



Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
(CM7 - D.M. 270/2004)

in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Preparazione e reattività di complessi
half-sandwich di rutenio con un legante
allil-fosfinitico**

Relatore

Ch. Prof. Gabriele Albertin

Correlatore

Ch. Prof. Stefano Antoniutti

Laureando

Giulio Rovida

Matricola 861785

Anno Accademico

2017 / 2018

Indice

1. INTRODUZIONE	4
1.1 Complessi π con ione ciclopentadienile	5
1.1.1 Composti a sandwich	5
1.1.2 Composti <i>half-sandwich</i>	9
1.2 Complessi con leganti fosfinici	10
1.3 Complessi con leganti π	13
1.3.1 Alcheni	13
1.3.2 Alchini	15
1.3.3 Carbeni, Vinilidene, Allenilidene	17
1.3.4 Allile	22
1.4 Utilizzo di leganti allil-fosfinici nelle sintesi diastereoselettive	23
1.5 Importanza dei complessi <i>half-sandwich</i> di Ru(II) nelle sintesi	25
1.6 Obiettivo della Tesi	26
2. PARTE SPERIMENTALE	23
2.1 Reagenti	24
2.2 Solventi	29
2.3 Strumentazione	30
2.4 Sintesi e Caratterizzazione Del Legante	32
2.5 Sintesi E Caratterizzazione Del Complesso Precursore	34
2.6 Sintesi Dei Complessi <u>1</u>, <u>2</u>, <u>3</u>	30
2.6.1 $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$	(1) 35
2.6.2 $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$	(2) 36
2.6.3 $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$	(3) 38
2.7 Prove Di Reattività	39
2.7.1 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	(4) 39
2.7.2 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]\text{PF}_6$	(5) 40
2.7.3 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	(4) 41
2.7.4 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$	(6) 42
2.7.5 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$	(7) 43
2.7.6 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPhCH}_3\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$	(8) 44
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	30
3.1 Sintesi dei complessi	31
3.2 Caratterizzazione dei complessi <u>1</u>, <u>2</u>, <u>3</u>	40
3.2.1 $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$	(1) 40

3.2.2	$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$	(2)	44
3.2.3	$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$	(3)	53
3.3	Reattività		57
3.4	Caratterizzazione dei complessi <u>4</u> , <u>5</u> , <u>6</u> , <u>7</u> , <u>8</u>		63
3.4.1	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	(4)	63
3.4.2	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]\text{PF}_6$	(5)	64
3.4.3	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$	(6)	65
3.4.4	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1,\eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$	(7)	65
3.4.5	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1,\eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPhCH}_3\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$	(8)	67
3.6	Conclusioni		69
4.	BIBLIOGRAFIA		70
5.	TABELLE		74
6.	SPETTRI		86

1. INTRODUZIONE

1.1 Complessi π con ione ciclopentadienile

1.1.1 Composti *a sandwich*

L'importanza dei metalloceni deriva dal grande contributo che hanno avuto nello sviluppo della chimica organometallica. Nel 1954 è stata dedotta la struttura del primo complesso *a sandwich* da G. Wilkinson, R.B. Woodward e da E. Fischer.¹

La sintesi di questo composto, riportata nel 1951, riguarda il bis(ciclopentadienile)ferro, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$, detto ferrocene. Questo complesso eccezionalmente stabile è formato da uno ione Fe^{2+} legato a due gruppi C_5H_5^- attraverso un'interazione π . La geometria è stata confermata attraverso uno studio di diffrazione di raggi X che ne ha determinato la struttura. Il corrispondente derivato di rutenio fu sintetizzato successivamente da G. Wilkinson che descrisse in dettaglio la sintesi del bis(ciclopentadienil)rutenio.² Nei cristalli di ferrocene i due anelli pentatomici sono posti in una posizione tale da non essere sovrapponibili l'un l'altro, mentre nel corrispondente composto di rutenio i due anelli risultano sovrapponibili.

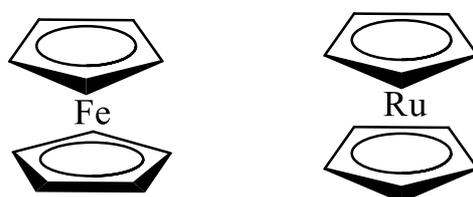
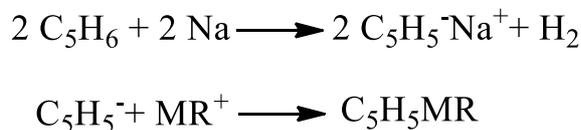


Figura 1.1

La barriera di rotazione degli anelli intorno all'asse che passa attraverso gli anelli e il metallo è molto piccola e la orientazione relativa degli anelli nei cristalli è probabilmente conseguenza delle forze di impacchettamento nel reticolo. La scoperta del legame *a sandwich* ha stimolato un grande interesse verso i derivati ciclopentadienilici e verso i sistemi "carbociclici" simili.

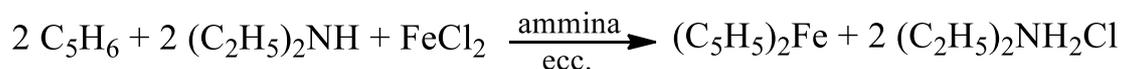
Il ciclopentadiene è un acido debole ($\text{pK}_a \sim 20$) e in particolari condizioni può dare sali dello ione simmetrico ciclopentadienuro C_5H_5^- ; questo ione, come altri sistemi ciclici che danno composti *a sandwich*, possiede un sestetto di elettroni π aromatici. Tutti i composti ciclopentadienilici possono essere preparati facendo reagire il sodio

ciclopentadienuro con un alogenuro metallico. Una soluzione del sale sodico si ottiene trattando l'idrocarburo in tetraidrofurano con una "sabbia" di sodio.



Schema 1.1

Alternativamente per preparare il ferrocene è possibile utilizzare una base forte, come dietilammina in presenza di sali di Fe^{2+} .



Schema 1.2

Poiché l'anione C_5H_5^- funziona da legante mononegativo, i complessi π -bis(ciclopentadienile) metallo sono del tipo $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]\text{X}_{n-2}$ dove n rappresenta lo stato di ossidazione del metallo M ed X rappresenta uno ione monovalente negativo. Perciò per lo stato di ossidazione II si ottengono molecole neutre, sublimabili e solubili in solventi organici, come il ferrocene e il rutenocene.³

Il legame nei composti π -(ciclopentadienile)metallo, come nel caso del ferrocene, è risultante dalla combinazione di uno ione ferroso con due anioni C_5H_5^- . Ciascun anione è planare ed ha la forma di un pentagono regolare. Ogni atomo di carbonio dell'anello ha un orbitale p_z perpendicolare al piano dell'anello e tutti gli orbitali p_z si combinano formando cinque orbitali molecolari π : uno fortemente legante (0 piani nodali), due debolmente antileganti (1 piano nodale) e due antileganti (2 piani nodali). I primi tre orbitali sono occupati dai sei elettroni del sistema π , come è indicato in Figura 1.2.

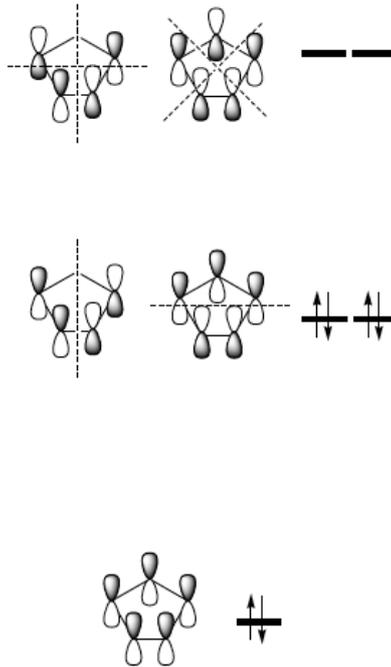


Figura 1.2

Il centro metallico Fe^{2+} , che presenta una configurazione d^6 , è coordinato a due ioni ciclopentadienuro (Cp) che si comportano formalmente da donatori esaelettronici e occupano tre siti di coordinazione. Il ferrocene presenta due ioni C_5H_5^- e gli orbitali molecolari dei due anelli vengono formalmente combinati per costruire 10 SALC, divise in tre gruppi a differente energia.

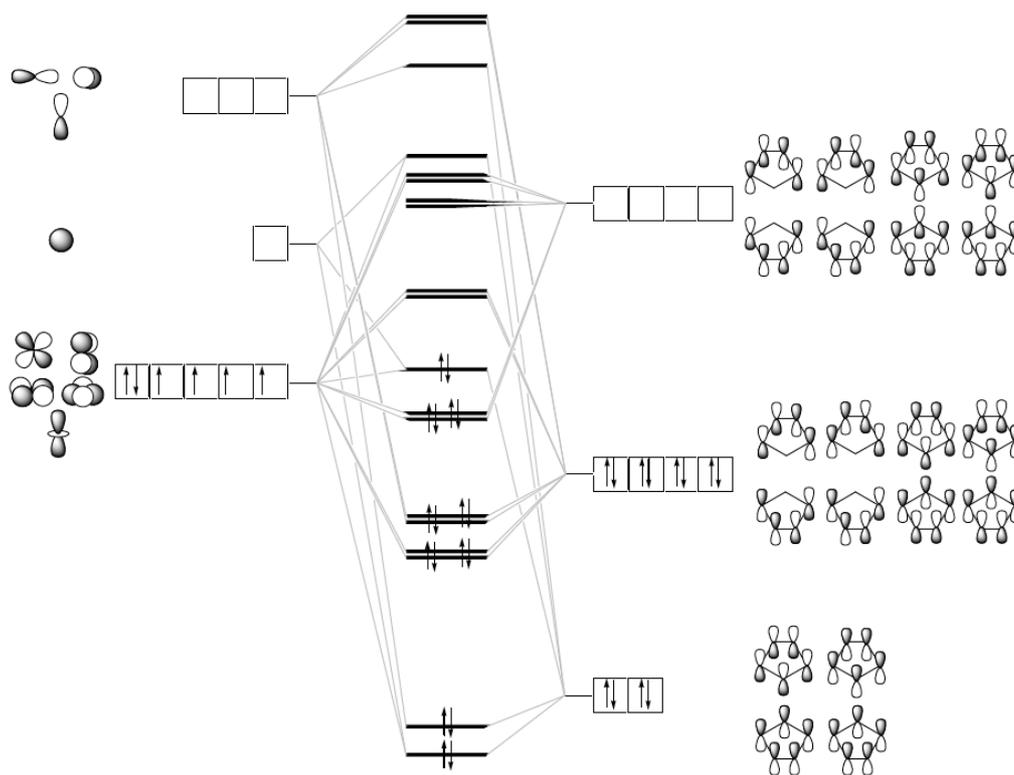


Figura 1.3

Le due SALC a più bassa energia presentano una simmetria tale da poter potenzialmente interagire con gli orbitali atomici, $4s$ $3d_z$ e $4p_z$, del centro metallico anche se la differenza energetica tra orbitali del metallo e SALC è notevole. Gli O.M. risultanti non hanno piani nodali paralleli all'asse passante per il centro metallico e i due Cp; rappresentano dunque l'interazione σ .

Le quattro SALC ad energia intermedia sono in grado di sovrapporsi con gli orbitali $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, importanti nella stabilizzazione del ferrocene, e con gli orbitali $4p_x$ e $4p_y$ del centro metallico dando interazioni di tipo π per via della presenza di un piano nodale. Due delle quattro SALC a maggiore energia possono sovrapporsi con gli orbitali $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{xy}$ e la presenza di due piani nodali implica legami Fe-Cp di tipo δ di debole entità. Il fatto che vengano utilizzati orbitali dei leganti vuoti prima della coordinazione permette di considerare queste ultime sovrapposizioni come delle retrodonazioni. Infine, le restanti due SALC non hanno simmetria opportuna per interagire con gli orbitali dello ione Fe^{2+} .

1.1.2 Composti *half-sandwich*

Oltre ai composti π -bis(ciclopentadienilici) sono noti molti altri composti contenenti un solo anello π -C₅H₅ e altri leganti. La chimica dei metalloceni è meno ricca rispetto ai complessi *half-sandwich*, CpML_n, in quanto pochi leganti possono legarsi ai metalloceni senza violare la regola dei 18e⁻.³

Il sistema ciclopentadienilico è tra i più importanti leganti polienilici perché caratterizzato da un legame molto stabile e perché generalmente inerte sia a reagenti nucleofili che a reagenti elettrofili. Questo significa che può essere utilizzato come legante stabilizzante per tutta una serie di complessi del tipo CpML_n (n = 2,3,4) che sono caratterizzati da una composizione definita “*piano stool*”, in quanto il ciclopentadiene occupa tre siti di coordinazione del centro metallico. Questi composti sono comunemente definiti complessi *half-sandwich*.¹

Il legante Cp può legarsi al metallo con “apticità” η^1 , η^3 , η^5 . Quest’ultima modalità di coordinazione è la più stabile e la più comune: una volta che un gruppo ciclopentadienilico è η^5 , è molto improbabile che possa modificare la struttura ad una coordinazione η^1 o η^3 .⁴

L’anello π -C₅H₅ assomiglia al benzene per quanto riguarda l’ordine di legame C-C, per cui l’anello dovrebbe avere un carattere aromatico. Di fatto, oltre a poter subire un gran numero di reazioni come acilazione, metallazione e solfonazione, i gruppi η^5 -Cp mostrano una risonanza ¹H NMR a 4-6 δ , coerentemente ad un gruppo C-H aromatico. Questa aromaticità fu una delle prime proprietà del ciclopentadiene ad attrarre l’attenzione su questa tipologia di complessi.

Le combinazioni più importanti delle SALC del ciclopentadiene non interagiscono in maniera considerevole con gli orbitali del metallo e per questo il gruppo Cp non è particolarmente un buon π accettore e non è dunque generalmente favorita la retrodonazione. Questo implica che i complessi contenenti Cp sono generalmente elettrone-ricchi e la presenza del legante Cp favorisce la retrodonazione dal metallo agli altri leganti presenti.¹

I metalloceni del gruppo 8 (Fe, Ru, Os) sono i complessi più stabili tra i gruppi dei metalli di transizione in quanto gli orbitali di legame e di non legame sono pieni. Catalizzatori a base di rutenio sono ampiamente utilizzati nelle sintesi per la loro stabilità all’aria, grande tolleranza ai gruppi funzionali e disponibilità commerciale.⁵

1.2 Complessi con leganti fosfinici

Fosfine trisostituite, PR_3 , sono ampiamente utilizzate in chimica organometallica in quanto costituiscono uno dei pochi gruppi di leganti le cui proprietà elettroniche e steriche possono essere variate in maniera sistematica e prevedibile secondo un'ampia varietà di R. Inoltre le fosfine sostituite sono facilmente maneggevoli, essendo alcune di esse (PPh_3 , $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) dei solidi inodori e prive di apprezzabile tossicità.³

Le fosfine hanno una coppia di elettroni solitaria sull'atomo di fosforo, che rende il fosforo apprezzabilmente basico e nucleofilo e può, inoltre, comportarsi come un σ -donatore. Le fosfine possiedono anche degli orbitali vuoti sull'atomo di fosforo che potrebbero sovrapporsi con orbitali d pieni di un metallo e comportarsi come accettori π .⁴ Il legame delle fosfine con un centro metallico, che è definito da un contributo σ dal legante al metallo e da un contributo di retrodonazione π dal metallo al legante, è analogo al legame con CO. Nel caso del CO è riconosciuto che l'orbitale molecolare π^* funga da accettore di elettroni da parte del metallo. In passato vi è stato un considerevole dibattito per stabilire quali orbitali sull'atomo di P si comportassero come π -accettori, se gli orbitali 3d vuoti di P o gli orbitali molecolari σ^* di P-R. Al momento il punto di vista più condiviso privilegia gli orbitali σ^* nel ruolo di accettore in PR_3 , come mostrato in figura 1.4.

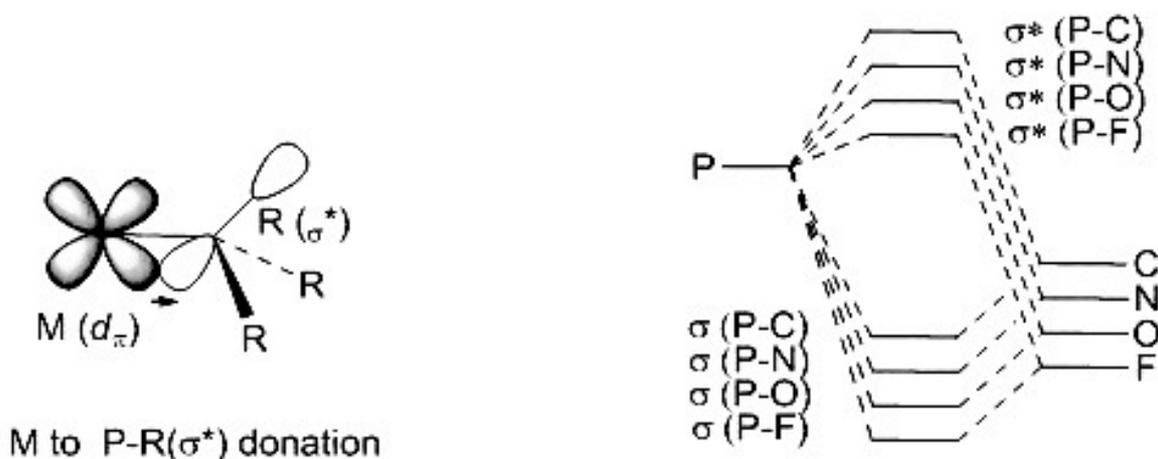


Figura 1.4

L'orbitale σ^* del legame P-R ha un ruolo fondamentale nei complessi metallici con leganti fosfinici. In figura 4 è rappresentata l'interazione tra metallo e fosfina e sono schematizzati gli orbitali molecolari in base alla variazione di elettronegatività del gruppo R. Il carattere π -acido di un legante fosfinico risulta più marcato con sostituenti R elettron-attrattori, che sono in grado di stabilizzare dal punto di vista energetico gli orbitali di antilegame. Maggiore è l'elettronegatività del gruppo R maggiore è la stabilità dell'orbitale del frammento R usato per legarsi al fosforo. Questo implica che l'orbitale σ^* di P-R diventa molto più stabile. Allo stesso modo aumenta il contributo del fosforo all'O.M. σ^* e di conseguenza aumenta la sovrapposizione di questi orbitali con gli orbitali del metallo e questo rende σ^* accessibile alla retrodonazione. È possibile stabilire quale fosfina sia più idonea a seconda delle caratteristiche del metallo con cui si coordina in quanto le fosfine possono comportarsi sia come σ -donatori che come π -accettori.^{1,3,4}

Un altro aspetto molto importante nell'utilizzo delle fosfine come leganti è la loro variabilità sterica, che può essere modificata cambiando la natura di R. L'ingombro sterico di una fosfina, che viene quantificato in termini di "cono immaginario" definito secondo il metodo di Tolman, è spesso utilizzato nelle sintesi per indirizzare la reazione stericamente creando impedimenti che permettano di generare diastereoisomeri che possono essere risolti.¹

1.3 Complessi con leganti π

Molecole contenente legami multipli ($C=C$, $C=C=C$, $:C=C$, $C\equiv C$) possono formare con i metalli di transizione complessi π . I più importanti complessi π sono quelli con molecole contenenti legami $C=C$.

