

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E NANOSISTEMI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE (EX D.M. 270/2004) IN

CHIMICA

TESI DI LAUREA

REAZIONI DI DIAZOALCANI COORDINATI AD UN FRAMMENTO DI RUTENIO CON ALCHENI ED ALCHINI

Relatore: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN

Correlatore: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI

Laureanda Giulia Comparin

Matricola n° 818218

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

INDICE

Introduzione

- *La fissazione dell'azoto atmosferico* 3
- *I diazoalcani* 4
- *La reattività dei diazoalcani* 12

Scopo della tesi 21

Parte sperimentale

- *Reagenti* 23
- *Solventi* 23
- *Strumentazione* 24
- *Preparazione leganti* 25
- *Preparazione precursori* 28
- *Sintesi nuovi complessi* 32

Risultati e discussioni 38

Conclusioni 51

Bibliografia 52

Tabella 1 54

Tabella 2 61

Figure di appendice 64

INTRODUZIONE

La fissazione dell'azoto atmosferico

In natura l'azoto atmosferico viene ridotto ad ammoniaca a temperatura e pressione ambiente, con un meccanismo non ancora ben definito. Per attivare il triplo legame tra i due atomi di azoto, viene utilizzato il complesso nitrogenasi. Questo complesso è formato da due componenti fondamentali: la dinitrogenasi reduttasi e la dinitrogenasi. La prima è un dimero che contiene un cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$, con un unico centro redox e può essere ossidata e ridotta da un elettrone, mentre la dinitrogenasi consiste in un tetramero contenente ferro e molibdeno¹.

A livello industriale, lo stesso processo, sviluppato da Haber e Bosch, viene effettuato mediante catalisi eterogenea con catalizzatori di Fe o Ru, utilizzando però temperature e pressioni elevate². Anche se il meccanismo a livello biologico non è stato ancora ben compreso, si può notare come, in entrambi i casi, la produzione di ammoniaca sia direttamente legata all'uso di complessi con metalli di transizione³. Infatti, nella fissazione dell'azoto si possono identificare circa una dozzina di intermedi, riportati in Tabella 1, che sono costituiti da leganti diazo, molti dei quali non sarebbero altrimenti stabili⁴.

$[\text{M}]-\text{N}\equiv\text{N}$	diazoto
$[\text{M}]-\text{N}=\text{N}=\text{NH}$	diazenido
$[\text{M}]-\text{NH}=\text{NH}$	diazene
$[\text{M}]-\text{NH}-\text{NH}_2$	idrazido (-1)
$[\text{M}]=\text{N}-\text{NH}_2$	idrazido (-2)
$[\text{M}]\equiv\text{N}$	nitruro (-3)
$[\text{M}]-\text{NH}_3$	ammoniaca

Tabella 1

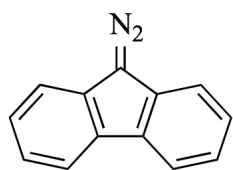
La ricerca, dunque, sul modo in cui coordinano questi leganti, il tipo di legame che si viene a formare con il centro metallico utilizzato e la loro reattività chimica può essere un'ottima via per arrivare un giorno alla produzione di ammoniaca in condizioni blande, simili a quelle biologiche. Per questo negli anni sono stati sintetizzati, con differenti metalli, numerosi diazocomplessi, tra cui

i più rilevanti sono i derivati diazenici, diazenidici ed idrazinici. Meno studiata, invece, è stata la sintesi di complessi contenenti diazoalcani ($RR'CN_2$) come leganti.

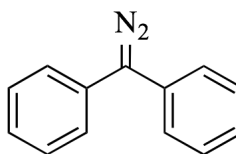
I diazoalcani sono infatti utilizzati in chimica metallorganica nella sintesi di carbeni, per decomposizione termica o catalitica, e per questo si riteneva che il legame metallo-diazoalcano fosse troppo debole per la formazione di un complesso⁵. Questo, però, è stato smentito dalla sintesi di diversi complessi contenenti diazoalcani. Come questi leganti possano essere ridotti ad ammoniaca o suoi derivati non è ancora stato compreso anche se alcuni dati sperimentali fanno ben sperare in tal senso. In letteratura, infatti, è riportata la reattività di un diazoalcano complesso *cis,mer*- $[WBr_2(NN=C(CH_3)_2)(PMe_2Ph)_3]$ con HBr. I prodotti ottenuti in questo caso sono N_2H_4 e acetone azine, mentre la reazione con $LiAlH_4$ porta alla formazione di Pr^iNH_2 ed ammoniaca. Entrambe le reazioni vengono effettuate a temperatura ambiente³. Lo studio dei diazoalcani, e soprattutto della chimica di coordinazione che coinvolge questi leganti, è molto rilevante ai fini della riduzione dell'azoto. Nel prossimo paragrafo verranno dunque illustrate alcune proprietà di questi composti, i diversi tipi di coordinazione a metalli di transizione e le reattività di alcuni loro complessi.

I diazoalcani

I diazoalcani ($RR'CN_2$) sono degli eterocumuleni, ovvero posseggono una coppia di elettroni e dei legami insaturi. I principali sostituenti utilizzati sono gruppi elettronattrattori ($R,R'=CN, CF_3, CO_2R$) o gruppi in grado di stabilizzare la carica negativa per risonanza, come il diazofluorene e il diazodifenilmetano.



DIAZOFLUORENE



DIAZODIFENILMETANO

Questo spiega perchè il diazometano, il diazoalcano più semplice, è un gas esplosivo e velenoso, mentre gli α -diazochetoni ($RCOCN_2R$), sono dei solidi cristallini stabili, che fondono a più di $100^\circ C$ ^{5,6}.

I diazoalcani possono assumere una conformazione piegata o lineare ed è possibile descrivere diverse formule di risonanza, come riportato nella figura seguente:

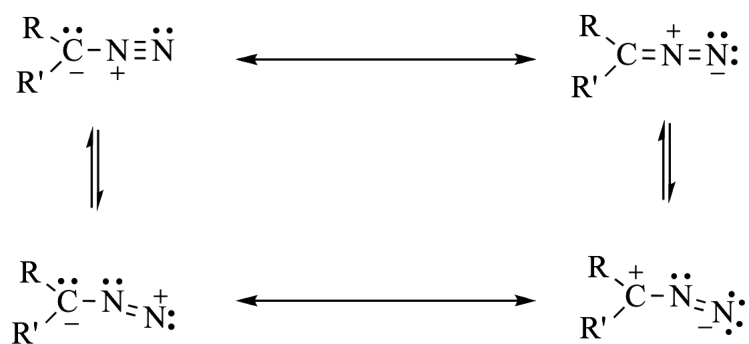


Figura 1

Nella chimica dei metalli di transizione, i diazoalcani possono coordinarsi ad uno o più centri metallici. Nel primo caso, è possibile che la coordinazione sia di tipo η^1 (end-on) **I** o η^2 -NN (side-on) **II**. Teoricamente, sono ipotizzabili altri tre modi di coordinazione, che però non sono stati ancora osservati: η^2 -NC (side-on), in cui il metallo si lega ad un atomo di azoto e uno di carbonio (**III**), formando un anello a tre atomi, un metallociclo “MCNN” (**IV**) e η^1 -C (**V**), con il carbonio legato al metallo invece dell’azoto⁵. I diversi tipi di coordinazione⁷ ad un singolo centro metallico sono riportati nella *Figura 2*:

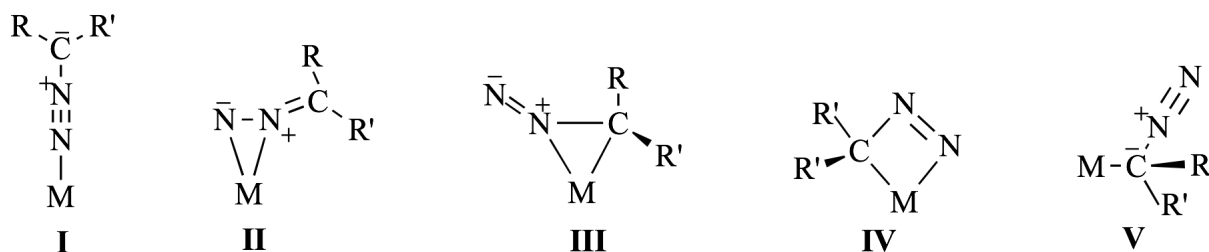


Figura 2. Possibili coordinazioni di diazoalcani ad un singolo centro metallico

Per quanto riguarda il modello η^1 end-on, sono stati proposti diversi tipi di coordinazione come riportato nella figura sottostante.

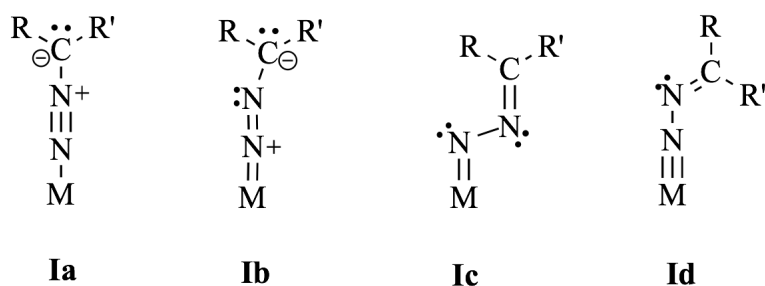


Figura 3. Modi di coordinazione η^1 end on per diazoalcani legati ad un singolo centro metallico

La coordinazione completamente lineare del tipo **Ia** è stata verificata da un gruppo di ricerca francese nei complessi $[M\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_5]$ ($M = Cr, W$) e $[W\{N_2C(SiMe_3)_2\}(CO)_4(PPh_3)]$, stabilizzati dalla presenza di gruppi elettronattrattori ($SiMe_3$). La struttura, determinata attraverso diffrazione dei raggi X, conferma che i valori della distanza e degli angoli di legame, sono in accordo con la coordinazione di tipo **Ia**.

I complessi del tipo **Ib** sono stati sintetizzati con una reazione di sostituzione del legante su un complesso, utilizzando condizioni blande, secondo la reazione:



La struttura ai raggi X (*Figura 4*) è stata determinata sul complesso $[IrCl(N_2C_5Cl_4)(PPh_3)_2]$. Il diazoalcano, in questo caso, presenta una geometria quadrato planare e il diazoalcano risulta coordinato "singly-bent". La distanza di legame tra i due azoti presenta valori intermedi tra quelli tipici di un doppio e triplo legame. Per questo, si è ipotizzato l'equilibrio tra le due formule di risonanza **Ia** e **Ib**. Il metallo centrale Ir, i due atomi di azoto N1 e N2, l'atomo di carbonio e gli atomi del ciclo C_5Cl_4 , sono tra loro coplanari e permettono la creazione di un'estesa delocalizzazione di carica nel sistema π del complesso.

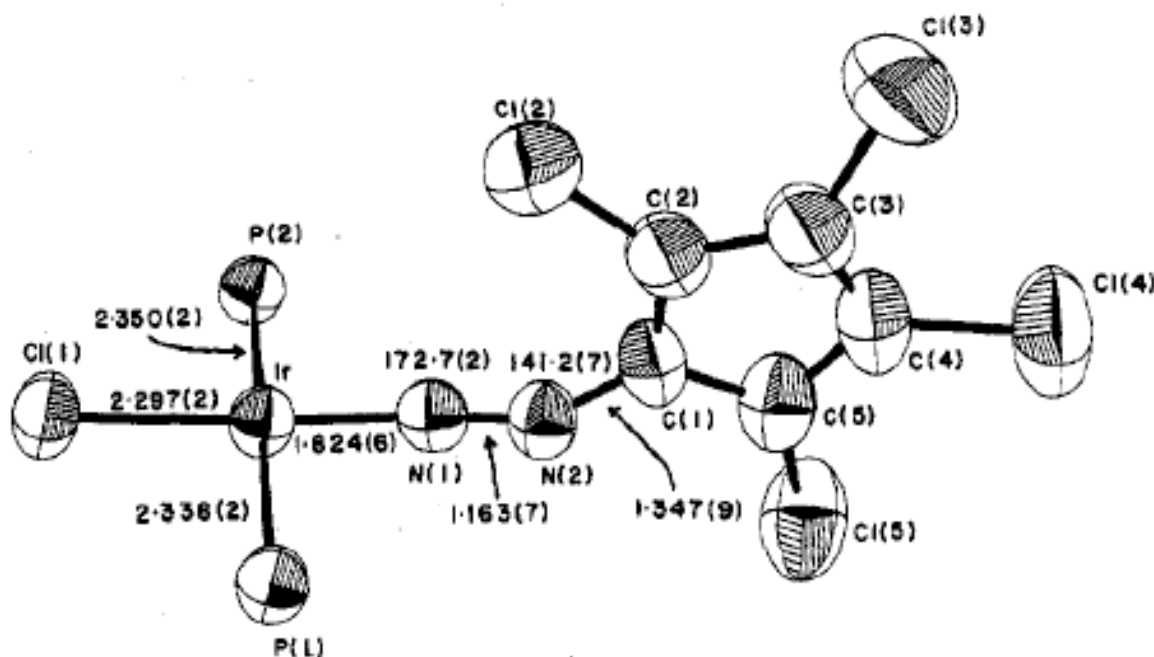


Figura 4

La coordinazione di tipo η^1 è stata osservata anche con *early transition metals*. Il difenildiazometano reagisce, infatti, con il complesso $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ e $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ per formare $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]$. Il complesso presenta un angolo Ti-N1-N2 di 156.8° , in accordo con la presenza di due formule di risonanza **Ib** e **Ib'**, in cui la forma **Ib'** non è trascurabile.

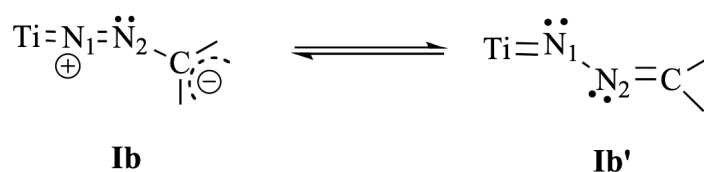


Figura 5. Formule di risonanza $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]$

Il piegamento del frammento M-N1-N2 in N1 è dovuto all'assenza del legame π tra il centro metallico [Ti (IV), d^0] e l'orbitale di antilegame π^* del frammento N-N-C. La non-linearità è riscontrabile in tutti gli η^1 -diazocomplessi degli *early transition metals* (Ti, V, Zr) e in quelli di Mo e W in alti stati di ossidazione.

Diversi esempi di coordinazione del tipo **Ic** sono stati riportati in letteratura. I primi complessi di questo tipo sono stati sintetizzati per addizione ossidativa di dibromocarbene con complessi di Mo(0) o per condensazione di un legante idrazidico coordinato con un composto carbonilico. Successivamente, Haymore e Hillhouse sono riusciti a sintetizzare dei complessi monometallici del tipo **Ic**, partendo dal diazoalcano libero.

Come riportato in *Figura 2*, i diazoalcani possono coordinare anche "side-on" $\eta^2(\text{N}, \text{N})$ e numerosi esempi sono riportati in letteratura. I complessi di questo tipo sono stati sintetizzati mediante una reazione di sostituzione dei leganti in complessi zerovalenti, utilizzando condizioni blande (da 0 a -78°C). La coordinazione di questo tipo è stata ipotizzata per la prima volta da Otsuka e i suoi collaboratori nel complesso di nickel $[\text{Ni}(\text{}^t\text{BuNC})_2(9\text{-diazofluorene})]$ e in un complesso di Mo $[\text{Cp}_2\text{Mo}(9\text{-diazofluorene})]$, sulla base dello spettro IR, che mostrava una banda intensa tra 1480 e 1520 cm^{-1} . La struttura ai raggi X, riportata in *Figura 6*, è stata ottenuta per il complesso di nickel e mostra una molecola di diazofluorene coordinata "singly bent", con un legame di tipo η^2 con l'atomo di Ni, attraverso un legame multiplo N1-N2.

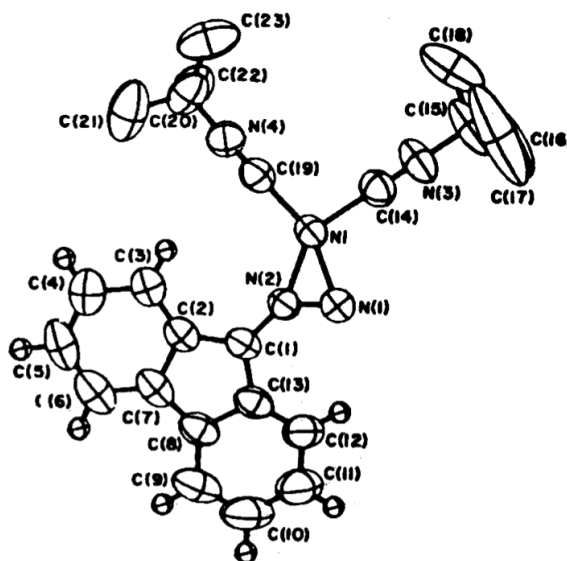


Figura 6

Un altro gruppo di ricerca ha osservato la coordinazione di tipo **II** in complessi di rutenio, come $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{CR}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ con ($\text{N}_2\text{CR}_2 = \text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4; \text{N}_2\text{C}_5\text{Br}_4; 9\text{-diazofluorene}; 2,7\text{-dibromo-9-diazofluorene}$). Questi complessi sono stati sintetizzati per sostituzione di etilene coordinato con il diazoalcano nel complesso $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

I diazoalcani possono, come visto, coordinare con un centro metallico, ma in letteratura sono riportati diversi esempi in cui queste molecole si legano a più centri metallici, formando complessi

La struttura ai raggi X del complesso ottenuto, $[\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2\text{CR}_2)$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$; $\text{Cp}' = \text{Cp}$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$), mostra un atomo di azoto terminale ibridato sp^2 e coordinato asimmetricamente ai due centri metallici. La struttura mostra come il legame Mo1-N1 sia doppio, mentre quello Mo2-N1 risulti singolo, come quello tra i due centri metallici, diversamente dal complesso di partenza. In questo caso, il diazoalcano viene considerato come un legante dianionico e questo implica che i due centri metallici siano, formalmente, in differenti stati di ossidazione ($\text{Mo1} = +3$; $\text{Mo2} = +1$). La struttura mostra, inoltre, un carbonile a ponte, che stabilizza la struttura donando elettroni a Mo1 .

I diazoalcani possono coordinare anche con più di due centri metallici formando dei clusters, come riportato nella figura sottostante.

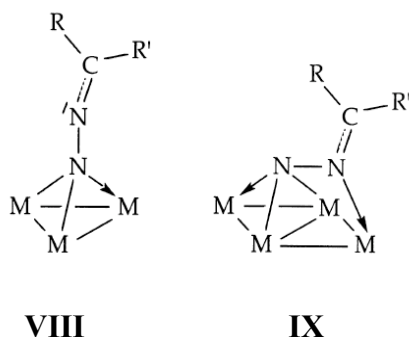


Figura 9. Modalità di coordinazione di diazoalcani con più centri metallici

Per i complessi del tipo **VIII**, non sono stati riscontrati esempi in letteratura correlati con dati di analisi ai raggi X, mentre per quelli di tipo **IX** è stato ottenuto un cluster, $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv(\mu\text{PPh}_2)(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2)]$, per reazione di un eccesso di difenildiazometano col cluster di rutenio $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv(\mu\text{PPh}_2)]$. La reazione avviene con perdita di un gruppo carbonilico e scissione di due legami Ru-Ru^5 .

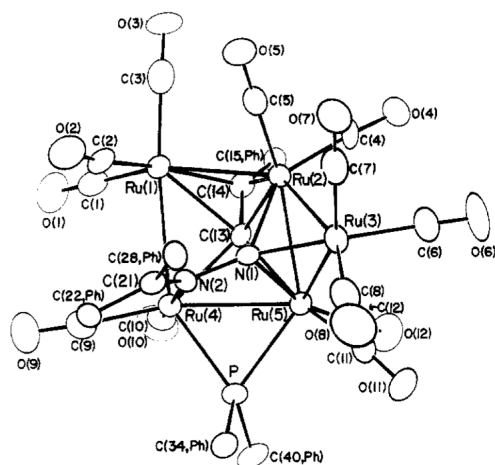
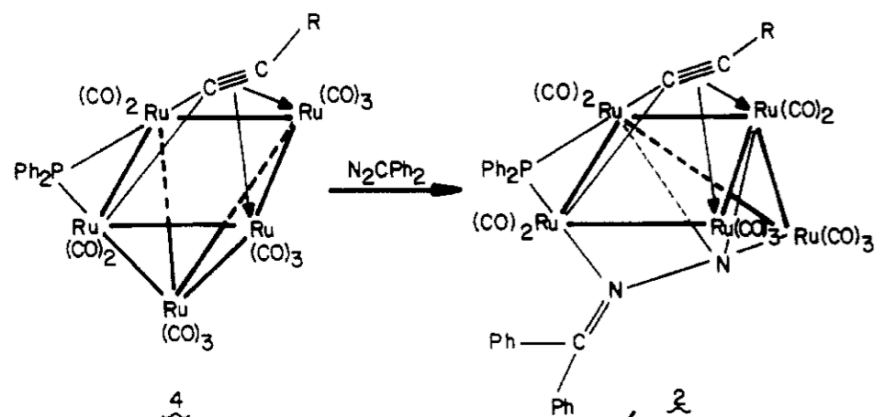


Figura 10. Schema di reazione e struttura ORTEP $[Ru_5(CO)_{12}(\mu^4 \eta^2 C\equiv C(\mu PPh_2)(\mu^4 \eta^2 N_2CPh_2)]$

La reattività dei diazoalcani

Le reazioni di diazoalcani con complessi metallici portano spesso alla formazione di complessi carbenici, con rilascio di N_2 . Questo è un passaggio chiave nelle reazioni catalitiche, come la ciclopropanazione di olefine e le inserzioni di carbeni nei legami C-H, che trovano applicazione in chimica organica. Perché queste reazioni avvengano, infatti, deve verificarsi la decomposizione del diazoalcano, che viene catalizzata da una serie di complessi di metalli di transizione. In molti casi i diazoalcano complessi resistono, invece, alla decomposizione termica, con relativa fuoriuscita di N_2 . Esistono, però, solo pochi esempi in cui la perdita di azoto è ben comprensibile e in cui è possibile comprendere pienamente i meccanismi che portano alla formazione dei carbeni e di eventuali altri prodotti.

