Figura 13

La coordinazione del tipo **1c** è stata osservata anche in complessi bimetallici di molibdeno e tungsteno, quali ad esempio $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Mo}(\eta^1\text{-CR}_2)(\eta^1\text{-N}_2\text{CR}_2)\text{Cp}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), che presenta un alchilidene e un diazoalcano coordinati allo stesso atomo di Mo (**Figura 14**). Anche in questo caso la struttura ai raggi X mostra il diazoalcano coordinato singly-bent con formazione del frammento $\text{Mo}_2=\text{N}_1\text{-N}_2=\text{C}$.

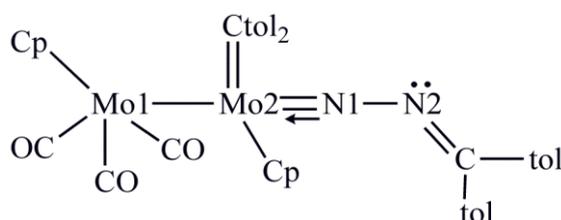


Figura 14

Il legante è, quindi, donatore di $4e^-$ ed è responsabile della ridotta lunghezza del legame $\text{Mo}_2=\text{N}_1$ e della formale differenza dello stato di ossidazione dei due centri metallici.

Complessi simili sono stati ottenuti con complessi bimetallici di Mo(VI) e W(VI), contenenti legami multipli tra i due centri metallici. Chisholm e i suoi collaboratori hanno osservato che in base al metallo e ai leganti ancillari è possibile ottenere diversi complessi. Ad esempio il complesso $\text{Mo}_2(\text{}^t\text{BuO})_6$ reagisce con N_2CPh_2 , con rottura del legame $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ per dare il composto monometallico $[\text{Mo}(\text{}^t\text{BuO})_4(\text{N}_2\text{CPh}_2)]$, mentre complessi con legami ancillari meno ingombrati permettono la formazione di complessi bimetallici in cui ciascun metallo presenta un diazoalcano coordinato η^1 , come nel caso di $[\text{Mo}_2(\text{}^i\text{PrO})_6(\text{N}_2\text{CPh}_2)_2(\text{py})]$ (py = piridina) (**Figura 15**)¹⁸.

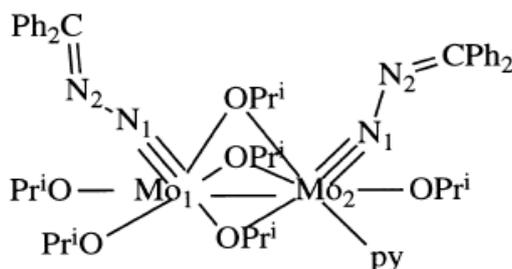


Figura 15

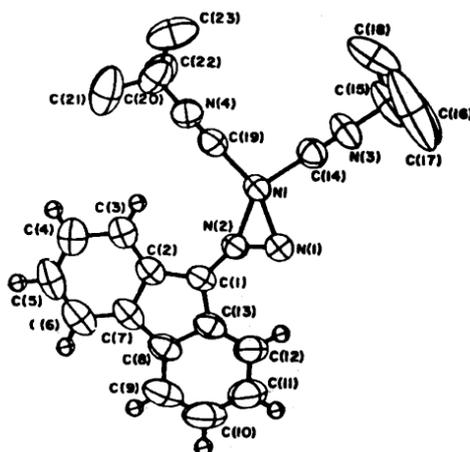


Figura 18

Questa coordinazione dipende dalla configurazione elettronica del nichel, che essendo elettron-ricco, funge da riserva di elettroni per la riduzione del diazoalcano a legante idrazidico(-2) con formazione di un frammento metallacicloaziridinico (**Figura 19**).

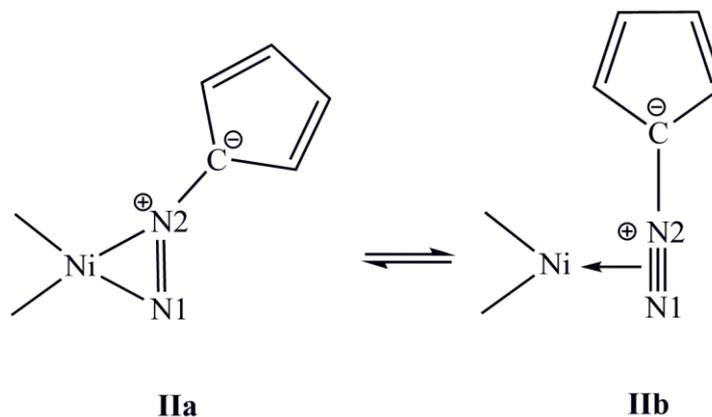


Figura 19

La coordinazione η^2 è stata osservata anche da Schramm e Ibers per complessi di rutenio quali $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{N}_2\text{CR}_2 = \text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4, \text{N}_2\text{C}_5\text{Br}_4, 9\text{-diazofluorene}, 2,7\text{-dibromo-9-diazofluorene}$) e per complessi di nichel e platino del tipo $[\text{M}(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$. Per il complesso di rutenio $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ è stata ottenuta la struttura tramite raggi X, la quale mostra una certa simmetria tra i due legami Ru-N e un diazoalcano non planare¹⁹, la cui coordinazione può essere descritta da diverse formule (**Figura 20**)

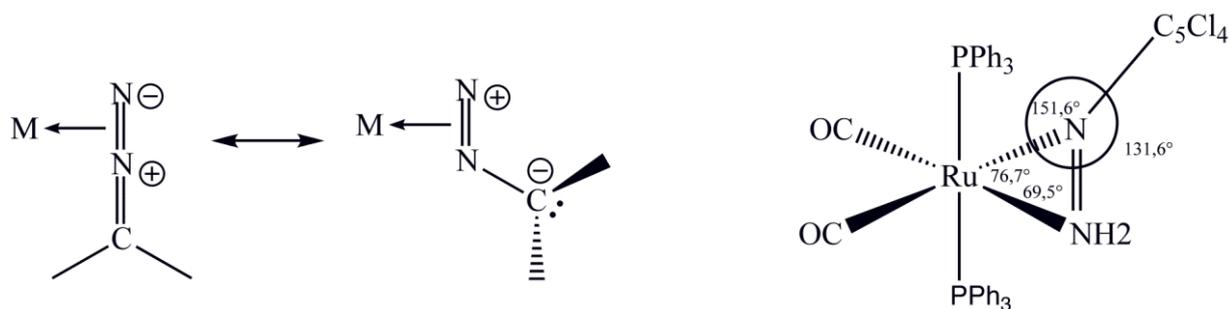


Figura 20

Strutture simili sono state osservate anche per complessi di cobalto del tipo $[\text{CoR}(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PMe}_3)_3]^{20}$.

Diazoalcani con coordinazione di tipo **II** sono stati osservati anche con *early transition metals*, quali Ti(II) e V(II), in complessi del tipo $[\text{MCp}_2(\text{N}_2\text{CR}_2)]$. Mentre nel caso del vanadio sono stati ottenuti i complessi sia con dietildiazomalonato ($\text{CR}_2 = \text{C}(\text{COOEt})_2$) che con difenildiazometano (CPh_2) con i leganti coordinati “side-on”, nel caso del titanio è stato isolato solo il complesso $[\text{TiCp}_2\{\text{N}_2\text{C}(\text{COOEt})_2\}]$ che presenta il diazoalcano coordinato η^3 attraverso i due atomi di azoto e uno degli atomi di ossigeno del gruppo estereo (**Figura 21**).

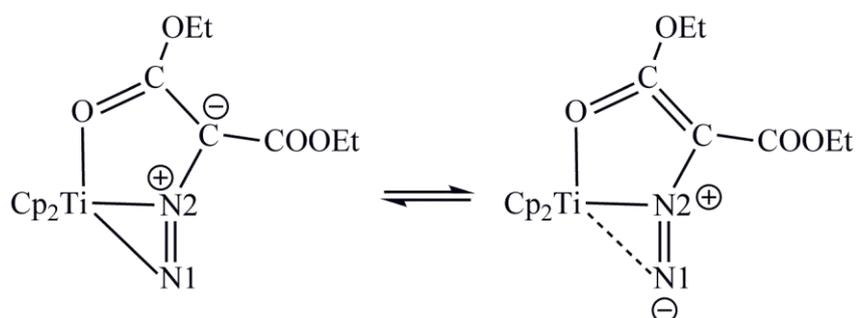


Figura 21

Ciò sottolinea l'importanza sia del centro metallico che dei sostituenti presenti sul diazoalcano nel determinare il modo di coordinazione del legante.

Come già accennato, i diazoalcani possono coordinarsi anche a due o più centri metallici, formando complessi binucleari o cluster e aumentando così i modi in cui il diazoalcano si può coordinare.

Per i complessi polimetallici, oltre alle modalità già descritte per la coordinazione ad un unico centro metallico, è possibile proporre altri modi di coordinazione (**VI-IX**) (**Figura 22**)

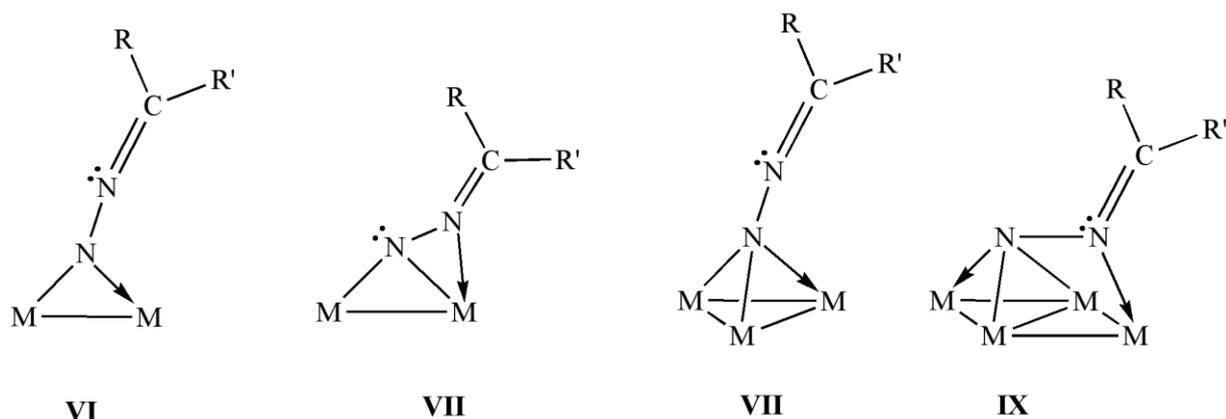


Figura 22

Per quanto riguarda i complessi bimetallici, il diazoalcano può coordinarsi a ponte tra i due metalli secondo i modelli **VI** e **VII**: solo tramite l'azoto terminale (**VI**), oppure con l'azoto terminale legato a entrambi i metalli e l'altro azoto legato ad uno dei due centri metallici (**VII**).

I primi complessi aventi diazoalcano coordinato secondo il modello **VI** sono stati dei complessi di molibdeno del tipo $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2\text{CR}_2)$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-tolil}$; $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), preparati da Messerle e Curtis nel 1980²¹. Per il complesso $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2\text{CPh}_2)$ è stata ottenuta la struttura cristallina, dalla quale risulta che l'azoto terminale è ibrido sp^2 ed è coordinato con un legame doppio al Mo1 e con un legame singolo a Mo2.

In questo complesso, il diazoalcano può essere considerato un legante dianionico, implicando così un differente stato di ossidazione per i due metalli: il Mo1, elettrone-povero, avrà stato di ossidazione +3, mentre Mo2, elettrone-ricco, +1. La struttura mostra, inoltre, la presenza di un legame singolo tra i due metalli, a differenza di quello triplo del complesso di partenza $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$, e un gruppo carbonilico coordinato a ponte, che dona elettroni a Mo1, stabilizzando ulteriormente la struttura.

La coordinazione a ponte **VI** è stata osservata anche con *late transition metals*, in particolare in complessi di rodio del tipo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2\text{CRCO}_2\text{Et})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$ o $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2\text{CRR}')(\mu\text{-COC}(\text{CF}_3)=\text{C}(\text{CF}_3))]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, CF_3) e in cluster di osmio come $[\text{Os}_3(\mu\text{-PhC}=\text{CPh})(\mu\text{-N}_2\text{CHR})(\text{CO})_9]$ ($\text{R} = \text{H}$, Me , Ph , COOEt , CF_3 , CHCHMe).

I gruppi di Chisholm¹⁸ e Gambarotta²² hanno, invece, ottenuto complessi con coordinazione **VI** per *early transition metals*, il primo per complessi di tungsteno del tipo $[\text{W}_2(\text{O}^i\text{Bu})_6(\text{N}_2\text{CR}_2)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-tolil}$), mentre il secondo per il complesso di vanadio $[\{2\text{-(MeO)C}_6\text{H}_4\text{O}\}_2\text{V}(\mu\text{-N}_2\text{CHSiMe}_3)]_2$. Di quest'ultimo è riportata anche la struttura ai raggi X (**Figura 23**) che mostra le due molecole di diazoalcano simmetricamente coordinate ad entrambi gli atomi di vanadio.

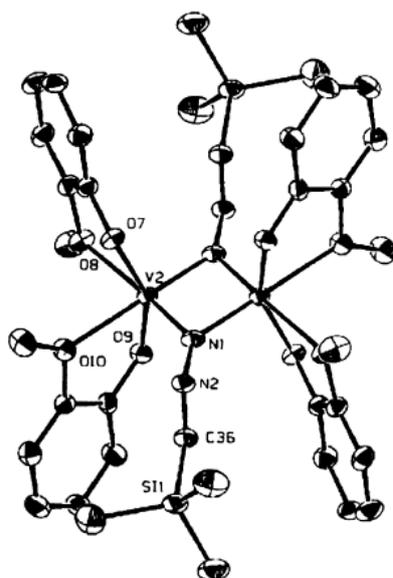


Figura 23

L'assenza di legame tra i due centri metallici e il carattere di doppio legame dei legami V-N suggeriscono una delocalizzazione di elettroni tramite il ponte.

Per quanto riguarda il modo di coordinazione **VII**, il primo esempio di questo tipo è stato ottenuto da Hermann²³ con il complesso di Mo, $(Cp^*)_2Mo_2(CO)_4(Me_2CN_2)$, dalla cui analisi strutturale si è osservato che l'azoto terminale è ibrido sp^3 e simmetricamente coordinato ad entrambi i centri metallici, mentre l'altro azoto, $N\beta$ o N(2), è legato solo ad uno dei due metalli. A conferire maggiore stabilità all'intera struttura interviene anche la parziale coordinazione a ponte di un gruppo carbonilico, che dona densità elettronica al metallo Mo1. Lo stesso tipo di coordinazione è stato osservato per il corrispondente complesso con ciclopentadiene ad etidiazocetato, $(Cp_2Mo_2(CO)_4(N_2CHCOOEt)]$ (**Figura 24**).

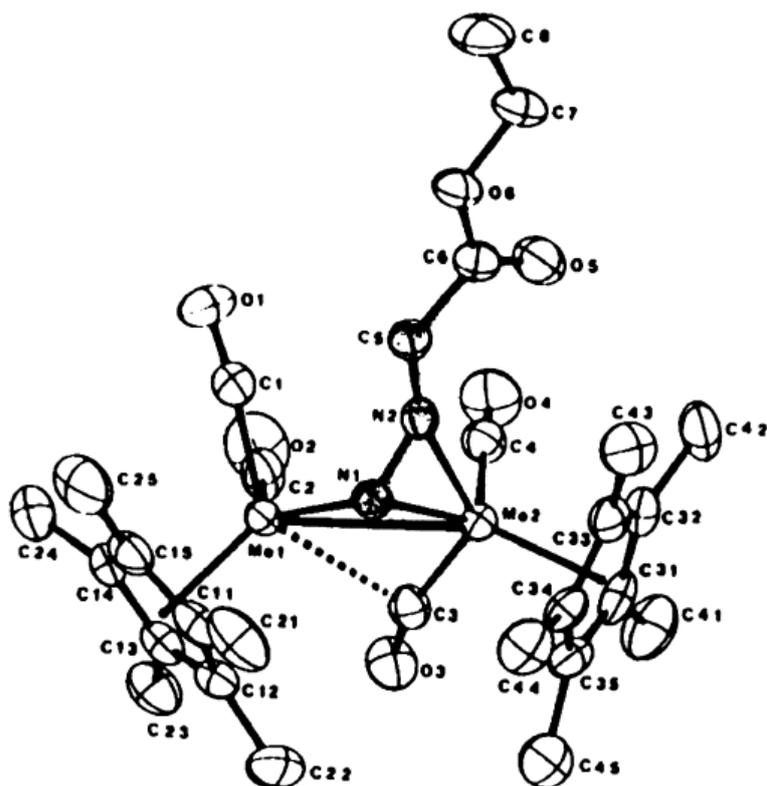
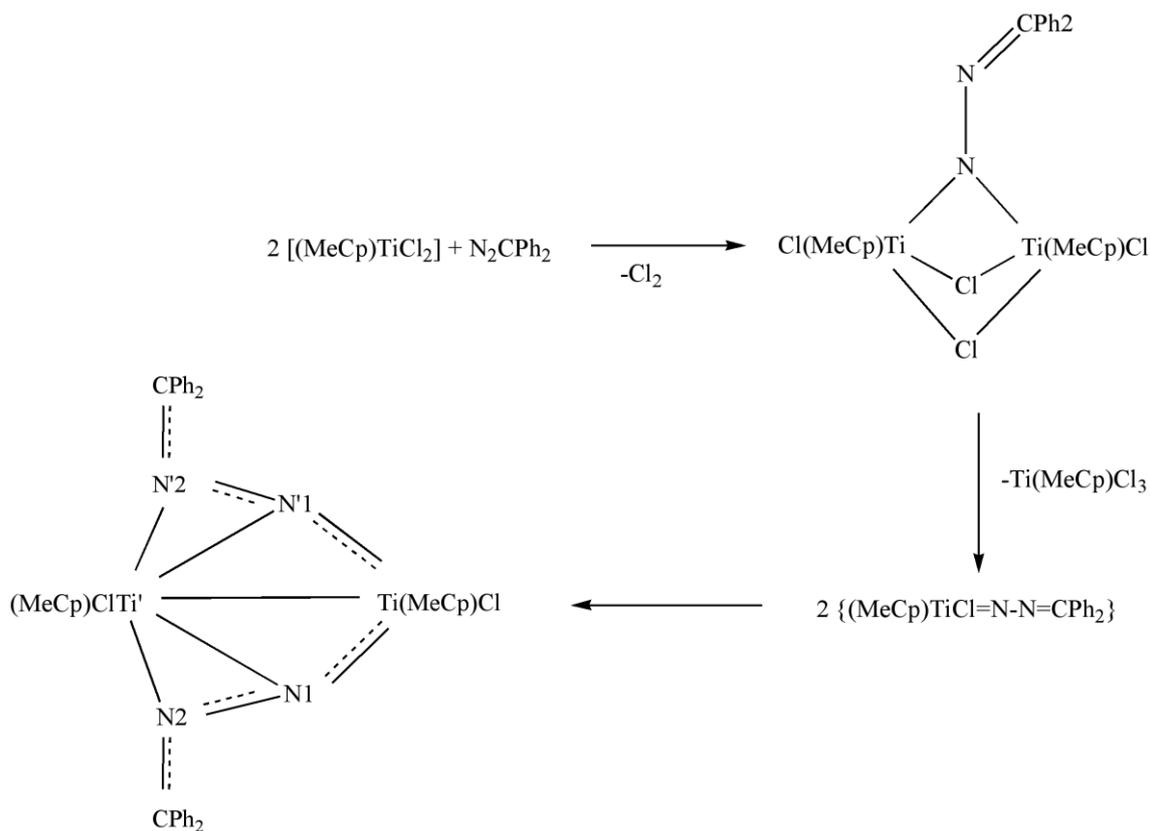


Figura 24

La presenza di doppietti elettronici negli atomi di azoto ha permesso di ottenere complessi con coordinazione **VII** anche con metalli elettron-poveri come titanio e zirconio. Hermann riporta, infatti, la preparazione del complesso $[(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{C}_{10}\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)]\text{Zr}_2\text{Cl}_2\text{Cp}_2$, ottenuto attraverso l'inserimento del diazoalcano nel legame Zr-Zr del complesso di partenza $[(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{C}_{10}\text{H}_8)(\mu\text{-Cl})\text{Zr}(\eta^5\text{Cp})]_2$.

La maggiore densità elettronica presente in Zr2 è responsabile di una maggiore distanza di legame per i legami con i due atomi di azoto, rispetto all'altro atomo di Zr. Per quanto riguarda il diazoalcano, mentre il legame N2=C ha carattere di doppio legame, il legame N1-N2 è intermedio tra singolo e doppio e il frammento N1N2C risulta fortemente piegato a livello di N2.

Il gruppo di Floriani²⁴ ha osservato, invece, la formazione del complesso $[\text{MeCpTiCl}_2](\mu\text{-N}_2\text{CPh}_2)_2$, con Ti(IV), ottenuto per reazione di difenildiazometano con il complesso mononucleare di titanio (III), $[(\text{MeCp})\text{TiCl}_2]$ (**Schema 4**)



Schema 4

Dalla struttura ai raggi X del complesso binucleare (**Figura 25**) è possibile osservare la coordinazione a ponte di tipo **VII** delle due molecole di diazoalcano, la quale è responsabile della delocalizzazione elettronica lungo il frammento Ti-N-N-C.

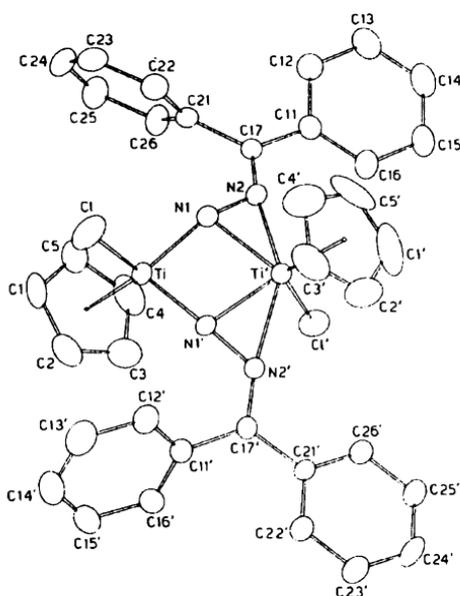


Figura 25

Tra i diazoalcano complessi binucleari, esistono alcuni complessi in cui entrambi i modi di coordinazione **VI** e **VII** sono presenti in equilibrio o all'interno della stessa molecola. Tra questi vi è il dimero di zirconio, $[(\text{CpMe})_2\text{Zr}(\mu:\eta^2\text{N}_2\text{CHR})]_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *p*-tolil, *p*-clorofenil, *p*-NCC₆H₄), in cui un diazoalcano dà coordinazione di tipo **VI** e l'altro di tipo **VII**(Figura 26).

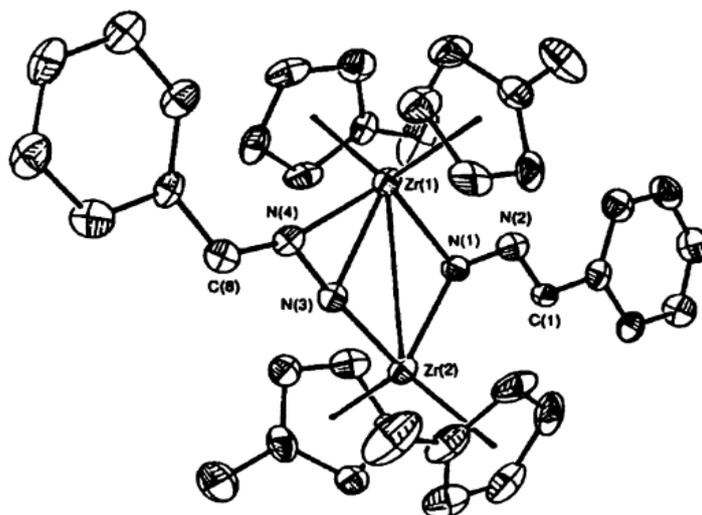
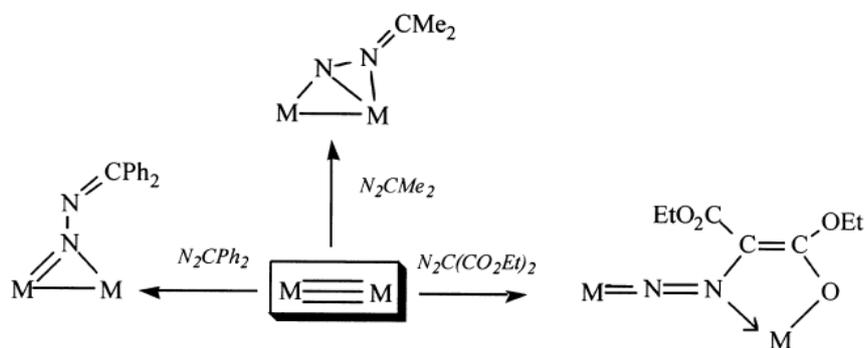


Figura 26

Altri esempi sono stati ottenuti con complessi bimetallici di molibdeno del tipo $[\text{R}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ ($\text{R} = \text{Cp}$, MeCp , Cp^*) per i quali il modo di coordinazione dipende fortemente dal diazoalcano e dal legante ancillare R, come già accennato e come mostra lo schema sotto riportato (**Schema 5**).



Schema 5

Se trattati con difenildiazometano, tutti e tre i complessi di partenza $[\text{R}_2\text{Mo}(\text{CO})_4]$ reagiscono per dare i corrispondenti diazoalcano complessi di tipo **VI**. Utilizzando diazometano, CH_2N_2 ,

ciclopentadienildiazo, $C_5H_5N_2$, o dietildiazoacetato, $N_2C(COOEt)_2$, reagisce solo il complesso con pentametilciclopentadiene per dare il complesso di tipo **VI** visto precedentemente e un complesso di tipo **VII**. Se trattati con dimetildiazometano, entrambi i complessi con Cp e Cp* formano il derivato di tipo **VII**. Infine, trattando il complesso contenente Cp con dietildiazomalonato o 2-diazodimedone si ottiene un chelato con il diazoalcano a ponte che funge da donatore di $6e^-$.

Interessante è poi il fatto che con le stesse condizioni e qualsivoglia diazoalcano, non è stato possibile ottenere gli analoghi complessi con tungsteno.

Come già anticipato, i diazoalcani possono formare anche dei clusters, legandosi a 3 o più centri metallici (strutture **VIII** e **IX** **Figura 22**).

Per i complessi trinucleari, il modo di coordinazione proposto (**VIII**) prevede il legame dell'azoto terminale con tutti e tre i centri metallici, suggerendo che il diazoalcano si comporti da donatore di $4e^-$, attraverso due legami covalenti e uno dativo. Esempi di questo tipo sono stati osservati per clusters di ferro, $[Fe_3(CO)_9(\mu^3\eta^2N_2CPh_2)_2]^{25}$ (**Figura 27**), di cobalto $[Co_3(CO)(Cp)_3(\mu^3\eta^2N_2CPh_2)]^{26}$ e di osmio $[Os_3(N_2CH_2)(\mu_3MeCCMe)(CO)_9]^{27}$ per i quali non sono però disponibili dati riguardanti la caratterizzazione strutturale.

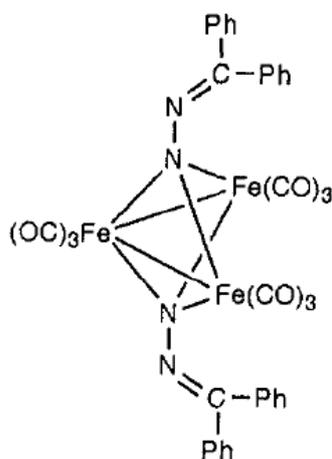


Figura 27

Nella coordinazione di tipo **IX**, il diazoalcano si comporta da donatore di $6e^-$, grazie alla coordinazione ai quattro centri metallici tramite due legami covalenti e due dativi.

L'unico esempio per questo tipo di complessi è un cluster di rutenio $[Ru_5(CO)_{12}(\mu^4\eta^2C\equiv CR)(\mu PPh_2)(\mu^4\eta^2N_2CPh_2)]$ ottenuto dal gruppo di Carty²⁸. Dalla struttura ai raggi X del complesso (**Figura 28**) si osserva che mentre l'azoto terminale è legato a tre

centri metallici (Ru2, Ru3 e Ru5) l'altro atomo di azoto/l'azoto secondario è legato solo ad un atomo di rutenio, Ru4.

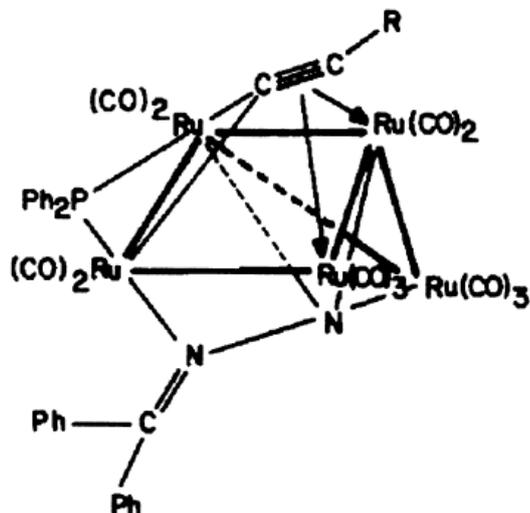


Figura 28

L'azoto terminale è, quindi, donatore di 4 elettroni, mentre quello secondario di 2. Il diazoalcano funge dunque da donatore di 6 elettroni in totale.

Sorprendentemente, il modo di coordinazione massimo che un diazoalcano potrebbe dare, quello in cui è donatore di 8 e⁻, non è stato ancora osservato.

1.3 Sintesi di diazoalcano complessi

La maggior parte di diazoalcani complessi descritti finora è stata preparata facendo reagire un opportuno precursore con diazoalcano libero. In queste reazioni, i complessi precursori devono avere determinate caratteristiche per reagire con il diazoalcano libero, portando alla formazione del diazoalcano complesso: devono presentare un centro metallico coordinativamente insaturo, oppure un legante labile e facilmente sostituibile o ancora un legame metallo-metallo suscettibile all'aggiunta di diazoalcano.

Ci sono quindi diversi tipi di reazioni che permettono di ottenere un diazoalcano complesso partendo dal diazoalcano libero: un'aggiunta ossidativa, la sostituzione di un legante labile o l'inserzione del diazoalcano sul legame metallo-metallo.

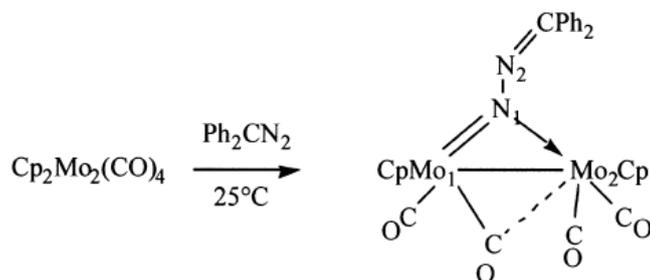
Il metodo principale è basato sulla sostituzione di un legante del complesso di partenza da parte del diazoalcano (**Schema 6**).



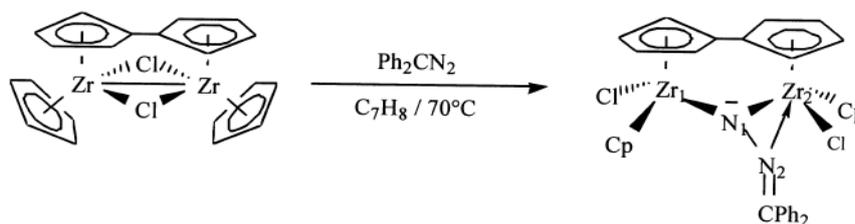
Schema 6

Perché la reazione proceda è quindi cruciale la presenza di un legante labile quali si sono dimostrati essere CO, THF, leganti fosfinici ecc.. Questo tipo di reazione è stato osservato per complessi di molibdeno del tipo $Cp'Mo(CO)_2(THF)$, per complessi di titanio quali $Cp_2Ti(CO)(PMe_3)$ e $Cp_2Ti(PMe_3)_2$, per complessi zero valenti di nichel e molibdeno, o ancora per complessi di rutenio come ad esempio $Ru(CO)_2(C_2H_4)(PPh_3)_2$, dal quale si è ottenuto il corrispondente diazoalcano complesso per sostituzione dell'etilene.

Un altro metodo utilizzato per la sintesi di diazoalcano complessi fa riferimento alla capacità del diazoalcano di inserire sul legame metallo-metallo. In letteratura sono riportati numerosi esempi per questo tipo di reazione che riguarda principalmente la reazione tra il diazoalcano libero e complessi bi o poli-metallici, quali $[CpMo(CO)_2]_2$ (**Schema 7**), $Mo_2(OR)_6$, che presentano un triplo legame $Mo \equiv Mo$, oppure complessi omodinucleari di Zr(II) come $[(\mu-\eta^5:\eta^5C_{10}H_8)(\mu-Cl)Zr(\eta^5Cp)]_2$ (**Schema 8**)

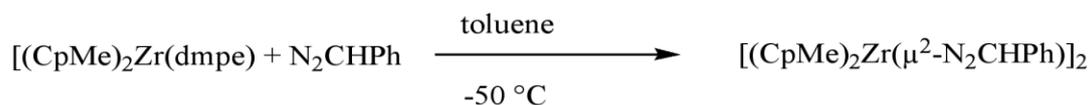


Schema 7



Schema 8

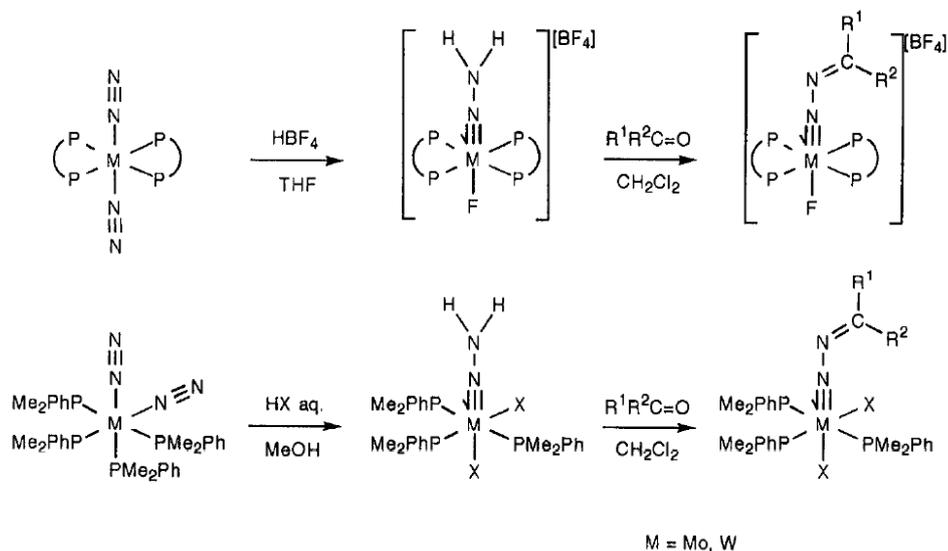
Meno frequenti, ma ugualmente importanti sono inoltre le reazioni di addizione ossidativa del diazoalcano ad un complesso coordinativamente insaturo (**Schema 9**).



Schema 9

Oltre ai metodi appena descritti, che riguardano la reazione con diazoalcano libero, esistono numerosi metodi alternativi nei quali il diazoalcano ha origine da composti azotati diversi. Particolarmente interessante e importante per la chimica metallorganica è la possibilità di trasformare leganti diazoto, presenti nella sfera di coordinazione del metallo, in leganti organo-azotati, come i diazoalcani.

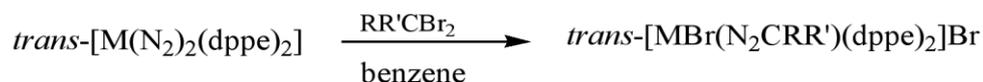
In letteratura sono riportati numerosi esempi di diazoto complessi, ma solo in un numero limitato di casi il legante è attivo e suscettibile alla trasformazione. Tra questi vi sono principalmente complessi di molibdeno e tungsteno del tipo $\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{P})_4$, dai quali è possibile preparare i corrispondenti diazoalcano complessi per protonazione del legante diazoto e successiva condensazione dell'idrazido(2-) formatosi, con aldeidi e chetoni. (**Schema 10**).



Schema 10

In questo modo sono stati preparati i complessi fosfinici del tipo *trans*- $[\text{MF}(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$, *cis-mer*- $[\text{MX}_2(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ e *mer*, *trans*- $[\text{WX}_3(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$.

Il complesso *trans*- $[\text{MBr}(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{dppe})_2]\text{Br}$ è stato, invece, preparato dalla reazione del diazoto complesso con dibromocarbene per foto-irradiazione (**Schema 11**).

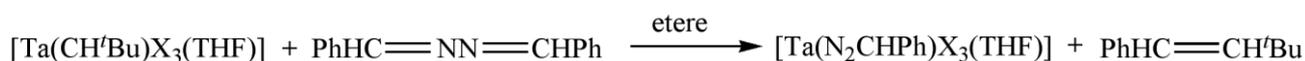


M = Mo, W.

Schema 11

Anche la reazione tra l'idrazido(2-) complesso $[\text{WBr}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]^+$ e difeniliodonocloruro, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{Cl}^-$, in cloroformio e K_2CO_3 acquoso, porta alla formazione del diazoalcano complesso $\textit{trans}\text{-}[\text{WBr}(\text{N}_2\text{CCl}_2)(\text{dppe})_2]$.

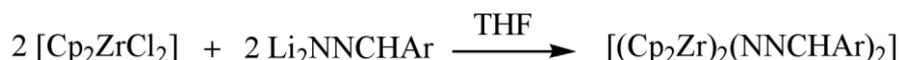
La preparazione di diazoalcano complessi può essere eseguita anche con altri componenti azotati come azine e idrazoni. Il complesso $[\text{Ta}(\text{N}_2\text{CHPh})\text{X}_3(\text{THF})]$ (X = $\text{OC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{2-2,6}$; $\text{SC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{3-2,4,6}$) è stato infatti preparato per reazione del complesso carbenico $[\text{Ta}(\text{CH}^i\text{Bu})\text{X}_3(\text{THF})]$ con benzaldeide azina (**Schema 12**)



X = $\text{OC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{2-2,6}$; $\text{SC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_{3-2,4,6}$

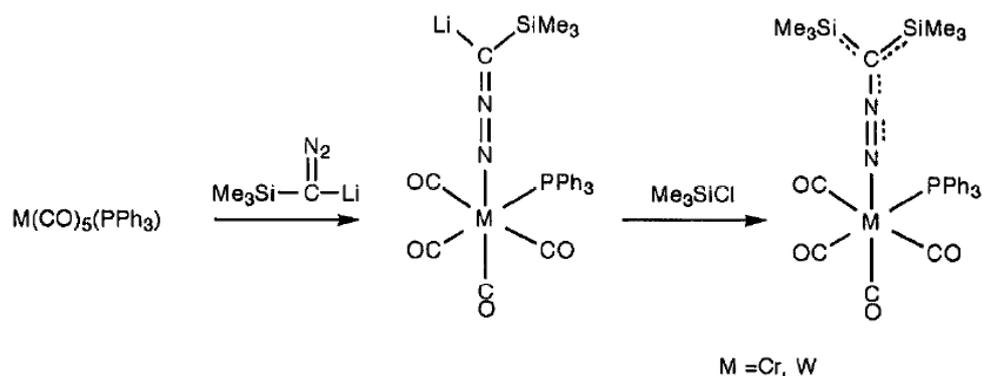
Schema 12

I complessi ciclopentadienilici o metilciclopentadienilici di Zr, $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$, reagiscono invece con Li_2NNCHAR , generato in situ, per dare i corrispondenti diazoalcano complessi (**Schema 13**).



Schema 13

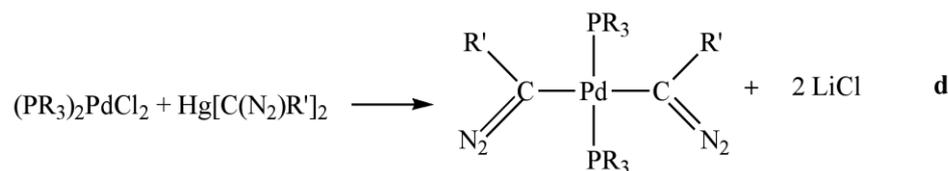
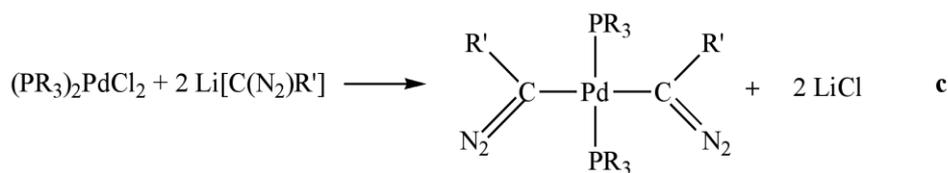
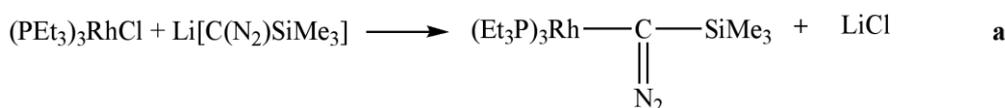
I complessi di tungsteno e cromo sono stati preparati per metatesi del legante, dalla reazione tra i complessi carbonilici $[\text{M}(\text{CO})_6]$ o $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ con sali di trimetildiazometano, $\text{Li}[\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3]$, e con l'aggiunta di trimetilsililcloruro, MeSiCl_3 (**Schema 14**).



Schema 14

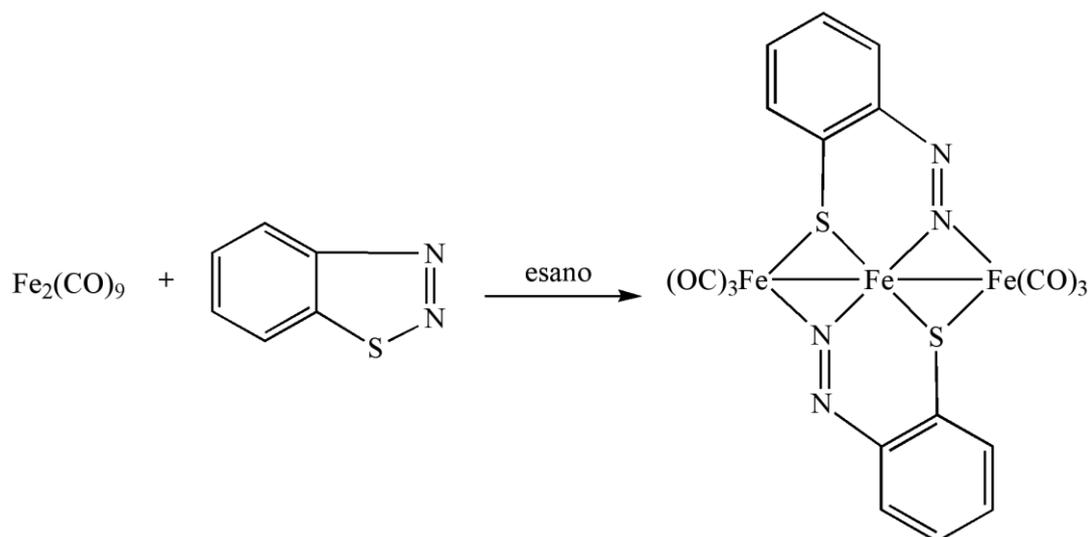
Tuttavia, questi reagenti, i sali organici diazotati, sono utilizzati principalmente per la sintesi di α -diazalchil complessi di rodio (**Schema 15a**), nichel (**Schema 15b**), e palladio (**Schema 15c**).

Per la preparazione di questi ultimi possono essere usati anche sali di mercurio, come bis(α -diazometil)mercurio $\text{Hg}\{\text{C}(\text{N}_2(\text{R}')_2)\}_2$ ($\text{R} = \text{COOMe}, \text{COOEt}$), capaci di dare sia il complesso mono- che il bis-diazalchile, in base al complesso di partenza. (**Schema 15d**)



Schema 15

Uno dei pochi esempi riguarda la reazione del complesso carbonilico di Fe, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, con un isomero dell' α -diazio tiochetone, l'1,2,3-tiodiazolo (**Schema 19**) che porta alla formazione di un complesso in cui il legante funge da chelante per i tre atomi metallici.



Schema 19

Le distanze di legame dal frammento C-N-N sembrano tuttavia suggerire la presenza di un acildiazenido piuttosto che di un diazoalcano.

1.4 Caratterizzazione di diazoalcano complessi

1.4.1 Caratterizzazione spettroscopica

Informazioni utili per la caratterizzazione dei diazoalcano complessi possono essere ottenute dall'analisi spettroscopica IR e NMR².

Per quanto riguarda la spettroscopia IR, di rilevante importanza risulta essere la frequenza di stretching del frammento C=N=N: mentre nel diazoalcano libero, la ν_{CN_2} mostra bande intense nella zona tra 2100 e 2200 cm^{-1} , per il diazoalcano coordinato questo segnale/banda si sposta a frequenze minori. Tale spostamento è dovuto alla scomparsa del triplo legame $\text{N}\equiv\text{N}$, con formazione di legami doppi $\text{N}=\text{C}$ e $\text{N}=\text{N}$, e può essere indicatore del modo di coordinazione con cui il diazoalcano è legato al metallo. In ogni caso è necessario fare attenzione nell'utilizzo di questi valori, dato che la frequenza di vibrazione è fortemente dipendente dai sostituenti del diazoalcano, dal metallo e dai leganti ad esso coordinati.

Si possono comunque riassumere alcune indicazioni generali sulla frequenza di stretching del legame multiplo. Mentre i complessi del tipo **Ia** non mostrano bande significative nell'IR, per i complessi del tipo **Ib** la ν_{CN_2} cade nella zona compresa tra 2040 e 1440 cm^{-1} . Negli spettri dei

complessi **Ic** sono visibili bande nella regione dei doppi legami C=N, ossia tra 1600 e 1500 cm⁻¹, come nel caso dei complessi **II** per i quali si osservano bande tra 1490 e 1670 cm⁻¹ (ν_{NN})

I dati riportati per i complessi con diazoalcano a ponte non hanno mostrato alcun andamento generale, ma va comunque ricordato che l'assenza di bande dovute a ν_{N_2} non è necessariamente dovuta all'assenza di tale molecola.

Negli α -diazoalchil complessi, la frequenza cade invece a valori piuttosto alti: intorno a 2000-2035 cm⁻¹ per i complessi di palladio e 1950-1990 per quelli di rodio e nichel.

Per quanto riguarda, invece, la spettroscopia NMR, piuttosto importanti risultano essere i segnali relativi al carbonio del diazoalcano nello spettro del ¹³C. Questi segnali cadono essenzialmente ai due estremi della finestra attesa per i gruppi =CR₂: per i complessi del tipo **Ib**, il carbonio appare intorno a 70 ppm (come un C nucleofilo), mentre nella coordinazione **Ic** cade a 160-170 ppm (come un C ibrido sp² tipo etilene).

1.4.2 Caratterizzazione strutturale

Di buona parte dei diazoalcano complessi riportati in letteratura è stata determinata anche la struttura cristallina e i risultati riportati hanno permesso di individuare nel piegamento a livello del secondo atomo di azoto, N₂ o N β , una delle proprietà fondamentali per la caratterizzazione strutturale dei complessi^{1,2}.

Il valore dell'angolo N₁N₂C è, infatti, direttamente correlato al tipo di coordinazione assunto dal legante e assume valori compresi tra 176° (complessi del tipo **Ia** con diazoalcano lineare) e 117° (complessi, **Ic**, **VI** in cui la molecola è piegata), che dipendono anche dal tipo di complesso, per i complessi con diazoalcano N-coordinato. Per gli α -diazoalchil complessi invece, il frammento N₁-N₂-C è praticamente lineare.

Un altro parametro significativo è dato anche dalle lunghezze dei legami N-N ed N-C. Quest'ultimo non varia significativamente con la coordinazione di tipo **I** o nei complessi binucleari, dove presenta una distanza tipica di un doppio legame, mentre risulta piuttosto allungato nei complessi di tipo **II**, in cui il diazoalcano è coordinato "side-on". Con questo tipo di coordinazione si verifica anche un significativo allungamento del legame N-N, che presenta valori tipici di un doppio legame. Una variazione della lunghezza e, quindi, dell'ordine del legame N-N è stata osservata anche per i complessi di tipo **Ic**, in cui risulta essere intermedio tra legame triplo e doppio, e per i complessi **Ia**, **Ib**, **VI** e **VII**, dove mostra valori intermedi tra singolo e doppio legame.

Dato che l'aumento dell'angolo N1N2C corrisponde ad una diminuzione della distanza di legame N-N, le variazioni appena descritte risultano essere in accordo con la variazione di tale angolo.

Per quanto riguarda, invece, l'angolo M-N1-N2, il suo valore dipende fortemente dalla natura del metallo. Anche la distanza di legame tra il metallo e l'azoto terminale dipende dallo stato di ossidazione del metallo e dà, inoltre, indicazioni sulla coordinazione del diazoalcano come donatore di 2 o 4 elettroni. Anche la distanza M-N1 e l'angolo M-N1N2 sono, quindi, parametri importanti per la caratterizzazione strutturale.

Infine, gli α -diazoalchil complessi, contenenti cioè il diazoalcano coordinato con l'atomo di carbonio (V), mostrano che i dati strutturali ricavati non si differenziano molto da quelli riportati per il legante libero: il legame metallo-carbonio mostra distanze tipiche di singolo legame, il legame N-N risulta solo leggermente allungato e intermedio tra doppio e triplo legame, mentre il legame N2-C mostra carattere di legame multiplo, essendo leggermente più corto.

1.5 Reattività di diazoalcano complessi

1.5.1 Reazioni con perdita di N₂

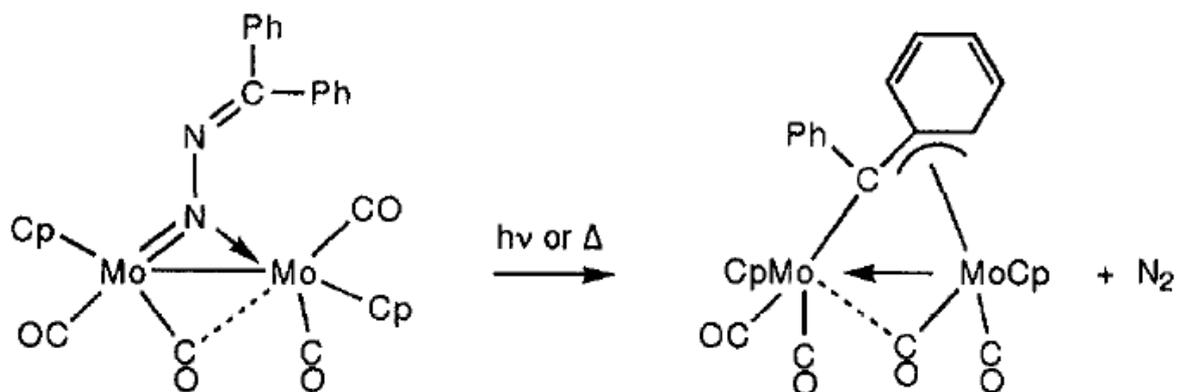
I primi studi di reattività eseguiti su diazoalcano complessi riguardavano essenzialmente il meccanismo di formazione di complessi carbenici per perdita di azoto dal diazoalcano coordinato¹. In letteratura sono riportati numerosi esempi di complessi carbenici²⁹ sintetizzati in questo modo e, dato che la perdita di azoto avviene in seguito alla coordinazione, risulta interessante conoscere e comprendere come il legante rilasci N₂.

La capacità di alcuni complessi di decomporre un diazoalcano^{30,31} con perdita di N₂ è, infatti, cruciale per reazioni catalitiche quali la ciclopropanazione di olefine o l'inserzione del carbene sul legame C-H.

Tuttavia, la maggior parte dei diazoalcano complessi stabili e isolabili è resistente alla decomposizione termica e solo in un numero limitato di casi è stato possibile chiarire in che modo procede la reazione di formazione di carbeni o di prodotti correlati.

Lo studio pionieristico condotto da Nakamura e Ibers³² ha riguardato la termolisi di complessi di palladio e nichel, del tipo [M(diazofluorene)(^tBuNC)₂], in presenza di olefine, quali dietilmaleato con formazione del corrispondente ciclopropandicarbossilato. I risultati ottenuti non hanno, però, permesso di dimostrare che il prodotto si fosse formato esclusivamente per perdita di N₂ dal diazoalcano coordinato.

Successivamente Curtis e Messerle³³ studiarono, invece, la perdita di N₂ tramite irradiazione con raggi UV o riscaldamento a 60-70°C del complesso dinucleare [Cp₂Mo₂(N₂CPh₂)](CO)₄ (**Schema 20**)



Schema 20

Si è, in questo caso, ipotizzato che la formazione del difenilcarbene a ponte avvenga attraverso un meccanismo intramolecolare mediante un dimetallaciclo (**Figura 29**), in quanto conducendo la reazione in presenza di [Cp₂Mo₂(CO)₄] si osservano solo i prodotti della reazione unimolecolare.

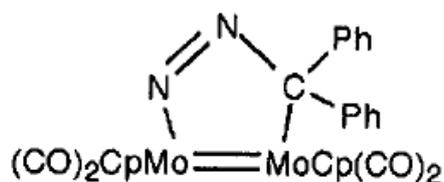
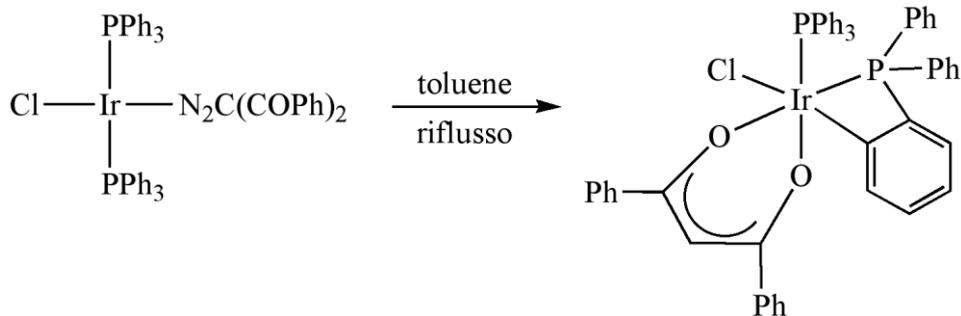


Figura 29

Un andamento simile, tramite il corrispondente dimetallaciclo, è stato proposto anche per la fotolisi del complesso [Os₃(NNCH₂)(C₂Ph₂)(CO)₉] con formazione di [Os₃(CH₂)(C₂Ph₂)(CO)₉].

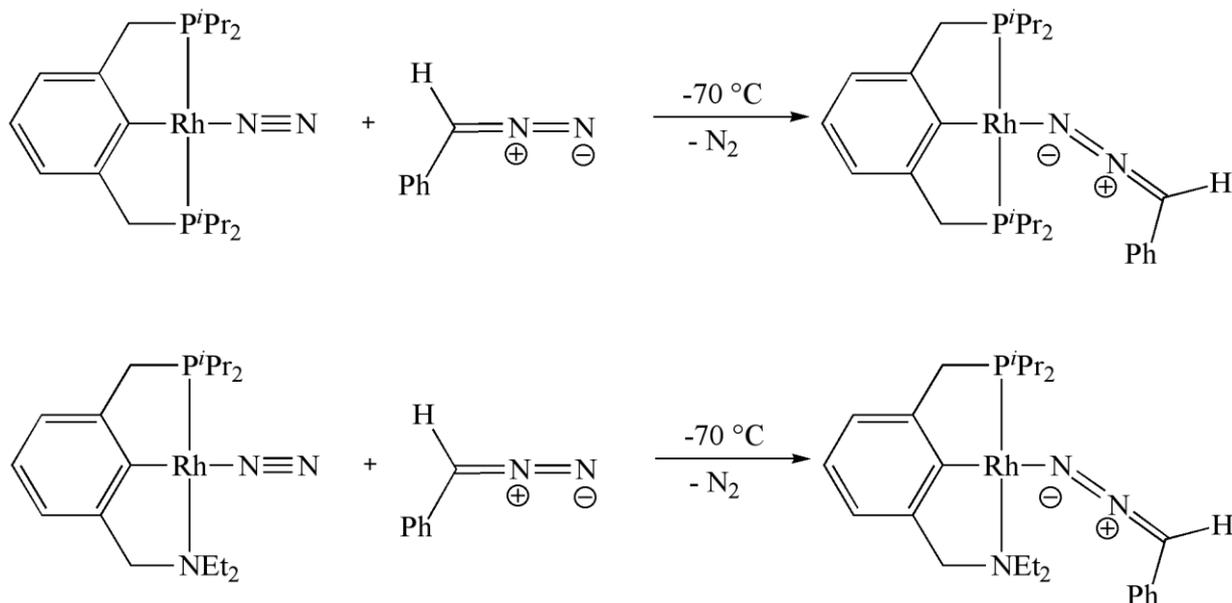
Il bis(fenilbenzoi) diazometano complesso di iridio, [IrCl(N₂C(COPh)₂(PPh₃)₂)], è invece decomposto termicamente per dare un complesso β-dichetonico, ottenuto dall'orto-metallazione di un gruppo fenilico della fosfina e dal trasferimento di idruro sul C carbenico, con successivo riarrangiamento a dichetone (**Schema 21**)



Schema 21

La reazione del complesso $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ con difenilbenzoil diazometallo porta invece alla formazione di un altro complesso che risulta essere un isomero geometrico del dichetone³⁴.

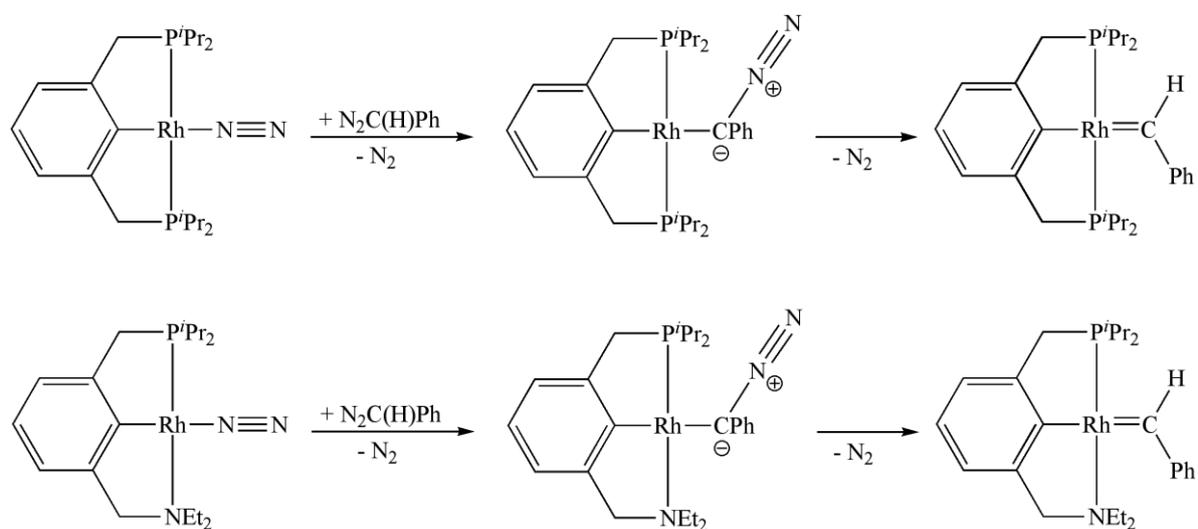
Di recente, Milstein e i suoi collaboratori hanno dimostrato che, nella formazione di complessi carbenici, la coordinazione del diazoalcano al centro metallico precede effettivamente la perdita di azoto dal legante³⁵. Trattando i diazoto complessi di rodio del tipo $[(\text{PCP})\text{RhN}_2]$ e $[(\text{PCN})\text{RhN}_2]$ ($\text{PCP} = 1,3\text{-bis-}[\text{di-}i\text{so-propil-fosfanil/fosforil-metil}]\text{benzene}$; $\text{PCN} = \{3\text{-}[(\text{di-}t\text{erz-butil-fosfanil/fosforil-metil-benzil})\text{-diethyl-ammina}]\}$) con fenildiazometano a bassa temperatura si osserva, infatti, la formazione del corrispondente diazoalcano complesso, avente il legante coordinato η^1 -“end-on” del tipo **Ia** (**Schema 22**).



Schema 22

Tuttavia, la coordinazione del diazoalcano risulta essere reversibile se si aumenta la temperatura e sia i calcoli computazionali che i dati sperimentali hanno evidenziato che la

coordinazione del diazoalcano tramite l'atomo di carbonio (**V**) risulta essere cruciale per la formazione del complesso carbenico (**Schema 23**)



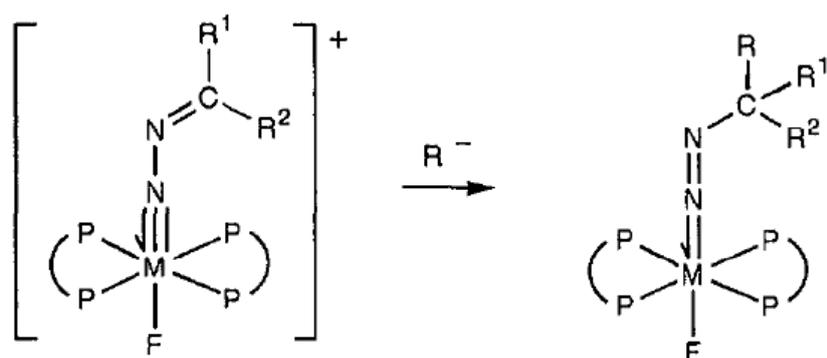
Schema 23

1.5.2 Reazioni senza perdita di N_2

I diazoalcano complessi possono reagire anche senza perdita di azoto con una reattività che dipende dal modo di coordinazione del legante e dallo stato di ossidazione del metallo¹.

Le reazioni di diazoalcani coordinati risultano essere diverse rispetto a quelle osservate per il legante libero, ma non è ancora possibile darne una razionalizzazione completa, in quanto gli studi di reattività hanno riguardato solo alcuni tipi di diazoalcano complessi.

Il gruppo di ricerca di Hida³⁶ ha osservato che i diazoalcano complessi di molibdeno del tipo $[\text{MX}(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{dppe})_2]^+$ ed $[\text{MX}_2(\text{N}_2\text{CRR}')(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ sono suscettibili di attacco nucleofilo sul C in α da parte di LiAlH_4 , reattivi di Grignard o litio cuprati, LiCuR'' (**Schema 24**).



Schema 24

L'elettrofilicità del C in α al gruppo diazo può essere spiegata considerando il contributo alla struttura del diazoalcano dato dalla seguente formula di risonanza (**Figura 30**):

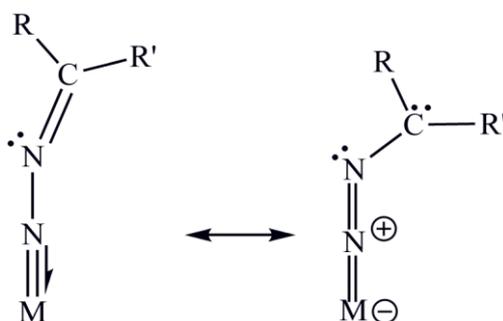
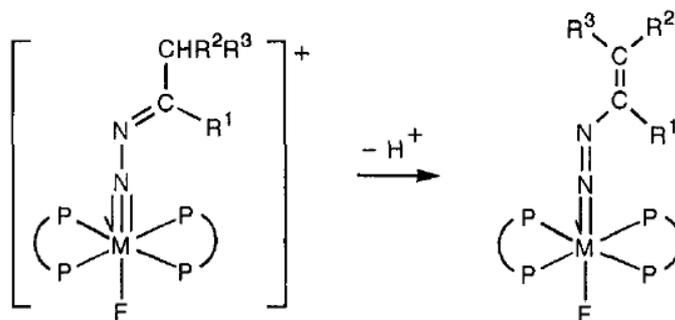


Figura 30

Il contributo di questa formula permette anche di spiegare la formazione di complessi alchenildiazenidici, ottenuti per deprotonazione con base forte dei corrispondenti diazoalcani (**Schema 25**)



Schema 25

Un'interessante proprietà mostrata da questa reazione è il controllo stereo- e regio-selettivo del derivato alchenico che si forma. Ad esempio, la deprotonazione dell'1-diazopropano complesso, $(\text{WF}(\text{N}_2\text{CHEt})(\text{dppe})_2)\text{BF}_4$, in presenza di $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, permette di ottenere gli isomeri Z ed E del derivato $[\text{WF}(\text{N}=\text{NCH}=\text{CHMe})(\text{dppe})_2]$ in rapporto 6:1 se condotta a temperatura ambiente. Inoltre, diminuendo la temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$) si osserva un aumento della stereoselettività con un rapporto tra i due isomeri pari a 12:1. Il 2-diazopropano complesso è, invece, deprotonato regioselettivamente al metile in posizione *exo* per dare $[\text{WF}(\text{N}=\text{NCMe}=\text{CH}_2)(\text{dppe})_2]$.

Per gli alchenildiazenido complessi è stata proposta una formula di risonanza in cui il carbonio terminale del doppio legame presenta una carica negativa (**Figura 31**).

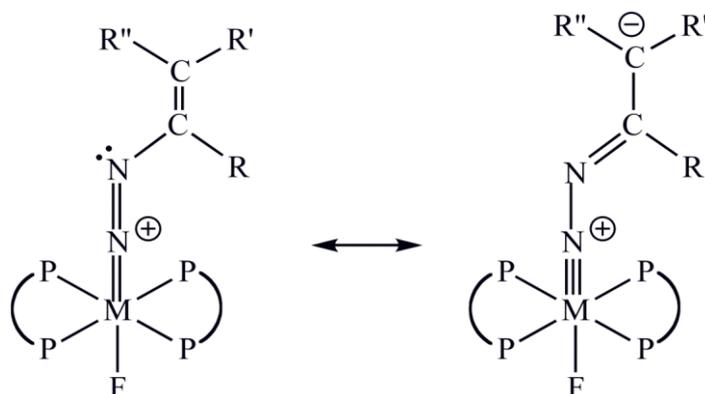
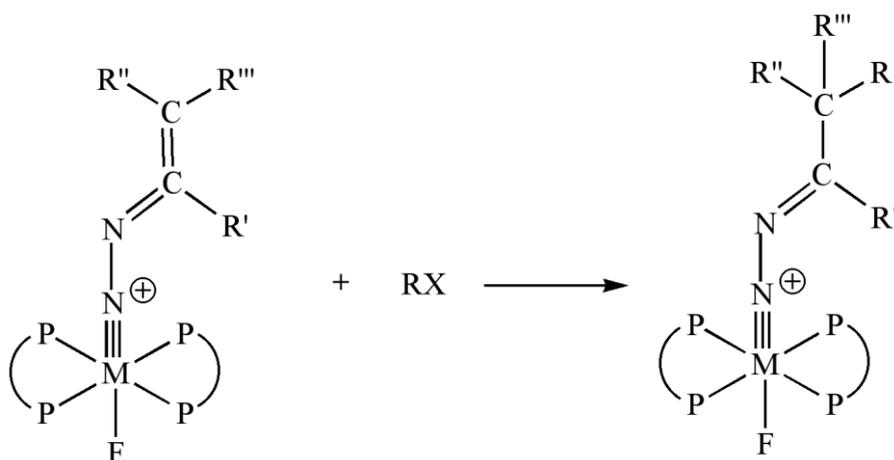


Figura 31

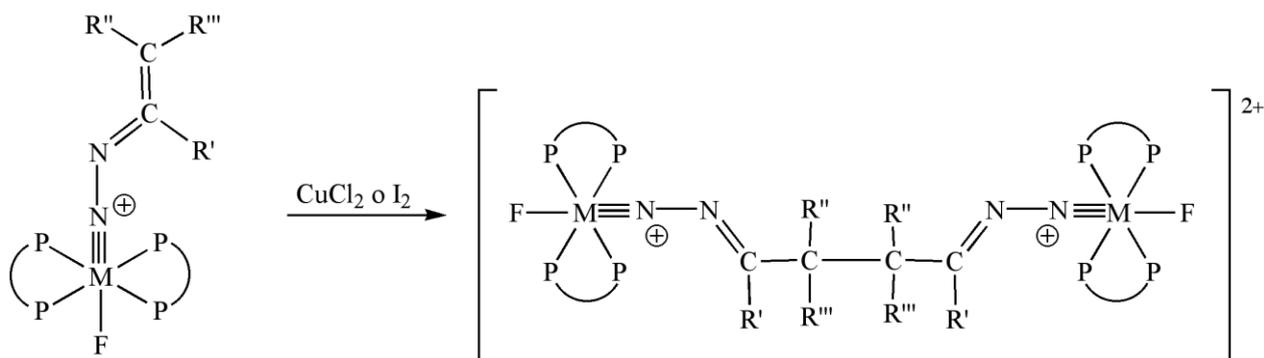
La nucleofilicità di questo atomo di C è confermata dalla capacità di reagire con alogenuri alchilici per dare principalmente prodotti di C-alcilazione (**Schema 26**), ma in alcuni casi anche alchilazione sull'azoto.



