

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E NANOSISTEMI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA

**SINTESI E REATTIVITÀ CON NUCLEOFILI
DI MONO- E BIS(CIANAMMIDE) COMPLESSI
DI MANGANESE E DI RENIO**

Relatore: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI

Correlatore: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN

Laureando

Silvio Siddi

Matricola n°

817131

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

A mia nonna

INDICE

Introduzione	pag. 4
La cianammide	pag. 5
La cianoguanidina	pag. 14
La chimica di coordinazione delle cianammidi	pag. 16
Scopo della tesi	pag. 25
Parte sperimentale	pag. 26
Reagenti	pag. 27
Solventi	pag. 28
Strumentazione	pag. 29
Preparazione leganti	pag. 30
Preparazione complessi-precursori di renio	pag. 33
Preparazione complessi-precursori di manganese	pag. 37
Preparazione di nuovi complessi	pag. 41
Risultati e discussioni	pag. 52
Preparazione di mono(cianammide) complessi	pag. 53
Reattività con agenti nucleofili	pag. 61
Preparazione dei bis(cianammide) complessi	pag. 63
Conclusioni	pag. 68
Bibliografia	pag. 69
Tabelle	pag. 74
Figure di appendice	pag. 83
Ringraziamenti	pag. 94

INTRODUZIONE

La cianammide

La cianammide si può considerare come l'ammide dell'acido cianico o come il nitrile dell'acido carbammico. Questa semplice sostanza possiede notevole interesse sotto diversi aspetti. La presenza di un gruppo fortemente elettron-attrattore, come il $-C\equiv N$, direttamente legato all'ammino-gruppo, conferisce a quest'ultimo caratteristiche debolmente acide. Sono infatti noti alcuni sali della cianammide con cationi diversi, come il sodio, il calcio, l'argento, ecc. Il più importante di questi è il sale bicalcico, normalmente chiamato calciocianammide, la cui sintesi è uno dei mezzi di fissazione dell'azoto atmosferico per la produzione di concimi azotati. La preparazione avviene in due passaggi (**Figura 1**)¹:

- la produzione del carburo di calcio a partire da calce viva e coke;
- la preparazione della calciocianammide riscaldando al forno elettrico a 1000 °C il carburo di calcio in corrente di azoto.

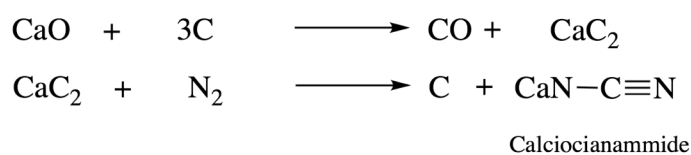


Figura 1

Il processo viene illustrato nella **Figura 2**.

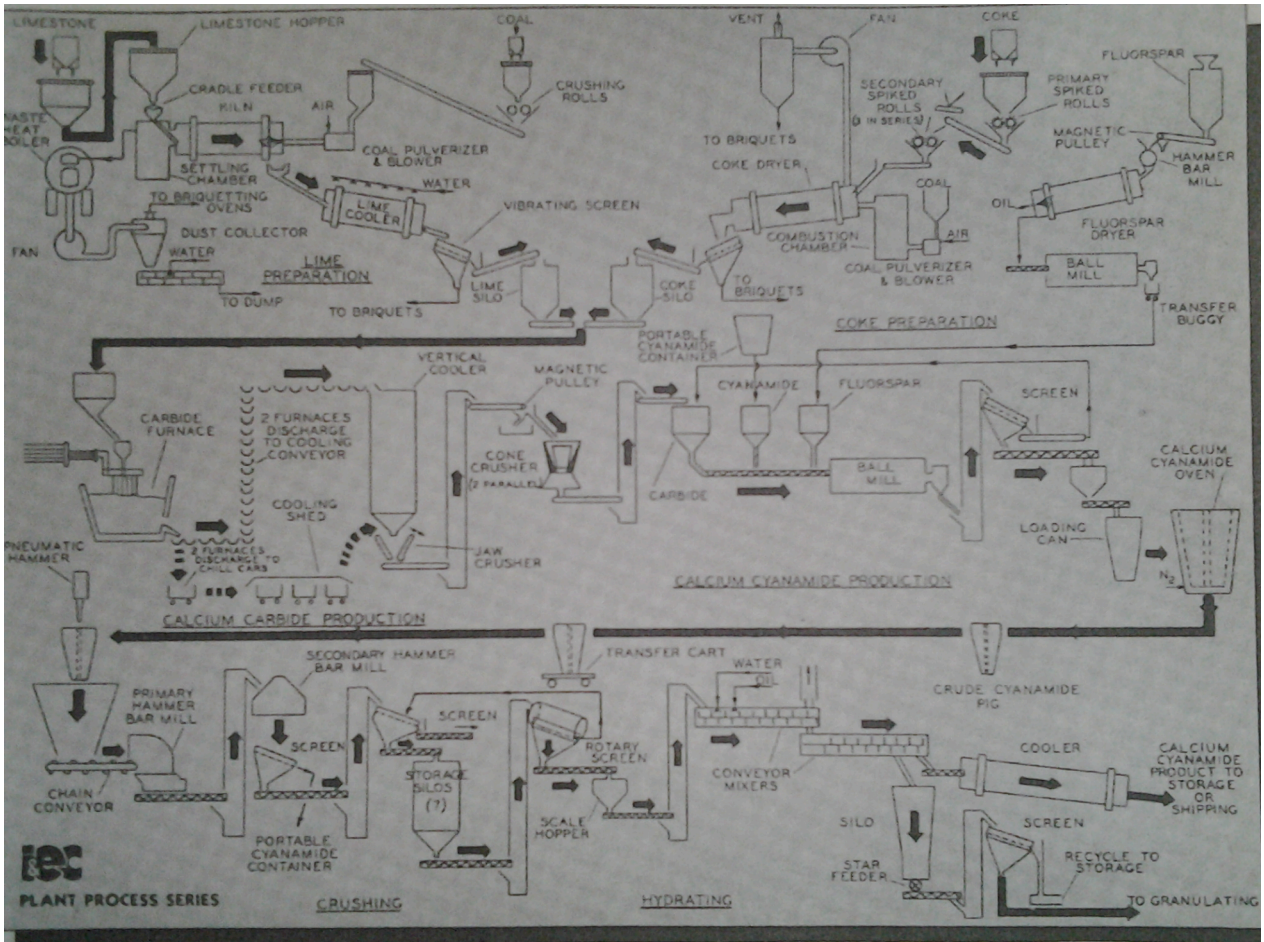


Figura 2

La calciocianamide è la fonte più economica per ottenere la cianamide stessa. Essa può essere sintetizzata, ma con minor convenienza economica, dagli alogenuri di cianogeno che manifestano le proprietà degli alogenuri degli acidi se trattati con ammoniaca (Figura 3):



Figura 3

Tornando al metodo principale di sintesi, essendo la calciocianamide un sale formato da acido debole, il semplice contatto con l'acqua ne provoca l'idrolisi parziale ad idrossido di calcio e cianammide monocicla, solubile in acqua, come evidenziato nella **Figura 4**:

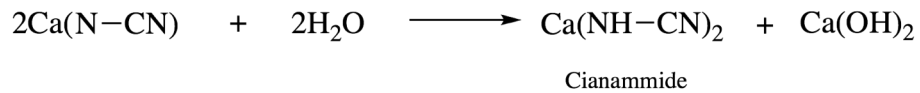


Figura 4

Per liberare la cianammide dal suo sale monocalcico occorre un acido più forte dell'acqua; basta tuttavia l'acido carbonico: infatti, per gorgogliamento di CO_2 nella soluzione di $\text{Ca}(\text{N}-\text{CN})_2$ precipita il carbonato di calcio e si forma una soluzione acquosa di cianammide libera (**Figura 5**):

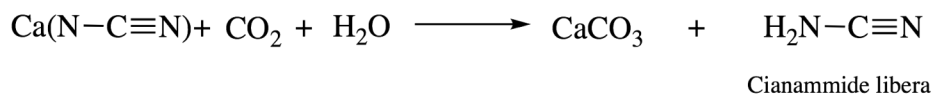


Figura 5

Il prodotto tecnico ha circa il 70% di calciocianammide ed è nero perché contiene sotto forma di grafite il carbonio liberatosi durante la reazione.

Dallo studio dello spettro di assorbimento nell'ultravioletto è stato dimostrato che nelle sue soluzioni non acquose si ha un equilibrio fra le due forme tautomere, indicato in **Figura 6**:

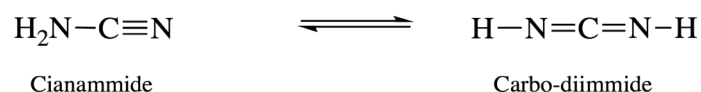


Figura 6

La cianammide pura, allo stato cristallino, può essere ottenuta con vari artifici sui quali non è opportuno soffermarsi; certo non si può avere per brutale eliminazione dell'acqua dalle sue soluzioni.

La cianammide è un composto estremamente reattivo, il cui gruppo $-C\equiv N$ risulta molto attivato ai fini delle reazioni di polimerizzazione. Con gli acidi forti concentrati forma sali (ad esempio $H_2NCN \cdot 2 HCl$) completamente idrolizzati dall'acqua. La cianammide in acqua può infatti dar luogo, in maggiore o minore misura, in funzione del valore del pH, della temperatura e della concentrazione della soluzione, alle seguenti reazioni, mostrate in **Figura 7**:

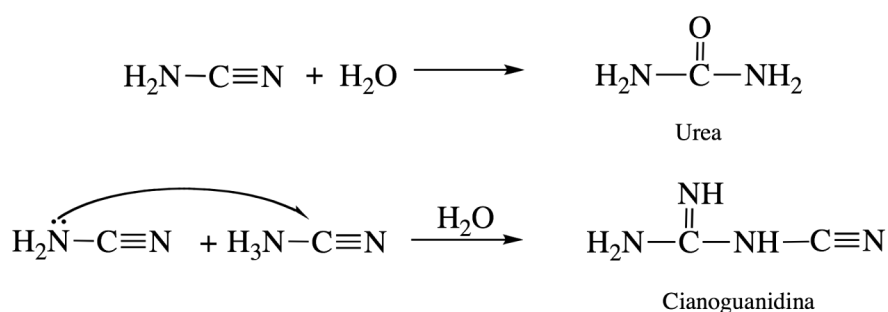


Figura 7

Si può quindi ottenere urea, oppure una sostanza chiamata cianoguanidina o diciandiammide.

Al gruppo CN della cianammide possono inoltre legarsi altre sostanze come alcali, ammine, idrogeno solforato, ecc. Importante sul piano tecnico è quest'ultima reazione, che porta all'anologo solforato dell'urea, cioè la tiourea (**Figura 8**):

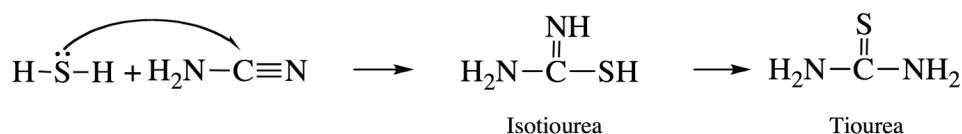


Figura 8

In altre condizioni (ad esempio ad alte temperature o in fase vapore) la cianammide trimerizza, originando un composto ciclico di notevole importanza pratica per l'ottenimento di resine, la melammina (2,4,6-triammino-1,3,5-triazina), indicata in **Figura 9**:

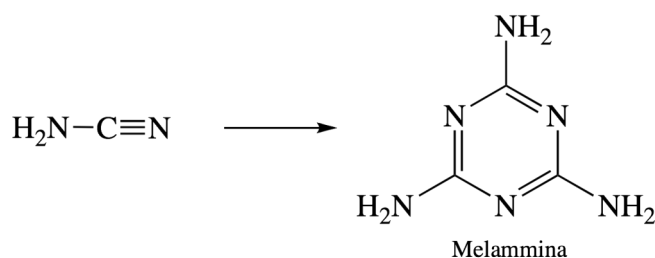


Figura 9

La formazione di melammina è un esempio delle molte reazioni che sfruttano la bifunzionalità della cianammide per ottenere eterocicli; per questa via si ottengono numerosi farmaci come l'imatinib, derivato della 2-fenilamminopiridina, usato per il trattamento di certi tipi di cancro (**Figura 10**) e prodotti agrochimici come l'erbicida amitrol (3-ammino-1,2,4-triazolo), mostrato in **Figura 11**.

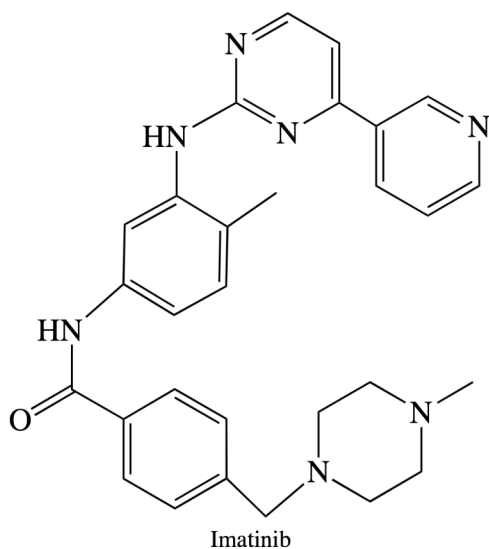
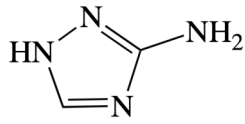


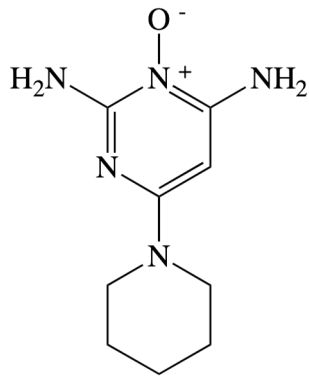
Figura 10



Amitrol

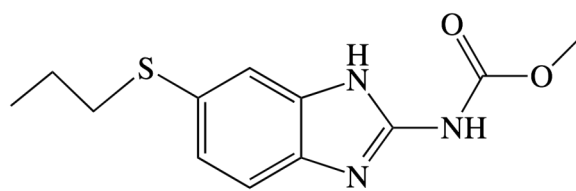
Figura 11

Altri farmaci con strutture derivate dalla cianammide sono il minoxidil (usato per combattere la caduta dei capelli), in **Figura 12**, gli antielmintici albendazolo (**Figura 13**), flubendazolo e mebendazolo.



Minoxidil

Figura 12



Albendazolo

Figura 13

Esistono ulteriori reazioni riguardanti la cianammide:

- formazione di urea per attacco nucleofilo di acqua in presenza di acidi minerali (**Figura 14**);

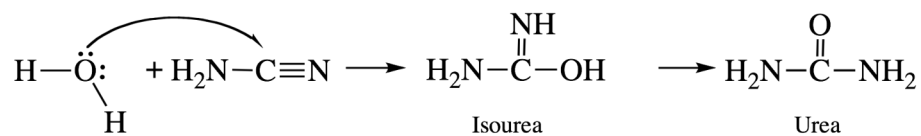


Figura 14

- formazione di guanidina per attacco nucleofilo di NH_3 e formazione di derivati della guanidina per attacco di ammine o altri composti con gruppo amminico (**Figura 15**):

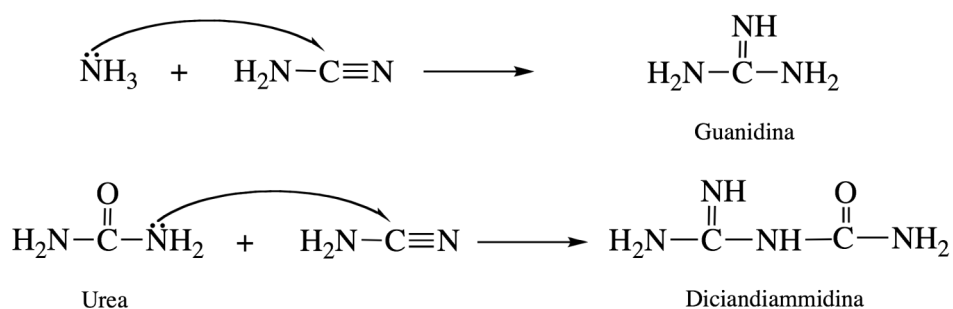


Figura 15

Ha interesse pratico il fatto che, per le reazioni sopra citate, molto spesso non è necessario isolare prima la cianammide. Così ad esempio per preparare la tiourea basta sospendere la calciocianammide in una soluzione di solfuro di calcio e far passare una corrente di CO_2 . Precipita così il CaCO_3 e si liberano la cianammide e l'acido solfidrico che subito reagiscono tra di loro.

Le cianammidi sono state scoperte in diverse molecole bioattive. La più semplice di esse, H_2NCN , è prodotta in natura ed è un inibitrice dell'aldeido-deidrogenasi, la quale blocca il metabolismo

dell'etanolo allo stadio dell'acetaldeide. Per tale ragione è utilizzata nel trattamento dell'alcolismo.

La cianammide è stata rilevata negli spazi interstellari, ed è considerata un'importante molecola nella chimica prebiotica. Nelle specifiche condizioni dello spazio (irradiazione UV o catalisi acquosa a bassa temperature) essa tautomerizza a cianoguanidina (**Figura 16**):

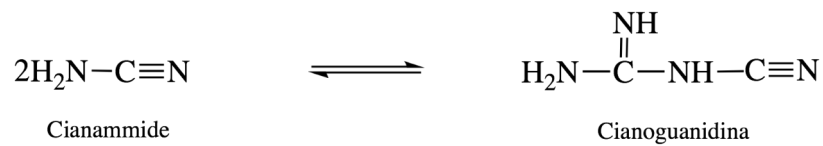
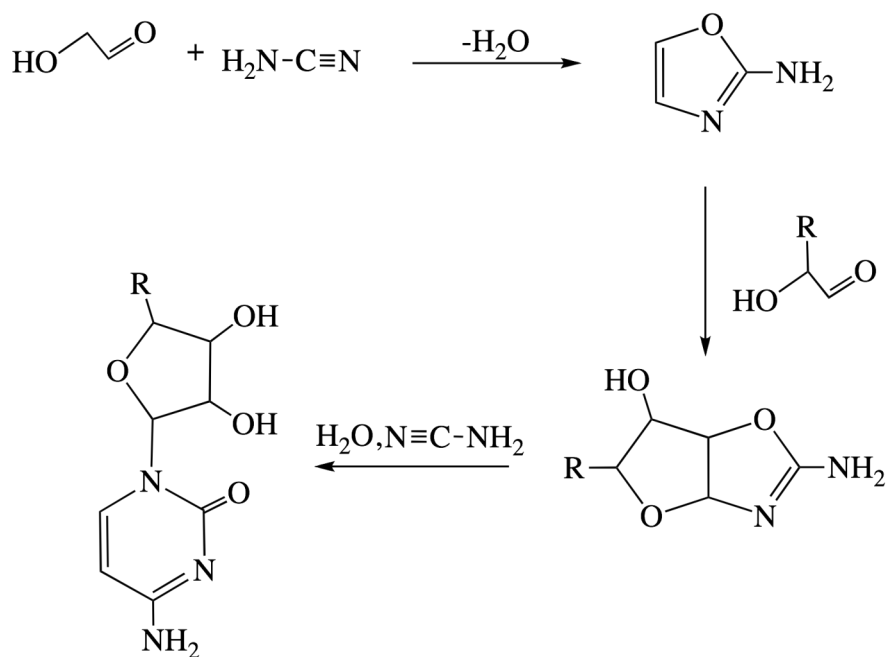


Figura 16

Quest'ultima potrebbe catalizzare la formazione di peptidi dagli amminoacidi, dato il suo carattere disidratante. La condensazione della cianammide con α -idrossi-aldeidi è stata proposta come una possibile via di sintesi prebiotica di nucleosidi del tipo della citosina (**Figura 17**):



Sintesi prebiotica di nucleosidi

Figura 17

Queste reazioni enzimatiche il più delle volte coinvolgono il legame tra cianammide o le sue basi coniugate e con un centro metallico, cosicchè risulta interessante lo studio del legame e della reattività della cianammide coordinata.

La cianammide forma cristalli incolori e inodori che tendono a deliquescere. La sostanza è altamente solubile in acqua, molto solubile in solventi organici polari e poco solubili in solventi apolari. Reagisce esotermicamente con acidi, basi e a temperature maggiori di 40°C con la formazione di cianoguanidina (dimerizzazione).

La cianoguanidina

La cianoguanidina (dicianammide) è originata dalla dimerizzazione di due molecole di cianammide, una molecola agisce da nucleofilo con il suo azoto amminico sul carbonio elettrofilo del gruppo nitrilico di un'altra molecola (**Figura 7**). Questo solido cristallino incolore si prepara più facilmente riscaldando le soluzioni acquose di cianammide e forma sali complessi insolubili con il rame e il nichel. Nella tabella riportata qui sotto, si possono osservare le principali caratteristiche della cianammide, della cianoguanidina e della dietilcianammide.

