



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

PREPARAZIONE E REATTIVITA' DI
“HALF-SANDWICH” COMPLESSI
DI RUTENIO E IRIDIO CON
LEGANTI IDRAZINICI

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore

Ch.mo Prof. Gabriele Albertin

Correlatore

Ch.mo Prof. Stefano Antoniutti

Laureanda

Gasparetto Giulia

Matricola 834817

Anno Accademico 2015 / 2016

IDRAZINA

I complessi dei metalli di transizione contenenti idrazine come leganti sono da molti anni oggetto di studi incentrati sia sulla chimica di questi sistemi che sulla stretta relazione che intercorre tra questi complessi ed i probabili intermedi che si generano durante la riduzione dell'azoto atmosferico ad ammoniaca e i suoi derivati. I complessi metallo-idrazina infatti costituiscono dei buoni modelli per poter comprendere il meccanismo generale del processo di fissazione dell'azoto.

La riduzione dell'azoto molecolare avviene secondo due diversi processi: uno è quello industriale, il noto processo Haber-Bosch che, sfruttando l' N_2 presente nell'aria e l' H_2 ricavato dallo "steam reforming" degli idrocarburi, porta alla sintesi di ammoniaca; il secondo è quello biologico che utilizza particolari metallo-enzimi chiamati nitrogenasi. In entrambi i casi, affinché la reazione possa avvenire, è necessaria la presenza di un catalizzatore. Nel processo Haber viene utilizzato un catalizzatore a base di ferro il cui precursore è la magnetite e si lavora in condizioni operative drastiche: temperature superiori ai 400 °C e pressioni tra i 200 e 400 atm, mentre nel processo biologico sono coinvolti vari centri metallici che variano da una nitrogenasi all'altra e possono essere Mo/Fe, V/Fe, Fe/Fe ecc. Tuttavia va sottolineato come recenti studi abbiano permesso di caratterizzare una nitrogenasi contenente esclusivamente ferro con leganti solfuro nella sua sfera di coordinazione. Questo risultato fornisce importanti indicazioni su quale sia effettivamente il sito metallico su cui viene fissato l'azoto molecolare, ma la cosa più interessante è la capacità di produzione di ammoniaca in condizioni blande di pressione e temperatura (0.8 atm, 15 °C).

Lo stato attuale delle conoscenze di questo processo biologico è tuttavia limitato e non è ancora noto né il meccanismo della reazione di riduzione dell'azoto atmosferico né quale sia la natura e le proprietà dei probabili intermedi. Poiché inoltre, lo studio diretto del processo di "fissazione" risulta difficile e complicato, appare più opportuno indagare la chimica dei probabili intermedi in modo da poter in un prossimo futuro conoscere maggiormente questo complicato ma fondamentale processo di riduzione.

I probabili intermedi di riduzione che portano alla formazione di ammoniaca sono schematizzati in Figura 1.

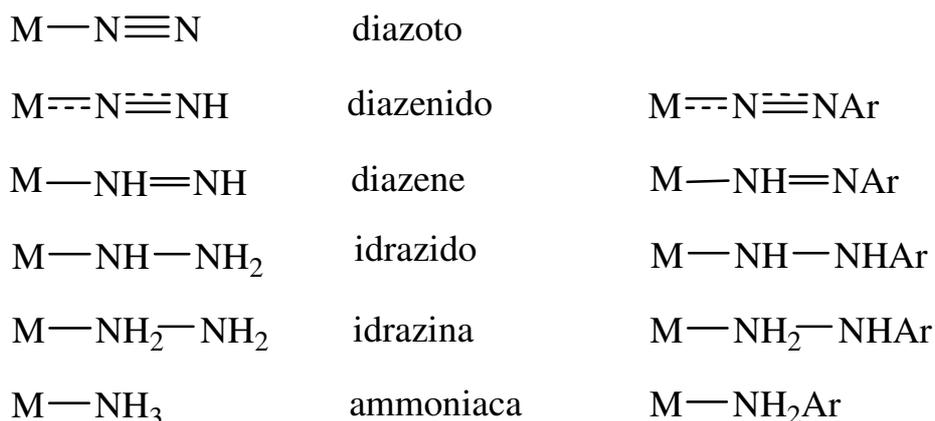


Figura 1

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi già da anni si interessa di questo tipo di complessi, ed in particolare ha acquisito una notevole esperienza sui complessi idrazinici $[M]-NH_2NH_2$, diazenici $[M]-NH=NAr$ e diazenidici $[M]-NNAr$ di vari metalli. Come logica estensione dei lavori fin qui svolti, ci è sembrato opportuno intraprendere uno studio sulla sintesi di complessi metallici “half-sandwich” stabilizzati da pentametilciclopentadienile con idrazina ed idrazine variamente sostituite, sulle proprietà che la coordinazione può indurre su queste molecole e soprattutto sulla reattività dell'idrazina coordinata verso reazioni di ossidazione per la formazione dei corrispondenti complessi diazenici.

Prima di considerare la loro chimica di coordinazione, si possono descrivere alcune proprietà delle varie idrazine che abbiamo utilizzato. L'idrazina NH_2NH_2 ed i suoi omologhi variamente sostituiti NH_2NHR , NH_2NR_2 , NHR^1NHR etc. si possono ragionevolmente considerare come dei derivati dell'ammoniaca per sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo NH_2 e, come tali, manifestano in soluzione acquosa un comportamento basico, per quanto notevolmente più debole di quello dell'ammoniaca stessa (NH_2NH_2 , $pK_b = 6.07$; NH_3 , $pK_b = 4.75$).

L'idrazina (NH_2NH_2) è un liquido incolore con un punto di fusione di $2\text{ }^\circ\text{C}$ e punto di ebollizione di $114\text{ }^\circ\text{C}$, comunemente utilizzata in chimica organica e inorganica in funzione delle sue proprietà riducenti.

Uno degli aspetti di maggior interesse della chimica di coordinazione dell'idrazina è lo studio e la comprensione dei fattori elettronici e sterici che determinano il modo di coordinazione dell'idrazina stessa al metallo centrale. In generale il comportamento come legante delle idrazine nei complessi è paragonabile a quello di tutte le ammine: infatti il legame che si instaura tra l'azoto

ed il metallo è un legame di tipo σ nel quale un orbitale vuoto del metallo è in grado di ricevere il doppietto di elettroni disponibile su un orbitale sp^3 dell'azoto.

Parallelamente a questa sovrapposizione non si verifica alcun fenomeno di retrodonazione, in quanto l'idrazina non possiede orbitali di antilegame di appropriata energia in grado di accettare gli elettroni presenti negli orbitali d pieni del metallo.

E' noto inoltre che l'idrazina è in grado di legarsi al metallo secondo tre diversi "modi" mostrati in Figura 2 dove vengono riportate le possibili coordinazioni per idrazine monosostituite. Nonostante i numerosi studi non è stata ancora compresa pienamente l'influenza che il metallo centrale, i leganti ancillari ed i sostituenti sull'idrazina possono avere nel determinare la formazione di un tipo di complesso piuttosto di un altro.

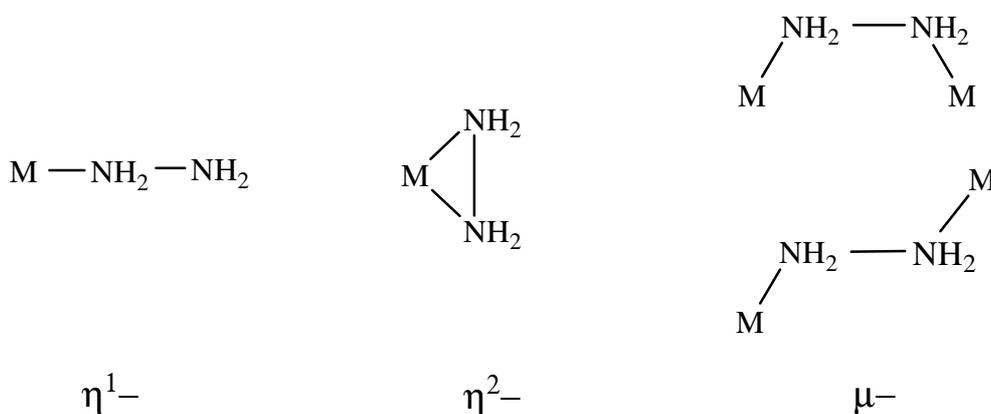


Figura 2

Dal punto di vista teorico la molecola di idrazina NH_2NH_2 possiede notevoli potenzialità coordinatrici a causa della sua natura bifunzionale che la rende in grado di coordinare ad un'unità metallica in vari modi. Quello sostanzialmente più comune secondo cui l'idrazina si coordina ad un metallo è da legante monodentato che porta alla formazione dei complessi η^1 : esso prevede la formazione di un legame di coordinazione tra il metallo ed uno dei due atomi di azoto dell'idrazina. Qualora si considerino idrazine sostituite NH_2NHR , generalmente si osserva che la coordinazione avviene attraverso l'atomo di azoto non sostituito: questa particolare coordinazione può essere facilmente spiegata considerando il maggiore ingombro sterico proprio del gruppo NHR rispetto al gruppo NH_2 .

Un altro modo di coordinazione dell'idrazina al centro metallico è la coordinazione di tipo η^2 , nel quale entrambi gli atomi di azoto legano sul medesimo centro metallico, formando però un complesso con un anello a tre atomi e quindi con un angolo di chelazione piuttosto piccolo.

Questo caso è poco frequente e avviene quasi esclusivamente con l'idrazina NH_2NH_2 , mentre diventa molto improbabile se si prendono in considerazione idrazine sostituite del tipo NH_2NHR ed NH_2NR_2 .

Più diffusa è invece la coordinazione "a ponte" (μ) dove una molecola di idrazina forma due legami di coordinazione σ con due distinti centri metallici e formazione di complessi dinucleari.

Molto spesso quando interviene questo tipo di coordinazione si formano complessi di natura polimerica come schematizzato in Figura 3.

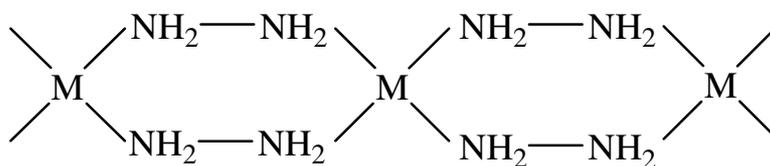


Figura 3

La cristallografia ai raggi X è importante per la caratterizzazione strutturale di questi complessi, tuttavia questa tecnica è dipendente dalla disponibilità di adeguati cristalli. Sfortunatamente finora sono stati riportati solo pochi esempi di complessi idrazinici caratterizzati cristallograficamente. Inoltre, determinare la corretta collocazione degli atomi H all'interno del complesso è spesso difficile e risulta quindi problematico provare se il complesso include nella sua sfera di coordinazione idrazina o idrazido -1 (M-NH-NH_2).

La caratterizzazione della maggior parte dei complessi idrazinici presenti in letteratura ha fatto maggiore affidamento piuttosto che sulla cristallografia a raggi X su altre tecniche spettroscopiche come l'IR e l' ^1H NMR e come conseguenza le strutture proposte sono ancora abbastanza ambigue. E' stato affermato da studi IR che lo stretching $\nu_{(\text{N-N})}$ nei complessi in cui l'idrazina coordina monodentata si osserva a $928\text{-}937\text{ cm}^{-1}$; mentre per complessi che contengono idrazina bidentata $\nu_{(\text{N-N})}$ è posto a $948\text{-}980\text{ cm}^{-1}$. Queste bande sono tutte a frequenza più alta che nell'idrazina libera (875 cm^{-1}). Ciò nonostante, tali assegnazioni sono possibili solo utilizzando un'idrazina in cui uno dei due N sia "marcato" isotopicamente con ^{15}N . Questo perché nello spettro IR la regione tra 900 e 1000 cm^{-1} è spesso affollata a causa delle vibrazioni di altri legami nel complesso. Come conseguenza, la stereochemica dei complessi metallo idrazina basata su misurazioni IR deve essere considerata con qualche attenzione.

Spettri multinucleari NMR possono fornire un'identificazione più dettagliata del complesso idrazinico, in particolare accoppiando le tecniche ^{15}N NMR con la cristallografia dei raggi X. I dati ^{15}N NMR possono essere ottenuti direttamente, sebbene ciò normalmente richieda complessi isotopicamente arricchiti.

IDRAZINA MONODENTATA (η^1)

In letteratura sono riportati solo sei esempi di complessi strutturalmente caratterizzati con i raggi X che contengano l'idrazina come legante terminale monodentato, e in tutti i casi l'idrazina agisce come un donatore di due elettroni.

Uno di questi sei esempi riportati è un complesso idrazinico contenente come legante spettatore l'amminioeteretioloato $\text{N}_\text{H}\text{S}_4$, $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{N}_\text{H}\text{S}_4)]$ (Figura 4). In questo complesso il metallo centrale è in stato di alto spin e questo comporta una prominente labilità del legame $\text{Fe}-\text{N}_2\text{H}_4$. Un simile comportamento si è osservato anche in altri complessi caratterizzati dalla presenza di leganti σ -donatori come ad esempio NH_3 . Tuttavia sostituendo l'idrazina o l'ammoniaca con leganti π -accettori come N_2H_2 , il $\text{Fe}(\text{II})$ passa in stato di basso spin e il legame tra il metallo e il diazene risulta essere forte rendendo inerte l' $\text{HN}=\text{NH}$. Sebbene non sia stato ancora possibile coordinare N_2 atmosferico a questo tipologia di complessi, l'interconversione di stati di spin e la differenza di reattività derivante dalla natura del legante coordinato fornisce importanti informazioni sulla graduale riduzione dell' N_2 prima a N_2H_2 poi a N_2H_4 fino a NH_3 .