Schema 26

La possibilità di eseguire deprotonazione e alchilazione (o acilazione) in sequenza risulta essere un metodo piuttosto semplice per l'alchilazione (o acilazione) di diazoalcani coordinati.

I complessi alchenildiazenidici possono reagire anche con eterocumuleni elettrofili, come isocianati, fenilisotiocianati o difenil chetene, per dare acilazione sul carbonio terminale, (**Schema 27**)



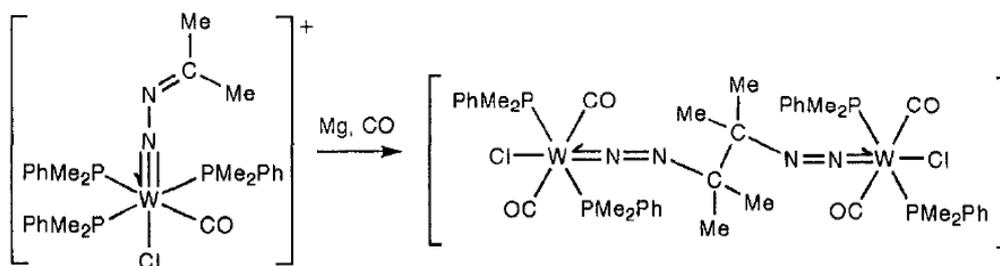
Schema 27

La reazione procede con l'“ossidazione ad 1e” per dare il complesso cationico a 17e⁻ [MF(N=NCR¹=CR²R³)(dppe)₂]⁺ (M=Mo(III), W(III)), il cui atomo di carbonio terminale presenta carattere radicalico e dà il composto dinucleare finale per accoppiamento radicalico.

Gli alchenildiazenido complessi sono, quindi, precursori versatili per la preparazione di diazoalcano complessi funzionalizzati.

La riduzione del diazometano complesso di tungsteno, [WF(N₂CH₂)(dppe)₂]BF₄, porta alla formazione di un complesso binucleare con legante diazenidico a ponte, dovuto probabilmente alla dimerizzazione del complesso [WF(N₂CH₂)(dppe)₂], contenente W(III).

Per i diazoalcano complessi sono state osservate anche reazioni di coupling riduttivo, come ad esempio nella riduzione di [WF(N₂CH₂)(dppe)₂]BF₄ o di WCl(N₂CMe₂)(CO)(PMe₂Ph)₃[ZnCl₃(THF)]. In entrambi i casi si ottiene un complesso dinucleare con legante diazenidico a ponte, formatosi appunto dal coupling riduttivo del diazoalcano coordinato. (**Schema 28**)



Schema 28

Oltre ai reagenti nucleofili, i diazoalcani possono subire anche attacco elettrofilo, come ad esempio da parte di H⁺.

Uno dei primi esempi riportati riguarda la reazione del diazopropano complesso di tungsteno³⁶, [WBr₂(N₂CMe₂)(PMe₂Ph)₃], con HBr in CH₂Cl₂. Se il complesso è trattato con un equivalente

di acido, si osserva la protonazione dell'azoto in α con formazione di $[\text{WBr}_3(\text{NHN}=\text{CMe}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$, mentre l'utilizzo di un forte eccesso di HBr permette di ottenere idrazina, NH_2NH_2 , dimetilazina, $\text{Me}_2\text{C}=\text{NN}=\text{CMe}_2$ e $[\text{WBr}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. Si è ipotizzato che il prodotto primario fosse $\text{H}_2\text{NN}=\text{CMe}_2$, che forma idrazina e azina per disproporzione. Si tratta in ogni caso di una reazione molto interessante, soprattutto per gli studi riguardanti la chimica della fissazione dell'azoto.

La reazione di HBr in eccesso con il complesso $[\text{W}(\text{N}_2\text{CHTol})(\text{CO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ porta, invece, alla formazione di $[\text{WBr}_2(\text{N}_2\text{H}_2\text{CHTol})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$ per il quale sono state ipotizzate due diverse strutture (**Figura 32**), ottenute cioè dalla protonazione su entrambi gli atomi di azoto o sull'azoto in β e sul carbonio.

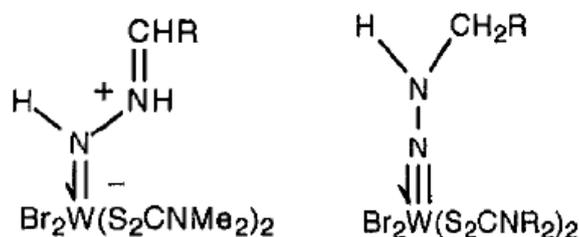
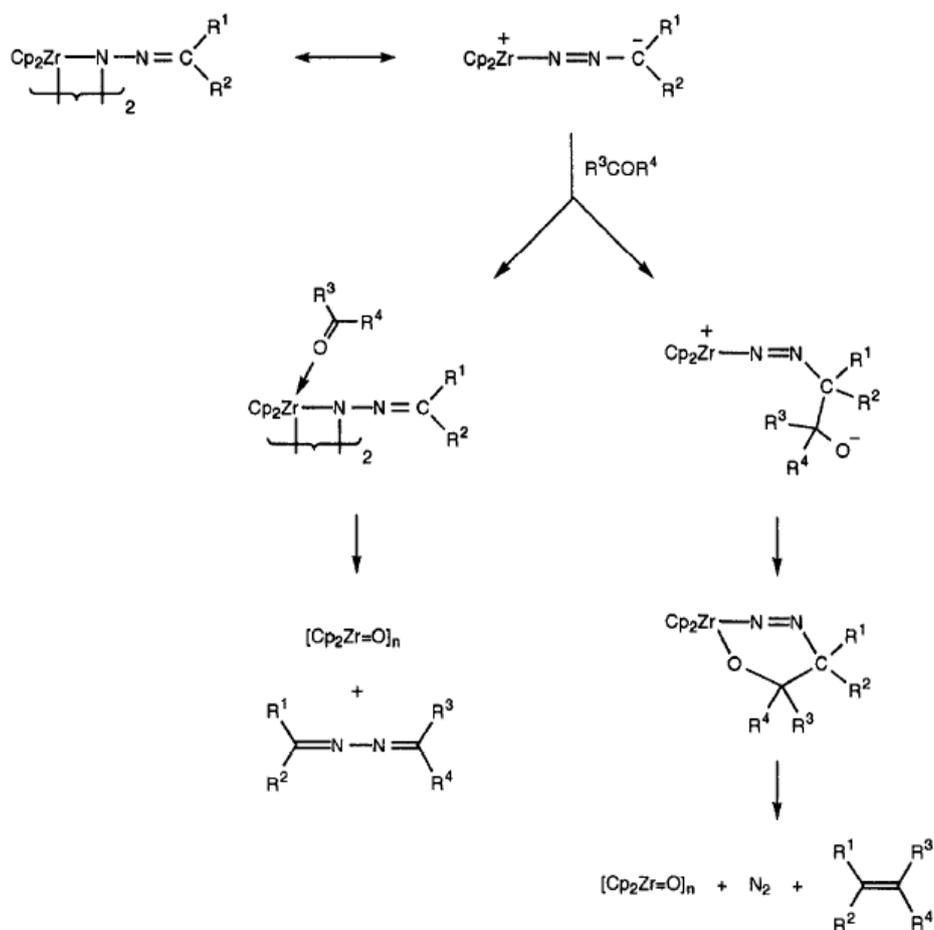


Figura 32

Per il complesso binucleare di rodio, $[\text{Rh}_2(\text{N}_2\text{CHCOOEt})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$ si osserva, invece, che la protonazione con HBF_4 avviene sul carbonio in α , portando al complesso diazenidico $[\text{Rh}_2(\text{N}=\text{NCH}_2\text{COOEt})(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$. Se la stessa reazione è, invece, condotta con il corrispondente diazomalonato complesso, $[\text{Rh}_2\{\text{N}_2\text{C}(\text{COOEt})_2\}(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$, si ottiene la dissociazione del diazomalonato e la formazione di un complesso idrurico, $[\text{Rh}_2\text{H}(\text{CO})_2(\text{dppm})_2]$.

Anche altri elettrofili, come aldeidi e chetoni, possono reagire con diazoalcani coordinati, come nel caso del complesso di zirconio $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\text{N}_2\text{CRR}')_2]$ ³⁷. Con quest'ultimo si può, infatti, verificare un attacco elettrofilo su $\text{N}\alpha$ o $\text{C}\alpha$, con formazione di azine oppure olefine (**Schema 29**), grazie alla bassa elettronegatività del metallo.



Schema 29

Numerosi esempi riportati in letteratura mostrano che i diazoalcani sono capaci di dare reazioni di inserzione sul legame metallo-idruro, senza perdita di azoto. Sono state osservate sia l'inserzione 1,1 che l'inserzione 1,3 e la maggior parte di queste reazioni procede tramite diazoalcano complessi, anche se in alcuni casi sono stati osservati degli intermedi diazoalcano-idrurici.

L'inserzione di tipo 1,1 è stata osservata, ad esempio, dalla reazione di diazoalcani N₂CRR' con i complessi [Os₃H(CO)₁₀] e [Cp₂ZrHCl], che ha portato alla formazione dei corrispondenti complessi idrazonato(1-), [Os₃H(NHN=CR'R')(CO)₁₀] e [Cp₂ZrCl(NHN(Ph)₂)]³⁸ (**Figura 33**).

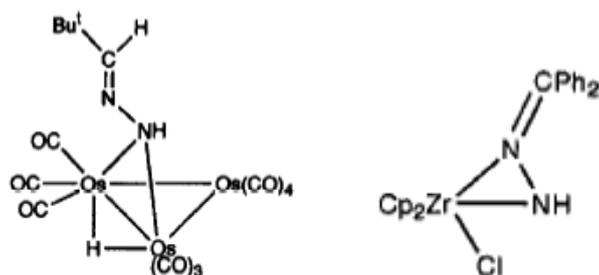
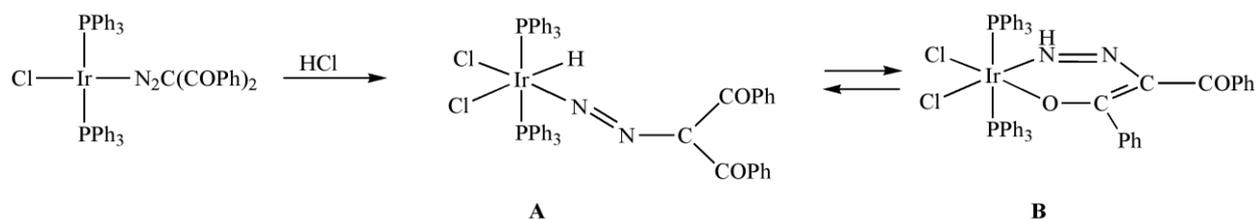


Figura 33

Al contrario, i complessi carbonil-idrurici reagiscono con diazoalcano formando i prodotti di inserzione 1,3: dai complessi del tipo $[\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$), trattati con N_2CH_2 o $\text{N}_2\text{CHSiMe}_3$, si ottengono i corrispondenti η^1 -alchilidiazenido derivati $[\text{CpM}(\text{N}=\text{NCH}_3)(\text{CO})_2]$ e $[\text{CpM}(\text{N}=\text{NCH}_2\text{SiMe}_3)]$ ³⁹.

Questo tipo di reazione è stato osservato anche per complessi con diazoalcano stabilmente coordinato al metallo. Trattando, infatti, il diazoalcano complesso planare quadrato di iridio, $[\text{IrCl}\{\text{N}_2\text{C}(\text{COPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$, con HCl si ottiene una miscela all'equilibrio di due complessi (**Schema 30**) (rapporto 1:18): mentre quello presente in quantità minore (**A**) è dato dall'addizione ossidativa di HCl al complesso precursore, la specie maggioritaria (**B**) è ottenuta dall'inserzione 1,1 del diazoalcano sul legame $\text{Ir}-\text{H}$ ⁴⁰.

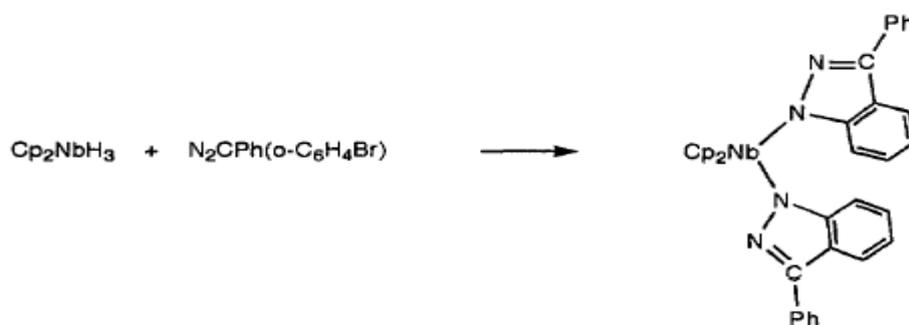


Schema 30

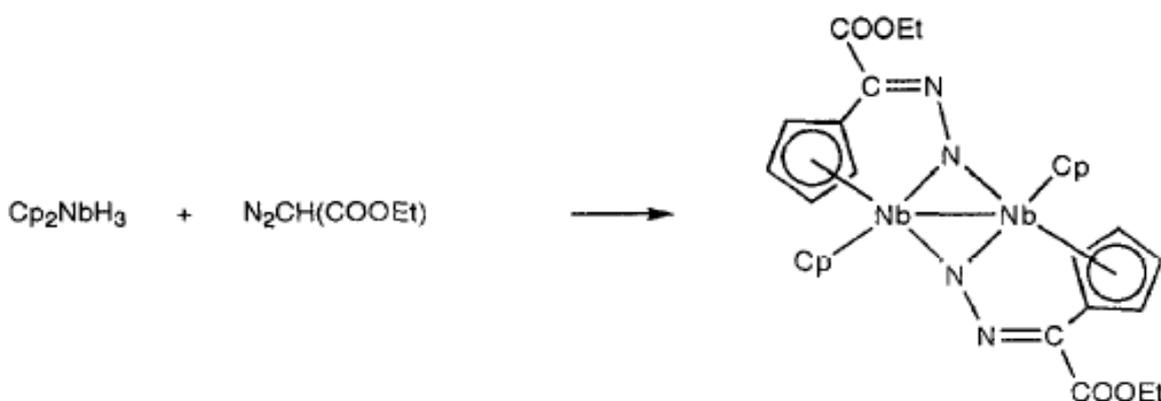
La stessa reazione è stata osservata anche per il tetraclorociclopentadienildiazo complesso $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, il quale reagisce con HCl per dare il prodotto di addizione ossidativa $[\text{IrHCl}_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, che è in equilibrio con la specie $[\text{IrCl}_2(\text{NHNC}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$, formata per inserzione.

Trattando il complesso di niobio $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$ con un opportuno diazoalcano, si è osservato che quest'ultimo può inserire anche sul legame metallo-carbonio. La reazione con *o*-bromofenil, fenil diazometano, $\text{N}_2\text{CPh}(\textit{o}\text{-Br-C}_6\text{H}_4)$, porta alla formazione di un complesso con legante pirazolico (**Schema 31a**), mentre con l'utilizzo di etildiazoacetato si ottiene un

complesso con legante a ponte, ottenuto dal coupling con un legante ciclopentadienilico (Schema 31b).



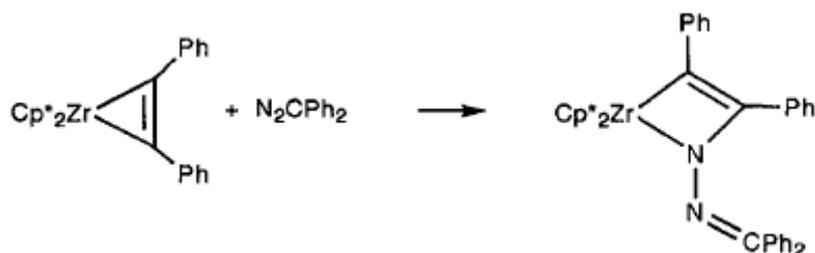
Schema 31a



Schema 31b

I diazoalcani possono dare reazioni di coupling con leganti alchilici o carbonilici senza perdita di N_2 e formando diversi tipi di leganti bi- o multidentati¹.

Il difenildiazometano reagisce con il complesso di zirconio [$\text{Cp}^*_2\text{Zr(PhCCPh)}$] per dare un composto metallaciclo [$\text{Cp}^*_2\text{Zr}\{\text{CPh}=\text{CPhN(N}=\text{CPh})\}$] (Schema 32), ottenuto probabilmente dall'iniziale formazione di un zirconaciclopropene e dalla successiva inserzione del diazoalcano su uno dei legami Zr-C.



Schema 32

Anche con il complesso di ferro, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{MeCCNEt}_2)_2]$ si verifica una reazione di coupling tra l'amminoalchino coordinato e difenil-diazometano, per formare il complesso $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\{\text{CMeC}(\text{NEt}_2)\text{NN}(\text{CPh}_2)\}]$ con un legante aza-allilico (**Figura 34**)

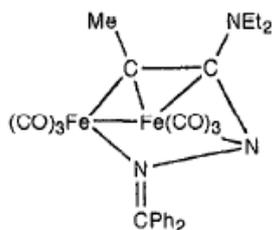
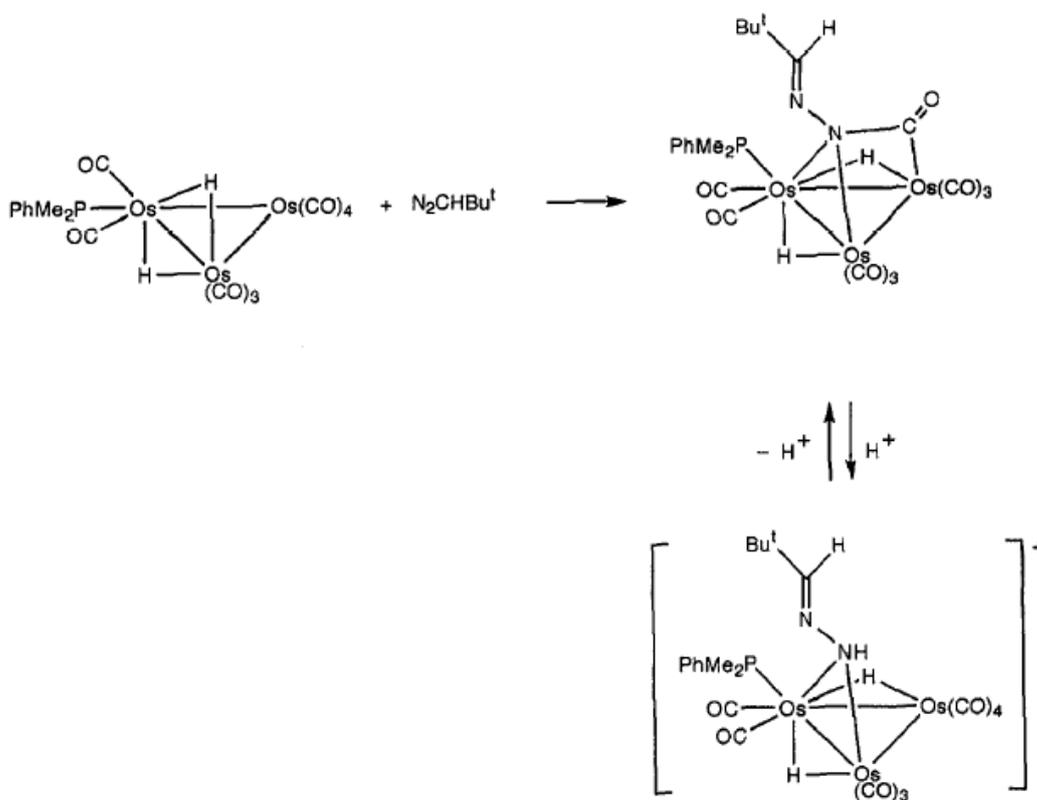


Figura 34

La reazione di coupling con leganti carbonilici è stata osservata, ad esempio, con il complesso $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_9(\text{PMe}_2\text{Ph})]$, dal quale si ottiene un complesso con isocianato a ponte, $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{OCNN}=\text{CH}^t\text{Bu})(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ per reazione con $\text{N}_2\text{CH}^t\text{Bu}$ (**Schema 33**)



Schema 33

Complessi simili sono stati ottenuti anche con carbonil-complessi di manganese e renio, ($[\text{MH}(\text{CO})_5]$), mentre il complesso di titanio $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ forma un complesso trinucleare $[(\text{Cp}_2\text{Ti})_3(\text{Ph}_2\text{CN}=\text{NC}(\text{O})\text{N}=\text{NCPh}_2)_2]$ (**Figura 35**).

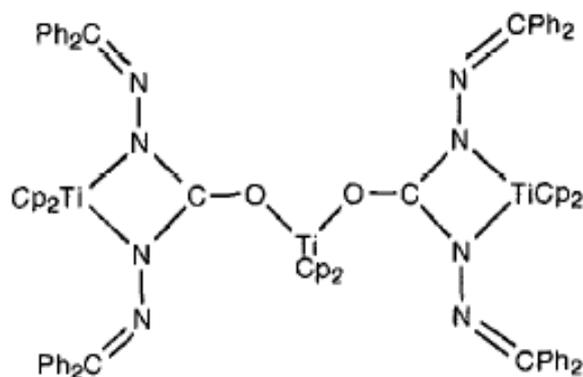
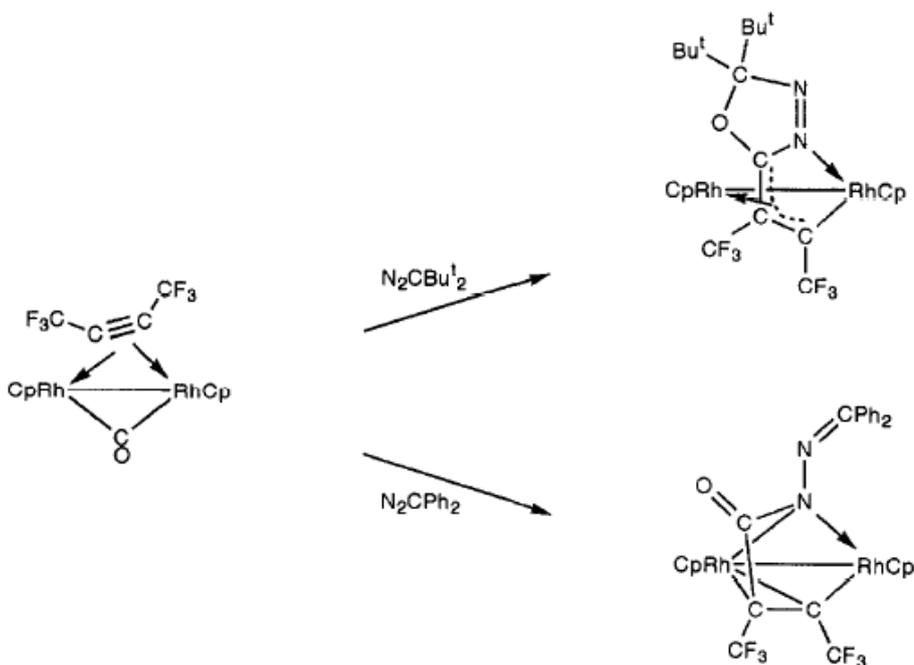


Figura 35

Con il complesso $[\text{Mn}_2(\text{dppm})_2(\text{CO})_5]$ si osserva, invece, la formazione di un metallaciclo $[\text{Mn}_2(\mu\text{-COCH}_2\text{N}=\text{N})(\text{CO})_4(\text{dppm})_2]$, derivato dall'accoppiamento tra il carbonile e il carbonio $\text{C}\alpha$ del diazoalcano.

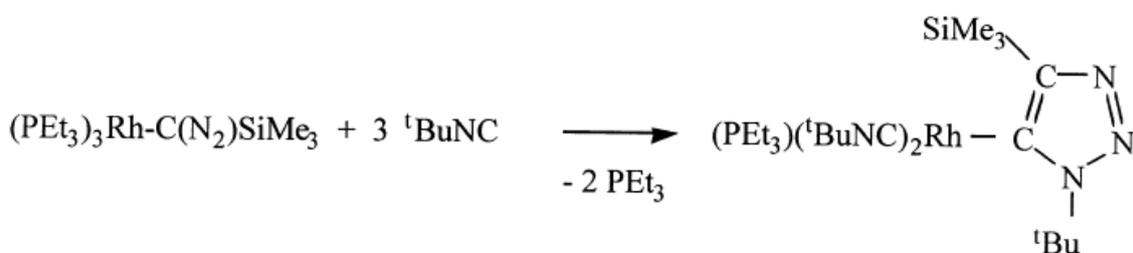
Piuttosto interessante risulta essere, infine, la reazione di coupling a 3 componenti, ossia tra il diazoalcano, un alchino e CO, osservata trattando il complesso $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{CF}_3\text{CCF}_3)]$ con $\text{N}_2\text{C}'\text{Bu}$ (**Schema 34**).



Schema 34

Il complesso ottenuto contiene l'anello eterociclico N=N-C-O-C, che si può considerare come prodotto da una cicloadizione 1,3-dipolare del diazoalcano sul carbonile a ponte. A differenza della reazione tra diazoalcano e chetone organico, che porta a prodotti instabili, il ciclo-addotto è in questo caso termicamente stabile.

Una reazione di questo tipo è stata osservata anche con l' α -diazoalchil complesso $[(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}]$ che, trattato con ${}^t\text{BuNC}$, forma il complesso $[(\text{PEt}_3)({}^t\text{BuNC})_2\text{Rh}\{\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}=\text{N}{}^t\text{Bu}\}]$ (**Schema 35**), contenente un eterociclo planare e disposto perpendicolarmente rispetto al piano di coordinazione.

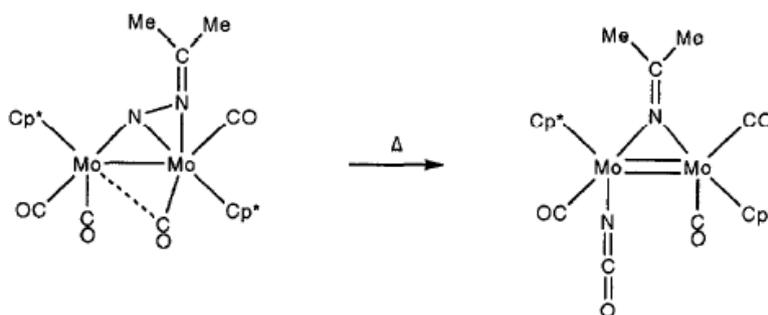


Schema 35

La reazione procede con la coordinazione al centro metallico dell'isonitrile, l'inserzione sul legame Rh-C(N₂)SiMe₃ e la successiva ciclizzazione.

Anche per i complessi bi e multimetallici sono state osservate numerose reazioni, tra le quali anche la rottura del legame azoto-azoto del diazoalcano.

Ad esempio, se il complesso di molibdeno avente diazopropano coordinato a ponte (coordinazione di tipo **VII**) $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{N}_2\text{CMe}_2)]$ è scaldato a ricadere in toluene, si osserva la scissione del legame N-N con formazione di un intermedio nitrurico che riarrangia per dare il complesso finale $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3(\text{NCO})(\mu\text{N}=\text{CMe}_2)]$ (**Schema 36**).



Schema 36

Se si tratta allo stesso modo il corrispondente complesso ciclopentadienilico $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{N}_2\text{CMe}_2)]$, in cui il diazoalcano presenta un diverso modo di coordinazione, la reazione non procede. È quindi evidente che il modo in cui il diazoalcano è legato al metallo svolge un ruolo fondamentale nella rottura del legame N-N.

Anche con il cluster di rutenio $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\text{-}\eta^2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu^4\text{-}\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)]$ si verifica la scissione del legame N-N, facilitata dall'allungamento del legame indotto dalla coordinazione. In particolare in questo caso, la rottura si verifica tramite l'inserzione di CO nel legame N-N, con formazione del complesso $[\text{Ru}_5(\mu^4\text{-NCON}=\text{CPh}_2)(\mu^4\text{-}\eta^2\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{CO})_{13}]_2$, riportato in **Figura 36**.

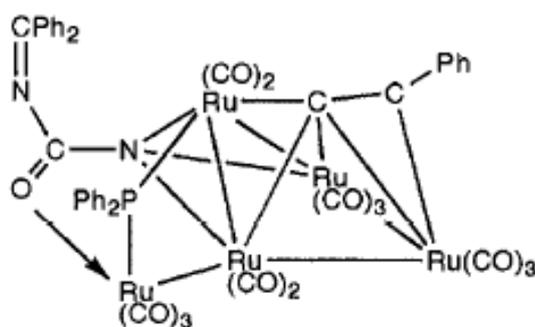
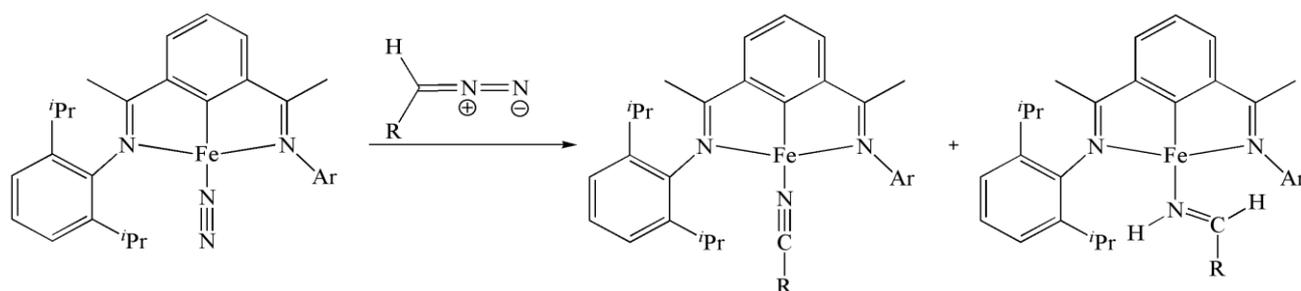


Figura 36

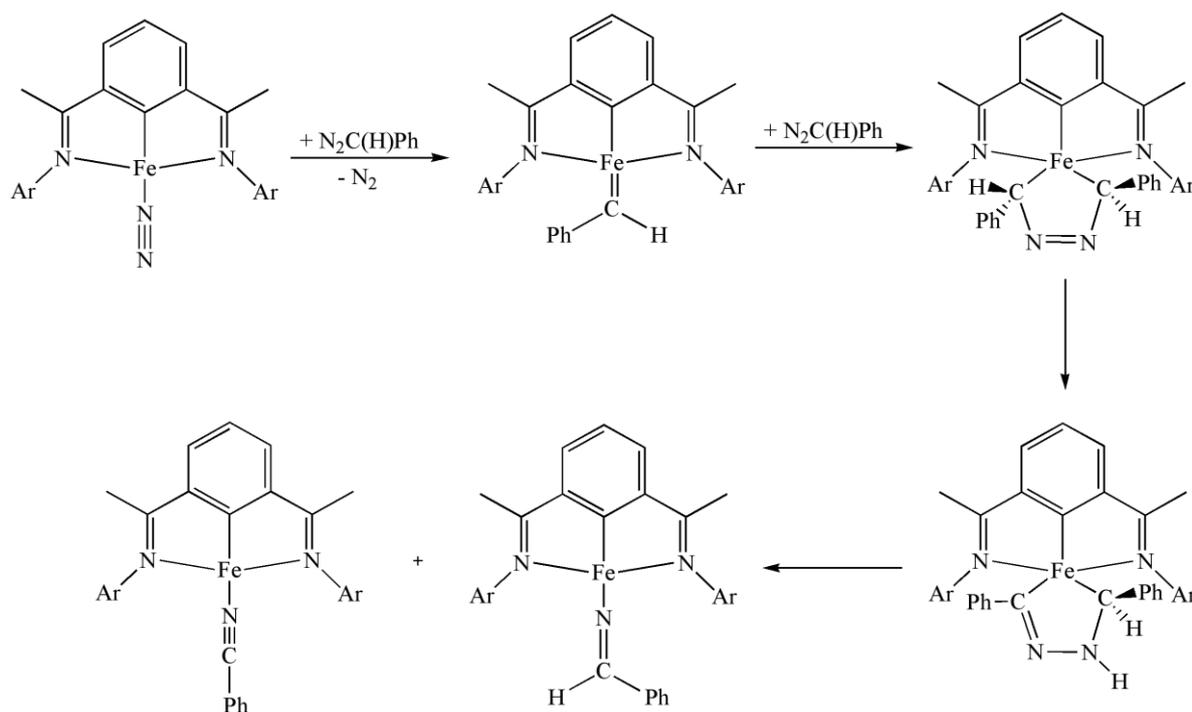
Più recentemente, il gruppo di Chirik⁴¹ ha osservato che la rottura del legame N-N in diazoalcani monosostituiti può essere catalizzata dal frammento bis(immino)piridinico di ferro $[(^{iPr}PDI)Fe]$ ($^{iPr}PDI = 2,6-(2,6-^{iPr}_2-C_6H_3N=CMe_2)_2C_5H_3N$).

Mentre con il diazoalcano complesso $[(^{iPr}PDI)FeN_2C(H)SiMe_3]$ si osservano la rottura e l'idrogenazione dei legami N-N ed N-C per dare ammoniaca e tetrametilsilano ($SiMe_4$)⁴², quando si tratta con diazoalcani monosostituiti il diazoto complesso $[(^{iPr}PDI)FeN_2]$, questo è convertito in due nuovi derivati: un benzonitril e un benzaldimmino complesso (**Schema 37**).



Schema 37

Sulla base dei risultati ottenuti studiando questa reazione mediante spettroscopia NMR e con l'utilizzo di diazoalcani marcati con deuterio, Chirik e i suoi collaboratori hanno proposto il seguente meccanismo per la rottura del legame N-N (**Schema 38**).



Schema 38

La reazione sembra, quindi, procedere con l'iniziale attacco nucleofilo del diazoto complesso sul carbonio del diazoalcano per formare un alchilidene complesso intermedio, dal quale si genera poi il complesso azinico, per successiva cicloadizione[4 π -2 π] dell'alchilidene con il diazoalcano. Dagli studi eseguiti, si è osservato che la rottura del legame C-H e il successivo shift 1,3 del protone rappresentano lo step lento della reazione. Infine, le successive reazioni di retrociclizzazione, isomerizzazione di nitrile e immina e loro coordinazione al frammento metallico portano ai due complessi finali.

1. 6 Scopo della tesi

In letteratura sono riportati diversi esempi di diazoalcano complessi, stabilizzati da vari frammenti metallici e che hanno mostrato interessanti reattività, come quelle appena descritte. Tra queste, va sottolineata, in particolare, la capacità del complesso di tungsteno *cis,mer*-[WBr₂(N₂CMe₂)(PMe₂Ph)₃] di reagire con LiAlH₄ per dare ammoniaca e *iso*-propilammina. Si tratta, infatti, di una reazione particolarmente importante, soprattutto ai fini dello studio del meccanismo di riduzione dell'azoto ad ammoniaca.

Nonostante i numerosi esempi riportati, lo studio della chimica di coordinazione dei diazoalcani risulta essere tuttora piuttosto limitato.

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di dottorato si occupa da diverso tempo della sintesi e della reattività di complessi⁴³ delle triadi di ferro, manganese e cobalto. In particolare negli ultimi anni ci si è focalizzati sullo studio di complessi con leganti azotati, quali idrazine, diazeni, azidi e diazoalcani, e sullo studio delle proprietà di complessi "half-sandwich", come *p*-cimene, indenil- e ciclopentadienil- complessi.

Abbiamo, quindi, pensato di estendere gli studi sui leganti diazo anche a frammenti metallici stabilizzati da leganti ciclopentadienilici. Il mio lavoro di dottorato è, infatti, orientato alla sintesi e allo studio della reattività di nuovi diazoalcano complessi di rutenio con leganti ciclopentadienilico e pentametilciclopentadienilico.

Lo scopo principale di questa tesi è la messa a punto di metodi sintetici adatti alla preparazione di complessi con diazoalcano stabilmente coordinato al frammento ciclopentadienilico di rutenio.

Dei nuovi complessi sintetizzati avremmo, quindi, studiato non solo le proprietà spettroscopiche e strutturali, ma anche la reattività con diversi substrati, quali etilene, alcheni, alchini, acqua, idrazine, ecc., nel tentativo di evidenziare particolari proprietà.

L'estensione di questi studi anche ai complessi stabilizzati dal legante pentametilciclopentadienilico avrebbe, infine, permesso non solo di incrementare le informazioni riguardanti le proprietà di questo legante, ma anche di evidenziare eventuali analogie o differenze tra i due tipi di frammenti metallici utilizzati.

1.7 Bibliografia

1. Y. Mizobe, Y. Ishii, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *139*, 281-311.
2. M. Darguenave, M.J. Menu, E. Deydier, Y. Datiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 623-663.
3. W. H. Brown, C. S. Foote, *Chimica Organica*, EdiSES, Napoli, **1999**.
4. H. Zollinger, *Diazo Chemistry II*, **1995**, VHC.
5. D. Sutton, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 995.
6. S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, New York, **1978**.
7. a) M. Hidai, Y. Mizobe, *Molibdenum Enzymes, Cofactors and Model Systems*, ACS Symp., American Chemical Society, Washington D.C., **1993**, Cap. 22; b) M. Hidai, Y. Mizobe, *Reactions of Coordinated Ligands, Vol. 2*, Plenum, New York, **1989**, Cap. 2; c) M. Hidai, *Molybdenum Enzymes*, Wiley, New York, **1985**, Cap. 6; d) H.M. Colquhoun, *Act. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 23; e) J.R. Dilworth, R.L. Richards, *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8*, Pergamon, Elmsford, NY, **1982**, Cap 60.
8. R. G. Samant, T. W. Graham, B. D. Rowsell, R. McDonald, M. Cowie. , *Organometallics*, **2008**, *27*, 3077-3091.
9. a) S. I. Murahashi, Y. Kitani, T. Hosokawa, K. Miki, N. Nasai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 450; b) S.I. Murahashi, Y. Kitani, T. Uno, T. Hosokawa, K. Miki, T. Yonezawa, N. Kasai, *Organometallics*, **1986**, *5*, 356.
10. M.J. Menu, G. Croco, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1988**, 1598.
11. L. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *444*, 235.
12. a) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2932; b) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2435; c) K.D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1231.
13. J. Wolf, L. Brandt, A. Fries, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 510.
14. G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1537.
15. a) R.A. Head, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1150; b) H.M. Colquhoun, P.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1675; c) H.M. Colquhoun, P.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 879; d) R. Ben-Shoshan, J. Chatt, G.J. Leigh, W. Hussain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 771.
16. a) M. Hidai, Y. Mizobe, M. Sato, T. Kodoma, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5740; b) Y. Ishii, H. Miyagi, S. Jitsukuni, H. Seino, B.S. Harkness, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9890; c) P.C. Bevan, J. Chatt, M. Hidai, G.J. Leigh, *J. Organomet. Chem.*,

- 1978, 160, 165; d) T. Aoshima, T. Tamura, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 435, 85.
17. R.A. Head, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1150.
18. M.H. Chisholm, K. Folting, J.C. Huffman, A.L. Ratermann, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2303.
19. K.D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2441.
20. H.F. Klein, K. Ellrich, B. Hammerschmitt, U. Koch, G. Cordier, *Z. Naturforsch. Teil B: 45*, **1990**, 1291.
21. L. Messerle, M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7789.
22. R. K. Minhas, J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6710.
23. L. K. Bell, W. A. Herrmann, G. W. Kriechbaum, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 240, 381.
24. S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7295.
25. a) M. M. Bagga, P. E. Baikie, O. S. Mills, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1967**, 1106; b) P. E. Baikie, O. S. Mill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1967**, 1228.
26. W. Herrmann, I. Schweizer, *Z. Naturforsch. Teil B:*, **1978**, 33, 911.
27. M. Day, W. Freeman, K. I. Hardcastle, M. Isomaki, S. E. Kabir, T. McPhillips, E. Rosenberg, L. G. Scott, E. Wolf, *Organometallics*, **1992**, 11, 3376.
28. D. Nucciarone, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics*, **1986**, 5, 2565.
29. P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2039.
30. a) M.P. Doyle, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 919; b) J. Adams, D.M. Spero, *Tetrahedron*, **1991**, 47, 1765; c) W.A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **1978**, 17, 800; c) W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, **1982**, 20, 159; d) J. Feldman, R.R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.*, **1991**, 39, 1.
31. a) M.A. Gallop, W.R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, 25, 121; b) C.P. Casey in M. Jones, Jr., R.A. Moss (Eds.), *Reactive Intermediates, Vol. 2*, Wiley, New York, **1985**, Cap. 4; c) K.H. D&z, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, **1983**; d) E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, 14, 1.
32. A. Nakamura, T. Yoshida, M. Cowie, S. Otsuka, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2108.

33. M.D. Curtis, L. Messerie, J.J. D'Errico, W.M. Butler, MS. Hay, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2283.
34. M. Cowie, I.R. Mckeer, S.J. Loeb, M.D. Gauthier, *Organometallics*, **1986**, *5*, 860.
35. R. Cohen, B. Rybtchinski, M. Gandelman, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6532-6546.
36. P.C. Bevan, J. Chatt, M. Hidai, G.J. Leigh, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *160*, 165.
37. G.M. Arvanitis, J. Smegal, I. Meier, A.C.C. Wong, J. Schwarts, D.V. Engen, *Organometallics*, **1989**, *8*, 2717.
38. a) A.J. Deeming, Y. Fuchita, K. Hardcastle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 2259; b) K. Burgess, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, *66*, 263.
39. a) W.A. Herrmann, H. Biersack, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 896; b) M.F. Lappert, J.S. Poland, *Chem. Commun.*, **1969**, 1061; c) G.L. Hillhouse, B.L. Haymore, W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2422.
40. M. Cowie, S.J. Loeb, I.R. McKeer, *Organometallics*, **1986**, *5*, 854.
41. S. K. Russel, E. Lobkovsky, P. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 36-37.
42. S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *46*, 7212.
43. a) G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, G. Pelizzi, G. Zanardo, *Organometallics*, **2008**, *27*, 4407; b) G. Albertin, S. Antoniutti, F. Callegaro, J. Castro, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4475; c) G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5352; d) G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1558; e) G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, *Organometallics*, **2011**, *30*, 1914; f) G. Albertin, S. Antoniutti, D. Baldan, G. Comparin, J. Castro, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3157.

Parte sperimentale

2.1 Reagenti

Tutti i reagenti utilizzati nel corso di questo lavoro di tesi sono prodotti commerciali ad elevato grado di purezza (Sigma-Aldrich, Fluka) e nella maggior parte dei casi sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

In particolare il rutenio tricloruro triidrato, $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, è un prodotto della ditta "Pressure Chemical Co." (USA) ed è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni, come il pentametilciclopentadiene e il sodio tetrafenilborato, forniti, invece, dalla ditta "Strem Chemicals".

Il dicitopentadiene è un prodotto della ditta "Sigma - Aldrich" ed è stato distillato in presenza di polvere di ferro per dare il monomero ciclopentadiene.

La trifenilfosfina, PPh_3 , e l'idrazina monoidrato, $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sono prodotti della "Sigma-Aldrich" e sono stati usati come tali, mentre trimetil- e trietil- fosfito, $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$, sono prodotti della ditta "Aldrich" e sono stati purificati tramite distillazione frazionata a pressione ridotta e in atmosfera inerte.

2.2 Solventi

Tutti i solventi utilizzati sono stati preventivamente purificati, disaerati e anidrificati secondo metodi standard; sono stati, quindi, distillati frazionatamente e conservati in atmosfera inerte.

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

L'etanolo e il metanolo sono stati anidrificati attraverso riscaldamento a riflusso su CaH_2 per 24 ore, seguito da distillazione frazionata e sono stati poi conservati su setacci molecolari 4 Å.

CH_2Cl_2

Il diclorometano è stato anidrificato riscaldandolo a riflusso per 5 ore su anidride fosforica, P_4O_{10} , distillandolo frazionatamente e conservandolo infine su setacci molecolari 3 Å e al riparo dalla luce.

C_6H_6 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

Il benzene, il tetraidrofurano e l'etere dietilico sono stati anidrificati mediante riscaldamento a ricadere su sodio/benzofenone fino alla comparsa di un'intensa colorazione blu; i solventi sono stati, quindi, distillati frazionatamente e conservati su setacci molecolari 3 Å al riparo dalla luce.

I solventi deuterati utilizzati per la spettroscopia NMR sono prodotti della ditta CORTEC (Parigi) e sono stati mantenuti anidri mediante setacci molecolari 3 Å.

2.3 Strumentazione

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum-One del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. I campioni solidi sono stati preparati disperdendo il prodotto in KBr.

Gli spettri NMR sono stati ottenuti con lo spettrometro Bruker, modello AVANCE 300, del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Gli spettri sono stati registrati ad una temperatura variabile tra -90 e +25 °C, usando come solventi CD₂Cl₂ o C₆D₆. Per gli spettri dei protoni (¹H NMR) e del carbonio disaccoppiato dai protoni (¹³C {¹H } NMR e ¹³C APT), i valori di *chemical shift* sono riferiti al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno.

Gli spettri del fosforo disaccoppiati dal protone (³¹P {¹H } NMR) sono stati ottenuti utilizzando come riferimento esterno una soluzione di acido ortofosforico, H₃PO₄, all'85% in acqua. Nell'attribuire il chemical shift si è seguita la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

Gli spettri dell'azoto 15 (¹⁵N NMR e ¹⁵N INEPT) sono stati registrati usando nitrometano marcato, CH₃¹⁵NO₂, come riferimento esterno.

Gli esperimenti omo- ed etero-correlati (COSY, NOESY, HMQC e HMBC) sono stati ottenuti impiegando programmi standard dello strumento.

Gli spettri sono stati elaborati utilizzando il pacchetto software iNMR¹.

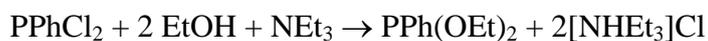
Le misure di conducibilità molare (Λ_M) sono state eseguite su soluzioni in nitrometano dei complessi con concentrazioni pari a circa 10⁻³ M e utilizzando il conduttimetro della ditta "Radiometer" (modello CDM 83).

Le misure di diffrazione dei raggi X dei cristalli sono state effettuate presso il Dipartimento di Chimica Inorganica, dell'Universidade de Vigo, Spain², mentre le analisi elementari dei composti (C, H, N, Cl) sono state eseguite nel Laboratorio di Microanalisi presso il Dipartimento di Scienze del Farmaco dell'Università di Padova.

2.4 Preparazioni dei leganti

PPh(OEt)₂

La fenildietossi-fosfina è stata preparata utilizzando la procedura riportata da Rabinowitz e Pellon³, secondo la seguente reazione (**Schema 1**):



Schema 1

In un pallone a quattro colli da 3 L, munito di agitatore meccanico, entrata e uscita azoto, imbuto gocciolatore e termometro, 210 mL (3,6 mol) di etanolo, EtOH, e 500 mL (3,6 mol) di trietilammina, NEt₃, sono posti in 1.5 L di *n*-esano anidro. La temperatura è mantenuta al di sotto dei 10 °C tramite un bagno di acetone/azoto liquido e 210 mL (1.5 mol) di PPhCl₂ sono aggiunti, goccia a goccia e sotto vigorosa agitazione, alla soluzione di *n*-esano. Fin dall'inizio, è possibile osservare la formazione di un solido bianco, dovuta alla precipitazione del trietilammonio cloruro, [NHEt₃]Cl. Una volta terminata l'aggiunta di PPhCl₂, si toglie il bagno refrigerante e si mantiene l'agitazione per altre due ore, in modo da portare a completamento l'esterificazione. La soluzione risultante è, quindi, trasferita in un altro pallone da 3L mediante un sifone filtrante e lavando il sale di ammonio con quattro aliquote da 250 mL di *n*-esano. La soluzione e gli estratti sono distillati su colonna Vigreux prima a pressione atmosferica, fino all'esaurimento dell'esano, e successivamente a pressione ridotta. Si raccoglie la frazione che passa attorno ai 75 °C (0.1 mbar di pressione), ottenendo così la fosfina sufficientemente pura (NMR).

Resa ≥ 81%

Diazoalcani

I diazoalcani impiegati in questo lavoro di tesi, riportati nella **Figura 1**, sono stati sintetizzati per ossidazione con ossido di mercurio, HgO, dei corrispondenti idrazoni, secondo i metodi riportati in letteratura⁴.

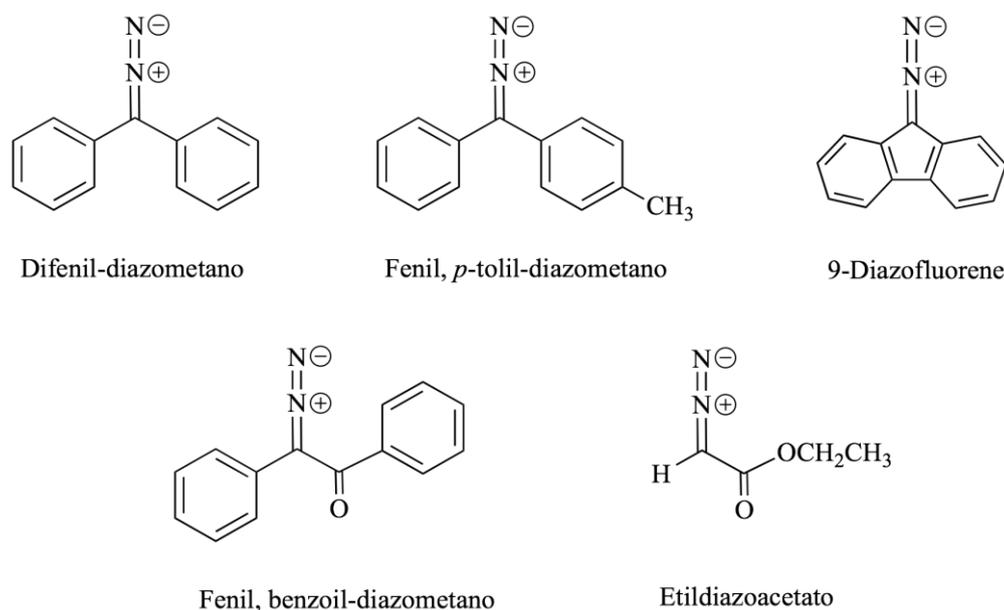
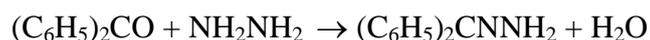


Figura 1

Sintesi degli idrazoni



Gli idrazoni sono stati sintetizzati trattando il chetone di partenza (benzofenone, 4-metilbenzofenone e 9-fluorenone) con idrazina. Si riporta come esempio la reazione utilizzata per la preparazione del benzofenone idrazone (**Schema 2**). Le analoghe preparative degli altri idrazoni ($[(C_6H_5)(4-CH_3-C_6H_4)CNNH_2]$ e $[C_{13}H_8NNH_2]$), sintetizzati come intermedi nella sintesi dei diazoalcani, hanno permesso di ottenere i prodotti desiderati con rese superiori all'80%.



Schema 2

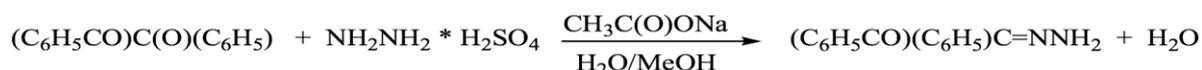
In un pallone a tre colli da 250 mL, munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata e uscita azoto, 20 g (0.11 mol) di benzofenone, $(C_6H_5)_2CO$, e 21.27 g (0.44 mol) di idrazina monoidrato vengono sciolti in 40 mL di etanolo anidro e la miscela è riscaldata a riflusso per

10 ore. Terminato il riscaldamento, la soluzione risultante è raffreddata con ghiaccio, in modo da ottenere dei cristalli bianchi dell'idrazone desiderato.

Resa $\geq 75\%$

[(C₆H₅)(C₆H₅CO)CNNH₂]

Il fenilbenzoil-idrazone [(C₆H₅)(4-CH₃-C₆H₄)CNNH₂] è stato preparato seguendo la reazione qui riportata (**Schema 3**):



Schema 3

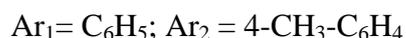
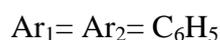
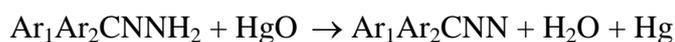
In un pallone a un collo da 250 mL, 24.7 g (0.19 mol) di idrazina solfato, NH₂NH₂ * H₂SO₄, e 31.17 g (0.38 mol) di acetato di sodio anidro, CH₃C(O)O⁻Na⁺, sono sciolti in 62 mL di acqua e 50 mL di MeOH. La miscela è agitata fino alla completa separazione del solfato di sodio, che è allontanato per filtrazione su carta. Alla soluzione rimanente, posta in un pallone a tre colli da 250 mL munito di entrata e uscita azoto, refrigerante a bolle e agitazione magnetica, si aggiungono 20.0 g (0.095 mol) di benzoile (C₆H₅CO)C(O)(C₆H₅) sciolti in 30 mL di metanolo. La soluzione risultante è, quindi, scaldata a ricadere per 1.5 ore e l'idrazone desiderato è ottenuto raffreddando la soluzione e osservando la formazione di cristalli bianchi, che vengono filtrati, lavati con poco etere e seccati sottovuoto.

Resa $\geq 50\%$

Sintesi dei diazoalcani

[(C₆H₅)₂CNN]; [(C₆H₅)(4-CH₃-C₆H₄)CNN]

Gli idrazoni sono stati ossidati a diazoalcani secondo la seguente reazione (**Schema 4**):



Schema 4

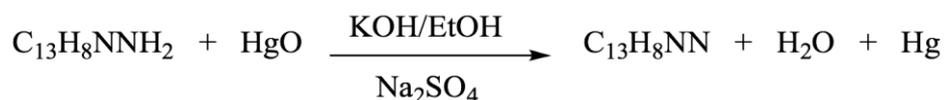
In un pallone a un collo da 250 mL, si introducono 0,1 mol dell'opportuno idrazone (19.6 g di benzofenone idrazone, 21.03 g di 4-metil-benzofenone idrazone), 0.1 mol (22 g) di ossido di

mercurio giallo e 100 mL di etere di petrolio (30-60 °C). La soluzione è posta sotto vigorosa agitazione per 6 ore e successivamente filtrata su carta, per eliminare il mercurio metallico e l'eventuale azina formatasi durante la reazione. L'evaporazione del solvente a pressione ridotta permette di ottenere un prodotto cristallino di color magenta, che fonde a temperatura ambiente. Entrambi i prodotti solidi (difenil- e *p*-tolil, fenil-diazometano) risultano sufficientemente puri da poter escludere ulteriori purificazioni.

Resa \geq 89%

[C₁₃H₈NN]

Il 9-diazofluorene è stato sintetizzato tramite la seguente reazione (**Schema 5**):



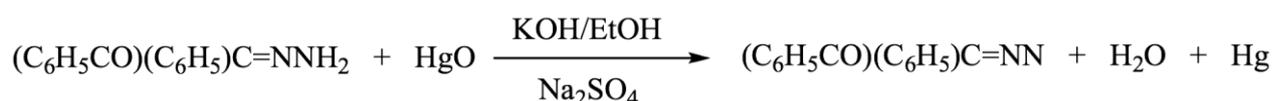
Schema 5

In un pallone a un collo da 100 mL munito di agitatore magnetico ed entrata e uscita azoto, si pongono 10 g (0.052 mol) di fluorenilidrazone, 20 g (0.093 mol) di HgO, 40 mL di etere dietilico e 5 g (0.036 mol) di solfato di sodio anidro Na₂SO₄ e alla sospensione risultante è aggiunto 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo, usata come catalizzatore. La miscela è quindi agitata vigorosamente per un'ora, al termine della quale viene filtrata su carta per eliminare il mercurio metallico e il residuo viene lavato con tre aliquote da 10 mL di dietiletere. La soluzione è, infine, portata a secchezza a pressione ridotta e si ottiene, così, un solido cristallino di colore rosso/arancio.

Resa \geq 80%

[(C₆H₅)(C₆H₅CO)C=NN]

Il fenilbenzoil-diazometano è stato ottenuto secondo la seguente reazione (**Schema 6**):



Schema 6

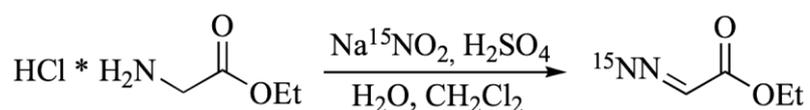
In un mortaio, 10.0 g (0.045 mol) di fenilbenzoil-idrazone, 20.2 g (0.093 mol) di ossido di mercurio giallo e 5.0 g (0.035 mol) di solfato di sodio anidro sono mescolati in modo da

ottenere una completa omogenizzazione dei solidi. La miscela di solidi così ottenuta è poi posta in un pallone ad un collo da 250 mL e sciolta in 40 mL di etere dietilico. Alla soluzione sono quindi aggiunti, goccia a goccia, 1.5 mL di una soluzione satura di KOH in etanolo. Dopo aver lasciato agitare la miscela per 30 minuti, si filtra su carta per eliminare il mercurio metallico e, portando a secchezza la soluzione eterea risultante, si ottengono dei cristalli arancioni di fenilbenzoil-diazometano, che vengono recuperati e seccati sottovuoto.

Resa \geq 86%

$^{15}\text{NNC}(\text{H})\text{COOEt}$

L'etilidiazacetato marcato è stato ottenuto preparando prima l'etilglicina cloridrato e facendola poi reagire con sodio nitrito (nitrito di sodio) marcato, $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$, secondo la seguente reazione (**Schema 7**) e modificando leggermente il metodo riportato in letteratura⁵.



Schema 7

Etilglicina cloridrato

L'etilglicina cloridrato è stata sintetizzata seguendo una procedura riportata in letteratura^{5b}.

In un pallone a un collo da 50 mL, 1.0 g (9.0 mmol) di glicina cloridrato è sciolto in 10 ml di etanolo e alla soluzione raffreddata a -20 °C è aggiunto un leggero eccesso di cloruro di tionile, SOCl_2 , (1.17 mL, 16 mmol). Una volta che la soluzione è tornata a temperatura ambiente, si aggiunge lentamente un altro equivalente di glicina cloridrato (1.0 g, 9.0 mmol) e la miscela è lasciata andare a ricadere per due ore, al termine delle quali la soluzione risultante è lasciata raffreddare a temperatura ambiente. Si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta e si ottiene così un solido bianco, che è seccato sottovuoto per 2 ore e ricristallizzato da etanolo.

Resa \geq 90%

$^{15}\text{NNC}(\text{H})\text{COOEt}$

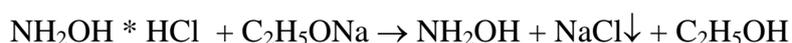
In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di entrata e uscita argon, termometro e tappo forabile, 1.0 g (7.2 mmol) di etilglicina cloridrato è posto in 2 mL di H_2O e 4 mL di CH_2Cl_2 e la soluzione è raffreddata a -5 °C. A questo punto, è aggiunta una soluzione in acqua (2 mL) di sodio nitrito marcato, $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (98% ENRICHED ^{15}N , 0.6 g, 8.5 mmol), raffreddata a 0 °C. La miscela risultante è raffreddata ulteriormente a -10 °C e vengono lentamente aggiunti 0.65 g di

H₂SO₄ al 5% (w/w), mantenendo la temperatura al di sotto di -1 °C, dato che una temperatura più elevata potrebbe causare una diminuzione della resa. Una volta terminata l'aggiunta, la soluzione è agitata per altri 20 minuti, mantenendo la temperatura tra -10 e -1 °C, ed è successivamente trasferita in un imbuto separatore precedentemente raffreddato a 0 °C. Si recupera la fase organica (di colore giallo), mentre quella acquosa è estratta per tre volte con 2 mL di CH₂Cl₂. Si riuniscono le fasi organiche e si lavano con una soluzione al 5% di bicarbonato di sodio, NaHCO₃, raffreddata a 0°C. Si separa, quindi, la fase organica e si estrae nuovamente la fase acquosa con CH₂Cl₂ (2 x 3 mL). Si combinano le fasi organiche e si anidrificano con solfato di sodio, Na₂SO₄ per una notte. Una volta rimosso il solido tramite filtrazione su carta, si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta a 0 °C. L'olio giallo che si ottiene è seccato sottovuoto per 25 minuti e il prodotto risultante è distillato sottovuoto a freddo.

Resa ≥ 75%

NH₂OH

L'idrossilammina è stata ottenuta partendo dall'idrossilammina cloridrato, NH₂OH * HCl, secondo la seguente reazione (**Schema 8**). Per la preparazione sono state apportate alcune modifiche al metodo riportato in letteratura⁶.



Schema 8

Per prima cosa si prepara la soluzione di etilato di sodio, secondo la reazione sotto riportata (**Schema 9**): in un pallone a tre colli da 100 mL, 2.3 g (0.1 mol) di sodio metallico sono scaldati per 10 minuti a riflusso in atmosfera inerte in 30 mL di etanolo anidro e la soluzione è successivamente trasferita in un imbuto gocciolatore mediante un ago.



Schema 9

Nel frattempo, in un pallone a tre colli da 250 mL, munito di entrata e uscita azoto e imbuto gocciolatore contenente la soluzione di etilato di sodio, 7.0 g (0.1 mol) di idrossilammina cloridrato, NH₂OH * HCl, finemente polverizzata, e 0.02 g di fenolftaleina sono sospesi in 20

mL di etanolo. Dopo aver agitato la sospensione per 10 minuti, si aggiunge lentamente la soluzione di etilato di sodio, mantenendo una velocità di gocciolamento tale che il colore rosa dell'indicatore non predomini mai. La reazione può considerarsi completa dopo circa due ore, ossia quando persiste la colorazione rosa dell'indicatore. A questo punto, si aggiunge una piccola quantità di idrossilammina cloridrato e si mantiene l'agitazione fino a che la sospensione torna ad essere incolore.

Il sodio cloruro che precipita è allontanato tramite filtrazione su gooch e lavato prima con piccole aliquote di etanolo e successivamente con 15 mL di etere dietilico. Quest'ultimo serve per ridurre ulteriormente la solubilità dell'idrossilammina nel liquido, il quale è posto in un pallone a tre colli da 25 mL sotto atmosfera di azoto e conservato in freezer a -25 °C.

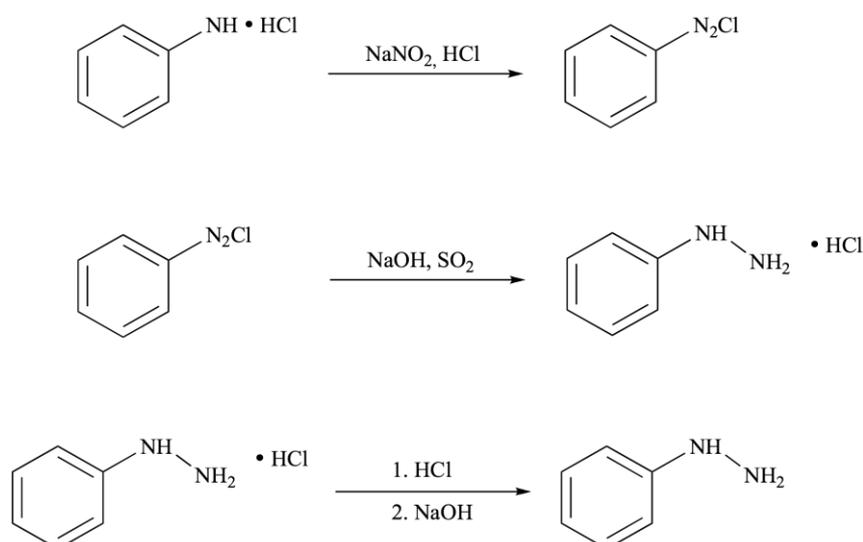
Già a 0 °C si osserva la cristallizzazione dell'idrossilammina, mediante la formazione di aghi bianchi, che sono rapidamente filtrati su gooch, lavati con etere freddo e seccati sottovuoto per un breve periodo, in modo da eliminare i solventi residui.

L'idrossilammina è un composto instabile, che si decompone a temperatura ambiente ed è soggetta ad esplosioni a temperature superiori. Per questi motivi è, quindi, conservata sotto atmosfera di azoto, a -25 °C e in soluzione di etanolo ed utilizzata come tale.

Resa $\geq 65\%$

PhNH¹⁵NH₂

La fenilidrazina marcata con azoto 15 è stata preparata seguendo un metodo riportato in letteratura⁷, che prevede la diazotazione dell'anilina, la successiva riduzione con sodio solfito e, infine, la liberazione della base con NaOH (**Schema 10**)



Schema 10

ATTENZIONE: la fenilidrazina è molto velenosa e produce dolorose scottature.

In un pallone ad un collo da 10 mL, munito di agitatore magnetico e immerso in una miscela frigorifera di ghiaccio e sale (bagno di ghiaccio e acetone), si pongono 1.9 mL di acido cloridrico concentrato e si raffredda la soluzione a 0 °C. Mantenendo il sistema in agitazione, si aggiungono prima 0.86 mL di ghiaccio tritato, successivamente in un periodo di 5 minuti 0.65 mL (7.14 mmol) di anilina pura e, infine, altri 0.86 mL di ghiaccio tritato.

In un becker da 10 mL 0.5 g (7.14 mmol) di sodio nitrito marcato, $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$, sono sciolti in 1.07 mL di acqua e, dopo aver raffreddato la soluzione ad una temperatura compresa tra 0 e +3 °C, la si aggiunge lentamente alla miscela di acido cloridrico e anilina, tramite un imbuto gocciolatore (ponendo il gambo di quest'ultimo il più vicino possibile al fondo del pallone). Durante l'aggiunta, che richiede circa 20 minuti, la soluzione deve essere agitata vigorosamente e mantenuta il più possibile vicino agli 0 °C tramite l'aggiunta di ghiaccio tritato. Circa 10 minuti dopo il termine dell'aggiunta, si può controllare con una cartina amido-iodurata la presenza nella soluzione di un leggero eccesso di acido nitroso.

