

**UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA**



**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE (ORDINAMENTO EX D.M. 270/2004)  
IN CHIMICA E TECNOLOGIE SOSTENIBILI**

**TESI DI LAUREA**

**SINTESI E REATTIVITÀ DI COMPLESSI  
CARBENICI E VINILIDENICI DI RUTENIO**

**RELATORE: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN**

**CORRELATORE: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI**

**Laureando Gianluca Dottorello**

**Matricola n° 962568**

**ANNO ACCADEMICO 2013/2014**

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>1.1 LEGANTI CARBENICI</b>	<b>4</b>
1.1.1 <u>I carbeni di Fischer</u>	<b>6</b>
1.1.2 <u>I carbeni di Schrock</u>	<b>12</b>
1.1.3 <u>I complessi vinilidenici</u>	<b>16</b>
<b>1.2 LEGAME INDENILICO</b>	<b>24</b>
1.2.1 <u>Modi di coordinazione del legante indenilico</u>	<b>24</b>
1.2.2 <u>Effetto dello shift aptotropico nei complessi indenilici</u>	<b>26</b>
<b>1.3 SCOPO DELLA TESI</b>	<b>27</b>
<b>2. PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>28</b>
<b>2.1 REAGENTI</b>	<b>29</b>
<b>2.2 SOLVENTI</b>	<b>29</b>
2.2.1 <u>Metanolo / Etanolo (CH<sub>3</sub>OH / CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)</u>	<b>29</b>
2.2.2 <u>Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</u>	<b>29</b>
2.2.2 <u>Tetraidrofurano (THF)</u>	<b>30</b>
<b>2.3 STRUMENTAZIONE</b>	<b>30</b>
<b>2.4 PREPARAZIONE DEI LEGANTI</b>	<b>31</b>
2.4.1 <u>Diazoalcani</u>	<b>31</b>
2.4.2 <u>Idrazina (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)</u>	<b>32</b>
<b>2.5 PREPARAZIONE DEI COMPLESSI PRECURSORI</b>	<b>33</b>
2.5.1 <u>Sintesi di RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub></u>	<b>33</b>
2.5.2 <u>Sintesi di RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></u>	<b>33</b>
2.5.3 <u>Sintesi di RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>2</sub>)[P(OEt)<sub>3</sub>]</u>	<b>34</b>
<b>2.6 SINTESI DI NUOVI COMPLESSI</b>	<b>34</b>
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONI</b>	<b>42</b>
<b>3.1 VINILIDENE COMPLESSI</b>	<b>43</b>
<b>3.2 PREPARAZIONE E REATTIVITA' DI DIAZOALCANI COMPLESSI</b>	<b>56</b>
<b>3.3 CONCLUSIONI</b>	<b>61</b>
<b>4. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>63</b>

## **1. INTRODUZIONE**

## 1.1 LEGANTI CARBENICI

Negli ultimi anni si è assistito ad un notevole interesse per la chimica dei composti contenenti un legame multiplo metallo carbonio. Tra questi, i più studiati sono i complessi carbenici  $L_nM=CR_2$  caratterizzati da una geometria trigonale planare per l'atomo di carbonio e da un formale doppio legame  $M=C$ .

I carbeni sono composti organici neutri di formula generale  $:CR_2$  in cui l'atomo di carbonio è insaturo elettronicamente. La reattività di questi composti nasce proprio da questa insaturazione: i carbeni sono raramente stabili allo stato libero in quanto il carbonio carbenico, avendo solamente sei elettroni di valenza, tende a completare l'ottetto, raggiungendo in questo modo una configurazione elettronica più stabile. Per esempio, il metilene  $:CH_2$  è una specie intermedia transiente che reagisce con una enorme varietà di composti organici, compresi gli alcani.

A seconda del tipo di ibridazione dell'atomo di carbonio, i carbeni possono assumere una geometria lineare o planare trigonale. L'ibridazione  $sp$  del carbonio carbenico, conferisce alla molecola una geometria lineare con due orbitali di tipo  $p_\pi$  di non legame (orbitali  $p_x$  e  $p_y$ ) degeneri, disposti a  $90^\circ$  tra loro ed entrambi perpendicolari all'asse della molecola.

La geometria trigonale planare viene invece adottata quando l'atomo di carbonio è ibridato  $sp^2$ . In questo caso, perpendicolare al piano trigonale della molecola, rimane un orbitale di tipo  $p_\pi$  che non ha partecipato al processo di ibridazione.

Nella transizione da una ibridazione di tipo  $sp$  ad una ibridazione di tipo  $sp^2$ , il livello energetico di un orbitale di tipo  $p_\pi$  rimane invariato, mentre l'altro orbitale diventa di tipo  $sp^2$  (orbitale  $\sigma$ ), venendo così stabilizzato energeticamente in quanto, a seguito dell'ibridazione, acquisisce parziale carattere  $s$  (Figura 1.1). La maggior parte dei carbeni possiedono l'atomo di carbonio ibridato  $sp^2$ , mentre quelli con geometria lineare sono piuttosto rari.

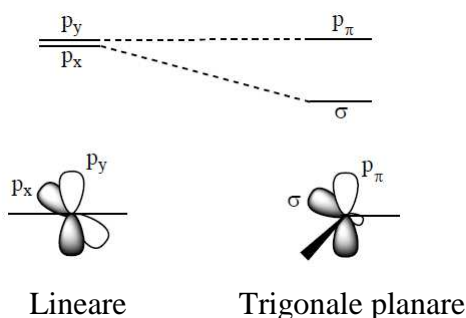
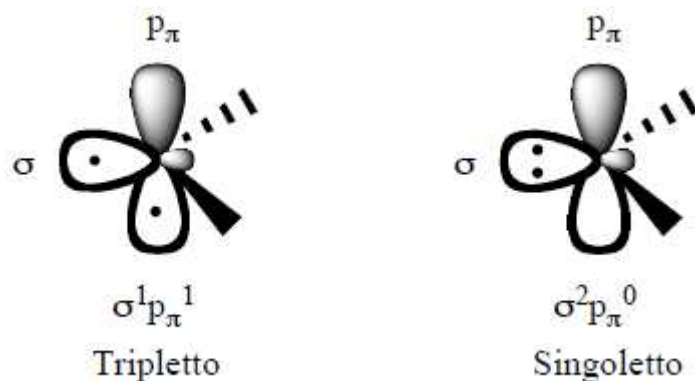


Figura 1.1

Sono possibili due configurazioni elettroniche per il carbonio carbenico (Figura 1.2): uno stato di tripletto in cui i due elettroni di non legame occupano due orbitali diversi con spin paralleli ( $\sigma^1 p_\pi^1$ ), e uno stato fondamentale di singoletto in cui i due elettroni di non legame sono accoppiati con spin antiparalleli nell'orbitale  $\sigma$  a più bassa energia ( $\sigma^2 p_\pi^0$ )<sup>1</sup>.



**Figura 1.2**

Le proprietà e la reattività dei carbeni sono determinate dalla molteplicità di spin dello stato fondamentale<sup>2</sup>. I carbeni "singoletto" che hanno la caratteristica di avere contemporaneamente un orbitale pieno e un orbitale vuoto, manifestano un comportamento ambifilico. I carbeni "tripletto", invece, possono essere considerati come dei diradicali in quanto possiedono due elettroni spaiati. La molteplicità di spin dello stato fondamentale dipende dalla differenza in energia fra l'orbitale  $\sigma$  e l'orbitale  $p_\pi$ . Una differenza di energia superiore a 2 eV è sufficiente per stabilizzare lo stato fondamentale di singoletto e gli elettroni vengono accoppiati nell'orbitale  $\sigma$  a più bassa energia. Una differenza di energia inferiore a 1,5 eV stabilizza invece uno stato fondamentale di tripletto: in questo caso l'energia di accoppiamento è più alta della differenza in energia fra gli orbitali  $\sigma$  e  $p_\pi$  e i due elettroni vanno ad occupare entrambi gli orbitali.

È stato dimostrato che i sostituenti sull'atomo di carbonio carbenico influenzano le energie degli orbitali  $\sigma$  e  $p_\pi$  e quindi anche la molteplicità di spin dello stato fondamentale<sup>3</sup>. Sostituenti elettron attrattori stabilizzano per effetto induttivo l'orbitale  $\sigma$  aumentandone il carattere s e mantengono inalterato il livello energetico dell'orbitale  $p_\pi$ . Ne deriva che i sostituenti elettron attrattori inducono un aumento del gap energetico fra gli orbitali  $\sigma$  e  $p_\pi$  favorendo così lo stato di singoletto. I sostituenti elettron donatori, invece, inducono una riduzione del gap energetico, favorendo lo stato di tripletto.

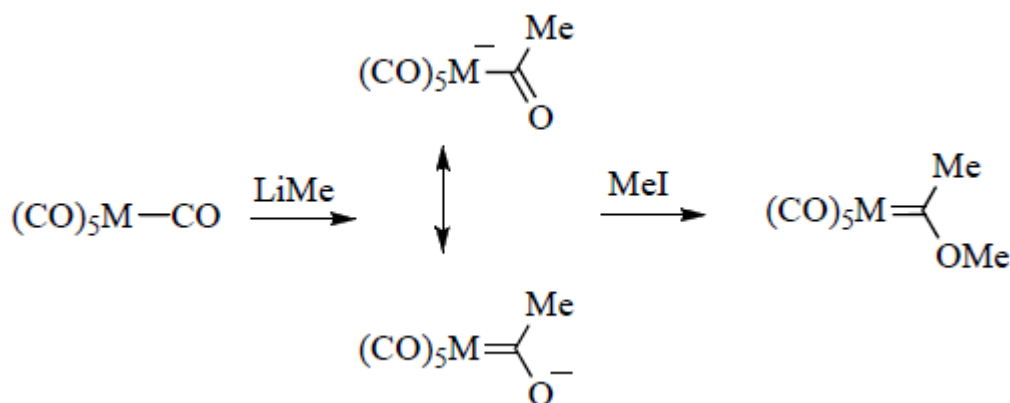
Oltre agli effetti induttivi, anche gli effetti mesomerici svolgono un ruolo significativo. Quando il carbonio carbenico è legato a gruppi elettron attrattori come COR, CN, CF<sub>3</sub>, BR<sub>2</sub> o SiR<sub>3</sub>, è favorito

lo stato di tripletto. Viceversa, se l'atomo di carbonio è legato a gruppi  $\pi$ -donatori come N, O, P, S o alogeni, l'energia dell'orbitale  $p_\pi$  aumenta, venendo così favorito lo stato di singoletto.

Sulla base della molteplicità di spin dello stato fondamentale del carbonio carbenico, esistono diverse modalità con cui il frammento carbenico si coordina ad un centro metallico. In questo contesto, vengono distinti i carbeni di Fischer dai carbeni di Schrock.

### 1.1.1. I carbeni di Fischer

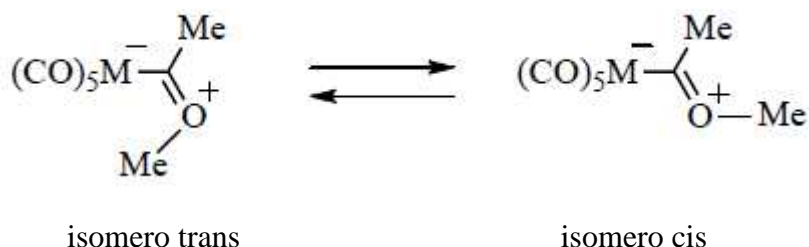
Il primo esempio di complesso metallico avente il carbene di Fischer come legante fu sintetizzato nel 1964 (Schema 1.1) <sup>(4) (5) (6)</sup>. La sintesi prevede l'impiego di un complesso esacarbonile come  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  o  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , il quale subisce l'attacco nucleofilo da parte di  $\text{LiCH}_3$  su uno dei leganti carbonili, portando alla formazione di un complesso acilico. Il carbonio del gruppo acetile riceve la retrodonazione  $\pi$  da parte del centro metallico. Mediante la retrodonazione, aumenta l'ordine di legame metallo-carbonio e diminuisce quello del legame carbonio-ossigeno. Inoltre, la  $\pi$ -retrodonazione comporta una localizzazione della carica negativa sull'atomo di ossigeno che può subire, di conseguenza, l'attacco elettrofilo da parte di un alogenuro alchilico come  $\text{CH}_3\text{I}$ :



**Schema 1.1**

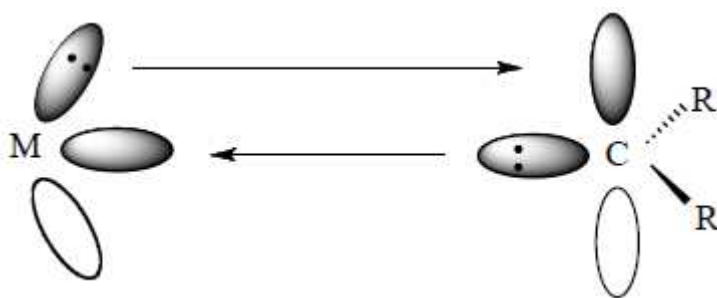
Il sostituito metossilico, OMe, contribuisce alla stabilizzazione del frammento carbenico attraverso la  $\pi$ -donazione sull'orbitale  $p_\pi$  del carbonio di uno dei doppietti elettronici presenti sull'atomo di ossigeno. Studi condotti mediante analisi all'NMR hanno evidenziato il fatto che esiste un parziale impedimento nella rotazione intorno al legame C-O. Per esempio, gli isomeri cis e trans dei metossimetil carbeni sono rapidamente interconvertibili a temperatura ambiente (Schema 1.2),

mentre a temperature inferiori a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  la rotazione intorno al legame C-O è impedita confermando il fatto che ci sia una componente di doppio legame tra il carbonio carbenico e l'ossigeno del gruppo metossi <sup>(4)(7)</sup>:



**Schema 1.2**

I carbeni di Fischer si trovano nello stato di singoletto in cui i due elettroni di non legame sono appaiati nell'orbitale  $\sigma$  del carbonio carbenico. Il legame che il carbene nello stato di singoletto forma con il centro metallico è composto da due componenti interdipendenti (Figura 1.2): (a) una sovrapposizione dell'orbitale  $\sigma$  pieno del carbonio carbenico con un orbitale accettore vuoto di tipo  $\sigma$  dell'atomo metallico e (b) una retrodonazione risultante da una seconda sovrapposizione di un orbitale  $d_{\pi}$  pieno del metallo con l'orbitale  $p_{\pi}$  vuoto presente sull'atomo di carbonio del carbene.



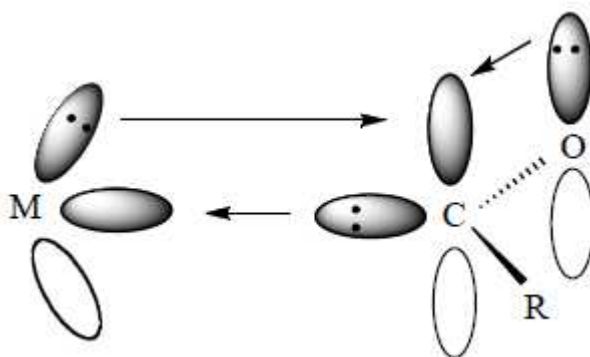
**Figura 1.3**

Nei complessi avente come legante un carbene di Fischer, questo tipo di retrodonazione è poco significativa. Questo fatto conferisce al carbonio carbenico un carattere elettrofilico in quanto la  $\sigma$ -donazione  $\text{C}\rightarrow\text{M}$  è solo parzialmente compensata dalla  $\pi$ -retrodonazione  $\text{M}\rightarrow\text{C}$ . I principali fattori responsabili del scarso contributo della retrodonazione al legame metallo-carbonio sono tre:

- 1) I complessi carbenici di Fischer sono caratteristici di metalli a bassi stati di ossidazione che si trovano nella parte centrale e nella parte destra della serie di transizione. L'alta elettronegatività

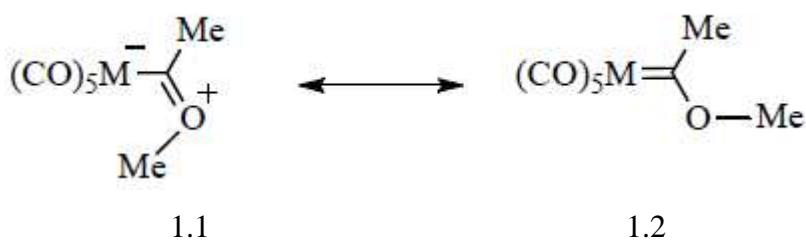
di questi centri metallici, e quindi la loro grande capacità di attrarre densità elettronica, è responsabile della poca retrodonazione in quanto gli elettroni tendono a rimanere sul centro metallico piuttosto che essere trasferiti sul carbonio del carbene. Né deriva che i carbeni di Fischer sono caratterizzati da un carbonio carbenico povero di elettroni e quindi potenzialmente soggetto ad attacchi nucleofili. Nei complessi aventi come legante un carbene di Fischer, il metallo si comporta principalmente da  $\sigma$ -accettore, essendo scarsa o talvolta inesistente la  $\pi$ -retrodonazione sull'orbitale  $p_\pi$  del carbonio carbenico.

- 2) Questi complessi hanno come leganti ancillari gruppi  $\pi$ -accettori come il CO. I leganti  $\pi$ -accettori, oltre a drenare densità elettronica dal centro metallico, stabilizzano gli orbitali  $d_\pi$  del metallo diminuendo in questo modo il loro grado di sovrapposizione con l'orbitale  $p_\pi$  del carbonio carbenico e quindi il grado di retrodonazione dal centro metallico al carbonio del carbene.
- 3) Il carbonio carbenico ha come sostituenti dei gruppi  $\pi$ -donatori come  $-\text{OMe}$  oppure  $-\text{NMe}_2$ . Vi è una sorta di competizione per la retrodonazione sull'orbitale  $p_\pi$  del carbonio carbenico fra il doppietto elettronico presente in uno degli orbitale p del sostituito  $\pi$ -donatore (come ad esempio il gruppo  $-\text{OR}$ ) e quello presente in un orbitale di simmetria  $\pi$  del centro metallico (Figura 1.4).



**Figura 1.4**

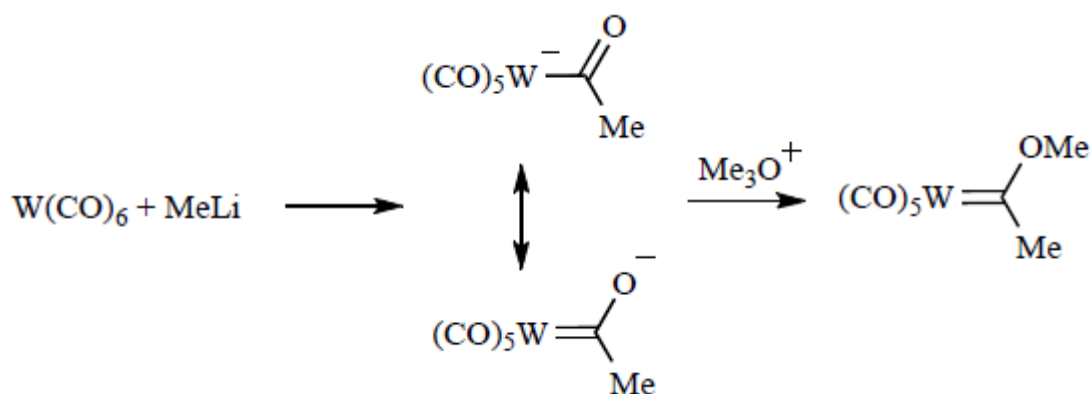
Tale competizione viene descritta attraverso le seguenti forme di risonanza:





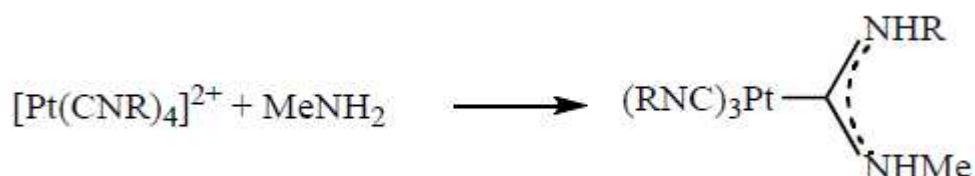
Studi di diffrazione ai raggi X hanno evidenziato che la struttura reale del complesso carbenico è maggiormente rappresentata dalla forma di risonanza 1.1 confermando che la natura di doppio legame è più marcata fra il carbonio e l'ossigeno rispetto a quanto lo sia fra il centro metallico e il carbonio carbenico. Nei complessi aventi come legante un carbene di Fischer, l'ordine di legame del legame M-C è quindi inferiore a 2, a causa del forte contributo della forma di risonanza 1.1.

**Preparazione** Uno dei metodi più impiegati per la sintesi di carbeni di Fischer prevede dapprima la formazione di un complesso acilico attraverso un attacco nucleofilo su un legante CO. L'acile subisce successivamente un attacco elettrofilo sull'ossigeno carbonilico portando alla formazione del carbene finale (Schema 1.3).



