



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex D.M. 270/2004*)
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Preparazione e Reattività di Diazoalcano Complessi di Rutenio Stabilizzati da Leganti “Scorpionato”

Relatore

Ch. Prof. Stefano Antoniutti

Correlatore

Ch. Prof. Gabriele Albertin

Laureando

Lidia Marzaro

Matricola 822991

Anno Accademico

2013 / 2014

A Luígia, Angela e Oliver

INTRODUZIONE	4
Fissazione dell'azoto atmosferico	5
I Diazoalcani	6
La reattività dei diazoalcani	9
I leganti carbenici	13
Leganti scorpionato: trispirazolilborato e il bispirazolilacetato	23
Scopo della Tesi	26
REAGENTI	28
SOLVENTI	28
STRUMENTAZIONE	29
PREPARAZIONE DEI LEGANTI	29
K[(C ₃ H ₃ N ₂) ₃ BH] (KTp) tris(pirazolil) borato di potassio	29
Acido bis(pirazol-1-il)acetico (Hbpza)	30
Acido bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetico (Hbdmpza)	31
Diazoalcani	31
PREPARAZIONE DEI PRECURSORI	34
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	34
RuClTp(PPh) ₂	35
RuClTp(PPh)L [L= P(OMe) ₃ ; P(OEt) ₃]	35
PREPARAZIONE DEI NUOVI COMPLESSI	36
[RuTp(ArAr ₁ CN ₂)(PPh ₃) ₂ L]BPh ₄ ; [L: P(OMe) ₃ , 1; P(OEt) ₃ , 2]	36
[RuTp{N=NC(ArAr ₁)CH ₂ C(H)CN}(PPh ₃) ₂]{P(OMe) ₃ }BPh ₄	36
Ru(bpza)Cl(PPh ₃) ₂ 4	37
Ru(bpza)Cl(PPh ₃)P(OMe) ₃ 5	37
Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃) ₂ 6	37
Ru(bdmpza)Cl(PPh ₃)P(OMe) ₃ 7	38
[Ru(bpza){(Ph)(p-tolil)CN ₂ }(PPh ₃) ₂]BPh ₄ 8b	38
[Ru(bpza){C ₁₃ H ₈ N ₂ }(PPh ₃) ₂]BPh ₄ 8c	39
RISULTATI E DISCUSSIONE	40
Tris(pirazolil)borato complessi	41
Complessi con altri leganti "scorpionato"	47
Conclusioni	51
TABELLE	52
FIGURE DI APPENDICE	56
BIBLIOGRAFIA	71

INTRODUZIONE

Fissazione dell'azoto atmosferico

Con l'avanzare del progresso negli ultimi anni l'ammoniaca è diventata una materia prima molto importante. I suoi usi sono innumerevoli: per la produzione di acido nitrico, prodotto di partenza per la produzione di fertilizzanti, solvente, produzione di esplosivi e tanti altri. Industrialmente è prodotta attraverso il processo Haber – Bosch, brevettato nei primi anni del secolo scorso da Fritz Haber e Carl Bosch, partendo da azoto atmosferico. In seguito, il processo è stato migliorato ma necessita ancora di elevate temperature (500 °C) e pressioni (200-400 atm), poiché la molecola di azoto atmosferico è particolarmente inerte e presenta un triplo legame estremamente forte che richiede molta energia per essere rotto. Questo processo richiede l'uso di un sistema catalitico in fase eterogenea basato su una particolare forma di Fe metallico (Fe_0)ⁱ. Invece in natura, dalla quale solitamente si prende spunto, l'azoto atmosferico è ridotto ad ammoniaca a temperatura ambiente e pressione atmosferica, e il triplo legame tra i due atomi di azoto è scisso grazie all'azione catalitica dell'enzima nitrogenasi, il cui centro attivo è costituito da dimeri contenenti cluster di Fe_4S_4 e tetrameri contenenti ferro e molibdenoⁱⁱ. Le modalità del processo biologico sono ancora oggetto di studi ma è interessante notare che in entrambi i processi di fissazione dell'azoto i protagonisti sono i metalli di transizione e sono coinvolte come intermedi molte specie labili, che solo attraverso la coordinazione con il catalizzatore metallico possono essere stabilizzate a sufficienza per il procedere della reazione.

Qui sotto sono mostrati alcuni dei probabili intermedi, in generale indicati come “diazio” composti.

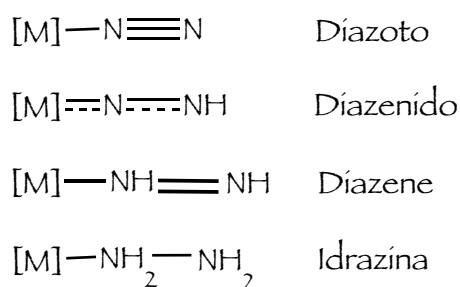


Fig. 1. Alcuni tra i principali intermedi che dovrebbero formarsi durante il processo di fissazione dell'azoto atmosferico.

In quest' ambito, la ricerca è volta alla comprensione del modo in cui questi intermedi si coordinano al centro metallico, al tipo di legame che si forma e alla loro reattività, per rendere l'intero processo più efficiente e perciò più ecosostenibile.

Negli ultimi anni sono stati sintetizzati e studiati molti diazo complessi con differenti metalli, ampliando la chimica di coordinazione che coinvolge i leganti "diazo" al fine di comprendere la riduzione dell'azoto incorporandolo in molecole organiche.

I diazo complessi più rilevanti sono i derivati diazenici, diazenidici e idrazinici mentre la sintesi di diazoalcano complessi è quella meno studiata. Questa mancanza di dati è in parte dovuta al fatto che a lungo si è ritenuto il legame metallo-azoto troppo debole per la formazione di un complesso stabile, e perciò i diazoalcani sono stati utilizzati in chimica metallorganica principalmente nella sintesi di carbeni, sia di Schrock che di Fischer, per decomposizione termica o per via fotolitica. Con studi successivi, però, questa idea è stata smentita dalla sintesi di diversi diazoalcano complessi, anche se non è compreso appieno se e come questi leganti possano poi essere ridotti ad ammoniaca o suoi derivati.

I Diazoalcani

I diazoalcani possiedono legami insaturi e coppie di elettroni liberi e per questo sono detti eterocumuleni. Possiedono generalmente come principali sostituenti gruppi elettron attrattori ($R, R' = CF_3, CN, CO_2R$) o comunque gruppi in grado di stabilizzare la carica negativa per risonanza, come nel caso del diazofluorene o difenildiazometano.

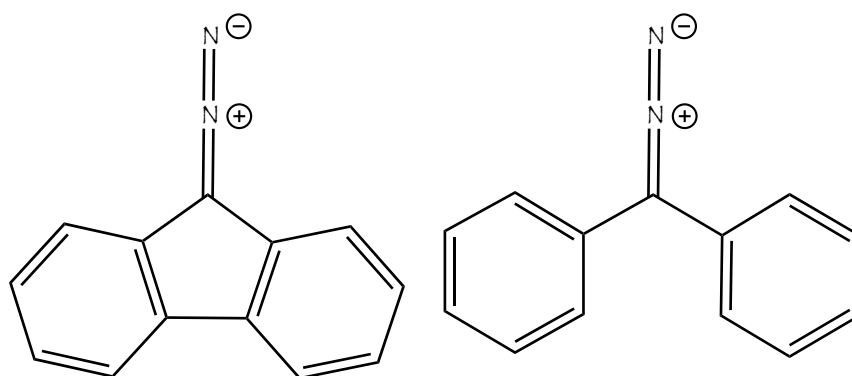


Fig. 2. Rappresentazione di diazofluorene e difenildiazometano

Questo tipo di sostituenti, insieme alle forme di risonanza in fig. 3 e 4, possono spiegare perché il diazoalcano più semplice, il diazometano (CH_2N_2), è un gas esplosivo e tossico, mentre gli α - diazochetoni sono dei solidi cristallini molto stabili. Infatti, sono possibili varie forme di risonanza che spiegano anche la diversa conformazione, lineare o piegata, in cui si presentano (vedi fig. 3 e 4).

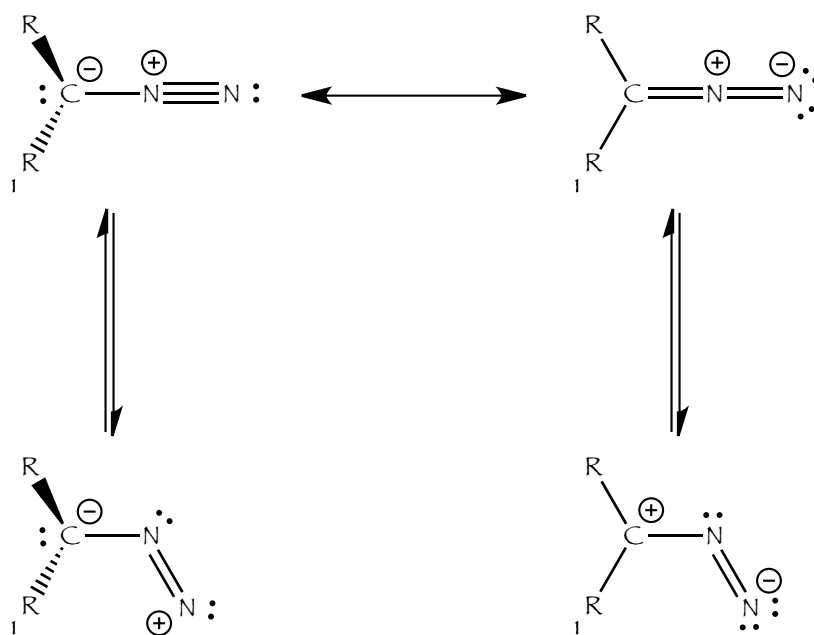


fig. 3. Formule di risonanza per un diazoalcano.

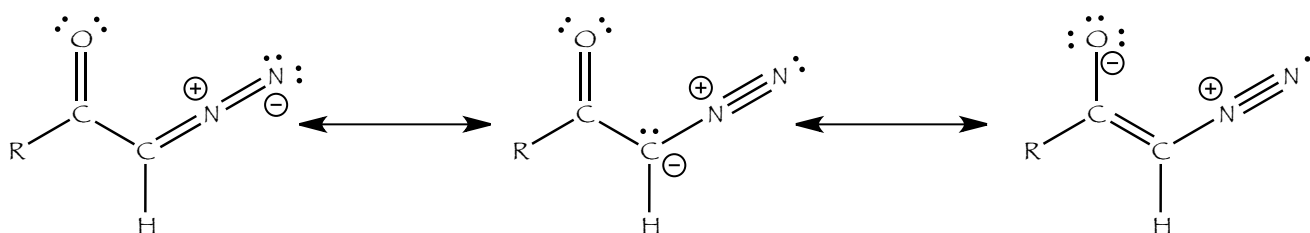


fig. 4. Formule di risonanza aggiuntive per un α - diazochetone.

È possibile osservare, sempre in fig. 3 e 4, che nei diazoalcani la posizione del centro più nucleofilo è sull'atomo di carbonio del gruppo diazo e non sull'azoto terminaleⁱⁱⁱ. Ciò nonostante, la coordinazione su questo carbonio è molto rara, ed è molto più frequente attraverso l'azoto terminale. I diazoalcani possono coordinarsi in modi diversi a uno o più centri metallici. Sono stati sintetizzati complessi sia di tipo end-on (I) che side-on (II) mentre gli altri tre modi sono stati ipotizzati ma non ancora osservati^{iv} (vedi fig. 5).

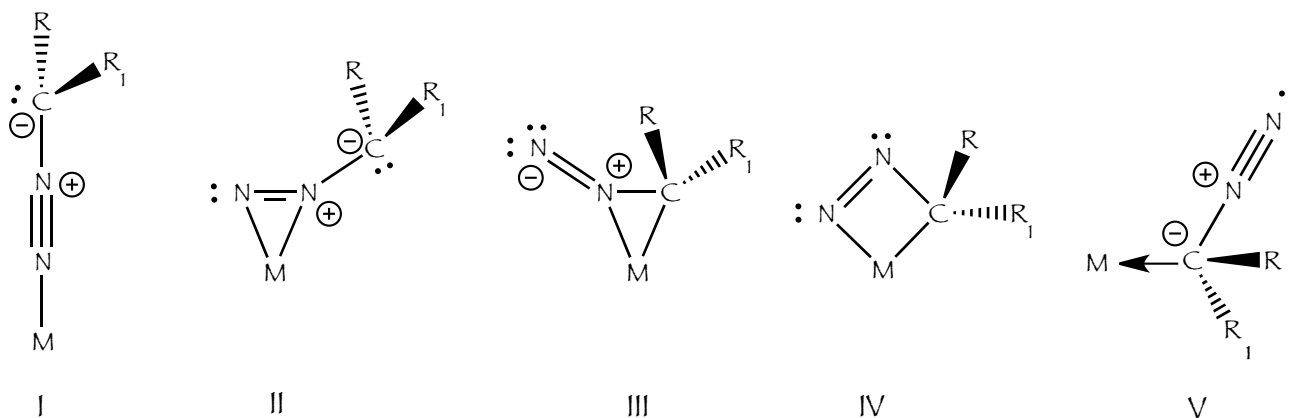


Fig.5. Possibili modi di coordinazione di diazoalcani ad un singolo centro metallico.

Per il modello I, inoltre sono stati proposti altri diversi tipi di coordinazione, com'è possibile vedere nella fig. 6.

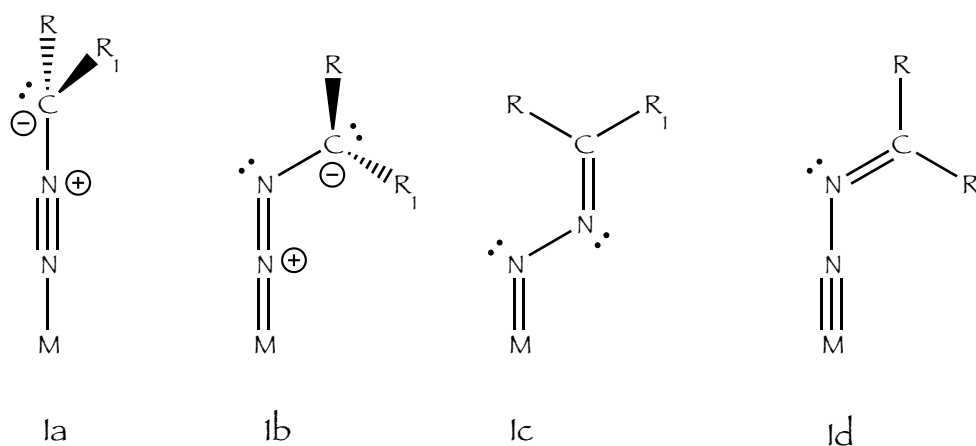


Fig. 6. Possibili modi di coordinazione η^1 end on per diazoalcani legati ad un centro metallico.

Possono formarsi complessi bimetallici o cluster quando i diazoalcani si legano a più centri metallici, ampliando in questo modo il numero di modi possibili di coordinazione (vedi fig. 7). Di questi ultimi troviamo vari esempi in letteratura^v.

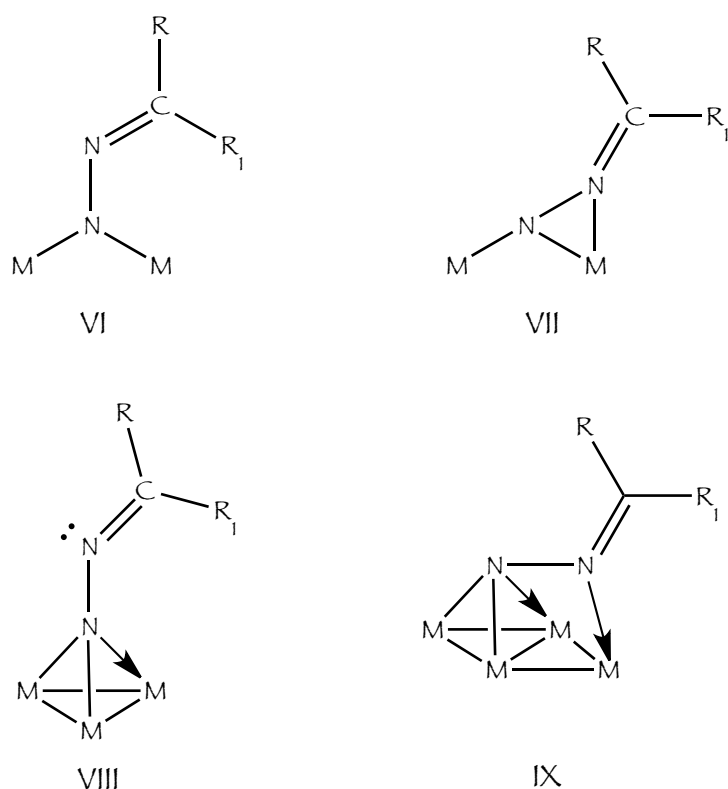


Fig.7. Modelli di coordinazione di diazoalcani con due o più centri metallici

La reattività dei diazoalcani

Dei diazoalcani è stata studiata, inoltre, la reattività oltre alle varie modalità di coordinazione. Si tratta di un'importante classe di reagenti nella chimica organometallica dato che sono utili per la sintesi dei metallo-carbeni, per reazioni di ciclopropanazione e inserzioni su legami CH. Difatti, i metallo-carbeni sono specie importanti per la catalisi delle reazioni di metatesi delle olefine.