Contemporaneamente, si prepara la soluzione di solfito di sodio, ponendo in un pallone da 25 mL 2.25 g (17.85 mmol) di solfito di sodio e 7 mL di acqua. Dopo aver raffreddato la soluzione a 5 °C, si aggiunge rapidamente la soluzione del sale di diazonio fredda e si lava poi il pallone con 0.86 mL di ghiaccio tritato. Si osserva in questo modo che la miscela si colora immediatamente di rosso arancio. A questo punto, si scalda lentamente la soluzione a 60-70 °C, mantenendo la temperatura per 30-60 minuti, finchè il colore diventa scuro.

Si aggiungono, quindi, 0.57-0.7 mL di acido cloridrico concentrato per acidificare la soluzione e si prosegue il riscaldamento in bagno ad acqua fino a circa 90°, finchè la soluzione diventa più chiara (in alcuni casi possono essere necessarie anche 4-6 ore). Se al termine del riscaldamento dovesse essere presente del solido, è necessario filtrare la soluzione.

Alla soluzione calda e limpida vanno aggiunti, sotto agitazione, 8 mL di acido cloridrico concentrato e il sistema è poi raffreddato prima sotto acqua corrente e in seguito in miscela frigorifera a 0 °C. In questo modo si osserva la formazione di cristalli giallognoli o rosati del cloridrato di fenilidrazina, che sono filtrati su gooch /Buchner, lavati con due aliquote da 0.36 mL di HCl diluito (1:3) e seccati sottovuoto per una notte.

La base viene liberata per aggiunta di NaOH: in un pallone ad un collo da 25 mL si pone il cloridrato di fenilidrazina (~ 0.9 g, resa ~ 82%) e si aggiungono sotto agitazione 1.8 mL di una soluzione di NaOH al 25%. Dopo aver lasciato agitare la miscela per circa 30 minuti, si estrae

la fenilidrazina con 3 porzioni da 3 mL di benzene e si seccano poi gli estratti con circa 0.5 g di carbonato di potassio anidro, K_2CO_3 . L'essiccamento è essenziale al fine di evitare schiumeggiamenti durante la distillazione.

Dopo aver eliminato il sale per filtrazione su carta, si può procedere con la distillazione: mentre la maggior parte del benzene è distillata a pressione atmosferica, per recuperare la fenilidrazina è necessario eseguire una distillazione a pressione ridotta (il composto passa intorno a 137-138 °C/18 mm oppure attorno a 119-120 °C/12 mm). Si ottiene così un liquido incolore che cristallizza per raffreddamento in ghiaccio a 0 °C, fonde a 23 °C e si scurisce lentamente se esposto alla luce.

Per precauzione la fenilidrazina marcata così ottenuta è conservata in freezer a -25 °C e sotto atmosfera di azoto.

Resa $\geq 75\%$

2.5 Preparazione dei complessi precursori

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte, tramite opportune tecniche di tipo "Schlenk" e impiegando come gas inerte l'azoto o l'argon. Tutti i prodotti isolati sono risultati sufficientemente stabili, in modo tale da permettere di effettuare le relative caratterizzazioni all'aria, e sono stati conservati in freezer a -25 °C solo a scopo cautelativo.

RuCl(Cp)(PPh₃)₂

Il cloro complesso di rutenio è stato sintetizzato utilizzando un metodo riportato in letteratura⁸. In un pallone a tre colli da 1 L, munito di refrigerante a bolle, imbuto gocciolatore, entrata e uscita azoto e ancorotta magnetica, 10.5 g di trifenilfosfina, PPh₃, sono sciolti in 500 mL di etanolo. In un becker da 50 mL, 2.5 g di rutenio tricloruro triidrato, RuCl₃ * 3 H₂O, sono sciolti in 25 mL di etanolo e portati all'ebollizione per favorire la solubilizzazione. Dopo aver riportato a temperatura ambiente la soluzione, si aggiungono 5 mL di Cp appena distillato e si trasferisce il tutto nell'imbuto gocciolatore, in modo da aggiungerlo goccia a goccia alla soluzione di trifenilfosfina a refluxo. La miscela risultante è, quindi, mantenuta a ricadere per un'ora, al termine della quale è lasciata raffreddare a temperatura ambiente. Si osserva in questo modo la precipitazione di un solido arancione che viene separato tramite filtrazione su gooch ed essiccato.

Resa ≥ 90%

RuCl(Cp)(PPh₃)L



La reazione di sostituzione della trifenilfosfina con un fosfito è stata condotta allo stesso modo per i diversi precursori, seguendo una procedura riportata in letteratura⁹. A titolo di esempio si riporta la preparazione del complesso con trimetil fosfito, RuCl(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃}.

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di refrigerante a bolle, entrata e uscita azoto, ancorotta magnetica e tappo forabile, a 1.7 g (2.34 mmol) di RuCl(Cp)(PPh₃)₂, sciolti in 50 mL di benzene, è aggiunto un eccesso di trimetilfosfito P(OMe)₃ (1.66 mL, 14 mmol). La miscela è riscaldata a refluxo per 3 ore, al termine delle quali il solvente è allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio arancione che si ottiene è, quindi, triturato con 3 mL di etanolo, in modo da favorire la formazione di un solido giallo. Quest'ultimo è filtrato su gooch, lavato con quattro aliquote da 3 mL di etanolo, al fine di eliminare la trifenilfosfina precipitata, e seccato sottovuoto.

Resa ≥ 82%

RuCl(Cp)(PPh₃)(^tBuNC)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di refrigerante a bolle, entrata e uscita azoto, ancoretta magnetica e tappo forabile, 0.200 g (0.28 mmol) di RuCl(Cp)(PPh₃)₂ sono sciolti in 5 mL di benzene e alla soluzione risultante è aggiunto un leggero eccesso (0,42 mmol, 48 µL) di ter-butyl isonitrile, ^tBuNC. Dopo aver scaldato a ricadere la miscela, il solvente è allontanato per evaporazione a pressione ridotta e si forma così un olio di colore giallo-arancio, che è triturato con 2 mL di etanolo fino alla precipitazione di un solido giallo, che viene filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 86%

[Cp*⁺RuCl₂]_n

Il precursore con pentametilciclopentadienuro è stato sintetizzato seguendo un metodo riportato in letteratura¹⁰.

In un pallone ad un collo da 100 mL, munito di refrigerante a bolle ed entrata e uscita azoto, a 6.0 g (22,95 mmol) di RuCl₃ * 3H₂O, sciolti in 65 mL di metanolo, sono aggiunti 8.52 mL (54.38 mmol) di pentametilciclopentadiene. La miscela viene scaldata a riflusso per 6 ore e successivamente raffreddata a temperatura ambiente. Si osserva in questo modo la formazione di microcristalli di colore marrone scuro, che sono filtrati su gooch, lavati con 20 mL di etanolo e tre aliquote da 20 mL di esano e seccati sottovuoto.

Resa ≥ 90%

[RuCl(Cp*)(PPh₃)₂]

Il complesso è stato preparato utilizzando un metodo riportato in letteratura¹⁰.

In un pallone a un collo da 100 mL, munito di refrigerante a bolle ed entrata e uscita azoto, si pongono 1.0 g (1.63 mmol) di [Cp*⁺RuCl₂]₂, un eccesso di PPh₃ (4.6 g, 17.6 mmol) e 100 mL di etanolo. La soluzione è portata a riflusso per 24 ore e successivamente concentrata a circa 30 mL, mediante evaporazione del solvente a pressione ridotta. In questo modo si osserva la formazione di un solido di colore arancione, che è separato tramite filtrazione ed essiccato.

Resa ≥ 84%

2.6 Preparazione di nuovi complessi

[Ru(Cp){N₂C(Ph)(*p*-tolil)}(PPh₃)₂]BPh₄ 1

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.100 g (0.14 mmol) del cloro complesso RuCl(Cp)(PPh₃)₂, un eccesso di fenil *p*-tolildiazometano (0.87 g, 0.42 mmol) e un leggero eccesso di sodiotetrafenilborato, NaBPh₄ (0.96 g, 0.28 mmol) sono sciolti in 5 mL di etanolo. La miscela è, quindi, lasciata agitare a temperatura ambiente per 6 ore, permettendo così la formazione di un solido, che è separato tramite filtrazione su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 62%

1b: IR(KBr cm⁻¹) ν_{N_2} 1955 (m). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.45–6.82 (m, 59H, Ph), 4.63 (s, 5H, Cp), 2.42 (s, 3H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 39.68 (s). $\Lambda_M = 53.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **1b** (C₇₉H₆₇BN₂P₂Ru, 1218.22):

Calcolata: C, 77.89; H, 5.54; N, 2.30.

Trovata: C, 77.68; H, 5.43; N, 2.41.

[Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ 2

[Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃){P(OEt)₃}]BPh₄ 3

[Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃){PPh(OEt)₂}]BPh₄ 4

a: Ar₁ = Ar₂ = Ph

b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

d: Ar₁ = Ph; Ar₂ = PhCO

In un pallone a tre colli da 25 mL, si pongono 0.51 mmol di precursore, RuCl(Cp)(PPh₃)L, un eccesso del relativo diazoalcano (1.53 mmol, rapporto 1:3), un leggero eccesso di sodio tetrafenilborato, NaBPh₄, (1.02 mmol, rapporto 1:2) e 10 mL di etanolo. La soluzione è lasciata agitare per 24 ore e il solido giallo che si forma è separato per filtrazione su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH¹⁰.

Resa ≥ 74%

2a (L = P(OMe)₃, Ar₁ = Ar₂ = Ph): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1967 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.48–6.87 (m, 45H, Ph), 5.00 (d, 5H, Cp), 3.31 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 144.47, δ_B 47.76, $J_{AB} = 63.2$ Hz. $\Lambda_M = 54.3 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **2a** (C₆₃H₅₉BN₂O₃P₂Ru, 1065.98):

Calcolata: C, 70.98; H, 5.58; N, 2.63

Trovata: C, 71.17; H, 5.65; N, 2.54.

2b (L = P(OMe)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1959 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.53–6.86 (m, 44H, Ph), 4.99 (d, 5H, Cp), 3.32 (d, 9H, CH₃ fosfina), 2.39 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 144.7, δ_B 47.9, J_{AB} = 63.5 Hz. Λ_M = 53.2 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **2b** (C₆₄H₆₁BN₂O₃P₂Ru, 1080.01):

Calcolata: C, 71.17; H, 5.69; N, 2.59

Trovata: C, 71.30; H, 5.59; N, 2.72.

2c (L = P(OMe)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1961 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 8.00–6.59 (m, 43H, Ph), 5.11 (d, 5H, Cp), 3.45 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 142.0, δ_B 47.2, J_{AB} = 60.8 Hz. Λ_M = 55.0 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **2c** (C₆₃H₅₇BN₂O₃P₂Ru, 1063.97):

Calcolata: C, 71.12; H, 5.40; N, 2.63

Trovata: C, 71.30; H, 5.51; N, 2.55.

2d (L = P(OMe)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = PhCO): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1963 (m), ν_{CO} 1614 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.55–6.87 (m, 45H, Ph), 5.01 (d, 5H, Cp), 3.38 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 139.63, δ_B 45.66, J_{AB} = 60.4 Hz. Λ_M = 52.6 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **2d** (C₆₄H₅₉BN₂O₄P₂Ru, 1093.99):

Calcolata: C, 70.26; H, 5.44; N, 2.56

Trovata: C, 70.11; H, 5.36; N, 2.64.

3a (L = P(OEt)₃, Ar₁ = Ar₂ = Ph): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1961 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.48–6.87 (m, 45H, Ph), 4.97 (d, 5H, Cp), 3.76 (m, 6H, CH₂), 1.09 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 138.88, δ_B 47.43, J_{AB} = 63.2 Hz. Λ_M = 56.4 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **3a** (C₆₆H₆₅BN₂O₃P₂Ru, 1108.06):

Calcolata: C, 71.54; H, 5.91; N, 2.53

Trovata: C, 71.38; H, 6.00; N, 2.46.

3b (L = P(OEt)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1961 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.50–6.87 (m, 44H, Ph), 4.95 (d, 5H, Cp), 3.77 (m, 6H, CH₂), 2.39 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.10 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 139.2, δ_B 47.6, J_{AB} = 63.2 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 86.8 (s, Cp), 63.4 (d, CH₂), 21.3

(s, CH₃ *p*-tolil), 16.2 (d, CH₃ fosfito) . $\Lambda_M = 53.8 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **3b** (C₆₇H₆₇BN₂O₃P₂Ru, 1122.09):

Calcolata: C, 71.72; H, 6.02; N, 2.50

Trovata: C, 71.57; H, 5.91; N, 2.58.

3c (L = P(OEt)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1959 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.99–6.58 (m, 43H, Ph), 5.09 (s, 5H, Cp), 3.82 (m, 6H, CH₂), 1.08 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 136.4, δ_B 46.6, $J_{AB} = 60.8$ Hz. $\Lambda_M = 52.8 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **3c** (C₆₆H₆₃BN₂O₃P₂Ru, 1106.05):

Calcolata: C, 71.67; H, 5.74; N, 2.53

Trovata: C, 71.53; H, 5.59; N, 2.46.

3d (L = P(OEt)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = PhCO): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1964 (m), ν_{CO} 1612 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.53–6.87 (m, 45H, Ph), 4.98 (s, 5H, Cp), 3.68 (m, 6H, CH₂), 1.11 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 133.22, δ_B 45.10, $J_{AB} = 60.8$ Hz. $\Lambda_M = 50.9 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **3d** (C₆₇H₆₅BN₂O₄P₂Ru, 1136.07):

Calcolata: C, 70.83; H, 5.77; N, 2.47

Trovata: C, 70.63; H, 5.66; N, 2.58.

4a (L = PPh(OEt)₂, Ar₁ = Ar₂ = Ph): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1942 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.53–6.86 (m, 50H, Ph), 4.74 (s, 5H, Cp), 3.74 (qnt), 3.60, 3.46 (m) (4H, CH₂), 1.15, 1.10 (t, 6H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 164.72, δ_B 46.25, $J_{AB} = 49.8$ Hz. $\Lambda_M = 51.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **4a** (C₇₀H₆₅BN₂O₂P₂Ru, 1140.11):

Calcolata: C, 73.74; H, 5.75; N, 2.46

Trovata: C, 73.52; H, 5.84; N, 2.38.

4b (L = PPh(OEt)₂, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1931 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.52–6.87 (m, 49H, Ph), 4.74 (s, 5H, Cp), 3.76 (qnt), 3.60, 3.48 (m) (4H, CH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil) 1.17, 1.02 (t, 6H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 165.10, δ_B 46.45, $J_{AB} = 52.0$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165-122 (m, Ph), 87.17 (s, Cp), 84.22(s, CN₂), 64.66 (t, CH₂), 21.18 (s, CH₃ *p*-tolil), 16.32 (t, CH₃ fosfito) . $\Lambda_M = 53.2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **4b** (C₇₁H₆₇BN₂O₂P₂Ru, 1154.13):

Calcolata: C, 73.89; H, 5.85; N, 2.43

Trovata: C, 73.70; H, 5.74; N, 2.38.

4c (L = PPh(OEt)₂, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1967 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20

°C) δ 8.00–6.62 (m, 48H, Ph), 4.88 (s, 5H, Cp), 3.96, 3.87, 3.67, 3.51 (m, 4H, CH₂), 1.16, 0.90 (t, 6H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 162.85, δ_B 45.90, J_{AB} = 49.8 Hz. Λ_M = 50.4 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **4c** (C₇₀H₆₃BN₂O₂P₂Ru, 1138.09):

Calcolata: C, 73.87; H, 5.58; N, 2.46

Trovata: C, 73.99; H, 5.46; N, 2.53.

4d (L = PPh(OEt)₂, Ar₁ = Ph, Ar₂ = PhCO): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1609 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.55–6.86 (m, 50H, Ph), 4.75 (s, 5H, Cp), 3.78, 3.64, 3.48 (m, 4H, CH₂), 1.19, 1.07 (t, 6H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 159.30, δ_B 44.73, J_{AB} = 49.8 Hz. Λ_M = 53.7 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **4d** (C₇₁H₆₆BN₂O₃P₂Ru, 1168.12):

Calcolata: C, 73.00; H, 5.61; N, 2.40

Trovata: C, 72.82; H, 5.54; N, 2.31.

[Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)(^tBuNC)]BPh₄

5

a: Ar₁ = Ar₂ = Ph

b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.1 mmol (0.055 g) di RuCl(Cp)(PPh₃)(^tBuNC), sciolti in 5 mL di etanolo, sono posti a reagire con 0.3 mmol (rapporto 1:3) del relativo diazoalcano, in presenza di 0.2 mmol (rapporto 1:2) di NaBPh₄. La miscela che si ottiene è agitata vigorosamente per 24 ore, permettendo la formazione di un solido che è filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH₂Cl₂ ed EtOH.

Resa \geq 74%

5a (Ar₁ = Ar₂ = Ph): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2133 (s), ν_{N_2} 1900 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.48–6.87 (m, 45H, Ph), 5.04 (s, 5H, Cp), 1.16 (s, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 51.41(s); ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 86.49 (s, Cp), 85.98 (s, CN₂), 59.22 (s, C butil), 30.46 (s, CH₃ butil). Λ_M = 53.4 Ω^{-1} mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **5a** (C₆₅H₅₉BN₃PRu, 1025.04):

Calcolata: C, 76.16; H, 5.80; N, 4.10

Trovata: C, 76.01; H, 5.70; N, 4.18.

5b (Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2130 ν_{N_2} (s), 1905(s); ¹H NMR (CD₂Cl₂,

20 °C) δ 7.45–6.87 (m, 44H, Ph), 5.03 (s, 5H, Cp), 2.40 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.16 (s, 9H, CH₃ butil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 51.51(s); ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 86.43 (s, Cp), 85.9 (br, CN₂), 59.20 (s, C(CH₃)₃), 30.48 (s, CH₃ butil), 21.33 (s, CH₃ *p*-tolil). $\Lambda_M = 54.7 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **5b** (C₆₆H₆₁BN₃PRu, 1039.07):

Calcolata: C, 76.29; H, 5.92; N, 4.04.

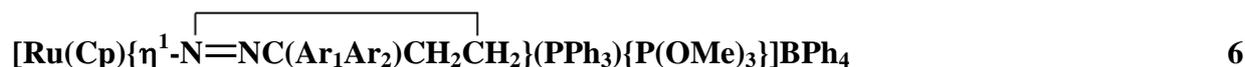
Trovata: C, 76.43; H, 5.86; N, 3.96.

5c (Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2140 (s), ν_{N_2} 1939 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 8.20–6.87 (m, 43H, Ph), 5.15 (s, 5H, Cp), 1.17 (s, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 50.23(s). $\Lambda_M = 53.1 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **5c** (C₆₅H₅₇BN₃PRu, 1023.02):

Calcolata: C, 76.31; H, 5.62; N, 4.11.

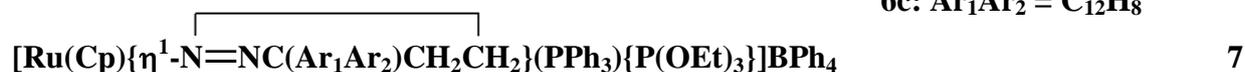
Trovata: C, 76.15; H, 5.69; N, 4.03.



6a: Ar₁ = Ar₂ = Ph

6b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

6c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈



7b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

7c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

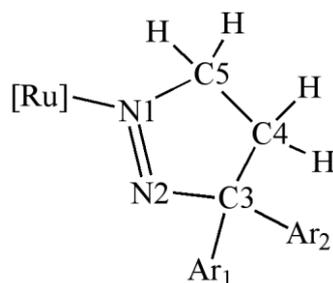


8b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

8c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

I diazoalcano complessi [Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)L]BPh₄ **2** – **4** (0.1 mmol) sciolti in 10 mL di CH₂Cl₂, sono posti a reagire in atmosfera di etilene (1 atm) per 24 ore. Dopo aver evaporato il solvente a pressione ridotta, l'olio ottenuto è tritato con 3 mL di etanolo in cui è sciolto un leggero eccesso (0.2 mmol 0.068 g) di NaBPh₄. Si osserva così la formazione di un solido arancione, che viene filtrato su gooch e cristallizzato frazionatamente per diffusione di etanolo in una soluzione in diclorometano del complesso.

Resa \geq 75%



6a (L = P(OMe)₃, Ar₁ = Ar₂ = Ph): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.48–6.81 (m, 45H, Ph), 4.70 (s, 5H, Cp), 4.45 (m, 2H, H5), 3.35 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.32, 2.19 (m, 2H, H4); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.46, δ_B 47.20, J_{AB} = 69.3 Hz. Λ_M = 54.5 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **6a** (C₆₅H₆₃BN₂O₃P₂Ru, 1094.04):

Calcolata: C, 71.36; H, 5.80; N, 2.56.

Trovata: C, 71.44; H, 5.71; N, 2.45.

6b (L = P(OMe)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.50–6.75 (m, 44H, Ph), 4.70, 4.69 (s, 5H, Cp), 4.43 (m, 2H, H5), 3.36, 3.34 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.33 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 2.22 (m, 2H, H4); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.5, δ_B 48.2, J_{AB} = 69.3; δ_A 145.6, δ_B 48.3, J_{AB} = 69.3 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 97.5 (s, C3), 87.84, 87.79 (s, C5), 84.36, 84.32 (s, Cp), 53.4, 53.1 (s, CH₃ fosfito), 33.99, 33.94 (s, C4), 21.14, 21.11 (s, CH₃ *p*-tolil). Λ_M = 52.5 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **6b** (C₆₆H₆₅BN₂O₃P₂Ru (1108.06):

Calcolata: C, 71.54; H, 5.91; N, 2.53.

Trovata: C, 71.67; H, 5.79; N, 2.45.

6c (L = P(OMe)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.77–6.47 (m, 43H, Ph), 4.84 (m, 2H, H5), 4.78 (s, 5H, Cp), 3.40 (d, 9H, CH₃), 2.23 (t, 2H, H4); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.5, δ_B 47.5, J_{AB} = 69.3 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–121 (m, Ph), 98.32 (s, C3), 88.95 (s, C5), 84.32 (s, Cp), 53.2 (s, CH₃), 30.59 (s, C4). Λ_M = 51.9 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **6c** (C₆₅H₆₁BN₂O₃P₂Ru 1092.02):

Calcolata: C, 71.49; H, 5.63; N, 2.57.

Trovata: C, 71.32; H, 5.55; N, 2.66.

7b (L = P(OEt)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.50–6.86 (m, 44H, Ph), 4.66, 4.65 (s, 5H, Cp), 4.31 (m, 2H, H5), 3.83 (m, 6H, CH₂ fosfito), 2.35, 2.32 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 2.12 (m, 2H, H4), 1.16, 1.09 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 140.35, δ_B 48.50, J_{AB} = 66.8; δ_A 140.15, δ_B 48.32, J_{AB} = 66.8 Hz. Λ_M = 54.5 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **7b** (C₆₉H₇₁BN₂O₃P₂Ru, 1150.14):

Calcolata: C, 72.06; H, 6.22; N, 2.44.

Trovata: C, 71.89; H, 6.11; N, 2.46.

7c (L = P(OEt)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.84–6.32 (m, 43H, Ph), 4.89, 4.88 (t, 2H, H5), 4.75 (s, 5H, Cp), 3.69–3.10 (m, 6H, CH₂ fosfito), 2.20 (t, 2H, H4), 1.03 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 139.6, δ_B 47.4, J_{AB} = 68.1 Hz. Λ_M = 52.3 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **7c** (C₆₈H₆₇BN₂O₃P₂Ru, 1134.10):

Calcolata: C, 72.02; H, 5.95; N, 2.47.

Trovata: C, 72.18; H, 5.84; N, 2.40.

8b (L = PPh(OEt)₂, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.58–6.87 (m, 49H, Ph), 4.55, 4.35 (m, 2H, H5), 4.49, 4.47 (s, 5H, Cp), 3.67, 3.65 (m, 4H, CH₂ fosfito), 2.38, 2.24 (t, 2H, H4), 2.35, 2.32 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.23, 1.18, 1.16, 1.01 (t, 6H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 165.30, δ_B 46.97, J_{AB} = 55.9; δ_A 165.20, δ_B 46.66, J_{AB} = 57.1 Hz. Λ_M = 51.5 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **8b** (C₇₃H₇₁BN₂O₂P₂Ru, 1182.19):

Calcolata: C, 74.17; H, 6.05; N, 2.37.

Trovata: C, 74.32; H, 6.00; N, 2.44.

8c (L = PPh(OEt)₂, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 9.08–6.88 (m, 48H, Ph), 4.90 (m, 2H, H5), 4.60 (s, 5H, Cp), 3.67, 3.47 (m, 4H, CH₂ fosfito), 2.24, 2.16 (m, 2H, H4), 1.26, 1.16 (t, 6H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 165.20, δ_B 44.65, J_{AB} = 54.7 Hz. Λ_M = 54.4 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **8c** (C₇₂H₆₇BN₂O₂P₂Ru, 1166.14):

Calcolata: C, 74.16; H, 5.79; N, 2.40.

Trovata: C, 74.03; H, 5.91; N, 2.33.



9b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

Il complesso **9** è stato sintetizzato come i prodotti **6** - **8**, lasciando reagire il complesso precursore [Ru(Cp){N₂C(Ph)(*p*-tolil)}(PPh₃)(^{*t*}BuNC)]BPh₄ **5** con etilene per 20 ore.

Resa ≥ 65%

9b IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2123 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.50–6.86 (m, 44H, Ph), 4.74, 4.72 (s, 5H, Cp), 4.19 (m, 2H, H5), 2.86 (t, 2H, H4), 2.34 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.29 (s, 9H, CH₃ butil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 51.88, 51.69 (s). Λ_M = 50.8 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **9b** (C₆₈H₆₅BN₃PRu, 1067.12):

Calcolata: C, 76.54; H, 6.14; N, 3.94.

Trovata: C, 76.36; H, 6.19; N, 4.02.

[Ru(Cp)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃)₂]BPh₄

10

Metodo I

In un pallone a tre colli da 25 mL, sono posti 0.100 g (0.08 mmol) del complesso [Ru(Cp){N₂C(Ph)(*p*-tolil)}(PPh₃)₂]BPh₄ **1** e 10 mL di CH₂Cl₂. La soluzione è lasciata a reagire in atmosfera di etilene (1 atm) per 6 ore, al termine delle quali è portata a secchezza. L'olio ottenuto è, quindi, triturato con 3 mL di etanolo, fino a che si osserva la precipitazione di un solido giallo, che viene filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa \geq 85%

Metodo II

Un leggero eccesso di NaBPh₄ è aggiunto a 0.109 g (0.15 mmol) del cloro complesso RuCl(Cp)(PPh₃)₂, sciolti in 4 mL di etanolo, e la miscela è posta in atmosfera di etilene (1 atm). Dopo 24 ore di reazione, si osserva la formazione di un solido di colore giallo, che è separato mediante filtrazione su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 90%

10 ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.48–6.81 (m, 50H, Ph), 4.66 (s, 5H, Cp), 2.97 (t, 4H, CH₂=CH₂, J = 3.45 Hz); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 41.70 (s); ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 88.03 (s, Cp), 43.59 (s, CH₂=CH₂).

Analisi elementare per il complesso **10** (C₆₇H₅₉BP₂Ru, 1038.01):

Calcolata: C, 77.52; H, 5.73.

Trovata: C, 77.38; H, 5.80. $\Lambda_M = 52.9 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

[Ru(Cp)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄

11

[Ru(Cp)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃){P(OEt)₃}]BPh₄

12

[Ru(Cp)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃){PPh(OEt)₂}]BPh₄

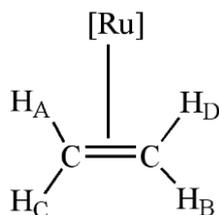
13

[Ru(Cp)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃){^tBuNC}]BPh₄

14

I complessi con etilene coordinato η^2 contenenti leganti misti (fosfina - fosfito oppure fosfina - isonitrile) sono stati sintetizzati seguendo il "Metodo II" usato per la preparazione del corrispondente bis(trifenilfosfino)complesso.

Resa $\geq 84\%$



11 (L = P(OMe)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.52–6.87 (m, 35H, Ph), 4.85 (s, 5H, Cp), 3.49 (d, 9H, CH₃), sistema ABCDXY (ABCD = ¹H, XY = ³¹P) (4H, CH₂=CH₂), δ_A , δ_B 2.99, δ_C , δ_D 2.71, $J_{AB} = J_{CD} = 12.1$, $J_{AC} = J_{BD} = 9.0$, $J_{AD} = J_{BC} = 0.3$, $J_{AX} = J_{BX} = 5.2$, $J_{AY} = J_{BY} = 0.2$, $J_{CX} = J_{DX} = 5.8$, $J_{CY} = J_{DY} = 0.2$ Hz; ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.4, δ_B 49.6, $J_{AB} = 61.1$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 87.82 (s, Cp), 54.3 (d, CH₃), 38.25 (d, CH₂=CH₂).

Analisi elementare per il complesso **11** (C₅₂H₅₃BO₃P₂Ru, 899.80):

Calcolata: C, 69.41; H, 5.94.

Trovata: C, 69.27; H, 6.05. $\Lambda_M = 53.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

12 (L = P(OEt)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.52–6.87 (m, 35H, Ph), 4.82 (s, 5H, Cp), 3.86 (m, 6H, CH₂ fosfito), sistema ABCDXY (ABCD = ¹H, XY = ³¹P) (4H, CH₂=CH₂), δ_A , δ_B 3.01, δ_C , δ_D 2.70, $J_{AB} = J_{CD} = 12.7$, $J_{AC} = J_{BD} = 0.8$, $J_{AD} = J_{BC} = 8.5$, $J_{AX} = J_{BX} = 5.8$, $J_{AY} = J_{BY} = 0.2$, $J_{CX} = J_{DX} = 5.8$, $J_{CY} = J_{DY} = 0.2$ Hz, 1.18 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR(CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 140.0, δ_B 49.7, $J_{AB} = 60.8$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 88.14 (s, Cp), 63.95 (d, CH₂ fosfito), 38.43 (dd, CH₂=CH₂), 16.16 (d, CH₃). $\Lambda_M = 54.1 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **12** (C₅₅H₅₉BO₃P₂Ru, 941.88):

Calcolata: C, 70.13; H, 6.31.

Trovata: C, 70.27; H, 6.44.

13 (L = PPh(OEt)₂): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.55–6.86 (m, 40H, Ph), 4.67 (s, 5H, Cp), 3.85, 3.48 (m, 4H, CH₂ fosfito), sistema ABCDXY (ABCD = ¹H, XY = ³¹P) (4H, CH₂=CH₂), δ_A , δ_B 3.07, δ_C , δ_D 2.65, $J_{AB} = J_{CD} = 12.9$, $J_{AC} = J_{BD} = 0.4$, $J_{AD} = J_{BC} = 8.5$, $J_{AX} = J_{BX} = 5.4$, $J_{AY} = J_{BY} = 0.2$, $J_{CX} = J_{DX} = 5.4$, $J_{CY} = J_{DY} = 0.2$ Hz, 1.26, 1.16 (t, 6H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 164.85, δ_B 49.56, $J_{AB} = 52.6$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 88.87 (s, Cp), 66.74, 66.55 (d, CH₂ fosfito), 40.8 (dd, CH₂=CH₂), 16.62, 16.41(d, CH₃). $\Lambda_M = 55.1 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **13** (C₅₉H₅₉BO₂P₂Ru, 973.93):

Calcolata: C, 72.76; H, 6.11.

Trovata: C, 72.61; H, 6.19.

14 (L = ButNC): il complesso si presenta come un olio instabile all'aria e in soluzione, che non è stato possibile caratterizzare completamente.

Reazione di $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ (**6c**) **con**
P(OMe)₃: preparazione di $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{BPh}_4$ (**15**) **e** $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CCH}_2\text{CH}_2$ (**16c**)

A 0.100 g (0.092 mmol) di $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **6c** sciolto in 12 mL di 1,2-dicloroetano, è aggiunto un eccesso di trimetilfosfito, P(OMe)₃ (0.3 mmol, 37 µL) e la soluzione è lasciata andare a ricadere per 4 ore. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, l'olio risultante è triturato con 1 mL di etanolo. Il solido giallo, che lentamente si separa raffreddando la soluzione a -25 °C, è filtrato su gooch, seccato sottovuoto e caratterizzato come il complesso con due leganti fosfitici **15**, mentre le acque madri sono cromatografate su colonna di gel di silice (50 cm), usando come eluente una miscela di etere di petrolio (40-60 °C), diclorometano ed etanolo in rapporto 20:5:2. La prima frazione eluita è portata a secchezza e dalla caratterizzazione si evidenzia la formazione del composto **16c**.

15: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.65–6.88 (m, 35H, Ph), 4.87 (s, 5H, Cp), 3.46 (d, 18H, CH₃);
³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂B, δ_A 197.53, δ_B 99.5, J_{AB} = 51.1 Hz. Λ_M = 54.3 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **15** (C₅₃H₅₈BO₆P₃Ru (995.83):

Calcolata: C, 63.92; H, 5.87.

Trovata: C, 64.05; H, 5.93.

16c: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.85–7.07 (m, 8H, fluorene), 0.89 (s, 4H, CH₂); Spettro di massa MS M+ m/z 192.

$[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **17**

$[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$ **18**

Metodo I in autoclave

In un pallone a un collo, 0.15 mmol di diazoalcano complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ (L = P(OMe)₃ e P(OEt)₃) sono sciolte in 10 mL di CH₂Cl₂ e

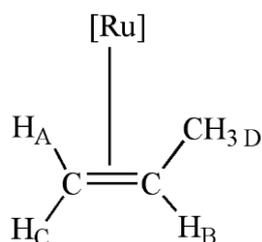
la soluzione è caricata a temperatura ambiente in un'autoclave, che è poi presurizzata con propilene (7 o 7.4 atm) e lasciata ad agitare per 24 ore. Completata la reazione, l'autoclave viene svuotata e si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta. Si ottiene così un olio che è triturato con 3 mL di etanolo contenenti NaBPh₄ (0.15 mmol, 0.051 g), fino a che si osserva la precipitazione di un solido giallo, che viene filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato frazionatamente da diclorometano ed etanolo.

Resa ≥ 40%

Metodo II

In un pallone a tre colli da 25 mL, sono posti 0.15 mmol del cloro complesso RuCl(Cp)(PPh₃)₂, un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.30 mmol, 0.103 g) e 4 mL di etanolo. La soluzione è agitata vigorosamente in atmosfera di propilene (1 atm) per 24 ore, permettendo la formazione di un solido giallo che è separato tramite filtrazione su gooch, essiccato e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo

Resa ≥ 55 %



17 (L = P(OMe)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.52–6.86 (m, 35H, Ph), 4.89, 4.82 (d, 5H, Cp), 3.53, 3.50 (d, 9H, CH₃ fosfito), sistema ABCD₃XY (ABCD = ¹H, XY = ³¹P) (6H, CH₃CH=CH₂), δ_A 3.47, δ_B 3.00, δ_C 2.67, δ_D 1.54, J_{AB} = 12.7, J_{AC} = 7.7, J_{AD} = 5.8, J_{AX} = 10.7, J_{AY} = 0.1, J_{BC} = 0.9, J_{BD} = 0.6, J_{BX} = 0.4, J_{BY} = 0.1, J_{CD} = 0.6, J_{CX} = 13.5, J_{CY} = 0.1, J_{DX} = 1.0, J_{DY} = 0.1 Hz, δ_A 3.60, δ_B 3.38, δ_C 2.49, δ_D 1.68, J_{AB} = 10.8, J_{AC} = 7.6, J_{AD} = 5.4, J_{AX} = 12.8, J_{AY} = 0.1, J_{BC} = 0.3, J_{BD} = 0.4, J_{BX} = 0.2, J_{BY} = 0.1, J_{CD} = 0.4, J_{CX} = 13.2, J_{CY} = 0.1, J_{DX} = 1.2, J_{DY} = 0.2, J_{XY} = 64.0 Hz; ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 144.5, δ_B 48.4, J_{AB} = 63.0 Hz, δ_A 144.6, δ_B 49.7, J_{AB} = 63.9 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 88.64, 88.03 (s, Cp), 61.60, 61.42 (s, =CH), 54.5 (d, CH₃ fosfito), 44.36 (s), 41.2 (d) (=CH₂), 24.54, 24.50 (s, CH₃ propil). Λ_M = 51.6 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **17** (C₅₃H₅₅BO₃P₂Ru, 913.83):

Calcolata: C, 69.66; H, 6.07.

Trovata: C, 69.82; H, 6.16.

18 (L = P(OEt)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.52–6.88 (m, 35H, Ph), 4.88, 4.87 (s, 5H, Cp),

3.89, 3.82 (m, 6H, CH₂ phos), sistema ABCD₃XY (ABCD = ¹H, XY = ³¹P) (6H, CH₃CH=CH₂), δ_A 3.46, δ_B 2.99, δ_C 2.70, δ_D 1.62, J_{AB} = 12.5, J_{AC} = 7.8, J_{AD} = 6.1, J_{AX} = 10.6, J_{AY} = 0.1, J_{BC} = 0.9, J_{BD} = 0.6, J_{BX} = -0.1, J_{BY} = 0.1, J_{CD} = 0.6, J_{CX} = 14.0, J_{CY} = J_{DX} = J_{DY} = 0.1 Hz, δ_A 3.60, δ_B 3.50, δ_C 2.52, δ_D 1.72, J_{AB} = 12.4, J_{AC} = 7.9, J_{AD} = 5.9, J_{AX} = 11.3, J_{AY} = 0.1, J_{BC} = 0.2, J_{BD} = 0.1, J_{BX} = -0.1, J_{BY} = 0.1, J_{CD} = 0.3, J_{CX} = 13.3, J_{CY} = 0.1, J_{DX} = 1.3, J_{DY} = 0.1 Hz, 1.26, 1.25, 1.20 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 139.7, δ_B 49.8, J_{AB} = 64.0 Hz, δ_A 139.3, δ_B 48.3, J_{AB} = 63.0 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 88.91, 88.17 (s, Cp), 64.35, 64.13 (d, CH₂ fosfito), 61.32, 61.23 (s, =CH), 44.38, 44.35 (s, =CH₂), 24.55, 24.48 (s, CH₃ propil), 16.15, 15.07 (s, CH₃ fosfito). Λ_M = 52.9 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **18** (C₅₆H₆₁BO₃P₂Ru, 955.91):

Calcolata: C, 70.36; H, 6.43.

Trovata: C, 70.12; H, 6.35.



b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

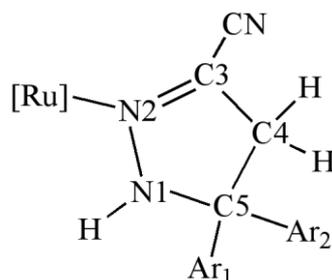
c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈



c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

A 0.1 mmol dell'appropriato diazoalcano complesso [Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)L]BPh₄, sciolte in 4 mL di CH₂Cl₂, è aggiunto un eccesso di acrilonitrile (0.3 mmol, 19 μL) e la miscela è lasciata reagire per 8 ore con. Evaporando il solvente a pressione ridotta, si ottiene un olio, che viene tritato con 3 mL di etanolo contenente un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Il solido giallo che lentamente si separa dalla soluzione è filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 70 %



19b (L = P(OMe)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2213 (w); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.51–6.61 (m, 44H, Ph), sistema ABC (3H, H1–H4), δ_A 7.08, δ_B 3.61, δ_C 3.31, J_{AB} =

10.3, $J_{AC} = 18.9$, $J_{BC} = -17.5$ Hz, 4.74, 4.72 (d, 5H, Cp), 3.39, 3.38 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.37, 2.34 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 144.09, δ_B 47.80, $J_{AB} = 69.1$; δ_A 143.79, δ_B 47.88, $J_{AB} = 69.1$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 136.29 (br, C5), 114.10 (s, CN), 83.34 (s br, Cp), 76.29, 76.20 (s, C3), 54.11, 53.97 (d, CH₃ fosfito), 47.95, 47.89 (s, C4), 21.14, 21.10 (s, CH₃ *p*-tolil). $\Lambda_M = 55.0 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **19b** (C₆₇H₆₄BN₃O₃P₂Ru, 1133.07):

Calcolata: C, 71.02; H, 5.69; N, 3.71.

Trovata: C, 71.18; H, 5.61; N, 3.64.

19c (L = P(OMe)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2207 (w); ^1H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 8.00–6.17 (m, 43H, Ph), 4.99 (s, 5H, Cp), sistema ABC (3H, H1–H4), δ_A 7.09, δ_B 3.45, δ_C 3.34, $J_{AB} = 10.3$, $J_{AC} = 18.9$, $J_{BC} = -17.5$ Hz, 3.32 (d, 9H, CH₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 146.87, δ_B 44.97, $J_{AB} = 69.2$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–119 (m, Ph), 133.46 (br, C5), 114.28 (s, CN), 83.77 (s, Cp), 74.61 (s, C3), 53.68 (d, CH₃), 46.21 (s, C4). $\Lambda_M = 53.3 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **19c** (C₆₆H₆₀BN₃O₃P₂Ru, 1117.03):

Calcolata: C, 70.97; H, 5.41; N, 3.76.

Trovata: C, 71.16; H, 5.37; N, 3.69.

20b (L = P(OEt)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2213 (w); ^1H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.50–6.85 (m, 44H, Ph), sistema ABC (3H, H1–H4), δ_A 3.31, δ_B 3.51, δ_C 7.29 $J_{AB} = 10.0$, $J_{AC} = 20.5$, $J_{BC} = -17.9$ Hz, 4.70, 4.69 (s, 5H, Cp), 3.92, 3.61 (m, 6H, CH₂ fosfito), 2.38, 2.34 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.13, 1.12 (s, 9H, CH₃ fosfito); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 138.51, δ_B 48.07, $J_{AB} = 69.10$; δ_A 138.22, δ_B 48.12, $J_{AB} = 69.10$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–121 (m, Ph), 136.08, 135.90 (br, C5), 114.22, 114.18 (s, CN), 83.37, 83.22 (s, Cp), 76.26, 76.15 (br, C3), 63.64, 62.31 (d, CH₂ fosfito), 48.18, 48.11 (s, C4), 21.10, 21.06 (s, CH₃ *p*-tolil), 16.18, 16.10 (d, CH₃ fosfito). $\Lambda_M = 52.4 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **20b** (C₇₀H₇₀BN₃O₃P₂Ru (1175.15):

Calcolata: C, 71.54; H, 6.00; N, 3.58.

Trovata: C, 71.36; H, 5.95; N, 3.67.

Reazione di [Ru(Cp){ η^1 -N=C(CN)CH₂C(Ar₁Ar₂)N(H)}(PPh₃){P(OMe)₃]BPh₄ (19b**) con P(OMe)₃: separazione di $\overline{\text{N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{NH}}$ (**21b**)**

Una soluzione di [Ru(Cp){ η^1 -N=NC(C₁₂H₈)CH₂CH₂}(PPh₃){P(OMe)₃]BPh₄ **19b** (0.092 mmol, 0.1 g) in 12 mL di 1,2-dicloroetano, è posta a reagire a temperatura ambiente con un

eccesso di P(OMe)₃ (0.3 mmol, 37 μ L) per 48 ore. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta e triturato l'olio risultante con 1 mL di etanolo, si ottiene un solido giallo, caratterizzato come il complesso [RuCl(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃]₂]BPh₄ **15**. Dalle acque madri, cromatografate su colonna di gel di silice, con le stesse condizioni usate per il complesso **6c**, si separa invece l'1H-pirazolina libera **21b**.

21b: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{NH} 3268 (m), ν_{CN} 2213 (w); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.65–6.70 (m, 9H, Ph), sistema AB (2H, H4), δ_{A} 3.74, δ_{B} 3.46, $J_{\text{AB}} = -11.7$ Hz, 2.33 (s, 3H, CH₃).



Un eccesso di anidride maleica (0.3 mmol, 0.029 g) è aggiunto a 0.100 g (0.093 mmol) di [Ru(Cp){N₂C(Ph)(*p*-tolil)}(PPh₃){P(OMe)₃]₂]BPh₄, sciolti in 5 mL di CH₂Cl₂ e la miscela è agitata vigorosamente per 24 ore. Una volta allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, l'olio ottenuto è trattato con 2 mL di etanolo per favorire la precipitazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

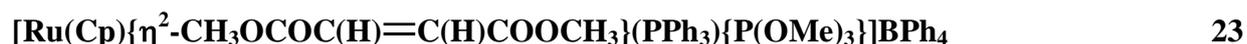
Resa \geq 76 %

22: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1826, 1763 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.65–6.87 (m, 35H, Ph), 5.01 (s, 5H, Cp), sistema ABXY (X, Y = ¹H) (2H, =CH), δ_{X} 4.23, δ_{Y} 4.02, $J_{\text{AX}} = 15.5$, $J_{\text{AY}} = 13.45$, $J_{\text{BX}} = 0.40$, $J_{\text{BY}} = 0.65$, $J_{\text{XY}} = 4.27$ Hz, 3.58 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_{A} 133.1, δ_{B} 41.98, $J_{\text{AB}} = 55.0$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 172.76, 171.69 (s, CO), 165–122 (m, Ph), 94.8 (s, Cp), 56.25 (d, CH₃), 46.05, 43.14 (d, =CH). $\Lambda_{\text{M}} = 52.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **22** (C₅₄H₅₁BO₆P₂Ru, 969.81):

Calcolata: C, 66.88; H, 5.30.

Trovata: C, 66.76; H, 5.38.



In un pallone a tre colli da 25 mL, si pongono 0.100 g (0.093 mmol) di [Ru(Cp){N₂C(Ph)(*p*-tolil)}(PPh₃){P(OMe)₃]₂]BPh₄, un eccesso di dimetil maleato (0.3 mmol, 0.043 g) e 5 mL di CH₂Cl₂. La soluzione è lasciata agitare vigorosamente per 24 ore, al termine delle quali è portata a secchezza. Si tritura, quindi, l'olio formatosi con 2 mL di etanolo fino alla precipitazione di un solido giallo che è separato mediante filtrazione su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

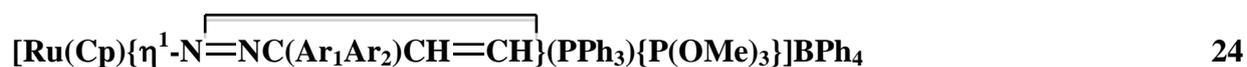
Resa \geq 74 %.

23: IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1746, 1722 (s); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 7.58–6.87 (m, 35H, Ph), 5.12 (s, 5H, Cp), 3.77, 3.72 (s, 6H, CH_3COO), sistema ABXY (X, Y = ^1H) (2H, =CH), δ_{X} 3.62, δ_{Y} 3.32, $J_{\text{AX}} = 16.6$, $J_{\text{AY}} = 12.6$, $J_{\text{BX}} = 0.8$, $J_{\text{BY}} = 0.45$, $J_{\text{XY}} = 9.45$ Hz, 3.51 (d, 9H, CH_3 fosfito); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 138.4, δ_{B} 42.70, $J_{\text{AB}} = 58.9$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 173.21, 170.61 (s, CO), 165–122 (m, Ph), 92.15 (s, Cp), 55.87 (d, CH_3 fosfito), 54.08, 46.74 (s, =CH), 53.32, 52.62 (s, CH_3COO). $\Lambda_{\text{M}} = 53.5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **23** ($\text{C}_{56}\text{H}_{57}\text{BO}_7\text{P}_2\text{Ru}$, 1015.88):

Calcolata: C, 66.21; H, 5.66.

Trovata: C, 66.03; H, 5.70.

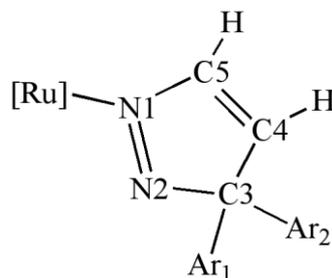


b: $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$; $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$

c: $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$

Una soluzione in diclorometano (10 mL) dell'appropriato diazoalcano complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ (0.1 mmol) è lasciata agitare in atmosfera di acetilene (1 atm) per 24 ore. Allontanando il solvente per evaporazione a pressione ridotta si ottiene un olio, che è triturato con 3 mL di etanolo, in cui è sciolto un leggero eccesso di NaBPh_4 (0.15 mmol, 0.051 g). In questo modo si osserva la formazione di un solido giallo, che viene filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$.

Resa \geq 80 %



24b ($\text{Ar}_1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$): ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 7.49–6.86 (m, 44H, Ph), 7.36 (m, 1H, H4), 7.24 (m, 1H, H5), 4.76 (dd, 5H, Cp, $J = 1.8$, $J = 0.5$ Hz), 3.32 (d, 9H, CH_3 fosfito), 2.31, 2.30 (s, 3H, CH_3 *p*-tolil); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 145.59, δ_{B} 47.90, $J_{\text{AB}} = 68.96$, δ_{A} 145.55, δ_{B} 47.88, $J_{\text{AB}} = 68.94$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 152.71 (s, C5), 145.55 (s, C4), 104.09 (s, C3), 84.96 (s br, Cp), 53.08 (dd, CH_3 fosfito), 21.12 (s, CH_3 *p*-tolil). $\Lambda_{\text{M}} = 53.7 \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **24b** (C₆₆H₆₃BN₂O₃P₂Ru, 1106.05):

Calcolata: C, 71.67; H, 5.74; N, 2.53.

Trovata: C, 71.59; H, 5.68; N, 2.49.

24c (Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 8.71–6.86 (m, 43H, Ph), 7.62 (d, 1H, H4), 6.82 (d, 1H, H5, = 3.0 Hz), 4.81 (s, 5H, Cp), 3.48 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 143.6, δ_B 47.5, J_{AB} = 68.2 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–119 (m, Ph), 155.24 (s, C5), 141.16 (s, C4), 105.18 (s, C3), 85.21 (t, Cp, = 2.1 Hz), 53.3 (d, CH₃). Λ_M = 51.1 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **24c** (C₆₅H₅₉BN₂O₃P₂Ru (1090.00):

Calcolata: C, 71.62; H, 5.46; N, 2.57.

Trovata: C, 71.73; H, 5.53; N, 2.50.

[Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃){P(OMe)₃]BPh₄ **25**

a: R = Ph

b: R = *p*-tolil

c: R = ^tBu

d: R = H

[Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃){P(OEt)₃]BPh₄ **26**

a: R = Ph

b: R = *p*-tolil

c: R = ^tBu

d: R = H

Metodo I (complessi 25a, 25b, 26a e 26b)

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.1 mmol dell'appropriato diazoalcano complesso [Ru(Cp)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)L]BPh₄ sono sciolte in 10 mL di 1,2-dicloroetano e alla soluzione è aggiunto un eccesso dell'opportuno alchino HC≡CR (0.15 mmol). La miscela di reazione è, quindi, posta a riflusso per 30 minuti, al termine dei quali il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta, lasciando un olio. Trattando quest'ultimo con 2 mL di etanolo contenenti un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.15 mmol, 0.051 g), si nota la formazione di un precipitato di colore rosa, che viene recuperato tramite filtrazione su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa ≥ 60 %

Metodo II

Ad una soluzione in etanolo (10 mL) contenente 0.3 mmol del cloro complesso con leganti misti fosfina-fosfito $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$, sono aggiunti un eccesso dell'opportuno alchino terminale $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (0,9 mmol) e un leggero eccesso di NaBPh_4 (0.6 mmol, 0.205 g). La miscela è lasciata agitare vigorosamente a temperatura ambiente per 24 ore, permettendo la formazione di un solido di colore rosa, che è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$.

Resa $\geq 86\%$

25a (R = Ph): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1653 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.53–6.86 (m, 40H, Ph), 5.58 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.36 (d, 5H, Cp), 3.39 (d, 9H, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 138.09, δ_{B} 47.42, $J_{\text{AB}} = 48.5$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 359.28 (dd, C α , $J_{\text{CP}} = 21.9$, $J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz), 165–122 (m, Ph), 118.34 (s, C β), 93.25 (s, Cp), 54.48 (d, CH_3). $\Lambda_{\text{M}} = 54.6 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **25a** ($\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$, 973.88):

Calcolata: C, 71.53; H, 5.69;

Trovata: C, 71.66; H, 5.60.

25b (R = *p*-tolil): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1649 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.55–6.82 (m, 39H, Ph), 5.57 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.35 (s, 5H, Cp), 3.38 (d, 9H, CH_3 fosfito), 2.35 (s, 3H, CH_3 *p*-tolil); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 138.38, δ_{B} 47.70, $J_{\text{AB}} = 48.36$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 360.71 (dd, C α , $J_{\text{CP}} = 21.9$, $J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz), 165–122 (m, Ph), 118.16 (s, C β), 93.17 (s, Cp), 54.52 (d, CH_3 fosfito), 21.21 (s, CH_3 *p*-tolil). $\Lambda_{\text{M}} = 52.1 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **25b** ($\text{C}_{59}\text{H}_{57}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (987.91):

Calcolata: C, 71.73; H, 5.82.

Trovata: C, 71.56; H, 5.71.

25c (R = *t*Bu): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1675, 1644 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.55–6.87 (m, 35H, Ph), 5.22 (s, 5H, Cp), 4.31 (dd, 1H, $=\text{CH}$), 3.39 (d, 9H, CH_3 fosfito), 1.10 (s, 9H, CH_3 butil); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 140.38, δ_{B} 47.73, $J_{\text{AB}} = 50.70$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 353.07 (dd, C α , $J_{\text{CP}} = 20.4$, $J_{\text{CP}} = 15.3$ Hz), 167–122 (m, Ph), 124.86 (s, C β), 92.33 (s, Cp), 54.03 (d, CH_3 fosfito), 32.53 (s, C butil), 32.19 (s, CH_3 butil). $\Lambda_{\text{M}} = 51.6 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **25c** ($\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (953.89):

Calcolata: C, 70.51; H, 6.23.

Trovata: C, 70.67; H, 6.14.

25d (R = H): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1757 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.52–6.87 (m, 35H, Ph), 4.95 (s, 5H, Cp), 4.57 (dd, 2H, $=\text{CH}_2$), 3.94 (d, 9H, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 140.11, δ_{B} 45.71, $J_{\text{AB}} = 56.78$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 348.45 (dd, $\text{C}\alpha$, $J_{\text{CP}} = 21.9$, $J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz), 165–122 (m, Ph), 97.66 (s, $\text{C}\beta$), 92.93 (s, Cp), 54.04 (d, CH_3). $\Lambda_{\text{M}} = 52.5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **25d** ($\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (897.79):

Calcolata: C, 69.57; H, 5.73.

Trovata: C, 69.43; H, 5.59.

26a (R = Ph): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1659 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.52–6.82 (m, 40H, Ph), 5.52 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5.33 (s, 5H, Cp), 3.72 (qnt, 6H, CH_2), 1.11 (t, 9H, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 132.15, δ_{B} 47.05, $J_{\text{AB}} = 47.87$ Hz. $\Lambda_{\text{M}} = 53.5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **26a** ($\text{C}_{61}\text{H}_{61}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$, 1015.96):

Calcolata: C, 72.11; H, 6.05.

Trovata: C, 72.28; H, 5.96.



b. $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$; $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$

c. $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$

Una soluzione in diclorometano (5 mL) dell'appropriato diazoalcano complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ (0.1 mmol) è posta a reagire con un eccesso dell'opportuno alchil propiolato $\text{HC}\equiv\text{CCOOR}$ per 48 ore. Il solvente è poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta, lasciando un olio, che viene tritato con 3 mL di etanolo contenenti un eccesso di NaBPh_4 (0.15 mmol, 0.051 g). Si separa, così, un solido giallo, che viene recuperato mediante filtrazione su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa ≥ 55 %

27b ($\text{Ar}_1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$): IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1729 (s); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 7.62 (d, 1H, $=\text{CH}$, H_4 , $J = 5.0$ Hz), 7.57–6.63 (m, 44H, Ph), 4.81 (d, 5H, Cp, $J = 2.6$ Hz), 3.73 (s, 3H, CH_3COO), 3.37 (d, 9H, CH_3 fosfito), 2.34 (s, 3H, CH_3 $p\text{-tolil}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 145.15, δ_{B} 47.10, $J_{\text{AB}} = 68.0$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 165–122 (m,

Ph), 159.98 (s, CO), 155.95 (s, C4), 147.04 (s, C5), 103.93 (br, C3), 84.77 (s, Cp), 52.59 (d, CH₃ fosfito), 52.43 (s, CH₃COO), 20.46 (s, CH₃ *p*-tolil). $\Lambda_M = 51.4 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **27b** (C₆₈H₆₅BN₂O₅P₂Ru, 1164.08):

Calcolata: C, 70.16; H, 5.63; N, 2.41.

Trovata: C, 70.29; H, 5.71; N, 2.30.

28b (Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1721 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.62 (s br, 1H, =CH, H4), 7.57–6.64 (m, 44H, Ph), 4.83 (d, 5H, Cp, = 3.2 Hz), 4.17, 4.16 (q, 2H, CH₂), 3.39 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.37 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.20 (t, 3H, CH₃ Et); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.32, δ_B 47.10, $J_{AB} = 68.0$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 165–122 (m, Ph), 159.24 (s, CO), 156.57 (s, C4), 148.4 (br, C5), 104.51 (br, C3), 85.62 (d, Cp), 62.69 (s, CH₂), 53.32 (d, CH₃ fosfito), 21.29 (s, CH₃ *p*-tolil), 14.11 (s, CH₃ Et). $\Lambda_M = 51.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **28b** (C₆₉H₆₇BN₂O₅P₂Ru, 1178.11):

Calcolata: C, 70.34; H, 5.73; N, 2.38.

Trovata: C, 70.26; H, 5.64; N, 2.31.

28c (Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1715 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.65 (s br, 1H, =CH, H4), 8.60–6.24 (m, 43H, Ph), 4.86 (s, 5H, Cp), 4.53 (q, 2H, CH₂), 3.49 (d, 9H, CH₃ fosfito), 1.20 (t, 3H, CH₃ Et); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.43, δ_B 47.20, $J_{AB} = 68.0$ Hz. $\Lambda_M = 52.4 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **28c** (C₆₈H₆₃BN₂O₅P₂Ru, 1162.07):

Calcolata: C, 70.28; H, 5.46; N, 2.41.

Trovata: C, 70.40; H, 5.57; N, 2.34.

[Ru(Cp)(N≡CCH₂R)(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}]BPh₄ 29

a: R = Ph

b: R = *p*-tolil

[Ru(Cp)(N≡CCH₂R)(PPh₃)₃]{P(OEt)₃}]BPh₄ 30

a: R = Ph

Metodo I

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.1 mmol dell'appropriato vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃)L]BPh₄ (**25a** e **b**, **26a**) sono sciolte in 5 mL di CH₂Cl₂. Alla soluzione raffreddata a -196 °C si aggiunge un eccesso (0.2 mmol) dell'opportuna idrazina R"NHNH₂ (R" = H, Me, Ph) e la miscela risultante è agitata per 30 minuti. Allontanando il

solvente per evaporazione a pressione ridotta, si ottiene un olio che è tritato con 2 mL di etanolo in cui è sciolta una quantità equimolare di NaBPh₄ (0.1 mmol, 0.034 g). Si osserva, così, la lenta precipitazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 90 %

Metodo II

Ad una soluzione in CH₂Cl₂ (5 mL) contenente 0.1 mmol dell'appropriato vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃)L]BPh₄ (**25a** e **b**, **26a**) è aggiunto un eccesso di idrossilammina, NH₂OH (0.2 mmol, 0.4 mL di una soluzione 0.5 M in etanolo). La soluzione è lasciata reagire per 2 ore e successivamente portata a secchezza. L'olio risultante è tritato con 2 mL di etanolo contenenti NaBPh₄ (0.1 mmol, 0.034 g), in modo da favorire la precipitazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 90 %

29a: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{C-N} 2268 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.44–6.87 (m, 40H, Ph), 4.68 (s, 5H, Cp), sistema AB, δ_A 3.46, δ_B 3.53, J_{AB} = 19.3 Hz (2H, CH₂), 3.41 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 147.75, δ_B 51.02, J_{AB} = 65.98 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165–122 (m, Ph), 128.5 (s br, N≡C), 82.97 (s, Cp), 52.84 (d, CH₃), 25.79 (s, CH₂). Λ_M = 52.7 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **29a** (C₅₈H₅₆BNO₃P₂Ru, 988.90):

Calcolata: C, 70.44; H, 5.71; N, 1.42.

Trovata: C, 70.30; H, 5.80; N, 1.34.

29b: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{C-N} 2269 (w); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.50–6.73 (m, 39H, Ph), 4.68 (s, 5H, Cp), sistema AB, δ_A 3.43, δ_B 3.52, J_{AB} = 20.2 Hz (2H, CH₂), 3.41 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.33 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 147.81, δ_B 51.04, J_{AB} = 66.0 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165–122 (m, Ph), 127.8 (s br, N≡C), 82.97 (s, Cp), 52.84 (d, CH₃ fosfito), 25.47 (s, CH₂), 21.19 (s, CH₃ *p*-tolil). Λ_M = 54.0 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **29b** (C₅₉H₅₈BNO₃P₂Ru (1002.93):

Calcolata: C, 70.66; H, 5.83; N, 1.40.

Trovata: C, 70.49; H, 5.95; N, 1.31.

30a: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{C-N} 2269 (w); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.44–6.87 (m, 40H, Ph), 4.64 (s, 5H, Cp), 3.80 (qnt, 6H, CH₂ fosfito), sistema AB, δ_A 3.49, δ_B 3.51, J_{AB} = 19.2 Hz (2H, ≡CCH₂), 1.08 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 141.74, δ_B 51.60, J_{AB} = 66.1 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165–122 (m, Ph), 128.5 (s br, N≡C), 83.16

(s, Cp), 62.19 (d, CH₂ fosfito), 25.87 (s, ≡CCH₂), 16.16 (d, CH₃). $\Lambda_M = 52.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **30a** (C₆₁H₆₂BNO₃P₂Ru, 1030.98):

Calcolata: C, 71.06; H, 6.06; N, 1.36.

Trovata: C, 71.18; H, 5.98; N, 1.40.

[Ru(Cp)(¹⁵N≡CCH₂-*p*-tolil)(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}]BPh₄ **29b₁**

Questo complesso contenente ¹⁵N è preparato con la stessa procedura seguita per il complesso **29b**, ma utilizzando come reagente fenilidrazina marcata C₆H₅NH¹⁵NH₂.

Resa ≥ 90 %

29b₁: IR (KBr, cm⁻¹) 2240 (w); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema ABN (N = ¹⁵N), δ_A 147.84, δ_B 51.8, $J_{AB} = 66.1$, $J_{AN} = 8.0$, $J_{BN} = 5.3$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ : 129.12 (d, C≡¹⁵N, $J_{CN} = 42.0$ Hz), 165–122 (m, Ph), 82.98 (m, Cp), 52.84 (d, CH₃ fosfito), 25.47 (s, CH₂), 21.19 (s, CH₃ *p*-tolil); ¹⁵N NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema ABX₂N (A, B = ³¹P, X = ¹H, N = ¹⁵N), $\delta_N = -208.3$, $J_{AB} = 66.1$, $J_{AN} = 8.0$, $J_{AX} = 0.1$, $J_{BN} = 5.3$, $J_{BX} = 0.1$, $J_{NX} = 2.4$ Hz.

[Ru(Cp){C α (¹⁵N1H¹⁴N2HPh)=C β (H)-*p*-tolil)(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}]BPh₄ **[B]**

Questo intermedio è stato preparato in un tubo NMR, trattando 0.04 g (0.04 mmol) del complesso [Ru(Cp){=C=C(H)*p*-tolil}(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}]BPh₄ (**25b**) con un eccesso di fenilidrazina marcata, C₆H₅NH¹⁵NH₂, (0.08 mmol, 9 μ L) in 0.7 mL di CD₂Cl₂ e a -30 °C.

[B]¹H NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) δ : 8.92 d (d, 1H, N1H, $J_{NH} = 102$ Hz), 7.50–6.32 (m, 24H, Ph), 6.67 (br, 1H, H β), 5.0 (br, 1H, N2H), 4.92 (d, 5H, Cp), 3.46 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.34 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) sistema ABN (N = ¹⁵N), δ_A 152.2, δ_B 57.7, $J_{AB} = 59.0$, $J_{AN} = 4.4$, $J_{BN} = 2.3$ Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, -30 °C) δ : 165–121 (m, Ph), 134.5 (d br, C α , $J_{CN} = 38$ Hz), 114.6 (s br, C β), 87.67 (s, Cp), 52.80 (d, CH₃ fosfito), 20.85 (s, CH₃ *p*-tolil); ¹⁵N NMR (CD₂Cl₂, -30 °C) δ : -179.0 (dm, $J_{CN} = 103$ Hz).

[Ru(Cp)(CO)(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}]BPh₄ **31**

Un eccesso di acqua (5.0 mmol) è aggiunto ad una soluzione in acetone (5 mL) del vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}]BPh₄ (0.1 mmol). La miscela è lasciata agitare per 24 ore e successivamente portata a secchezza. L'olio ottenuto è trattato con etanolo

(2 mL) in cui è sciolto un leggero eccesso di NaBPh₄ per favorire la precipitazione di un solido, che è filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 68 %

31: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 2005 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) δ 7.52–6.87 (m, 35H, Ph), 5.06 (s, 5H, Cp), 3.39 (d, 6H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) sistema AB, δ_A 140.12, δ_B 47.45, J_{AB} = 50.1. Λ_M = 53.5 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **31** (C₅₁H₄₉BO₄P₂Ru, 899.76)

Calcolata: C, 68.08; H, 5.49.

Trovata: C, 68.12; H, 5.46.

[Ru(Cp){=C(OEt)CH₂R}(PPh₃){P(OMe)₃]BPh₄ **32**

a: R = Ph

b: R = *p*-tolil

d: R = H

Una soluzione in etanolo (6 mL) contenente 0.1 mmol del complesso vinilidenico [Ru(Cp){.CC(H)R}(PPh₃) P(OMe)₃]BPh₄ è posta in condizioni di riflusso per 2 ore. Concentrando a piccolo volume la soluzione, si osserva la formazione di un precipitato che viene separato per filtrazione, seccato sottovuoto e ricristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 40 %

32a (R = Ph): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) δ 7.70–6.87 (m, 40H, Ph), 5.01–4.15 (dd, 2H, CH₂ CH₂Ph), 4.37 (s, 5H, Cp), 4.03–3.20 (m, 2H, CH₂ Et), 3.50 (d, 9H, CH₃ fosfito), 0.98 (t, 3H, CH₃ Et); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) sistema AB, δ_A 147.72, δ_B 52.23, J_{AB} = 56.3. Λ_M = 52.6 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **32a** (C₆₀H₆₁BO₄P₂Ru, 1019.95)

Calcolata: C, 70.65; H, 6.03.

Trovata: C, 70.59; H, 6.08.

32b (R = *p*-tolil): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) δ 7.69–6.87 (m, 39H, Ph), 4.96–4.11 (dd, 2H, CH₂ CH₂ *p*-tolil), 4.94 (s, 5H, Cp), 4.02–3.70 (m, 2H, CH₂ Et), 3.51 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.35 (s, CH₃ *p*-tolil), 0.98 (t, 3H, CH₃ Et); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) sistema AB, δ_A 147.88, δ_B 52.38, J_{AB} = 57.5. Λ_M = 57.2 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **32b** (C₆₁H₆₃BO₄P₂Ru, 1033.98)

Calcolata: C, 70.86; H, 6.14.

Trovata: C, 70.90; H, 6.09.