Per questo, i primi studi di reattività dei diazoalcano complessi sono stati rivolti alla comprensione del meccanismo di fuoriuscita di N_2 . Nei primi lavori è stata studiata la termolisi del complesso $[Ni(\text{diazofluorene})(\text{Bu}^t\text{NC})_2]$ e dell'analogo complesso di Pd in presenza di olefine e, in particolare, di dietilmaleato che porta, attraverso una reazione catalitica, alla formazione del ciclopropandicarbossilato. Irradiando, invece, il complesso dinucleare $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{NNCPh}_2)(\text{CO})_4]$ con raggi UV o scaldandolo a $60-70^\circ\text{C}$, si ottiene il difenilcarbene a ponte, con formazione di azoto, come riportato in *Figura 10*.

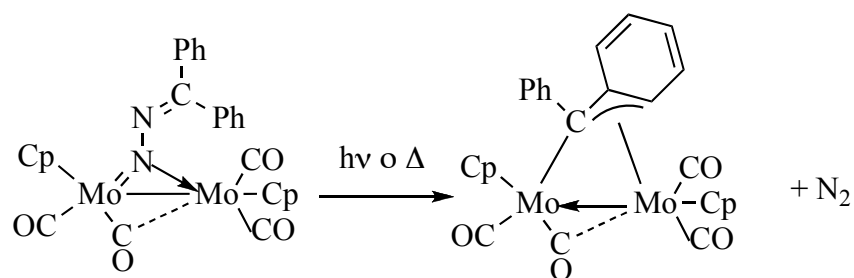


Figura 10

In presenza di $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4]$, però, si ottengono solo i prodotti della reazione unimolecolare e per questo si è ipotizzato che il meccanismo sia intramolecolare, attraverso un dimetallo-ciclo, riportato nella figura sottostante.

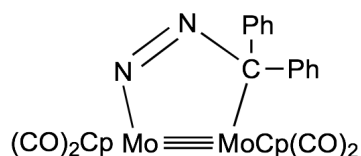


Figura 11

I diazoalcano complessi possono reagire anche senza perdita di azoto. Gli studi in questo senso sono stati condotti solo su alcuni tipi di diazoalcano e, per questo, non è ancora possibile razionalizzare le reattività di questi complessi.

Alcuni gruppi di ricerca hanno verificato che il carbonio in α al gruppo diazo può subire addizione nucleofila utilizzando LiAlH_4 , reattivi di Grignard e LiCuR_2 , come riportato nell'esempio seguente:

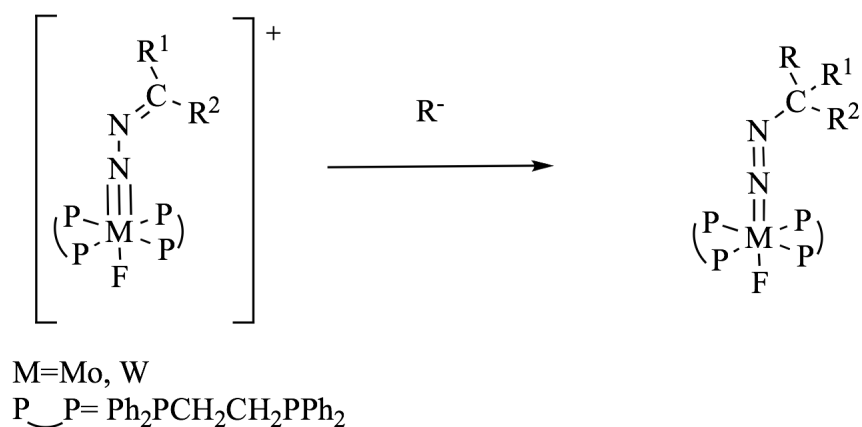


Figura 12

Le formule di risonanza dei diazoalcano permettono anche di spiegare la deprotonazione ad opera di basi forti di complessi di Mo o W per dare leganti alchenildiazenidici. La reazione di deprotonazione risulta interessante, perchè permette di formare alcheni con stereoselettività e regioselettività controllate.

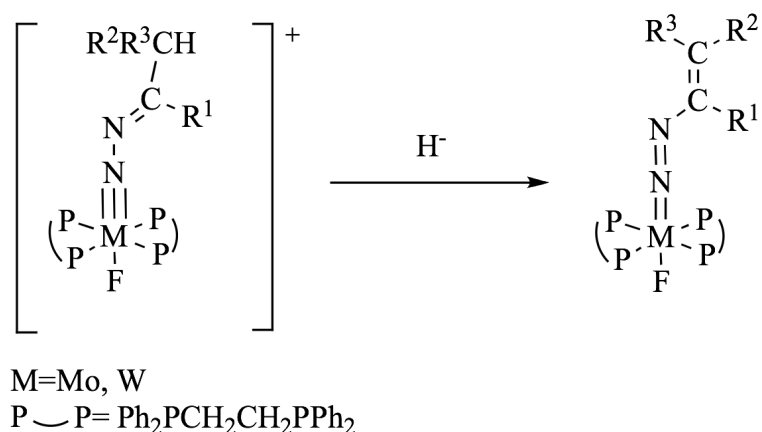


Figura 13

La reazione di deprotonazione del complesso contenente 1-diazopropano $[\text{WF}(\text{NNCHEt})(\text{dppe})_2]\text{[BF}_4\text{]}$ ad opera di $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, a temperatura ambiente, porta infatti alla formazione di $[\text{WF}(\text{N}=\text{NCH}=\text{CHMe})(\text{dppe})_2]$, in cui gli isomeri Z e E sono in rapporto 6:1. La stessa reazione, alla temperatura di 0°C , incrementa ulteriormente la stereoselettività (12:1).

La formula di risonanza, riportata in *Figura 14*, identifica nel carbonio terminale un centro nucleofilo che, come è stato verificato, può reagire con alogenuri alchilici.

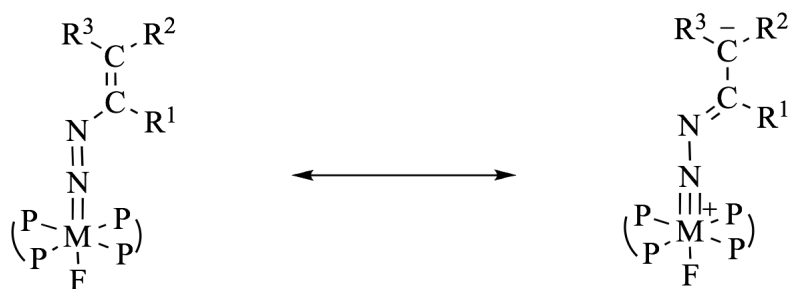


Figura 14

L'alchilazione avviene sul carbonio, ma sono stati riportati dei casi in cui questa avviene sull'azoto. Gli alchenildiazenido complessi possono reagire, a loro volta, con eterocumuleni elettrofili, come ad esempio isocianati, isotiocianati, fenilisotiocianati.

Gli alchenildiazenido complessi reagiscono anche con I_2 o CuCl_2 , formando un complesso dinucleare, riportato nello schema sottostante, mediante coupling ossidativo.

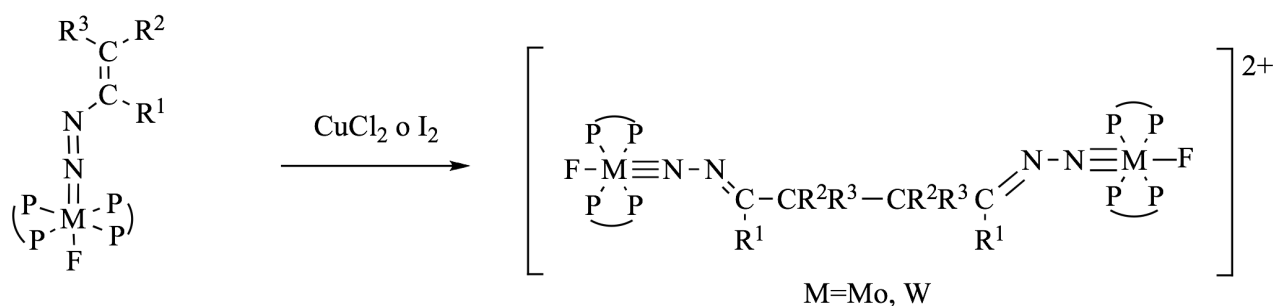


Figura 15

In letteratura, è stato riportato anche un esempio di coupling riduttivo, che avviene nella riduzione del complesso $[\text{WCl}(\text{NNCMe}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{ZnCl}_3(\text{THF})]$ ad opera di Mg, in atmosfera di CO, per dare $[\text{WCl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\text{N}=\text{NCMe}_2\text{CMe}_2\text{N}=\text{N})\text{WCl}(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$. La analisi ai raggi X del prodotto hanno confermato la formazione del complesso a ponte, mediante coupling riduttivo del diazoalcano.

Il diazoalcano coordinato non reagisce solo con reagenti nucleofili, ma può subire l'attacco anche da parte di elettrofili, come H^+ . Quando il diazoalcano complesso $[\text{WBr}_2(\text{NNCMe}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ reagisce con 1 equivalente di HBr in diclorometano per dare la protonazione sull'azoto in α , si ha la sintesi di $[\text{WBr}_3(\text{NHN}=\text{CMe}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Un largo eccesso di HBr porta però alla formazione di NH_2NH_2 , $\text{Me}_2\text{C}=\text{NN}=\text{CMe}_2$ e $[\text{WBr}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$, rendendo questa reazione molto interessante nell'ambito della chimica di fissazione dell'azoto. La reattività di diazoalcano complessi è stata verificata anche con aldeidi e chetoni in un complesso di zirconio. La bassa elettronegatività del metallo, infatti, rende possibile l'attacco elettrofilo nel N_α e C_α , nel complesso $[(\text{Cp}_2\text{Zr})_2(\text{NNCR}^1\text{R}^2)_2]$, portando alla formazione di azine ed olefine.

I diazoalcani possono dare anche reazioni di inserzione nel legame metallo-idruro senza perdita di azoto. Un complesso planare quadrato di Ir, $[\text{IrCl}\{\text{NNC}(\text{COPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$, reagisce con HCl dando una miscela di prodotti, di cui la specie minore è il complesso formato per addizione ossidativa di HCl (a), mentre quello in maggior quantità è il prodotto di inserzione 1,1 del dibenzoildiazometano (b) sul legame Ir-H, come riportato nella Figura 16.

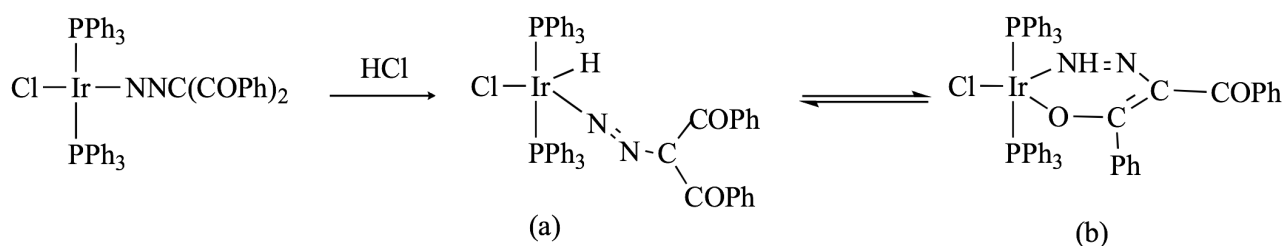


Figura 16

Le reazioni di 1,3-inserzione di diazoalcani sono state osservate in complessi contenenti carbonili e idruri.

Il legame metallo-idruro non è però l'unico soggetto a reazione di inserzione. Sono note infatti, in letteratura, reazioni in cui il diazoalcano inserisce nel legame metallo-carbonio. Questo è stato osservato nel complesso $[\text{Cp}_2\text{NbH}_3]$ che, fatto reagire con $\text{N}_2\text{CPh}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br})$, porta alla formazione di un legante pirazolico (Figura 17). La reazione con $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$, invece, porta ad un complesso a ponte con il legante ciclopentadienilico tramite reazione di coupling.

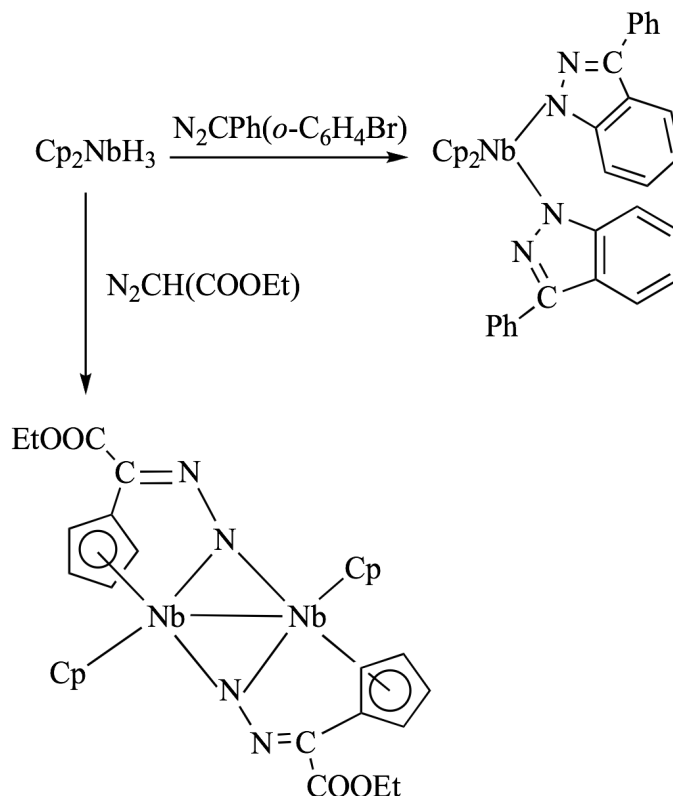


Figura 17

I diazoalcani possono reagire anche con alchini e gruppi carbonilici coordinati, senza perdita di azoto, portando alla formazione di leganti bi o multidentati. Il complesso $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{PhCCPh})]$ reagisce con N_2CPh_2 per dare un metallociclo. La reazione sembra procedere con iniziale formazione di un metallociclo e successivo inserimento sul legame Zr-C del diazoalcano.

In letteratura è stato riportato anche un esempio di coupling di diazoalcano, CO ed un alchino. Il complesso $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$, infatti, reagisce con N_2CBu^t_2 , come riportato nella Figura 18.

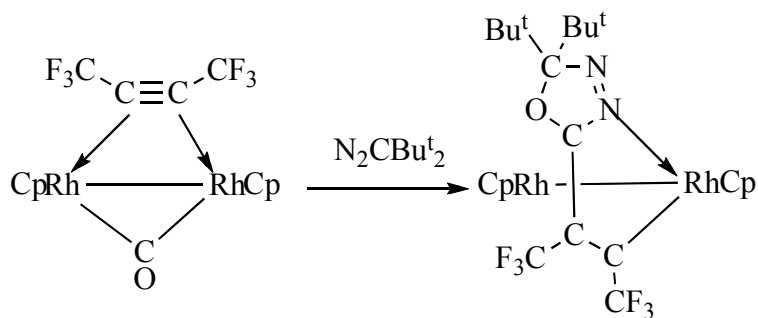


Figura 18

Il nuovo legante $\overline{\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ può essere considerato come il prodotto di una 1,3-cicloaddizione dipolare. Il complesso risulta, infatti, stabile termicamente, fonde a 184°C senza decomporsi, diversamente da quanto invece avviene in chimica organica, dove la reazione di cicloaddizione [3+2] di un diazoalcano con un chetone porta ad un prodotto instabile. Un altro esempio di cicloaddizione [3+2] con un diazoalcano coordinato η^1 è stata osservata nella reazione di $(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}$ con ${}^t\text{BuN}\equiv\text{C}$, che dà il prodotto di cicloaddizione $(\text{PEt}_3)({}^t\text{BuN}\equiv\text{C})_2\text{Rh}(\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}=\text{NN}{}^t\text{Bu})$. L'eterociclo risulta planare e perpendicolare al piano di coordinazione del metallo di transizione⁵, come mostrato nella *Figura 19*.

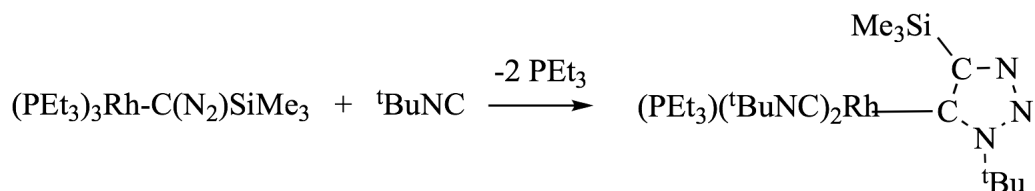


Figura 19

In complessi bi o multimolecolari sono state osservate diverse reazioni, inclusa la scissione del legame N-N di un diazoalcano. Il complesso dinucleare di Mo, riportato nello schema seguente, contiene il diazoalcano coordinato $\mu-\eta^1:\eta^2\text{-NNCMe}_2$. Quando questo viene scaldato in toluene a riflusso, il legame N-N del diazoalcano si scinde ed avviene un riarrangiamento del legame M-N per formare il complesso $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{NCO})(\mu\text{-N}=\text{CMe}_2)]$.

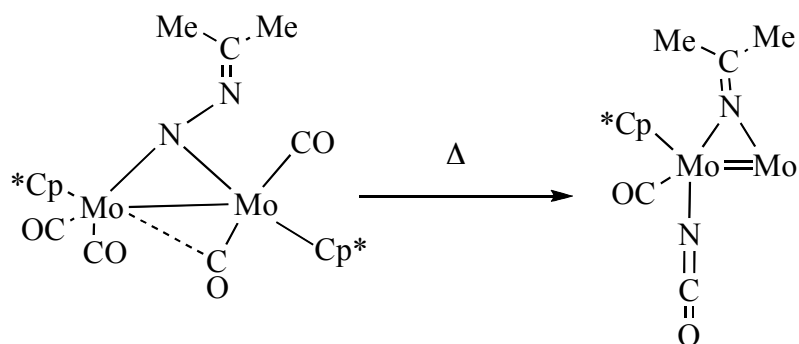


Figura 20

Dalla struttura è evidente che il modo in cui il diazoalcano coordina ($\eta^1\text{-}\eta^2$) gioca un ruolo fondamentale nella scissione del legame N-N. In un complesso relativamente simile, ma con diversa modalità di coordinazione, come $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\text{MMCMe}_2)]$, la medesima reazione, infatti, non avviene⁸.

In letteratura sono riportati relativamente pochi esempi di diazoalcano complessi di metalli di transizione ed ancora più esigui sono gli esempi sulla loro reattività. In contrasto, i diazoalcani liberi sono stati studiati molto più estesamente e hanno trovato applicazione nella sintesi di diverse molecole organiche tramite reazioni di cicloaddizione, ciclopropanazione e inserzione in sistemi X-Y. Particolarmente rilevanti, anche in relazione a questo lavoro di tesi, sono le cicloaddizioni, tra le quali la più frequente è l'addizione 1,3-dipolare. Il diazoalcano può anche perdere azoto e formare carbonil ilidi e chetocarbeni, che reagiscono come 1,3-dipoli. La maggior parte della letteratura sulla reattività dei diazoalcani, è, comunque, incentrata sull'addizione con sistemi X=Y e X \equiv Y. Una grande varietà di diazoalcani, infatti, riescono ad aggiungere a doppi legami per formare 3H-pirazoli. Le reazioni di questo tipo tendono ad essere lente, o addirittura a non avvenire, se il doppio legame non è attivato. La velocità di reazione aumenta, infatti, quando il doppio legame è contenuto all'interno di un ciclo tensionato, come il ciclopropene, oppure presenta gruppi elettronattrattori o donatori. Per favorire la reazione, è possibile modificare le condizioni operative utilizzando, ad esempio, alte temperature e pressioni elevate, oppure solventi polari. Alcuni 3H-4,5-diidropirazoli, ottenuti mediante cicloaddizione 1,3-dipolare, sono abbastanza stabili da poter essere isolati, altri tautomerizzano in Δ^2 -pirazolina, oppure vengono isolati come pirazoli, per reazione di 1,2-eliminazione. Alcuni composti, invece, non sono abbastanza stabili e si decompongono, perdendo l'azoto.

I diazoalcani reagiscono anche con altri sistemi del tipo X=Y, come ad esempio immine, isonitrili e con gruppi carbonilici, come aldeidi, chetoni e alcuni esteri. In letteratura, vengono

riportati dei casi in cui i diazoalcani reagiscono anche con cumuleni, come gli alleni. L'addizione di diazometano sull'allene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, porta alla formazione di Δ^1 -pirazolina che, se lasciata reagire per un tempo sufficiente, tautomerizza a 4-metilene- Δ^2 -pirazolina. Come riportato nello schema seguente, inoltre, la decomposizione termica di **[a]** non porta al desiderato prodotto **[b]**, ma al metilenciclopropano **[c]**^{8,9,10},

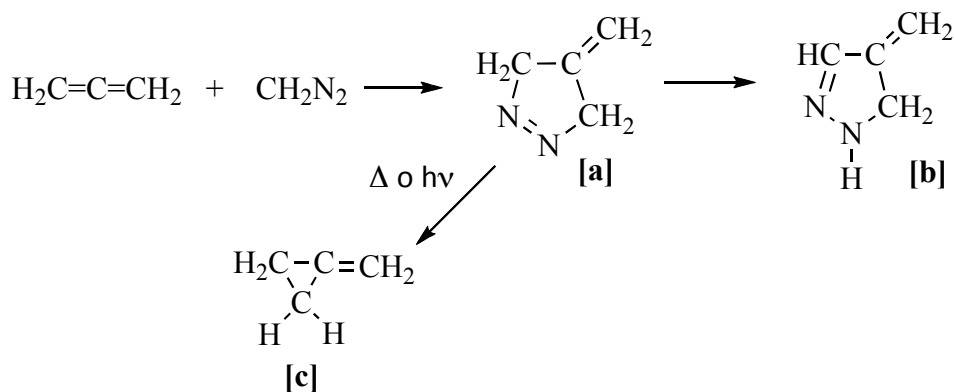


Figura 21

Molti dei composti che si ottengono, anche da alleni sostituiti con gruppi elettronattrattori, possono decomporsi portando alla formazione del ciclopropano, come è stato ad esempio osservato studiando la reattività del 1,1-difluoroallene con diversi diazoalcani, come il diazometano, difenildiazometano e 9-diazofluorene. Nella figura seguente è riportato l'esempio della reazione e successiva decomposizione osservata, a temperatura ambiente, per il 9-diazofluorene¹¹.