**Schema 1.3**

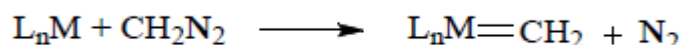
Gli isonitrili sono molto suscettibili all'attacco nucleofilo. Si ottengono in questo modo complessi carbenici altamente stabilizzati per la presenza di due sostituenti  $\pi$ -donatori sul carbonio carbenico (Schema 1.4) <sup>(4)(8)</sup>.



**Schema 1.4**

Lo Schema 1.4 riporta la sintesi di complessi carbenici noti come NAC. Ciascun gruppo amminico contribuisce alla stabilizzazione del frammento carbenico attraverso la  $\pi$ -donazione sull'orbitale  $p_\pi$  del carbonio del doppietto elettronico presente sull'atomo di azoto.

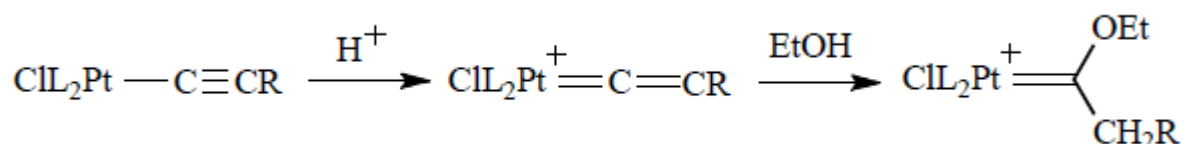
Un altro modo per ottenere complessi carbenici prevede l'impiego di diazoalcani (Schema 1.5):



**Schema 1.5**

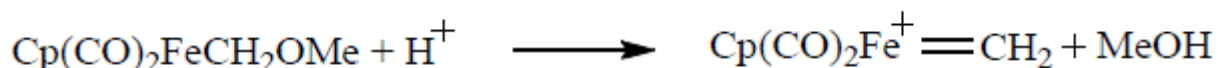
L'eliminazione di azoto dalla molecola di diazoalcano porta alla formazione di una specie carbenica che successivamente si coordina al centro metallico. In questo caso, il frammento  $L_nM$  deve essere in grado di accettare un ulteriore doppietto elettronico. Il composto di partenza deve essere quindi un complesso insaturo elettronicamente oppure avere nella sfera di coordinazione un legante labile nella reazione di sostituzione.

I complessi acetilenici reagiscono con acidi in soluzione alcolica per dare un complesso vinilidenico intermedio <sup>(4)</sup> <sup>(9)</sup>. Quest'ultimo subisce l'attacco elettrofilo ad opera dell'alcol sul carbonio  $\beta$  (Schema 1.6):



**Schema 1.6**

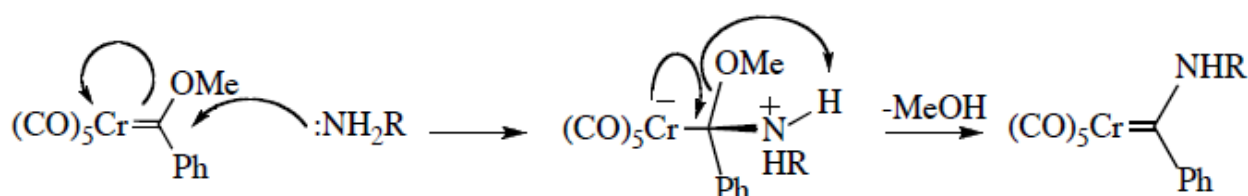
La strategia alternativa di sintesi all'attacco nucleofilo su un legante insaturo consiste nell'attacco elettrofilo con l'eliminazione di un frammento del legante (Schema 1.7):



**Schema 1.7**

Come mostrato nello Schema 1.7, la protonazione dell'ossigeno del gruppo metossilico, favorisce l'eliminazione di metanolo e la formazione del carbene. In questo complesso carbenico, il carbonio non presenta sostituenti  $\pi$ -donatori; tuttavia, il centro metallico è carico positivamente e ciò fa diminuire il grado di retrodonazione.

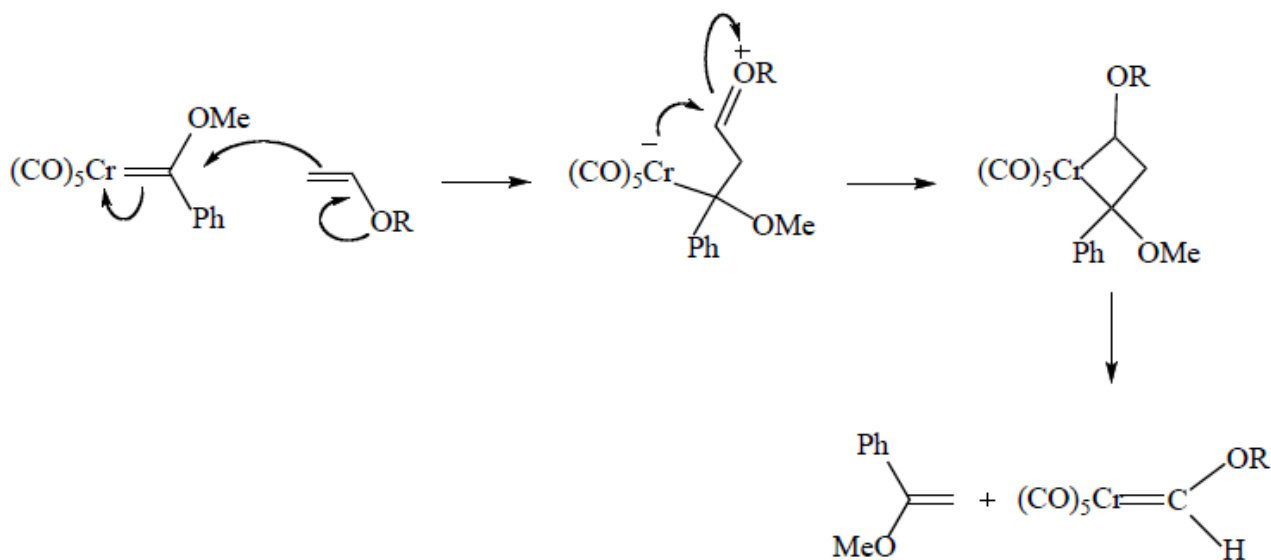
**Reattività** I complessi carbenici di Fischer subiscono facilmente l'attacco nucleofilo sul carbonio carbenico. Lo Schema 1.8 riporta l'attacco nucleofilo di un'ammina su un metossicarbene, portando alla formazione un intermedio zwitterionico <sup>(4)</sup> <sup>(10)</sup>. La perdita successiva di metanolo porta alla formazione dell'amminocarbene:



**Schema 1.8**

La *driving force* del processo è la maggior stabilità dell'amminocarbene rispetto al metossicarbene, in quanto il gruppo -NHR è un  $\pi$ -donatore più efficiente del gruppo -OMe. L'atomo di azoto infatti è meno elettronegativo rispetto all'atomo di ossigeno e quindi ha maggior tendenza a donare il suo doppietto elettronico all'orbitale  $p_\pi$  del carbonio carbenico.

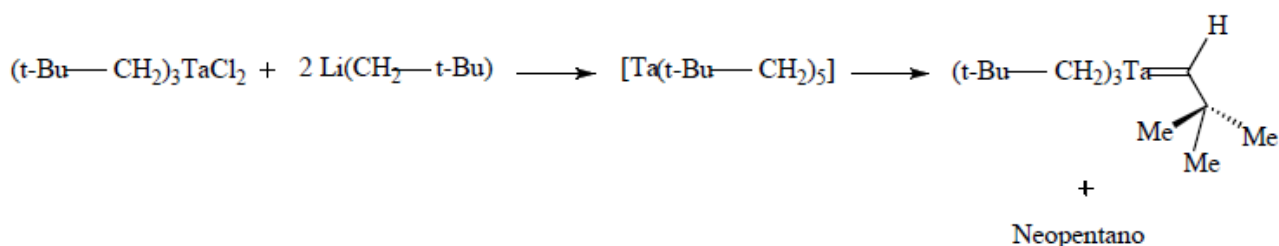
L'attacco nucleofilo può essere portato da un estere vinilico e quindi da un carbonio olefinico <sup>(4)</sup> <sup>(11)</sup>. In questo caso, si forma un intermedio che poi ciclizza dando una struttura metallociclopropanica che successivamente riarrangia portando alla formazione di un complesso carbenico e di un alchene (Schema 1.9). La formazione dell'intermedio metallociclopropanico è lo stadio chiave del processo di metatesi delle olefine:



**Schema 1.9**

### 1.1.2 I carbeni di Schrock

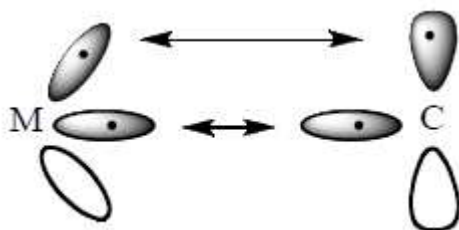
La sintesi del primo complesso carbenico di Schrock, risale al 1973. La reazione procede attraverso la sostituzione nucleofila di due leganti cloruro di un complesso di tantalio con due gruppi neopentilici. Il complesso alchilico  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{-t-Bu})_5$  così ottenuto è instabile e subisce una reazione di  $\alpha$ -idruro eliminazione con formazione del complesso carbenico finale (Schema 1.10) <sup>(4) (12) (13)</sup>.



**Schema 1.10**

L'instabilità dell'intermedio è attribuibile all'ingombro sterico del gruppo neopentilico. Il complesso alchilico  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{-t-Bu})_5$  tende perciò a risolvere il problema di tipo sterico diminuendo il numero di coordinazione portando alla formazione di un complesso carbenico.

I carbeni di Schrock si trovano nello stato di tripletto in cui i due elettroni di non legame occupano i due orbitali  $\sigma$  e  $p_\pi$  diversi con spin paralleli. Il carbene nello stato di tripletto forma con il centro metallico un legame di tipo  $\sigma$  per sovrapposizione dell'orbitale  $\sigma$  del carbonio carbenico con un orbitale di simmetria  $\sigma$  del metallo, e un legame di tipo  $\pi$  risultante dalla sovrapposizione di un orbitale  $d_\pi$  del metallo con l'orbitale  $p_\pi$  presente sull'atomo di carbonio del carbene (Figura 1.5).



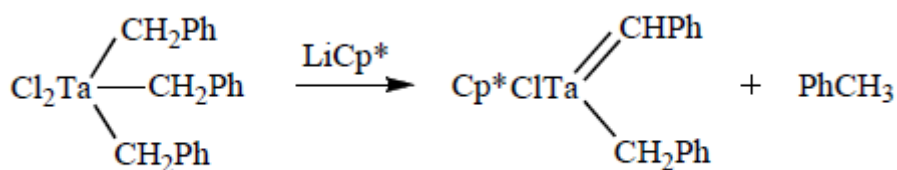
**Figura 1.5**

In ciascuno di questi legami, il carbonio carbenico mette a disposizione un elettrone mentre gli altri due vengono forniti dal centro metallico.

I complessi carbenici di Schrock sono caratteristici di metalli elettropositivi ad alto stato di ossidazione che si trovano sulla parte sinistra della serie di transizione. Questi centri metallici sono quindi in grado di promuovere un'efficiente trasferimento di elettroni al carbonio del carbene. Ne deriva che i carbeni di Schrock sono caratterizzati da un carbonio carbenico ricco di elettroni e quindi potenzialmente soggetto ad attacchi elettrofili. Nei complessi carbenici di Schrock vi è un'efficiente retrodonazione e il legame metallo-carbonio assomiglia ad un doppio legame. I carbeni di Schrock vengono stabilizzati da sostituenti non  $\pi$ -donatori sul carbonio carbenico.

L'aumento di densità elettronica sul carbonio carbenico è promosso dalla presenza di leganti elettron-donatori come lo ione ciclopentadienile o i leganti alchilici.

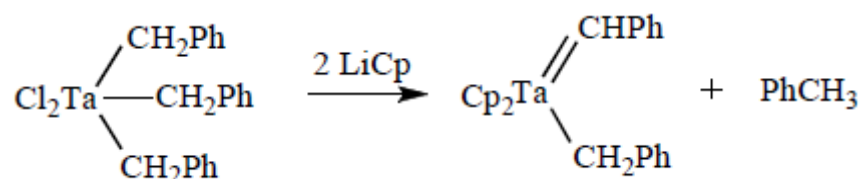
Preparazione Una strategia usata per la sintesi di complessi carbenici di Schrock è la sostituzione di un legante labile con un gruppo elettron-donatore e stericamente ingombrato (Schema 1.10):



**Schema 1.10**

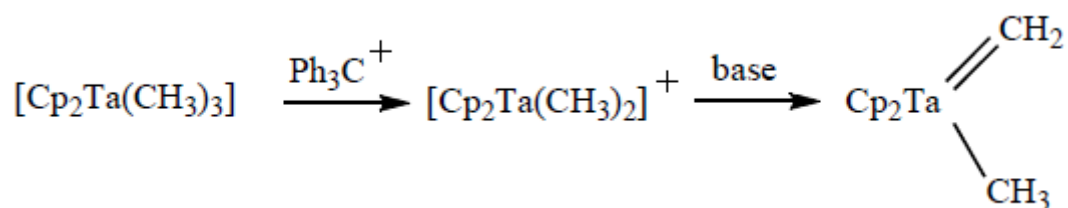
Lo Schema 1.10 mostra la sostituzione di un legante cloruro con l'anione pentametil ciclopentadienuro (Cp\*)<sup>(4) (14)</sup>. La sostituzione con un legante fortemente ingombrato e donatore come il Cp\* destabilizza il complesso, promuovendo così la reazione di  $\alpha$ -eliminazione e quindi la formazione del carbene.

L'anione ciclopentadienuro (Cp) è meno ingombrato rispetto all'anione Cp\*. Di conseguenza, perché venga promossa la reazione di  $\alpha$ -eliminazione è necessaria la sostituzione di entrambi i leganti cloruro (Schema 1.11)<sup>(4) (15)</sup>:



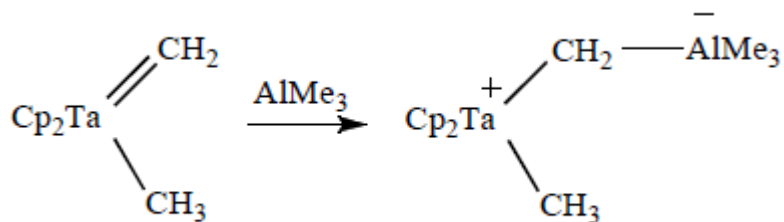
**Schema 1.11**

Il composto  $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CH}_3)_3$  manca dell'ingombro sterico e quindi non ha la tendenza a formare il corrispondente carbene. In questo caso, è necessario l'impiego di un agente demetilante come  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  in grado di estrarre un carbanione metilico. Il complesso cationico così formato subisce una deprotonazione di uno dei gruppi metilici ad opera di una base, formando il carbene (Schema 1.12)<sup>(4) (15)</sup>:



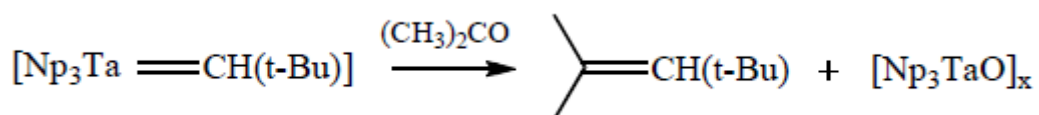
**Schema 1.12**

**Reattività** I complessi carbenici di Schrock subiscono l'attacco elettrofilo sul carbonio carbenico. Lo Schema 1.13 riporta l'attacco elettrofilo di un acido di Lewis come l'alluminio trimetilico  $\text{AlMe}_3$  sul frammento carbenico di un complesso di Tantalio<sup>(4)</sup>:



**Schema 1.13**

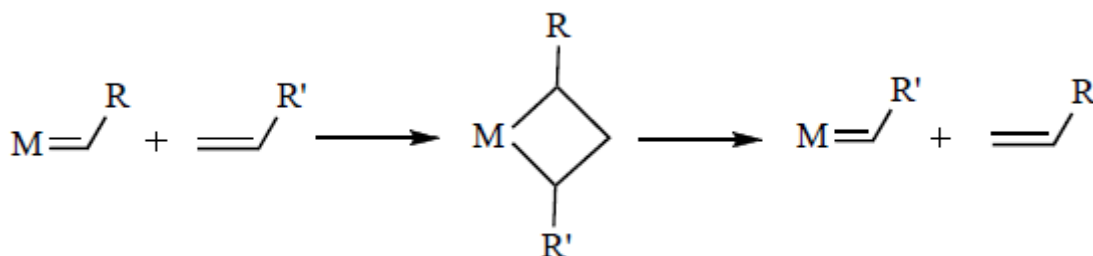
I complessi carbenici di Schrock hanno caratteristiche simili a quelle degli alchilidenefosforani (ilidi di fosforo) e di conseguenza rivestono una particolare importanza nella sintesi di alcheni a partire da aldeidi e chetoni (Schema 1.14) <sup>(4)(16)</sup>:



**Schema 1.14**

Il meccanismo della reazione riportata nello Schema 1.14, simile a quella di Wittig, si ritiene comporti un'addizione nucleofila del carbonio carbenico al carbonile. Il composto  $[\text{Np}_3\text{TaO}]_x$  ha stechiometria imprecisata di tipo polimerico, contenente un doppio legame Ta=O.

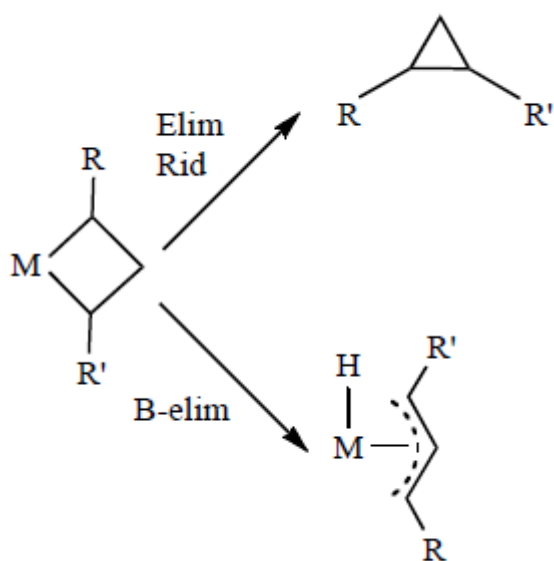
La reazione più importante dei complessi carbenici di Schrock e quella di metatesi delle olefine. L'attacco di un'olefina sul carbonio carbenico porta alla formazione di una struttura ciclopropanica (Schema 1.15):



**Schema 1.15**

Come mostrato nello Schema 1.15, la struttura ciclica può evolversi in diversi modi: essa può rigenerare il complesso carbenico e l'olefina di partenza, oppure può portare alla formazione di una nuova olefina e di un nuovo complesso carbenico.

Esistono altre due possibilità con cui si può evolvere la struttura ciclica (Schema 1.16): essa può subire un processo di eliminazione riduttiva portando alla formazione di una struttura ciclopropanica, oppure può subire una reazione di  $\beta$ -eliminazione con formazione di una struttura idruro-allilica:



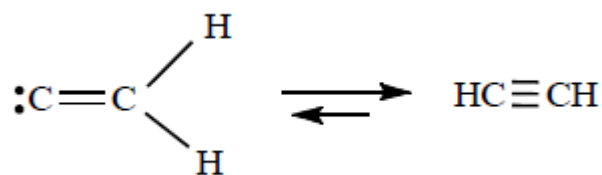
**Schema 1.16**

### **1.1.3 I complessi vinilidenici**

Con il termine vinilideni ci si riferisce ad una serie di composti di natura carbenica, in cui l'atomo di carbonio insaturo è legato ad un altro atomo attraverso un doppio legame  $\text{:C=CR}_2$ .