La reazione dei diazoalcani con metalli di transizione può portare sia alla formazione di un diazoalcano complesso che alla perdita di una molecola di azoto per formare un carbene-complesso. Ci sono pochi esempi dove è possibile comprendere il meccanismo della perdita di azoto con successiva formazione dei carbeni ed eventuali altri prodotti: i diazoalcani resistono alla decomposizione termica con la relativa fuoriuscita di N_2 , ed è necessaria una catalisi da parte di una serie di complessi di metalli di transizione. Per questo motivo, i primi studi sono stati rivolti alla comprensione di questo meccanismo di eliminazione della molecola di azoto attraverso la termolisi del complesso $[Ni(\text{diazofluorene})(\text{Bu}^t\text{NC})_2]$ e dell'analogo complesso di Pd in presenza di dietilmaleato con formazione di ciclopropandicarbossilato, tramite una reazione catalitica. Un caso simile è riportato nella figura 8 dove si ottiene il difenilcarbene a ponte con formazione di molecole di azoto^{vi}.

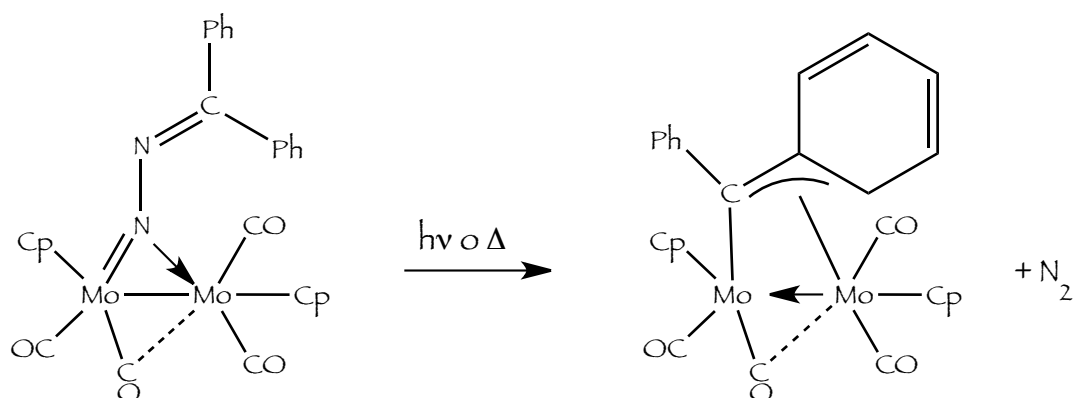


fig. 8. Deazotazione di $[Cp_2Mo_2(NNCPh_2)(CO)_4]$ con formazione del relativo carbene

Tuttavia, i diazoalcano complessi possono reagire anche senza la perdita di azoto. In questo senso sono stati condotti studi solo su alcuni tipi di diazoalcani, dei quali non è ancora stato possibile razionalizzarne la reattività.

In quest'ambito sono interessanti gli studi fatti dal gruppo di ricerca di M. Hidai sulle reazioni di alcuni diazo-complessi di W e Mo, utilizzando $LiAlH_4$ o reattivo di Grignard: il carbonio in α al gruppo diazo può subire addizione nucleofila per dare leganti alchildiazenidici, in fig. 9.

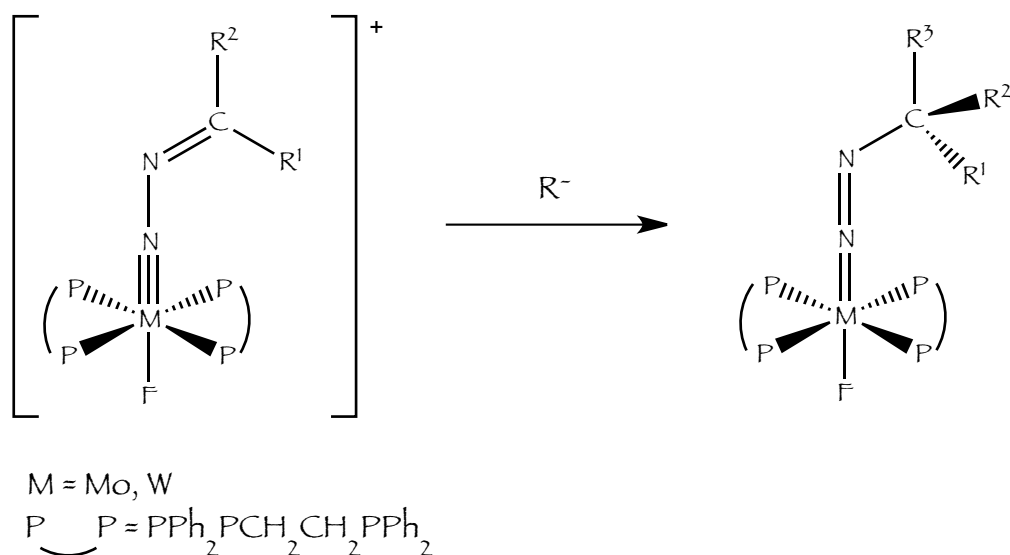


fig. 9. Reazione di addizione nucleofila su diazoalcano

Sono importanti anche le reazioni di deprotonazione ad opera di basi forti come $NaN(SiMe_3)_2$, su complessi di tungsteno per dare leganti alchenildiazenici. Queste reazioni di deprotonazione, spiegabili con le formule di risonanza dei diazoalcani, risultano interessanti perché permettono di formare alcheni con stereo e regioselettività^{vii}.

Si riporta un esempio di reazione di deprotonazione in fig. 10, ad opera di $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ a temperatura ambiente.

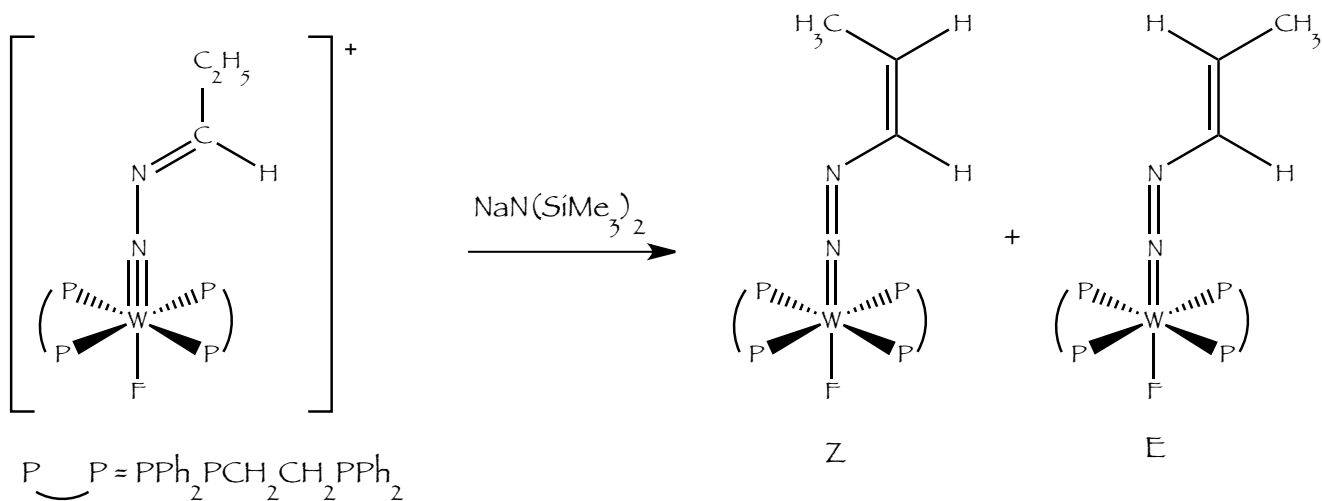


fig. 10. Reazione di deprotonazione di un diazoalcano complesso con formazione di un alchenildiazenido legante.

Il carbonio in β del legante alchenildiazenido può reagire con elettrofili come alogenuri alchilici poiché presenta un centro nucleofilo, riscontrabile dalla forma di risonanza della figura 11.

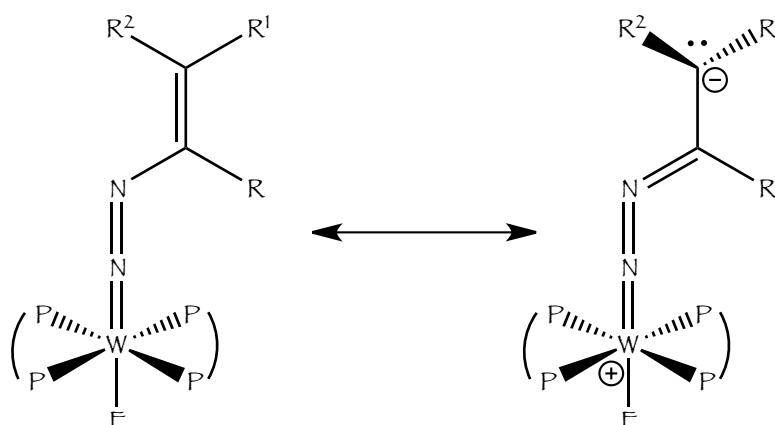


fig. 11. Forme di risonanza dei alchenildiazenido complessi.

Sempre in letteratura, si riportano esempi di reazioni di alchilazione sull'atomo di azoto e gli alchenildiazenido complessi reagiscono a loro volta con elettrofili come ad esempio isocianati, isotiocianati, fenilisotiocianati, aldeidi e chetoni.

Gli alchenildiazenido complessi reagiscono mediante coupling ossidativo con iodio o CuCl_2 per formare un complesso dinucleare come mostrato in fig. 12.

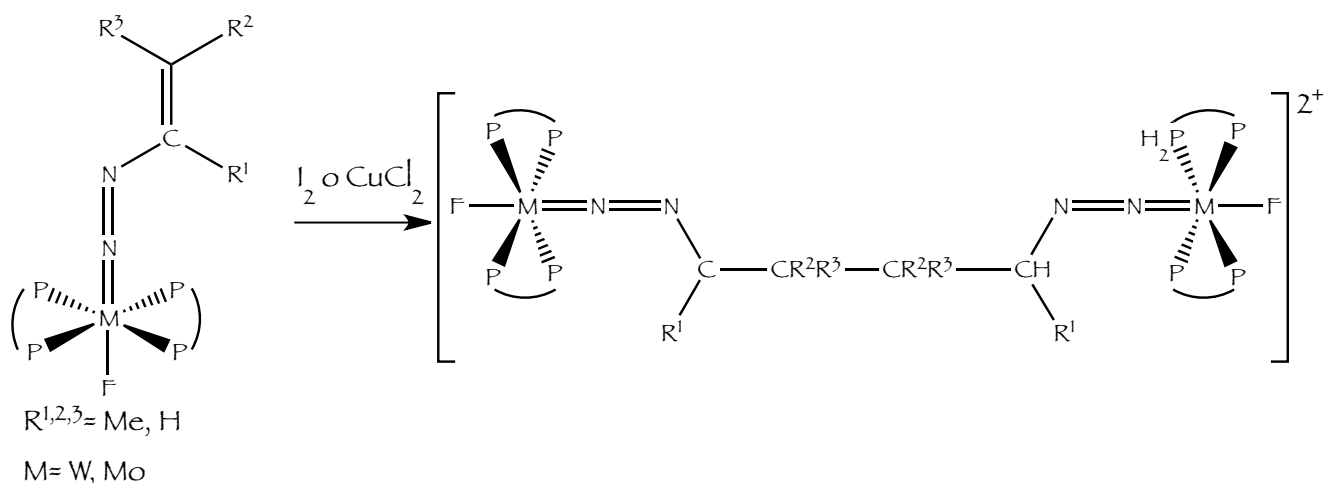


fig.12. Reazione di coupling ossidativo di alchenildiazenido complessi.

Oltre a queste particolari reazioni di deprotonazione, i diazoalcano complessi possono dare reazioni di inserzione, senza perdita di azoto, nel legame metallo-idruro, così come sono note reazioni di inserzioni nel legame metallo-carbonio^{viii}.

I diazoalcano complessi possono reagire anche con alchini e gruppi carbonilici coordinati, sempre senza perdita di azoto, portando alla formazione di leganti bi o multidentati.

Si hanno anche esempi di reazione di coupling di diazoalcano, alchino e CO, (fig.13).

Il nuovo legante ciclico $\overline{\text{N=N-COC}}$ è possibile considerarlo come il prodotto di una 1,3-cicloaddizione dipolare e diversamente da quanto avviene in chimica organica, dove la reazione di cicloaddizione [3+2] di un diazoalcano con un chetone porta ad un prodotto instabile, il complesso risulta essere stabile termicamente.

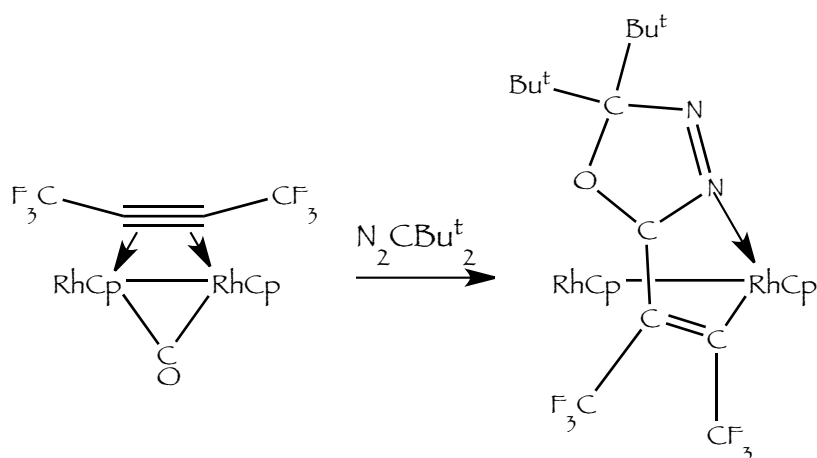


fig. 13. Coupling di di-tert-butildiazometano CO ed un alchino

In ogni caso i dati di letteratura indicano che gli esempi di diazoalcano complessi sono relativamente pochi e ancora meno sono quelli sulla loro reattività.

I leganti carbenici

Come precedentemente detto, i diazoalcani sono usati come precursori di complessi carbenici perché subiscono la perdita di azoto molecolare, o per decomposizione termica, o per reazione fotochimica o anche tramite catalizzatori, portando alla produzione di carbeni liberi che possono coordinarsi al metallo di transizione ottenendo il corrispondente carbene complesso, schematizzato in fig.14.

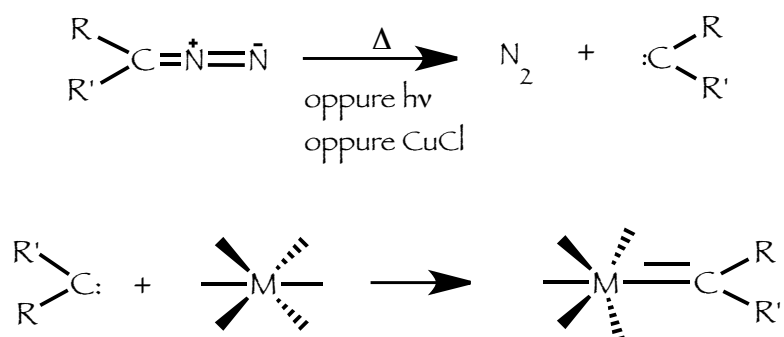


Fig. 14. Schema di reazione della formazione di complessi carbenici.

È stato svolto anche un interessante studio sulla formazione di complessi carbenici da diazoalcani dal gruppo di ricercatori di R.Cohen. A temperatura ambiente la reazione di diazoalcano con diazoto complessi di renio con legante bis(diisopropil-fosfanil)-benzenico (PCP) porta alla formazione di un metallocarbene di renio. Per capire quali intermedi sono coinvolti è stata ripetuta la reazione a $-70\text{ }^\circ\text{C}$: si forma un diazoalcano complesso di renio. Quando si va a riscaldare la miscela di $30\text{ }^\circ\text{C}$ per riottenere il complesso di partenza questo intermedio si decompone nel prodotto di partenza e il carbene libero, per sua natura, dimerizza in stilbene. Però allo stesso tempo inizia anche a formarsi il carbene complesso di renio. Di questa reazione, schematizzata nella figura 15, è stato studiato il meccanismo anche con metodi computazionali^{ix}.