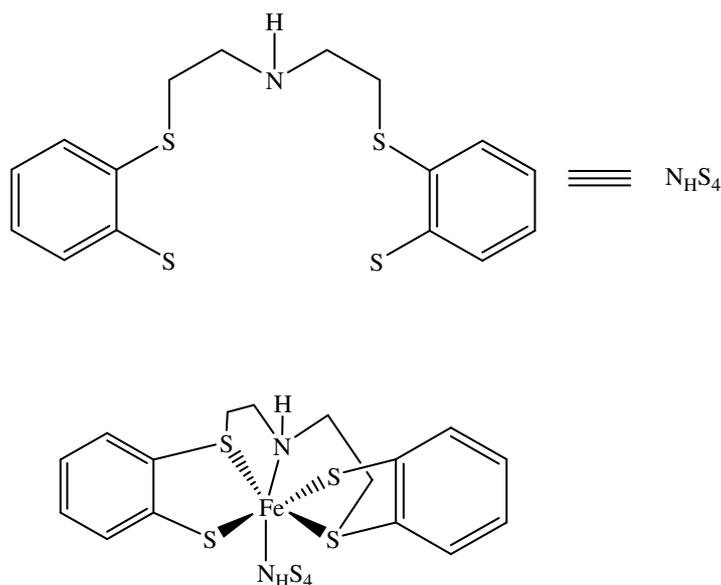
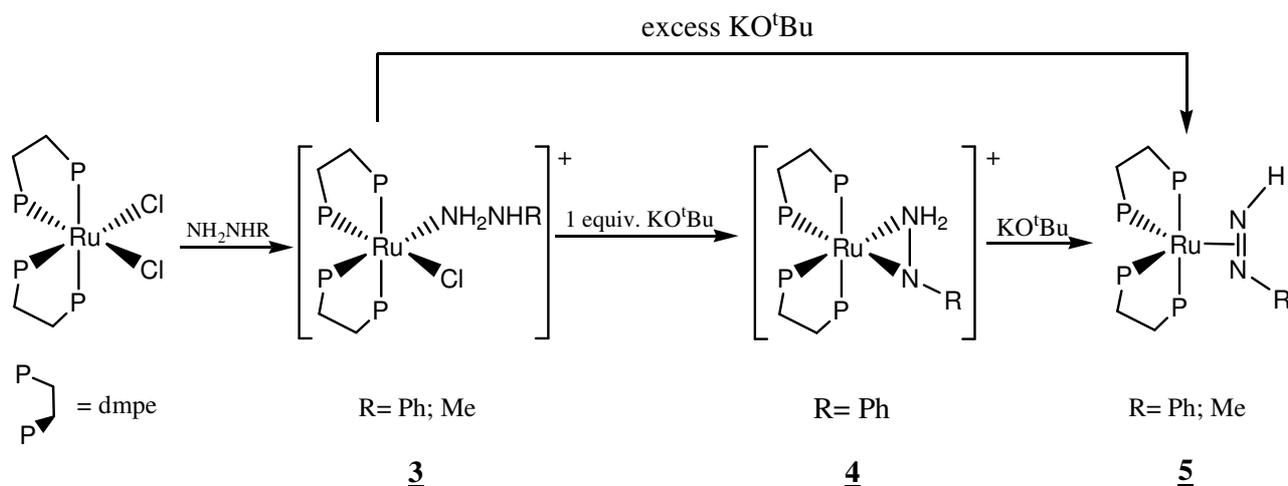


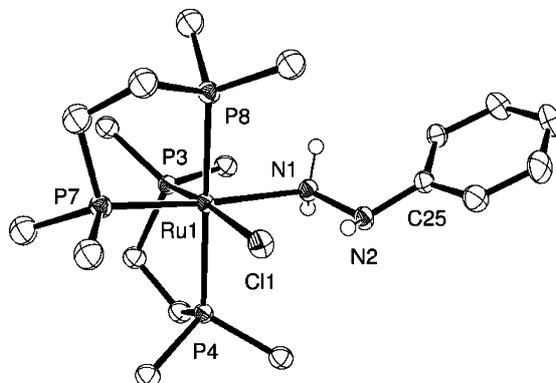
Figura 4

Sebbene la caratterizzazione dei complessi idrazinici sia complicata, è comunque possibile studiare la reattività del legante idrazinico coordinato η^1 . Si può infatti riportare un esempio in cui il trattamento del complesso *cis*-[RuCl₂(dmpe)₂] con un eccesso di fenilidrazina in THF porta alla sostituzione di un legante cloruro con la fenilidrazina ottenendo così il cloro complesso *cis*-[RuCl(η^1 -NH₂NHPh)(dmpe)₂]⁺ (**3**). Il complesso idrazinico di rutenio così formato reagisce successivamente con una base forte portando alla formazione del relativo diazene derivato. La reazione procede attraverso la formazione di un intermedio che reca un legante idrazido (η^1) coordinato η^2 - (Schema 1).



Schema 1

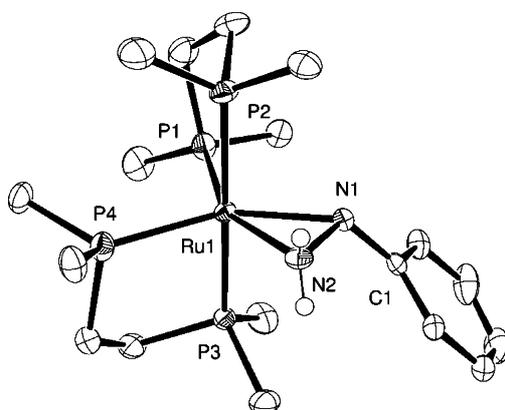
Il complesso **3** è stato isolato come sale di tetrafenilborato dove l'anione viene scambiato con NaBPh₄ in metanolo. La sua caratterizzazione è basata sia sui dati spettroscopici usando anche lo spettro dell' ¹⁵N del corrispondente complesso marcato, sia sulla determinazione della struttura mediante diffrazione dei raggi X. Dalla struttura si evince chiaramente la coordinazione η^1 - dell'idrazina.



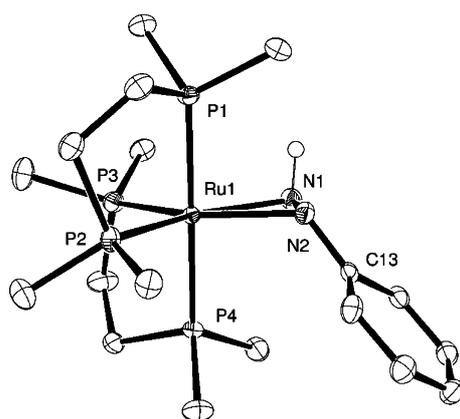
Struttura cristallografica *cis*-[RuCl(η^1 -NH₂NHPh)(dmpe)₂]⁺ (**3**)

I leganti fenilidrazinici sono piegati e gli idrogeni legati all'azoto terminale sono relativamente vicini ai protoni del metile del gruppo dmpe.

Di questo composto è stata studiata estesamente la reattività che ha evidenziato che il trattamento con il sale di cloruro del complesso fenilidrazinico (**3**) con 1 equivalente di base KO^tBu, in THF porta ad ottenere una miscela di prodotti di partenza non reagiti come il complesso fenilidrazido cis-[Ru(η^2 -PhNNH₂)(dmpe)₂]⁺Cl⁻ (**4**). Anche questi composti sono stati caratterizzati non solo spettroscopicamente (¹H, ³¹P, ¹⁵N NMR dati) ma anche mediante la determinazione della struttura sia del complesso fenilidrazidico (-1) (**4**) che di quello η^2 -fenildiazenico (**5**) mostrato in figura.



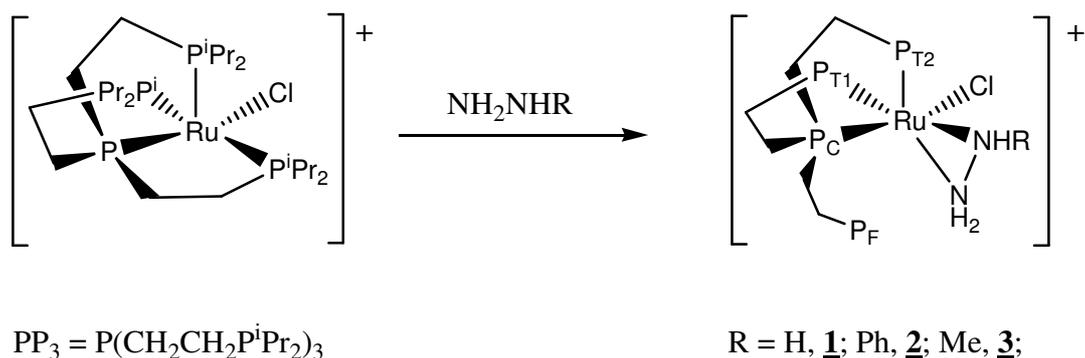
Struttura cristallografica del complesso cis-[Ru(η^2 -PhNNH₂)(dmpe)₂]⁺Cl⁻ (**4**)



Struttura cristallografica del complesso cis-[Ru(η^2 -HN=NPh)(dmpe)₂]⁺Cl⁻ (**5**)

IDRAZINA COORDINATA SIDE-ON (η^2)

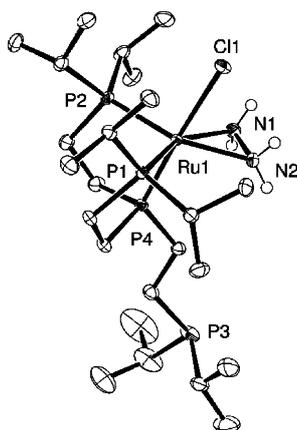
Le idrazine legate ai complessi con geometria side-on sono ancora relativamente rare e si riporta questo caso come esempio: il trattamento del complesso $[\text{RuCl}(\text{PP}_3^{\text{iPr}})]^+ \text{Cl}^-$ ($\text{PP}_3^{\text{iPr}} = \text{tris}[2\text{-}(\text{diisopropilfosfino})\text{etil}] \text{fosfina}$) con idrazina in THF e metanolo porta alla formazione del complesso $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-N}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-PP}_3^{\text{iPr}})]^+ \text{Cl}^-$ dove il legante idrazinico è legato side-on e il legante fosfinico polidentato possiede un braccio pendente non coordinato (Schema 2).



Schema 2

Il cloro complesso $[\text{RuCl}(\text{PP}_3^{\text{iPr}})]^+ \text{Cl}^-$ reagisce anche con metil e fenilidrazina per dare i corrispondenti complessi η^2 -idrazinici con il legante azotato coordinato “side-on”.

Anche in questi complessi la caratterizzazione non è solo spettroscopica ma anche cristallografica con la determinazione della struttura dell'idrazina-complesso (NH_2NH_2) mostrata in figura.



Struttura cristallografica del complesso $[\text{RuCl}(\eta^2\text{-N}_2\text{H}_4)(\eta^3\text{-PP}_3^{\text{iPr}})]^+ \text{Cl}^-$

Significativa in questi complessi è anche la spettroscopia NMR del ^{31}P che evidenzia la presenza di un “braccio libero” della fosfina che favorisce così la coordinazione η^2 - dell'idrazina. Questo tipo di coordinazione è supportata da dati NMR del ^{15}N ottenuti preparando i corrispondenti complessi marcati e definitivamente confermata dalla struttura cristallina.

Gli spettri NMR evidenziano, con la metilidrazina anche la formazione dei vari isomeri in soluzione, del tipo mostrato in Figura 5

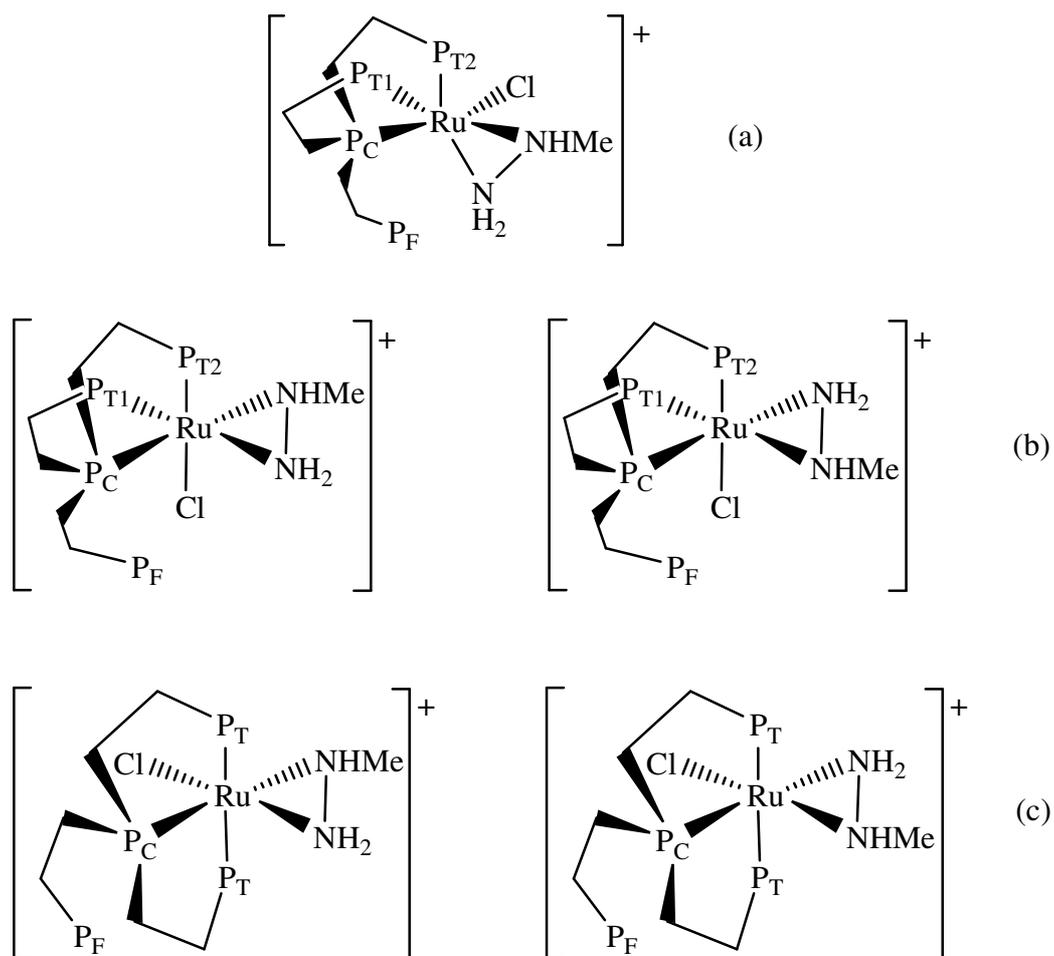


Figura 5

IDRAZINA A PONTE (μ)

Come mostrato in Figura 2 i complessi che contengono leganti idrazinici con legame singolo a ponte possono teoricamente adottare sia una *cis*- che *trans*- configurazione.

Ma nonostante ciò, i dati dei raggi X sui complessi finora studiati in letteratura mostrano che la configurazione *trans* viene preferibilmente adottata quando non sono presenti nel complesso altri leganti coordinati a ponte, nel caso contrario i requisiti stereochimici costringono l'idrazina ad adottare una configurazione *cis*-zig-zag.

In letteratura si trova l'esempio della formazione di un complesso dinucleare con l'idrazina coordinata a ponte (Figura 6) ottenuto dall'uscita del legante acetonitrile. La geometria sul molibdeno è pseudo-ottaedrica: l'allile e i gruppi CO sono su una faccia triangolare e, come è stato trovato in altre strutture contenenti il frammento $(\eta^3\text{-allyl})\text{Mo}(\text{CO})_2$, la faccia aperta dell'allile è rivolta verso i due gruppi CO. Inoltre, nel complesso dinucleare, è presente un centro di simmetria nel punto centrale del legame N-N.

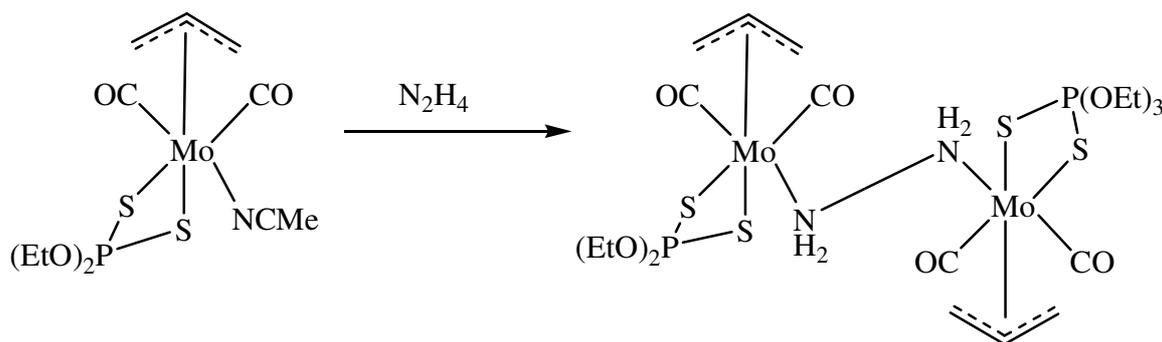


Figura 6

In generale i complessi dinucleari contenenti solo un legante idrazinico a ponte, e caratterizzati con i raggi X mostrano che la distanza M-N è compresa tra 2.04 e 2.44 Å, come ci si aspetta per un legame singolo N-N, mentre il valore per l'angolo M-N-N è circa 117°. Tuttavia nel complesso, rappresentato in Figura 7, nel quale l'idrazina coordinata a ponte adotta una configurazione *trans* tra i due frammenti equivalenti di $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, l'angolo misurato risulta essere più elevato.