Il metilidenecarbene,  $\text{:C=CH}_2$ , non è mai stato isolato osservato sperimentalmente in forma libera, in quanto subisce uno shift 1,2 di un protone, portando alla formazione di acetilene (Schema 1.17):

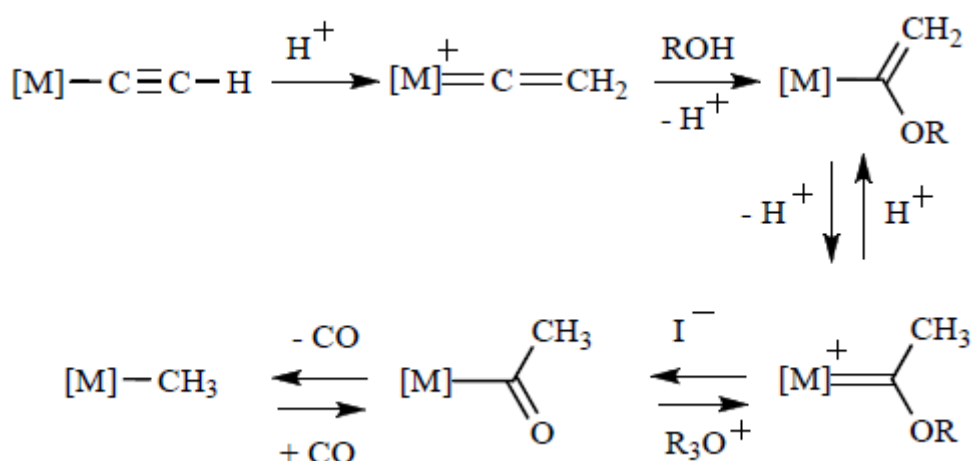




Schema 1.17

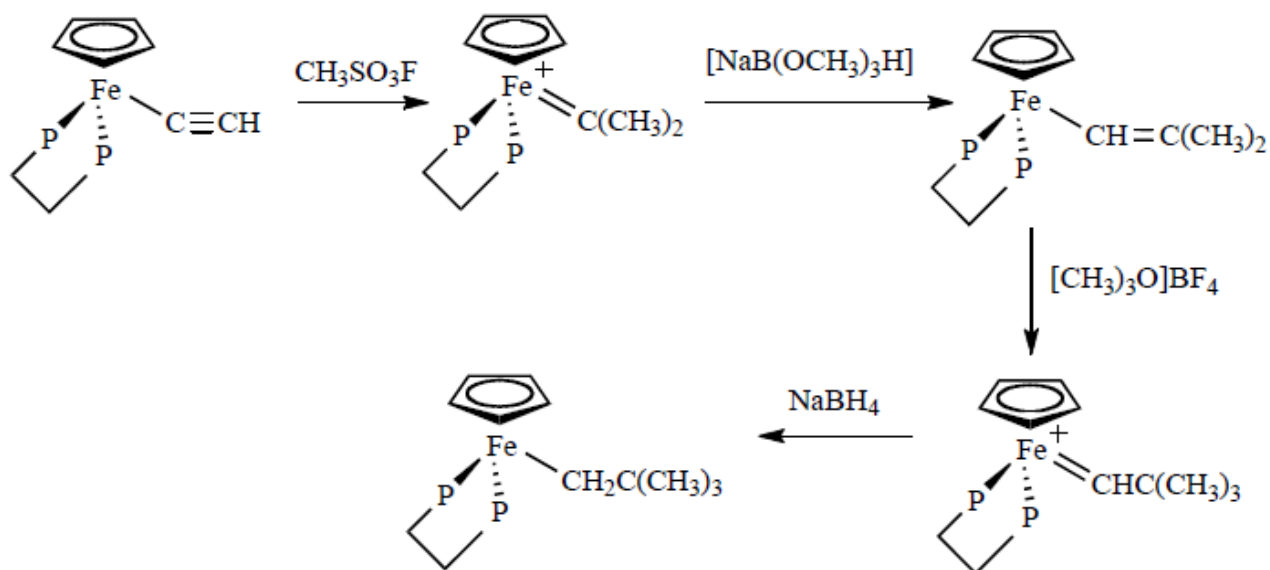
L'equilibrio tautomerico è completamente spostato verso la formazione di acetilene a causa dell'alta reattività della specie vinilidenica e della tendenza del carbonio insaturo a raggiungere una configurazione elettronica più stabile.

Sebbene i vinilideni, allo stato libero, abbiano vita breve, è noto un numero sempre maggiore di composti nei quali essi sono stabilizzati per mezzo di legami con i metalli di transizione. Alcune trasformazioni che avvengono sul legante vinilidenico sono riportate nello Schema 1.18 <sup>(17)(18)</sup>:



Schema 1.18

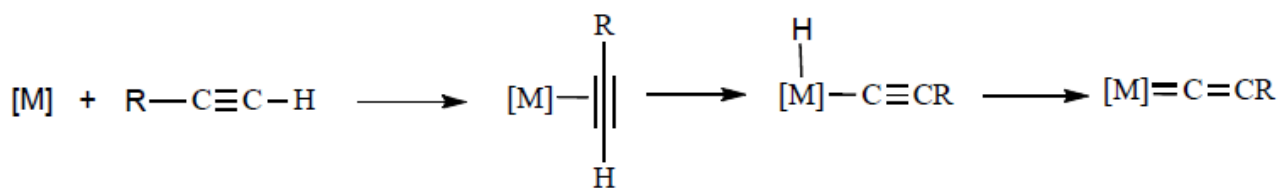
È stato dimostrato da studi effettuati mediante analisi <sup>1</sup>H NMR che la riduzione del legante acetilenico a gruppo neopentilico di un complesso di ferro, avviene attraverso la formazione di un intermedio vinilidenico (Schema 1.19) <sup>(17)(19)</sup>:



**Schema 1.19**

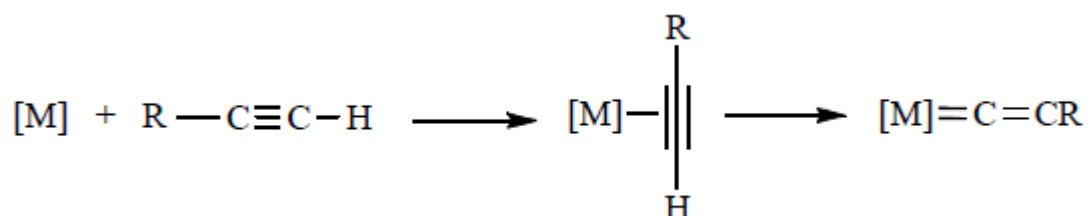
Isomerizzazione degli alchini terminali a vinilidene promossa da metalli di transizione Gli alchini si comportano in modo simile agli alcheni nella coordinazione ad un centro metallico. Esiste una sovrapposizione dell'orbitale  $p_\pi$  pieno dell'alchino con un orbitale di simmetria  $\sigma$  vuoto del metallo e una sovrapposizione dell'orbitale  $\pi^*$  dell'alchino con un orbitale  $d_\pi$  del centro metallico. L'alchino possiede due orbitali  $\pi$  e quindi potenzialmente può donare al centro metallico due doppietti elettronici. Tuttavia centri metallici elettron-ricchi difficilmente accettano la doppia donazione da parte dell'alchino, in modo da evitare che ci sia troppa repulsione tra i doppietti elettronici che vengono donati ed eventuali elettroni presenti sul centro metallico.

Nonostante la potenzialità degli alchini di comportarsi da leganti  $\pi$ , complessi contenenti alchini terminali coordinati *side on* sono piuttosto rari. Molti centri metallici infatti, promuovono la tautomerizzazione degli alchini terminali portando alla formazione del corrispondente complesso vinilidenico. La tautomerizzazione può avvenire in due diversi modi. Il primo prevede l'addizione ossidativa del legame C-H acetilenico sul centro metallico portando alla formazione di un complesso intermedio acetiluro idruro. Il complesso idrurico così formato subisce, dopo sostituzione di un legante ancillare, una reazione di eliminazione riduttiva con formazione del vinilidene complesso: (Schema 1.20):



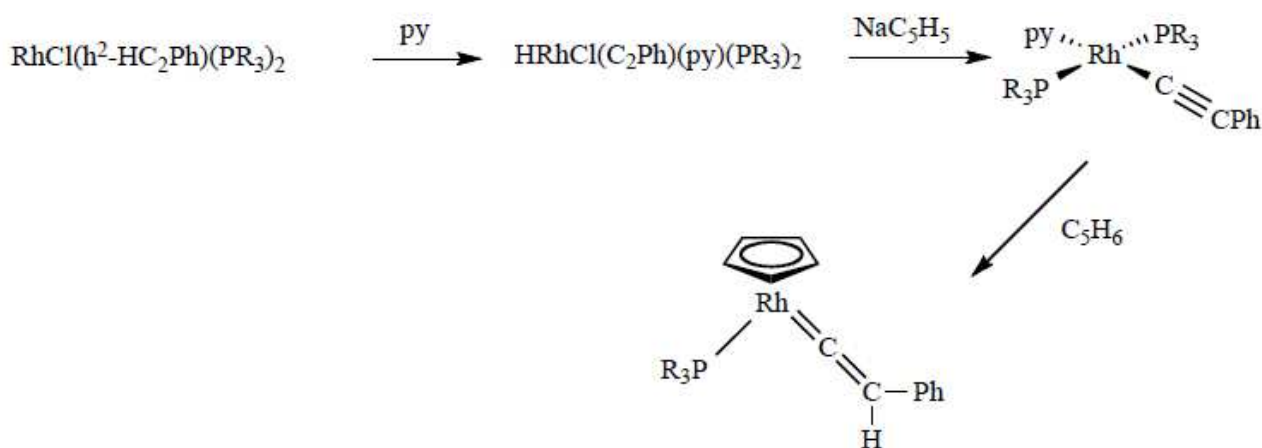
**Schema 1.20**

Alternativamente può avvenire un meccanismo concertato che prevede, dopo coordinazione  $\pi$  dell'alchino, lo shift 1,2 di idrogeno con formazione del corrispondente vinilidene che rimane coordinato al centro metallico (Schema 1.21):



**Schema 1.21**

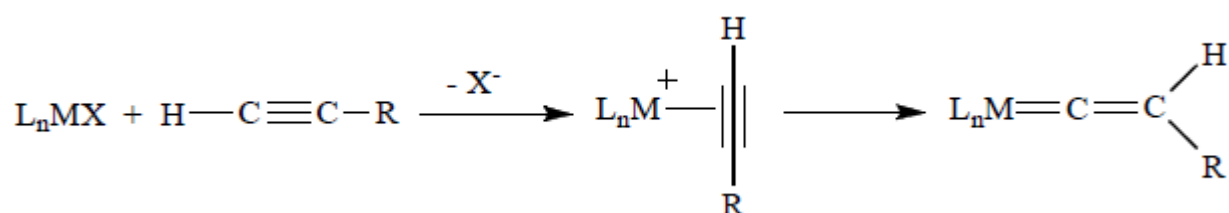
La prova dell'esistenza di un intermedio idruo acetiluro nel processo di tautomerizzazione è stata trovata studiando la reazione del complesso  $RhCl(\eta^2-HC_2Ph)(PR_3)_2$  con piridina. Mediante trattamento con piridina, questo composto di Rh(I) viene convertito nel complesso idruo acetiluro che successivamente riarrangia per trattamento con lo ione ciclopentadienile (Schema 1.22) <sup>(17)</sup> <sup>(20)</sup>:



**Schema 1.22**

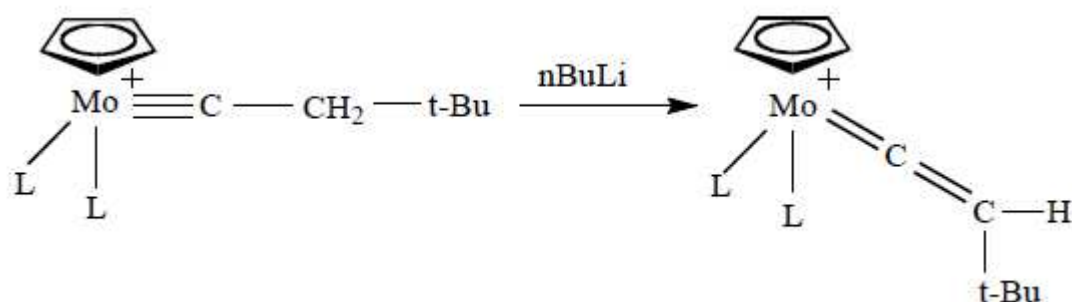
Preparazione dei complessi vinilidenici Fondamentalmente esistono quattro metodi di sintesi per i complessi vinilidenici: i) partendo da complessi alchilidici, in cui l'alchino è coordinato  $\eta^2$ , ii) partendo da complessi carbinici, iii) partendo da complessi acetilurici e iv) partendo da complessi acilici.

*Partendo da complessi alchilidici* - Lo shift 1,2 di idrogeno su alchini terminali coordinati  $\eta^2$  porta alla formazione dei corrispondenti complessi vinilidenici (Schema 1.23):



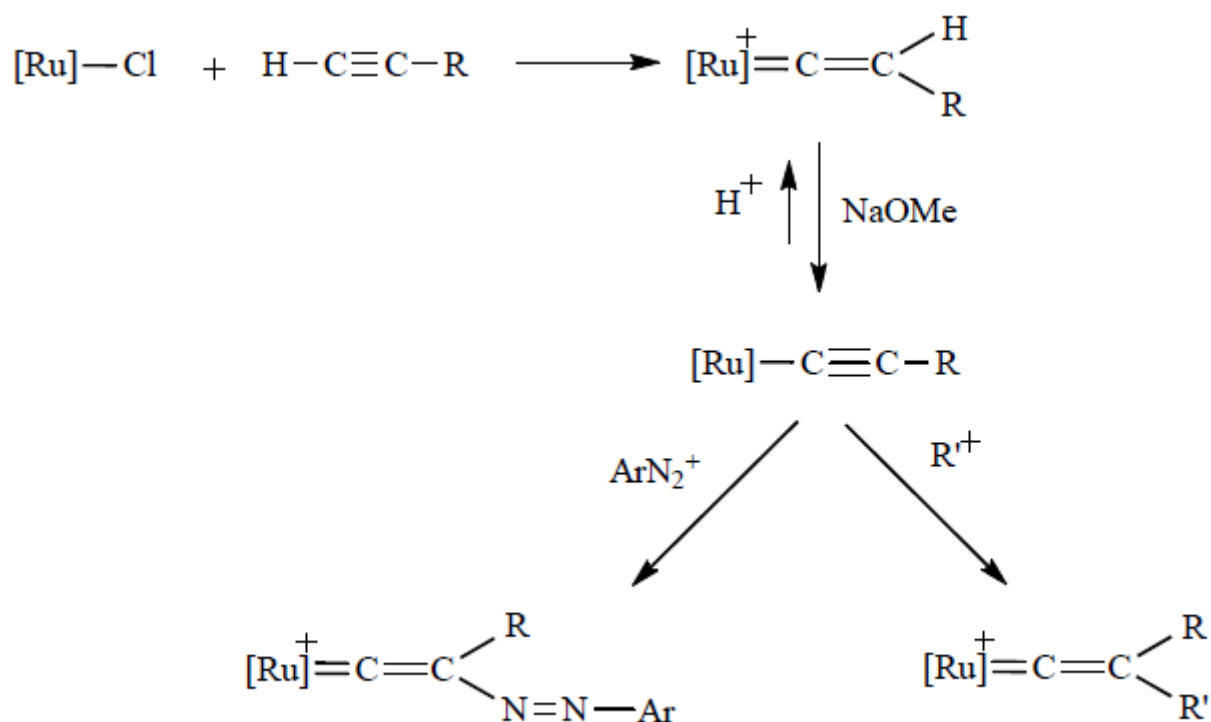
**Schema 1.23**

*Partendo da complessi carbinici* - I complessi vinilidenici possono essere ottenuti per deprotonazione di complessi carbinici aventi atomi di idrogeno sul  $C_\beta$ . Per la deprotonazione si possono impiegare basi forti come il n-butillitio (Schema 1.24) <sup>(17) (21)</sup>:



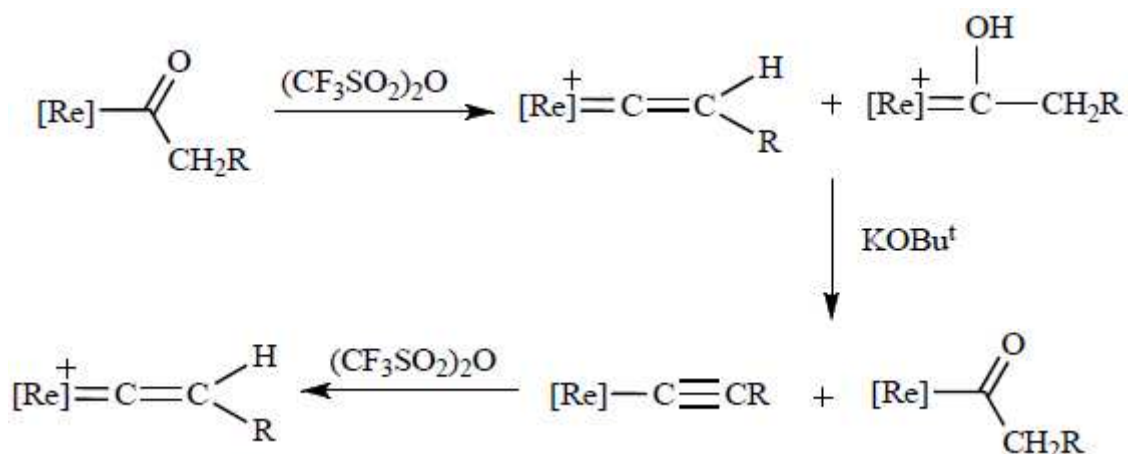
**Schema 1.24**

*Partendo da complessi acetilurici* - Un'efficiente strategia di sintesi per i complessi vinilidenici disostituiti consiste nell'attacco elettrofilo sul  $C_\beta$  di complessi acetilurici, ottenuti per deprotonazione di complessi vinilidenici monosostituiti (Schema 1.25) <sup>(17) (22)</sup>:



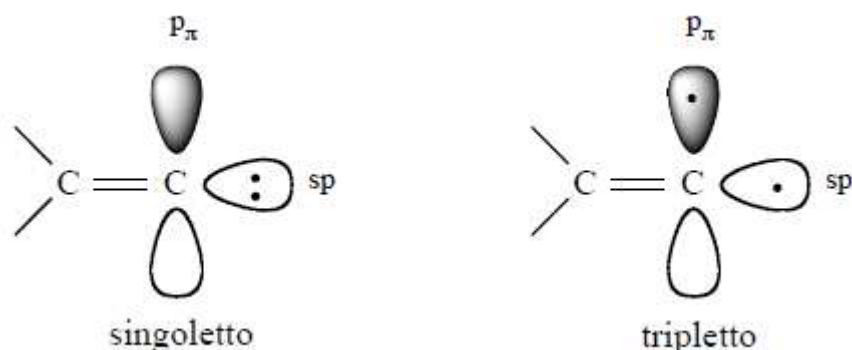
**Schema 1.25**

*Partendo da complessi acilici* – Trattando il complesso acilico di renio  $\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{COCH}_2\text{R})$  con anidride triflica, si ottiene una miscela di idrossicarbene complesso, ottenuto per protonazione dell'ossigeno carbonilico, e di un complesso vinilidenico, ottenuto per disidratazione dell'idrossicarbene. La deprotonazione con potassio t-butossido della miscela vinilidene/idrossicarbene porta ad una miscela 1:1 costituita da un complesso acetilenico e da un complesso acilico. Il successivo trattamento con anidride triflica porta alla protonazione del complesso acetilenico con formazione del corrispondente complesso vinilidenico (Schema 1.26) <sup>(17)</sup> (23) (24).



**Schema 1.26**

Proprietà dei complessi vinilidnici Per il carbonio insaturo dei vinilidnici sono possibili le seguenti configurazioni elettroniche (Figura 1.6): uno stato di tripletto in cui i due elettroni di non legame occupano gli orbitali  $sp$  e  $p_\pi$  con spin paralleli, e uno stato fondamentale di singoletto in cui i due elettroni di non legame sono accoppiati con spin antiparalleli nell'orbitale  $sp$ .



**Figura 1.6**

Il vinilidene si coordina al centro metallico attraverso un legame di  $\sigma$  donazione per sovrapposizione dell'orbitale  $sp$  del carbonio insaturo con un orbitale di simmetria  $\sigma$  del centro metallico e un legame di  $\pi$ -retrodonazione per sovrapposizione di un orbitale  $d_\pi$  del metallo con l'orbitale  $\pi^*$  del legame C-C del vinilidene.

Gli spettri IR di tutti i complessi vinilidnici mostrano invariabilmente la banda corrispondente allo stiramento del doppio legame C=C del frammento vinilidnico tra 1620 e 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

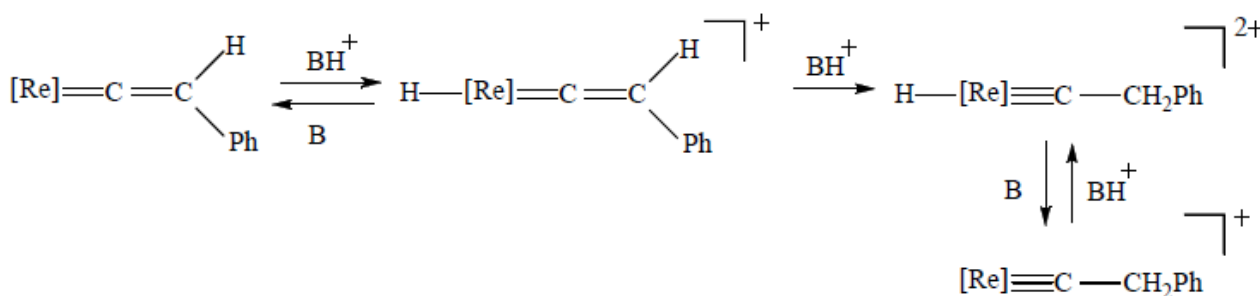
Gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR mostrano il segnale del carbonio insaturo a campi bassi (450 – 250 ppm). Il carbonio carbenico è altamente schermato in quanto la  $\sigma$ -donazione lo depauperava di densità elettronica. Il carbonio  $\beta$  essendo più ricco in elettroni rispetto al carbonio carbenico per via della  $\pi$ -retrodonazione e della mancata  $\sigma$ -donazione risuona a campi più bassi tra 90 e 140 ppm.