1.3.1 Alcheni

Il primo composto organometallico a essere isolato fu un sale di platino (II) coordinato con etilene, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$, comunemente conosciuto come sale di Zeise (1827), contenente un etilene coordinato, formatosi per disidratazione di etanolo.¹ È molto

comune trovare alcheni legati a centri metallici. Gli alcheni normalmente si legano lateralmente, *side-on*, ad un centro metallico con i due atomi di carbonio del doppio legame equidistanti dal metallo, e gli altri gruppi sull'alchene approssimativamente perpendicolari al piano definito dall'atomo di metallo e dai due atomi di carbonio. Secondo il modello di Dewar-Chatt-Duncanson la densità elettronica del legame π C=C può essere donata a un orbitale vuoto d_σ sull'atomo di metallo per formare un legame σ .⁴ Parallelamente a questa interazione, un orbitale d_π pieno del metallo può retrodonare densità elettronica all'orbitale vuoto π^* dell'alchene per formare un legame π (Figura 1.5). Per stabilizzare un complesso metallo-alchene non è sufficiente unicamente un legame σ , deve esserci un contributo di retrodonazione per coordinare l'alchene, il metallo deve essere in grado di donare densità elettronica.¹

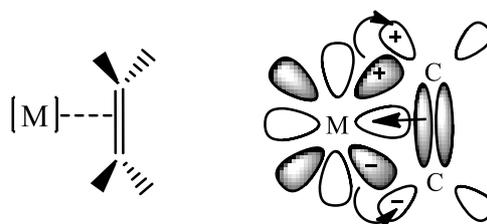


Figura 1.5

In seguito alla coordinazione, il legame C=C dell'alchene si allunga a causa della formazione del legame σ M-alchene che indebolisce il doppio legame impoverendo gli orbitali π di C=C. Il contributo maggiore all'allungamento del doppio legame è dato comunque dalla retrodonazione dal metallo agli orbitali π^* dell'alchene. Il contributo di retrodonazione riduce il doppio legame quasi a un legame singolo. In un complesso in cui invece il centro metallo è fortemente π -basico la distanza C-C diventa molto più lunga in quanto è predominante il contributo di retrodonazione. In questo caso secondo il modello Dewar-Chatt-Duncanson il sistema metallo-alchene è considerato in una forma limite metallo-ciclopropanica in cui i carboni sp^2 "re-ibridizzano" a carboni sp^3 (A). A questa forma limite si contrappone la condizione opposta in cui si ha un minimo contributo di retrodonazione (B) (Figura 1.6).



Figura 1.6

La presenza di gruppi elettron-attrattori legati all'alchene favorisce la retrodonazione e favorisce un legame più forte tra metallo-alchene.

Secondo il modello di Dewar-Chatt-Duncanson gli alcheni sono in ogni caso considerati dei donatori bieletronici, ma nella forma limite (B) l'alchene funge da legante L, donatore neutro, e non interagisce con lo stato di ossidazione del metallo mentre nella forma limite ciclopropanica (A) l'alchene diventa un legante X_2 , ionico, rendendo il metallo due stati ossidazione più positivo. Una differenza sostanziale tra le due forme limite è che (B) tende ad avere una parziale carica δ^+ sul carbonio. Questo deriva dalla σ -donazione da parte del doppio legame, che riduce la carica sul legante, non viene compensata da un contributo di retrodonazione.

Questa tipologia di complessi con alcheni sono soggetti ad attacco nucleofilo e resistenti ad attacchi elettrofili sui carboni vinilici. Questo comportamento reattivo risulta completamente differente rispetto ad un alchene allo stato libero; di conseguenza è molto importante l'effetto di coordinazione. Il centro metallico opportuno può invertire il carattere chimico dell'alchene, questo fenomeno è definito *umplong*. Il centro metallo ha un ruolo molto importante in quanto può promuovere l'attacco nucleofilo e inibire l'attacco elettrofilo e quindi indirizzare la reattività dei leganti a cui è coordinato.¹

1.3.2 Alchini

Gli alchini presentano un comportamento simile agli alcheni per quanto riguarda la coordinazione ad un centro metallico. Esiste una sovrapposizione dell'orbitale p_π pieno dell'alchino con un orbitale di simmetria σ vuoto del metallo e una sovrapposizione dell'orbitale π^* dell'alchino con un orbitale d_π del centro metallico. Gli alchini hanno due orbitali π e sono dei donatori potenzialmente di due doppietti elettronici. Tuttavia centri metallici elettron-ricchi difficilmente accettano altra densità elettronica per evitare repulsione inter-elettronica. Quando l'alchino è caratterizzato da gruppi

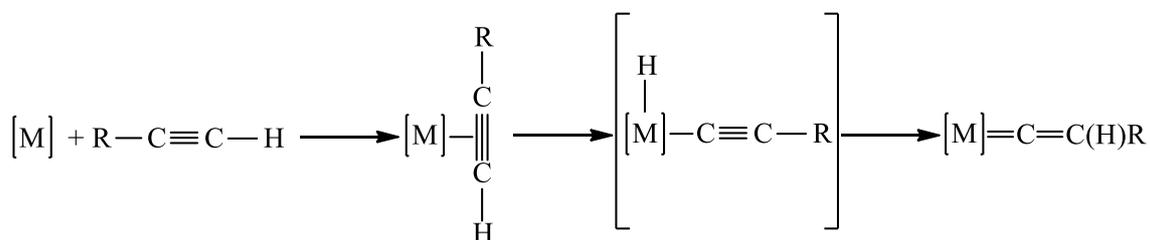
fortemente elettron-attrattori, il legante può diventare un eccellente π -accettore e sostituire altri leganti quali fosfine, come è riportato in questo studio.

Nonostante la potenzialità degli alchini di comportarsi da leganti π , complessi contenenti alchini terminali coordinati *side on* sono piuttosto rari.

Il centro metallico legato all'alchينو generalmente promuove la tautomerizzazione degli alchini terminali portando alla formazione del corrispondente complesso vinilidenico.

La tautomerizzazione può avvenire attraverso due principali meccanismi.

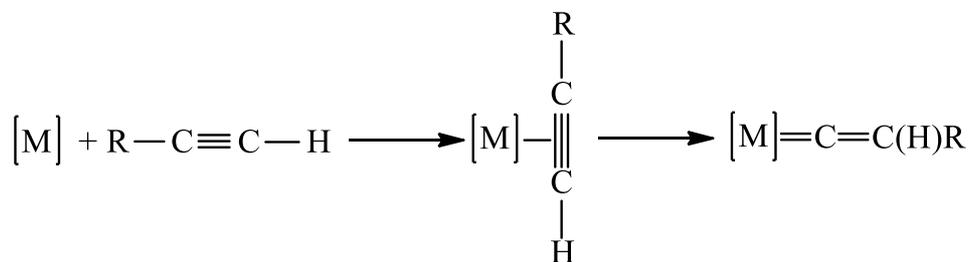
Il primo prevede l'addizione ossidativa di un legame C-H acetilenico sul centro metallico portando alla formazione di un complesso intermedio acetiluro idruro.



Schema 1.3

Successivamente alla sostituzione di un legante ancillare, il complesso idrurico subisce eliminazione riduttiva portando alla formazione di un vinilidene complesso coordinato al centro metallico.⁷

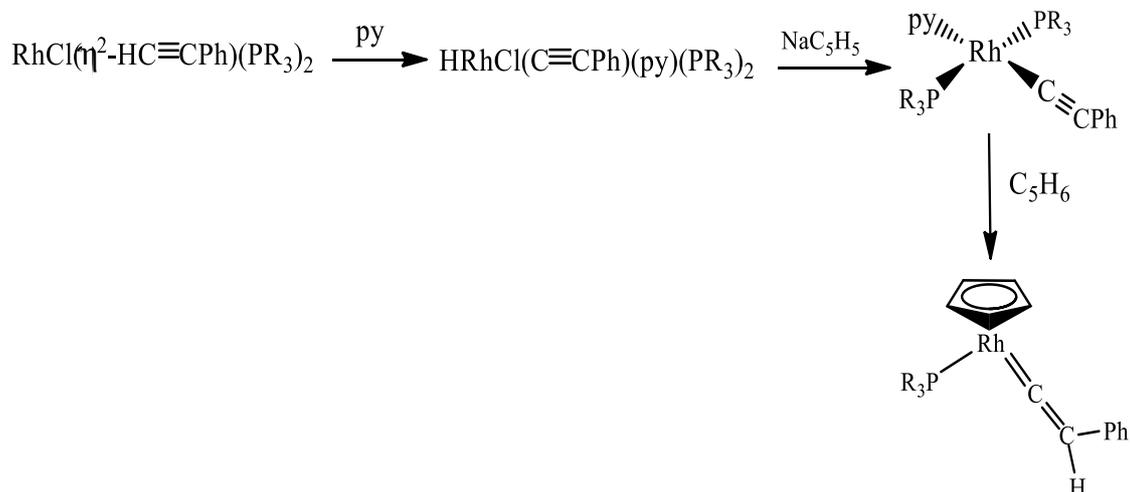
Il secondo è un meccanismo concertato determinato da uno shift 1,2 di idrogeno, in seguito alla coordinazione π dell'alchينو, che porta alla formazione del vinilidene complesso.



Schema 1.4

Prove sperimentali dell'esistenza di un intermedio idruro acetiluro sono state ottenute nella reazione del complesso $RhCl(\eta^2-HC\equiv CPh)(PR_3)_2$ con piridina. Questo complesso

di Rh(I) viene convertito nel complesso idruro acetiluro che successivamente riarrangia per trattamento con lo ione ciclopentadienile per dare il vinilidene complesso secondo il seguente meccanismo⁷:



Schema 1.5

1.3.3 Carbeni, Vinilidene, Allenilidene

Negli ultimi anni è stato osservato un crescente interesse per la chimica dei complessi contenenti un legame multiplo metallo carbonio. Tra questi i più studiati sono i complessi carbenici ($L_nM=CR_2$) derivanti dalla coordinazione di un composto organico neutro, il carbene $:CR_2$, che presenta un atomo di carbonio insaturo, elettronicamente instabile e molto reattivo, avendo solamente sei elettroni di valenza. In generale, sulla base dell'ibridazione dell'atomo di carbonio, sp o sp^2 , i carbeni possono assumere geometria lineare o planare trigonale. La maggior parte possiedono l'atomo di C ibridato sp^2 a geometria trigonale planare. Sono possibili due configurazioni elettroniche per il carbonio carbenico: uno stato di tripletto in cui due elettroni di non legame occupano due orbitali diversi con spin paralleli e uno stato fondamentale di singoletto in cui i due elettroni di non legame sono accoppiati con spin antiparalleli nell'orbitale σ a più bassa energia. Sulla base della molteplicità di spin dello stato fondamentale si distinguono i carbeni di Fischer, allo stato di singoletto, dai carbeni di Schrock, allo stato di tripletto. La proprietà e la reattività dei carbeni sono determinate dalla molteplicità di spin dello stato fondamentale.⁶

I carbeni “singoletto” presentano un orbitale pieno con i due elettroni di non legame accoppiati e uno vuoto ($\sigma^2 p_\pi^0$), manifestano un comportamento ambifilico. I carbeni “tripletto”, ($\sigma^1 p_\pi^1$) possono essere considerati come dei diradicali in quanto possiedono due elettroni spaiati.

Con il termine vinilidene ci si riferisce ad una serie di composti di natura carbenica, in cui l'atomo di carbonio sp insaturo è legato ad un altro atomo di carbonio attraverso un doppio legame $:C=CR_2$. Il metilidene-carbene $:C=CH_2$, non è mai stato isolato in forma libera, in quanto è una specie molto reattiva in equilibrio tautomerico con la corrispondente specie acetilenica che risulta favorita avendo una configurazione elettronica molto più stabile.

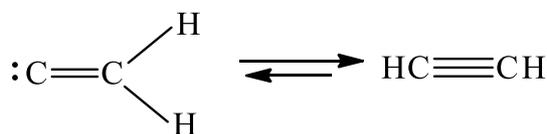


Figura 1.7

La specie carbenica subisce uno shift 1,2 di un protone portando alla formazione dell'acetilene corrispondente. Nonostante l'elevata reattività dei vinilideni allo stato libero, sono noti un gran numero di complessi in cui questi composti sono stabilizzati da un legame con i metalli di transizione ($L_nM=C=CR_2$).

Il carbonio insaturo vinilidenico può presentare due configurazioni elettroniche come mostrato in figura 1.8: uno stato di tripletto in cui i due elettroni di non legame occupano gli orbitali sp e p_π con spin paralleli, e uno stato fondamentale di singoletto in cui i due elettroni di non legame sono accoppiati con spin antiparalleli nell'orbitale sp.

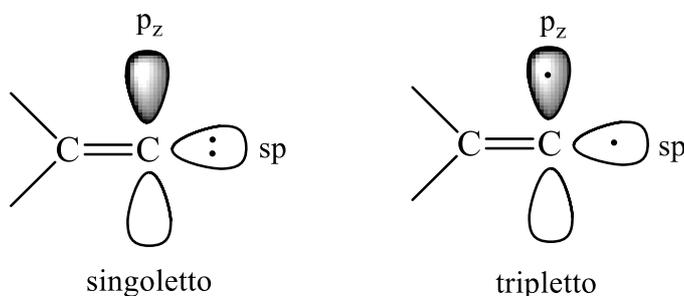
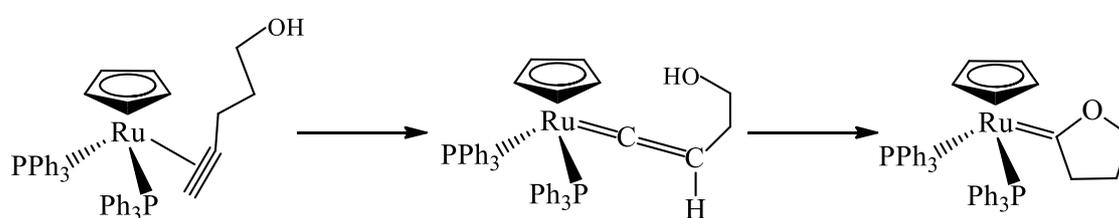


Figura 1.8

Il vinilidene si coordina al centro metallico attraverso un legame σ formato per donazione della coppia elettronica dell'orbitale sp del carbonio insaturo sovrapposto all'orbitale di simmetria σ del centro metallico e attraverso un legame di retrodonazione π dato dalla sovrapposizione di un orbitale d_{π} del metallo con l'orbitale π^* del legame C-C vinilidenico. In seguito alla coordinazione il carbonio carbenico presenta una parziale carica positiva in quanto la σ -donazione lo depaupera di densità elettronica mentre il carbonio β risulta elettronicamente più ricco rispetto al carbonio carbenico per via della retrodonazione che coinvolge entrambi i carboni. La retrodonazione π non è sufficiente a compensare la deficienza elettronica del carbonio α carbenico e ne consegue che il C_{α} è suscettibile di attacco nucleofilo. Il C_{β} , al contrario, presenta una parziale carica negativa in quanto non partecipa alla σ -donazione e usufruisce della densità elettronica ceduta dal metallo, può quindi subire attacco elettrofilo.

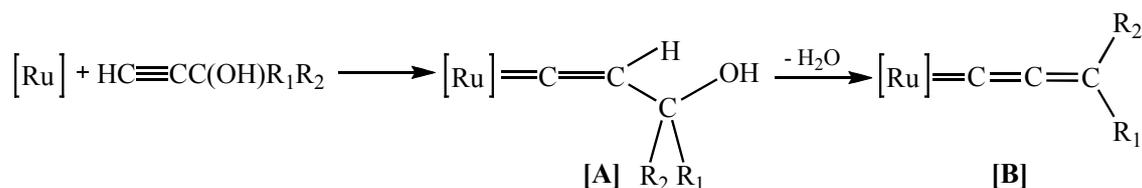
Sono riportati in letteratura⁸ anche la sintesi di complessi carbenici ciclici ottenuti per reazione di complessi contenenti leganti alogenuri e substrati alchinolincici (alcoli propargilici). L'iniziale sostituzione dell'alogeno con il triplo legame dell'alcol è seguita dalla tautomerizzazione.



Schema 1.6

Il complesso vinilidenico corrispondente subisce una reazione intramolecolare di attacco nucleofilo al C_{α} da parte dell'ossigeno ossidrile portando alla formazione del complesso carbenico ciclico.