32d (R = H): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) δ 7.55–6.87 (m, 35H, Ph), 4.97 (s, 5H, Cp), 4.05–3.48

(m, 2H, CH₂ Et), 3.44 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.67 (s, 3H, CH₃), 1.08 (t, 3H, CH₃ Et); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) sistema AB, δ_A 150.42, δ_B 53.50, J_{AB} = 56.14. ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, -30 °C) δ: 307.62 (dd, C=Ru), 166-122 (m, Ph), 90.46 (s, Cp), 71.83 (s, CH₂), 53.55 (d, CH₃ fosfito), 46.37 (s, CH₃ =C- CH₃), 14.52 (s, CH₃ Et). Λ_M = 54.28 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm⁻².

Analisi elementare per il complesso **32d** (C₅₄H₅₇BO₄P₂Ru, 943,86)

Calcolata: C, 68.72; H, 6.09.

Trovata: C, 68.76; H, 6.02.

[Ru(Cp)(C≡CR)(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄

33

a: R = Ph

b: R = *p*-tolil

Metodo I

A 0.1 mmol del complesso vinilidenico [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄, si aggiungono un eccesso di isopropilammina (0.3 mmol) e 5 mL di CH₂Cl₂ e la miscela è posta sotto vigorosa agitazione per un'ora. Si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta. L'olio risultante è triturato con 2 mL di etanolo contenenti un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Si forma in questo modo un precipitato giallo che viene filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 35 %

Metodo II

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.1 mmol del vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄, sciolte in 5 mL di CH₂Cl₂, sono poste a reagire con un eccesso di sodio trietilboroidruro, NaBHET₃, (0.3 mmol, 0.3 mL) per 1 ora. La soluzione è, quindi, portata a secchezza e l'olio ottenuto è triturato con 2 mL di etanolo contenenti un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Il solido giallo che precipita è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 30 %

33a (R = Ph): IR(KBr, cm⁻¹) 2070 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.65–7.07 (m, 40H, Ph), 4.74 (s, 5H, Cp), 3.53 (d, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 150.71, δ_B 57.04, J_{AB} = 60.76.

Analisi elementare per il complesso **33a** (C₅₈H₅₄BO₃P₂Ru, 972.88)

Calcolata: C, 71.60; H, 5.59.

Trovata: C, 71.56; H, 5.53.

33b (R = *p*-tolil); IR(KBr, cm⁻¹) 2078 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.68–2.07 (m, 39H, Ph), 4.67 (s, 5H, Cp), 3.41 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.24 (s, CH₃ *p*-tolil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 158.57, δ_B 57.10, J_{AB} = 66.6. Λ_M = 55.6 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **33b** (C₅₉H₅₆BO₃P₂Ru, 986.9)

Calcolata: C, 71.80; H, 5.72.

Trovata: C, 71.86; H, 5.68.

[Ru(Cp){=C(NHCH₂CH₂CH₃)CH₂R}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ **34**

b: R = *p*-tolil

A una soluzione in CH₂Cl₂ (5 mL) contenente 0.1 mmol del vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄, e raffreddata a -196 °C, è aggiunto un eccesso di normal-propilammina (0.3 mmol) e la miscela è agitata vigorosamente per 30 minuti. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si tratta l'olio ottenuto con 2 mL di etanolo in cui è sciolto un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Il solido giallo risultante è, quindi, filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 35 %

34b: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{NH} 3299 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 8.44 (br, 1H, NH) 7.52–6.87 (m, 39H, Ph), 4.81 (s, 5H, Cp), 4.65 – 4.16 (dd, 2H, CH₂ CH₂-*p*-tolil), 3.52 (d, 9H, CH₃ fosfito), 3.05 (m) – 2.48 (m) (CH₂ propil), 2.36 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.04 (m, 2H, CH₂ propil), 0.70 (t, 3H, CH₃ propil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 151.42, δ_B 59.13, J_{AB} = 60.0. Λ_M = 53.7 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **34b** (C₆₂H₆₆BNO₃P₂Ru, 1047.02)

Calcolata: C, 71.12; H, 6.35.

Trovata: C, 71.10; H, 6.28.

[Ru(Cp){=C(NH-*p*-tolil)(CH₂R)}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ **35**

b: R = *p*-tolil

Una soluzione in diclorometano contenente 0.1 mmol del vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ è raffreddato -196 °C. Si aggiunge, quindi, un eccesso di *p*-toluidina (0.3 mmol) e si lascia agitare vigorosamente la miscela per 30 minuti. Si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta e si tratta l'olio ottenuto con 2 mL di

etanolo contenenti un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Il solido giallo risultante è, quindi, filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

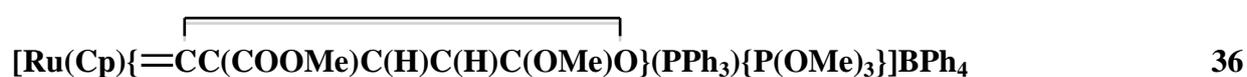
Resa ≥ 35 %

35b: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{NH} 3305 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 10.15 (br, 1H, NH) 7.48–6.26 (m, 43H, Ph), 4.84 (s, 5H, Cp), 3.55 (m, 2H, CH₂ CH₂-*p*-tolil), 3.52 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.30 (s, 3H, CH₃ NH-*p*-tolil), 2.26 (s, 3H, CH₃ CH₂-*p*-tolil); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 150.73, δ_B 55.60, J_{AB} = 59.8. Λ_M = 53.7 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **35b** (C₆₆H₆₆BNO₃P₂Ru, 1095.06)

Calcolata: C, 72.39; H, 6.07.

Trovata: C, 72.28; H, 6.13.



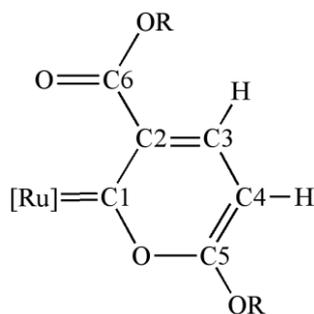
a: R'' = Me

b: R'' = Et



a: R'' = Me

In un pallone a tre colli da 25 mL, si pongono 0.200 g (0.34 mmol) del cloro complesso RuCl(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃}, un eccesso di NaBPh₄ (0,68 mmol, 0.23 g), 10 mL di THF, 2 mL dell'appropriato alcol e un eccesso (1,7 mmol) di metil- o etil-propiolato, HC≡CCOOR'. La soluzione è, quindi, lasciata agitare per 24 ore e poi portata a secchezza. L'olio residuo è triturato con 3 mL di alcol fino a che si osserva la formazione di un solido giallo. Quest'ultimo è filtrato su gooch e cristallizzato frazionatamente, mediante raffreddamento a -25 °C della soluzione del composto in etanolo e in una quantità di diclorometano tale da avere una soluzione satura a temperatura ambiente. In questo modo, il primo solido che si separa dalla soluzione è risultato essere il complesso con piranilidene coordinato (**36** e **38**), con una resa pari a circa il 20-25 %, mentre il secondo solido separato è l'alcoisi carbene (**37** e **39**), ottenuto con una resa attorno al 60%.



36: IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1731 (s); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.49–6.87 (m, 35H, Ph), 4.97 (d, $J_{\text{HP}} = 0.9$ Hz, 5H, Cp), sistema AB, δ_{A} 7.06, δ_{B} 5.44, $J_{\text{AB}} = 8.7$ Hz (2H, CH), 3.89 (s, 3H, CH_3 COOMe), 3.48 (s, 3H, CH_3 OMe), 3.43 (d, $J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, 9H, CH_3 fosfito); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 148.33, δ_{B} 54.31, $J_{\text{AB}} = 60.27$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 172.77 (s, C5), 167.93 (s, C6), 165–122 (m, Ph), 140.70 (s, C3), 137.08 (s, C2), 94.57 (s br, C4), 89.15 (s, Cp), 56.73 (s, OCH₃), 53.89 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_3 fosfito), 53.03 (s, C8); (at –30 °C) δ : 332 (m br, C1). $\Lambda_{\text{M}} = 53.8 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **36** ($\text{C}_{57}\text{H}_{57}\text{BO}_7\text{P}_2\text{Ru}$, 1027.89):

Calcolata: C, 66.60; H, 5.59.

Trovata: C, 66.38; H, 5.71.

37a: IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1740 (s); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.50–6.87 (m, 35H, Ph), 5.06 (s, 5H, Cp), sistema AB, δ_{A} 4.57, δ_{B} 3.92, $J_{\text{AB}} = 15.6$ Hz (2H, CH_2), 3.71 (s, 3H, CH_3 OMe), 3.60 (s, 3H, CH_3 COOMe), 3.43 (d, $J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, 9H, CH_3 fosfito); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 148.83, δ_{B} 53.43, $J_{\text{AB}} = 55.65$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 297.39 (dd, $\text{C}=\text{Ru}$, $J_{\text{CP}} = 12.3$, $J_{\text{CP}} = 17.7$ Hz), 165.05 (s, $\text{C}=\text{O}$), 165–122 (m, Ph), 91.30 (d, $J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, Cp), 61.98 (s, CH_3 COOMe), 61.01 (s, CH_2COO), 53.67 (d, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, CH_3 fosfito), 53.36 (s, OCH₃). $\Lambda_{\text{M}} = 52.5 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **37a** ($\text{C}_{55}\text{H}_{57}\text{BO}_6\text{P}_2\text{Ru}$, 987.87):

Calcolata: C, 66.87; H, 5.82.

Trovata: C, 66.66; H, 5.70.

37b: IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1728 (s); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.49–6.87 (m, 35H, Ph), 5.03 (d, $J_{\text{HP}} = 1.14$ Hz, 5H, Cp), 4.57, 3.94 (d, 2H, CH_2COO), 4.23, 3.55 (m, 2H, CH_2 OEt), 3.70 (s, 3H, CH_3 COOMe), 3.47 (d, $J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, 9H, CH_3 fosfito), 1.12 (t, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, CH_3 OEt); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 148.30, δ_{B} 53.05, $J_{\text{AB}} = 56.30$ Hz; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 297.21 (dd, $\text{C}=\text{Ru}$, $J_{\text{CP}} = 12.8$, $J_{\text{CP}} = 18.1$ Hz), 165.10 (s, $\text{C}=\text{O}$), 165–122 (m, Ph), 91.05 (dd, $J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, Cp), 72.97 (d, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, CH_2 OEt), 61.42 (s, CH_2COO), 53.70 (d, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, CH_3 fosfito), 53.36 (s, CH_3 COOMe), 14.60 (s, CH_3 OEt). $\Lambda_{\text{M}} = 53.2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **37b** (C₅₆H₅₉BO₆P₂Ru, 1001.89):

Calcolata: C, 67.13; H, 5.94.

Trovata: C, 67.02; H, 6.15.

38: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1733 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ : 7.53–6.87 (m, 35H, Ph), 7.14, 5.41 (d, J_{HH} = 9.0 Hz, 2H, CH), 4.91 (d, J_{HP} = 1.0 Hz, 5H, Cp), 4.42, 4.17 (q, J_{HH} = 7.0 Hz, 4H, CH₂ OEt), 3.37 (d, J_{HP} = 11.5 Hz, 9H, CH₃ fosfito), 1.26, 1.02 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH₃ OEt); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_{A} 149.86, δ_{B} 55.72, J_{AB} = 57.30 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, -30 °C) δ : 355 (br, C1). $\Lambda_{\text{M}} = 53.9 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **38** (C₅₉H₆₁BO₇P₂Ru (1055.94):

Calcolata: C, 67.11; H, 5.82.

Trovata: C, 67.23; H, 5.74.

39a: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1731 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ : 7.85–6.87 (m, 35H, Ph), 5.06 (d, J_{HP} = 1.0 Hz, 5H, Cp), sistema AB, δ_{A} 4.59, δ_{B} 3.89, J_{AB} = 15.6 Hz (2H, CH₂COO), 4.17 (q, J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH₂ OEt), 3.59 (s, 3H, CH₃ OMe), 3.43 (d, J_{HP} = 11.5 Hz, 9H, CH₃ fosfito), 1.28 (t, J_{HH} = 7.0 Hz, 3H, CH₃ OEt); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_{A} 148.95, δ_{B} 53.42, J_{AB} = 55.41 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ : 297.67 (dd, C≡Ru, J_{CP} = 12.5, J_{CP} = 17.5), 165–122 (m, Ph), 164.51 (s, COOEt), 91.15 (s, Cp), 62.85 (s, CH₂COO), 61.97 (s, CH₂ OEt), 61.39 (s, OCH₃), 53.63 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, CH₃ fosfito), 14.26 (s, CH₃ OEt). $\Lambda_{\text{M}} = 51.7 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **39a** (C₅₆H₅₉BO₆P₂Ru (1001.89):

Calcolata: C, 67.13; H, 5.94.

Trovata: C, 66.98; H, 5.86.

Ru(Cp){=C=C(H)COOMe}(PPh₃){P(OMe)₃}OTf [A]

Questo intermedio è stato preparato aggiungendo una quantità equimolare (0.17 mmol, 0.044 g) di argento triflato a 0.100 g (0.17 mmol) del complesso RuCl(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃}, sciolti in 7 mL di CH₂Cl₂, e lasciando agitare la miscela a temperatura ambiente e al riparo dalla luce per 24 ore. Si osserva così la formazione di un precipitato bianco, l'argento cloruro AgCl, che è allontanato tramite filtrazione su carta. Alla soluzione risultante è quindi aggiunto un eccesso (0.4 mmol, 36 μ L) di metil propiolato, HC≡CCOOMe, ed è lasciata agitare per un'ora. Eliminando il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si ottiene un olio giallo che è stato caratterizzato come tale.

[A]¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 5.27 (s, 5H, Cp), 5.47 (s br, 1H, =CH), 3.89 (s, 3H, CH₃ COOMe), 3.73 (d, J_{HP} = 11.0 Hz, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 138.86, δ_B 52.20, J_{AB} = 51.28 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 199.71 (dd, Cα), 167.82 (s, CO), 118.50 (s, Cβ), 89.81 (s, Cp), 54.64 (s, CH₃ COOMe), 53.11 (d, CH₃ fosfito).

RuCl(Cp*)(PPh₃)₂ **40**

Il complesso è stato preparato modificando leggermente un metodo riportato in letteratura¹⁰.

In un pallone a un collo da 100 mL, a 1.0 g (1.63 mmol) di [Cp*RuCl₂]₂, sciolto in 100 mL di etanolo, è aggiunto un eccesso di PPh₃ (4.6 g, 17.6 mmol) e la miscela è portata a riflusso per 72 ore. Dopo aver concentrato la soluzione a circa 30 mL, mediante evaporazione del solvente a pressione ridotta, si osserva la formazione di un solido di colore arancione, che è filtrato su gooch e seccato sottovuoto.

Resa ≥ 86%

40: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.46–7.06 (m, 30H, Ph), 1.31 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 41.58 (s).

Analisi elementare per il complesso **40** (C₄₆H₄₅ClP₂Ru, 796.32):

Calcolata: C, 69.38; H, 5.70; Cl, 4.45.

Trovata: C, 69.56; H, 5.61; Cl, 4.63.

RuCl(Cp*){P(OR)₃}₂ **41**

a: R = Me

b: R = Et

A 0.1 mmol (0.107 g) di [RuCl(Cp*)(PPh₃)₂], sciolte in 10 mL di benzene, è aggiunto un eccesso dell'opportuno fosfito (0,6 mmol). La soluzione è, quindi, lasciata agitare vigorosamente per 90 min e il solvente è poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio rimasto è triturato con 2 mL di etanolo, fino alla separazione di un solido di colore giallo, che viene filtrato su gooch e seccato sottovuoto.

Resa ≥ 86%

41a (R = Me): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 3.61 (t, 9H, CH₃ fosfito), 1.64 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, δ 158.1.

Analisi elementare per il complesso **41a** (C₁₆H₃₃ClO₆P₂Ru, 519.9):

Calcolata: C, 36.96; H, 6.40; Cl, 6.82.

Trovata: C, 36.92; H, 6.43; Cl, 6.84.

41b (R = Et): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 3.98 (m, 6H, CH₂), 1.63 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅) 1.27 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, δ 153.4.

Analisi elementare per il complesso **41b** (C₂₂H₄₅ClO₆P₂Ru, 604.06):

Calcolata: C, 43.74; H, 7.51; Cl, 5.87.

Trovata: C, 43.76; H, 7.58; Cl, 5.84.

RuCl(Cp*)(PPh₃)L

42

a: L = P(OMe)₃

b: L = P(OEt)₃

c: L = PPh(OEt)₂

Ad una soluzione in benzene (30 mL) contenente 1.3 mmol (1.04 g) del precursore RuCl(Cp*)(PPh₃)₂ è aggiunto un eccesso dell'opportuno fosfito (3.9 mmol). La miscela risultante è mantenuta sotto vigorosa agitazione per 1.5 ore e portata a secchezza lasciando un olio, che è tritato con 3 mL di alcol ROH. Si raffredda, quindi, la soluzione a -25 °C al fine di permettere la precipitazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch ed essiccato.

Resa ≥ 70%

42a (L = P(OMe)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.62–7.33 (m, 15H, Ph), 3.44 (t, 9H, CH₃ fosfito), 1.32 (s br, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 146.7, δ_B 49.3, J_{AB} = 77.4 Hz.

Analisi elementare per il complesso **42a** (C₃₁H₃₉ClO₃P₂Ru, 658.11):

Calcolata: C, 56.58; H, 5.97; Cl, 5.39.

Trovata: C, 56.42; H, 6.07; Cl, 5.22.

42b (L = P(OEt)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.65-7.34 (m, 15H, Ph), 3.92, 3.79 (m, 6H, CH₂), 1.30 (s br, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.02 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 142.6, δ_B 49.6, J_{AB} = 79.3 Hz.

Analisi elementare per il complesso **42b** (C₃₄H₄₅ClO₃P₂Ru, 700.19):

Calcolata: C, 58.32; H, 6.48; Cl, 5.06.

Trovata: C, 58.48; H, 6.37; Cl, 4.92%.

42c (L = PPh(OEt)₂): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.68-7.36 (m, 20H, Ph), 3.92, 3.79 (m, 4H, CH₂), 1.30 (s br, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.02 (t, 6H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 145.1, δ_B 47.6, J_{AB} = 75.6 Hz.

Analisi elementare per il complesso **42c** (C₃₈H₄₅ClO₂P₂Ru, 732.23):

Calcolata: C, 62.33; H, 6.19; Cl, 4.84; Cl, 5.06.

Trovata: C, 62.38; H, 6.16; Cl, 5.02.

[Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)₃{P(OMe)₃}]BPh₄ **43**

a: Ar₁ = Ar₂ = Ph

b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

[Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)₃{P(OEt)₃}]BPh₄ **44**

b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil

c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

[Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)₃{PPh(OEt)₂}]BPh₄ **45**

c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.3 mmol dell'appropriato precursore RuCl(Cp*)(PPh₃)₃L sono fatte reagire per 24 ore a temperatura ambiente con un eccesso dell'opportuno diazoalcano (0.9 mmol) e un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.6 mmol) in 8 mL di etanolo o metanolo. In questo modo si osserva la precipitazione di un solido di colore rosso-arancio, che viene filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 78%

43a (P(OR)₃ = P(OMe)₃, Ar₁ = Ar₂ = Ph): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1945 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.66–6.87 (m, 45H, Ph), 3.32 (d, 9H, CH₃ fosfito), 1.49 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 140.97, δ_B 48.63, J_{AB} = 65.26 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165-122 (m, Ph), 98.59 (s, C₅Me₅), 83.5 (br, CN₂), 53.98 (d, CH₃ fosfito), 9.99 (s, CH₃ C₅Me₅). Λ_M = 56.2 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **43a** (C₆₈H₆₉BN₂O₃P₂Ru, 1136.12):

Calcolata: C, 71.89; H, 6.12; N, 2.47.

Trovata: C, 71.70; H, 6.05; N, 2.57%.

43b (P(OR)₃ = P(OMe)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1919 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.83–6.85 (m, 44H, Ph), 3.32 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.39 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil),

1.47 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 141.15, δ_B 48.75, J_{AB} = 65.38 Hz. Λ_M = 55.2 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **43b** (C₆₈H₇₁BN₂O₃P₂Ru, 1150.14):

Calcolata: C, 72.06; H, 6.22; N, 2.44.

Trovata: C, 71.88; H, 6.29; N, 2.32.

43c (P(OR)₃ = P(OMe)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1950 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 9.07, 8.00–6.87 (m, 43H, Ph), 3.47 (d, 9H, CH₃ fosfito), 1.56 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 138.30, δ_B 47.37, J_{AB} = 63.91 Hz. Λ_M = 51.9 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **43c** (C₆₈H₆₇BN₂O₃P₂Ru, 1134.10):

Calcolata: C, 72.02; H, 5.95; N, 2.47.

Trovata: C, 72.18; H, 5.82; N, 2.53.

44b (P(OR)₃ = P(OEt)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1942 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.81–6.87 (m, 44H, Ph), 3.70 (m, 6H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.47 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.12 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 136.76, δ_B 48.24, J_{AB} = 64.52 Hz. Λ_M = 54.2 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **44b** (C₇₂H₇₇BN₂O₃P₂Ru, 1192.22):

Calcolata: C, 72.53; H, 6.51; N, 2.35;.

Trovata: C, 72.34; H, 6.57; N, 2.26.

44c (P(OR)₃ = P(OEt)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1928 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 9.05, 7.98–6.87 (m, 43H, Ph), 3.84 (qnt, 6H, CH₂), 1.55 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.15 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 133.75, δ_B 47.27, J_{AB} = 63.32 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165-120 (m, Ph), 99.57 (s, C₅Me₅), 80.96 (br, CN₂), 63.73 (d, CH₂), 16.00 (d, CH₃ fosfito), 9.91 (s, CH₃ C₅Me₅); Λ_M = 54.5 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **44c** (C₇₁H₇₃BN₂O₃P₂Ru, 1176.18):

Calcolata: C, 72.50; H, 6.26; N, 2.38.

Trovata: C, 72.41; H, 6.18; N, 2.45.

45c (P(OR)₃ = PPh(OEt)₂, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1928 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 9.07, 7.97–6.47 (m, 43H, Ph), 3.51 (m, 6H, CH₂ fosfito), 1.42 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.03 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 136.76, δ_B 48.24, J_{AB} = 52.25 Hz. Λ_M = 53.7 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **45c** (C₇₅H₇₃BN₂O₂P₂Ru, 1208,22):

Calcolata: C, 74.56; H, 6.09; N, 2.32.

Trovata: C, 74.43; H, 6.13; N, 2.28.



46

b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil**c:** Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

47

b: Ar₁ = Ph; Ar₂ = *p*-tolil**c:** Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈**d:** Ar₁ = Ph; Ar₂ = PhCO

I diazoalcano-complessi con due leganti fosfitici sono stati preparati seguendo la stessa procedura utilizzata per gli analoghi complessi con leganti misti fosfina-fosfito, partendo però dal precursore con due fosfiti, RuCl(Cp*){P(OR)₃}₂ (**41**).

Resa ≥ 82%

46b (P(OR)₃ = P(OMe)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1914 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.55–6.87 (m, 29H, Ph), 3.51 (t, 18H, CH₃ fosfito), 2.41 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.79 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, δ 147.0. Λ_M = 53.2 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **46b** (C₅₄H₆₅BN₂O₆P₂Ru, 1011.93):

Calcolata: C, 64.09; H, 6.47; N, 2.77.

Trovata: C, 64.13; H, 6.44; N, 2.71.

46c (P(OR)₃ = P(OMe)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1928 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 9.08, 7.98–6.87 (m, 28H, Ph), 3.46 (t, 18H, CH₃ fosfito), 1.83 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, δ 144.4. ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 166–119 (m, Ph), 100.2 (s, C₅Me₅), 53.91 (d, CH₃ fosfito), 10.08 (s, CH₃ C₅Me₅). Λ_M = 53.28 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **46c** (C₅₃H₆₁BN₂O₆P₂Ru, 995.89):

Calcolata: C, 63.92; H, 6.17; N, 2.81.

Trovata: C, 63.88; H, 6.22; N, 2.84.

47b (P(OR)₃ = P(OEt)₃, Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N₂} 1930 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.66–6.87 (m, 29H, Ph), 3.88 (m, 12H, CH₂), 2.41 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.79 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.21 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, δ_B 141.57. Λ_M = 56.2 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **47b** (C₆₀H₇₇BN₂O₆P₂Ru, 1096.09):

Calcolata: C, 65.75; H, 7.08; N, 2.56;.

Trovata: C, 65.78; H, 7.11; N, 2.60.

47c (P(OR)₃ = P(OEt)₃, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{N_2} 1950 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ : 9.10, 7.96–6.87 (m, 28H, Ph), 4.02 (m, 12H, CH₂), 1.83 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.27 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, 138.7. $\Lambda_M = 54.5 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **47c** (C₅₉H₇₃BN₂O₆P₂Ru, 1080.05):

Calcolata: C, 65.61; H, 6.81; N, 2.59.

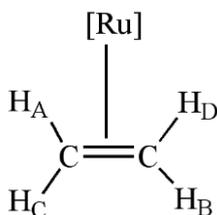
Trovata: C, 65.58; H, 6.90; N, 2.54.

[Ru(Cp*)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃)₃]{P(OMe)₃}BPh₄ **48**

[Ru(Cp*)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃)₂]{PPh(OEt)₂}BPh₄ **49**

Una soluzione ottenuta sciogliendo 0.1 mmol dell'opportuno diazoalcano complesso [Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)₃]BPh₄ (**43** - **45**) in 5 mL di CH₂Cl₂ è posta a reagire in atmosfera di etilene (1 atm) per 24 ore. Si evapora il solvente a pressione ridotta e si tritura poi l'olio residuo con 2 mL di etanolo. Si forma in questo modo un solido di colore giallo, che è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 78%



48 (L = P(OMe)₃): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.54–6.88 (m, 35H, Ph), 3.49 (d, 9H, CH₃ fosfito), 2.45–2.32 (m, 4H, CH₂=CH₂), 1.39 (s br, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 141.11, δ_B 50.19, $J_{AB} = 64.77$ Hz. $\Lambda_M = 52.3 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **48** (C₅₇H₆₃BO₃P₂Ru, 969.94):

Calcolata: C, 70.58; H, 6.55.

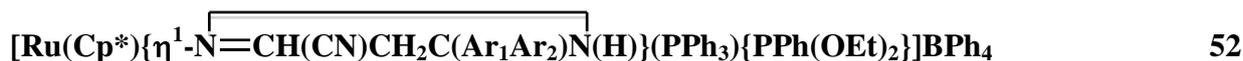
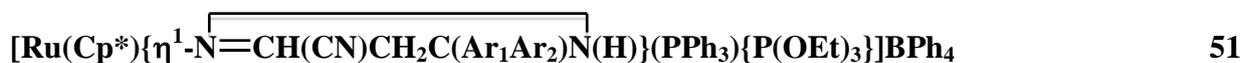
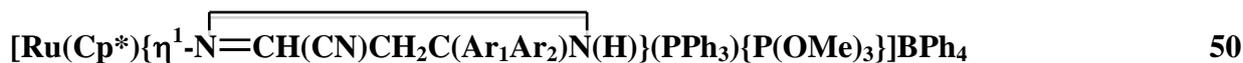
Trovata: C, 70.51; H, 6.58.

49 (L = PPh(OEt)₂): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.75–6.87 (m, 35H, Ph), 4.02–3.67 (m, 6H, CH₂ fosfito), 2.42–2.27 (m, 4H, CH₂=CH₂), 1.39 (s br, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.26 (t, 6H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 162.05, δ_B 49.76, $J_{AB} = 50.07$ Hz. $\Lambda_M = 55.4 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **49** (C₆₄H₆₉BO₂P₂Ru, 1044.06):

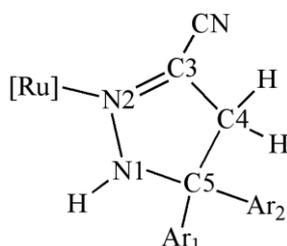
Calcolata: C, 73.62; H, 6.66.

Trovata: C, 73.58; H, 6.69.



A 0.1 mmol dell'appropriato diazoalcano complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, sciolte in 5 mL di CH_2Cl_2 , è aggiunto un eccesso di acrilonitrile (0.3 mmol, 20 μL) e la soluzione è lasciata agitare per 3 ore. Dopo aver allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si tratta l'olio ottenuto con 2 mL di etanolo fino alla formazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$.

Resa $\geq 70\%$



50c (L = $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$): IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CN} 2251 (w); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 9.04, 7.87–6.61 (m, 43H, Ph), 3.36 (d, 9H, CH_3 fosfito), 2.52–2.05 (m, 3H, H1–H4), 1.36 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5); 3.43 (d, 9H, CH_3 fosfito), 1.40 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 142.12, δ_{B} 51.41, $J_{\text{AB}} = 69.39$ Hz, δ_{A} 141.77, δ_{B} 50.78, $J_{\text{AB}} = 67.70$ Hz. $\Lambda_{\text{M}} = 53.7 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **50c** ($\text{C}_{71}\text{H}_{70}\text{BN}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$, 1187.16):

Calcolata: C, 71.83; H, 5.94; N, 3.54.

Trovata: C, 71.86; H, 5.90 N, 3.49.

51c (L = $\text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$): IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CN} 2236 (w); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ 9.03 (m), 7.95–6.33 (m, 43H, Ph), 3.75 (qnt, 6H, CH_2 fosfito) 2.50–2.07 (m, 3H, H1–H4), 1.33 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5), 1.09 (t, 9H, CH_3 fosfito); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 138.17, δ_{B} 52.27, $J_{\text{AB}} = 69.75$ Hz, δ_{A} 138.11, δ_{B} 51.47, $J_{\text{AB}} = 67.44$ Hz. $\Lambda_{\text{M}} = 53.3 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$

cm².

Analisi elementare per il complesso **51c** (C₇₄H₇₆BN₃O₃P₂Ru, 1229.24):

Calcolata: C, 72.30; H, 6.23; N, 3.42.

Trovata: C, 72.36; H, 6.28; N, 3.39.

52c (L = PPh(OEt)₂, Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CN} 2236 (w); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 9.10 (m), 7.97–6.51 (m, 43H, Ph), 3.83–3.41 (m, 4H, CH₂ fosfito), 2.98–1.89 (m, 3H, H1-H4), 1.38 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.29 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 164.3, δ_B 48.8, J_{AB} = 44.6 Hz, δ_A 163.9, δ_B 49.2, J_{AB} = 42.8 Hz. Λ_M = 57.3 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **51c** (C₇₈H₇₆BN₃O₃P₂Ru, 1261.29):

Calcolata: C, 74.28; H, 6.07; N, 3.33.

Trovata: C, 74.21; H, 6.12; N, 3.31.

[Ru(Cp*){η²-CH=CHC(O)OC(O)}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ **53**

Una soluzione in CH₂Cl₂ (5 mL) contenente 0.1 mmol di diazoalcano complesso [Ru(Cp*){N₂CAr₁Ar₂}(PPh₃)L]BPh₄ e un eccesso di anidride maleica (0.3 mmol, 0.029 g) è lasciata agitare vigorosamente per 24 ore. Si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta e si tritura l'olio ottenuto con 2 mL di etanolo in modo da favorire la precipitazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 76 %

53: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1828, 1756 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.93–6.34 (m, 35H, Ph), 4.45–4.27 (m, 2H, =CH), 3.62 (d, 9H, CH₃ fosfito) 1.32 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 130.4, δ_B 43.2, J_{AB} = 61.0 Hz. Λ_M = 53.8 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **53**: (C₅₉H₆₁BO₆P₂Ru, 1039.94):

Calcolata: C, 68.14; H, 5.91.

Trovata: C, 68.81; H, 5.96.

[Ru(Cp*){η²-CH=CHC(O)OC(O)}{P(OEt)₃}₂]BPh₄ **54**

A 0.1 mmol di diazoalcano complesso [Ru(Cp*){N₂CAr₁Ar₂}(PPh₃)L]BPh₄, sciolte in 5 mL di CH₂Cl₂, si aggiunge un eccesso di anidride maleica (0.3 mmol, 0.029 g) e si lascia agitare vigorosamente la miscela per 24 ore. Si allontana il solvente per evaporazione a pressione

ridotta e si tritura l'olio ottenuto con 2 mL di etanolo, favorendo così la precipitazione di un solido giallo, che è filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

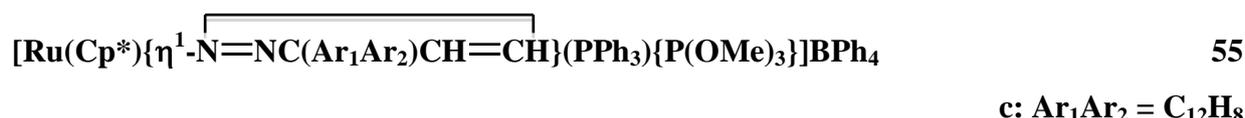
Resa ≥ 74 %

54: IR (KBr, cm⁻¹) ν_{CO} 1823, 1748 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.33–6.88 (m, 35H, Ph), 5.01 (s, 5H, Cp), 4.12 (m, CH₂ fosfito) 3.87 (t, 2H, =CH), 1.58 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.37 (d, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂ 129.95; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 168.66 (s, CO), 165–122 (m, Ph), 103.97 (s, C C₅Me₅), 65.83 (t, CH₂) 41.8 (d, =CH), 16.07 (s, CH₃ fosfito), 8.64 (s, CH₃ C₅Me₅). Λ_M = 57.3 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **54** (C₅₀H₆₇BO₉P₂Ru, 985.89):

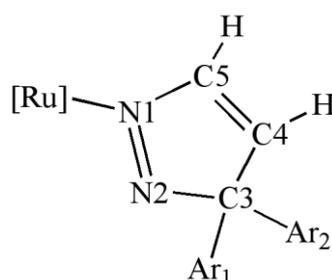
Calcolata: C, 60.91; H, 6.85.

Trovata: C, 60.86; H, 6.90.



La soluzione ottenuta sciogliendo 0.1 mmol dell'appropriato diazoalcano complesso [Ru(Cp*){N₂CAr₁Ar₂}(PPh₃)L]BPh₄ in 8 mL di CH₂Cl₂ è agitata in atmosfera di acetilene (1 atm) per 24 ore, al termine delle quali è portata a secchezza. Triturando l'olio residuo con 2 mL di etanolo, in cui è sciolto un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.15 mmol, 0.051 g), si favorisce la precipitazione di un solido giallo, che viene filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 60 %



55c (Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 9.12 (m), 7.82–6.84 (m, 43H, Ph), 7.94 (d, 1H, H5), 6.93 (d, 1H, H4), 3.26 (m, 9H, CH₃ fosfito), 1.38 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 137.2, δ_B 46.3, J_{AB} = 63.9 Hz; Λ_M = 52.7 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **55c** (C₇₀H₆₉BN₂O₃P₂Ru (1160.14):

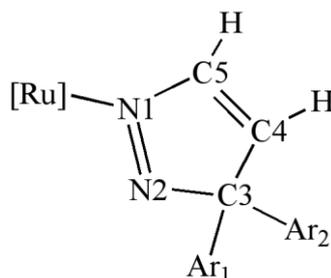
Calcolata: C, 72.47; H, 5.99; N, 2.41.

Trovata: C, 73.44; H, 5.93; N, 2.48.



c: Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈

Questo complesso è stato preparato seguendo la stessa procedura messa a punto per l'analogo complesso con leganti misti fosfina-fosfito, ma facendo reagire il diazoalcano complesso avente due leganti fosfitici, [Ru(Cp*){N₂CAr₁Ar₂}{P(OEt)₃}₂]BPh₄ (**41b**).



56c (Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈): ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 9.11 (m), 7.85–6.55 (m, 43H, Ph), 8.09 (d, 1H, H5), 6.55 (d, 1H, H4), 4.02 (m, 6H, CH₂ fosfito), 1.56 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.35 (d, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, 144.5. Λ_M = 51.8 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **56c** (C₆₁H₇₅BN₂O₃P₂Ru (1106.09):

Calcolata: C, 66.24; H, 6.83; N, 2.53.

Trovata: C, 66.21; H, 6.86; N, 2.58.



b: R = *p*-tolil



a: R = Ph



a: R = Ph

b: R = *p*-tolil



a: R = Ph

b: R = *p*-tolil

Metodo I

A 0.1 mmol dell'appropriato diazoalcano complesso, sciolte in 5 mL di CH₂Cl₂, si aggiunge un eccesso dell'opportuno alchino HC≡CR (0.15 mmol) e si mantiene poi la soluzione in agitazione per 24 ore. Una volta allontanato il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si tratta l'olio con 2 mL di etanolo, contenenti un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.15 mmol, 0.051

g). Ciò consente la formazione di un solido rosa, che viene filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa \geq 50 %

Metodo II

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.3 mmol dell'opportuno cloro complesso, $(\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\})$ **42** o $\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2$ **41**), un eccesso di alchino terminale $\text{HC}\equiv\text{CR}$ (0.9 mmol) e un leggero eccesso di NaBPh_4 (0.6 mmol, 0.205 g) sono sciolti in 10 mL di etanolo e la soluzione è lasciata agitare vigorosamente a temperatura ambiente per 24 ore. Si osserva, così, la formazione di un solido di colore rosa, che viene recuperato tramite filtrazione su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa \geq 86 %

57b (R = *p*-tolil): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1634 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.60–6.87 (m, 39H, Ph), 5.53 (dd, 1H, $=\text{CH}$), 3.38 (d, 9H, CH_3 fosfito), 1.43 (s br, 15H, CH_3 C_5Me_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 138.30, δ_{B} 50.19, J_{AB} = 63.91 Hz. Λ_{M} = 55.3 $\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **57b**: ($\text{C}_{64}\text{H}_{67}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$, 1058.04):

Calcolata: C, 72.65; H, 6.38.

Trovata: C, 72.62; H, 6.45.

58a (R = Ph): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1646 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.66–6.86 (m, 40H, Ph), 5.50 (dd, 1H, $=\text{CH}$), 3.35 (qnt, 6H, CH_2 fosfito), 1.58 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5), 1.13 (t, 9H, CH_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema AB, δ_{A} 132.6, δ_{B} 50.92, J_{AB} = 51.65 Hz. Λ_{M} = 54.2 $\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **58a**: ($\text{C}_{66}\text{H}_{71}\text{BO}_3\text{P}_2\text{Ru}$, 1086.1):

Calcolata: C, 72.99; H, 6.59.

Trovata: C, 72.94; H, 6.62.

59a (R = Ph): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1652 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.65–6.87 (m, 40H, Ph), 5.70 (t, 1H, $=\text{CH}$), 3.67 (d, 9H, CH_3 fosfito), 1.88 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema A_2 143.45. Λ_{M} = 57.3 $\Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Analisi elementare per il complesso **59a**: ($\text{C}_{48}\text{H}_{59}\text{BO}_6\text{P}_2\text{Ru}$, 905.81):

Calcolata: C, 63.65; H, 6.57.

Trovata: C, 63.68; H, 6.61.

59b (R = *p*-tolil): IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$ 1645 (m); ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.63–6.87 (m, 39H, Ph), 5.69 (t, 1H, $=\text{CH}$), 3.69 (d, 9H, CH_3 fosfito), 2.34 (s, 3H, CH_3 *p*-tolil), 1.87 (t, 15H,

CH₃ C₅Me₅); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂ 143.7; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 363.14 (t, Cα, J_{CP} = 18.7 Hz), 164–122 (m, Ph), 116.49 (s, Cβ, J_{CP} = 5.9 Hz), 105.16 (t, (s, C C₅Me₅, J_{CP} = 2.0 Hz), 54.21 (d, CH₃ fosfito), 21.23 (s, CH₃ *p*-tolil), 10.05 (s, CH₃ C₅Me₅). Λ_M = 55.8 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm⁻².

Analisi elementare per il complesso **59b**: (C₄₉H₆₁BO₆P₂Ru, 919.83):

Calcolata: C, 63.98; H, 6.68.

Trovata: C, 63.96; H, 6.72.

60a (R = Ph): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{Ru=C=C} 1647 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.65–6.88 (m, 40H, Ph), 5.60 (t, 1H, =CH), 4.02 (m, 6H, CH₂ fosfito), 1.87 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅) 1.31 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂ 137.2. Λ_M = 56.1 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm⁻².

Analisi elementare per il complesso **60a**: (C₅₄H₇₁BO₆P₂Ru, 989.97):

Calcolata: C, 65.52; H, 7.23.

Trovata: C, 65.58; H, 7.19.

60b (R = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{Ru=C=C} 1640 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.50–6.87 (m, 39H, Ph), 5.59 (t, 1H, =CH), 4.03–3.95 (m, 6H, CH₂ fosfito), 2.34 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil) 1.87 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.31 (t, 9H, CH₃); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂ 137.54. Λ_M = 54.6 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm⁻².

Analisi elementare per il complesso **60b**: (C₅₅H₇₃BO₆P₂Ru, 1003.99):

Calcolata: C, 65.80; H, 7.33.

Trovata: C, 65.84; H, 7.28.

[Ru(Cp*)(N≡CCH₂R){P(OEt)₃]₂]BPh₄

61

b: R = *p*-tolil

A 0.1 mmol dell'appropriato vinilidene complesso (**59-60**), sciolte in 5 mL di CH₂Cl₂, è aggiunto un eccesso (0.2 mmol) dell'opportuna idrazina R'NHNH₂ (R' = H, Me, Ph). La soluzione è quindi agitata per 30 minuti, al termine dei quali il solvente è allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio residuo è tritato con 2 mL di etanolo contenenti NaBPh₄ (0.1 mmol, 0.034 g), fino a che si osserva la lenta precipitazione di un solido di colore giallo, che è filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa ≥ 60 %

61b (R = *p*-tolil): IR (KBr, cm⁻¹) ν_{C=N} 2258 (w); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.50–6.87 (m, 24H, Ph), 3.89 (m, 12H, CH₂ fosfito), 3.75 (s br, 2H, ≡CCH₂), 2.36 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.68 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.25 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂

145.19. $\Lambda_M = 53.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **61b** ($\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{BNO}_6\text{P}_2\text{Ru}$, 1019.01):

Calcolata: C, 64.83; H, 7.32; N, 1.37.

Trovata: C, 64.84; H, 7.28; N, 1.43.

[Ru(Cp*)(CO){P(OEt)₃]₂]BPh₄

62

Un eccesso di acqua (5.0 mmol) è aggiunto a 0.1 mmol di vinilidene complesso [Ru(Cp*)(=C=C(H)R){P(OMe)₃]₂]BPh₄ sciolte in 5 mL di acetone. La miscela è lasciata agitare per 24 ore e successivamente portata a secchezza. L'olio ottenuto è trattato con etanolo (2 mL) in cui è sciolto un leggero eccesso di NaBPh₄ per favorire la precipitazione di un solido, che è filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH.

Resa $\geq 68 \%$

62: IR (KBr, cm^{-1}) ν_{CO} 1975 (s); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) δ 7.48–6.87 (m, 20H, Ph), 4.01 (m, 15H, CH₂ fosfito), 1.88 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.34 (t, 18H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 0 °C) sistema A₂ 138.82. $\Lambda_M = 53.9 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **62** ($\text{C}_{47}\text{H}_{65}\text{BO}_7\text{P}_2\text{Ru}$, 915.84)

Calcolata: C, 61.64; H, 7.15.

Trovata: C, 61.62; H, 7.19.

[Ru(Cp*)(C \equiv CR){P(OEt)₃]₂]BPh₄

63

b: R = *p*-tolil

Una soluzione in CH₂Cl₂ (5 mL) contenente 0.1 mmol del complesso [Ru(Cp*)(=C=C(H)R){P(OMe)₃]₂]BPh₄, e un eccesso di isopropilammina (0.3 mmol) è posta sotto vigorosa agitazione per un'ora, al termine della quale si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta. L'olio risultante è triturato con 2 mL di etanolo contenenti un leggero eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Si forma in questo modo un precipitato giallo che viene filtrato su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa $\geq 35 \%$

63b (R = *p*-tolil); IR(KBr, cm^{-1}) 2078 (m); ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ 7.50–7.05 (m, 24H, Ph), 4.07 (m, 12H, CH₂ fosfito), 2.25 (s, 3H, CH₃ *p*-tolil), 1.80 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.19 (t, 9H, CH₃ fosfito); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema A₂, δ 157.45. $\Lambda_M = 54.6 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **63b** (C₅₅H₇₂BO₆P₂Ru, 1002,99)

Calcolata: C, 65.86; H, 7.24.

Trovata: C, 65.84; H, 7.28.

[Ru(Cp*)(η²-NH=NH)(PPh₃)₂{P(OMe)₃}]BPh₄ **64**

[Ru(Cp*)(η²-NH=NH)(PPh₃)₂{P(OEt)₃}]BPh₄ **65**

In un pallone a tre colli da 25 mL, 0.1 mmol di diazoalcano complesso [Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)₂{P(OR)₃}]BPh₄ sono sciolte in 10 di CH₂Cl₂ e si aggiunge poi un eccesso di acqua (0.5 mmol, 9 μL). La soluzione è posta sotto vigorosa agitazione per 24 ore e poi portata a secchezza. Triturando con 2 mL di alcol l'olio residuo si osserva la lenta separazione di un solido di colore giallo-arancio, che è recuperato mediante filtrazione su gooch, seccato sottovuoto e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa ≥ 85 %

64: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.43, 7.31 (br), 7.02, 6.87 (t) (35H, Ph), 3.58 (d, 9H, CH₃ fosfito), 1.43 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅); (-30 °C) δ: 3.92 (br, 2H, =NH); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 120.30, δ_B 37.33, J_{AB} = 90.41 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165-119 (m, Ph), 108.84 (s, C₅Me₅), 55.72 (d, CH₃ fosfito), 9.34 (s, CH₃ C₅Me₅). Λ_M = 53.6 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **64** (C₅₅H₆₁BN₂O₃P₂Ru, 971.91):

Calcolata: C, 67.97; H, 6.33; N, 2.88.

Trovata: C, 67.82; H, 6.40; N, 2.78.

65: ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 7.46, 7.31 (br), 7.02, 6.87 (t) (35H, Ph), 4.02 (m, 6H, CH₂), 1.43 (t, 15H, CH₃ C₅Me₅), 1.08 (t, 9H, CH₃ fosfito); (-30 °C) δ: 4.73 (br, 2H, =NH); ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) sistema AB, δ_A 115.11, δ_B 37.71, J_{AB} = 91.02 Hz; ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 20 °C) δ: 165-122 (m, Ph), 108.68 (s, C₅Me₅), 65.31 (d, CH₂), 15.97 (d, CH₃ fosfito), 9.38 (s, CH₃ C₅Me₅). Λ_M = 55.3 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm².

Analisi elementare per il complesso **65** (C₅₈H₆₇BN₂O₃P₂Ru, 1013.99):

Calcolata: C, 68.70; H, 6.66; N, 2.76.

Trovata: C, 68.62; H, 6.77; N, 2.64.

[Ru(Cp*)(η²-¹⁵NH=NH)(PPh₃)₂{P(OR)₃}]BPh₄ **64a₁**

[Ru(Cp*)(η²-¹⁵NH=NH)(PPh₃)₂{P(OEt)₃}]BPh₄ **65a₁**

I complessi marcati sono stati sintetizzati in un unico step, facendo reagire il cloro complesso $\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}$, sciolto in etanolo, prima con etildiazoacetato marcato, $^{15}\text{NNC}(\text{H})\text{COOEt}$, e successivamente con H_2O , come descritto di seguito.

A una soluzione in etanolo (5 mL) contenente 0.15 mmol del cloro complesso e un leggero eccesso di NaBPh_4 (0.3 mmol, 0.103 g) si aggiunge un eccesso (0.45 mmol, 48 μL) di diazoalcano marcato, e si lascia in agitazione per 15 ore. A questo punto si aggiungono un eccesso di acqua (0.75 mmol, 14 μL) e 5 mL di CH_2Cl_2 e la miscela è posta ad agitare per altre 15 ore. Una volta rimosso il solvente per evaporazione a pressione ridotta, si tritura l'olio ottenuto con 2 mL di etanolo. Il raffreddamento della soluzione a $-25\text{ }^\circ\text{C}$, permette la precipitazione di un solido giallo-arancio, che viene filtrato su gooch, essiccato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 45\%$

64a₁ (R = Me): ^{15}N NMR (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) δ : -210.9 (dm), $1J_{15\text{N}}\text{H} = 92.0\text{ Hz}$.

65a₁ (R = Et): ^{15}N NMR (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) sistema NXYAB (N = ^{15}N ; X, Y = ^1H ; A, B = ^{31}P), $\delta_{\text{N}} -211.1$, $J_{\text{NX}} = 92.4$, $J_{\text{NY}} = 2.7$, $J_{\text{NA}} = 3.7$, $J_{\text{NB}} = 0.9$, $J_{\text{XY}} = 17.0$, $J_{\text{XA}} = 3.0$, $J_{\text{XB}} = 6.6$, $J_{\text{YA}} = 3.0$, $J_{\text{YB}} = 1.0$, $J_{\text{AB}} = 90.87\text{ Hz}$; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) sistema ABN, $\delta_{\text{A}} 115.3$, $\delta_{\text{B}} 37.9$, $J_{\text{AB}} = 90.9$, $J_{\text{AN}} = 3.7$, $J_{\text{BN}} = 0.9\text{ Hz}$.

[Ru(Cp*)(η^2 -NH=NH){P(OMe)₃]₂]BPh₄ 66

[Ru(Cp*)(η^2 -NH=NH){P(OEt)₃]₂]BPh₄ 67

I complessi diazenici aventi due leganti fosfitici sono stati sintetizzati seguendo la stessa procedura usata per i corrispondenti complessi con leganti misti fosfina e fosfito, facendo però reagire il diazoalcano complesso di partenza $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]\text{BPh}_4$ (**41**) con acqua per 48 ore.

Resa $\geq 40\%$

66: ^1H NMR (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 7.64-6.86 (m, 20H, Ph), 3.65 (t, 18H, CH_3 fosfito), 1.66 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) sistema A_2 , $\delta 153.01$. $\Lambda_{\text{M}} = 56.2\text{ }\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **66** ($\text{C}_{40}\text{H}_{55}\text{BN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}$, 833.70):

Calcolata: C, 57.63; H, 6.65; N, 3.36.

Trovata: C, 57.68; H, 6.60; N, 3.38.

67: ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) δ : 7.65-6.81 (m, 20H, Ph), 4.09 (m, 6H, CH_2 fosfito), 1.64 (t, 15H, CH_3 C_5Me_5), 1.27 (t, 9H, CH_3 fosfito); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) sistema A_2 , δ 150.21. $\Lambda_{\text{M}} = 53.2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Analisi elementare per il complesso **67** ($\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{BN}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Ru}$, 917.86):

Calcolata: C, 60.19; H, 7.36; N, 3.05.

Trovata: C, 60.22; H, 7.31; N, 2.99.

2.7 Determinazioni cristallografiche dei complessi

I dati cristallografici sono stati ottenuti utilizzando due diversi diffrattometri.

Per i complessi **3b**, **6c**, **17**, **22** e **24c** è stato utilizzato un diffrattometro Bruker Smart 1000 CCD, usando una radiazione Mo-K α con $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ e i dati di assorbimento sono stati corretti per Lorentz e per gli effetti di polarizzazione. Per la raccolta dei dati, l'indicizzazione delle riflessioni e per la determinazione dei parametri del reticolo è stato utilizzato il software SMART¹¹.

I dati cristallografici dei complessi **19b**, **30a**, **36**, **47c**, **64** e **67** sono stati, invece, ottenuti con un detector Bruker Smart 6000 CCD, con una radiazione Cu-K α pari a 1.54178 \AA , generata da una sorgente micro focale Incoatec, equipaggiata con lenti Incoatec Quazar MX. In questo caso è stato utilizzato il software APEX2¹² per la raccolta dei dati, l'indicizzazione delle riflessioni e la determinazione dei parametri del reticolo.

Per tutte le strutture riportate (**3b**, **6c**, **17**, **19b**, **22**, **24c**, **30a**, **36**, **47c**, **64** e **67**) sono stati, inoltre, usati i programmi SAINT¹³, per l'integrazione dell'intensità delle riflessioni e l'ordine di grandezza, e SADABS¹⁴, per la correzione di assorbimento.

I calcoli cristallografici sono stati eseguiti con il programma Oscale¹⁵ e le strutture sono state rifinite mediante il metodo dei minimi quadrati della matrice completa sui valori di F^2 ¹⁶. In particolare, la struttura del complesso **3b** è stata risolta con SIR2004¹⁷ del pacchetto WingX¹⁸, la struttura di **24** usando SUPERFLIP¹⁹, le strutture dei complessi **17**, **30a**, **47c**, **64** e **67** con il metodo diretto e quelle di **6c**, **19b**, **22** e **36** con il metodo Patterson¹⁶.

Gli atomi diversi dall'idrogeno sono stati rifiniti con i parametri di correzione anisotropica, mentre gli atomi di idrogeno sono stati inclusi nella posizione ideale e rifiniti con i parametri di spostamento isotropico. Delle eccezioni a questo sono rappresentate dagli idrogeni dell'anidride maleica (complesso **22**) e del 3H-pirazolo **6c**, che sono stati localizzati e perfezionati con i parametri di spostamento isotropico, e da quelli del legante diazenico dei complessi **64** e **67**, che sono stati calcolati mediante DFIX 23.

Tabella 2.1: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **3b**.

| | |
|---------------------|--|
| Identification code | [Ru(Cp){N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -toli)}(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄ 3b |
| Empirical formula | C ₆₇ H ₆₆ B N ₂ O ₃ P ₂ Ru |
| Formula weight | 1121.04 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |

| | |
|--------------------------------------|---|
| Space group | $P2_1/n$ |
| Unit cell dimensions | $a = 15.4761(16) \text{ \AA}$ $b = 18.1045(19) \text{ \AA}$ $c = 22.291(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 109.305(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | $5894.3(11) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.263 Mg/m^3 |
| Absorption coefficient | 0.367 mm^{-1} |
| F(000) | 2340 |
| Crystal size | $0.36 \times 0.33 \times 0.32 \text{ mm}$ |
| Θ range for data collection | 1.41 to 28.03° . |
| Index ranges | $-20 \leq h \leq 19$ $-22 \leq k \leq 23$ $-25 \leq l \leq 29$ |
| Reflections collected | 38657 |
| Independent reflections | 14067 [R(int) = 0.1031] |
| Reflections observed ($>2\sigma$) | 5259 |
| Data Completeness | 0.985 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.4309 and 0.3746 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 14067 / 0 / 700 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 0.955 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0550$ $wR_2 = 0.1247$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.2084$ $wR_2 = 0.1898$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.509 and $-0.633 \text{ e.\AA}^{-3}$ |

Tabella 2.2: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **6c**.

| | |
|---------------------|---|
| Identification code | $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\overline{\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2\text{CH}_2}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ 6c |
| Empirical formula | $\text{C}_{66} \text{H}_{63} \text{B} \text{Cl}_2 \text{N}_2 \text{O}_3 \text{P}_2 \text{Ru}$ |

| | |
|-----------------------------------|--|
| Formula weight | 1176.90 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 |
| Unit cell dimensions | $a = 12.3858(16)$ Å $b = 14.1762(19)$ Å $c = 18.603(3)$ Å $\alpha = 102.032(2)^\circ$ $\beta = 109.350(2)^\circ$ $\gamma = 96.688(2)^\circ$ |
| Volume | 2952.5(7) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.324 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.458 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1220 |
| Crystal size | 0.45 x 0.11 x 0.09 mm |
| Θ range for data collection | 1.50 to 28.07 °. |
| Index ranges | -16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 17 -24 ≤ l ≤ 24 |
| Reflections collected | 28046 |
| Independent reflections | 13968 [R(int) = 0.0399] |
| Reflections observed (>2σ) | 8359 |
| Data Completeness | 0.973 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7456 and 0.6890 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 13968 / 0 / 702 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.003 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0519 wR ₂ = 0.1194 |
| R indices (all data) | R ₁ = 0.1088 wR ₂ = 0.1483 |

Largest diff. peak and hole 0.944 and -0.627 e.Å⁻³

Tabella 2.3: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **17**

| | |
|--------------------------------|---|
| Identification code | [Ru(Cp)(η ² -CH ₃ CH=CH ₂)(PPh ₃)L]BPh ₄ 17 |
| Empirical formula | C ₅₃ H ₅₅ B O ₃ P ₂ Ru |
| Formula weight | 913.79 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 |
| Unit cell dimensions | a = 12.2275(19) Å b = 13.605(2) Å c = 14.800(2) Å α = 76.856(3)° β = 85.456(3)° γ = 74.283(3)° |
| Volume | 2307.6(6) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.315 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.451 mm ⁻¹ |
| F(000) | 952 |
| Crystal size | 0.46 x 0.44 x 0.14 mm |
| Θ range for data collection | 1.41 to 28.02° |
| Index ranges | -16 ≤ h ≤ 15 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 19 |
| Reflections collected | 21906 |
| Independent reflections | 10866 [R(int) = 0.0307] |
| Reflections observed (>2σ) | 6511 |
| Data Completeness | 0.973 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7456 and 0.6906 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 10866 / 0 / 545 |

| | |
|--------------------------------------|--|
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.030 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0660$ $wR_2 = 0.1555$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.1189$ $wR_2 = 0.1886$ |
| Largest diff. peak and hole | 3.310 and $-0.935 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ |

Tabella 2.4: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **19b**.

| | |
|------------------------------------|--|
| Identification code | $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\overline{\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{N}(\text{H})}\}\text{PPh}_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ |
| | 19b |
| Empirical formula | $\text{C}_{67} \text{H}_{64} \text{B} \text{N}_3 \text{O}_3 \text{P}_2 \text{Ru}$ |
| Formula weight | 1133.03 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 1.54178 \AA |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | $P\bar{1}$ |
| Unit cell dimensions | $a = 13.2351(5) \text{ \AA}$ $b = 13.9082(5) \text{ \AA}$ $c = 16.4809(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.2064(15)^\circ$ $\beta = 79.1701(11)^\circ$ $\gamma = 75.3412(12)^\circ$ |
| Volume | $2882.72(18) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.305 Mg/m^3 |
| Absorption coefficient | 3.108 mm^{-1} |
| F(000) | 1180 |
| Crystal size | 0.357 x 0.238 x 0.052 mm |
| Θ range for data collection | 2.73 to 68.26° . |
| Index ranges | $-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$ |
| Reflections collected | 80446 |
| Independent reflections | 10159 $[\text{R}(\text{int}) = 0.0480]$ |

| | |
|--------------------------------------|--|
| Reflections observed ($>2\sigma$) | 9599 |
| Data Completeness | 0.963 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7531 and 0.4850 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 10159 / 0 / 720 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.050 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0336$ $wR_2 = 0.0942$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0351$ $wR_2 = 0.0957$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.752 and $-0.277 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ |

Tabella 2.5: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **22**.

| | |
|------------------------|---|
| Identification code | $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-}\overline{\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ 22 |
| Empirical formula | $\text{C}_{54}\text{H}_{51} \text{ B O}_6\text{P}_2 \text{ Ru}$ |
| Formula weight | 969.77 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 \AA |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | $P2_1/c$ |
| Unit cell dimensions | $a = 14.217(4) \text{\AA}$ $b = 10.072(3) \text{\AA}$ $c = 32.501(8) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.352(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | $4646(2) \text{\AA}^3$ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.386 Mg/m^3 |
| Absorption coefficient | 0.458 mm^{-1} |
| F(000) | 2008 |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Crystal size | 0.30 x 0.08 x 0.04 mm |
| Θ range for data collection | 1.26 to 25.06°. |
| Index ranges | -16 ≤ h ≤ 16 -11 ≤ k ≤ 11 -38 ≤ l ≤ 38 |
| Reflections collected | 33313 |
| Independent reflections | 8203 [R(int) = 0.1038] |
| Reflections observed (>2σ) | 4183 |
| Data Completeness | 0.998 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7452 and 0.6064 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 8203 / 0 / 588 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.027 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0520 wR ₂ = 0.1101 |
| R indices (all data) | R ₁ = 0.1454 wR ₂ = 0.1574 |
| Largest diff. peak and hole | 0.642 and -0.663 e.Å ⁻³ |

Tabella 2.6: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **24c**.

| | |
|----------------------|---|
| Identification code | $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}=\text{CH}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ 24c |
| Empirical formula | C ₆₆ H ₆₁ B Cl ₂ N ₂ O ₃ P ₂ Ru |
| Formula weight | 1174.89 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 |
| Unit cell dimensions | a = 12.388(7) Å b = 14.122(8) Å |

| | |
|--------------------------------------|--|
| | $c = 18.608(11) \text{ \AA}$ |
| | $\alpha = 101.553(10)^\circ$ |
| | $\beta = 109.251(11)^\circ$ |
| | $\gamma = 96.707(12)^\circ$ |
| Volume | $2952(3) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.322 Mg/m^3 |
| Absorption coefficient | 0.458 mm^{-1} |
| F(000) | 1216 |
| Crystal size | 0.34 x 0.20 x 0.14 mm |
| Θ range for data collection | 1.50 to 25.25°. |
| Index ranges | $-14 \leq h \leq 14$ $-16 \leq k \leq 16$ $-22 \leq l \leq 21$ |
| Reflections collected | 22578 |
| Independent reflections | 10426 [R(int) = 0.0432] |
| Reflections observed ($>2\sigma$) | 6958 |
| Data Completeness | 0.974 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7452 and 0.6794 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 10426 / 0 / 697 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.004 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0470$ $wR_2 = 0.1039$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0888$ $wR_2 = 0.1268$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.796 and $-0.643 \text{ e.\AA}^{-3}$ |

Tabella 2.7: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **30a**.

| | |
|---------------------|---|
| Identification code | [Ru(Cp)(N≡CCH ₂ Ph)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄ 30a |
| Empirical formula | C ₆₁ H ₆₂ B N O ₃ P ₂ Ru |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Formula weight | 1030.94 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | $P2_1/n$ |
| Unit cell dimensions | $a = 17.8368(8)$ Å $b = 13.1629(6)$ Å $c = 24.6728(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 110.6802(16)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 5419.5(4) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.264 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 3.241 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2152 |
| Crystal size | 0.203 x 0.085 x 0.082 mm |
| Theta range for data collection | 2.66 to 68.11°. |
| Index ranges | $-20 \leq h \leq 20$ $-14 \leq k \leq 15$ $-29 \leq l \leq 29$ |
| Reflections collected | 115822 |
| Independent reflections | 9391 [R(int) = 0.0609] |
| Reflections observed (>2σ) | 8150 |
| Data Completeness | 0.949 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7530 and 0.5379 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 9391 / 0 / 625 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.101 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | $R_1 = 0.0384$ $wR_2 = 0.1049$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0433$ |

| | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| | $wR_2 = 0.1084$ |
| Largest diff. peak and hole | 0.935 and -0.381 e.Å ⁻³ |

Tabella 2.8: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **36**.

| | |
|---------------------------------|--|
| Identification code | [Ru(Cp){ $\overline{=CC(COOMe)C(H)C(H)C(OMe)O}$ }(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄ |
| | 36 |
| Empirical formula | C ₅₈ H ₅₇ B O ₇ P ₂ Ru |
| Formula weight | 1039.86 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 |
| Unit cell dimensions | a = 10.9219(8) Å b = 14.7181(11) Å c = 16.2149(12) Å α = 81.410(4)° β = 87.130(4)° γ = 87.354(3)° |
| Volume | 2572.1(3) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.343 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 3.474 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1080 |
| Crystal size | 0.140 x 0.096 x 0.051 mm |
| Theta range for data collection | 2.76 to 67.88°. |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 19 |
| Reflections collected | 62732 |
| Independent reflections | 9003 [R(int) = 0.0805] |
| Reflections observed (>2σ) | 7766 |
| Data Completeness | 0.963 |

| | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.6970 and 0.5239 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Data / restraints / parameters | 9003 / 0 / 627 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.034 |
| Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0497$ $wR_2 = 0.1305$ |
| R indices (all data) | $R_1 = 0.0577$ $wR_2 = 0.1399$ |
| Largest diff. peak and hole | 1.294 and -0.311 e. \AA^{-3} |

Tabella 2.9: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **47c**.

| | |
|---------------------------------|---|
| Identification code | [Ru(Cp*){N ₂ C(C ₁₂ H ₈)}{P(OEt) ₃] ₂]BPh ₄ 47c |
| Empirical formula | C ₅₉ H ₇₃ B N ₂ O ₆ P ₂ Ru |
| Formula weight | 1080.01 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 1.54178 \AA |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | $P2_1/c$ |
| Unit cell dimensions | $a = 13.7683(10) \text{\AA}$ $b = 21.0912(18) \text{\AA}$ $c = 19.7024(14) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.161(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume | 5706.3(8) \AA^3 |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.257 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 3.142 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2272 |
| Crystal size | 0.124 x 0.118 x 0.037 mm |
| Theta range for data collection | 3.07 to 68.39°. |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Index ranges | -16 ≤ h ≤ 16 -25 ≤ k ≤ 25 -23 ≤ l ≤ 23 |
| Reflections collected | 66279 |
| Independent reflections | 10365 [R(int) = 0.0802] |
| Reflections observed (>2σ) | 7666 |
| Data Completeness | 0.989 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7531 and 0.5664 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 10365 / 0 / 651 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.041 |
| Final R indices [I > 2σ (I)] | R ₁ = 0.0484 wR ₂ = 0.1267 |
| R indices (all data) | R ₁ = 0.0693 wR ₂ = 0.1423 |
| Largest diff. peak and hole | 0.806 and -0.613 e.Å ⁻³ |

Tabella 2.10: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **64**.

| | |
|----------------------|--|
| Identification code | [Ru(Cp)(η ² NHNH ₂)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄ 64 |
| Empirical formula | C ₅₆ H ₆₃ B Cl ₂ N ₂ O ₃ P ₂ Ru |
| Moiety formula | C ₃₁ H ₄₂ N ₂ O ₃ P ₂ Ru, C ₂₄ H ₂₀ B, C H ₂ Cl ₂ |
| Formula weight | 1056.80 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Unit cell dimensions | a = 12.9766(5) Å b = 18.2347(7) Å c = 23.2723(8) Å α = 90° β = 102.9579(13)° γ = 90° |

| | |
|-----------------------------------|---|
| Volume | 5366.6(3) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.308 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 4.183 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2200 |
| Crystal size | 0.292 x 0.156 x 0.130 mm |
| Theta range for data collection | 3.11 to 67.69 °. |
| Index ranges | -15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 21 -27 ≤ l ≤ 27 |
| Reflections collected | 39829 |
| Independent reflections | 9475 [R(int) = 0.0538] |
| Reflections observed (>2σ) | 7856 |
| Data Completeness | 0.976 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7530 and 0.5382 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 9475 / 0 / 612 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.060 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0539 wR ₂ = 0.1494 |
| R indices (all data) | R ₁ = 0.0639 wR ₂ = 0.1587 |
| Largest diff. peak and hole | 1.304 and -0.418 e.Å ⁻³ |

Tabella 2.11: Dati cristallografici e condizioni sperimentali del complesso **67**.

| | |
|---------------------|--|
| Identification code | [Ru(Cp)(η ² -NH=NH){P(OEt) ₃ } ₂]BPh ₄ 67 |
| Empirical formula | C ₄₆ H ₆₇ B N ₂ O ₆ P ₂ Ru |
| Moiety formula | C ₂₂ H ₄₇ N ₂ O ₆ P ₂ Ru, C ₂₄ H ₂₀ B |
| Formula weight | 917.83 |
| Temperature | 296(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |

| | |
|-------------------------------------|--|
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 |
| Unit cell dimensions | a = 10.1749(9) Å b = 14.2023(12) Å c = 17.2321(13) Å α = 86.480(5)° β = 77.936(4)° γ = 84.995(5)° |
| Volume | 2423.5(4) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.258 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 3.602 mm ⁻¹ |
| F(000) | 968 |
| Crystal size | 0.132 x 0.098 x 0.041 mm |
| Θ range for data collection | 2.625 to 68.100°. |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 12 -17 ≤ k ≤ 17 -20 ≤ l ≤ 20 |
| Reflections collected | 51904 |
| Independent reflections | 8538 [R(int) = 0.1019] |
| Reflections observed (>2 σ) | 6998 |
| Data Completeness | 0.965 |
| Absorption correction | Semi-empirical from equivalents |
| Max. and min. transmission | 0.7530 and 0.3967 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 8538 / 0 / 535 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.040 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R ₁ = 0.0579 wR ₂ = 0.1464 |
| R indices (all data) | R ₁ = 0.0693 wR ₂ = 0.1564 |
| Largest diff. peak and hole | 1.299 and -0.650 e.Å ⁻³ |

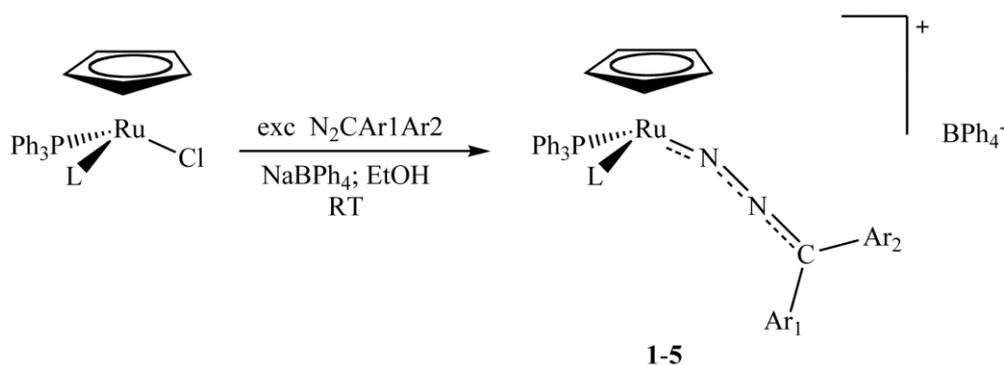
2.8 Bibliografia

1. G. Balacco, <http://www.inmr.net/>.
2. Thanks to Jesus Castro-Fojo and Soledad Garcia-Fontan, Departamento de Quimica Inorganica, Universidade de Vigo, 36200 Vigo, Spain.
3. R. Rabonowitz, J. Pellon, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4623.
4. L. I. Smith, K. L. Howard, *Organic Synthesis Collective*, **1955**.
5. N. E. Searle, *Organic Syntheses, Coll. Vol. 4*, **1963**, 424.
6. C. D. Hurd, *Inorg. Synth.*, **1939**, 1, 87.
7. A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green & Co, New York (USA), terza edizione, **1956**.
8. M. J. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.*, **1982**, 21, 79.
9. G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, G. Zanardo, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1727.
10. B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Li, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8923.
11. *SMART version 5.054, Instrument control and data collection software*; Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1997**.
12. *APEX2*; Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2007**.
13. *SAINTE version 6.01, Data Integration software package*; Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1997**.
14. G. M. Sheldrick, *SADABS, a Computer Program for Absorption Corrections.*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.
15. P. McArdle, *J. Appl. Crystallogr.*, **1995**, 28, 65–65.
16. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **2008**, A64, 112–122.
17. M.C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna *J. Appl. Cryst.* 38, (**2005**) 381-388.
18. WinGX: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (**1999**) 837–838.
19. L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.*, **2007**, 40, 786–790.