Reazioni dei complessi vinilidenici La  $\sigma$ -donazione comporta un trasferimento di densità elettronica dal carbonio insaturo ( $\text{C}_\alpha$ ) al centro metallico. La  $\pi$ -retrodonazione avviene sull'orbitale  $\pi^*$  che appartiene ad entrambi gli atomi di carbonio.

Il  $\text{C}_\alpha$  possiede una parziale carica positiva in quanto viene depauperato di densità elettronica dalla  $\sigma$ -donazione. La  $\pi$ -retrodonazione non è sufficiente a compensare questa deficienza elettronica, in quanto avviene sull'orbitale  $\pi^*$  che si estende su tutta la molecola. Ne consegue che il  $\text{C}_\alpha$  è soggetto ad attacco nucleofilo.

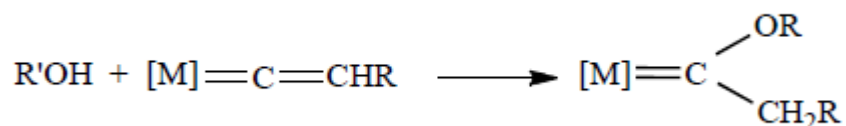
Il  $\text{C}_\beta$  possiede una parziale carica negativa in quanto, al contrario del  $\text{C}_\alpha$ , non partecipa alla  $\sigma$ -donazione e riceve inoltre una parte della densità elettronica ceduta dal centro metallico. Il  $\text{C}_\beta$ , essendo ricco di elettroni, può essere soggetto ad attacco elettrofilo.

*Attacco elettrofilo al  $\text{C}_\beta$*  – I complessi vinilidenici possono subire l'attacco elettrofilo al  $\text{C}_\beta$  portando alla formazione di composti carbinici (Schema 1.27) <sup>(17) (25)</sup>:



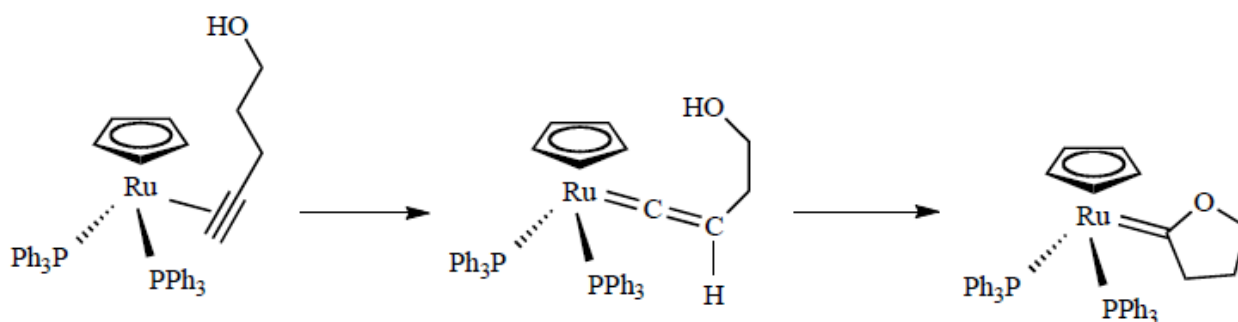
**Schema 1.27**

*Attacco nucleofilo al  $\text{C}_\alpha$*  – I complessi vinilidenici subiscono l'attacco nucleofilo sul  $\text{C}_\alpha$  per trattamento con alcoli, portando alla formazione del corrispondente composto carbenico (Schema 1.28) <sup>(17) (26)</sup>:



**Schema 1.28**

In alcuni casi sono stati isolati complessi carbenici ciclici per reazione di complessi contenenti un alogeno come leganti e substrati del tipo  $HC\equiv C(CH_2)_nOH$ . La reazione avviene attraverso la sostituzione dell'alogeno con il triplo legame dell'alcol per dare il complesso vinilidenico corrispondente. Tale complesso subisce una reazione intramolecolare di attacco nucleofilo dell'ossigeno del gruppo ossidrilico al  $C_\alpha$  portando alla formazione del complesso carbenico ciclico (Schema 1.29) <sup>(17) (27)</sup>:



**Schema 1.29**

## 1.2 LEGANTE INDENILICO

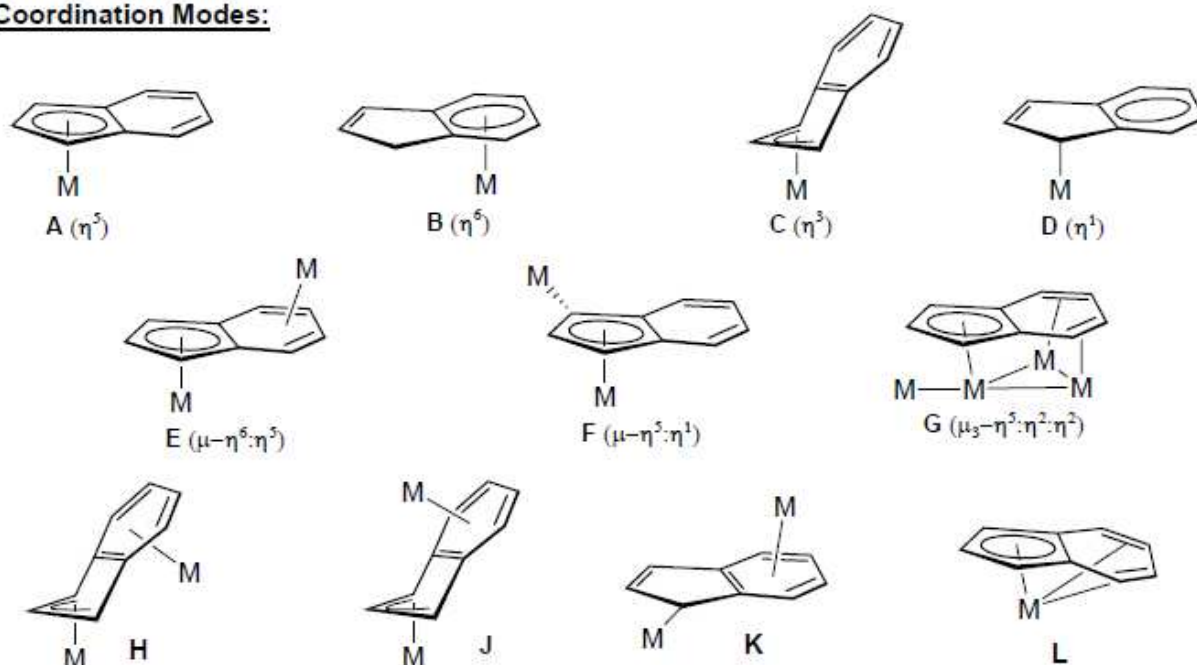
### 1.2.1 Modi di coordinazione del legante indenilico

L'anione indenilico,  $C_9H_7^-$  (Ind), appartiene alla classe di leganti polienilici aromatici per la presenza di sei elettroni  $\pi$ . Alla stessa classe appartengono l'anione ciclopentadienuro, Cp, e l'anione ciclopentadienuro pentametilato (Cp\*). Questi ultimi sono stati largamente studiati in chimica organometallica per la loro particolarità di comportarsi sostanzialmente da leganti spettatori e per la loro caratteristica di portare elevata densità elettronica sul centro metallico <sup>(28)</sup>. Di particolare interesse, risulta dunque il confronto fra questi due leganti  $\pi$ -donatori e l'anione indenilico.



Una prima differenza sta nei modi di coordinazione al centro metallico: ad oggi sono conosciuti undici modi di coordinazione al centro metallico per l'anione indenilico (Figura 1.5), mentre per il legante ciclopentadienile sono note solamente tre diverse aplicità ( $\eta^5$ ,  $\eta^3$  e  $\eta^1$ ):

**Coordination Modes:**



**Figura 1.5**

Di gran lunga, la più comune è la coordinazione  $\eta^5$ . Sono stati riportati alcuni esempi di complessi in cui il legante indenilico assume aplicità  $\eta^6$  come nel complesso  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_9)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  e di complessi di metalli appartenenti ai gruppi 9 e 10 <sup>(29)</sup> in cui l'indenile presenta aplicità  $\eta^3$ . Sono inoltre noti complessi di metalli dei gruppi 4 e 9 <sup>(30)</sup> in cui l'aplicità dell'anione indenilico è di tipo  $\eta^1$ .

Sebbene, in linea di principio, il legante indenilico possa coordinarsi in modo perfetto con aplicità  $\eta^5$ , non ci sono strutture disponibili che mostrano una perfetta coordinazione  $\eta^5$ . Infatti, la maggior parte di esse esibiscono una leggera distorsione dovuta ad una modalità di coordinazione allil-ene ( $\eta^3 + \eta^2$ ).

Per descrivere il grado di distorsione per complessi indenilici allo stato solido, sono stati scelti dei parametri di distorsione introdotti da Taylor e Mander <sup>(31)</sup> (Figura 1.6): (a) parametro di scorrimento ( $\Delta$ ); (b) angolo di giunzione (HA); (c) angolo di piegamento (FA).

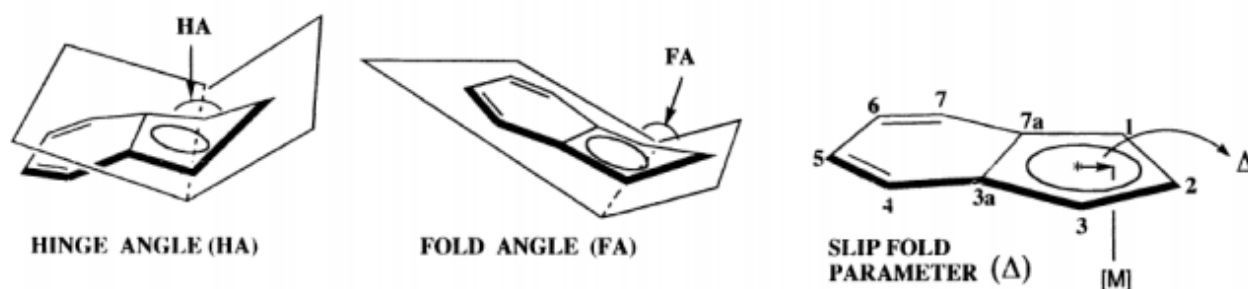


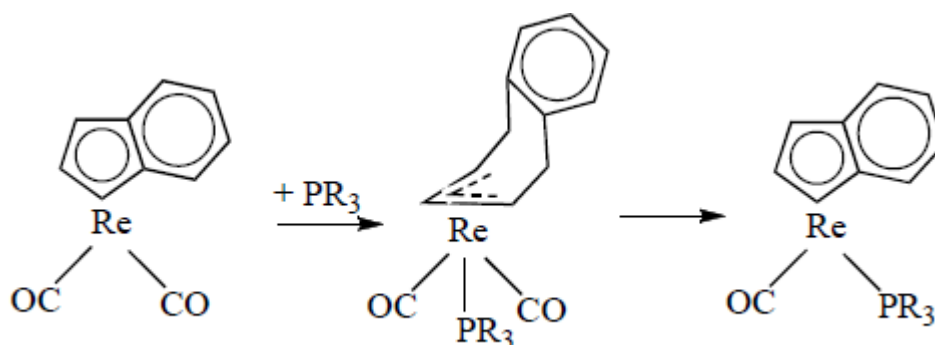
Figura 1.6

### 1.2.1 Effetto dello shift aptotropico nei complessi indenilici

La capacità del legante indenilico di cambiare apticità nel legame con il centro metallico (ad esempio  $\eta^5 \leftrightarrow \eta^3$ ), nota anche come shift aptotropico, è stata ampiamente studiata e rappresenta una caratteristica particolare dei complessi indenilici.

L'effetto dello shift aptotropico dalla coordinazione  $\eta^5$  alla coordinazione  $\eta^3$  e viceversa ( $\eta^5 \leftrightarrow \eta^3$ ) in complessi indenilici di metalli di transizione, fu individuato attraverso studi cinetici di reazioni di sostituzione su complessi elettronicamente saturi. In questo contesto Mawby e i suoi collaboratori un aumento di circa 10 volte della velocità di sostituzione del legante CO con un gruppo fosfinico nei complessi  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{MoX}(\text{CO})_3]$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) e di circa 600 volte nel complesso  $[(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}]$  rispetto ai corrispondenti complessi con legante ciclopentadienilico <sup>(32)</sup>. Si è ipotizzato un meccanismo di tipo dissociativo con un intermedio a 16 elettroni. La maggior reattività dal punto di vista cinetico dei complessi indenilici è stata attribuita alla più alta capacità del legante indenilico a stabilizzare l'intermedio insaturo rispetto al legante ciclopentadienilico.

Ulteriori studi cinetici sono stati effettuati sui complessi  $\text{CpRh}(\text{CO})_2$  e  $\text{InRh}(\text{CO})_2$ , dove fu misurata una rimarchevole differenza di velocità nella reazione di sostituzione di uno dei due leganti CO con una fosfina, con il complesso indenilico che reagisce molto più velocemente del corrispondente complesso ciclopentadienilico  $k_{\text{ind}} / k_{\text{Cp}} = 10^8$  <sup>(33)</sup>. Studi effettuati mostrano che la reazione procede attraverso un meccanismo associativo con la formazione di una specie insatura intermedia in cui l'indenile è coordinato con apticità  $\eta^3$  e avente un sito di coordinazione vacante per il legante entrante (Schema 1.30) <sup>(34)</sup>. La *driving force* del cambiamento di apticità del legante indenilico (da  $\eta^5$  ad  $\eta^3$ ) è la generazione dell'aromaticità dell'anello benzenico dell'indenile. Venne introdotto il termine "effetto indenilico" per descrivere tale fenomeno.



**Schema 1.30**

Il cambio di apticità da  $\eta^5$  a  $\eta^1$  è stato osservato in complessi indenilici di renio <sup>(35)</sup> e rodio <sup>(36)</sup> e viene indotto dalla presenza di un legante donatore di due elettroni come una fosfina. Il processo inverso (cambio di apticità da  $\eta^1$  a  $\eta^5$ ) è stato osservato in reazioni fotochimiche di complessi di ferro con leganti carbonilici <sup>(37)</sup>.

Sebbene l'effetto indenilico sia la spiegazione più accettata per la maggior reattività dei complessi indenilici, Kubas e i suoi collaboratori proposero che in alcuni casi, la maggior reattività dal punto di vista cinetico dei complessi indenilici potrebbe derivare dalla loro minor stabilità termodinamica rispetto agli analoghi complessi ciclopentadienilici che comporta un maggior avvicinamento in energia allo stato di transizione con la conseguente diminuzione dell'energia di attivazione <sup>(38)</sup>.

### 1.3 SCOPO DELLA TESI

In gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di laurea si occupa da parecchi anni della sintesi e della reattività di complessi vinilidenici e carbenici stabilizzati da leganti ciclopentadienilici e da leganti p-cimenici. Ora abbiamo pensato di estendere questi studi ai complessi contenenti l'indene come legante di supporto per verificare la possibilità di ottenere complessi carbenici e/o vinilidenici anche con questo legante e confrontare gli eventuali risultati con quelli dei ciclopentadienili.

In particolare, l'obiettivo di questa tesi era di preparare dei complessi vinilidenici di rutenio stabilizzati dal frammento "half-sandwich" con il legante indenilico e leganti misti fosfine-fosfiti del tipo  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$ ). Lo studio della reattività dei complessi vinilidenici con vari reagenti nucleofili doveva poi completare il lavoro di tesi.

## **2. PARTE SPERIMENTALE**

## 2.1 REAGENTI

Tutti i reagenti impiegati nelle sintesi sono prodotti del massimo grado di purezza e messi in commercio dalle ditte Aldrich, Fluka, Janssen e Pressure Chemical Co.

Il  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  è un prodotto dell'azienda Pressure Chemical Co ed è stato utilizzato come tale.

Sono stati forniti dalla ditta Aldrich i prodotti indene  $\geq 90\%$ , metil propiolato 99%,  $\text{PPh}_3$  99%, fenilacetilene 97%, 3,3'-dimetil-1-butino 98%, 4-etiniltoluene 97%,  $\text{NaBPh}_4$  99,5%, alcol 4-fenil propargilico 98% e propilammina  $\geq 99\%$ .

Anche i fosfiti  $\text{P}(\text{OEt})_3$  e  $\text{P}(\text{OMe})_3$  sono reagenti Aldrich e sono stati purificati attraverso un processo di distillazione frazionata in atmosfera di azoto.

Sono della ditta Janssen i reagenti anidride maleica 99% e acrilonitrile 98%, mentre la metilidrazina è un prodotto Fluka.

## 2.2 SOLVENTI

Tutti i solventi commerciali sono stati purificati, disareati e anidrificati prima del loro impiego attraverso metodi standard, qui di seguito riportati, e poi conservati in atmosfera di azoto.

### 2.2.1 Metanolo / Etanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )

Il metanolo e l'etanolo sono stati anidrificati ponendoli a riflusso su  $\text{CaH}_2$ , quindi sono stati distillati frazionalmente e conservati su setacci molecolari 4 Å in atmosfera inerte.

### 2.2.2 Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Il cloruro di metilene è stato anidrificato su  $\text{P}_2\text{O}_5$  portandolo a riflusso per 5 ore, distillato frazionalmente e conservato su setacci molecolari al buio e in atmosfera di azoto.

### 2.2.3 Tetraidrofurano (THF)

Il tetraidrofurano è stato anidrificato riscaldandolo a riflusso su sodio/benzofenone fino alla comparsa di una colorazione blu intensa, poi distillato e conservato su setacci molecolari al riparo della luce e in atmosfera di azoto.

I solventi deuterati impiegati per le analisi di spettroscopia NMR, diclorometano e toluene, sono prodotti "Cortec" (Parigi) e sono mantenuti anidri mediante setacci molecolari 4 Å.

## 2.3 STRUMENTAZIONE

Gli spettri infrarossi sono stati registrati impiegando lo spettrometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Chimica. La preparativa dei campioni per l'analisi di spettroscopia infrarossa è stata eseguita usando pastiglie di KBr.

Gli spettri NMR sono stati registrati utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e avance 300 del Dipartimento di Chimica. Per quanto riguarda i protoni e il  $^{13}\text{C}$  il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppianti del fosforo,  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ , sono stati registrati impiegando come standard esterno una soluzione di acido ortofosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , all'85% in acqua.

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

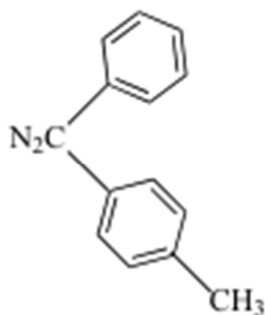
Gli spettri omo- ed etero-correlati (COSY, HMQC e HMBC) sono stati registrati impiegando i programmi standard dello strumento.

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

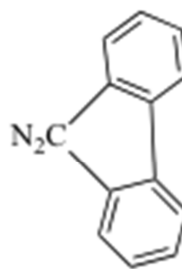
## 2.4 PREPARAZIONE DEI LEGANTI

### 2.4.1 Diazoalcani

I diazoalcani impiegati in questo lavoro di tesi sono riportati in tabella 1. Essi sono stati ottenuti per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO, seguendo metodologie riportate in letteratura:



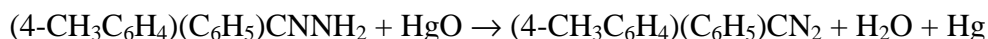
Fenil, p-tolil-diazometano



9-diazofluorene

TABELLA 1

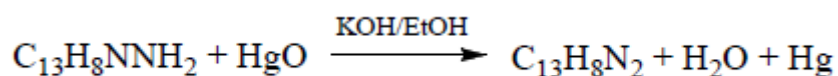
*Fenil, p-tolil-diazometano*  $[(4-CH_3C_6H_4)(C_6H_5)CN_2]$  Il prodotto è stato ottenuto secondo la seguente reazione:



In un pallone ad un collo da 250 mL, vengono posti 0,025 mol di fenil, p-tolil idrazone, 0,050 mol di HgO in 40 mL di etere di petrolio (40-60°C) e la miscela di reazione viene mantenuta in vigorosa agitazione per 6 ore. La soluzione viene successivamente filtrata al fine di eliminare il mercurio metallico e l'eventuale azina formatasi. In seguito, viene evaporata a pressione ridotta fino a secchezza. Si ottiene un prodotto cristallino costituito da fenil, p-tolil-diazoalcano che comincia a fondere quando viene raggiunta la temperatura ambiente. Questo prodotto è di difficile cristallizzazione ma è sufficientemente puro da poter essere usato come tale.