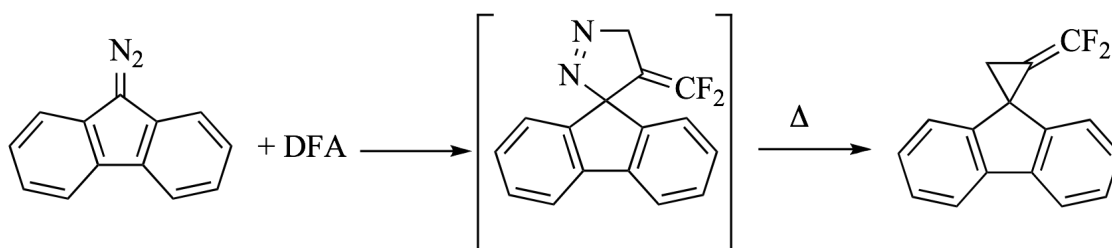


Figura 22

La cicloaddizione 1,3-dipolare avviene anche con gli alchini, portando alla formazione di pirazoli e, solo con diazoalcani disostituiti, 3H-pirazoli. Per quanto riguarda la reattività, valgono gli stessi principi osservati per le olefine. Gli alchini che presentano un sistema coniugato o gruppi elettronattrattori come sostituenti sul triplo legame, infatti, accelerano la reazione di cicloaddizione dipolare¹⁰.

SCOPO DELLA TESI

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi si occupa da anni della sintesi e della reattività dei "diazo" complessi di metalli di transizione e recentemente era stata realizzata la sintesi di diazoalcano complessi di rutenio stabilizzati da frammenti "half-sandwich" del tipo $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ e $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)\text{Tp}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ (L = fosfiti).

La relativa stabilità di questi complessi ci ha spinto a studiare la reattività con vari reagenti e in questo lavoro di tesi abbiamo indirizzato l'attenzione alla reazione con alcheni ed alchini. In particolare, l'obiettivo della mia tesi era di studiare la reattività con alcheni ed alchini dei diazoalcano complessi di rutenio sopra riportati. La caratterizzazione spettroscopica e cristallografica degli eventuali composti preparati doveva poi completare il lavoro di tesi.

PARTE SPERIMENTALE

REAGENTI

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

In particolare il $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ è un prodotto della ditta Pressure Chemical Co. (USA). mentre i reagenti Indene (technical grade $\geq 90\%$), PPh_3 (99%), dicitolopentadiene e NaBPh_4 sono della ditta Aldrich e sono stati usati come tali. I fosfiti $\text{P}(\text{OEt})_3$ e $\text{P}(\text{OMe})_3$ sono anch'essi prodotti Aldrich e sono stati purificati mediante distillazione frazionata a pressione ridotta in atmosfera inerte (N_2).

SOLVENTI

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

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

Il metanolo e l'etanolo sono stati anidrificati riscaldandoli a riflusso con CaH_2 , quindi distillati frazionatamente e conservati su setacci molecolari 4 Å.

CH_2Cl_2 e 1,2- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

Il diclorometano e il dicloroetano sono stati anidrificati ponendoli a riflusso per 5 ore su P_4O_{10} , distillandoli frazionatamente e conservandoli al riparo dalla luce.

THF

Il tetraidrofurano è stato anidrificato riscaldandolo a ricadere su sodio/benzofenone fino alla colorazione blu intenso, poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari al riparo dalla luce.

Il solvente deuterato CD_2Cl_2 per la spettroscopia NMR era un prodotto "Cortec" (Parigi), mantenuto anidro tramite setacci molecolari 4 Å.

STRUMENTAZIONE

Gli spettri infrarossi sono stati registrati utilizzando lo spettrofotometro Perkin-Elmer Spectrum One del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Le misure dei campioni solidi sono state eseguite usando pastiglie di KBr.

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e AVANCE 300 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Per i protoni, il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS) usato come standard interno. Per gli spettri disaccoppiati del fosforo, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, è stato usato come riferimento esterno una soluzione di acido ortofosforico, H_3PO_4 , all'85% in acqua. Nell'attribuire il *chemical shift* si è seguita la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

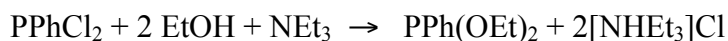
Gli spettri omo- ed etero-correlati (COSY, HMQC e HMBC) sono stati ottenuti usando i programmi standard dello strumento.

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

PREPARAZIONE DEI LEGANTI

PPh(OEt)₂

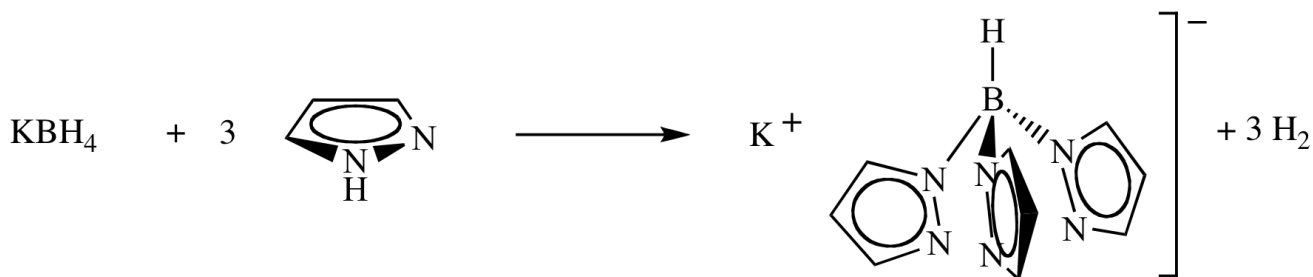
La fenildietossi-fosfina è stata preparata secondo la metodologia descritta da Rubinowitz e Pellon secondo la seguente reazione¹²:



In un pallone da tre litri a quattro colli, munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore, entrata e uscita di N₂, si pongono 210 mL (3.6 mol) di etanolo, 500 mL (3.6 mol) di NEt₃ e 1.5 L di *n*-esano anidro. Mantenendo la temperatura sotto i 10°C con un bagno di acetone raffreddato con azoto liquido, vengono aggiunti goccia a goccia, sotto energica agitazione, 210 mL (1.5 mol) di PPhCl₂. Si nota, fin dall'inizio, la formazione di un solido bianco, dovuta alla precipitazione del sale di ammonio [NHEt₃]Cl. Terminata l'aggiunta di PPhCl₂, si toglie il bagno refrigerante, mantenendo l'agitazione per altre due ore, al fine di terminare l'esterificazione. Si trasferisce, quindi, la soluzione in un altro pallone da tre litri mediante sifone filtrante, lavando il sale di ammonio con quattro porzioni da 250 mL di *n*-esano. La soluzione e gli estratti vengono prima distillati frazionatamente su colonna Vigreux a pressione atmosferica fino all'esaurimento dell'esano, e successivamente si distilla il residuo a pressione ridotta. Si raccoglie la frazione che passa intorno ai 75°C (0.1 mbar di pressione), ottenendo la fosfina ad una purezza sufficiente (NMR). Resa ≥ 80%.

K[(C₃H₃N₂)₃BH] (KTp)

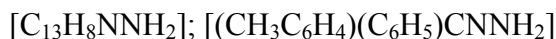
Il tris(pirazolil)borato di potassio è stato sintetizzato con un metodo riportato in letteratura, utilizzando la seguente reazione¹³.



DIAZOALCANI

I diazoalcani utilizzati in questo lavoro di tesi, riportati nello schema, sono stati sintetizzati per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO, ad eccezione del diazoacetato di etile (prodotto Aldrich), secondo i metodi riportati in letteratura¹⁴.

Sintesi idrazoni



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



In un pallone da 250 mL a tre colli munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata ed uscita N₂ si introducono 20g (0.11moli) di (C₆H₅)₂CO in 40 mL di EtOH anidro e 21,27g (0,439 moli) di idrazina al 100%. La miscela risultante è riscaldata a riflusso per 10 ore. Terminato il riscaldamento, si raffredda il tutto in ghiaccio, ottenendo dei cristalli bianchi dell'idrazone desiderato.

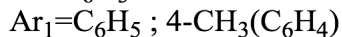
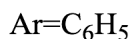
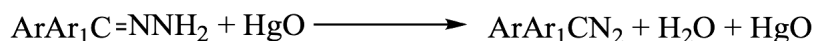
Resa ≥ 75%

Analoghe sono le preparative degli altri idrazoni [(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅)CNNH₂] e [C₁₃H₈NNH₂], ottenuti con rese superiori all'80%.

Sintesi diazoalcani da idrazoni



Il prodotto è stato ottenuto secondo la seguente reazione:

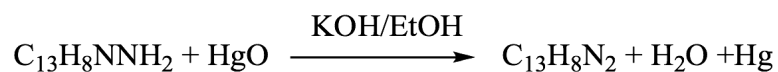


In un pallone da 250 mL ad un collo, si introducono 19,6g (0,1 mol) di Ph₂CNNH₂, 22g (0,1 mol) di HgO (ossido di mercurio giallo) e 100 mL di etere di petrolio (30-60°C). La soluzione, posta sotto vigorosa agitazione per 6 ore, viene poi filtrata su carta per eliminare il mercurio metallico e l'eventuale benzofenone azina formatasi. L'etere viene evaporato a pressione ridotta, ottenendo un prodotto cristallino, che fonde a temperatura ambiente. Il solido risulta comunque sufficientemente puro da poter escludere ulteriori purificazioni.

Resa ≥ 89%

[N₂C₁₃H₈] 9-diazofluorene

Il diazofluorene si ottiene mediante la seguente reazione:



In un pallone ad un collo da 150 mL sono mescolati 10g di fluorenidrazone (52mmol), 20g (93mmol) di mercurio ossido giallo (HgO), 40mL di etere dietilico, 5g (36mmol) di solfato di sodio anidro (Na₂SO₄), con 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo come catalizzatore. La miscela risultante è agitata vigorosamente per 1 ora. Dopo filtrazione, il solido viene lavato con 3 aliquote da 10 mL di etere dietilico e la soluzione viene evaporata a pressione ridotta, ottenendo un solido cristallino rosso/arancio.

Resa \geq 80%

PREPARAZIONE PRECURSORI

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte, impiegando opportune tecniche di tipo "Schlenk", utilizzando come gas inerte l'azoto. I prodotti isolati sono risultati sufficientemente stabili da poter effettuare le relative caratterizzazioni all'aria, con conservazione, a solo scopo cautelativo in freezer a -25°C.

RuCl(Cp)(PPh₃)₂

Il precursore è stato sintetizzato seguendo un metodo presente in letteratura¹⁵. In un pallone a tre colli da 1 L, munito di refrigerante a bolle, ancorotta magnetica e imbuto gocciolatore, 10.5 g di PPh₃ (40 mmol), vengono disciolti in 500 mL di etanolo. In un becker da 50 mL, 2.5 g (9.61 mmol) di RuCl₃·3H₂O vengono solubilizzati in 25 mL di etanolo, portati ad ebollizione. Una volta riportata la soluzione a temperatura ambiente, a questa vengono aggiunti 5 mL di Cp appena distillato e il tutto viene trasferito nell'imbuto gocciolatore. Alla soluzione contenente PPh₃ a riflusso, viene aggiunto goccia a goccia il contenuto dell'imbuto gocciolatore, mantenendo poi la miscela di reazione a riflusso per un'ora. Si nota così, dopo raffreddamento, la formazione di un solido arancione che viene filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Resa ≥ 90%

RuCl₂(PPh₃)₃

Per questo precursore è stata utilizzata, senza apportare alcuna variazione, una sintesi riportata in letteratura¹⁶.

1 g di RuCl₃·3H₂O (4.2 mmol), viene disciolto in 250 mL di MeOH, in un pallone a tre colli da 500 mL munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata ed uscita di azoto. La soluzione viene portata a riflusso per cinque minuti e riportata a temperatura ambiente. Si aggiungono dunque 6 g (23 mmol) di PPh₃. La miscela di reazione viene quindi riscaldata a riflusso per tre ore. Si lascia raffreddare a temperatura ambiente e il precipitato viene filtrato su gooch, lavando con tre lavaggi da 5 mL di etere dietilico. Il solido nero ottenuto viene seccato sottovuoto e cristallizzato da metanolo.

Resa ≥ 70%

RuCl(Tp)(PPh₃)₂

Per questo precursore è stata utilizzata una sintesi riportata in letteratura, senza apportare variazioni¹⁷.

1.5 g di RuCl₂(PPh₃)₃ (1.56 mmol) e 0.395 g di KTp (1.56 mmol), vengono disciolti in 75 mL di CH₂Cl₂. La soluzione viene così agitata per 30 minuti a temperatura ambiente. Vengono poi aggiunti, 50 mL di n-esano, lasciando agitare per circa mezz'ora, in modo tale da favorire la precipitazione di KCl. La soluzione viene filtrata su carta e concentrata finché non si osserva la formazione di un precipitato giallo (ad un volume di circa 50 mL). Il solido formatosi viene dunque filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Resa ≥ 70%

RuCl(Cp)(PPh₃)L



RuCl(Tp)(PPh₃)[P(OMe)₃]

La reazione di sostituzione della fosfina con il fosfito, è condotta con la stessa procedura per i due diversi complessi¹⁸. Di seguito viene riportata la sintesi del complesso RuCl(Cp)(PPh₃)[P(OMe)₃].

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di entrata ed uscita di azoto, ancoretta magnetica e refrigerante a bolle, vengono sciolti 1.7 g di RuCl(Cp)(PPh₃)₂ (2.35mmol) in 50 mL di benzene. Viene poi aggiunto un eccesso di P(OMe)₃ (1.66 mL, 14 mmol) e la soluzione viene riscaldata a riflusso per tre ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta, ottenendo un olio arancione che viene tritato con 3 mL di etanolo. Si forma un solido giallo, che viene filtrato su gooch e lavato con quattro aliquote da 3 mL ciascuna di etanolo, eliminando così la PPh₃ precipitata. Il solido viene dunque essiccato.

Resa ≥ 82%

[Ru(Ar₁Ar₂CN₂)(Cp)(PPh₃)L]BPh₄



a: Ar₁=Ar₂= Ph

b: Ar₁=Ph; Ar₂=p-tolil

c: Ar₁Ar₂= C₁₂H₈

In un pallone a tre colli da 10 mL, 0.112 mmol di RuCl(Cp)(PPh₃)L, 0.336 mmol (rapporto 1:3) del relativo diazoalcano e 0.224 mmol (rapporto 1:2) di NaBPh₄, vengono disciolti in 4 mL di etanolo. La soluzione viene agitata vigorosamente per 24 ore. Si ottiene così un solido, che viene filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH¹⁹.

Resa \geq 50%



b: Ar₁=Ph; Ar₂=p-tolil

c: Ar₁Ar₂= C₁₂H₈

0,136 mmol di RuCl(Tp)(PPh₃)₃[P(OMe)₃], 0.408 mmol (1:4) del relativo diazoalcano e NaBPh₄, in rapporto 1:2, vengono sciolti in 4 mL di EtOH, in un pallone da 10 mL, per 24 ore. Si ottiene così un solido che viene filtrato su gooch, essiccato sotto vuoto e ricristallizzato da CH₂Cl₂/EtOH¹⁹.

Resa \geq 60%



In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di agitatore magnetico, entrata ed uscita di azoto e refrigerante a bolle, vengono sciolti 1 g (1.04 mmol) di RuCl₂(PPh₃)₃ e 2 mL di indene in 10 mL di etanolo e il tutto viene portato a riflusso. Viene dunque aggiunta una soluzione 0.11 M di KOH (9.3 mL, 1.04 mmol) e indene (2 mL). Dopo pochi minuti si nota la precipitazione di un solido rosso bruno. La miscela viene posta a riflusso per quattro ore e, dopo averla raffreddata a temperatura ambiente, viene filtrata su gooch. Il solido ottenuto viene ricristallizzato con 8 mL di CH₂Cl₂ e aggiungendo goccia a goccia 30 mL di metanolo, sotto vigorosa agitazione, che viene mantenuta per 30 minuti dalla fine dell'aggiunta. Il solido rosso così ottenuto viene filtrato su gooch, lavato con metanolo e dietilere ed essiccato sottovuoto²⁰.

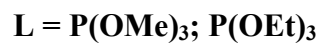
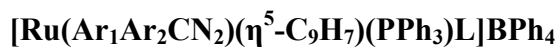
Resa \geq 70%



L = P(OMe)₃; P(OEt)₃

In un pallone a tre colli da 50 mL, vengono disciolti 1.23 g di RuCl(η^5 -C₉H₇)(PPh₃)₂ in 20 mL di THF, a cui viene aggiunto un eccesso di fosfito (1:6). La soluzione è scaldata a riflusso per un'ora trenta minuti per P(OMe)₃ e 1 ora con P(OEt)₃ e il solvente viene poi evaporato a pressione ridotto. L'olio rosso risultante viene tritato con 3 mL di etanolo. Si separa un solido rosso, che viene filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto²⁰.

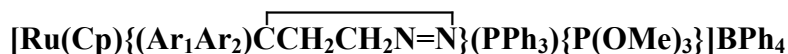
Resa \geq 85%



In un pallone a tre colli da 25 mL, si pongono 0.1 g (0.13 mmol) di $\text{Ru}(\text{C}_{13}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$, 0.39 mmol dell'appropriato diazoalcano (rapporto 1:3) e 0.26 mmol di NaBPh_4 (rapporto 1:2). I solido vengono disciolti in 5 mL di etanolo e la reazione viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore. Si nota la precipitazione di un solido arancio-marrone che viene filtrato su gooch e ricristallizzato con CH_2Cl_2 ed etanolo²⁰.

Resa $\geq 65\%$

SINTESI NUOVI COMPLESSI



[1]

1a: $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{Ph}$

1b: $\text{Ar}_1=\text{Ph}$ $\text{Ar}_2=\text{p-tolil}$

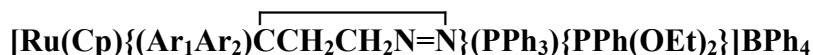
1c: $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{C}_{12}\text{H}_8$



[2]

2b: $\text{Ar}_1=\text{Ph}$ $\text{Ar}_2=\text{p-tolil}$

2c: $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{C}_{12}\text{H}_8$



[3]

3b: $\text{Ar}_1=\text{Ph}$ $\text{Ar}_2=\text{p-tolil}$

3c: $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{C}_{12}\text{H}_8$

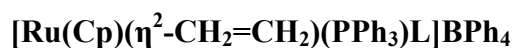
In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0.1 mmol di $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ vengono disciolti in 10 mL di CH_2Cl_2 e la miscela di reazione viene posta in atmosfera di etilene (1 atm) ed agitata per 24 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio viene tritato con 3 mL di etanolo, contenente un eccesso di NaBPh_4 (0.2 mmol, 0.068 g). Il solido giallo ottenuto viene filtrato su gooch e cristallizzato frazionatamente per diffusione di etanolo in una soluzione del complesso in CH_2Cl_2 .

Resa $\geq 85\%$

Analisi elementare [1c]

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

Trovata: C, 71.27 ; H, 5.71; N, 2.48



[4] $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$

[5] $\text{L}=\text{P}(\text{OEt})_3$

[6] $\text{L}=\text{PPh}(\text{OEt})_2$

In un pallone da 25 mL a tre colli, vengono posti 0.1 g (0.17 mmol) di $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ e 0.116 g (0.38 mmol, rapporto 1:2) di NaBPh_4 . I due solidi vengono disciolti in 3 mL di etanolo e la soluzione viene condotta in atmosfera di etilene per 24 ore sotto vigorosa agitazione. Il solido bianco che si forma viene quindi filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 e EtOH.

Resa $\geq 86\%$

Analisi elementare [4]

Calcolata: C, 69.41; H, 5.94

Trovata: C, 69.23; H,

[Ru(η^5 -C₉H₇)(η^2 -CH₂=CH₂)(PPh₃){P(OEt)₃}]BPh₄ [7]

0.12 mmol di [Ru(Ar₁Ar₂CN₂)(η^5 -C₉H₇)(PPh₃){P(OEt)₃}]BPh₄ (Ar₁=Ph, Ar₂= p-tolil; Ar₁,Ar₂=C₁₂H₈) vengono disciolti in 10 mL di CH₂Cl₂ in un pallone a tre colli da 25 mL e la soluzione viene agitata vigorosamente per 24 ore, in atmosfera di etilene (1 atm). Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene triturato con 3 mL di etanolo, contenente un eccesso di NaBPh₄ (0.082 g, 0.24 mmol). Lentamente si separa un solido, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 67%

Analisi elementare [7]

Calcolata: C, 71.44; H, 6.20

Trovata: C. 71.60; H, 6.12

[Ru(Cp){ η^2 -CH₃C(H)=CH₂}(PPh₃)(L)]BPh₄ [8]

8a: L = P(OMe)₃

8b: L = P(OEt)₃

Metodo in autoclave I

In un pallone ad un collo, vengono disciolti 0.1 mmol di [Ru(Cp){(C₁₂H₈)CN₂}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ in 10 mL di CH₂Cl₂. La soluzione viene caricata a temperatura ambiente in un autoclave con propilene (7.4 atm) e la reazione viene condotta, in un caso per 5 ore e in un altro per 24. Completata la reazione l'autoclave viene svuotata e il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio così ottenuto viene triturato con 3 mL di EtOH, contenente un eccesso di NaBPh₄ (0.2 mmol, 0.068 g). Il solido che lentamente si separa, viene filtrato su gooch ed essiccato a pressione ridotta.