Risultati e Discussione

3.1 Preparazione di diazoalcano complessi con ciclopentadienile

Il mio lavoro di dottorato è iniziato con la preparazione di diazoalcano complessi di rutenio stabilizzati dal legante ciclopentadienilico, a partire dai cloro-complessi precursori $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$. Questi “half-sandwich” complessi reagiscono con un eccesso di diazoalcano in etanolo, in presenza di NaBPh_4 , per dare i corrispondenti diazoalcano complessi $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **1 – 5** (Schema 1)¹.



L = PPh_3 (**1**), $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**2**), $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**3**), $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ (**4**), $^t\text{BuNC}$ (**5**)
Ar 1 = Ar 2 = Ph (**a**); Ar 1 = Ph, Ar 2 = *p*-tol (**b**); Ar 1Ar 2 = C_{12}H_8 (**c**); Ar 1 = Ph, Ar 2 = PhCO (**d**).

Schema 1

La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro con il legante diazo per dare il complesso finale. La presenza nella miscela di reazione del sale NaBPh_4 risulta essere cruciale per la sintesi, in quanto labilizza il legante cloruro e ne favorisce la sostituzione.

I risultati ottenuti mostrano, inoltre, che sia il frammento bis-trifenilfosfinico che i frammenti contenenti leganti misti (fosfina-fosfito o fosfina-isonitrile) risultano essere capaci di stabilizzare diazoalcano complessi.

Questi nuovi complessi sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e si presentano come solidi di colore rosso-arancio, stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari, dove si comportano come elettroliti 1:1.

La formulazione proposta è confermata dalla spettroscopia IR ed NMR, dall'analisi elementare e, nel caso del complesso **3b**, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$, anche dalla struttura cristallina ottenuta mediante diffrazione dei raggi X (**Figura 1**).

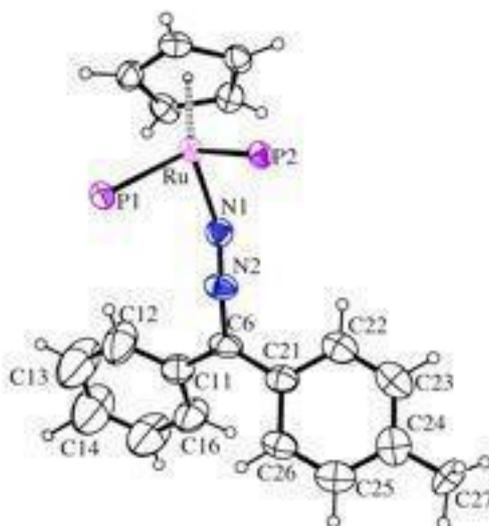


Figura 1: ORTEP del catione del complesso **3b** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$, in cui P1= $\text{P}(\text{OEt})_3$ e P2= PPh_3 .

Il complesso è costituito dall'anione BPh_4^- e dal complesso cationico di rutenio, per il quale si osserva che all'atomo del metallo centrale sono coordinati un legante ciclopentadienilico, una trifenilfosfina (P2), un trietilfosfito (P1) e un legante *p*-tolilfenilmetilendiario, legato al rutenio con l'azoto terminale. Per quest'ultimo legante ci si aspetterebbe una coordinazione lineare, ma si è in realtà osservato un leggero piegamento a livello di N1. In ogni caso, i valori degli angoli di legame permettono comunque di proporre una coordinazione lineare del diazoalcano al rutenio centrale, come è stato precedentemente riportato per un diazofluorene complesso².

Ad ulteriore conferma della coordinazione η^1 -“end-on” del diazoalcano è necessario sottolineare anche la distanza del legame N1-N2 che risulta essere intermedia tra doppio e triplo legame e solo leggermente maggiore rispetto a quella osservata per il diazofluorene complesso già citato o per arildiazonido complessi di $\text{Ru}(\text{II})$ ³.

Come già accennato, la caratterizzazione spettroscopica conferma la formulazione proposta con una geometria analoga a quella osservata anche allo stato solido. Di particolare importanza risulta essere lo spettro IR, che mostra una banda di media intensità tra 1900 e 1967 cm^{-1} , attribuita allo stiramento del gruppo $\text{N}=\text{N}$ e il cui valore conferma la presenza di diazoalcano coordinato η^1 -“end-on”.

Per i complessi contenenti il legante isonitrilico è da sottolineare anche la presenza di una banda a 2140-2130 cm^{-1} , attribuita allo stiramento del legame $\text{C}\equiv\text{N}$ (**Figura 2**).

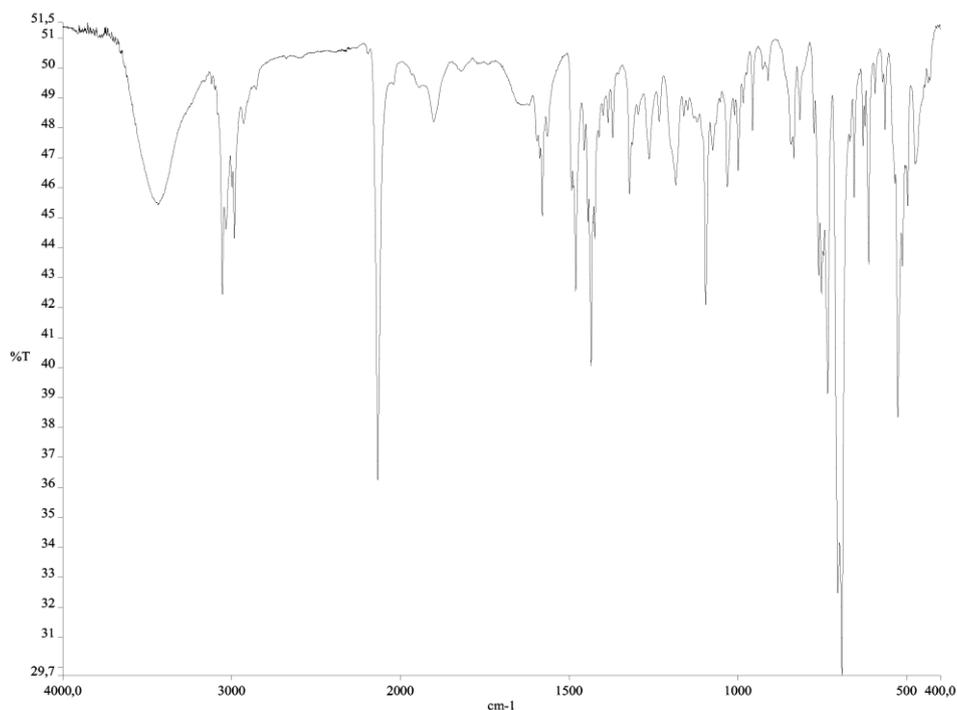
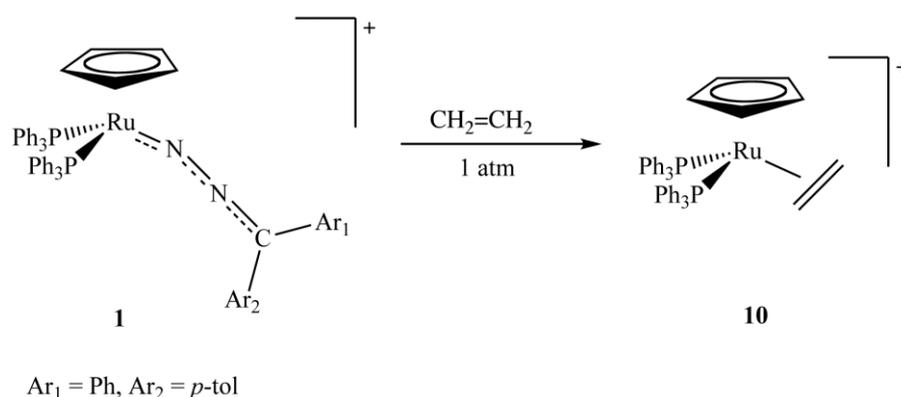


Figura 2: Spettro IR del complesso **5a** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)(^t\text{BuNC})]\text{BPh}_4$.

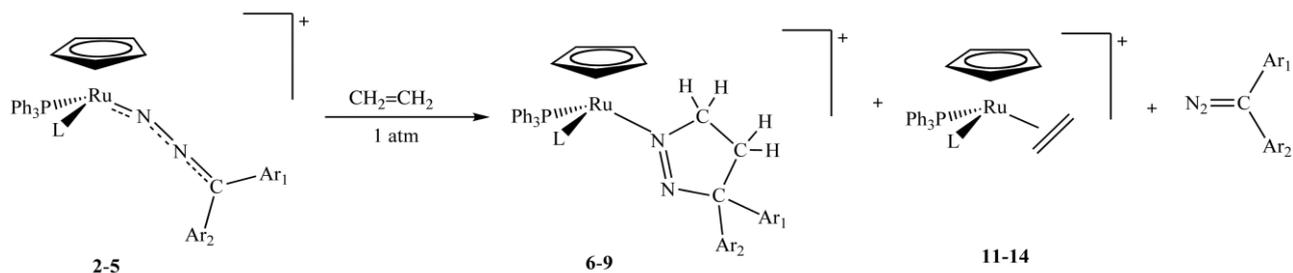
3.2 Reattività dei diazoalcano complessi con ciclopentadienile

3.2.1 Reattività con etilene

I complessi **1** – **5** sono stati posti a reagire con etilene in condizioni blande (temperatura ambiente e 1 atm) e i risultati mostrano che, mentre con il bis-trifenilfosfina complesso si ottiene esclusivamente il prodotto di sostituzione, l'etilene complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ **10** (**Schema 2**), i complessi con leganti misti fosfina-fosfito o fosfina-isonitrile formano, oltre a piccole quantità di etilene complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ (**11-14**), anche un nuovo complesso contenente il legante 4,5-diidro-3H-pirazolo, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\}](\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **6 - 9** (**Schema 3**).



Schema 2



L = P(OMe)₃ (**6**, **11**), P(OEt)₃ (**7**, **12**), PPh(OEt)₂ (**8**, **13**), ^tBuNC (**9**, **14**)
 Ar 1 = Ar₂ = Ph (**a**); Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tol (**b**); Ar₁, Ar₂ = C₁₂H₈ (**c**).

Schema 3

I due complessi sono separati allo stato solido come una miscela dalla quale, mediante cristallizzazione frazionata, si ottengono i due prodotti come solido cristallini di colore giallo-arancio.

La reazione procede con la cicloaddizione 3+2 del diazoalcano coordinato con l'etilene per formare dei nuovi complessi aventi 3H-pirazolo coordinato al centro metallico. Parallelamente a questa reazione di ciclizzazione, si osserva anche la formazione di piccole quantità di etilene complesso (**11 – 14**) ottenuto dalla sostituzione del diazoalcano coordinato da parte dell'alchene. Tale sostituzione è confermata anche dalla presenza di piccole quantità di diazoalcano libero nella miscela di reazione e questo dato, oltre a dimostrare che l'etilene va a sostituire il diazoalcano e non il ciclo pirazolico, indica inoltre che la reazione di ciclizzazione avviene solo con il diazoalcano coordinato al frammento metallico.

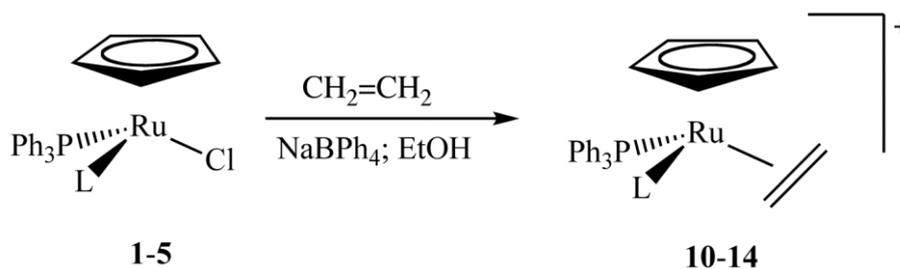
L'etilene reagisce piuttosto difficilmente con diazoalcani liberi e la reazione richiede comunque delle condizioni molto drastiche: 55 °C e 11 giorni di reazione. La coordinazione al frammento "half-sandwich" Ru(Cp)(PPh₃)L rende, invece, il diazoalcano capace di formare il corrispondente 3H-pirazolo per ciclizzazione con etilene. In particolare, abbiamo osservato che la reazione procede verso la cicloaddizione solo con i complessi aventi leganti misti fosfina-fosfito o fosfina-isonitrile, mentre il bis-trifenilfosfina complesso porta alla formazione del corrispondente etilene complesso.

L'attivazione di un diazoalcano tramite coordinazione ad un opportuno frammento metallico è già stata riportata nell'aziridinazione di immine^{3m}, catalizzata da complessi di rutenio, ma in questo caso si osserva il trasferimento di carbene all'immina.

La reazione è stata studiata con diversi diazoalcano-complessi nel tentativo di verificare l'eventuale influenza dei sostituenti del legante sulla reazione con etilene. Mentre tutti i complessi con diazoalcani disostituiti reagiscono con etilene formando il legante 3H pirazolico,

per i complessi con leganti monosostituiti abbiamo osservato solamente la reazione di sostituzione, portando alla formazione del corrispondente etilene complesso.

Nel tentativo di ottenerlo in forma pura, l'etilene complesso è stato sintetizzato anche per reazione diretta del cloro-complesso con etilene in etanolo, in presenza di sodio tetrafenilborato (**Schema 4**).



L = PPh₃ (**10**), P(OMe)₃ (**11**), P(OEt)₃ (**12**), PPh(OEt)₂ (**13**), ^tBuNC (**14**).

Schema 4

La reazione è in questo caso favorita dalla presenza nella miscela di reazione del sale NaBPh₄, che favorisce la labilizzazione del legante cloruro e la sua successiva sostituzione.

Sia i complessi contenenti 4,5-diidro-3H-pirazolo **6 - 9** che i complessi etilenici **10 - 14** sono recuperati allo stato solido come sali di tetrafenilborato e sono risultati stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici, dove si comportano come elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR ed NMR) confermano la formulazione proposta, che è stata confermata anche dalla struttura cristallina ottenuta mediante diffrazione dei raggi X per il complesso **6c** [Ru(Cp){ η^1 -N=NC(C₁₂H₈)CH₂CH₂}{P(OMe)₃}(PPh₃)]BPh₄ (**Figura 3**).

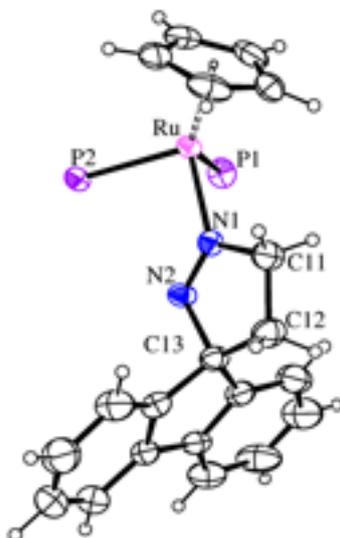


Figura 3: ORTEP del catione **6c** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, in cui
P1 = $\text{P}(\text{OMe})_3$ e P2 = PPh_3 .

La struttura mostra che il complesso è costituito da un anione tetrafenilborato e da un complesso cationico di rutenio, al quale sono coordinati un legante ciclopentadienilico, una trifenilfosfina (P2), un trimetilfosfito (P1) e il nuovo legante 4',5'-diidrospiro[fluorene-9,3'-pirazolo], che è legato al metallo tramite l'atomo di azoto. L'anello pirazolico è disposto perpendicolarmente rispetto al piano del fluorene e va sottolineato il fatto che il legame N-N risulta essere più corto di quello osservato per il complesso **3b**, indicando così la presenza di un doppio legame.

Gli spettri NMR dell' ^1H , del ^{13}C e del ^{31}P risultano essere in accordo con la struttura osservata allo stato solido. In particolare, lo spettro protonico del complesso **6c** (**Figura 4**), $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}][\text{PPh}_3]\text{BPh}_4$, accanto ai segnali dei leganti ancillari (Cp, trifenilfosfina, fosfito e gruppo fluorenilico) mostra un tripletto a circa 2.22 ppm e un multipletto a 4.83 ppm, che in un esperimento COSY risultano essere correlati tra loro. Questi segnali sono attribuiti rispettivamente ai protoni H4 e H5 del ciclo pirazolico coordinato al metallo e risultano essere sdoppiati a causa dell'accoppiamento con i diversi nuclei di fosforo.

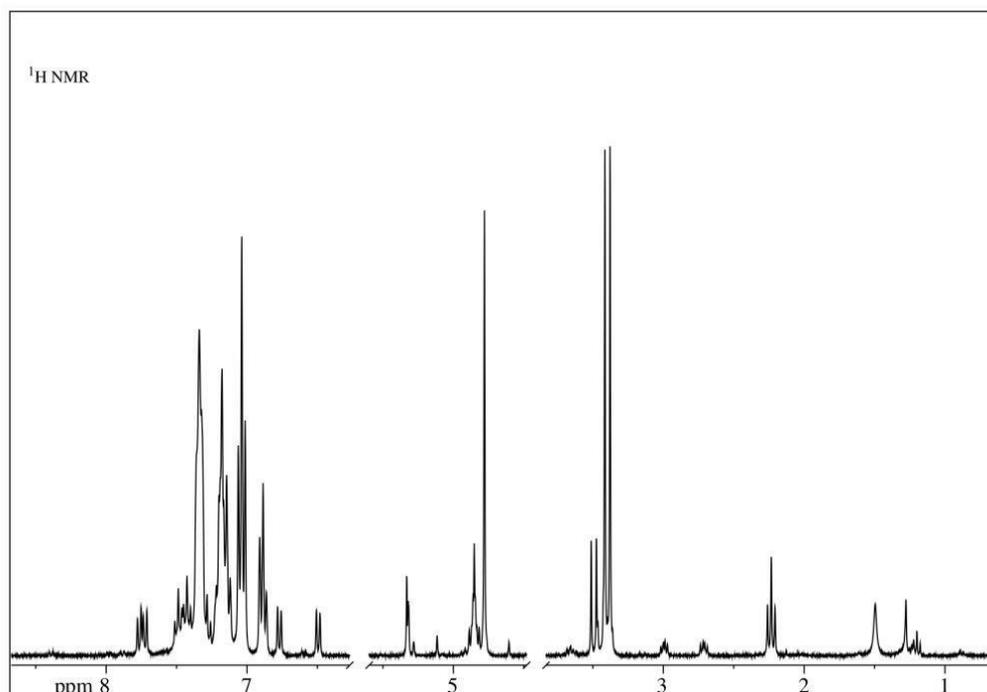


Figura 4: Spettro ^1H NMR del complesso **6c**



Nello spettro disaccoppiato del ^{13}C possiamo osservare, accanto ai segnali dei leganti ancillari (Cp, PPh_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$ e fluorene) i segnali degli atomi di carbonio del ciclo pirazolico C3, C4 e C5 rispettivamente a 98.32, 89.95 e 30.59 ppm. Gli spettri HMQC e HMBC confermano le attribuzioni e la formula proposta, grazie alla correlazione dei segnali di C4 e C5 con i protoni H4 ed H5 e di C3 con i protoni fenilici. Anche lo spettro del ^{31}P (**Figura 5**) conferma la formulazione proposta e osservata allo stato solido, grazie alla presenza di un quartetto AB dovuto ai due diversi nuclei di fosforo della fosfina e del fosfito.

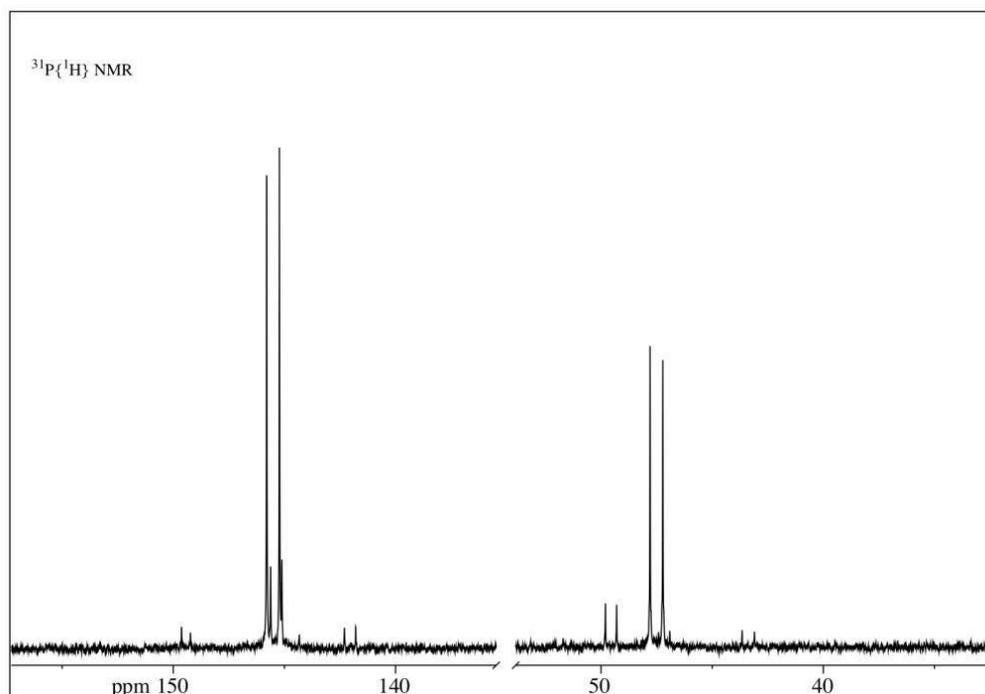


Figura 5: Spettro ^{31}P NMR del complesso **6c**



Per gli spettri dei complessi 3H-pirazolici $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\overline{\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CH}_2\text{CH}_2}\}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$ (**6b-9b**), ottenuti dalla cicloaddizione del fenil,*p*-tolildiazometano complesso con etilene, lo spettro del ^{31}P mostra, invece, due multipletti AB, dovuti alla presenza di due diastereoisomeri. Questi complessi contengono, infatti, due stereocentri, il rutenio e il carbonio C3 dell'eterociclo, responsabili della presenza di due set di segnali per i nuclei dei vari leganti. Anche lo spettro protonico evidenzia la presenza di due

diastereoisomeri, mostrando due singoletti sia per il Cp che per i gruppi metilici del sostituito *p*-tolil e due multipletti parzialmente sovrapposti a 4.43 e 2.22 ppm, attribuibili ai protoni H4 e H5. Anche il complesso **9b**, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CH}_2\text{CH}_2}\}(\text{PPh}_3)(t\text{BuNC})]\text{BPh}_4$, è stato ottenuto come una miscela di due diastereoisomeri, come confermato dagli spettri protonico e del fosforo, che mostrano anche in questo caso due set di segnali. Lo spettro ^1H mostra, inoltre, un singoletto a 1.29 ppm, attribuito ai gruppi metilici del sostituito dell'isonitrile, il cui stretching è responsabile, nello spettro IR di una banda di media intensità a 2123 cm^{-1} .

Per quanto riguarda, invece, i complessi etilenici **10-14**, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, negli spettri protonici (**Figura 6**) possiamo osservare i segnali dei protoni ciclopentadienilici, della trifenilfosfina, dei fosfiti e dell'anione tetrafenilborato. È da sottolineare, però, la presenza di un tripletto a 2.77 ppm per il complesso **10** ($\text{L} = \text{PPh}_3$) e di due multipletti a 3.07-2.99 e 2.71-2.65 ppm per i complessi con leganti misti fosfina fosfito (**11-13**). Questi segnali sono attribuiti ai protoni dell'etilene, che danno luogo a due multipletti, nel caso dei complessi con leganti misti, perché, essendo il rutenio uno stereocentro, sono a due a due magneticamente equivalenti e accoppiano con i nuclei di fosforo di fosfina e fosfito. Nel tentativo di ottenere una maggiore risoluzione, abbiamo registrato lo spettro protonico a temperatura variabile, ma anche a $-90\text{ }^\circ\text{C}$ i segnali dell'etilene indicano ancora una certa rotazione del legante. Lo spettro protonico registrato a temperatura ambiente può essere comunque simulato con un sistema di tipo ABCDXY ($\text{X}, \text{Y} = {}^{31}\text{P}$) (**Figura 7**) e l'accordo tra lo spettro simulato e quello sperimentale conferma l'attribuzione proposta, che è ulteriormente supportata dallo spettro omocorrelato COSY, che mostra la correlazione tra i due multipletti dei protoni etilenici.

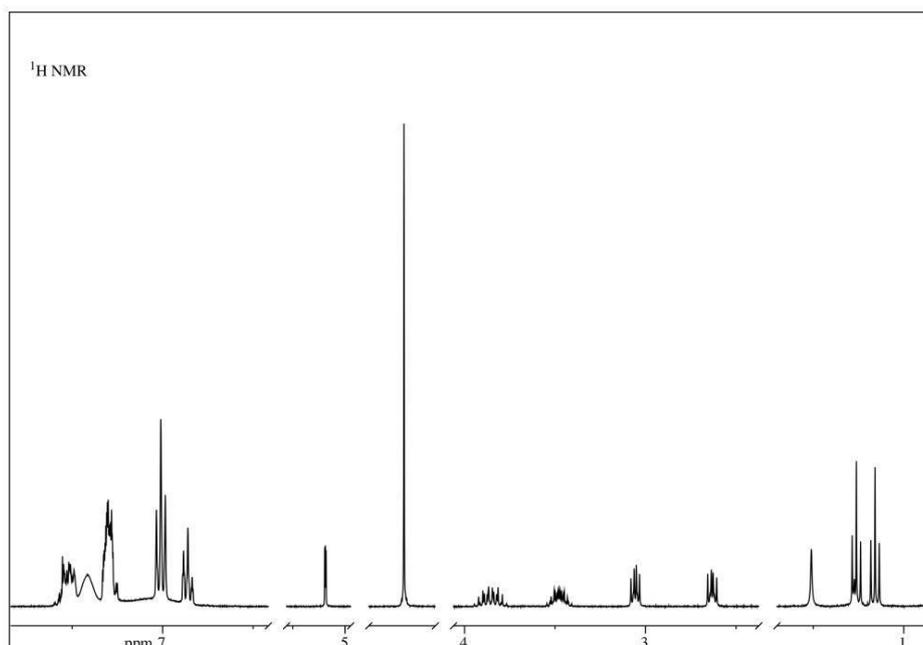


Figura 6: Spettro ^1H NMR del complesso **13** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}\text{BPh}_4]$.

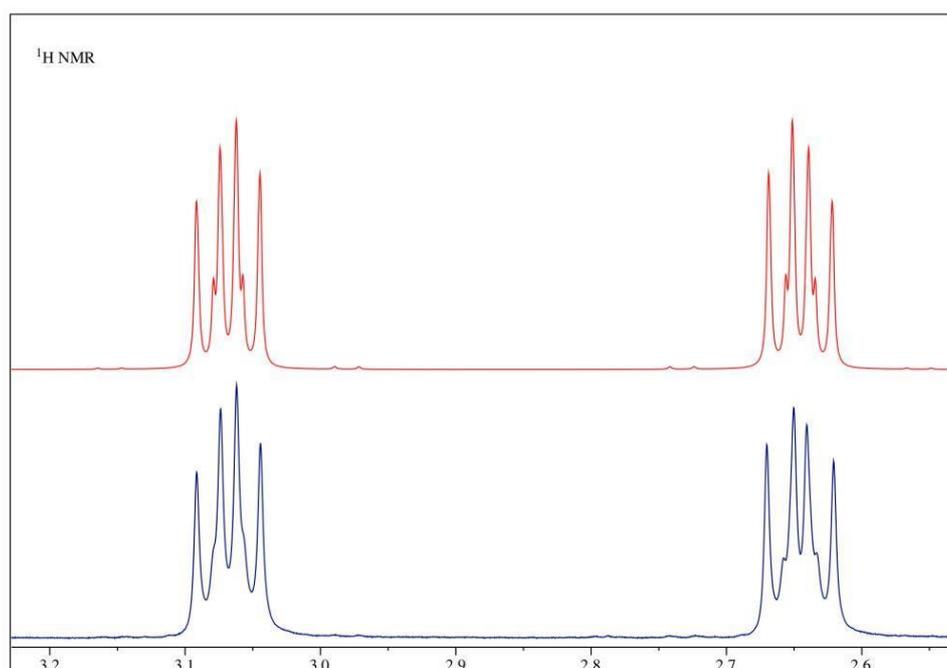


Figura 7: Spettro ^1H NMR simulato e sperimentale del complesso **13** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}\text{BPh}_4]$.

La formulazione proposta per i complessi **10-14** è confermata anche dallo spettro del ^{31}P , che si presenta come un singoletto per il complesso **10** e come un quartetto AB per i complessi **11-14**, e dallo spettro del ^{13}C . In quest'ultimo possiamo osservare, in particolare, i segnali dei C dell'etilene che per i complessi con leganti misti danno un doppietto a 38.25-

40.80 ppm (**Figura 8**), mentre per il complesso con due leganti fosfinici un singoletto a 43.59 ppm.

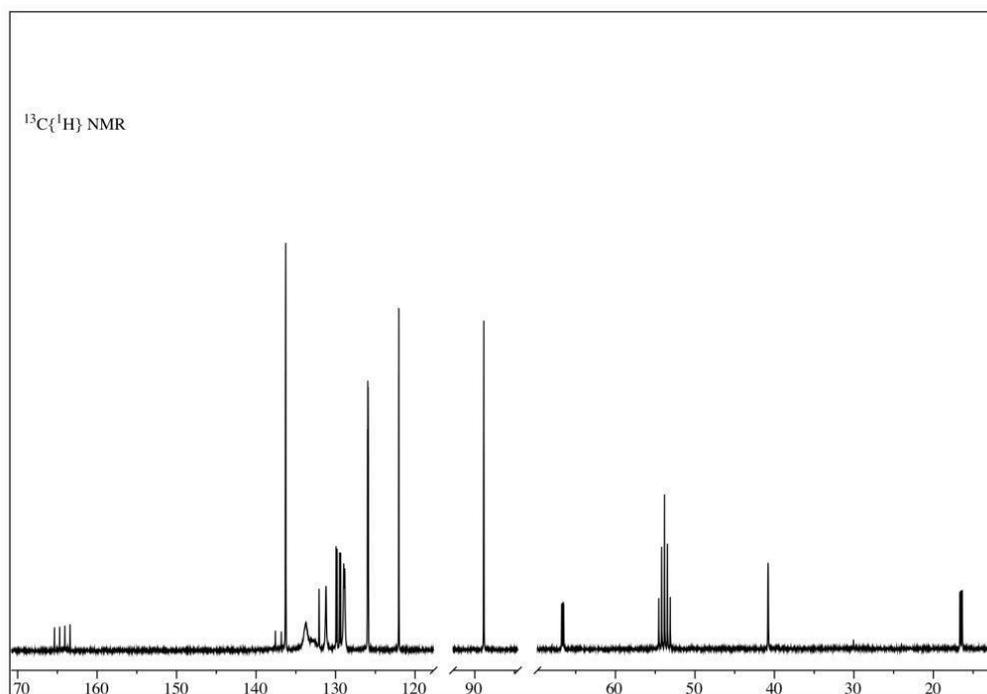
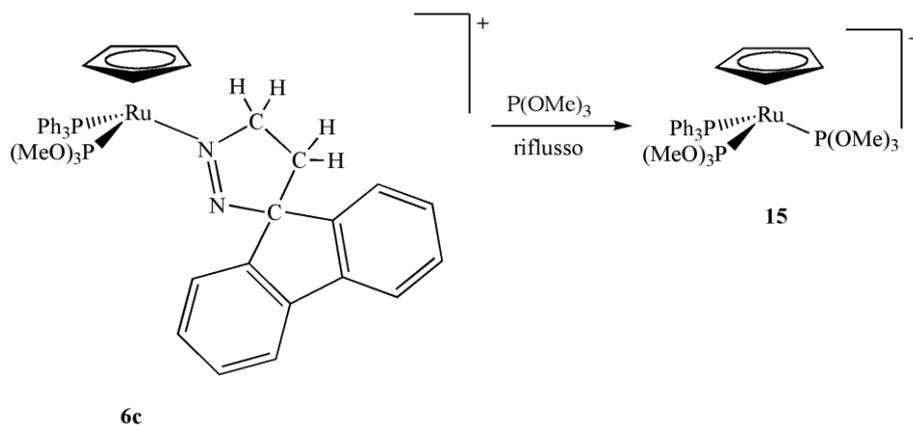


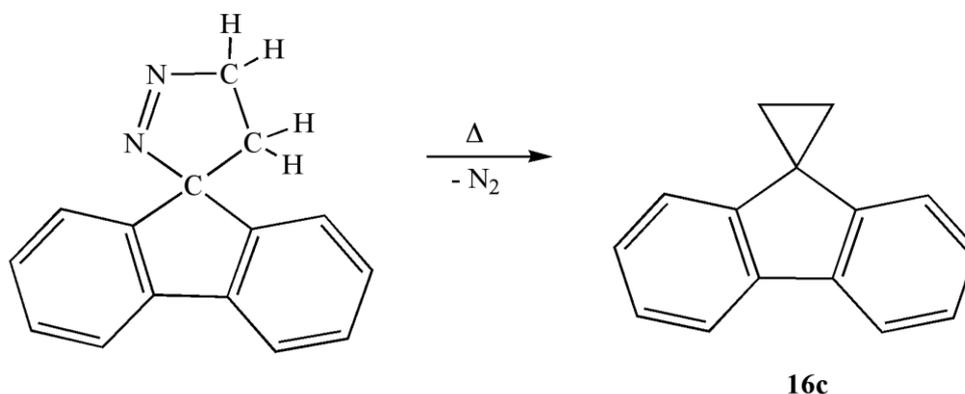
Figura 8: Spettro ^{13}C NMR del complesso **13** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}]\text{BPh}_4$.

Nel tentativo di ottenere il legante 3H-pirazolico in forma libera, abbiamo studiato diverse reazioni di sostituzione, ma queste non procedono né con leganti π -accettori (CO o fosfine), né con leganti σ -donatori. Solamente trattando il complesso **6c**, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2\text{CH}_2\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\{\text{PPh}_3\}]\text{BPh}_4$, con un eccesso di trimetilfosfito in condizioni di riflusso si osserva la sostituzione del 4,5-diidro-3H-pirazolo con formazione del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$ **15**, che è stato separato e caratterizzato (**Schema 5**).



Schema 5

Abbiamo cercato di separare dalla miscela di reazione anche il 3H-pirazolo, tramite cromatografia, ma lo spettro NMR protonico della frazione contenente il composto mostra la formazione di un'altra specie, il bicyclo $C_{12}H_8CCH_2CH_2$ (**16c**). La formazione di questo complesso non è, tuttavia, sorprendente, ma può essere spiegata considerando la possibile decomposizione termica del ciclo pirazolico, causata dalle condizioni di riflusso utilizzate per il procedere della reazione⁴ (**Schema 6**).

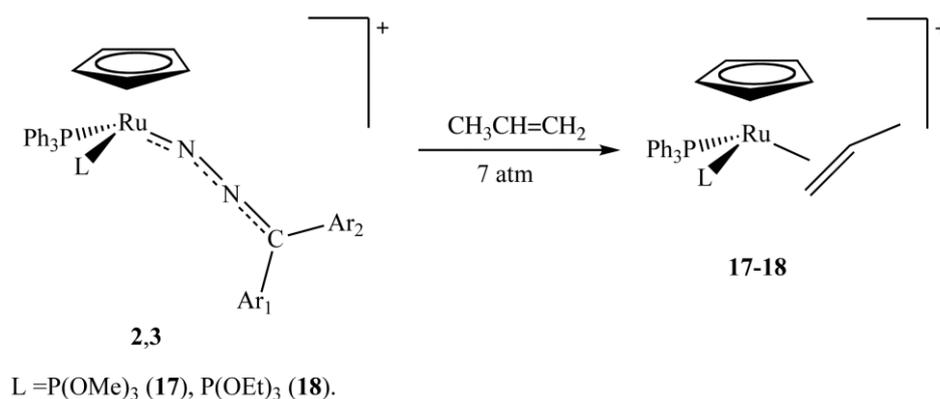


Schema 6

3.2.2 Reattività con alcheni sostituiti

I sorprendenti risultati ottenuti dalla reazione con etilene ci hanno spinto a studiare la reattività dei diazoalcano complessi anche con alcheni sostituiti sia con gruppi elettron-attrattori che elettron-donatori, nel tentativo di verificare l'influenza sterica ed elettronica del sostituito sulla ciclizzazione.

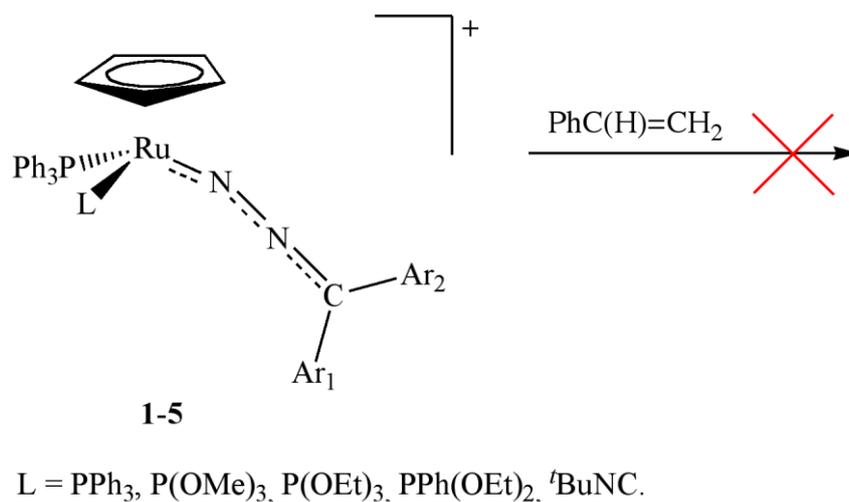
Abbiamo iniziato studiando la reazione con propilene, ma abbiamo osservato che, in condizioni blande (1 atm e temperatura ambiente) si forma solo una piccola quantità di propilene complesso e il complesso di partenza è recuperato inalterato anche dopo 24 ore di reazione. Abbiamo, quindi, provato a condurre la reazione sotto pressione, a 7 atm, sia per tempi brevi che per tempi lunghi. In questo caso la reazione procede e porta alla sostituzione del diazoalcano per formare il corrispondente propilene-complesso $[Ru(Cp)(\eta^2-CH_3CH=CH_2)(PPh_3)L]BPh_4$ **17** e **18** (**Schema 7**).



Schema 7

Nella miscela di reazione sono presenti anche alcuni prodotti non identificati, ma dalla caratterizzazione spettroscopica si esclude la presenza del derivato 3H pirazolico. Probabilmente la ciclizzazione del propilene risulta essere più lenta e necessita di condizioni ancora più drastiche.

Abbiamo studiato anche la reazione con stirene, ma in questo caso non si osserva né la reazione di ciclizzazione, né la sostituzione del legante e si recupera il complesso di partenza pressoché inalterato, anche usando un largo eccesso di reagente (**Schema 8**).

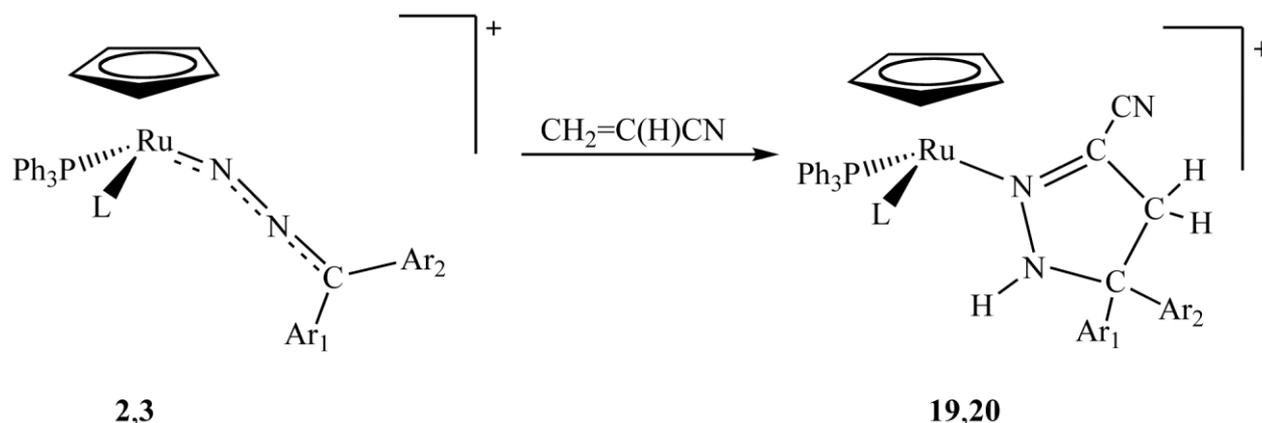


Schema 8

I risultati ottenuti con stirene e propilene possono essere attribuiti ai fattori sterici ed elettronici dei sostituenti (CH₃ e C₆H₅) presenti sull'alchene.

Tuttavia, nonostante i fattori sterici risultino essere importanti, la reazione con acrilonitrile procede piuttosto rapidamente per dare esclusivamente il complesso contenente

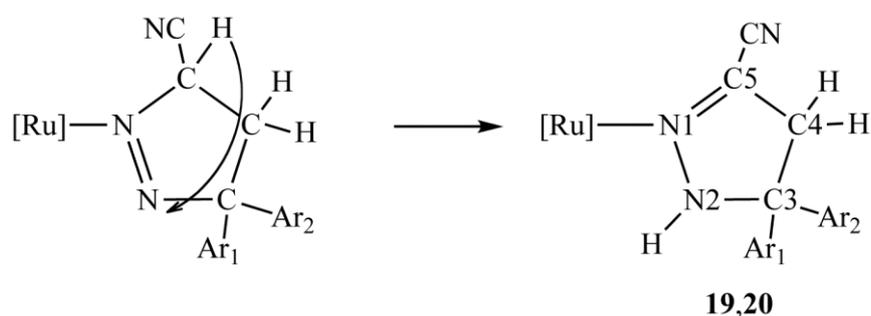
l'1H-pirazolina coordinata $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **19** e **20**, ottenuta dalla ciclizzazione del diazoalcano coordinato con l'alchene attivato (**Schema 9**).



L = P(OMe)₃ (**19**), P(OEt)₃ (**20**).

Schema 9

Anche in questo caso la reazione procede con la cicloaddizione (3+2), per dare il derivato pirazolico, ma prosegue poi con la tautomerizzazione dell'azaciclo, tramite shift 1,3 di un protone dal C all'atomo di azoto, per dare l'1H-pirazolina finale (**Schema 10**).



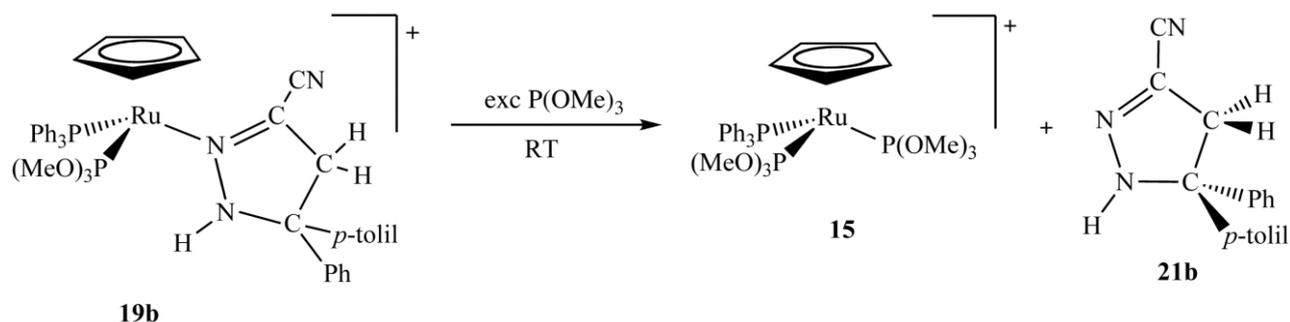
$[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$
L = P(OMe)₃ (**19**), P(OEt)₃ (**20**).

Schema 10

La tautomerizzazione è probabilmente favorita dalla presenza del gruppo CN, che rende acido il protone legato al carbonio etilenico. La presenza di questo gruppo elettron-attrattore favorisce, quindi, la reazione di ciclizzazione, a differenza di alcheni elettron-ricchi (propilene), che danno esclusivamente il prodotto di sostituzione.

Abbiamo, quindi, osservato che con alcheni monosostituiti i fattori elettronici sembrano essere più importanti di quelli sterici per favorire la ciclizzazione dei diazoalcani coordinati.

I complessi $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **19** e **20** hanno messo in evidenza una certa labilità del legante 1H-pirazolinico, che è facilmente sostituito da un legante fosfitico, $\text{P}(\text{OMe})_3$, anche operando a temperatura ambiente, e permette di ottenere il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$ **15** e l'azaciclo libero $\text{N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{NH}$ (**21b**), che è separato tramite cromatografia (**Schema 11**).



Schema 11

A differenza del 4,5-diidro-3H-pirazolo, l'1H-pirazolina può essere rimossa facilmente dal complesso e recuperata come olio.

I complessi con propilene coordinato, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **17** e **18**, e i derivati dalla cicloaddizione con acrilonitrile, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **19** e **20**, sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e si presentano come solidi di colore giallo o arancione, stabili all'aria e in soluzione di comuni solventi organici polari, dove si comportano come elettroliti 1:1. La formulazione proposta è supportata dalla caratterizzazione mediante spettroscopia IR ed NMR e analisi elementare e per i complessi $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **17** e $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **19b**, anche dalla determinazione della struttura cristallina tramite diffrazione dei raggi X (**Figura 9** e **Figura 10**).

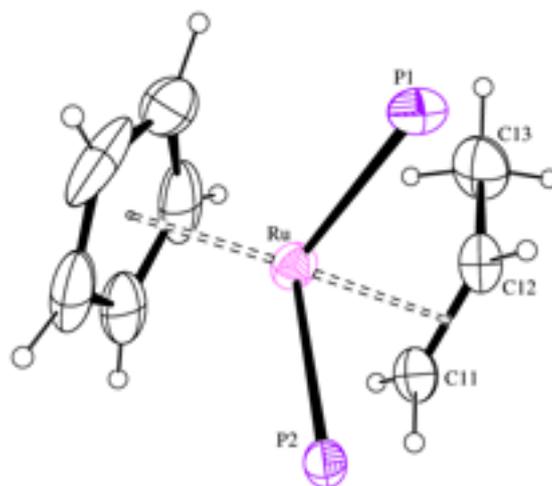


Figura 9: ORTEP del catione **17** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, in cui P1= $\text{P}(\text{OMe})_3$ e P2= PPh_3 .

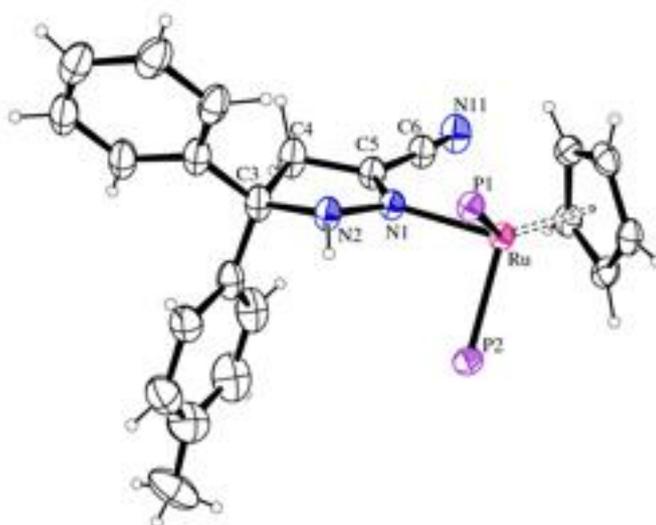


Figura 10: ORTEP del catione **19b** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, in cui P1= PPh_3 e P2= $\text{P}(\text{OMe})_3$.

Entrambi i complessi sono costituiti dall'anione tetrafenilborato e da un complesso cationico di rutenio, che presenta una struttura ad "half-sandwich" nella quale al metallo centrale sono coordinati un legante ciclopentadienilico, una trifenilfosfina e un fosfito.

Nel caso del complesso **17** è presente, inoltre, una molecola di propilene, coordinata η^2 al centro metallico, per la quale la distanza del punto medio del legante dall'atomo di rutenio indica una forma leggermente distorta. Nello spettro NMR protonico del complesso, registrato a temperatura ambiente (**Figura 11**), il legante propilenico dà luogo a due set di segnali, simulabili con un modello del tipo ABCD_3XY ($\text{X}, \text{Y} = {}^{31}\text{P}$). Anche lo spettro del ${}^{31}\text{P}$ (**Figura 12**), che mostra due multipletti AB, e quello del ${}^{13}\text{C}$ (**Figura 13**), in cui sono presenti due set di

segnali per i leganti ancillari e il propilene, confermano non solo la presenza di due diastereoisomeri, ma anche la geometria proposta che risulta analoga a quella osservata allo stato solido.

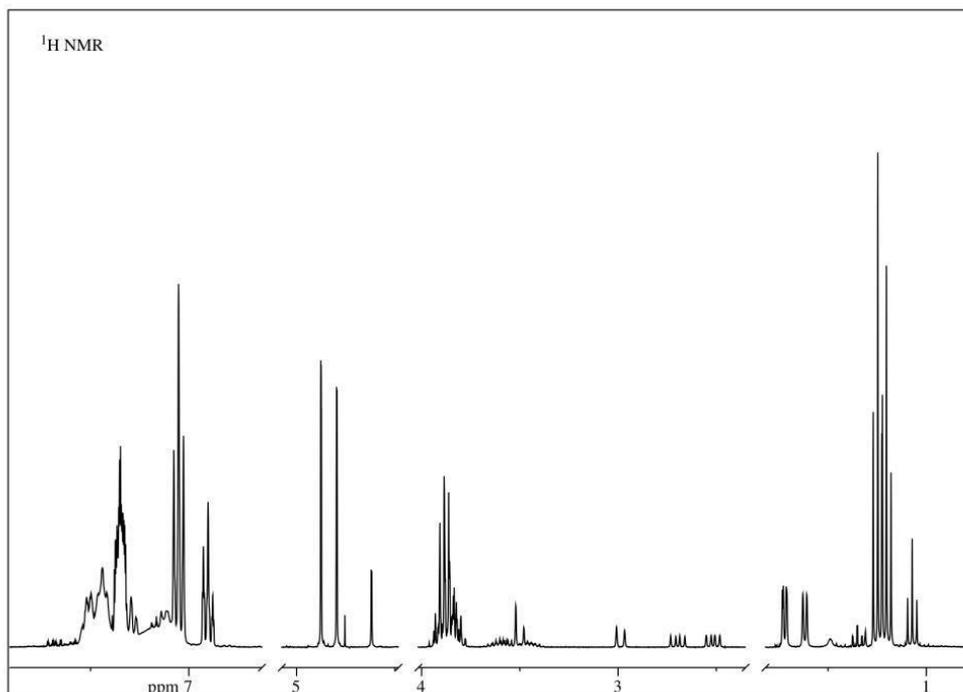


Figura 11: Spettro ^1H NMR del complesso **17** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$.

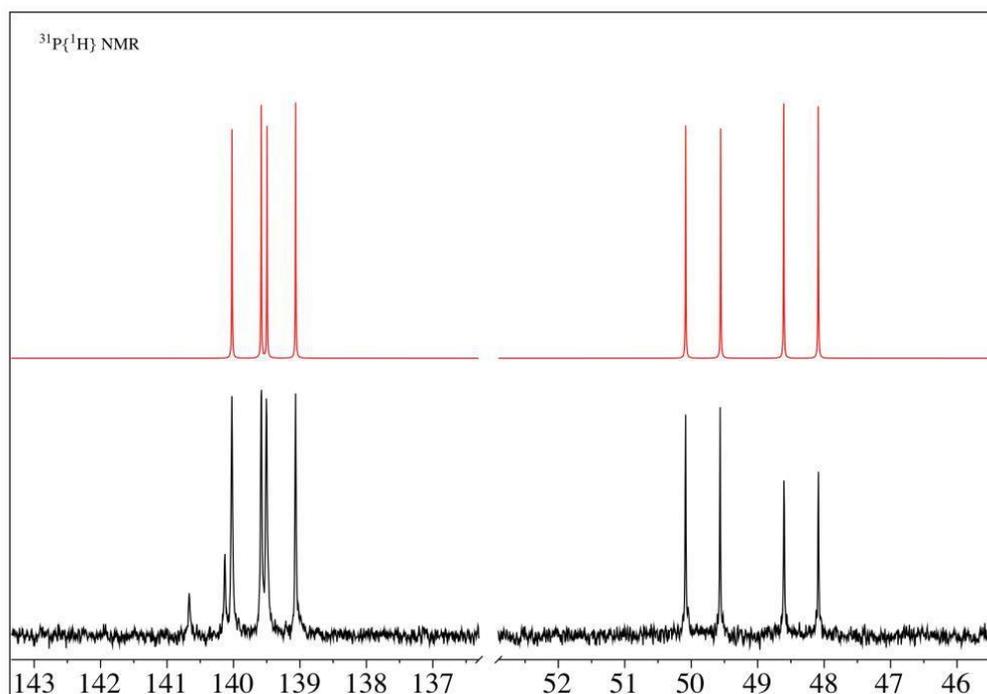


Figura 12: Spettro ^{31}P NMR del complesso **17** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_2\}\text{BPh}_4]$

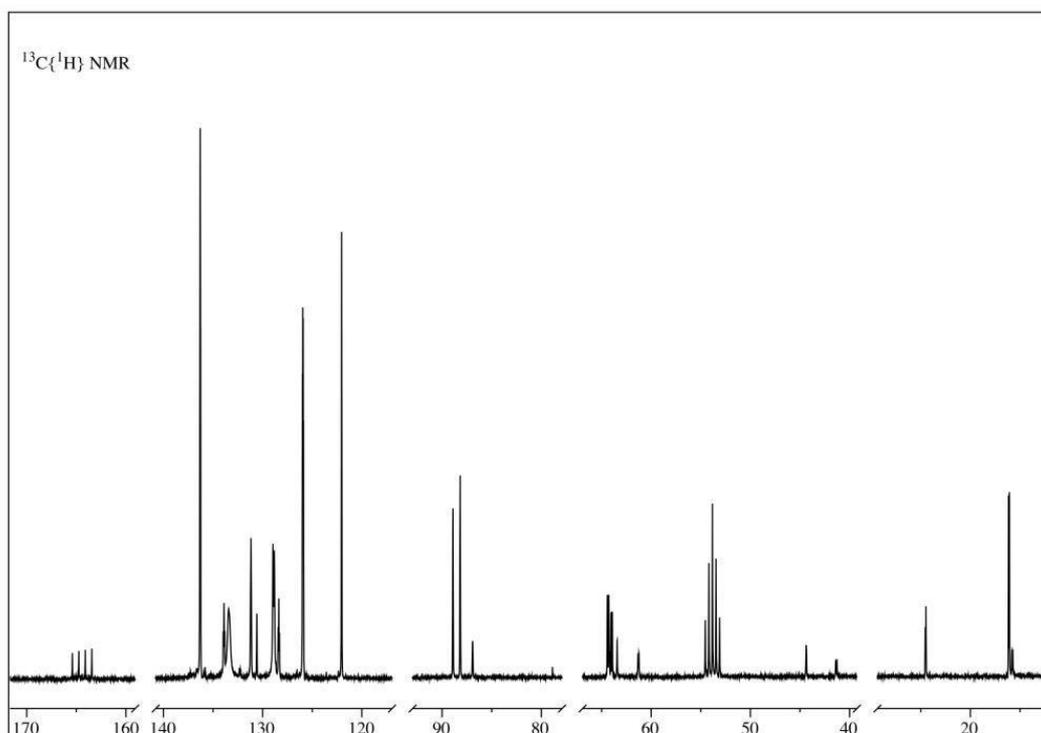


Figura 13: Spettro ^{13}C NMR del complesso **17** $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_2\}\text{BPh}_4]$

Nel complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{C}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **19b**, la terza “gamba” della struttura “half-sandwich” è costituita dalla 5-fenil-5(*p*-tolil)-3-ciano-1H-pirazolina, che è coordinata al metallo tramite l’atomo di azoto N2. I parametri geometrici confermano la coordinazione di questo legante, indicando la presenza di un legame singolo tra i due atomi di azoto: la lunghezza di tale legame risulta, infatti, maggiore sia di quella attesa per un anello pirazolico che di quella osservata per il complesso con 3H-pirazolo coordinato (**6c**). Dall’ORTEP del complesso **19b** possiamo, inoltre, osservare che l’anello pirazolinico non è planare, ma presenta una conformazione distorta.

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica dei complessi con 1H-pirazolina coordinata (**19** e **20**), nello spettro IR possiamo osservare una banda di debole intensità a 2213-2207 cm^{-1} , dovuta allo stretching del gruppo CN del ciclo (**Figura 14**).

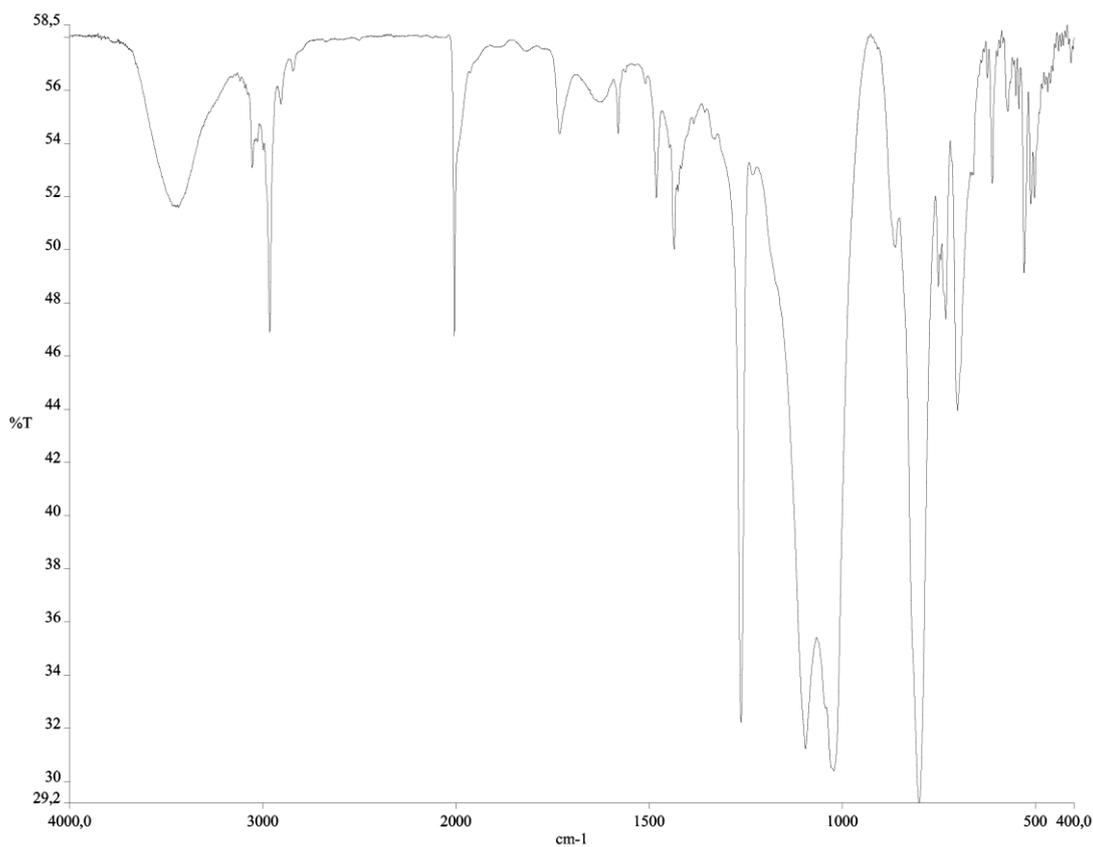
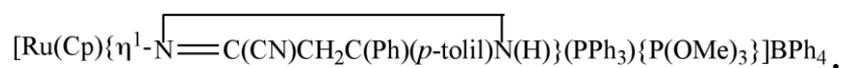


Figura 14: Spettro IR del complesso **19b**



I complessi **19b** e **20b** sono stati ottenuti come una miscela di diastereoisomeri e gli spettri NMR protonico, del ^{13}C e del ^{31}P mostrano, quindi, due set di segnali. In particolare, nello spettro NMR protonico è presente un multipletto, simulabile con un modello ABC, tra 7.29 e 3.31 ppm, attribuito ai protoni CH_2 ed NH del ciclo.