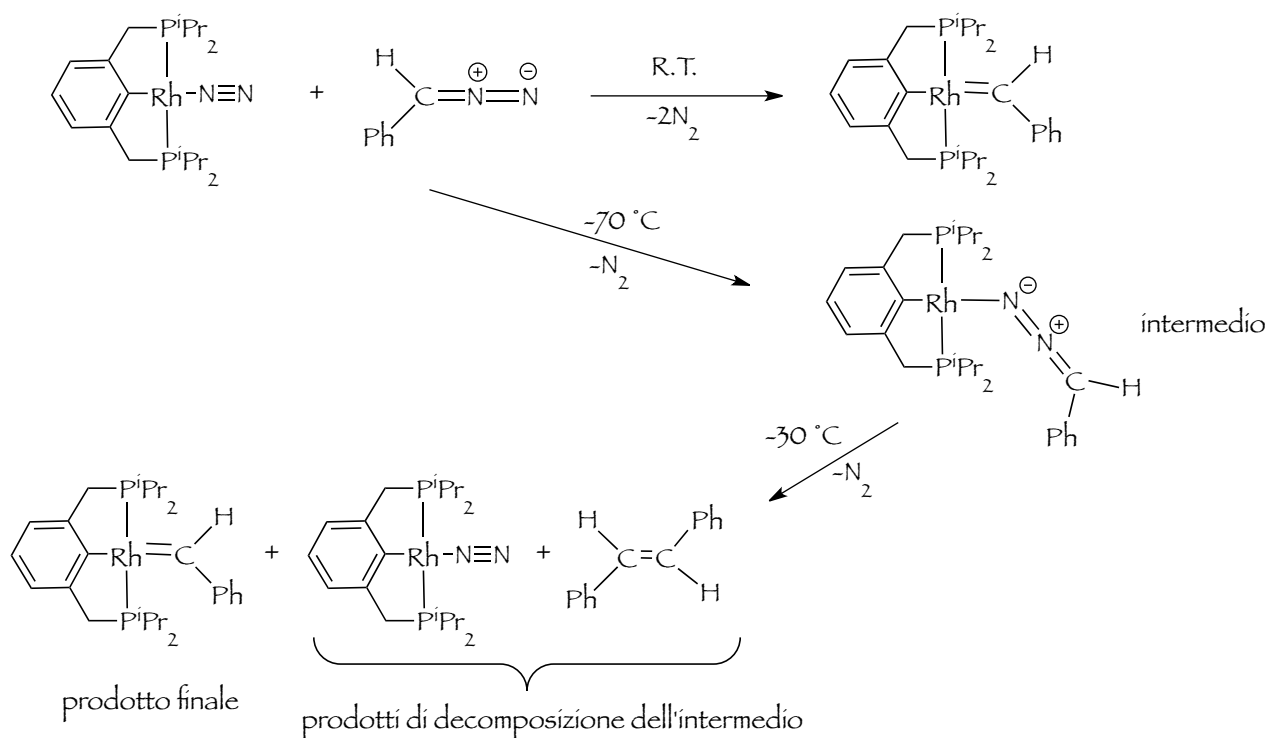


Fig. 15

I carbeni, $:CR_2$, sono composti organici neutri nei quali l'atomo di carbonio è insaturo elettronicamente^x. Da questa insaturazione nasce la loro reattività: raramente sono stabili allo stato libero e solo con la coordinazione a un metallo possono diventare stabili e isolabili. I carbeni possono assumere una geometria lineare o planare trigonale secondo il tipo d'ibridizzazione che assume il carbonio carbenico: con ibridizzazione sp si ha la geometria lineare con due orbitali di tipo p_π di non legame degeneri, disposti ad angolo di 90° , mentre con ibridizzazione sp^2 si ha la geometria planare trigonale, dove rimane un orbitale p_π che non partecipa all'ibridizzazione (vedi fig. 16).

La maggior parte dei carbeni si presenta con geometria planare trigonale rendendo quella lineare piuttosto rara.

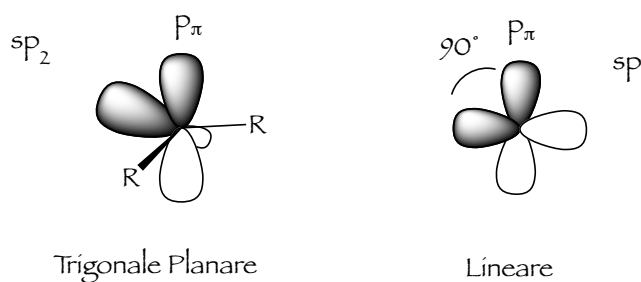


fig. 16.

Inoltre, sono possibili due configurazioni elettroniche per l'atomo di carbonio carbenico: uno stato di singoletto, dove i due elettroni di non legame sono accoppiati nell'orbitale σ con spin antiparallelo, a più bassa energia, e uno stato di tripletto, dove i due elettroni di non legame occupano due orbitali diversi, il σ e il p_π , con spin paralleli.

I carbeni che presentano lo stato di singoletto sono caratterizzati da un comportamento ambifilico, dovuto alla presenza appunto di un orbitale pieno ed un orbitale vuoto, mentre i carbeni con stato di tripletto possono essere considerati dei diradicali, in quanto possiedono due elettroni spaiati (vedi fig. 17).

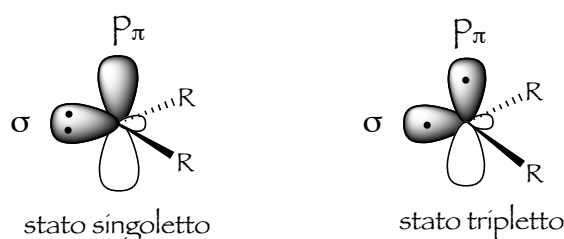


fig. 17.

Dalla differenza energetica dei due orbitali, il σ e il p_π , dipende la molteplicità di spin: se inferiore di 1,5 eV si stabilizza lo stato fondamentale di tripletto, viceversa invece, si stabilizzerà lo stato di singoletto poiché l'energia di accoppiamento è più alta della differenza in energia fra i due orbitali, σ e p_π .

È stato dimostrato che le energie degli orbitali σ e p_π sono influenzate dai sostituenti sul carbonio carbenico, con conseguenze della molteplicità di spin dello stato fondamentale. Per questo si avrà che i sostituenti elettron-attrattori stabilizzano l'orbitale σ per effetto induttivo aumentandone il suo carattere di tipo s senza modificare il livello energetico di p_π , favorendo lo stato di singoletto, mentre con i sostituenti elettron-donatori si avrà una riduzione del gap energetico favorendo invece lo stato di tripletto.

A seconda di questa molteplicità di spin, quando il frammento carbenico si coordina al metallo, avremo due tipi di carbeni: carbeni di Fischer e carbeni di Schrock (vedi fig. 18).

I carbeni di Fischer presentano il carbonio carbenico nello stato di singoletto, dove i due elettroni sono appaiati nell'orbitale σ mentre i carbeni di Schrock sono nello stato di tripletto.

Il legame metallo-carbonio carbenico ha due componenti:

1. Sovrapposizione dell'orbitale σ pieno del carbonio carbenico con un orbitale accettore, σ , del metallo.
2. Retrodonazione risultante da una seconda sovrapposizione di un orbitale d_π del metallo con l'orbitale p_π (vuoto per i Fischer e con un elettrone per i Schrock) presente sull'atomo di carbonio carbenico

Nei Fischer la retrodonazione nel legame metallo-carbonio carbenico è scarsa o comunque poco rilevante conferendo al carbonio carbenico un carattere elettrofilico perché la sovrapposizione degli orbitali σ è maggiore rispetto alla retrodonazione. Questo è dovuto principalmente a tre fattori:

1. Sono carbeni caratteristici dei metalli a bassi stati di ossidazione, con alta elettronegatività, e quindi con grande capacità di attrarre densità elettronica, provocando una scarsa retrodonazione: gli elettroni tendono a rimanere sul metallo invece di essere trasferiti sul carbonio carbenico rendendolo di fatto soggetto ad attacchi nucleofili e il metallo si comporta da σ -accettore.
2. Questi complessi carbenici hanno come leganti ancillari dei gruppi π -accettori, come per esempio il legante carbonilico (CO). Questo tipo di leganti drenano densità elettronica dal metallo stabilizzando gli orbitali d_{π} del metallo e diminuisce così il suo grado di sovrapposizione con l'orbitale p_{π} del carbonio carbenico. Diminuisce quindi, anche il grado di retrodonazione dal metallo al carbonio carbenico.
3. L'atomo di carbonio carbenico ha come sostituenti dei gruppi π -donatori, i cui elettroni possono entrare in competizione con quelli del centro metallico per la retrodonazione sull'orbitale p_{π} del carbonio carbenico.

Invece, nei carbeni di Schrock i due elettroni di non legame occupano due orbitali diversi, σ e p_{π} , con spin paralleli: sono infatti, carbeni in stato di tripletto. Questo tipo di carbeni forma con il centro metallico un legame σ per sovrapposizione dell'orbitale σ del carbonio carbenico e dell'orbitale σ del centro metallico, e un legame π per la sovrapposizione dell'orbitale d del metallo con il p del carbonio carbenico. Si ha quindi una σ -donazione dal carbonio carbenico e una π -retrodonazione dal metallo.

Sono complessi carbenici caratteristici dei metalli elettropositivi ad alti stati di ossidazione: promuovono un efficiente trasferimento di elettroni sul carbonio carbenico, rendendolo ricco di elettroni e soggetto ad attacchi elettrofili. Per questi motivi il legame metallo-carbonio assomiglia ad un doppio legame, per l'efficiente retrodonazione da parte del metallo. Inoltre, i carbeni di Schrock sono anche stabilizzati da sostituenti che non sono dei π -donatori. C'è, di fatto, un aumento della densità elettronica sul carbonio carbenico, promosso dai leganti ancillari del metallo e non c'è competizione elettronica come nei carbeni di Fischer. Nella figura 18 è schematizzato il legame metallo-carbonio carbenico nei carbeni di Fischer e nei carbeni di Schrock.

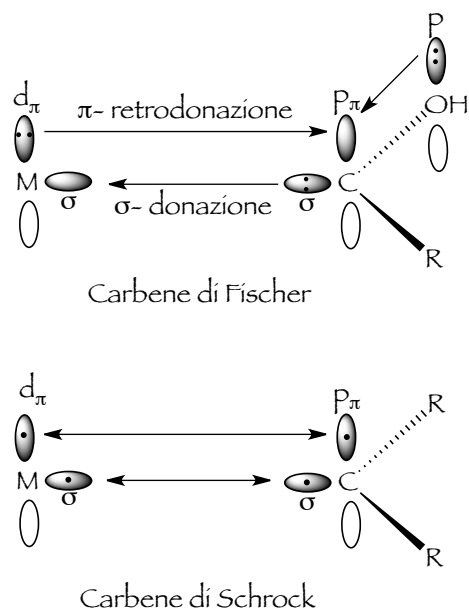
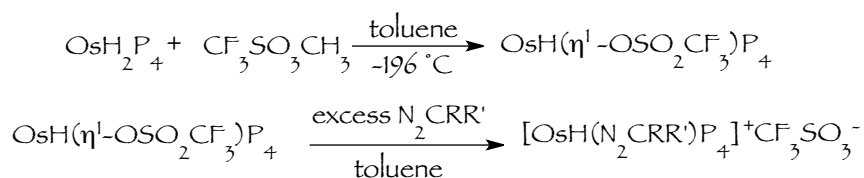


Fig. 18. Schema dei due tipi di carbeni con la sovrapposizione dei relativi orbitali.

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il mio lavoro di tesi si occupa da anni di diazoalcano complessi.

I primi studi sono iniziati con i complessi idrurici di Os con fosfiti come leganti di supporto^{xi}. La reazione con metil-triflato seguita dal trattamento con diazoalcano ha portato alla sintesi dei corrispondenti diazoalcano complessi.



In seguito si è pensato di utilizzare il rutenio come centro metallico, usando il p-cimene e i fosfiti ($\text{P} = \text{PPh}(\text{OEt})_2$, $\text{P}(\text{OEt})_3$) come leganti di supporto, ottenendo come prodotto complessi di tipo $[\text{RuCl}(\text{N}_2\text{CArAr}')(\eta^1\text{-p-cimene})\text{P}]\text{BPh}_4$.

Questi diazoalcano complessi sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati. Durante la reazione avviene la sostituzione di un legante cloruro con un diazoalcano coordinando attraverso l'atomo di azoto^{xii}.

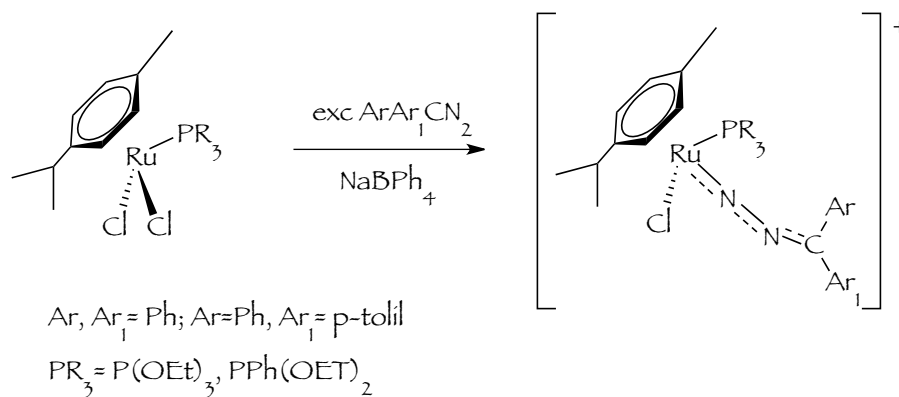


fig.19. Reazione di sostituzione di un cloruro con un diazoalcano
 $\text{RuCl}(\text{N}_2\text{CArAr}_1)(\eta^1\text{-p-cimene})\text{P} [\text{P} = \text{PPh}(\text{OEt})_2, \text{P}(\text{OEt})_3]$

Si è passati poi allo studio di diazoalcano complessi di rutenio stabilizzati dal frammento ciclopentadienilico. Questi complessi, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{NNCArAr}_1)\text{PPh}_3\text{L}]\text{BPh}_4$ [$\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{P}(\text{OEt})_3$; $\text{PPh}(\text{OEt})_2$] si sono rivelati molto stabili ed è stato possibile studiarne la reattività. Questi particolari complessi possono dare reazioni di cicloaddizione 1,3-dipolare, note in chimica organica ma mai osservate in chimica metallorganica^{xiii} (fig.20). In particolare è stato osservato che i diazoalcano complessi reagiscono con l'etilene (1 atm) per dare accanto alla reazione di sostituzione con formazione dell'etilene complesso, la reazione di cicloaddizione 1,3 dipolare con formazione del 3H-pirazolo complesso, mostrato nella figura 20.

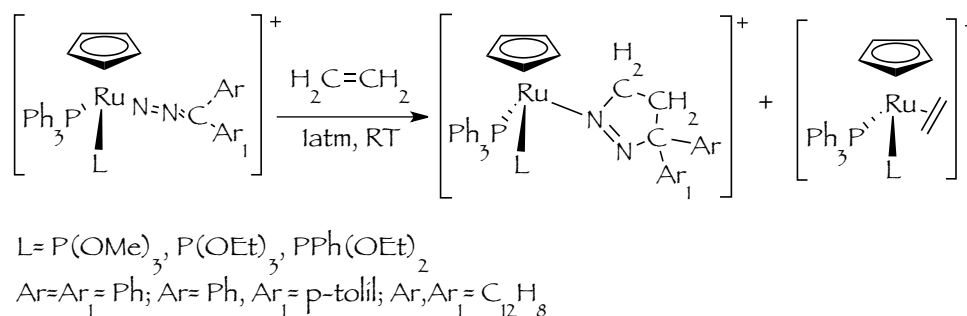


fig.20. Reazione di cicloaddizione 1,3-dipolare di $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{NNCArAr}_1)\text{PPh}_3\text{L}]\text{BPh}_4$
 $[\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3; \text{P}(\text{OEt})_3; \text{PPh}(\text{OEt})_2]; \text{Ar} = \text{Ar}_1 = \text{Ph}; \text{Ar} = \text{Ph}, \text{Ar}_1 = \text{p-tolil}; \text{Ar}, \text{Ar}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_8$

La stessa reazione è stata poi ripetuta cambiando le fosfine coordinate al rutenio per poter comprendere anche come influisce l'ingombro sterico e i fattori elettronici delle stesse. La reazione con l'etilene, in questo caso, procede con la sola sostituzione del diazoalcano coordinato e successiva formazione dell'etilene complesso (fig. 21), isolato sempre come sale di tetrafenilborato.