Metodo II

0.1 g (0.17 mmol) di [RuCl(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃}] e 0.116 g (0.38 mmol, rapporto 1:2) di NaBPh₄ vengono sciolti in 6 mL di etanolo, in un pallone a tre colli da 25 mL. La soluzione viene posta in

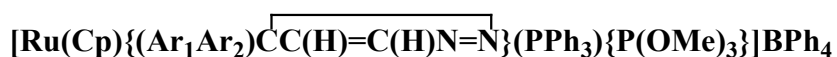
atmosfera di propilene (1 atm) per 24 ore, sotto vigorosa agitazione,. Il solido bianco che si separa viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 50%

Analisi elementare [8]

Calcolata: C, 69.66; H, 6.07

Trovata: C, 69.79; H, 6.18



[9]

9b: Ar₁=Ph; Ar₂=p-tolil

9c: Ar₁Ar₂=C₁₂H₈

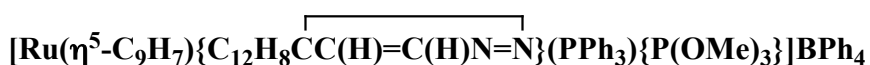
0.120 g (0.11 mmol) di [Ru{(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅CN₂)}(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ vengono disciolti in 10 mL di CH₂Cl₂ in un pallone a 3 colli da 25 mL e la soluzione viene posta in atmosfera di acetilene (1 atm) ed agitata per 24 ore. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio giallo ottenuto, viene triturato con 3 mL di etanolo, contenente un eccesso di NaBPh₄ (0.22mmol, 0.075 g). Lentamente si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ e etanolo.

Resa ≥ 77%

Analisi elementare [9c]

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

Trovata: C, 71.49; H, 5.28; N, 2.39



[10]

In un pallone da 25 mL a tre colli vengono disciolti 0.150 g (0.13 mmol) di [Ru{(C₁₂H₈CN₂)}(η⁵-C₉H₇)(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ in 10 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione, posta in atmosfera di acetilene (1 atm) viene agitata vigorosamente per 24 ore. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene triturato con 3 mL di etanolo, contenente un eccesso di NaBPh₄ (0.26 mmol, 0.089 g). Il solido che lentamente si forma viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 80%

Analisi elementare [10]

Calcolata: C, 72.69; H, 5.39; N, 2.46

Trovata: C, 72.54; H, 5.48; N, 2.36

[Ru(Cp){=C=C(H)Ph}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ [11]

Un eccesso di fenilacetilene (0.14 mmol, rapporto 1:1.5) viene aggiunto ad una soluzione con 0.1 g [Ru{(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅)CN₂)}(Cp)(PPh₃)P(OMe)₃]BPh₄ e 15 mL di 1,2-dicloroetano. Il tutto viene portato a riflusso per 30'. Il solvente viene dunque evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene tritato con 3 mL di etanolo contenente un eccesso di NaBPh₄ (0.28 mmol, 0.095 g). Il solido che lentamente si forma viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 50%

Analisi elementare [11]

Calcolata: C, 71.53; H, 5.69

Trovata: C, 71.77; H, 5.41

[Ru(η⁵-C₉H₇){=C=C(H)Ph}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ [12]

Ad una soluzione di [Ru(η⁵-C₉H₇)(Ar₁Ar₂CN₂)(PPh₃)L]BPh₄ (0.150 g, 0.13 mmol) in 15 mL di 1,2-dicloroetano, viene aggiunto un eccesso di fenilacetilene (0.14 mmol, rapporto 1:1.5). La soluzione viene portata a riflusso per 30'. Il solvente viene dunque evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto, viene tritato con 3 mL di etanolo contenente un eccesso di NaBPh₄ (0.26 mmol, 0.089 g). Il solido che lentamente si forma, viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 45%

Analisi elementare [12]

Calcolata: C, 72.90; H, 5.73

Trovata: C, 72.71 ; H, 5.58

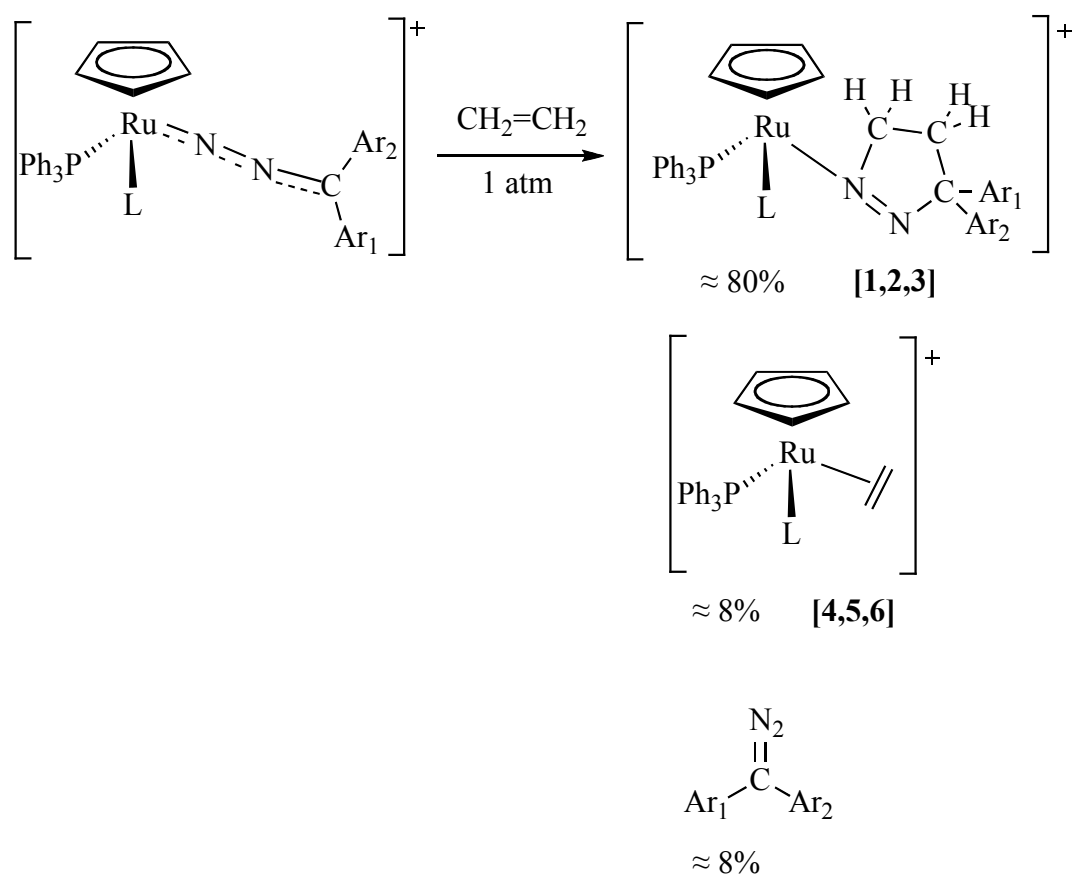
**Reazione di [Ru(Cp){(C₁₂H₈)CCH₂-CH₂N=N}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ con P(OMe)₃:
formazione di [Ru(Cp)(PPh₃){P(OMe)₃}]₂BPh₄ e C₁₂H₈CCH₂CH**

0.1 g (0.1 mmol) di [Ru(Cp){(C₁₂H₈)CCH₂-CH₂N=N}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄ vengono disciolti in 12 mL di 1,2-dicloroetano. Alla soluzione viene dunque aggiunto un eccesso di P(OMe)₃ (1:3) e il tutto viene riscaldato a riflusso per 4 ore. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 1 mL di etanolo. Il solido che lentamente si separa viene filtrato su

gooch e le acque madri vengono cromatografate su colonna di silice, utilizzando come eluente una miscela di etere di petrolio, diclorometano e etanolo, in rapporto 20:5:2. Dalle due frazioni separate il solvente viene evaporato mediante rotavapor e gli olii ottenuti vengono caratterizzati come tali. La prima frazione contiene un composto organico caratterizzato come 9-fluorene ciclopropano [^1H NMR: 6.85-7.00 ppm (fluorene); 1.27 ppm (CH_2)] mentre la seconda contiene il complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2]\text{BPh}_4$.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I diazoalcano complessi stabilizzati dal frammento ciclopentadienilico, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{NNCAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [$\text{L} = \text{P}(\text{OMe}_3)$; $\text{P}(\text{OEt})_3$; $\text{PPh}(\text{OEt})_2$], reagiscono con etilene in condizioni blande (1 atm, temperatura ambiente), per dare, accanto ad una piccola quantità di etilene complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [**4,5,6**], un nuovo complesso del tipo $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\overline{\text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{N=N}}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [**1,2,3**], contenente un 4,5-diidro-3H-pirazolo come legante.



$\text{L} = \text{P}(\text{OMe}_3)$ [**1**]; $\text{P}(\text{OEt})_3$ [**2**]; $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ [**3**]

a: $\text{Ar}_1=\text{Ar}_2=\text{Ph}$

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

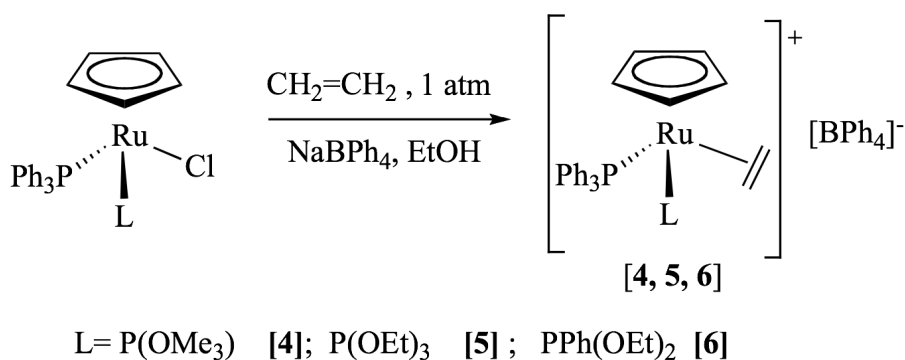
c: $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$

Schema 1

La reazione procede con una [3+2] cicloaddizione di un diazoalcano coordinato con etilene per dare una molecola di 3H-pirazolo, che rimane coordinata al metallo, formando un nuovo tipo di complesso [**1,2,3**]. Accanto alla reazione di ciclizzazione, si osserva anche una reazione parallela che procede con la sostituzione del diazoalcano e la formazione dell'etilene complesso, in rapporto

di circa 1:10 con il 3H-pirazolo derivato [1,2,3]. Nella miscela di reazione, abbiamo anche evidenziato la presenza, in piccole quantità, del diazoalcano libero formatosi per sostituzione con l'etilene di quello coordinato. Questo dato conferma che l'etilene, formando l'etilene complesso, sostituisce il diazoalcano e non il 3H-pirazolo. Inoltre, la presenza di diazoalcano libero indica che la ciclizzazione ha luogo solo con la specie coordinata.

I due complessi, [1, 2, 3] e [4, 5, 6], vengono separati allo stato solido, ovvero come una miscela dalla quale si ottiene il 3H-pirazolo [1, 2, 3] puro mediante cristallizzazione frazionata. L'etilene complesso è stato preparato anche direttamente, ottenendolo in forma pura, dalla reazione del cloro complesso $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ con etilene (1 atm), in presenza di NaBPh_4 , come mostrato nello Schema 2.



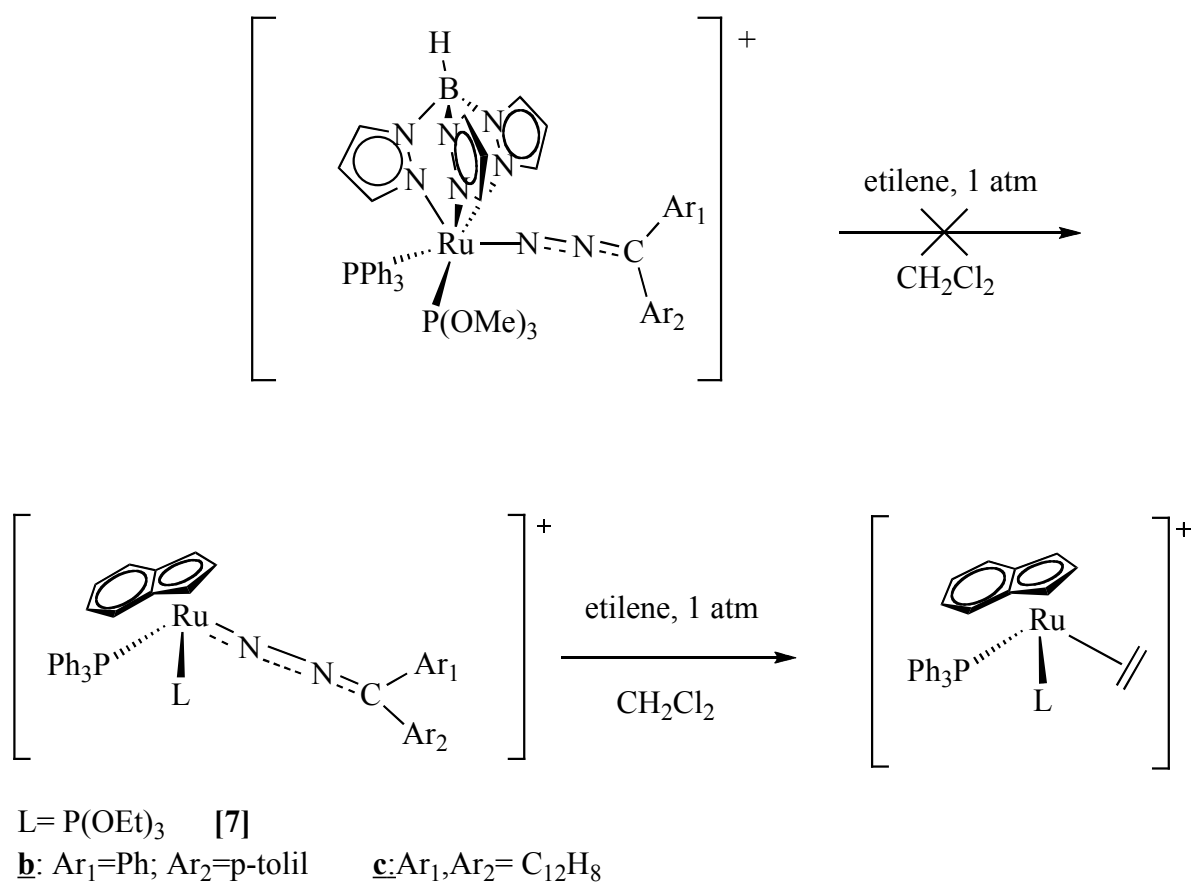
Schema 2

Il composto si separa, con ottima resa, come sale di tetrafenilborato e la reazione è favorita dalla presenza di NaBPh_4 , che probabilmente promuove la sostituzione del cloro con l'etilene.

Per quanto riguarda la reazione di ciclizzazione, questa a prima vista non sembrerebbe sorprendente, dato che rappresenta una tipica reazione di ciclizzazione 1,3 dipolare, tra un diazoalcano e un'olefina. Questa reazione, infatti, è nota da più di cent'anni ma, da quanto abbiamo potuto constatare, non esiste un precedente con l'etilene. Tutti gli esempi di ciclizzazione 1,3 dipolare di diazoalcani da noi trovati in letteratura coinvolgono vari alcheni, tra cui ciclopropene, ciclobutene e ciclopentene*, ma nessuna reazione di questo tipo è riportata con il più semplice degli alcheni, l'etilene.

L'uso di un diazoalcano coordinato al frammento ciclopentadienilico, $[\text{Ru}(\text{NNCAr}_1\text{Ar}_2)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, permette quindi la ciclizzazione con etilene, portando all'eterociclo 3H-pirazolo, che rimane coordinato al metallo centrale come legante. La coordinazione di un diazoalcano ad un opportuno frammento metallico permette quindi la reazione di ciclizzazione in condizioni molto blande con un'olefina, che di certo non è attivata, come l'etilene.

Gli studi con l'etilene sono stati estesi anche a diazoalcani coordinati ad altri frammenti, come $[\text{Ru}(\text{NNCAr}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ e $[\text{Ru}(\text{NNCAr}_1\text{Ar}_2)(\text{Tp})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [Tp^- = tris(pirazolilborato); C_9H_7 = ione indenilico], per verificare se la reazione di ciclizzazione potesse avvenire anche in questo caso. I risultati mostrano che, mentre i tris(pirazolilborato) complessi non reagiscono con etilene, i complessi indenilici reagiscono in condizioni blande, per dare però solo la sostituzione del diazoalcano, con relativa formazione dell'etilene complesso, che è stato isolato e caratterizzato.

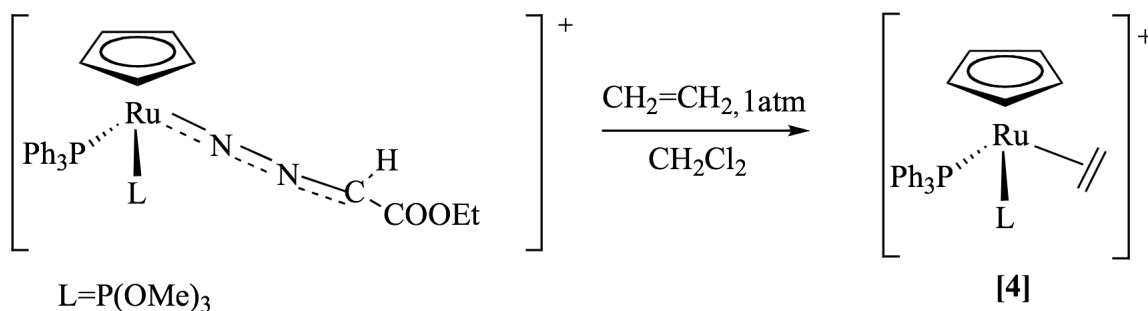


Schema 3

Questi risultati indicano che la reazione di ciclizzazione non avviene con tutti i diazoalcano complessi di rutenio, ma solo con quelli coordinati ad un particolare frammento metallico. Sembra, infatti, che solo il frammento ciclopentadienilico $\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ sia in grado di favorire la ciclizzazione del diazoalcano per dare il nuovo complesso contenente l'eterociclo 4,5-diidro-3H-pirazolo come legante.

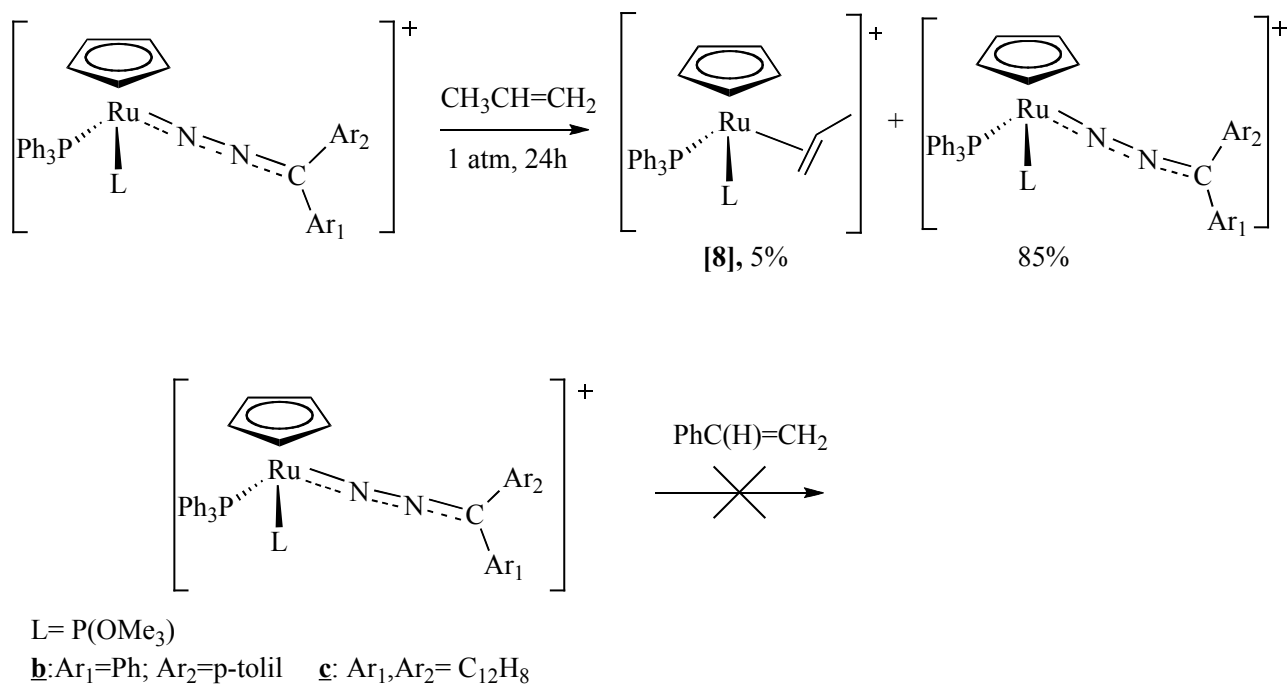
Abbiamo anche studiato il comportamento di diazoalcani variamente sostituiti coordinati al frammento di rutenio, per verificare l'eventuale influenza dei sostituenti stessi sulla reazione con

etilene. Abbiamo dunque osservato che tutti i diazoalcani di-sostituiti (difenildiazometano; fenil, p-tolildiazometano; 9-diazofluorene), reagiscono facilmente con $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, per dare l'eterociclo finale, coordinato al metallo. Invece, i complessi contenenti diazoalcani monosostituiti $\text{N}_2\text{C}(\text{H})\text{R}$ reagiscono con l'etilene formando l'etilene complesso e nessuna evidenza della reazione di ciclizzazione è stata osservata.