Resa >89%

[N<sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>] 9-diazofluorene Il composto viene ottenuto secondo la seguente reazione:



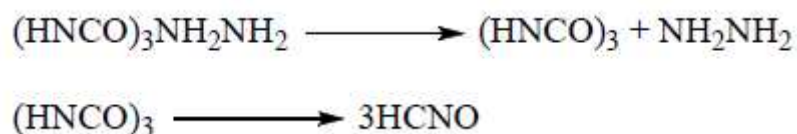
In un pallone ad un collo da 150 mL, munito di agitatore magnetico ed entrata e uscita N<sub>2</sub> vengono posti 10 g di fluorenilidrazone (0,052 mol), 20 g di HgO (0,093 mol), 40 mL di dietilere, 5 g di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro (0,036 mol) e 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo come catalizzatore.

La miscela viene fatta agitare in modo vigoroso per un'ora. La soluzione viene successivamente filtrata in modo tale da eliminare il mercurio metallico e si lava il residuo con tre aliquote di 10 mL di dietilere. La soluzione viene evaporata a pressione ridotta fino a secchezza ottenendo un solido cristallino rosso.

Resa > 80%

#### 2.4.2 Idrazina (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)

L'idrazina anidra è stata ottenuta per decomposizione termica dell'"idrazina-cianurata" (HNCO)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> seguendo una metodologia di sintesi riportata in letteratura <sup>(39)</sup> e basata sulla decomposizione termica che inizia a 147 °C. La temperatura non deve comunque superare i 245 °C per evitare il processo di depolimerizzazione che contaminerebbe il prodotto finale:



L'apparecchiatura impiegata per far avvenire il processo di decomposizione consiste di un tubo di vetro Pyrex di lunghezza 40 cm e diametro 30 mm, situato in un forno tubolare chiuso da un lato.

All'interno del tubo vengono introdotti 15 g di idrazina cianurata assieme a lana di vetro. L'apparecchiatura viene posta sotto vuoto (0,1 torr) e si riscalda a 110 °C per 45 min per seccare il solido. Successivamente, si porta il sistema a 210-220 °C per un'ora. L'idrazina NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> che si libera viene condensata in un pallone a due colli da 25 mL raffreddato a -196°C.

L'idrazina si ottiene con un elevato grado di purezza (99,8%) e con resa di circa il 99%.



## 2.5 PREPARAZIONE DEI COMPLESSI PRECURSORI

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte, impiegando appropriate tecniche di tipo "Schlenk" e usando come gas inerte l'azoto. I prodotti isolati sono risultati sufficientemente stabili all'aria da poter garantire la loro caratterizzazione e sono stati conservati in freezer (-25 °C) solo per precauzione.

### 2.5.1 Sintesi di $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

Per la sintesi di questo precursore è stata seguita una procedura riportata in letteratura <sup>(40)</sup>.

In un pallone a tre colli da 1 L, munito di condensatore a bolle ed uscita vuoto azoto, vengono posti 2g di  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (7,67 mmol). Vengono quindi aggiunti 500 mL di metanolo sotto vigorosa agitazione.

Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, la soluzione viene portata alla temperatura di riflusso per 5 minuti e successivamente raffreddata a temperatura ambiente. Si aggiungono a questo punto 12 g di  $\text{PPh}_3$ . La miscela di reazione viene portata a riflusso per 3 ore. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente e il precipitato nero viene filtrato su gooch e lavato con tre aliquote da 5 mL di etere dietilico per eliminare l'eccesso di fosfina non reagita. Il solido così ottenuto, viene seccato sotto vuoto.

Resa  $\geq 90\%$

### 2.5.2 Sintesi di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_2)_2$

Il precursore è stato sintetizzato seguendo una metodologia riportata in letteratura <sup>(41)</sup>.

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di condensatore a bolle ed uscita vuoto azoto e contenente una soluzione di  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (2 g; 2,10 mmol) in etanolo (20 mL), vengono aggiunti 4 mL di indene sotto vigorosa agitazione. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, la soluzione viene portata alla temperatura di reflusso. Vengono aggiunti, dunque, 5 mL di una soluzione 0,42 M di KOH in etanolo (2,10 mmol; rapporto 1 : 1) e la miscela di reazione viene mantenuta a riflusso per 4 ore. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente e il precipitato rosso bruno viene filtrato su gooch.

Il solido viene cristallizzato sciogliendolo in 8 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e precipitandolo aggiungendo goccia a goccia 30 mL di MeOH sotto vigorosa agitazione, che viene mantenuta per 30 minuti dal termine dell'aggiunta. Il precipitato rosso viene filtrato su gooch e lavato con metanolo e dietilere seccato sottovuoto.

Resa  $\geq$  70%

### 2.5.2 Sintesi di RuCl( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>2</sub>)[P(OEt)<sub>3</sub>]

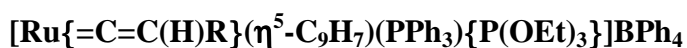
Il precursore è stato sintetizzato seguendo una metodologia riportata in letteratura <sup>(41)</sup>.

In un Pallone a tre colli da 50 mL, munito di condensatore a bolle ed entrata uscita vuoto/azoto, vengono posti 1,00 g di RuCl( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1,28 mmol). Si aggiungono 30 mL di THF e 1,12 mL di P(OEt)<sub>3</sub> (6,40 mmol; rapporto 1:5). Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, la soluzione viene portata alla temperatura di riflusso per 30 minuti. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente e la si porta a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta. L'olio, di colorazione arancione, viene ripreso con 2 mL di etanolo e si lascia sotto vigorosa agitazione per 30 minuti.

La soluzione viene messa in freezer per una notte, al termine della quale si osserva la separazione di un precipitato arancione che viene filtrato su gooch. Il solido viene lavato con dietilere per eliminare l'eccesso di PPh<sub>3</sub> ed essiccato sottovuoto.

Resa  $\geq$  60%

## 2.6 SINTESI DI NUOVI COMPLESSI



[1]

1.a: R = Ph

1.b: R = p-tolyl

1.c: R = t-Bu

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di entrata/uscita vuoto/azoto, vengono posti 0,10 g (0,15 mmol) di RuCl( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>2</sub>)[P(OEt)<sub>3</sub>] e 0,10 g (0,30 mmol; rapporto 1:2) di NaBPh<sub>4</sub>. Si aggiungono 5 mL di etanolo e dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, viene aggiunto un eccesso

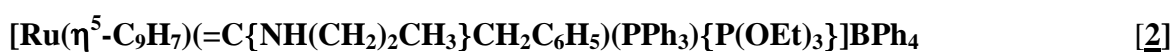
dell'appropriato alchino in rapporto 1:3 (0,05 mL di CH≡CPhCH<sub>3</sub> **1.b**; 0,04 mL di CH≡CPh **1.a**; 0,06 mL di CH≡CC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **1.c**). La soluzione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si osserva la precipitazione di un solido rosa che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 75%

Analisi elementare **1.a**

Calcolato: %C 73,64%      %H 6,36%

Trovato: %C 79,42%      %H 6,32%



In un pallone a tre colli da 25 mL munito di entrata/uscita vuoto/azoto, vengono posti 0,10 g (0,09 mmol) di **1.a**. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, vengono introdotti 4 mL di Cl<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 16 μL (0,27 mmol; rapporto 1:3) di n-propilammina. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, al termine delle quali, il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio risultante viene triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido di colore giallo che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 82%

Analisi elementare

Calcolato: %C 73,17%      %H 7,15%      %N 1,17

Trovato: %C 73,05%      %H 7,09%      %N 1,12



In un pallone a tre colli da 25 mL munito di uscita vuoto azoto, vengono disciolti 0,10 g (0,089 mmol) di **1.b** in 3 mL di acetone. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, vengono aggiunti 0,2 mL di acqua sotto vigorosa agitazione. La miscela di reazione viene lasciata agitare a temperatura ambiente per 24 ore. La soluzione viene portata quindi a secchezza e l'olio risultante viene recuperato con 1 mL di una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,06 g; 0,18 mmol; rapporto 1:2). Si osserva la separazione di un precipitato scuro che viene filtrato su gooch e lavato con etanolo freddo e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 78%

Analisi elementare

Calcolato: %C 70,79%      %H 6,23%

Trovato: %C 70,55%      %H 5,92%



**4.a: Ar = Ph**

**4.b: Ar = p-tolyl**

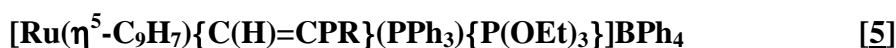
In un pallone a tre colli da 25 mL munito di entrata/uscita vuoto/azoto, vengono posti 0,10 g di [Ru{=C=C(H)Ar}( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> (0,09 mmol). Dopo avere effettuato tre cicli vuoto/azoto vengono aggiunti 3 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 0,015 mL di metilidrazina (0,30 mmol; rapporto 1:3) sotto vigorosa agitazione. La soluzione viene lasciata agitare a temperatura ambiente per 24 ore al termine delle quali viene portata a secchezza. L'olio risultante viene recuperato con 1 mL di una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,06 g; 0,27 mmol; rapporto 1:2). Si osserva la precipitazione di un solido giallo che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa  $\geq$  95%

Analisi elementare di **4.a**

Calcolato: %C 72,65%      %H 6,37%      %N 1,25

Trovato: %C 72,55%      %H 6,44%      %N 1,30



**5.a: R = H; P = PPh<sub>3</sub>**

**5.b: R = Ph; P = PPh<sub>3</sub>**

**5.c: R = p-tolyl; P = P(OMe)<sub>3</sub>**

### Metodo I (sintesi 5.a)

In un pallone a tre colli da 25 mL vengono posti 0,10 g (0,15 mmol) di RuCl( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>2</sub>)[P(OEt)<sub>3</sub>], 0,10 g (0,30 mmol; rapporto 1:2) di NaBPh<sub>4</sub> e 0,12 g (0,45 mmol; rapporto 1:3) di PPh<sub>3</sub>. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto acetilene, vengono aggiunti 2 mL di EtOH e la miscela di reazione viene lasciata in agitazione per 24 ore. Il solido che si forma viene quindi

filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo, essiccato sottovuoto e infine cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa  $\geq$  87%

Analisi elementare di **5.a**

Calcolato: %C 73,93%      %H 6,12%

Trovato: %C 73,76%      %H 5,87%

### **Metodo II (sintesi 5.b)**

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di entranta/uscita vuoto/azoto vengono introdotti 0,10 g (0,09 mmol) di **1.a** e un eccesso di PPh<sub>3</sub> (0,12 g; 0,45 mmol; rapporto 1:3). Vengono aggiunti 3 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto. La soluzione viene mantenuta in vigorosa agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si porta a secchezza e l'olio viene recuperato con una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (rapporto 1:2). Si osserva la precipitazione di un solido giallo che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo, seccato sottovuoto e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa  $\geq$  65%

### **Metodo III (sintesi 5.c)**

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di uscita vuoto azoto, vengono introdotti 0,10 g (0,09 mmol) di **1.b**. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, si aggiungono 3 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 1,12 mL di P(OMe)<sub>3</sub> (rapporto 1:100). La miscela di reazione viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. La soluzione viene portata a secchezza, evaporando il solvente a pressione ridotta. L'olio viene recuperato 1 mL di una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,06 g; 0,18 mmol rapporto 1:2) che facilita la precipitazione di un solido giallo che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa  $\geq$  80%



[6]

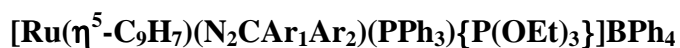
In un pallone a tre colli da 25 mL munito di entrata/uscita vuoto/azoto vengono posti 0,10 g (0,15 mmol) di  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$  e 0,10 g (0,30 mmol; rapporto 1:2) di  $\text{NaBPh}_4$ . Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, si aggiungono 4 mL di etanolo e un eccesso di alcol 1,1-difenil propalgilico (0,06 mL; 0,45 mmol; rapporto 1:3). La soluzione viene mantenuta in vigorosa agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, al termine delle quali si osserva la precipitazione di un solido rosso-violetto che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa  $\geq$  90%

Analisi elementare

Calcolato: %C 74,93%      %H 5,85%

Trovato: %C 74,78%      %H 5,45%



[7]

**7.a:**  $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$ ;  $\text{Ar}_2 = \text{p-tolyl}$

**7.b:**  $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di entrata/uscita vuoto/azoto vengono introdotti 0,10 g (0,15 mmol) di  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_2)[\text{P}(\text{OEt})_3]$ , 0,10 g (0,30 mmol; rapporto 1:2) di  $\text{NaBPh}_4$  e un eccesso dell'appropriato diazoalcano in rapporto 1:3, 0,45 mmol (0,09 g di  $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_2$  **7.a**; 0,08 g di  $[\text{N}_2\text{C}_{13}\text{H}_8]$  9-diazofluorene **7.b**). Dopo aver effettuato tre cicli vuoto azoto, si aggiungono 4 mL di etanolo e si mantiene la miscela di reazione in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si osserva la precipitazione di un solido arancio-marrone che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa  $\geq$  87%

Analisi elementare di **7.a**

Calcolato: %C 72,75%      %H 5,93%      %N 2,39

Trovato: %C 72,45%      %H 5,66%      %N 2,11



[8]

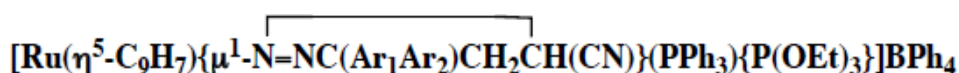
In un pallone a tre colli da 25 mL sono stati disciolti 0,10 g (0,075 mmol) di **7.a** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il sistema viene portato in atmosfera di etilene e la miscela di reazione viene lasciata in agitazione per 24 ore. Si porta quindi a completa secchezza la soluzione evaporando il solvente a pressione ridotta. L'olio ottenuto viene trattato con una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,05 g; 0,15 mmol; rapporto 1:2). Si osserva la precipitazione di un solido scuro che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 78%

Analisi elementare

Calcolato: %C 71,56%      %H 6,41%

Trovato: %C 71,45%      %H 6,34%



[9]

**9.a:** Ar<sub>1</sub> = Ph; Ar<sub>2</sub> = p-tolyl

**9.b:** Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

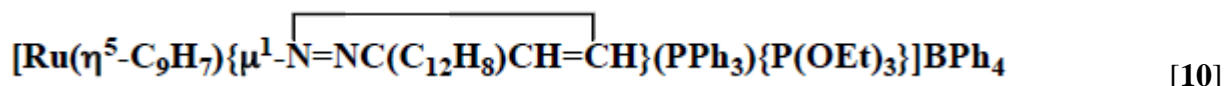
In un pallone a tre colli da 25 mL vengono posti 0,10 g dell'appropriato diazoalcano complesso (0,075 mmol **7.a**; 0,077 mmol **7.b**). Dopo aver effettuato tre cicli vuoto azoto, vengono aggiunti 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e un eccesso di acrilonitrile (12 μL; 0,22 mmol; rapporto 1:3). La soluzione viene lasciata in vigorosa agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si porta a secchezza e l'olio viene recuperato con una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,05 g; 0,15 mmol; rapporto 1:2). La soluzione viene lasciata agitare fino alla precipitazione di un solido rosso-arancio che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo, essiccato sottovuoto e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 82%

Analisi elementare di **9.a**

Calcolato: %C 72,66%      %H 6,77%      N 3,44%

Trovato: %C 72,45%      %H 6,56%      N 3,22%



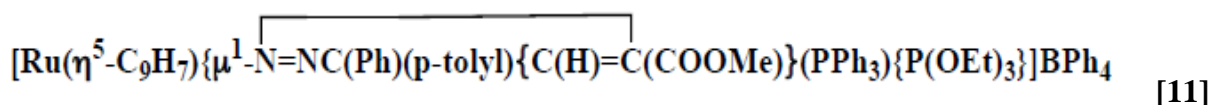
In un pallone a tre colli da 25 mL vengono disciolti 0,10 g (0,077 mmol) di diazoalcano complesso **7.b** in 5 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Il sistema viene portato in atmosfera di acetilene e la soluzione viene mantenuta sotto vigorosa agitazione per 24 ore. Si porta a completa secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta e l'olio risultante viene trattato con una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,05 g; 0,15 mmol; rapporto 1:2). Si osserverà la precipitazione di un solido scuro che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa  $\geq$  73%

Analisi elementare

Calcolato: %C 73,15%      %H 5,71%      N 2,37%

Trovato:    %C 72,92%      %H 5,65%      N 2,45%



In un pallone a tre colli da 25 mL vengono posti 0,20 g (0,15 mmol) di diazoalcano complesso **7.a**. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto azoto, vengono aggiunti 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e 0,04 mL (0,51 mmol; rapporto 1:3) di metilpropiolato. La miscela di reazione viene lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. La soluzione viene quindi portata a completa secchezza e si recupera l'olio con una soluzione di NaBPh<sub>4</sub> in etanolo (0,10 g; 0,30 mmol; rapporto 1:2) che facilita la precipitazione di un solido rosso che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

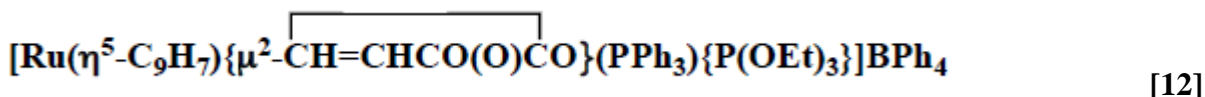
Resa  $\geq$  85%

Analisi elementare

Calcolato: %C 71,55%      %H 5,76%      N 2,26%

Trovato:    %C 71,33%      %H 5,65%      N 2,15%





In un pallone a tre colli da 25 mL vengono introdotti 0,10 g (0,15 mmol) di  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_2)[\text{P(OEt)}_3]$  e 0,05 g di anidride maleica (0,45 mmol; rapporto 1:3). Dopo aver effettuato tre cicli vuoto azoto, vengono aggiunti 3 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione viene lasciata in agitazione a temperatura ambiente e per 24 ore, al termine delle quali, la si porta a completa secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta. L'olio ottenuto viene trattato con una soluzione di  $\text{NaBPh}_4$  in etanolo (0,10 g; 0,30 mmol; rapporto 1:2) e si lascia agitare il tutto fino alla completa precipitazione di un solido giallo che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo, seccato sottovuoto e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa  $\geq 67\%$

Analisi elementare

Calcolato: %C 67,87%      %H 5,70%

Trovato: %C 67,56%      %H 5,62%



Questo complesso è stato ottenuto seguendo il metodo riportato per i vinilideni complessi **1a** - **1c** ma usando acetilene  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  gassosa (1 atm) come reagente in etanolo. In particolare, in un pallone da 25 mL, sono stati disciolti 0,10 g (0,15 mmol) di  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P(OEt)}_3]$  e 0,10 g (0,30 mmol; rapporto 1:2) di  $\text{NaBPh}_4$  in 3 mL di etanolo. La reazione viene condotta in atmosfera di acetilene e la soluzione viene lasciata sotto agitazione per 24 ore, al termine delle quali si osserva la separazione di un solido scuro che viene filtrato su gooch, lavato con etanolo freddo, seccato sottovuoto e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa  $\geq 75\%$

Analisi elementare

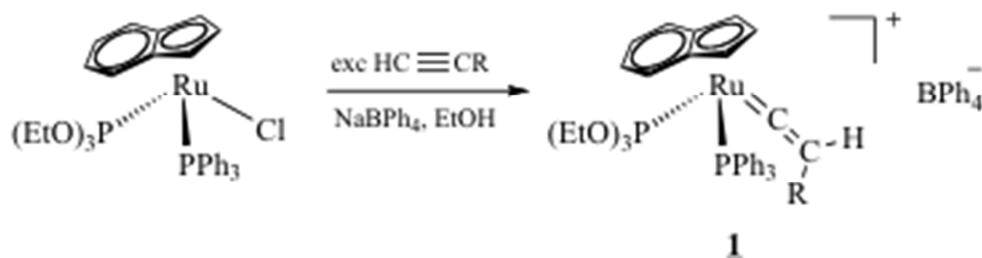
Calcolato: %C 71,92%      %H 7,44%

Trovato: %C 71,68%      %H 7,34%

### **3. RISULTATI E DISCUSSIONI**

### 3.1 VINILIDENE COMPLESSI

Il cloro complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$  reagisce con un eccesso di alchينو terminale  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , p-tolile, t-Bu) per dare i derivati vinilidenici  $[\text{Ru}\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]]\text{BPh}_4$  **1** che sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati (Schema 3.1).

