



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale

in Chimica e Tecnologie Sostenibili

(LM-54 - Classe delle Lauree Magistrali in Scienze Chimiche D.M. 270/2004)

Tesi di Laurea Magistrale

SINTESI E REATTIVITÀ DI DIAZOALCANO

COMPLESSI DI FERRO E AZINO

COMPLESSI DI RUTENIO

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore

Ch.mo Prof. Gabriele Albertin

Correlatore

Ch.mo Prof. Stefano Antoniutti

Laureanda

Francesca Sibilla

Matricola 834898

Anno Accademico 2014 / 2015

INTRODUZIONE.....	4
1.1 Riduzione dell'azoto atmosferico	4
1.2 Diazoalcani come leganti	7
1.3 Azine	14
SCOPO DELLA TESI.....	19
PARTE SPERIMENTALE.....	20
3.1 Reagenti.....	20
3.2 Solventi	20
Etanolo (CH ₃ CH ₂ OH)	20
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	21
Tetraidrofurano (THF)	21
Solventi deuterati.....	21
3.3 Strumentazione	21
3.4 Preparazione dei leganti.....	22
3.4.1 Diazoalcani.....	22
Fenil, p-tolyl-diazometano (4-CH ₃ C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)CN ₂	22
9-diazofluorene N ₂ C ₁₃ H ₈	23
3.4.2 Azine.....	24
Azine aromatiche R(H)C=N-N=C(H)R.....	24
Propionaldeide azina (C ₂ H ₅)(H)C=N-N=C(H)(C ₂ H ₅).....	25
Acetone azina (CH ₃) ₂ C=N-N=C(CH ₃) ₂	25
3.4.3 Fenildietossi fosfina PPh(OEt) ₂	26
3.5 Preparazione dei precursori	27
FeCl ₂ (THF) ₂	27
FeCl(η ⁵ -C ₅ H ₅)(dppe).....	28
FeCl(η ⁵ -C ₅ H ₅)(dppp).....	29

Ru ₂ Cl ₂ (μ-Cl) ₂ (η ⁶ - <i>p</i> -cymene) ₂	29
RuCl ₂ (η ⁶ - <i>p</i> -cymene)L.....	30
3.6 Sintesi nuovi complessi.....	31
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)[N ₂ C(Ph(<i>p</i> -tolyl)](dppe)}BPh ₄ 1a	31
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(N ₂ CC ₁₂ H ₈)(dppe)}BPh ₄ 1b	31
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(N ₂ CC ₁₂ H ₈)(dppp)}BPh ₄ 2	32
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)(dppe)(κ ¹ -PPh ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂)}BPh ₄ 3	32
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)[N=NC(Ph(<i>p</i> -tolyl)CH ₂ CH(CN)](dppe)}BPh ₄ 4	33
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)[N=NC(C ₁₂ H ₈)CH ₂ CH(CN)](dppe)}BPh ₄ 5	33
{Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅)[=C=C(H)(<i>p</i> -tolyl)](dppe)}BPh ₄ 6	33
{RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)[κ ¹ -N(=C(H)Ph)N=C(H)Ph]L}BPh ₄ 7	34
{RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)[κ ¹ -N(=C(H)(4-CH ₃ OC ₆ H ₄))N=C(H)(4-CH ₃ OC ₆ H ₄)]P(OEt) ₃ }BPh ₄ 8	34
{RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)[κ ¹ -N(=C(H)(C ₂ H ₅)N=C(H)C ₂ H ₅]L}BPh ₄ 9	35
{RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)[κ ¹ -N=C(H)(4-CH ₃ C ₆ H ₄)N=C(H)(4-CH ₃ C ₆ H ₄)]P(OMe) ₃ }BPh ₄ 10	35
{RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)[NH ₂ N=C(CH ₃) ₂]L}BPh ₄ 11	36
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	37
4.1 Preparazione diazoalcano complessi.....	37
4.2 Reattività dei diazoalcano complessi.....	41
4.3 Azine complessi	44
CONCLUSIONI.....	51
BIBLIOGRAFIA.....	52
TABELLE.....	54

1.1 Riduzione dell'azoto atmosferico

Lo studio dei meccanismi di riduzione dell'azoto atmosferico ad ammoniaca, o a suoi derivati, è da anni un importante campo d'interesse della ricerca chimica.

In generale si possono andare a distinguere due possibili processi:

- a) Un processo industriale, noto come Haber-Bosch, che è effettuato mediante catalisi eterogenea con catalizzatori di Fe o Ru, sfruttando però condizioni di temperatura e pressione elevate¹.
- b) Un processo naturale, detto fissazione dell'azoto, che coinvolge organismi viventi, batteri aerobi e batteri anaerobi, che in condizioni di temperatura ambiente e pressione atmosferica riescono ad assorbire l'azoto molecolare direttamente dall'atmosfera.

Il processo naturale avviene attraverso un meccanismo non ancora ben definito. Tuttavia, grazie a ricerche condotte in ambito biochimico, si è potuto determinare che la riduzione dell'azoto atmosferico avviene tramite attivazione del triplo legame tra i due atomi di azoto ad opera di enzimi chiamati nitrogenasi. Questi catalizzatori naturali sono delle molecole proteiche che presentano nella loro struttura diversi atomi di metalli di transizione, in particolare si sono riconosciuti atomi di ferro e molibdeno.

Importante diviene quindi il porre a confronto il processo industriale con quello biologico, processi che, anche se risultano estremamente diversi tra loro per via delle condizioni in cui operano e i riducenti usati, hanno come comune caratteristica la presenza del metallo di transizione che funge da centro attivo per il processi di riduzione².

Un punto di particolare importanza per la comprensione del meccanismo di fissazione dell'azoto è il metodo di coordinazione del azoto al centro metallico, legame che favorisce la formazione dei vari intermedi necessari per giungere alla formazione dell'ammoniaca.

Sebbene non sia stato ancora confermato, è stato comunque proposto un possibile meccanismo di riduzione a quattro stadi per descrivere il processo di fissazione dell'azoto. Il primo stadio presume la coordinazione dell'azoto al centro metallico dell'enzima, con formazione del corrispondente complesso metallo-diazoto, per poi successivamente passare a una o più protonazioni sull'azoto, seguite da riduzioni con rottura finale del legame NN.

Nonostante queste siano ancora tutte ipotesi, esistono buone ragioni per sostenere che lo studio della chimica dei probabili intermedi, i diazo complessi, possa facilitare la comprensione degli stadi implicati in questo processo, rendendo così possibile la formulazione di modelli non biologici³ per la produzione industriale dell'ammoniaca in condizioni blande. Questo consentirebbe, in un prossimo futuro, di risolvere in parte i problemi di carattere economico-energetico e di disponibilità di materie prime associati all'attuale processo industriale.

Nella fissazione dell'azoto si possono ipotizzare circa una dozzina di intermedi, riportati in Tabella 1, che sono costituiti da leganti diazo, molti dei quali allo stato libero non sono specie stabili⁴.

$[M] \text{---} N \equiv N$	Diazoto
$[M] \text{---} N \equiv N$	Diazenido
$[M] \text{---} HN \equiv NH$	Diazene
$[M] \text{---} HN \text{---} NH_2$	Idrazido (-1)
$[M] \text{---} N \text{---} NH_2$	Idrazido (-2)
$[M] \text{---} N$	Nitruro (-3)
$[M] \text{---} NH_3$	Ammoniaca

Tabella 1. Principali diazo-complessi.

Numerosi studi sui metallo-complessi hanno portato alla sintesi di nuovi composti e alla conoscenza di alcune proprietà del sistema metallo-N₂, le indagini su questi complessi sono però limitate da una lato dalla difficoltà di preparare i diazoto complessi e dall'altro dalla loro instabilità, che impedisce la caratterizzazione e lo studio della reattività.

Un altro settore d'indagine per questo tipo di complessi è la comprensione dei fattori che influenzano i modi di coordinazione ed i tipi di legame che si instaurano tra i leganti diazo e il centro metallico. È noto infatti che le diazo molecole possono coordinarsi in vari modi al centro metallico. Il legame che si instaura tra il metallo centrale e il legante diazo varia in base a numerosi fattori quali: la natura del metallo centrale, il tipo e le proprietà dei leganti ancillari, la carica complessiva del complesso, ecc.. Purtroppo, l'influenza di questi diversi fattori non è facilmente prevedibile e quindi, molto spesso, non è possibile conoscere anticipatamente come si formerà il legame tra metallo e la diazo molecola.

Altro punto di notevole interesse riguarda lo studio delle proprietà che la coordinazione induce sulle molecole azotate che spesso manifestano interessanti comportamenti verso le reazioni di ossidazione, riduzione, protonazione e deprotonazione.

Il legame metallo-azoto viene convenzionalmente descritto in termini di donazione di tipo σ di un doppietto libero da parte dell'orbitale pieno ibridizzato sp dell'atomo di azoto terminale, verso un orbitale vuoto di opportuna energia e simmetria del centro metallico e di una contemporanea retro donazione π su un orbitale di antilegame della molecola di N_2 da parte di un orbitale d pieno del metallo stesso (Figura 1).

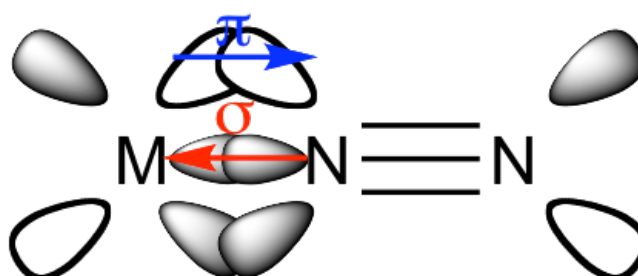


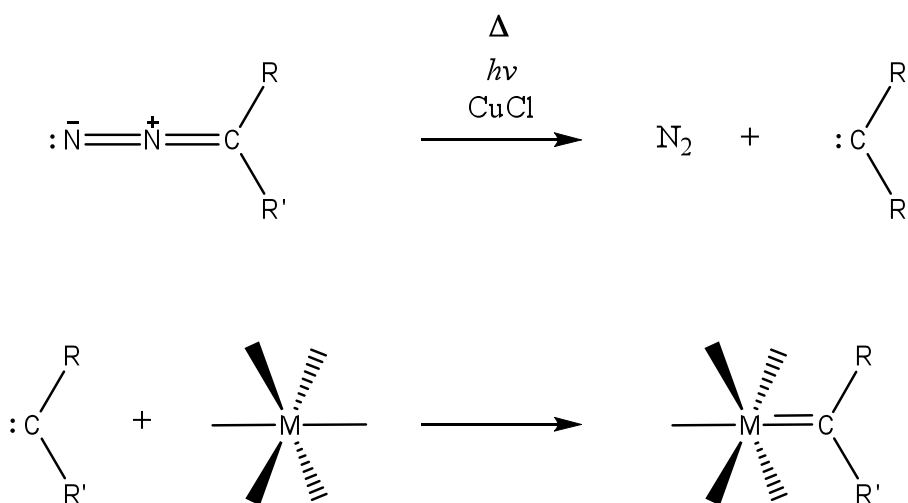
Figura 1. Sovrapposizione degli orbitali M e N_2 .

Al fine quindi di studiare le interazioni e la reattività di complessi in cui è coordinata al centro metallico una diazo molecola negli ultimi anni sono stati sintetizzati e studiati numerosi diazo complessi tra cui i più rilevanti sono i derivati diazenici, diazenidici e idrazinici. Meno studiata, invece, è stata la sintesi di complessi contenenti diazoalcani ($RR'CN_2$) come leganti e ancora più ignorati sono stati i complessi con leganti azinici.

Inoltre, se i diazoalcani possono vantare un ampio studio per quanto riguarda la loro chimica organica, la reattività delle azine, sia organica che metallorganica, è ancora largamente inesplorata.

1.2 Diazoalcani come leganti

Negli ultimi trent'anni⁵ la chimica dei composti contenenti diazoalcani si è abbastanza sviluppata, smentendo così l'ipotesi iniziale che supponeva che i complessi contenenti leganti diazo avrebbero dovuto essere instabili e che decomponessero in carbeni. I diazoalcani si sono mostrati invece molecole termodinamicamente stabili, capaci di formare complessi carbenici solo attraverso decomposizione termica, reazione fotochimica, o con l'utilizzo di catalizzatori. Processi questi attraverso i quali i diazoalcani possono subire la perdita di azoto molecolare, portando così alla produzione dei carbeni liberi. Questi carbeni liberi poi possono coordinarsi a un centro metallico formando così il complesso carbenico (Schema 1).



Schema 1. Formazione di un complesso carbenico da decomposizione di un diazoalcano.

I diazoalcani ($\text{RR}'\text{CN}_2$) sono degli eterocumuleni, ovvero contengono doppietti elettronici non condivisi e legami insaturi. I diazoalcani utilizzati principalmente sono quelli che posseggono come sostituenti gruppi fortemente elettrone-attrattori, quindi gruppi come $\text{R} = \text{CN}$, CF_3 , CO_2R , COR , o gruppi che possono stabilizzare per risonanza la parziale carica negativa (Figura 2).

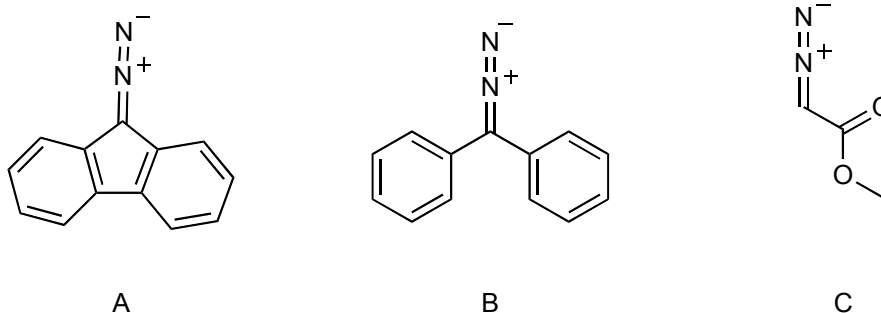


Figura 2. A) 9-diazofluorene; B) Diazodifenilmetano; C) Etildiazoacetato.

Il diazoalcano più semplice, il diazometano, non essendo stabilizzato, si presenta sotto forma di gas velenoso ed esplosivo, viceversa gli α -diazochetoni (RCOCN_2R), sono dei solidi cristallini stabili che fondono a più di 100°C ⁶.

E' possibile scrivere varie formule di risonanza per i diazoalcani spiegando così le diverse conformazioni, lineare o piegata, in cui si presentano (Figura 3).

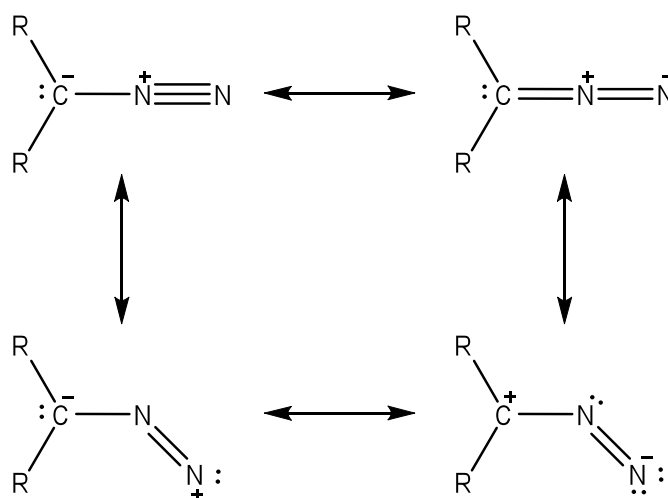


Figura 3. Conformazioni dei diazoalcani in accordo con la teoria del legame di valenza.

In conclusione è facile osservare come l'atomo più nucleofilo della molecola non sia l'atomo di azoto terminale ma l'atomo di carbonio del gruppo diazo. Tuttavia la coordinazione a un centro metallico tramite carbonio è molto rara, mentre risulta assai più frequente attraverso l'azoto terminale⁷.