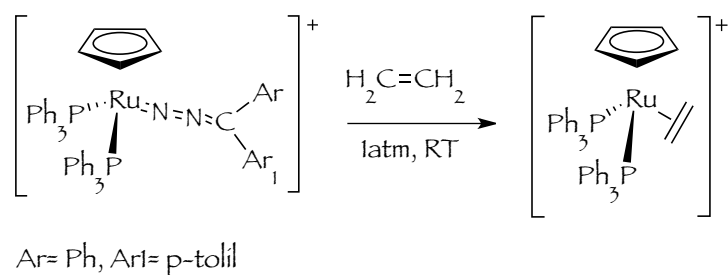


fig. 21. Reazione di sostituzione del diazoalcano complesso e formazione dell'etilene complesso.

Con alcheni attivati invece, si hanno reazioni di ciclizzazione (3+2): con acrilonitrile, ad esempio, si ha la formazione della pirazolina complesso. Per questo tipo di reazione è possibile fare un confronto tra la reazione con l'etilene della fig. 20 dove si ha una miscela di prodotti e quella in fig. 22, con l'acrilonitrile, dove si forma un solo prodotto.

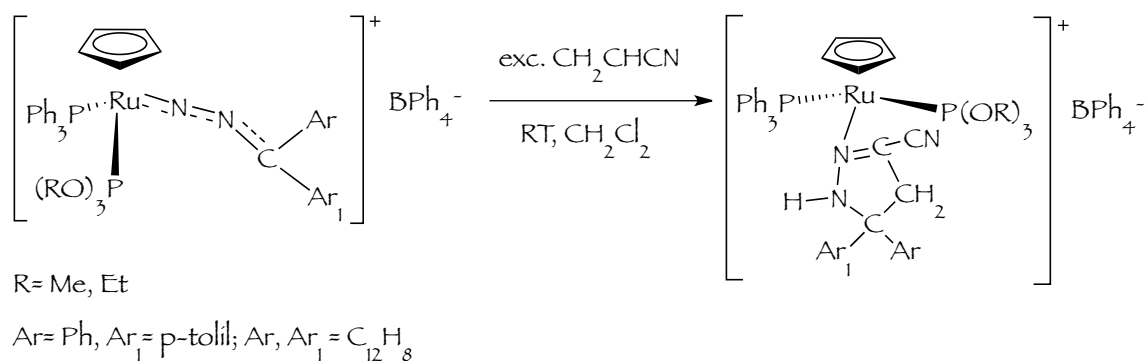


fig. 22. Reazione di ciclizzazione 1,3-dipolare di $[Ru(Cp)(NNCArAr_1)PPh_3L]BPh_4$ $[L=P(OMe)_3; P(OEt)_3]$; Ar= Ph, Ar₁= p-tolil; Ar, Ar₁= C₁₂H₈ con acrilonitrile.

Si è pensato anche di usare altri alcheni attivati come l'anidride maleica, dimetil maleato e fumaronitrile. Con l'anidride maleica e il dimetil maleato si hanno reazioni di sostituzione del legante diazoalcano mentre con il fumaronitrile si ha una reazione di cicloaddizione 1,3 dipolare: è probabile che ci siano dei fattori sterici e non solo elettronici che portano alla reazione di ciclizzazione o alla reazione di cicloaddizione. Queste reazioni sono state schematizzate con i relativi prodotti nella figura 23^{xiv} ed è da notare che in tutti questi complessi la presenza di un centro chirale sul metallo.

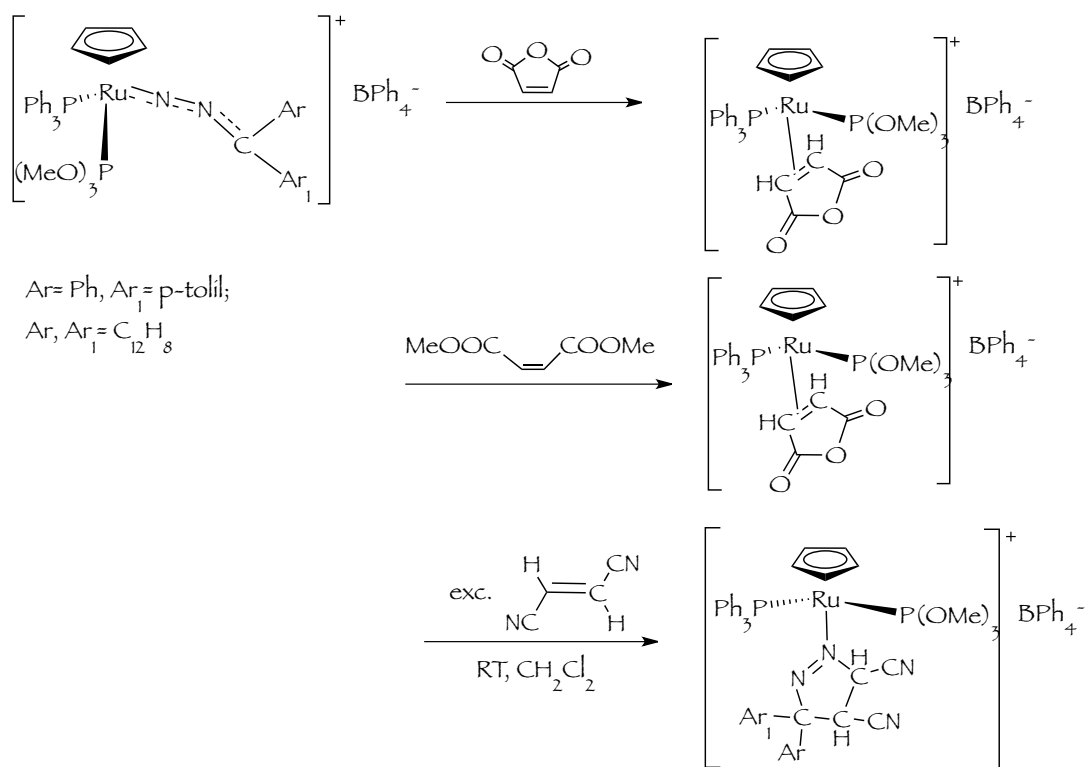


fig. 23. Reazioni con anidride maleica, dimetil maleato e fumaronitrile

Dopo questi risultati si è pensato di provare a utilizzare anche frammenti indenilici come leganti di supporto e tentare di ottenere altri diazoalcano complessi. Come ci si aspettava, il legante cloruro è sostituito dal diazoalcano portando alla formazione dei corrispondenti complessi, che sono stati isolati e caratterizzati^{xv}, fig. 24.

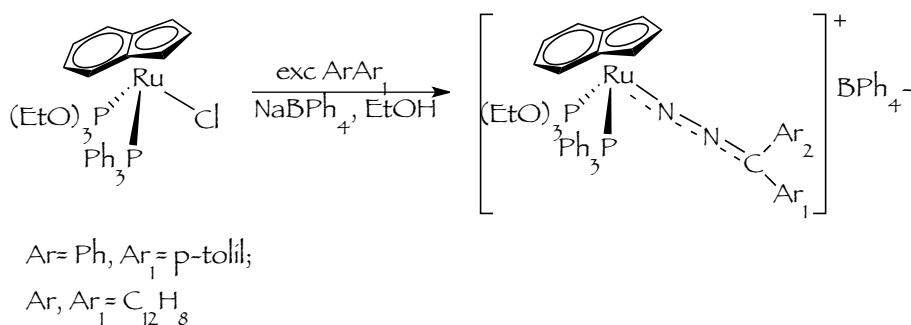


fig. 24. Reazione di sostituzione del legante cloruro con un diazoalcano.

Di questi nuovi diazoalcano complessi è stata poi studiata la reattività anche con alcheni per verificare se poteva aver luogo una reazione di ciclizzazione. Alcuni esempi delle prove fatte sono state schematizzate nella figura 25. Con l'etilene e l'anidride maleica si hanno reazioni di sostituzione mentre con l'acrilonitrile si ha la cicloaddizione 1,3 dipolare.

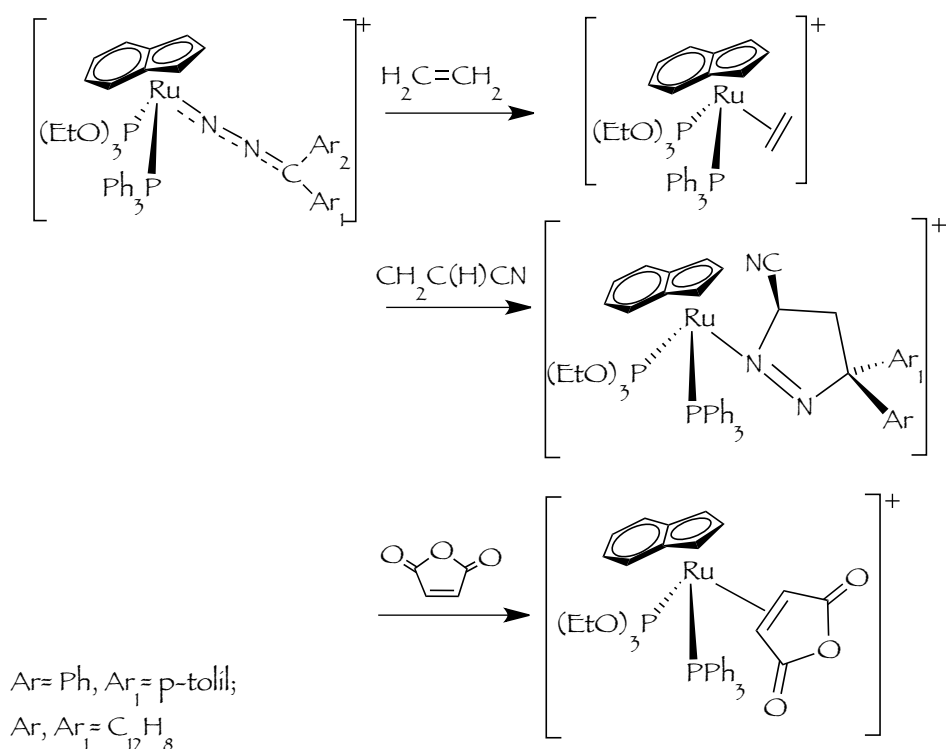


fig. 25. Reazioni con etilene, acrilonitrile e anidride maleica con diazoalcano complessi con legante indenilico di supporto.

Un'altra classe di reazioni studiate dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di laurea, sono state quelle con gli alchini. Sono state studiate le reazioni con l'acetilene e con fenilacetilene.

Nel caso di diazoalcano complessi ciclopentadienilici si ha la formazione di due prodotti diversi: il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_3(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$ reagisce con l'acetilene per dare reazione di ciclizzazione 1,3 dipolare mentre con il fenilacetilene dà reazione di sostituzione del diazoalcano, con formazione, dopo tautomerizzazione dell'alchino, del vinilidene complesso. Le due reazioni sono schematizzate nella figura 26.

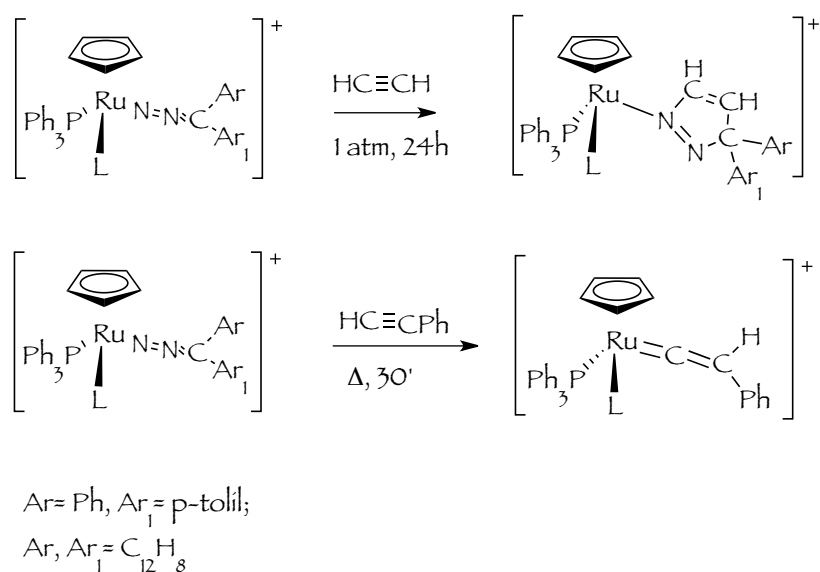


fig. 26. Schema delle reazioni con acetilene e fenilacetilene.

Quindi, le reazioni con l'acetilene e fenilacetilene sono state estese ai complessi con frammenti indenilici ed anche in questo caso si ha la reazione di ciclizzazione con l'acetilene così come pure la reazione di sostituzione seguita da tautomerizzazione con il fenilacetilene, fig. 27.

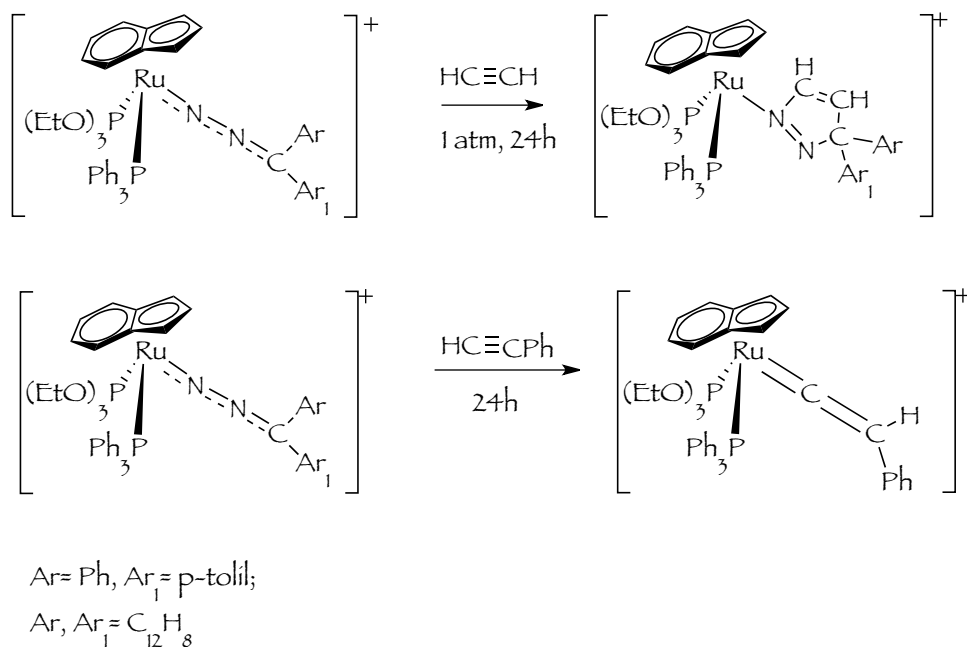


Fig. 27. Schema delle reazioni di complessi con frammento indenilico con acetilene e fenilacetilene.

Questi risultati rendono evidente che dai diazoalcani coordinati ad un frammento ciclopentadienilico o indenilico di rutenio si possono ottenere dei vinilideni, $:C=CR_2$, complessi contenenti un legante multiplo metallo- carbonio, di natura carbenica, di notevole interesse per la chimica metallorganica.

Con queste evidenze sperimentali gli studi di questo gruppo di ricerca, con questo mio lavoro di tesi, sono stati allargati ai leganti scorpionato: tris(pirazolil)borato e bis(pirazolil)acetato.

Leganti “scorpionato”: tris(pirazolil)borato e il bis(pirazolil)acetato

Per più di trent'anni sono stati usati come precursori complessi ciclopentadienili di rutenio(II), $RuCl(Cp)(PPh_3)_2$, come versatili materiali di partenza in migliaia di reazioni organometalliche^{xvi}. Negli ultimi anni questa chimica si è estesa a $RuClCp^*(PPh_3)_2$ contenente il legante pentametilciclopentadienile. Un altro legante che per certi aspetti è paragonabile al Cp e Cp* è il tris(pirazolil)borato (Tp) preparato da Trofimenko più di quarant'anni fa. Questo legante “scorpionato” occupa tre siti di coordinazione come il Cp e mostra buone capacità di σ -donazione. Con il rutenio forma frammenti simili al Cp e Cp* del tipo $RuCl(Tp)(PPh_3)_2$ che mostrano interessanti analogie ma anche importanti differenze con l'analogo $RuClCp(PPh_3)_2$. Si è pensato che la differenza nella reattività di questi complessi sia essenzialmente determinata dal “cone angle” della trifenilfosfina (145°) che è come quello dei leganti Cp (150°), Cp* (182°), e Tp (199°). I dati strutturali sono resi disponibili da molto tempo a conferma di questi effetti sterici. Quindi, questi leganti ingombrati sono un importante fattore nella chimica di questi complessi che inducono la labilità di uno dei leganti trifenilfosfinici.