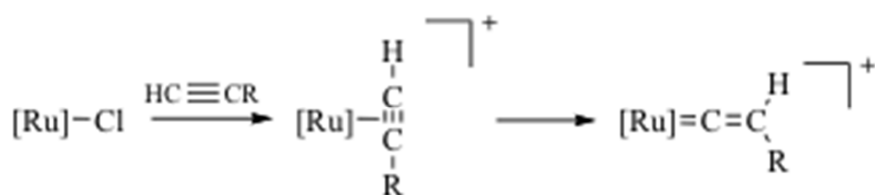


$\text{R} = \text{Ph}$ , **a**; p-tolyl, **b**; t-Bu, **c**

**Schema 3.1**

Fondamentale per il successo delle sintesi è la presenza del sale  $\text{NaBPh}_4$  che da un lato favorisce la sostituzione del legante cloruro nel composto di partenza e dall'altra permette la precipitazione del complesso vinilidenico **1** come sale di  $\text{BPh}_4^-$ .

La reazione procede probabilmente con la sostituzione del legante cloruro con l'alchينو per dare  $\eta^2$ -complesso intermedio che tautomerizza facilmente portando al complesso vinilidenico finale **1** (Schema 3.2):



**Schema 3.2**

La tautomerizzazione di un alchينو terminale su un frammento metallico a configurazione elettronica  $d^6$  è ben conosciuta e generalmente procede con una iniziale coordinazione  $\pi$  dell'alchينو seguita dallo shift 1,2 dell'idrogeno formando così il vinilidene finale.

I nuovi complessi vinilidenici stabilizzati dal legante indenilico  $[\text{Ru}\{\text{=C=C(H)R}\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P(OEt)}_3\}]\text{BPh}_4$  **1** sono stati separati come solidi di colore rosa, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti univalenti.

Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR,  $^1\text{H}$  NMR e  $^{13}\text{C}$  NMR) confermano la formulazione proposta che è stata ulteriormente confermata dalla determinazione della struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X. Un grafico della struttura è mostrato nella Figura 3.1 che evidenzia la presenza, accanto al legante indenilico e alle due fosfine, del gruppo vinilidenico coordinato al metallo centrale

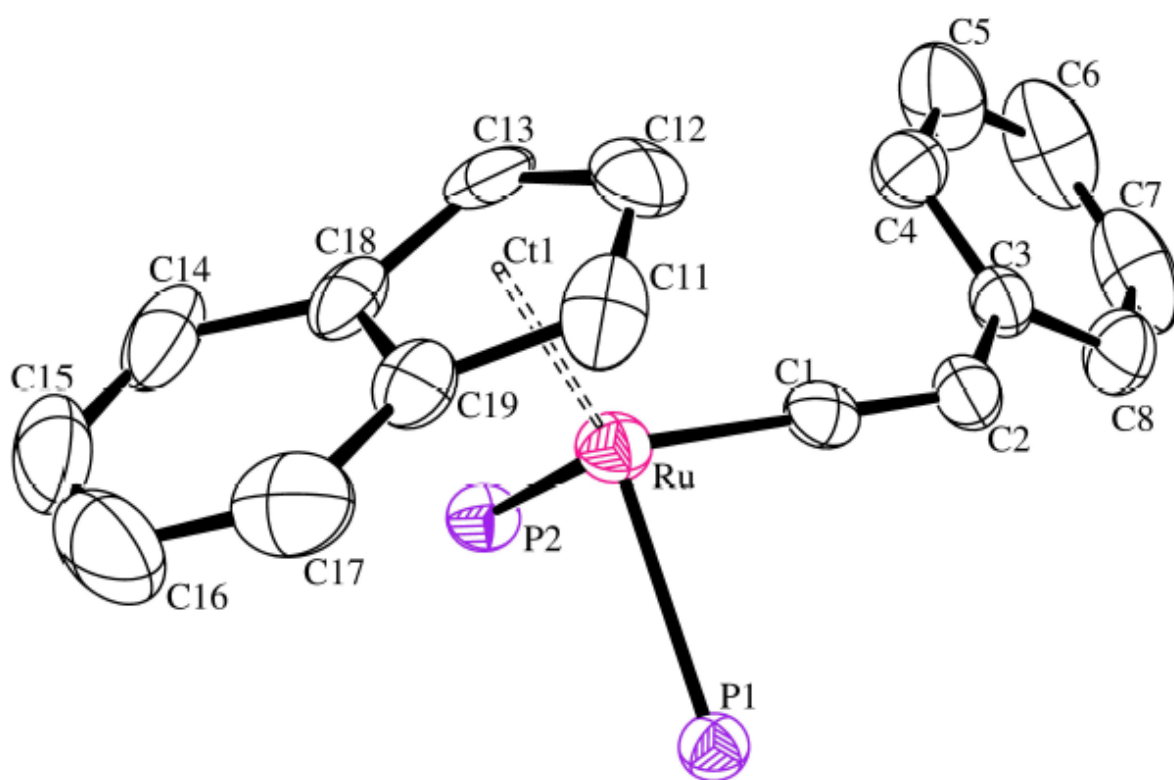
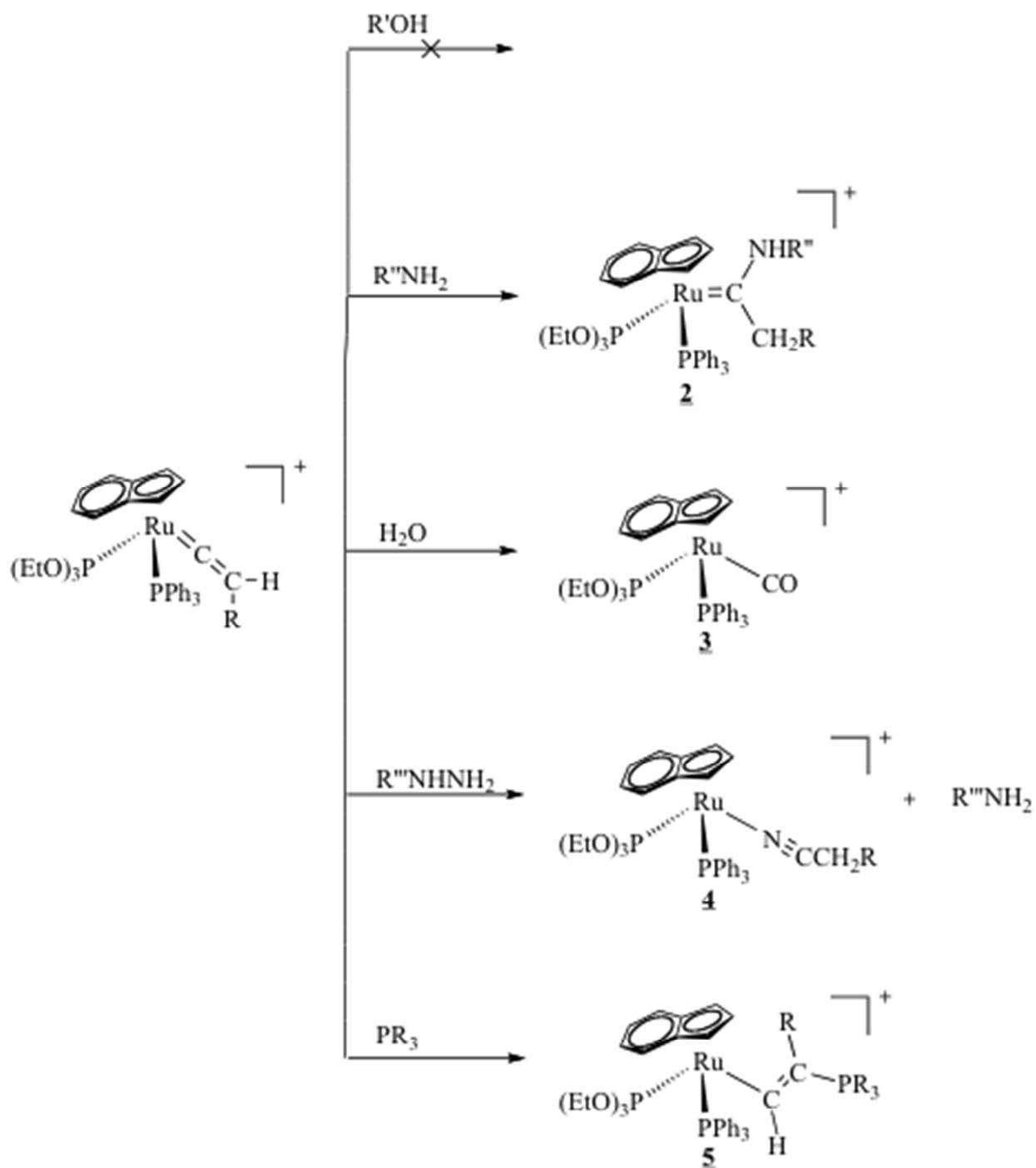


Figura 3.1

Lo spettro IR dei complessi  $[\text{Ru}\{\text{=C=C(H)R}\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P(OEt)}_3\}]\text{BPh}_4$  **1** mostra una o due bande di media intensità tra  $1673$  e  $1645\text{ cm}^{-1}$  attribuita allo stretching del gruppo  $\text{Ru=C=C}$  ( $\nu_{\text{Ru=C=C}}$ ) del legante vinilidenico. La sua presenza è comunque confermata dallo spettro NMR protonico e del  $^{13}\text{C}$ . Quest'ultimo in particolare è diagnostico della presenza del gruppo  $\text{=C=C(H)R}$  coordinato al metallo mostrando un multipletto a  $357,30 - 351,01\text{ ppm}$  (doppietto di doppietti) caratteristico del carbonio carbenico  $\text{C}_\alpha$ .

Nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR è anche presente un singoletto tra 116,88 e 222,50 ppm il quale è correlato, in un esperimento HMQC, con il segnale a 5,52 - 5,29 ppm che appare nello spettro protonico ed è quindi attribuito al carbonio  $\text{C}_\beta$  del vinilidene. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei leganti ancillari quali l'indenile e le due fosfine  $\text{PPh}_3$  e  $\text{P(OEt)}_3$  mentre lo spettro NMR del  $^{31}\text{P}$  appare come un quartetto AB in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Dei nuovi complessi vinilidenici abbiamo studiato la reattività verso reagenti nucleofili per verificare la possibilità di preparare nuovi complessi carbenici del tipo Fischer. I risultati possono essere riassunti nello Schema 3.3 seguente

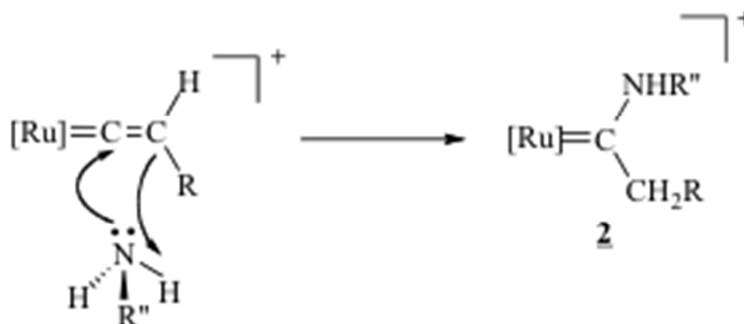


**R''** = n-Pr; **R'''** = H, Pr, CH<sub>3</sub>; **PR<sub>3</sub>** = PPh<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>

**Schema 3.3**

Mentre i vinilideni complessi **1** non reagiscono con l'alcol etilico o metilico e il prodotto di partenza può essere recuperato inalterato dopo 24 ore di reazione, la reazione con ammine alifatiche è molto veloce a temperatura ambiente portando ad una soluzione gialla dalla quale abbiamo isolato l'ammino-carbene [Ru( $\eta^5$ -C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]{C=C(NHR<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>R)}(PPh<sub>3</sub>){P(OEt)<sub>3</sub>}BPh<sub>4</sub> **2** con buone rese.

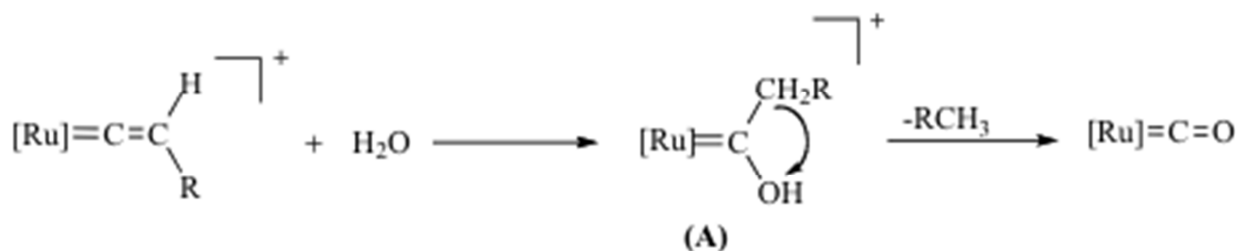
La reazione probabilmente procede con l'attacco nucleofilo dell'ammina sul carbonio carbenico C $_{\alpha}$  del vinilidene seguito dallo shift di un atomo di idrogeno per dare l'ammino-carbene finale 2 (Schema 3.4).



Schema 3.4

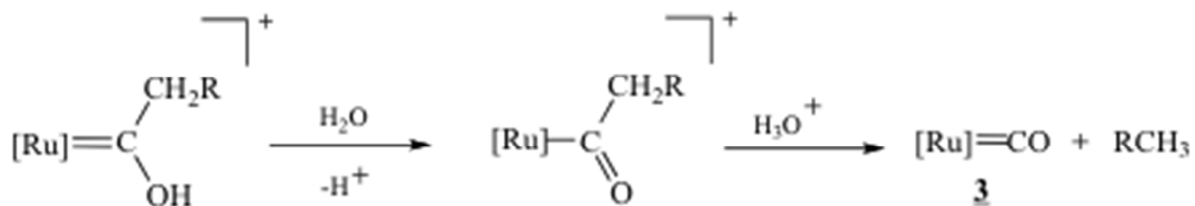
Anche l'acqua reagisce con i vinilidene complessi 1 per dare il complesso carbonilico [Ru( $\eta^5$ -C $_9$ H $_7$ )(CO)(PPh $_3$ ){P(OEt) $_3$ }]BPh $_4$  e l'idrocarburo RCH $_3$ , che è stato identificato nella midcela di reazione.

La formazione del complesso carbonilico può essere spiegata sempre sulla base di un attacco nucleofilo da parte dell'acqua sul carbonio carbenico con formazione di un idrossi carbene (A) (Schema 3.5)



Schema 3.5

Gli idrossi-carbeni sono in genere instabili e possono essere deprotonati per dare gli acilcomplessi [Ru]-C(O)-CH $_2$ R oppure dare il complesso carbonilico e l'idrocarburo attraverso lo shift dell'atomo di idrogeno. Questo percorso di reazione che porta, attraverso la formazione dell'intermedio (A), al composto carbonilico finale [Ru( $\eta^5$ -C $_9$ H $_7$ )(CO)(PPh $_3$ ){P(OEt) $_3$ }]BPh $_4$  dovrebbe implicare lo shift dell'idrogeno che può benissimo essere intramolecolare oppure coinvolgere processi di protonazione-deprotonazione con l'eccesso di H $_2$ O presente, come sottorappresentato nello Schema 3.6:



**Schema 3.6**

In ogni caso, indipendentemente dal meccanismo, la reazione con H<sub>2</sub>O porta all'idrolisi completa dell'alchino con rottura del triplo legame C≡C e formazione dell'idrocarburo RCH<sub>3</sub> e del carbonile.

L'attacco nucleofilo sul carbonio carbenico del vinilidene è stato studiato anche con idrazina NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> e idrazine monosostituite come fenil o metil idrazine in condizioni blande.

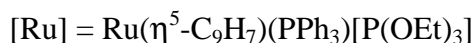
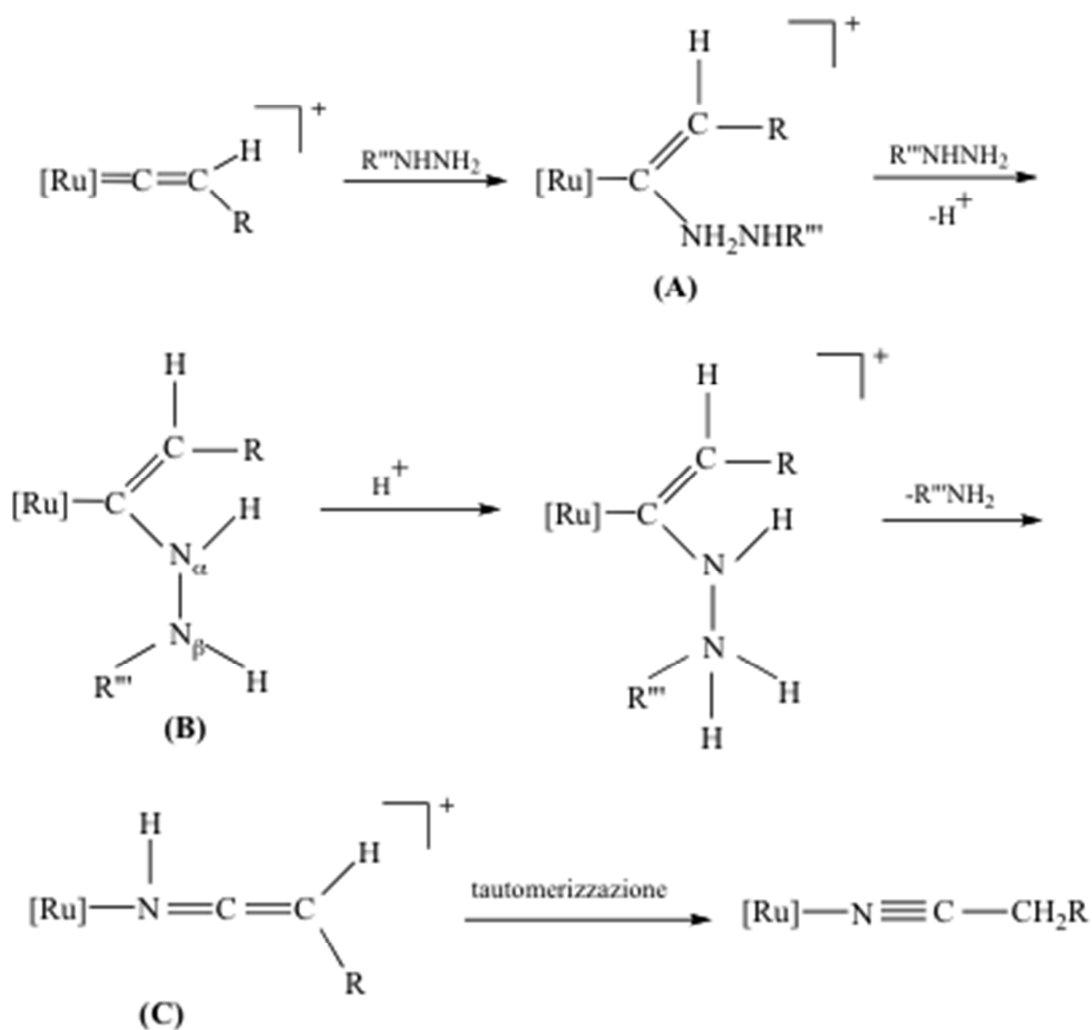
Sorprendentemente la reazione con fenil idrazina non porta all'idrazino carbene ma ad un complesso benzil-nitrilico [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(N≡CCH<sub>2</sub>Ar)(PPh<sub>3</sub>){P(OEt)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> **4** che è stato isolato e caratterizzato. Il meccanismo di reazione è stato studiato in maniera approfondita e porta alla formazione anche di ammoniaca (reazione con idrazina) o della corrispondente ammina R<sup>'''</sup>NH<sub>2</sub> (reazione con R<sup>'''</sup>NHNH<sub>2</sub>). In particolare abbiamo determinato la stechiometria della reazione che può essere così riportato (eq. 1):



**eq.1**

Questa stechiometria è supportata dalla formazione del complesso nitrilico con resa pressochè quantitativa (90%) e dalla determinazione, mediante gas-cromatografia, dell'ammina sempre con resa pressochè quantitativa. Abbiamo studiato la reazione a temperatura variabile impiegando fenil idrazina marcata con <sup>15</sup>N PhNH<sup>15</sup>NH<sub>2</sub> come reagente. Questi risultati sono simili a quelli osservati contemporaneamente nel laboratorio dove ho svolto la tesi di laurea su complessi ciclopentadienilici. L'insieme dei risultati ci permette di proporre il seguente percorso di reazione per la formazione del complesso nitrilico (Schema 3.7).





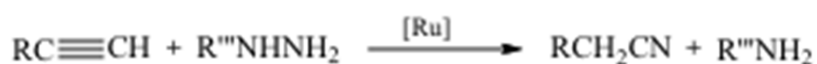
**Schema 3.7**

Questo percorso implica un iniziale attacco nucleofilo sul carbonio carbenico da parte dell'idrazina con formazione di un alchenil-idrazinio complesso (**A**), il quale può essere facilmente deprotonato dall'eccesso di idrazina presente per dare l'intermedio idrazino-vinil (**B**). Questo intermedio è relativamente stabile a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  e può essere identificato mediante spettroscopia NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{31}\text{P}$ ).