Nella chimica dei metalli di transizione i diazoalcani, a livello teorico, possono riuscire a legarsi ad un centro metallico per formare dei complessi attraverso cinque diversi modelli di coordinazione⁸, di cui tuttavia tre non sono mai stati osservati sperimentalmente (Figura 4).

La coordinazione più semplice, coordinazione **I**, vede il diazoalcano legarsi tramite azoto terminale al centro metallico, coordinazione *end-on*, con un legame di tipo η^1 . Il modello di coordinazione **II**, invece, descrive una coordinazione η^2 -NN *side-on* con il centro metallico. I tre modi di coordinazione ipotizzabili solo su carta sono invece: η^2 -NC *side-on*, in cui il metallo si lega ad un atomo di azoto e uno di carbonio (**III**) formando un anello a tre atomi, un metallociclo "MCNN", modello **IV**, e η^1 -C (**V**), con il carbonio legato al metallo invece dell'azoto⁵.

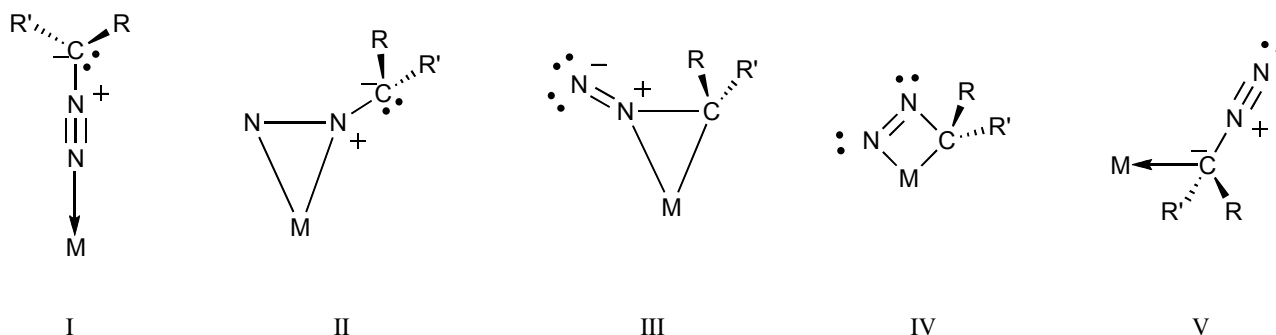


Figura 4. Modelli di coordinazione per i diazoalcani legati a un unico centro metallico.

Nel primo modello proposto, **I**, il diazoalcano funge da legante monodentato. Sperimentalmente è possibile osservare che il legante può, attraverso l'azoto alfa, coordinarsi in diversi modi al centro metallico (Figura 5).

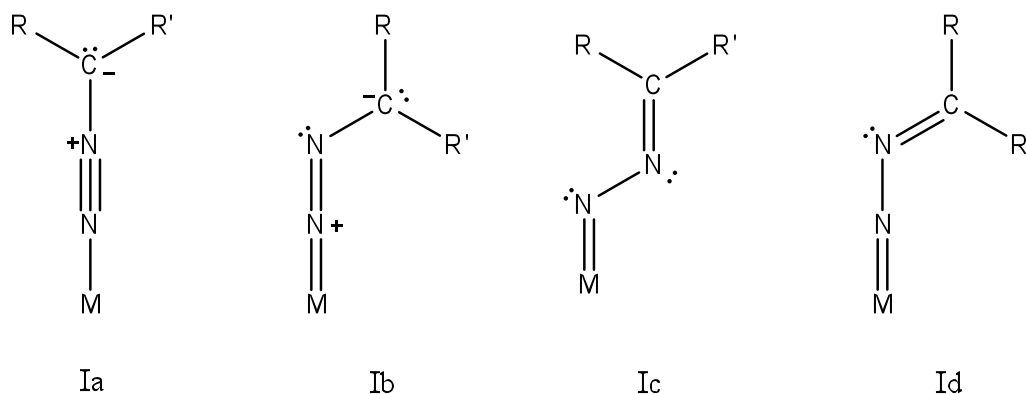


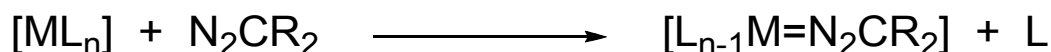
Figura 5. Modelli di coordinazione η^1 *end-on* per i diazoalcani legati a un unico centro metallico.

Da studi effettuati sulla struttura dei complessi si è verificato che le strutture di tipo **Ia** e **Id** sono strutture stabili la cui effettiva presenza è stata chiaramente determinata attraverso misure di diffrazione di raggi X, mentre le strutture **Ib** e **Ic** sono invece coinvolte in equilibri con le precedenti due strutture. È tuttavia possibile favorire una determinata struttura rispetto un'altra andando a giocare sul numero di coordinazione del centro metallico. La struttura **Ia** è infatti solitamente

favorita nei complessi tetra coordinati, mentre il modello **1b** si individua più facilmente in quelli penta o esacoordinati⁹.

Un esempio di in cui si riporta la formazione della coordinazione completamente lineare del tipo **1a** è stato riportato nel 1975 da Herrmann con dietildiazomalonato in un complesso di manganese $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{N}_2\text{C}(\text{COOEt})_2\}]$. La struttura, individuata attraverso diffrazione dei raggi X, conferma che i valori della distanza e degli angoli di legame sono in accordo con la coordinazione di tipo **1a**⁷.

I complessi del tipo **1b** sono invece stati sintetizzati attraverso una reazione di sostituzione di un legante su un complesso, utilizzando condizioni di reazione blande, secondo la reazione generale:



La struttura ai raggi X (Figura 6) è stata determinata sul complesso $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$. L'iridio (16 elettroni, d^8) presenta una geometria planare quadrata mentre il diazoalcano risulta coordinato con conformazione piegata. La distanza di legame calcolata tra i due azoti in questo caso risulta avere valori intermedi tra quelli tipici di un doppio e triplo legame. Per questo, si è ipotizzato l'equilibrio tra le due formule di risonanza **1a** e **1b**. Il metallo centrale, i due atomi di azoto $\text{N}_{(1)}$ e $\text{N}_{(2)}$, l'atomo di carbonio e gli atomi del ciclo C_5Cl_4 , sono tra loro coplanari e permettono la creazione di un'estesa delocalizzazione di carica nel sistema π del complesso¹⁰.

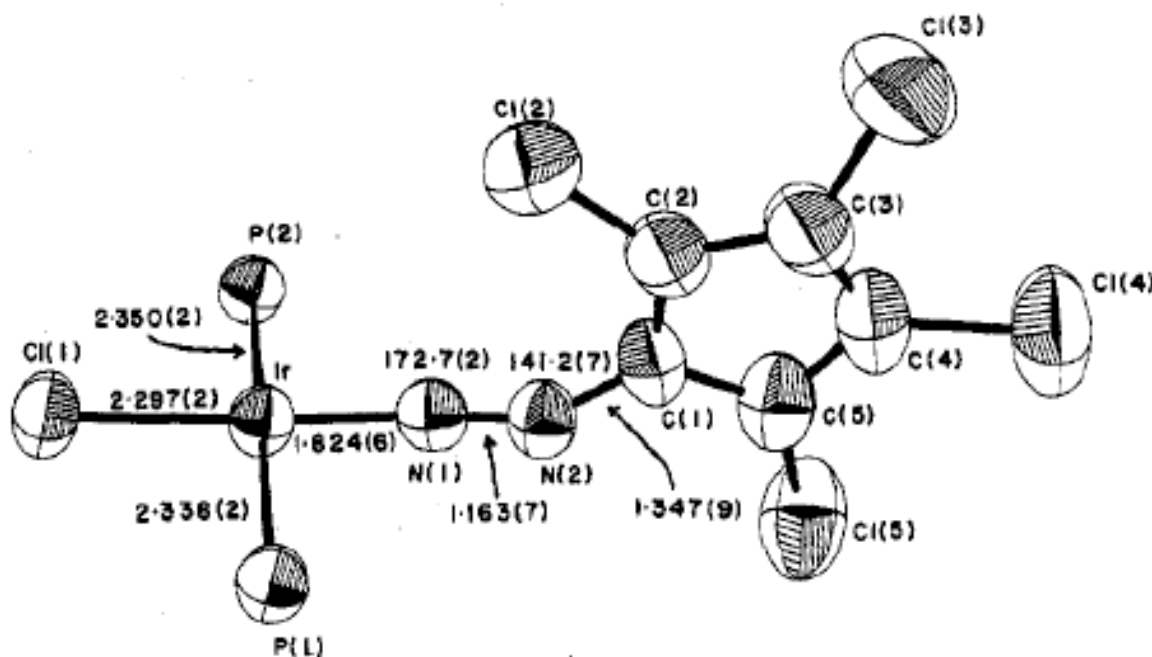


Figura 6. Struttura ai raggi X del complesso $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$.

La coordinazione di tipo η^1 è stata osservata anche con gli *early transition metals*. Il difenildiazometano è infatti in grado di reagire sia con il complesso $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2]$ che con $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{PMe}_3)]$ per formare $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_2\text{CPh}_2)(\text{PMe}_3)]$. Il complesso presenta un angolo $\text{Ti}-\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)}$ di 156.8° . Questo risultato conferma la contemporanea esistenza di due formule di risonanza, ovvero **Ib** e **Ic** (Figura 7).

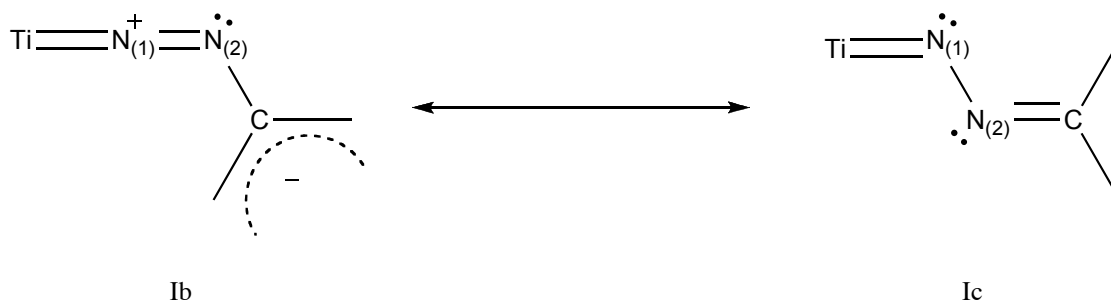


Figura 7. Formule di risonanza del complesso $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{N}_2\text{CPh})(\text{PMe}_3)]$.

La presenza della struttura **Ic** è spiegata dal fatto che non si ha la formazione di un legame π tra il centro metallico $[\text{Ti}(\text{IV}), d^0]$ e l'orbitale di antilegame π^* del frammento $\text{N}-\text{N}$, dando così la possibilità alla molecola di piegarsi in $\text{N}_{(1)}$. La non-linearità del legante diazoalcano coordinato η^1 è una caratteristica comune di tutti i complessi degli *early transition metals* (Ti , V , Zr) e in quelli di Mo e W in alti stati di ossidazione. Diversi esempi di coordinazione del tipo **Ic** sono stati riportati in letteratura. I primi complessi di questo tipo sono stati sintetizzati per addizione ossidativa di

dibromocarbene con complessi di Mo(0) o per condensazione di un legante idrazidico coordinato con un composto carbonilico. Successivamente, Haymore e Hillhouse sono riusciti a sintetizzare dei complessi monometallici del tipo **Ic**, partendo dal diazoalcano libero^{10a}.

Si è detto però che un'ulteriore metodo di coordinazione ai centri metallici per i diazoalcani è la coordinazione *side-on* η^2 -NN. La caratteristica peculiare dei complessi del tipo **II** è che la coordinazione η^2 -NN *side-on* conferisce alla geometria della molecola una struttura pressoché planare. Si può paragonare il diazoalcano a un composto alchidico legato η^2 , ovvero funge da legante acido di tipo π . Tuttavia, la coordinazione del diazoalcano può essere vista anche come il prodotto di una reazione di addizione ossidativa, quindi è possibile descrivere due possibili strutture di risonanza per il complesso (Figura 8).

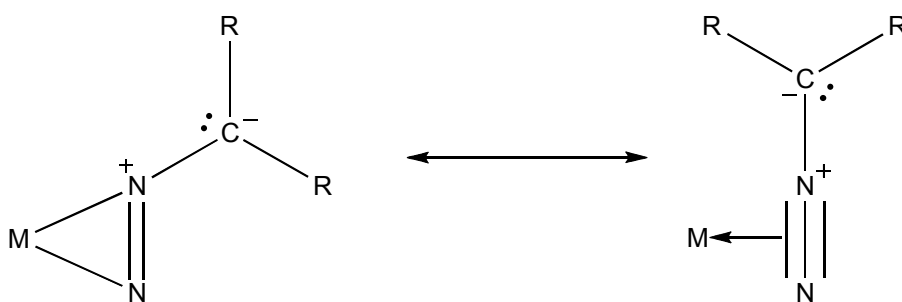


Figura 8. Formule di risonanza per la coordinazione η^2 -NN *side-on*.

Complessi di questo tipo sono stati sintetizzati mediante una reazione di sostituzione di leganti in complessi zerovalenti, utilizzando condizioni blande con temperature variabili da 0 a -78°C . La coordinazione di tipo **II** fu ipotizzata per la prima volta da Otsuka nel complesso di nickel $[\text{Ni}(t\text{-BuNC})_2(9\text{-diazofluorene})]$ e in un complesso di $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(9\text{-diazofluorene})]$. Lo spettro IR di questi due complessi mostrava infatti una banda intensa tra 1480 e 1520 cm^{-1} . La struttura ai raggi X, riportata in Figura 9, è stata ottenuta per il complesso di nickel e mostra una molecola di diazofluorene coordinata *singly bent*, con un legame di tipo η^2 con l'atomo di Ni attraverso un legame multiplo $\text{N}_{(1)}\text{-N}_{(2)}$.

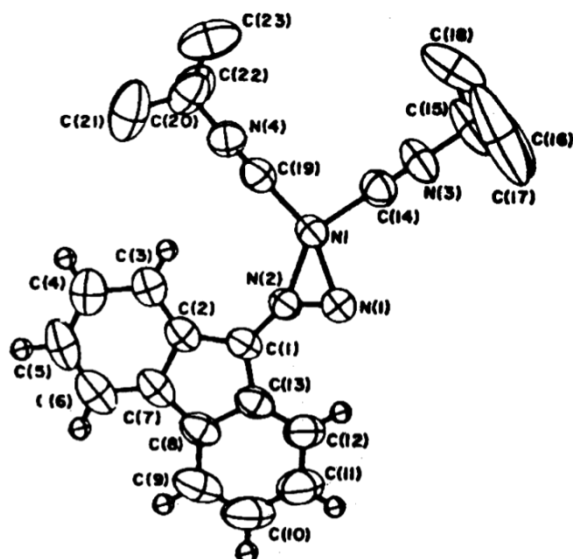


Figura 9. Struttura ai raggi X del complesso $[Ni(t-BuNC)_2(9-diazofluorene)]$.

Diazoalcani coordinati η^2 sono stati osservati, da Schramm e Ibers, anche con complessi di rutenio come $\{Ru(CO)_2(N_2C_5Cl_4)[P(C_6H_5)_3]_2\}$.

I diazoalcani hanno inoltre la capacità di coordinare a due, o più, centri metallici simultaneamente, formando complessi bimetallici o cluster, come mostrato in Figura 10.