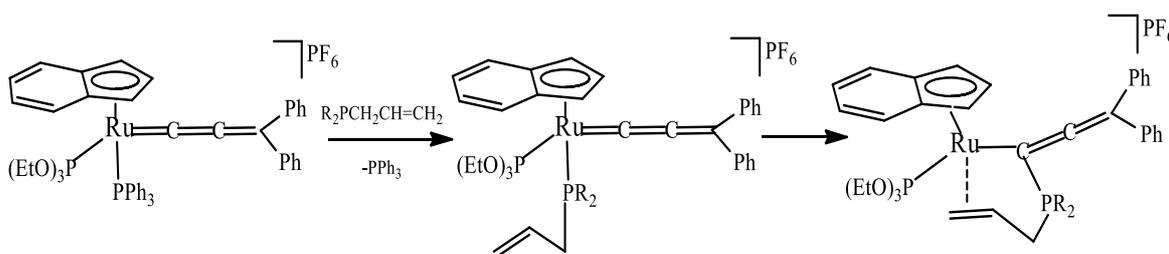
Con il termine allenilidene ci si riferisce ad una serie di composti di natura carbenica, in cui l'atomo di carbonio sp insaturo è legato ad altri due atomi di carbonio attraverso due doppi legami $:C=C=CR_2$. Questi complessi si formano attraverso la tautomerizzazione di un alcol propargilico su un centro metallico che porta ad un idrosso-vinilidene (A) che perde una molecola di H_2O per dare l'allenilidene finale (B) (Schema 1.7).



Schema 1.7

Complessi di metalli di transizione con legante allenilidenico ($L_nM=C_\alpha=C_\beta=C_\gamma R_2$) sono molto utilizzati per la loro versatilità come intermedi nelle sintesi regioselettive, e in particolare la reattività di allenilidenili complessi di rutenio (II) è stata molto studiata negli ultimi anni.⁹

Parallelamente al comportamento reattivo dei complessi vinilidenici, l'attacco elettrofilo ad un complesso allenilidenico avviene sul carbonio β della catena mentre i carboni in α e γ reagiscono con nucleofili. Questa reattività è in accordo con i calcoli sugli O.M. per cui il contributo per l'orbitale HOMO deriva principalmente da C_β e per il LUMO deriva da C_α e C_γ . Sono riportati in letteratura⁹ anche le sintesi di complessi ciclici ottenuti per sostituzione di un legante fosfinico appartenente a un complesso allenilidenico con un legante allil-fosfinico. Successivamente l'addizione nucleofila intramolecolare sul C_α della catena allenilidenica porta alla formazione del prodotto ciclico.



Schema 1.8

La regioselettività delle reazioni di addizione nucleofila dipende da fattori sterici ed elettronici riguardanti la tipologia di leganti coordinati al centro metallico, i sostituenti della catena allenilidenica e la tipologia di nucleofilo.

1.3.4 Allile

Il legante allilico, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$ può legarsi al metallo con apticità η^1 , η^3 come rappresentato in Figura 1.9.

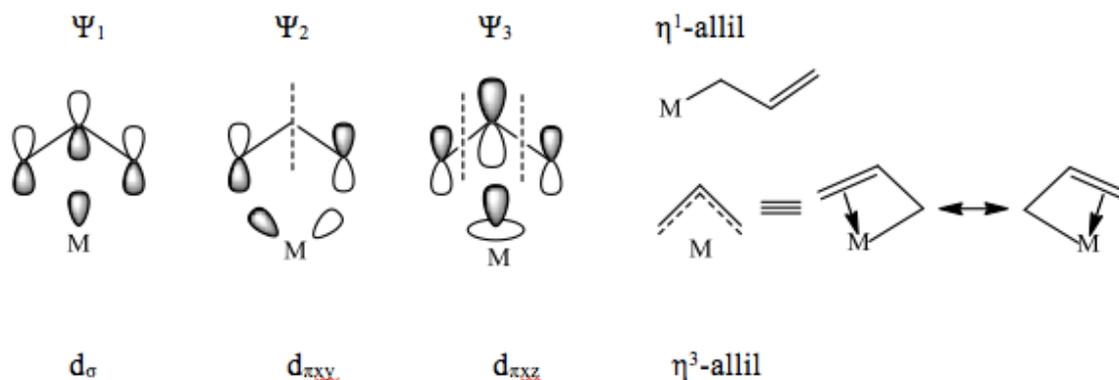


Figura 1.9

Il legante allile, utilizzando il suo doppio legame per donare due elettroni e interagendo come legante η^3 , si comporta come un legante monoanionico donatore di quattro elettroni. Il legante η^3 -allile può essere considerato come un ibrido di risonanza tra due forme ed essendo una struttura simmetrica viene spesso rappresentato con una linea curva che rappresenta tutti gli elettroni di legame.¹

Il modo di coordinazione η^3 è correttamente descritto mediante un arrangiamento simmetrico.⁴

In figura 1.10 sono rappresentati i tre O.M. di un radicale allilico che permettono una migliore comprensione della simmetria del gruppo allilico.

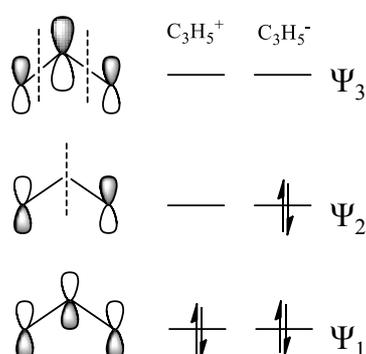


Figura 1.10

Ψ_1 può interagire con un orbitale di simmetria adatta del metallo come d_z^2 come donatore σ e Ψ_2 può interagire come donatore π con un orbitale d_π sul metallo e l'orbitale vuoto Ψ_3 si comporta come un accettore π . In questo modo le interazioni dell'atomo di metallo con ciascuno degli atomi di carbonio terminali sono identiche e ne consegue una disposizione simmetrica.⁴

Negli ultimi vent'anni l'interesse verso la chimica dei complessi η^3 -allilici di metalli di transizione è cresciuto molto e un gran numero di complessi sono stati sintetizzati. L'attivazione del sistema allilico legato al metallo permette un attacco da parte di sostituenti nucleofili o elettrofili a seconda della tipologia di metallo di transizione che viene utilizzato. Il rutenio è uno dei metalli che rende il sostituente sensibile all'attacco sia a composti nucleofili che elettrofili; l'andamento reattivo di complessi (η^3 -allil)-Ru dipende dalla tipologia dei substrati utilizzati.

1.4 Utilizzo di leganti allil-fosfinici nelle sintesi diastereoselettive

L'uso di composti fosfinici e fosfinitici come leganti in complessi di metalli di transizione a bassa valenza è stato estesamente diffuso negli ultimi trent'anni. Composti terziari di fosforo sono in grado di stabilizzare atomi di metalli elettron-ricchi sfruttando la capacità del fosforo che instaura una σ donazione con il metallo e può fungere anche da accettore di densità elettronica da parte dei metalli interagendo con gli opportuni orbitali disponibili energeticamente favorevoli.¹³

Il premio Nobel del 2005 fu assegnato a Robert H. Grubbs per lo sviluppo di metodologie di metatesi in sintesi organica utilizzando complessi carbenici a base di rutenio(II). I catalizzatori di Grubbs di prima generazione erano costituiti da gruppi fosfinici in grado di promuovere selettivamente la metatesi tra olefine (Figura 1.11). Secondo studi meccanicistici dettagliati forniti da Grubbs, la dissociazione del gruppo fosfinico per dare un rutenio reattivo a 14 e^- era alla base della reattività con gli alcheni per dare reazione di metatesi.⁵

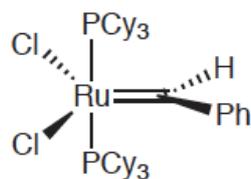


Figura 1.11

Un crescente numero di nuove metodologie di sintesi prevede l'utilizzo di metalli di transizioni coordinati con frammenti prochirali che, oltre a fungere da centro chirale, possono attivare il substrato in una reazione di addizione nucleofila stereoselettiva.¹⁰

In questo studio è stato scelto l'utilizzo di un legante fosfinitico $\text{PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ monosostituito con un alchene come frammento prochirale. Gli alcheni prochirali sono i più comuni *starting materials* per le sintesi enantioselettive.

Questa tipologia di olefina può coordinarsi con il metallo di transizione secondo due facce enantiotopiche e, considerando la rotazione intorno al legame $\text{C}=\text{C}$ π , bisogna considerare due $\text{M}-(\text{C}=\text{C})$ rotameri per i due isomeri possibili; in questo modo si forma un carbonio stereogenico che rende il complesso chirale.¹¹

La reazione di formazione di legame $\text{C}-\text{C}$ tra due substrati coordinati al metallo è uno degli stadi maggiormente critici nei processi di sintesi di molecole organiche complesse che presentano una determinata stereochimica. Complessi *half-sandwich* organometallici chirali con atomo metallico stereogenico sono strettamente correlati a composti organici chirali che presentano un atomo di carbonio stereogenico.¹² Per questo motivo vengono sfruttati come centri di asimmetria nelle sintesi stereoselettive.

1.5 Importanza dei complessi *half-sandwich* di Ru(II) nelle sintesi

La letteratura ha mostrato un grande interesse per lo sviluppo di una vasta gamma di complessi *half-sandwich*-Ru(II) ($\eta^5\text{-Cp-Ru}$). A causa delle proprietà strutturali piuttosto uniche, della stabilità, e reattività chimica di questi complessi $\eta^5\text{-Cp-Ru(II)}$, essi trovano applicazione in vari settori compresa l'attivazione di piccole molecole, in processi di idrogenazione e in biologia. Nel particolare contesto della catalisi, uno dei principali catalizzatori di idrogenazione a trasferimento di idrogeno basato su $\eta^5\text{-Cp-Ru(II)}$ è il

catalizzatore di Shvo, che ha dimostrato il coinvolgimento sia del metallo che del legante per controllare la selettività.¹⁴ Negli ultimi anni è stato implementato l'utilizzo di questi complessi nella *green chemistry*, in particolare nella trasformazione di biomassa e derivati in *starting materials* come HMF¹⁵, LA¹⁴ per la produzione di bio-carburanti e bio-polimeri. Questi catalizzatori favoriscono i processi sintetici senza richiedere condizioni estreme di reazione e inoltre coordinandosi facilmente ai substrati permettono l'utilizzo di questi complessi anche in ambiente acquoso.

È proprio in questo settore di ricerca che è inserito il mio lavoro di tesi volto alla sintesi di complessi di Ru(II) potenzialmente in grado di funzionare da catalizzatore nella formazione stereo-selettiva di legami C-C tra substrati organici.

1.6 Obiettivo della Tesi

Il gruppo di ricerca dell'Università di Vigo presso il quale ho svolto il periodo di tirocinio si occupa da tempo della sintesi e della reattività di una vasta gamma di complessi *half-sandwich* a base di rutenio(II) con leganti indenilici e pentametil-ciclopentadienilici.

Con la mia tesi è stato pensato di estendere questi studi al legante ciclopentadienilico ($C_5H_5^-$) introducendo in questa ricerca un legante allil-fosfinitico del tipo $PPh_2OCH_2CH=CH_2$. L'obiettivo di questo lavoro era di realizzare la sintesi di complessi *half-sandwich* di rutenio con questo legante allil-fosfinitico e di studiare la reattività chimica. Tra questi studi l'attenzione doveva essere rivolta non solo a reazioni di chelazione e di sostituzione ma anche all'impiego di questi complessi come catalizzatori per reazioni di "coupling". La caratterizzazione spettroscopica (IR e NMR) e cristallografica (diffrazione di raggi X) dei complessi preparati doveva poi completare il lavoro di tesi.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 Reagenti

Durante il lavoro di tesi ogni sintesi è stata effettuata rivolgendo grande attenzione nei confronti della purezza dei reagenti utilizzati.

Sono stati quindi impiegati prodotti commerciali che presentano il massimo grado di purezza.

Il precursore a base di Ru(II), $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$, utilizzato nella sintesi dei principali prodotti 1, 2 e 3, è stato sintetizzato in laboratorio secondo la metodologia descritta¹⁶ a partire da:

- Rutenio(III) cloro idrato ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) prodotto dalla ditta tedesca ABCR GmbH&Co con grado di purezza pari al 99.9%.
- Il legante anionico dicitlopentadienilico (Cp_2), distillato in situ per ottenere il corrispondente monomero Cp, prodotto dalla ditta Aldrich con un grado di purezza $\geq 98\%$
- Il legante trifenil-fosfinico, PPh_3 , prodotto dalla ditta Aldrich che presenta un grado di purezza pari al 99%.

Il legante allil-difenil-fosfinito, $\text{PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, è stato sintetizzato in laboratorio secondo la metodologia descritta¹⁷ utilizzando:

- Cloro-difenilfosfina acquisito da Sigma Aldrich con grado di purezza pari a 98%.
- Alcol-allilico acquisito da Sigma Aldrich con grado di purezza $\geq 99\%$. L'alcol è stato anidrificato ponendo a riflusso su Mg e distillandolo frazionatamente.

Tutti i reagenti utilizzati durante la fase sperimentale di reattività, alcoli-propargilici e fosfine, derivano dalla ditta Sigma Aldrich e presentano un grado di purezza $\geq 98\%$.

Sono stati utilizzati:

- Trifenil-fosfina (PPh_3)
- Metil-difenil-fosfina (PPh_2CH_3)
- 1-Fenil-acetilene ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$)
- 1-difenil-2-propin-1-olo ($\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2(\text{OH})$),
- 1-fenil-1-metil-2-propin-1-olo ($\text{HC}\equiv\text{CCPhCH}_3(\text{OH})$)

2.2 Solventi

Tutti i solventi commerciali utilizzati durante le sintesi sono stati purificati, disareati e anidrificati prima del loro impiego, attraverso metodologie standard di purificazione¹⁸, descritte di seguito, e poi conservati in atmosfera di argon:

Trietil-ammina (N(CH₂CH₃)₃)

La trietilammina è stata anidrificata attraverso riflusso su CaH₂ e successiva distillazione e conservata infine in atmosfera inerte di Ar.

Dietil-etero ((CH₃CH₂)₂O)

Il dietiletero è stato anidrificato riflussandolo in Na-Benzofenone e, dopo distillazione, conservandolo in atmosfera inerte di Ar.

Diclorometano (CH₂Cl₂)

Il cloruro di metilene è stato distillato su CaH₂ e conservato al riparo dalla luce su setacci molecolari Lynde 4Å sotto atmosfera inerte di Ar.

Toluene (C₇H₈)

Il toluene è stato anidrificato su Na-Benzofenone e conservato sotto atmosfera inerte di Ar.

Metanolo (CH₃OH)

Il metanolo è stato anidrificato distillandolo da CaH₂ e conservato sotto atmosfera inerte di Ar.

Etanolo (CH₃CH₂OH)

L'etanolo è stato anidrificato distillandolo da CaH₂ conservato sotto atmosfera inerte di Ar.

Pentano (CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃)

Il pentano è stato anidrificato su Na-Benzofenone conservato sotto atmosfera inerte di Ar.

Tetraidrofurano (C₄H₈O)

Il tetraidrofurano è stato anidrificato su Na-Benzofenone e conservato sotto atmosfera inerte di Ar.

Solventi deuterati

Il cloroformio deuterato (CD₃Cl) utilizzato per le analisi di spettroscopia NMR e il benzene deuterato (C₆D₆), utilizzato per il monitorare l'andamento delle reazioni via NMR, sono stati acquisiti dalla ditta tedesca Deutero.

Qualora lo spettro NMR avesse mostrato un picco a campi alti dovuto alla presenza di H₂O nel cloroformio deuterato, è stato previsto l'utilizzo di setacci molecolari 4Å per anidrificare il solvente.

2.3 Strumentazione

Spettroscopia infrarossa

Gli spettri IR sono stati registrati impiegando uno spettrometro Jasco FT/IR-6100 (tra 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹) del Dipartimento di Chimica Inorganica dell'Università di Vigo. La preparativa dei campioni per l'analisi di spettroscopia infrarossa è stata eseguita usando pastiglie di KBr.

Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

Gli spettri NMR di ¹H, ¹³C{¹H}, e ³¹P{¹H} sono stati registrati utilizzando uno spettrometro Bruker ARX-400 del dipartimento CACTI dell'Università di Vigo, utilizzando frequenze di 400, 100 e 161 MHz rispettivamente. Il *chemical shift* (δ) è espresso in parte per milione (ppm) e gli accoppiamenti (J) in Hertz (Hz). In tutte le misure è stato utilizzato il segnale del solvente deuterato come riferimento interno, principalmente cloroformio deuterato per i campioni solidi e benzene deuterato per quelli liquidi. I segnali disaccoppiati degli spettri del ³¹P{¹H} sono stati registrati impiegando come standard interno una soluzione acquosa di acido ortofosforico (85% H₃PO₄). L'assegnazione dei segnali NMR di ¹H e ¹³C{¹H} è stata confermata attraverso tecniche NMR bidimensionali ad accoppiamento scalare omonucleare, {¹H, ¹H} COSY ed eteronucleare {¹H, ¹³C} HSQC.

Diffrazione Raggi X

Le informazioni cristallografiche dei composti sintetizzati è stata ottenuta mediante un diffrattometro Bruker D8 Venture. Le misure sono state realizzate a bassa temperatura utilizzando come fonte di elettroni un catodo di Molibdeno ($\lambda = 0.71073$). Per l'elaborazione delle informazioni strutturali è stato utilizzato il software APEX 3 e il software SAINT¹⁹ per la integrazione delle intensità delle riflessioni e il software SABADS²⁰ per la correzione degli effetti che derivano dall'assorbimento.

Il trattamento cristallografico dei dati dei composti è stato realizzato sfruttando il programma WingX, che utilizza il software SHELXTL.²¹

Tutte le strutture cristalline sono state risolte attraverso un metodo diretto in cui ogni atomo viene sostituito con un punto matematico immobile il quale permette di sostituire i fattori di struttura (F_{hkl}) con i fattori di struttura normalizzati (E_{hkl}).