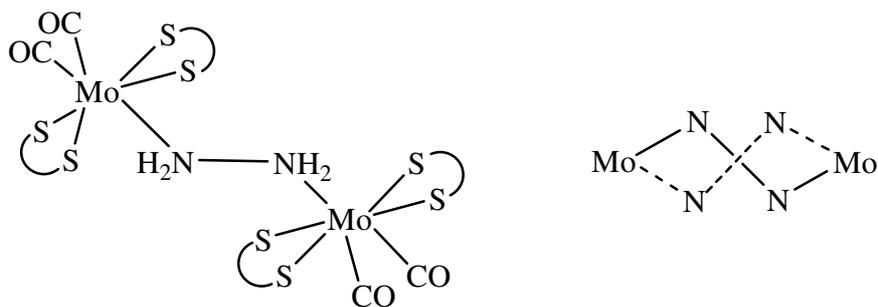


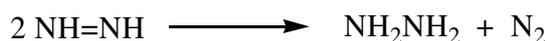
Figura 7

DIAZENE

Il diazene risulta essere altamente instabile allo stato libero e in condizioni chimiche normali. L' $\text{NH}=\text{NH}$ si ottiene a partire dall'azoto molecolare secondo la reazione:



ed è instabile al di sopra di $-150\text{ }^\circ\text{C}$ poiché dà luogo alla reazione di dismutazione qui sotto riportata:



Anche l'arildiazene, $\text{ArN}=\text{NH}$, nel quale un $-\text{H}$ è sostituito con un gruppo aromatico per ridurre la reattività della molecola, risulta instabile al di sopra di $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e si decompone in idrocarburo aromatico e azoto secondo la reazione:



Solo sostituendo il diazene con due diversi gruppi R la molecola acquista abbastanza stabilità da poter essere isolata come legante libero. Per questi motivi il diazene è impossibile da utilizzare direttamente come tale.

Tuttavia si è potuto osservare che il diazene acquista stabilità se coordinato ad un centro metallico, permettendo così l'isolamento del corrispondente complesso. Inoltre, gli arildiazeni $\text{ArN}=\text{NH}$ contenenti un gruppo aromatico sono così stabili che sono spesso utilizzati come composti modello.

In chimica di coordinazione i diazeni possono legarsi ad uno o più centri metallici secondo le geometrie indicate in Figura 8.

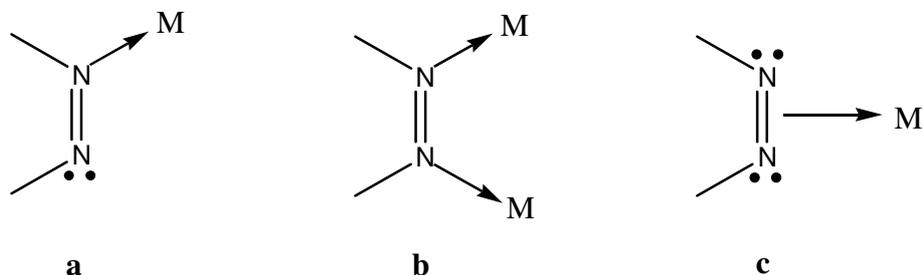


Figura 8

La coordinazione più semplice per il legante diazenico è di tipo η^1 - (8a) in cui il doppietto elettronico non condiviso di uno dei due azoti della molecola forma con il centro metallico un legame di tipo σ .

In alcuni casi è stato osservato che entrambi i doppietti elettronici non condivisi degli atomi di azoto possono instaurare un legame di tipo σ . Tuttavia, poiché l'angolo di legame risulta eccessivamente tensionato il diazene non riesce a coordinare con questa geometria sullo stesso atomo centrale e si lega di conseguenza a ponte tra due metalli (8b). Infine il diazene può anche coordinare η^2 -NN (side-on) a un metallo di transizione attraverso un legame π (8c).

È da notare che, nella descrizione classica del legame NN, si assume che i doppietti elettronici non condivisi dei due atomi di azoto occupino orbitali sp^2 . Calcoli teorici e misure di spettroscopia fotoelettronica indicano inoltre che l'interazione di questi ultimi conduce alla formazione degli orbitali molecolari n_1 e n_2 che sono rappresentati in Figura 9 in ordine crescente di energia.

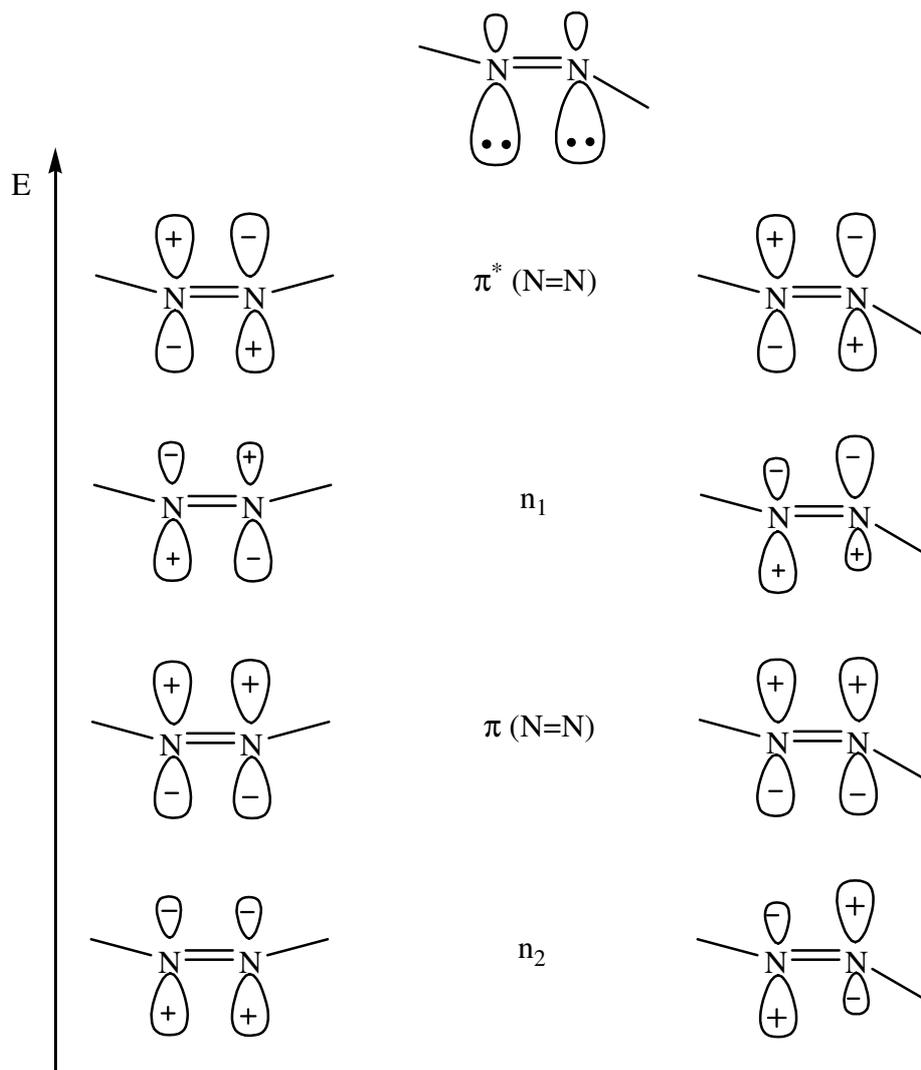
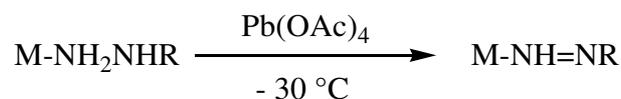


Figura 9

Secondo questo formalismo l'HOMO (n_1) di un *trans*- e *cis*- diazene si formerebbe quindi dalla combinazione rispettivamente simmetrica e antisimmetrica degli orbitali sp^2 . La coordinazione di un diazene su di un metallo di transizione sarebbe quindi principalmente determinata dalla capacità dell'orbitale n_1 di instaurare una interazione di tipo σ -donativo nei confronti di un orbitale d vuoto del metallo stesso come mostrato nella figura 8a. Il coinvolgimento dell'orbitale n_2 può inoltre generare un legante donatore di quattro elettroni in grado di formare complessi dinucleari del tipo 8b, mentre un'interazione di tipo π appare limitata a casi in cui il diazene è un debole donatore σ , come per esempio in presenza di gruppi elettron-attrattori legati agli atomi di azoto, e la controparte metallica un debole accettore σ (8c).

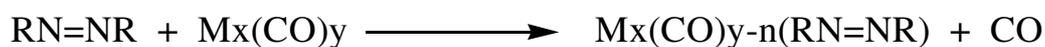
Risulta quindi evidente l'interesse per lo studio non solo dei vari tipi di coordinazione, ma anche delle cause per cui i "diazio" complessi possono presentare talvolta una geometria e talvolta un'altra. La coordinazione al metallo inoltre è in grado di indurre su queste molecole particolari proprietà il cui studio è in continuo sviluppo e costituisce pertanto un ulteriore motivo d'interesse.

I complessi diazenici si possono ottenere seguendo diverse metodologie sintetiche. Innanzitutto si può ricordare la reazione di ossidazione delle rispettive idrazine, come rappresentato nello Schema 3, utilizzando $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ come agente ossidante.



Schema 3

Un altro metodo per la preparazione di complessi contenenti l'1,2-diazene è dato dalla sostituzione termica o fotochimica di un legante labile coordinato al complesso con diazeni disostituiti del tipo RN=NR , come mostrato nello Schema 4.



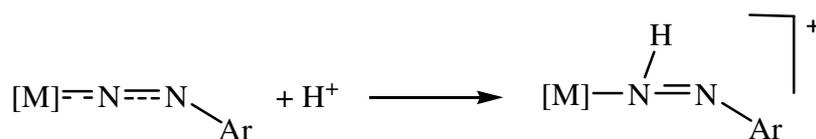
Schema 4

Un terzo metodo è la reazione di inserzione da parte di un catione di diazonio in un legame metallo-idruro (Schema 5).



Schema 5

Un quarto ed ultimo metodo sintetico implica la protonazione di un legante arildiazenidico coordinato, che porta alla formazione del corrispondente arildiazene complesso, con ossidazione bieletronica del centro metallico.



Schema 6

In letteratura sono noti diversi complessi del tipo $[M]-NH=NAr$ contenenti arildiazene coordinato e sono stati tra i primi sintetizzati con metalli di transizione appartenenti al gruppo 6 (Cr, Mo, W). I complessi $[M(NH=NPh)(CO)_2(NO)(PPh_3)_2]^+$ (M= Cr, Mo, W) sono stati preparati mediante l'inserzione di catione fenildiazonio sul legame M-H del corrispondente metallo-idruro. L'analogo complesso W-metildiazene $[W(NH=NMe)(CO)_2(NO)(PPh_3)_2]^+$ è stato invece ottenuto mediante l'ossidazione con piombo tetraacetato $Pb(OAc)_4$ del complesso metilidrazinico $[W(NH_2NHMe)(CO)_2(NO)(PPh_3)_2]^+$.

Una struttura determinata mediante diffrazione dei raggi X dei cristalli del complesso (Figura 10) mostra che il diazene ha una stereochimica *cis*. La distanza W-N di 2.215(9) Å conferma che il legame di coordinazione W-N è singolo. Questo legame è relativamente debole e il diazene può essere facilmente sostituito a temperatura ambiente da agenti nucleofili (come ad esempio Br^-) fornendo potenzialmente un modo conveniente di generare diazene libero in soluzione. Altri complessi strettamente collegati a quelli appena descritti sono $[Mo(CO)(NO)(NH=NMe)(L)_3]^+$ dove L = $PPh(OEt)_2$, $PPh_2(OEt)$ che sono stati ottenuti attraverso reazioni di ossidazione dei corrispondenti composti idrazinici.

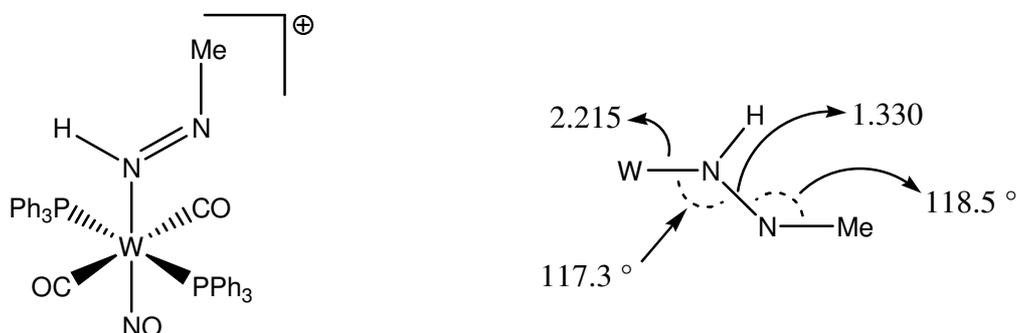


Figura 10

La coordinazione ad un metallo può indurre sui leganti diazenici ed idrazinici delle nuove ed interessanti proprietà chimiche, soprattutto di tipo acido/base e redox, il cui studio permette di ampliare le conoscenze sulla chimica dei “diazo” complessi.

Soffermandosi in particolare sulle proprietà acido/base tipiche di un “diazo” complesso si può notare ad esempio che il protone di un diazene coordinato è in alcuni casi acido e può essere quindi deprotonato portando al diazenido corrispondente (Figura 11).

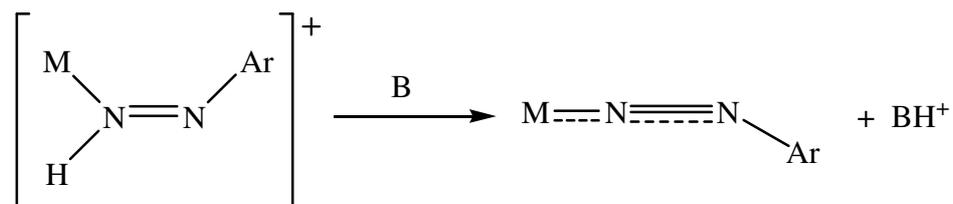
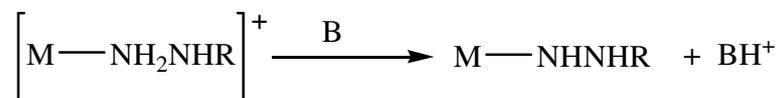


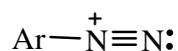
Figura 11

Anche un'idrazina coordinata ad un centro metallico può, in presenza di una base molto forte, essere deprotonata e trasformata in idrazido (-1):



CATIONI DI DIAZONIO

Non solo le idrazine e i diazeni possono coordinarsi ad un metallo di transizione ma anche un catione di arildiazonio



attraverso la donazione σ del doppietto elettronico dell'azoto in β , insieme ad una forte retrodonazione di elettroni dall'orbitale $d\pi$ pieno o dall'orbitale ibrido del metallo $dp\pi$, all'orbitale $p\pi^*$ vuoto dell'atomo di azoto β come mostrato nella Figura 12a.

La popolazione dell'orbitale π^* in ArN_2^+ dovrebbe favorire angoli di legame chiusi di 180° tra gli atomi M-N-N e N-N-C. La Figura 12b invece indica un legame valence-bond con angolo di 120° tra gli atomi N-N-C, anche se rimane ancora un angolo di 180° tra gli atomi M-N-N. Questa sovrapposizione di orbitali o in altre parole il flusso degli elettroni nel verso opposto, portano alla formazione di un legame σ e uno π tra il metallo M e l'azoto in β .