	<i>Cianammide</i>	<i>Cianoguanidina</i>	<i>Dietilcianammide</i>
Formula	H ₂ NCN	H ₂ NC(=NH)NHCN	(H ₅ C ₂) ₂ NCN
F.W. (g/mol)	42,04	84,08	98,15
Aspetto	Solido cristallino incolore	Solido cristallino incolore	Liquido incolore
Densità (g/mL)	1,28	1,40	0,85
mp (°C)	44	208-210	69
bp (°C)	260	/	186-188

È una molecola interessante sia da un punto di vista biologico che chimico, essendo largamente utilizzata come legante dei "late transition metals" portando alla sintesi di composti di coordinazione. La sua struttura allo stato solido ha attirato l'attenzione dei chimici già all'inizio del XX° secolo ed ha portato a diversi studi sia teorici che sperimentali. Le peculiarità strutturali osservate nella lunghezza dei diversi legami C-N (escludendo il gruppo nitrilico), che sono molto simili e le cui distanze di legame sono intermedie tra legame singolo e doppio, possono essere

spiegate assumendo la coesistenza di entrambe le forme tautomeriche immino(I) e ammino(II), evidenziate in **Figura 18**^{3,4}:

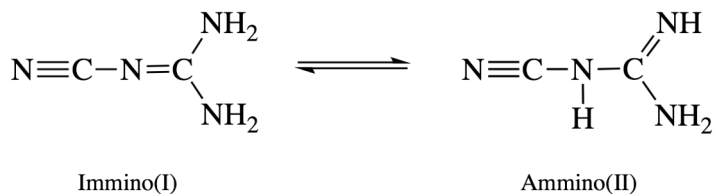


Figura 18

Sebbene allo stato solido la forma predominante dovrebbe essere il tautomero immino, teoricamente più stabile, la dissoluzione della cianoguanidina in solventi appropriati rivela la presenza di entrambi i tautomeri all'equilibrio. La risonanza tra le due forme permette la formazione di complessi stabili sia con "early" che con "late transition metals". In aggiunta le strutture poco ingombrate possono essere considerate vantaggiose nell'incorporazione in sistemi polimetallici ingombrati (**Figura 19**)⁵:

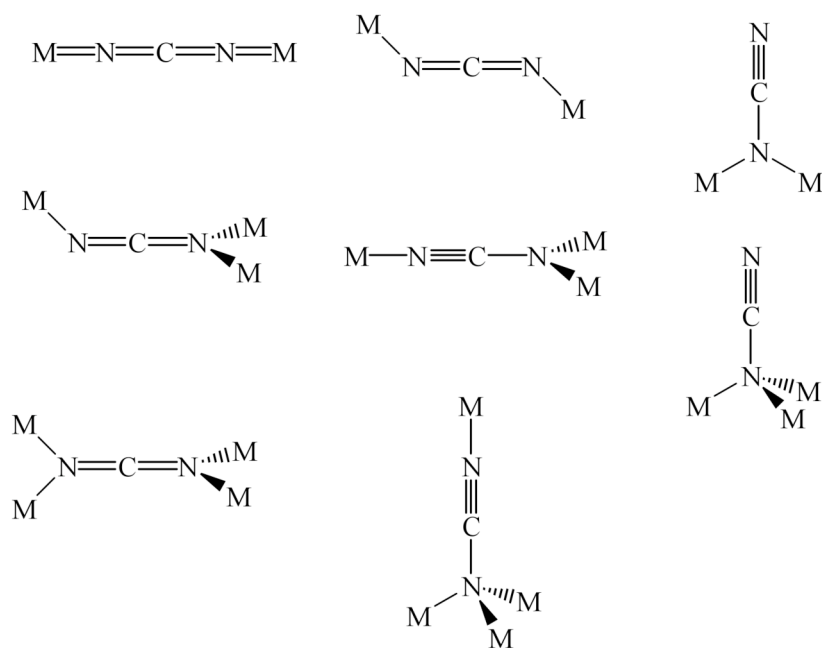
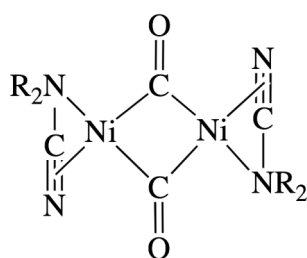


Figura 19

La chimica di coordinazione delle cianammidi

Lo studio delle cianammidi come legante è un importante area di ricerca in chimica di coordinazione. I primi articoli sul loro utilizzo come leganti risalgono agli anni '60. Possedendo caratteristiche uniche di ridotto ingombro sterico, multiple modalità di legame e π -coniugazione, le cianammidi hanno permesso la sintesi di diversi complessi mono- e poli-nucleari, consentendo poi di indagarne in dettaglio le caratteristiche chimiche e spettroscopiche. Le applicazioni relative alle cianammidi come "building block" per la sintesi di specie organometalliche possono essere divise in due categorie, a seconda della presenza o dell'assenza di sostituenti sull'atomo di azoto. In generale, cianammidi mono- e di- sostituite si comportano come leganti monodentati, legandosi al metallo attraverso il gruppo nitrilico, mentre cianammidi non sostituite agiscono più spesso come leganti bidentati.

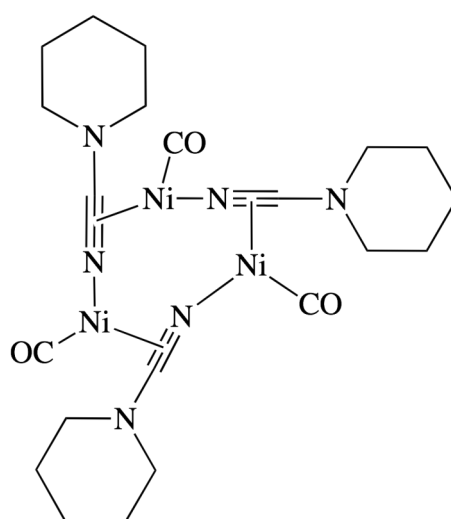
I primi risultati ottenuti per cianammido complessi sono stati riportati nel 1962 da Bock nella reazione di dialchilcianammidi con un eccesso di $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Venne ottenuto un solido arancione sensibile all'aria, postulato come il dimero riportato in **Figura 20**⁶:



Complesso di Bock

Figura 20

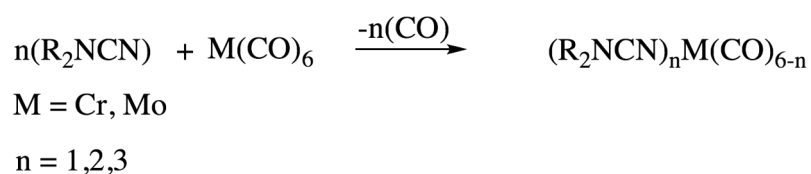
I dati spettroscopici confermarono la struttura proposta, in cui il metallo coordina il doppietto dell'azoto amminico e gli elettroni π del triplo legame $C\equiv N$. Questo comportamento è stato osservato anche per $Mo_2[OCH_2C(CH_3)_3]_6(\mu-NCNMe_2)$ da Chisholm nel 1983. Nel 1966 Kogmann e Mattes pubblicarono la struttura cristallina di un complesso Ni-piperidin- μ -cianammide, in cui ogni cianammide congiunge due atomi di Ni formando un legame N- σ con un atomo di Ni e un legame CN- π all'altro Ni, come riportato in **Figura 21**⁶:



Complesso di Kogmann e Mattes

Figura 21

Gli addotti di cianammide e dietilcianammide con bis(ciclopentadienil)tetracarbonile di molibdeno pubblicati da Chisholm e Cotton alcuni anni più tardi erano strutturalmente equivalenti al composto in **Figura 21**. Complessi misti cianammido-carbonilici di Cr e Mo sono stati sintetizzati da Bock e Dieck. In tali complessi il legante cianammido è coordinato come σ -donatore con debole π -retrodonazione e nessuna proprietà di legante a ponte (**Figura 22**)⁶:



Complessi di Bock e Dieck

Figura 22

Complessi di questo tipo sono stati caratterizzati strutturalmente da Fischer nel 1978.

Nonostante gli studi sui complessi cianamidici e cianoguanidinici siano iniziati molti anni fa, i dati riportati in letteratura sono relativamente pochi e riguardano prevalentemente il rame, il platino, il nichel (vedi sopra) e il molbdeno come metalli centrali.

I primi lavori riguardanti il rame risalgono al 1994, con la sintesi del complesso $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydz})_2(\text{cnge})_2](\text{BF}_4)_2$ (cnge = 2-cianoguanidina; pydz = piridazina), una molecola contenente due atomi di rame coordinativamente insaturi. Questa molecola, in presenza di una quantità equivalente di piridazina, produce un composto con una struttura molto più complessa, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydz})_3(\text{cnge})_2](\text{BF}_4)_2$ ⁷. Successivamente, dallo stesso gruppo di ricerca vennero sintetizzati diversi complessi cationici di rame stabili all'aria e all'umidità del tipo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-cnge})_2(\text{cnge})] \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cnge = 2-cianoguanidina; X = $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ o SO_4^{2-}), preparati trattando una soluzione di rame(II) contenente cianoguanidina con solfito di sodio. Nella **Figura 23** sono illustrate le principali strutture dei sali ottenuti⁸.

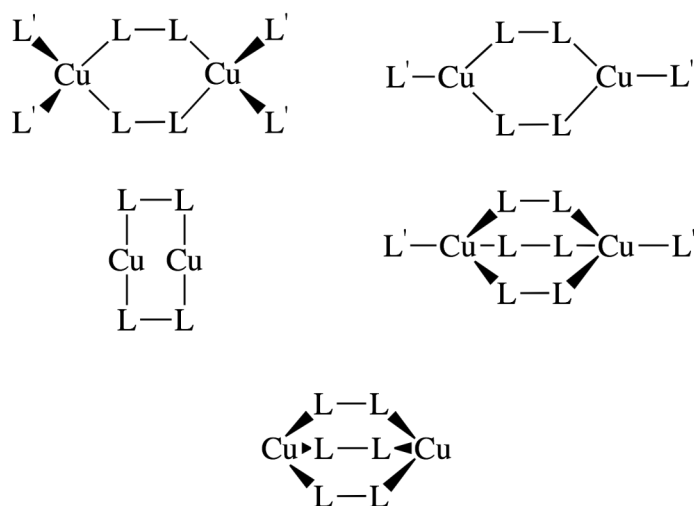


Figura 23

Sempre nell'ambito dei cianoguanidin-complexi di rame, in Inghilterra vennero preparati una serie di composti di rame contenenti la 2-cianoguanidina; $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cnge})_2(\text{FBF}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cnge})][\text{BF}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{cnge})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹. Peter Hubberstey, chimico dell'Università di Nottingham, che contribuì ai tre lavori precedentemente esposti, pubblicò altri complessi contenenti la 2-cianoguanidina a partire da sali di rame¹⁰. Negli anni successivi si studiarono la reattività e le caratteristiche di una serie di complessi tra i quali il $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydz})_2(\text{cnge})_2](\text{BF}_4)_2$, il $[\text{Cu}_2(\mu\text{-pydz})_3(\text{cnge})](\text{BF}_4)_2$ e il $[\text{Cu}_2\{(\text{NCMe})\}_2(\mu\text{-pydz})_3](\text{PF}_6)_2$ ¹¹. Cinque nuovi complessi di rame(II) vennero preparati nella reazione di addizione nucleofila del pirazolo o del MeOH sulla dicianammide $\text{N}(\text{CN})_2^{2-}$ formando sistemi del tipo $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{N}(\text{CN})_2^{2-} / \text{HNu}(\text{HNu} = \text{pirazolo o MeOH})$ ¹². Nella **Figura 24**, invece, vengono riportati i principali risultati di due noti gruppi di ricerca iraniani riguardanti complessi di rame dinucleari¹³.

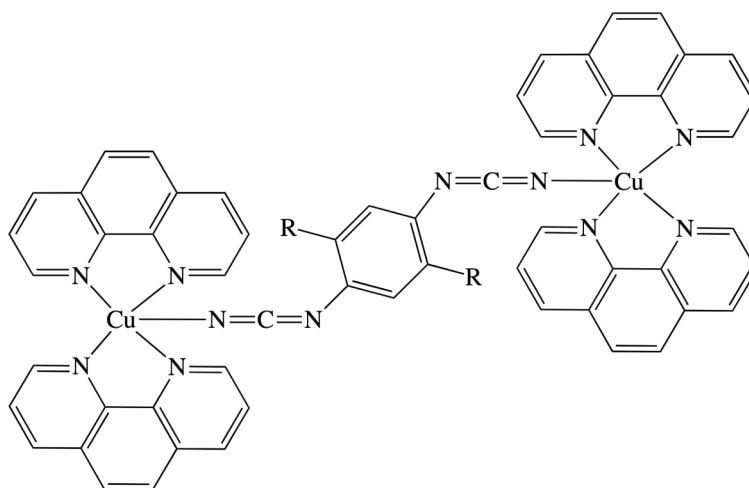


Figura 24

Recentemente proprio due anni fa, in Cina furono riportati gli ultimi esempi di cianammino complessi di rame¹⁴.

Per quanto riguarda il platino, i primi complessi cianamidici e cianoguanidinici di platino riportati in letteratura sono stati preparati secondo le seguenti reazioni¹⁵:

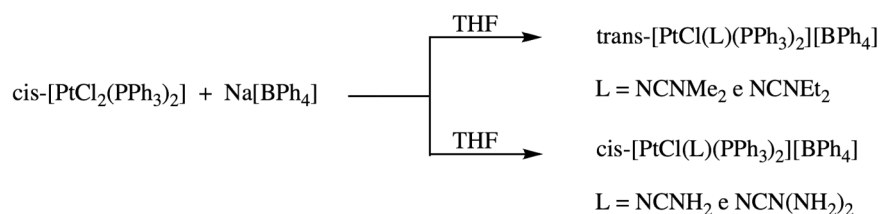
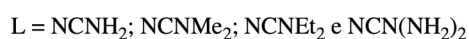


Figura 25

Tre anni più tardi, trattando una soluzione di $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in THF con la cianoguanidina in presenza di NaBPh_4 , si formò il $\text{cis-[Pt}\{\text{NCN=C(NH}_2\text{)}_2\}_2(\text{PPh}_3)_2\text{][BPh}_4\text{]}_2$. Questo intermedio trattato con MeOH in acetone o in CH_2Cl_2 portò alla formazione della specie mostrata in **Figura 26**, che

contiene un azametallociclo. Esso deriva dall'addizione nucleofila, promossa dal metallo, di MeOH al gruppo C≡N di un legante cianoguanidinico, seguito da deprotonazione del frammento guanidinico e successiva chelazione sul metallo¹⁶:

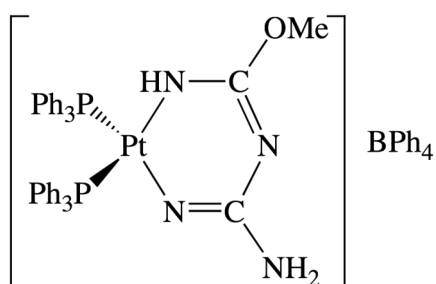


Figura 26

Altri composti azametallociclici vennero sintetizzati sempre a partire dal $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ attraverso due passaggi, prima con dialchilcianammide $\text{N}\equiv\text{CNR}_2$ e poi con ossime $\text{HON}=\text{CR}'\text{R}''$ in presenza di sali di Ag(I) o Cu(I)¹⁷. Proseguendo gli studi fu osservata un'interazione in soluzione tra l'anione $[\text{BPh}_4]^-$ e complessi organo metallici di platino, che portò alla preparazione del trans- $[\text{Pt}(\text{Ph})(\text{NCNR}_2)(\text{PPh}_3)_2](\text{BPh}_4)$ e del cis- $[\text{Pt}(\text{Ph})\{\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2\}(\text{PPh}_3)_2](\text{BPh}_4)$ ¹⁸. Sempre in Portogallo vennero caratterizzati una serie di complessi di Pt(II) ottenuti trattando complessi di Pt prima con organo-cianammidi e successivamente con nucleofili come alogenoolcool o alcool¹⁹. Nel 2009, alcuni scienziati analizzarono il ruolo dell'amminazione in molteplici strutture di complessi contenenti la cianoguanidina²⁰.

Per quanto riguarda il molibdeno, invece, venne studiata una reazione di deidrogenazione di un bis(diazoto)complesso con cianammide che portò alla formazione del complesso mostrato in **Figura 27**, che conteneva due NCN^{2-} come leganti. Di questo complesso sono state studiate le

reazioni di protonazione (HBF_4), di alchilazione $\{[\text{Et}_3\text{O}](\text{BF}_4)\}$, di acilazione ($\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$) e di silazione (MeSiI)²¹:

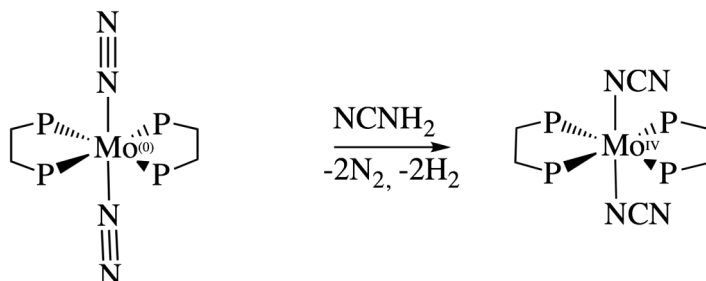


Figura 27

Esistono, inoltre, in letteratura altri esempi di complessi cianammidici e cianoguanidinici contenenti altri metalli come il palladio, l'osmio, l'iridio, l'uranio, lo zinco, il rutenio, il tungsteno e il cobalto.

Per quanto riguarda il renio, l'unico articolo riportato riguarda la reazione di $[\text{ReCl}(\text{N}_2)\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{PMePh}_2$) in THF con la cianammide $\text{N}\equiv\text{CNR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ o H) o con la cianoguanidina $\text{N}\equiv\text{CNC}(\text{NH}_2)_2$, che porta ai complessi $\text{mer}-[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{N}\equiv\text{CNR}_2)\text{L}_3]$ e $\text{mer}-[\text{Re}(\text{N}_2)\{\text{N}\equiv\text{CNC}(\text{NH}_2)_2\}_2\text{L}_3]\text{Cl}$. Il $\text{mer}-[\text{ReCl}(\text{N}_2)(\text{NCNR}_2)\text{L}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) poteva essere ottenuto anche dalla reazione tra il complesso benzoildiazenuico $[\text{ReCl}_2(\text{NNCOPh})\text{L}_3]$ con $\text{N}\equiv\text{CNR}_2$ in metanolo a refluxo, ma in questo caso si formava anche un altro composto caratterizzato come il $\text{mer}-[\text{ReCl}_2(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)\text{L}_3]$, il quale presentava una struttura ottaedrica di $\text{Re}(\text{II})$ confermata attraverso analisi ai raggi X²².

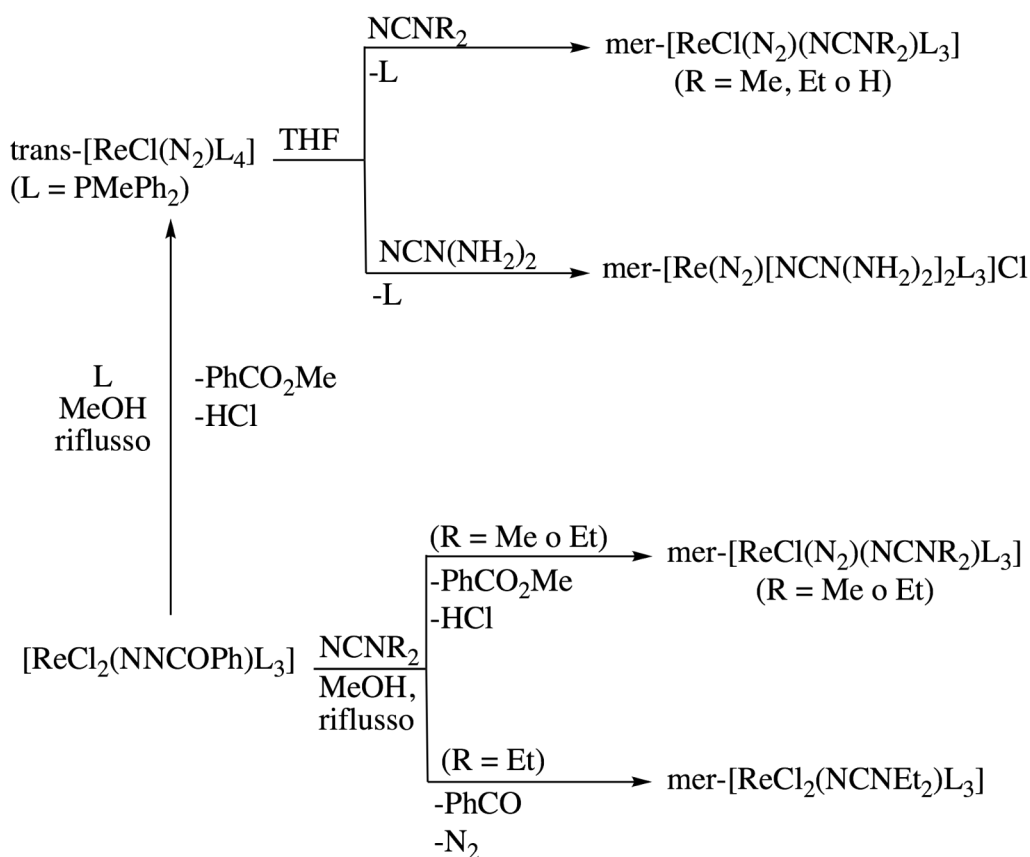


Figura 28

Nel 2006, Schafer, Hertweck e Frey proposero una serie di reazioni con la cianammide a partire da complessi del tipo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ e $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$, che portarono ai complessi $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{NCN}(\text{R}')(\text{R}'')]$ e $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{NCN}(\text{R}')(\text{R}'')]$ come riportato nella **Figura 29**⁶:

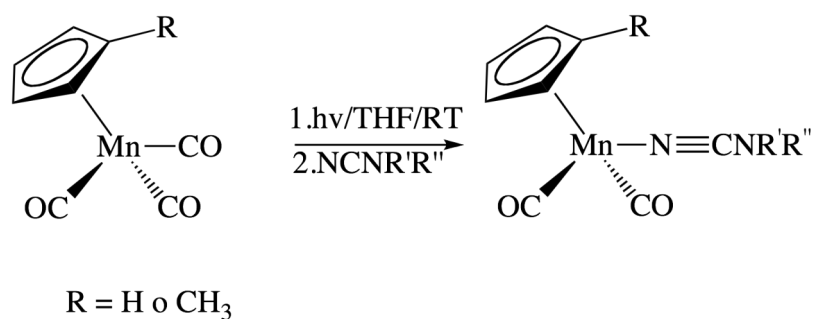


Figura 29

Nonostante i numerosi studi sui complessi cianamidici e cianoguanidinici, i dati riportati in letteratura per il renio e il manganese sono molto scarsi e si riducono ai soli due articoli discussi in precedenza. Infatti, in contrasto con il gran numero di dati sui nitrili complessi, la chimica dei complessi cianamidici è stata pochissimo sviluppata per questi metalli e molte proprietà non sono state ancora completamente comprese.