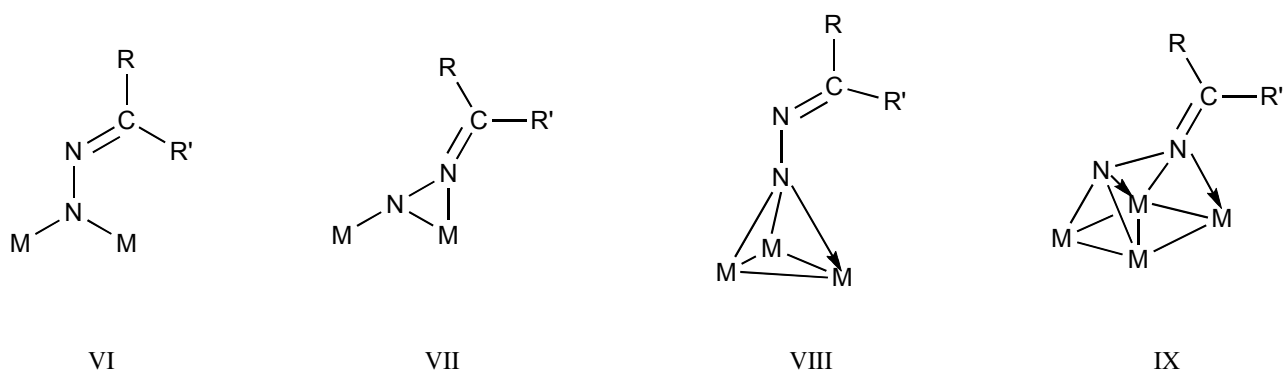


Figura 10. Modelli di coordinazione per i diazoalcani legati a più centri metallici.

Nel modello di coordinazione **VI** e **VIII**, il diazoalcano è coordinato tramite il suo azoto terminale a un frammento bimetallico, modello **VI**, o trimetallico, modello **VIII**. Nei modelli di coordinazione **VII** e **IX** invece il diazoalcano riesce a legare a un frammento rispettivamente bimetallico e tetrametallico con entrambi gli azoti.

1.3 Azine

Con il termine “azine” si possono andare a intendere in ambito chimico due diverse tipologie di composti. In chimica eterociclica, infatti, le azine sono dei cicli aromatici a sei membri che possono contenere da uno a sei atomi di N, nella Tabella 2 vengono indicate le specie più stabili.

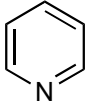
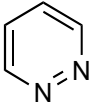
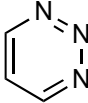
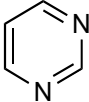
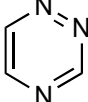
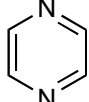
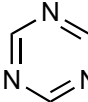
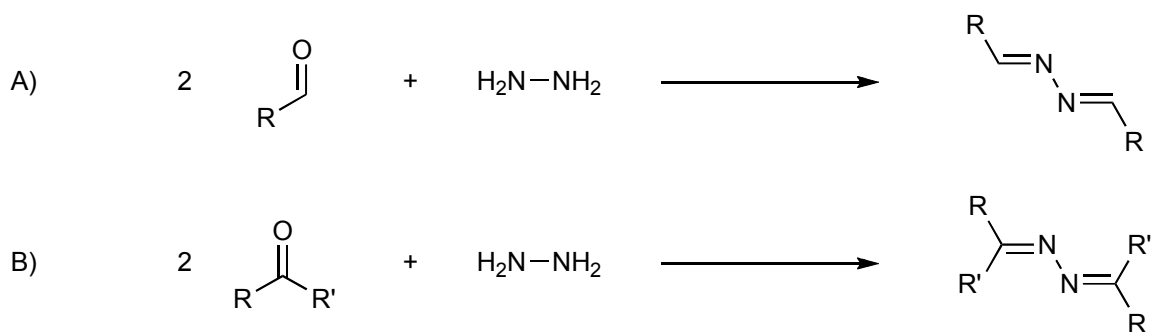
		
piridina	piridazina	1,2,3-triazina
		
	pirimidina	1,2,4-triazina
		
	pirazina	1,3,5-triazina

Tabella 2. Azine eterocicliche principali.

In chimica aliciclica invece le azine sono il prodotto di reazione tra una molecola d'idrazina e due molecole di un composto carbonilico¹¹ (Schema 2). I composti finali sono chiamati aldazine (struttura generale $RHC=N-N=CHR$) o chetazine (struttura generale $R'RC=N-N=CRR'$) a seconda se il composto carbonilico usato sia un'aldeide o un chetone, rispettivamente¹². La formaldeide azina, la più semplice azina, fu preparata nel 1959 da Neureiter¹³.



Schema 2. A) Reazione di formazione di un'aldazina. B) Reazione di formazione di una chetazina.

Da studi cinetici è possibile osservare come la velocità di reazione tra l'idrazina e il composto carbonilico sia strettamente legata alla natura del carbonile stesso. In particolare è possibile affermare che la velocità di reazione aumenta secondo l'ordine: diaril chetone < alchil, aril chetone < dialchil chetone < aldeide. Questo è un diretto effetto del fatto che le aldeidi reagiscono molto più velocemente con l'idrazone che con l'idrazina, portando alla formazione esclusiva della relativa aldazina. Il contrario invece avviene per la formazione delle chetazine. I chetoni possiedono infatti una maggiore tendenza a reagire con l'idrazina che con l'idrazone, motivo per cui è spesso necessario ricorrere all'utilizzo di catalizzatori come l'acido acetico o l'acido formico per ottenere la chetazina finale.

Un ruolo importante poi per la sintesi delle azine è giocato anche dal solvente. Molto spesso infatti la reazione di aldeidi e chetoni con idrazina in acqua o alcool porta alla formazione sia dell'idrazone che dell'azina¹⁴.

Focalizzandosi sulla struttura delle azine si può notare come sia molto simile a quella del butadiene. Da questo ci si aspetterebbe che, grazie ai doppi legami coniugati presenti, sia possibile avere una delocalizzazione elettronica all'interno della molecola. Ad esempio, considerando la struttura generale di un'azina asimmetrica, ovvero in cui i due carbonili di partenza non sono uguali tra loro, è teoricamente possibile descrivere le formule di risonanza riportate in Figura 11 D. Tuttavia dai risultati ottenuti sia da studi cristallografici che da analisi di risonanza magnetica nucleare (NMR) non è stato possibile individuare la presenza di delocalizzazione elettronica all'interno della struttura dell'azina¹¹. Da questo si conclude che il doppio legame N-N all'interno della struttura funge da *Conjugation Stopper*, ovvero previene la delocalizzazione elettronica nella struttura (Figura 11 E).

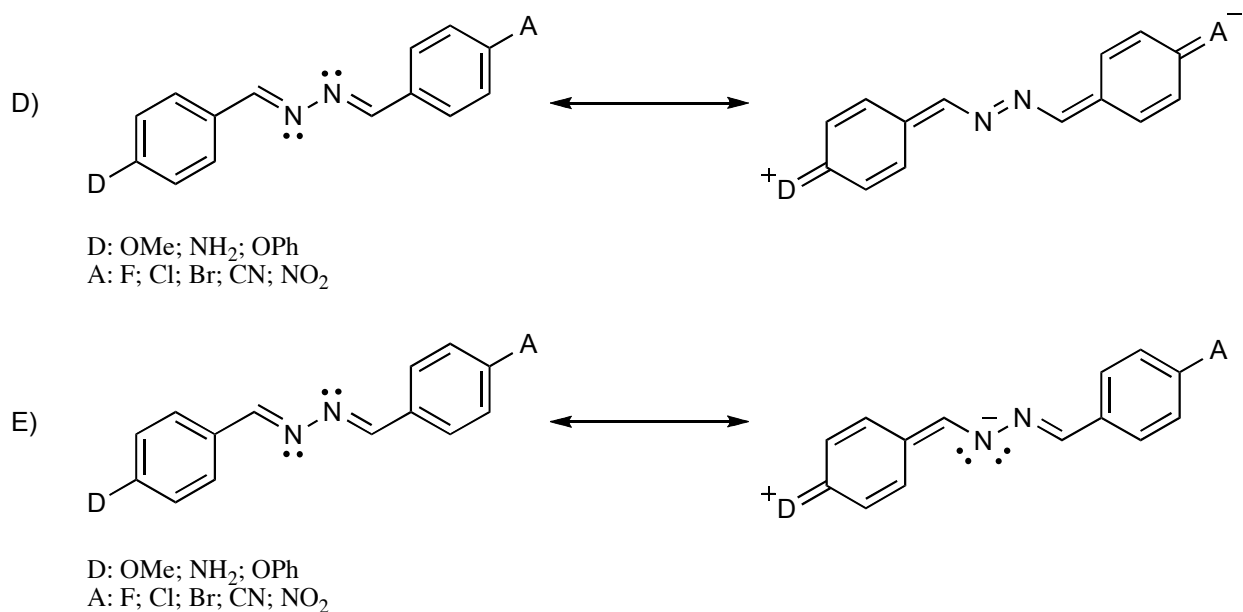
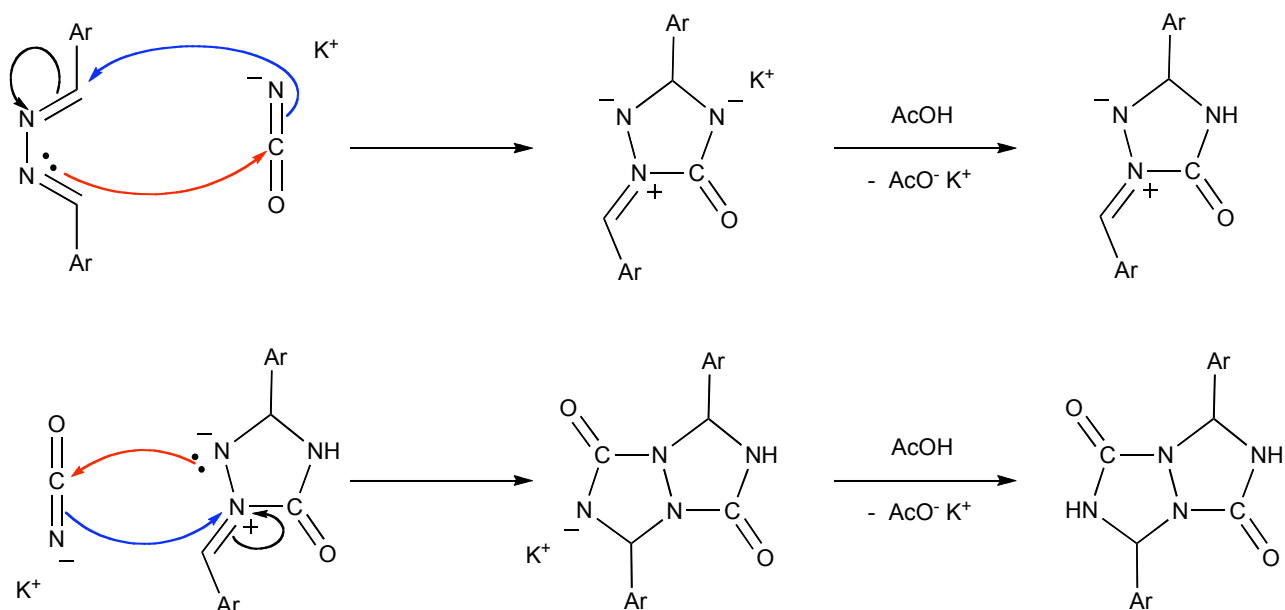


Figura 11. D) Formule di risonanza di un'azina asimmetrica ipotizzate. E) Formule di risonanza di un'azina asimmetrica.

Le azine sono una classe di composti che, oltre a presentare interessanti proprietà chimiche, trovano impiego in molti processi chimici¹⁵. Possono essere adoperate per l'isolamento, purificazione e caratterizzazione di composti carbonilici fungendo da gruppi protettori. Possono partecipare, ad esempio, nelle reazioni di ciclo addizione [3+2] fungendo da frammento "enico"¹⁶. Oppure ancora possono subire, come i diazoalcani, reazioni di ciclo addizione dipolari [1,3] (addizioni incrociate) con varie olefine elettron-deficienti, dienofili, caratterizzate da un doppio legame terminale. Questa peculiare tipologia di reazioni fornisce una conveniente alternativa per la formazione di anelli a cinque membri condensati¹⁷. In letteratura sono abbastanza numerosi gli esempi di reazioni di questo tipo (Schema 3).

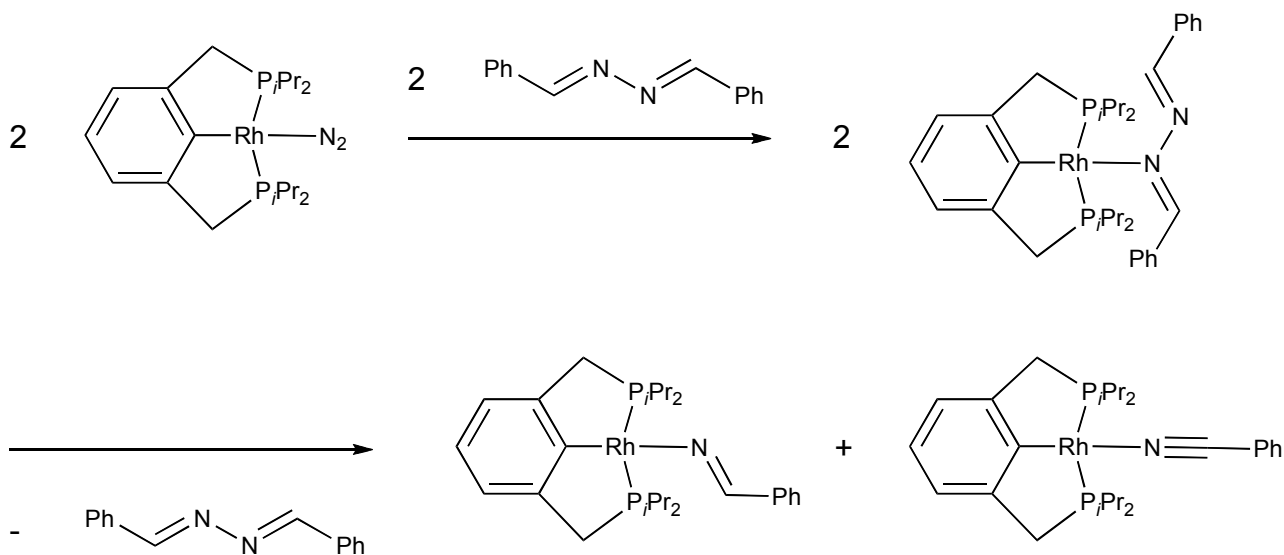


Schema 3. Reazione incrociata tra un'azina e isocianato di potassio.

Ma, se nell'ambito della chimica organica le azine hanno avuto un certo sviluppo, lo studio della loro reattività nell'ambito della chimica metallorganica è ancora molto limitato. In letteratura sono pochi gli esempi di reazioni in cui le azine riescono a coordinarsi a un metallo.

Alcuni articoli riportano che complessi di titanio¹⁸, zirconio^{18c}, cobalto^{18c}, uranio¹⁹ e ferro²⁰ sono in grado di scindere il legame N-N delle azine. In tutti i casi riportati, inoltre, questo legame viene rotto simmetricamente, portando quindi alla formazione di due immidi ($-N=CR_2$) che vanno a coordinarsi al metallo centrale attraverso reazioni non catalitiche.

Sono infine riportati anche esempi di reazioni catalizzate da rodio in cui la scissione in maniera asimmetrica del legame N-N viene accompagnata dall'attivazione del legame C-H con conseguente formazione di un'immina e di un benzonitrile²¹ (Schema 4).



Schema 4. Reazione di scissione asimmetrica del legame N-N della benzaldeide azina.

SCOPO DELLA TESI

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

Ora abbiamo pensato di estendere questi studi in un due differenti direzioni. Da un lato verificare se frammenti *half-sandwich* di ferro erano in grado di stabilizzare diazoalcano complessi e, qualora i complessi fossero stati isolati, quali proprietà avrebbero mostrato verso reazioni con alcheni e alchini. Dall'altro verificare se tali frammenti di ferro o eventualmente analoghi di rutenio erano in grado di stabilizzare complessi con azone come leganti.