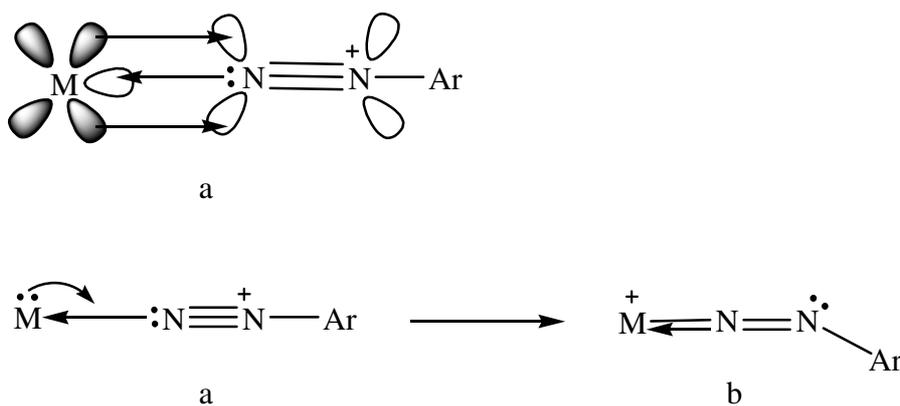


Figura 12

SCOPO DELLA TESI:

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di laurea si occupa da anni della chimica dei “diazo” complessi, quei composti cioè, che contengono diazoto, diazoalcani, diazene, diazenido ed idrazine come leganti.

In particolare in un lavoro recente era stata realizzata la sintesi di diazoalcano complessi stabilizzati da frammenti half-sandwich del tipo $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{N}_2\text{CH}_2\text{Ar}_2)[\text{P}(\text{OR})_3](\text{PPh}_3)\}\text{BPh}_4^-$ e lo studio della loro reattività aveva evidenziato una interessante proprietà di questi complessi.

L'idrolisi del diazoalcano coordinato portava al 1,1-diazene che rimaneva coordinato al metallo side-on, $\eta^2\text{-NH=NH}$.

Abbiamo allora pensato ad uno studio sistematico di questi frammenti “half-sandwich” con idrazina al fine di verificare da un lato la stabilità di queste specie e dall'altro se era possibile, attraverso reazioni di ossidazione, di formare specie diazeniche η^1 - o η^2 - coordinate.

I risultati di questi studi su complessi idrazinici sia di rutenio (II) che di iridio (III) con leganti pentametilciclopentadienile e fosfine/fosfiti costituisce la mia tesi di laurea.

PARTE SPERIMENTALE

1. Reagenti

Tutti i reagenti utilizzati sono prodotti commerciali del massimo grado di purezza (Aldrich, VWR, Fluka) e sono stati generalmente utilizzati senza ulteriore purificazione.

In particolare il $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ è un prodotto della ditta Pressure Chemical Co. (USA).

I fosfiti $\text{P}(\text{OMe})_3$ e $\text{P}(\text{OEt})_3$ sono prodotti della ditta Aldrich e sono stati usati come tali.

Il piombo tetracetato $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ è un prodotto Aldrich.

La fenilidrazina $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ è un prodotto Aldrich, mentre la metilidrazina CH_3NHNH_2 è un prodotto Fluka.

Questi prodotti sono ad elevato grado di purezza e sono stati utilizzati tal quali.

2. Solventi

Tutti i solventi sono prodotti commerciali, che prima di essere utilizzati sono stati purificati, disaerati e anidrificati con i metodi standard di seguito descritti e poi conservati in atmosfera inerte.

Etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$):

L'etanolo è stato anidrificato ponendolo a riflusso su CaH_2 , quindi è stato distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 4 Å in atmosfera inerte.

Diclorometano (CH_2Cl_2):

Il cloruro di metilene è stato anidrificato su P_2O_5 portandolo a riflusso per 5 ore, distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari in atmosfera di azoto e al riparo dalla luce.

Tetraidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$):

Il tetraidrofurano (THF) è stato anidrificato riscaldandolo a riflusso su sodio/benzofenone fino alla persistenza di una colorazione blu intensa ed è stato poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari in atmosfera inerte e al riparo dalla luce.

Toluene ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$):

Il toluene è stato anidrificato e purificato a riflusso su sodio/benzofenone fino alla persistenza di una colorazione bruna e successivamente è stato distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 4 Å al riparo dalla luce.

Solventi deuterati:

I solventi deuterati impiegati per le analisi di spettroscopia NMR, diclorometano e acetone, sono prodotti dalla ditta Euriso-Top (Francia) e sono mantenuti anidri mediante setacci molecolari 4 Å attivati in stufa una notte a 120 °C sotto vuoto.

3. Strumentazione

Gli spettri infrarossi sono stati registrati impiegando lo spettrometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi (DSMN). Le misure sui campioni solidi sono state eseguite in pastiglie di bromuro di potassio (KBr).

Gli spettri NMR sono stati registrati utilizzando gli strumenti Bruker AVANCE 300 e AVANCE III 400 del Dipartimento di Chimica. Per quanto riguarda i nuclei ^1H e ^{13}C , il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppiati del fosforo, ^{31}P { ^1H }, sono stati registrati utilizzando come riferimento esterno una soluzione di acido orto-fosforico, H_3PO_4 , all'85%. Nell'attribuire il chemical shift, per convenzione si è scelto di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dello standard esterno.

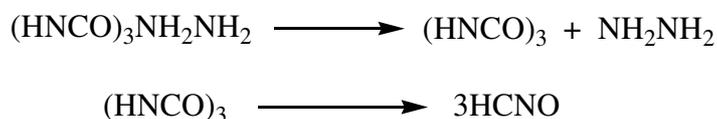
Gli spettri omo ed etero-correlati (COSY, HMQC e HMBC) sono stati ottenuti con programmi standard dello strumento.

Infine, le analisi elementari (C, H, N, Cl) sono state eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze del Farmaco dell'università di Padova.

4. Preparazione dei leganti

NH_2NH_2

L'idrazina anidra è stata preparata per decomposizione termica dell' "idrazina cianurato" $(\text{HNCO})_3\text{NH}_2\text{NH}_2$ utilizzando un metodo descritto in letteratura* e basato sulla reazione di decomposizione che inizia a temperatura di 147 °C. La temperatura non deve comunque superare i 245°C, per evitare la decomposizione.



L'apparecchiatura usata per la decomposizione, rappresentata in Figura 1, è costituita da un tubo di vetro Pirex lungo 40 cm e con diametro di 30 mm, posto in un forno tubolare chiuso da un lato.

All'interno di questo tubo vengono posti 15 g di idrazina cianurato mescolati con lana di vetro e sono stati anidrificati a 0.1 torr a 110 °C per 45 minuti.

Successivamente, la temperatura viene innalzata a 210- 220 °C e, nel corso di un'ora, l'idrazina viene distillata e condensata in un pallone a due colli da 25 mL raffreddato in un bagno refrigerante a - 196°C.

L'idrazina così ottenuta è ad un elevato grado di purezza (99.8%) e con una resa di circa il 99%.

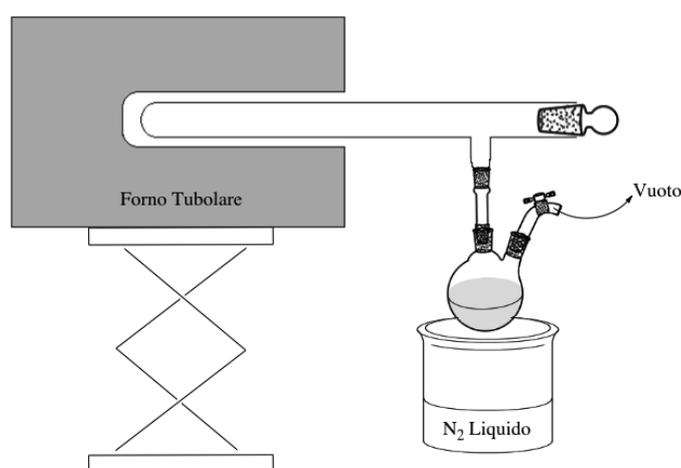
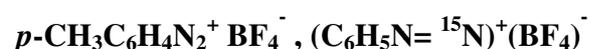


Figura 1

Cationi di diazonio



Tutti i cationi di diazonio utilizzati come leganti sono stati preparati seguendo il metodo riportato in letteratura*. La purezza dei prodotti è stata controllata tramite analisi elementare C, H, N. Si riporta come esempio la sintesi del catione di diazonio $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{BF}_4^-$: in un beaker da 250 mL si sciolgono 5.36 g (0.05 mol) di *p*-toluidina in una miscela di 12.6 mL di HCl concentrato e 12.6 mL di H₂O. La soluzione così ottenuta viene raffreddata tra 0 e 5 °C con un bagno di ghiaccio e sale. Una volta stabilizzata la temperatura lentamente si aggiungono alla soluzione 3.65 g (0.05 mol) di NaNO₂ disciolti in 7.5 mL di H₂O. Terminata la reazione viene aggiunta alla miscela una soluzione di 7.6 g (0.07 mol) di NaBF₄ in 15 mL di H₂O.

Si nota la formazione di un precipitato che viene filtrato su gooch e lavato con 3 mL di acqua fredda, 2 mL di metanolo e 4 mL di etere. Viene quindi lasciato essiccare su P₂O₅ per 20 ore sottovuoto e successivamente conservato in freezer a -25 °C.

Il catione di diazonio marcato ¹⁵N è stato preparato utilizzando nitrito sodico marcato Na¹⁵NO₂

Resa ≥ 80%

Analisi elementare *p*-CH₃C₆H₄N₂⁺ BF₄⁻

Calcolato: C 40.8%, H 3.4%, N 13.6%

Trovato: C 41.1%, H 3.3%, N 13.4%

5. Preparazione dei complessi precursori

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte impiegando opportune tecniche di tipo “Schlenk”. I prodotti isolati sono risultati stabili a sufficienza da poter effettuare le operazioni di caratterizzazione all’aria e, solo a scopo cautelativo, sono stati conservati in freezer ad una temperatura di - 25 °C.

[RuCl₂Cp*]_n

Per questo precursore è stata utilizzata una sintesi riportata in letteratura*, senza apportare variazioni. In un pallone ad un collo da 100 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante a bolle, entrata/uscita azoto, si pongono 22.95 mmol (6.00 g) di RuCl₃· 3H₂O in 65 mL di metanolo. Dopo aver posto il sistema in atmosfera inerte si aggiungono 54.38 mmol (8.52 mL) di pentametilcilopentadiene. Si porta la soluzione ad ebollizione e si continua il riflusso sotto vigorosa agitazione per 6 ore. Quando il sistema torna a temperatura ambiente si filtra il solido nero ottenuto su gooch, lavandolo poi con 20 mL di etanolo e con tre aliquote da 20 mL di n-esano e infine si secca sotto vuoto.

Resa ≥ 85%

RuCl(Cp*)(PPh₃)₂

Il complesso precursore è stato preparato modificando un metodo riportato in letteratura. In un pallone a un collo da 100 mL, munito di refrigerante a bolle ed entrata e uscita azoto, si pongono 1.00 g (1.63 mmol) di [Cp*₂RuCl₂]₂, un eccesso di PPh₃ (4.6 g, 17.6 mmol) e 100 mL di etanolo. La soluzione è portata a riflusso per 48 ore e successivamente concentrata a circa 30 mL, mediante evaporazione del solvente a pressione ridotta ed il solido ottenuto viene filtrato, seccato e ritrattato in un pallone da 100 mL con un eccesso di PPh₃ (4.6 g, 17.6 mmol) e 100 mL di etanolo. Dopo aver riscaldato a riflusso per 48 ore, il solido formato è filtrato, lavato con etanolo e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 75%

{RuCl(η⁵-C₅Me₅)[P(OR)₃]₂}

L= P(OMe)₃ (**1**); P(OEt)₃ (**2**);

La sintesi di questo complesso precursore con i leganti fosfitici non ha portato ad un solido che è stato isolato, ma ad un olio che è stato trattato direttamente nel pallone di reazione. La reazione è stata condotta in un solo stadio partendo dal dimerico [RuCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂] e generando il cloro complesso [RuCl(η⁵-C₅Me₅)(L)₂] in soluzione come segue.

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 0.10 g (0.16 mmol) di [RuCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂] in 10 mL di THF, e dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiungono un eccesso di zinco metallico (0.815 mmol) e un eccesso dell'opportuno fosfito P(OR)₃ (**1**, **2**) (0.65 mmol). La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 1.5 ore e successivamente viene filtrata su carta. Il solvente si allontana per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con 3 mL di alcool, 5 mL di CH₂Cl₂ e successivamente trattato direttamente nel pallone di reazione con l'opportuna idrazina.

Reasa ≥ 86%

$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)(\text{L})$

L= $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{P}(\text{OEt})_3$;

La reazione di sostituzione della trifenilfosfina con un fosfito è stata condotta allo stesso modo per i diversi precursori, seguendo una procedura riportata in letteratura. A titolo di esempio si riporta la preparazione del complesso con trimetil fosfito, $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$.

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di refrigerante a bolle, entrata e uscita azoto, ancoretta magnetica e tappo forabile, a 1.7 g (2.34 mmol) di $\text{RuCl}(\text{Cp}^*)(\text{PPh}_3)_2$, sciolti in 50 mL di benzene, è aggiunto un eccesso di trimetilfosfito $\text{P}(\text{OMe})_3$ (1.66 mL, 14 mmol). La miscela è riscaldata a riflusso 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 seccata sottovuoto.

Resa $\geq 82\%$

$[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$

La sintesi di questo complesso è stata condotta seguendo un metodo riportato in letteratura*. Ad una soluzione di $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 g, 5.4 mmol) in 50 mL di metanolo, si aggiunge sotto agitazione un eccesso di pentametilciclopentadiene (1.5 mL) e la miscela risultante viene riscaldata a riflusso per 36 ore in atmosfera inerte. Dopo aver lasciato raffreddare la soluzione a temperatura ambiente, il prodotto viene isolato tramite filtrazione su gooch e lavato con metanolo freddo.

Resa $\geq 85\%$

$[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{L})]$

L= $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**1**); $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**2**);

In un pallone a tre colli da 100 mL munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto, viene posto 1 g del dimero di iridio $[\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ (1.25 mmol) in 30 mL di metanolo per il complesso (**1**) o etanolo per ottenere il complesso (**2**). Dopo aver posto in atmosfera inerte la soluzione con quattro cicli vuoto/ azoto, si aggiunge un eccesso dell'appropriato fosfito (**1**, **2**) (2.50 mmol) e la miscela risultante viene riscaldata a riflusso per 3 ore. Il solido di color arancio viene filtrato su gooch ed essiccato.

Resa $\geq 85\%$

6. Sintesi di nuovi complessi



L= P(OMe)₃ (**1**); P(OEt)₃ (**2**); R= H (**a**); CH₃ (**b**); Ph (**c**)

Questi complessi si preparano per sostituzione del legante cloruro con l'appropriata idrazina nel complesso precursore [RuCl(η⁵-C₅Me₅)(L)₂]. La sintesi è stata però condotta in un solo stadio partendo dal dimerico [RuCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂] e generando il cloro complesso [RuCl(η⁵-C₅Me₅)(L)₂] in soluzione come segue.

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 0.10 g (0.16 mmol) di [RuCl₂(η⁵-C₅Me₅)₂] in 10 mL di THF, e dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiungono un eccesso di zinco metallico (0.815 mmol) e un eccesso dell'opportuno fosfito P(OR)₃ (**1**, **2**) (0.65 mmol). La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 1.5 ore e successivamente viene filtrata su carta. Il solvente si allontana per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con 3 mL di alcool, 5 mL di CH₂Cl₂ e un eccesso dell'appropriata idrazina NH₂NHR (**a**, **b**, **c**) (0.97 mmol) e NaBPh₄ (0.65 mmol, 0.22 g). La miscela di reazione è mantenuta in agitazione per 6 ore e poi si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta. L'olio ottenuto è trattato con etanolo (1mL) e il solido che lentamente si forma viene filtrato e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa ≥ 70%



L= P(OMe)₃ (**3**); P(OEt)₃ (**4**); R= H (**a**); CH₃ (**b**); Ph (**c**)

Anche questo complesso si prepara in un solo stadio partendo dal trifenil fosfina complesso invece che da quelli "misti" che si generano in "situ".