Abbiamo quindi pensato di iniziare uno studio sistematico sulla chimica di coordinazione delle cianammidi e delle cianoguanidine in complessi di manganese e di renio, impiegando come leganti ancillari fosfiti monodentati, carbonili e idruri.

SCOPO DELLA TESI

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio di laurea si occupa da vari anni della sintesi e della reattività di complessi di manganese e di renio con leganti azotati quali idrazine, idrossilammine, diazeni, diazoalcani, nitrili, ecc. impiegando fosfiti monodentati come leganti di supporto.

In questo lavoro di tesi abbiamo pensato di estendere questi studi alla cianammide, alla dietilcianammide e alla cianoguanidina con l'obiettivo di realizzare la sintesi dei relativi mono- e bis-(derivati) del manganese e del renio e successivamente studiarne la reattività chimica con reagenti nucleofili.

PARTE SPERIMENTALE

Reagenti

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

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ erano prodotti della ditta Pressure Chemical o Aldrich e sono stati utilizzati come tali.

Il sodio tetrafenilborato (NaBPh_4) e l'acido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) erano prodotti Aldrich.

Il trietilfosfito $\text{P}(\text{OEt})_3$, la cianammide H_2NCN , la dietilcianammide Et_2NCN , la cianoguanidina $\text{N}\equiv\text{CN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ erano prodotti Aldrich e sono stati usati come tali.

La propilammina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), la isopropilammina [$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$], la paratoluidina ($4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) e l'idrazina (NH_2NH_2) erano prodotti Aldrich. La metilidrazina (CH_3NHNH_2) invece è prodotta dalla ditta Fluka.

Solventi

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

CH₃CH₂OH

L'etanolo è stato anidrificato riscaldandolo a ricadere su idruro di calcio, CaH₂, quindi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 4 Å.

CH₂Cl₂

Il cloruro di metilene è stato anidrificato ponendolo a riflusso per 5 ore su pentossido di difosforo, P₂O₅. Il solvente è stato, quindi, distillato frazionatamente e conservato al riparo dalla luce.

C₆H₅CH₃

Il toluene è stato anidrificato e purificato mettendolo a ricadere su sodio/benzofenone fino alla persistenza di una intensa colorazione blu-viola ed è stato poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari 4 Å.

Tutti i solventi deuterati per la spettroscopia NMR sono prodotti Cortec (Parigi, Francia) e sono mantenuti anidri mediante 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 su 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. Gli spettri disaccoppiati del fosforo, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, sono stati ottenuti impiegando come riferimento soluzioni di acido ortofosforico, H_3PO_4 , all'85% in acqua. Nell'attribuire i valori di *chemical shift* si è seguita la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

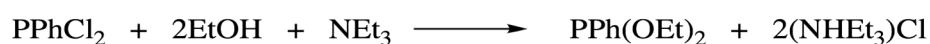
Gli spettri omo- ed etero-correlati (COSY, HMQC e HMBC) sono stati ottenuti usando i programmi standard dello strumento.

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

Preparazione leganti

PPh(OEt)₂

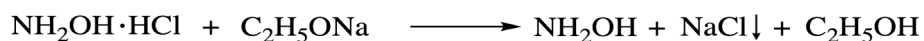
La fenildietossi-fosfina è stata preparata secondo la metodologia descritta da Rubinowitz e Pellon secondo la seguente reazione²³:



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%.

NH₂OH

L'idrossilammina NH₂OH è stata preparata dal cloridrato NH₂OH•HCl, modificando un metodo riportato in letteratura, secondo la seguente reazione:



La soluzione di etilato di sodio è stata preparata scaldando per dieci minuti a riflusso in atmosfera inerte 2,3 g di Na (0,1 mol) in 30 mL di EtOH anidro in pallone a tre colli da 100 mL.



Contemporaneamente, 7 g (0,1 mol) di idrossilammina cloridrato NH₂OH•HCl finemente polverizzato e 0,02 g di fenolftaleina solida furono posti in un pallone a 3 colli da 250 mL dotato di imbuto gocciolatore ed entrata/uscita N₂ e sospesi in 20 mL di EtOH. Dopo 10 minuti di agitazione la soluzione di etilato di sodio, preventivamente trasferita nell'imbuto gocciolatore mediante ago, viene aggiunta lentamente alla sospensione con una velocità di gocciolamento tale che il colore rosa dell'indicatore non predomini mai. Dopo circa 2 ore, la reazione può considerarsi giunta a completamento e il punto finale è indicato dalla persistenza della colorazione rosa dell'indicatore. Si addiziona quindi una piccola quantità di cloridrato di idrossilammina, mantenendo sotto agitazione fino a che la sospensione torna ad essere incolore. Il NaCl che precipita è separato mediante filtrazione su gooch, successivamente lavato prima con piccole porzioni di alcool etilico e quindi con 15 mL di dietilere. L'aggiunta di etere serve a ridurre ulteriormente la solubilità dell'idrossilammina nel liquido, che viene conservato in un pallone a tre colli da 250 mL sotto atmosfera di azoto e raffreddato a -25°C in freezer.

L'idrossilamina inizia a cristallizzare in aghi bianchi già a 0°C. I cristalli prodotti sono filtrati rapidamente su gooch, lavati con etere freddo e posti per un breve periodo in essiccatore sotto vuoto per eliminare i solventi residui. L'idrossilamina è un composto instabile, si decompone rapidamente a temperatura ambiente ed è soggetta ad esplosioni a temperature superiori. Allo scopo viene conservata a -25°C in soluzione di alcool etilico sotto N₂ ed utilizzata come tale. Resa ≥ 65%.

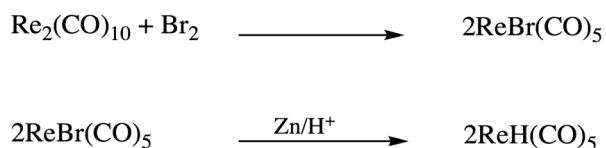
Preparazione complessi-precursori di renio

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 poterne effettuare la caratterizzazione all'aria. A solo scopo cautelativo furono conservati in freezer a -25 °C.

ReH(CO)₅

L'idruro pentacarbonile di renio è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura²⁴ che consiste nel trattare il bromuro pentacarbonile di renio ReBr(CO)₅ con polvere di zinco in presenza di H₃PO₄ secondo il seguente schema:



Questo metodo permette di ottenere l'idruro con buone rese ed in tempi relativamente brevi. Vediamo ora in dettaglio tale preparazione, che avviene in due stadi, come qui di seguito descritto.

Preparazione di ReBr(CO)₅

In un pallone a tre colli da 100 mL si pongono 2,5 g (3,8 mmol) di Re₂(CO)₁₀ e 20 mL di CH₂Cl₂ e la soluzione viene "titolata" con Br₂ (~0,2 mL) aggiunto goccia a goccia con una siringa sotto forte

agitazione fino a leggera colorazione giallina della stessa miscela di reazione. La soluzione così ottenuta viene lasciata agitare per circa 1 ora osservando la precipitazione di un solido bianco microcristallino. Terminata la reazione, viene evaporato il solvente ed il solido rimasto viene ricristallizzato solubilizzandolo a caldo (~55 °C) nella minima quantità di acetone (~30 mL) ed aggiungendo un volume doppio di metanolo. Mediante raffreddamento a -25 °C, si ottiene la precipitazione completa del prodotto desiderato. Resa $\geq 95\%$.

Preparazione di $\text{ReH}(\text{CO})_5$

In un pallone a tre colli da 100 mL vengono posti 50 mL di 2,5,8,11,14-pentaoxopentadecano (tetraglyme, Aldrich) e 4 mL di H_3PO_4 all'85% ed il tutto viene degasato sotto vuoto e sotto agitazione per 2 ore a temperatura ambiente. In un altro pallone a tre colli da 100 mL vengono posti 2,5 g (6,2 mmol) di $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ e 2,5 g (38,0 mmol) di polvere di Zn in atmosfera di N_2 . Terminata l'operazione, si trasferisce, sotto N_2 , la soluzione acida nel pallone contenente i solidi per mezzo di un ago. La soluzione così ottenuta viene protetta dalla radiazione luminosa avvolgendo il pallone con un foglio di alluminio e lasciata reagire sotto costante agitazione per 24 ore. Terminata la reazione, vengono introdotti 5 g di P_2O_5 agitando vigorosamente per 30 minuti al fine di rimuovere l'acqua presente nella soluzione. Il prodotto viene distillato a temperatura ambiente collegando il pallone, tramite un adattatore "ad U", ad un tubo filtrante tipo Schlenck di 12 cm di altezza e del diametro di 2 cm, il quale porta all'estremità un palloncino di raccolta da 25 mL che viene immerso in azoto liquido e collegato ad una pompa da vuoto. Il tubo filtrante viene dapprima riempito con uno strato di circa 2-3 mm di lana di vetro e successivamente con uno strato di 15-20 mm di P_2O_5 (**Figura 1**).

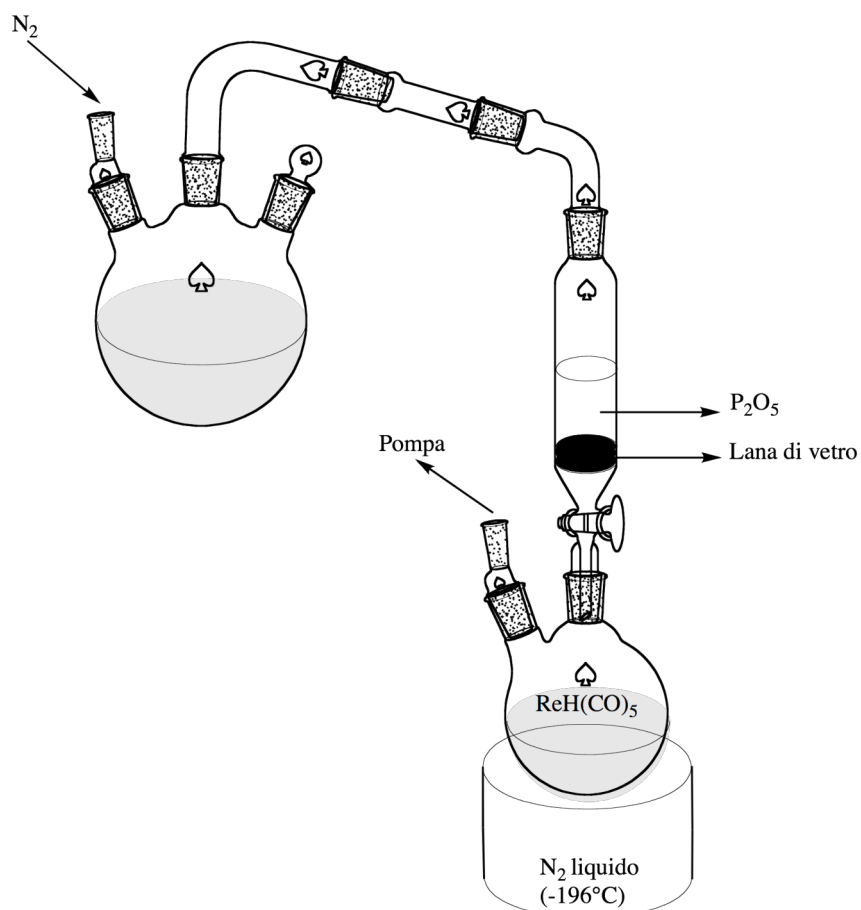


Figura 1

Con quest'ultima si rimuovono eventuali tracce di acqua presenti. La distillazione sottovuoto per raccogliere l'idruro viene condotta per 12 ore ottenendo ~ 0,7 mL (~1,67 g pari a 5,1 mmol) di olio giallino stabile all'aria, ma sensibile alla luce. Resa $\geq 85\%$.

Idruri di renio(I)

Gli idruri di $\text{ReH(CO)}_{5-n}\text{P}_n$ (P = fosfiti) sono stati ottenuti per sostituzione dei leganti carbonilici con l'appropriato fosfito seguendo metodi messi a punto in lavori precedenti e qui di seguito riportati²⁵.

ReH(CO)₃[PPh(OEt)₂]₂

In pallone a tre colli da 100 mL in vetro Pyrex vengono posti 1,67 g (5,1 mmol) di ReH(CO)₅, 20 mL di toluene ed un eccesso di PPh(OEt)₂ (12,8 mmol) e la miscela viene riscaldata a ricadere sotto agitazione per 3 ore. La soluzione viene quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente ed il solvente evaporato a pressione ridotta lasciando un olio di colore giallo chiaro, che viene trattato con 10 mL di etanolo. Dalla soluzione risultante si separa lentamente sotto agitazione un precipitato bianco, che viene filtrato, lavato con 2 mL di etanolo freddo e seccato sottovuoto. Resa ≥ 65%.

ReH(CO)₂[P(OEt)₃]₃

In un appropriato pallone di vetro Pyrex a tre colli da 100 mL viene posta una soluzione di 1,67 g (5,1 mmol) di ReH(CO)₅ in 50 mL di toluene contenente un eccesso di PPh(OEt)₂ (35,7 mmol). Tale soluzione viene irradiata per 12-15 h con una lampada a vapori di Hg (400 W). Al termine dell'irradiazione il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta, lasciando un olio di colore giallo pallido, che viene cromatografato su una colonna di 50 cm di lunghezza e 3 cm di diametro, riempita con gel di silice 70-230 mesh, usando come eluente una miscela di etere di petrolio (40-60°C), etere etilico e benzene in rapporto 10 : 1 : 1. Si raccoglie una prima frazione di eluato di circa 600 mL, che viene evaporato a secchezza, e l'olio rimasto viene trattato con 2 mL di EtOH. La soluzione risultante separa per raffreddamento a -25°C un precipitato bianco che viene filtrato e seccato sottovuoto. Resa ~50-60%.

Preparazione complessi-precursori di manganese

MnBr(CO)₅

Il bromuro pentacarbonile di manganese è stato preparato seguendo un metodo riportato in letteratura²⁶ secondo la reazione:



Questo metodo permette di ottenere il bromuro con buone rese ed in tempi relativamente brevi.

Vediamo ora in dettaglio tale preparazione, come qui di seguito descritto.

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di ancoretta magnetica, imbuto gocciolatore, entrata e uscita azoto e tappo forabile, vengono sciolti 2,00 g (6,3 mmol) di $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 50 mL di CS_2 e la miscela viene agitata per circa 10 minuti. Il disolfuro di carbonio (CS_2) è altamente infiammabile e tossico, quindi deve essere maneggiato usando una cappa di aspirazione efficiente. Parte del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ rimane indisciolto, ma questo non influisce sulla reazione.

Una soluzione di Br_2 (0,35 mL, 1,00 g, 6,3 mmol) in 20 mL di CS_2 , viene aggiunta sotto azoto attraverso un imbuto gocciolatore per un periodo di 20-30 minuti alla soluzione di $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Si protrae l'agitazione per un'altra ora. La miscela rosso scuro viene quindi evaporata a pressione ridotta per dare una polvere arancione.

Questo prodotto grezzo viene sciolto in 150 mL di CH_2Cl_2 , vengono aggiunti 60 mL di esano, e la soluzione viene lentamente evaporata a pressione ridotta (1,0-1,1 mbar) fino a circa 30 mL. Il precipitato giallo-arancio di $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ viene filtrato, lavato con pentano freddo (0°C) ed essiccato. Resa $\geq 90\%$.

$\text{MnH}(\text{CO})_5$

L'idruro di pentacarbonilmanganese è stato preparato seguendo il metodo riportato in letteratura²⁷ impiegando l'apparecchiatura schematizzata in **Figura 2**.

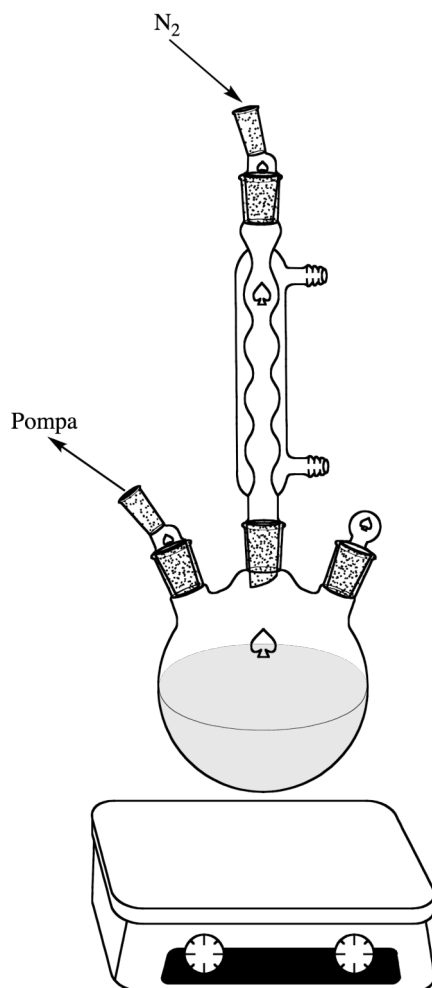


Figura 2

In un pallone a tre colli da 100 mL collegato a un condensatore a riflusso vengono posti 0,45 g (19,5 mmol) di Na in porzioni da 0,1 g ciascuna ed addizionati di 54 g di Hg. La formazione dell'amalgama di sodio avviene attraverso una reazione fortemente esotermica con sviluppo di fumo. Dopo essere stata raffreddata a temperatura ambiente, la sodio-amalgama viene addizionata con 3 g (7,7 mmol) di $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in 50 mL di THF e la miscela agitata a temperatura

ambiente per almeno 45 minuti. Al termine della reazione, l'amalgama in eccesso viene rimossa e la soluzione di $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ viene lavata con 2 mL di Hg che viene poi allontanato. Dopo aver eliminato il solvente per evaporazione sotto vuoto, il pallone viene collegato con un imbuto gocciolatore contenente 30 mL di H_3PO_4 85% con un tubo ad U portante ad una estremità un palloncino da 50 mL riempito fino a metà con P_2O_5 e raffreddato a -196°C . L'apparato viene evacuato e l' H_3PO_4 viene fatta gocciolare lentamente nell'arco di un'ora facendo distillare il prodotto e l'acqua nella trappola a -196°C . Al termine dell'addizione il pallone di reazione viene riscaldato a $\sim 50^\circ\text{C}$ per circa 1 h per portare a termine la distillazione. Il prodotto viene purificato per condensazione frazionata a 45°C in un pallone sotto vuoto a -196°C . Resa $\geq 80\%$.

$\text{MnH}(\text{CO})_3[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_2$

Un eccesso di $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ (90 mmol) viene aggiunto ad una soluzione (13 mmol) di $\text{MnH}(\text{CO})_5$ in toluene (30 mL) e la miscela viene riscaldata a ricadere sotto agitazione per 1 h e 30 minuti. La soluzione viene quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente ed il solvente evaporato sotto vuoto. Il residuo oleoso così ottenuto viene trattato in colonna cromatografica al fine di purificare il prodotto. Allo scopo viene utilizzata una colonna di 50 cm di lunghezza e 3 cm di diametro, riempita con gel di silice 70-230 mesh, e usando come eluente una miscela etere di petrolio ($40-60^\circ\text{C}$) e di etere etilico nel rapporto 10 : 2. Il prodotto viene recuperato raccogliendo un'aliquota pari a circa 600 mL di eluato a partire dal primo fronte giallino ed evaporando il solvente con evaporatore rotante. Il residuo viene quindi ripreso con 5 mL di EtOH, agitato vigorosamente per alcuni minuti ed infine raffreddato a -25°C . Un precipitato bianco microcristallino si separa lentamente dalla soluzione e viene quindi filtrato, lavato con 2 mL di EtOH freddo e seccato sotto vuoto. Resa $\geq 70\%$.

MnH(CO)₂[PPh(OEt)₂]₃ e MnH(CO)[PPh(OEt)₂]₄

In un pallone da 100 mL a tre colli munito di camicia di raffreddamento vengono posti una soluzione di 2 g (10 mmol) di MnH(CO)₅ in 50 mL di toluene e 12 g (60 mmol) di PPh(OEt)₂. La soluzione sotto agitazione e costante raffreddamento viene irradiata per 50 h con lampada a vapori di Hg da 400 W posta a circa 3 cm dal pallone. Al termine della reazione, il solvente viene eliminato per evaporazione sotto vuoto e l'olio giallo ottenuto, contenente i prodotti della reazione, viene cromatografato su colonna di gel di silice impiegando come eluente una miscela di etere di petrolio (40-60°C) ed etere etilico in rapporto 10 : 0,5. In una tipica separazione viene impiegata una colonna avente lunghezza pari a 50 cm e del diametro di 3 cm riempita con gel di silice 70-230 mesh. Il passaggio in colonna determina la separazione di due bande di colore giallo e arancio che sono state raccolte separatamente; la prima frazione (~250 mL), tirata a secco su evaporatore rotante e ripresa con 3 mL di EtOH, fornisce un precipitato cristallino bianco che viene filtrato, seccato sotto vuoto e caratterizzato come MnH(CO)[PPh(OEt)₂]₄. Resa~40%.

La seconda frazione (~500 mL) viene trattata analogamente alla prima, con l'ottenimento di un solido di colore giallo pallido caratterizzato come MnH(CO)₂[PPh(OEt)₂]₃. Resa ~30%.

Preparazione di nuovi complessi

Sotto è riportata la tabella a due entrate che indica i reagenti impiegati nelle reazioni in questa tesi, ed identifica i prodotti da esse isolati.

	$(H_5C_2)_2NCN$	H_2NCN	$H_2NC(=NH)NHCN$	$4-CH_3C_6H_4CN$
$MnH(CO)_3[PPh(OEt)_2]_2$	1a	1b	1b	6
$MnH(CO)_2[PPh(OEt)_2]_3$	2a	2b	2b	7
$MnH(CO)[PPh(OEt)_2]_4$	3a	/	/	/
$ReH(CO)_3[PPh(OEt)_2]_2$	4a	4b	4b	/
$ReH(CO)_2[P(OEt)_3]_3$	5a	5b	5b	/
$MnBr(CO)_5$	8a	/	/	/
$ReBr(CO)_5$	9a	/	/	/

- a = dietilcianammide, $(H_5C_2)_2NCN$;
- b = cianammide, H_2NCN e cianoguanidina, $H_2NC(=NH)NHCN$.