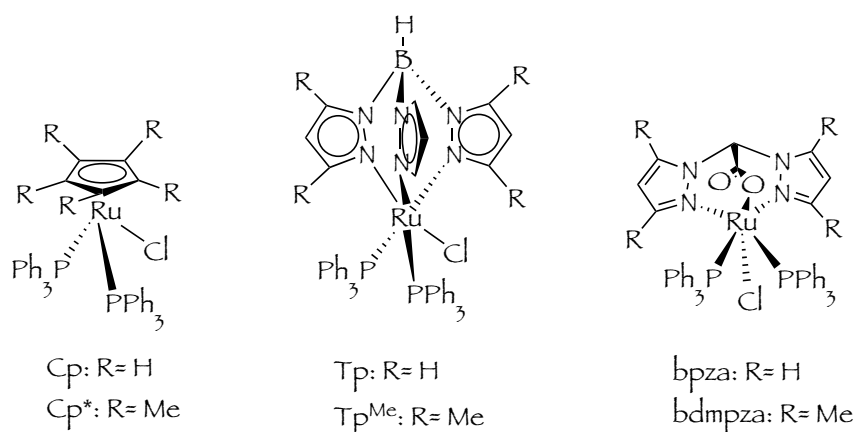


Fig. 28. Metalli complessi con leganti Cp, Cp*, Tp, Tp^{Me}, bpza, e bdmpza

Recentemente, i leganti bis(pirazolil)acetato, questa nuova classe di leganti “scorpionato” con proprietà leganti simili a quelli del ciclopentadienile o del tris(pirazolil)borato, sono stati

introdotti nella chimica di coordinazione e organometallica. Le proprietà leganti come l'ingombro sterico dei due nuovi leganti "scorpionato", bis(pirazolil)acetato e bis(3,5-dimetilpirazolil)acetato, sono comprese tra quelle del legante ciclopentadienile Cp e pentametilciclopentadienile, Cp*.

Ultimamente, con questi nuovi leganti sono stati anche studiati complessi di ferro, come modelli bioinorganici complessi per enzimi ferrosi^{xvii}.

Due possibili isomeri si possono ottenere con il legante bis(pirazolil)acetato: uno simmetrico con lo ione cloruro in posizione trans al gruppo carbossilato (IsA) e uno asimmetrico (IsB) con il gruppo carbossilato in trans al legante trifenilfosfinico.

In letteratura sono riportati due metodi di sintesi per il complesso Ru(bpza)Cl(PPh₃)₂, che porta alla formazione di una miscela di isomeri in un caso o alla separazione di uno solo dei due nell'altro. Con il primo metodo si ottiene una miscela dei due isomeri dopo il primo step, dove una miscela di RuCl₃ x n H₂O, acido bis(pirazol-1-il)acetico, trifenilfosfina in EtOH è posta a riflusso per 3h. Da questa miscela si possono separare le due specie con una cromatografia su colonna di silice seguita da una cristallizzazione in metanolo ottenendo così l'isomero B (IsB) puro: la solubilità di IsB in metanolo è più bassa dell'isomero A (IsA). Entrambi gli isomeri sono solidi stabili all'aria.

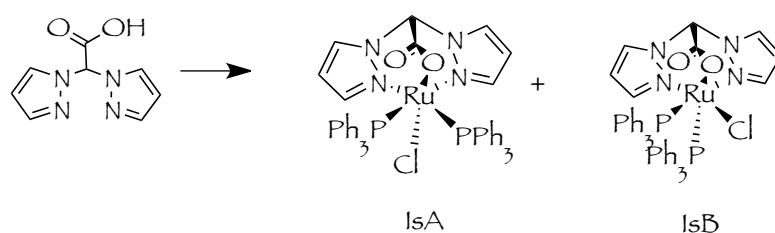


Fig. 29. Schema dei prodotti ottenuti.

Il fatto che dopo la cromatografia sia possibile isolare solo l'isomero B ha portato il gruppo di ricerca di N. Burzlaff a investigare sul meccanismo di conversione dei due isomeri di Ru(bpza)Cl(PPh₃)₂, i cui risultati sono stati schematizzati nella figura 30.

L'isomero asimmetrico, IsB, è stabile in confronto all'isomero simmetrico durante la conversione a temperatura ambiente in un tempo ragionevole: ponendo la miscela dei due isomeri e PPh₃ in etanolo a riflusso, dopo 4h, si trovano tracce solo dell'isomero asimmetrico B e non A, perciò è termodinamicamente favorito rispetto all'isomero simmetrico A.

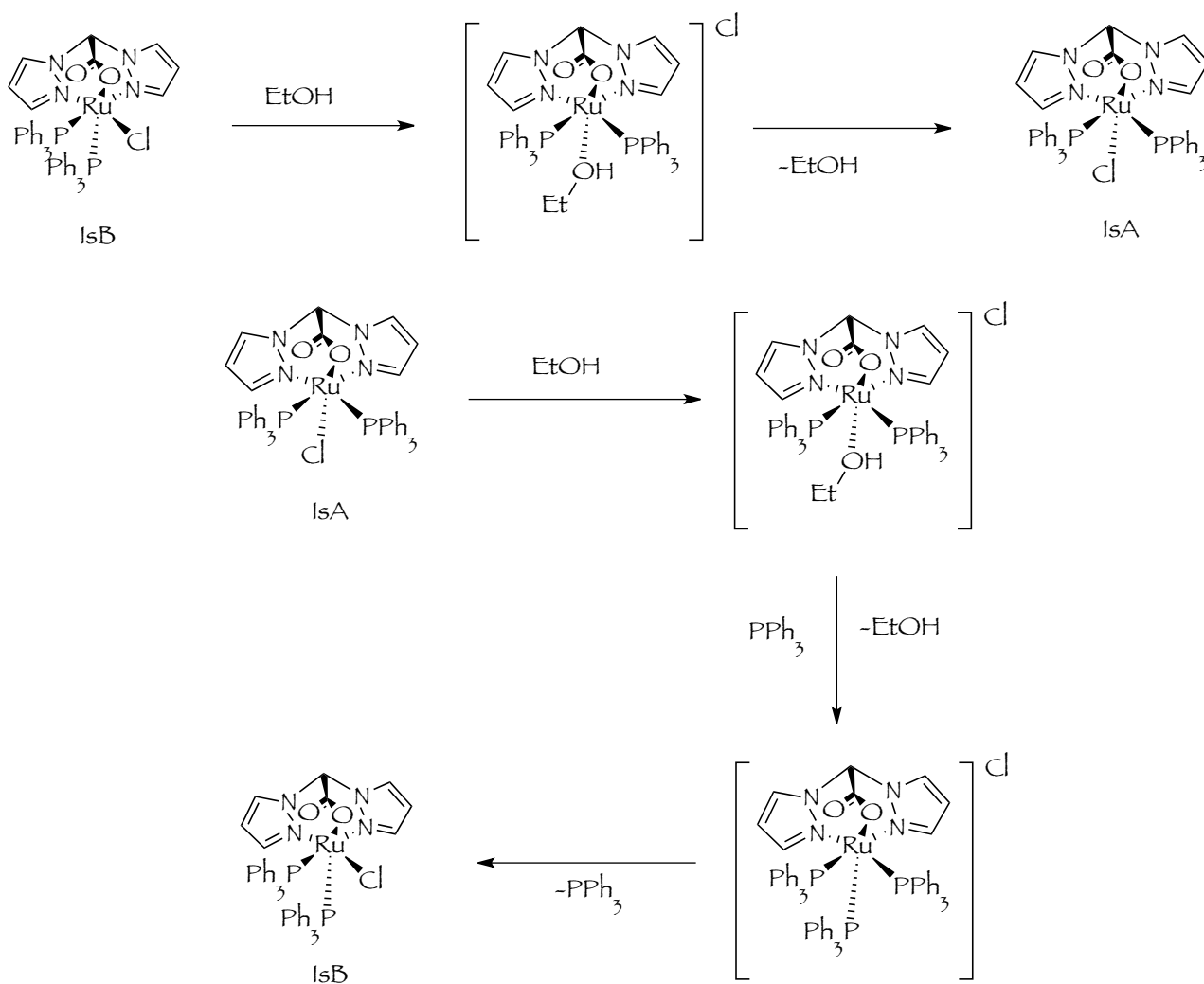


Fig. 30. Meccanismi proposti per la conversione di IsB in IsA in etanolo e di IsA in IsB in etanolo con un eccesso di trifenilfosfina.

Una sintesi analoga a quella descritta per Ru(bpza)Cl(PPh₃)₂ si può fare anche con l'acido bis(3,5-dimetilpirazoli)acetico (Hbdmpza) e RuCl₃ con un eccesso di trifenilfosfina e si ottiene Ru(bdmpza)Cl₂(PPh₃), un complesso color arancio, sensibile all'aria e paramagnetico. Inoltre, il bdmpza è un legante donatore migliore rispetto a bpza grazie alla presenza di quattro gruppi metilici negli anelli pirazolici.

Scopo della Tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio di laurea si occupa da anni della sintesi e della reattività di diazoalcano complessi della triade del ferro e ha recentemente riportato che al frammento $\text{RuClCp}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OR})_3$ è in grado non solo di coordinare un diazoalcano ma anche di attivarlo verso le reazioni di cicloaddizione 1,3-dipolari con alcheni ed alchini. Questi risultati ci hanno spinto a estendere questi studi ad altri frammenti di rutenio per verificare se anche altri leganti conferiscono simili proprietà alle molecole di diazoalcano. In questo lavoro di tesi abbiamo quindi rivolto l'attenzione ai leganti "scorpionato" come il tris(pirazolil)borato e il bis(pirazolil)acetato con l'obiettivo di preparare dei nuovi diazoalcano complessi e studiarne la loro reattività verso alcheni e alchini.

PARTE SPERIMENTALE

REAGENTI

Tutti i reagenti impiegati sono prodotti commerciali aventi il massimo grado di purezza (Sigma-Aldrich, Fluka) e sono stati usati nella maggior parte dei casi senza ulteriori purificazioni, come ad esempio la trifenilfosfina PPh_3 , il sodio tetrafenilborato NaBPh_4 , il benzofenone Ph_2CO , il benzoile $(\text{PhCO})(\text{Ph})\text{CO}$, l'idrazina idrata (100%), l'ossido di mercurio giallo HgO , il pirazolo.

I fosfiti $\text{P}(\text{OEt})_3$ e $\text{P}(\text{OMe})_3$ sono anch'essi prodotti Aldrich e sono stati purificati mediante distillazione frazionata a pressione ridotta in atmosfera inerte (N_2).

Il composto $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ è un prodotto della ditta "Pressure Chemical Co." (USA) ed è stato impiegato come tale.

I setacci molecolari (4 Å) della ditta "Carlo Erba" sono stati attivati per riscaldamento sotto vuoto a 180°C per 24 ore.

SOLVENTI

Tutti i solventi adoperati sono prodotti commerciali (Aldrich, Fluka) con il massimo grado di purezza, disareati, anidrificati con i metodi standard, purificati mediante distillazione frazionata e conservati in atmosfera inerte (N_2).

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

L'etanolo e il metanolo sono stati anidrificati riscaldandoli a ricadere su CaH_2 e purificati mediante distillazione frazionata, conservati su setacci molecolari 4 Å.

CH_2Cl_2 e $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

Il cloruro di metilene e il dicloruro di etilene sono stati anidrificati riscaldandoli a riflusso per 5 ore su P_2O_5 e quindi distillati frazionatamente. Sono stati conservati al riparo della luce su setacci molecolari 4 Å.

C_6H_6 , toluene e n- C_6H_{14}

Il benzene, il toluene e il normal-esano sono stati anidrificati riscaldandoli a ricadere su sodio/benzofenone e conservati su setacci molecolari.

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

Il tetraidrofurano e il dietil etere sono stati anidrificati riscaldandoli a ricadere su sodio/benzofenone fino alla colorazione blu caratteristica, poi distillati frazionatamente e conservati su setacci molecolari al riparo dalla luce.

Tutti i solventi deuterati per spettroscopia NMR sono prodotti "Cortec" (Parigi) e conservati anidri su setacci molecolari 4 Å

STRUMENTAZIONE

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi.

Le misure dei campioni solidi sono state eseguite su pastiglie di KBr.

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e AVANCE 300 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi.

Per i protoni, il valore di chemical shift è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Per gli spettri disaccoppiati del fosforo, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, si è utilizzato H_3PO_4 all'85% come standard esterno.

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

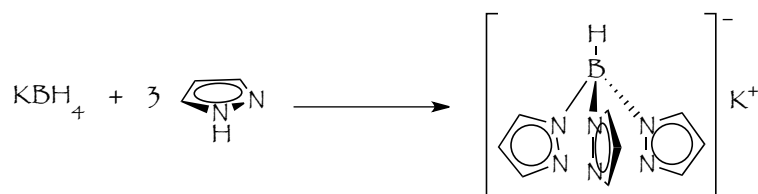
Gli spettri omo- ed etero - correlati (COSY, HMQC e HMBC) sono stati ottenuti usando i programmi standard Bruker.

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

PREPARAZIONE DEI LEGANTI

$\text{K}[(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{BH}]$ (KTp) tris(pirazolil) borato di potassio

Il tris(pirazolil)borato di potassio è stato ottenuto seguendo il metodo riportato in letteratura^{xviii}, qui brevemente descritto secondo la reazione di seguito riportata.



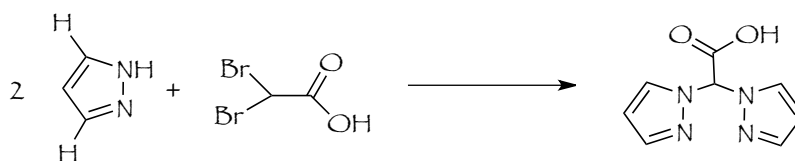
Una miscela solida, contenente 6,7 g (125 mmol) di potassio boro idruro KBH_4 finemente suddiviso e 34,28 g (503 mmol) di pirazolo, è posta in un pallone a due colli munito di ancorotta magnetica, termometro e condensatore a bolle, collegato ad un misuratore di volumi, munito di una valvola di non ritorno.

Mediante un mantello riscaldante termostato, la miscela è gradualmente riscaldata sotto agitazione, prima fino a fusione (intorno ai 90 °C) e poi fino a 120 °C. Durante il riscaldamento si osserva lo sviluppo di gas di idrogeno e se ne misura il volume. Dopo la formazione di circa 3L d'idrogeno, si aumenta la temperatura della miscela fino a 190 °C, continuando il riscaldamento fino allo sviluppo di altri 7L d'idrogeno. La miscela fusa è raffreddata a 150 °C e quindi trasferita sotto agitazione in un bicchiere contenente 60 ml di toluene, continuando l'agitazione per 5 minuti. Il solido formatosi viene filtrato a caldo, lavato con 20ml di toluene caldo (80 °C) e con 20 ml di n-esano ed infine seccato sotto vuoto.

Resa > 75%

Acido bis(pirazol-1-il)acetico (Hbpza)

La metodica di seguito riportata è quella che si trova in letteratura^{xix} secondo la seguente reazione:



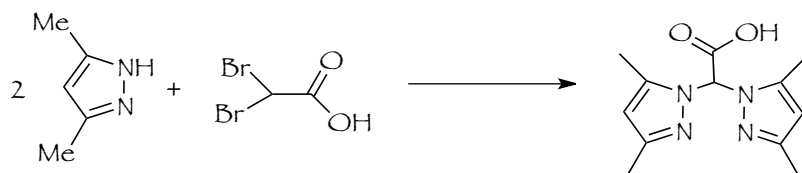
In 200 ml di tetraidrofurano si sciolgono 8,71 g (40 mmol) di acido dibromo acetico, 5,45 g (80 mmol) di pirazolo, 8,70 g (155,5 mmol) di idrossido di potassio, 20,90 g (151,22 mmol) di K₂CO₃, e 1 g di benziltriethylammonio cloruro, usato come catalizzatore di trasferimento di fase. La miscela è posta a riflusso per 5-6 ore. Il solvente è poi rimosso sottovuoto e il residuo sciolto in 150 ml acqua è acidificato a pH di 7 con acido cloridrico a 19%. Per rimuovere l'eccesso di pirazolo la soluzione è estratta con dietil etere (2 x 150 ml). La fase acquosa è acidificata ulteriormente a pH tra 1-2 ed estratta di nuovo con dietil etere (6 x 150 ml). È possibile migliorare l'estrazione dalla soluzione acquosa di acido bis(pirazolil)acetico con l'aggiunta di tetraidrofurano eseguendo una ulteriore estrazione. La fase organica è anidrificata con Na₂SO₄ e il solvente è rimosso in vuoto.