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0.10 g (0.13 mmol) di [RuCl(η⁵-C₅Me₅)(PPh₃)₂] in 10 mL di CH₂Cl₂, e dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiunge un eccesso dell'opportuno fosfito (**3**, **4**) (0.26 mmol). La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 1 ora e successivamente il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta ottenendo un olio che viene ripreso con 3 mL di etanolo, 5 mL di CH₂Cl₂, un eccesso dell'opportuna idrazina NH₂NHR (**a**, **b**, **c**) (0.52 mmol) e NaBPh₄ (0.26 mmol, 0.086 g).

La miscela di reazione è mantenuta in agitazione per 6 ore e poi si allontana il solvente per evaporazione a pressione ridotta. L'olio ottenuto è trattato con etanolo (1mL) e il solido che lentamente si forma viene filtrato e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa $\geq 83\%$

[Ru(η^5 -C₅Me₅)(κ^1 -HN=CH₂)(L)₂] BPh₄ 5, 6

L= P(OMe)₃ (**5b**); P(OEt)₃ (**6b**);

Questi complessi sono stati preparati tramite l'ossidazione dei corrispondenti complessi metilidrazinici [Ru(η^5 -C₅Me₅)(NH₂NHCH₃)(L)₂] BPh₄ (**1b**, **2b**) utilizzando come agente ossidante Pb(OAc)₄. Per l'ossidazione si utilizza un'apparecchiatura, schematizzata in Figura 2, che permette di aggiungere il reagente solido alla soluzione in piccole aliquote successive.

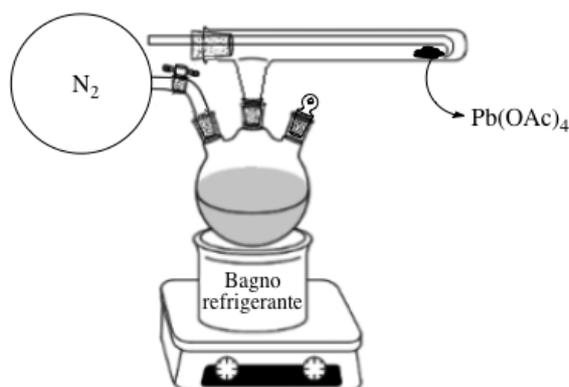


Figura 2

L'apparecchiatura predisposta per l'ossidazione è costituita da un pallone a tre colli da 25 mL munito di entrata e uscita azoto, ancoretta magnetica e tappo forabile nel quale vengono sciolte 0.11 mmol di complesso metilidrazinico in 7 mL di CH₂Cl₂. Nel tubo di caricamento, di diametro circa 2 cm e lunghezza 10 cm, viene posto un equivalente di Pb(OAc)₄ (0.11 mmol) che attraverso una spatola con la punta ricurva sarà poi lentamente aggiunta alla soluzione. Il sistema viene posto in atmosfera inerte e immersa in un bagno refrigerante posto a -40 °C. Dopo aver raggiunto l'equilibrio termico tra il bagno di acetone/azoto e la soluzione contenuta all'interno del pallone, vengono aggiunte, sotto agitazione, piccole aliquote di Pb(OAc)₄ ad intervalli regolari in un tempo complessivo di 30 minuti, controllando che la temperatura rimanga costante. Conclusa l'aggiunta dell'ossidante la soluzione deve essere lasciata reagire per 15 minuti alla temperatura di -40 °C e successivamente viene portata a 0 °C attraverso l'utilizzo di un bagno di ghiaccio. Dopo aver allontanato il solvente attraverso l'evaporazione a pressione ridotta, l'olio ottenuto viene trattato con NaBPh₄ (0.11 mmol, 0.04 g) sciolto in 1 mL di etanolo.

Il solido che lentamente si forma sotto agitazione viene filtrato, essiccato sotto vuoto e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa $\geq 75\%$

$\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$

La sintesi di questo complesso di idruro è stata condotta in un solo stadio partendo dal dimerico $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ e generando il cloro complesso $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{L})_2]$ in soluzione come segue.

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 0.10 g (0.16 mmol) di $[\text{RuCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_2$ in 10 mL di THF, e dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiungono un eccesso di zinco metallico (0.82 mmol) e un eccesso di trietossi fosfina $\text{P}(\text{OEt})_3$ (0.64 mmol). La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 1.5 ore e successivamente viene filtrata su carta. Il solvente si allontana per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con 3 mL di alcool. Contemporaneamente, in un pallone a parte si prepara un eccesso di NaBH_4 (3.20 mmol, 0.12 g) sciolto in 10 mL di etanolo e questa miscela viene aggiunta lentamente al cloro complesso $\{\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\}$. La soluzione viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 30 minuti e successivamente viene portata nuovamente a secchezza per essere poi ripresa con 20 mL di toluene e purificata tramite passaggio su colonna di cellulosa. Il toluene viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'idruro che si ottiene si presenta come un solido di colore giallo.

Resa $\geq 75\%$

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH}=\text{NPh})\text{-}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2] \text{BPh}_4$

(6c, 6c₁, 6d)

Questi prodotti sono stati preparati secondo due diverse metodologie sintetiche:

Il primo metodo prevede l'ossidazione del complesso idrazinico precursore $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH}_2\text{NHPH})[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\} \text{BPh}_4$ (**2c**) con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ seguendo la metodica precedentemente descritta per l'ossidazione della metil idrazina.

Un secondo metodo prevede l'inserzione di un catione di diazonio nel complesso idrurico $\{\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\}$ precedentemente preparato come precursore. Sono stati utilizzati due tipi di catione di diazonio, il primo è $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ così da ottenere il complesso $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NH})[\text{P}(\text{OEt})_3]_2]\text{BPh}_4$, mentre il secondo è marcato $[\text{Ph-N}\equiv\text{N}^{15}]^+\text{BF}_4^-$ e il complesso che si ottiene è $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(^{15}\text{NH}=\text{NPh})[\text{P}(\text{OEt})_3]_2]\text{BPh}_4$.

Con entrambi i cationi di diazonio si procede ponendo in un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile in atmosfera inerte, 0.09 g (0.16 mmol) di $\{\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\}$ in 7 mL di CH_2Cl_2 . In un secondo pallone si pongono l'appropriato catione di diazonio (0.32 mmol) ed 1 mL di CH_2Cl_2 e questo pallone viene portato ad una temperatura di $-196\text{ }^\circ\text{C}$ utilizzando un bagno d'azoto. Si procede poi aggiungendo goccia a goccia la soluzione dell'idruro al catione di diazonio. Una volta terminata l'aggiunta la soluzione viene portata a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e mantenuta in agitazione per circa 30 minuti. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e ripreso con un eccesso di NaBPh_4 (0.32 mmol, 0.11 g) sciolto in 1 mL di etanolo. Il solido formatosi viene successivamente filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa $\geq 65\%$

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BPh}_4$

L = $\text{P}(\text{OMe})_3$ (**7b**); $\text{P}(\text{OEt})_3$ (**8b**);

Questi complessi sono stati preparati per ossidazione dei corrispondenti complessi metil idrazinici $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH}_2\text{NHCH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{L})]\text{BPh}_4$ (**3b**, **4b**) utilizzando come agente ossidante $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, seguendo lo stesso procedimento descritto per i complessi (**5**, **6**).

Resa $\geq 65\%$

$\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OEt})_3$

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 0.20 g (0.25 mmol) di $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ in 15 mL di THF, e dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiunge un eccesso di trietossi fosfina $\text{P}(\text{OEt})_3$ (0.50 mmol). La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 1 ora e successivamente il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con 3 mL di alcool. Contemporaneamente, in un pallone a parte si prepara un eccesso di NaBH_4 (5.02 mmol, 0.19 g) sciolto in 10 mL di etanolo e questa miscela viene aggiunta lentamente al complesso di rutenio precedentemente preparato.

La soluzione viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 30 minuti e successivamente viene portata nuovamente a secchezza per essere poi ripresa con 20 mL di toluene e purificata tramite passaggio su colonna di cellulosa (h= 10 cm). Il toluene viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'idruro che si ottiene si presenta come un olio di colore giallo.

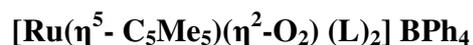
Resa \geq 75%



L= P(OMe)₃ (**7c**); P(OEt)₃ (**8c**, **8d**);

Questi complessi sono stati preparati con le stesse due metodiche precedentemente descritte, ovvero per ossidazione selettiva con Pb(OAc)₄, e per inserzione dei cationi di diazonio p-CH₃C₆H₄N₂⁺BF₄⁻ e [Ph-N≡N¹⁵]⁺ BF₄⁻.

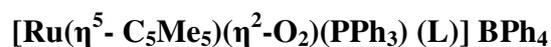
Resa \geq 65%



L= P(OMe)₃ (**9**); P(OEt)₃ (**10**);

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, vengono sciolti 0.10 g del complesso [Ru(η⁵-C₅Me₅)(κ¹-HN=CH₂)(L)₂] BPh₄ (**5b**, **6b**) in 10 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione viene lasciata in agitazione all'aria per due giorni a temperatura ambiente. Il solvente è stato poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene tritato con etanolo (1 mL). Il solido formatosi viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa \geq 90%



L= P(OMe)₃ (**11**); P(OEt)₃ (**12**);

Questi complessi sono stati ottenuti seguendo il procedimento descritto per i due complessi precedenti (**9**, **10**)

Resa \geq 90%

[IrCl(η^5 -C₅Me₅)(NH₂NHR)(L)] BPh₄

L= P(OMe)₃ (**13**); P(OEt)₃ (**14**); R= H (**a**); CH₃ (**b**); Ph (**c**)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 0.08 g (0.14 mmol) di [IrCl₂(η^5 -C₅Me₅)(L)] e un eccesso di NaBPh₄ (0.28 mmol, 0.10 g) in 3 mL di etanolo per il composto (**14**) o 3 mL di metanolo per il composto (**13**) e 5 mL di CH₂Cl₂. Dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiunge un eccesso dell'opportuna idrazina (**a**, **b**, **c**) (0.42 mmol). La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore e successivamente il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con 1 mL di etanolo. Il precipitato che si forma viene poi filtrato su gooch e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa \geq 75%

[Ir(η^5 -C₅Me₅)(NH₂NHR)₂(L)] (BPh₄)₂

L= P(OMe)₃ (**15**); P(OEt)₃ (**16**); R= H (**a**); CH₃ (**b**); Ph (**c**)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 0.10 g (0.17 mmol) di [IrCl₂(η^5 -C₅Me₅)(L)] e un eccesso di AgOSO₂CF₃ (0.35 mmol) in 7 mL di CH₂Cl₂. La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore e successivamente viene filtrata su carta e dopo l'aggiunta di un eccesso dell'opportuna idrazina NH₂NHR (**a**, **b**, **c**) (0.51 mmol) viene lasciata a temperatura ambiente in agitazione per circa 5 ore. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con un eccesso di NaBPh₄ (0.51 mmol, 0.18 g) sciolto in 1 mL di etanolo. Il precipitato che si forma viene poi filtrato su gooch e cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa \geq 65%

[IrCl(η^5 -C₅Me₅)(κ^1 -NH=NPh)(L)] BPh₄

L= P(OMe)₃ (**17**); P(OEt)₃ (**18**);

Questi complessi sono stati sintetizzati attraverso l'ossidazione del complesso fenil idrazinico precursore {IrCl(η^5 -C₅Me₅)(NH₂NHPh)P(OEt)₃}BPh₄ (**14c**) con Pb(OAc)₄ seguendo la metodica descritta precedentemente per i composti (**5b**, **6b**).

Resa \geq 70%

$\text{IrH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P(OEt)}_3$

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si pongono 0.10 g (0.17 mmol) del cloro complesso $\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P(OEt)}_3]$ e dopo aver disaerato il pallone con quattro cicli vuoto/azoto si aggiunge un eccesso di NaBH_4 (3.54 mmol, 0.13 g) sciolti in 10 mL di etanolo. La soluzione è mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 30 minuti e successivamente il solvente si allontana per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così un olio che viene ripreso con 20 mL di toluene e purificata tramite passaggio su colonna di cellulosa. Il toluene viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'idruro che si ottiene si presenta come un solido di colore arancio scuro.

Resa $\geq 90\%$

$\{\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH=NPh})_2[\text{P(OEt)}_3]\}(\text{BPh}_4)_2$

(19 c, 19 d)

Questi prodotti sono stati preparati secondo due diverse metodologie sintetiche:

- Il primo metodo prevede l'ossidazione del complesso idrazinico precursore $\{\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH}_2\text{NHPH})_2\text{P(OEt)}_3\}(\text{BPh}_4)_2$ (**16c**) con Pb(OAc)_4 seguendo la metodica sopra descritta.
- Un secondo metodo prevede l'inserzione di un catione di diazonio nel complesso idrurico precedentemente preparato come precursore. I cationi di diazonio utilizzati per questa sintesi sono $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ così da ottenere il seguente complesso $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N=NH})_2\text{P(OEt)}_3](\text{BPh}_4)_2$ e un secondo catione marcato all'azoto $[\text{Ph-N}\equiv\text{N}^{15}]^+\text{BF}_4^-$ che ci permette di ottenere il complesso $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(^{15}\text{NH=NPh})[\text{P(OEt)}_3]_2](\text{BPh}_4)$. Per questo secondo metodo si è operato con la metodica descritta per la formazione del complesso (**6d**).

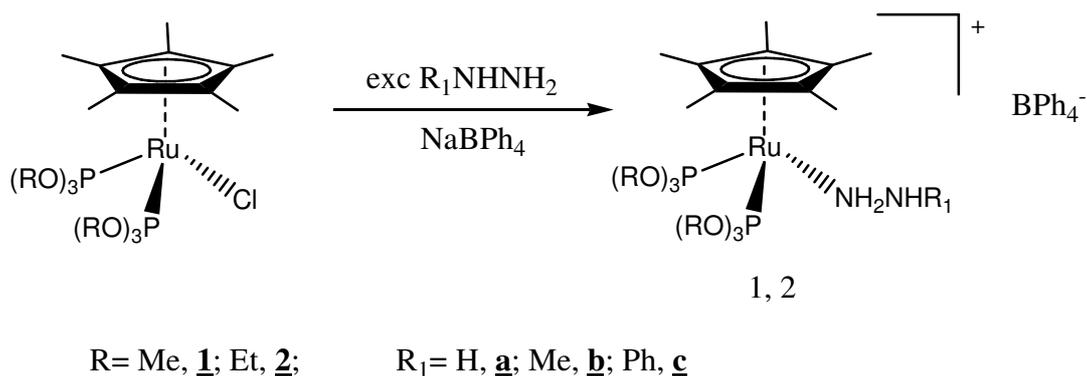
Resa $\geq 70\%$

RISULTATI E DISCUSSIONI

RISULTATI E DISCUSSIONI

Complessi idrazinici di rutenio

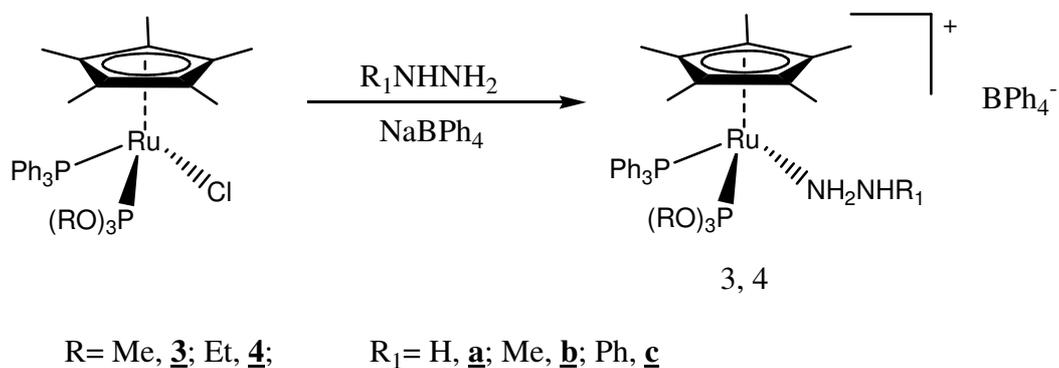
Complessi di rutenio half-sandwich con idrazine e leganti fosfitici, del tipo $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{R}_1\text{NHNH}_2)[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4^-$ **1,2** sono stati preparati trattando i cloro derivati $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ con un eccesso dell'appropriata idrazina in presenza di NaBPh_4 , come mostrato nello Schema 1.