[Mn(N≡CNEt₂)(CO)₃(PPh(OEt)₂)₂](BPh₄) (1a)

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,100 g (0,187 mmol) di MnH(CO)₃[PPh(OEt)₂]₂ in 8 mL di CH₂Cl₂ anidro. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N₂ e raffreddato a -196°C con un bagno di N₂ liquido, si aggiunge un eccesso 1,0:1,1 (18 µL; 0,206 mmol) di HOTf, si lascia andare a temperatura ambiente, lasciando poi agitare per 1 h. Si aggiunge un eccesso di Et₂NC≡N (108 µL; 0,935 mmol) e si lascia agitare la miscela per 3 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto triturato in 2 mL di EtOH anidro con l'aggiunta di 0,128 g (0,374 mmol) di NaBPh₄. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C, favorendo la precipitazione di un solido giallo che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 75%

Analisi elementare teorica: C = 74,94% ; H = 7,21% ; N = 3,36% (1a)

Analisi elementare sperimentale: C = 75,12% ; H = 7,06% ; N = 3,48% (1a)

[Mn{N≡CN(H)C(NH₂)=NH}(CO)₃(PPh(OEt)₂)₂](BPh₄) (1b)

Metodo 1

Ad una soluzione dell'idruro MnH(CO)₃[PPh(OEt)₂]₂ (0,100 g; 0,187 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C, si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (18 µL; 0,206 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si aggiunge un eccesso di H₂NC≡N (0,031g ; 0,748 mmol) in 4 mL di EtOH e si lascia agitare per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 0,128 g (0,374 mmol) di NaBPh₄ in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per

una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 45\%$

Metodo 2

Ad una soluzione dell'idruro $\text{MnH}(\text{CO})_3[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_2$ (0,100 g; 0,187 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C , si aggiunge un eccesso di 1:1,1 (18 μL ; 0,206 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene lasciata agitare per circa 1 h. Si addiziona un eccesso di $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (0,031 g; 0,373 mmol) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia agitare per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,128 g (0,374 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 75\%$

Analisi elementare teorica : C = 71,83% ; H = 6,60% ; N = 6,84% (**1b**)

Analisi elementare sperimentale: C = 71,61% ; H = 6,72% ; N = 6,69% (**1b**)

$[\text{Mn}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2(\text{PPh}(\text{OEt})_2)_3](\text{BPh}_4)$ (2a)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,100 g (0,142 mmol) di $\text{MnH}(\text{CO})_2[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_3$ in 8 mL di CH_2Cl_2 anidro. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e raffreddato a -196°C in un bagno di N_2 liquido, si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (14 μL ; 0,156 mmol) di HOTf, dopo si lascia andare a temperatura ambiente e si mantiene l'agitazione per 1 h. Si aggiunge un eccesso di $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ (82 μL ; 0,710 mmol) e si lascia reagire la miscela per 3 h. Il

solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 0,097 g (0,284 mmol) di NaBPh₄ in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C, favorendo così la precipitazione di un solido giallo che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 66%

Analisi elementare teorica: C = 78,00% ; H = 6,23% ; N = 2,49% (**2a**)

Analisi elementare sperimentale: C = 77,83% ; H = 6,36% ; N = 2,37% (**2a**)

[Mn{N≡CN(H)C(NH₂)=NH}(CO)₂(PPh(OEt)₂)₃](BPh₄) (2b**)**

Metodo 1

Ad una soluzione dell'idruro MnH(CO)₂[PPh(OEt)₂]₃ (0,100 g; 0,142 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C, si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (14 µL; 0,156 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si aggiunge un eccesso di H₂NC≡N (**0,024g ; 0,568 mmol**) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia reagire per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,097 g (0,284 mmol) di NaBPh₄ in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C, favorendo la precipitazione di un solido bianco, che viene filtrato e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 50%

Metodo 2

Ad una soluzione dell'idruro MnH(CO)₂[PPh(OEt)₂]₃ (0,100 g; 0,142 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C, si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (14 µL; 0,156 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si

addiziona un eccesso di $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (0,024 g; 0,284 mmol) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia agitare per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,097 g (0,284 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 54\%$

$[\text{Mn}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})(\text{PPh}(\text{OEt})_2)_4](\text{BPh}_4)$ (3a)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,100 g (0,114 mmol) di $\text{MnH}(\text{CO})[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_4$ in 8 mL di CH_2Cl_2 anidro. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e raffreddato a -196°C , si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (11 μL ; 0,125 mmol) di HOTf, dopo aver posto il pallone in un bagno di N_2 liquido, e si lascia agitare a temperatura ambiente per 1 h. Si aggiunge un eccesso di $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ (66 μL ; 0,570 mmol) e si lascia agitare la miscela per 3 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,078 g (0,228 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido giallo che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 70\%$

$[\text{Re}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_3(\text{PPh}(\text{OEt})_2)_2](\text{BPh}_4)$ (4a)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,100 g (0,150 mmol) di $\text{ReH}(\text{CO})_3[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_2$ in 8 mL di CH_2Cl_2 anidro. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2

e raffreddato a -196°C in un bagno di N_2 liquido e si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (15 μL ; 0,165 mmol) di HOTf e si lascia agitare a temperatura ambiente per 1 h. Si aggiunge un eccesso di $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ (87 μL ; 0,750 mmol) e la reazione prosegue per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,103 g (0,300 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 93\%$

Analisi elementare teorica: C = 65,00% ; H = 6,25% ; N = 2,92% (**4a**)

Analisi elementare sperimentale: C = 64,81% ; H = 6,13% ; N = 2,85% (**4a**)

$[\text{Re}\{\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\}\{\text{CO}\}_3\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}_2](\text{BPh}_4)$ (4b**)**

Metodo 1

Ad una soluzione dell'idruro $\text{ReH}(\text{CO})_3[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_2$ (0,100 g; 0,150 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C , si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (15 μL ; 0,165 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si addiziona un eccesso di $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ (**0,025g ; 0,600 mmol**) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia agitare per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,103 g (0,300 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido giallastro che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 87\%$

Metodo 2

Ad una soluzione dell'idruro $\text{ReH}(\text{CO})_3[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_2$ (0,100 g; 0,150 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C , si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (15 μL ; 0,165 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si aggiunge un eccesso di $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (0,025 g; 0,300 mmol) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia agitare per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,103 g (0,300 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido giallastro che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 79\%$

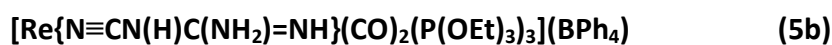
Analisi elementare teorica : C = 62,16% ; H = 5,71% ; N = 5,92% (**4b**)

Analisi elementare sperimentale: C = 62,34% ; H = 5,80% ; N = 5,79% (**4b**)

$[\text{Re}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OEt})_3)_3](\text{BPh}_4)$ (**5a**)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,100 g (0,135 mmol) di $\text{ReH}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_3$ in 8 mL di CH_2Cl_2 anidro. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/ N_2 e raffreddato a -196°C in un bagno di N_2 liquido, si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (13 μL ; 0,149 mmol) di HOTf, si lascia raggiungere la temperatura ambiente e si mantiene l'agitazione per 1 h. Si aggiunge un eccesso di $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ (78 μL ; 0,675 mmol) e si lascia reagire per 24 h. Il solvente viene poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 0,102 g (0,300 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido bianco che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa \geq 44%



Metodo 1

Ad una soluzione dell'idruro $\text{ReH}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_3$ (0,100 g; 0,135 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C , si aggiunge un eccesso di 1,0:1,1 (13 μL ; 0,149 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si addiziona un eccesso di $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$ (0,023g ; 0,540 mmol) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia agitare per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 0,102 g (0,300 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido giallastro che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa \geq 62%

Metodo 2

Ad una soluzione dell'idruro $\text{ReH}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_3$ (0,100 g; 0,135 mmol) in 8 mL di toluene raffreddata alla temperatura di -196°C , si aggiunge un eccesso 1,0:1,1 (13 μL ; 0,149 mmol) di HOTf. La miscela di reazione, portata a temperatura ambiente, viene agitata per circa 1 h. Si addiziona un eccesso di $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (0,023 g; 0,270 mmol) in 4 mL di EtOH e quindi si lascia reagire per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 0,102 g (0,300 mmol) di NaBPh_4 in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C , favorendo la precipitazione di un solido giallastro che viene filtrato e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa \geq 58%

Analisi elementare teorica : C = 48,25% ; H = 6,03% ; N = 4,90% (**5b**)

Analisi elementare sperimentale: C = 48,11% ; H = 5,89% ; N = 5,14% (**5b**)

[Mn(4-CH₃C₆H₄C≡N)(CO)₃(PPh(OEt)₂)₂](BPh₄) (6)

Una eccesso di 1,0:1,1 di HOTf (18 μL; 0,206 mmol) viene aggiunta ad una soluzione di MnH(CO)₃[PPh(OEt)₂]₂ (0,100 g; 0,187 mmol) in 8 mL di CH₂Cl₂ anidro raffreddato a -196°C. Dopo aver portato la miscela di reazione a temperatura ambiente ed averla agitata per 1 h, viene aggiunto un eccesso di p-tolunitrile (4-CH₃C₆H₄C≡N; 45 μL; 0,374 mmol) e si prosegue l'agitazione per 3 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 0,128 g (0,374 mmol) di NaBPh₄ in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C, favorendo la precipitazione di un solido giallo che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 75%

[Mn(4-CH₃C₆H₄C≡N)(CO)₂(PPh(OEt)₂)₃](BPh₄) (7)

Un eccesso di 1,0:1,1 di HOTf (14 μL; 0,156 mmol) fu aggiunta ad una soluzione di MnH(CO)₂[PPh(OEt)₂]₃ (0,100 g; 0,142 mmol) in 8 mL di CH₂Cl₂ anidro raffreddato a -196°C. Dopo aver portato la miscela di reazione a temperatura ambiente ed averla agitata per 1 h, viene aggiunto un eccesso di p-tolunitrile (4-CH₃C₆H₄C≡N; 34 μL; 0,284 mmol) e si continua l'agitazione per 3 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato sotto agitazione con 0,097 g (0,284 mmol) di NaBPh₄ in 2 mL di EtOH anidro. La soluzione viene posta in freezer per una notte a -25°C, favorendo la precipitazione di un solido giallo che viene infine filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 82%

Analisi elementare teorica: C = 67,27% ; H = 6,31% ; N = 1,23% (7)

Analisi elementare sperimentale: C = 67,46% ; H = 6,18% ; N = 1,30% (7)

MnBr(N≡CEt₂)₂(CO)₃ (8a)

Una soluzione di 0,100 g (0,359 mmol) del bromuro MnBr(CO)₅ in 8 mL di benzene viene trattata con un eccesso di Et₂NC≡N (208 μL; 1,794 mmol) e si lascia agitare la miscela di reazione per 24 h. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto è cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 87%

mer-trans-ReBr(N≡CEt₂)₂(CO)₃ (9a)

Una soluzione di 0,100 g (0,246 mmol) del bromuro ReBr(CO)₅ in 8 mL di toluene viene trattata con un eccesso di Et₂NC≡N (143 μL; 1,231 mmol) e si lascia agitare la miscela di reazione per 5 h a riflusso. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 85%

Analisi elementare teorica: C = 34,80% ; H = 2,23% ; N = 3,12% (9a)

Analisi elementare sperimentale: C = 34,67% ; H = 2,35% ; N = 3,02% (9a)

mer-cis-ReBr(N≡CEt₂)₂(CO)₃ (9a₁)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante, entrata e uscita azoto e tappo forabile, si sciolgono 0,100 g (0,246 mmol) di ReBr(CO)₅ in 8 mL di toluene. Dopo aver posto la soluzione in atmosfera di azoto tramite quattro cicli vuoto/N₂, si aggiunge un eccesso di Et₂NC≡N (143 μL; 1,231 mmol) e si riscalda la miscela a riflusso per 5 h. Il solvente

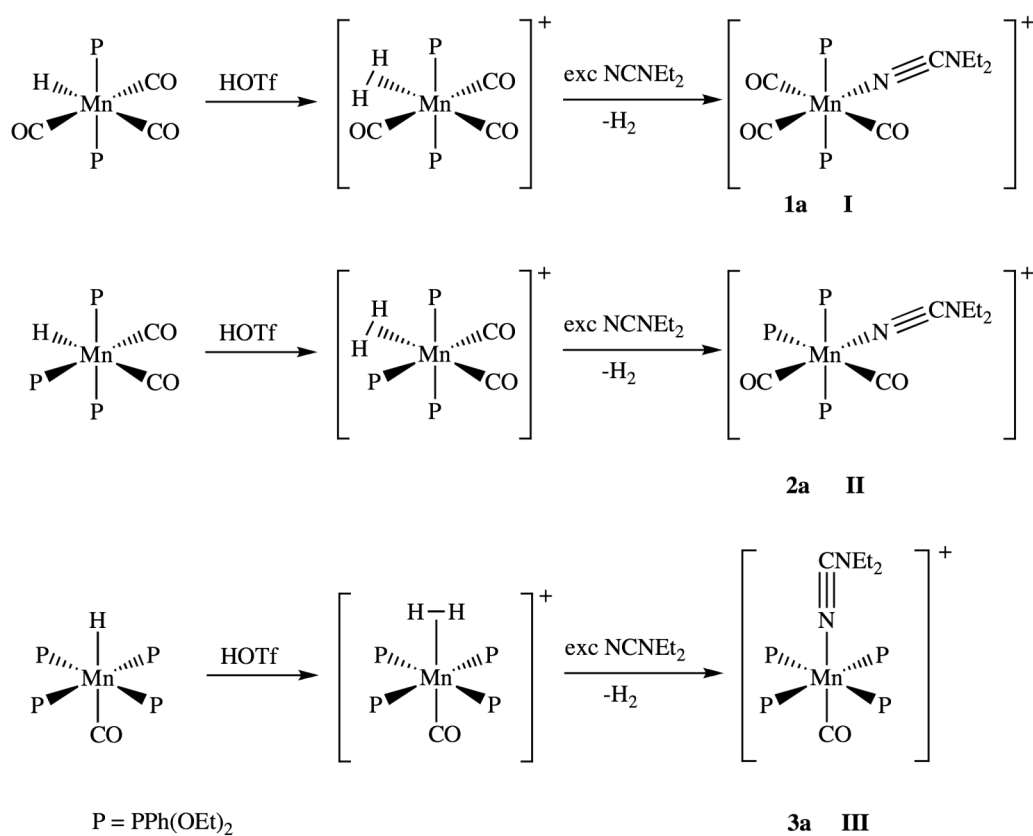
viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene trattato con 0,097 g (0,284 mmol) di NaBPh₄ in 2 mL di EtOH anidro. Non si osserva nessuna precipitazione di prodotti solidi. La soluzione viene allora passata in una colonnina di gel di silice per eliminare il NaBPh₄. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio ottenuto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 80%

RISULTATI E DISCUSSIONE

Preparazione di mono(cianammide) complessi

Dietilcianammide complessi di manganese del tipo $[\text{Mn}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}](\text{BPh}_4)$ (**1,2,3**) [$n = 1,2,3$; $\text{P} = \text{PPh}(\text{OEt}_2)$] sono stati preparati trattando gli idruri $\text{MnH}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}$ prima con una quantità equivalente di acido triflico HOTf e successivamente con un eccesso di cianammide $\text{N}\equiv\text{CNEt}_2$, come mostrato nello **Schema 1**.



Schema 1

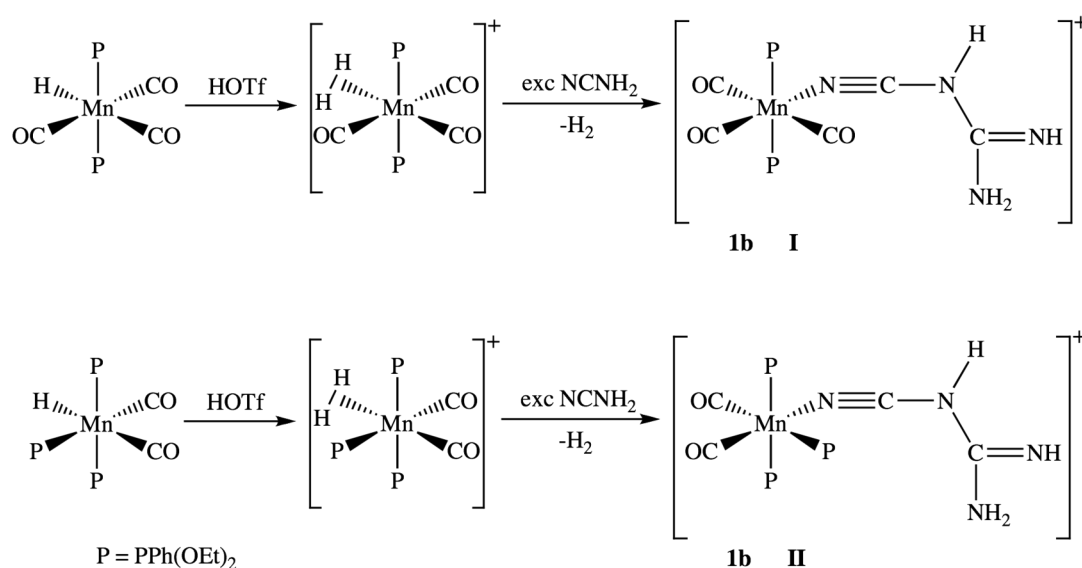
La reazione dell'idruro di manganese $\text{MnH}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}$ con l'acido triflico è stata studiata in passato²⁸ da un laureando che mi ha preceduto e procede con la formazione di un di-idrogeno

complesso $[\text{Mn}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}]^+$. In questo complesso, il legante $\eta^2\text{-H}_2$ è labile e può essere sostituito facilmente dal legante cianammidico portando ai complessi finali **1a-2a-3a**.

Il gruppo $\eta^2\text{-H}_2$ potrebbe essere anche sostituito in parte dallo ione triflato per dare dei triflato complessi intermedi $\text{Mn}(\kappa^1\text{-OTf})(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}$ che reagiscono a loro volta con la dietilcianammide per dare i complessi finali **1-2-3**, che sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati.

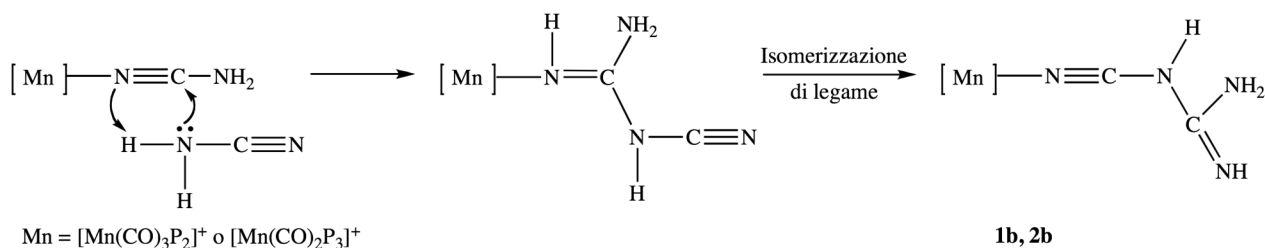
Questi cianammido-complessi sono stati preparati sia con frammenti tricarbonilici $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}_2]^+$ che con frammenti dicarbonilici $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{P}_3]^+$, e infine anche con frammenti monocarbonilici $[\text{Mn}(\text{CO})\text{P}_4]^+$, e risultano tutti stabili termodinamicamente ed isolabili allo stato solido.

I risultati ottenuti con la dietilcianammide ci hanno portato ad estendere gli studi alla cianammide $\text{N}\equiv\text{CNH}_2$, cercando di preparare i corrispondenti complessi seguendo lo stesso metodo di sintesi. In questo caso, però, i risultati mostrano che trattando gli idruri $\text{HMn}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}$ prima con l'acido triflico e poi con un eccesso di cianammide si ottengono invece i complessi contenenti la cianoguanidina come legante del tipo $[\text{Mn}\{\text{N}\equiv\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}](\text{BPh}_4)$ (**1b, 2b**) [$n = 2,3$; $\text{P} = \text{PPh}(\text{OEt}_2)$], come mostrato nello **Schema 2**.



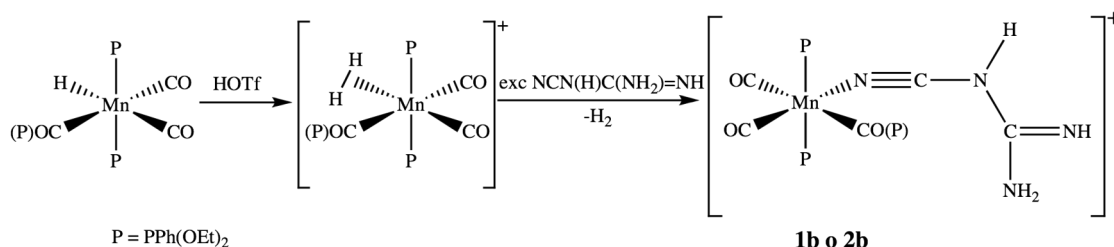
Schema 2

La formazione dei cianoguanidino complessi **1b**, **2b** nella reazione con la cianammide non è sorprendente sulla base delle proprietà della molecola di $\text{N}\equiv\text{CNH}_2$ e può essere spiegato sulla base di un attacco nucleofilo di una molecola di cianammide libera su una coordinata come mostrato nello **Schema 3**.