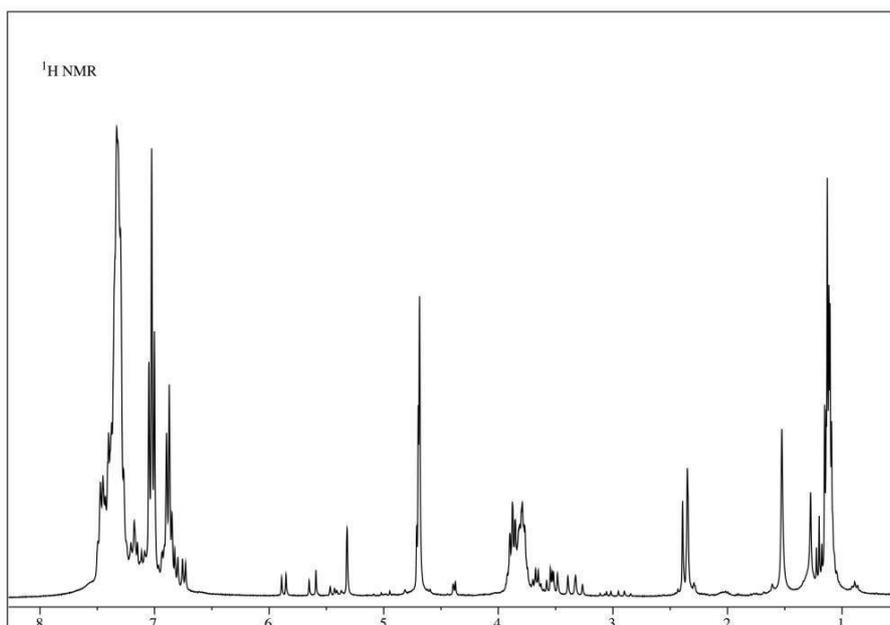


Figura 15: Spettro ^1H NMR del complesso **19b**

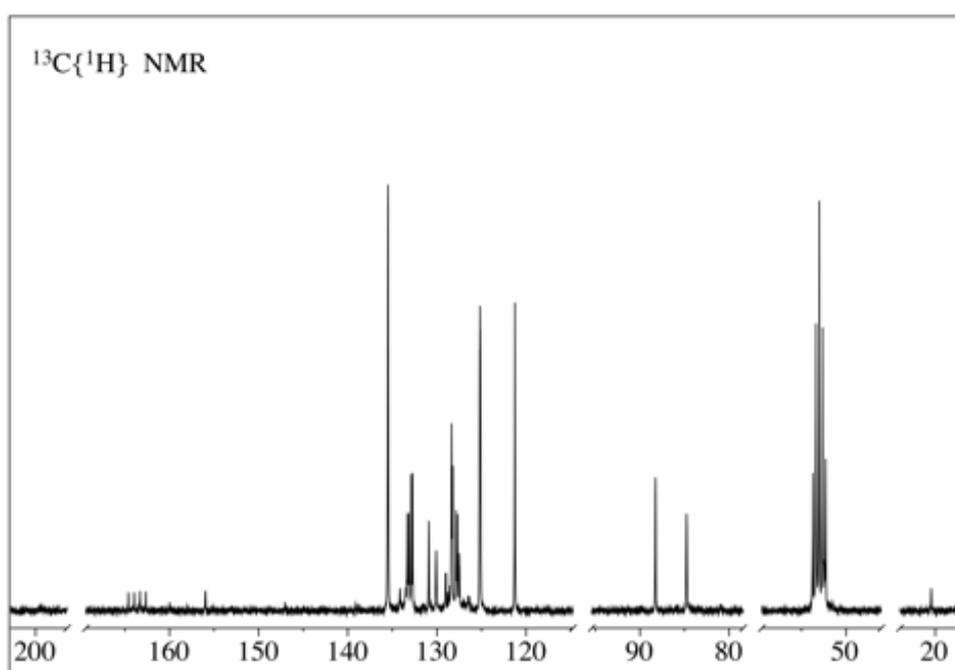
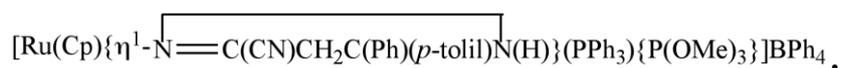
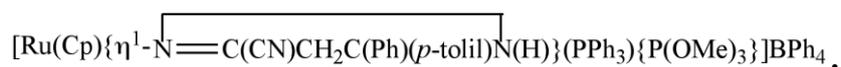


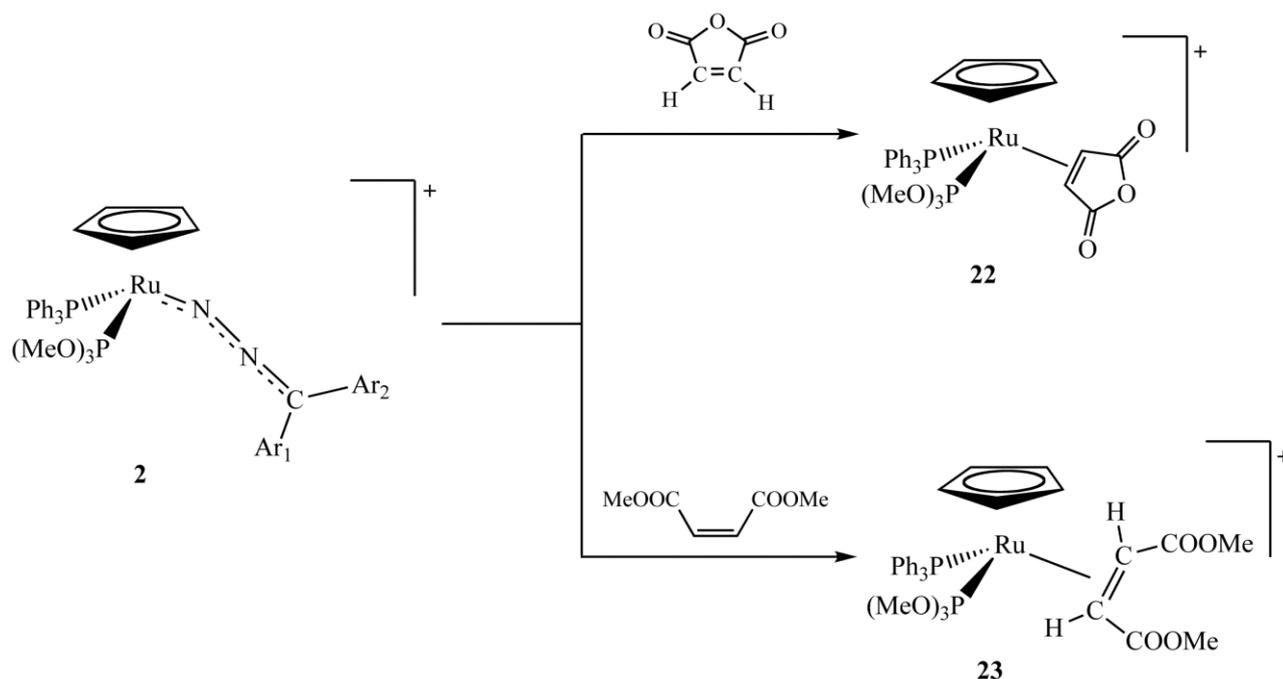
Figura 16: Spettro ^{13}C NMR del complesso **19b**



Un unico multipletto AB è, invece, presente nello spettro del ^{31}P dei complessi **19c** e **20c**, ottenuti dal diazofluorene complesso, i quali danno luogo, nello spettro NMR protonico, ad un multipletto ABC, attribuito sempre ai protoni dei gruppi CH_2 ed NH .

In seguito ai risultati ottenuti con propilene ed acrilonitrile, abbiamo proseguito con lo studio della reattività con altri alcheni attivati, in particolare con alcheni disostituiti quali anidride maleica, dimetilmaleato e fumaronitrile.

La reazione con anidride maleica e dimetilmaleato porta in entrambi i casi alla formazione del corrispondente complesso con l'olefina coordinata η^2 al centro metallico: $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH=CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **22**, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}_3\text{OCOC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_3\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **23** (Schema 12).



Schema 12

La reazione procede con la sostituzione del diazoalcano da parte dell'alchene che si coordinato poi "side-on" al frammento metallico. I complessi **22** e **23** sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati e dall'analisi degli spettri ottenuti è possibile confermare l'assenza del prodotto di ciclizzazione. Si tratta di un risultato piuttosto sorprendente, data la presenza di gruppi elettron-attrattori, ma che può essere attribuito all'ingombro sterico di tali sostituenti. Una conferma di questa ipotesi è data dalla reazione con fumaronitrile, che reagisce molto lentamente con il diazoalcano, portando dopo due giorni, ad una miscela di prodotti. Nonostante il prodotto principale sia il complesso di partenza, la caratterizzazione spettroscopica suggerisce la presenza di piccole quantità dell'addotto di ciclizzazione, che si forma piuttosto lentamente a causa della presenza di due gruppi CN in reciproca posizione *trans*.

I complessi con anidride maleica $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **22** e con dimetilmaleato $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}_3\text{OCOC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_3\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **23** sono stati recuperati come solidi di colore giallo, che risultano essere stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari, dove si comportano da elettroliti uno-univalenti. I dati analitici e spettroscopici confermano la formulazione proposta, che è ulteriormente supportata dalla determinazione, tramite diffrazione dei raggi X, della struttura del complesso **22** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ (**Figura 17**).

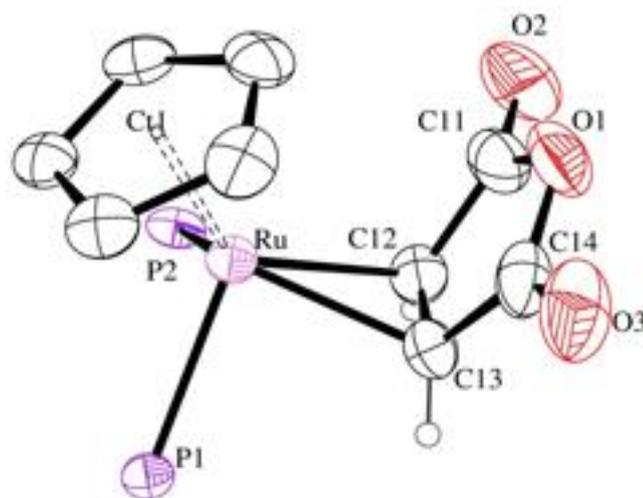


Figura 17: ORTEP del catione **22** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, in cui P1 = PPh₃ e P2 = P(OMe)₃.

Come nel caso dei complessi contenenti 1H-pirazolina o propilene, anche il prodotto con anidride maleica è costituito dall'anione tetrafenilborato e da un complesso cationico che presenta una struttura "half-sandwich" e una geometria ottaedrica. L'anidride risulta coordinata η^2 al metallo centrale e il piano della molecola è disposto quasi perpendicolarmente rispetto al legame Ru-Ct2 (dove Ct2 indica il punto medio del doppio legame C=C dell'anidride maleica). La lunghezza del doppio legame C=C è solo leggermente più lunga rispetto a quella del legante libero e decisamente più corta rispetto a quanto osservato per anidride maleica coordinata η^2 in complessi di palladio o di altri metalli della triade del ferro, indicando così una scarsa retrodonazione π dal metallo al legante.

In letteratura sono riportati solo esempi di anidride maleica coordinata η^2 a complessi di Ru(0)⁵, quindi il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **22**

risulta essere il primo complesso di Ru(II) con anidride maleica coordinata π che è stato caratterizzato strutturalmente.

Anche la caratterizzazione spettroscopica supporta la formulazione proposta analoga a quella osservata allo stato solido. In particolare, nello spettro IR del complesso **22** possiamo osservare la presenza di due bande di forte intensità a 1826 e 1763 cm^{-1} , dovute allo stiramento dei due gruppi CO dell'anidride (**Figura 18**).

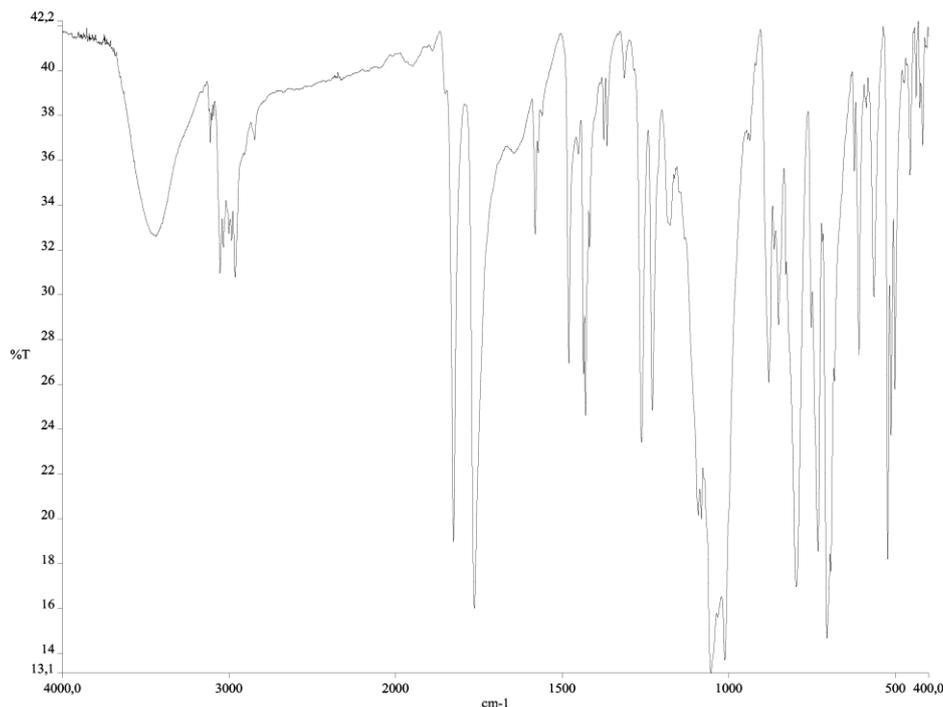


Figura 18: Spettro IR del complesso **22**



Nello spettro NMR protonico (**Figura 19**), tale legante dà invece luogo a due multipletti a 4.23 e 4.02 ppm, simulabili con un modello del tipo ABXY (X, Y = ^{31}P) e relativi ai protoni dei gruppi $=\text{CH}$, i quali correlano, nello spettro HMQC (**Figura 20**), con i doppietti presenti a 46.05 e 43.14 ppm nello spettro del ^{13}C , attribuiti quindi ai relativi atomi di carbonio dell'alchene. Nello spettro del ^{13}C sono inoltre presenti due singoletti a 172.76 e 171.69 ppm, relativi ai C dei gruppi carbonilici.

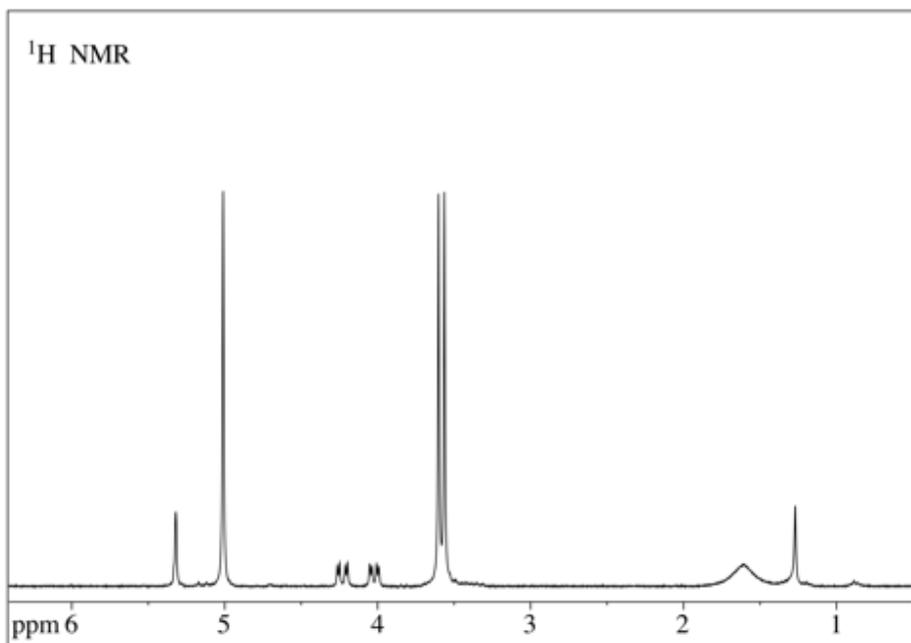


Figura 19: Spettro ^1H NMR del complesso **22**

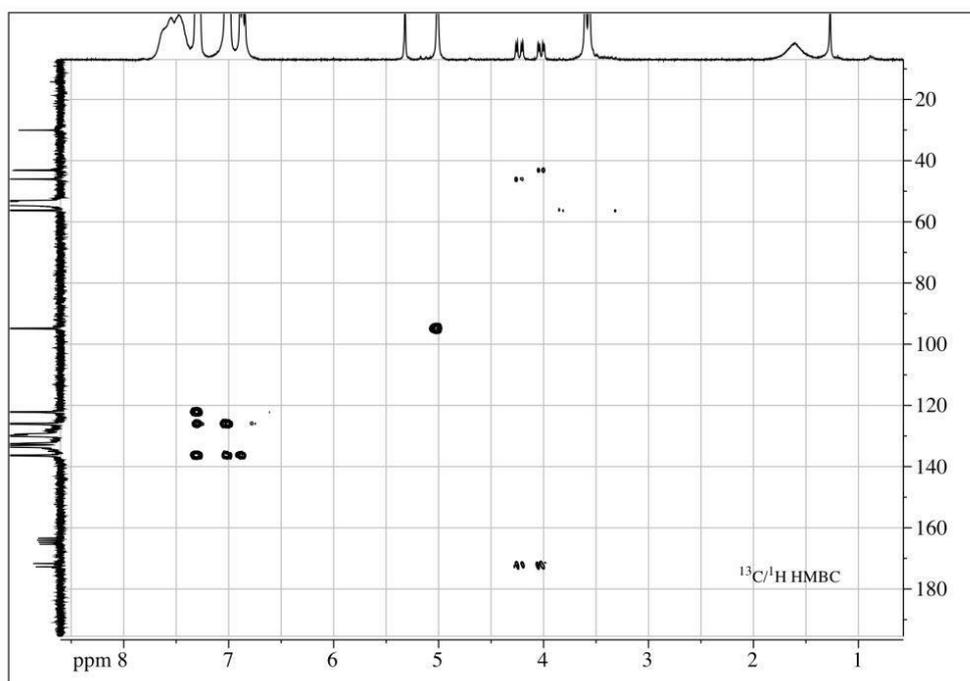


Figura 20: Spettro NMR eterocorrelato $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC del complesso



Per quanto riguarda, invece, il complesso con dimetilmaleato, la coordinazione del legante è confermata, nello spettro IR, dalla presenza di due bande di forte intensità a 1746 e 1722 cm^{-1} , attribuite a ν_{CO} . La presenza dei gruppi carbonilici è confermata anche, nello spettro del ^{13}C , da due singoletti a 173.21 e 170.61 ppm. Questo spettro mostra, inoltre, due singoletti a 52.62 e 53.32 ppm, attribuiti ai gruppi metilici del legante, e due doppietti a 54.08 e 46.74 ppm, relativi invece ai C del doppio legame. Gli atomi di idrogeno di questi gruppi $=\text{CH}$ danno luogo a due multipletti a 3.62 e 3.32 ppm nello spettro NMR protonico, che mostra anche due singoletti a 3.77 e 3.72 ppm attribuiti invece ai protoni dei gruppi metilici.

Nonostante il limitato numero di alcheni utilizzati e la mancanza di studi cinetici, dai risultati ottenuti possiamo osservare che il diazoalcano coordinato dà luogo alla cicloaddizione con alcheni con piccolo ingombro sterico e/o contenenti gruppi elettron-attrattori, mentre con alcheni stericamente ingombrati o aventi gruppi elettron-donatori si osserva solamente la reazione di sostituzione del diazoalcano con formazione di nuovi complessi con alchene coordinato η^2 .

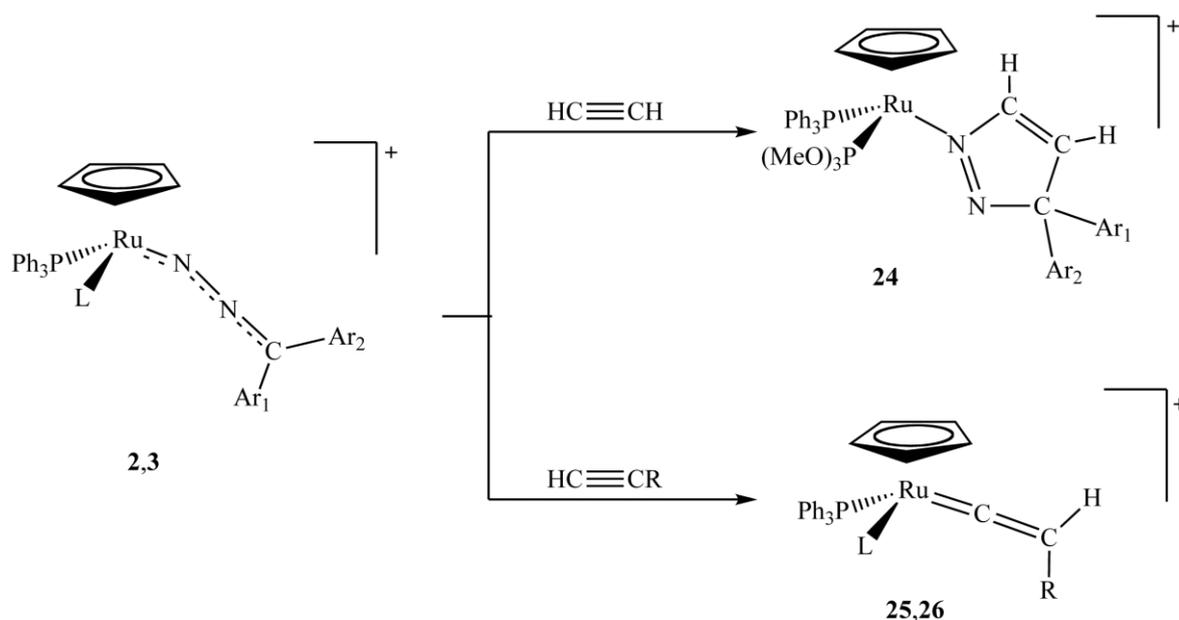
Da precedenti studi sulla reattività di diazoalcano complessi si è osservato che possono portare alla formazione sia di diazoto che di carbene complessi, così come sono riportate anche reazioni con rottura del legame azoto-azoto. In letteratura è riportato anche un esempio di ciclizzazione di *ter*-butil-isonitrile con un diazoalcano coordinato a un frammento di rodio, $[\text{Rh}\{\eta^1\text{-C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_3]$, ma in questo caso il legante diazo è legato al metallo con l'atomo di carbonio⁶. Un altro diazoalcano complesso di rodio, $[\text{RhCl}(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, reagisce invece con etilene per dare $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ e il derivato fulvalenico $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$ ⁷.

L'utilizzo del frammento "half-sandwich" di rutenio con leganti misti fosfina-fosfito o fosfina-isonitrile, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$, permette non solo la coordinazione di un diazoalcano al metallo centrale, ma anche la sua cicloaddizione (3+2) con etilene e acrilonitrile, per formare rispettivamente il derivato pirazolico e pirazolinico.

3.2.3 Reattività con alchini

L'interessante ciclizzazione del diazoalcano coordinato al frammento di rutenio con etilene ed acrilonitrile ci ha spinto ad estendere gli studi per questo tipo di reattività anche ad alchini, nel tentativo di preparare nuovi 3H-pirazolo derivati.

Abbiamo quindi trattato i diazoalcano complessi **2-5** con acetilene ed alchini terminali e i risultati ottenuti sono mostrati nello schema seguente (**Schema 13**)



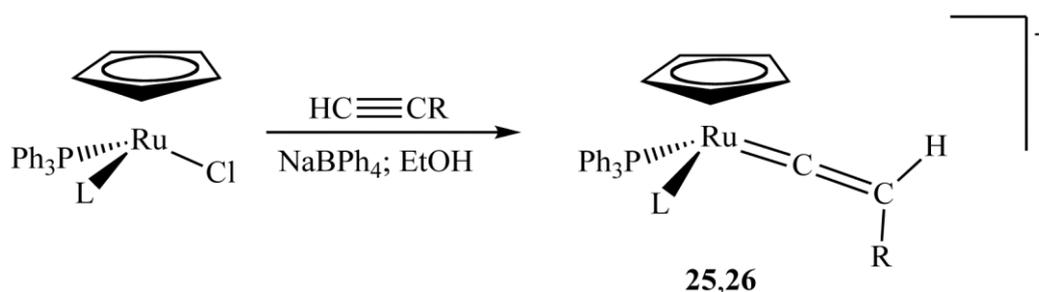
L = P(OMe)₃ (**24** e **25**), P(OEt)₃ (**26**)
 Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tol (b); Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈ (c).
 R = Ph (a), *p*-tolil (b), ^tBu (c).

Schema 13

La reazione procede con entrambi i reagenti utilizzati, ma porta a risultati completamente diversi: con acetilene si ottengono i derivati di cicloaddizione, mentre la reazione con alchini terminali porta alla formazione dei corrispondenti complessi vinilidenici [Ru(Cp){=C=C(H)R}(PPh₃)L]BPh₄ **25-26**. I diazoalcano complessi reagiscono, infatti, piuttosto rapidamente con acetilene per dare i corrispondenti 3H-pirazolo derivati [Ru(Cp){η¹-N=NC(Ar₁Ar₂)C(H)=C(H)}](PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ **24**, che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati. Come nel caso dell'etilene, la reazione procede con la cicloaddizione 1,3 dipolare dell'acetilene con il diazoalcano per dare l'eterociclo pirazolico che resta coordinato al frammento metallico. Tuttavia, diversamente da quanto osservato con l'etilene, la reazione di ciclizzazione con acetilene è praticamente quantitativa, dato che non sono presenti prodotti di sostituzione.

Per quanto riguarda, invece, la reazione con alchini monosostituiti, abbiamo inaspettatamente osservato che questa avviene solo in condizioni di riflusso per dare, come già anticipato, i corrispondenti complessi vinilidenici. In questo caso la reazione procede con la sostituzione del diazoalcano da parte dell'alchino, il quale è probabilmente coordinato η² e può dar luogo alla ormai nota reazione di tautomerizzazione⁸ per formare un legante vinilidenico. Questi complessi sono stati preparati anche attraverso la reazione tra il cloro-complesso

$\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ e un eccesso di alchino, condotta a temperatura ambiente e in etanolo contenente un leggero eccesso di sodio tetrafenilborato (**Schema 14**).



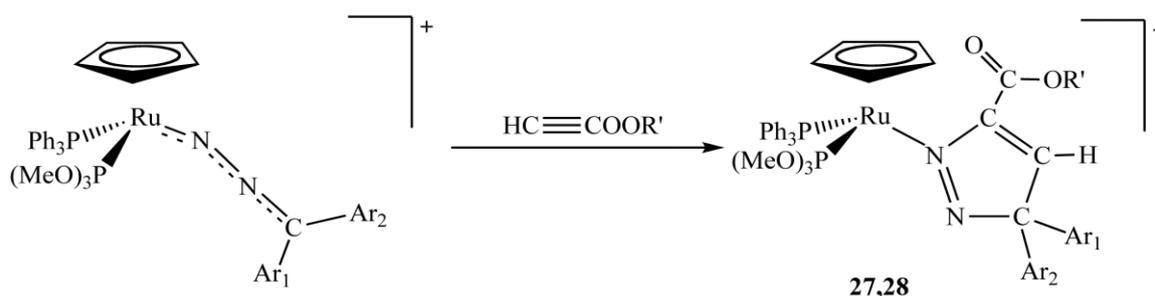
L = $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**25**), $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**26**)
 R = Ph (**a**), *p*-tolil (**b**), ^tBu (**c**), H (**d**).

Schema 14

Anche in questo caso si ipotizza che l'alchino sostituisca il legante cloruro, coordinandosi η^2 , e tautomerizzi poi a vinilidene. Come per la sintesi dell'etilene e dei diazoalcano complessi, la presenza del sale NaBPh_4 è fondamentale per facilitare la sostituzione del legante Cl^- .

Con questo metodo è stato possibile sintetizzare anche il complesso contenente vinilidene non sostituito, $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{=C=CH}_2\})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **25d-26d**, conducendo la reazione in atmosfera di acetilene.

I risultati ottenuti dalla reazione di sostituzione osservata con alchini terminali come fenil, *p*-tolil o *terz*-butil acetilene ci hanno suggerito di tentare la reazione anche con alchini attivati, quali metil- ed etil-propiolato $\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OR}$ (R = Me, Et) (**Schema 15**).



R' = Me (**27**), Et (**28**).
 $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}_2 = p\text{-tol}$ (**b**); $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ (**c**).

Schema 15

La reazione procede, in questo caso, con la ciclizzazione dell'alchino con il diazoalcano coordinato con formazione dei corrispondenti complessi 3H-pirazolici $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{R})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **27** e **28**.

Anche i risultati ottenuti con acetilene ed alchini monosostituiti mostrano che l'influenza dei sostituenti è fondamentale nel determinare il decorso della reazione: acetilene e alchini attivati con gruppi elettron attrattori reagiscono per dare i 3H-pirazolo derivati, mentre con alchini aventi sostituenti stericamente ingombrati si osserva la sostituzione del diazoalcano con formazione dei complessi vinilidenici.

I nuovi derivati 3H-pirazolici $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{R})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **24**, **27-28** e i nuovi complessi vinilidenici $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{C}=\text{CH}_2\})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **25-26** sono stati recuperati come solidi di colore arancio e rosa, rispettivamente, e sono risultati stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari, dove si comportano come elettroliti 1:1.

La formulazione proposta è supportata dall'analisi elementare, dalla caratterizzazione spettroscopica e per il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **24c** anche dalla struttura cristallografica ottenuta tramite diffrazione dei raggi X (**Figura**)

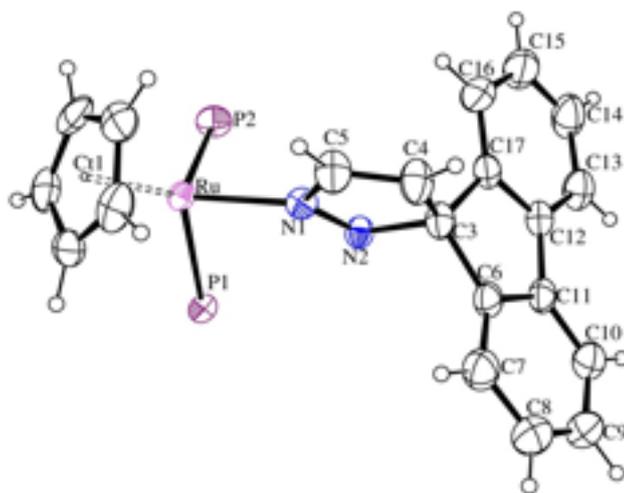


Figura 21: ORTEP del catione **24c** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, in cui P1 = PPh_3 e P2 = $\text{P}(\text{OMe})_3$.

Dall'ORTEP di questo complesso possiamo osservare che l'atomo di rutenio è legato al ciclopentadienile, a due leganti fosforati (una fosfina, PPh_3 , e un fosfito, $\text{P}(\text{OMe})_3$) e a un nuovo legante, uno spiro[fluorene-9,3'-pirazolo], coordinato tramite l'atomo di azoto

dell'anello. Per quest'ultimo legante, che è strettamente legato allo spiro-pirazolo e all'1H-pirazolina descritti precedentemente, è importante sottolineare la lunghezza del legame N-N che risulta essere leggermente più lungo rispetto a quello trovato per la pirazolina, ma più corto di quanto osservato per il legante libero o coordinato ad altri frammenti (come ad esempio in $[\text{RuCl}(p\text{-cimene})(\text{MeHPz})(\text{PPhOH})]^+$), confermando così il carattere di doppio legame. Dalla struttura del complesso si può, inoltre, osservare che sia il fluorene che l'anello pirazolico risultano essere planari, ma quest'ultimo è disposto perpendicolarmente rispetto al piano del fluorene.

Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica dei complessi 3H-pirazolici $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **24**, nello spettro NMR protonico, oltre ai segnali dei leganti ancillari, sono presenti due doppietti a 7.62-6.82 ppm, dovuti ai due protoni H4 e H5 dell'eterociclo, e i segnali caratteristici dell'anello fluorenilico (**Figura 22**). La presenza del legante pirazolico è confermata anche dallo spettro del ^{13}C , dove si possono osservare i tre singoletti attribuiti ai tre atomi di carbonio dell'eterociclo: 105.18-104.09 (C3), 141.16-145.55 (C4) e 155.24-152.71 ppm (C5).

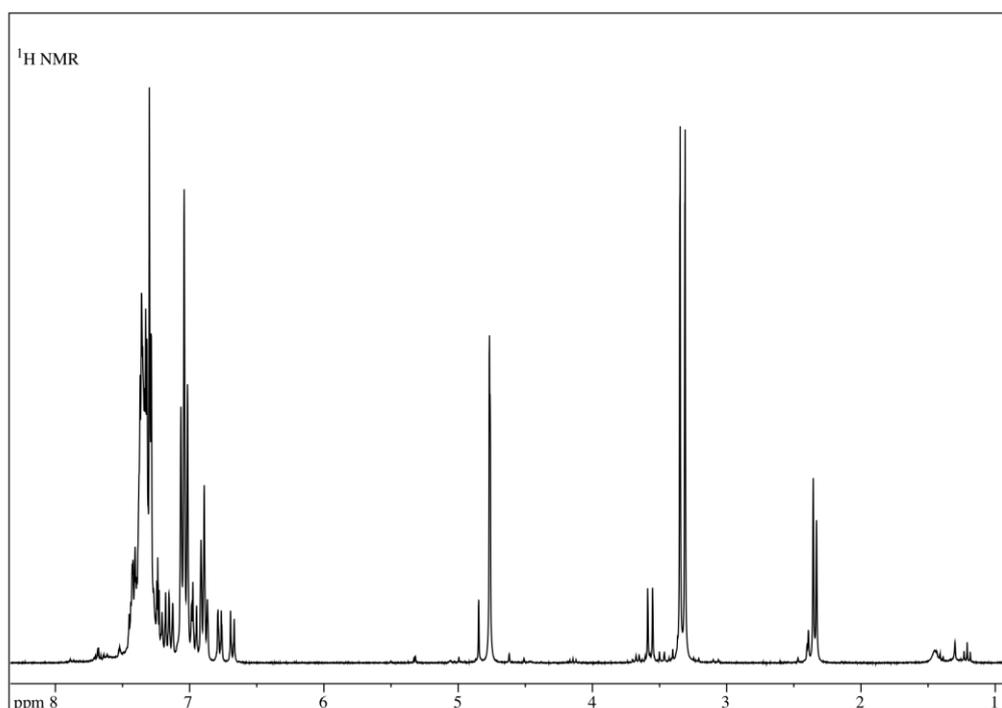
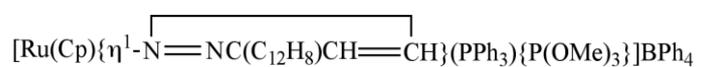


Figura 22: Spettro ^1H NMR del complesso **24c**



Per i complessi vinilidenici $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{=C=C(H)R}\})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **25-26**, la formulazione proposta è confermata, nello spettro IR, dalla presenza di una banda di media intensità tra 1644 e 1675 cm^{-1} , attribuita allo stretching del gruppo vinilidenico $\nu_{\text{Ru=C=C}}$, e, nello spettro NMR protonico (**Figura 23**), da un multipletto a 5.57-4.31 ppm, attribuito al protone del legante vinilidenico.

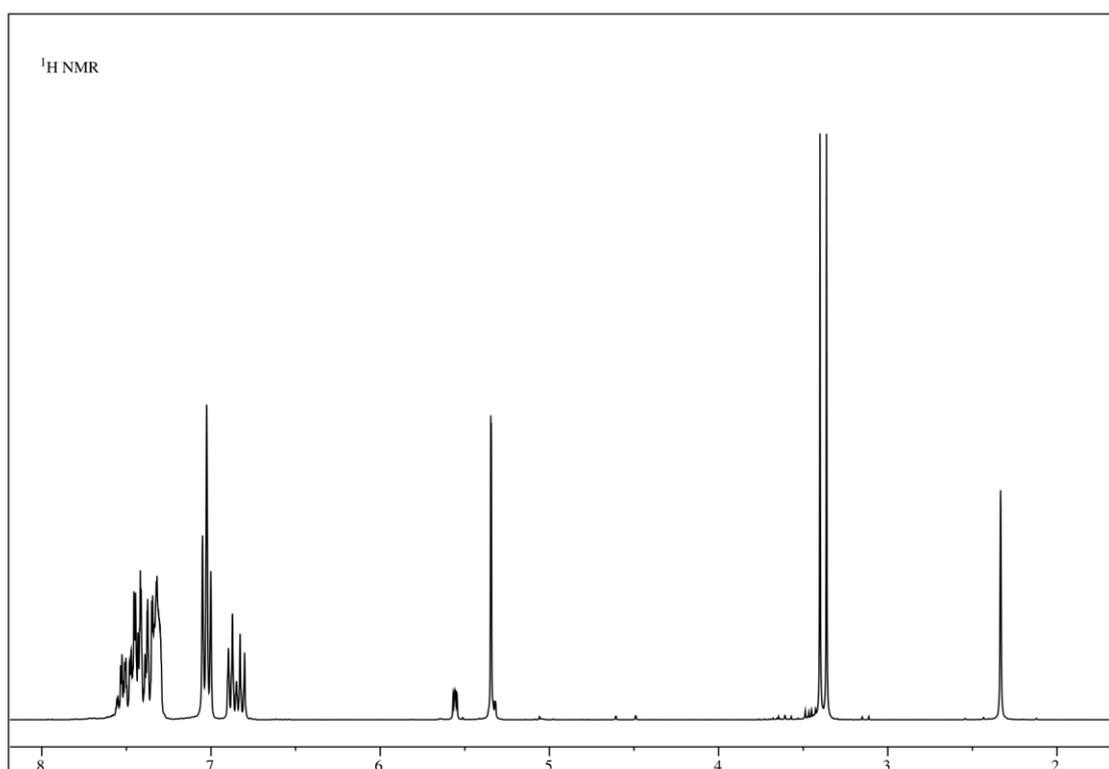


Figura 23: Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{=C=C(H)}p\text{-tolil}\})(\text{PPh}_3)\{\text{P(OMe)}_3\}]\text{BPh}_4$ **25b**.

Tuttavia, segnali caratteristici e diagnostici per la presenza di questo legante sono osservabili nello spettro NMR del ^{13}C (**Figura 24**), che mostra un doppietto di doppietti tra 361 e 348 ppm, attribuito all'atomo di carbonio C_α , e un singoletto tra 125 e 93 ppm, attribuito invece al carbonio C_β . L'attribuzione è supportata dagli spettri eterocorrelati HMQC e HMBC (**Figura 25**), che mostrano la correlazione del multipletto presente nello spettro protonico rispettivamente con il singoletto del carbonio C_β e con il multipletto relativo a C_α .

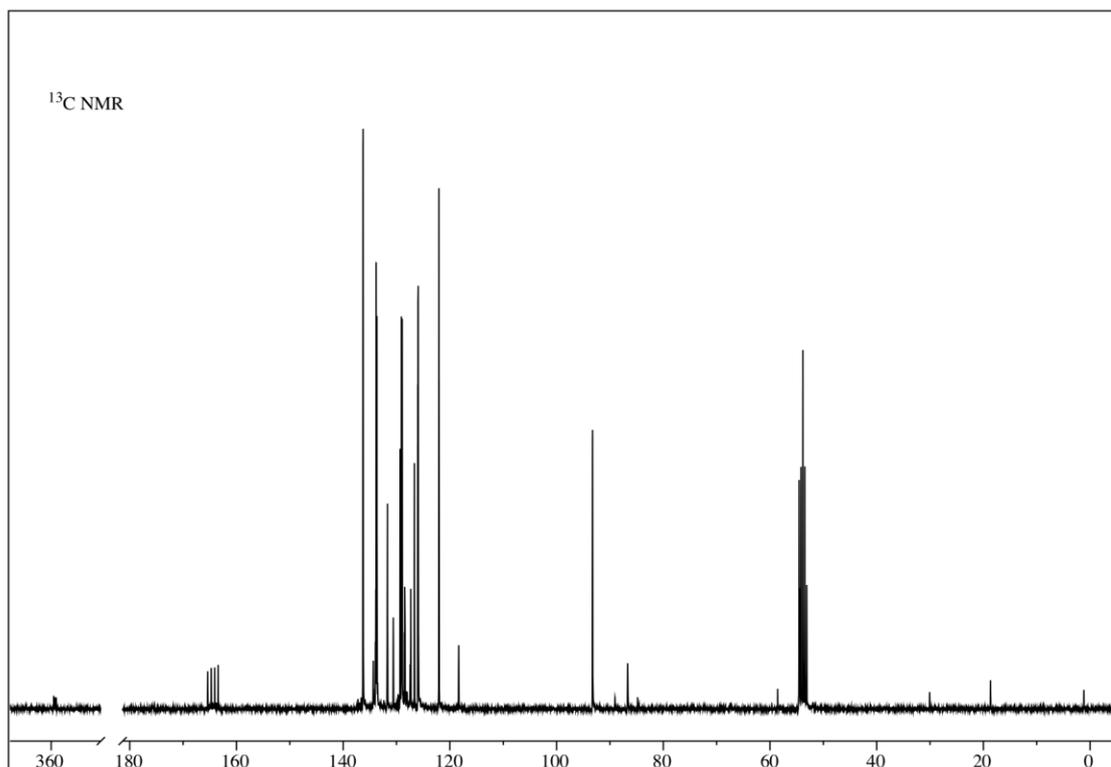


Figura 23: Spettro ^{13}C NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\{\text{PPh}_3\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\})\text{BPh}_4$
25a.

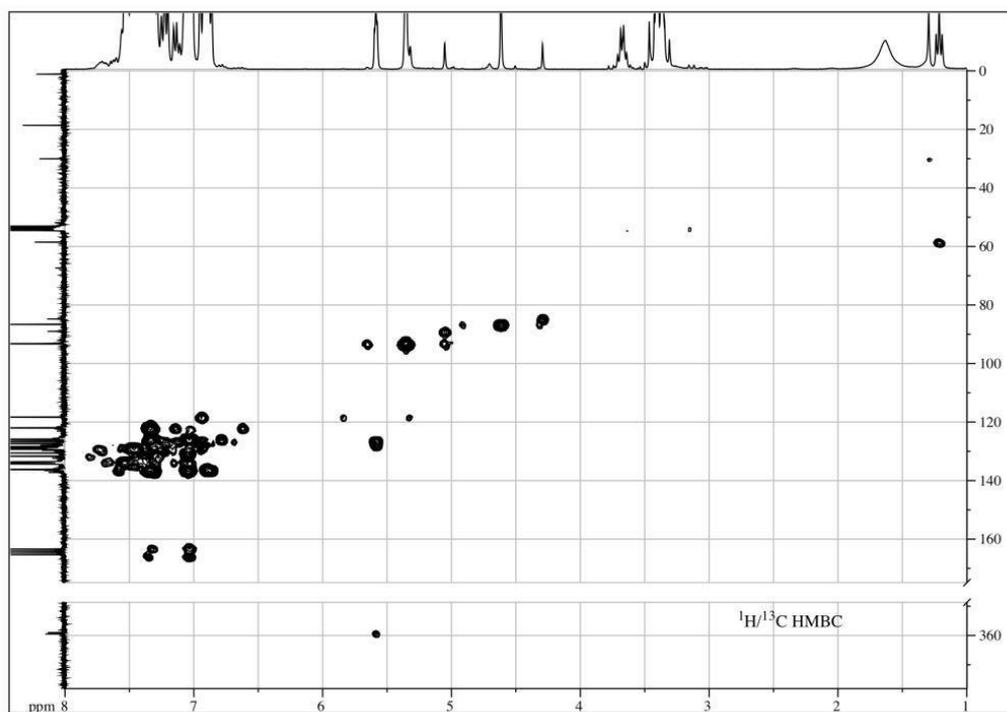
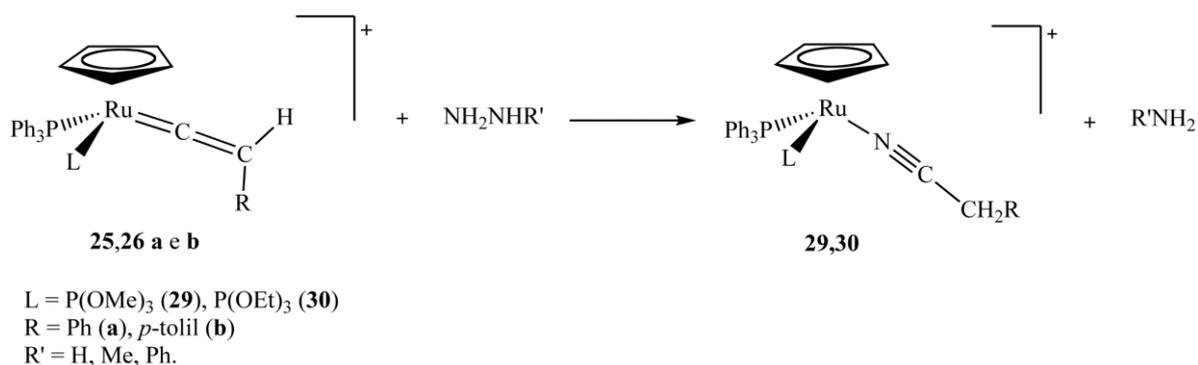


Figura 23: Spettro NMR eterocorrelato $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC del complesso
 $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\{\text{PPh}_3\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\})\text{BPh}_4$ **25b.**

3.3 Reattività dei complessi vinilidenici con ciclopentadienile

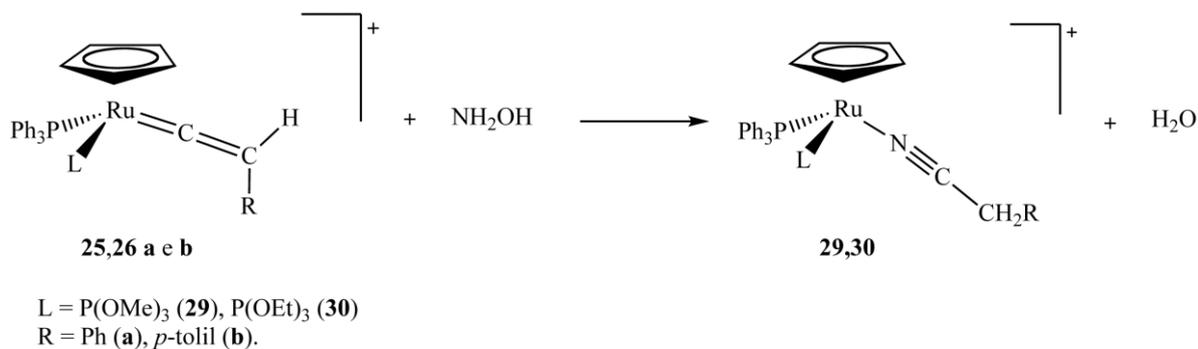
L'interessante reattività mostrata dai diazoalcano complessi stabilizzati da legante ciclopentadienilico ci ha spinto a studiare anche la reattività dei nuovi complessi vinilidenici ottenuti. I complessi vinilidenici sono stati e sono ancora ampiamente studiati in chimica metallorganica, grazie al loro impiego in numerose reazioni catalitiche o stechiometriche⁹. Particolarmente rilevante risulta essere la reazione con idrazine R'NHNH₂, che ha portato alla formazione dei derivati nitrilici [Ru(Cp)(N≡CCH₂R)(PPh₃)L]BPh₄ **26-28** e delle corrispondenti ammine, R'NH₂ (**Schema 16**).



Schema 16

Si tratta di una reazione piuttosto interessante, dato che prevede la rottura del legame N-N dell'idrazina e lo studio di reazioni di questi tipo risulta essere importante anche allo scopo di comprendere più approfonditamente il meccanismo della riduzione dell'azoto molecolare ad ammoniacca.

I complessi con nitrile coordinato sono stati ottenuti anche dalla reazione con l'idrossilammina, con concomitante formazione di acqua (**Schema 17**).



Schema 17

Entrambe queste reazioni coinvolgono la rottura di un legame, N-N nel caso delle idrazine, ed N-O per l'idrossilammina, e la stechiometria proposta è supportata non solo dal fatto che i complessi nitrilici sono recuperati con resa quantitativa, ma anche dalla conferma della presenza di ammina R'NH₂ o di acqua, ottenuta tramite analisi con GC/MS della miscela di reazione.

Nel tentativo di ottenere informazioni sull'influenza dei sostituenti, la reazione è stata studiata con varie idrazine e idrossilammine e su diversi complessi vinilidenici. I risultati ottenuti mostrano che la reazione procede quantitativamente e rapidamente solo con fenil e *p*-tolil vinilidene, mentre con i complessi [Ru(Cp){=C=C(H)^tBu}(PPh₃)L]BPh₄ **25c-26c** e [Ru(Cp){=C=CH₂}(PPh₃)L]BPh₄ **25d-26d** si ottengono delle miscele di prodotti contenenti solo tracce di complesso nitrilico.

Dato che la reazione procede con la rottura del legame azoto-azoto dell'idrazina, abbiamo cercato di studiarne eventuali proprietà catalitiche, ma il legante nitrilico risulta essere piuttosto stabile alla sostituzione: sia a temperatura ambiente che in condizioni di riflusso, i complessi [Ru(Cp)(N≡CCH₂R)(PPh₃)L]BPh₄ sono recuperati pressochè inalterati anche se trattati con un largo eccesso di alchino. Quest'ultimo compete, infatti, con il nitrile RCH₂CN e con le altre molecole (R'NHNH₂, R'NH₂ o NH₂OH) per la coordinazione al frammento metallico e ciò impedisce alla reazione di avere carattere catalitico.

I complessi nitrilici [Ru(Cp)(N≡CCH₂R)(PPh₃)L]BPh₄ **29 - 30** sono stati isolati come sali di tetrafenilborato di colore giallo e sono stati caratterizzati con le usuali tecniche di analisi elementare e spettroscopica (NMR ed IR). Per il complesso **30a**, [Ru(Cp)(N≡CCH₂Ph)(PPh₃){P(OEt)₃}]⁺, la formulazione proposta è stata confermata anche dalla struttura cristallina, ottenuta tramite diffrazione dei raggi X (**Figura 24**).

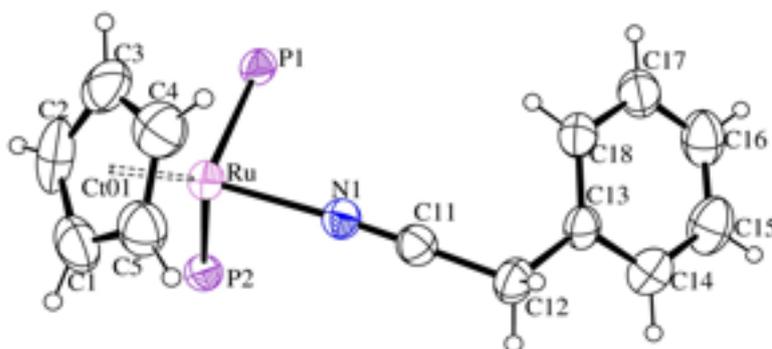


Figura 24: ORTEP del catione **30a** [Ru(Cp)(N≡CCH₂Ph)(PPh₃){P(OEt)₃}]⁺, in cui P1 = PPh₃ e P2 = P(OEt)₃.

Il composto è costituito dall'anione tetrafenilborato e da un complesso cationico di rutenio avente struttura ad "half-sandwich". L'atomo di rutenio è legato ad un legante ciclopentadienilico, a due leganti fosforati (PPh_3 e P(OEt)_3) e ad un fenilacetone nitrile. Quest'ultimo risulta essere pressochè lineare, con lunghezze di legame tipiche di un derivato acetonitrilico.

Anche i dati spettroscopici e dell'analisi elementare conferma la formulazione proposta, con una geometria analoga a quella osservata allo stato solido. In particolare, nello spettro IR del complesso è possibile osservare una banda di debole intensità a $2268\text{-}2269\text{ cm}^{-1}$, attribuita allo stretching del legante nitrilico. La presenza di quest'ultimo è confermata, nello spettro NMR protonico (**Figura 25**), dal quartetto AB a $3.53\text{-}3.43\text{ ppm}$, dovuto appunto ai protoni benilici del sostituito al nitrile, che, in un esperimento HMQC, risulta essere correlato al singoletto presente a $128\text{-}129\text{ ppm}$ nello spettro del carbonio.

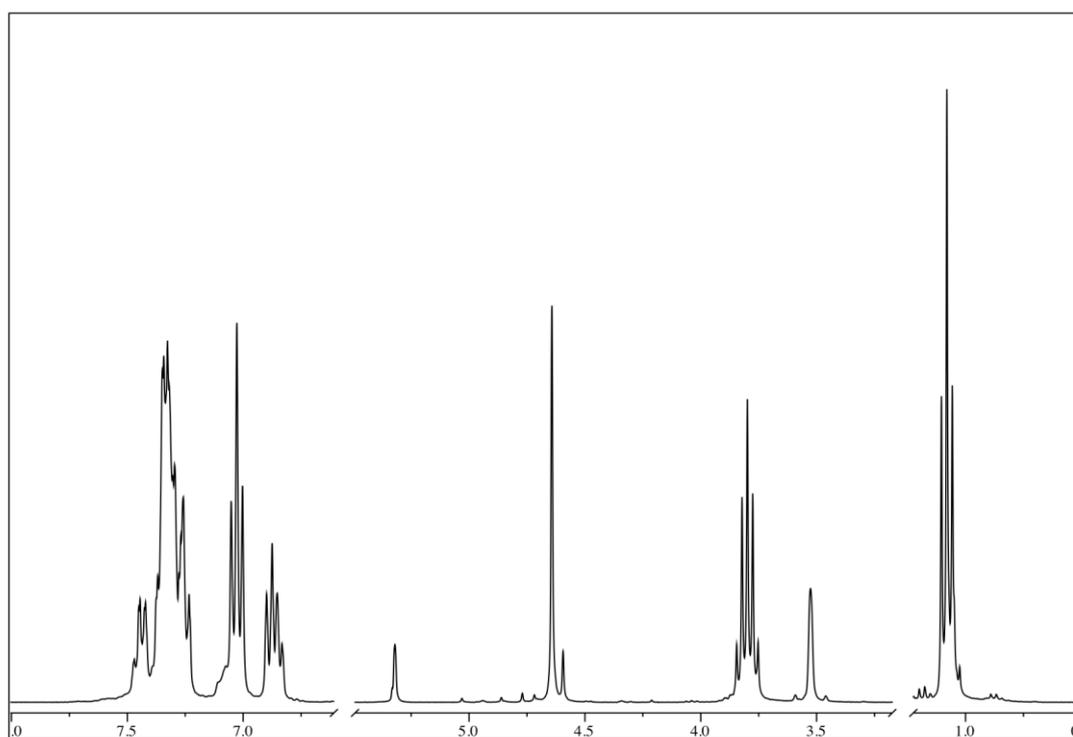
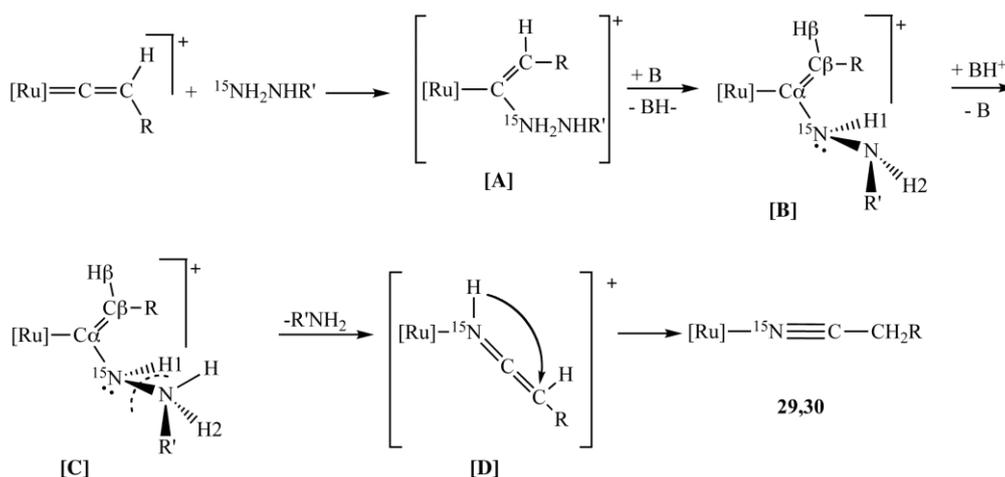


Figura 25: Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}(\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\})]\text{BPh}_4$ **30a**.

Data la sorprendente formazione di un legante nitrilico a partire da un vinilidene, abbiamo provato ad eseguire diversi esperimenti, in modo da ottenere ulteriori informazioni relativamente al meccanismo e proporre un possibile percorso per la reazione (**Schema 18**).



[Ru] = [Ru(Cp)(PPh₃)L]⁺; L = P(OMe)₃ (**29**), P(OEt)₃ (**30**)
 R = *p*-tolil; R' = Ph.

Schema 18

Trattando il vinilidene complesso [Ru(Cp){=C=C(H)*p*-tolil}(PPh₃){P(OMe₃)}]BPh₄ con fenilidrazina marcata nell'azoto terminale, PhNH¹⁵NH₂, è stato preparato anche il complesso nitrilico con azoto marcato [Ru(Cp)(¹⁵N≡CCH₂-*p*-tolil)(PPh₃){P(OMe₃)}]BPh₄, (**29b**¹), il cui spettro NMR del ¹⁵N (**Figura 26**) mostra un multipletto a -208.3 ppm, dovuto all'accoppiamento con i nuclei di fosforo e idrogeno e relativo quindi ad un modello del tipo ABX₂N (A, B = ³¹P; X = ¹H; N = ¹⁵N).

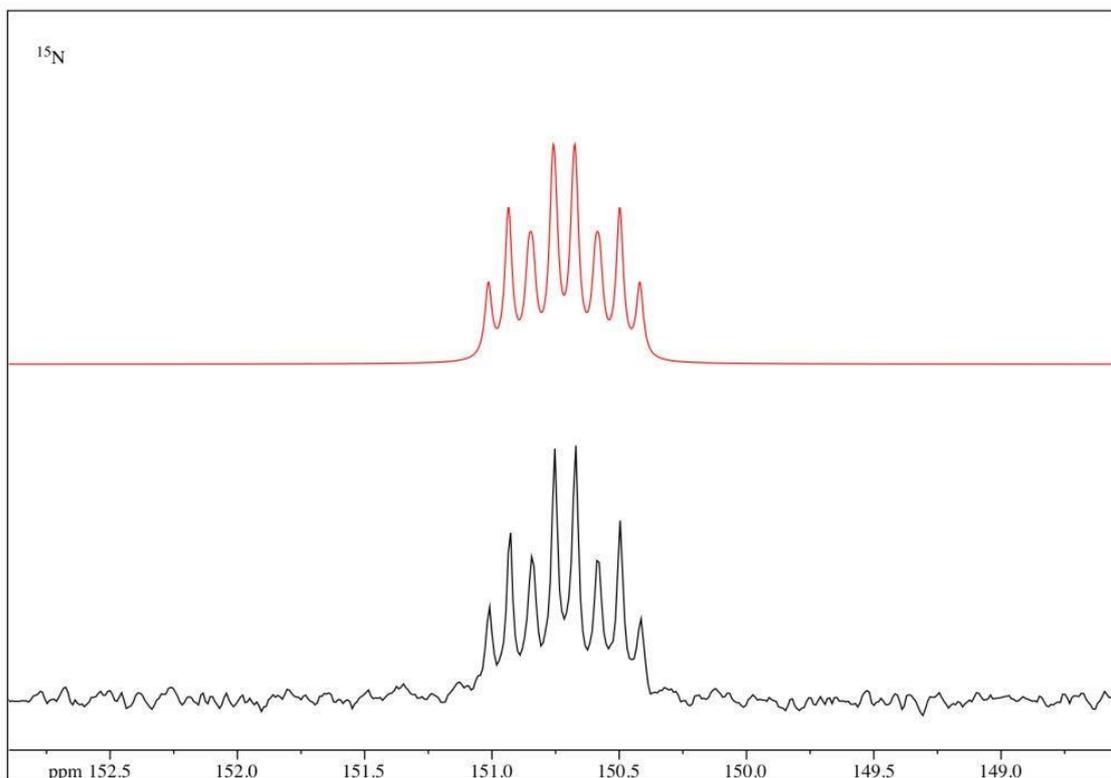


Figura 26: Spettro ^{15}N NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}(\text{N}\equiv\text{CCH}_2\textit{p-tolil})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\})\text{BPh}_4$
29b.

La reazione con idrazina marcata è stata seguita tramite spettroscopia NMR registrando gli spettri ad una temperatura variabile tra -80 e $+20$ °C e facendo reagire il complesso e l'idrazina in quantità stechiometriche (1:1). In questo modo abbiamo osservato che lo spettro protonico registrato a -30 °C permette di distinguere una specie principale, che è stata caratterizzata come un intermedio vinil-idrazinico (**[B]**), grazie alla presenza dei segnali dei protoni H1 e H2 del gruppo idrazinico di tale legante (doppietto a 8.92 ppm per H1 e singoletto “broad” a 5.0 ppm per H2) (**Figura 27 e 28**).

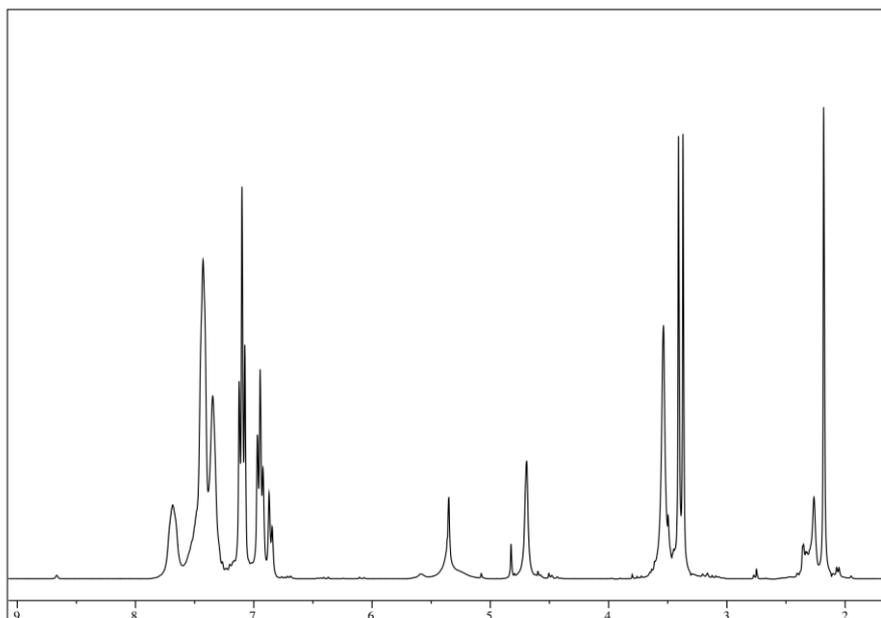


Figura 27: Spettro ^1H NMR, registrato a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}(\text{N}\equiv\text{CCH}_2p\text{-tolil})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\})\text{BPh}_4$ **29b**.

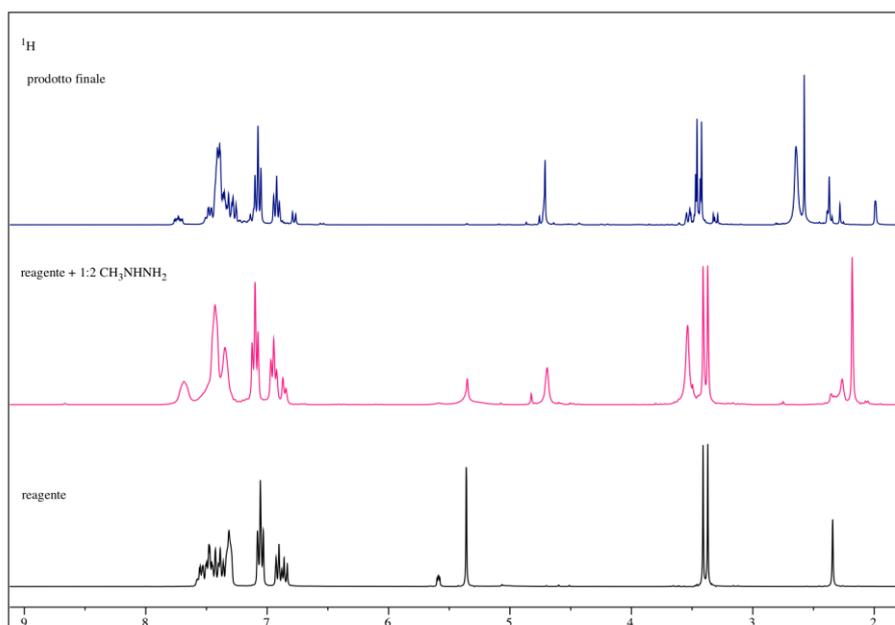


Figura 28: Reazione seguita all'NMR; spettri ^1H NMR sovrapposti del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\})\text{BPh}_4$ **25b** (reagente), dell'intermedio vinilidrazinico (**[B]**) e del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}(\text{N}\equiv\text{CCH}_2p\text{-tolil})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\})\text{BPh}_4$ **29b** (prodotto finale).

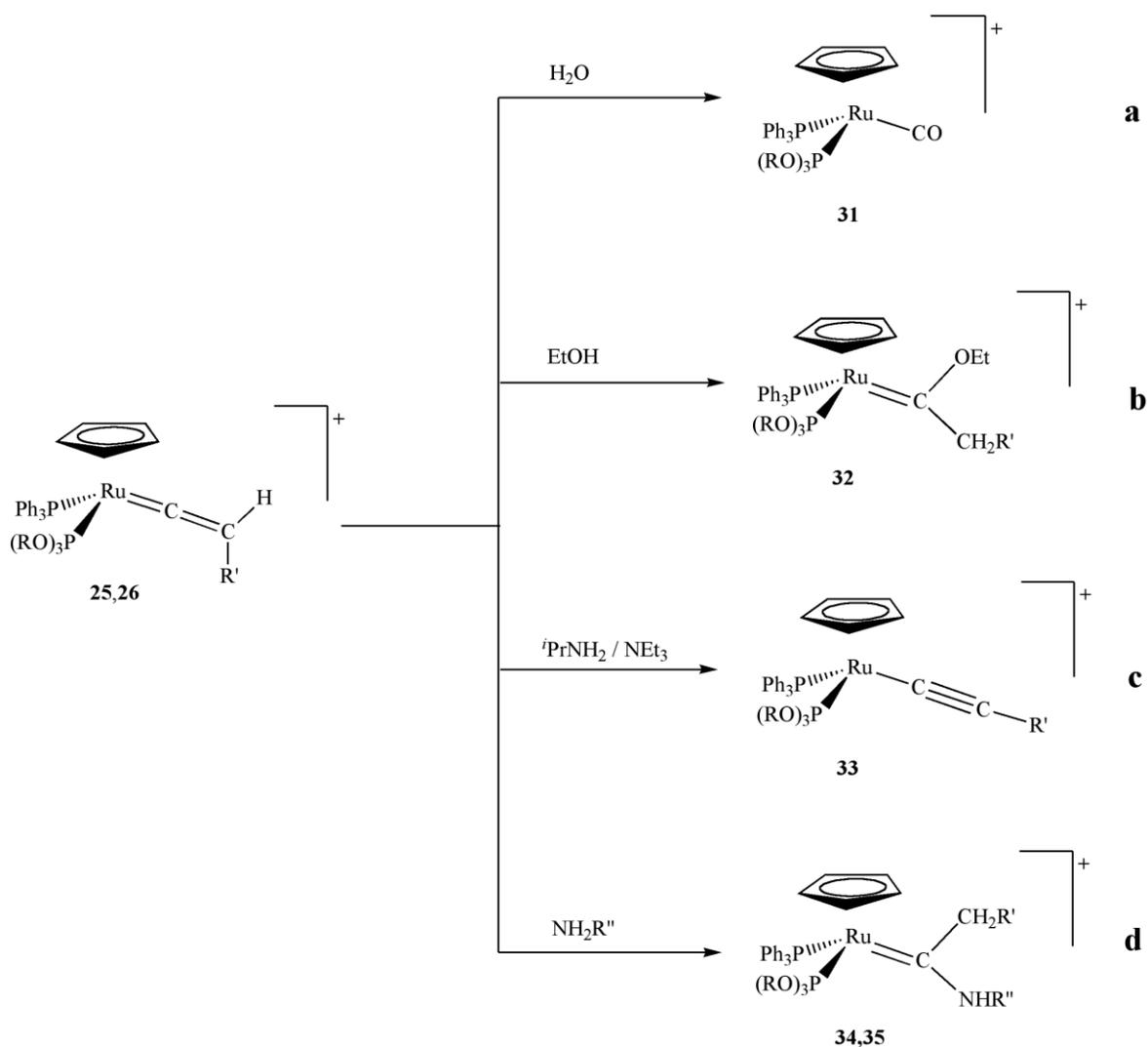
La formazione di questo complesso risulta essere piuttosto lenta e la sua resa aumenta solo aggiungendo un secondo equivalente di idrazina, che è poi trovato alla fine della reazione. Abbiamo, quindi, ipotizzato che la reazione del complesso con fenilidrazina proceda con l'attacco nucleofilo di quest'ultima sul carbonio vinilidenico C_{α} , con formazione del complesso alchenilidrazinico ([A]), che dà l'intermedio [B] per deprotonazione ad opera dell'eccesso di idrazina. La presenza di questo complesso è stata confermata anche dallo spettro del ^{15}N accoppiato con il protone, nel quale appare un doppietto di multipletti a -179.0 ppm (con $J_{^{15}\text{N}^1\text{H}} = 103 \text{ Hz}$).

Aumentando la temperatura si osserva la scomparsa dei segnali relativi all'intermedio [B] e la comparsa di quelli relativi al complesso nitrilico finale, indicando così che la reazione procede molto velocemente. Gli studi computazionali DFT hanno, quindi, suggerito la formazione dell'intermedio [C] per protonazione dell'azoto N_2 del complesso [B] da parte dello ione idrazonio $\text{PhNH}^{15}\text{NH}_3^+$. Successivamente, la rottura del legame N-N dà un complesso eten-imminico ([D]), che tautomerizza rapidamente a benzinitrile.

La formazione di nitrile a partire da idrazina e alchino terminale era già stata osservata da un gruppo giapponese, che aveva ipotizzato il passaggio attraverso un intermedio carbenico. Sia i calcoli DFT che gli studi spettroscopici ci hanno permesso di escludere la formazione di un carbene complesso e di proporre il percorso riportato nello **Schema 18**.

Anche la reazione con idrossilammina procede probabilmente nello stesso modo, con l'iniziale attacco nucleofilo dell'ammina sul C_{α} , con formazione di un intermedio idrossilammino-vinilico ($[\text{Ru}]\text{-C}(\text{NHOH})=\text{C}(\text{H})\text{R}$), il quale per successive protonazione, rottura del legame N-O e tautomerizzazione dà il complesso nitrilico finale.