La caratterizzazione spettroscopica e cristallografica degli eventuali composti preparati doveva poi completare il lavoro di tesi.

PARTE SPERIMENTALE

3.1 Reagenti

Tutti i reagenti impiegati nelle sintesi erano prodotti del massimo grado di purezza delle ditte Aldrich, Fluka, Janssen, Stem Chemicals e Pressure Chemical Co.

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

Sono stati forniti dalla ditta Aldrich i prodotti benzaldeide $\geq 99\%$, propionaldeide 97%, *p*-tolualdeide 97%, 4-etiniltoluene 97%, idrazina monoidrata 98%, tallio-ciclopentadiene 97% e sodiotetrafenilborato 99,5%.

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

Sono della ditta Janssen i reagenti *p*-anisaldeide 98% e acrilonitrile 98%, mentre il (R)- α -fellandrene ~50% è un prodotto Fluka.

3.2 Solventi

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

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

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

Diclorometano (CH₂Cl₂)

Il cloruro di metilene è stato anidrificato su P₂O₅ portandolo a riflusso per 5 ore, distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari al buio e in atmosfera di azoto.

Tetraidrofurano (THF)

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

Solventi deuterati

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

3.3 Strumentazione

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

Gli spettri NMR sono stati registrati utilizzando gli strumenti Bruker modello avance 300 del Dipartimento di Chimica. Per quanto riguarda i protoni e il ¹³C il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppianti del fosforo, ³¹P {¹H}, sono stati registrati impiegando come standard esterno una soluzione di acido ortofosforico, H₃PO₄, all'85% in acqua.

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

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

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

3.4 Preparazione dei leganti

3.4.1 Diazoalcani

I diazoalcani impiegati in questo lavoro di tesi sono riportati in Figura 12. Essi sono stati ottenuti per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO, seguendo metodologie riportate in letteratura.

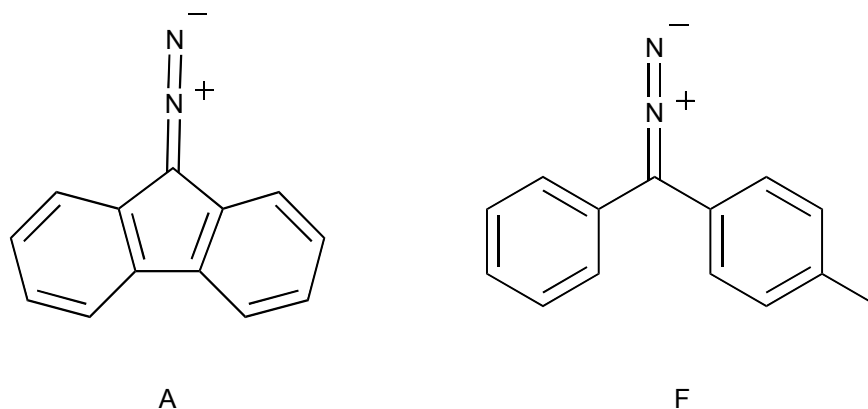
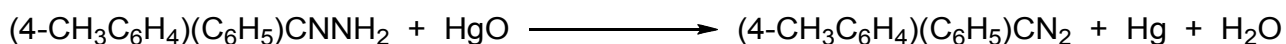


Figura 12. A) 9-diazofluorene; F) Fenil, *p*-tolyl-diazometano.

Fenil, p-tolyl-diazometano $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_2$

Il prodotto è stato ottenuto secondo la seguente reazione:

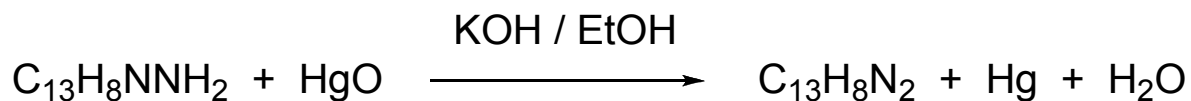


In un pallone ad un collo da 250 mL, vengono posti 0.025 mol di fenil, *p*-tolyl idrazone, 0.05 mol di HgO e 40 mL di etere di petrolio (40-60°C) e la miscela di reazione viene mantenuta in vigorosa agitazione per 6 ore. La soluzione viene filtrata al fine di eliminare il mercurio metallico e l'eventuale azina formatasi e poi evaporata a pressione ridotta fino a secchezza. Si ottiene un prodotto cristallino costituito da fenil, *p*-tolyl-diazoalcano che comincia a fondere quando viene raggiunta la temperatura ambiente. Questo prodotto è di difficile cristallizzazione ma è sufficientemente puro da poter essere usato come tale.

Resa >89%

9-diazofluorene $N_2C_{13}H_8$

Il composto viene ottenuto secondo la seguente reazione:



In un pallone ad un collo da 150 mL, munito di agitatore magnetico ed entrata e uscita N_2 vengono posti 10 g di fluorenilidrazone (0.052 mol), 20 g di HgO (0.093 mol), 40 mL di dietilere, 5 g di Na_2SO_4 anidro (0.04 mol) e 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo come catalizzatore.

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

Resa > 80%

3.4.2 Azine

Le azine impiegate in questo lavoro di tesi sono riportate in Figura 13. Sono state ottenute attraverso reazioni di condensazione tra i corrispondenti carbonili e idrazina, seguendo metodologie riportate in letteratura.

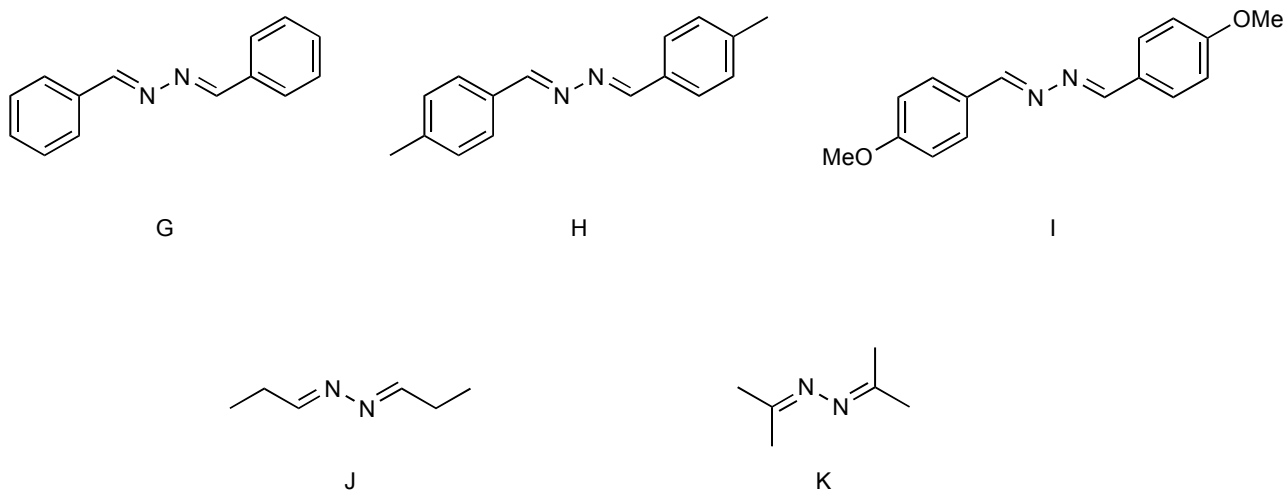
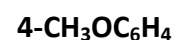
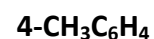
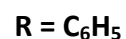


Figura 13. G) Benzaldeide azina; H) p-tolualdeide azina; I) p-anisaldehydealdeide; J) Propionaldeide azina; K) Acetone azina.

Azine aromatiche $R(H)C=N-N=C(H)R$



In un pallone a due colli munito di termometro e posto in un bagno a ghiaccio si inseriscono 94.23 mmol della apposita aldeide in 10 mL di EtOH. Sotto vigorosa agitazione e avendo cura che la temperatura della soluzione non superi mai i 35°C si aggiungono 47.12 mmol di idrazina monoidrata (rapporto 2:1). terminate le aggiunte si lascia la soluzione in agitazione a temperatura ambiente per un'ora. Successivamente si filtra su gooch il precipitato giallo ottenuto, lavando con pochi mL di EtOH.

Resa > 90%

Propionaldeide azina (C₂H₅)(H)C=N-N=C(H)(C₂H₅)

In un pallone a due colli munito di termometro e posto in un bagno a ghiaccio si inseriscono 6.21 mL di propionaldeide (86.10 mmol) in 10 mL di EtoH. Sotto vigorosa agitazione e avendo cura che la temperatura della soluzione non superi mai i 35°C si aggiungono 2.10 mL di idrazina monoidrata (43.04 mmol; rapporto 2:1). terminate le aggiunte si lascia la soluzione in agitazione a temperatura ambiente per un'ora. Successivamente si effettua una distillazione frazionata sotto vuoto per separare l'azina pura.

Resa > 80%

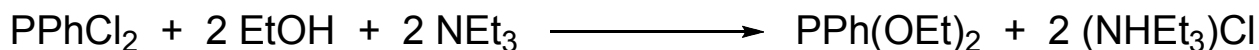
Acetone azina (CH₃)₂C=N-N=C(CH₃)₂

In un pallone a due colli munito di termometro e posto in un bagno a ghiaccio si inseriscono 36.70 mL di acetone (500 mmol) in 10 mL di EtoH. Sotto vigorosa agitazione e avendo cura che la temperatura della soluzione non superi mai i 35°C si inseriscono 12.73 mL di idrazina monoidrata (262 mmol; rapporto 2:1). Terminata l'aggiunta di lascia la soluzione sotto agitazione per 15 minuti, dopo di che si aggiungono 10 g di KOH in gocce sempre sotto vigorosa agitazione. Il sovrantante viene quindi prelevato e posto in un pallone a cui si aggiungono altri 5 g di KOH (gocce). Si lascia la miscela a riposo per 30 minuti. Successivamente si elimina su gooch il KOH. Si ripete il trattamento del prodotto con KOH per altre due volte. Infine si distilla frazionatamente il liquido ottenuto.

Resa > 80%

3.4.3 Fenildietossi fosfina PPh(OEt)₂

Le fenildietossi fosfina è stata preparata seguendo la metodologia descritta da Rabinowitz e Pellon²² secondo la seguente reazione:



La sintesi viene condotta in un pallone da tre litri a quattro colli munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore entrata e uscita di azoto, nel quale si pongono 210 mL (3.60 mol) di NEt₃ e 1.5 L di esano anidro. Mantenendo la temperatura al di sotto di 10°C con un bagno di acetone raffreddato con azoto liquido, si aggiungono goccia a goccia, sotto energica agitazione, 210 mL (1.50 mol) di PPhCl₂. Si nota, fin da subito, la formazione di un solido bianco, dovuta alla precipitazione del sale d'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 esano. La soluzione e gli estratti vengono prima distillati frazionatamente su colonna Vigreux a pressione atmosferica fino all'esaurimento dell'esano e, successivamente, di 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 buona purezza.

Resa > 80%

3.5 Preparazione dei precursori

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

$\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$

Per la sintesi di questo precursore è stata seguita una procedura riportata in letteratura²³.

In un pallone a un collo da 250 mL, munito di apparato di distillazione Soxlet, condensatore a bolle ed uscita vuoto azoto, vengono posti 100 mL di THF.

Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, si porta la miscela di reazione alla temperatura di riflusso per 9 ore, procedendo così all'estrazione dei 10 g di FeCl_2 posti nell'apparato Soxlet. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente. Successivamente si pone la soluzione in freezer per una notte, al termine della quale si osserva la separazione di un precipitato beige che viene filtrato su gooch e lavato con tre aliquote da 2 mL di etanolo. Il solido così ottenuto, viene seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 90\%$

FeCl(η^5 -C₅H₅)(dppe)

Per la sintesi di questo precursore è stata seguita una procedura riportata in letteratura²⁴.

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di condensatore a bolle ed uscita vuoto azoto, vengono posti 0.50 g di FeCl₂(THF)₂ (1.85 mmol) e 0.81 g di difenilfosfina etano (dppe) (2.03 mmol; rapporto 1:1.1). Vengono quindi aggiunti 30 mL di benzene sotto vigorosa agitazione.

Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto la miscela di reazione viene portata a riflusso per 3 ore. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente e si osserva la precipitazione di un solido bianco. Successivamente si aggiungono alla soluzione 0.50 g di Ti(η^5 -C₅H₅) (1.85 mmol; rapporto 1:1), osservando un'istantanea variazione nel colore della soluzione. Si lascia la soluzione sotto agitazione a temperatura ambiente per 1/2 ora. una volta conclusa la reazione si trasferisce la soluzione ottenuta in un pallone a due colli facendo però passare la soluzione attraverso una colonnina di cellulosa in modo da eliminar il TiCl formatosi come sottoprodotto di reazione.

Si tira a secco la soluzione e si recupera il solido nero con 5 mL di etanolo. La soluzione viene quindi conservata in freezer per una notte, al termine della quale si filtra il prodotto su gooch e si lava con etanolo. Il solido così ottenuto viene seccato sotto vuoto e successivamente ricristallizzato da cloroformio/etere etilico.

Resa \geq 60%

FeCl(η^5 -C₅H₅)(dppp)

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di condensatore a bolle ed uscita vuoto azoto, vengono posti 0.50 g di FeCl₂(THF)₂ (1.85 mmol) e 0.84 g di difenilfosfinopropano (dppp) (2.03 mmol; rapporto 1:1.1). Vengono quindi aggiunti 30 mL di benzene sotto vigorosa agitazione.

Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto la miscela di reazione viene portata a riflusso per 3 ore. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente e si osserva la precipitazione di un solido bianco. Successivamente si aggiungono alla soluzione 0.50 g di Tl(η^5 -C₅H₅) (1.85 mmol; rapporto 1:1), osservando un'istantanea variazione nel colore della soluzione. Si lascia la soluzione sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 ora. una volta conclusa la reazione si trasferisce la soluzione ottenuta in un pallone a due colli facendo però passare la soluzione attraverso una colonnina di cellulosa in modo da eliminar il TlCl formatosi come sottoprodotto di reazione.

Si tira a secco la soluzione e si recupera il solido nero con 5 mL di etanolo. La soluzione viene quindi conservata in freezer per una notte, al termine della quale si filtra il prodotto su gooch e si lava con etanolo. Il solido così ottenuto viene seccato sotto vuoto e successivamente ricristallizzato da cloroformio/etere etilico.

Resa \geq 50%

Ru₂Cl₂(μ -Cl)₂(η^6 -*p*-cymene)₂

Per la sintesi di questo precursore è stata seguita una procedura riportata in letteratura²².

In un pallone a tre colli da 500 mL, munito di condensatore a bolle ed uscita vuoto azoto, vengono posti 3g di RuCl₃·3H₂O (11.47 mmol). Vengono quindi aggiunti 150 mL di etanolo sotto vigorosa agitazione.

Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, si aggiungono alla soluzione 15 mL di α -fellandrene (91.76 mmol; rapporto 1:8). La miscela di reazione viene quindi portata a riflusso per 9 ore. Si lascia raffreddare la soluzione a temperatura ambiente. Successivamente si pone la soluzione in freezer per una notte, al termine della quale si osserva la separazione di un precipitato rosso mattone che viene filtrato su gooch e lavato con etanolo. Il solido così ottenuto, viene seccato sotto vuoto.

Resa \geq 90%

$\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{L}$

L = [PPh(OEt)₂]

[P(OEt)₃]

[P(OMe)₃]

Per la sintesi di questo precursore è stata seguita una procedura riportata in letteratura²².

In un pallone a tre colli da 50 mL, munito di uscita vuoto azoto e contenente una soluzione di $\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})_2$ (0.50 g; 0.82 mmol) in diclorometano (10 mL), vengono aggiunti 4.90 mmol (rapporto 1:6) dell'apposita fosfina sotto vigorosa agitazione. Dopo aver effettuato tre cicli vuoto/azoto, la soluzione viene lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 3 ore.