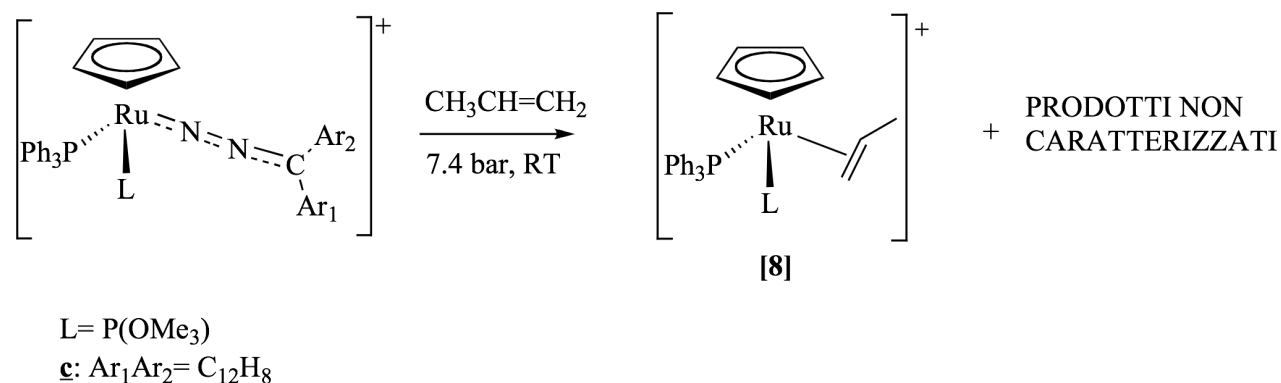
Schema 4

La facile reazione del diazoalcano coordinato $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ con etilene, per dare il nuovo eterociclo complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\overline{\text{C}}\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{N=N}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [1,2,3], ci ha spinto a studiare la stessa reazione, con altri alcheni, come propilene e stirene. I risultati mostrano che a temperatura ambiente, nè il propilene, alla pressione di 1 atm, nè lo stirene, presente in forte eccesso (1:50), reagiscono con il diazoalcano coordinato al frammento $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ per dare il 3H-pirazolo complesso. Nel caso dello stirene, il complesso di partenza si recupera pressochè inalterato, mentre con il propilene si forma una piccola quantità (circa 5%) di propilene complesso, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [8]. La maggior parte del complesso di partenza, però, viene recuperato inalterato anche dopo 24 ore di reazione a temperatura ambiente ed alla pressione 1 atm (Schema 5).



Schema 5

Nel caso del propilene, abbiamo pensato di condurre la reazione sotto pressione in autoclave (7 atm), sia per tempi brevi (alcune ore), sia per tempi lunghi (24 ore). I risultati mostrano che, in queste condizioni, la reazione procede con la formazione del propilene complesso e di altri prodotti che però, dai dati spettroscopici, non risultano essere l'atteso prodotto di ciclizzazione.



Schema 6

Sembra, quindi, che solo l'etilene CH₂=CH₂, reagisca con il diazoalcano coordinato ad un frammento half-sandwich, per dare un 3H-pirazolo complesso mentre le altre olefine, che contengono anche un solo sostituito, non danno luogo alla reazione di ciclizzazione.

Questo risultato è abbastanza sorprendente. Ci si aspettava, infatti, che il propilene ciclizzasse col diazoalcano coordinato e non che si formasse solamente il prodotto di sostituzione del legante azotato. Probabilmente, o servirebbero condizioni più drastiche per la reazione di ciclizzazione con olefine sostituite, oppure la presenza anche di un solo sostituente sull'olefina, rende la reazione col diazoalcano particolarmente lenta o addirittura impossibile per ragioni steriche.

I nuovi complessi 3H-pirazolici [1-3] e olefinici [4-8] sono stati tutti separati allo stato solido e risultano stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari, nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta, che è stata ulteriormente confermata dalla determinazione della struttura molecolare mediante diffrazione dei raggi X del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{N=N}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [1c] e del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}_3\text{C(H)=CH}_2\}(\text{PPh}_3)\{\text{P(OMe)}_3\}]\text{BPh}_4$ [8], i cui ORTEP sono mostrati in Fig. 1 e Fig. 2.

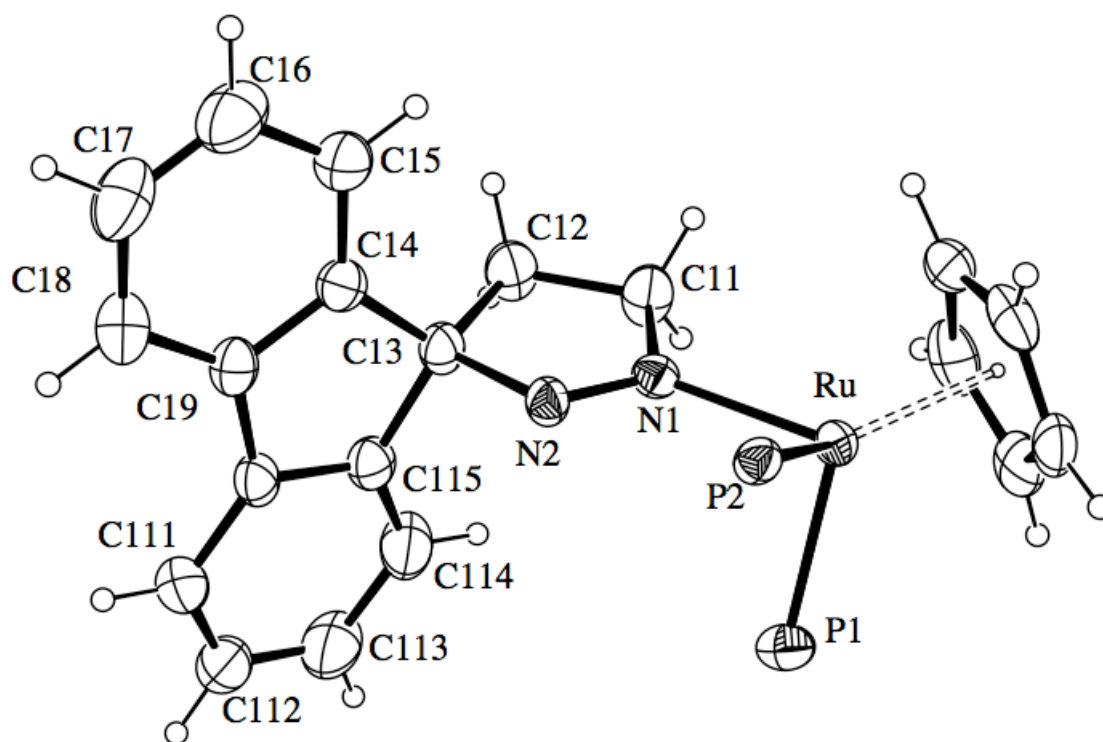


Figura 1

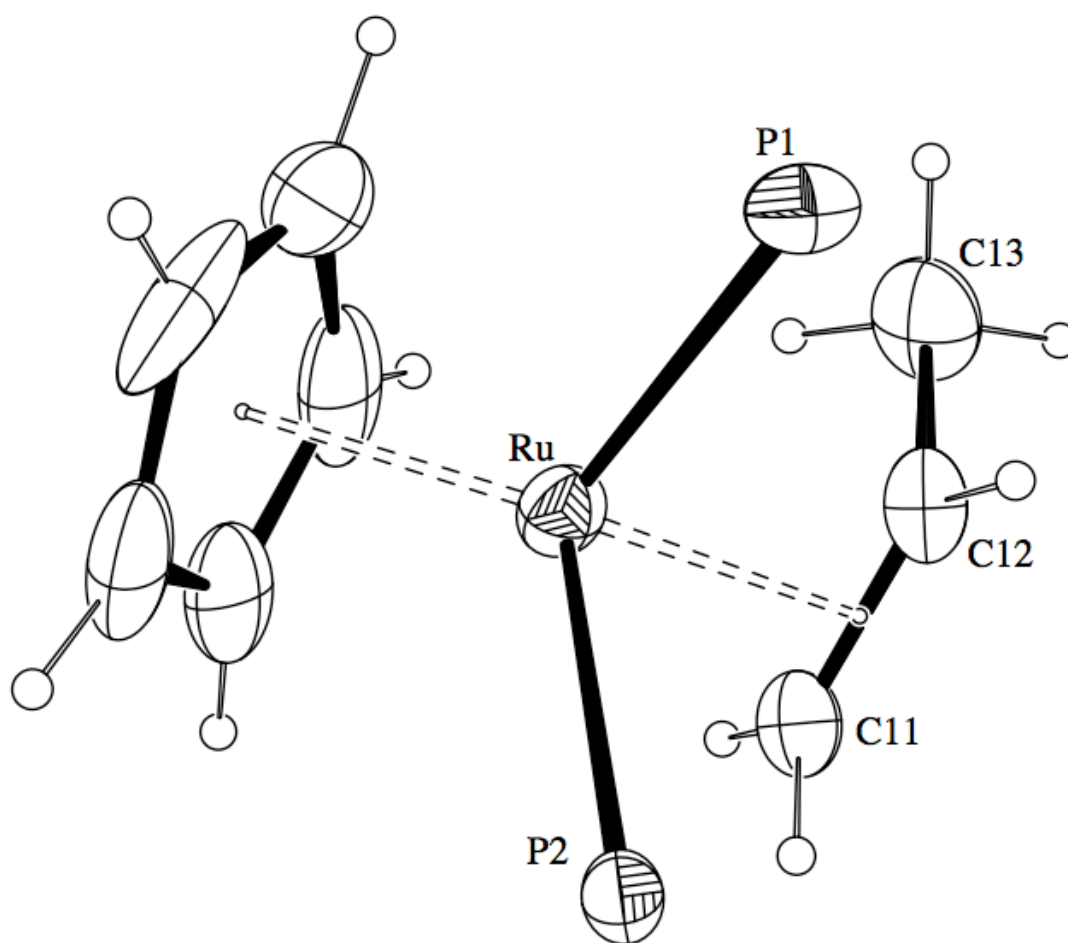
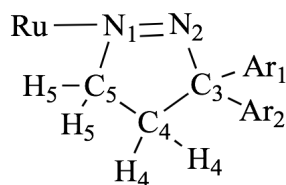


Figura 2

La struttura di **[1c]** mostra chiaramente che al ruthenio centrale sono coordinati un anello ciclopentadienilico, due fosfine e l'anello eterociclico 3H-pirazolico, legato attraverso uno dei due atomi di azoto. Nella struttura di **[8]** si osserva la coordinazione del propilene al frammento RuCp a cui sono legate anche le due fosfine.

Gli spettri NMR protonici e del ^{13}C sono naturalmente in accordo con la struttura determinata nello stato solido. In particolare, lo spettro NMR protonico del complesso **[1c]** $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{N=N}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ mostra un singoletto a 4.77 ppm del Cp, un multipletto tra 9.07 e 6.47 ppm, attribuibile ai protoni del gruppo fenilico delle PPh_3 e BPh_4 e ai protoni del gruppo fluorenilico C_{12}H_8 ed un doppietto a 3.39 ppm della trimetossifosfina $\text{P}(\text{OMe})_3$. Nello spettro, è inoltre presente un tripletto a 2.22 ppm che correla, in un esperimento COSY, con un multipletto a 4.83 ppm. Questi segnali sono attribuiti agli idrogeni 3H-pirazolici ed in

particolare, il tripletto agli idrogeni H₄, mentre il multipletto a 4.83 ppm, agli idrogeni H₅. Questi, infatti, essendo il rutenio uno stereocentro, appaiono come due multipletti a diversi valori di chemical shift, risultando in pratica, un multipletto molto ampio.



Lo spettro NMR del ¹³C conferma la formulazione proposta per il complesso, mostrando i segnali dei carboni del Cp, a 84.3 ppm (singoletti), il doppietto del P(OMe)₃ a 53.4 e il multipletto da 165 a 121 ppm, di tutti i carboni fenilici di PPh₃, C₁₂H₈, e BPh₄. Nello spettro appaiono anche i segnali dei tre carboni pirazolici a 98.3 ppm (C₃), a 89.0 (C₅) e a 31.0 (C₄). Tali attribuzioni sono confermate dagli spettri HMQC e HMBC, che mostrano le caratteristiche correlazioni con i segnali dei protoni H₄ e H₅ e con quelli fenilici per C₃.

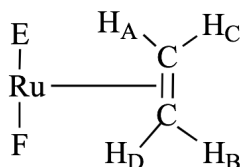
Lo spettro NMR del ³¹P del complesso [**1c**] appare come un multipletto AB, indicante la presenza di due diversi nuclei di fosforo di PPh₃ e P(OMe)₃, confermando così la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico del complesso **1b**

[Ru(Cp){(4-CH₃C₅H₅)CCH₂-CH₂N=N}(PPh₃){P(OMe)₃}]BPh₄, conferma la presenza dei leganti ancillari [Cp, PPh₃, P(OMe)₃], mostrando i loro caratteristici segnali. Inoltre a 4.43 e 2.22 ppm si osservano due multipletti attribuiti agli idrogeni H₄ e H₅. In questo caso, dobbiamo tener presente che sono presenti due centri chirali nella molecola, il metallo centrale e il carbonio C₃, che portano ad una miscela di due diastereoisomeri. Per questo, gli atomi di idrogeno legati ai carboni C₄ e C₅ non presentano gli stessi valori di *chemical shift* nei due composti, portando a due diverse serie di segnali, in parte sovrapposti, come i multipletti osservati nello spettro, in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico dei complessi con etilene [**4,5,6**], [Ru(Cp)(η²-CH₂=CH₂)(PPh₃)L]BPh₄, mostra, accanto ai segnali degli idrogeni dei leganti Cp, PPh₃, dei diversi fosfiti e dell'anione BPh₄, due multipletti a 3.05-2.98 e a 2.63-2.69 ppm, attribuiti ai protoni dell'etilene, che appaiono a due a due magneticamente equivalenti, essendo l'etilene coordinato ad uno stereocentro. Lo spettro COSY conferma la correlazione tra i due multipletti, mentre lo spettro del ¹³C mostra un solo segnale del carbonio dell'etilene, tra 37 e 40 ppm, in accordo con la formulazione proposta. Naturalmente, abbiamo registrato lo spettro protonico dell'etilene complesso

a temperatura variabile, tra +20 e -90°C, ma anche a -90°C lo spettro indica una qualche rotazione dell'etilene e, probabilmente, solo a temperature più basse si raggiungerà uno stato di "rigidità" della molecola. A temperatura ambiente, l'etilene è in rapida rotazione e la molteplicità dello spettro è dovuta all'accoppiamento degli idrogeni dell'etilene, che risultano a due a due diastereotopici, data la presenza del centro chirale, e cadono a valori differenti di *chemical shift*, con i nuclei di fosforo delle fosfine. Lo spettro può, comunque, essere simulato usando dei modelli del tipo ABCDEF (con E e F = ^{31}P), con i parametri riportati nella parte sperimentale.

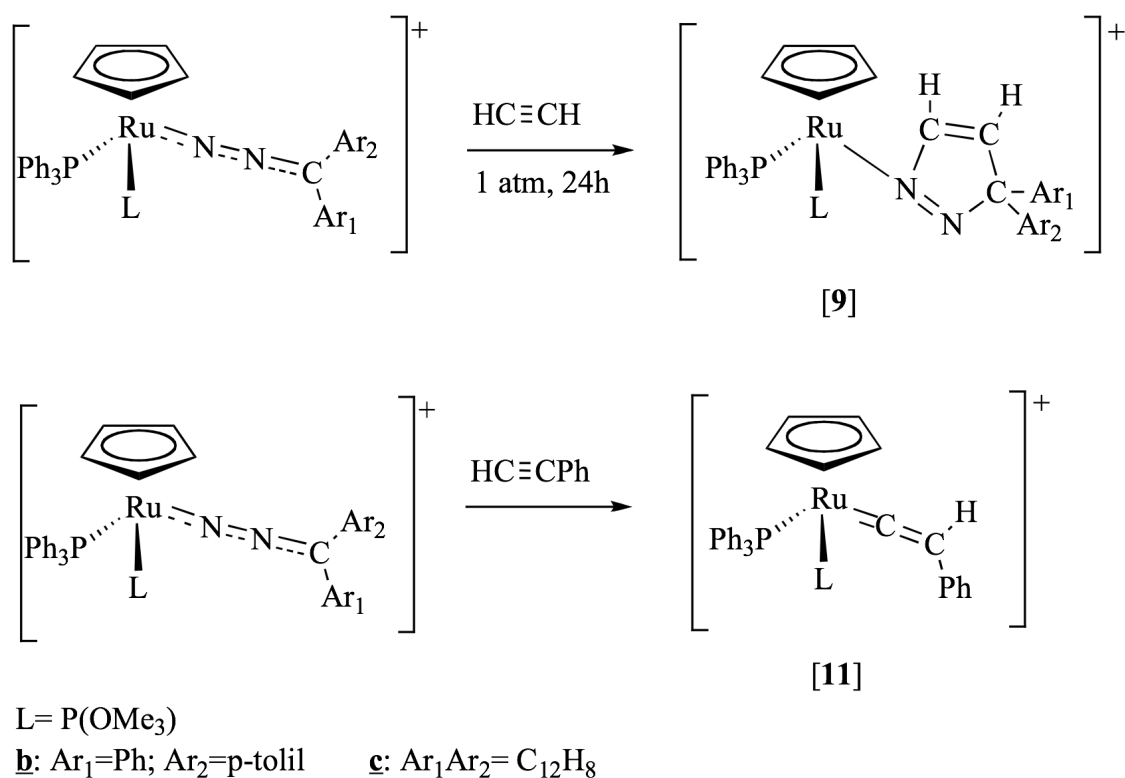


Il buon accordo tra lo spettro sperimentale e lo spettro calcolato conferma l'attribuzione proposta. Lo spettro del ^{31}P , infatti è un quartetto AB, in perfetto accordo con la formulazione proposta per gli etileni complessi.

Lo spettro NMR protonico del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^2\text{-CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ [8] mostra, innanzitutto, la presenza di due segnali degli idrogeni del Cp e due relativi alla fosfina $\text{P}(\text{OMe})_3$ dovuti alla presenza di due diastereoisomeri formati, perchè il rutenio è un centro chirale nella molecola. Nello spettro sono inoltre presenti due serie di segnali attribuiti agli idrogeni del propilene tra 3.7 e 1.5 ppm. Questi segnali sono stati simulati usando un modello del tipo ABCD_3EF con i parametri riportati in parte sperimentale. Il buon accordo tra lo spettro simulato e quello sperimentale conferma la formulazione proposta per il complesso, la cui geometria in soluzione è analoga a quella osservata nello stato solido. Ulteriore conferma si ha dallo spettro NMR del ^{31}P che mostra due sistemi AB dovuti ai due diastereoisomeri, ciascuno dei quali contiene due diversi nuclei di fosforo della trifenilfosfina e del fosfito. Lo spettro del ^{13}C mostra due segnali per i carboni del Cp, due per quelli della fosfina $\text{P}(\text{OMe})_3$ e naturalmente due serie di segnali per i carboni del propilene, i cui valori sono riportati in *Tabella 2*. In particolare, i segnali a 25 ppm sono attribuiti al carbonio metilico, mentre i segnali intorno a 64 e 55 ppm, ai carboni dei gruppi CH_2 e CH in accordo con la formulazione proposta.

La facile reazione di ciclizzazione con etilene di un diazoalcano coordinato ad un frammento di rutenio, $\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$, ci ha spinti a verificare se anche gli alchini potevano dare lo stesso tipo di ciclizzazione, portando ad un nuovo 3H-pirazolo derivato. Abbiamo quindi studiato la reazione dei diazoalcani complessi con acetilene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ e con fenilacetilene, osservando che la reazione

procede con entrambi gli alchini, portando però a composti completamente diversi, come mostrato nello Schema 7.



Schema 7

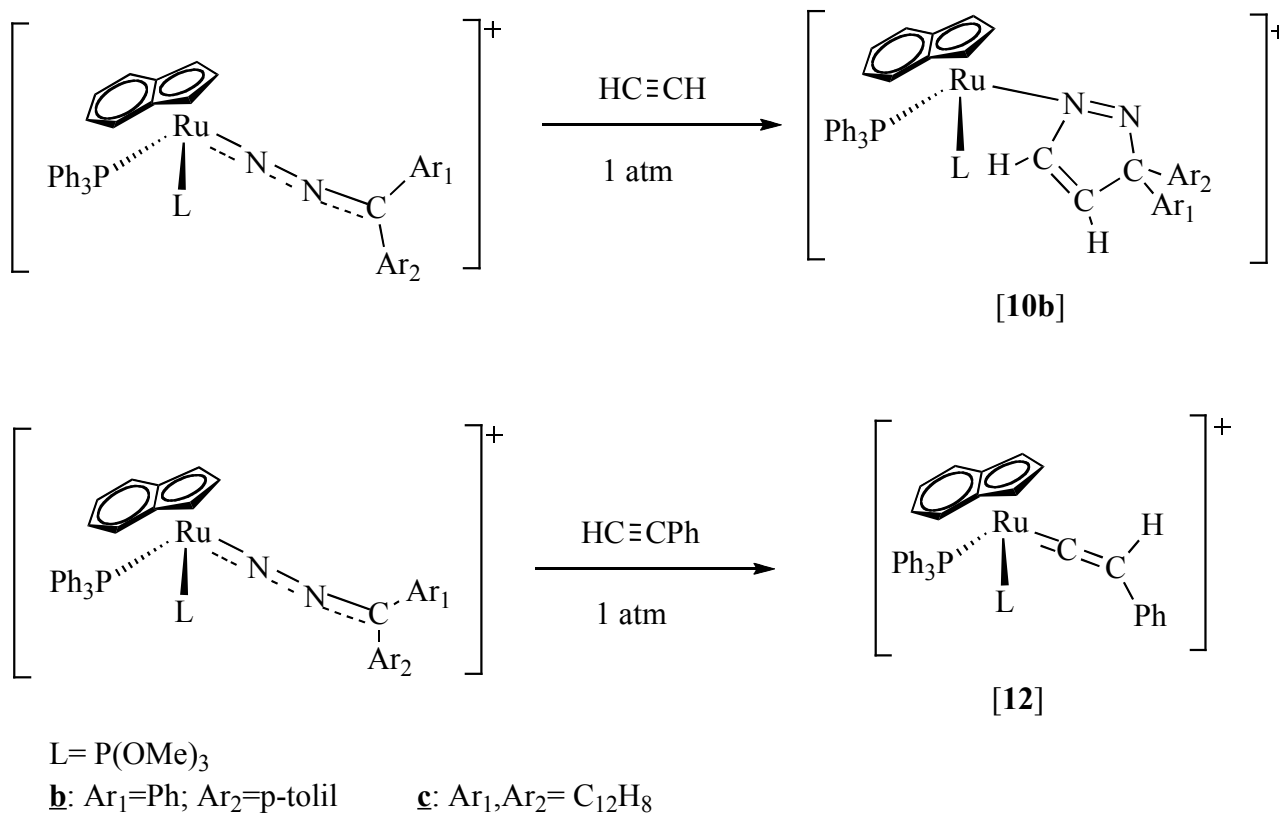
Il diazoalcano complesso, $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)\text{PPh}_3\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$, reagisce infatti, con acetilene a temperatura ambiente e ad 1 atm, per dare la reazione di ciclizzazione 1,3 dipolare con formazione di un 3H-pirazolo che rimane coordinato al metallo formando il nuovo complesso, $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\overline{\text{CCH}=\text{CHN}=\text{N}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ [9].