Il residuo è cristallizzato da acetone ottenendo microcristalli trasparenti che sono essiccati sotto vuoto. Per una ulteriore purificazione dell'acido bis(pirazol-1-il)acetico si ricristallizza da acetonitrile ottenendo prismi trasparenti.

Resa 60%

Acido bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetico (Hbdmpza)

È stato ottenuto con il metodo riportato in letteratura^{xx} secondo la seguente reazione:



In 100 ml di tetraidrofurano si sciolgono 5,45 g (25 mmol) di acido dibromo acetico, 4,81 g (50 mmol) di 3,5-dimetil pirazolo, 5,05 g (90 mmol) idrossido di potassio, 12,44 g (90 mmol) di K_2CO_3 e 1 g di benziltriethylammonio cloruro usato come catalizzatore di trasferimento di fase. La miscela è posta a ricadere per 5-6 ore. Il solvente è allontanato con una pompa da vuoto. il residuo è sciolto in 100 ml di acqua e acidificato a pH 7 con acido cloridrico a 19%. Per rimuovere l'eccesso di pirazolo, la soluzione è estratta con dietil etere (2 x 150 ml). La fase acquosa è ulteriormente acidificata a pH 1 ed estratta nuovamente con dietil etere (5 x 150ml). Per migliorare l'estrazione dalla soluzione acquosa di bdmpza può essere aggiunto THF. La fase organica è anidrificata con Na_2SO_4 e il solvente è poi rimosso evaporandolo sotto vuoto. Il residuo è cristallizzato da acetone con la formazione di microcristallini trasparenti che sono essiccati poi sottovuoto.

Resa 45%

Diazoalcani

Per questa tesi sono stati usati i seguenti diazoalcani ottenuti per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO , seguendo i metodi riportati in letteratura^{xxi}, eccezione fatta per l'etil diazoacetato $N_2C(H)COOEt$ che è un prodotto Aldrich ed usato come tale:

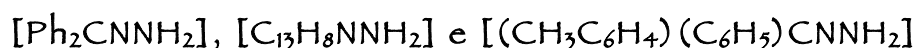
difenildiazometano Ph_2CN_2 **a**

fenil, p-tolil-diazometano $Ph(p-tolil)CN_2$ **b**

fenil, benzoil-diazometano $(PhCO)(Ph)CN_2$ **c**

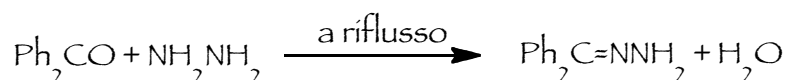
diazofluorene $C_{13}H_8N_2$ **d**

Síntesi idrazoni



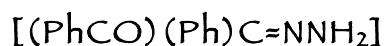
A titolo di esempio si riporta la preparativa del benzofenone idrazone poiché è analoga a quella degli altri due idrazoni, ottenuti con rese superiori all'80%.

Il benzofenone idrazone è stato preparato trattando il benzofenone con idrazina come riportato nella seguente reazione:

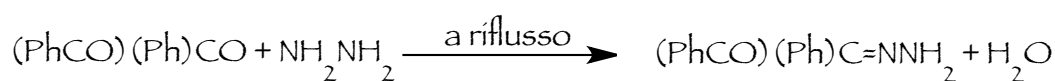


In un pallone a tre colli da 250 ml munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata e uscita N₂, si introducono 20 g (0,11 mol) di benzofenone in 40 ml di etanolo anidro e 21,27 g (0,439 mol) di idrazina al 100% e la miscela è portata a ricadere per 10 ore. Quindi, si raffredda il tutto in un bagno a ghiaccio ottenendo così, dei cristalli trasparenti dell'idrazone desiderato.

Resa > 87%



Il benzoil idrazone è stato preparato trattando il benzoile con idrazina, secondo la seguente equazione:



In un pallone da 250 ml sono stati mescolati 24,7 g (0,19 mol) d'idrazina solfato, 31,17 g (0,38 mol) di acetato di sodio anidro, 62 ml di acqua e 50 ml di metanolo.

La miscela di reazione è agitata fino a completa precipitazione del solfato di sodio. Quindi, va filtrata raccogliendo la soluzione in un pallone a tre colli da 250 ml munito di agitatore magnetico, entrata e uscita N₂ e condensatore a bolle. Alla soluzione va aggiunto 20 g (0,095 mol) di benzoile (PhCO)(Ph)CO in 30 ml di metanolo e la miscela risultante è riflussata per 1,5 ore.

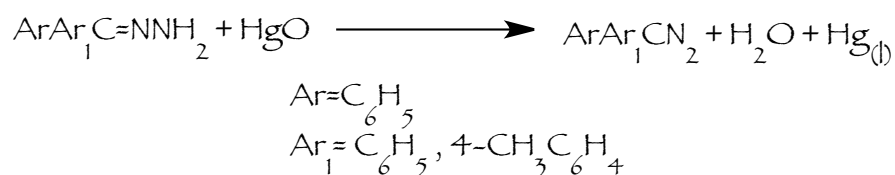
L'idrazone ottenuto si separa per raffreddamento dalla soluzione, precipitano dei cristalli bianchi che sono filtrati e lavati con un'aliquota di dietil etere.

Resa $\geq 50\%$

Sintesi dei diazoalcani da idrazoni

[Ph₂CN₂] e [(Ph)(4-CH₃C₆H₄)CN₂]

I prodotti sono stati ottenuti secondo la seguente reazione:



In un pallone da 250 ml a un collo s'introducono (0,025 mol) dell'opportuno idrazone, (0,050 mol) di HgO (ossido di mercurio giallo), e 50 ml di etere di petrolio (40-60 °C).

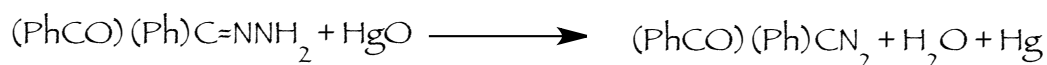
La miscela è posta sotto vigorosa agitazione per 6 ore, e filtrata su carta per eliminare il mercurio metallico e l'eventuale azina formatasi. Quindi, si porta a secchezza allontanando l'etere a pressione ridotta.

Si ottiene un prodotto cristallino costituito da difenildiazometano, oppure fenil-p-tolil diazometano i quali cominciano a fondere quando si raggiunge la temperatura ambiente rendendo difficile la cristallizzazione, ma sono sufficientemente puri da poter essere usati come tali.

Resa $\geq 89\%$

[(PhCO)(Ph)CNN]

Il prodotto è stato ottenuto secondo la seguente reazione:



In un mortaio si pongono 10 g (44,6 mmol) di (PhCO)(Ph)C=NNH₂ (fenilbenzoilidrazone), 19,31 g (96 mmol) di ossido di mercurio giallo (HgO) e 5 g (35 mmol) di solfato di sodio anidro (Na₂SO₄).

Dopo la frantumazione e miscelazione, i solidi si pongono in un pallone da 250 ml a un collo, si trattano con 70 ml di etere dietilico anidro e si aggiungono 1,5 ml ca. di soluzione satura d'idrossido di potassio in etanolo precedentemente preparata.

La soluzione così preparata va mantenuta sotto agitazione per 30 minuti e poi va filtrata su carta. Quindi, si allontana il solvente a pressione ridotta recuperando i cristalli arancioni di fenilbenzoldiazometano da seccare sotto vuoto.

Resa $\geq 85\%$

[C₁₃H₈N₂] 9-diazofluorene

Il diazofluorene si prepara secondo la seguente reazione:



In un pallone a un collo da 150 ml, sono mescolati 10 g di fluorenildrazone (52 mmol), 20 g (93 mmol) di ossido di mercurio giallo (HgO), 40 ml di etere dietilico e 5 g (36 mmol) di solfato di sodio anidro (Na₂SO₄), con 1 ml di soluzione satura di idrossido di potassio in EtOH come catalizzatore, precedentemente preparato.

La miscela risultante è agitata vigorosamente per 1 h e, dopo accurata filtrazione per eliminare il mercurio metallico, si lava il residuo con etere dietilico (3 x 10 ml). Gli estratti sono portati a secchezza a pressione ridotta, ottenendo così un solido cristallino di colore rosso/arancio.

Resa > 80%

PREPARAZIONE DEI PRECURSORI

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

RuCl₂(PPh₃)₃

Per questo precursore è stata utilizzata, senza apportare alcuna variazione, una sintesi

riportata in letteratura^{xxii}.

1 g di $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4,2 mmol), è sciolto in 250 ml di metanolo, in un pallone a tre colli da 500 ml munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata ed uscita di azoto. La soluzione è posta a ricadere per cinque minuti. Quando la miscela raggiunge la temperatura ambiente, si aggiungono 6 g (23 mmol) di PPh_3 . Quindi, la miscela di reazione è riscaldata a riflusso per tre ore. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente ed il precipitato è filtrato su gooch, lavando con etere dietilico (3 x 5 ml). Il solido nero ottenuto è seccato sottovuoto e cristallizzato da metanolo.

Resa $\geq 70\%$

$\text{RuClTp}(\text{PPh})_2$

Il cloro tris(pirazolil)borato bis(trifenilfosfino) di rutenio(II) è stato preparato seguendo il metodo riportato in letteratura^{xxiii}

In un pallone da 250 ml a tre colli si pongono 1,5 g (1,56 mmol) di $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con 0,395 g (1,56 mmol) di tris(pirazolil)borato di potassio solido in 75 ml di diclorometano.

Si lascia sotto agitazione la soluzione per 30 minuti a temperatura ambiente e poi si tratta la soluzione con 100 ml di n-esano lasciando precipitare il KCl per altri 30 minuti. Dopo la filtrazione, su carta per allontanare il KCl, la miscela è concentrata a pressione ridotta fino ad un volume di 50 ml circa. Si osserva la formazione di un precipitato giallo.

Il solido, che lentamente si separa dalla soluzione, è filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 80\%$

$\text{RuClTp}(\text{PPh})\text{L}$ [L = $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{P}(\text{OEt})_3$]

Per la reazione di sostituzione della fosfina con il fosfito è stata utilizzata la procedura riportata in letteratura, senza ulteriori variazioni^{xxiv}.

In un pallone a tre colli da 50 ml munito di condensatore a bolle, entrata ed uscita di azoto e ancorretta magnetica, e contenente una soluzione di $\text{RuClTp}(\text{PPh})_2$ (1 g, 1,14 mmol) in 30 ml di benzene è aggiunto un eccesso dell'appropriato fosfito (6,84 mmol). La miscela è posta a ricadere per 3 ore, e lasciata raffreddare a temperatura ambiente. Quindi, il solvente è allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto è trattato con 3 ml di

etanolo. Lentamente si separa un solido giallo verde che è filtrato su gooch, lavato con etanolo (4 x 3 ml) e seccato sotto vuoto.

Resa \geq 50 %

PREPARAZIONE DEI NUOVI COMPLESSI

$[\text{RuTp}(\text{ArAr}_1\text{CN}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$; [L: $\text{P}(\text{OMe})_3$, **1**; $\text{P}(\text{OEt})_3$, **2**]

$\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = \text{Ph}$, **a**; $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$, **b**; $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{13}\text{H}_8$, (fluorenil), **c**; $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}_2 = \text{PhCO}$, **d**.

In un pallone a tre colli sono posti 0,170 mmol del complesso $\text{RuClTpPPh}_3\text{L}$, 0,340 mmol di tetrafenilborato di sodio e 0,510 mmol dell'appropriato diazometano sostituito. Il tutto è trattato con 4 ml di EtOH, e posto sotto agitazione in atmosfera di N_2 , per 24 ore. Il solido ottenuto è filtrato su gooch, lavato con 1 ml di etanolo e seccato sottovuoto. Il complesso è cristallizzato da CH_2Cl_2 e etanolo.

Resa \geq 50%

Analisi elementare **1a**

Calcolata: C 72,84%; H 5,22%; N 8,29%.

Trovata: C 72,58%; H 5,31%; N 8,12%.

$[\text{RuTp}\{\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{ArAr}_1)\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$

$\text{Ar} = \text{Ph}$, $\text{Ar}_1 = p\text{-tolil}$, **3b**; $\text{Ar} = \text{Ar}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_8$, (fluorenil), **3c**.

In un pallone a tre colli sono poste 0,131 mmol di $\text{RuTp}(\text{ArAr}_1\text{CN}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}\text{BPh}_4$ con 10 ml di cloruro di metilene in atmosfera di azoto. Si aggiungono 0,394 mmol di $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CN}$ e si lascia reagire per 24h. La soluzione passa da un color rosso-vinaccia a giallo. Quindi, si filtra su carta per poi allontanare il solvente a pressione ridotta. Il residuo solido è ripreso con 1 ml di etanolo, filtrato su gooch e lavato con 1 ml di etanolo. Il prodotto è cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa \geq 50%

Analisi elementare **3b**

Calcolata: C 72,65%; H 5,24%; N 9,97%.

Trovata: C 72,47%; H 5,18%; N 10,05%.

Ru(bpza)Cl(PPh₃)₂ 4

Il complesso è ottenuto modificando un metodo riportato in letteratura^{xvi}.

Ad una soluzione di acido bis(pirazolil)acetico, Hbpza, (200 mg, 1,04 mmol) in THF (25 ml) è aggiunto potassio tert- butossido, KOt-bu, (117 mg, 1,04 mmol). La miscela è lasciata a reagire per un'ora a temperatura ambiente. La formazione di un precipitato bianco indica la presenza del potassio carbossilato. È aggiunto, quindi, 1g (1,04mmol) di RuCl₂(PPh₃)₃ e lasciata reagire per altri 30 min a temperatura ambiente. Durante la reazione, il colore della soluzione può passare da marrone scuro a verde. Il solvente è rimosso a pressione ridotta e il residuo è ripreso con acqua degassata (20 ml). La soluzione è filtrata su gooch e il solido ottenuto è lavato con un'aliquota di 20 ml di acqua degassata e poi con dietil etere (2 x 20 ml). Infine, il prodotto di color verde pistacchio è essiccato sottovuoto.

Resa 86%

Ru(bpza)Cl(PPh₃)P(OMe)₃ 5

Si pongono 400 mg (0,436 mmol) di Ru(bpza)Cl(PPh₃)₂ in un pallone a tre colli con 25 ml di benzene e 0,062 ml (0,523 mmol) di trimetossi fosfito. La miscela è portata a ricadere per 1 h, in atmosfera di azoto. Quindi, lasciato a raffreddare a temperatura ambiente la soluzione, si allontana il solvente a pressione ridotta e si riprende il residuo con 5 ml di dietil etere. Il precipitato giallo-verde formatosi è filtrato su gooch e cristallizzato da cloruro di metilene ed etere.

Resa ≥ 80%

Ru(bdmpza)Cl(PPh₃)₂ 6

La reazione dell' acido bis (3,5-dimetil pirazol-1-il) acetico , Hbdmpza, (248 mg, 1 mmol) è condotta in THF (25 ml) con potassio tert- butossido, KOt-bu, (112 mg, 1 mmol) e

$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$ (953 mg, 0,99 mmol), seguendo la stessa metodologia usata per sintetizzare $\text{Ru}(\text{bpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, e così si ottiene un solido microcristallino verde.

Resa 91%

$\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ 7

Si pongono 400 mg (0,316 mmol) di $\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ in un pallone a tre colli con 25 ml di benzene e 0,045 ml (0,379 mmol) di trimetossi fosfito. La miscela è portata a ricadere per 2h, in atmosfera di azoto. Quindi, lasciato raffreddare a temperatura ambiente la soluzione, si allontana il solvente a pressione ridotta e si riprende il residuo con 5 ml di dietil etere. Il precipitato giallo-verde si separa per filtrazione su gooch e il solido è seccato sottovuoto.

Resa \geq 90%

Analisi elementare

Calcolato: C 51,46%; H 5,10%; N 7,27%.