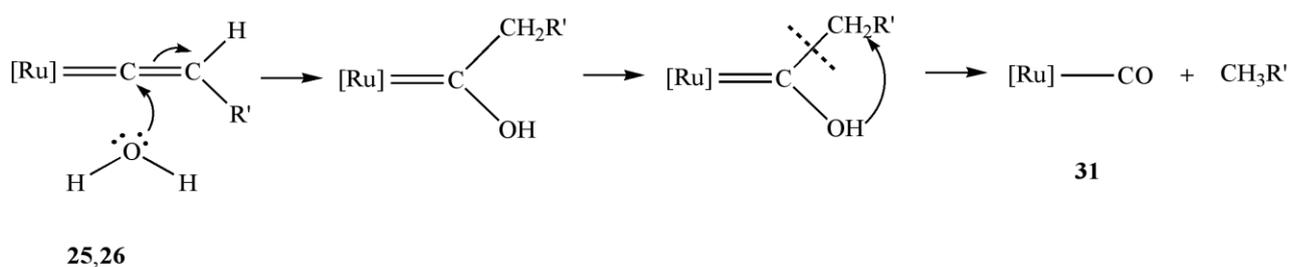
La formazione del legante nitrilico dalla reazione con idrazina e idrossilammina ci ha spinto a studiare la reattività anche con altri nucleofili, quali acqua, alcoli e ammine, e i risultati ottenuti sono riportati nello schema seguente (**Schema 19**).



R = Me, Et; R' = Ph, *p*-tolil; R'' = $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, *p*-tolil.

Schema 19

La reazione con acqua (**Schema 19a**) procede con l'attacco nucleofilo sul carbonio C_α del vinilidene, seguito poi dallo shift 1,3 del protone sull'atomo C_β per dare un idrossi-carbene, che risulta essere piuttosto instabile e, attraverso un ulteriore trasferimento di protone e la rottura del legame C-C, porta alla formazione di un legante carbonilico (**Schema 20**).

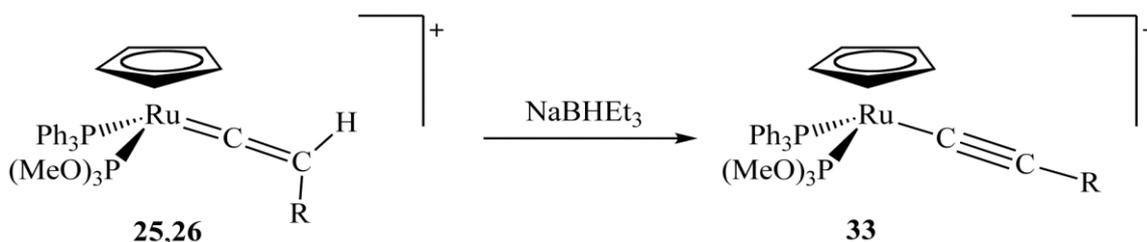


$[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$; R' = Ph, *p*-tolil.

Schema 20

Nel caso dell'etanolo, si ottiene, invece, il corrispondente alcossi-carbene $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{R}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ **32**, generato anche in questo caso dall'attacco nucleofilo dell'alcol sul carbonio carbenico e dal successivo shift protonico (**Schema 19b**).

I complessi vinilidenici $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})p\text{-tolil}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ sono stati trattati anche con varie ammine, mostrando però risultati piuttosto diversi. Sia la reazione con *n*-propil ammina $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ che quella con *p*-toluidina $\text{NH}_2\text{-}p\text{-tolil}$ ha portato alla formazione dei complessi contenenti un legante ammino-carbenico $\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{NH}_2\text{R}')\text{CH}_2\text{R}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$, (**34-35**) ($\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3, p\text{-tolil}$), ottenuti, come nei casi precedenti, dall'attacco del nucleofilo sul C del vinilidene e dal trasferimento di un atomo di idrogeno al C_β (**Schema 19d**). Con ammine come isopropil- o trietil-ammina, non si è osservato, invece, alcun attacco nucleofilo, ma semplicemente la deprotonazione del legante vinilidenico, con formazione di un acetiluro che resta coordinato al metallo (**Schema 19c**). Questo complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}\equiv\text{C}\text{R})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)_3\}]\text{BPh}_4$ **33** è stato ottenuto anche per reazione del vinilidene con sodio trietilboroidruro, un reagente fortemente riducente (**Schema 21**).



$\text{R} = \text{Ph}$ (a), *p*-tolil (b).

Schema 21

Tutti i complessi **31** – **35** sono stati isolati allo stato solido come sali di tetrafenilborato e risultano essere stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari, dove si comportano come elettroliti uno-univalenti. L'analisi elementare e la caratterizzazione spettroscopica (IR ed NMR) confermano le formulazioni proposte.

In particolare, per il complesso carbonilico $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ **31**, la presenza del legante è confermata dallo spettro IR, che mostra una banda di notevole intensità a 2055 cm^{-1} , dovuta appunto allo stretching del legame CO.

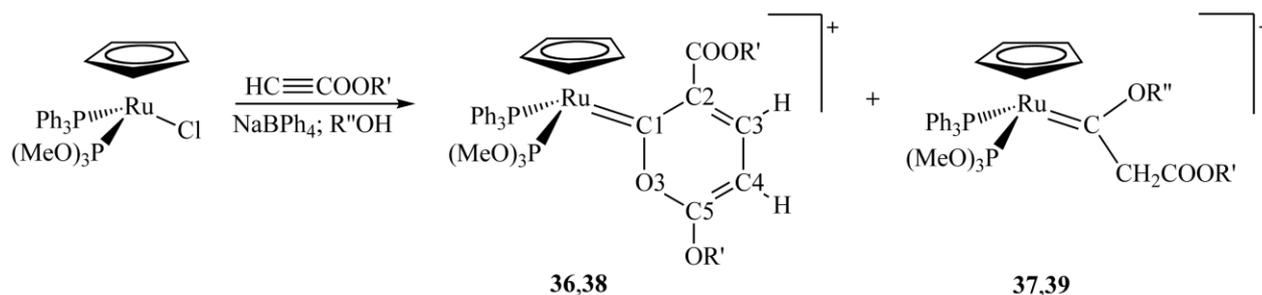
Nello spettro ^1H NMR dell'etossi-carbene $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{R}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ **32**, accanto ai segnali dei leganti ancillari, è possibile osservare un doppietto di doppietti tra 5.02 e 4.11 ppm, attribuito ai protoni del gruppo CH_2R , un multipletto a 4.03-3.20 ppm e un tripletto a 0.97-0.98, dovuto, invece, ai protoni del sostituito alcossi legato al C carbenico.

Per gli ammino-carbene complessi $\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{NH}_2\text{R}')\text{CH}_2\text{R}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ **34** e **35**, la formulazione proposta è confermata, nello spettro IR, dalla presenza di una banda di media intensità a $3305\text{-}3299\text{ cm}^{-1}$, e, nello spettro NMR protonico, dai segnali relativi ai protoni del gruppo $\text{NH}_2\text{R}'$, in particolare da un segnale "broad" a 10.15-8.44 ppm dovuto ai protoni legati all'atomo di azoto.

Lo spettro IR è significativo anche per la caratterizzazione dell'acetiluro complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ **33**, che dà luogo ad una banda di media intensità a 2070, relativa allo stiramento del triplo legame carbonio-carbonio.

3.4 Preparazione di piranilidene complessi

Grazie agli interessanti risultati ottenuti dalla reattività sia dei complessi vinilidenici che dei diazoalcano-complessi, abbiamo pensato di verificare se il frammento ciclopentadienilico di rutenio, contenente leganti misti fosfina-fosfito, fosse in grado di stabilizzare anche altri leganti vinilidenici. Abbiamo, quindi, trattato il complesso precursore $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}$ con alchini monosostituiti con gruppi elettron-attrattori, quali metil- ed etilpropiolato, nel tentativo di preparare i corrispondenti complessi vinilidenici. Tuttavia, conducendo la reazione con le stesse modalità e nelle stesse condizioni utilizzate precedentemente, non si è osservata la formazione del complesso desiderato. La reazione del cloro complesso con un eccesso di alchil propiolato $\text{HC}\equiv\text{CCOOR}'$ in alcol ($\text{R}''\text{OH}$) porta, infatti, ad una miscela di prodotti, costituita dai complessi piranilidenici **36** e **38**, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=CC}(\text{COOR}')\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OR}')\text{O}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$, e dagli alcossi-carbene complessi $\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{OR}'')(\text{CH}_2\text{COOR}')\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe}_3)\}]\text{BPh}_4$ **37** e **39** (Schema 22), che sono stati separati mediante cristallizzazione frazionata e successivamente caratterizzati.



R' = Me (**36** e **38**), Et(**37** e **39**)

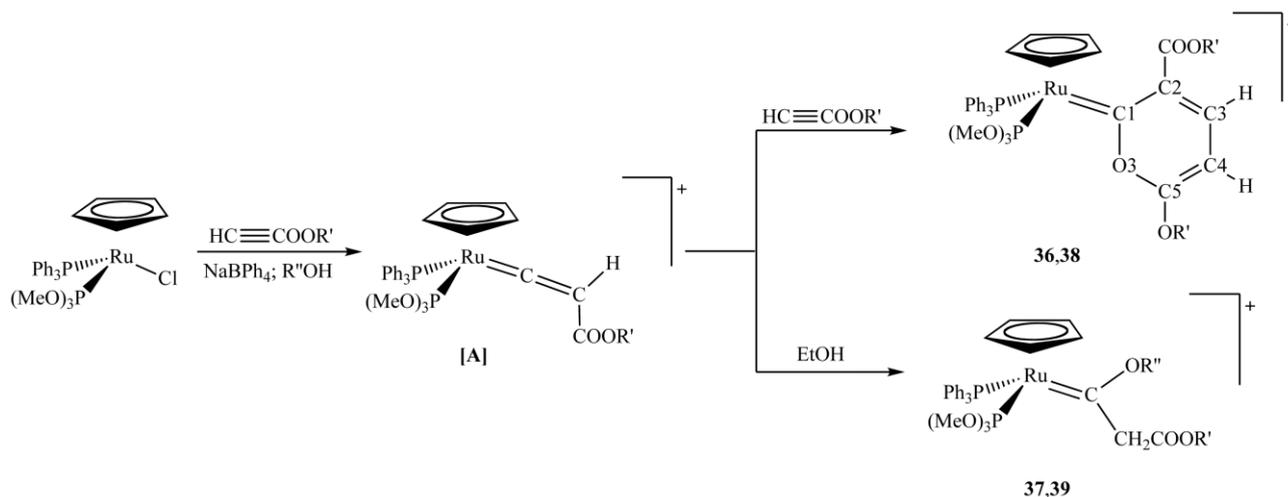
R'' = Me (**a**), Et (**b**).

Schema 22

Anche in questo caso, l'utilizzo di alcol e di sodio tetrafenilborato, che favorisce la sostituzione del legante Cl, risulta essere cruciale per la sintesi dei nuovi complessi **36** – **39**. La formazione di questa miscela di piranilidene ed alcossi-carbene risulta essere piuttosto sorprendente e importante, dato che si tratta del primo esempio di complesso di rutenio con piranilidene coordinato.

I piranilideni sono, infatti, un'importante classe di carbeni ciclici, di tipo Fischer, utilizzati in diverse reazioni^{10,11} (Diels-Alder, reazioni di apertura dell'anello e addizioni-1,6), ma gli esempi riportati in letteratura sono relativamente scarsi e riguardano principalmente complessi di cromo, molibdeno e tungsteno.

Nel tentativo di spiegare la formazione di questo complesso, abbiamo proposto il seguente percorso di reazione (**Schema 23**), che prevede, come primo step, la formazione di un intermedio vinilidenico ([A]), il quale reagisce poi con l'eccesso di alchilpropiolato per dare il piranilidene finale, ma può anche subire attacco nucleofilo da parte dell'alcol, formando così l'alcossi carbene.

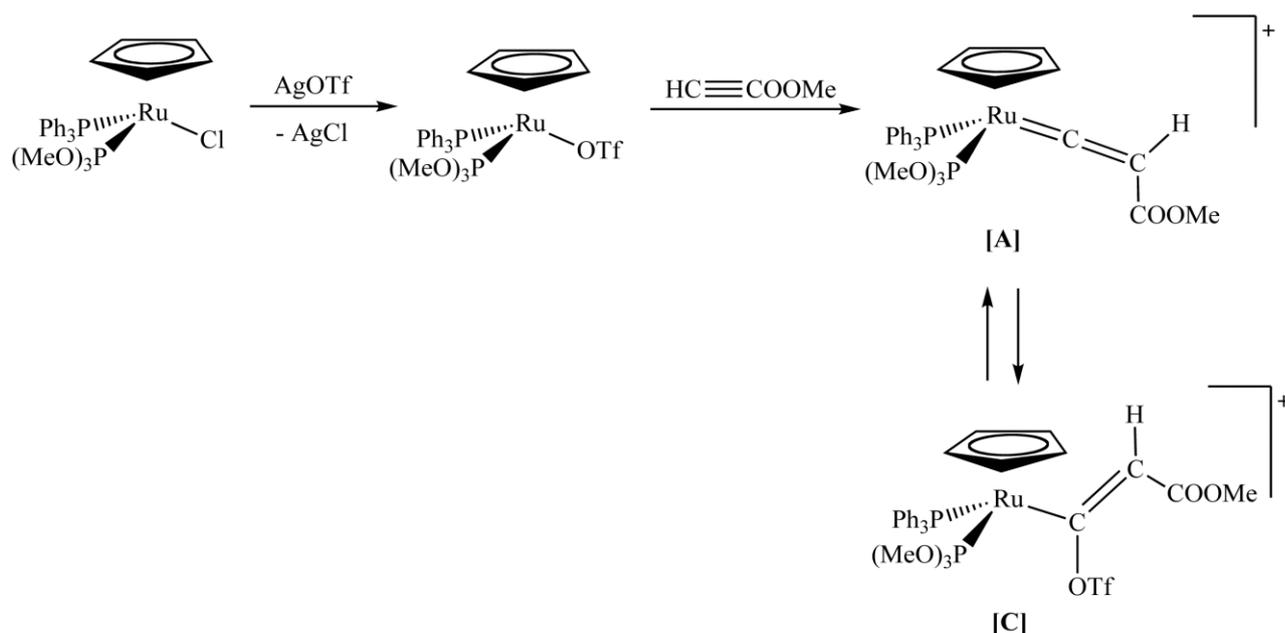


R' = Me (36 e 38), Et(37 e 39)

R'' = Me (a), Et (b).

Schema 23

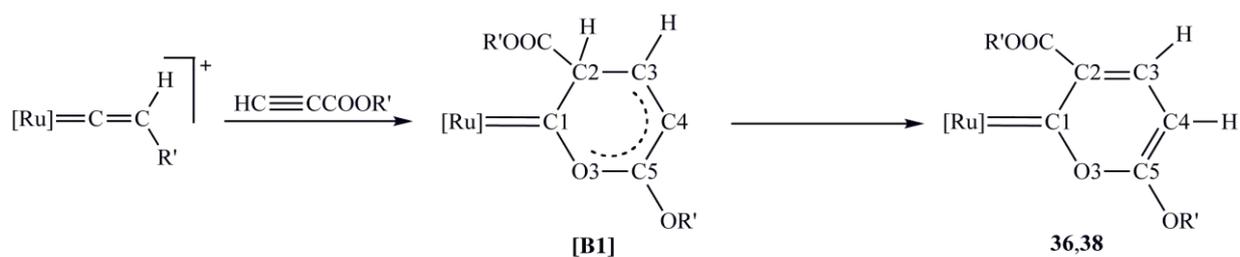
Per dimostrare che questo fosse l'effettivo percorso seguito dalla reazione, abbiamo cercato di isolare l'intermedio vinilidenico [A], inizialmente conducendo la reazione in un diverso solvente, quale diclorometano, ma in queste condizioni la reazione non procede, probabilmente a causa dell'insolubilità di NaBPh₄ in questo solvente. Abbiamo, quindi, trattato il cloro complesso prima con argento triflato e successivamente con metilpropiolato. Il complesso [Ru(Cp)(κ¹-OTf)(PPh₃){P(OMe)₃}] ottenuto dalla prima reazione contiene un legante piuttosto labile, il legante triflato, che dovrebbe essere facilmente sostituito dal propiolato per dare, in seguito a tautomerizzazione, un vinilidene complesso. In effetti, il triflato complesso reagisce velocemente con il propiolato, ma non è stato possibile isolare alcun solido dalla miscela risultante, che è stata, quindi, caratterizzata come olio. Di particolare importanza risulta essere lo spettro NMR del ¹³C, nel quale è possibile osservare un doppietto di doppietti a 199.71 ppm, dovuto probabilmente al carbonio C_α del vinilidene [A]. Il valore ottenuto cade, però, a frequenze minori rispetto a quanto osservato per altri complessi vinilidenici¹² e va probabilmente attribuito al C_α dell'intermedio vinilico [Ru(Cp){C(OTf)=C(COOMe)}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ [C], ottenuto dall'attacco nucleofilo dello ione triflato sul carbonio carbenico del vinilidene [A] (Shema 24).



Schema 24

Quest'ipotesi è confermata dai calcoli DTF e dal fatto che, in un esperimento HMBC, il segnale a 199.71 ppm risulta essere correlato ad un multipletto presente a 5.47 ppm nello spettro protonico, che può essere attribuito ai protoni del gruppo =C(H)COOMe di [C].

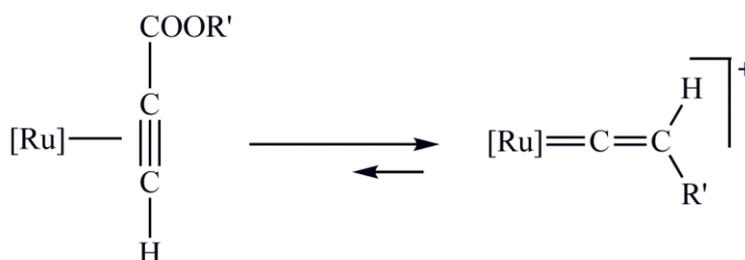
Un'ulteriore conferma del fatto che [A] o [C] possano essere gli effettivi intermedi della reazione è data dalla formazione del complesso alcossi-carbenico per reazione dell'intermedio con alcol (MeOH o EtOH). Se l'intermedio viene trattato, invece, con metilpropiolato il corrispondente piranilidene complesso si forma solo in quantità limitata. Tale reazione procede solo con l'aggiunta di alcol, portando nuovamente alla formazione di una miscela del piranilidene **36** e del carbene **37**, con quest'ultimo presente anche in questo caso in maggiore quantità. La formazione del piranilidene a partire dal complesso vinilidenico [A] è riportata nello schema seguente (**Schema 25**), dal quale si può osservare che richiede lo spostamento di un protone dal carbonio C2 al C4. Questo shift protonico risulta essere favorito dalla presenza di solventi protici, spiegando così perché la reazione proceda solo dopo l'aggiunta di alcol alla soluzione.



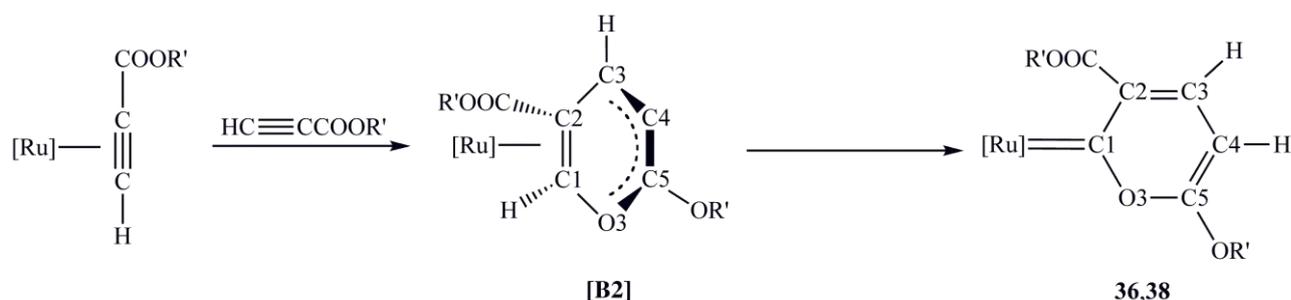
$[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$

Schema 25

I complessi piranilidenici potrebbero essere generati anche dalla dimerizzazione dell'alchilpropiolato con una molecola di alchino coordinata η^2 al frammento metallico (**Schema 26**).



$[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$



$[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$

Schema 26

Calcoli computazionali eseguiti su un sistema semplificato ($[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PH}_3)(\text{PF}_3)]^+$) sembrano suggerire il secondo percorso (**Schema 26**) come quello più plausibile, dato che l'intermedio [B2] è più stabile di [B1] e la formazione del piranilidene a partire da esso risulta essere fortemente favorita. Questo percorso prevede, però, l'iniziale formazione del complesso η^2 -alchilidico, il quale è in equilibrio con il complesso vinilidenico, ma risulta essere più

Tale struttura mostra che il complesso è costituito da un complesso cationico di rutenio e da un anione tetrafenilborato. Il frammento metallico mostra una geometria ottaedrica con una struttura ad “half-sandwich” con il ciclopentadienile coordinato η^5 , due leganti ancillari fosforati (PPh_3 e P(OMe)_3) e un legante piran-2-ilidenico. Mentre le distanze dei legami Ru-P risultano essere simili a quelle riportate per altri complessi fosfina-fosfito di Ru(II), i legami tra il metallo e gli atomi di carbonio dell’anello pentadienilico risultano essere leggermente allungati. Per quanto riguarda, invece, il legante piranilidenico, il valore della distanza del legame Ru-C è minore rispetto a quanto aspettato per un legame singolo tra il metallo e un atomo di carbonio ibrido sp^2 , ma risulta essere maggiore di quello osservato per altri complessi carbenici. Considerando ora l’anello, le distanze di legame indicano la presenza di un legame formalmente singolo (anche se più corto) tra C1 e O3 e tra C1 e C2, mentre si ha delocalizzazione elettronica nel resto dell’anello. Il sostituente metossicarbonilico risulta essere perpendicolare all’anello piranilidenico, che è essenzialmente planare, confermando così la presenza di un legame singolo tra C2 e C6.

Anche la caratterizzazione spettroscopica conferma la formulazione proposta e con una geometria analoga a quella osservata allo stato solido per il complesso piranilidenico **36**. In particolare, negli spettro IR dei complessi **36** e **38** si possono osservare le bande relative a ν_{CO} dei gruppi esterei, mentre gli spettri NMR mostrano diversi segnali dovuti all’anello piranilidenico. Nello spettro protonico (**Figura 30**) del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=CC}(\text{COOMe})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OMe})\text{O}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$, (**36**) sono presenti i singoletti dei gruppi metilici, a 3.89 e 3.48 ppm, e un quartetto AB a 7.06 e 5.44 ppm, attribuito ai protoni H3 ed H4 del piranilidene. Un quartetto di questo tipo è presente anche nello spettro ^1H del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=CC}(\text{COOEt})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OEt})\text{O}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **38** (a 7.14 e 5.41 ppm), dove si possono osservare anche due quartetti, a 4.42 e 4.17, e due tripletti, a 1.02 e 1.26, attribuiti ai gruppi etilici dei sostituenti. Anche lo spettro ^{13}C NMR conferma la presenza del legante piranilidenico: lo spettro registrato a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, oltre ai segnali dei carboni C2, C3, C4 e C5 dell’anello (tra 172 e 94 ppm) mostra, infatti, un segnale “broad” a 332 ppm, dovuto al carbonio C1.

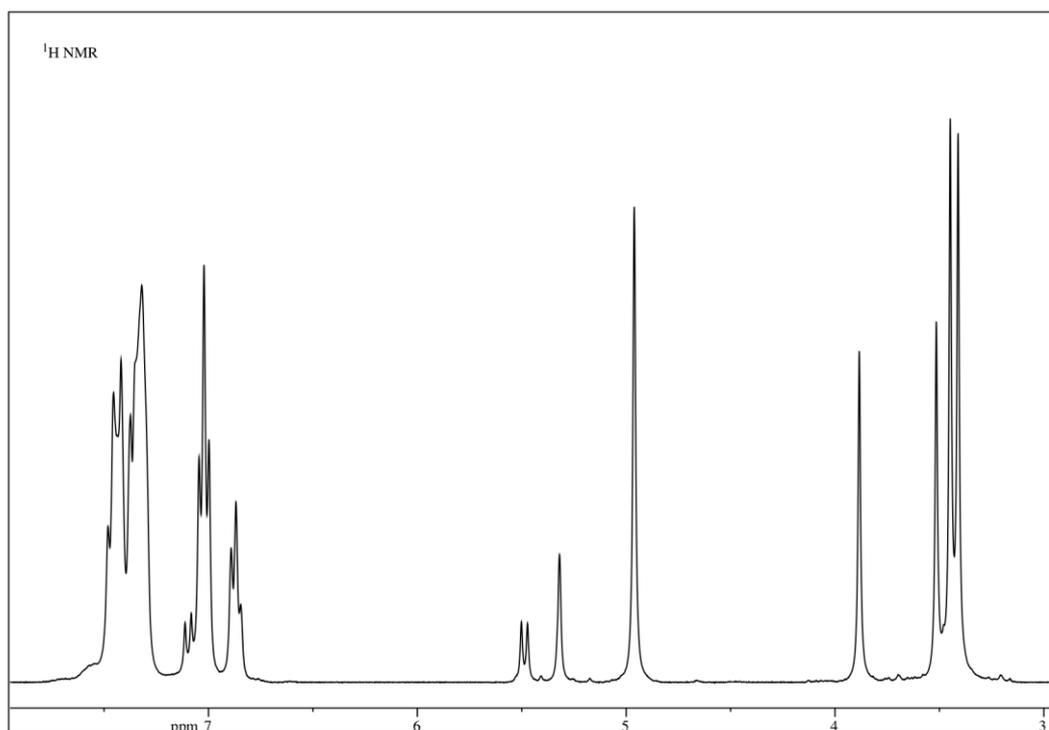


Figura 30: Spettro ^1H NMR del complesso



Anche nel caso dei complessi alcossi-carbenici **37** e **39**, $\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{OR}'')(\text{CH}_2\text{COOR}')\}\{\text{PPh}_3\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$, lo spettro del ^{13}C (**Figura 31**) mostra il segnale caratteristico del C carbenico, che si presenta in questo caso come un doppietto di doppietti a 297.67 – 297.21 ppm. Lo spettro mostra, inoltre, i segnali dei gruppi COOR' , OR'' e del carbonio metilenico del gruppo $\text{CH}_2\text{COOR}'$, che si presenta come un singoletto tra 61.01 (**37a**) e 62.85 ppm (**39a**). L'attribuzione è confermata dalla correlazione, in un esperimento HMQC, di tale singoletto con il quartetto AB presente a 4.59-3.89 ppm nello spettro protonico (**Figura 32**) e attribuito ai due protoni diastereotopici del gruppo $\text{CH}_2\text{COOR}'$.

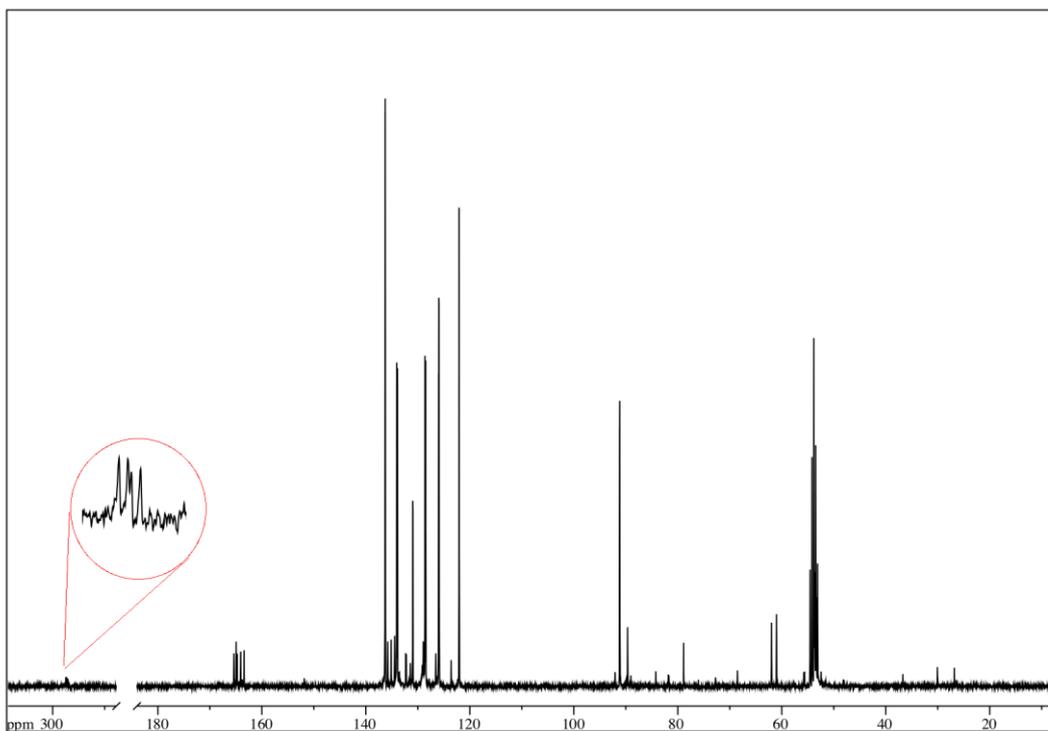


Figura 31: Spettro ^{13}C NMR del complesso
 $\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{OMe})(\text{CH}_2\text{COOMe})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **37**.

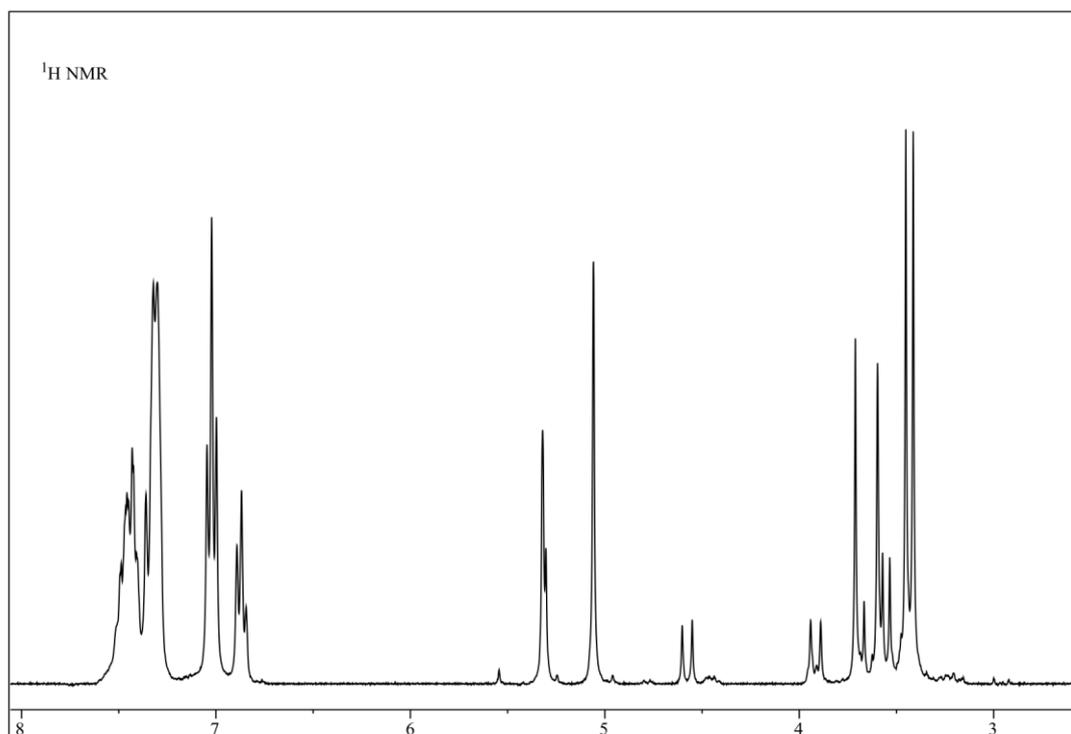
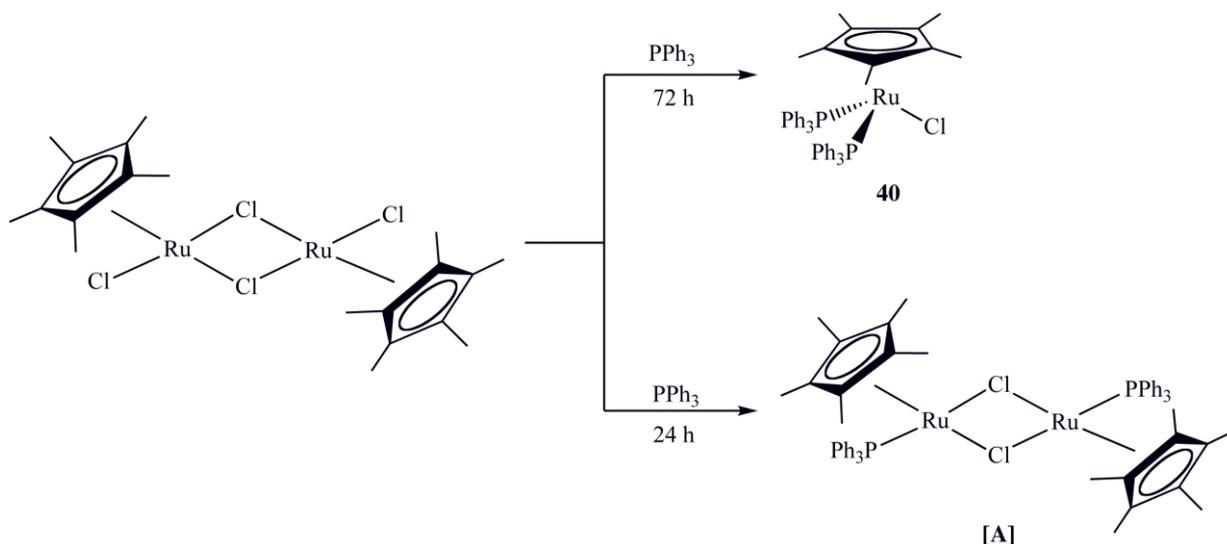


Figura 32: Spettro ^1H NMR del complesso
 $\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}(\text{OMe})(\text{CH}_2\text{COOMe})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **37**.

Riassumendo, abbiamo quindi osservato che il frammento ciclopentadienilico di rutenio con leganti misti fosfina-fosfitonon solo è in grado di stabilizzare diazoalcano-, vinilidene- e carbene-complessi, ma impartisce anche interessanti reattività a questi leganti.

3.5 Preparazione dei complessi precursori con pentametilciclopentadienile

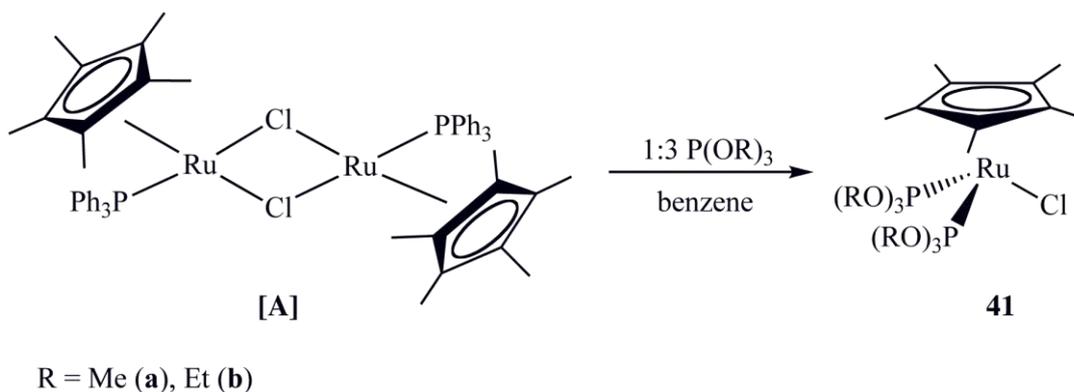
I numerosi ed interessanti risultati ottenuti con i complessi stabilizzati dal legante ciclopentadienilico, ci hanno spinto ad estendere i nostri studi anche ad altri complessi “half-sandwich”, in particolare a complessi contenenti pentametilciclopentadienile, $C_5Me_5^-$ o Cp^* . Questo legante mostra proprietà coordinative simili a quelle osservate per il ciclopentadienile, ma a differenza di quest’ultimo presenta una maggiore densità elettronica e un maggior ingombro sterico. La presenza dei cinque sostituenti metilici sull’anello ciclopentadienilico può, quindi, indurre differenti proprietà sul frammento metallico a cui il legante è coordinato. Gli studi sui complessi con pentametilciclopentadienile sono partiti dalla preparazione dei cloro-complessi aventi due leganti fosfinici o fosfitici e leganti misti fosfina-fosfito. Il complesso $RuCl(Cp^*)(PPh_3)_2$ **40** è stato preparato modificando leggermente un metodo riportato in letteratura¹⁴. Eseguendo diverse prove abbiamo, infatti, osservato che per ottenere il complesso **40** è necessario che la miscela del dimero $[RuCp^*Cl_2]_2$ e di trifenilfosfina sia posta a ricadere per 72 ore, diversamente dalle 24 ore riportate nel metodo di letteratura. Abbiamo ipotizzato, quindi, che l’aumento del tempo di reazione permetta alla trifenilfosfina di rompere completamente il probabile dimero intermedio **[A]** per formare il complesso desiderato (**40**) (**Schema 27**).



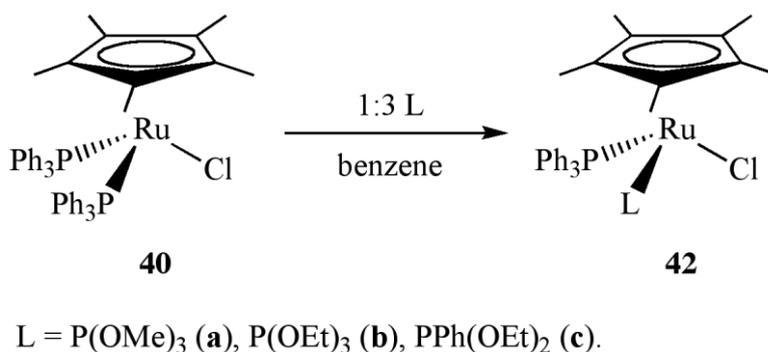
Schema 27

Successivamente sono stati preparati anche i complessi con due leganti fosfitici, $RuCl(Cp^*)\{P(OR)_3\}_2$ **41**, per reazione del dimero intermedio $[RuCl(Cp^*)(PPh_3)]_2$ con un eccesso dell’opportuno fosfito (**Schema 28**), e i complessi con leganti misti fosfina-fosfito

$\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}$ **42**, ottenuti invece dalla reazione tra il complesso **40** e un leggero eccesso di fosfito (Schema 29).



Schema 28

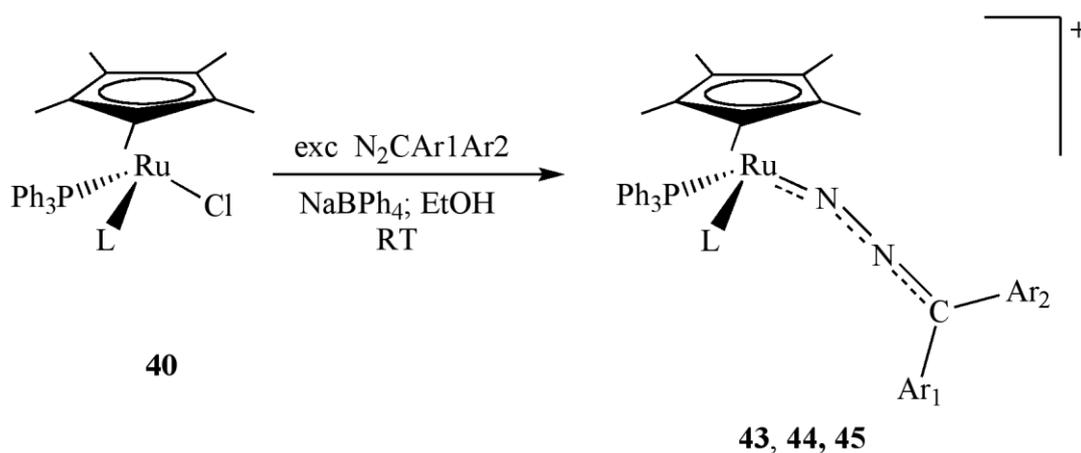


Schema 29

I nuovi complessi “half-sandwich” con legante pentametilciclopentadienilico $\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)_2$ **40**, $\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2$ **41** e $\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}$ **42** sono stati recuperati come solidi di colore giallo e caratterizzati. Di particolare rilevanza risultano essere gli spettri NMR protonici e del ^{31}P . Questi ultimi, nel caso dei complesso **40** e **41**, mostrano un unico segnale a 41.58 ppm e a 153-158 ppm, dovuto alla presenza rispettivamente di due fosfine e due fosfiti magneticamente equivalenti, mentre presentano un quartetto AB a 146.7-142.6 e 49.3-49.6 ppm, nel caso dei complessi con leganti misti fosfina-fosfito **42**. Anche gli spettri protonici confermano la formulazione proposta, in particolare grazie alla presenza di un segnale attorno a 1.30 ppm, attribuito ai sostituenti metilici dell’anello ciclopentadienilico.

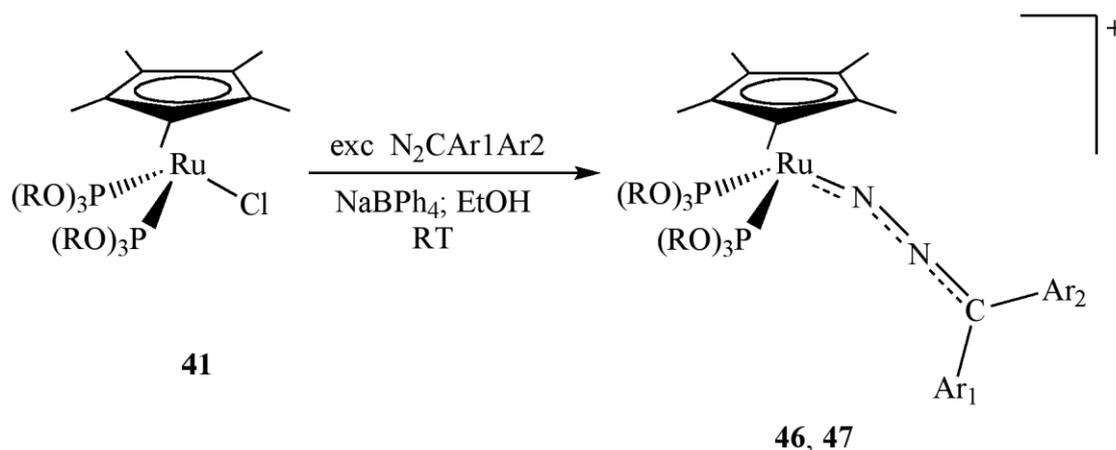
3.6 Preparazione di diazoalcano complessi con pentametilciclopentadienile

Per la preparazione dei diazoalcano complessi è stato utilizzato un metodo analogo a quello usato per la sintesi degli analoghi complessi con legante ciclopentadienilico, ossia eseguendo la reazione tra il cloro complesso precursore e il diazoalcano a temperatura ambiente, in etanolo in presenza di NaBPh₄. In questo caso, sia i complessi con leganti misti fosfina-fosfito **42**, che i complessi con due fosfiti **41** reagiscono con un eccesso di diazoalcano per formare rispettivamente i diazoalcano complessi [Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃)L]BPh₄ **43-45** (Schema 30) e [Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂){P(OR)₃}₂]BPh₄ **46 e 47** (Schema 31).



L = P(OMe)₃ (**43**), P(OEt)₃ (**44**), PPh(OEt)₂ (**45**);
 Ar₁ = Ar₂ = Ph (**a**); Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tol (**b**); Ar₁, Ar₂ = C₁₂H₈ (**c**)

Schema 30



R = Me (**46**), Et (**47**);
 Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tol (**b**); Ar₁, Ar₂ = C₁₂H₈ (**c**); Ar₁ = Ph, Ar₂ = PhCO (**d**)

Schema 31

In entrambi i casi la reazione procede con la sostituzione del legante cloruro da parte del diazoalcano e, come già osservato per i corrispondenti complessi con ciclopentadienile, è

favorita dalla presenza del sale di tetrafenilborato, che labilizza il legante cloruro facilitandone la sostituzione.

A differenza di quanto osservato con il ciclopentadienile, con il quale erano stati isolati solo i diazoalcano complessi con leganti misti o con due trifenilfosfine, con il legante pentametilciclopentadienilico entrambi i complessi **41** e **42** risultano essere capaci di dare diazoalcano complessi con il legante stabilmente coordinato al metallo.

I nuovi diazoalcano complessi stabilizzati dal legante pentametilciclopentadienilico, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **43-45** e $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **46** e **47**, sono stati recuperati allo stato solido come sali di colore rosso-arancio e risultano essere stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari, dove si comportano come elettroliti uno-univalenti. La formulazione proposta è confermata dall'analisi elementare, dalla spettroscopia IR ed NMR e per il complesso **47c**, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\text{N}_2\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$, anche dalla struttura ottenuta per diffrazione dei raggi X dei cristalli (**Figura 33**).

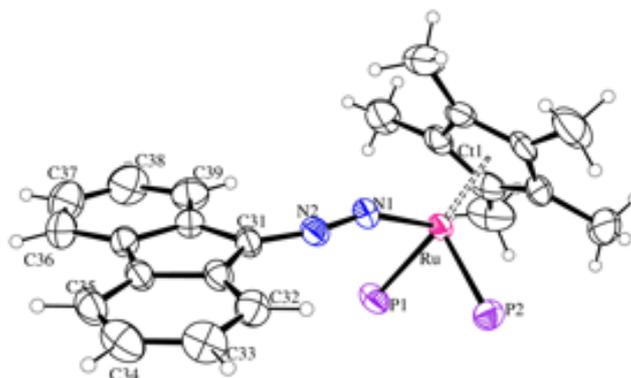


Figura 33: ORTEP del catione **47c** $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\text{N}_2\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]^+$, in cui $\text{P1} = \text{P2} = \text{P}(\text{OEt})_3$.

Il complesso **47c** è costituito dall'anione tetrafenilborato e da un complesso cationico di rutenio, che presenta una geometria ottaedrica e nel quale il metallo centrale è legato a un anello pentametilciclopentadienilico, coordinato η^5 , due leganti trietilfosfitici e una molecola di diazofluorene coordinata tramite l'azoto terminale. In questo caso, il diazoalcano mostra un significativo piegamento a livello di N1, indicando così una configurazione piegata, a differenza di quella lineare osservato per il fenil,*p*-tolil-diazometano complesso con legante ciclopentadienilico (**3b**).

La caratterizzazione spettroscopica conferma la formulazione proposta con una geometria analoga a quella osservata osservata allo stato solido per il complesso **47c**. In particolare, nello spettro IR è importante sottolineare la presenza di una banda di media intensità tra 1960-1928 cm^{-1} , che è dovuta allo stiramento del gruppo N_2 del diazoalcano e il cui valore conferma la coordinazione η^1 -“end-on” proposta per il diazoalcano. Nello spettro NMR protonico sono presenti, oltre ai segnali dei leganti ancillari, anche i segnali attribuibili ai sostituenti del gruppo diazo (**Figura 34**).

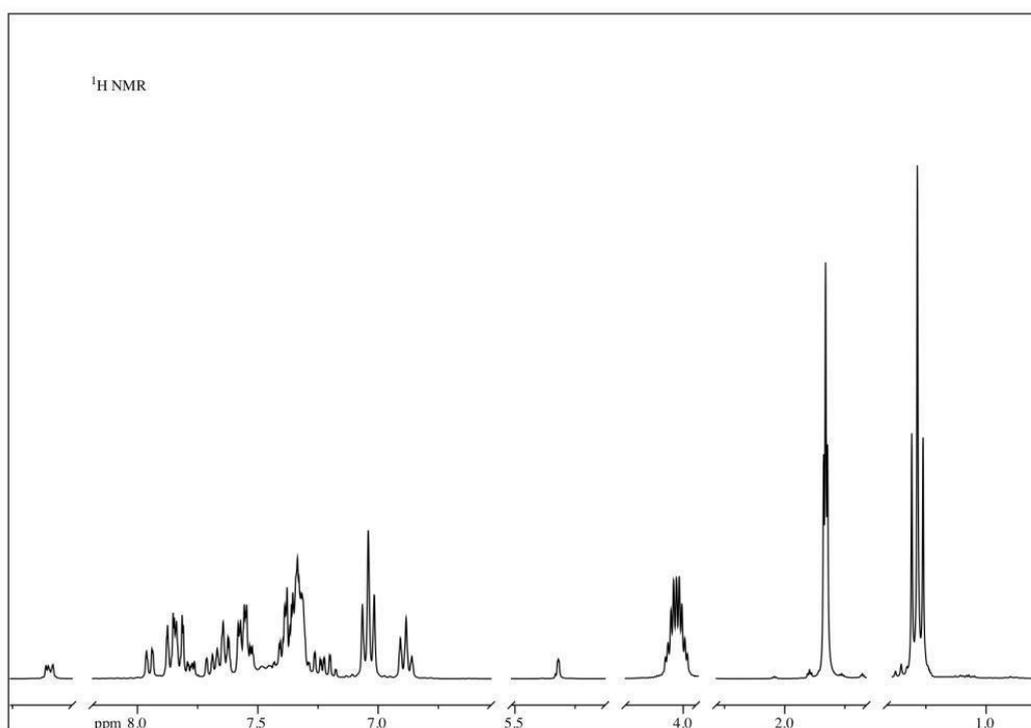


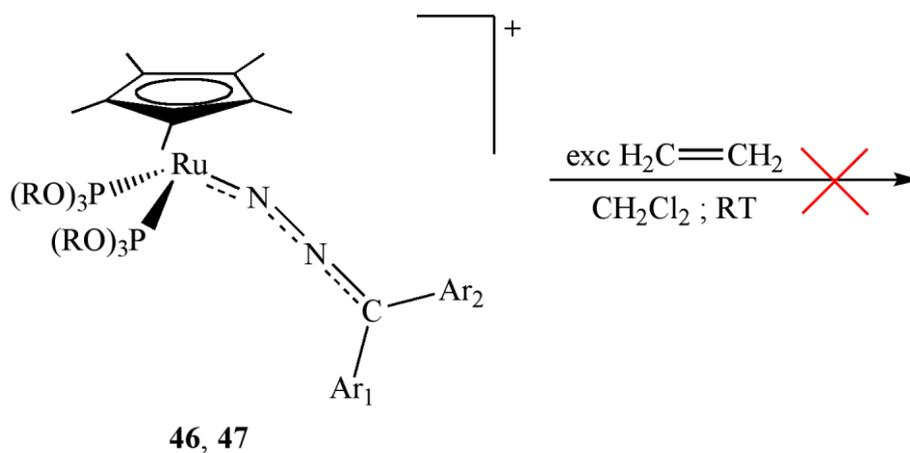
Figura 34: Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\text{N}_2\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **47c**.

3.7 Reattività dei diazoalcano complessi con pentametilciclopentadienile.

3.7.1 Reattività con etilene ed alcheni

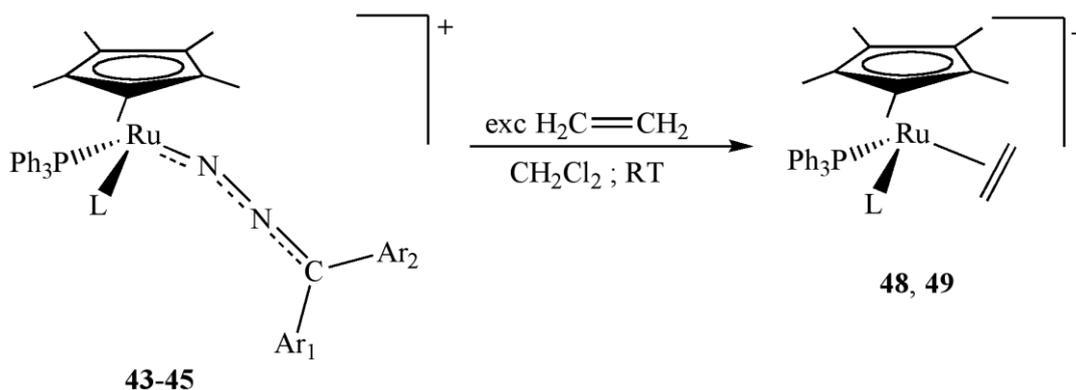
Dei nuovi diazoalcano complessi **43–47**, abbiamo iniziato a studiare la reattività con etilene, nel tentativo di fare un confronto con i risultati ottenuti per i complessi ciclopentadienilici. Mentre per i complessi con due leganti fosfitici la reazione non procede e i complessi $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **46** e **47** sono recuperati inalterati anche dopo 24 ore di reazione (**Schema 32**), nel caso dei complessi con leganti misti fosfina-fosfito,

[Ru(Cp*)(N₂CAr₁Ar₂)(PPh₃){P(OR)₃}]BPh₄ (**43–45**), si osserva la formazione del complesso con etilene coordinato η² (**Schema 33**).



R = Me, Et; Ar₁ = Ph, Ar₂ = *p*-tol; Ar₁, Ar₂ = C₁₂H₈

Schema 32



L = P(OMe)₃ (**48**), PPh(OEt)₂ (**49**)

Schema 33

Con i complessi **43** e **45**, la reazione procede con la sostituzione del diazoalcano per formare il corrispondente complesso etilenico, diversamente da quanto osservato per i corrispondenti complessi con Cp, i quali sono in grado di favorire la reazione di cicloaddizione dell'etilene sul diazoalcano. Il legante pentametilciclopentadienilico non permette, quindi, l'attivazione dei diazoalcani verso le reazioni di ciclizzazione con etilene, ma favorisce, invece, la reazione di sostituzione del legante.

I nuovi complessi etilenici ottenuti [Ru(Cp*)(η²-CH₂=CH₂)(PPh₃){P(OR)₃}]BPh₄ **48** e **49** sono stati isolati come sali di tetrafenilborato di colore giallo e caratterizzati. Mentre lo

spettro NMR del ^{31}P (**Figura 35**) si presenta come un quartetto AB, nello spettro NMR protonico (**Figura 36**) va sottolineata la presenza di due multipletti a 2.45 e 2.32 ppm, attribuiti ai protoni dell'etilene e simulabili con un modello del tipo ABCDXY (con X, Y = 31P).

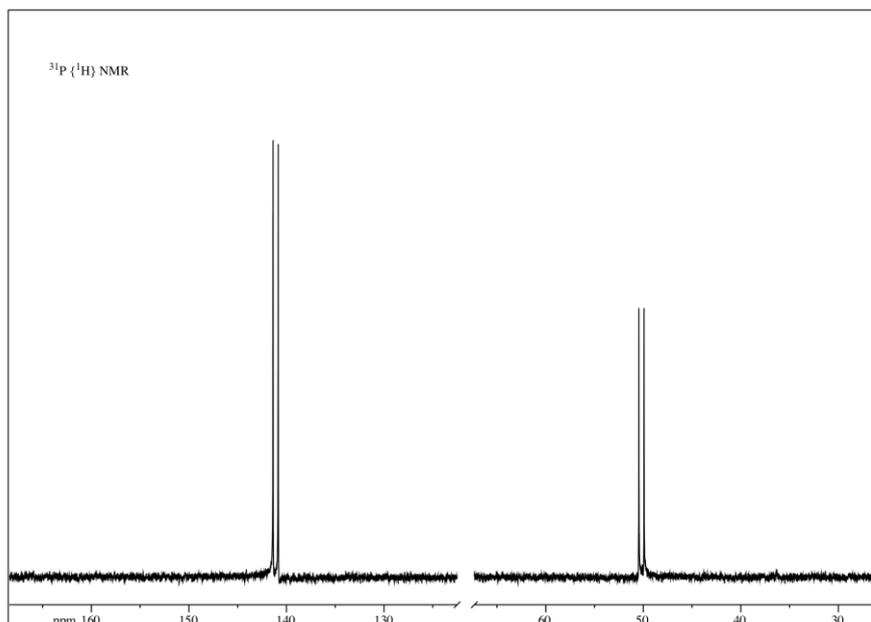


Figura 35: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **48**.

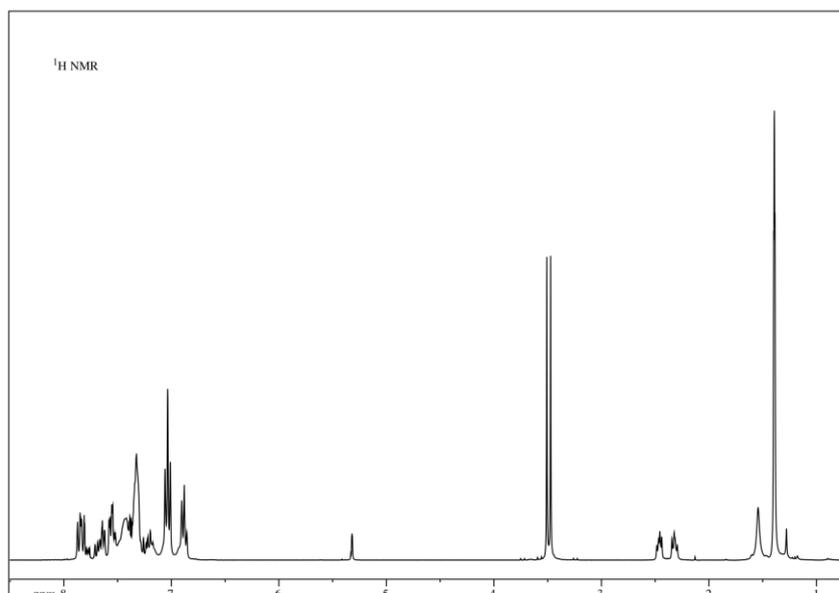
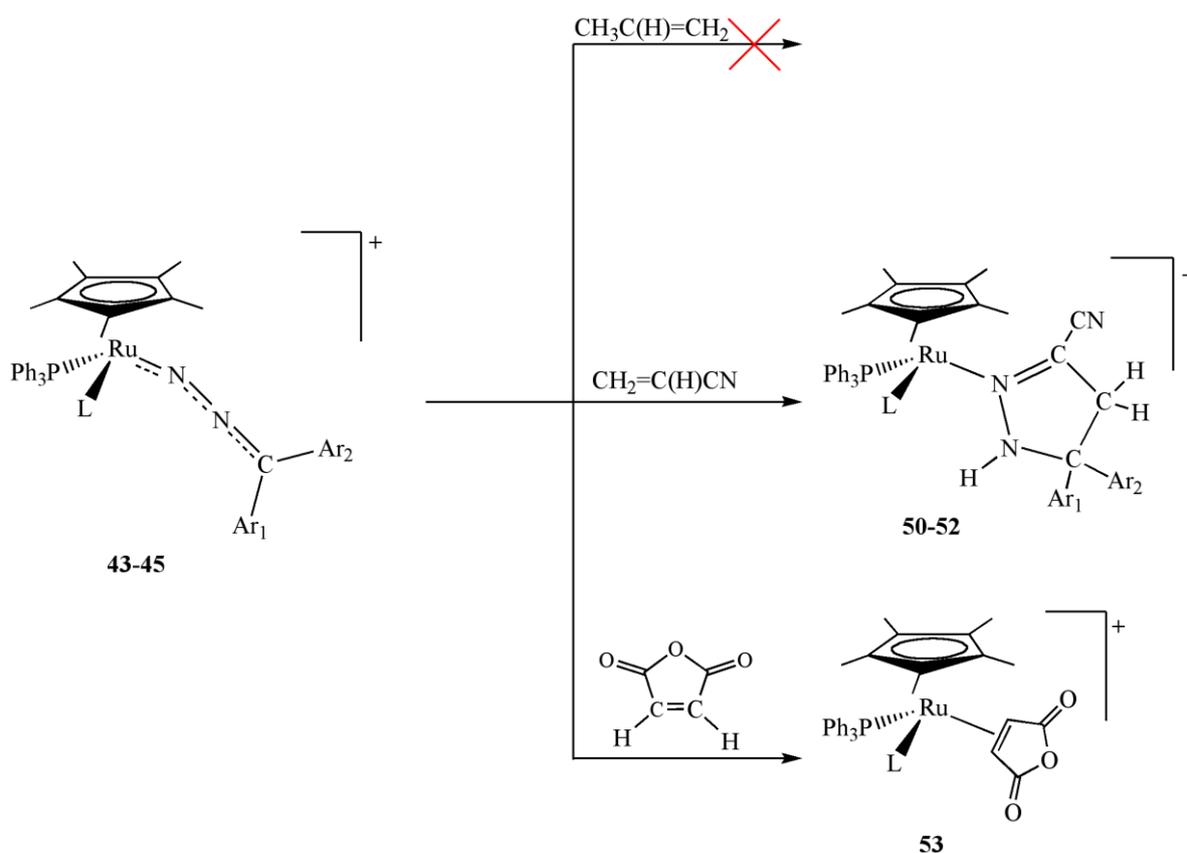


Figura 36: Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **48**.

Lo spettro protonico è stato registrato anche a bassa temperatura, nel tentativo di ottenere una maggiore risoluzione per i segnali dei protoni etilenici, ma anche a -90°C i segnali sono comunque leggermente allargati. La formulazione proposta è, comunque, confermata dal buon grado di accordo tra lo spettro registrato e quello simulato.

Il fatto che la reazione con etilene abbia portato alla formazione del prodotto di sostituzione ci ha suggerito di tentare la reazione anche con alcheni sostituiti come propilene, acrilonitrile ed anidride maleica, nel tentativo di osservare l'influenza dei sostituenti sul procedere della reazione.

Mentre la reazione con propilene dei complessi $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$ (**43** – **45**) non procede, le reazioni con acrilonitrile e anidride maleica avvengono, portando rispettivamente alla formazione del prodotto di ciclizzazione $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{N}(\text{H})}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$ **50-52** e alla sostituzione del diazoalcano che dà il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^2\text{-CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **53** (Schema 34).



L = P(OMe)₃ (**50** e **53**), P(OEt)₃ (**51**), PPh(OEt)₂ (**52**); Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈.

Schema 34

La reazione con acrilonitrile ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CN}$) procede con la cicloaddizione 1,3-dipolare del diazoalcano con alchene e porta alla formazione del corrispondente complesso 1H-pirazolinico $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^1\text{-N}=\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{N}(\text{H})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$ (**50-52**). Con anidride maleica si osserva, invece, la sostituzione del diazoalcano da parte dell'alchene che si coordina al metallo tramite il doppio legame (coordinazione η^2).

I complessi **50** – **53** sono stati isolati allo stato solido come sali di tetrafenilborato e risultano essere stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari, dove si comportano da elettroliti 1:1. L'analisi elementare e le proprietà spettroscopiche (IR ed NMR) confermano la formulazione proposta. In particolare, lo spettro IR dei prodotti di cicloaddizione **50-52** mostra una debole banda tra 2251 e 2236 cm^{-1} , relativa allo stiramento del gruppo CN, mentre nello spettro NMR protonico (**Figura 37**) si osservano dei multipletti a 3.82 e 2.50-2.07 ppm, attribuiti ai protoni del gruppo CH_2 dell'anello pirazolico. Lo spettro NMR del ^{31}P (**Figura 38**) presenta, invece, due quartetti AB parzialmente sovrapposti (a 139.11-138.17 e 69.75-67.44 ppm per il complesso **51** e a 142.12-141.77 e 51.41-50.78 per il complesso **52**) e dovuti alla presenza di una miscela di diastereoisomeri.