La soluzione viene quindi portata a secchezza per evaporazione del solvente a pressione ridotta. Si aggiungono sotto agitazione 10 mL di n-esano all'olio ottenuto osservando la lenta formazione di un solido rosso. Il prodotto ottenuto viene lavato con n-esano per eliminare l'eccesso di fosfina, filtrato ed essiccato sottovuoto.

Resa $\geq 90\%$

3.6 Sintesi nuovi complessi



1a



In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.30 g (0.54 mmol) di $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$, 0.37 g di NaBPh_4 (1.08 mol; rapporto 1:2), 0.34 g di fenil, *p*-tolyl-diazometano (1.62 mmol; rapporto 1:3), 5 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido verde che viene filtrato su gooch e cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa \geq 65%



1b



In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.30 g (0.54 mmol) di $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$, 0.37 g di NaBPh_4 (1.08 mol; rapporto 1:2), 0.31 g di 9-diazofluorene (1.62 mmol; rapporto 1:3), 5 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido verde ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa: 85%



In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.17 g (0.30 mmol) di $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppp})$, 0.20 g di NaBPh_4 (0.60 mol; rapporto 1:2), 0.17 g di 9-diazofluorene (0.90 mmol; rapporto 1:3), 5 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido verde ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa \geq 45%

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.03 g (0.05 mmol) di $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$, 0.04 g di NaBPh_4 (0.11 mol; rapporto 1:2), 5 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido beige ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

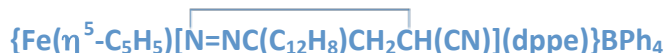
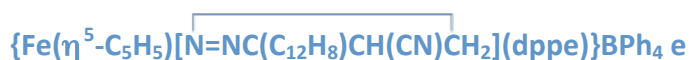
Resa \geq 45%



4

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g (0.10 mmol) di $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolyl})](\text{dppe})\}\text{BPh}_4$, 0.02 mL di CH_2CHCN (0.29 mmol; rapporto 1:3) e 6 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido arancione ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa \geq 65%



5

In un pallone tre a colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g (0.10 mmol) di $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)(\text{dppe})]\text{BPh}_4$, 0.02 mL di CH_2CHCN (0.29 mmol; rapporto 1:3), 5 mL di etanolo e 10 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido arancione scuro ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

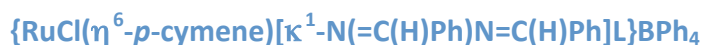
Resa: 70%



6

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g (0.10 mmol) di $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolyl})](\text{dppe})\}\text{BPh}_4$, 0.07 mL di $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ (0.58 mmol; rapporto 1:6) e 7 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido verde ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa \geq 75%



7

L = P(OMe)₃, 7aP(OEt)₃, 7bPPh(OEt)₂, 7c

In un pallone tre a colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g di RuCl₂(η⁶-*p*-cymene)L, rapporto 1:4 mol di (C₆H₅)(H)C=N-N=C(H)(C₆H₅), rapporto 1:2 mol di NaBPh₄ e 5 mL di etanolo. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto viene trattato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

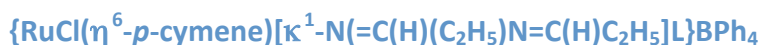
Resa > 50%



8

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g (0.21 mmol) di RuCl₂(η⁶-*p*-cymene)[P(OEt)₃], 0.23 g di (4-CH₃OC₆H₄)(H)C=N-N=C(H)(4-CH₃OC₆H₄) (0.85 mol; rapporto 1:4), 0.14 g di NaBPh₄ (0.42 mol; rapporto 1:2), 5 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta. Per eliminare l'azina in eccesso si aggiungono nel pallone 15 mL di EtOH lasciando ad agitare per qualche minuto, dopo di che si filtra su gooch. Si recupera il liquido trasferendolo in un pallone a due colli. Si evapora il solvente a pressione ridotta e il solido ottenuto viene recuperato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch e il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa ≥ 25%



9

L = P(OMe)₃, 9aP(OEt)₃, 9b

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g (0.21 mmol) di RuCl₂(η⁶-*p*-cymene)[P(OMe)₃], 0.52 mL di (C₂H₅)(H)C=N-N=C(H)(C₂H₅) (4.65 mol; rapporto 1:20), 0.16 g di NaBPh₄ (0.47 mol; rapporto 1:2), 5 mL di etanolo e 5 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Poiché si forma un olio si elimina il sovranatante e si fa scoppiare l'olio a pressione ridotta. Il prodotto viene cristallizzato da diclorometano e etanolo ottenendo un solido di colore giallo-arancio che viene filtrato e seccato sotto vuoto.

Resa ≥ 60%



10

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g (0.21 mmol) di RuCl₂(η⁶-*p*-cymene)[P(OMe)₃], 0.22 g di (4-CH₃C₆H₄)(H)C=N-N=C(H)(4-CH₃C₆H₄) (0.93 mol; rapporto 1:4), 0.16 g di NaBPh₄ (0.47 mol; rapporto 1:2), 5 mL di etanolo e 10 mL di diclorometano. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 48 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto viene trattato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch il prodotto ottenuto che viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa: 75%

L = P(OMe)₃, 11aP(OEt)₃, 11b

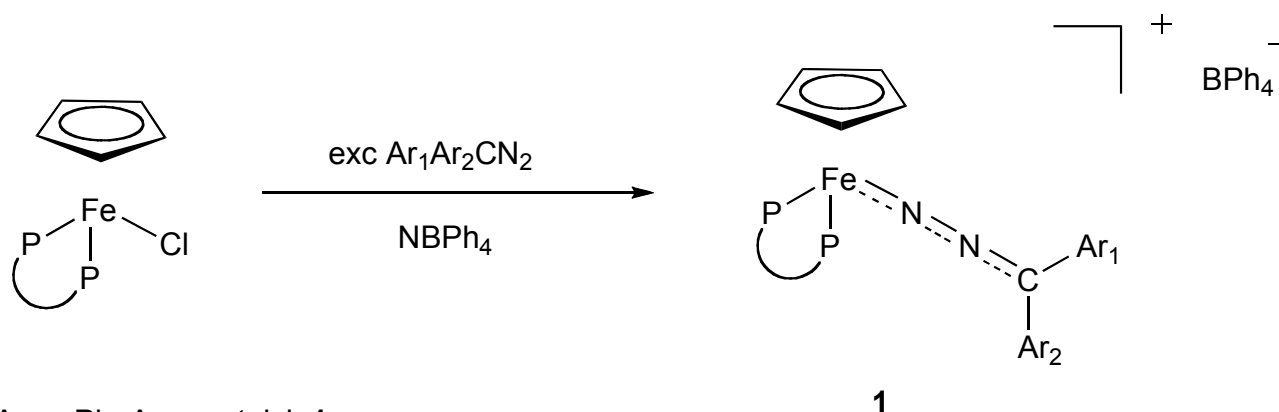
In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata e uscita di azoto e tappo forabile, vengono posti 0.10 g di RuCl₂(η⁶-*p*-cymene)L, 0.10 mL di (CH₃)₂C=N-N=C(CH₃)₂ (0.93 mol; rapporto 1:4), 0.16 g di NaBPh₄ (0.47 mol; rapporto 1:2) e 3 mL di etanolo. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e il solido ottenuto viene trattato con 1 mL di etanolo. Si filtra quindi su gooch il solido ottenuto che viene cristallizzato da diclorometano e etanolo.

Resa ≥ 75%

RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Preparazione diazoalcano complessi

Diazoalcano complessi di ferro del tipo $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{dppe})]\text{BPh}_4$ **1** sono stati preparati trattando il cloro complesso $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ con un eccesso dell'appropriato diazoalcano in presenza di NaBPh_4 , come mostrato nello Schema 5.



$\text{Ar}_1 = \text{Ph}$, $\text{Ar}_2 = p\text{-tolyl}$; **1a**

$\text{Ar}_1, \text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$; **1b**

P-P = dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano

Schema 5. Formazione diazoalcano complessi di ferro

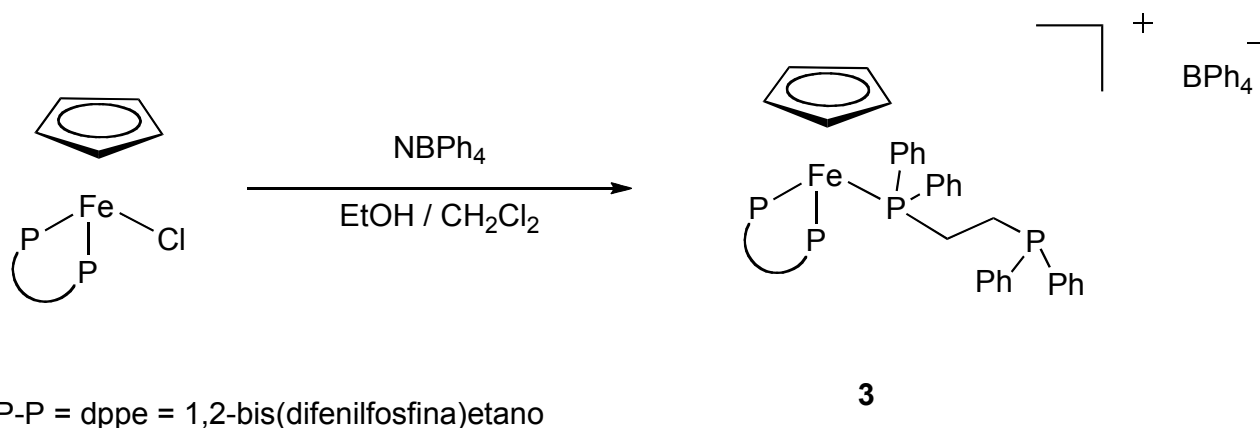
La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro nel complesso precursore e successiva formazione dei diazoalcano complessi **1** che sono stati isolati, con buone rese, allo stato solido come sali di tetrafenilborato e successivamente caratterizzati.

Importante per il successo della sintesi è la presenza in soluzione del sale NaBPh_4 il quale, labilizzando il legante cloruro, favorisce la formazione del diazocomplesso.

La sintesi è stata provata con diversi diazoalcani sia monosostituiti, come l'etildiazoacetato $\text{N}_2\text{C}(\text{H})\text{COOEt}$, che disostituiti, del tipo $\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2$, con vari gruppi Ar_1 e Ar_2 . Tuttavia solo due dei complessi di cui si è provata la sintesi sono risultati stabili e di facile isolamento, ovvero i composti preparati usando il fenil, *p*-tolyl-diazometano [$\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})p\text{-tolyl}$] e il 9-diazofluorene ($\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8$) come leganti. Con gli altri diazoalcani, invece, non siamo riusciti a isolare dei complessi stabili.

È sorprendente osservare come la reazione tra il cloro complesso $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ e il difenildiazoalcano, Ph_2CN_2 , non abbia portato alla formazione del corrispondente complesso. Si separa invece un prodotto beige in minori o maggiori quantità, a seconda delle condizioni sperimentali, che è stato identificato come il difosfino complesso $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})(\kappa^1\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BPh}_4$ **3**. Questo nuovo complesso è caratterizzato dal fatto di avere una fosfina chelata e una che coordina κ^1 , con un "dente" che rimane libero. È probabile che questo inatteso risultato sia dovuto a delle reazioni di decomposizione che portano a uno scambio di fosfine tra molecole diverse.

Il medesimo complesso si forma anche trattando il cloro complesso $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ in soluzione di alcool e diclorometano con NaBPh_4 , come mostrato nello Schema 6.



Schema 6. Formazione del difosfino complesso $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})(\kappa^1\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BPh}_4$.

Probabilmente la presenza di NaBPh_4 labilizza il legante cloruro che porta però alla formazione di un complesso instabile che tende a scambiare la fosfina con altre molecole, portando così alla formazione di un complesso particolarmente stabile in quelle condizioni, ovvero il composto **3**.

Il medesimo risultato si ottiene anche nelle reazioni tra il complesso di $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ con altri diazoalcani come l'etildiazoacetato o l'acil, fenil diazoalcano. È quindi ovvio dedurre che l'influenza del sostituente sul diazoalcano sia cruciale nella stabilizzazione dei relativi complessi di ferro. Infatti solo con i sostituenti fenil e *p*-tolyl, in un caso, e con il fluorene nell'altro si ottengono i diazoalcano complessi **1** e **2** stabili e isolabili. Con tutti gli altri sostituenti che abbiamo provato o si formava il complesso fosfinico **3** oppure prodotti di decomposizione che non sono stati identificati. In nessuna condizione siamo comunque riusciti ad ottenere questi diazoalcano derivati.

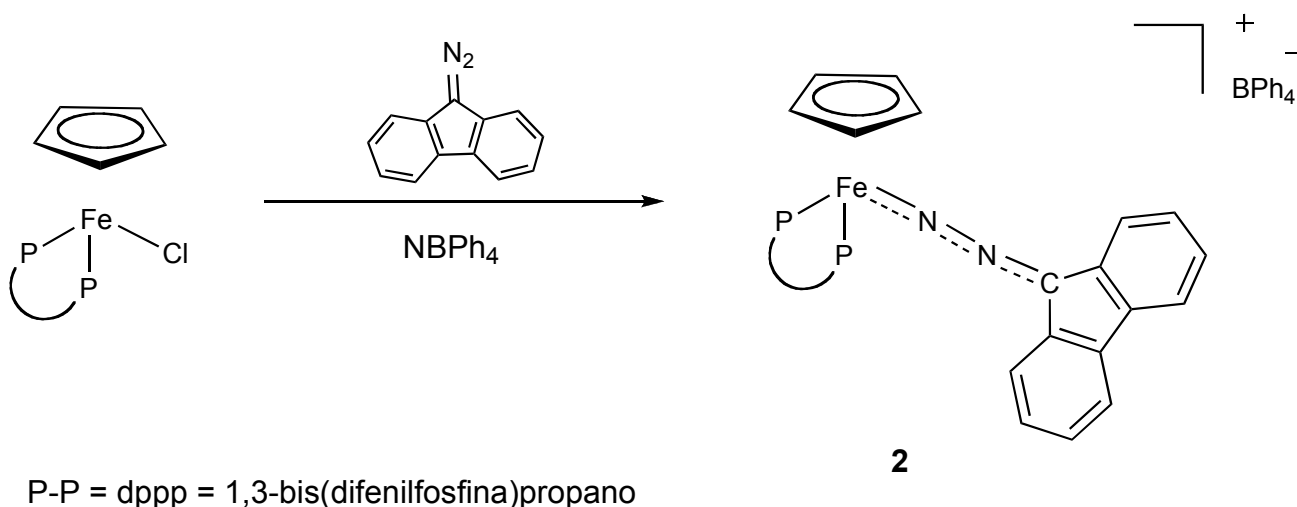
La preparazione di diazoalcano complessi di ferro con la difenilfosfinoetano, dppe, che tra l'altro risultano i primi esempi per questo metallo, ci ha spinto ad estendere il lavoro anche ad altre fosfine sia monodentate, come la PPh_3 , P(OR)_3 e PPh(OEt)_3 , che bidentate come la $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) e la $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppp) per verificare se anche queste fosfine erano in grado di stabilizzare i diazoalcano complessi e, nel caso positivo, quale nuova influenza avrebbero esercitato sulla proprietà dei complessi.

Per far questo però abbiamo prima dovuto affrontare il problema della preparazione dei complessi *half-sandwich* precursori $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2$ (L = fosfina) perché, a parte quello con la dppe, nessun'altro complesso era descritto in letteratura.

Dopo vari tentativi, gli unici cloro complessi che siamo riusciti a sintetizzare sono stati $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{PPh(OEt)}_2]_2$ e $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppp})$ che abbiamo usato come precursori per la sintesi dei diazoalcano complessi.