La stessa reazione con fenilacetilene porta, invece, al vinilidene complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ [11], che è stato isolato e caratterizzato. Con il fenilacetilene, la reazione non procede con la ciclizzazione, ma con la sostituzione del diazoalcano coordinato e la formazione, attraverso la reazione di tautomerizzazione dell'alchino, del vinilidene complesso [11].

Le reazioni con alchini sono state estese anche ai complessi con Tp ed indene. È stato osservato, che mentre il complesso $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{NNCAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ non reagisce con alchini, il complesso indenilico, $[\text{Ru}(\text{C}_{13}\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, reagisce con acetilene per dare la ormai

conosciuta reazione di ciclizzazione, con formazione del 3H-pirazolo complesso

$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{(\text{C}_{12}\text{H}_8)\overline{\text{CCH=CHN=N}}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [**10b**]. La reazione del complesso indenilico con fenilacetilene porta invece alla formazione del complesso vinilidenico $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ [**12**], come mostrato nello Schema 8.



Schema 8

Questi risultati evidenziano dunque che i diazoalcani coordinati ad un frammento ciclopentadienilico o indenilico di rutenio possono dare la reazione di ciclizzazione anche con l'acetilene, portando ad un nuovo complesso contenente un 3H-pirazolo come legante. Questa reazione di ciclizzazione avviene però solo con il più semplice degli alchini, HC≡CH. Con alchini monosostituiti come il fenilacetilene, invece, non si osserva la reazione di ciclizzazione, ma la sostituzione del legante azotato e la formazione del complesso vinilidenico.

I nuovi complessi ottenuti dalle reazioni con alchini, [**9-12**], sono stati tutti isolati allo stato solido e risultano stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari, nei quali si comportano tutti come elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR, *Tabella 1*) confermano la formulazione proposta, che è stata ulteriormente confermata

dalla determinazione della struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{C}_{12}\text{H}_8)\overline{\text{CCH=CHN=N}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ [**9c**] il cui ORTEP è mostrato in *Figura 3*.

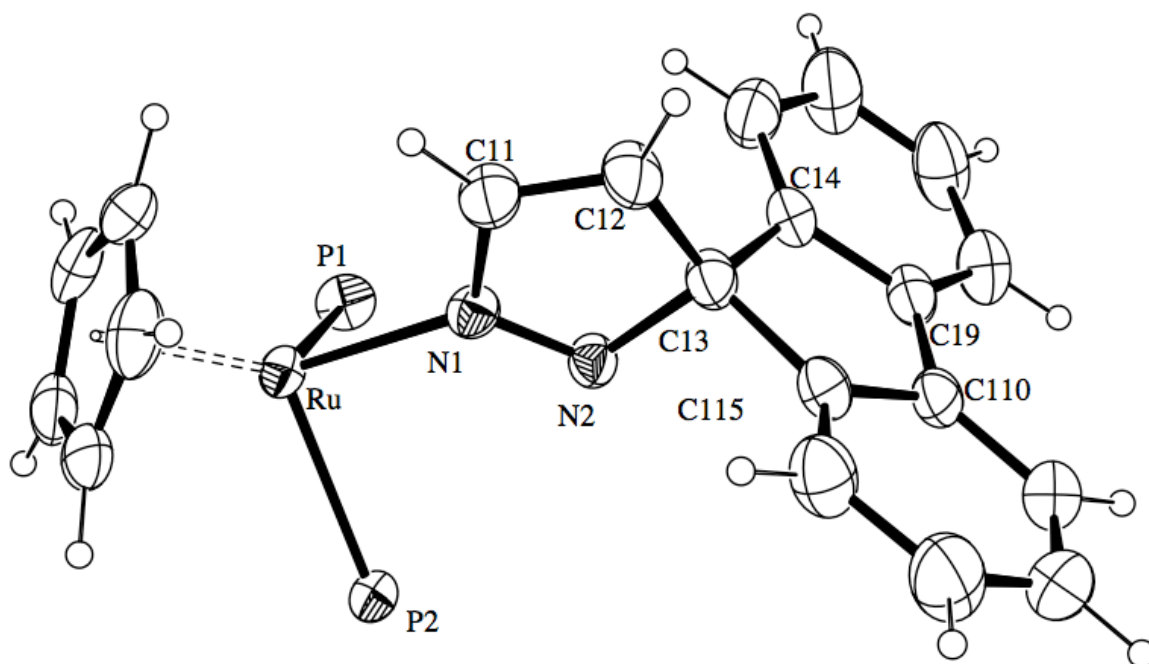


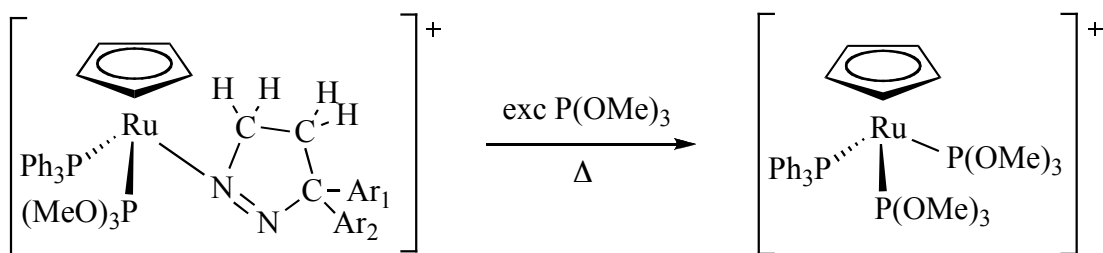
Figura 3

In particolare, lo spettro NMR protonico dei complessi 3H-pirazolici $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\overline{\text{CCH=CHN=N}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$ [**9**] (**b** $\text{Ar}_1=\text{Ph}$, $\text{Ar}_2=\text{p-tolil}$; **c** $\text{Ar}_1, \text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$) mostra, accanto ai segnali caratteristici dei leganti ancillari Cp, PPh₃ e P(OMe)₃ e dell'anione BPh₄, due doppietti a 6.81 e a 6.68 ppm [**9b**] e a 6.29 e 6.17 ppm [**9c**] che risultano correlati con un esperimento COSY e vengono attribuiti agli idrogeni H₄ e H₅ del legante 3H-pirazolico. Nello spettro sono anche presenti i segnali del sostituente fluorenilico in [**9c**] e p-tolilico (due singoletti a 2.30 e 2.31 per la presenza di due isomeri) in [**9b**]. Lo spettro del ¹³C conferma la formulazione proposta mostrando, accanto ai segnali dei carboni del legante Cp, PPh₃, P(OMe)₃ e dell'anione BPh₄, tre singoletti tra 128 e 104 ppm, due dei quali correlano in un esperimento HMQC con i due doppietti dei protoni CH tra 6.2 e 6.8 ppm, che vengono quindi attribuiti ai carboni C₄ e C₅ del legante 3H-pirazolico, mentre il terzo singoletto a 104-105 ppm al carbonio C₃. Lo spettro del ³¹P appare come un poliquartetto AB in [**9c**] e due in [**9b**] dovuto alla presenza, in quest'ultimo caso, di due differenti diastereoisomeri contenenti due diversi leganti fosfinici, in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico del complesso indenilico $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$ [10], mostra, oltre ai segnali degli idrogeni dei leganti ancillari, ed in particolare gli idrogeni indenilici tra 5.5 e 5.44 ppm, due doppietti a 6.29 e 6.20 ppm, attribuiti agli idrogeni CH del legante 3H-pirazolico. Lo spettro del ^{13}C conferma la presenza del legante azotato, mostrando tre singoletti a 105.2, 123.8 e 124.7 ppm attribuiti, attraverso misure HMQC e HMBC, rispettivamente ai carboni C₃, C₄ e C₅, dell'azoto pirazolico. Nello spettro sono inoltre presenti un un doppietto a 53.08 del fosfito P(OMe)₃ ed il multipletto del sostituente fluorenilico. Nell'intervallo di temperatura tra +20 e -80°C, lo spettro NMR del fosforo appare come un doppietto AB, indicante la presenza di due nuclei di fosforo magneticamente equivalenti, in perfetto accordo con la formulazione proposta.

I complessi vinilidenici $\{\text{Ru}(\text{Cp})[=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}](\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]\}\text{BPh}_4$ [11] e $\{\text{Ru}[=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}](\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]\}\text{BPh}_4$ [12], sono stati isolati come solidi di colore rosso-violaceo, stabili all'aria e in soluzione. La loro caratterizzazione è basata su dati spettroscopici (IR; NMR) e sul confronto con spettri precedentemente riportati per gli stessi composti, ottenuti per altra via da laureandi che mi hanno preceduta. I complessi [11] e [12], infatti, sono già stati preparati seguendo diversi metodi e i dati spettroscopici risultano identici nei due casi, confermando così la formulazione proposta. Tra i segnali caratteristici di questi composti, possiamo evidenziare la banda di intensità medio-alta a 1640-1670 cm^{-1} , osservata nello spettro IR e attribuito a $\nu_{\text{M}=\text{C}}$ del legante vinilidenico e il multipletto a 5.50-5.00 ppm, che appare nello spettro NMR protonico e dovuto al protone vinilidenico $[=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$. Nello spettro NMR del ^{13}C appare inoltre, un multipletto ad alte frequenze (350-400 ppm), caratteristico del carbonio carbenico del vinilidene legato al metallo.

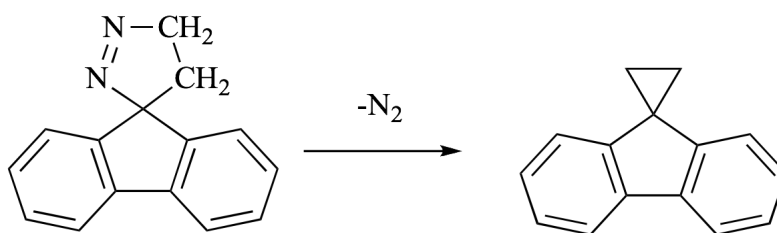
Ai nuovi complessi 3H-pirazolici, $\{\text{Ru}(\text{Cp})[(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{N}=\text{N}](\text{PPh}_3)\text{L}\}\text{BPh}_4$ [1-3], abbiamo studiato le reazioni di sostituzione, al fine di "liberare" il legante pirazolico e poterlo così separare in forma pura. I risultati mostrano che, a temperatura ambiente, la reazione non procede né con leganti π -accettori, come fosfine e CO, né con leganti σ -donatori, come Cl^- , e il complesso di partenza può infatti essere recuperato inalterato dopo 24 ore di reazione. Abbiamo allora trattato il complesso con fosfiti in 1,2-dicloroetano a ricadere e abbiamo osservato che la reazione procede con la sostituzione del legante azotato e la formazione del complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]_2]\text{BPh}_4$ (Schema 9), che è stato isolato e caratterizzato.



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

Schema 9

Dalla miscela di reazione abbiamo cercato di separare, mediante cromatografia, la specie 3H-pirazolica. In effetti la cromatografia su gel di silice della miscela di reazione evidenzia la formazione di due "bande", con separazione di due frazioni, dove una è il complesso di rutenio $\{\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}\text{BPh}_4$ e l'altra sarebbe dovuto essere il 3H-pirazolo, liberato dalla reazione con il trimetossifosfito. Lo spettro NMR della prima frazione conferma la presenza del complesso di rutenio, mentre lo spettro protonico della seconda non è in accordo con la formulazione del 3H-pirazolo $\overline{\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{H}_8}$, ma fa presupporre la formazione di un'altra specie, contenente sempre il gruppo fluorenilico (multipletto tra 7.85 e 7.07 ppm). Questo risultato può essere spiegato tenendo presente che gli azo-cicli, come il 3H-pirazolo, sono termicamente instabili e possono perdere N_2 per dare derivati del ciclopropano, come mostrato nello Schema 10.



Schema 10

Probabilmente questa trasformazione ha luogo, nel nostro caso, a causa delle condizioni di riflusso, necessarie per far avvenire la reazione di sostituzione.

CONCLUSIONI

In questa tesi viene riportato il primo esempio della reazione di ciclizzazione tra un diazoalcano coordinato e una molecola di etilene, che porta alla formazione di un complesso,

$[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\overline{\text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{N}=\text{N}}\}(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$, contenente un 3,5-diidro-3H-pirazolo, come legante. La reazione di ciclizzazione ha luogo anche con acetilene, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, portando al 3H-pirazolo complesso $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\overline{\text{CCH}=\text{CHN}=\text{N}}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]$. La reazione con alchini sostituiti porta, invece, alla formazione di complessi vinilidenici. Infine, è stata effettuata la sintesi di complessi etilenici e propilenici di rutenio $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ e $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ stabilizzati da frammenti "half-sandwich", del tipo $\text{Ru}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ e $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (L = fosfiti).

Bibliografia

- 1) D. L. Nelson, M. M. Cox, *I principi di biochimica di Lehninger*, **2010**, Zanichelli.
- 2) R. Asatryan, J.W. Bozzelli, E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 11618.
- 3) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1115-1133
- 4) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 955
- 5) M. Darguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Datiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 623-663
- 6) N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Chimica organica*, **1990**, Zanichelli,
- 7) R. G. Samant, T. W. Graham, B. D. Rowsell, R. McDonald, M. Cowie. , *Organometallics*, **2008**, 27, 3077-3091
- 8) Y. Mizobe, Y. Ishii, M. Hidai., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 139, 281-311
- 9) D. S. Wulfman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper, in S. Patai, *The chemistry of diazonium and diazo groups*, Parte II, Wiley, London, **1975**, Capitolo 18
- 10) G. Mass, in A. Padwa, W. H. Pearson, *The chemistry of heterocyclic Compounds, Volume 59: Applications of 1,3- Dipolar Cycloaddition Chemistry toward heterocycles and natural products*, Wiley, **2002**, Capitolo 8.
- 11) W. R. Dolbier, C. R. Burkholder, W. R. Winchester, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1518-1522
- 12) R. Rabinowitz, J. Pellon, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 4623
- 13) S. Trofimenko, *Inorganic Synthesis*, **1970**, Vol. 12, 99-109
- 14) L. I. Smith, K. L. Howard, *Organic Syntheses Collective*, **1955**
- 15) M. J. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 79
- 16) P. S. Halmann, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, **1970**, 12, 238
- 17) N. W. Alcock, I. D. Burns, K. S. Claire, A. F. Hill, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2906-2908
- 18) G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, G. Zanardo, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1727
- 19) L. Marzaro, *Tesi di laurea*, **2010-2011**
- 20) M. F. Scapinello, *Tesi di laurea*, **2011-2012**

TABELLE

Tabella 1. Dati spettroscopici IR e NMR.

composto	^1H NMR ^b ppm	assgnt	spin syst	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ^{b,c} ppm
1a $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{Ph})(\text{Ph})\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{N}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$	7.48-6.81 m 4.70 s 4.45 m 3.35 d 2.32 m 2.19	Ph Cp C-CH ₂ CH ₃ N-CH ₂	AB	δ_{A} 155.5 δ_{B} 47.2 $J_{\text{AB}} = 69.3$
1b $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(p\text{-tolyl})(\text{Ph})\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{N}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$	7.50-6.75 m 4.70 s 4.69 s 4.43 m 3.36 d 3.34 d 2.33 s 2.22 m	Ph Cp C-CH ₂ CH ₃ phos CH ₃ <i>p</i> -tolyl N-CH ₂	AB	δ_{A} 145.5 δ_{B} 48.2 $J_{\text{AB}} = 69.3$ δ_{A} 145.6 δ_{B} 48.3 $J_{\text{AB}} = 69.3$
1c $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{N})(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$	9.07-6.47 m 4.83 m 4.77 s 3.39 d 2.22 t	Ph N-CH ₂ Cp CH ₃ C-CH ₂	AB	δ_{A} 145.5 δ_{B} 47.5 $J_{\text{AB}} = 69.3$
2b $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(p\text{-tolyl})(\text{Ph})\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{N}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$	7.56-6.87 m 4.66 s 4.65 s 4.32 m 3.86 m 2.35 s 2.32 m	Ph Cp C-CH ₂ CH ₂ phos CH ₃ <i>p</i> -tolyl	AB	δ_{A} 140.3 δ_{B} 48.3 $J_{\text{AB}} = 66.8$ δ_{A} 140.1 δ_{B} 48.5 $J_{\text{AB}} = 66.8$

		2.12 m 1.10 t 1.09 t	N-CH ₂ CH ₃ phos		
2c	[Ru(Cp)(C ₁₂ H ₈ CCH ₂ CH ₂ N=N)(PPh ₃) ₃]{P(OEt) ₃ }]BPh ₄	9.11-6.32 m 4.89 t 4.88 t 4.75 s 3.69-3.10 m 2.20 t 1.03 t	Ph N-CH ₂ Cp CH ₂ phos C-CH ₂ CH ₃ phos	AB	δ _A 139.6 δ _B 47.4 J _{AB} = 68.1
3b	[Ru(Cp){(<i>p</i> -tolyl)(Ph)CCH ₂ CH ₂ N=N}(PPh ₃) ₃]{PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	7.58-6.87 m 4.55 m 4.30 m 4.49 s 4.47 s 3.67 m 3.48 m 2.35 s 2.32 m 2.28 t 2.24 t 1.17 t 1.16 t	Ph N-CH ₂ Cp CH ₂ phos CH ₃ <i>p</i> -tolyl C-CH ₂ CH ₃ phos	AB	δ _A 165.3 δ _B 47.0 J _{AB} = 55.9 δ _A 165.2 δ _B 46.7 J _{AB} = 57.1
3c	[Ru(Cp)(C ₁₂ H ₈ CCH ₂ CH ₂ N=N)(PPh ₃) ₃]{PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	9.08-6.88 m 4.90 m 4.60 s 3.67 m 3.47 m 2.24 m 2.16 m 1.26 t	Ph C-CH ₂ Cp CH ₂ phos N-CH ₂ CH ₃ phos	AB	δ _A 165.2 δ _B 44.7 J _{AB} = 54.7

4	[Ru(Cp)(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	7.42-6.87 m 4.84 s 3.48 d ABCDEF spin syst δ_A, δ_B 2.99 δ_C, δ_D 2.71 $J_{AB} = J_{CD} = 12.1$ $J_{AC} = J_{BD} = 9.0$ $J_{AD} = J_{BC} = 0.3$ $J_{AE} = J_{BE} = 5.2$ $J_{AF} = J_{BF} = 0.2$ $J_{CE} = J_{DE} = 5.8$ $J_{CF} = J_{DF} = 0.2$	Ph Cp CH ₃ CH ₂ =CH ₂	AB 	δ_A 145.4 δ_B 49.6 $J_{AB} = 60.7$
5	[Ru(Cp)(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	7.52-6.87 m 4.82 s 3.86 m ABCDEF spin syst δ_A, δ_B 3.01 δ_C, δ_D 2.70 $J_{AB} = J_{CD} = 12.6$ $J_{AC} = J_{BD} = 0.8$ $J_{AD} = J_{BC} = 8.5$ $J_{AE} = J_{BE} = 5.8$ $J_{AF} = J_{BF} = 0.2$ $J_{CE} = J_{DE} = 5.8$ $J_{CF} = J_{DF} = 0.2$	Ph Cp CH ₂ phos CH ₂ =CH ₂	AB 	δ_A 140.0 δ_B 49.7 $J_{AB} = 60.8$
		1.18 t	CH ₃		
6	[Ru(Cp)(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃){PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	7.55-6.86 m 4.67 s 3.85 m 3.48 m ABCDEF spin syst δ_A, δ_B 3.07 δ_C, δ_D 2.65	Ph Cp CH ₂ phos CH ₂ =CH ₂	AB 	δ_A 164.9 δ_B 49.6 $J_{AB} = 52.3$

$$J_{AB} = J_{CD} = 12.9$$

$$J_{AC} = J_{BD} = 0.4$$

$$J_{AD} = J_{BC} = 8.5$$

$$J_{AE} = J_{BE} = 5.4$$

$$J_{AF} = J_{BF} = 0.2$$

$$J_{CE} = J_{DE} = 5.4$$

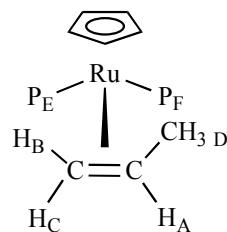
$$J_{CF} = J_{DF} = 0.2$$

1.26 t

CH₃

1.16 t

7	[Ru(η^5 -C ₉ H ₇)(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	7.60-6.86 m	Ph	AB	δ_A 136.4		
		5.74 s	IDN		δ_B 55.3		
		5.24 s			$J_{AB} = 57.1$		
				5.12 s			
				3.80 m	CH ₂ phos		
				2.40 m	CH ₂ =CH ₂		
				1.95 m			
		1.17 t	CH ₃				
8a	[Ru(Cp){ η^2 -CH ₃ C(H)=CH ₂ }(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	7.45-6.88 m	Ph	AB	δ_A 144.6		
		4.89 s	Cp		δ_B 49.7		
		3.53 d	CH ₃ phos	$J_{AB} = 64.4$			
		3.50	=CH _A				
		2.99	=CH _B	δ_A 144.5			
		2.67	=CH _C	δ_B 48.4			
		1.69 d	CH ₃ prop	$J_{AB} = 63.2$			
		1.54 d					
				4.82 s	Cp		
				3.55	=CH _A		
				3.50 d	CH ₃ phos		
				3.38	=CH _B		
				2.49	=CH _C		
				1.67	CH ₃ prop		
8b	[Ru(Cp){ η^2 -CH ₃ C(H)=CH ₂ }(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	7.52-6.90 m	Ph	AB	δ_A 144.6		
		4.88 s	Cp		δ_B 49.7		