Il raffinamento di una struttura cristallina consiste nell'aggiustare le coordinate ottenute di ogni atomo minimizzando gli errori. Attraverso la risoluzione parziale della fase con il metodo diretto, in quanto la misura si proporziona solo al modulo del fattore di struttura ma non sulla fase, si ottiene un modello di struttura che corrisponde approssimativamente alla struttura reale del composto. Tutti gli atomi, eccetto gli idrogeni, sono stati risolti attraverso un raffinamento con fattori di temperatura anisotropici.

La rappresentazione grafica delle strutture molecolari sono state effettuate utilizzando il programma ORTEP.²⁷

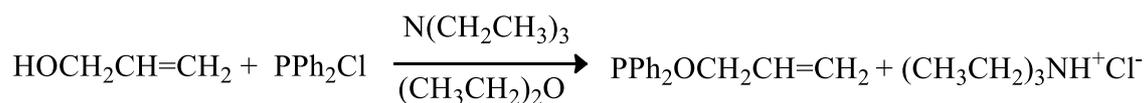
Analisi Elementare e Conducibilità

L'analisi elementare (C; H) e le prove di conducibilità (soluzioni diluite 10^{-3} M in CH_3NO_2)²⁶ sono state eseguite presso il laboratorio di microanalisi del dipartimento CACTI dell'Università di Vigo.

2.4 Sintesi e Caratterizzazione del Legante

$\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$

Il legante è stato ottenuto secondo la seguente reazione:



Schema 2.1

La reazione è stata effettuata in atmosfera inerte (argon) ponendo un pallone a due colli da 100 mL 1.4 mL di alcol allilico distillato di fresco (0.021 mol) 20 mL di etere dietilico anidro e 2,92 mL di trietilammina (0.021 mol) raffreddando il tutto a una temperatura di 0°C, con un bagno di ghiaccio e NaCl.

Successivamente viene preparata una soluzione contenente 3.55 mL di PPh_2Cl (0.020 mol) e 4 mL di etere dietilico anidro e mediante un imbuto gocciolatore, aggiunta goccia a goccia alla soluzione contenuta nel pallone a due colli.

La miscela di reazione viene agitata per 20 minuti e successivamente il solido bianco che precipita (trietilammino-idrocloride) viene eliminato tramite filtrazione e lavato con 40 mL di etere dietilico.

L'eccesso di reagente e il solvente vengono eliminati per evaporazione a pressione ridotta; non si distilla a pressione atmosferica a causa di un possibile riarrangiamento di Arbuzov che porta alla formazione di $\text{O}=\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$.¹⁷

Si ottiene un liquido giallo pallido oleoso. Questo legante viene conservato in frigorifero a temperatura controllata e sotto atmosfera inerte (argon) essendo molto sensibile all'aria. Il contatto di $\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ con aria per 12h porta alla formazione di $\text{O}=\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$.¹⁷

La purezza è stato monitorata tramite analisi ^1H -NMR e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.

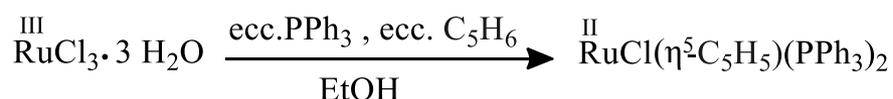
Lo spettro caratteristico del $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra un singoletto a 114.3 ppm mentre la formazione di ossidi è imputabile a picchi individuabili a campi più alti, intorno a 29.8 ppm.

Nello spettro del protone ^1H è presente a campi bassi nella parte aromatica dello spettro un multipletto riferito ai dieci protoni aromatici del legante da 7.42 ppm a 8.12 ppm, un multipletto a 6.13 ppm è imputabile al protone $-\text{CH}-$, mentre a 5.37 ppm il multipletto è assegnabile ai due protoni del carbonio sp^3 direttamente legato all'ossigeno. A 4.52 il multipletto è riferito ai due protoni $=\text{CH}_2$ terminali legati al carbonio sp^2 olefinico.

2.5 Sintesi e Caratterizzazione del Complesso Precursore



La formazione del precursore avviene secondo la seguente reazione redox:



Schema 2.7

In un pallone da 1L a due colli dotato di agitatore magnetico e entrata ed uscita azoto e tappo forabile sono stati disciolti 6.6 g di PPh_3 (25.16 mmol) in 600 mL di alcol etilico anidro. Alla miscela di reazione viene aggiunto mediante una canula una soluzione di $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9.64 mmol) in etanolo (100 mL) contenente un eccesso di C_5H_6 (48.43 mmol) distillato di fresco.

La soluzione risultante di colore scuro viene riflussata per un'ora. Si osserva un cambiamento di colore da nero a rosso arancione e la formazione di un precipitato.

Il solido formatosi è stato filtrato a caldo e lavato con tre aliquote (4 mL) di etere dietilico anidro per eliminare l'eccesso di fosfina non reagita e posto nell'essiccatore. Le acque madri sono state poste nel congelatore a una temperatura di -5°C per 24h, per favorire un'ulteriore precipitazione del prodotto.

Composto	Formula	M _r	ω% (teor.)		Resa
			ω% (calc.)		
			C %	H%	
RuCl(η ⁵ -C ₅ H ₅)(PPh ₃) ₂	RuP ₂ OCIC ₃₈ H ₃₅	706.156	67.81	4.86	71%
			64.42	5.21	

Tabella 2.1

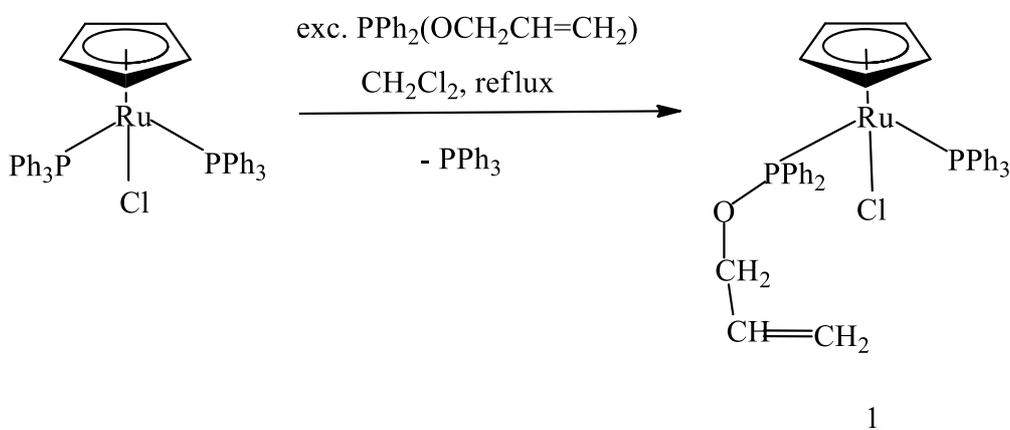
Lo spettro NMR del ³¹P{¹H} mostra un unico singoletto a 38.9 ppm, dovuto ai due atomi di fosforo del legante trifenil-fosfinico magneticamente equivalenti.

Lo spettro del protone ¹H invece è caratterizzato da un singoletto a 4.13 ppm riferito ai cinque protoni del legante ciclopentadienilico e da un multipletto a campi bassi dello spettro nella zona aromatica da 7.08 a 7.76 ppm riferiti ai trenta protoni dei gruppi fenilici di PPh₃.

2.6 Sintesi dei Complessi 1, 2, 3

L'ottimizzazione del metodo sperimentale ha permesso di definire tre principali vie sintetiche per isolare e caratterizzare i tre diversi prodotti ottenibili facendo reagire il precursore con il legante allil-fosfinitico.

2.6.1 RuCl(η⁵-C₅H₅)(PPh₃)₂{κ¹-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)} (1)



Schema 2.8

In un pallone a due colli dotato di refrigerante e tappo forabile vengono posti 300 mg di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (0.413 mmol) e dopo aver effettuato tre cicli vuoto/argon, vengono aggiunti 10 mL di CH_2Cl_2 .

Un eccesso (200 μL , 0.825 mmol) del legante $\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ viene aggiunto e la soluzione risultante reflussata per 24 h.

Si lascia raffreddare la soluzione e, il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio ottenuto viene trattato con due aliquote da 4 mL di pentano per eliminare la fosfina (PPh_3), ossidi fosfinici e favorire quindi la precipitazione del prodotto. Si elimina l'eccesso di pentano e si riprende l'olio, sotto vigorosa agitazione con 5 mL di etanolo. Si osserva la lenta precipitazione di un solido giallo che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato con una piccola aliquota di etanolo (2 mL).

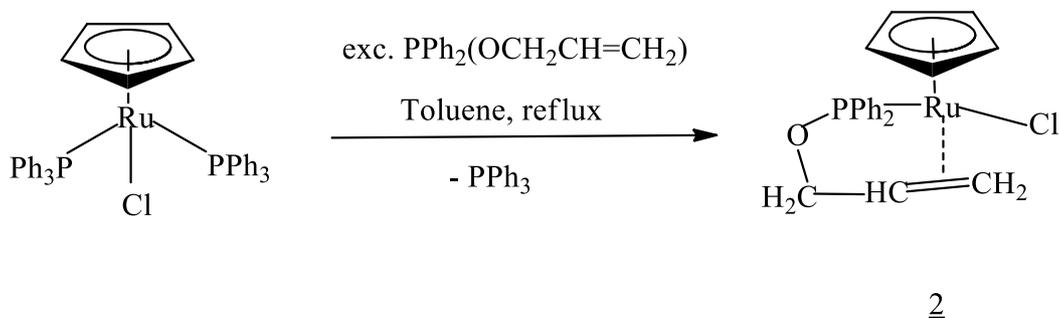
Composto	Formula	M_r	$\omega\%$ (teor.)		Resa	Λ_M (CH_3NO_2)
			$\omega\%$ (calc.)			
			C %	H %		
<u>1</u>	$\text{RuP}_2\text{OCIC}_{38}\text{H}_{35}$	706.156	64.63	5.00	63.5%	6 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$
			64.75	4.91		

Tabella 2.2

2.6.2 $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (2)

Sono state definite due possibili vie per la sintesi del prodotto 2:

1. Metodo I



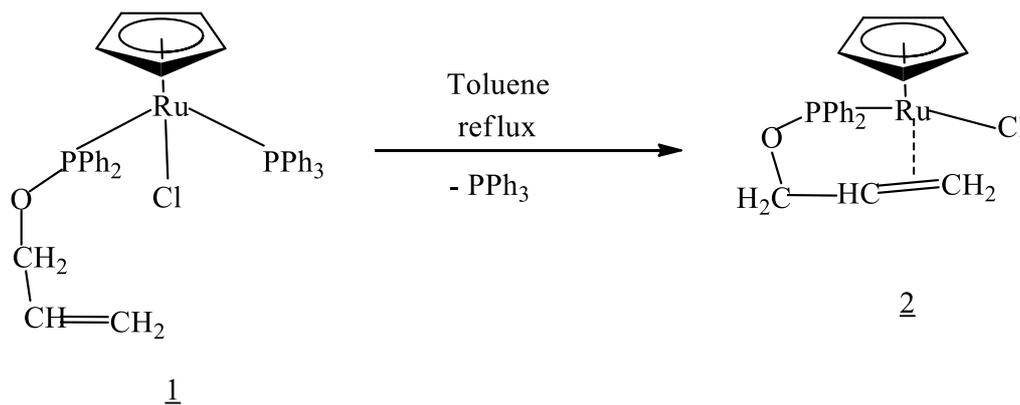
Schema 2.9

In un sistema “tipo schlenk” dotato di refrigerante e tappo forabile sono stati inseriti 200 mg di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ (0.275 mmol) e dopo aver effettuato tre cicli vuoto/argon vengono aggiunti 10 mL di toluene.

Successivamente viene aggiunto un eccesso (100 μL) di legante $\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (0.431 mmol) e la miscela di reazione riscaldata per 10 minuti.

Si lascia raffreddare la soluzione che viene portata a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta. L'olio ottenuto è stato purificato con due aliquote da 4.5 mL di pentano per eliminare la fosfina o ossidi in eccesso. Si elimina manualmente l'eccesso della soluzione di pentano e si aggiungono, sotto vigorosa agitazione, 3 mL di etanolo. Si ottiene un precipitato arancione che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato con una piccola aliquota di etanolo (2 mL).

2. Metodo II



Schema 2.10

In un sistema “tipo schlenk” dotato di refrigerante e tappo forabile sono stati inseriti 300 mg di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (0.423 mmol) in 8 mL di toluene sotto atmosfera inerte di argon.

La soluzione viene riscaldata alla temperatura di reflusso di 110 °C per 24h. Dopo 10 minuti è possibile osservare un cambiamento di colore della soluzione imputabile alla perdita del legante trifenilfosfinico.

Tuttavia la completa conversione nel prodotto $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ avviene facendo reagire sotto reflusso la soluzione per 24 ore.

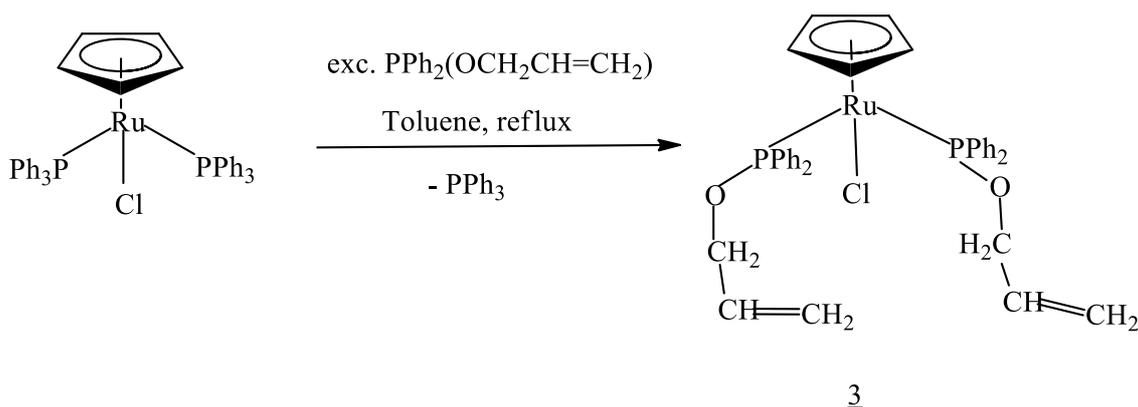
Si lascia raffreddare la soluzione che viene portata a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta. L'olio ottenuto viene purificato con due aliquote da 4.5 mL di pentano per eliminare la fosfina e ossidi fosfinici. Si elimina il pentano e si riprende l'olio con 3

mL di etanolo sotto vigorosa agitazione. Si ottiene un precipitato arancione che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato con una piccola aliquota di etanolo (2 mL).

Composto	Formula	M _r	ω% (teor.)		Resa	Λ _M (CH ₃ NO ₂)
			ω% (calc.)			
			C %	H%		
<u>2</u>	RuPOClC ₂₀ H ₂₀	443.873	54.12	4.54	I:55.9%	4 Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
			53.87	4.46	II:48.1%	

Tabella 2.3

2.6.3 RuCl(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}₂ (3)



Schema 2.11

In un sistema di “schlenk” dotato di refrigerante e tappo forabile sono stati inseriti 200 mg di Ru(η⁵-C₅H₅)Cl(PPh₃)₂ (0.275 mmol) in 8 mL di toluene sotto atmosfera inerte di argon.

Successivamente viene aggiunto un eccesso di legante (100 μL) PPh₂(OCH₂CH=CH₂) (0.431 mmol) e la miscela di reazione riflussata per 50 minuti.

Si lascia raffreddare la soluzione che viene portata a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta.

L’olio ottenuto viene purificato con 5 mL di pentano per eliminare la fosfina e ossidi presenti. Si elimina manualmente l’eccesso di solvente e si riprende l’olio aggiungendo 2 mL di etanolo.

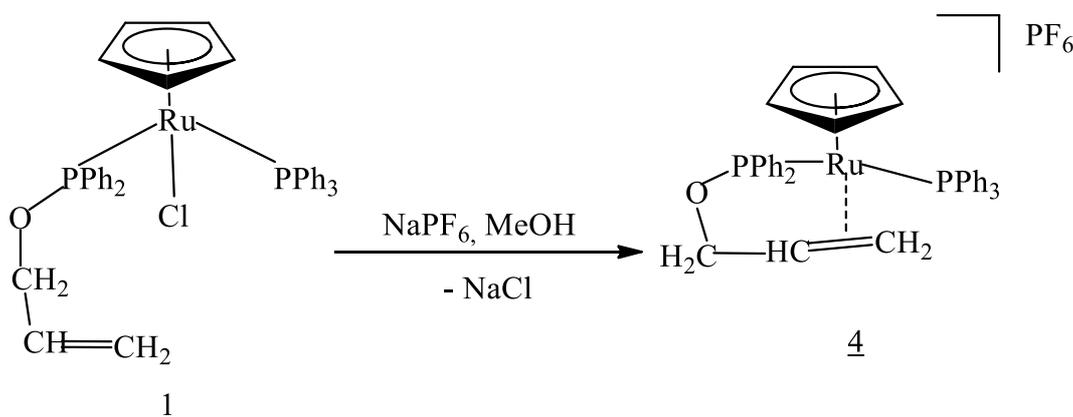
Si ottiene un precipitato di colore giallo oca che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato con una piccola aliquota di etanolo (2 mL).