I risultati mostrano però che il complesso con la fenildietossi fosfina $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{PPh(OEt)}_2]_2$ non reagisce a temperatura ambiente con nessun diazoalcano $\text{N}_2\text{CAR}_1\text{Ar}_2$ e il cloro complesso precursore si recupera inalterato dopo 48 ore di reazione.

Abbiamo trattato anche il complesso $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppp})$ con un eccesso del diazoalcano $\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8$ e osservato che la reazione procede con la sostituzione del legante cloruro e formazione del diazoalcano complesso $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)(\text{dppp})\text{BPh}_4$ **2** che è stato isolato e caratterizzato (Schema 7).



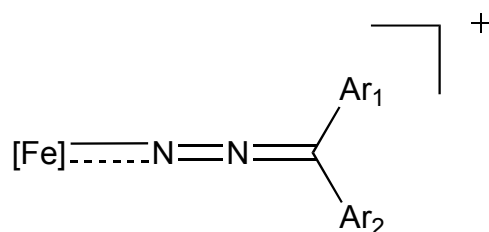
Schema 7. Formazione del diazoalcano complesso $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)(\text{dppp})\text{BPh}_4$ **2**.

Anche con la dppp, come con la dppe, la reazione procede per dare il diazoalcano complesso evidenziando quindi che le fosfine bidentate sono in grado di stabilizzare diazoalcano complessi di ferro.

I nuovi diazoalcano complessi $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{dppe})]\text{BPh}_4$ **1** e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8)(\text{dppp})]\text{BPh}_4$ **2** sono stati isolati come solidi di colore verde scuro stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1.

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

In particolare, lo spettro IR mostra una banda di media intensità a $1877\text{-}1899\text{ cm}^{-1}$ attribuita a $\nu_{\text{N}=\text{C}}$ del diazoalcano coordinato. Il valore di questa banda, confrontato con i valori riportati in letteratura per altri diazoalcano complessi la cui struttura molecolare è stata determinata mediante diffrazione dei raggi X, suggerisce una coordinazione lineare del legante $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2$.



Lo spettro NMR protonico conferma la presenza di questo legante mostrando i segnali caratteristici dei sostituenti, in particolare un singoletto a 2.40 ppm per il gruppo *p*-tolyllico del composto **1** e un multipletto tra 8.10 e 7.30 ppm per il sostituito fluorenilico nei complessi **1** e **2**.

Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dei leganti ancillari quali il ciclopentadiene (singoletto a 4.67 e 4.88 ppm) e la fosfina dppe, mentre lo spettro del fosforo mostra un singoletto a 92.8-92.7 ppm (**1**) e a 48.87 ppm (**2**) in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro NMR protonico del complesso $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})(\kappa^1\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BPh}_4$ **3** mostra, accanto al singoletto a 4.47 ppm del legante $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, tre multipletti attribuibili a gruppi metilenici della fosfina i quali, dal valore della loro integrazione, indicano la presenza di almeno due fosfine. Lo spettro NMR del ^{31}P è molto caratteristico e può essere simulato usando un modello del tipo A_2BC (Figura 14) con due fosfine magneticamente equivalenti tra loro e diverse dalle altre due.

I valori del *chemical shift* e delle costanti di accoppiamento sono inoltre in accordo con il modello in cui tre fosfine sono coordinate al metallo ed una libera, esattamente come ci si aspetta da una struttura del tipo del composto **3**.

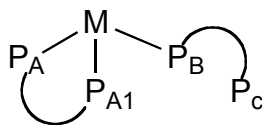
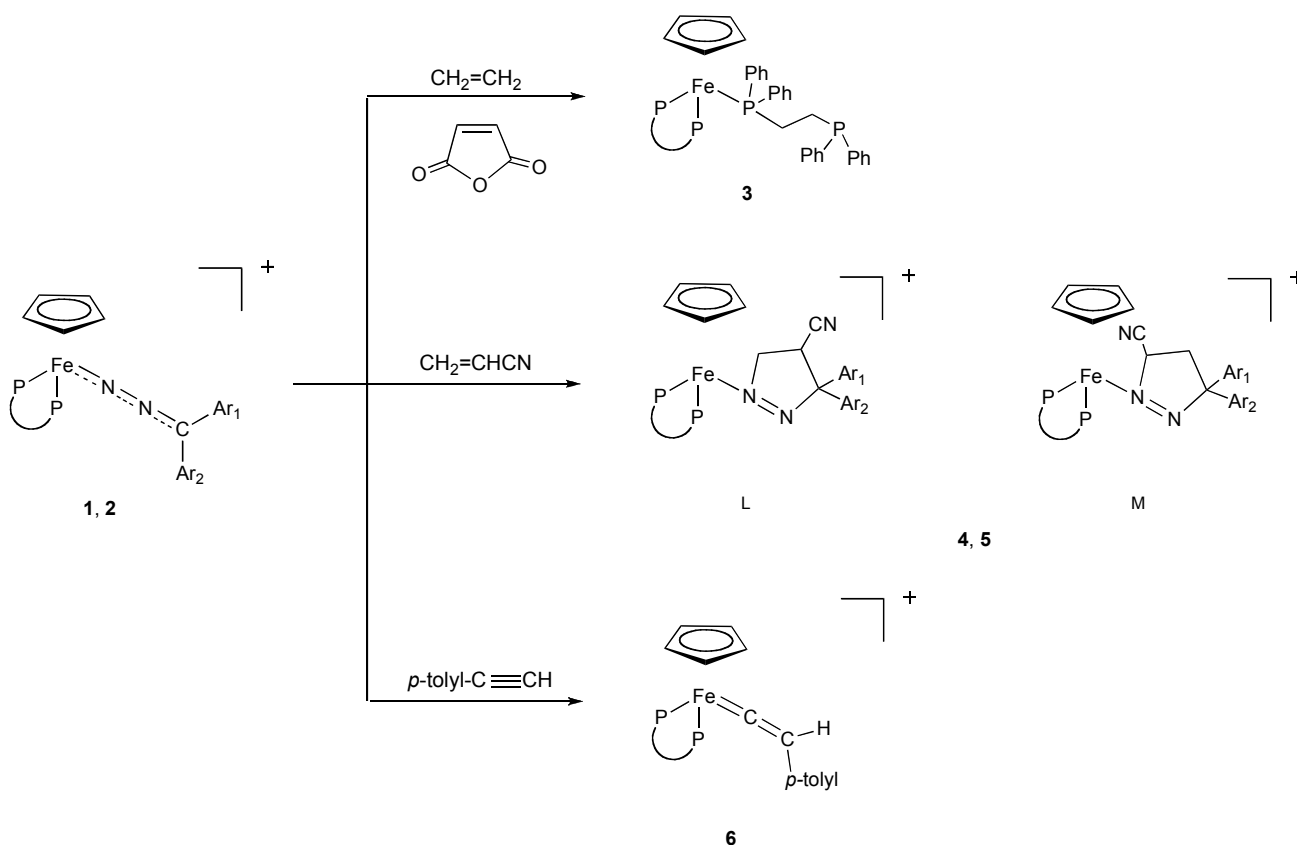


Figura 14. Modello del tipo A_2BC usato per simulare lo spettro NMR^{31P} del composto **3**.

4.2 Reattività dei diazoalcano complessi

Dei complessi $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(N_2CAR_1Ar_2)(dppe)]BPh_4$ abbiamo iniziato a studiare la reattività rivolgendoci innanzitutto all'attenzione agli alcheni e agli alchini per verificare se una reazione di cicloaddizione dipolare [3+2] poteva avere luogo. I risultati ottenuti sono sintetizzati nello Schema 8.



Schema 8. Risultati reazioni di cicloaddizione dipolare [3+2].

Trattando i complessi **1** con etilene in condizioni blande (1 atm, 25°C) si osserva un cambiamento di colore della soluzione dalla quale abbiamo separato come solido dopo 24 ore il difosfino complesso $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})(\kappa^1\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BPh}_4$ **3** con bassa resa. L'etilene non reagisce quindi né direttamente con il complesso per dare una reazione di sostituzione portando ad un η^2 -etilene derivato né con il diazoalcano coordinato.

Una qualche reazione deve comunque avvenire, forse di decomposizione dello stesso complesso **1** con conseguente formazione della conosciuta specie **3**.

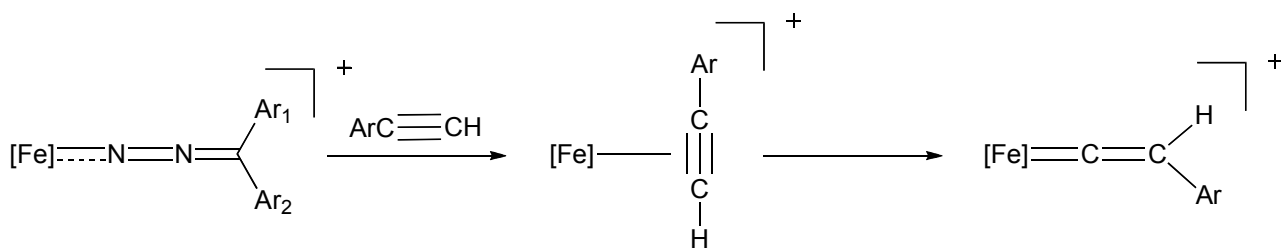
Anche gli altri alcheni usati che contenevano gruppi sia elettron-donatori, come $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$ (propilene), che gruppi elettron-attrattori, come $\overline{\text{CH}=\text{CHCO}(\text{O})\text{CO}}$ (anidride maleica), non reagiscono con i diazoalcano complessi, ma portano alla formazione della specie **3**. Questi risultati sono un po' inaspettati perché i corrispondenti complessi di rutenio $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ (L = fosfiti) reagiscono ad esempio con etilene per dare 3H-pirazolo derivati $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)-(\kappa^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2})\text{L}]\text{BPh}_4$ attraverso una reazione di ciclo addizione dipolare [3+2]. Questo diverso comportamento potrebbe dipendere dalla diversa natura del metallo centrale o dai leganti di supporto che implicano una fosfina bidentata con il ferro, mentre una trifenilfosfina e un fosfito sono presenti sul rutenio.

Abbiamo allora studiato la reazione dei complessi **1** con un alchene contenente un fortissimo gruppo elettron-attrattore e di limitato ingombro sterico come l'acrilonitrile, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$.

In questo caso la reazione procede e porta ad un composto di colore giallo-arancio che abbiamo caratterizzato come un 3H-pirazolo complesso, presente però come una miscela di due isomeri di probabile formula $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2}]\text{L}\}\text{BPh}_4$ e $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})}]\text{L}\}\text{BPh}_4$ **4, 5**.

La sintesi procede attraverso una reazione di ciclo addizione dipolare [3+2] portando alla formazione di un 3H-pirazolo che rimane coordinato al metallo centrale. Poiché la reazione di addizione dell'acrilonitrile può avvenire in due diversi modi, la formazione, in rapporto quasi uguale, dei due isomeri L e M suggerisce che entrambe le posizioni sono favorite per la ciclizzazione.

Anche gli alchini terminali $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ reagiscono con i diazoalcani complessi **1, 2** per dare i corrispondenti complessi $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ar}]\text{L}\}\text{BPh}_4$ **6** che sono stati isolati e caratterizzati. La reazione in questo caso procede con la sostituzione del diazoalcano con l'alchino che probabilmente coordina inizialmente π (Schema 9).



Schema 9. Percorso di reazione ipotizzato.

La facile tautomerizzazione dei π -alchini sul centro metallico porta al vinilidene complesso **6** come prodotto finale.

L'insieme di questi risultati evidenzia una reattività piuttosto varia per i diazoalcano complessi di ferro che va dalla reazione di ciclo addizione con un alchene attivato come l'acrilonitrile per dare 3H-pirazolo complessi **4**, **5** alla reazione di sostituzione con alchini terminali che porta a complessi vinilidenici **6**.

I nuovi complessi **3**, **4**, **5**, **6** sono stati tutti isolati allo stato solido e caratterizzati secondo le tecniche standard.

In particolare abbiamo ottenuto dei buoni valori di analisi elementare e i dati IR e NMR confermano la formulazione proposta.

Lo spettro IR dei 3H-pirazolo complessi $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2](\text{dppe})\}\text{BPh}_4$ e $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})](\text{dppe})\}\text{BPh}_4$ **4**, **5** mostra una banda di media intensità a 2213-2207 cm^{-1} attribuita a ν_{CN} del gruppo nitrilico del legante pirazolico. La presenza di tale eterociclo è poi confermata dallo spettro NMR protonico che mostra, accanto ai segnali dei sostituenti Ar_1 e Ar_2 del carbonio C3 del pirazolo, due multipletti intorno a 2.52 ppm e 2.05 ppm (**4**) e 2.42 ppm e 2.10 ppm (**5**) dovuti agli idrogeni $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})$ dell'anello. Il fatto che nello spettro ^1H NMR siano individuabili due multipletti per gli stessi idrogeni è una dimostrazione della presenza di due isomeri dovuta ai due diversi leganti pirazolici che si formano durante la reazione. La contemporanea presenza delle due specie viene inoltre confermata dalla comparsa nello spettro di due singoletti per il legante ciclopentadienilico e di due singoletti nello spettro NMR del ^{31}P come osservabile nella Tabella 3. L'insieme di questi dati, unito al comportamento del prodotto come un elettrolita 1:1 in soluzione, convalida la formazione proposta.

Lo spettro IR del complesso vinilidenico $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[=\text{C}=\text{C}(\text{H})(p\text{-tolyl})](\text{dppe})\}\text{BPh}_4$ **6** mostra una banda di media intensità a 1635 cm^{-1} attribuita a $\nu_{\text{Fe}=\text{C}=\text{C}}$ del legante vinilidenico. La sua presenza è inoltre confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un tripletto a 5.46 ppm caratteristico del CH vinilidenico. Ulteriormente, nello spettro NMR del ^{13}C appare un tripletto a 365.86 ppm ($J_{\text{CP}} = 33.97\text{ Hz}$) attribuito alla risonanza del carbonio carbenico $=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$. Tale segnale è inoltre correlato in un esperimento HMBC con il tripletto a 5.46 ppm del CH vinilidenico in accordo con la formulazione proposta. Nello spettro NMR protonico del complesso **6** appaiono anche i segnali dei leganti ancillari quali il ciclopentadienile, la dppe e l'anione BPh_4 accanto al singoletto a 2.44 ppm del sostituente metilico del *p*-tolyle.

Nello spettro NMR del ^{13}C invece, accanto ai segnali dei leganti si osserva un singoletto a 129.53 ppm che è correlato in un esperimento HMQC con il tripletto dell'idrogeno vinilidenico $=\text{C}(\text{H})$ a 5.46 ppm ed è attribuito al segnale del carbonio C_β del vinilidene in perfetto accordo con la formulazione proposta.

4.3 Azine complessi.

I risultati ottenuti con il frammento $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]^+$ che risulta in grado di stabilizzare diazoalcano complessi, ci hanno spinto a studiare la reattività del cloro complesso precursore $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ con azine, una classe di composti per certi aspetti strettamente legate ai diazoalcani.

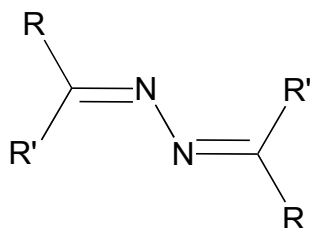
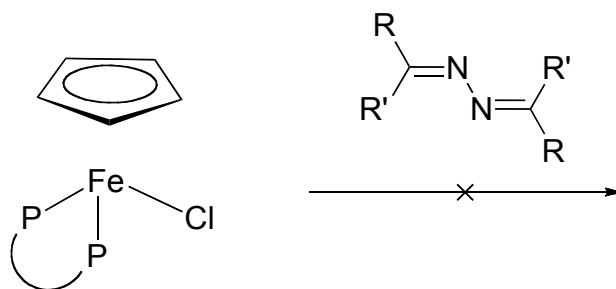


Figura 15. Struttura generale di un'azina simmetrica.