Schema 3

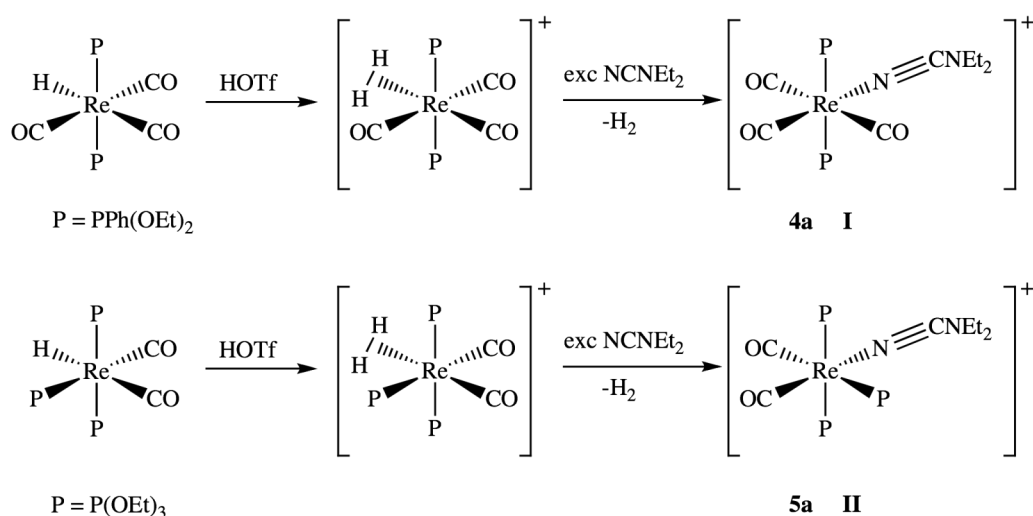
L'attacco nucleofilo del gruppo amminico sul carbonio di una cianammide coordinata è seguito da uno "shift" di un atomo d'idrogeno, portando ad una cianoguanidina coordinata attraverso l'azoto imminico. Una isomerizzazione di legame porta al complesso finale, contenente una cianoguanidina legata attraverso l'azoto nitrilico. Naturalmente, gli stessi complessi **1b** e **2b** sono stati preparati usando la cianoguanidina come legante, seguendo il metodo usuale schematizzato nello **Schema 4**.



Schema 4

L'ottenimento degli stessi complessi **1b** e **2b** usando direttamente la cianoguanidina come legante conferma indirettamente la dimerizzazione proposta nello **Schema 3** per la formazione di **1b** e **2b** usando la cianammide $\text{N}\equiv\text{CNH}_2$ come legante.

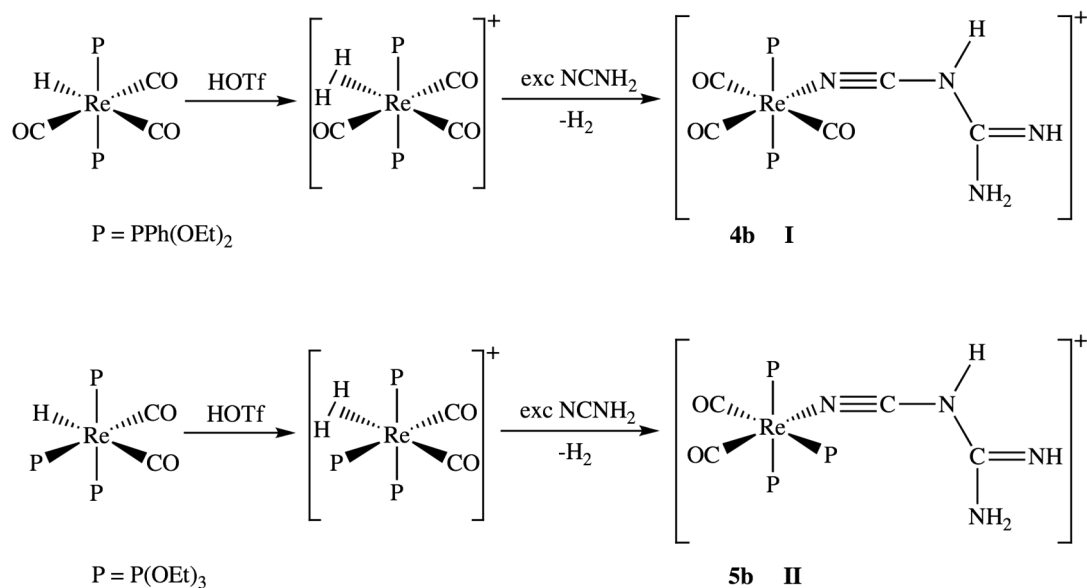
I risultati ottenuti nella sintesi di dietilcianammide e cianoguanidin-complexi di manganese ci ha portato ad estendere gli studi al renio, per verificare se potevano essere preparati anche complessi analoghi di questo metallo. I risultati mostrano che i dietilcianammide complessi di renio del tipo $[\text{Re}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}](\text{BPh}_4)$ (**4a**, **5a**) [$n = 2,3$; $\text{P} = \text{PPh}(\text{OEt})_2$, $\text{P}(\text{OEt})_3$] possono effettivamente essere preparati trattando gli idruri $\text{HRe}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}$ prima con un equivalente di acido triflico e successivamente con un eccesso di dietilcianammide, come mostrato nello **Schema 5**.



Schema 5

Anche nel caso degli idruri di renio, la reazione con l'acido triflico è nota e porta al di-idrogeno complesso $[\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}]^+$ nel quale il legante $\eta^2\text{-H}_2$ è labile e può essere sostituito facilmente dalla cianammide $\text{N}\equiv\text{CNEt}_2$, portando ai complessi finali che furono isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati. Anche la cianammide $\text{N}\equiv\text{CNH}_2$ reagisce con i di-idrogeno-

complessi di renio $[\text{Re}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}]^+$ per dare però il cianoguanidin-complesso $[\text{Re}\{\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}](\text{BPh}_4)$ (**4b,5b**) [$n = 2,3$; $\text{P} = \text{PPh}(\text{OEt})_2$, $\text{P}(\text{OEt})_3$] (**Schema 6**) formatosi in seguito alla dimerizzazione della cianammide, come osservato nel caso del manganese.



Schema 6

Naturalmente i complessi cianoguanidinici **4b** e **5b** sono stati ottenuti anche usando la cianoguanidina come legante, ottenendo dei composti perfettamente identici a quelli preparati con la cianammide, a conferma dell'avvenuta dimerizzazione di $\text{N}\equiv\text{CNH}_2$ anche con i complessi di renio.

I nuovi complessi di manganese e renio con dietilcianammide e cianoguanidina **1-2-3-4-5**, sono stati tutti isolati come solidi bianchi o gialli che risultano stabili sia all'aria che in soluzione di solventi organici polari, nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari (C, H, N) e i dati spettroscopici (IR e NMR) confermano la formulazione proposta e permettono anche di ipotizzare una geometria in soluzione per i complessi riportati.

Lo spettro IR dei complessi tricarbonilici con dietilcianammide sia di manganese che di renio $[M(N\equiv CNEt_2)(CO)_3P_2](BPh_4)$ (M = Mn, **1a** e Re, **4a**) mostra una banda di intensità media a 2258-2260 cm^{-1} attribuita alla ν_{CN} della cianammide e tre bande nella regione di assorbimento dei leganti carbonilici tra 2061-1942 cm^{-1} - una banda di debole intensità e due forti - indicanti che i tre CO occupano una reciproca posizione *mer*. Lo spettro NMR protonico mostra, accanto ai segnali delle fosfine, un tripletto e un quartetto correlati tra loro in un esperimento COSY e attribuiti ai gruppi etilici del legante dietilcianammide. Lo spettro NMR del $^{31}P\{H^1\}$ mostra a temperatura ambiente un solo segnale, ma piuttosto allargato, soprattutto per il complesso di manganese. A bassa temperatura però (-80° C) si trasforma in un singoletto "sharp", indicando che i due fosfori delle fosfine sono magneticamente equivalenti. Sulla base di questi dati è ragionevole proporre per questi complessi tricarbonilici una geometria *mer-trans* del tipo I come mostrato negli **Schemi 1 e 5**.

Lo spettro IR dei complessi dicarbonilici contenenti la dietilcianammide come legante $[M(N\equiv CNEt_2)(CO)_2P_3](BPh_4)$ (M = Mn, **2a** e Re, **5a**) mostra una banda di media intensità a 2269-2253 cm^{-1} dovuta allo stiramento del legame C≡N della cianammide. Nello spettro sono inoltre presenti due bande di forte intensità a 1978 e 1897 cm^{-1} (Mn) e 1905 e 1889 cm^{-1} (Re) attribuite alle ν_{CO} di due leganti carbonilici in una reciproca posizione *cis*. Questi due leganti risultano inoltre magneticamente non-equivalenti, mostrando due multipletti per il segnale del carbonio carbonilico nello spettro NMR del $^{13}C\{H^1\}$ (**Tabella 2**). Lo spettro NMR protonico conferma la presenza del legante N≡CNEt₂ mostrando, accanto ai segnali delle fosfine e dell'anione BPh₄⁻, un quartetto a 2,03-3,09 ppm e un tripletto a 0,48-1,25 ppm attribuiti agli idrogeni etilici del sostituente della cianammide. Nell'intervallo di temperatura tra +20 e -80°C, lo spettro NMR del $^{31}P\{H^1\}$ appare come un multipletto del tipo A₂B indicante che due fosfine sono magneticamente

equivalenti e diverse dalla terza. Sulla base di questi dati è ragionevole proporre per questi complessi **2a** e **5a** una geometria *mer-cis* del tipo **II** come riportato negli **Schemi 1 e 5**.

Lo spettro IR del complesso monocarbonilico $\{\text{Mn}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_4\}(\text{BPh}_4)$ (**3a**) mostra una sola banda di stiramento del legame CO a 1880 cm^{-1} e una banda di media intensità a 2253 cm^{-1} attribuita alla ν_{CN} della dietilcianammide. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra, accanto ai segnali del fosfito $\text{PPh}(\text{OEt})_2$ e dell'anione BPh_4^- , un quartetto a 2,77 ppm e un tripletto a 1,04 ppm appartenenti ai sostituenti etilici della dietilcianammide. Lo spettro NMR del $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ è un segnale leggermente "broad" a temperatura ambiente, ma già a 243 K si trasforma in un singoletto "sharp" in accordo con la presenza di quattro fosfine magneticamente equivalenti. Su questa base possiamo ragionevolmente ipotizzare una geometria con il legante carbonilico e quello cianamidico in una reciproca posizione *trans* (geometria **III**, **Schema 1**).

I complessi cianoguanidinici di manganese e di renio con tre leganti carbonilici $\{\text{M}[\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}](\text{CO})_3[\text{PPh}(\text{OEt})_2]_2\}(\text{BPh}_4)$, **1b** e **4b**, mostrano uno spettro IR piuttosto complicato. Nella regione tra 3450 e 3300 cm^{-1} sono infatti presenti numerose bande, alcune di media intensità ed altre deboli, attribuibili alle ν_{NH} della cianoguanidina. Una banda "sharp" di intensità medio-forte appare a 2237 cm^{-1} ed è attribuita a ν_{CN} mentre la banda a $1648\text{-}1639\text{ cm}^{-1}$ è dovuto ai δ_{NH_2} sempre del legante azotato. Nella regione carbonilica sono invece presenti tre bande, una di debole intensità e due forti, indicanti che i tre carbonili sono tra loro in una reciproca posizione *mer*. A temperatura ambiente lo spettro NMR protonico mostra i segnali caratteristici delle fosfine, dell'anione $(\text{BPh}_4)^-$ e segnali allargati a 3,51 ppm (**1b**) e a 4,06 e 3,99 ppm (**4b**) attribuibili agli idrogeni dei gruppi NH_2 e NH . Abbassando la temperatura, però, il profilo dello spettro cambia e a -80°C lo spettro del complesso di Mn **1b** mostra due segnali allargati a 3,09 e 2,29 ppm degli idrogeni NH e NH_2 della cianoguanidina. A -80°C lo spettro del Re

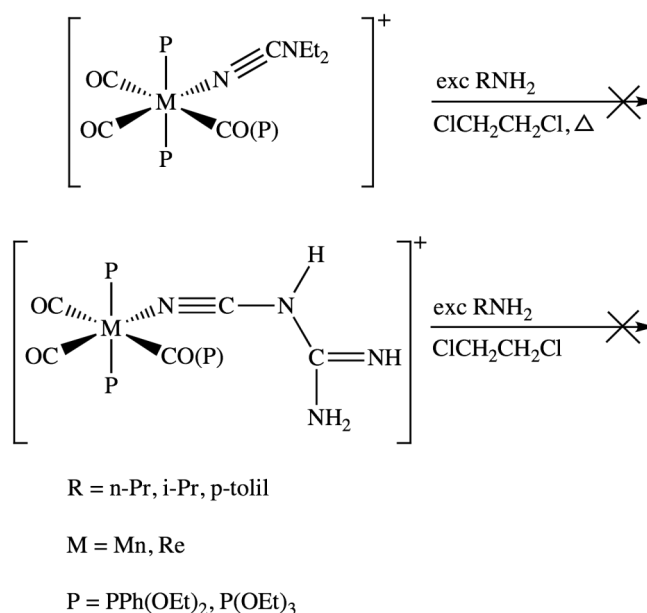
4b mostra due segnali a 4,03 e 3,88 ppm. In realtà, per la cianoguanidina ci aspetteremmo tre segnali, perché è presente nella forma amminica $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ (una sola banda ν_{CN} nello spettro IR di **1b** e **4b**). L'osservazione di solo due segnali può essere dovuta alla sovrapposizione del terzo segnale con quelli degli idrogeni etilenici (CH_2) oppure alla loro parziale sovrapposizione a questa temperatura. La presenza comunque di almeno due di questi segnali conferma la presenza del legante cianoguanidinico. Alla temperatura di -80°C lo spettro NMR del $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ mostra un singoletto "sharp" indicante che le due fosfine sono tra loro magneticamente equivalenti. In base a questi dati possiamo proporre per questi complessi una geometria *mer-trans* del tipo I mostrato negli **Schemi 2** e **6**.

Lo spettro IR dei complessi dicarbonilici con cianoguanidina $\{\text{M}[\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}](\text{CO})_2\text{P}_3\}(\text{BPh}_4)$ di Mn e Re **2b** e **5b** mostra, nella regione carbonilica, due bande di forte intensità indicanti che i due carbonili sono in una reciproca posizione *cis*. Lo spettro NMR del $^{13}\text{C}\{\text{H}^1\}$ mostra inoltre due multipletti nella regione dei carboni carbonilici, suggerendo così che i due carbonili non siano magneticamente equivalenti (**Tabella 2**). Lo spettro IR mostra inoltre, tra 3450 e 3300 cm^{-1} , le bande caratteristiche delle ν_{NH} e ν_{NH_2} della cianoguanidina, e una banda di media intensità a $2246\text{-}2247\text{ cm}^{-1}$ attribuita alla ν_{CN} del legante azotato. La banda δ_{NH_2} appare invece a $1623\text{-}1627\text{ cm}^{-1}$. Lo spettro NMR protonico conferma la presenza della cianoguanidina mostrando a temperatura ambiente un segnale "broad" a 3,47 ppm per **2b** e a 4,73 ppm per **5b** che, a bassa temperatura (-80°C), si risolve in due segnali a 3,55 e 2,23 ppm per **2b** e a 4,99, 4,31 ppm per **5b**, ed è attribuibile agli idrogeni NH_2 ed NH del legante $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$. A temperatura ambiente lo spettro NMR del $^{31}\text{P}\{\text{H}^1\}$ appare piuttosto "broad" ma abbassando la temperatura il profilo dello spettro cambia e a -80°C si presenta come un multipletto A_2B simulabile con i parametri riportati in **Tabella 1**, e indicante che due fosfine sono magneticamente equivalenti e diverse dalla terza. Sulla base di questi dati è ragionevole

ipotizzare per questi complessi dicarbonilici una geometria *mer-cis* del tipo II mostrato negli **Schemi 2 e 6**.

Reattività con agenti nucleofili

Dei nuovi cianammido-complessi di Mn e Re **1-2-4-5** abbiamo estesamente studiato la reattività con reagenti nucleofili per verificare se il carbonio nitrilico delle cianammidi coordinate poteva sottostare a tale attacco portando a nuovi derivati. Gli studi sono stati iniziati con ammine primarie sia alifatiche [come n-propil $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ e isopropil $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$] che aromatiche come la p-toluidina $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, ma la reazione dei complessi cianamidici di Mn e Re **1-2-4-5** con questi reagenti non procede né a temperatura ambiente né a riflusso e il prodotto di partenza può essere recuperato inalterato anche dopo alcune ore di riflusso (**Schema 7**).



Schema 7

Abbiamo allora esteso questi studi alle idrazine NH_2NH_2 e CH_3NHNH_2 , ma anche in questo caso non abbiamo osservato nessuna reazione né con i dietilcianammidi-complexi né con i cianoguanidin-derivati, che vengono entrambi recuperati inalterati anche dopo parecchie ore di reazione a riflusso in dicloroetano in presenza di un eccesso di idrazina. Questa mancanza di reattività ci ha un po' sorpreso perché è noto che in alcuni casi i nitrili-complexi $(\text{M})-\text{N}\equiv\text{CR}$ reagiscono con nucleofili per dare dei nuovi derivati imminici. Inoltre la formazione della cianoguanidina dalla reazione con la cianammide rappresenta un esempio di tale tipo di reazione.

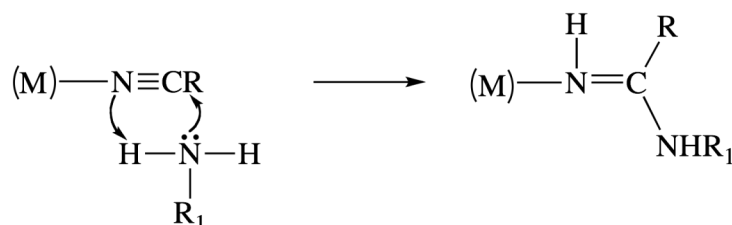
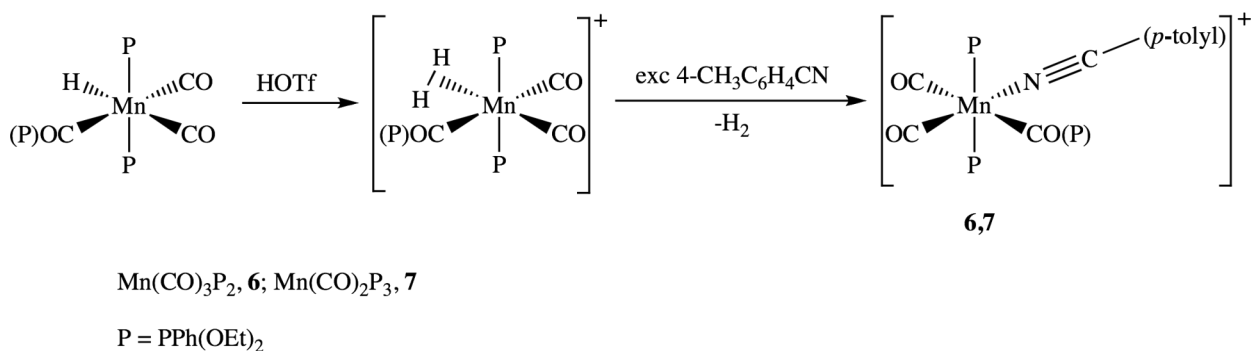


Figura 8

Abbiamo anche pensato di preparare degli analoghi complessi nitrilici per verificare se l'attacco nucleofilo poteva avvenire in questo caso. I nitrili $[\text{Mn}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N})(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}](\text{BPh}_4)$ [$n = 3$, (**6**); $n = 2$, (**7**)] sono stati preparati seguendo lo stesso metodo usato per la cianammide, che consiste nel trattare l'idruro $\text{MnH}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}$ prima con acido triflico e poi con un eccesso di p-tolunitrile (come mostrato sullo **Schema 9**).



Schema 9

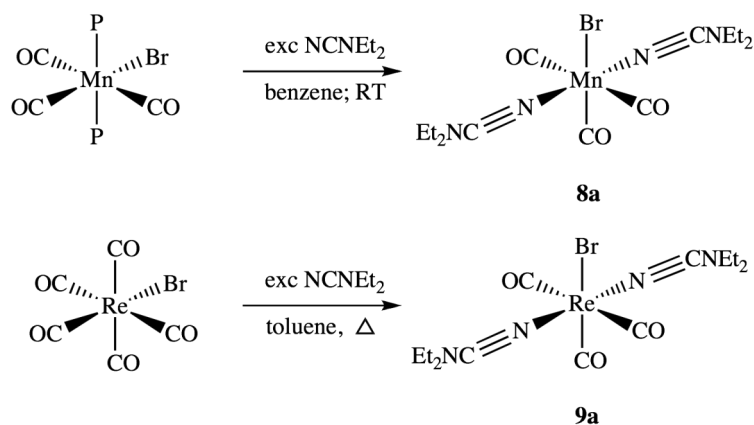
I nitrile-complexi **6** e **7** sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e sono stati caratterizzati con le tecniche usuali (analisi elementare, IR ed NMR) i cui dati sono stati riportati in **Tabella 1**. Di questi complessi abbiamo studiato la reazione sia con ammine che con idrazine, ma anche in questo caso non abbiamo osservato nessuna reazione di attacco nucleofilo. Anche usando condizioni diverse di riflusso per tempi più lunghi, l'unica reazione osservata è stata la parziale sostituzione del nitrile con idrazina per dare una miscela di prodotti tra i quali l'idrazino complesso $[\text{Mn}(\text{NH}_2\text{NHR})(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}](\text{BPh}_4)$.

Sembra quindi che né le cianammidi né i nitrili coordinati ai frammenti carbonilici di Mn e di Re del tipo $[\text{M}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}]^+$ possano reagire con nucleofili come ammine o idrazine e quindi il gruppo $\text{C}\equiv\text{N}$ di tali leganti risulta particolarmente stabile in questi complessi.

Preparazione dei bis(cianammide) complessi

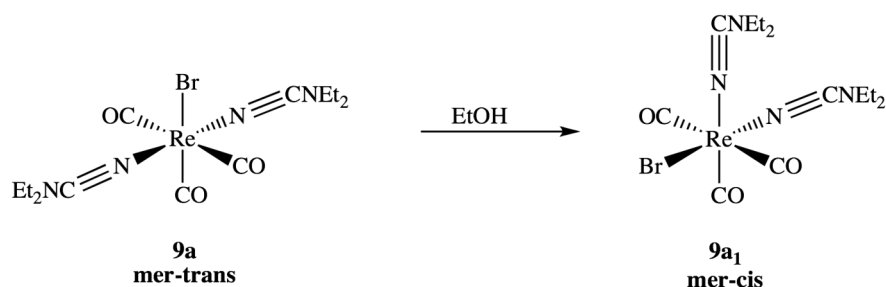
Gli scarsi risultati sulla reattività con nucleofili delle cianammidi coordinate ai frammenti di Mn e Re $[\text{M}(\text{CO})_n\text{P}_{5-n}]^+$ ci ha spinto a tentare la sintesi di altri complessi cianamidici con un differente intorno di leganti ancillari. L'attenzione è stata rivolta ai complessi pentacarbonilici $\text{MBr}(\text{CO})_5$ e

MH(CO)₅ sia di manganese che di renio e i risultati mostrano che i bromo-complessi reagiscono con la dietilcianammide in benzene a RT (Mn) e in toluene a riflusso (Re) per dare i bis(cianammido) complesso MBr(N≡CNEt₂)₂(CO)₃ (**8a**, **9a**) che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 10).