L'attacco nucleofilo sul carbonio carbenico del vinilidene potrebbe portare anche ad un complesso idrazino-carbenico come intermedio del tipo  $\{[\text{Ru}]=\text{C}(\text{NHNHR})\text{CH}_2\text{R}\}^+$  ma lo spettro NMR del  $^{13}\text{C}$  non mostra nessun segnale carbenico nella regione tra 400 e 180 ppm escludendo tale percorso.

Alzando la temperatura da  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  lo spettro della miscela di reazione non mostra altri intermedi, ma solo i segnali del complesso nitrilico finale. Si può comunque ipotizzare una protonazione dell'azoto  $\text{N}_\beta$  dell'idrazino-vinil seguita dalla rottura del legame N-N e formazione del complesso (**C**)  $[\text{Ru}]-\text{N}(\text{H})=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$  il quale tautomerizza al derivato nitrilico finale **4**. Un tale percorso di reazione è anche supportato da calcoli DFT, eseguiti su un complesso modello del dott. Bortoluzzi.

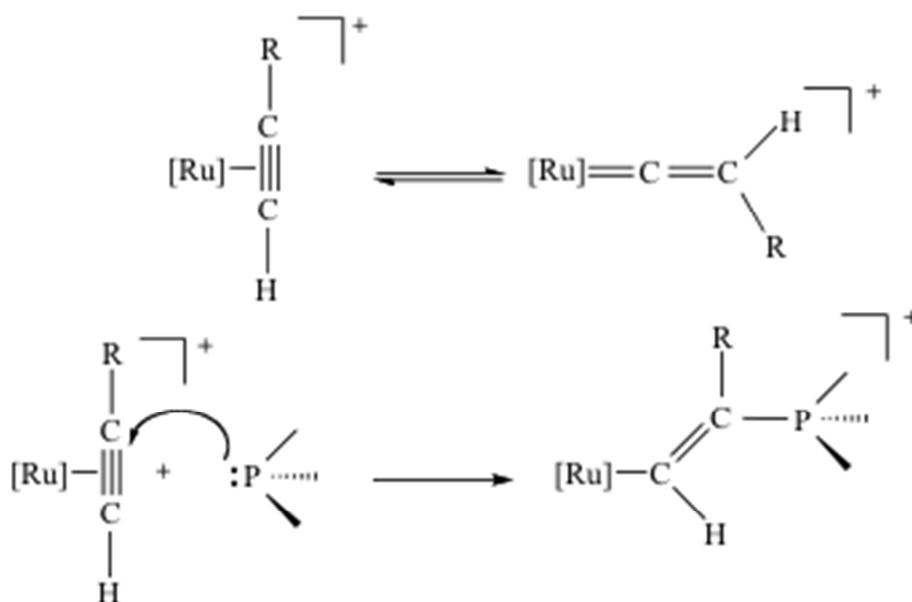
Ricordando che il complesso vinilidenico di partenza viene preparato trattando il cloro-complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$  con un alchino terminale, la reazione con idrazina risulta in realtà la reazione mediata da un complesso metallico di un alchino terminale con idrazina che porta ad un nitrile e ad una ammina, come qui riportato in eq. 2.



eq 2

Un'altra interessante reazione dei complessi vinilidenici è quella con fosfine che porta ai complessi contenenti un alchenil-fosfonio come legante del tipo  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{R})(\text{PR}_3)\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **5** ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3; \text{P}(\text{OEt})_3$ ).

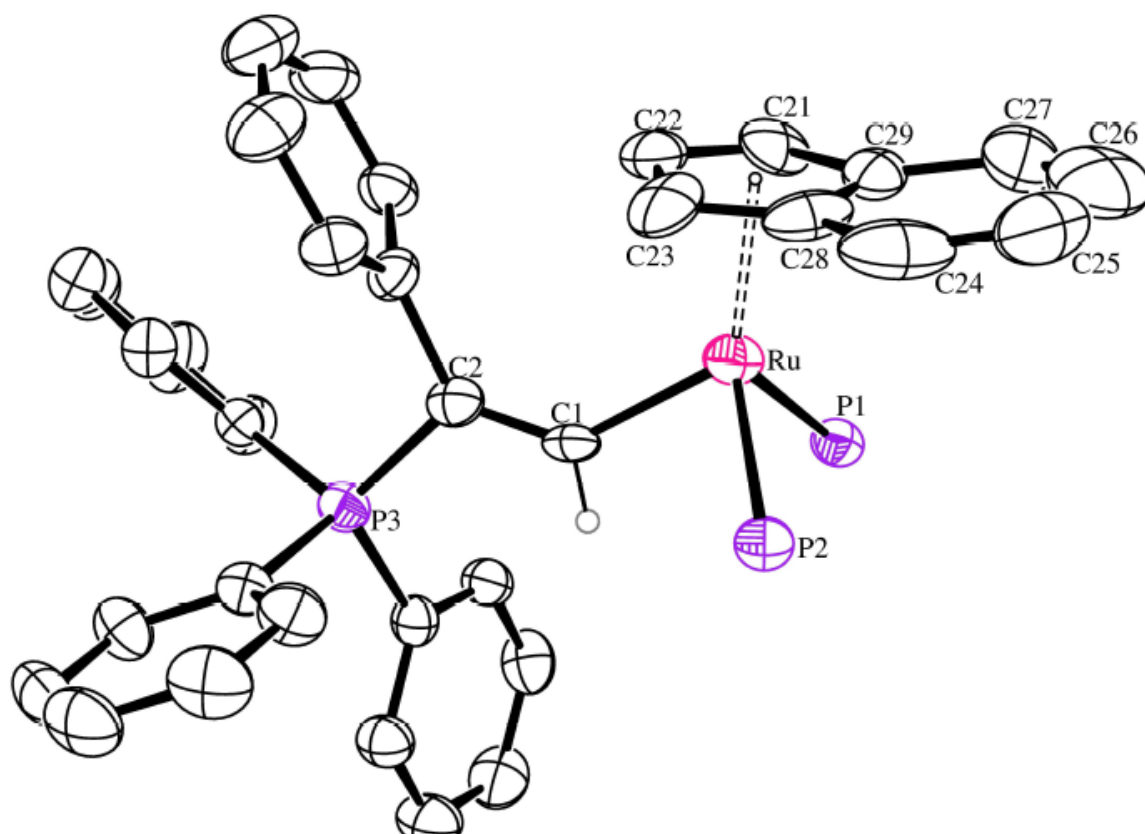
Questi complessi si sono probabilmente formati attraverso un attacco nucleofilo della fosfina non sul vinilidene, ma piuttosto sul complesso  $\pi \eta^2\text{-HC}\equiv\text{CR}$  che dev essere in equilibrio con il vinilidene (Schema 3.8):



**Schema 3.8**

L'attacco nucleofilo sul vinilidene coordinato dovrebbe coinvolgere il carbonio  $\text{C}_\alpha$  e portare ad un complesso diverso da quello ottenuto del tipo  $[\text{Ru}]-\text{C}(\text{PPh}_3)=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ . Infatti la formazione del complesso **4** con l'alchenil fosfonio come legante è piuttosto difficile da spiegare mediante attacco nucleofilo sul vinilidene, a meno che l'attacco non avvenga sul carbonio  $\text{C}_\beta$  seguito da uno shift 1,2 dell'idrogeno. Per l'unico altro esempio riportato in letteratura di alchenil-fosfonio complesso era stato proposto un attacco nucleofilo sull'alchino coordinato  $\pi$  al metallo, come probabilmente avviene anche nel nostro caso.

I nuovi complessi indenilici **2**, **3**, **4**, **5** ottenuti dalle reazioni dei complessi vinilidenici **1** sono stati tutti isolati come solidi dal colore variabile dal giallo al rosso-arancio, tutti 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 e NMR) confermano la formulazione proposta che nel caso del complesso alchenil fosfonio **5** è stata confermata dalla determinazione della struttura mediante diffrazione dei raggi X del complesso **5b**. L'ORTEP del catione di questo composto è mostrato in Figura 3.2 che evidenzia chiaramente il legante indenilico, le fosfine e l'alchinil-fosfonio coordinato al metallo centrale.



**Figura 2**

Lo spettro IR del complesso ammino-carbenico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{CH}_2\text{R})(\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **2** mostra una banda di media intensità a  $3290\text{ cm}^{-1}$  attribuibile allo stiramento del legame N-H dell'ammino-carbene. La presenza di questo legante è tuttavia confermato dallo spettro NMR protonico che mostra un segnale "broad" a 8,61 ppm attribuito al gruppo NH del sostituito carbenico  $\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei protoni del gruppo n-propilico e del sostituito benzilico  $\text{CH}_2\text{Ph}$  del carbene che mostra due doppietti a 4,63 e 3,77 ppm del gruppo  $\text{CH}_2\text{Ph}$ . La conferma della presenza del legante carbenico si ha comunque dallo spettro del  $^{13}\text{C}$  che mostra un tripletto a 248,6 ppm ( $\delta_{\text{CP}} = 15,1\text{ Hz}$ ) caratteristico del carbonio carbenico. Nello spettro sono naturalmente presenti i segnali dei carboni del sostituito del carbene  $\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2\text{Ph}$  e quelli dei leganti ancillari. Nell'intervallo di temperatura tra  $+20$  e  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , lo spettro del  $^{31}\text{P}$  appare come un quartetto AB in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR del composto carbonilico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OEt})_3]\text{BPh}_4]\text{BPh}_4$  mostra una banda di forte intensità a  $2000\text{ cm}^{-1}$  dovuto a  $\nu_{\text{CO}}$  del legante carbonilico. Lo spettro NMR

protonico mostra i segnali caratteristici sia del legante indenilico sia delle fosfine mentre lo spettro del  $^{31}\text{P}$  è un quartetto AB in accordo con la formulazione proposta.

Il complesso benzil nitrilico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OEt})_3]\text{BPh}_4$  **4** (R = Ph; p-tolyl) mostra nello spettro IR una banda di debole intensità a  $2227\text{ cm}^{-1}$  attribuito a  $\nu_{\text{CN}}$  del legame nitrilico. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro protonico che mostra un segnale leggermente allargato a 3,54 ppm **4a** e a 3,53 ppm **4b** degli idrogeni metilenici del sostituente benzilico. Nello spettro di **4b** si osserva anche un singoletto a 2,29 del metile del p-tolil. Lo spettro del  $^{31}\text{P}$  è un quartetto AB confermando così la presenza delle due diverse fosfine in accordo con la formulazione proposta.

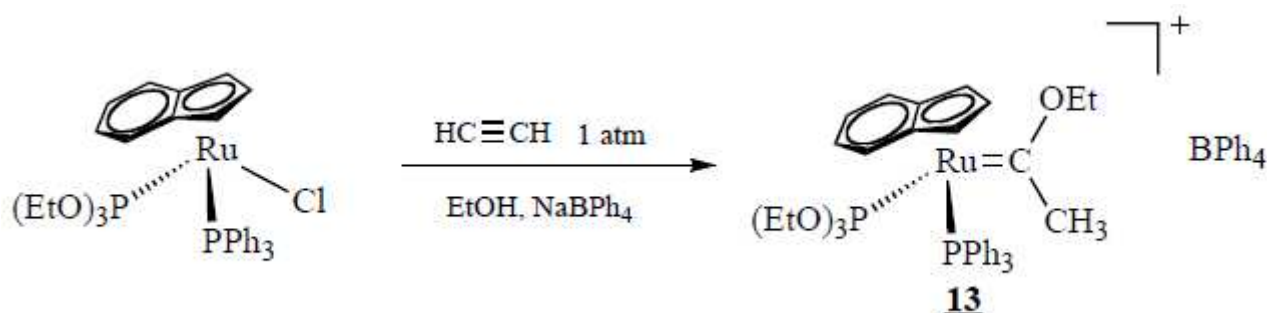
Lo spettro NMR protonico del complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{PPh}_3\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OEt})_3]\text{BPh}_4$  **5a** mostra un complicato multipletto tra 6 e 9 ppm dovuto ai due idrogeni del legante alchenil-fosfonio. Tale multipletto può essere comunque simulato usando un modello del tipo ABCXY (con A,B,C =  $^{31}\text{P}$ ; X,Y =  $^1\text{H}$ ) con i parametri riportati nella tabella 1.

Il buon accordo tra lo spettro simulato e quello sperimentale conferma la presenza del legante alchenilico. Ulteriore conferma si ha dallo spettro del  $^{31}\text{P}$  che mostra un multipletto simulabile usando un modello del tipo ABC con due fosfori delle fosfine e il terzo del legante alchenil-fosfonio. Anche in questo caso il buon accordo tra lo spettro sperimentale e quello simulato conferma l'attribuzione proposta.

Lo spettro protonico dei complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{p-tolyl})\text{PR}_3\}(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OEt})_3]\text{BPh}_4$  (**5b**, **5c**) ( $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$ , **5b**;  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , **5c**) mostra sempre un multipletto tra 10 e 6 ppm simulabile in questo caso con un modello del tipo ABC X (X =  $^1\text{H}$ ) con i parametri riportati in tabella 1 e attribuiti al segnale del protone alchenilico. Lo spettro NMR del  $^{13}\text{C}$  conferma la presenza del legante  $\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{PR}_3)\text{Ph}$  mostrando un multipletto a 215,10 ppm il quale è correlato in un esperimento HMQC con il multipletto intorno a 10 ppm e attribuito al carbonio  $\text{C}_\alpha$  dell'alchenil-fosfonio. Il  $\text{C}_\beta$  appare come un doppietto intorno a 102 ppm, dovuto all'accoppiamento con il fosforo ( $J_{\text{CP}} = 70,5\text{ Hz}$ ) mentre i segnali degli altri leganti appaiono nelle regioni appropriate. La formulazione è stata confermata dallo spettro del  $^{31}\text{P}$  che appare come un multipletto del tipo ABC con due fosfori delle due fosfine e il terzo del legante alchenil-fosfonio.

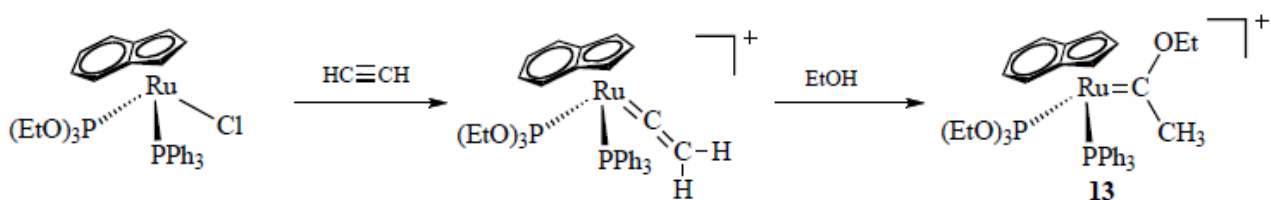
La reazione del cloro-complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$  con alchini fu anche studiata con acetilene  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  in condizioni blande a pressione e temperatura ambiente. I risultati mostrano che il complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]$  in etanolo contenente  $\text{NaBPh}_4$ , reagisce con  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  per dare un complesso di colore giallo-arancio caratterizzato, però, non come

l'aspettato vinilidene complesso  $[\text{Ru}]=\text{C}=\text{CH}_2$ , ma come etossi carbene  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\}]\text{BPh}_4$  **13** (Schema 3.9):



**Schema 3.9**

La formazione del complesso carbenico **13** può essere spiegata attraverso l'iniziale tautomerizzazione dell'acetilene sul complesso metallico per dare il vinilidene complesso  $[\text{Ru}(\text{C}=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$  che sottostà all'attacco nucleofilo dell'etanolo per dare l'etossi carbene complesso finale (Schema 3.10):



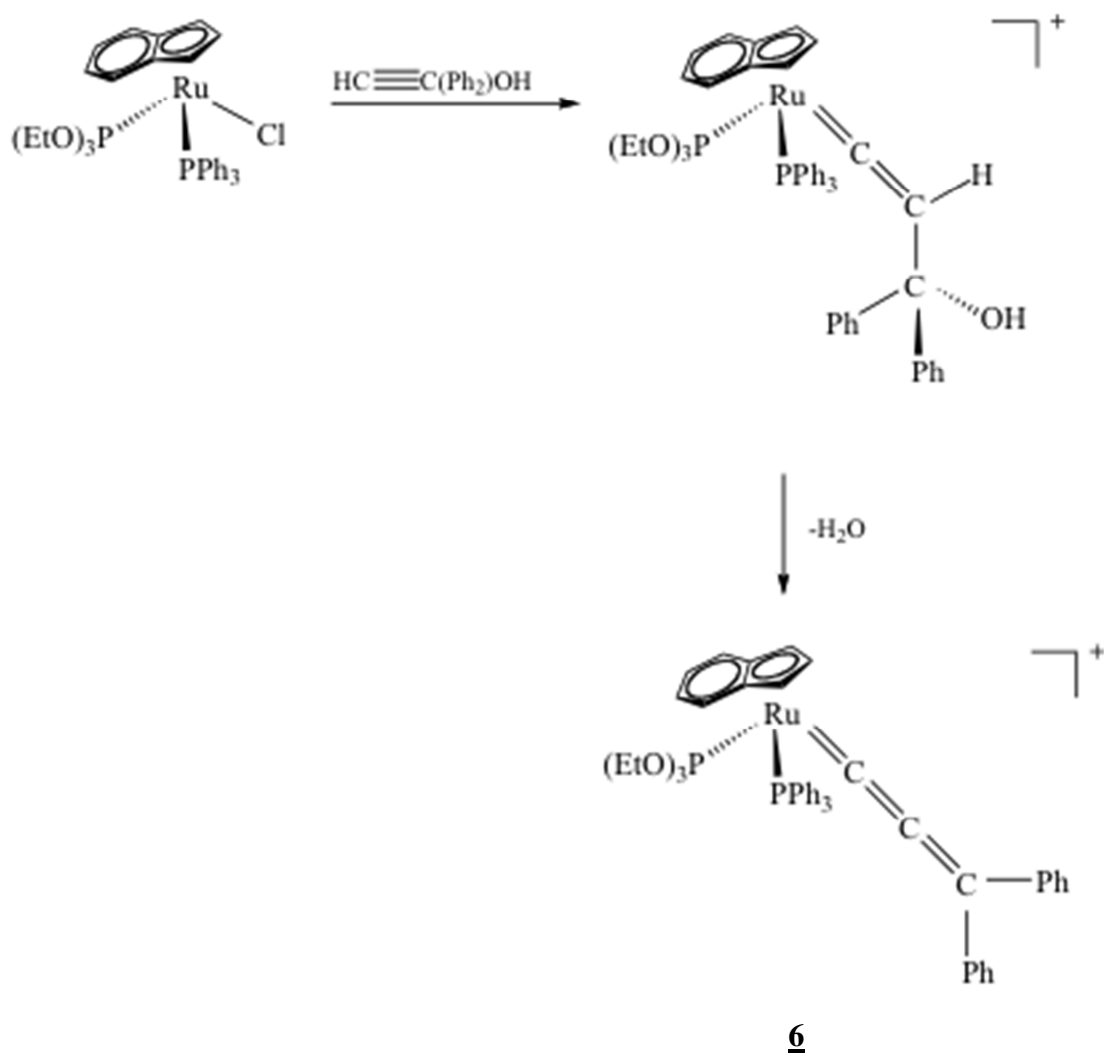
**Schema 3.10**

Questa reazione è per alcuni aspetti sorprendente perché i vinilideni monosostituiti **1.a** - **1.c**  $[\text{Ru}]=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$  non reagivano con alcoli e non portavano al carbene complesso. Il vinilidene  $[\text{Ru}]=\text{C}=\text{CH}_2$  invece reagisce velocemente con alcol per dare il carbene con rese pressoché quantitative.

Il complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\}]\text{BPh}_4$  **13** è stato isolato come un solido di color giallo-arancio, stabile all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comporta come un elettrolita 1 : 1.

Le analisi elementari e i dati spettroscopici (IR e NMR) confermano la formulazione proposta. In particolare, lo spettro NMR protonico mostra un singoletto a 2,35 ppm del sostituente metilico del carbene mentre il sostituente etossilico mostra due multipletti dei protoni metilenici dovuti alla presenza dello stereocentro.