Sfortunatamente i cloro complessi $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ non reagiscono nelle condizioni sperimentali provate con azine e il prodotto di partenza può essere recuperato inalterato dopo 48 ore di reazione (Schema 10).

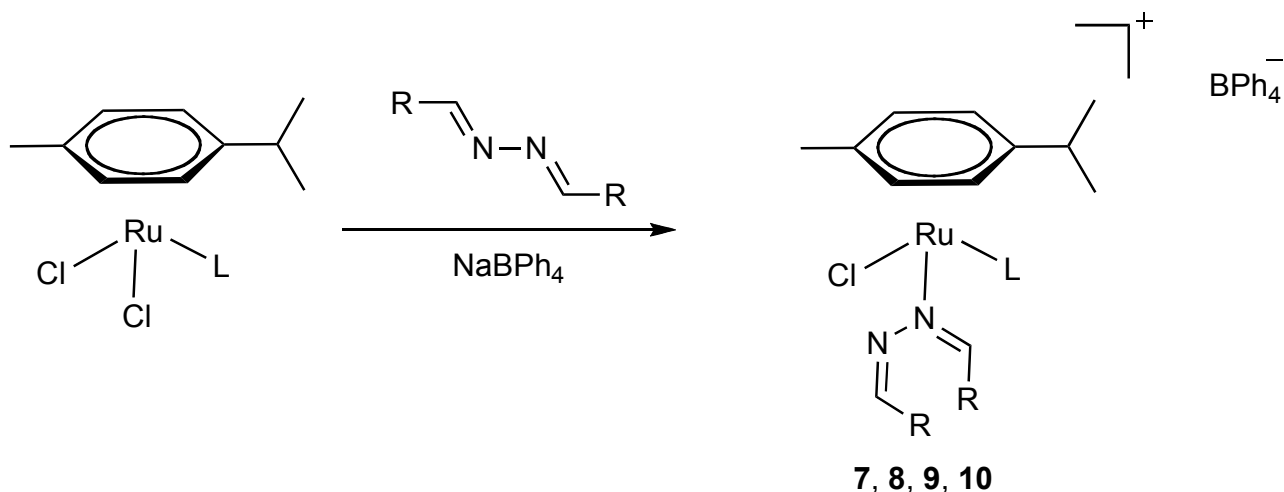


Schema 10. Reattività di cloro complessi $\text{FeCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})$ con azine.

Abbiamo allora pensato di provare la reazione con azina con altri complessi *half-sandwich*, in particolare dei complessi *p*-cymeni di rutenio $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})\text{L}$ (L = fosfiti).

La scelta di questo precursore è basata sulle sue ben note proprietà, estesamente studiate dal gruppo si ricerca, sulla stabilizzazione non solo di diazoloacano complessi, ma anche di altri tipi di leganti azotati.

Il precursore provato inizialmente è stato il dicloro-fosfito $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})\text{L}$ il quale reagisce velocemente con azina in presenza di NaBPh_4 per dare l'azina-complesso $\{\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cymene})[\kappa^1\text{-N}(\text{C}(\text{H})\text{R})\text{N}(\text{C}(\text{H})\text{R})\text{L}]\text{BPh}_4$ [L = $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{P}(\text{OEt})_3$; $\text{PPh}(\text{OEt})_2$] **7**, **8**, **9**, **10** che è stato isolato con buone rese e caratterizzato (Schema 11).



L = $\text{P}(\text{OMe})_3$; $\text{P}(\text{OEt})_3$; $\text{PPh}(\text{OEt})_2$
 R = Ph, **7**; 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, **8**; C_2H_5 , **9**; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, **10**

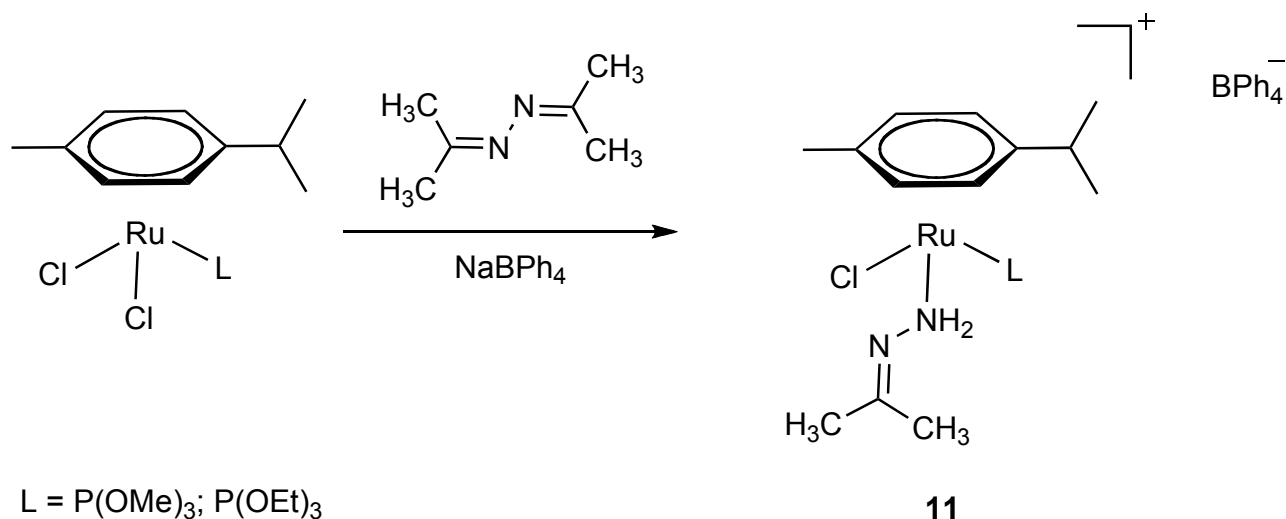
Schema 11. Reattività di dicloro-fosfito $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})\text{L}$ complessi con aldazine.

La reazione procede con la sostituzione di un legante cloruro e formazione dell'azina-complesso la quale risulta coordinata κ^1 attraverso uno dei due atomi di azoto.

Abbiamo provato la reazione con diversi fosfiti e con diverse aldazine, azine ottenute dalle reazioni di aldeidi con idrazina, e in tutti i casi abbiamo recuperato le azine-complessi **7**, **8**, **9**, **10** che risultano stabili e facilmente caratterizzabili.

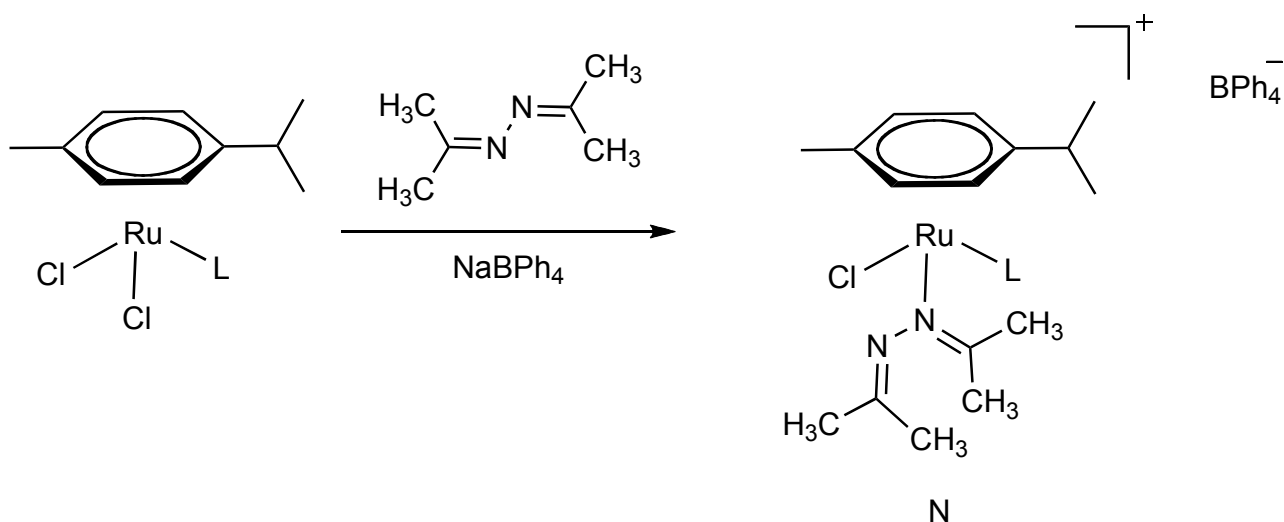
Questi risultati ci hanno spinto a provare la reazione anche con chetazine come ad esempio l'acetone azina $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Sorprendentemente, la reazione del dicloro complesso $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{L}$ con acetone azina procede in diclorometano-alcool come solvente con il cambiamento di colore della soluzione e separazione di un solido giallo che è stato identificato come l'idrazone complesso $\{\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})[\text{NH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{L}\}\text{BPh}_4^-$ **11** (Schema 12).



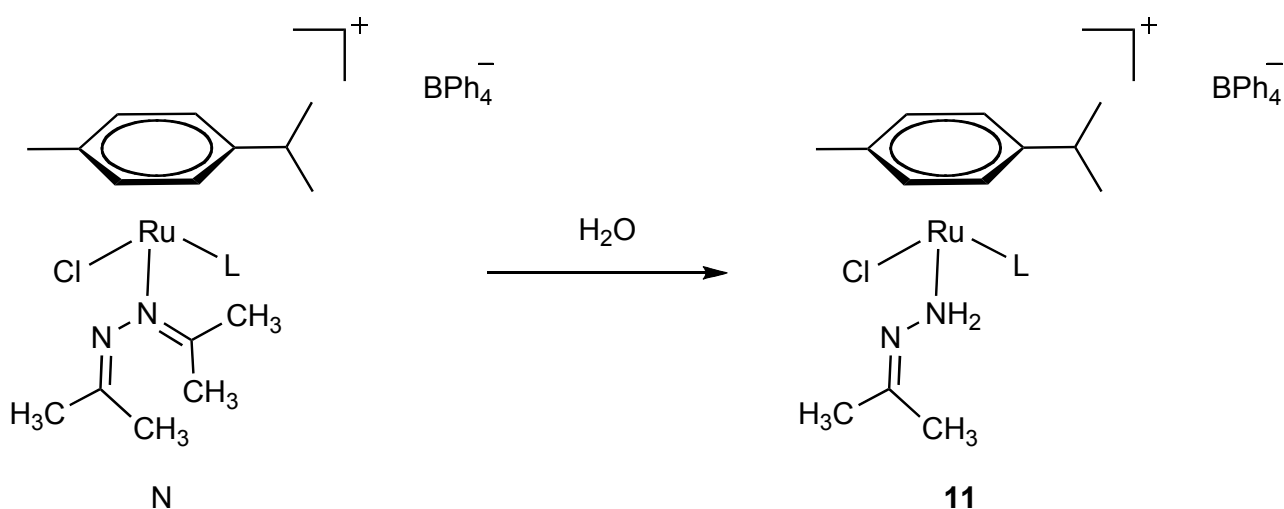
Schema 12. Reattività di dicloro-fosfito $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{L}$ complessi con acetoneazina.

La formazione dell'idrazone complesso è piuttosto inaspettata, ma potrebbe essere spiegata attraverso una iniziale coordinazione dell'azina al rutenio attraverso uno dei due atomi di azoto, come mostrato nello Schema 13.



Schema 13. Percorso di reazione tra dicloro-fosfito $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})\text{L}$ complessi e acetoneazina: formazione dell'intermedio N.

L'azina complesso formatasi (N) è probabilmente instabile, soprattutto verso la reazione di idrolisi, e può reagire anche con le tracce di acqua presenti nell'etanolo portando alla formazione dell'idrazone, che rimane coordinato, e liberando acetone (Schema 14).



Schema 14. Percorso di reazione tra dicloro-fosfito $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-p-cymene})\text{L}$ complessi e acetoneazina: decomposizione dell'intermedio ad idrazone complesso e acetone.

La chetazina mostra quindi un diverso comportamento rispetto alle aldazine che invece formano complessi stabili e isolabili con il frammento $\{\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cymene})\text{L}\}^+$. Le chetazine vengono idrolizzate molto facilmente in presenza del frammento metallico portando all'idrazone complesso **11** che è stato isolato e caratterizzato.

I nuovi azino-complessi $\{\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})[\kappa^1\text{-N}(\text{=C}(\text{H})\text{R})\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{R}]\text{L}\}$ **7**, **8**, **9**, **10** sono stati tutti isolati come solidi di colore giallo-arancio, stabili all'aria e in soluzione nei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta la quale è stata ulteriormente confermata dalla determinazione della struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X dei complessi **7a** e **7b**. Una immagine ORTEP dei due complessi è mostrata nelle Figure 16 e 17 da cui si evince che la coordinazione dell'azina al metallo centrale attraverso uno dei due atomi di azoto. Gli altri leganti sono un cloruro, una fosfina e l'anello aromatico del *p*-cymene coordinato η^6 .

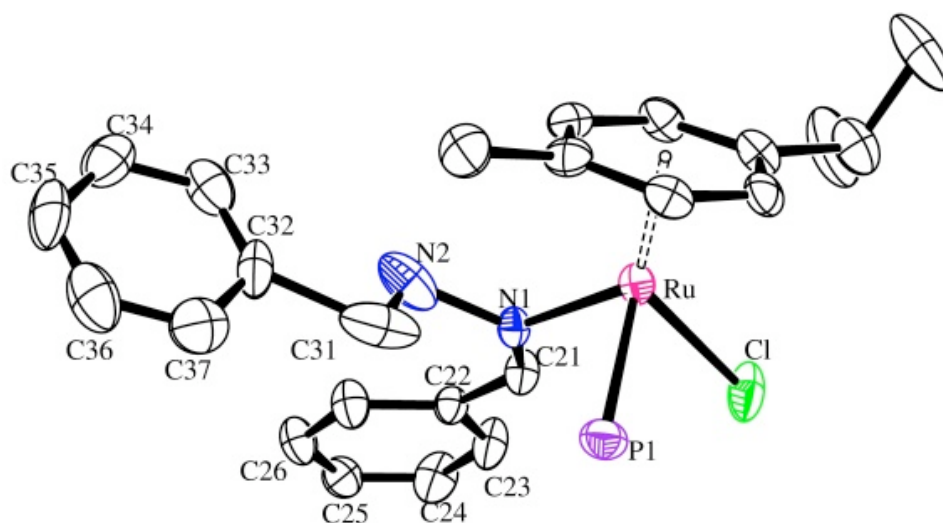


Figura 16. Struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X del complesso **7a**.

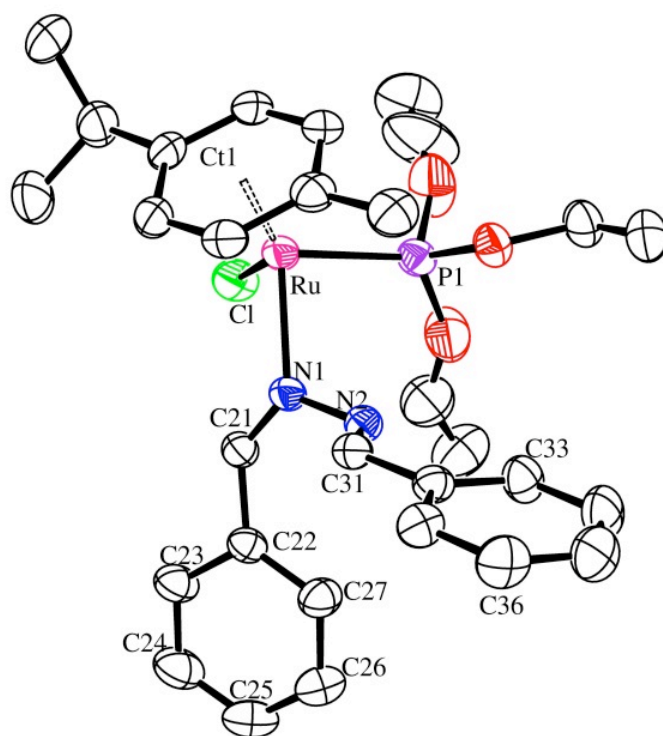


Figura 17. Struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X del complesso **7b**.