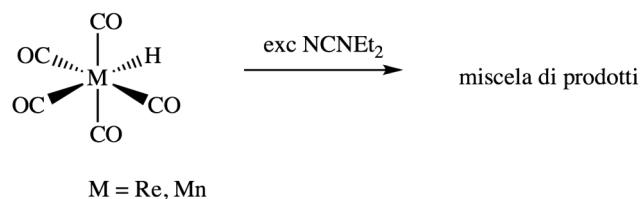
Schema 10

La reazione procede con la sostituzione di due leganti carbonilici con la dietilcianammide e la formazione dei bis-complessi **8a** e **9a** che risultano stabili e isolabili. Può essere osservato che la reazione con $\text{N}(\text{CNEt}_2)$ non permette di isolare il complesso mono-sostituito $\text{MBr}(\text{N}(\text{CNEt}_2))(\text{CO})_4$. Anche operando con una quantità equimolare di legante, il prodotto ottenuto risulta essere una miscela di precursore $\text{MBr}(\text{CO})_5$ e complesso bis(cianammidico) **8a** e **9a**. Probabilmente la sostituzione del secondo carbonile è molto più veloce del primo e questo favorisce la formazione dei bis-complessi anche operando in difetto di dietilcianammide. Naturalmente la reazione di sostituzione è stata condotta a temperatura ambiente nel caso del manganese, mentre condizioni più spinte sono richieste per ottenere il complesso di renio. È stato anche osservato che il complesso di renio $\text{ReBr}(\text{N}(\text{CNEt}_2))_2(\text{CO})_3$ **9a** isomerizza quando viene cristallizzato da etanolo a caldo portando al complesso **mer-cis** $\text{ReBr}(\text{NCNEt}_2)(\text{CO})_3$ **9a₁**.



Schema 11

Anche i complessi idrurici $\text{MnH}(\text{CO})_5$ furono trattati con la dietilcianammide sia a temperatura ambiente che a riflusso, ma furono ottenute solo miscele di prodotti oleosi di difficile separazione, che non furono caratterizzati.



Schema 12

I risultati ottenuti con la dietilcianammide ci hanno suggerito di tentare la sintesi con cianammide $\text{N} \equiv \text{CNH}_2$ e cianoguanidina $\text{N} \equiv \text{CN}(\text{H})\text{CNNH}_2 = \text{NH}$ trattando i complessi di $\text{MBr}(\text{CO})_5$ con un eccesso di questi leganti. Sfortunatamente, in questi casi, anche se la reazione di sostituzione procede, non siamo riusciti ad isolare un prodotto puro. In realtà si formano diversi complessi assieme a prodotti di decomposizione, che rendono difficile la separazione dei composti puri. Sembra quindi che solo con la dietilcianammide si possano ottenere dei complessi bis(cianammidici) di Mn e Re stabilizzati dai frammenti carbonilici.

I nuovi complessi cianamidici $\text{MBr}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_3$ **8a** e **9a** sono stati isolati come solidi bianchi stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici nei quali si comportano come non-elettroliti. Le analisi elementari (C,H,N) e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) confermano la formulazione proposta e indicano inoltre una geometria in soluzione per questi composti.

Lo spettro IR del complesso $\text{MnBr}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)_2(\text{CO})_3$ **8a** mostra nella regione "carbonilica" tre bande, una di debole intensità a 2033 cm^{-1} e due "strong" a 1930 e 1895 cm^{-1} attribuibili a tre leganti carbonilici in una reciproca posizione *mer*. Nello spettro è inoltre presente una banda di media intensità a 2264 cm^{-1} attribuibile alla ν_{CN} del legante cianamidico. La presenza di questo legante è confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un quartetto a 3,19 ppm e un tripletto a 1,32 ppm attribuibili agli idrogeni etilici dei sostituenti della cianammide. La presenza di un solo quartetto e un solo tripletto suggerisce anche che i due leganti $\text{N}\equiv\text{CNEt}_2$ siano magneticamente equivalenti. Sulla base di questi dati è ragionevole proporre in soluzione una geometria *mer-trans* del tipo **VIII (Schema 10)** per il manganese complesso **8a**.

Anche il complesso di renio $\text{ReBr}(\text{NCNEt}_2)_2(\text{CO})_3$ **9a** mostra tre bande nella regione di assorbimento del legame CO, una di debole intensità a 2023 cm^{-1} e due "strong" a 1917 e 1897 cm^{-1} indicanti che i tre carbonili sono in una reciproca posizione *mer*. La banda della ν_{CN} della cianammide cade invece a 2264 cm^{-1} , mentre nello spettro NMR protonico si osserva il caratteristico quartetto a 3,17 ppm e il tripletto a 1,33 ppm dei sostituenti etilici del legante azotato. Anche in questo complesso le due cianammidi sono magneticamente equivalenti suggerendo una geometria *mer-trans* del tipo **IX** anche per il complesso **9a**.

Lo spettro NMR protonico del complesso $\text{ReBr}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)_2(\text{CO})_3$ **9a₁** mostra invece due quartetti a 3,11 ppm e a 3,02 ppm e due tripletti a 1,27 ppm e a 1,23 ppm dei sostituenti etilici della cianammide suggerendo che i due leganti $\text{N}\equiv\text{CNEt}_2$ **non** siano magneticamente equivalenti.

Lo spettro IR di **9a₁** mostra comunque, nella regione carbonilica, tre bande di cui una di debole intensità a 2034 cm⁻¹ e due “strong” a 1928 e 1872 cm⁻¹ che suggeriscono un’arrangiamento *mer* dei tre leganti carbonilici. Sulla base di questi dati, la sola geometria proponibile in soluzione è una *mer-cis* del tipo **X** indicata nello **Schema 11**. Per una tale geometria ci si aspetterebbero due bande di stiramento ν_{CN} delle cianammidi, mentre invece lo spettro IR mostra una sola banda a 2264 cm⁻¹. Probabilmente la differenza di frequenza tra le due bande di stiramento simmetrico e asimmetrico è molto piccola e lo strumento usato non riesce a risolverla, mostrando una sola banda. Un analogo risultato era stato osservato in complessi bis-cianamidici della triade del ferro.²⁸

Dei nuovi complessi bis(cianamidici) di Mn e Re $\text{MBr}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)_2(\text{CO})_3$ abbiamo iniziato a studiare la reazione con reagenti nucleofili come ammine RNH_2 ed idrazine RNHNH_2 , ma anche in questo caso nessuna reazione fu osservata né a temperatura ambiente né a riflusso. Usando tempi di reazione molto lunghi, si osservano alcune decomposizioni, ma il solo composto recuperato è il precursore $\text{MBr}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)_2(\text{CO})_3$. Sembra quindi, da questi risultati preliminari, che le cianammidi coordinate a frammenti carbonilici di Mn e Re del tipo $\text{MBr}(\text{CO})_3$ non vengano attivate verso l’attacco nucleofilo sul carbonio nitrilico.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata realizzata la sintesi di una serie di dietilcianammide $\text{N}\equiv\text{CNEt}_2$ e cianoguanidina $\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ complessi di manganese e di renio del tipo $\{\text{M}[\text{N}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2](\text{CO})_n\text{P}_{5-n}\}(\text{BPh}_4)$ e $\{\text{M}[\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}](\text{CO})_n\text{P}_{5-n}\}(\text{BPh}_4)$ ($\text{M} = \text{Mn}$ e Re) stabilizzati da leganti carbonilici e fosfinici.

Bis(dietilcianammido) complessi del tipo $\text{MBr}[\text{N}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2]_2(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ e Re) sono stati pure preparati, sia di manganese che di renio, usando il pentacarbonile $\text{MBr}(\text{CO})_5$ come precursore.

La caratterizzazione spettroscopica dei complessi ha anche permesso di proporre una loro geometria in soluzione.

BIBLIOGRAFIA

1. M.L. Kastens, W.G. McBurney, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 43 No. 5, pagg. 1020-1033, **1951**
2. P.P. McClellan, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 32 No. 9, pagg. 1181-1186, **1940**
3. S.M.P.R.M Cunha, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, Vol. 42, No. 6, pagg. 2157-2164, **2003**
4. J.M. Alía, H.G.M. Edwards, F.J. García Navarro, *J. Mol. Struct.*, No. 597, pagg. 49-55, **2001**
5. M. Imaji, Y. Tanabe, Y. Mutoh, Y. Ishii, *Inorg. Chem.*, Vol. 48, No. 2, pagg. 773-778, **2009**
6. A. Schäfer, E. Herdtweck, G.D. Frey, *Inorg. Chim. Acta*, No. 359, pagg. 4885-4890, **2006**
7. M.J. Begley, P. Hubberstey, C.E. Russell, P.H. Walton, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, pagg. 2483-2488, **1994**
8. M.J. Begley, P. Hubberstey, P.H. Walton, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, pagg. 957-962, **1995**
9. A.S. Batsanov, P. Hubberstey, C.E. Russell. Paul H. Walton, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, pagg. 2667-2672, **1997**
10. A.J. Blake, P. Hubberstey, W.S. Li, C.E. Russell, B.J. Smith, L.D. Wraith, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, pagg. 647-655, **1998**

11. A.S. Batsanov, M.J. Begley, M.W. George, P. Hubberstey, M. Mumakata, C.E. Russell, P.H. Walton, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, pagg. 4251-4259, **1998**
12. L.-L. Zheng, J.-D. Leng, W.-T. Liu, W.-X. Zhang, J.-X. Lu, M.-L. Tong, *Eur. J. Inorg. Chem*, pagg.4616-4624, **2008**
13. H. Hadadzadeh, A.R.Rezvani, H. Esfadiari, *Polyhedron*, pagg 1809-1817, **2008**
14. L.-C. Kang, X. Chen, X.-S. Wang, Y.-Z. Li, Y. Song, J.-Lin Z., X.-Z. You, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, pagg. 5200-5209, **2011**
15. M.F.C. Guedes da Silva, E.M.P.R.P. Branco, Y. Wang, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, R. Bertani, R.A. Michelin, M. Mozzon, F. Benetollo, G. Bombieri, *J. Organomet. Chem.*, pagg.90-99, **1995**
16. M.F.C. Guedes da Silva, C.M.P. Ferreira, E.M.P.R.P. Branco, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, R.A. Michelin, U. Belluco, R. Bertani, M. Mozzon, G. Bombieri, F. Benetollo, *Inorg. Chim. Acta*, No. 275, pagg. 267-270, **1997**
17. C.M.P. Ferreira, M.F.C. Guedes da Silva, J.J. R. Frausto da Silva, A.J. L. Pombeiro, V.Yu. Kukushkin, R.A. Michelin, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1134-1142
18. C.M.P. Ferreira, M.F.C. Guedes da Silva, T. Duarte, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, R.A. Michelin, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chim. Acta*, No. 334, pagg. 395-402, **2002**

19. C.M.P. Ferreira, M.F.C. Guedes da Silva, R.A. Michelin, V.Yu. Kukushkin, J.J.R. Frausto da Silva, A.J.L. Pombeiro, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, *pagg. 3751-3756, 2003*
20. A.G. Tskhovrebov, N.A. Bokach, M. Haukka, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, *Vol. 48, No. 18, pagg. 8678-8688, 2009*
21. S.M.P.R.M. Cunha, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, *pagg. 1791-1799, 2002*
22. M.T.A.R.S. Costa, J.J.R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, R.A. Michelin, G. Bombieri, F. Benetollo, *Inorg. Chim. Acta, No. 280, pagg. 308-315, 1998*
23. R. Rabinowitz, J. Pellon, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4623.
24. M.A. Urbancic, J.R. Shapley, *Inorg. Synth.* **1995**, 65.
25. F. Padoan, *Tesi di laurea*, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., Università di Venezia, **1996-97**.
26. a) K.J. Reimek, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 155-156; 158-159;
b) M.H. Quick, R.J. Angelici, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 156-157.
27. R.B. King, F.G. Stone, *Inorg. Synth.* **1963**, 7, 198.

28. A. Caia, *Tesi di laurea magistrale*, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., Università Ca' Foscari
Venezia, **2011-2012**.

TABELLE

Tabella 1. Dati spettroscopici IR e ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR dei cianammide e cianoguanidina complessi.

composto	IR ^a cm ⁻¹	assgnt	^1H NMR ^b ppm	assgnt	spin syst	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ^{b,c} ppm
1a [Mn(N≡CNEt ₂)(CO) ₃ {PPh(OEt) ₂] ₂]BPh ₄	2258 m	ν_{CN}	7.65-6.89 m	Ph	A ₂	190.5 s br
	2061 m	ν_{CO}	4.11 m	CH ₂ phos		
	1986 s		4.00 m			
	1947 s		2.42 q	CH ₂ cyanam		
			1.42 t	CH ₃ phos		
			0.80 t	CH ₃ cyanam		
1b [Mn{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}(CO) ₃ {PPh(OEt) ₂] ₂]BPh ₄	3456 m	ν_{NH}	7.65-6.89 m	Ph	A ₂	189.5 s br
	3407 m		4.06 m	CH ₂	A ₂ ^d	189.6 s
	3326 m		3.96 m			
	2237 m	ν_{CN}	3.51 s br	NH/NH ₂		
	2059 m	ν_{CO}	1.38 t	CH ₃		
	1972 s		7.55-6.89 m br ^d	Ph		
	1942 s		3.96 br	CH ₂		

		1639 s	δ_{NH_2}	3.84 br			
				3.09 br	NH/NH ₂		
				2.29 br			
				1.29 t br	CH ₃		
2a	[Mn(N≡CNEt ₂)(CO) ₂ {PPh(OEt) ₂ } ₃]BPh ₄	2253 m	ν_{CN}	7.36-6.56 m	Ph	A ₂ B ^d	δ_{A} 197.3
		1978 s	ν_{CO}	3.64 m	CH ₂ phos		δ_{B} 182.0
		1897 s		3.53 m			$J_{\text{AB}} = 62.0$
				2.03 q	CH ₂ cyanam		
				1.05 t	CH ₃ phos		
				1.03 t			
				0.48 t	CH ₃ cyanam		
2b	[Mn{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}(CO) ₂ {PPh(OEt) ₂ } ₃]BPh ₄	3439 m	ν_{NH}	7.50-6.94 m	Ph	A ₂ B ^d	δ_{A} 195.7
		3389 m		3.96 m	CH ₂		δ_{B} 182.8
		3367 m		3.83 m			$J_{\text{AB}} = 58.3$
		2247 m	ν_{CN}	3.67 m			
		1967 s	ν_{CO}	3.47 s br	NH/NH ₂		

		1903 s		1.32 t	CH ₃		
		1623 s	δ_{NH_2}	1.31 t			
				3.55 br ^d	NH/NH ₂		
				2.13 br			
				1.27 t br	CH ₃		
3a	[Mn(N≡CNEt ₂)(CO){PPh(OEt) ₂ } ₄]BPh ₄	2253 m	ν_{CN}	7.58-6.88 m	Ph	A ₄	200.0 br
		1880 s	ν_{CO}	3.63 m	CH ₂ phos	A ₄ ^e	196.5 s br
				2.77 q	CH ₂ cyanam		1897 s
				1.18 t	CH ₃ phos		
				1.04 t	CH ₃ cyanam		
4a	[Re(N≡CNEt ₂)(CO) ₃ {PPh(OEt) ₂ } ₂]BPh ₄	2260 m	ν_{CN}	7.65-6.88 m	Ph	A ₂	134.8 s br
		2067 m	ν_{CO}	4.03 m	CH ₂ phos	A ₂ ^d	136.25 s
		1980 s		3.96 m			
		1942 s		2.56 q	CH ₂ cyanam		
				1.40 t	CH ₃ phos		
				0.87 t	CH ₃ cyanam		

4b	[Re{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}(CO) ₃ {PPh(OEt) ₂ } ₂]BPh ₄	3411 m	ν_{NH}	7.62-6.88 m	Ph	A ₂	134.0 s
		3320 m		4.53 br	CH ₂	A ₂ ^f	134.4 s
		2237 m	ν_{CN}	4.28 br			
		2060 m	ν_{CO}	4.06 m	NH/NH ₂		
		1964 s		3.99 m			
		1954 s		1.37 t	CH ₃		
		1648 s	δ_{NH_2}	7.60-6.97 m ^f	Ph		
				3.77 br	CH ₂		
				2.78 br			
				4.03 m br	NH/NH ₂		
		3.88 m br					
		1.38 t	CH ₃				
5a	[Re(N≡CNEt ₂)(CO) ₂ {P(OEt) ₃ } ₃]BPh ₄	2269 m	ν_{CN}	7.32-6.88 m	Ph	A ₂ B ^f	δ_{A} 115.6
		1905 s	ν_{CO}	4.05 m	CH ₂ phos		δ_{B} 114.4
		1889 s		3.09 q	CH ₂ cyanam		$J_{\text{AB}} = 47.5$
				1.34 t	CH ₃ phos		
				1.32 t			

				1.25 t	CH ₃ cyanam		
5b	[Re{N≡CN(H)C(NH ₂)=NH}(CO) ₂ {P(OEt) ₃ } ₃]BPh ₄	3529 m	ν_{NH}	7.42-6.88 m	Ph	AB ₂ ^e	δ_{A} 119.2
		3447 m		4.78 br	NH/NH ₂		δ_{B} 116.5
		3353 m		4.03 m	CH ₂		$J_{\text{AB}} = 46.2$
		2246 m	ν_{CN}	1.40 t	CH ₃		
		1980 s	ν_{CO}	1.37 t			
		1900 s		7.53-7.07 m ^f	Ph		
		1627 s	δ_{NH_2}	4.99 br	NH/NH ₂		
				4.31 br			
				4.10 br	CH ₂		
				3.87 br			
				1.41 t	CH ₃		
				1.22 t			
6	[Mn(4-CH ₃ C ₆ H ₄ CN)(CO) ₃ {PPh(OEt) ₂ } ₂]BPh ₄	2241 m	ν_{CN}	7.65-6.60 m	Ph	A ₂	189.6 s br
		2061 m	ν_{CO}	4.14 m	CH ₂		
		1985 s		4.05 m			

		1963 s		2.38 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl		
				1.43 t	CH ₃ phos		
7	[Mn(4-CH ₃ C ₆ H ₄ CN)(CO) ₂ {PPh(OEt) ₂] ₃]BPh ₄	2247 m	ν_{CN}	7.55-6.36 m	Ph	A ₂ B ^d	δ_{A} 197.1
		1977 s	ν_{CO}	4.04 m	CH ₂		δ_{B} 180.4
		1906 s		3.91 m			$J_{\text{AB}} = 60.8$
				2.37 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl		
				1.38 t	CH ₃ phos		
				1.36 t			
				1.34 t			
8a	<i>trans-mer</i> -MnBr(N≡CNEt ₂) ₂ (CO) ₃	2264 m	ν_{CN}	3.19 q	CH ₂		
		2033 m	ν_{CO}	1.32 t	CH ₃		
		1930 s					
		1895 s					
9a	<i>trans-mer</i> -ReBr(N≡CNEt ₂) ₂ (CO) ₃	2264 m	ν_{CN}	3.17 q	CH ₂		
		2023 m	ν_{CO}	1.33 t	CH ₃		
		1917 s					

		1897 s			
9a₁	<i>cis-mer</i> -ReBr(N≡CNEt ₂) ₂ (CO) ₃	2264 m	ν _{CN}	3.11 q	CH ₂
		2034 m	ν _{CO}	3.02 q	
		1928 s		1.27 t	CH ₃
		1872 s		1.23 t	

^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 A -70 °C.

^e A -60 °C. ^f A -30 °C.

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

composto ^a	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ppm/Hz	assgnt
2b $[\text{Mn}\{\text{N}\equiv\text{CN}(\text{H})\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}\}\{\text{CO}\}_2\{\text{PPh}(\text{OEt})_2\}_3]\text{BPh}_4$	222.1 m br	CO
	219.6 m br	
	165-122 m	Ph
	63.10 m	CH ₂
	58.6 s	C=NH
	16.48 m	CH ₃
5a $[\text{Re}(\text{N}\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_3]\text{BPh}_4$	193.58 td	CO
	$J_{\text{CP}} = 11.3$	
	$J_{\text{CP}} = 2.3$	
	191.94 dt	
	$J_{\text{CP}} = 80.0$	
	$J_{\text{CP}} = 8.3$	
	165-122 m	Ph
	66.04 s	C≡N
	62.05 m	CH ₂ phos
	46.7 s	CH ₂ cyanam
16.32 m	CH ₃ phos	
13.37 s	CH ₃ cyanam	

^a In CD₂Cl₂ a 25 °C.