4.87 s		$J_{AB} = 64.4$
3.89 m	CH ₂ phos	
3.86 m		$\delta_A = 144.5$
1.26 t	CH ₃ phos	$\delta_B = 48.4$
1.25 t		$J_{AB} = 63.2$
1.20 t		

ABCDEF spin syst CH₂=C(H)CH₃

$\delta_A = 3.46$
 $\delta_B = 2.99$
 $\delta_C = 2.70$
 $\delta_D = 1.62$
 $J_{AB} = 12.5$
 $J_{AC} = 7.8$
 $J_{AD} = 6.1$
 $J_{AE} = 10.6$
 $J_{AF} = 0.1$
 $J_{BC} = 0.9$
 $J_{BD} = 0.6$
 $J_{BE} = -0.1$
 $J_{BF} = 0.1$
 $J_{CD} = 0.6$
 $J_{CE} = 14.0$
 $J_{CF} = J_{DE} = J_{DF} = 0.1$

ABCDEF spin syst CH₂=C(H)CH₃

$\delta_A = 3.60$
 $\delta_B = 3.50$
 $\delta_C = 2.52$
 $\delta_D = 1.72$
 $J_{AB} = 12.4$
 $J_{AC} = 7.9$
 $J_{AD} = 5.9$
 $J_{AE} = 11.3$
 $J_{AF} = 0.1$

$$\begin{aligned}
 J_{BC} &= 0.2 \\
 J_{BD} &= 0.1 \\
 J_{BE} &= -0.1 \\
 J_{BF} &= 0.1 \\
 J_{CD} &= 0.3 \\
 J_{CE} &= 13.3 \\
 J_{CF} &= 0.1 \\
 J_{DE} &= 1.3 \\
 J_{DF} &= 0.1
 \end{aligned}$$

9b	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\overbrace{(p\text{-tolyl})(\text{Ph})\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4$	7.49-6.86 m	Ph	AB	δ_A 145.6
		6.81 d	=CH		δ_B 47.8
		6.68 d			$J_{AB} = 68.1$
		4.76 s	Cp		
		3.32 d	CH ₃ phos		δ_A 145.6
		2.31 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl		δ_B 44.8
		2.30 s			$J_{AB} = 69.3$
9c	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\overbrace{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4$	8.71-6.86 m	Ph	AB	δ_A 146.3
		7.10 m	=CH		δ_B 47.5
		6.29 d			$J_{AB} = 68.1$
		6.17 d			
		4.81 s	Cp		
		3.48 d	CH ₃		
10	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\overbrace{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4$	8.19-6.86 m	Ph	AB	δ_A 144.5
		6.29 d	=CH		δ_B 46.4
		6.20 d			$J_{AB} = 68.1$
		5.50 m	IDN		
		5.44 br			
		3.40 d	CH ₃		
11	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{=C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4^d$	7.51-6.87 m	Ph	AB	δ_A 138.1
		5.55 m	=CH		δ_B 47.4

		5.36 s 3.39 d	Cp CH ₃		$J_{AB} = 47.4$
12	[Ru(η^5 -C ₉ H ₇){=C=C(H)Ph}(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄ ^e	7.52-6.48 m 5.79 m 5.74 m 5.65 m 5.30 t 3.77 qnt 1.13 t	Ph IDN =CH CH ₂ CH ₃	AB	δ_A 129.8 δ_B 44.3 $J_{AB} = 48.6$

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

^d IR (KBr) cm⁻¹ = 1642 $\nu_{C=C}$. ^e IR (KBr) cm⁻¹ = 1656 (m) $\nu_{C=C}$.

Tabella 2. Dati spettroscopici $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

composto ^a	ppm/Hz	assgnt
1b [Ru(Cp){(<i>p</i> -tolyl)(Ph)CCH ₂ CH ₂ N=N}(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	165-122 m	Ph
	97.5 s	C3
	87.8 s	C4
	84.4 s	Cp
	53.1 d	CH ₃ phos
	33.9 s	C5
	31.1 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl
1c [Ru(Cp)(C ₁₂ H ₈ CCH ₂ CH ₂ N=N)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	165-121 m	Ph+FLR
	98.3 s	C3
	89.0 s	C5
	84.3 s	Cp
	53.4 d	CH ₃ phos
	31.0 s	C4
5 [Ru(Cp)(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	165-122 m	Ph
	88.1 s	Cp
	64.0 d	CH ₂ phos
	38.4 dd	=CH ₂
	16.2 d	CH ₃
6 [Ru(Cp)(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(PPh ₃){PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	165-122 m	Ph
	88.9 s	Cp
	66.7 d	CH ₂ phos
	66.6 d	
	40.8 dd	=CH ₂
	16.6 d	CH ₃
8a [Ru(Cp){ η^2 -CH ₃ C(H)=CH ₂ }(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	165-122 m	Ph
	88.6 s	Cp
	63.8 s	=CH ₂
	54.5 d	CH ₃ phos
	44.4 s	=CH ₂
	41.2 d	
	24.54 s	CH ₃ prop
	88.0 s	Cp
	61.6 d	=CH ₂
	41.2 d	
24.50 s	CH ₃ prop	
8b [Ru(Cp){ η^2 -CH ₃ C(H)=CH ₂ }(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	165-122 m	Ph
	88.9 s	Cp
	63.4 s	=CH
	64.4 d	CH ₂ phos
	44.4 s	=CH ₂
	24.6 s	CH ₃ prop
16.2 s	CH ₃ phos	

		88.2 s	Cp
		61.3 d	=CH
		64.1 d	CH ₂ phos
		42.0 d	=CH ₂
		24.5 s	CH ₃ prop
		16.1 s	CH ₃ phos
9b	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\overbrace{(\textit{p}\text{-tolyl})(\text{Ph})\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4$	165-122 m	Ph
		128.1 s	C4
		127.1 s	C5
		104.1 s	C3
		85.0 s	Cp
		53.1 d	CH ₃ phos
		21.1 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl
9c	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\overbrace{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4$	165-119 m	Ph+FLR
		128.7 s	C4
		123.6 s	C5
		105.2 s	C3
		85.2 s	Cp
		53.2 d	CH ₃
10	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\overbrace{\text{C}_{12}\text{H}_8\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}=\text{N}}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}}]\text{BPh}_4$	165-122 m	Ph
		124.7 s	C5
		123.8 s	C4
		105.2 s	C3
		93.7 s	IDN
		69.2 s	
		68.1 s	
		53.8 d	CH ₃
12	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\textit{p}\text{-tolyl}\}_{(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}}]\text{BPh}_4$	359.8 dd	C α
		165-121 m	Ph
		116.7 s	C β
		98.3 s	IDN
		81.1 d	
		80.3 d	
		64.3 d	CH ₂
		21.2 d	CH ₃ <i>p</i> -tol
		15.9 d	CH ₃ phos

^a In CD₂C

FIGURE DI APPENDICE

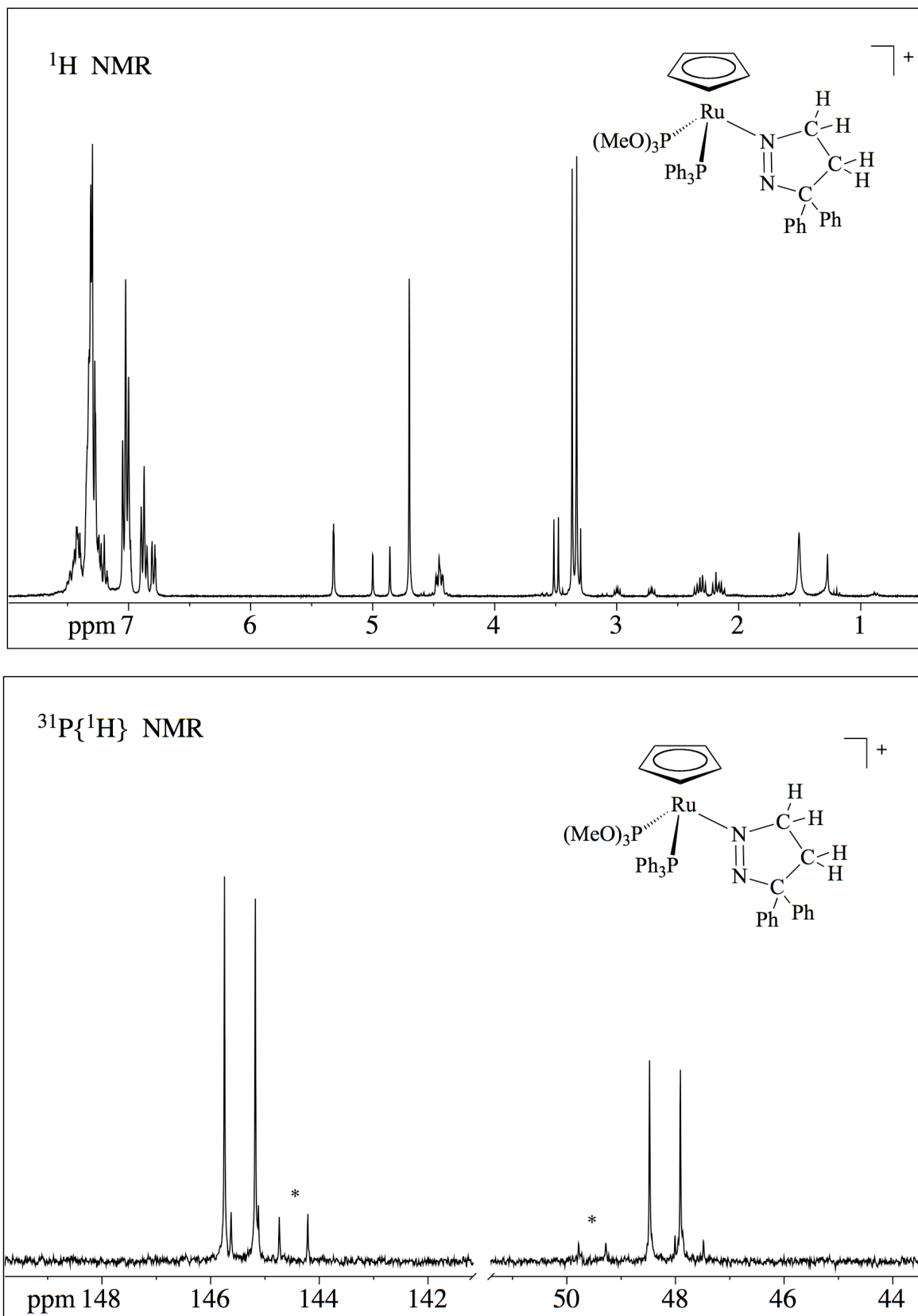


Fig. 1 Spettri ¹H e ³¹P{¹H} NMR del complesso **1a** in CD₂Cl₂ a 25 °C.

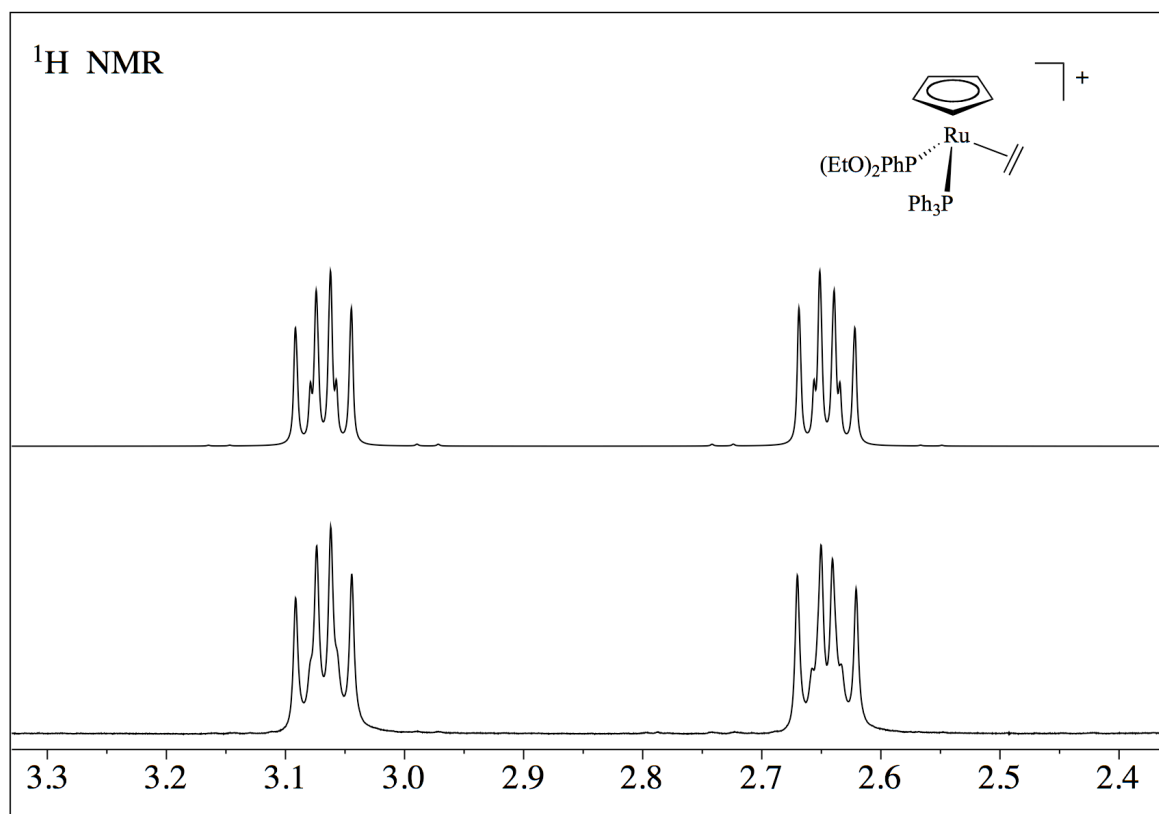
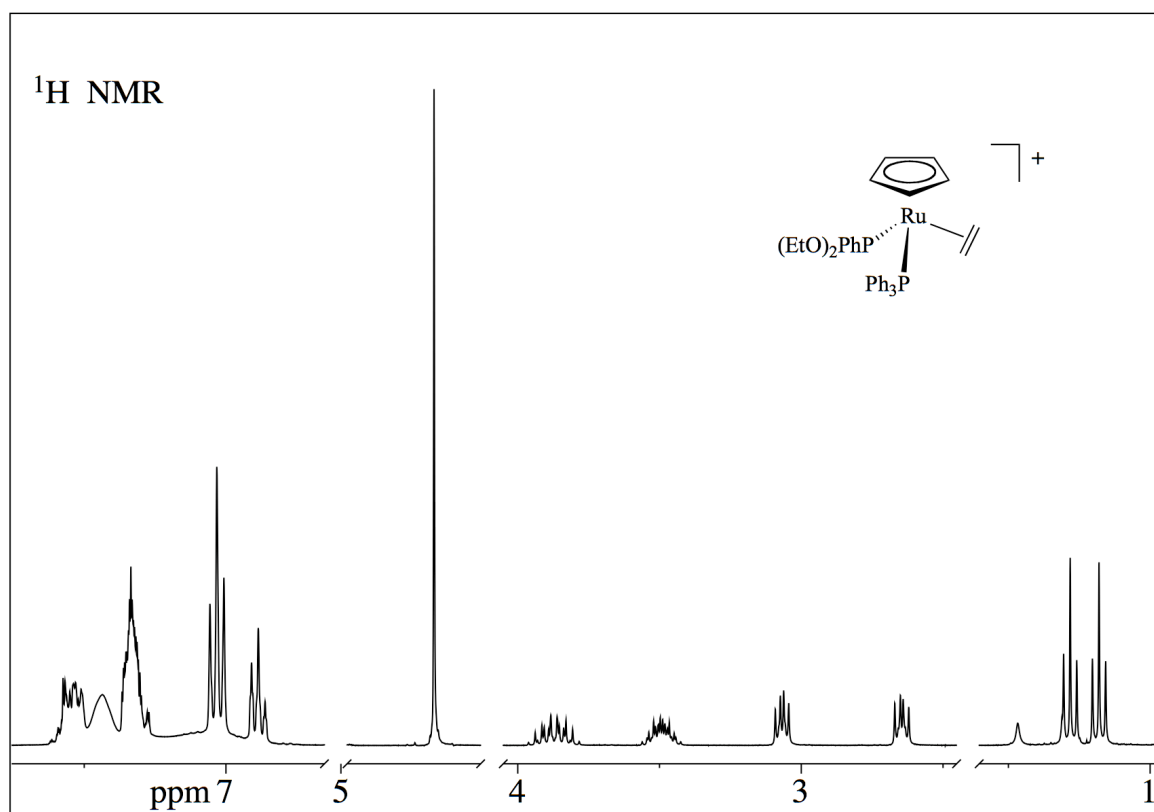


Fig. 2 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 del complesso **6** (sopra) e dei segnali del legante etilenico (sotto), con loro simulazione secondo i parametri di *Tabella 1* (traccia superiore).

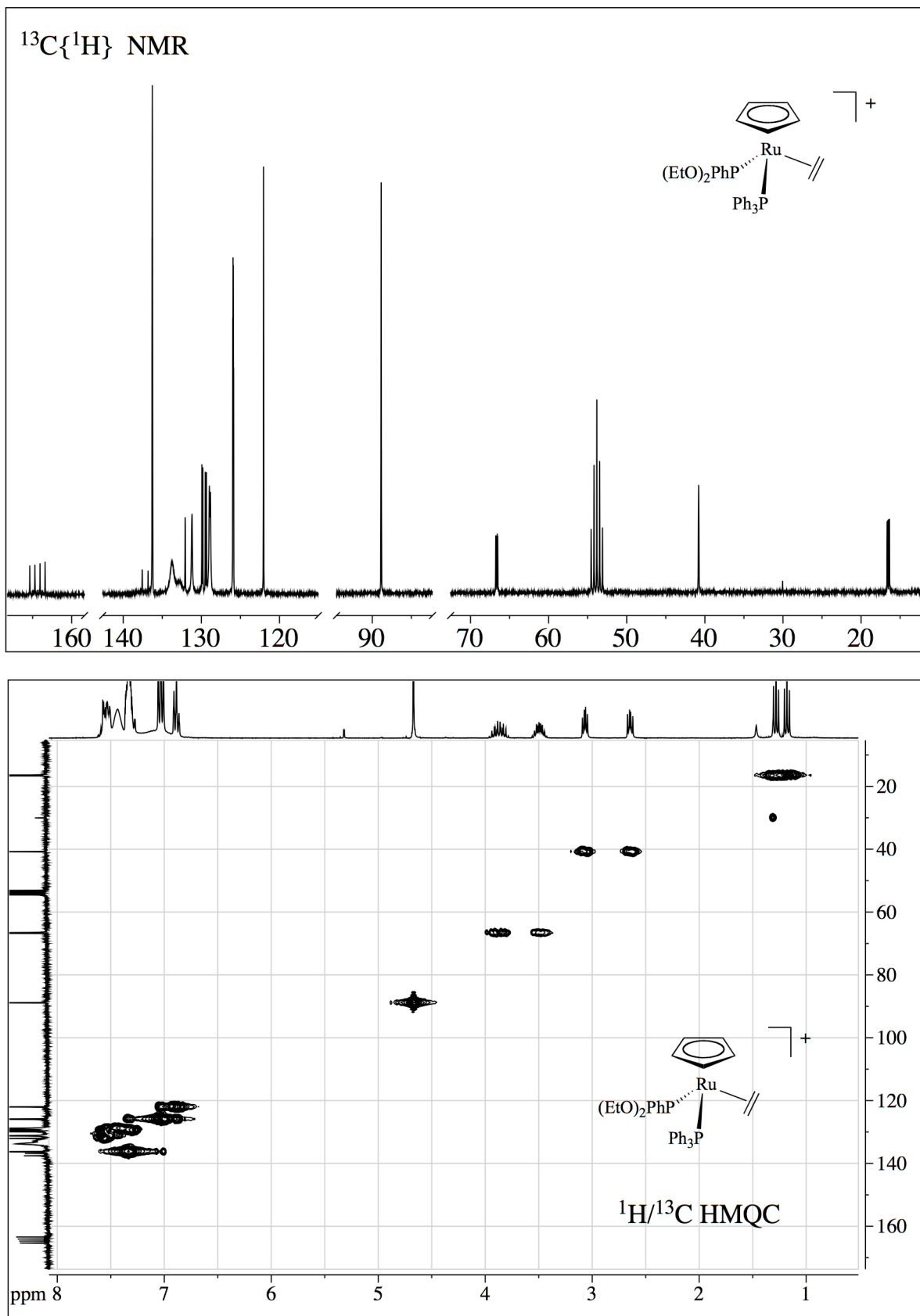


Fig. 3 Spettri NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ed eterocorrelato HMQC del complesso **6** in CD_2Cl_2 a 25 °C.