Composto	Formula	M _r	ω% (teor.)		Resa	Λ _M (CH ₃ NO ₂)
			ω% (calc.)			
			C %	H%		
<u>3</u>	RuP ₂ O ₂ ClC ₃₅ H ₃₅	686.131	61.27	5.14	82%	5 Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
			61.44	5.20		

Tabella 2.4

2.7 Prove di Reattività

2.7.1 [Ru(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}(PPh₃)]PF₆ (4)



Schema 2.13

In un sistema “tipo schlenk” dotato di ancoretta magnetica e sistema per l’atmosfera inerte (Ar) sono stati posti a reagire 30 mg di RuCl(η⁵-C₅H₅)PPh₃(κ¹-(P)-PPh₂OCH₂CH=CH₂) (0.123 mmol) con 13 mg di NaPF₆ (0.635 mmol) disciolti in 8 ml di metanolo. La soluzione è stata riscaldata alla temperatura di refluxo (65°C) per 18 ore osservando un cambiamento di colore della soluzione da arancione a rosso scuro. La soluzione è stata portata a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta e l’olio ottenuto è trattato con 8 ml di CH₂Cl₂ per solubilizzare il prodotto e separare il

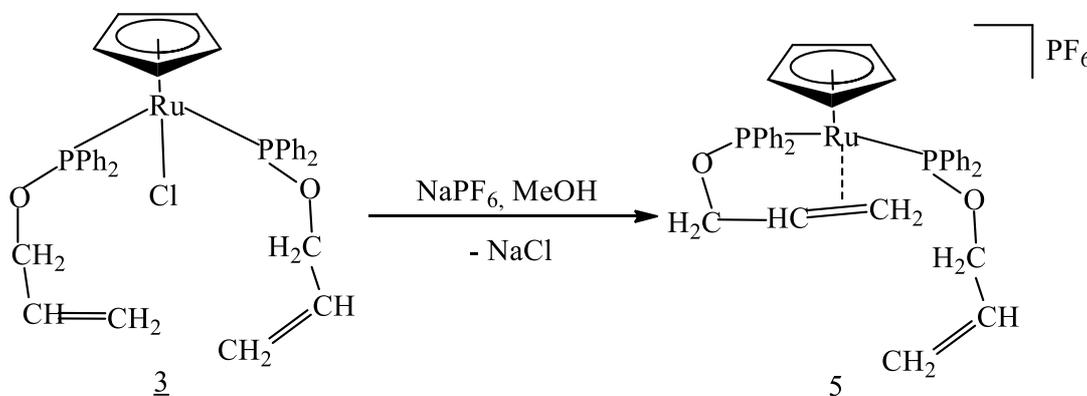
sale di NaCl formatosi. Si filtra NaCl utilizzando “terra di diatomee” e si porta a secchezza nuovamente la soluzione ottenendo un olio.

Si riprende l’olio con 6 mL di dietilere sotto vigorosa agitazione per favorire la precipitazione del solido. Si separa il prodotto dalle acque madri per decantazione, e il precipitato rosa chiaro ottenuto viene filtrato su gooch, essicato sottovuoto e cristallizzato da etanolo (4 mL).

Composto	Formula	M _r	ω% (teor.)		Resa	Λ _M (CH ₃ NO ₂)
			ω% (calc.)			
			C %	H%		
4	RuP ₃ OC ₃₈ H ₃₅ F ₆	815.677	55.95	4.32	68%	96 Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
			56.15	4.40		

Tabella 2.5

2.7.2 [Ru(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}{κ¹-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)]PF₆ (**5**)



Schema 2.14

In un pallone a due colli sotto atmosfera inerte (Ar) sono stati posti a reagire in quantità equimolare 20 mg di Ru(η⁵-C₅H₅)Cl(κ¹-(P)-PPh₂OCH₂CH=CH₂)₂ (0.03 mmol) e 4.89 mg di NaPF₆ (0.03 mmol) sciolti in 5 mL di MeOH e riscaldati alla temperatura di refluxo (65 °C) per un tempo di 10 ore.

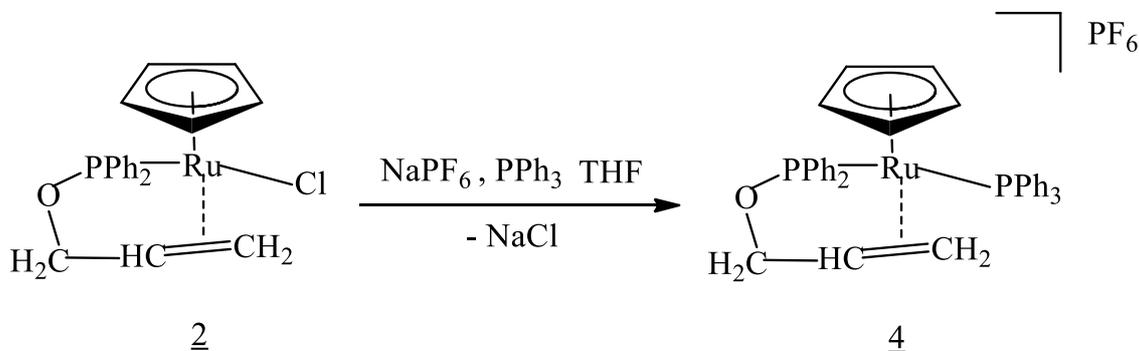
La soluzione è stata portata a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta. Il prodotto oleoso ottenuto viene disciolto in 2 mL di CH₂Cl₂, per separare NaCl, che

viene eliminato tramite filtrazione con “terra di diatomee”. La soluzione viene concentrata per evaporazione a pressione ridotta e vengono aggiunte tre aliquote (2 mL) di pentano per eliminare la presenza di prodotti indesiderati. L'eccesso di solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l'olio formatosi è trattato con etanolo (2 mL). Si separa sotto agitazione un prodotto di colore giallo chiaro che viene cristallizzato da etanolo.

Composto	Formula	M _r	ω% (teor.)		Resa	Λ _M (CH ₃ NO ₂)
			ω% (calc.)			
			C %	H%		
<u>5</u>	RuP ₃ O ₂ C ₃₅ H ₃₅ F ₆	795.643	52.79 52.65	4.43 4.38	65%	102 Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹

Tabella 2.5

2.7.3 [Ru(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}(PPh₃)]PF₆ (4)



Schema 2.15

In un sistema “tipo Schlenk” dotato di ancorotta magnetica ed entrata/uscita per argon sono stati posti a reagire a riflusso per 3 ore 30 mg di RuCl(η⁵-C₅H₅)(κ¹-(P)-η²-PPh₂OCH₂CH=CH₂) (0.007 mmol), 17.78 mg (0.007 mmol) di trifenilfosfina (PPh₃) e 11.33 mg di NaPF₆ (0.007 mmol) sciolti in 8 mL di CH₂Cl₂ e 5 mL di THF.

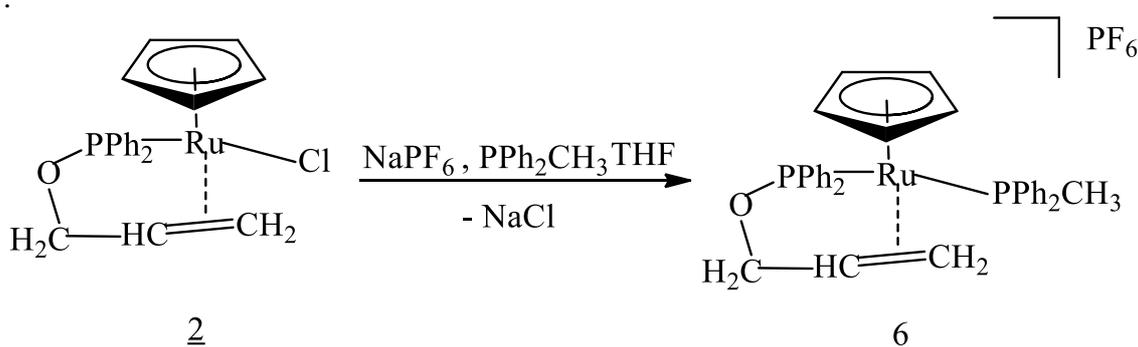
La soluzione è stata portata a secchezza evaporando il solvente a pressione ridotta. Vengono aggiunti all'olio formatosi 2 mL di diclorometano per favorire la precipitazione di NaCl che viene filtrato su “terra di diatomee”. La soluzione viene

portata a secchezza per evaporazione a pressione ridotta e, dopo il trattamento con tre aliquote (3 mL) di pentano, vengono aggiunti 2 mL di etanolo. Un solido rosa si separa lentamente sotto vigorosa agitazione della soluzione risultante il quale viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato da etanolo.

Composto	Formula	M _r	ω% (teor.)		Resa	Λ _M (CH ₃ NO ₂)
			ω% (calc.)			
			C %	H%		
<u>4</u>	RuP ₃ OC ₃₈ H ₃₅ F ₆	815.677	55.95	4.32	72%	96 Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
			56.15	4.40		

Tabella 2.6

2.7.4 [Ru(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}(PPh₂CH₃)]PF₆ (6)



Schema 2.16

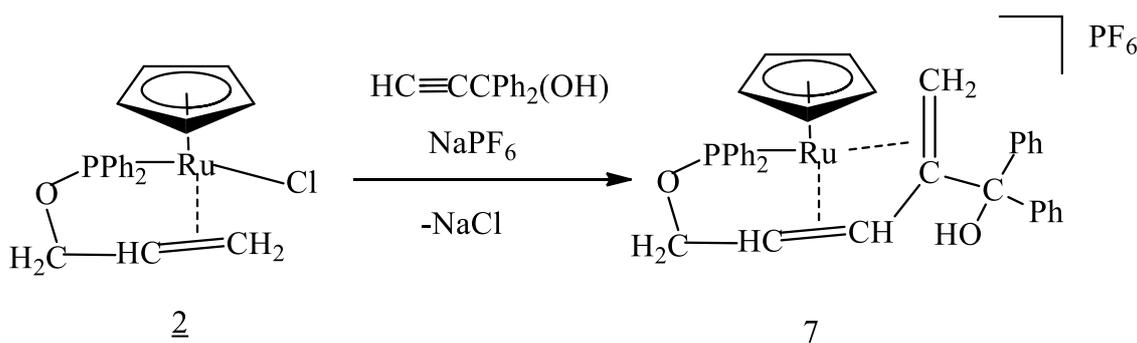
In un sistema “Schlenk” dotato di ancoretta magnetica e sistema di atmosfera inerte di argon sono stati posti a reagire 30 mg di RuCl(η⁵-C₅H₅)(κ¹-(P)-η²-PPh₂OCH₂CH=CH₂) (0.007 mmol), 13.78 mg (0.007 mmol) metil-difenil-fosfina (PPh₂CH₃) e 11.33 mg di NaPF₆ (0.007 mmol) sciolti in 8 mL di CH₂Cl₂ e 3 mL di THF. La miscela di reazione è riflussata per 3 ore. Il solvente è allontanato per evaporazione a pressione ridotta e l’olio ottenuto trattato con 2 mL di diclorometano per favorire la precipitazione di NaCl che viene filtrato su terra di diatomee. La soluzione viene portata a secchezza per evaporazione a pressione ridotta e dopo l’aggiunta di tre aliquote (3 mL) di pentano, per il lavaggio dell’olio, vengono aggiunti 2 mL di etanolo sotto vigorosa agitazione. Si

separa un solido giallo chiaro che viene filtrato su gooch, essiccato sottovuoto e cristallizzato da etanolo.

Composto	Formula	M _r	ω _% (teor.)		Resa	Λ _M (CH ₃ NO ₂)
			ω _% (calc.)			
			C %	H%		
<u>6</u>	RuP ₃ OC ₃₃ H ₃₂ F ₆	752.598	52.62	4.28	57%	106 Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
			52.74	4.32		

Tabella 2.7

2.7.5 [Ru(η⁵-C₅H₅)(κ¹,η⁴-PPh₂OCH₂CH=C(CPh₂OH)=CH₂)]PF₆ (7)

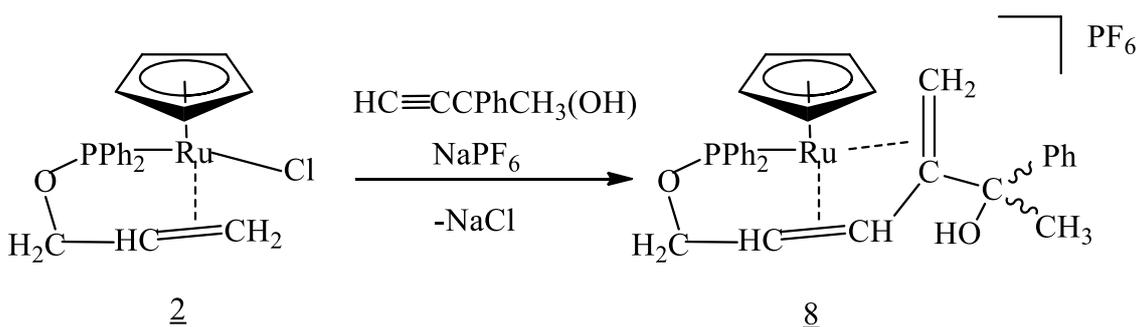


Schema 2.17

In un sistema “schlenk” dotato di ancoretta magnetica e sistema per l’atmosfera inerte a base di argon sono stati posti a reagire 50 mg di RuCl(η⁵-C₅H₅)(κ¹-(P)-η²-PPh₂OCH₂CH=CH₂) (0.113 mmol) con un eccesso (33.18 mg) di HC≡CCPh₂(OH) (0.169 mmol) imponendo un eccesso di alchinolo (rapporto composto 2/alchinolo: 1:1.5). Sono stati poi aggiunti 26 mg di NaPF₆ (0.135 mmol) sciolti in 8 ml di etanolo. La miscela di reazione viene riscaldata alla temperatura di refluxo per 18 ore. La soluzione è stata portata a secchezza per evaporazione del solvente a pressione ridotta, vengono aggiunti 8 ml di CH₂Cl₂ per solubilizzare il prodotto e far precipitare il sale NaCl che si forma durante la reazione e si filtra la soluzione utilizzando “terra di diatomee”.

La soluzione viene portata a secchezza per evaporazione a pressione ridotta e l'olio formatosi trattato con tre aliquote (3 mL) di pentano. Dopo ulteriore "essiccazione" dell'olio sotto vuoto esso è trattato con dietilere sotto vigorosa agitazione e poi con etanolo. Sfortunatamente non siamo riusciti ad ottenere un solido. L'olio è stato caratterizzato come tale.

2.7.6 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPhCH}_3\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ (**8**)



Schema 2.18

In un sistema "Schlenk" dotato di ancoretta magnetica e sistema per l'atmosfera inerte di argon sono stati posti a reagire 10 mg di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-}\eta^2\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ (0.023 mmol) con 3.36 mg di $\text{HC}\equiv\text{CCPhCH}_3(\text{OH})$ (0.023 mmol) (rapporto stechiometrico 1:1). Sono stati aggiunti 4.63 mg di NaPF_6 (0.027 mmol) disciolti in 10 ml di etanolo. La miscela di reazione di colore viola scuro è stata riscaldata alla temperatura di refluxo (80 °C) per 18 ore.

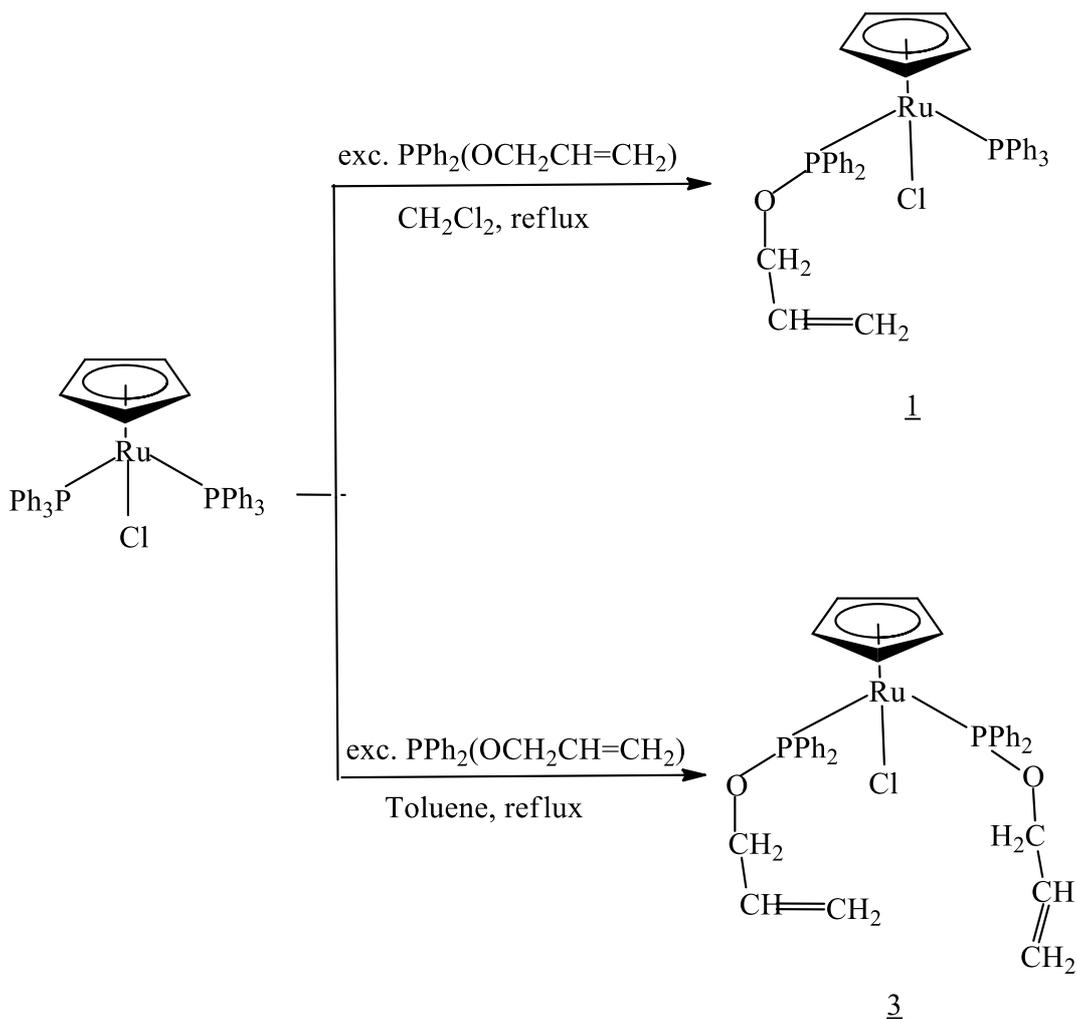
La soluzione è stata portata a secchezza per evaporazione del solvente a pressione ridotta e l'olio ottenuto trattato con 4 mL di CH_2Cl_2 per precipitare NaCl . Si filtra la soluzione utilizzando "terra di diatomee".