Lo spettro NMR protonico dei complessi **7**, **8**, **9**, **10** mostra, accanto ai segnali caratteristici dei leganti ancillari *p*-cymene, fosfina e dell'anione BPh₄, due segnali ad alte frequenze, tra 8.54 e 7.71 ppm, attribuiti agli idrogeni =CH dell'azina. I due diversi segnali che appaiono come singoletti per **7**, **8** e **10** o come tripletti per **9** sono dovuti alla coordinazione di un solo atomo di azoto dell'azina rendendo i due =C(H) magneticamente non equivalenti. Nello spettro si osservano anche i segnali dei sostituenti sul carbonio, in particolare il metile e il *p*-metossile mentre lo spettro ³¹P appare come un singoletto in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Gli idrazoni complessi {RuCl(η⁶-*p*-cymene)[NH₂N=C(CH₃)₂]L}BPh₄ **11** sono stati anch'essi isolati come solidi di colore arancione, stabili all'aria e in soluzione nei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta. In particolare, lo spettro IR mostra due bande di debole intensità tra 3350 e 3280 cm⁻¹ attribuito a ν_{NH} del gruppo NH₂ dell'idrazone. La presenza di questo legante viene inoltre confermata dallo spettro NMR protonico che presenta un doppietto *broad* a 5.91-5.74 ppm attribuito agli idrogeni del gruppo NH₂ dell'idrazone. Nello spettro sono inoltre presenti due singoletti a 2.06-2.07 ppm e a 1.89-1.92 ppm attribuiti ai segnali dei due gruppi CH₃ del legante H₂NN=C(CH₃)₂.

Accanto ai segnali del legante *p*-cymenico si osservano nello spettro protonico anche i singoletti dei sostituenti metilici ed etilici della fosfina mentre lo spettro NMR del ^{31}P appare come un singoletto *sharp* a 114-119 ppm in accordo con la formulazione proposta.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata realizzata la sintesi dei primi diazoalcano complessi di ferro di formula $\{\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\text{N}_2\text{C Ar}_1\text{Ar}_2](\text{dppe})\}\text{BPh}_4$ e $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{C Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{dppp})]\text{BPh}_4$.

Tra le proprietà mostrate da queste specie possiamo sottolineare la reazione di ciclizzazione dipolare [3+2] con alcheni attivati come l'acrilonitrile che porta al 3H-pirazolo complesso e la reazione di sostituzione del diazoalcano con un alchino terminale che porta a complessi vinilidenici.

Parallelamente a questi studi è stata realizzata anche la sintesi di azine-complessi di rutenio del tipo $\{\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})[\kappa^1\text{-N}(\text{=C}(\text{H})\text{R})\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{R}]\text{L}\}\text{BPh}_4$ (L = fosfiti) e gli idrazoni derivati $\{\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})[\text{NH}_2\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{L}\}\text{BPh}_4$.

- (1) R. Asatryan, J. W. Bozzelli, E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116 (47), 11618.
- (2) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1115-1133.
- (3) a) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 460-469; b) T. A. George in "Homogeneous Catalysis With Metal Phosphine Complex", L. H. Pignolet, Ed. Plenum Press: N. Y., **1983**; c) A. E. Shilov, "Metal Complexes Biomimetic Chemical Reactions", Ed. CRC: Boca Raton (USA), **1997**.
- (4) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 955.
- (5) M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald "Crystal and Molecular structures of transition metal complexes with N- and C-bonded diazoalkane ligands", *Coord. Chem. Rev. Elsevier*, **1998**, 178-180, 623-663.
- (6) a) M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 623-663. b) N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Chimica organica*, **1990**, Zanichelli.
- (7) H. Zollinger; *Diazo Chemistry II*, **1995**, VHC.
- (8) R. G. Samant, T. W. Graham, B. D. Rowsell, R. McDonald, M. Cowie. , *Organometallics*, **2008**, 27, 3077-3091.
- (9) a) K. D. Schramm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2435; b) K. D. Schramm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1231; c) L. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 444, 235; d) M. Cowie, S. J. Loeb, I. R. McKeer, *Organometallics*, **1986**, 5, 854.
- (10) a) M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 623-663; b) M. Cowie, S. J. Loeb, I. R. McKeer, *Organometallics*, **1986**, 5, 854-860.
- (11) J. Safari, S. Gandomi-Ravandi, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 46224.
- (12) G. Rossini, M. Soverini e R. Ballini, *Synthesis*, **1983**, 11, 909-910.
- (13) T. P. Neureiter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 2910.
- (14) S. Satsumabayashi, S. Motoki, H. Nakano, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 156-157.
- (15) V. M. Kolb, D. H. Hua, W. L. Duax, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3003-3010.
- (16) See, for example: E. E. Schweizer, Z. Cao, A. L. Rheingold, M. Bruch, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 4339.
- (17) a) "Azomethine Imines": R. Grashey, A. Padwa in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1 (Eds.: D. C. Taylor, A. Weissberger), Wiley, New York, **1984**, 733; b) S. Radl, *Aldrichimica Acta*, **1997**, 30, 97.

- (18) a) M. Rep, J.-W. F. Kaagman, C. J. Elsevier, P. Sedmera, J. Hiller, U. Thewalt, M. Horacek, K. Mach, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 597; b) A. Ohff, T. Zippel, P. Arndt, A. Spannenber, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics*, **1998**, 17, 1649; c) T. Zippel, P. Arndt, A. Spannenber, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics*, **1998**, 17, 4429.
- (19) J. L. Kiplinger, D. E. Morris, B. L. Scott, C. J. Burns, *Organometallics*, **2002**, 21, 3037.
- (20) A. Zimniak, G. Bakalarski, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 597, 211.
- (21) R. Cohen, B. Rybtchinski, M. Gandelman, L. J. Shimon, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1949-1952.
- (22) G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro, S. Paganelli, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 2142-2152.
- (23) C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, R. L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3181–3187.
- (24) R. D. Adams, A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 24, 7232–7238.

Tabella 3. Dati spettroscopici IR e NMR dei complessi.

Composto	IR ^a cm ⁻¹	assgnt	¹ H NMR ^b ppm	assgnt	spin syst	³¹ P{ ¹ H} NMR ^{b,c} ppm
1a [Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅){N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -tolyl)}(dppe)]BPh ₄	1877 m	ν _{N₂}	7.77-6.51 m	Ph	A ₂	92.82 s
			4.67 s	Cp		
			2.42 m	CH ₂		
			2.40 s	CH ₃		
1b [Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅){N ₂ C(C ₁₂ H ₈)}(dppe)]BPh ₄	1899 m	ν _{N₂}	8.01-5.94 m	Ph	A ₂	92.71 s
			4.88 s	Cp		
			2.45 m	CH ₂		
2 [Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅){N ₂ C(C ₁₂ H ₈)}(dppp)]BPh ₄	1890 m	ν _{N₂}	7.99-6.75 m	Ph	A ₂	48.87 s
			4.78 s	Cp		
			3.68 m	CH ₂		
			2.64 m			

3	[Fe(η^5 -C ₅ H ₅)(dppe)(κ^1 -PPh ₂ CH ₂ CH ₂ PPh ₂)]BPh ₄			7.60-6.87 m	Ph	A ₂ BC	δ_A 89.55
				4.47 s	Cp		δ_B 51.09
				2.37 m	CH ₂		δ_C 31.19
				1.89 m			$J_{AB} = 45.0$
				1.54 m			$J_{AC} = 1.0$
							$J_{BC} = 29.4$
4	[Fe(η^5 -C ₅ H ₅){N=NC(Ph)(<i>p</i> -tolyl)CH(CN)CH ₂ }(dppe)]- BPh ₄	2213 m	ν_{CN}	7.80-6.56 m	Ph	A ₂	98.84 s
				4.37 s	Cp	A ₂	98.07 s
				4.07 s			
				2.52 m	CH ₂		
				2.05 m			
				2.00 m	CH ₂ CH		
				2.32 s	CH ₃		
2.25 s							
5	[Fe(η^5 -C ₅ H ₅){N=NC(C ₁₂ H ₈)CH(CN)CH ₂ }(dppe)]BPh ₄	2207 m	ν_{CN}	7.93-6.87 m	Ph	A ₂	97.71 s
				4.36 s	Cp	A ₂	98.39 s
				2.42 m	CH ₂		
				2.10	CH ₂ CH		
	[Fe(η^5 -C ₅ H ₅){N=NC(C ₁₂ H ₈)CH ₂ CH(CN)}(dppe)]BPh ₄						

6	[Fe(η^5 -C ₅ H ₅){=C=C(H)(<i>p</i> -tolyl)}(dppe)]BPh ₄	1635 m	$\nu_{\text{Fe}=\text{C}=\text{C}}$	7.65-6.17 m	Ph	A ₂	94.52 s
				5.46 t	=CH		
				5.14 s	Cp		
				2.94 m	CH ₂		
				2.68 m			
2.44 s	CH ₃						
7a	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){ κ^1 -N[=C(H)Ph]N=C(H)Ph}- {P(OMe) ₃ }]BPh ₄			8.54 s	=CH	A	118.2 s
				7.99 s			
				7.71-6.80 m	Ph		
				5.82 d	Ph <i>p</i> -cymene		
				5.69 d			
				5.44 d			
				5.39 d			
				3.75 d	CH ₃ phos		
				2.83 m	CH <i>i</i> -Pr		
				2.05 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
				1.27 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
1.24 d							

7b	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){ κ^1 -N[=C(H)Ph]N=C(H)Ph}- {P(OEt) ₃ }]BPh ₄	8.53 s	=CH	A	113.7 s
		7.98 s			
		7.78-6.86 m	Ph		
		5.83 d	Ph <i>p</i> -cymene		
		5.69 d			
		5.41 d			
		5.28 d			
		4.12 m	CH ₂		
		2.85 m	CH <i>i</i> -Pr		
		2.06 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
		1.27 t	CH ₃ phos		
		1.27 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
		1.25 d			
7c	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){ κ^1 -N[=C(H)Ph]N=C(H)Ph}- {PPh(OEt) ₂ }]BPh ₄	8.21 s	=CH	A	142.2 s
		7.57 s			
		7.75-6.85 m	Ph		
		5.75 d	Ph <i>p</i> -cymene		
		5.66 d			
		5.17 d			
		5.11 d			

		4.09 m	CH ₂		
		2.79 m	CH <i>i</i> -Pr		
		2.01 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
		1.37 t	CH ₃ phos		
		1.36 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
		1.25 d			
8	[RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene){κ ¹ -N[=C(H)4-CH ₃ OC ₆ H ₄]- N=C(H)4-CH ₃ OC ₆ H ₄ }{P(OEt) ₃ }]BPh ₄	8.44 s	=CH	A	113.4 s
		8.03 s			
		7.31-6.87 m	Ph		
		5.82 d	Ph <i>p</i> -cymene		
		5.70 d			
		5.41 d			
		5.30 d			
		4.10 m	CH ₂		
		3.93 s	CH ₃ O		
		3.88 s			
		2.85 m	CH <i>i</i> -Pr		
		2.09 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
		1.28 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
		1.24 t	CH ₃ phos		

9a	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){ κ^1 -N[=C(H)C ₂ H ₅]N=C(H)C ₂ H ₅ }-	7.71 t	=CH	A	117.8 s
	{P(OMe) ₃ }BPh ₄	7.15 t			
		7.36-6.85 m	Ph		
		5.74 d	Ph <i>p</i> -cymene		
		5.61 d			
		5.33 d			
		3.74 d	CH ₃ phos		
		2.40 m	CH ₂ EtC=		
		2.77 m	CH <i>i</i> -Pr		
		2.06 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
		1.25 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
		1.17 t	CH ₃ EtC=		
		1.08 t			
9b	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){ κ^1 -N[=C(H)C ₂ H ₅]N=C(H)C ₂ H ₅ }-	7.72 m	=CH	A	113.4 s
	{P(OEt) ₃ }BPh ₄	7.24 m			
		7.31-6.89 m	Ph		
		5.74 d	Ph <i>p</i> -cymene		
		5.62 d			
		5.26 m			

		4.08 m	CH ₂ phos		
		2.80 m	CH <i>i</i> -Pr		
		2.41 q	CH ₂ EtC=		
		2.08 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
		1.32 s	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
		1.30 t	CH ₃ phos		
		1.19 t	CH ₃ EtC=		
10	[RuCl(η ⁶ - <i>p</i> -cymene)(κ ¹ -N=C(H)4-CH ₃ C ₆ H ₄)N=C(H)-	8.47 s	=CH	A	117.2 s
	4-CH ₃ C ₆ H ₄]{P(OMe) ₃ }BPh ₄	7.91 s			
		7.39-6.87 m	Ph		
		5.84 d	Ph <i>p</i> -cymene		
		5.71 d			
		5.47 d			
		5.38 d			
		3.76 d	CH ₃ phos		
		2.84 m	CH <i>i</i> -Pr		
		2.48 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl		
		2.07 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
		1.27 s	CH ₃ <i>i</i> -Pr		

11a	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){NH ₂ N=C(CH ₃) ₂ }{P(OMe) ₃ }] - BPh ₄	3280 d	ν_{NH}	7.36-6.89 m	Ph	A	119.0 s
				5.74 br	NH ₂		
				5.62 d	Ph <i>p</i> -cymene		
				5.56 d			
				5.38 d			
				5.15 d			
				3.79 d	CH ₃ phos		
				2.06 s	CH ₃ C=		
				1.89 s			
				2.77 m	CH		
				2.07 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene		
				1.27 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr		
				11b	[RuCl(η^6 - <i>p</i> -cymene){NH ₂ N=C(CH ₃) ₂ }{P(OEt) ₃ }] - BPh ₄		
5.96 d	NH ₂						
5.73 d	Ph <i>p</i> -cymene						
5.48 d							
5.22 d							
5.07 d							
4.15 qnt	CH ₂						
2.07 s	CH ₃ C=						

1.92 s	
2.86 m	CH
2.07 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene
1.27 t	CH ₃ phos
1.29 d	CH ₃ <i>i</i> -Pr

^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%.

Tabella 4. Dati spettroscopici $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

Composto ^a	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ppm/Hz	assgnt
1b $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{N}_2\text{C}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\}(\text{dppe})]\text{BPh}_4$	165-122 m	Ph
	80.25 br	CN ₂
	84.59 s	Cp
	27.38 t	CH ₂
6 $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{C}=\text{C}(\text{H})(p\text{-tolyl})\}(\text{dppe})]\text{BPh}_4$	365.86	C α
	$J_{\text{CP}} = 33.97$	
	165-122 m	Ph
	129.53 s	C β
	89.27 s	Cp
	27.93 t	CH ₂
	$J_{\text{CP}} = 23.0$	
	21.12 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl
7b $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\{\kappa^1\text{-N}[\text{C}(\text{H})\text{Ph}]\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}\}\text{-}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$	165-121 m	Ph
	164.49 s	N=C(H)
	160.62 s	$\kappa^1\text{-N}=\text{C}$
	91.24 d	Ph <i>p</i> -cymene
	91.03 d	
	89.92 d	
	84.75 d	
	64.32 d	CH ₂
	31.43 s	CH
	22.49 s	CH ₃ <i>i</i> -Pr
	21.49 s	
	18.64 s	CH ₃ <i>p</i> -cymene
	16.36 d	CH ₃ phos

^a In CD₂Cl₂ a 25 °C.