Schema 1

La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro con l'idrazina, favorita dalla presenza del sale NaBPh_4 , portando ai corrispondenti complessi **1 e 2**, che vengono isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati.

Anche complessi half-sandwich con leganti misti fosfine-fosfiti del tipo $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{R}_1\text{NHNH}_2)(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OR})_3\}\text{BPh}_4^-$ **3,4** possono essere preparati con lo stesso metodo, trattando i cloro-composti $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OR})_3$ con un eccesso dell'appropriata idrazina in presenza di NaBPh_4 , come mostrato nello Schema 2.



Schema 2

Anche in questo caso, cruciale per il successo della sintesi è la presenza di NaBPh₄ il quale, labilizzando il legante cloruro, favorisce la sua sostituzione con l'idrazina portando ai composti finali **3,4**, isolabili con ottime rese come sali di BPh₄⁻ e così caratterizzabili.

Tutti i pentametilciclopentadienil complessi di rutenio con leganti idrazinici **1-4** sono solidi di colore giallo arancio, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti: le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR ed NMR) confermano la formulazione proposta. Inoltre, poiché nel caso dei complessi con metilidrazina {Ru(η⁵-C₅Me₅)(CH₃NHNH₂)[P(OEt)₃]₂}BPh₄ (**2a**) si formano due isomeri separabili mediante cristallizzazione frazionata, di uno abbiamo anche determinato la struttura cristallina, la quale, sebbene ci siano problemi di disordine nel cristallo, indica una coordinazione attraverso l'azoto NH (vedi più avanti).

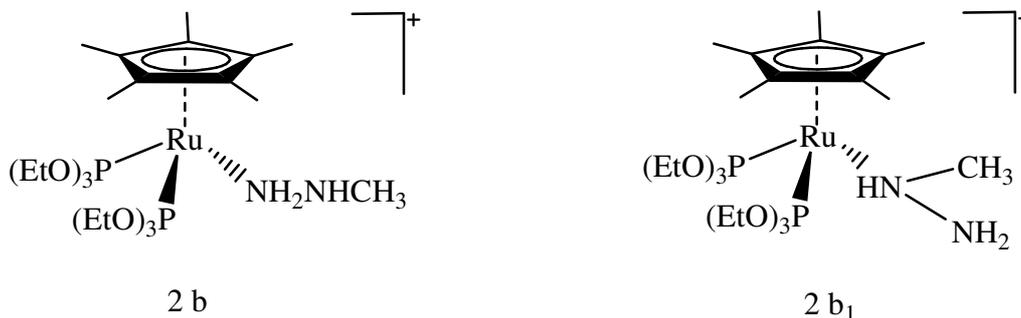
Lo spettro infrarosso di tutti gli idrazina complessi **1-4** mostra tre o quattro bande di debole e media intensità tra 3360 e 3217 cm⁻¹, attribuita allo stiramento dei legami NH del gruppo RNHNH₂. Una banda di media intensità tra 1620 e 1600 cm⁻¹ è stata osservata in alcuni complessi ed è stata attribuita al δ NH₂ dell'idrazina. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra, nel caso dei complessi con idrazina {Ru(η⁵-C₅Me₅)(NH₂NH₂)[P(OR)₃]₂}BPh₄ **1a**, **2a** e {Ru(η⁵-C₅Me₅)(NH₂NH₂)(PPh₃)[P(OR)₃]}BPh₄ **3a**, **4a**, due segnali allargati attribuiti ai protoni dei gruppi NH₂, rispettivamente coordinati al metallo (a 3.77- 4.00 ppm) e liberi (a 2.77- 2.95 ppm) .



La presenza di due gruppi di segnali indica una coordinazione "end-on" dell'idrazina escludendo specie con l'idrazina a ponte o con coordinazione di tipo η²⁻. Nel caso dei complessi con leganti misti, **3a** e **4a** si osserva anche che il segnale a campi più alti si presenta come un tripletto "broad" dovuto all'accoppiamento solo con gli idrogeni dell'altro gruppo NH₂ mentre quello vicino a 4 ppm appare come un complicato multipletto dovuto all'accoppiamento anche con i nuclei di fosforo delle fosfine, in perfetto accordo con le attribuzioni proposte.

I complessi con metilidrazina necessitano di una descrizione più approfondita. Nel caso dei derivati con fosfiti abbiamo preparato quelli con P(OMe)₃ **1b** e con P(OEt)₃ **2b**, e osservato che nel caso del complesso {Ru(η⁵-C₅Me₅)(CH₃NHNH₂)[P(OEt)₃]₂}BPh₄ **2b** si ottiene un solido contenente due specie in rapporto circa 1:4. Queste due specie sono state separate mediante cristallizzazione frazionata e sono state caratterizzate come due derivati metilidrazinici ma con il legante

CH₃NHNH₂ coordinato attraverso il gruppo NH₂ (**2b**) in un caso e attraverso NH nell'altro (**2b₁**) come mostrato nello Schema 3



Schema 3

Del complesso **2b₁** coordinato attraverso NH abbiamo anche ottenuto dei cristalli sui quali abbiamo determinato la struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X.

L'ORTEP della struttura è mostrato in Fig. 1, la quale indica chiaramente la coordinazione dell'idrazina attraverso il gruppo NH. Sfortunatamente la struttura non può essere rifinita adeguatamente a causa del "disordine" presente a livello del legante C₅Me₅, ma la connettività dei vari leganti è comunque confermata.

Lo spettro NMR protonico di questo isomero {Ru(η⁵-C₅Me₅)[κ¹-NH(NH₂)CH₃][P(OEt)₃]₂}BPh₄ **2b₁** (Tabella 1) mostra un doppietto a 2.68 ppm del gruppo metilico e un quartetto broad a 6.44 che è correlato nello spettro COSY con il segnale a 2.68 ed è quindi attribuito al protone NH dell'idrazina. Il segnale del gruppo NH₂ appare invece a 4.18 ppm in accordo con la geometria proposta per questo isomero.

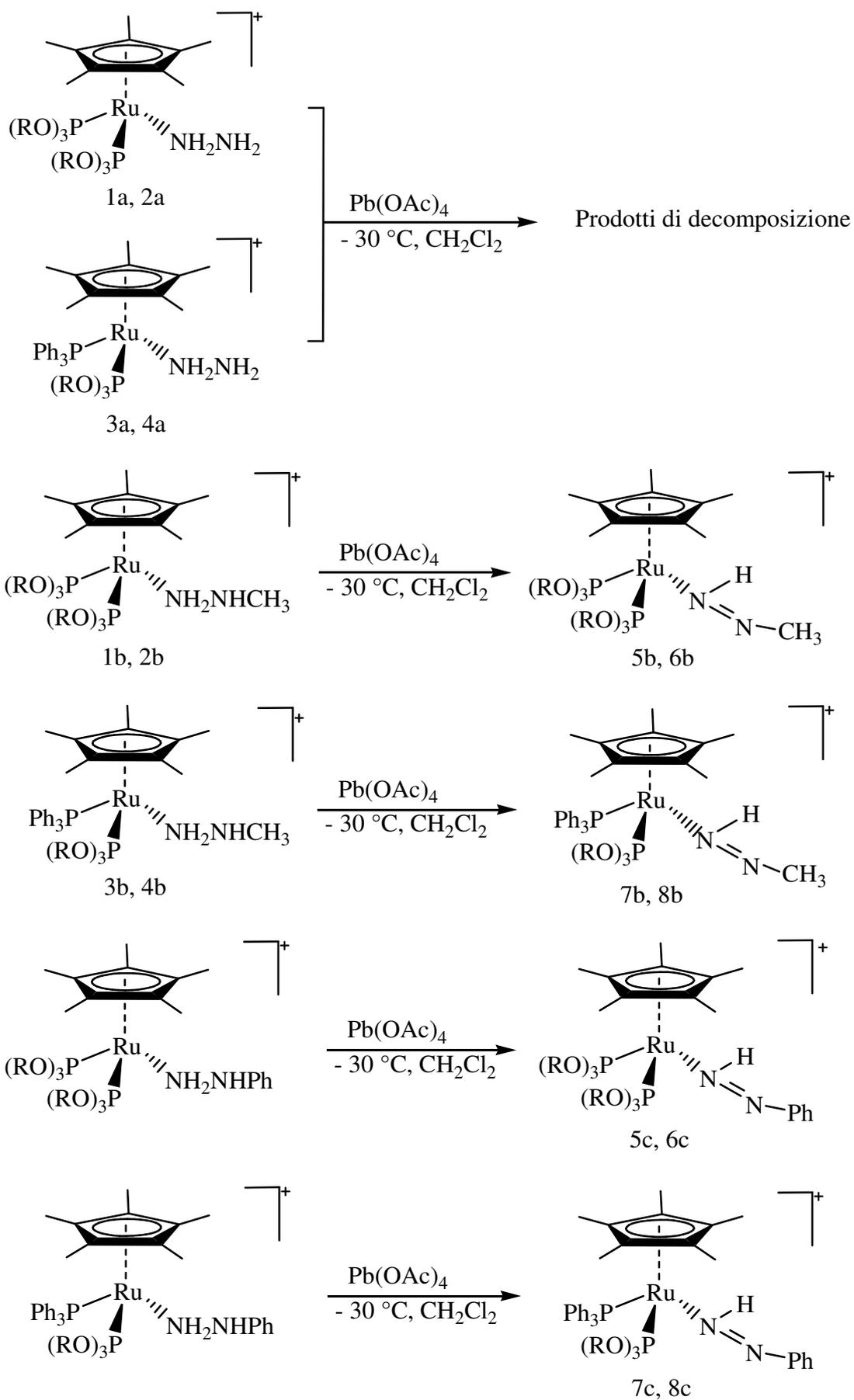
Lo spettro NMR protonico dell'altro isomero {Ru(η⁵-C₅Me₅)(κ¹-NH₂NHCH₃)[P(OEt)₃]₂}BPh₄ mostra sempre un doppietto in questo caso a 2.53 ppm attribuito al gruppo metilico e un quartetto "broad" a 2.80 ppm del gruppo NH. Il segnale del gruppo NH₂ è invece coperto dal multipletto degli idrogeni metilenici della fosfina. Nel corrispondente complesso con la trimetossi fosfina {Ru(η⁵-C₅Me₅)(κ¹-NH₂NHCH₃)[P(OMe)₃]₂}BPh₄ **1b** i segnali dei gruppi NH ed NH₂ dell'idrazina cadono nello spettro protonico, rispettivamente a 2.77 e 3.96 ppm confermando così la presenza del legante CH₃NHNH₂.

Nello spettro protonico di tutti questi complessi si osservano ovviamente anche i segnali dei leganti ancillari quali C₅Me₅, P(OR)₃ e dell'anione BPh₄⁻, mentre lo spettro NMR del ³¹P appare come un singoletto "sharp", in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei complessi metilidrazinici con leganti misti fosfina-fosfiti $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}_2\text{NHCH}_3)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ **3**, **4** mostra le caratteristiche bande dovute a ν_{NH} tra 3400 e 3200 cm^{-1} e a δ_{NH_2} tra 1650 e 1600 cm^{-1} . Lo spettro NMR protonico e del ^{31}P indicano la presenza di un solo isomero con l'idrazina coordinato attraverso il gruppo NH_2 . Lo spettro protonico mostra infatti un doppietto a 2.32- 2.35 ppm del gruppo metilico e un quartetto "broad" a 2.57- 2.62 ppm del protone NH e due segnali broad tra 4.00- 4.79 ppm attribuiti ai protoni del gruppo NH_2 . La comparsa dei due segnali per NH_2 è dovuta alla presenza di un centro chirale nella molecola, l'atomo di rutenio. Nello spettro sono inoltre presenti le risonanze degli idrogeni dei leganti ancillari quali le fosfine PPh_3 e $\text{P}(\text{OR})_3$, il pentametilciclopentadienuro e l'anione BPh_4^- . Lo spettro del ^{31}P appare come un quartetto AX che può essere simulato con i parametri riportati nella tabella 1 e conferma così la formulazione proposta per i complessi.

Anche per i derivati fenilidrazinici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}_2\text{NHPh})[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ (**1c** e **2c**) e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}_2\text{NHPh})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ (**3c** e **4c**) lo spettro IR mostra le caratteristiche bande di debole e media intensità tra 3360 e 3260 cm^{-1} attribuite agli ν_{NH} e quelle tra 1600 e 1650 cm^{-1} dovute ai δ_{NH_2} delle fenilidrazine. La presenza di questo legante è confermata anche dallo spettro NMR protonico che mostra i segnali dei gruppi NH_2 e NH come multipli "broad" a 4.77- 4.68 e a 4.87- 4.96 ppm. Nello spettro sono ovviamente presenti anche i segnali caratteristici dei leganti ancillari e del BPh_4^- , mentre lo spettro del ^{31}P è un singoletto "sharp" nel caso dei complessi fosfitici **1c** e **2c** e un quartetto AX nei complessi con fosfine "misti" **3c** e **4c** in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Dei nuovi complessi idrazinici abbiamo iniziato a studiare la reattività rivolgendo l'attenzione alla reazione di ossidazione con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, con l'obiettivo di ottenere dei complessi diazenici attraverso l'ossidazione selettiva del legante idrazinico. Abbiamo quindi trattato tutti i complessi **1-4** con quantità equimolari di $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in CH_2Cl_2 alla temperatura di circa $-30\text{ }^\circ\text{C}$, e osservato che la reazione procede in tutti i casi con cambiamento di colore della soluzione. I prodotti ottenuti a seconda del sostituente sull'idrazina, sono mostrati nello Schema 4:



Scheme 4

I complessi con idrazina NHNH_2 **1a-4a** sia con fosfiti che con leganti misti reagiscono con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, ma dalla miscela di reazione non abbiamo ottenuto nessun complesso diazenico. Il solido ottenuto era costituito da una miscela di prodotti, ma dallo spettro NMR protonico e dal ^{31}P , nessuno conteneva una specie diazenica né coordinata $\eta^2\text{-NH=NH}$ né $\eta^1\text{-NH=NH}$. Questo risultato è piuttosto inaspettato perché in lavori precedenti fatti nel laboratorio dove ho svolto la tesi si erano ottenuti i complessi diazenici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-NH=NH})[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^1\text{-NH=NH})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ attraverso l'idrolisi di un diazoalcano coordinato. Questi complessi si erano rilevati molto stabili e si ipotizzava che gli stessi complessi diazenici potessero essere preparati attraverso un metodo diverso, attraverso cioè l'ossidazione dell'idrazina coordinata.