La soluzione viene nuovamente portata a secchezza e l'olio formatosi "lavato" con tre aliquote di pentano. Dopo ulteriore "essiccazione", l'olio è trattato sotto vigorosa agitazione con etere dietilico (3 mL) e poi con etanolo. Sfortunatamente non siamo riusciti ad ottenere un solido. L'olio è stato caratterizzato come tale.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Sintesi dei complessi

Il complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ reagisce con un eccesso del legante allil-fosfitico $\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ in diclorometano a ricadere per dare il nuovo complesso con leganti misti $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 1 che è stato isolato con buone rese e caratterizzato (Schema 3.1).



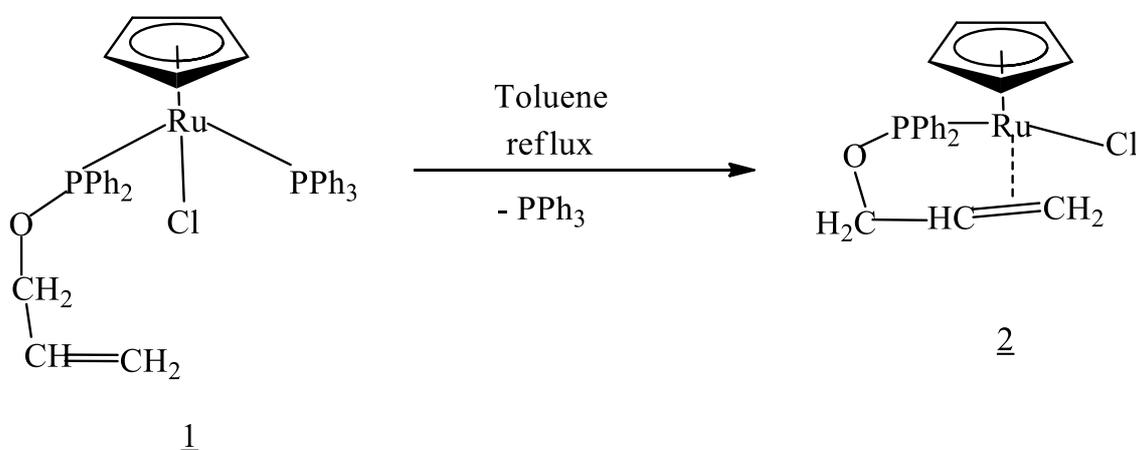
Schema 3.1

Quando invece la reazione tra il precursore $\text{RuCl}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ e l'allil-fosfina $\text{PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ è condotta in toluene a ricadere si forma il bis(allil-fosfina) complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$ 3 che è stato isolato allo stato solido e caratterizzato (Schema 3.1).

La reazione procede con la sostituzione di una o di entrambe le trifenilfosfine del precursore $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ portando alla formazione di nuovi complessi 1 e 3.

In nessun caso è stata osservata la sostituzione del legante cloruro con l'allil-fosfina per dare un complesso cationico.

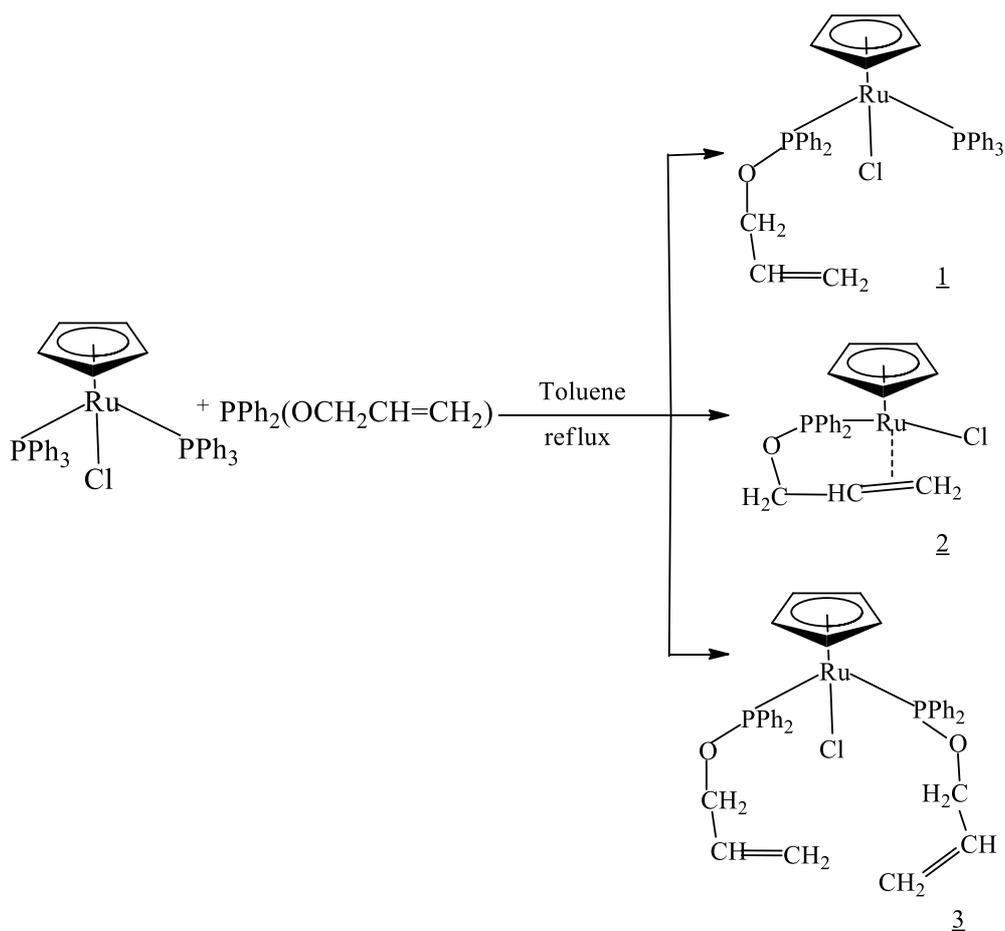
Il complesso con leganti misti $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 1 reagisce lentamente in soluzione di toluene per dare il complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 2 che contiene il legante allil-fosfinitico coordinato sia attraverso l'atomo di fosforo che attraverso il legame π della funzionalità olefinica (Schema 3.2).



Schema 3.2

La reazione procede per via intra-molecolare con la sostituzione di una trifenilfosfina da parte del gruppo etilenico dell'allil-fosfina portando alla formazione del complesso chelato 2. Questo complesso, che è stato isolato allo stato solido, è particolarmente interessante perché contiene un legante bidentato coordinato π attraverso il gruppo olefinico e con un legame π -accettore attraverso il fosforo della fosfina. Complessi di questo tipo con leganti bidentati contenenti due diverse tipologie di gruppi donatori sono piuttosto rari e dovrebbero mostrare particolare reattività.

Le reazioni del precursore $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ con allil-fosfina è stata condotta anche in toluene con i reagenti in rapporto 1:1 e seguita mediante tecniche spettroscopiche (NMR). I risultati mostrano che la reazione procede portando alla formazione di tutti e tre i complessi allil-fosfinici 1, 2 e 3 in rapporti variabili in funzione delle condizioni sperimentali, come mostrato nello Schema 3.3.



Schema 3.3

I tre complessi possono essere separati cromatograficamente, ma questo metodo di sintesi risulta piuttosto laborioso e porta a basse rese dei complessi a causa della decomposizione durante la cromatografia. Il risultato è comunque di interesse perché mostra la sequenzialità delle reazioni con formazione dei prodotti di sostituzione 1, 3 e il prodotto di chelazione 2.

3.2 Caratterizzazione dei complessi 1, 2, 3

Tutti i complessi 1-3 sono stati separati allo stato solido e caratterizzati mediante analisi elementare, spettroscopia IR e NMR e diffrazione dei raggi X.

3.2.1 RuCl(η^5 -C₅H₅)(PPh₃){ κ^1 -PPh₂(OCH₂CH=CH₂)} (1)

Il primo prodotto ottenibile, RuCl(η^5 -C₅H₅)(PPh₃){ κ^1 -PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}, deriva dalla sostituzione termica di una molecola di PPh₃ dalla sfera di coordinazione del precursore con una molecola di legante.

Il complesso 1 è solubile in CH₂Cl₂ e insolubile in dietil-etero e n-pentano. Il prodotto è stato caratterizzato tramite analisi NMR monodimensionale ³¹P{¹H}, ¹H, ¹³C{¹H} e l'assegnazione dei picchi è stata confermata tramite analisi bidimensionale degli spettri NMR {¹H, ¹H} COSY e {¹³C, ¹H} HSQC.

Lo spettro NMR ³¹P{¹H} è caratterizzato da un sistema di spin AB con la presenza di due doppietti, uno a 140.7 ppm e l'altro a 44.3 ppm (²J_{PP}= 57.7 Hz) in accordo con la presenza di due gruppi fosfinici, PPh₃ e PPh₂OCH₂CH=CH₂, che presentano un intorno magnetico differente. I doppietti evidenziano una costante di accoppiamento ²J_{PP}= 57.7 Hz in accordo con i dati riportati in letteratura^{25,10} riguardanti il valore della costante per due fosfori che risuonano alla distanza di due legami considerando l'asse P-Ru-P.

Lo spettro protonico NMR ¹H mostra nella zona aromatica da 7.02 ppm a 7.97 ppm una serie di multipletti riferiti ai venticinque protoni dei gruppi fenilici, un multipletto a 5.49 ppm assegnabile al protone, -CH=, appartenente a uno dei carboni olefinici del legante. A 4.25 ppm il singoletto è riferibile ai cinque protoni equivalenti del legante ciclopentadienilico. A 4.92 ppm e a 5.01 (²J_{HCHB}= 1.7 Hz) sono presenti due doppietti di doppietti assegnabili ai due protoni geminali del carbonio sp² della funzionalità olefinica =CH₂, in accordo con il valore di *chemical shift* tipico di un doppio legame. Il valore delle costanti di accoppiamento tra i singoli protoni geminali che accoppiano con il protone del frammento -CH= (figura 3.1), J_{HCHA}=17.2 Hz e J_{HBHA}=10.3 Hz, permette di assegnare con precisione il segnale del protone in posizione cis e del protone in posizione trans rispetto al protone H_A appartenente al carbonio, -CH=.

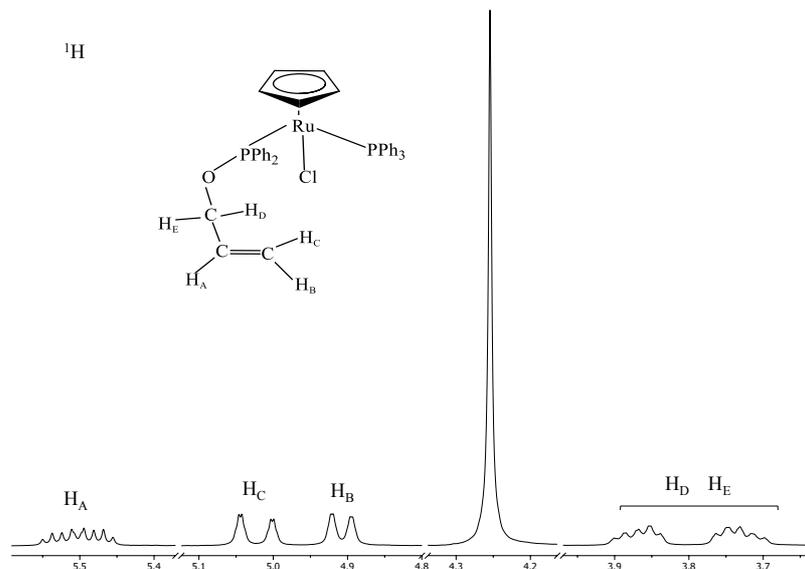


Figura 3.1

In accordo con i dati riportati in letteratura^{10,11} il protone in cis mostra una costante di accoppiamento J_{HBHA} (10.3 Hz) più piccola rispetto a quella del protone in trans mostra un valore maggiore (17.2 Hz).

A campi più alti a, 3.79 ppm, sono presenti due multipletti ben separati assegnabili ai due protoni diastereotopici H_D e H_E appartenenti al carbonio sp^3 , $-OCH_2=$, legato direttamente all'ossigeno. Questi protoni oltre ad accoppiare tra loro accoppiano con il protone H_A appartenente al carbonio, $-CH=$, e con il fosforo in maniera meno rilevante essendo separati da un atomo di ossigeno. Una probabile flussionalità dei protoni e un contributo dato dall'accoppiamento con il fosforo comporta un allargamento dei segnali che sono stati interpretati come dei multipletti.

L'analisi dello spettro bidimensionale $\{^{13}C, ^1H\}$ HSQC ha permesso l'assegnazione dei picchi dello spettro NMR $^{13}C\{^1H\}$. Lo spettro indica una molteplicità di segnali da 128.1 a 143.3 ppm riferita ai trenta carboni aromatici mentre a 128.8 ppm si assegna un doppietto ($^3J_{CP}=2.2$ Hz) riferito al carbonio, $-CH=$. A 115.6 ppm è presente un singoletto riferito al C sp^2 , $=CH_2$, olefinico, a 82.2 ppm un doppietto di doppietti ($^2J_{CP}=2.6$ Hz) è assegnabile ai cinque carboni del legante ciclopentadienilico mentre a 67.7 ppm un doppietto ($^2J_{CP}=9.7$ Hz) è assegnabile al carbonio sp^3 legato direttamente all'ossigeno, $-OCH_2-$.

Attraverso una lenta diffusione di dietil-etero in una soluzione concentrata del complesso in diclorometano è stato possibile ottenere monocristalli utilizzabili per studi di diffrazione dei raggi-X¹⁰.

Una rappresentazione ORTEP, con probabilità ellipsoidale del 30% del prodotto 1 è rappresentato in Figura 3.

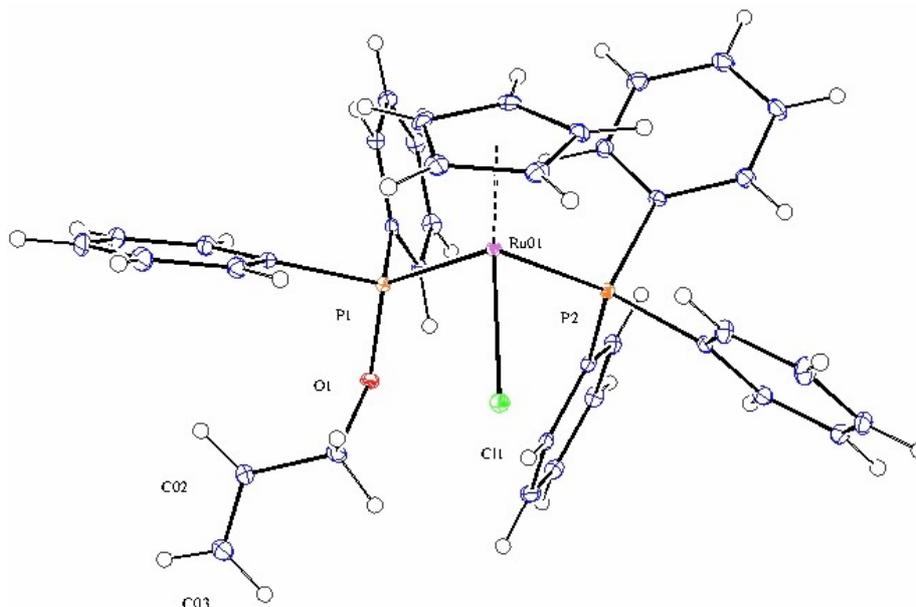


Figura 3.3

Il cristallo ottenuto del prodotto 1 di formula empirica $C_{38}H_{35}ClOP_2Ru$ appartiene al gruppo spaziale P-1 e consiste in un sistema cristallino triclinico che contiene un centro di simmetria.

Ogni cella unitaria è composta da due unità asimmetriche ($Z=2$). Le dimensioni specifiche della cella sono riportate in Tabella 3.1. Ogni cella è costituita da 76 atomi di carbonio, 70 atomi di idrogeno, 2 atomi di ossigeno, 4 atomi di fosforo, 2 atomi di cloro e 2 atomi di rutenio.

	Longitudine (Å)		Angolo (°)
a	11.1350(8)	α	90.868(2)
b	11.6463(8)	β	113.401(2)
c	13.4082(9)	γ	92.351(2)

Tabella 3.1

Il complesso neutro $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ presenta un atomo di Ru(II) che dispone di un intorno di coordinazione pseudoottaedrico con una tipica disposizione *half-sandwich* dove il metallo è coordinato con il legante ciclopentadienilico con un'aptilità η^5 . Inoltre il centro metallico è legato agli atomi di fosforo del legante allil-fosfinitico e della PPh_3 . Il complesso è reso neutro dalla coordinazione con il legante anionico, Cl^- . Il valore di distanza dell'atomo C02-C03 è pari a 1.315 Å, coerentemente alla lunghezza tipica di un doppio legame (1.34 Å). La presenza di una funzionalità olefinica è ulteriormente confermata se paragonata alla lunghezza del legame C01-C02 che risulta pari a 1.495 Å, in accordo con la lunghezza tipica di un legame singolo che risulta mediamente di 1.54 Å.

Il centroide (C^*) del legante Cp (C_5H_5) è situato a 1.865 Å dall'atomo di Ru e la media delle distanze dei singoli Ru-C per questo legante ha un valore di 2.236 Å, valore molto simile a quelli incontrati in letteratura.²² Le lunghezze di specifici legami e le ampiezze di specifici angoli sono riportati di seguito in Tabella 3.2.