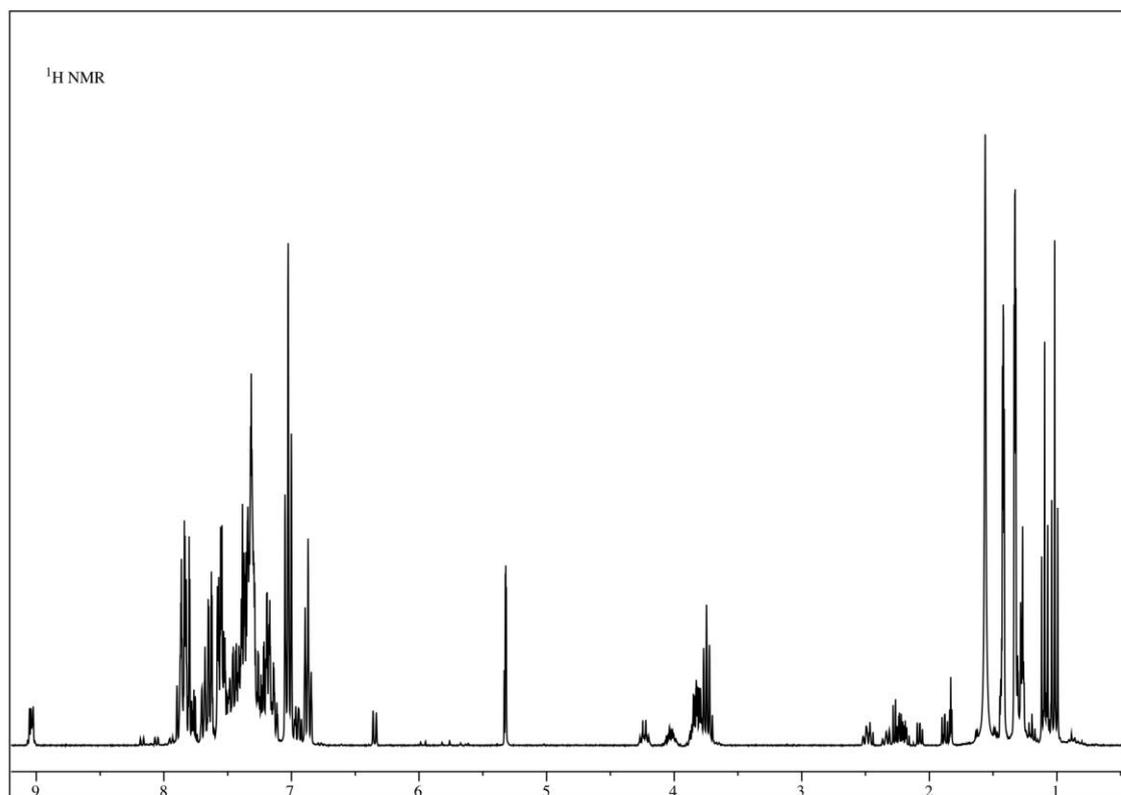
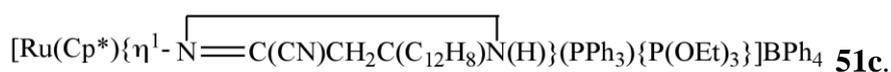


Figura 37: Spettro ^1H NMR del complesso



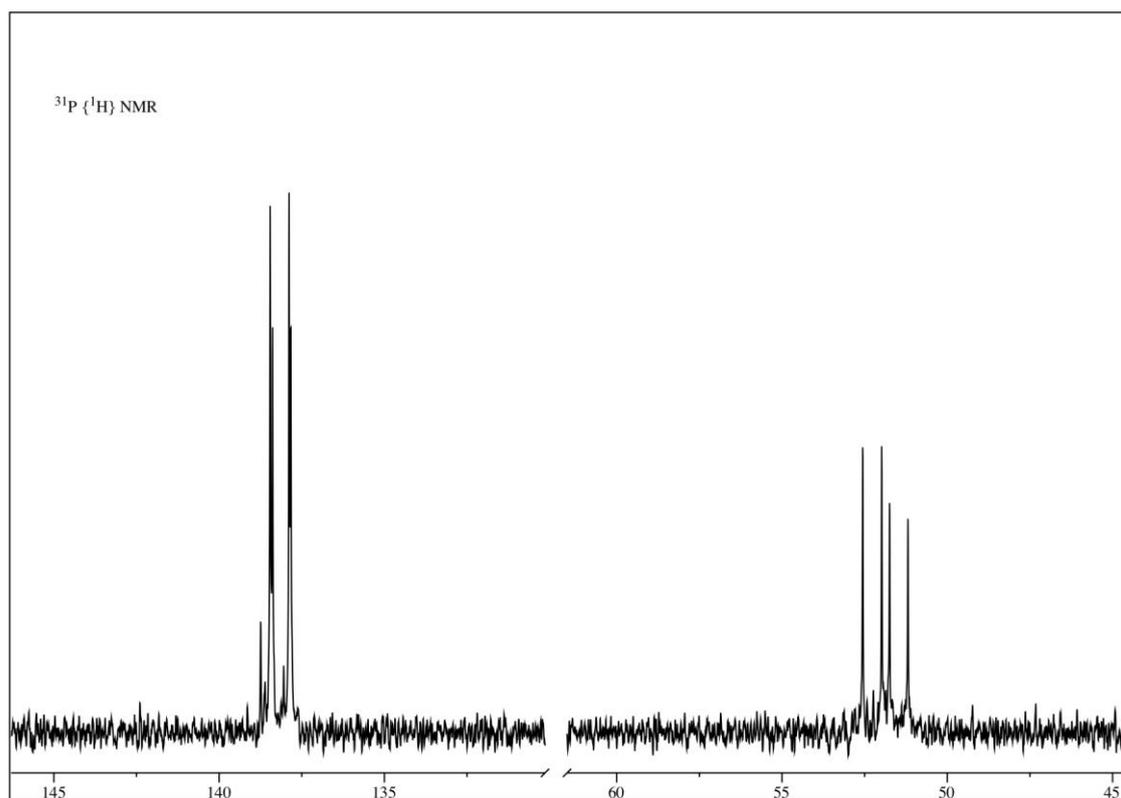
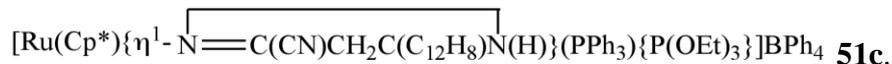
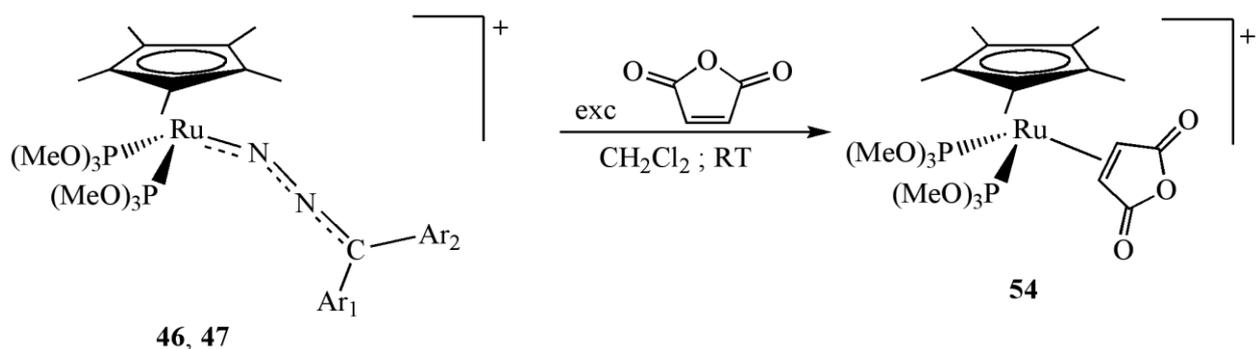


Figura 38: Spettro ^{31}P NMR del complesso



Anche lo spettro NMR protonico del complesso con anidride maleica coordinata η^2 , $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^2-\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **53**, mostra i segnali relativi ai protoni del doppio legame (multipletto a 4.45-4.27 ppm), ma per questi complessi è importante sottolineare la presenza, nello spettro IR, di due bande di media intensità a 1828 - 1756 cm^{-1} , attribuite ai gruppi carbonilici dell'anidride.

La reattività con alcheni sostituiti è stata estesa anche ai complessi contenenti due leganti fosfitici, $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]\text{BPh}_4$ (**46** e **47**) ed anche in questo caso si è osservato un comportamento diverso rispetto ai corrispondenti complessi con leganti misti. Per i complessi **46** e **47** non si osserva, infatti, alcuna reazione con propilene o acrilonitrile, mentre la reazione con anidride maleica procede con la sostituzione del diazoalcano e formazione del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^2-\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **54** (Schema 35).



Schema 35

Il complesso **54** è stato recuperato come un solido di colore giallo e i dati ottenuti dalla caratterizzazione confermano la formulazione proposta. Nello spettro IR sono, infatti, visibili le bande relative ai ν_{CO} dell'anidride, mentre lo spettro NMR protonico mostra, oltre ai segnali dei leganti ancillari, un tripletto a 3.87 ppm attribuito ai protoni del doppio legame (**Figura 39**).

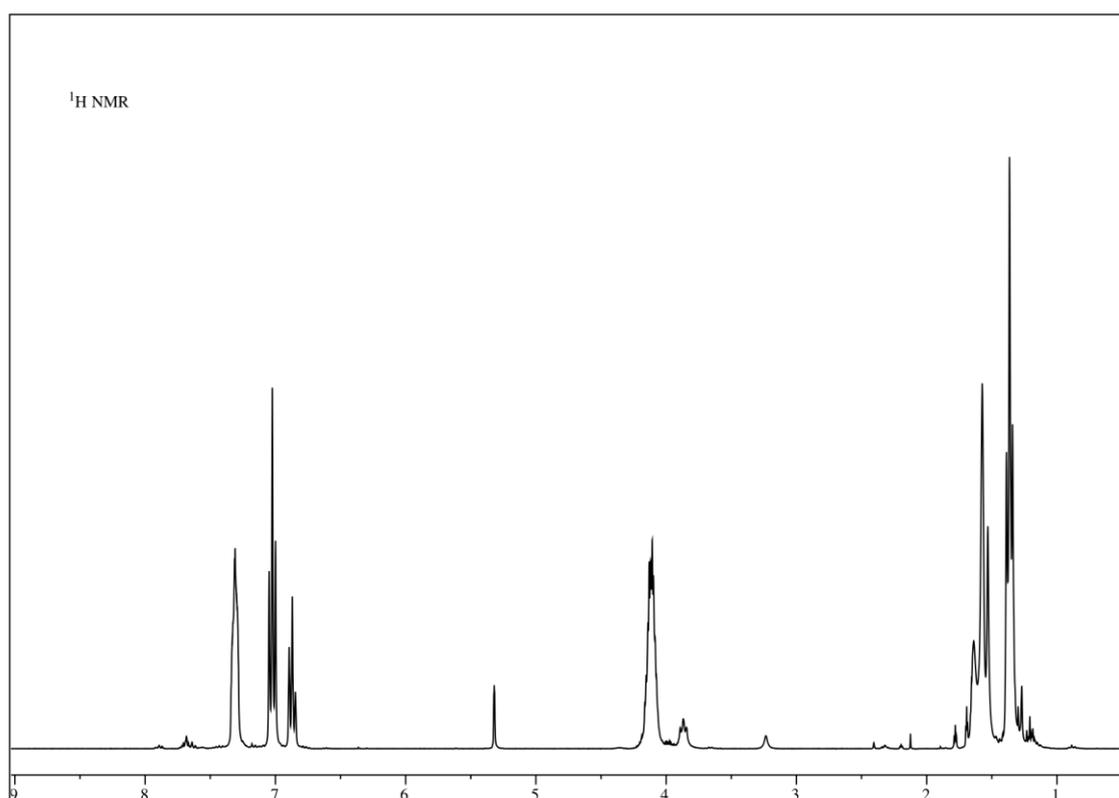
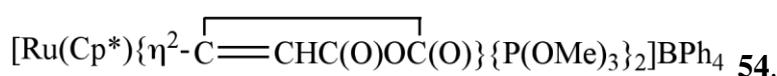


Figura 39: Spettro ^1H NMR del complesso

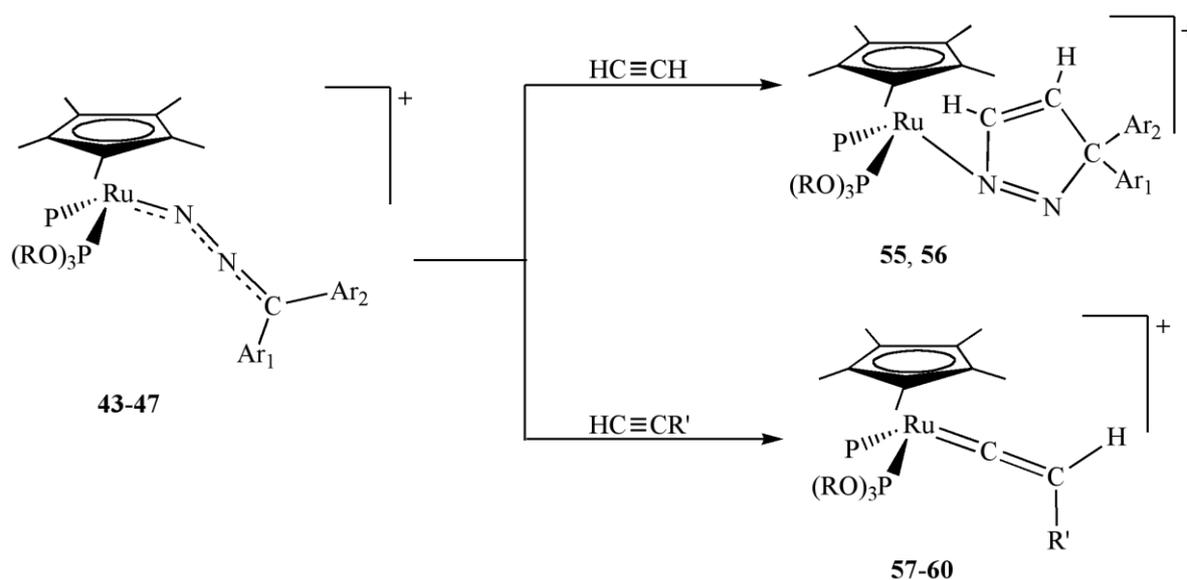


I risultati ottenuti indicano, quindi, che i due tipi di diazoalcano complessi (**43-45** e **46-47**) mostrano comportamenti differenti nella reattività con alcheni. Diversi sono anche i

comportamenti osservati per i complessi con legante pentametilciclopentadienilico rispetto ai risultati ottenuti in precedenza con il Cp. Mentre quest'ultimo permette l'attivazione dei diazoalcani coordinati verso reazioni di ciclizzazione con etilene ed acrilonitrile, nel caso del legante pentametilato tale reazione avviene, solo per il complesso con leganti misti, esclusivamente con l'alchene attivato, mentre con l'etilene risulta favorita la reazione di sostituzione.

3.7.2 Reazione con alchini

I risultati ottenuti dalla reattività con etilene ed alcheni ci hanno spinto a studiare anche le reazioni dei diazoalcano complessi **43-47** con alchini, quali acetilene ed alchini monosostituiti (**Schema 36**).



P = PPh₃ (**55**, **57**, **58**), P(OR)₃ (**56**, **59**, **60**)
 R = Me (**55**, **57**, **59**), Et (**56**, **58**, **60**); Ar₁Ar₂ = C₁₂H₈; R' = Ph (**a**), *p*-tolil (**b**).

Schema 36

In questo caso, i diazoalcano complessi contenenti leganti misti (**43 – 45**) e i complessi aventi due leganti fosfitici (**46 – 47**) reagiscono allo stesso modo portando al prodotto di cicloaddizione $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}=\text{CH}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ (**55**) e $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}=\text{CH}\}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ (**56**), se trattati con acetilene, e ai corrispondenti vinilidene-complessi $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$ (**57-58**) e $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\{=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{BPh}_4$ (**59-60**), se trattati con alchini monosostituiti. La reazione con acetilene procede, in entrambi i casi, con la cicloaddizione 1,3-dipolare dell'alchino sul diazoalcano, con formazione del corrispondente legante 3H-pirazolico. Se si

utilizzano, invece, alchini terminali come fenil- o *p*-tolilacetilene, si osserva la formazione dei corrispondenti complessi vinilidenici, ottenuti dalla sostituzione del diazoalcano coordinato con l'alchino, che può essere inizialmente coordinato η^2 , ma tautomerizza poi al legante vinilidenico finale.

I nuovi complessi preparati **55** – **60** sono stati isolati come solidi di colore giallo-arancio o rosa (vinilideni) e risultano essere stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici, dove si comportano da elettroliti uno-univalenti. L'analisi elementare e la caratterizzazione spettroscopica confermano la formulazione proposta. In particolare, lo spettro NMR protonico (**Figura 40**) dei prodotti di ciclizzazione **55** e **56** mostra, oltre ai segnali dei leganti ancillari (Cp*, PPh₃ e P(OR)₃), due doppietti a 8.09 e 6.55 ppm, attribuiti ai protoni H4 ed H5 dell'anello pirazolico.

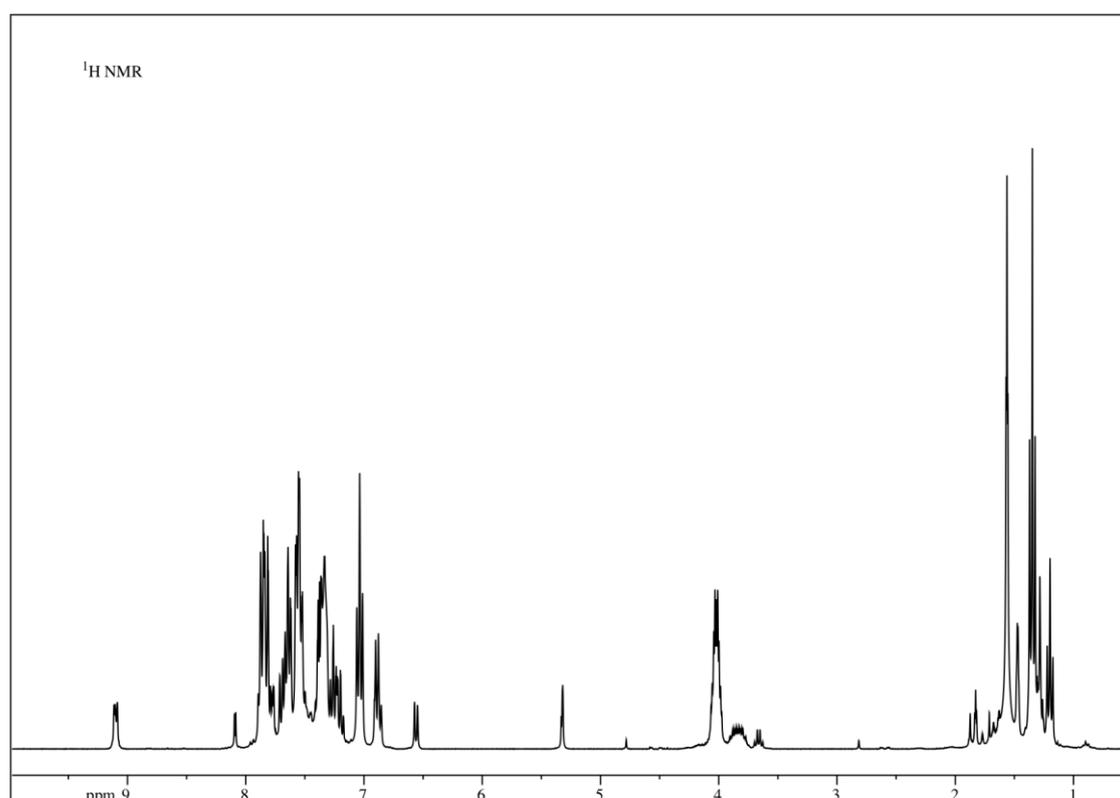


Figura 40: Spettro ¹H NMR del complesso [Ru(Cp*){ η^1 -
N=NC(C₁₂H₈)CH=CH}{P(OEt)₃}₂]BPh₄ **56**.

Lo spettro IR dei complessi vinilidenici (**57-60**) mostra una banda di media intensità tra 1652-1623, relativa allo stiramento del gruppo Ru=C=C. È inoltre da sottolineare la presenza, nello spettro NMR protonico (**Figura 41**), di un multipletto (tripletto nel caso dei complessi con due leganti fosfitici e doppietto di doppietti per i complessi con leganti misti) a

5.70-5.50, attribuito al protone del C_β del gruppo vinilidenico. Diagnostico della presenza di questo legante è, invece, il multipletto presente a 363.14-357.51 nello spettro NMR del ¹³C, caratteristico di un carbonio vinilidenico e che, in un esperimento HMBC, risulta essere correlato con il multipletto presente a circa 5.5 ppm nello spettro protonico.

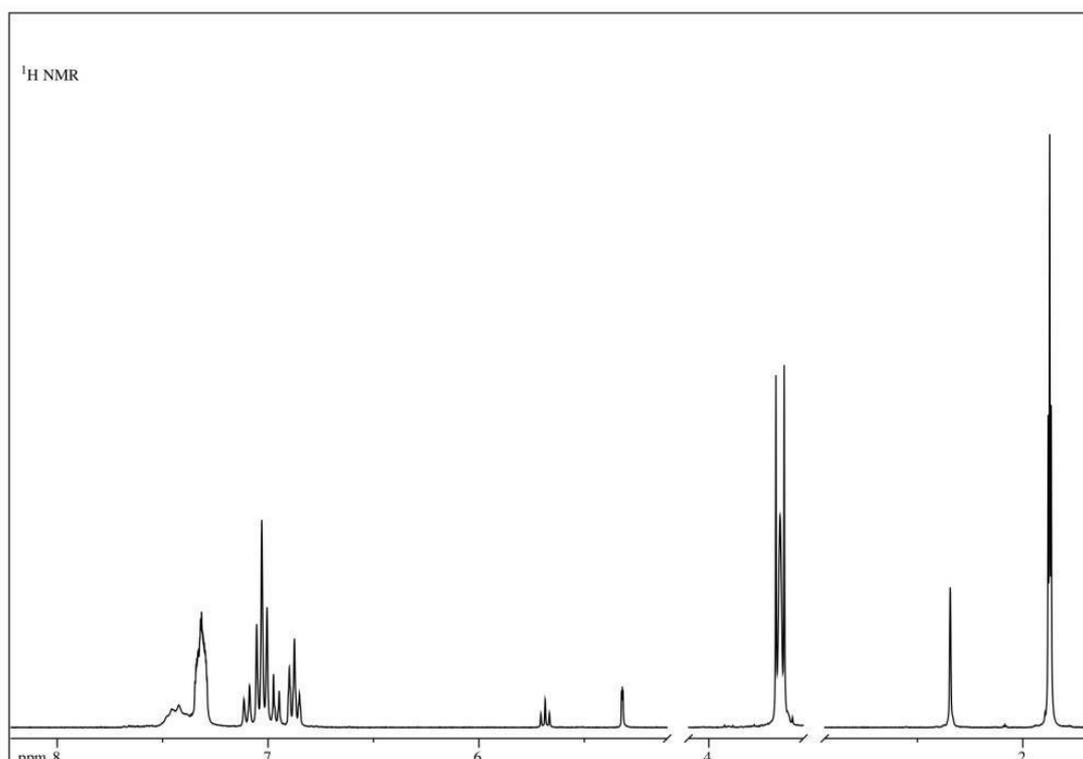
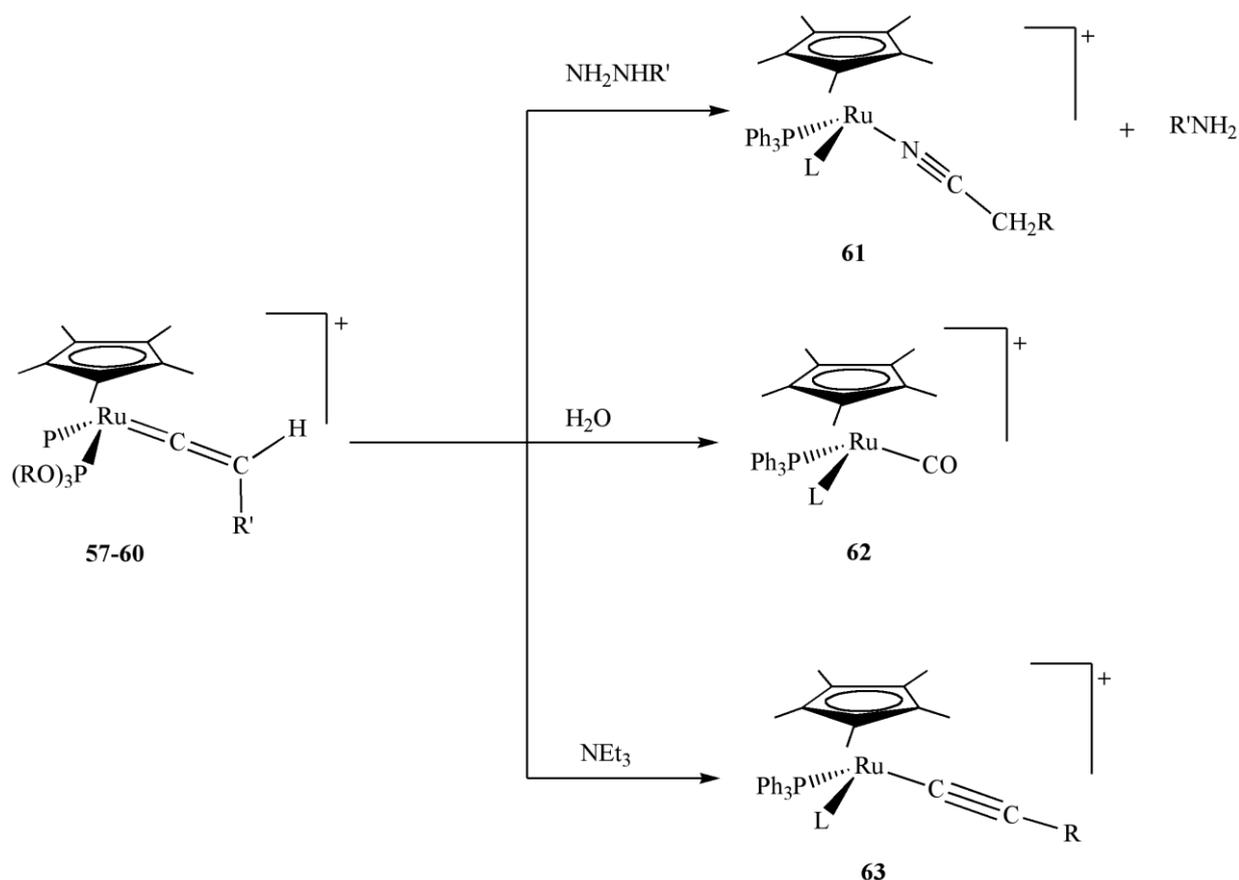


Figura 41: Spettro ¹H NMR del complesso [Ru(Cp*){=C=C(H)*p*-tolil}{P(OMe)₃}₂]BPh₄
59b.

I risultati ottenuti dalla reattività dei diazoalcano complessi stabilizzati da legante pentametilciclopentadienilico risultano essere in alcuni casi simili a quanto precedentemente osservato per i corrispondenti complessi con Cp, ma in altri casi, come ad esempio nelle reazioni con alcheni, mostrano un comportamento sostanzialmente diverso: mentre i complessi con legante ciclopentadienilico sono in grado di stabilizzare diazoalcano complessi e di attivarli verso reazioni di cicloaddizione con etilene, con gli analoghi complessi con Cp* la reazione di cicloaddizione è stata osservata solamente con un alchene attivato, l'acrilonitrile. Confrontando, invece, i risultati ottenuti dalla reattività con alchini, si osserva che in questo caso entrambi i tipi di “half-sandwich” complessi mostrano lo stesso comportamento.

3.8 Reattività dei complessi vinilidenici con pentametilciclopentadienile

Dei nuovi complessi vinilidenici abbiamo iniziato a studiare la reattività con nucleofili, per confrontare questi risultati con quelli dei corrispondenti complessi ciclopentadienilici ed evidenziare analogie e differenze tra i due tipi di complessi. I risultati ottenuti sono mostrati nello schema seguente (**Schema 37**).



Schema 37

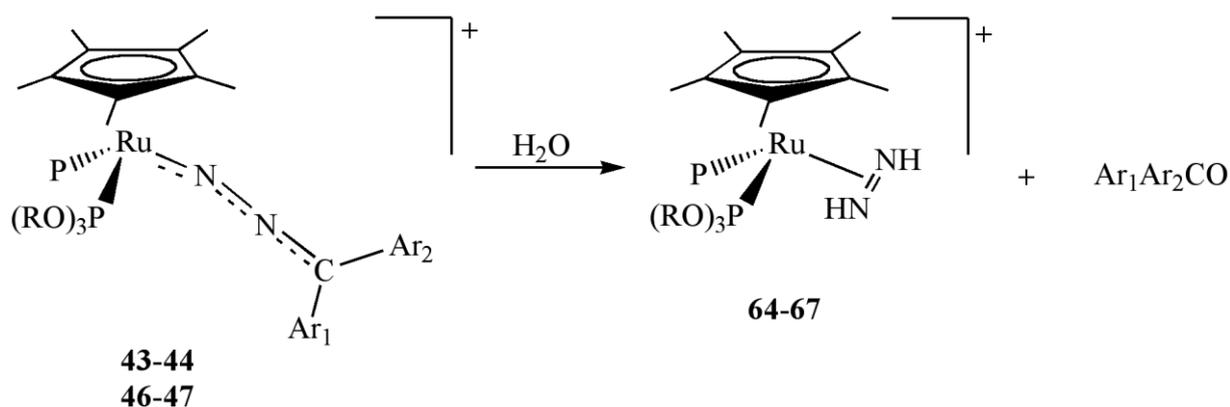
Anche in questo caso i complessi con Cp* mostrano un comportamento analogo a quello osservato con i frammenti stabilizzati da Cp: la reazione con idrazine porta nuovamente alla formazione di un complesso con legante nitrilico $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{R})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **61** e dalle reazioni con acqua e trietilammina si ottengono rispettivamente il complesso carbonilico $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **62** e l'acetiluro $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{C}\equiv\text{CR})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **63**.

I complessi sono stati isolati allo stato solido come sali di tetrafenilborato e i dati spettroscopici e di analisi elementare confermano la formulazione proposta. In particolare, per il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{R})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **61** lo spettro IR mostra una banda di debole intensità a 2258 cm^{-1} , attribuita allo stretching del legame CN, mentre lo spettro NMR protonico mostra un multipletto a 3.89-3.75 ppm, relativo ai protoni benzilici del legante

nitrilico. Per quanto riguarda, invece, il complesso carbonilico $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{CO})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **62**, nello spettro IR si osserva una banda di notevole intensità a 1975 cm^{-1} , relativa al ν_{CO} . Anche per il complesso **63** $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\text{C}\equiv\text{CR})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$ è da sottolineare la presenza, nello spettro IR, di una banda di forte intensità a 2078 cm^{-1} , attribuita allo stretching del triplo legame carbonio-carbonio. Lo spettro NMR protonico, oltre ai segnali dei leganti ancillari, mostra un singoletto a 2.25 ppm, relativo ai protoni del gruppo metilico del sostituito *p*-tolil.

3.9 Reazione di idrolisi

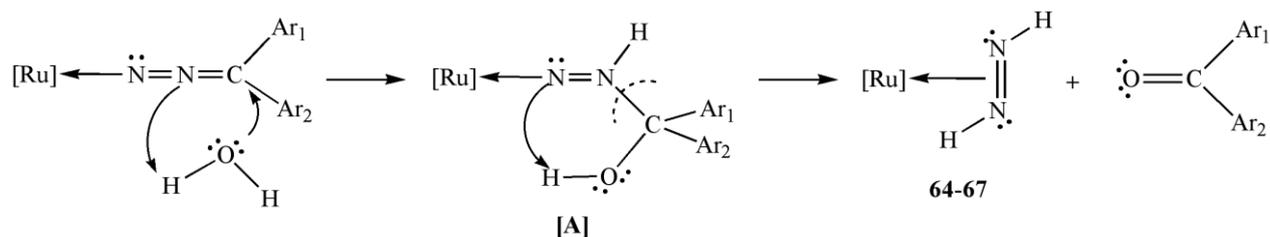
Oltre alle interessanti proprietà appena descritte, i diazoalcano complessi stabilizzati da legante pentametilciclopentadienilico reagiscono anche con acqua per dare sorprendentemente un complesso con legante diazenico coordinato η^2 , $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$ **64-65** e $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **66-67**, e il chetone $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CO}$ (**Schema 38**).



$\text{P} = \text{PPh}_3$ (**64, 65**); $\text{P} = \text{P}(\text{OR})_3$ (**66, 67**);
 $\text{R} = \text{Me}$ (**64, 66**), Et (**65, 67**).

Schema 38

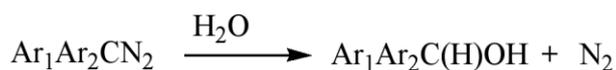
La formazione di questi complessi diazenici risulta essere piuttosto inaspettata, ma può essere spiegata tramite il percorso riportato nello schema seguente (**Schema 39**), che implica un attacco nucleofilo dell'acqua sul carbonio del diazoalcano, con formazione di un legame C-O e successivo shift protonico per dare l'intermedio idrazidico [A]. Quest'ultimo potrebbe essere piuttosto instabile e trasferire intramolecolarmente un idrogeno dal gruppo OH all'azoto $\text{N}\alpha$ e contemporanea rottura del legame N-C con formazione di 1,2-diazena, che si coordina "side-on" al frammento metallico, e di una molecola di chetone.



Schema 39

Nel tentativo di ottenere maggiori informazioni sul possibile meccanismo, abbiamo seguito la reazione tramite spettroscopia NMR, ma negli spettri registrati non risultano essere presenti altre specie oltre ai reagenti e ai prodotti finali. Il percorso di reazione proposto risulta essere comunque plausibile, sulla base della natura di prodotti ottenuti e del precedente di un attacco nucleofilo sul carbonio del diazoalcano coordinato¹⁵.

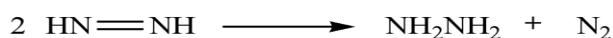
In letteratura sono riportati esempi di idrolisi di diazometano o di diazoalcani liberi con formazione di alcol e azoto molecolare (**Schema 40**).



Schema 40

La coordinazione al frammento metallico con legante pentametilciclopentadienilico permette di osservare un altro tipo di idrolisi, con formazione di chetone e diazene.

L'1,2-diazene è una specie instabile allo stato libero, in quanto dismuta a idrazina e azoto a temperature maggiori di $-150\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁶ (**Schema 41**), ma può essere stabilizzato dalla coordinazione ad un opportuno centro metallico.



Schema 41

I complessi diazenici risultano essere molto importanti, sia in chimica metallorganica che in bioinorganica, dato che possono essere considerati come modelli per lo studio della reazione di fissazione dell'azoto atmosferico. Generalmente tali complessi sono preparati per ossidazione di corrispondenti complessi idrazinici, ma la reazione di idrolisi da noi osservata risulta essere un valido metodo per la sintesi di queste importanti specie.

Gli 1,2-diazene complessi $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$ **64-65** e $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})\{\text{P}(\text{OR})_3\}_2]\text{BPh}_4$ **66-67** sono stati isolati come solidi di colore giallo,

stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici polari, dove si comportano da elettroliti uno-univalenti.

La caratterizzazione spettroscopica e l'analisi elementare confermano la formulazione proposta, che per i complessi **64** (**Figura 42**), $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$, e **67** (**Figura 43**), $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]\text{BPh}_4$, è supportata anche dalla struttura cristallografica ottenuta tramite diffrazione dei raggi X.

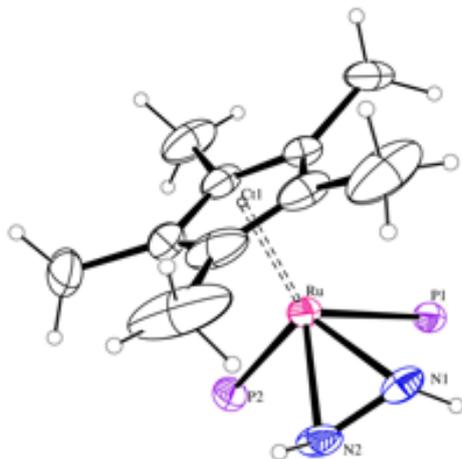


Figura 42: ORTEP del catione **64** $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$, in cui P1 = PPh_3 e P2 = $\text{P}(\text{OMe})_3$.

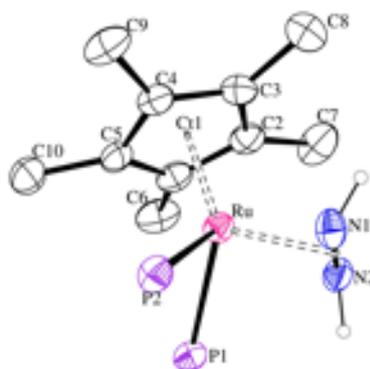
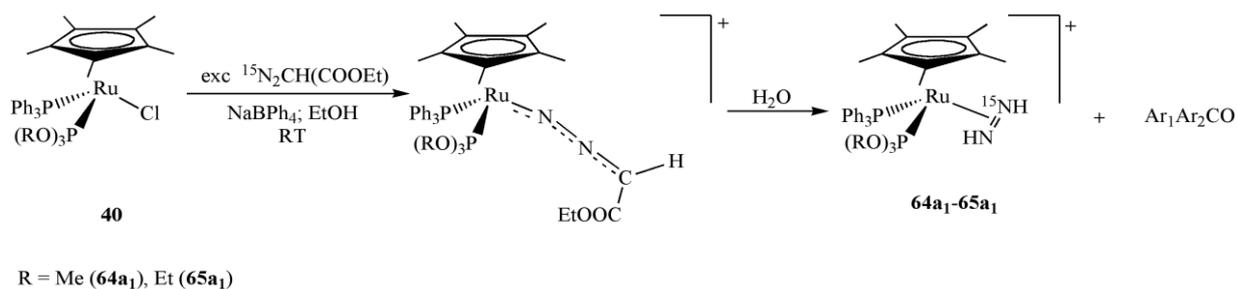


Figura 43: ORTEP del catione **67** $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-NH}=\text{NH})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]^+$, in cui P1 = P2 = $\text{P}(\text{OEt})_3$.

Entrambi i complessi consistono in sali di tetrafenilborato di un complesso cationico di rutenio, che nel caso del complesso con leganti misti cristallizza con una molecola di sovente CH_2Cl_2 . In entrambi i casi, il complesso cationico di rutenio presenta una geometria pseudo-ottaedrica, con una struttura ad “half-sandwich”, e risulta legato ad un anello

pentametilciclopentadienilico, tramite coordinazione η^5 , a due leganti fosforati (PPh_3 e P(OMe)_3 nel caso del complesso **64** e due trietilfosfiti per il complesso **67**) e a un legante 1,2-diazenico coordinato “side-on”. In letteratura sono riportati solo due esempi di complessi contenenti 1,2-diazene coordinato η^2 ad un centro metallico: $[\text{Ru}(\eta^2\text{-NH=NH})(\text{depe})_2]$ e $[\text{Ru}(\eta^2\text{-NH=NH})(\text{dmpe})_2]$ ¹⁵. Le distanze di legame Ru-N dei complessi **64** e **67** risultano essere più corte di quelle osservate per gli altri 1,2-diazene complessi appena citati e ciò è probabilmente dovuto al diverso effetto *trans* dei due leganti Cp^* e *depe*. La presenza di legame multiplo tra i due atomi di azoto è supportata dal fatto che anche i legami N-N risultano essere più corti di quelli riportati sia per gli altri esempi di η^2 -diazene che per altri complessi idrazinici di rutenio.

La caratterizzazione spettroscopica conferma la formulazione proposta con una geometria analoga a quella osservata allo stato solido per i complessi **64** e **67**. Nonostante lo spettro NMR protonico registrato a temperatura ambiente mostri solamente i segnali relativi ai leganti ancillari (Cp^* , PPh_3 e P(OR)_3) e non quelli relativi ai protoni del diazene, la conferma della presenza di questo legame è stata ottenuta dagli spettri NMR del ^{15}N . Nel tentativo di ottenere maggiori informazioni, abbiamo infatti sintetizzato i corrispondenti complessi contenenti diazene marcato ($[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-}^{15}\text{NH=NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P(OR)}_3\}]\text{BPh}_4$ **64a₁** e **65a₁**), trattando il clorocomplesso $[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)\{\text{P(OR)}_3\}]$ con etildiazoacetato marcato $^{15}\text{NNC(H)COOEt}$ e aggiungendo, quindi, un eccesso di acqua al diazoalcano complesso formatosi (**Schema 42**).



Schema 42

Gli spettri accoppiati del ^{15}N (**Figura 44**) dei complessi con diazene marcato **64a₁** e **65a₁** mostrano, a -210.9 e -211.1 ppm rispettivamente, un doppietto di multipletti simulabile con un modello del tipo NXYAB ($\text{N} = ^{15}\text{N}$; $\text{X}, \text{Y} = ^1\text{H}$; $\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$). Lo spettro disaccoppiato mostra, invece, un unico multipletto, confermando la coordinazione del legante diazenico al complesso, mentre gli spettri del ^{31}P risultano essere dei multipletti AB nel caso dei complessi **64** e **65**

(Figura 45), dei multipletti ABN per i corrispondenti complessi con legante marcato e dei singoletti per i complessi con due leganti fosfitici **66** e **67**.

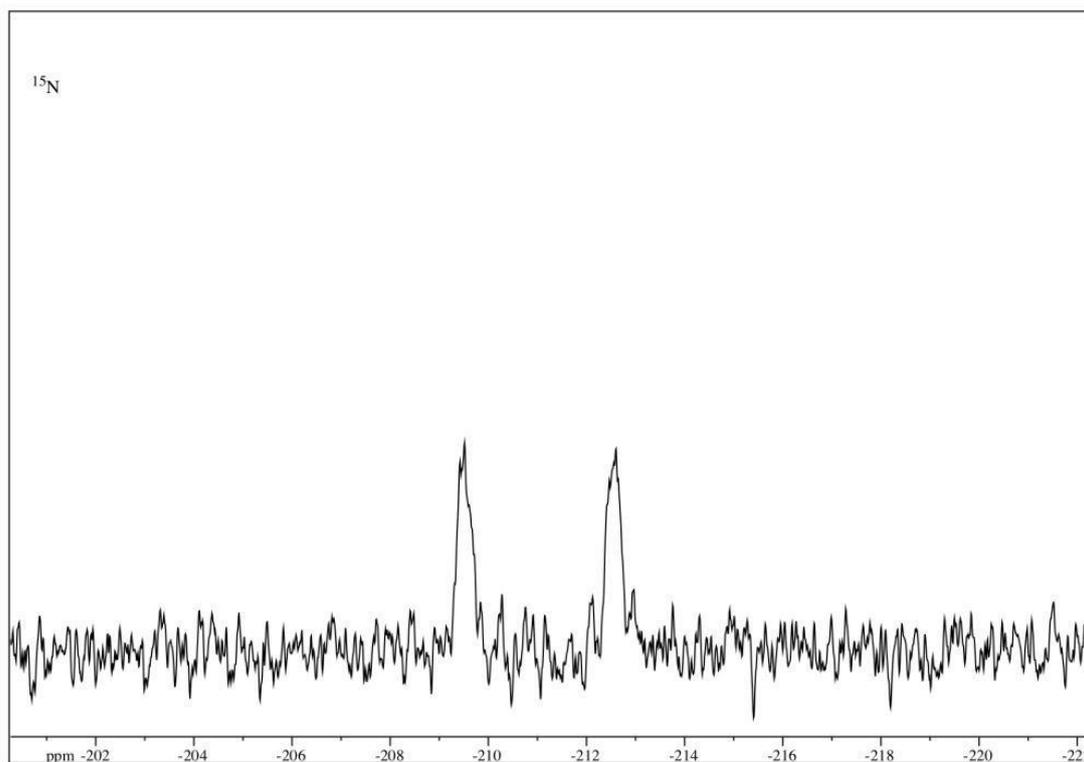


Figura 44: Spettro ^{15}N NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-}^{15}\text{NH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OR})_3\}]\text{BPh}_4$
64a₁.

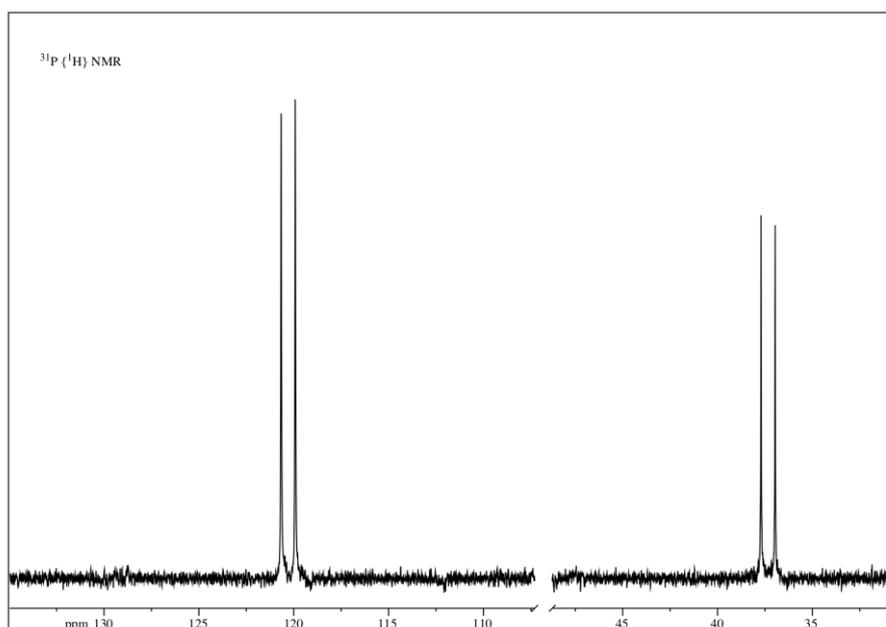


Figura 45: Spettro ^1H NMR del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)(\eta^2\text{-}^{15}\text{NH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$
64a₁.

I risultati ottenuti dallo studio dei complessi pentametilciclopentadienilici hanno evidenziato che questo frammento risulta essere capace non solo di stabilizzare e attivare diazoalcani coordinati verso reazioni di ciclizzazione, ma anche di permettere la formazione di complessi contenente legante 1,2-diazenico coordinato η^2 al metallo centrale.

3.10 Conclusioni

In questa tesi di dottorato abbiamo riportato che il frammento “half-sandwich” $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ con leganti misti fosfine-fosfiti non solo è in grado di stabilizzare un diazoalcano complesso $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, ma attiva questo legante verso reazioni di ciclizzazione dipolare (3+2) con etilene in condizioni blande per dare 3H-pirazolo derivati $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^1\text{-N}=\text{N}(\text{CAr}_1\text{Ar}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$. La reazione di ciclizzazione procede anche con alcheni attivati, quali l’acrilonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$), con acetilene ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) e con alchil propiolati ($\text{HC}\equiv\text{CCOOR}'$) per dare complessi con leganti eterociclici.

Di particolare interesse si è mostrata anche la parallela reazione di sostituzione del diazoalcano che ha portato con alcheni più ingombrati (quali propilene, anidride maleica e dimetil maleato) ai corrispondenti η^2 -complessi, e con alchini terminali ai complessi vinilidenici del tipo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$.

Il frammento metallico $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ impartisce anche al legante vinilidenico interessanti proprietà, tra le quali va citata la reazione con idrazina che porta alla rottura del legame N–N dell’idrazina stessa con formazione di un nitrile complesso ed ammina libera.

Non meno importante è anche la capacità di questo frammento di attivare gli alchil propiolati $\text{HC}\equiv\text{CCOOR}'$ verso la reazione di ciclizzazione con formazione di complessi piranilidenici $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)=\text{CC}(\text{COOR}')\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{OR}')\text{O}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$.

L’estensione di questi studi al legante pentametilciclopentadienile ha evidenziato che anche il relativo frammento “half-sandwich” di rutenio $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ è in grado di stabilizzare diazoalcano complessi, le cui proprietà sono state comparate con quelle dei complessi ciclopentadienilici $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. Tra queste, piuttosto importante appare la reazione di idrolisi del legante diazoalcano nel complesso pentametilciclopentadienilico, che porta alla formazione di complessi 1,2-diazenici.

3.11 Bibliografia

1. a) G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, M. Giacomello, *Organomet. Chem.*, **2014**, *33*, 3570-3582; b) G. Albertin, S. Antoniutti, D. Baldan, J. Castro, G. Comparin, *Organometallics*, **2013**, *32*, 3157-3160.
2. a) L. Messerle, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7789–7791. b) C. Woodcock, R. Eisenberg, *Organometallics* **1985**, *4*, 4–7. c) M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D’Errico, W. M. Butler, M. S. Hay, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2283–2294. d) Y. Gao, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, H. A. Jenkins, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3500–3509. e) B. D. Rowsell, S. J. Trepanier, R. Lam, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3228–3237. f) R. Cohen, B. Rybtchinski, M. Gandelman, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6532–6546. g) S. C. Bart, A. C. Bowman, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7212–7213. h) R. G. Samant, T. W. Graham, B. D. Rowsell, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3070–3081. i) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3526–3530. j) N. P. Mankad, J. C. Peters, *Chem. Commun.*, **2008**, 1061–1063. k) S. K. Russell, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 36–37. l) C. Khosla, A. B. Jackson, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics*, **2012**, *31*, 987–994. m) J. Egloff, M. Ranocchiari, A. Schira, C. Schotes, A. Mezzetti, *Organometallics*, **2013**, *32*, 4690–4701.
3. a) G. Albertin, S. Antoniutti, E. Bordignon, B. Carrera, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 4646–4650. b) G. Albertin, S. Antoniutti, F. Callegaro, J. Castro, *Organometallics*, **2009**, *28*, 4475–4479.
4. a) D. H. White, P. B. Condit, A. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1348–1350; b) D. E. McGreer, R. S. McDaniel, M. G. Vinje, *Can. J. Chem.*, **1965**, *43*, 1389–1397; c) R. J. Crawford, A. Mishra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 3963–3969; d) D. E. McGreer, W.-S. Wu, *Can. J. Chem.*, **1967**, *45*, 461–468. e) A. L. Allred, R. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 7133–7134. f) B. H. Al-Sader, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 3301–3304; g) R. Moore, A. Mishra, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 3305–3313; h) K. B. Wiberg, A. deMeijere, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 59-62.
5. C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, L. J. Young, *Organomet. Chem.*, **1989**, *364*, 391–397.
6. H. Werner, N. Mahr, J. Wolf, A. Fries, M. Laubender, E. Bleuel, R. Garde, P. Lahuerta, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3566–3576.
7. E. Deydier, M.-J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M. Simard, A. L. Beauchamp, J. C. Brewer, H. B. Gray, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1166–1175.
8. a) M. I. Bruce, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 197–257. b) M. C. Puerta, P. Valerga, *Coord. Chem.*

Rev., **1999**, 193–195, 977–1025. c) M. Bullock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 165–167. d) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, C. Valero, *Organometallics*, **1995**, 14, 3596–3599. e) I. de los Rios, M. Jiménez Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6529–6538. f) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 1461–1506. g) Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Werner, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 360–366.

9. a) H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1990**, 29, 1077; b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 197; c) M. C. Puerta and P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193–195, 977; d) B. M. Trost, F. D. Toste and A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2067; e) D. A. Valyaev, O. V. Semeikin and N. A. Ustynyuk, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1679; f) H. Katayama and F. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1703; g) J. A. Varela and C. Sae, *Chem. – Eur. J.*, **2006**, 12, 6450; h) C. Bruneau and P. H. Dixneuf, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 2176; i) M. A. Esteruelas, A. M. Lopez and M. Olivan, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 795; j) J. M. Lynam, *Chem. – Eur. J.*, **2010**, 16, 8238.

10. a) H. Kusama, T. Sawada, A. Okita, F. Shiozawa, N. Iwasawa, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1077; b) N. Iwasawa, M. Shido, K. Maeyama and H. Kusama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10226; c) K. Ohe, K. Miki, T. Yokoi, F. Nishino and S. Uemura, *Organometallics*, **2000**, 19, 5525. d) Q. Wang, L. Lin, C. Lin, H. Sun, W.-X. Zhang and Z. Xi, *Dalton Trans.*, **2009**, 10433; e) Q. Wang, W.-X. Zhang and Z. Xi, *Organometallics*, **2008**, 27, 3627.

11. a) R. Aumann, K. Roths, B. Jasper and R. Fröhlich, *Organometallics*, **1996**, 15, 1257. b) H. P. Wu, R. Aumann, R. Fröhlich and B. Wibbeling, *Chem. – Eur. J.*, **2002**, 8, 910; c) S. L. B. Wang and W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4550.

12. a) J. M. Lynam, *Chem. – Eur. J.*, **2010**, 10, 8238; b) M. C. Puerta and P. Valerga, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193–195, 977; c) M. I. Bruce, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 197.

13. B. Baeza, L. Casarrubios, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra and M. Olivan, *Organometallics*, **2010**, 29, 1607.

14. B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Li, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8923.

15. R. Ben-Shoshan, J. Chatt, G. J. Leigh, W. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 771–775.

16. N. Wiberg, H. Bachhuber, G. Fisher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1972**, 11, 829. 15. a) L. D. Field, H. L. Li, S. J. Dalgarno, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6214–6221. b) L. D. Field, H. L. Li, S. Dalgarno, P. Turner, *Chem. Commun.*, **2008**, 1680–1682.

Tabelle di appendice

Tabella 1: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso [Ru(Cp){N₂C(Ph)(*p*-toli)}(PPh₃){P(OEt)₃}]BPh₄ **3b**

| | | | |
|-----------------|------------|------------------|------------|
| Ru-CT | 1.8820(5) | Ru-N(1) | 1.974(5) |
| Ru-P(1) | 2.2348(14) | Ru-P(2) | 2.3337(14) |
| N(1)-N(2) | 1.157(6) | N(2)-C(6) | 1.298(7) |
| C(6)-C(11) | 1.455(9) | C(6)-C(21) | 1.463(8) |
| Ru-C(1) | 2.266(5) | Ru-C(2) | 2.238(6) |
| Ru-C(3) | 2.209(5) | Ru-C(4) | 2.230(6) |
| Ru-C(5) | 2.225(6) | | |
| | | | |
| CT-Ru-N(1) | 121.37(14) | CT-Ru-C(3) | 32.92(15) |
| CT-Ru-P(1) | 124.60(4) | N(1)-Ru-P(1) | 92.03(14) |
| CT-Ru-P(2) | 121.46(4) | N(1)-Ru-P(2) | 95.23(13) |
| P(1)-Ru-P(2) | 94.36(5) | N(2)-N(1)-Ru | 156.1(4) |
| N(1)-N(2)-C(6) | 173.8(6) | C(11)-C(6)-C(21) | 127.0(6) |
| N(2)-C(6)-C(11) | 116.7(6) | N(2)-C(6)-C(21) | 116.2(6) |

CT rappresenta il centro del legante ciclopentadienilico.

Tabella 2: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso [Ru(Cp){η¹-N=C(C₁₂H₈)CH₂CH₂}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ **6c**.

| | | | |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| Ru-CT | 1.8853(3) | Ru-N(1) | 2.077(3) |
| Ru-P(1) | 2.2280(11) | Ru-P(2) | 2.3480(10) |
| Ru-C(1) | 2.238(4) | Ru-C(2) | 2.246(4) |
| Ru-C(3) | 2.227(4) | Ru-C(4) | 2.219(4) |
| Ru-C(5) | 2.205(4) | N(1)-N(2) | 1.241(4) |
| N(1)-C(11) | 1.494(5) | N(2)-C(13) | 1.506(5) |
| C(11)-C(12) | 1.508(6) | C(12)-C(13) | 1.533(6) |
| C(13)-C(14) | 1.504(6) | C(13)-C(115) | 1.520(6) |
| | | | |
| CT-Ru-N(1) | 125.66(8) | CT-Ru-P(1) | 122.18(3) |
| CT-Ru-P2 | 123.47(3) | P(1)-Ru-P(2) | 92.83(4) |
| N(1)-Ru-P(1) | 93.12(8) | N(1)-Ru-P(2) | 90.33(8) |
| N(2)-N(1)-Ru | 126.2(2) | C(11)-N(1)-Ru | 121.1(2) |
| N(2)-N(1)-C(11) | 112.9(3) | N(1)-C(11)-C(12) | 105.5(3) |
| N(1)-N(2)-C(13) | 112.6(3) | C(14)-C(13)-N(2) | 107.6(3) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 104.4(3) | N(2)-C(13)-C(115) | 104.2(3) |
| C(14)-C(13)-C(115) | 101.4(3) | N(2)-C(13)-C(12) | 104.2(3) |
| C(14)-C(13)-C(12) | 119.4(4) | C(115)-C(13)-C(12) | 118.6(4) |

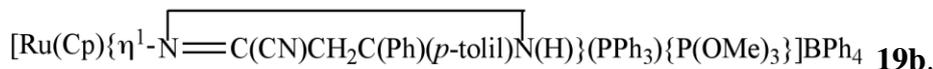
CT rappresenta il centro del legante ciclopentadienilico.

Tabella 3: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **17**.

| | | | |
|-------------------|------------|--------------|------------|
| Ru-CT1 | 1.8964(5) | Ru-CT2 | 2.1311(5) |
| Ru-P(1) | 2.2665(16) | Ru-P(2) | 2.3356(13) |
| Ru-C(11) | 2.241(5) | Ru-C(12) | 2.267(5) |
| Ru-C(1) | 2.193(7) | Ru-C(2) | 2.226(7) |
| Ru-C(3) | 2.261(6) | Ru-C(4) | 2.236(7) |
| Ru-C(5) | 2.221(8) | C(11)-C(12) | 1.401(8) |
| C(12)-C(13) | 1.466(8) | | |
| | | | |
| CT1-Ru-CT2 | 122.87(2) | CT1-Ru-P(1) | 118.91(4) |
| CT2-Ru-P(1) | 97.51(4) | CT1-Ru-P(2) | 123.15(3) |
| CT2-Ru-P(2) | 93.36(3) | P(1)-Ru-P(2) | 94.13(5) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 121.0(5) | | |

CT1 rappresenta il centro del legante ciclopentadienilico, mentre CT2 rappresenta il punto medio del doppio legame C=C del propilene.

Tabella 4: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso



| | | | |
|--------------|-------------|--------------|-------------|
| Ru-CT1 | 1.87679(17) | Ru-N(1) | 2.1151(18) |
| Ru-P(1) | 2.3437(5) | Ru-P(2) | 2.2356(6) |
| Ru-C(1) | 2.228(2) | Ru-C(2) | 2.259(2) |
| Ru-C(3) | 2.238(2) | Ru-C(4) | 2.198(2) |
| Ru-C(5) | 2.199(2) | N(1)-C(5) | 1.309(3) |
| N(1)-N(2) | 1.379(3) | N(2)-C(3) | 1.502(3) |
| C(3)-C(4) | 1.556(3) | C(4)-C(5) | 1.488(4) |
| C(5)-C(6) | 1.421(3) | C(6)-N(11) | 1.137(3) |
| | | | |
| CT1-Ru-N(1) | 127.66(5) | CT1-Ru-P(2) | 120.888(17) |
| N(1)-Ru-P(2) | 92.21(5) | CT1-Ru-P(1) | 120.917(15) |
| N(1)-Ru-P(1) | 92.12(5) | P(2)-Ru-P(1) | 94.48(2) |

Tabella 5: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso

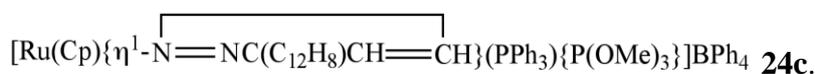


| | | | |
|----------|------------|----------|------------|
| Ru-CT1 | 1.8928(6) | Ru-CT2 | 2.0675(7) |
| Ru-P(1) | 2.3686(18) | Ru-P(2) | 2.2824(19) |
| Ru-C(12) | 2.182(8) | Ru-C(13) | 2.179(8) |
| Ru-C(1) | 2.227(6) | Ru-C(2) | 2.267(7) |
| Ru-C(3) | 2.270(6) | Ru-C(4) | 2.243(7) |

| | | | |
|--------------|-----------|----------------|-----------|
| Ru-C(5) | 2.184(7) | C(11)-O(2) | 1.199(10) |
| C(11)-O(1) | 1.387(11) | C(11)-C(12) | 1.483(11) |
| C(12)-C(13) | 1.387(11) | C(13)-C(14) | 1.466(10) |
| C(14)-O(3) | 1.187(9) | C(14)-O(1) | 1.396(10) |
| | | | |
| CT1-Ru-CT2 | 129.57(3) | CT1-Ru-C(13) | 122.3(2) |
| CT1-Ru-C(12) | 132.2(2) | C(13)-Ru-C(12) | 37.1(3) |
| CT1-Ru-P(2) | 115.72(5) | CT1-Ru-P(1) | 119.92(5) |
| CT2-Ru-P(2) | 97.56(6) | CT2-Ru-P(1) | 94.95(5) |
| P(2)-Ru-P(1) | 90.53(6) | | |

CT1 rappresenta il centro del legante ciclopentadienilico, mentre CT2 il punto medio del doppio legame C12=C13 dell'anidride maleica.

Tabella 6: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso



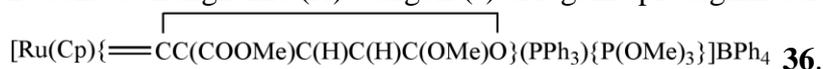
| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Ru-CT1 | 1.8803(9) | Ru-N(1) | 2.065(3) |
| Ru-P(1) | 2.3608(16) | Ru-P(2) | 2.2216(16) |
| Ru-C(61) | 2.209(5) | Ru-C(62) | 2.224(4) |
| Ru-C(63) | 2.234(5) | Ru-C(64) | 2.232(4) |
| Ru-C(65) | 2.219(4) | N(1)-N(2) | 1.260(4) |
| C(4)-C(5) | 1.313(6) | N(1)-C(5) | 1.452(5) |
| N(2)-C(3) | 1.497(5) | C(3)-C(4) | 1.473(6) |
| | | | |
| CT1-Ru-N(1) | 125.90(9) | CT1-Ru-P(2) | 121.75(5) |
| N(1)-Ru-P(2) | 93.57(10) | CT1-Ru-P(1) | 123.88(3) |
| N(1)-Ru-P(1) | 89.53(10) | P(1)-Ru-P(2) | 92.90(5) |

CT1 rappresenta il centro del legante ciclopentadienilico.

Tabella 7: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso
 $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4 \mathbf{30a}.$

| | | | |
|------------------|-----------|---------------|-------------|
| Ru-CT1 | 1.8725(2) | Ru-N(1) | 2.029(2) |
| Ru-C(2) | 2.168(3) | Ru-C(3) | 2.209(3) |
| Ru-C(1) | 2.212(3) | Ru-C(5) | 2.239(3) |
| Ru-C(4) | 2.245(3) | Ru-P(2) | 2.2508(7) |
| Ru-P(1) | 2.3214(7) | N(1)-C(11) | 1.138(3) |
| C(11)-C(12) | 1.462(4) | C(11)-C(12) | 1.508(4) |
| | | | |
| CT1-Ru-N(1) | 124.54(6) | CT1-Ru-P(1) | 124.593(17) |
| CT1-Ru-N(1) | 125.39(2) | N(1)-Ru-P(2) | 90.04(6) |
| N(1)-Ru-P(2) | 89.11(6) | C(11)-N(1)-Ru | 176.5(2) |
| N(1)-C(11)-C(12) | 178.5(3) | | |

Tabella 8: Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso



| | | | |
|---------|----------|---------|-----------|
| Ru-C(1) | 2.018(3) | Ru-P(2) | 2.2413(8) |
|---------|----------|---------|-----------|

| | | | |
|----------------|-----------|----------------|----------|
| Ru-P(1) | 2.3244(8) | Ru-CT | 1.1914 |
| Ru-C(11) | 2.241(3) | Ru-C(12) | 2.256(4) |
| Ru-C(13) | 2.265(4) | Ru-C(14) | 2.264(3) |
| Ru-C(15) | 2.257(3) | | |
| O(1)-C(6) | 1.327(5) | O(1)-C(8) | 1.448(6) |
| O(2)-C(6) | 1.192(5) | O(3)-C(5) | 1.330(4) |
| O(3)-C(1) | 1.392(4) | O(4)-C(5) | 1.307(5) |
| O(4)-C(7) | 1.447(5) | C(1)-C(2) | 1.402(5) |
| C(2)-C(3) | 1.381(6) | C(2)-C(6) | 1.498(6) |
| C(3)-C(4) | 1.384(7) | C(4)-C(5) | 1.350(6) |
| | | | |
| C(1)-Ru-P(2) | 89.73(10) | C(1)-Ru-P(1) | 88.26(9) |
| P(1)-Ru-P(2) | 96.56(3) | | |
| C(6)-O(1)-C(8) | 116.9(4) | C(5)-O(3)-C(1) | 126.7(3) |
| C(5)-O(4)-C(7) | 118.2(4) | O(3)-C(1)-C(2) | 112.1(3) |
| O(3)-C(1)-Ru | 115.2(2) | C(2)-C(1)-Ru | 132.6(3) |
| C(3)-C(2)-C(1) | 121.3(4) | C(3)-C(2)-C(6) | 116.2(4) |
| C(1)-C(2)-C(6) | 122.5(3) | C(2)-C(3)-C(4) | 122.6(4) |
| C(5)-C(4)-C(3) | 116.2(4) | O(4)-C(5)-O(3) | 109.4(3) |
| O(4)-C(5)-C(4) | 129.7(4) | O(3)-C(5)-C(4) | 120.9(4) |
| O(2)-C(6)-O(1) | 123.6(4) | O(2)-C(6)-C(2) | 125.8(4) |
| O(1)-C(6)-C(2) | 110.6(3) | | |

Tabella 9 : Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso [Ru(Cp)(η^2 NH₂NH₂)(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ **47c**

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Ru-CT1 | 1.9096(3) | Ru-N(1) | 1.949(3) |
| Ru-C(1) | 2.247(4) | Ru-P(1) | 2.2542(10) |
| Ru-C(2) | 2.256(4) | Ru-C(4) | 2.272(4) |
| Ru-C(3) | 2.270(3) | Ru-C(5) | 2.258(4) |
| Ru-P(1) | 2.2733(11) | Ru-N(2) | 1.161(4) |
| N(2)-C(31) | 1.295(4) | C(31)-C(312) | 1.450(5) |
| | | | |
| CT1-Ru-N(1) | 123.26(9) | CT1-Ru-C(1) | 32.64(11) |
| N(1)-Ru-C(1) | 145.05(16) | CT1-Ru-P(1) | 126.58(3) |
| CT1-Ru-C(2) | 32.33(12) | N(1)-Ru-C(2) | 146.15(17) |
| CT1-Ru-C(5) | 33.09(10) | | |

CT1 rappresenta il centro del legante pentametilciclopentadienilico

Tabella 10 : Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{NHNH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ **64**

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Ru-CT1 | 1.9212(3) | Ru-N(1) | 2.030(3) |
| Ru-N(2) | 2.038(3) | Ru-C(1) | 2.257(4) |
| Ru-C(2) | 2.304(3) | Ru-C(3) | 2.295(4) |
| Ru-C(4) | 2.243(5) | Ru-C(5) | 2.216(4) |
| Ru-P(1) | 2.3720(9) | Ru-P(2) | 2.2961(11) |
| N(1)-N(2) | 1.366(5) | | |
| | | | |
| CT1-Ru-N(1) | 115.77(9) | CT1-Ru-N(2) | 121.95(9) |
| N(1)-Ru-N(2) | 39.23(14) | N(1)-Ru-C(5) | 129.3(2) |
| N(2)-Ru-C(5) | 110.7(2) | N(2)-Ru-C(4) | 89.91(16) |
| N(1)-Ru-C(1) | 146.16(15) | | |

CT1 rappresenta il centro del legante pentametilciclopentadienilico, mentre CT2 il centro del doppio legame NN del diazene

Tabella 11 : Lunghezze (Å) e angoli (°) di legame più significativi del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{NHNH}_2)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_3]\text{BPh}_4$ **67**

| | | | |
|--------------|-------------|--------------|------------|
| Ru-CT1 | 1.9080(3) | Ru-CT2 | 1.9009(3) |
| Ru-N(1) | 2.026(3) | Ru-N(2) | 2.020(3) |
| Ru-P(1) | 2.2904(11) | Ru-P(2) | 2.2761(10) |
| Ru-C(1) | 2.265(4) | Ru-C(2) | 2.284(4) |
| Ru-C(3) | 2.274(4) | Ru-C(4) | 2.245(4) |
| Ru-C(5) | 2.229(4) | N(1)-N(2) | 1.385(5) |
| | | | |
| CT2-Ru-CT1 | 124.306(16) | CT1-Ru-P(1) | 119.61(3) |
| CT1-Ru-P(2) | 125.31(3) | P(1)-Ru-P(2) | 87.85(4) |
| CT2-Ru-P(1) | 96.23(3) | CT2-Ru-P(2) | 94.53(3) |
| CT1-Ru-N(1) | 121.50(12) | CT1-Ru-N(2) | 122.46(10) |
| N(2)-Ru-P(2) | 106.93(11) | N(1)-Ru-P(2) | 81.84(11) |
| N(2)-Ru-N(1) | 40.02(14) | N(1)-Ru-P(1) | 110.98(12) |
| N(1)-N(2)-Ru | 70.19(19) | N(2)-N(1)-Ru | 69.79(19) |
| N(2)-Ru-P(1) | 81.10(11) | | |

CT1 rappresenta il centro del legante pentametilciclopentadienilico, mentre CT2 il centro del doppio legame NN del diazene

Pubblicazioni scientifiche

1. G. Albertin, S. Antoniutti, L. Bonaldo, A. Botter, J. Castro, "Azo complexes of osmium(II): preparation and reactivity of organic azide and hydrazine derivatives". *Inorg. Chem.*, **2013**, *53*, 2870-2879.
2. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, M. Giacomello, "Preparation of diazoalkane complexes of ruthenium and their cyclization reactions with alkenes and alkynes". *Organomet.*, **2014**, *33*, 3570-3582.
3. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, "Hydrazine complexes of ruthenium with cyclopentadienyl and indenyl ligands: preparation and reactivity". *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *774*, 6-11.
4. G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, A. Botter, J. Castro, "Reactivity of vinylidene complexes of ruthenium with hydrazines and hydroxylamine". *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 3439-3446.
5. G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, A. Botter, J. Castro, "Preparation of pyranlydene complexes of ruthenium". *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 7411-7418.
6. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, "Hydrolysis of coordinated diazoalkanes to yield side-on 1,2-diazene derivatives". *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2091-2093.

Atti in convegno

1. G. Albertin, S. Antoniutti, A. Botter, J. Castro, "Cyclization of coordinated diazoalkanes to alkene and alkyne to afford 3H-pyrazole derivatives", Atti del XLI Congresso Nazionale di Chimica Inorganica, SCI - Società Chimica Italiana.
2. A. Botter, G. Albertin, S. Antoniutti, "Dimerization of alkyl propiolate yielding pyranlydene complexes of ruthenium", Sigma-Aldrich Young Chemists Symposium 2014, SCI - Società Chimica Italiana.