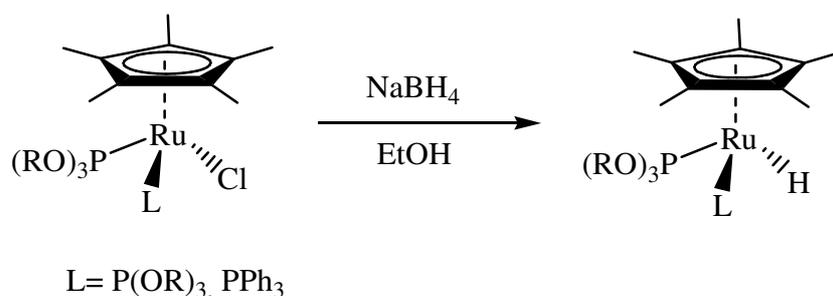
E' possibile che l'ossidazione con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ porti ad una specie diazenica ma in questo caso non coordinata $\eta^2\text{-Ru}$ (come quella ottenuta nel caso dell'idrolisi del diazoalcano), ma il diazene che forma potrebbe essere, $\eta^1\text{-NH=NH}$, che però con questa geometria non è stabile e non può essere isolato. Questo risultato, anche se negativo, evidenzia un aspetto importante della chimica dei complessi diazenici di rutenio con leganti ciclopentadienilici. Il diazene può essere stabilizzato per coordinazione sui frammenti $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}^+$ e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}^+$ ma solo attraverso una coordinazione $\eta^2\text{-NH=NH}$. La coordinazione η^1 invece non stabilizza su questi frammenti metallici questo legante, impedendo l'isolamento del corrispondente complesso. Secondo quanto riportato in letteratura l'ossidazione di una idrazina $[\text{Ru}]\text{-NH}_2\text{NH}_2$ con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ porta in genere, a quella specie η^1 -coordinata che nel nostro caso, sfortunatamente, non è stabile.

Diversamente, i complessi metilidrazinici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}_2\text{NHCH}_3)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ **3b, 4b** e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}_2\text{NHCH}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ **1b, 2b** reagiscono a -30°C con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ per dare solidi di colore giallo arancio che sono stati caratterizzati come metildiazene complessi del tipo $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{N=NH})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ **7b, 8b**.

La reazione procede con l'ossidazione selettiva del legante idrazinico a metildiazene che rimane coordinato al centro metallico e porta al corrispondente complesso. La formazione esclusivamente di un complesso metildiazenico è per certi aspetti sorprendente perché complessi metilidrazinici di rutenio sono noti portare, per ossidazione con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, ad una miriade di specie metildiazeniche $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{N=NH})[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ e metilen-imminiche $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_2=\text{NH})[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$. Nel caso dei nostri complessi half-sandwich **1b-4b** la reazione con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ porta esclusivamente alla specie diazenica che risulta stabile ed isolabile, sia nel caso di idrazine coordinate attraverso il gruppo NH_2 $[\text{Ru}]\text{-}\kappa^1\text{-NH}_2\text{NHR}_1$ che attraverso l'NH $[\text{Ru}]\text{-}\kappa^1\text{-NH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$.

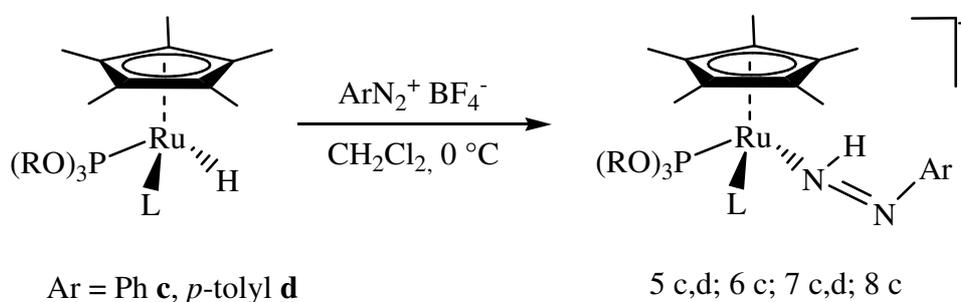
Anche i complessi fenilidrazinici reagiscono con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ a -30°C per dare i corrispondenti derivati fenildiazenici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph-N}=\text{NH})[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ (**5c**, **6c**) e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Ph-N}=\text{NH})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ (**7c**, **8c**) che sono stati isolati e caratterizzati. La reazione procede pure in questo caso con l'ossidazione selettiva dell'idrazina da parte del $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ con formazione del fenildiazeno che rimane saldamente coordinato al metallo. (Schema 4)

La preparazione di questi complessi arildiazenici ci ha spinto a verificare se lo stesso tipo di complesso poteva essere preparato attraverso la reazione di inserzione di cationi di diazonio ArN_2^+ nel legame metallo-idruro. Abbiamo allora cercato di preparare gli appropriati idruri e successivamente studiato la reazione con cationi di diazonio. In particolare abbiamo osservato che trattando i cloro complessi $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}\text{BPh}_4$, ($\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3$ e PPh_3) con NaBH_4 in etanolo si ha la formazione dei corrispondenti idruri $\{\text{RuH}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}$ che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 6)



Schema 6

Abbiamo osservato che entrambi questi idruri, sia con fosfiti che con leganti misti, trifenilfosfina e fosfiti, reagiscono con cationi di diazonio per dare i corrispondenti complessi diazenici con ottime rese (Schema 7)



Schema 7

La reazione procede con l'inserzione del catione di diazonio sul legame Ru-H portando al corrispondente complesso diazenico che viene isolato come sale di tetrafenilborato e caratterizzato. Questo risultato indica che half-sandwich complessi arildiazenici di rutenio possono essere preparati attraverso due diversi metodi che consistono o nell'ossidazione di un'arilidrazina coordinata o nella inserzione di un catione di diazonio nel legame Ru-H.

Tutti i nuovi complessi preparati **5-8** sono stati isolati come solidi di colore variabile dal giallo chiaro all'arancione e risultano stabili all'aria e moderatamente anche in soluzione di solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) confermano la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei complessi metildiazenici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{N}=\text{NH})[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}\text{BPh}_4$ (**5b**, **6b**, **7b**, **8b**) mostra una banda di media intensità a $3216 - 3260 \text{ cm}^{-1}$ attribuita a ν_{NH} del metildiazene. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un segnale "broad" tra 13.60 e 13.00 ppm caratteristico di un protone diazenico. Tale segnale è correlato in un esperimento COSY con un multipletto che appare tra 3.67 e 3.38 ppm ed è attribuito agli idrogeni metilici del metildiazene.

La molteplicità di questo segnale è dovuta all'accoppiamento del CH_3 con il protone diazenico e anche con i nuclei del ^{31}P della fosfina. Disaccoppiando infatti questo segnale del fosforo esso appare per tutti i complessi come un doppietto dovuto all'accoppiamento con l'idrogeno diazenico. Il segnale di quest'ultimo risulta invece piuttosto broad a causa del nucleo quadrupolare del ^{14}N e si presenta come un quartetto per l'accoppiamento con i tre idrogeni metilici.

Lo spettro NMR del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ conferma la presenza di questo legante mostrando un segnale intorno a 62 ppm dovuto al carbonio metilico il quale, in uno spettro accoppiato con gli idrogeni, appare come un quartetto con $J^{13}\text{C } ^1\text{H}$ di circa 160 Hz in perfetto accordo con la formulazione proposta.

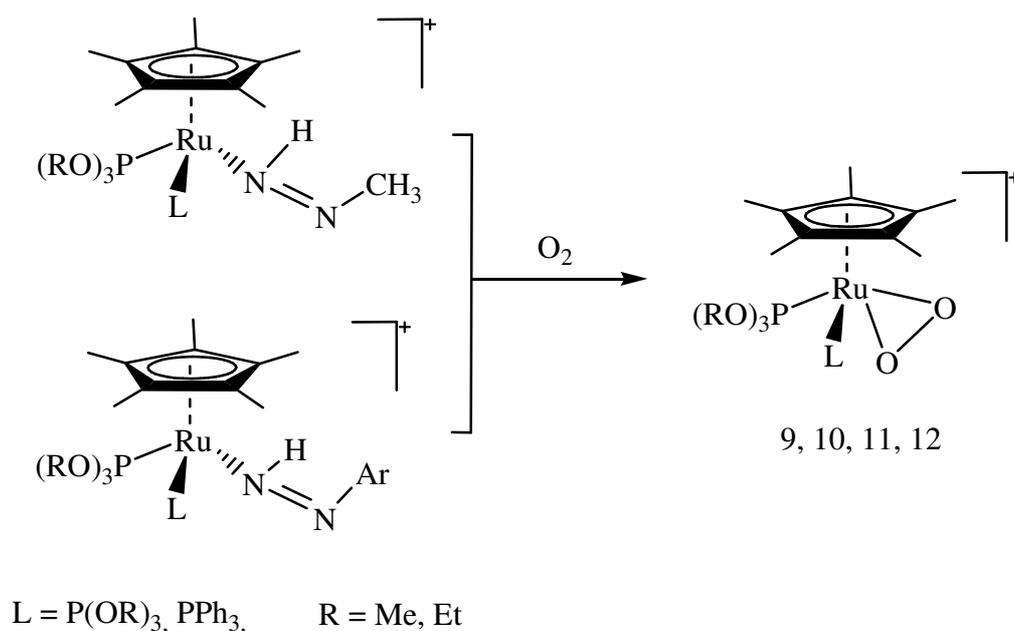
Possiamo anche evidenziare che se dalla reazione con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ si fosse formato il metilen immino complesso $[\text{Ru}]\text{-}\kappa^1\text{-NH}=\text{CH}_2$, lo spettro protonico avrebbe mostrato un quartetto AB per il sostituente metilenico, mentre lo spettro del ^{13}C accoppiato con l' ^1H sarebbe dovuto essere un tripletto e non un quartetto.

Nello spettro NMR protonico dei complessi metildiazenici **5b** – **8b** sono inoltre presenti i segnali dei leganti ancillari C_5Me_5 , $\text{P}(\text{OR})_3$, PPh_3 e dell'anione BPh_4^- , mentre lo spettro del ^{31}P è un singoletto "sharp" per i complessi con fosfiti **5b** e **6b** mentre appare come un quartetto AX per i complessi con fosfine miste **7b** e **8b**, confermando così la formulazione proposta.

Lo spettro NMR dei complessi arildiazenici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH}=\text{NAr})[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}\text{BPh}_4$ (**5c,d**, **6c**, **7c,d**, **8c**) mostra un segnale leggermente allargato tra 13.5 e 14.00 ppm attribuito all'idrogeno NH diazenico. La conferma per questa attribuzione si ha dallo spettro del corrispondente complesso marcato con ^{15}N $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(^{15}\text{NH}=\text{NAr})[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}\text{BPh}_4$ (**6c1**, **8c1**) che mostra un doppietto di multipletti tra 13.5 e 14.00 ppm centrato circa allo stesso valore di chemical shift del complesso non marcato ma sdoppiato dall'accoppiamento con il nucleo di ^{15}N (spin= $\frac{1}{2}$). Questo segnale può essere facilmente simulato con i parametri riportati nella Tabella 1 e il valore trovato di $^1J_{^{15}\text{N}\text{H}}$ di circa 65 Hz conferma la presenza del legante diazenico. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei sostituenti metilici nel *p*-tolyl diazene 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NH}$ -[Ru] così come quelli dei leganti ancillari C_5Me_5 , $\text{P}(\text{OR})_3$, PPh_3 e l'anione BPh_4^- . Lo spettro del fosforo mostra invece un singoletto per i complessi fosfitici **5c**, **5d**, **6c** e un quartetto AX per quelli con leganti misti fosfina-fosfiti **7c**, **8c,8d** in accordo con la formulazione proposta.

Reazioni con ossigeno:

Sia i complessi metildiazenici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{N}=\text{NH})[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}\text{BPh}_4$ (**5b**, **6b**, **7b**, **8b**) che quelli arildiazenici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\kappa^1\text{-NH}=\text{NAr})[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}\text{BPh}_4$ (**5c**, **6c**, **7c**, **8c**) reagiscono con ossigeno dell'aria per dare i corrispondenti ossigeno complessi, che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati (Schema 8):



Schema 8

La reazione procede con la sostituzione del legante azotato da parte dell'ossigeno e formazione dell'ossigeno complesso che risulta stabile ed isolabile. Questa reazione evidenzia inoltre che i frammenti metallici $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}^+$ sono in grado di coordinare l'ossigeno molecolare portando ai corrispondenti complessi, che sono stati isolati come solidi di colore rosso arancio stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari, nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti. La loro caratterizzazione è confermata non solo dalle analisi elementari e dalle proprietà spettroscopiche, ma dalla determinazione della struttura cristallina di $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-O}_2)[\text{P}(\text{OEt})_3]_2(\text{L})\}\text{BPh}_4$ **10**, $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]\}\text{BPh}_4$ **11** e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]\}\text{BPh}_4$ **12**, gli ORTEP delle quali sono mostrati nelle figure 2, 3 e 4.

Inserire ORTEP !

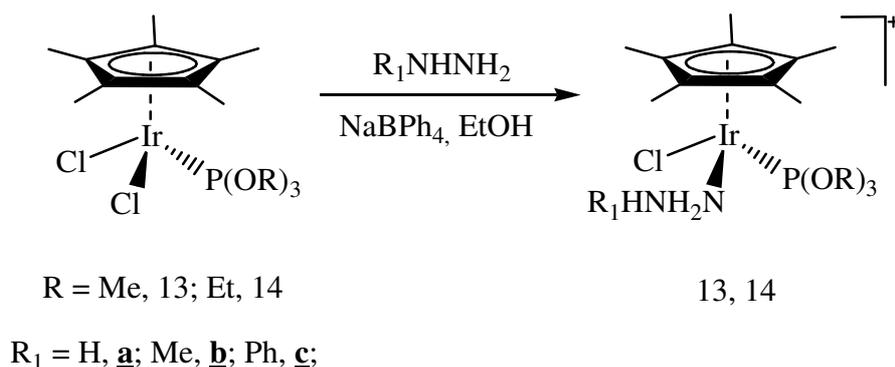
In esse si evidenzia chiaramente la coordinazione η^2 dell'ossigeno sul centro metallico, accanto ai leganti ancillari pentametilciclopentadienile e fosfine/fosfiti. Il complesso risultano diamagnetici, indicando così che la coordinazione "rimuove" il paramagnetismo della molecola di ossigeno che risulta coordinato come tale e non come O_2^{2-} con il metallo nello stato di Ru (IV).

La presenza dell'ossigeno è stata evidenziata solo attraverso la determinazione delle strutture mediante diffrazione dei raggi X. Gli spettri IR e NMR del complesso confermano solo la presenza dei leganti ancillari mostrando un singoletto tra 1.65 e 1.38 ppm, per i sostituenti metilici del C_5Me_5 e i caratteristici segnali dei fosfiti e dell'anione BPh_4^- . Lo spettro del ^{31}P è un singoletto per i composti con fosfiti **9-10** e un quartetto AX per quelli con leganti misti fosfina-fosfiti **11-12** in accordo con la formulazione proposta.

COMPLESSI IDRAZINICI DI IRIDIO:

I risultati ottenuti nella sintesi di half-sandwich complessi di rutenio e le relative proprietà ci ha spinto ad estendere questi studi all'iridio, che nello stato di ossidazione +3 ha la stessa configurazione d^6 del rutenio, per verificare se era possibile preparare complessi idrazinici e diazenici anche per questo metallo ed evidenziarne eventuali proprietà.