Lunghezza dei legami selezionati	(Å)	Ampiezza angoli di legame selezionati	(°)
Ru(01)-C(2P)	2.188(2)	$\text{C}^*\text{-Ru(01)-P(2)}$	121.91(9)
Ru(01)-C(1P)	2.195(2)	$\text{C}^*\text{-Ru(01)-P(1)}$	123.17(9)
Ru(01)-C(5P)	2.236(2)	$\text{C}^*\text{-Ru(01)-Cl(1)}$	124.35(7)
Ru(01)-C(3P)	2.239(2)	Ru(01)-P(1)-O(1)	123.81(6)
Ru(01)-C(4P)	2.259(2)	P(1)-O(1)-C(01)	120.35(7)
Ru(01)-P(1)	2.2634(6)	O(1)-C(01)-C(02)	109.92(6)
Ru(01)-P(2)	2.3226(6)	C(01)-C(02)-C(03)	123.29(6)
Ru(01)-Cl(1)	2.4579(6)		
C(01)-C(02)	1.495(3)		
C(02)-C(03)	1.315(4)		

Tabella 3.2

3.2.2 RuCl(η^5 -C₅H₅){ κ^1, η^2 -PPh₂(OCH₂CH=CH₂)} (2)

Il secondo prodotto ottenibile, RuCl(η^5 -C₅H₅){ κ^1, η^2 -PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}, deriva dalla sostituzione termica delle due trifenil-fosfine nel precursore con una molecola di legante allil-difenil-fosfito, che si coordina con il centro metallico come un legante bidentato con aplicità κ^1 -(P)- η^2 .

Il prodotto è stato caratterizzato tramite analisi NMR monodimensionale ³¹P{¹H}, ¹H, ¹³C{¹H} e l'assegnazione dei picchi è stata confermata tramite analisi NMR bidimensionale {¹H, ¹H} COSY e {¹³C, ¹H} HSQC.

Lo spettro NMR del ³¹P{¹H} presenta un singoletto caratteristico a 179.0 ppm riferito al fosforo del legante allil-fosfito, che risulta legato mediante interazione π tra funzionalità olefinica e rutenio(II).

Lo spettro NMR ¹H protonico mostra nella zona aromatica tra 7.40 e 8.05 ppm un multipletto dovuto ai dieci protoni aromatici derivanti dai gruppi fenilici. Un multipletto a 5.02 ppm è assegnabile al protone -CH= del legante mentre il singoletto a 4.73 ppm è attribuibile ai cinque protoni del legante ciclopentadienilico. I multipletti da 3.41 ppm a 3.48 ppm e da 4.78 ppm a 4.96 ppm sono assegnabili ai quattro protoni appartenenti ai due gruppi -OCH₂= e =CH₂. L'assegnazione è risultata piuttosto complicata in quanto i segnali dei singoli protoni che sono chimicamente differenti sono sovrapposti. I due protoni metilenici del carbonio sp³ O-CH₂- sono diastereotopici; sono dunque chimicamente e magneticamente non equivalenti e avranno *chemical shifts* differenti. Allo stesso modo i protoni di un doppio legame sono chimicamente non equivalenti e sono normalmente distinti. Un protone di -OCH₂= può accoppiare con il protone -CH=, col protone geminale e con il fosforo dando luogo a un multipletto osservato tra 4.78 ppm a 4.96 ppm, che risulta sovrapposto con il segnale di un protone del gruppo =CH₂ che parallelamente accoppia con -CH= e al corrispondente protone geminale di =CH₂ contribuendo anch'esso alla formazione del multipletto. Allo stesso modo il multipletto da 3.41 ppm a 3.48 ppm corrisponde sia all'altro protone -OCH₂=, accoppiato con il protone -CH=, col protone geminale e con il fosforo, che all'altro protone di =CH₂ accoppiato con il protone -CH= e con il protone geminale corrispondente.

L'assegnazione dei picchi è stata possibile solo mediante analisi NMR dello spettro bidimensionale {¹H, ¹H} COSY, rappresentato in Figura 4, in cui si evidenzia la

correlazione tra i segnali che rivela anche la sovrapposizione tra i segnali relativi ai protoni legati agli stessi atomi di carbonio.

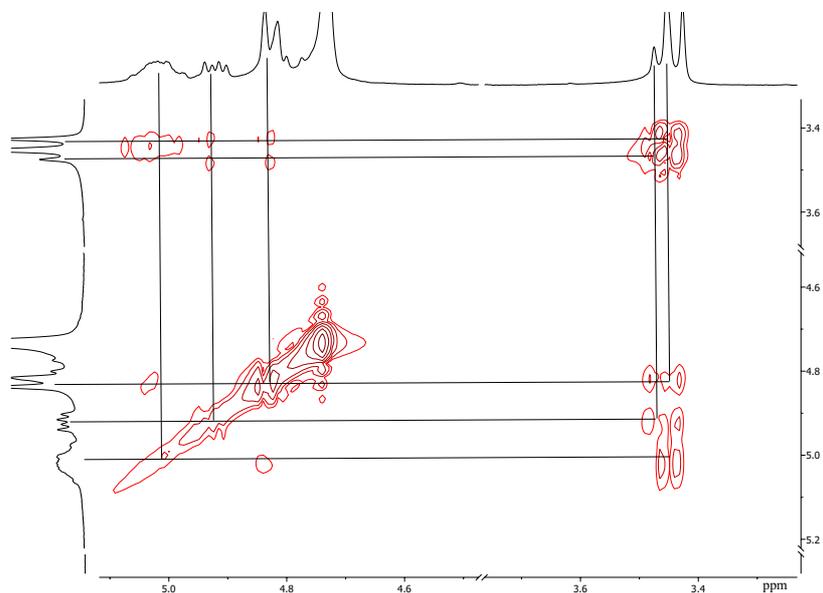


Figura 3.4

La correlazione tra i protoni legati al carbonio sp^3 , $-OCH_2-$ e al carbonio sp^2 , $=CH_2$, è ben visibile osservando in dettaglio lo spettro bidimensionale $\{^{13}C\{^1H\}, ^1H\}$ HSQC riportato di seguito in Figura 3.5. L'analisi dello spettro bidimensionale è stato essenziale per l'assegnazione dei singoli segnali.

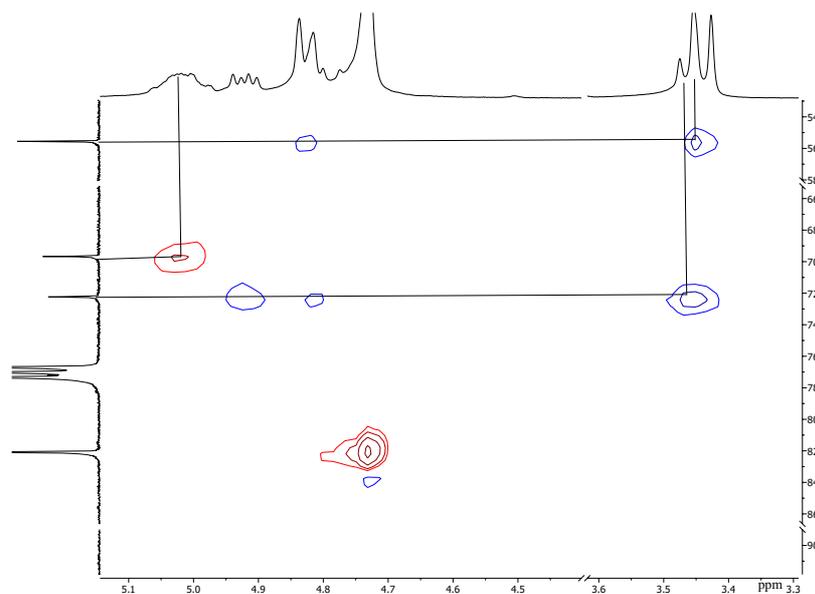


Figura 3.5

Lo spettro NMR del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostra un singoletto a 55.5 ppm riferito al carbonio -OCH₂=, un singoletto a 69.7 ppm riferito al carbonio -CH= e un doppietto a 72.2 ppm ($^2J_{\text{CP}}=3.4$ Hz) è riferito al carbonio olefinico =CH₂ la cui costante di accoppiamento tra carbonio e fosforo mostra un valore che giustifica la presenza di una interazione π tra centro metallico e funzionalità olefinica. Inoltre l'assorbimento a 72.2 ppm, a campi più alti rispetto a quanto assorbono normalmente i carboni sp² olefinici (110-170 ppm) è indice di una modifica del carattere sp² del carbonio a causa della retrodonazione del centro metallico su orbitali di antilegame del doppio legame.

Il segnale risulta intermedio tra un carbonio sp² e un carbonio sp³ che normalmente assorbono tra 15 e i 30 ppm. Un altro doppietto a 82.1 ppm ($^2J_{\text{CP}}=2.2$ Hz) è riferito ai cinque carboni del legante ciclopentadienilico e una serie di multipletti da 126.4 a 145.0 ppm sono riferiti ai carboni dei due anelli aromatici.

La caratterizzazione tramite spettroscopia NMR del prodotto 2 ha evidenziato come la coordinazione con il centro metallico della funzionalità olefinica del legante abbia modificato l'intorno chimico e quindi i *chemical shifts* protonici e dei carboni se confrontati con i valori riscontrati con il prodotto non chelato 1.

Oltre alle informazioni spettroscopiche è stato possibile ottenere monocristalli del prodotto 2 adatti per realizzare studi di diffrazione di raggi X. I cristalli sono stati

ottenuti per lenta diffusione di dietil-etero in una soluzione concentrata di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ in CH_2Cl_2 .

Una rappresentazione ORTEP del prodotto 2 è mostrata in Figura 6.

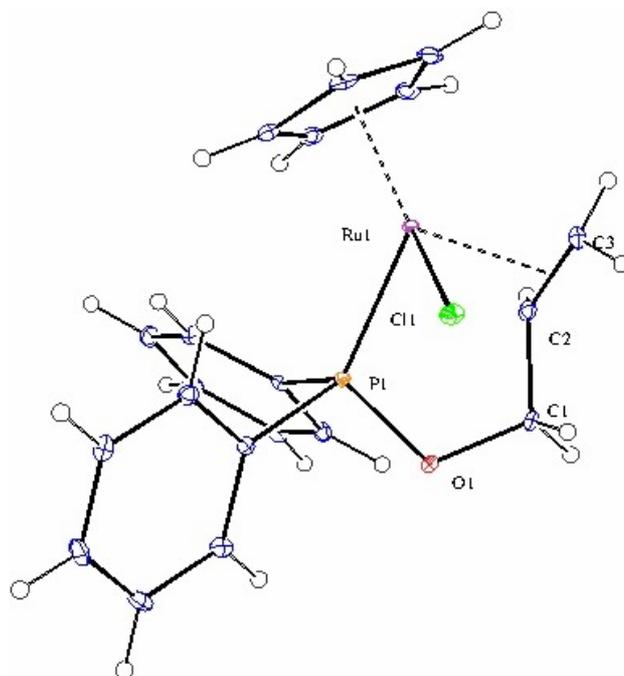


Figura 3.6

Il cristallo ottenuto del prodotto 2 di formula empirica $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClOPRu}$ appartiene al gruppo spaziale $\text{P2}_1/\text{c}$ e consiste in un sistema cristallino monoclinico primitivo centrosimmetrico. Ogni cella unitaria è composta da quattro unità asimmetriche ($Z=4$). Ogni cella è costituita da 80 atomi di carbonio, 80 atomi di idrogeno, 4 atomi di ossigeno, 4 atomi di fosforo, 4 atomi di cloro e 4 atomi di rutenio. Le specifiche lunghezze dei legami e le ampiezze degli angoli della cella unitaria sono riportati di seguito in Tabella 3.3.

	Longitudine (Å)		Angolo (°)
a	8.9826(6)	α	90
b	10.6380(8)	β	100.031(2)
c	23.3478(15)	γ	90

Tabella 3.3

Dai dati cristallografici ottenuti il complesso neutro $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$. presenta un atomo di Ru(II) che dispone di un intorno di coordinazione pseudoottaedrico con una tipica disposizione “*half-sandwich*” dove il metallo è coordinato con il legante ciclopentadienilico con apticità η^5 . Inoltre il centro metallico è coordinato all’ atomo di fosforo e ai due atomi di carbonio olefinici con apticità κ^1, η^2 - e la neutralità del complesso è conferita dalla presenza del legante cloruro.

La distanza di legame tra gli atomi $\text{C}_1\text{-C}_2$ risulta pari a 1.504 Å e risulta in accordo alla lunghezza tipica di un legame singolo (1.54 Å) mentre la distanza di legame $\text{C}_2\text{-C}_3$ è pari a 1.404 Å, indicando la presenza di un doppio legame. La lunghezza di $\text{C}_2\text{-C}_3$ del prodotto 2 risulta maggiore rispetto alla lunghezza del doppio legame $\text{C}_2\text{-C}_3$ del prodotto 1 (1.315 Å). Questo dato indica che effettivamente avviene un’interazione tra il rutenio e il doppio legame. Questa interazione viene rafforzata da una retrodonazione di una coppia di elettroni da parte del centro metallico agli orbitali π^* della funzionalità olefinica che determina un indebolimento del doppio legame che risulta allungato assumendo un parziale carattere di legame singolo.

Inoltre l’atomo di rutenio e il centroide dei carboni riferiti alla funzionalità olefinica del legante ($\text{C}_2\text{-C}_3$) sono a una distanza di 2.087 Å mentre il legante cloruro e l’atomo di fosforo del legante sono a distanze maggiori, 2.267 Å e 2.430 Å rispettivamente. Essendo le lunghezze paragonabili è evidente che è presente un’interazione tra centro metallico e funzionalità olefinica; inoltre essendo la lunghezza di legame Ru-($\text{C}_2\text{-C}_3$) inferiore rispetto agli altri leganti viene nuovamente confermata un’apprezzabile stabilità dell’interazione π tra funzionalità olefinica e Ru(II) conferita dalla retrodonazione da parte del centro metallico.

Il centroide (C^*) del legante Cp è situato a 1.850 Å da l’atomo di rutenio e la media delle distanze dei singoli Ru-C per questo legante ha un valore medio di 2.213 Å.

Le lunghezze dei legami più significativi e le ampiezze di specifici angoli sono riportati di seguito in Tabella 3.4.

Lunghezza dei legami selezionati	(Å)	Ampiezza angoli di legame selezionati	(°)
Ru(1)-C(2P)	2.245(2)	C*-Ru(1)-Ct	126.56(9)
Ru(1)-C(1P)	2.253(2)	C*-Ru(1)-P(1)	127.39(9)
Ru(1)-C(5P)	2.216(2)	C*-Ru(1)-Cl(1)	126.61(7)
Ru(1)-C(3P)	2.175(2)	Ru(01)-P(1)-O(1)	111.16(6)
Ru(1)-C(4P)	2.171(2)	P(1)-O(1)-C(01)	112.32(7)
Ru(1)-P(1)	2.2670(6)	O(1)-C(01)-C(02)	111.34(6)
Ru(1)-Cl(1)	2.4303(5)	C(01)-C(02)-C(03)	120.89(6)
Ru(1)-Ct	2.0870(2)		
C(01)-C(02)	1.504(3)		
C(02)-C(03)	1.404(4)		

Tabella 3.4

3.2.3 $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2 \mathbf{3}$

Il prodotto, $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$, deriva invece dalla sostituzione delle due fosfine con due molecole di legante.

Il complesso è stato caratterizzato tramite analisi NMR monodimensionale $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e l'assegnazione dei picchi è stata confermata tramite analisi NMR bidimensionale $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY e $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HSQC.

Lo spettro NMR del $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra un singoletto caratteristico a 143.5 ppm riferito alle due molecole di legante magneticamente equivalenti.

Lo spettro protonico NMR ^1H mostra un multipletto nella zona aromatica tra 7.23 ppm e 7.84 ppm attribuibile ai venti protoni dei quattro anelli fenilici legati ai due fosfori delle due molecole di legante allil-difenil-fosfinitico. Un multipletto a 5.60 ppm è attribuito al protone olefinico $-\text{CH}=\text{}$ dei due leganti, quello invece a 5.02 ppm è attribuito ai protoni, $=\text{CH}_2$, mentre un singoletto a 4.52 ppm è dovuto ai cinque protoni equivalenti del legante ciclopentadienilico direttamente legato al rutenio con apticità η^5 . Infine un multipletto a 3.76 ppm è riferito ai quattro protoni appartenenti al carbonio direttamente legato all'ossigeno fosfinitico, $-\text{OCH}_2-$.

Lo spettro NMR del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ mostra un allargamento dei picchi che può essere dovuto a una flussionalità dei leganti fosfinici. A campi bassi un tripletto a 134.8 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz) è attribuito alla risonanza del carbonio $-\text{CH}=\text{}$. Un singoletto a 115.3 ppm è dovuto ai due carboni terminali del $=\text{CH}_2$ allilico mentre un tripletto a 83.3 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz) è attribuito ai cinque atomi di carbonio appartenenti al legante ciclopentadienilico. Uno pseudo-tripletto a 67.3 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz) è attribuibile ai carboni sp^3 legati direttamente all'ossigeno fosfinitico, $-\text{OCH}_2-$.

È stato possibile ottenere monocristalli di questo prodotto adatti per effettuare studi di diffrazione di raggi X mediante lenta diffusione di dietilere in una soluzione concentrata di $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$ in diclorometano.

Una rappresentazione ORTEP del complesso 3 è mostrato in Figura 3.7.