Trovato: C 51,31%; H 5,19%; N 7,16%

$[\text{Ru}(\text{bpza})\{(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CN}_2\}(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ 8b

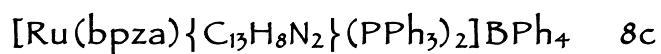
In un pallone a tre colli si aggiungono 300 mg (0,327 mmol) di $\text{Ru}(\text{bpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, 204 mg (0,982 mmol) di $(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CN}_2$ e 224 mg (0,655 mmol) di sodio tetrafenilborato. La miscela, sciolta in 4 ml di etanolo e 8 ml di cloruro di metilene, è lasciata a reagire per 24 h in atmosfera di azoto. Allontanato il solvente, si riprende il prodotto grezzo con 1 ml di etanolo. Quindi, si filtra su gooch e il solido verde – oliva è cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa \geq 75%

Analisi elementare

Calcolato: C 73,26%; H 5,17%; N 6,25%.

Trovato: C 73,06%; H 5,08%; N 6,13%.



In un pallone a tre colli si aggiungono 100 mg (0,109 mmol) di $\text{Ru}(\text{bpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, 65 mg (0,327 mmol) di diazofluorene e 224 mg (0,218 mmol) di sodio tetrafenilborato. La miscela, sciolta in 3 ml di etanolo e 6 ml di cloruro di metilene, è lasciata a reagire per 24 h, in atmosfera di azoto. Allontanato il solvente, si riprende il prodotto grezzo con 1 ml di etanolo. Quindi, si filtra su gooch e il solido verde – oliva è cristallizzato da diclorometano ed etanolo.

Resa \geq 90%

Analisi elementare

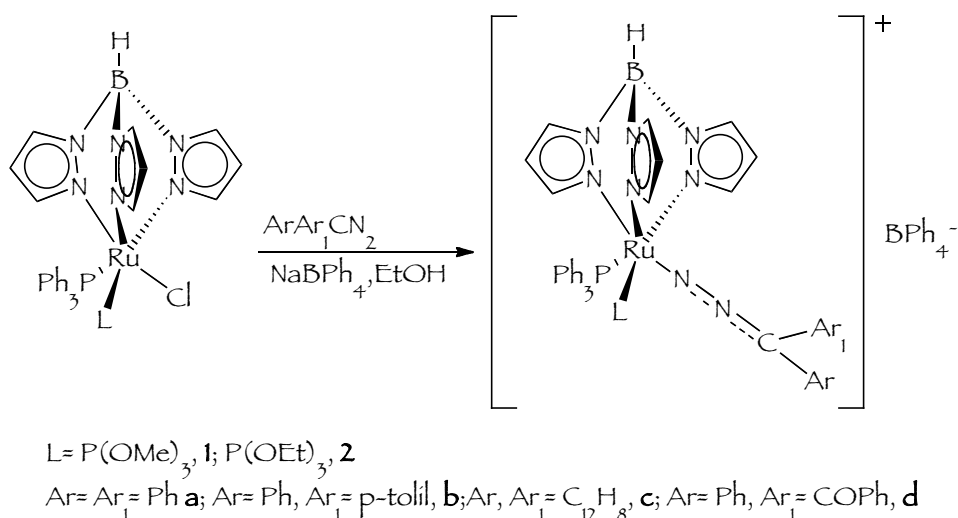
Calcolato: C 73,24%; H 4,93%; N 6,33%.

Trovato: C 73,37%; H 4,84%; N 6,25%.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Tris(pirazolil)borato complessi

I tris(pirazolil)borato complessi $[\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)\text{L}]$ reagiscono con un eccesso di diazoalcano ArAr_1CN_2 in presenza di NaBPh_4 per dare i diazoalcano complessi $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{CArAr}_1)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **1,2** che sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati (schema 1).



Schema 1.

La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro con il diazoalcano e formazione del corrispondente "diazo" complesso. È stato osservato che la reazione procede però solo in presenza del sale NaBPh_4 che probabilmente favorisce la sostituzione del cloruro da parte del diazoalcano e porta così al complesso finale (**1,2**). In assenza di sodio tetrafenilborato il cloro complesso di partenza si recupera praticamente inalterato dopo 24 h di reazione a temperatura ambiente.

Diversi diazoalcani sono stati studiati in questa reazione e i risultati ottenuti mostrano che tutti quelli disostituiti reagiscono con il cloro complesso $\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ per dare il corrispondente complesso $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{CArAr}_1)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$.

L'etildiazoacetato $\text{N}_2\text{C}(\text{H})\text{COOEt}$, invece, non dà il corrispondente complesso.

La reazione sembra procedere come con gli altri leganti disostituiti ma in questo caso il solido isolato non contiene il diazoacetato come legante.

Abbiamo anche cercato di capire l'influenza del legante fosfinico nella reazione, in particolare nella stabilità dei diazoalcani complessi. I risultati mostrano che solo i complessi con leganti misti, trifenilfosfina e fosfiti $\text{P}(\text{OR})_3$, permettono di ottenere i corrispondenti diazoalcano complessi $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{CArAr}_1)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ che possono essere isolati e caratterizzati. Il complesso con due trifenilfosfine $\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)_2$, invece, non reagisce con alcun diazoalcano anche in presenza di sodio tetrafenilborato e il cloro complesso di partenza può

essere recuperato inalterato dopo ore di reazione in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$. Anche il complesso con due fosfiti $\text{RuCl}(\text{Tp})[\text{P}(\text{OR})_3]_2$ è stato fatto reagire con un eccesso di diazoalcano in presenza di NaBPh_4 ma neanche in questo caso è stata osservata la formazione di un diazoalcano complesso stabile ed isolabile. Sembra quindi che solo la presenza di una trifenilfosfina e di un fosfito nel frammento $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OR})_3)_2]^+$ permetta di stabilizzare un diazoalcano coordinato.

I nuovi diazoalcani complessi $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{CArAr}_1)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **1**, **2**, sono stati isolati come solidi di colore giallo-arancio stabili all'aria e in soluzioni dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uni-univalenti.

Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta.

In particolare, lo spettro IR mostra una banda di debole intensità tra 2488 e 2463 cm^{-1} attribuito alla ν_{BH} del legante tris(pirazolil)borato (Tp). Nello spettro è inoltre presente una banda di media intensità tra 1936 e 1980 cm^{-1} attribuito alla ν_{N_2} del diazoalcano coordinato al rutenio. Il valore dello stiramento di tale banda suggerisce anche, da un confronto con i dati di letteratura, una coordinazione lineare del gruppo diazo come mostrato nella figura 1.

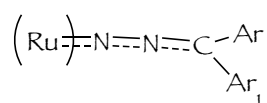


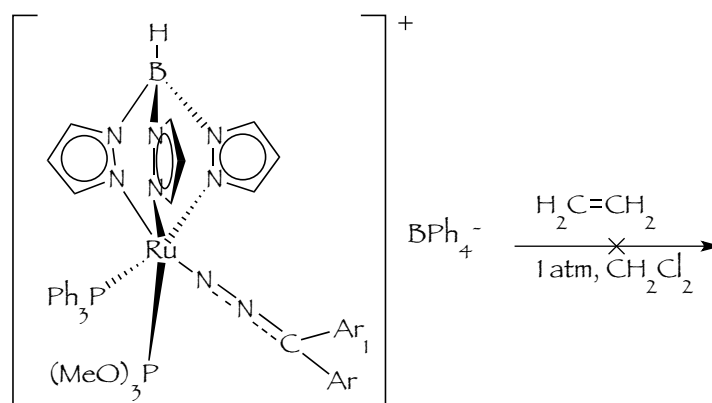
Figura 1.

Lo spettro NMR protonico dei "diazo" complessi **1**, **2**, mostra innanzitutto i segnali caratteristici del legante tris(pirazolil)borato (Tp), dell'anione BPh_4^- e delle fosfine PPh_3 , $\text{P}(\text{OMe})_3$. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei sostituenti del diazoalcano, in particolare si osserva un singoletto a $2,30$ - $2,32\text{ ppm}$ del gruppo metilico del sostituito del p-tolil e un multipletto caratteristico a $8,00$ e $7,20\text{ ppm}$ degli idrogeni del gruppo fluorenilico. Nell'intervallo di temperatura tra $+20$ e $-80\text{ }^\circ\text{C}$ lo spettro NMR del fosforo si presenta come un quartetto AB in accordo con la formulazione proposta.

Può anche essere osservato che nel caso del composto $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{CPhC}(\text{O})\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{BPh}_4$ **1d** lo spettro IR mostra, accanto alla banda ν_{BH} del Tp a 2463 cm^{-1} e a quella ν_{N_2} del diazoalcano a 1954 cm^{-1} , una banda di forte intensità a 1742 cm^{-1} attribuita allo stiramento della banda CO del sostituito acilico confermando così la formulazione proposta per il complesso.

Dei nuovi diazoalcano complessi abbiamo iniziato a studiarne la reattività, in particolare con alcheni e alchini per verificare se una reazione di cicloaddizione sul diazoalcano coordinato poteva aver luogo. Come ricordato nell'introduzione, una reazione 1,3 dipolare del diazoalcano coordinato ed un frammento ciclopentadienilico $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OR})_3$ era stata osservata con l'etilene ed l'acetilene in condizioni blande.

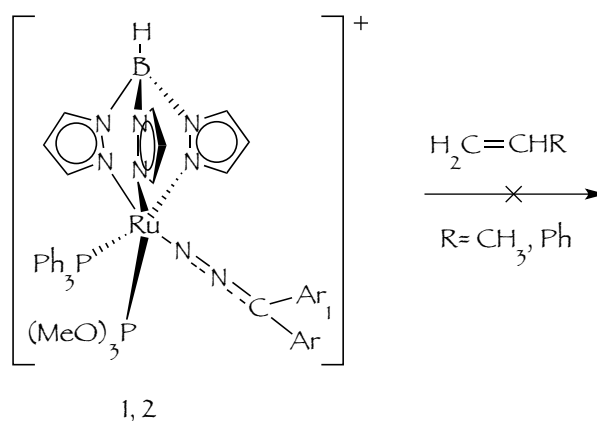
Abbiamo quindi trattato i nuovi diazocomplessi con legante tris(pirazolil)borato del tipo $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{CArAr}_1)(\text{PPh}_3)_2(\text{L})\text{BPh}_4] 1-3$ con etilene ad 1 atm ed osservato che in questo caso nessuna reazione aveva luogo (schema 2).



Schema 2

Questo risultato è piuttosto sorprendente perché i diazoalcano complessi di rutenio con ciclopentadienile o con indene come leganti di supporto reagivano sempre con etilene portando o a 3H-pirazolo complessi formatosi attraverso la reazione di ciclizzazione o alla sostituzione del legante diazo e formazione dell'etilene complesso $\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2$. Il frammento con Tp rende invece il diazoalcano coordinato particolarmente stabile, tanto che non solo non dà ciclizzazione con etilene, ma non viene neanche sostituito da quest'ultimo legante, rimanendo praticamente inalterato.

Abbiamo allora pensato di provare la reazione dei diazoalcano complessi con alcheni sostituiti sia con gruppi elettron- donatori che con gruppi elettron- attrattori. I risultati mostrano che i complessi 1,2 non reagiscono né con propilene né con stirene e il prodotto di partenza è recuperato inalterato anche per reazione con propilene sotto pressione (7 atm).



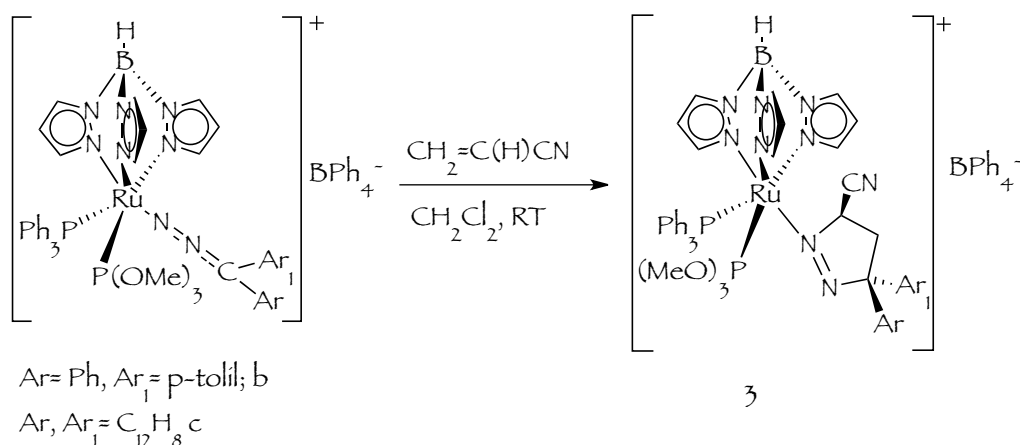
Schema 3

Abbiamo allora tentato la reazione con alcheni contenenti gruppi elettron-attrattori come

l'acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$, l'anidride maleica (**ma**) $\text{CH}=\text{C}(\text{H})\text{CO}(\text{O})\text{CO}$ e il dimetil maleato (**dmm**) $\text{CH}_3\text{OCOC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_3$.

I risultati mostrano che l'acrilonitrile reagisce con i diazoalcano complessi per dare i 3H-

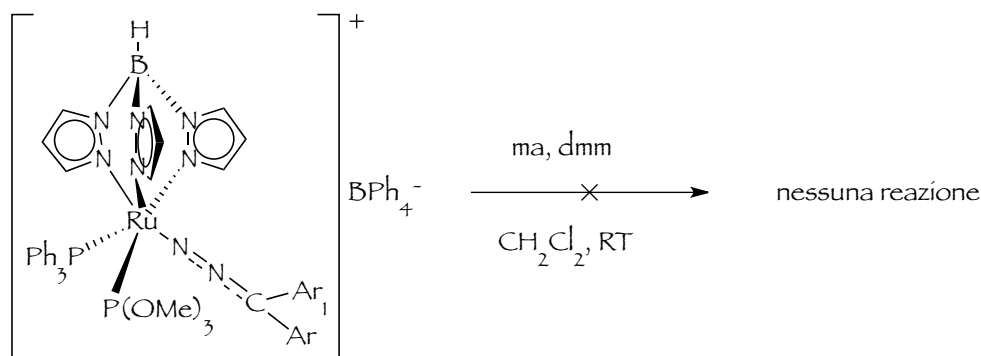
pirazolo derivati $[\text{Ru}(\text{Tp})\{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar})(\text{Ar}_1)\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{BPh}_4$, come mostrato nello schema 4.



Schema 4

La reazione procede con l'addizione 1,3 dipolare dell'acrilonitrile al diazoalcano coordinato portando all'eterociclo 3H-pirazolo che rimane legato al metallo.

Anche l'anidride maleica e il dimetil maleato sono stati fatti reagire con i diazoalcano complessi 1,2, ma in questo caso nessuna reazione è stata osservata. Anche questo fatto è piuttosto sorprendente perché ci si aspettava una reazione di ciclizzazione analoga a quella osservata con l'acrilonitrile perché sia la **ma** che il **dmm** contengono gruppi elettron-attrattori che dovrebbero favorire la reazione di ciclizzazione. L'assenza di reazione in questo caso potrebbe essere però spiegato dall'ingombro sterico dei sostituenti sull'alchene che rendono difficoltosa e lenta la reazione con una molecola di diazoalcano coordinata al metallo.



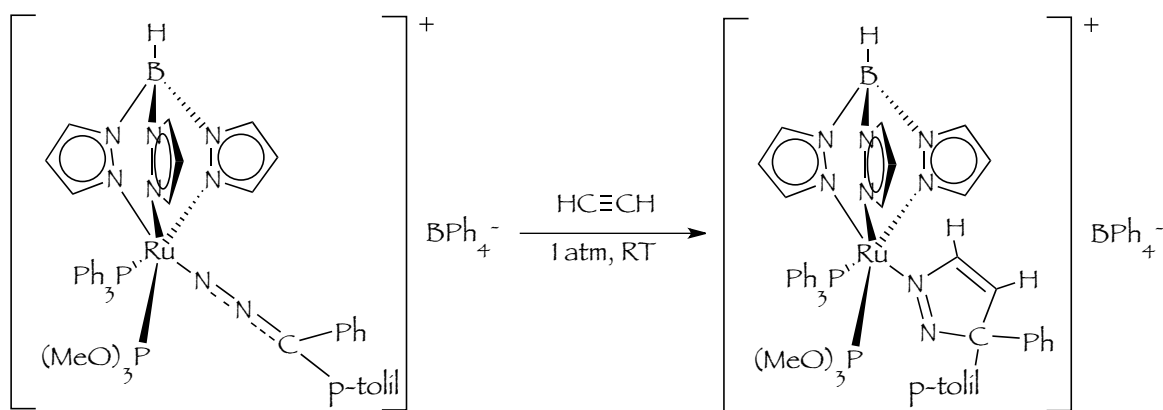
Ar = Ph, Ar₁ = p-tolil;
 Ar, Ar₁ = C₁₂H₈

Schema 5

Possiamo quindi concludere che la molecola di diazoalcano coordinata al frammento $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]^+$ è piuttosto stabile e non viene sostituita dagli alcheni, ma può dar luogo con olefine contenenti un gruppo fortemente elettrone-attrattore come l'acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CN}$, alla reazione di ciclizzazione 1,3 dipolare portando alla formazione di un derivato 3H-pirazolico. Comunque, solo olefine poco ingombrate stericamente e con gruppi elettrone-attrattori possono dar luogo alla reazione di ciclizzazione.