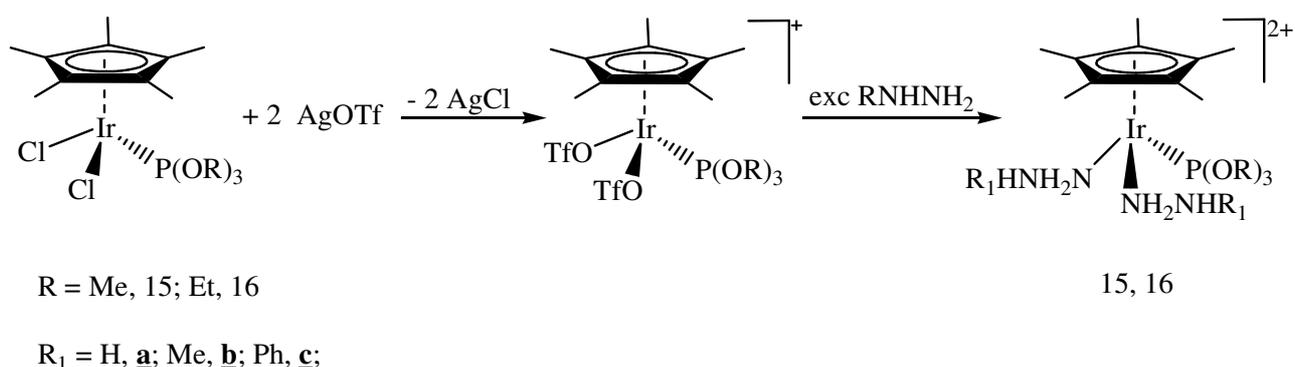
I risultati ottenuti mostrano che si possono ottenere complessi idrazinici di iridio del tipo $\{\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{RNH}=\text{NH}_2)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ **13**, **14** trattando i cloro complessi $\{\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3]\}$ con un eccesso dell'appropriata idrazina in presenza di NaBPh_4 mostrato nello Schema 9.



Schema 9

La reazione procede con la sostituzione di uno dei leganti cloruro da parte di una idrazina e per questo è cruciale la presenza di NaBPh₄ che, labilizzando il legante Cl⁻, favorisce la formazione dell'idrazina complesso **13**, **14**. Abbiamo anche studiato la reazione di {IrCl₂(η⁵-C₅Me₅)[P(OR)₃]} con un eccesso di idrazina a refluxo in EtOH e ClCH₂CH₂Cl ma abbiamo osservato che la reazione procede sempre con la sostituzione di una sola idrazina e formazione del nuovo idrazino- complesso **13**, **14**.

Per preparare *bis*- idrazina complessi abbiamo allora cambiato strategia e proposto un metodo differente che consiste nel trattare il cloro complesso {IrCl₂(η⁵-C₅Me₅)[P(OR)₃]} con due equivalenti di AgOTf e successivamente con un eccesso di idrazina come mostrato nello Schema 10



Schema 10

Il cloro complesso reagisce con due equivalenti di AgOTf per dare AgCl, (che viene filtrato) e il bis triflato complesso {Ir(κ¹-OTf)₂(η⁵-C₅Me₅)[P(OR)₃]} . I due leganti triflato sono labili e possono essere facilmente sostituiti da due molecole di idrazina portando ai bis (idrazina) complessi {Ir(η⁵-C₅Me₅)(R₁NHNH₂)₂[P(OR)₃]}BPh₄ **15**, **16** che sono stati isolati come sali tetrafenilborato e

caratterizzati. Può essere anche evidenziato che sia con metilidrazina che fenilidrazina si separano i complessi allo stato solido, mentre con idrazina NH_2NH_2 si ottengono degli oli particolarmente instabili che non siamo riusciti a cristallizzare e quindi a caratterizzare.

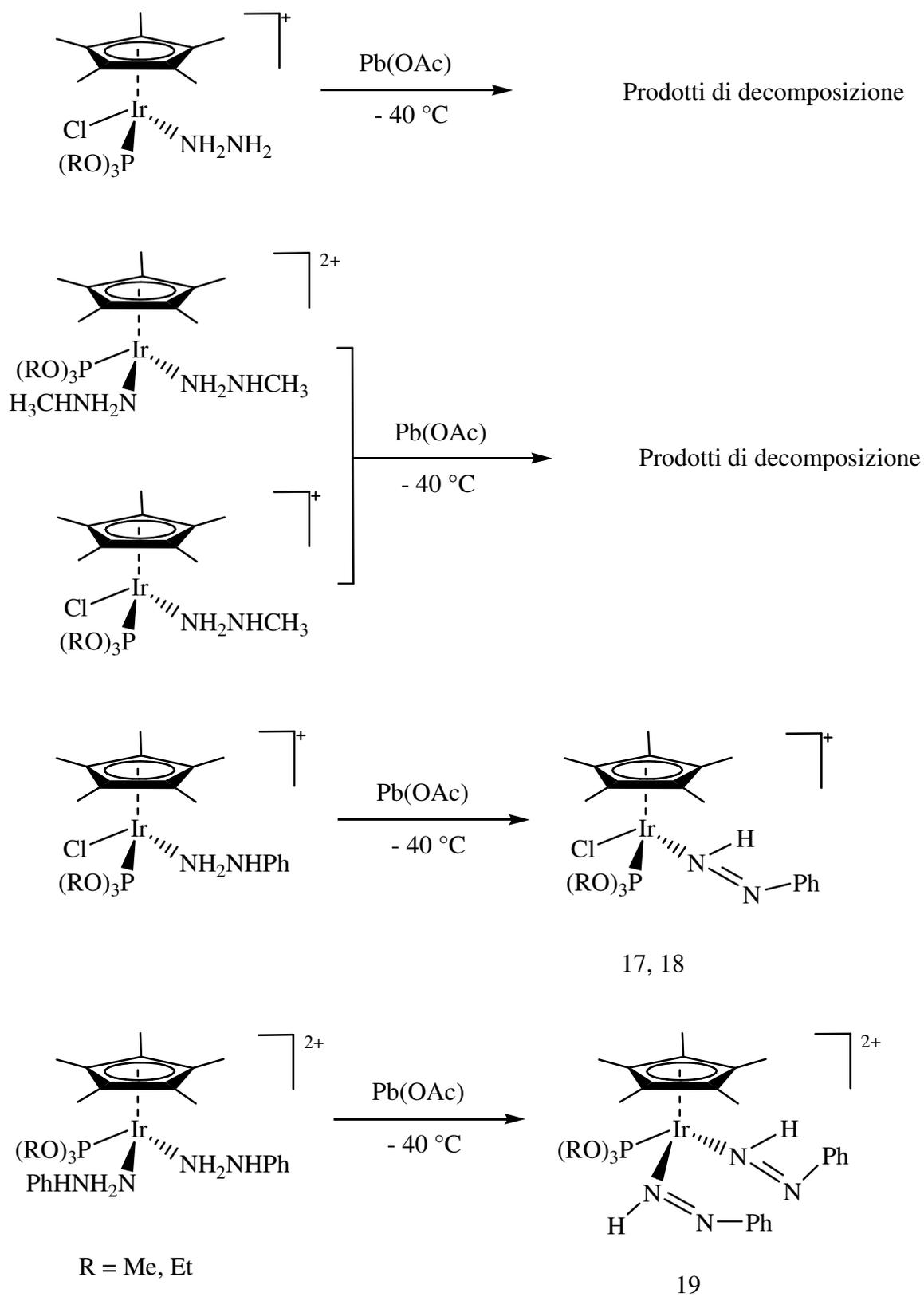
Tutti i complessi idrazinici di iridio, sia mono- **13**, **14** sia bis idrazinici **15**, **16** sono stati isolati come solidi di colore giallo arancio, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1 (le mono- specie **13** e **14**) o 2:1 (le bis- specie **15** e **16**). La loro caratterizzazione è confermata dall'analisi elementare, dalle proprietà spettroscopiche (IR e NMR) e dalla determinazione della struttura mediante diffrazione dei raggi X di $\{\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{NH}_2\text{NH}_2)[\text{P}(\text{OEt})_3]\}\text{BPh}_4$ **14a** e di $\{\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)[\text{P}(\text{OEt})_3]\}\text{BPh}_4$ **14b** l'ORTEP delle quali è mostrato nelle figure 5 e 6.

ORTEP

Le strutture mostrano chiaramente il legante idrazinico coordinato n^1 - al centro metallico e gli altri leganti quali il C_5Me_5 coordinato η^5 -, il cloro e la trietossi fosfina.

Lo spettro IR mostra per tutti i complessi idrazinici tre o quattro bande di media o debole intensità tra 3350 e 3280 cm^{-1} attribuite agli ν_{NH} dall'idrazina coordinata. Nello spettro appare anche la banda di media intensità tra 1600 e 1650 cm^{-1} attribuita ai δ_{NH_2} del legante idrazinico. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra, nel caso dei complessi con NH_2NH_2 , due segnali leggermente allargati attribuibili agli idrogeni dei due gruppi NH_2 , uno libero e l'altro coordinato. La presenza di due multipletti indica inoltre la coordinazione κ^1 - dell'idrazina escludendo quindi un legante a ponte. Due segnali leggermente allargati si osservano anche nei complessi con metil idrazina e con fenil idrazina, con rapporto di intensità 1:2, attribuiti agli idrogeni NH e NH_2 dell'idrazina monosostituita. Nello spettro è anche presente, nel caso di CH_3NHNH_2 , un doppietto tra 2.0 e 3.5 ppm del sostituente metilico dell'idrazina accanto, naturalmente ai segnali dei leganti ancillari. Lo spettro del fosforo ^{31}P mostra sempre, sia per le mono che per le bis- idrazine, un singoletto sharp in accordo con la formulazione proposta.

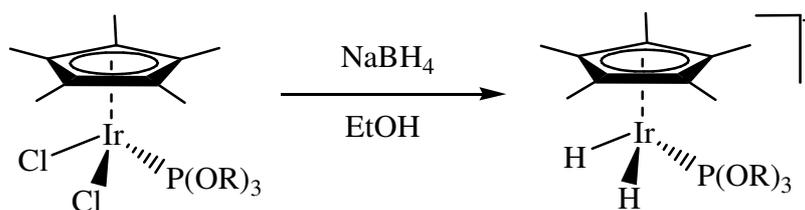
Dei nuovi complessi idrazinici di iridio abbiamo studiato la reazione di ossidazione con $Pb(OAc)_4$ per verificare le possibilità di preparare complessi diazenici. I risultati ottenuti sono riassunti nello Schema 11 e mostrano che il trattamento dei composti con idrazina e metil idrazina con una quantità equimolare di $Pb(OAc)_4$ a $-30\text{ }^\circ C$ causa un cambiamento di colore della soluzione, ma non permette di isolare alcun composto puro, bensì una miscela di prodotti di decomposizione.



Schema 11

Con fenil idrazina, invece, la reazione con $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ procede con l'ossidazione selettiva del legante PhNHNH_2 e formazione del complesso fenildiazenico **17-19** che è stato isolato allo stato puro e cristallizzato. La reazione procede sia nel caso dei complessi mono idrazinici che anche con quelli bis (idrazinici) portando a complessi mono- **17, 18** e bis- diazenici **19**.

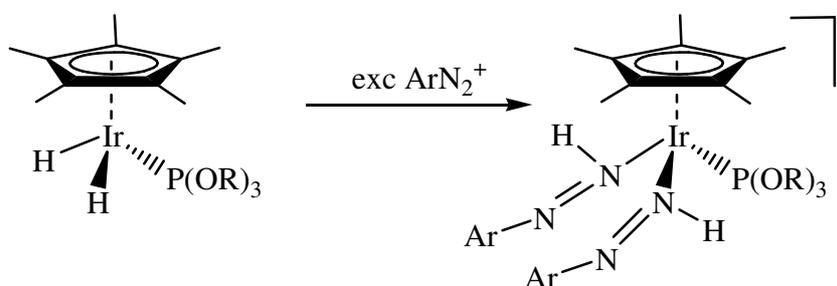
La formazione di questi complessi fenil diazenici, stabili ed isolabili, ci ha spinto a verificare se questi stessi complessi potevano essere preparati attraverso la reazione di inserzione di un catione di aril diazonio nel legame iridio-idruro. Abbiamo quindi preparato l'idruro corrispondente trattando il cloro complesso precursore con NaBH_4 come mostrato nello Schema 12



Schema 12

La reazione del dicloro $\text{IrCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3]$ con NaBH_4 è stata studiata in diverse condizioni ma porta sempre al di-idruro $\{\text{IrH}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OEt})_3]\}$ **20** che è stato isolato con buone rese e caratterizzato.

Questi di-idruri reagiscono con cationi di diazonio per dare i complessi bis(arildiazenici) attraverso la reazione di inserzione in entrambi i legami Ir-H del gruppo ArN_2^+ come mostrato nello Schema 13



Schema 13

Questo risultato evidenzia che complessi arildiazinici di iridio possono essere preparati o attraverso la reazione di ossidazione di una arildiazina coordinata o attraverso la reazione di inserzione di un catione di diazonio nel legame Ir-H.

Nel caso dell'iridio, però, solo i complessi arildiazinici risultano stabili ed isolabili. L'ossidazione dei derivati idrazinici e metil-idrazinici non porta infatti a nessun complesso diazenico probabilmente perché queste specie NH-NH e CH₃NH=NH non vengono stabilizzate dal frammento metallico di iridio {IrCl(η^5 -C₅Me₅)[P(OEt)₃]}⁺, il quale però è in grado di stabilizzare il fenil-diazene.

I nuovi complessi mono-aril diazenici {IrCl(η^5 -C₅Me₅)(ArN=NH)[P(OR)₃]}BPh₄ **17**, **18** e bis(arildiazinici) {Ir(η^5 -C₅Me₅)(ArN=NH)₂[P(OEt)₃]}(BPh₄)₂ **19** sono stati tutti isolati come solidi di colore giallo-arancio, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano o come elettroliti 1:1 (complessi mono-diazeni **17**, **18**) o come elettroliti 1:2 (bis-diazeni) **19**.

La caratterizzazione dei composti è confermata, come negli altri casi, dai valori delle analisi elementari e dai dati spettroscopici IR e NMR. In particolare diagnostico è lo spettro NMR protonico che mostra, ad alte frequenze, a 14.56 e a 13.61 ppm un singoletto leggermente allargato dal protone diazenico. Tale segnale risulta sdoppiato nello spettro dell'isotopomero marcato con ¹⁵N {Ir(η^5 -C₅Me₅)(¹⁵NH=NPh)₂[P(OR)₃]}(BPh₄)₂ **19b₁** a causa dell'accoppiamento con l'azoto marcato. In particolare lo spettro appare come un doppietto di tripletti dovuti all'accoppiamento del protone sia con ¹⁵N (¹J ¹⁵NH= ca 65 Hz) che con i due nuclei di fosforo delle fosfine, in perfetto accordo con la formulazione proposta per i complessi.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi abbiamo evidenziato che il frammento “half-sandwich” di rutenio con il legante pentametilciclopentadienurico $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)[\text{P}(\text{OR})_3](\text{L})\}^+$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OR})_3; \text{PPh}_3$) permette di preparare una serie di complessi con idrazina ed idrazine sostituite del tipo $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{R}_1\text{NHNH}_2)[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{R}_1\text{NHNH}_2)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$. Tra le proprietà mostrate da questi complessi va evidenziata la facile ossidazione del legante idrazinico che permette di preparare nuovi complessi metil-diazenici e aril-diazenici. Questi ultimi possono essere preparati anche attraverso la reazione di inserzione di un catione di diazonio sul legante Ru-H. I frammenti “half-sandwich” con C_5Me_5 e fosfine sono anche in grado di coordinare l’ossigeno molecolare, portando ai corrispondenti $\eta^2\text{-O}_2$ complessi $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-O}_2)[\text{P}(\text{OR})_3]_2\}\text{BPh}_4$ e $\{\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-O}_2)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]_2\}\text{BPh}_4$. In questa tesi abbiamo anche mostrato che il legante pentametilciclopentadienilico permette di preparare dei rari esempi di complessi idrazinici di iridio del tipo $\{\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{R}_1\text{NHNH}_2)_2[\text{P}(\text{OR})_3]\}(\text{BPh}_4)_2$. Questo frammento “half-sandwich” stabilizza anche leganti arildiazenici permettendo la preparazione dei relativi complessi $\{\text{IrCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{ArN}=\text{NH})[\text{P}(\text{OR})_3]\}\text{BPh}_4$ e $\{\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{ArN}=\text{NH})_2[\text{P}(\text{OR})_3]\}(\text{BPh}_4)_2$.