FIGURE DI APPENDICE

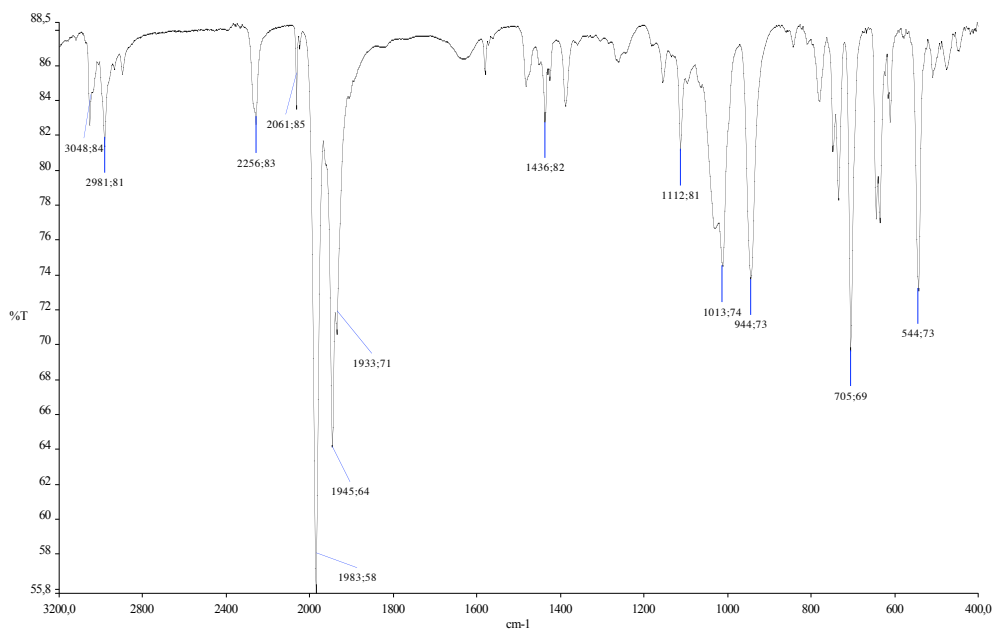


Figura 1: spettro IR del complesso **1a** in pastiglia di KBr

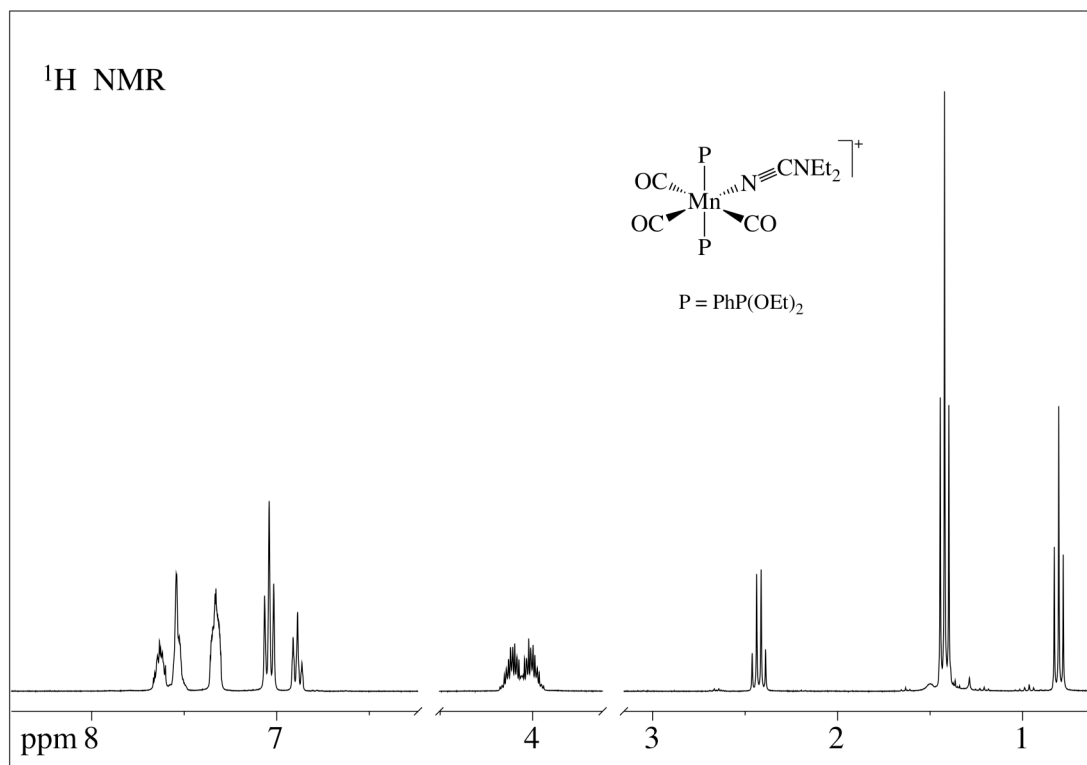


Figura 2: Spettro ^1H NMR in CD_2Cl_2 a 298 K del complesso **1a**

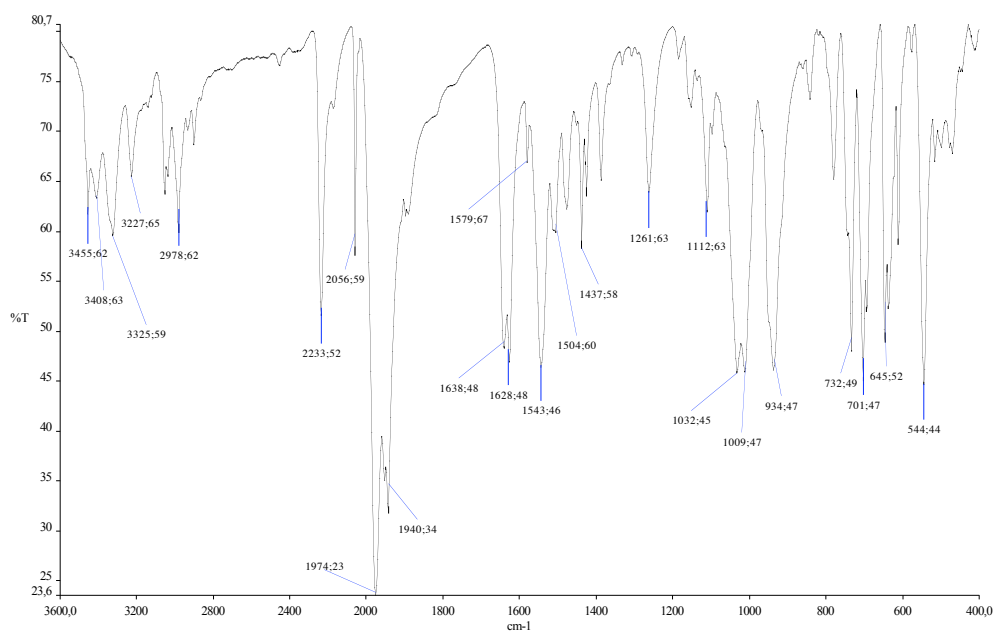


Figura 3: spettro IR del complesso **1b** in pastiglia di KBr

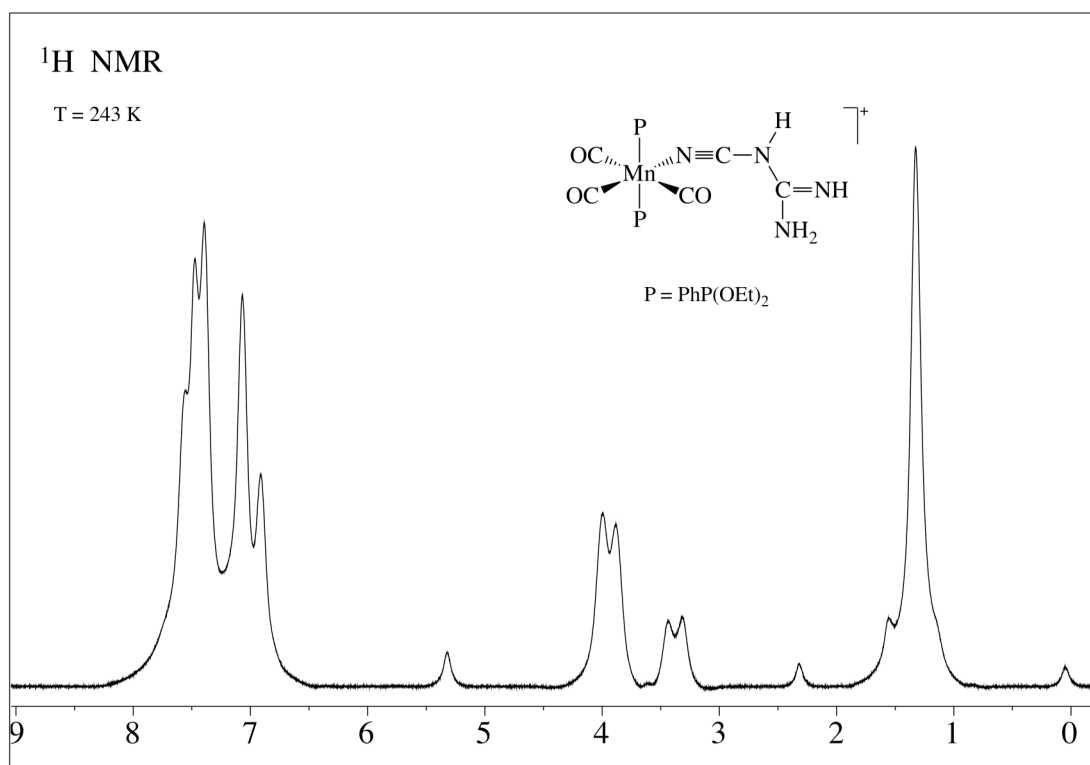
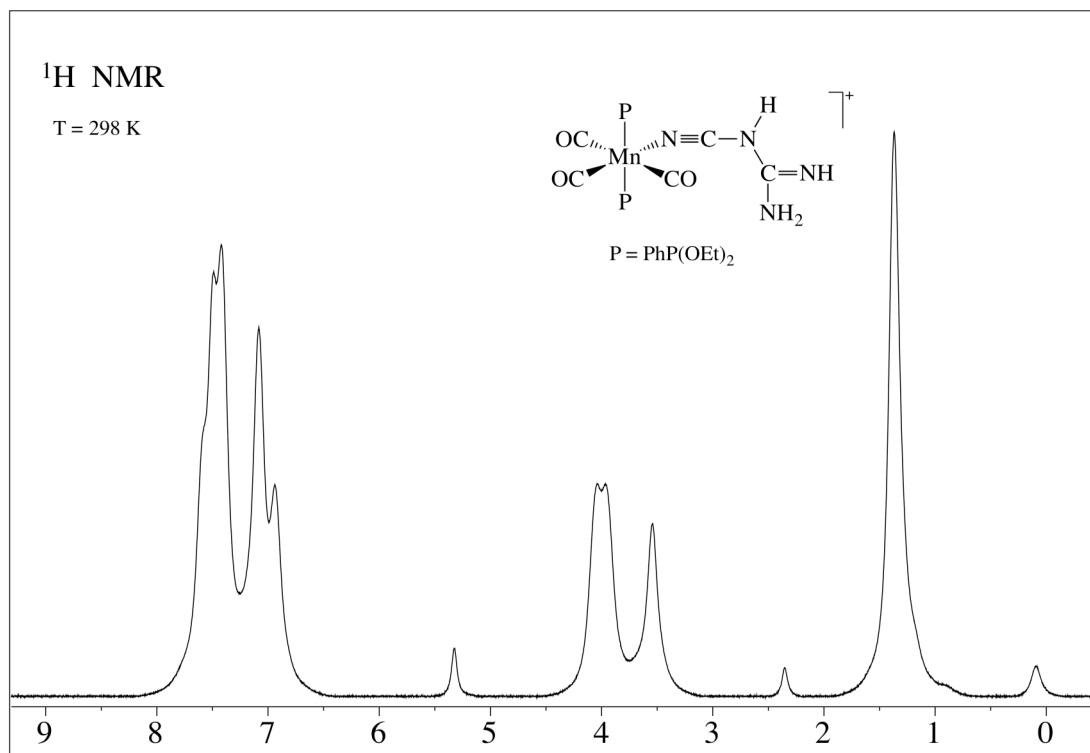


Figura 4: Spettri ¹H NMR in CD₂Cl₂ del complesso **1b**.

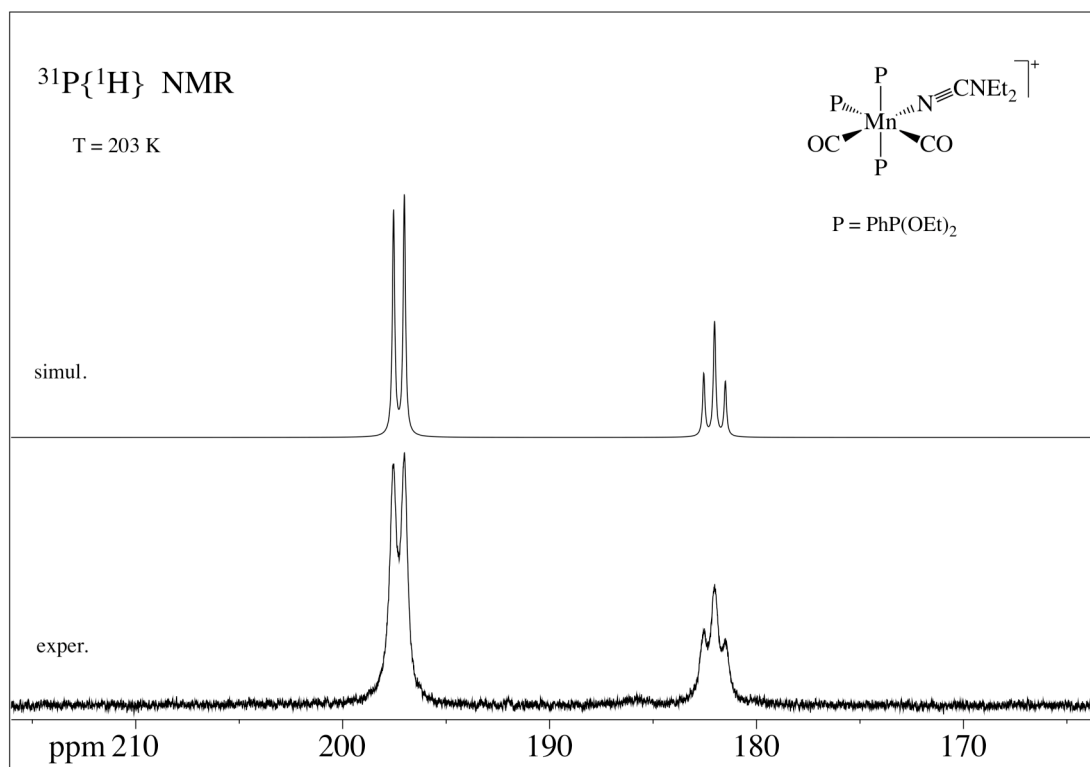
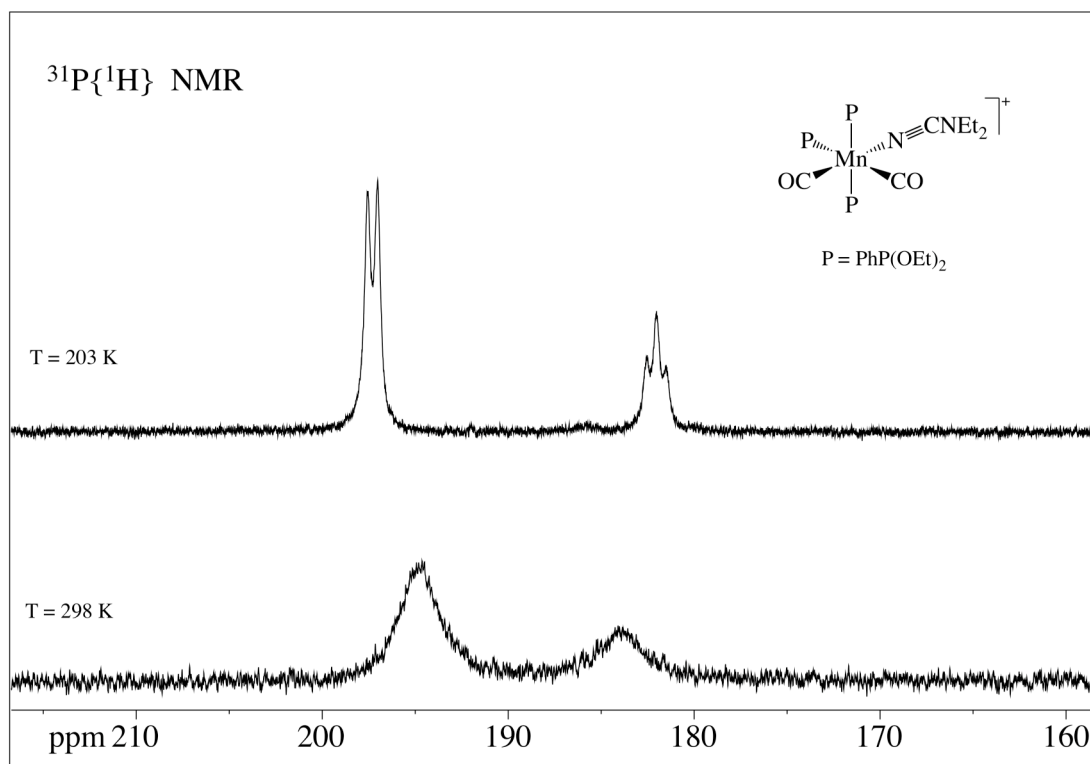


Figura 5: Spettri $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR in CD_2Cl_2 del complesso **2a**.

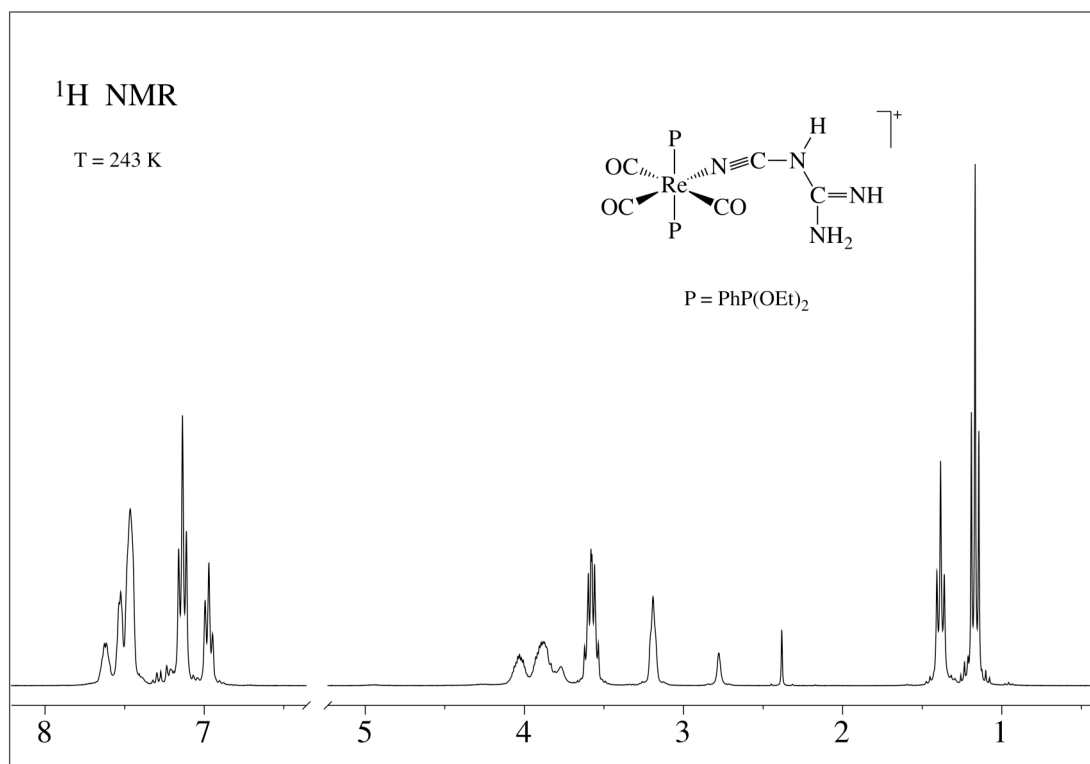
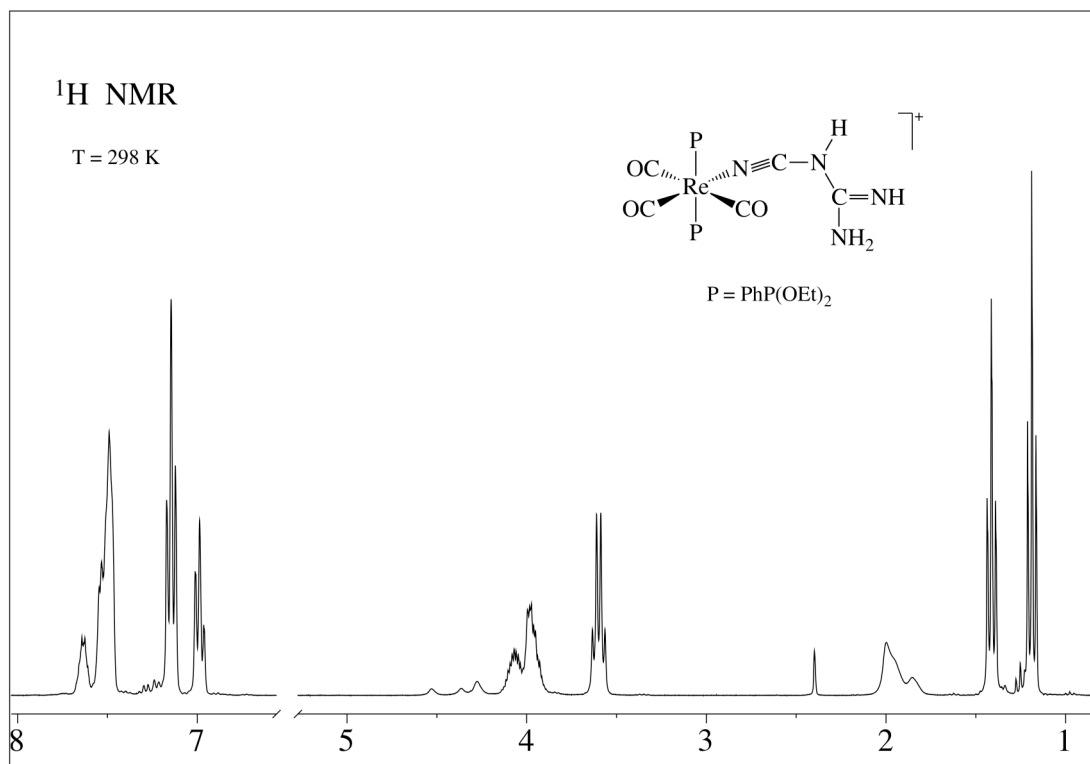


Figura 6: Spettri ¹H NMR in CD₂Cl₂ a differenti temperature del complesso **4b**.