L'etilene, invece, e olefine con gruppi elettrone-attrattori ma molto ingombrate stericamente, non danno luogo a nessuna reazione con i diazoalcano complessi **1**, **2**.

Abbiamo anche esteso gli studi nella reattività dei diazoalcano complessi **1** e **2** all'acetilene $\text{CH}\equiv\text{CH}$ e ad alchini terminali come il fenilacetilene. In condizioni blande (1 atm, 25 °C) l'acetilene reagisce con il diazoalcano complesso $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2(\text{Ph})\text{p-tolil})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{BPh}_4$ con cambiamento di colore della soluzione da giallo-arancio a viola. Sfortunatamente, dalla soluzione non siamo riusciti a separare un prodotto solido ma solo un olio. Lo spettro NMR di tale prodotto di reazione ha comunque mostrato che esso contiene, accanto ad una piccola quantità di diazoalcano complesso precursore, un 3H-pirazolo derivato del tipo $[\text{Ru}(\text{Tp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(\text{p-tolil})\text{CH}=\text{CH}\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3]\text{BPh}_4$ formatosi secondo una reazione di ciclizzazione 1,3-dipolare, come mostrato nello schema 6.



Schema 6.

Lo spettro NMR protonico del prodotto di reazione mostra, a parte i segnali dei leganti ancillari Tp e fosfine, un singoletto del sostituente metilico del p-tolil e due doppietti a 7,87 ppm e 7,73 ppm dei due idrogeni =CH dell'anello eterociclico. Lo spettro NMR del ^{31}P è un quartetto AB in accordo con la presenza di due fosfine magneticamente non equivalenti. Nonostante, quindi, la natura oleosa del prodotto di ciclizzazione i dati dell' ^1H NMR sembrano in accordo con la formulazione proposta per il complesso.

I nuovi 3H- pirazolo complessi

$\text{Ru}(\text{Tp})\{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar})(\text{Ar}_1)\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3[\text{BPh}_4]$ (**3b**, **3c**), 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 analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta. In particolare, lo spettro IR mostra, accanto alla banda di media intensità a 2487- 2482 cm^{-1} dovuto a ν_{BH} del legante Tp, una debole banda a 2240-2235 cm^{-1} attribuita a ν_{CN} del legante 3H-pirazolo. La presenza di questo legante è comunque confermata dagli spettri NMR protonici che mostrano i segnali dei sostituenti Ar e Ar₁ del carbonio C₃, in particolare i due singoletti metilici a 2,29 e 2,27 ppm del gruppo p-tolilico del complesso **3b** mentre per il complesso **3c** i segnali tra 8,02 e 7,00 ppm del fluorene.

Nello spettro sono inoltre presenti due multipletti attribuibili agli idrogeni CH₂ e CH dei due atomi C₄ e C₅ dell'anello eterociclico. Data la presenza di due stereocentri nella molecola, uno sul rutenio e uno sul carbonio C₅, il composto fu isolato come una miscela di due diastereoisomeri, la cui presenza è confermata dagli spettri NMR, in particolare quelli protonici e del ^{31}P . Si osservano due doppietti per i segnali della fosfina P(OMe)₃ nello spettro ^1H NMR e due multipletti per gli idrogeni del gruppo 5-diidro-3H pirazolo.

Nell'intervallo di temperatura tra +20 e -80 °C lo spettro del $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra due multipletti di tipo AB per entrambi i complessi **3c** e **3b**, che sono stati simulati con i parametri riportati nella parte sperimentale e confermano così la formulazione proposta.

Complessi con altri leganti “scorpionato”

I risultati ottenuti con il legante tris(pirazolil)borato (Tp) ci ha spinti ad estendere questi studi ad altri leganti “scorpionato” come il bis(pirazolil)acetato (bpza), il bis(3,5-dimetilpirazolil)acetato (bdmpza) ed l' idrotris(1- benzotriazolil)borato (HB(btz)₃), mostrati nella figura 4.

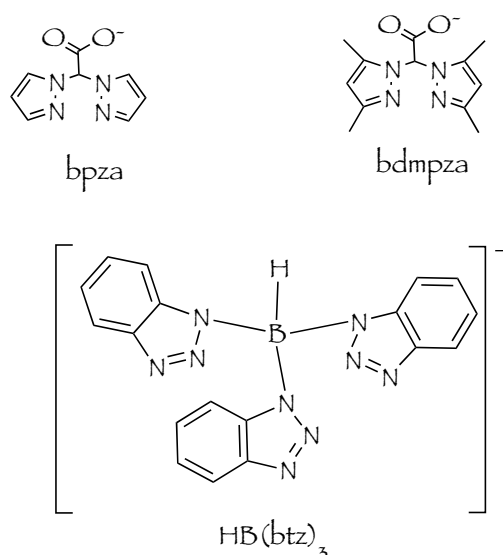


Fig. 4.

Questi leganti, bpza e bdmpza, sono stati preparati seguendo i due metodi riportati in letteratura^{xix, xx} e successivamente usati per preparare i complessi di rutenio con trifenilfosfina del tipo Ru(bpza)Cl (PPh₃)₂ **4** e Ru(bdmpza)Cl (PPh₃)₂ **6**.

Abbiamo anche tentato di preparare il complesso con il tris(benzotriazolil)borato (HB(btz)₃)^{xxv} seguendo il metodo comunemente usato con il tris(pirazolil)borato (Tp) che consiste nel far reagire il dicloro complesso RuCl₂(PPh₃)₃ con il legante HB(btz)₃ in cloruro di metilene come mostrato nello schema 1.

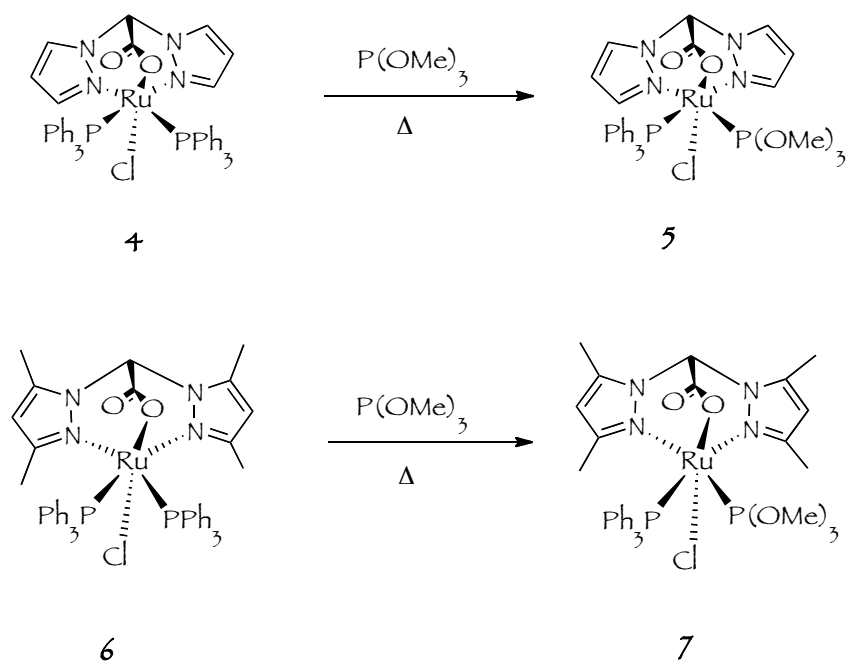


Schema 1

Purtroppo con questo legante non si forma il complesso aspettato analogo a quello con il Tp del tipo RuCl(HB(btz)₃)(PPh₃)₂, ma si ottiene una miscela di prodotti di difficile separazione.

Una volta preparati i due complessi con i bis(pirazolil)acetati (**4** e **6**) abbiamo studiato la reazione di sostituzione con fosfiti per tentare di preparare i complessi con i leganti misti

fosfina- fosfiti. I risultati mostrano che, a riflusso in benzene, entrambi i complessi con pirazolil- acetato reagiscono con $P(OMe)_3$ per dare i complessi “misti” $Ru(bpza)Cl(PPh_3)P(OMe)_3$ **5** e $Ru(bdmpza)Cl(PPh_3)P(OMe)_3$ **7**, che sono stati isolati e caratterizzati, (schema 2).

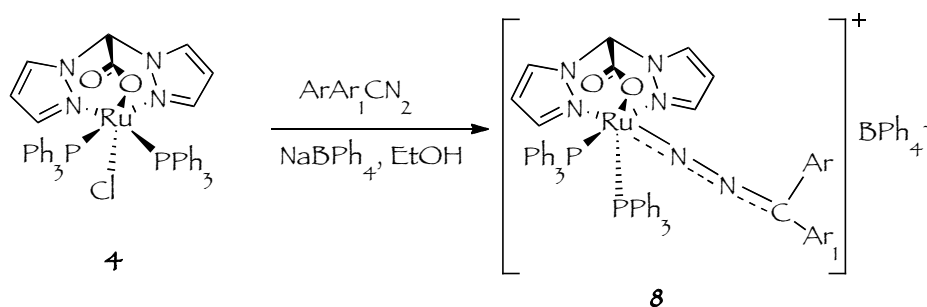


Schema 2

I nuovi complessi con leganti misti **5** e **6** sono stati separati come solidi di colore giallo-verde e caratterizzati in base alle analisi elementari, agli spettri IR ed NMR. In particolare lo spettro IR mostra per entrambi i complessi una banda di forte intensità a 1650 cm^{-1} per il **5** e a 1661 cm^{-1} per il **7** attribuita a ν_{CO} del gruppo acetato. Nello spettro NMR protonico sono presenti i segnali dei fenili, degli idrogeni pirazolici ed il doppietto dei protoni metilici del trimetossifosfito $P(OMe)_3$ questi ultimi intorno a 3,36 ppm e 3,15 ppm nei due composti. Nello spettro del complesso con il legante bis(3,5-dimetilpirazolil)acetato **7** sono presenti i due singoletti a 1,75 ppm e a 2,45 ppm attribuiti ai due gruppi metilici del gruppo pirazolico. Per entrambi i complessi **5** e **7**, lo spettro NMR del ^{31}P appare come un quartetto AB che può essere simulato con i parametri riportati in tabella 1 ed indicante che le due fosfine sono magneticamente non-equivalenti, in accordo con la formulazione proposta.

Dei nuovi complessi con leganti “scorpionato” abbiamo studiato la reazione con i diazoalcani per tentare di preparare i corrispondenti complessi mediante la sostituzione di un legante cloruro. I risultati mostrano che il complesso con due trifenilfosfine come leganti $Ru(bpza)Cl(PPh_3)_2$ **4** reagisce con un eccesso di diazoalcano $ArAr_1CN_2$ per dare i

corrispondenti complessi $[\text{Ru}(\text{bpza})(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}\text{Ar}_1)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ **8** che sono stati isolati e caratterizzati, schema 3.



Schema 3

Anche in questo caso è cruciale la presenza del sale NaBPh_4 , che favorendo la sostituzione del cloro, permette di preparare il diazoalcano complesso con buone rese.

Sorprendentemente, il complesso contenente i leganti misti PPh_3 e $\text{P}(\text{OMe})_3$ $\text{Ru}(\text{bpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ non reagisce con il diazoalcano in presenza di NaBPh_4 e può essere recuperato praticamente inalterato dopo 48h di reazione a temperatura ambiente. Questo risultato è un po' inaspettato ma sembra suggerire che il legante bis(pirazolil)acetato impartisca al frammento di Ru(II) delle proprietà diverse dal Tp. Mentre con il Tp solo i complessi con leganti misti $\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ reagiscono con il diazoalcano per dare i corrispondenti complessi $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}\text{Ar}_1)(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OR})_3]\text{BPh}_4$, con il legante bpza solo i complessi con due trifenilfosfine portano alla formazione dei diazoalcano complessi $[\text{Ru}(\text{bpza})(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}\text{Ar}_1)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ stabili ed isolabili.

Abbiamo studiato anche la reazione dei complessi con il legante bis(3,5-dimetilpirazolil)acetato (bdmpza) con vari diazoalcani, ma in nessun caso abbiamo osservato la formazione di diazoalcano complessi. Infatti, né il complesso con due trifenilfosfine $\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ né quello con leganti misti $\text{Ru}(\text{bdmpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3$ reagiscono con i diazoalcano e i prodotti di partenza si recuperano inalterati. Probabilmente la presenza di due gruppi metilici nei pirazoli rallentano la reazione di sostituzione del cloro impedendo di fatto la sintesi dei diazoalcano complessi. Un solo complesso con il bpza, $\text{Ru}(\text{bpza})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ ha portato quindi al diazoalcano complesso o, quello che è lo stesso, un solo frammento con bpza stabilizza la coordinazione di una molecola di diazoalcano.

I nuovi complessi $[\text{Ru}(\text{bpza})(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}\text{Ar}_1)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ **8** sono stati isolati come solidi di colore verde, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uni-univalenti. La loro caratterizzazione è basata sui valori delle analisi elementari e sui dati IR ed NMR riportati nella tabella 1.

In particolare, lo spettro IR dei complessi $[\text{Ru}(\text{bpza})(\text{N}_2\text{C}(\text{Ar})\text{Ar}_1)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ **8** mostra una banda di media intensità a 1959-1900 cm^{-1} attribuita alla ν_{N_2} del diazoalcano. Nello spettro è anche presente una banda di forte intensità a 1669-1672 cm^{-1} attribuita a ν_{CO} del legante bpza. Il valore della frequenza di stiramento ν_{N_2} (1900-1959 cm^{-1}) suggerisce inoltre una geometria lineare per il legante “diazo” come mostrato in figura 1.

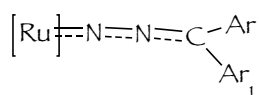


figura 1.

Lo spettro NMR protonico dei complessi **8** mostra i segnali caratteristici del legante bis(pirazolil)acetato, dell'anione BPh_4 e della trifenilfosfina. Inoltre sono presenti i segnali dei sostituenti Ar e Ar_1 del diazoalcano in particolare i segnali degli idrogeni del fluorene in **8c** tra 8,39 e 7,50 ppm e del gruppo p-tolilico in **8b** confermando così la presenza del legante “diazo”.

Lo spettro NMR del ^{31}P è un singoletto tra 35,0 e 34,3 ppm in accordo con la presenza di due fosfine magneticamente equivalenti come ci si aspetta dalla formula proposta per i complessi.

Del complesso con bis(pirazolil)acetato $[\text{Ru}(\text{bpza})\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(\text{p-tolil})\}(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ **8b** abbiamo studiato la reattività con etilene e con l'acrilonitrile per verificare se una reazione di ciclizzazione 1,3-dipolare poteva aver luogo. Purtroppo i risultati mostrano che il complesso con diazoalcano **8b**, non reagisce con l'etilene in condizioni blande (1 atm) e il prodotto di partenza può essere recuperato inalterato dopo 24 h di reazione. Questo comportamento è simile a quello del complesso analogo con Tp ed evidenza che entrambi gli scorpionati Tp e bpza rendono non reattivo con l'etilene il diazoalcano coordinato.

L'acrilonitrile invece reagisce con il complesso **8b** ma dalla miscela di reazione abbiamo recuperato solo prodotti di decomposizione. Con questo legante, quindi, non si osserva la formazione del 3H-pirazolo complesso per ciclizzazione o forse, se si forma, non è stabile. Altri studi saranno quindi necessari per comprendere la reattività dei complessi con il legante bpza.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata realizzata la sintesi dei primi diazoalcano complessi con un legante "scorpionato", il tris(pirazolil)borato. Il legante "diazo" è abbastanza stabile nei complessi ma dà luogo alla reazione di ciclizzazione 1,3-dipolare sia con olefine attivate come l'acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CN}$ sia con l'acetilene $\text{CH}\equiv\text{CH}$ portando ai corrispondenti 3H-pirazolo complessi $\text{TRu}(\text{Tp})\{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar})(\text{Ar}_1)\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3\text{BPh}_4$ e $\text{TRu}(\text{Tp})\{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar})(\text{Ar}_1)\text{CH}_2=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OMe})_3\text{BPh}_4$ rispettivamente.

Anche altri leganti "scorpionato", in particolare il bis(pirazolil)acetato bpza ha permesso di ottenere un diazoalcano complesso di rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{bpza})(\text{N}_2\text{C}(\text{Ar})(\text{Ar}_1))(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ che risulta stabile ed isolabile.