Anche gli alcoli propargilici reagiscono con il cloro complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{PPh}_3[\text{P}(\text{OEt})_3]$  per dare come prodotto finale, il complesso propadienilidenico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **6** che è stato isolato e caratterizzato. Anche in questo caso la reazione probabilmente procede con la formazione iniziale di un idrossovinilidene il quale perde facilmente  $\text{H}_2\text{O}$  per dare il complesso propadienilidenico finale (**6**) come mostrato nello Schema 3.9:



**Schema 3.9**

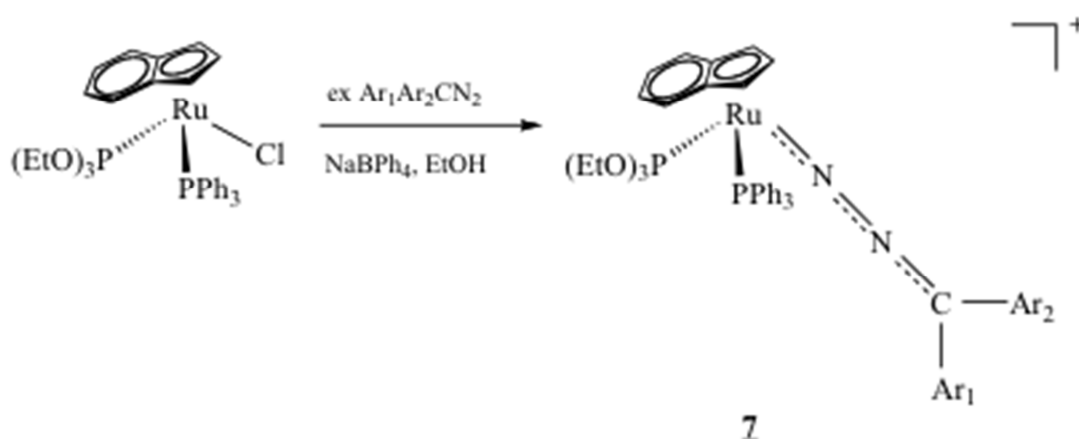
Il complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  è stato isolato come solido di colore rosso-bruno, stabile all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comporta come elettrolita 1:1. L'analisi elementare e le altre proprietà spettroscopiche confermano la formulazione proposta. In particolare lo spettro IR mostra una banda di forte intensità a  $1944\text{ cm}^{-1}$  dovuta a  $\nu_{\text{Ru}=\text{C}=\text{C}}$  del legante propadienilidenico. La presenza di questo legante è tuttavia

confermata dallo spettro NMR del  $^{13}\text{C}$  che mostra i segnali caratteristici dei carboni del legante, precisamente un doppietto di doppietti a 295,09 ppm attribuito al  $\text{C}_\alpha$ , un singoletto a 204,18 ppm del  $\text{C}_\beta$  e un altro singoletto a 156,66 ppm del  $\text{C}_\gamma$ . Lo spettro NMR del  $^{31}\text{P}$  appare come un multipletto AB in accordo con la formulazione proposta.

### 3.2 PREPARAZIONE E REATTIVITA' DI DIAZOALCANI COMPLESSI

La facile sostituzione del legante cloruro con alcheni nel legante  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OEt})_3]\text{BPh}_4$  ci ha spinto a tentare la sintesi di diazoalcani complessi usando il cloro derivato come precursore.

I risultati mostrano che la reazione procede facilmente in etanolo in presenza del solo  $\text{NaBPh}_4$  per dare i diazoalcani complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **7** che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 3.10):



$\text{Ar}_1 = \text{Ph}$ ;  $\text{Ar}_2 = \text{p-tolyl}$  **7.a**

$\text{Ar}_1, \text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$  **7.b**

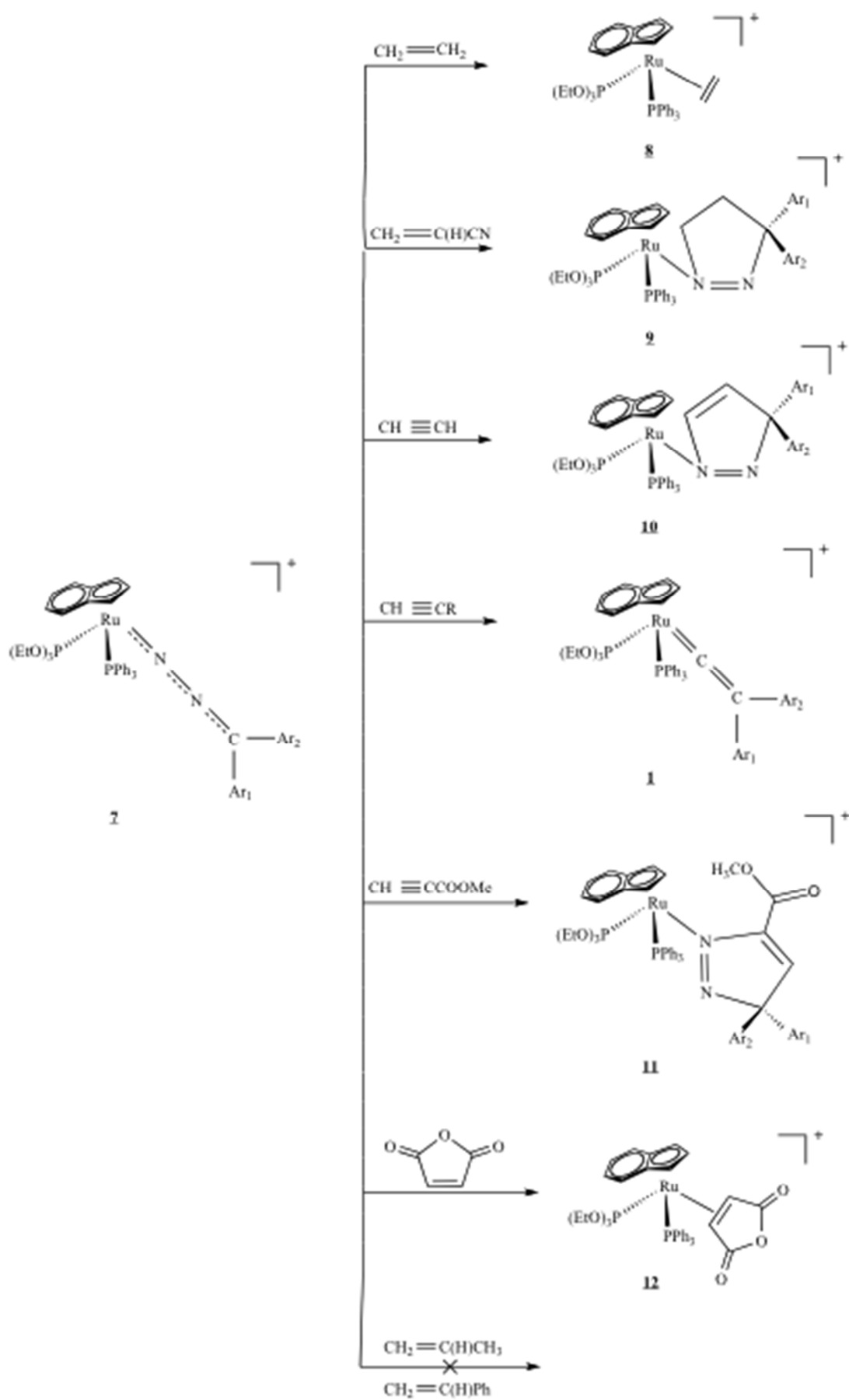
**Schema 3.10**

La reazione procede con la sostituzione del legante  $\text{Cl}^-$  con il diazoalcano portando ai corrispondenti complessi **7** che sono stati isolati come solidi di colore arancio, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche confermano la formulazione proposta. In particolare lo spettro IR mostra una banda di media intensità tra 1950 e 1940  $\text{cm}^{-1}$  attribuita a  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$  del diazoalcano coordinato. Lo



spettro NMR protonico conferma la presenza di legante "diazo" mostrando i segnali dei sostituenti Ar<sub>1</sub> e Ar<sub>2</sub> mentre lo spettro del <sup>31</sup>P è un multipletto AB come ci si aspetta per la formulazione proposta.

Dei nuovi diazoalcani complessi abbiamo iniziato a studiare la reattività rivolgendo l'attenzione alle reazioni con alcheni e alchini per verificare se una reazione di ciclizzazione poteva aver luogo. I risultati ottenuti sono riassunti nello Schema 3.11:

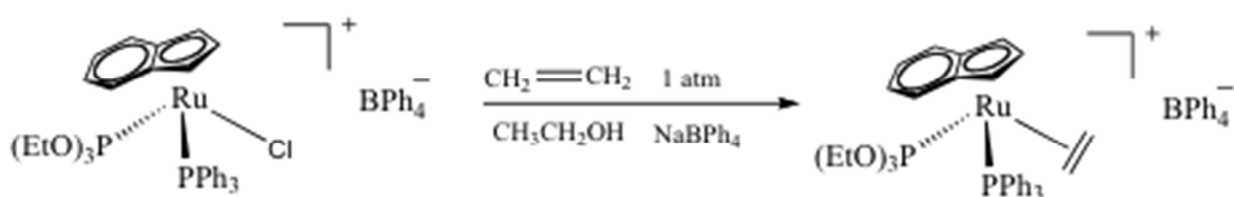


R = Ph, **a**; p-tolyl, **b**; t-Bu **c**

Ar<sub>1</sub> = Ph, Ar<sub>2</sub> = p-tolyl **a**; Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>8</sub> **b**

### Schema 3.11

L'etilene reagisce con i diazoalcani complessi **7** in condizioni blande (1 atm, R.T.) per dare l'etilene complesso [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>){P(OEt)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> **8** che è stato isolato e caratterizzato. La reazione procede con la sostituzione del legante "diazo" e formazione del complesso π, complesso che può essere ottenuto anche trattando il cloro-complesso RuCl(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)(PPh<sub>3</sub>)[P(OEt)<sub>3</sub>] con etilene in presenza di NaBPh<sub>4</sub> come mostrato nello Schema 3.12



### Schema 3.12

Un alchino attivato come l'acrilonitrile invece, reagisce con il diazoalcano complesso per dare il 3-H pirazolo complesso [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){N=NC(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CN)}(PPh<sub>3</sub>){P(OEt)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> **9** che è stato isolato e caratterizzato.

La reazione procede con la [3+2] ciclizzazione dipolare dell'alchino con il diazoalcano coordinato portando ad una specie 3H-pirazolico che rimane coordinato al rutenio portando al corrispondente complesso **9**.

La reazione di ciclizzazione si osserva anche con l'acetilene che reagisce in condizioni blande con i diazoalcani complessi **7** per dare il 3H-pirazolo complesso [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){N=NC(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>)CH=CH}(PPh<sub>3</sub>){P(OEt)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> **10**, stabile ed isolabile.

Invece, gli alchini terminali HC≡CR come il fenil, il p-tolil, il tertbutil reagiscono con i diazoalcano derivati per dare il complesso vinilidenico [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>){=C=C(H)R}(PPh<sub>3</sub>){P(OEt)<sub>3</sub>}]BPh<sub>4</sub> **1** che viene isolato e caratterizzato. In questo caso non si ha reazione di ciclizzazione, ma sostituzione del legante "diazo" da parte dell'alchino che tautomerizza sul centro metallico per dare il complesso vinilidenico finale **1**.

Questi risultati ci hanno spinto a provare anche la reazione con alchini attivati come il metil propiolato HC≡CCOOMe e in questo caso abbiamo osservato che la reazione con diazoalcano complesso procede con la [3+2] ciclizzazione per dare un 3H-pirazolo complesso del tipo

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{COOMe})}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **11** che è stato isolato e caratterizzato.

L'insieme di questi risultati evidenzia che un diazoalcano coordinato al frammento indenilico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$  può dar luogo ad una reazione di cicloaddizione dipolare [3+2] con acetilene  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  o con alcheni e alchini contenenti gruppi elettron-attrattori come l'acrilonitrile  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{CN}$  e il metil propiolato. Con etilene  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  o con alchini terminali si osserva invece la reazione di sostituzione del diazoalcano con formazione dell'etilene complesso o del vinilidene.

Un alchene attivato come l'anidride maleica, inecce, non porta alla reazione di ciclizzazione, ma solo alla sostituzione formando il complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\eta^2\text{-}\overline{\text{CH}=\text{CHCO}(\text{O})\text{CO}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **12** che fu isolato con buone rese e caratterizzato.

Abbiamo anche studiato la reazione con altri alcheni come il propilene e lo stirene, ma in questo caso non avviene né la sostituzione né la ciclizzazione e il complesso di partenza è isolato inalterato dopo 24 ore di reazione.

Si può quindi concludere, sebbene gli alcheni utilizzati siano relativamente pochi, che solo quelli con piccolo ingombro sterico e contenenti un gruppo elettron-attrattore danno luogo alla reazione di ciclizzazione.

Negli altri casi si ha sostituzione per dare il  $\pi$  complesso oppure non si osserva alcuna reazione, forse perchè con propilene o stirene, la sostituzione è molto lenta o richiederebbe tempi molto lunghi per arrivare al  $\pi$  complesso.

I nuovi complessi 3H-pirazolici **9**, **10**, **11** e l'etilene complesso **8** sono stati tutti isolati come solidi di colore variabile dal giallo all'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 confermano la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico del complesso etilenico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **8** mostra, accanto ai segnali di leganti ancillari due multipletti a 2,40 e 1,94 ppm attribuibili ai protoni dell'etilene coordinato. Abbassando la temperatura si osserva un cambiamento nello spettro ma anche a  $-90^\circ\text{C}$  esso appare ancora allargato indicando così che anche a questa temperatura la molecola è ancora flussionale o meglio l'etilene è ancora in rotazione. Tuttavia, lo spettro a temperatura ambiente può essere simulato usando un modello del tipo ABCDEF (con E, F =  $^{31}\text{P}$ ) con i parametri riportati in tabella 1. Il buon accordo tra lo spettro sperimentale e quello teorico confermano la formulazione del complesso contenente un legante etilenico  $\eta^2$  coordinato.

Lo spettro IR dei complessi

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **9** mostra una banda di media intensità a 2221 - 2231  $\text{cm}^{-1}$  attribuita a  $\nu_{\text{CN}}$  del del 3-H-pirazolo. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra i segnali dei sostituenti  $\text{Ar}_1$  e  $\text{Ar}_2$  e un multipletto tra 2,0 e 3,5 ppm degli idrogeni dei gruppi  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}$  del pirazolo. Lo spettro del  $^{13}\text{C}$  conferma la presenza di questo legante mostrando, accanto ai segnali dei leganti ancillari, quelli del pirazolo tra 106 e 140 ppm, come riportato in tabella 1. Lo spettro NMR del  $^{31}\text{P}$  è un multipletto AB in accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico del complesso

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}=\text{CH}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **10** mostra, accanto ai segnali caratteristici dei leganti ancillari quali l'indene, le fosfine e l'anione  $\text{BPh}_4^-$ , quelli del sostituito fluorenilico del 3-H pirazolo. Nello spettro sono anche presenti due doppietti a 7,20 e a 7,71 attribuibili agli idrogeni metilenici CH del legante eterociclico. Lo spettro NMR del  $^{13}\text{C}$  conferma la presenza di questo legante mostrando i segnali caratteristici del sostituito indenilico e i segnali dei carboni  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  e  $\text{C}_5$  del 3H pirazolo fra 104 e 150 ppm, come riportato in tabella 1.

Lo spettro IR del complesso

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{COOMe})}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  **11** mostra una banda di media intensità a 1732  $\text{cm}^{-1}$  attribuita al  $\nu_{\text{CO}}$  del gruppo COOMe del legante eterociclico. Lo spettro NMR protonico conferma la presenza di questo legante mostrando i segnali dei sostituenti agli atomi di carbonio del 3H pirazolo, in particolare il segnale del metile del  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  a 2,39 ppm, il segnale del gruppo  $\text{OCH}_3$  dell'estere COOMe a 3,73 e il segnale del CH a 6,21 ppm, in accordo con la formulazione proposta.

### 3.3 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata riportata la sintesi di nuovi complessi vinilidenici di rutenio stabilizzati dal frammento "half-sandwich" con il legante indenilico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$ . Tra le proprietà mostrate da questi complessi vinilidenici si può sottolineare la reazione con reagenti nucleofili che porta in alcuni casi a complessi carbenici e in altri casi a complessi alchilil-fosfonici. Interessanti risultano le reazioni con acqua che porta all'idrolisi completa dell'alchino e con idrazina che porta al complesso nitrilico e all'ammina.

Il frammento indenilico è anche in grado di stabilizzare i primi diazoalcani complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$  che mostrano interessanti reattività. Con acetilene e metilpropilato, essi danno luogo alla reazione di ciclizzazione con il diazoalcano coordinato portando a complessi 3-H pirazolici. La reazione di ciclizzazione ha luogo anche con alcheni attivati come l'acrilonitrile, mentre con l'etilene si osserva la sostituzione del legante "diazo" e formazione dell' $\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2$  complesso. La reazione di sostituzione si osserva anche con alchini terminali  $\text{HC}\equiv\text{CR}$  con formazione di vinilidene derivati.

#### **4. BIBLIOGRAFIA**

- (1) (a) F. E. Hahn; M. C. Jahnke. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3122; (b) D. Bourissou; O. Guerret; F. P. Gabbaï; G. Bertrand, *Chem. Rev.* 2000, 200, 39.
- (2) G.B. Schuster; *Adv. Phys. Org. Chem.* 1986, 22, 311.
- (3) R. Hoffmann; Zeiss, G. D.; Van Dine, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 22, 311.
- (4) R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley-Interscience, 2005
- (5) E. O. Fischer; Maasbol, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1964, 3, 580.
- (6) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* 248, 3, 2004; 243, 3, 2003.
- (7) E. O. Fischer; A. Maasbol, *Chem. Ber.* 100, 2445, 1967.
- (8) J. S. Miller; A. L. Balch, *Inorg. Chem.* 11, 2069, 1972.
- (9) (a) M. Bullock et al., *J. Am. Chem. Soc.* 109, 8087, 1987; (b) M. H. Chisholm and H. C. Clark, *Inorg. Chem.* 10, 1711, 1971; M. H. Chisholm et al., *Inorg. Chem.* 16, 677, 1977.
- (10) H. Werner, E. O. Fischer et al., *J. Organomet. Chem.* 28, 367, 1971.
- (11) E. O. Fischer et al., *Chem. Ber.* 105, 3966, 1972.
- (12) R. R. Schrock, *JCS Dalton* 2541, 2001; *Chem. Rev.* 102, 145, 2002.
- (13) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12, 98, 1979; *Science* 219, 13, 1983.
- (14) R. R. Schrock, W. J. Youngs, M. R. Churchill et al., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 5962, 1978.
- (15) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6577, 1975; R. R. Schrock; P. R. Sharp., *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2389, 1978.
- (16) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5399, 1976.
- (17) B. Gita; G. Sundararajan *Indian Inst Sci*, 1994, 74, 355
- (18) A. Davison; J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 7763-7765
- (19) A. Davison; J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2455-2456
- (20) J. Wolf; H. Werner; O. Serhadli; M.L. Ziegler, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 1983, 22, 414-416
- (21) D.S. Gill; M. Green, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1981, 1037-1038
- (22) M.I. Bruce; M. G. Humphray, *Aust J. Chem.* 1989, 42, 1067-1075.
- (23) A. Wong; J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4948-4950.
- (24) D. R. Senn; A. Wong; A. T. Patton; C. E. Strouse; J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6096-6109.
- (25) M. F. N. N. Carvalho; R.M. Henderson; A. J. L. Pombeiro; R. L. Richards, *J Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1796-1797.
- (26) M. I. Bruce; Wallis L. C., *J. Organomet. Chem.*, 1978, 161, C1-C4
- (27) M. I. Bruce; A. G. Swincer; B. J. Thomson; R.C. Willis, *Aust. J. Chem.*, 1980, 33, 2605-2613.
- (28) F. A. Cotton, *F. A. Acc. Chem. Res.* 1968, 1, 257.



- (29) D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.* 2002, 233-234, 157.
- (30) M. Stradiotto; M. J. McGlinchey, *Coord. Chem. Rev.* 2001, 219-221, 311.
- (31) S. A. Westcott; A. K. Kakkar; G. Stringer; N. J. Taylor; T.B. Marder. *J. Organomet. Chem.* 1990, 394, 777.
- (32) (a) A. J. Hart-Davis; R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2403. (b) A. J. Hart-Davis; C. White; R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* 1970, 4, 441. (c) D. J. Jones; R. J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* 1972, 6, 157.
- (33) M. E. Rerek; L. Ji; F. Basolo, *Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 1208.
- (34) (a) I. A. Lobanova; V. I. Zdanovich, *V. I. Russ. Chem. Rev.* 1988, 57, 967. (b) F. Basolo, *New. J. Chem.* 1994, 18, 19. (c) J. M. O'Connor; G. P. Casey, *Chem. Rev.* 1987, 87, 307.
- (35) (a) Casey, C. P.; O'Connor, J. M.; Jones, W. D.; Haller, K. J. *Organometallics* 1983, 2, 535. (b) Casey, C. P.; O'Connor, J. M. *Organometallics* 1985, 4, 384.
- (36) Caddy, P.; Green, M.; O'Brien, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1977, 16, 648.
- (37) J. A. Belmont; M. S. Wrighton, *Organometallics* 1986, 5, 1421.
- (38) G. J. Kubas; G. Kiss; C. D. Hoff *Organometallics* 1991, 10, 2870.
- (39) E. Nachbaur; G. Leiseder, *Monatsh. Chem.*, 1971, 102, 1718.
- (40) P.S. Hlmann, T. S. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 1970, 12, 238.
- (41) M. F. Scapinello, *Tesi di laurea*, 2011-2012