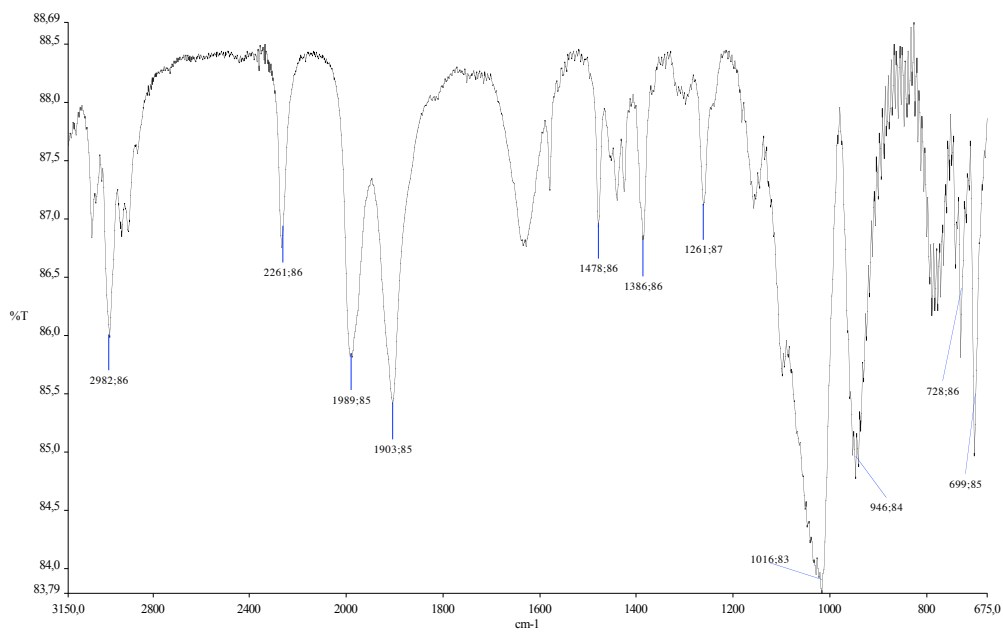


Figura 7: spettro IR del complesso **5a** in pastiglia di KBr

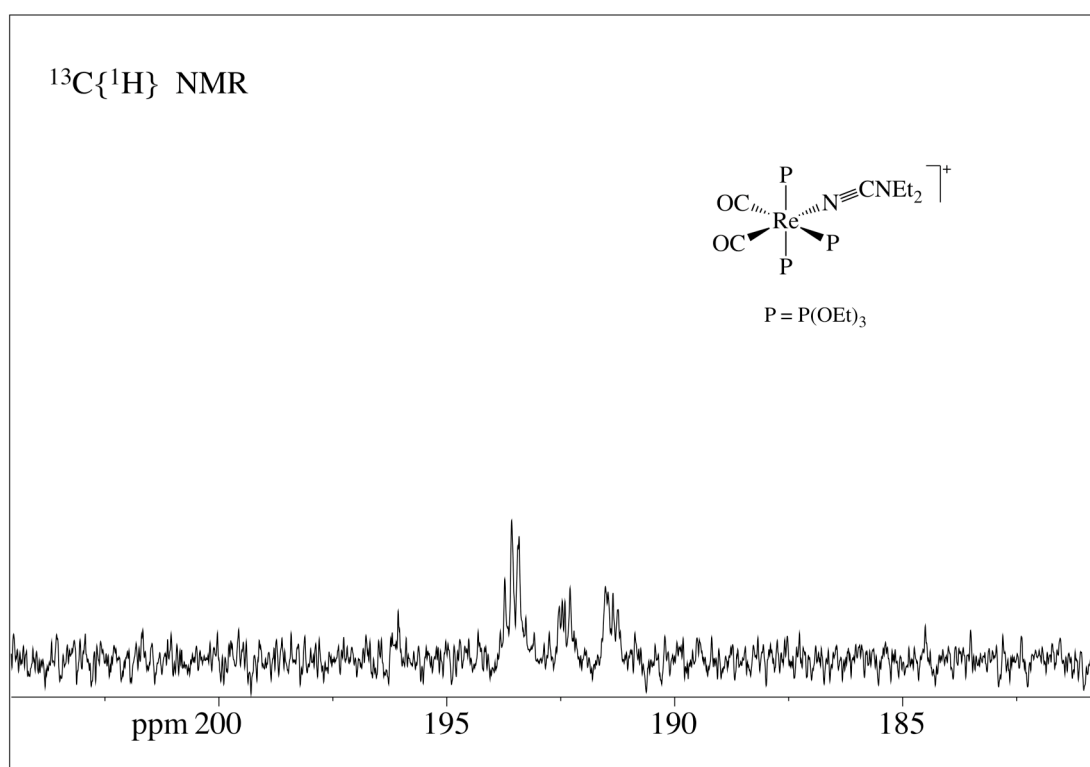
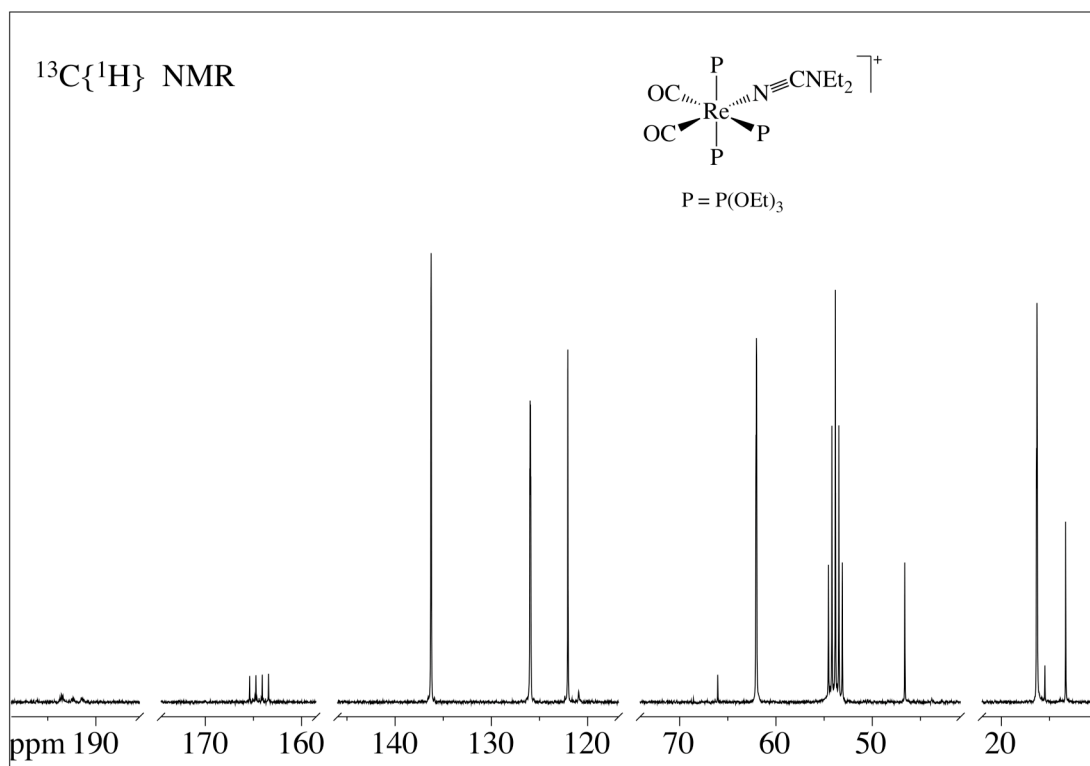


Figura 8: Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR in CD_2Cl_2 del complesso **5a**.

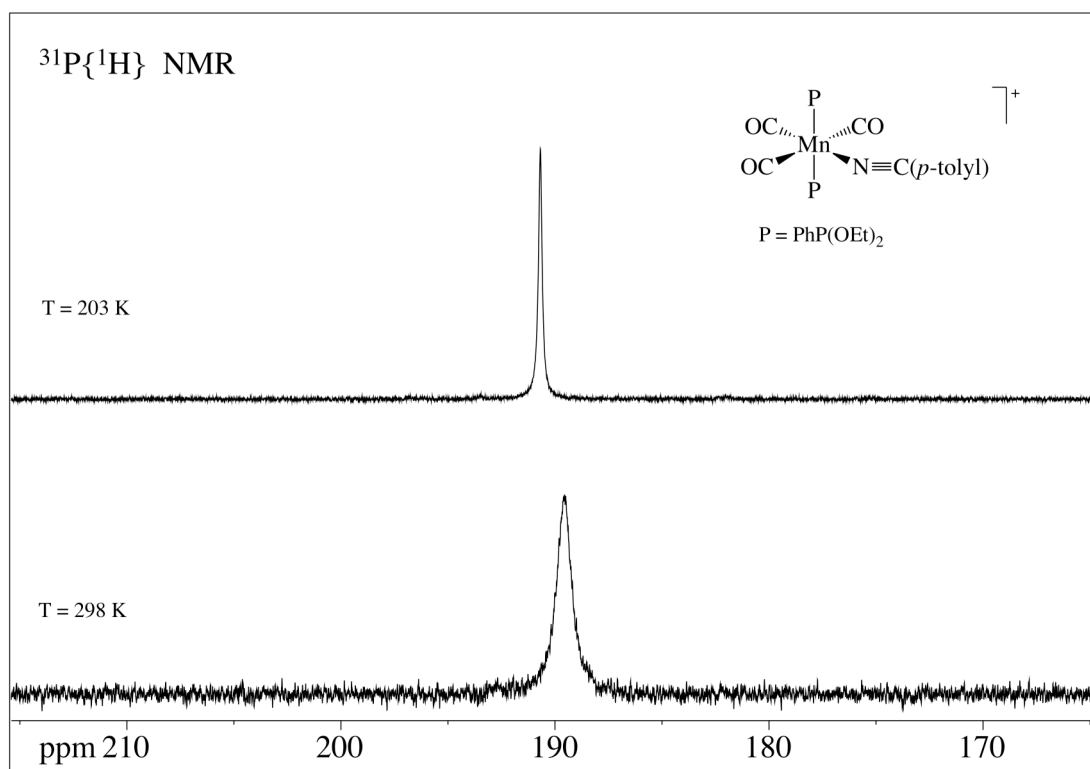
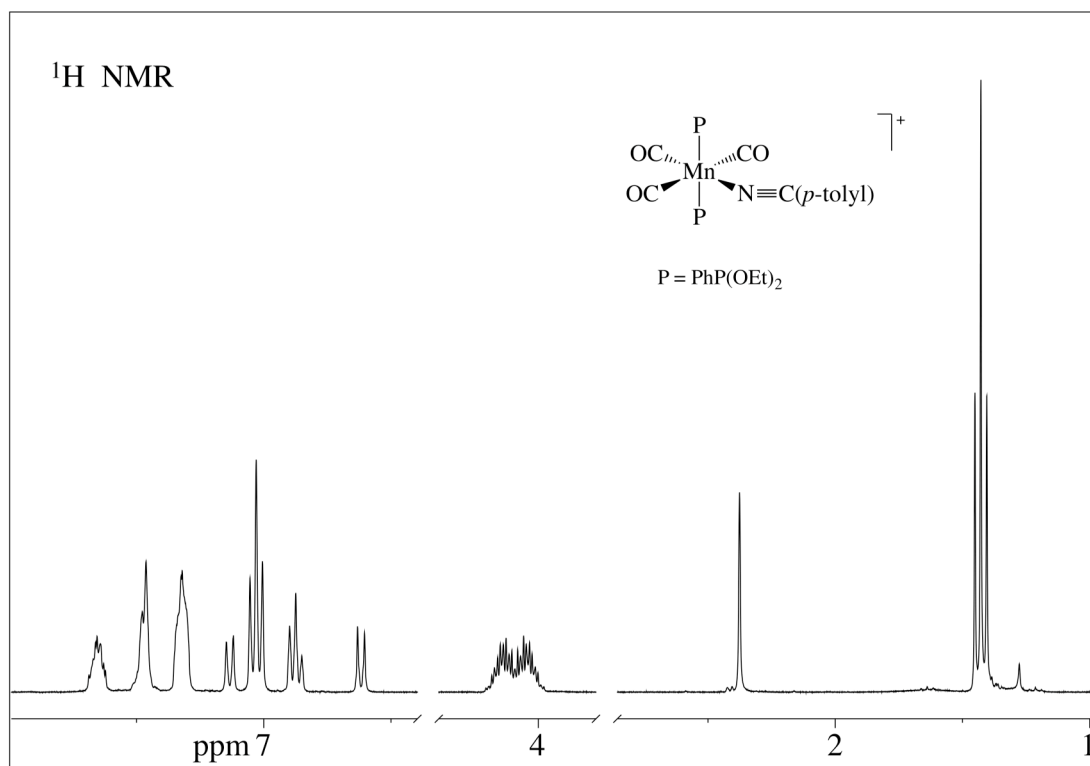


Figura 9 : Spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR in CD_2Cl_2 del complesso **6**.

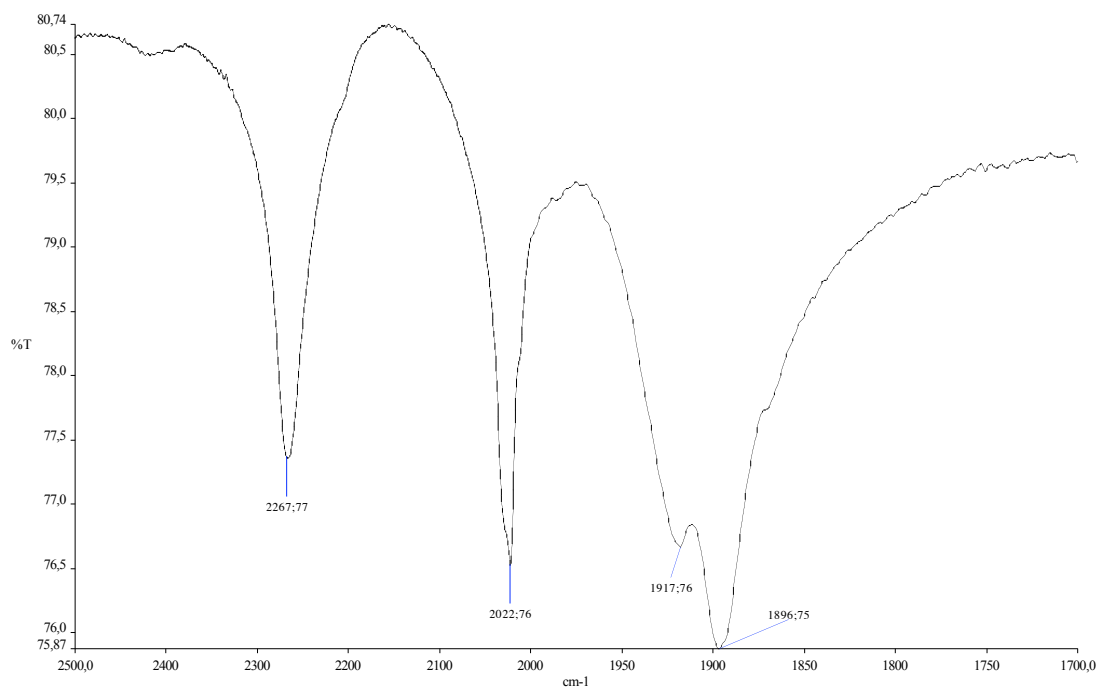


Figura 10: Spettro IR del complesso **9a** in pastiglia di KBr

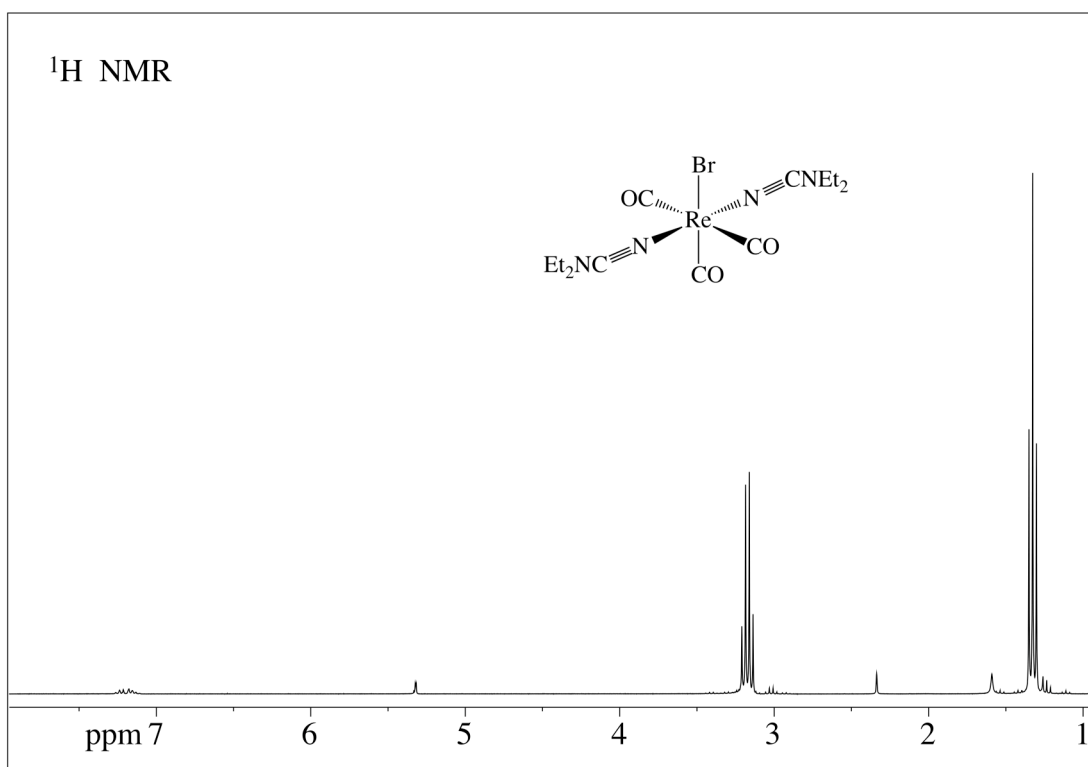


Figura 11: Spettro ¹H NMR in CD₂Cl₂ a 298 K del complesso **9a**.

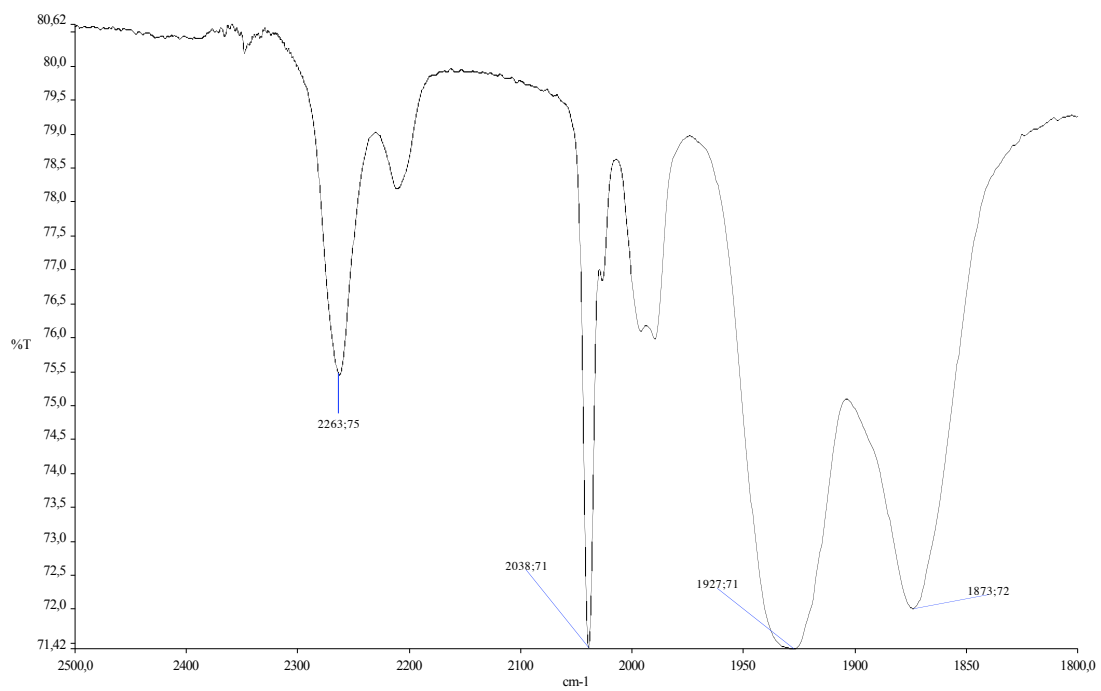


Figura 12: Spettro IR del complesso **9a₁** in pastiglia di KBr

RINGRAZIAMENTI

A chi leggerà parole spero abbia un bel ricordo di me. In questi anni universitari ho passato momenti belli e felici insieme ai miei compagni di corso e alcuni un po' bui per esami difficili.

Non vorrei dimenticare tutti gli altri compagni e gli amici industriali (il conte da Mogliano Tesla, il veneziano Greg, il padovano Riccardo Fuffolo e la vicentina Anna) con cui ho condiviso molti momenti scherzosi passati insieme durante le lezioni.

Un ringraziamento particolare va ai compagni di laboratorio durante il tirocinio magistrale quali Alessandra, Giulia, Alfonso, Mattia e il nostro trentenne Matia.

A parte bisogna ricordare una ragazza molto speciale per me, Valentina...da quasi tre anni ci sopportiamo, chi l'avrebbe mai detto!!!

I miei genitori Franca e Andrea, che sono due persone irripetibili che non cambierei per nulla al mondo, mio fratello Roberto, sua moglie Monia e i miei due nipoti Nicola e Noemi e tutta la mia famiglia (zii, cugini...) e quella della Valentina.

Altri amici sono stati molto significativi in questo cammino universitario come l'ingegnere Borko, Daniele e famiglia, il nonno Pulito, lo schizzato Torres, il rosso Drigo, Massimo, il don Simone e il rallista Erik.

Ringrazio, infine, i prof. Antoniutti e Albertin e la signora Daniela per aver avuto pazienza con me, con loro mi sono sentito a mio agio e ho imparato molte cose che difficilmente dimenticherò.