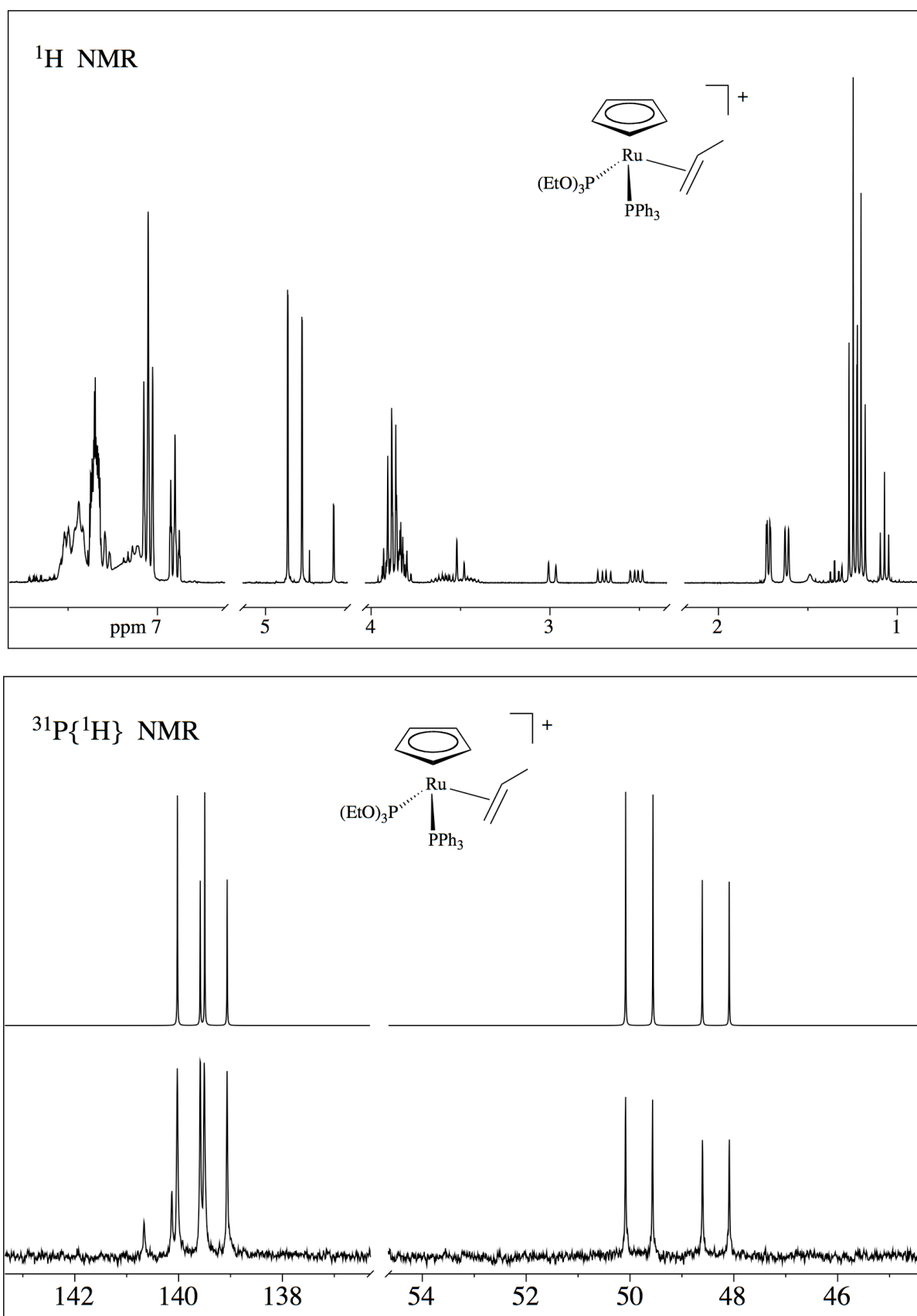


Fig. 4 Spettri ^1H e $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **8b** in CD_2Cl_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

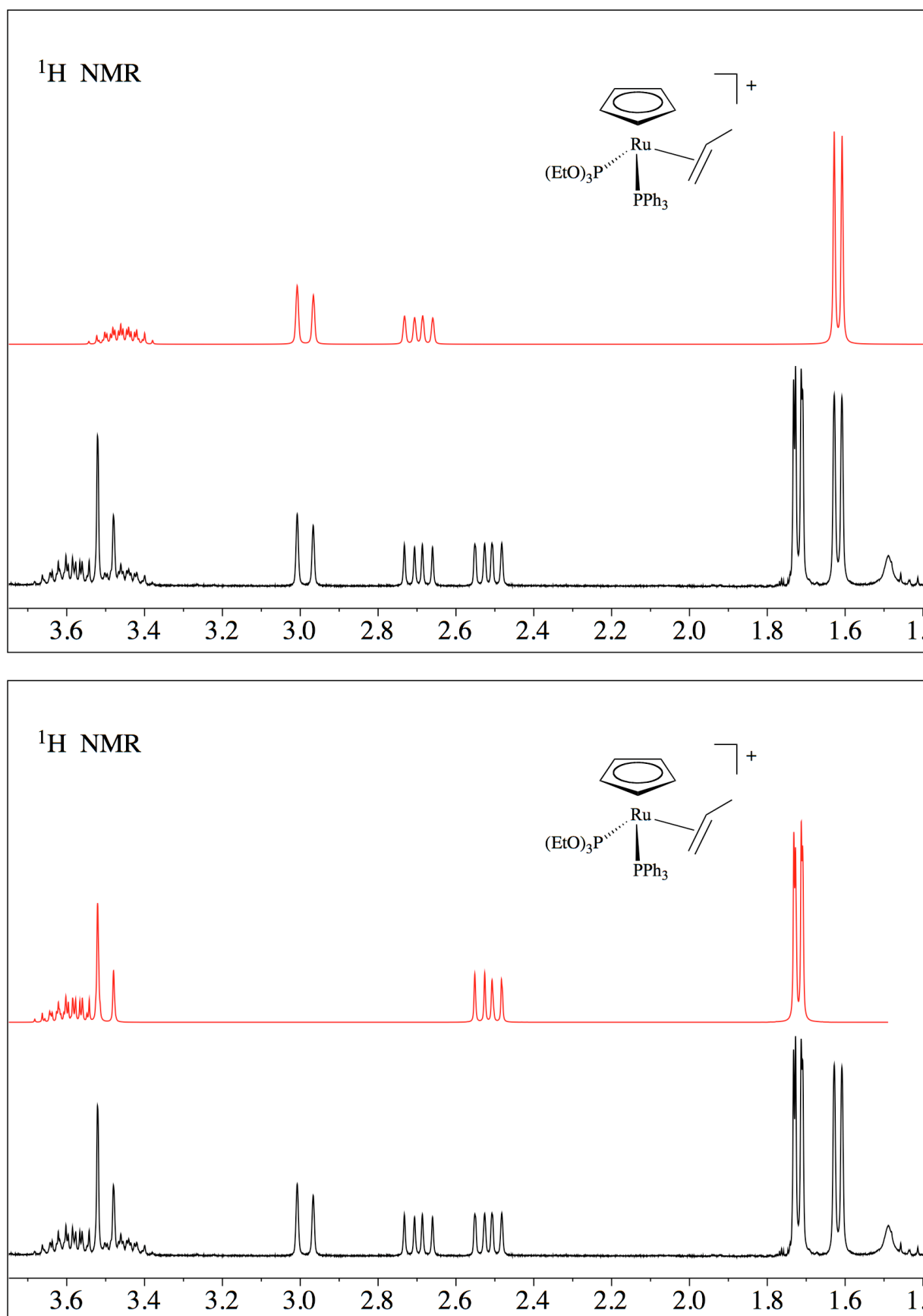


Fig. 5 Spettri ^1H NMR in CD_2Cl_2 dei segnali del legante propenico, con loro simulazione secondo i parametri di *Tabella 1* (traccia superiore), per il complesso **8b**.

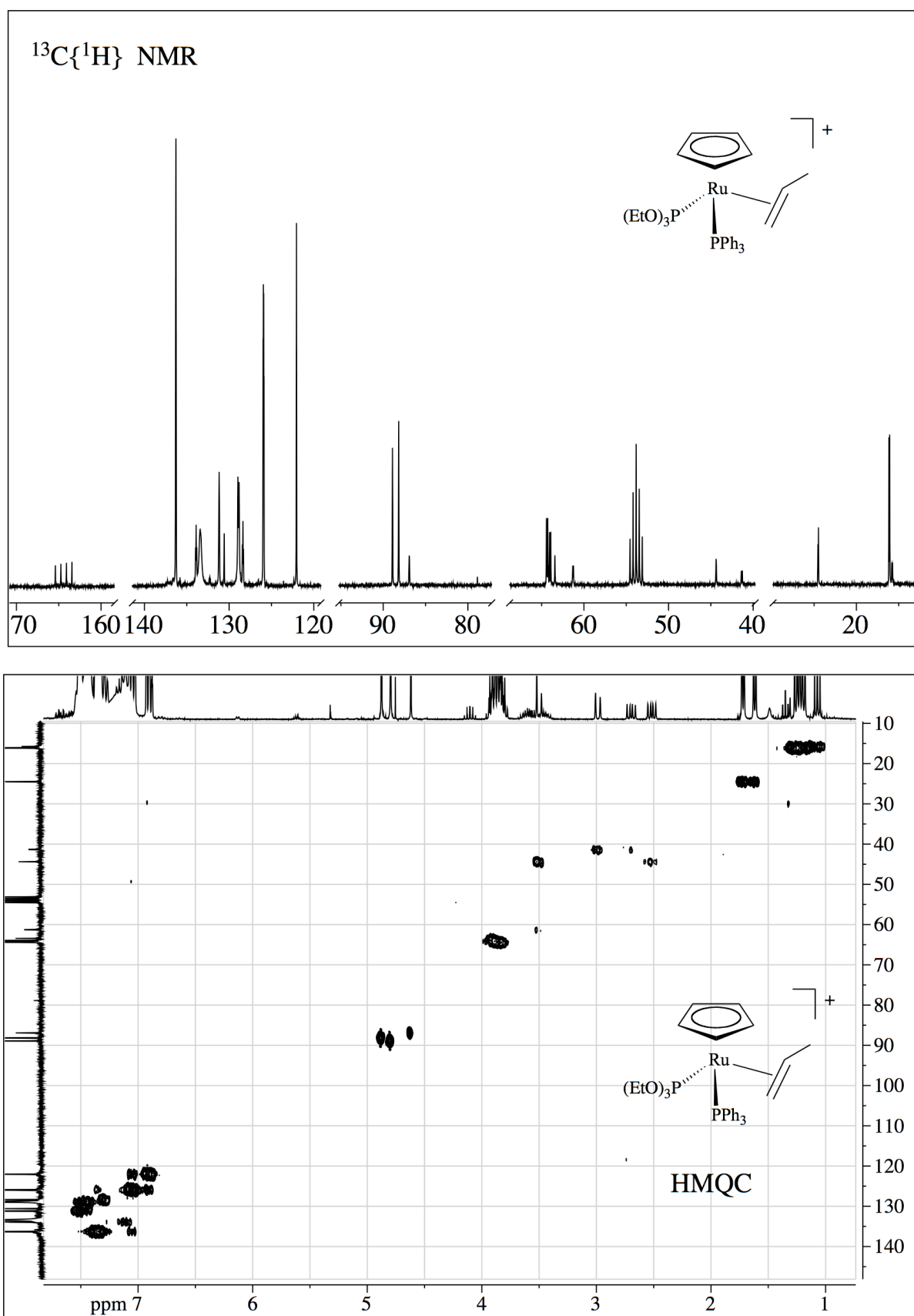


Fig. 6 Spettri NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ed eterocorrelato HMQC del complesso **8b** in CD_2Cl_2 a 25 °C.

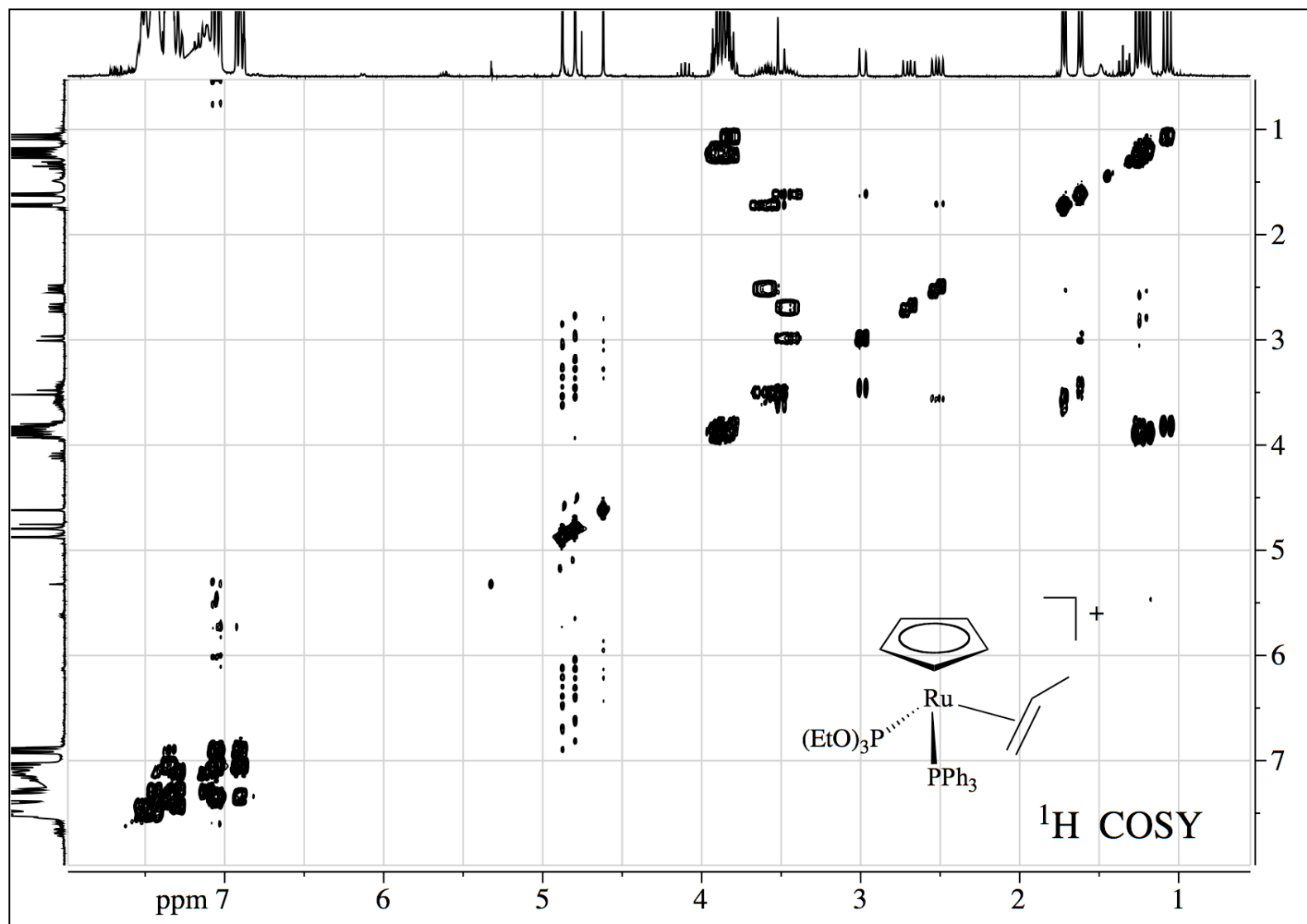


Fig. 7 Spettro NMR ^1H COSY del complesso **8b** in CD_2Cl_2 a 25 °C.

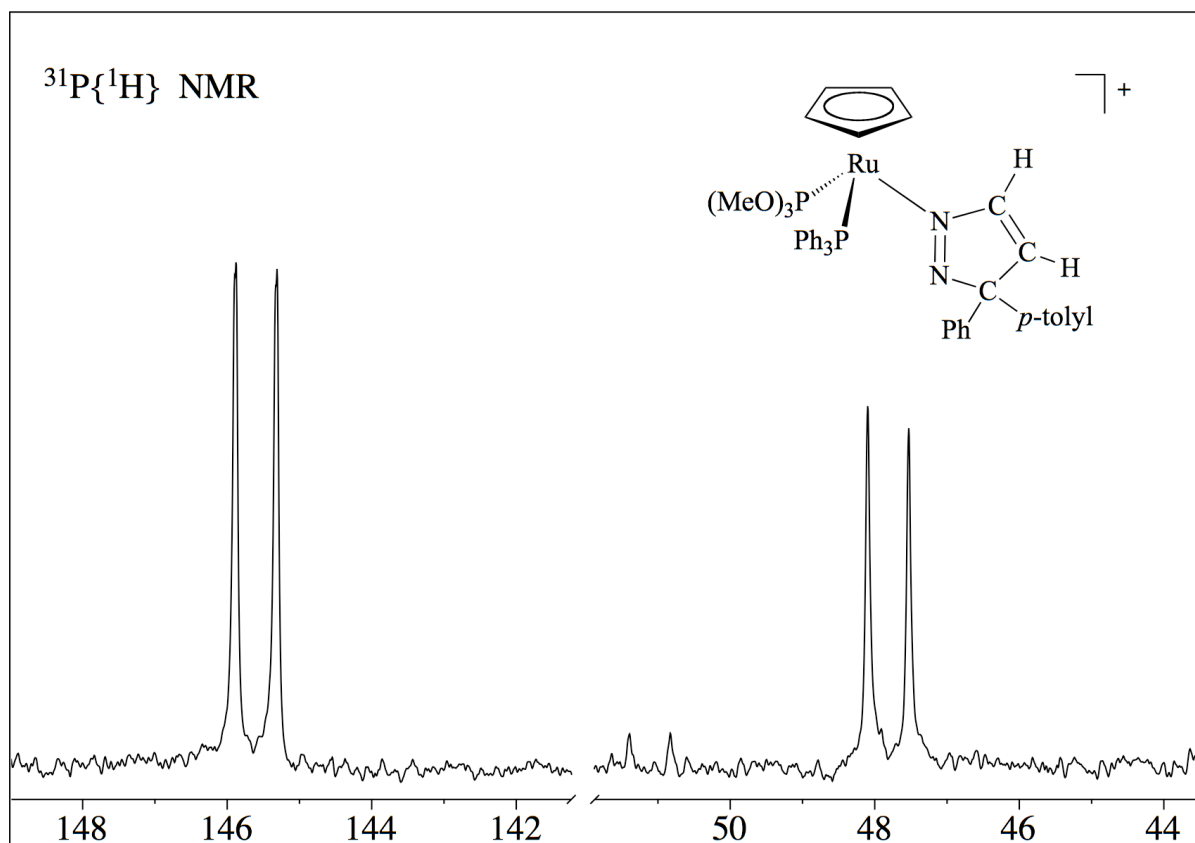
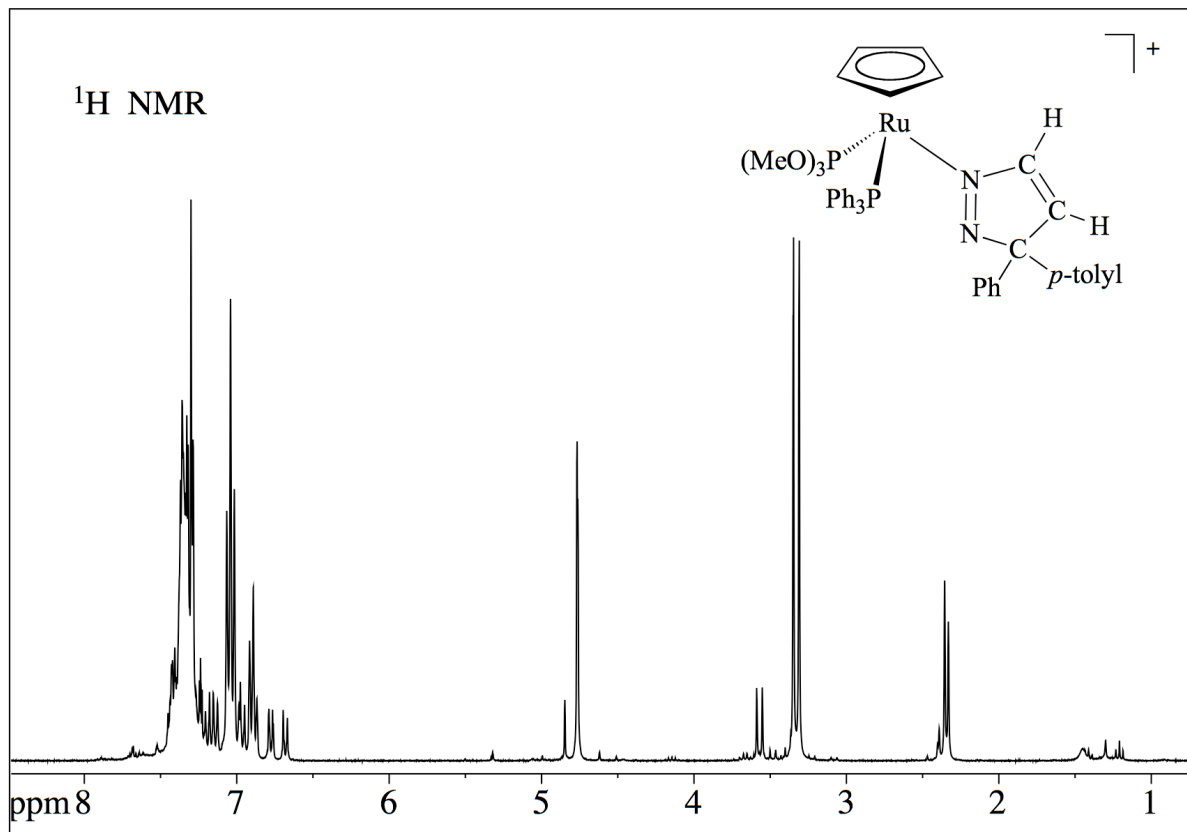


Fig. 8 Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **9b** in CD_2Cl_2 a 25°C .