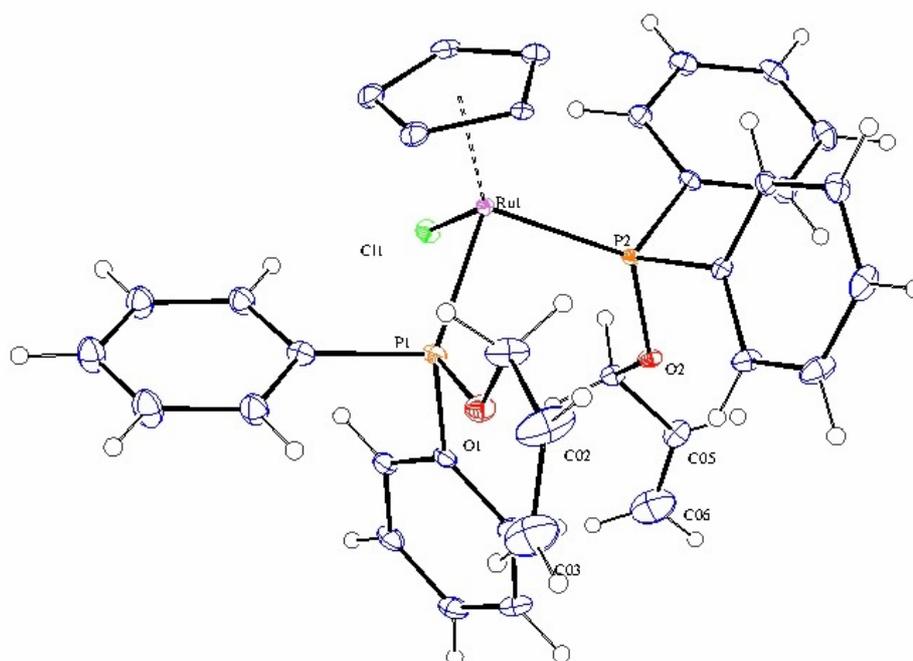


Figura 3.7

Il cristallo ottenuto del complesso 3 appartiene al gruppo spaziale P-1 e consiste in un sistema cristallino triclinico che contiene un centro di simmetria. La risoluzione delle informazioni cristallografiche e il raffinamento anisotropico della struttura molecolare è stata effettuata utilizzando, come negli altri casi, il programma SHELXT. Dai dati ottenuti è stata determinata una struttura cristallina di formula empirica

$C_{53}H_{45}ClO_2P_3Ru$, che non corrisponde alla formula empirica calcolata per il singolo complesso. Nella struttura è infatti presente anche una molecola di PPh_3 libera formatasi durante la sintesi.

Ogni cella unitaria è composta da due unità asimmetriche ($Z=2$). Ogni cella è dunque costituita da due molecole di prodotto **3** e due molecole di PPh_3 . Precisamente ogni cella è composta da 106 atomi di carbonio, 90 atomi di idrogeno, 4 atomi di ossigeno, 6 atomi di fosforo, 2 atomi di cloro e 2 atomi di rutenio.

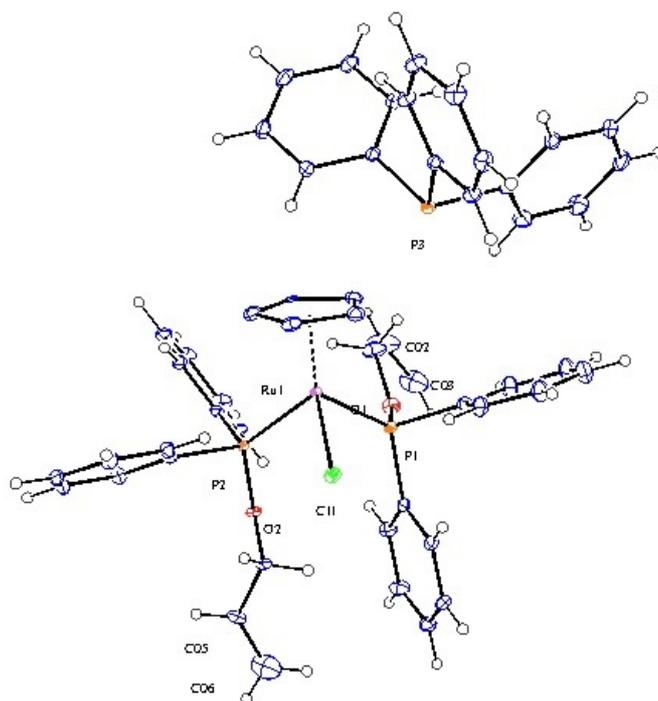


Figura 3.8

Le lunghezze dei legami e le ampiezze degli angoli della cella unitaria sono riportati in Tabella 3.5.

	Longitudine (Å)		Angolo (°)
a	10.5454(5)	α	76.156(2)
b	10.9738(6)	β	76.876(2)
c	20.6945(11)	γ	88.243(2)

Tabella 3.5

Il complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$ presenta un atomo di Ru(II) con coordinazione pseudoottaedrica e con una tipica disposizione *half-sandwich* dove il metallo è coordinato con il legante ciclopentadienilico con apicità η^5 . Inoltre il centro metallico è legato agli atomi di fosforo dei due leganti fosfinici e il legante cloruro, che conferisce neutralità al complesso.

La lunghezza dei lati $\text{C}_{01}\text{-C}_{02}$ e $\text{C}_{04}\text{-C}_{05}$ è rispettivamente pari a 1.495 Å e a 1.489 Å, in accordo con la lunghezza tipica di un legame singolo (1.54 Å).

Il valore della lunghezza di legame di $\text{C}_{02}\text{-C}_{03}$ è pari a 1.388 Å e di $\text{C}_{05}\text{-C}_{06}$ è pari a 1.316 Å, a conferma della presenza di due funzionalità olefiniche secondo i valori tipici di lunghezza di un doppio legame (1.34 Å).

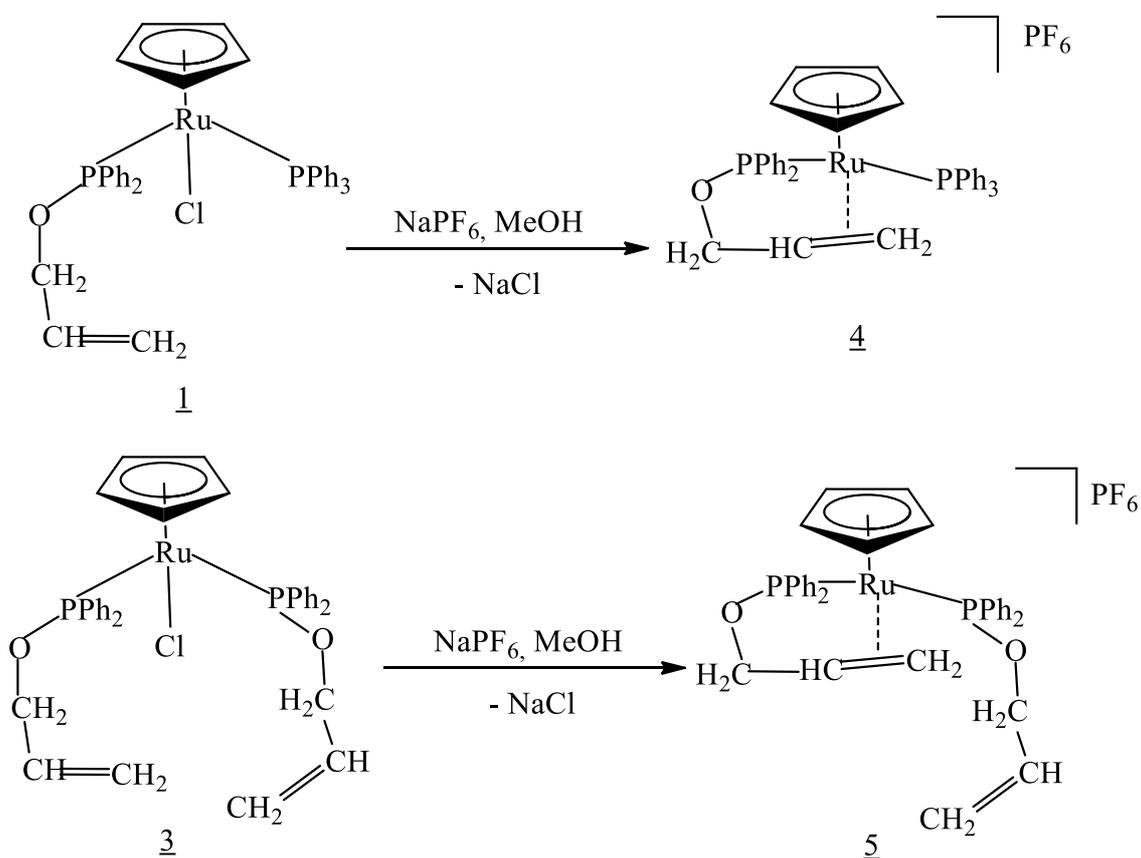
Il centroide (C^*) del legante Cp è situato a 1.885 Å da l'atomo di Ru e la media delle distanze dei singoli Ru-C per questo legante hanno un valore di 2.224 Å, valori che corrispondono ai valori riportati in letteratura tipici di un complesso *half-sandwich* ciclopentadienilico. Le lunghezze dei legami più significativi e le ampiezze di specifici angoli sono riportati in Tabella 3.6.

Lunghezza dei legami selezionati	(Å)	Ampiezza angoli di legame selezionati	(°)
Ru(1)-C(2P)	2.255(3)	C*-Ru(1)-P(2)	125.00(9)
Ru(1)-C(1P)	2.224(3)	C*-Ru(1)-P(1)	124.19(9)
Ru(1)-C(5P)	2.219(3)	C*-Ru(1)-Cl(1)	120.51(7)
Ru(1)-C(3P)	2.270(3)	Ru(1)-P(1)-O(1)	123.81(6)
Ru(1)-C(4P)	2.267(2)	P(1)-O(1)-C(01)	119.35(7)
Ru(1)-P(1)	2.2471(8)	O(1)-C(01)-C(02)	109.92(6)
Ru(1)-P(2)	2.2531(8)	C(01)-C(02)-C(03)	123.29(6)
Ru(1)-Cl(1)	2.4259(8)	O(2)-P(2)-Ru(1)	123.47(9)
C(01)-C(02)	1.495(6)	P(2)-O(2)-C(04)	120.00(7)
C(02)-C(03)	1.388(4)	O(2)-C(04)-C(05)	108.14(6)
C(04)-C(05)	1.489(5)	C(04)-C(05)-C(06)	123.66(6)
C(05)-C(06)	1.316(7)	P(1)-Ru(1)-P(2)	94.21(3)

Tabella 3.6

3.3 Reattività

La reattività dei nuovi complessi *half-sandwich* 1-3 è stata studiata iniziando dal loro comportamento in soluzione in presenza di una specie come NaPF₆ in grado di labilizzare il legante cloruro. I risultati mostrano che entrambi i complessi neutri 1 e 3 reagiscono lentamente in soluzione di metanolo in presenza di NaPF₆ per dare luogo alle reazioni di chelazione del legante fosfin-allilico e formazione dei corrispondenti complessi cationici [Ru(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}PPh₃]PF₆ 4 e [Ru(η⁵-C₅H₅){κ¹,η²-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}{κ¹-PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}]PF₆ 5 che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 3.4).



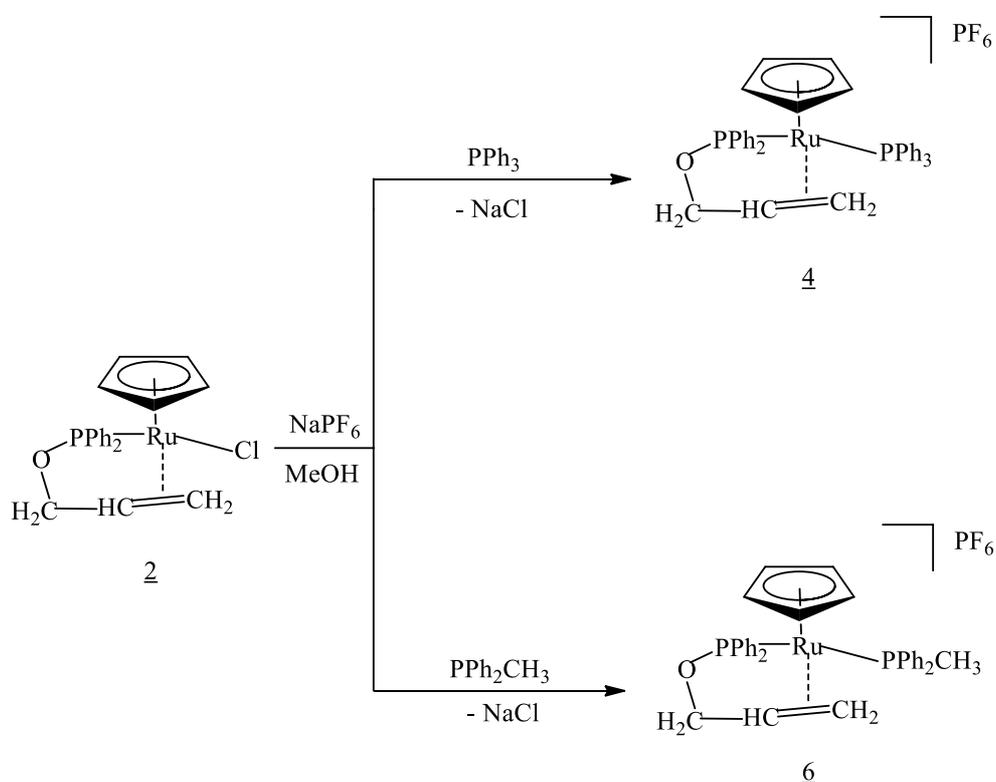
Schema 3.4

La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro, reso labile dalla presenza di ioni sodio, da parte dell'unità olefinica -CH=CH₂ del legante fosfinitico-allilico portando alla formazione di un legante bidentato coordinato κ¹-(P)-η²- al metallo

centrale attraverso l'atomo di fosforo e l'unità olefinica $-\text{CH}=\text{CH}_2$. La presenza del sale NaPF_6 è cruciale per la formazione del complesso cationico 4 come è stato precedentemente evidenziato (Schema 3.2) dalla formazione del complesso chelato neutro $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 2 ottenuto dalla sostituzione di una trifenil-fosfina da parte dell'unità olefinica. Infatti nel complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 1 risulta più labile la trifenil-fosfina, PPh_3 , del legante cloruro che non manifesta nessuna tendenza alla sostituzione per dare il complesso chelato.

La possibilità di labilizzare il legante cloruro in questi complessi half-sandwich 1-3 mediante l'impiego di NaPF_6 in soluzione ci ha spinto a studiare anche il comportamento del complesso neutro $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 2 con i leganti fosfinici monodentati PPh_3 e PPh_2CH_3 .

I risultati mostrano che il complesso 2 reagisce in soluzione di metanolo con le fosfine PPh_3 e PPh_2CH_3 in presenza di NaPF_6 per dare i complessi cationici $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ 4 e $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ 6 che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 3.5).

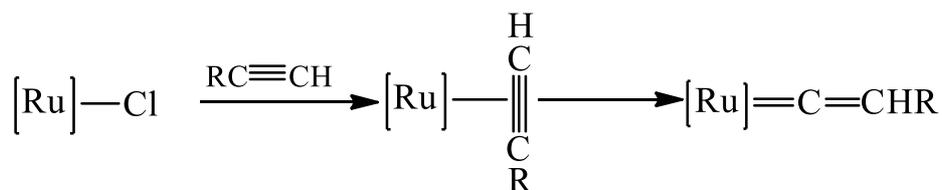


Schema 3.5

La reazione procede con la sostituzione del legante cloruro da parte delle fosfine e la formazione dei complessi con leganti misti fosfine-allil-fosfinito 4 e 6 che risultano stabili e isolabili.

La facile sostituzione del legante cloruro nel complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 2 ci ha spinti a studiare la reazione di questo complesso con alchini terminali $\text{RC}\equiv\text{CH}$ in presenza di NaPF_6 per testare la possibilità di una reazione intramolecolare tra l'alchino e l'alchene coordinato, definita “[2+2] coupling reaction”.²² Questa reazione costituisce uno dei metodi tra i più efficaci e selettivi per la formazione di legami C-C.

La sostituzione del legante cloruro nel complesso 2 da parte dell'alchino potrebbe anche portare alla sua tautomerizzazione sul centro metallico con formazione di un vinilidene complesso.

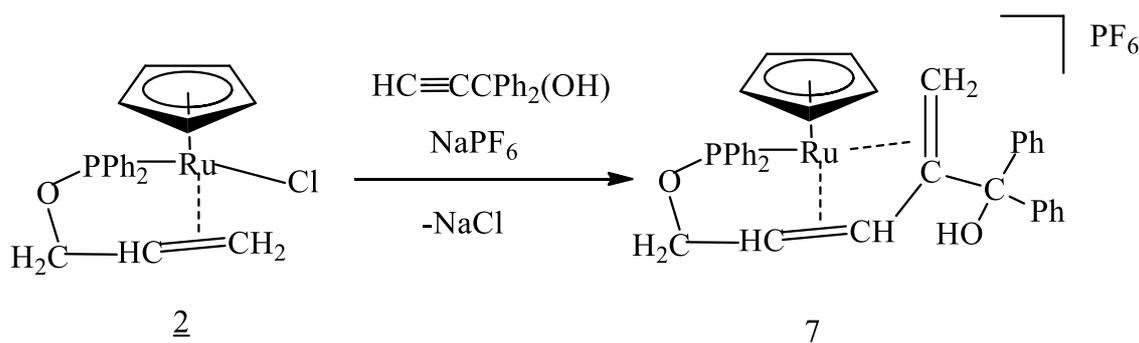


Schema 3.6

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

Al fine di capire la reattività di questo complesso chelato 2 lo abbiamo trattato con alchini terminali in metanolo in presenza di NaPF_6 e abbiamo osservato che mentre con fenil-acetilene $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ la reazione non procede, con alcol propargilico $\text{HC}\equiv\text{CCPh}_2(\text{OH})$ si osserva un cambiamento di colore della soluzione indicando che una qualche reazione ha luogo. Seguendo il procedere della reazione mediante spettroscopia NMR in CDCl_3 si osserva la scomparsa dei segnali del prodotto di partenza e la comparsa di nuovi segnali attribuibili ad un nuovo complesso formatosi dalla reazione di 2 con l'alcol propargilico 1,1-difenil-2-propin-1-olo. È stato tentato di isolare il nuovo complesso formato allo stato solido dalla miscela di reazione, ma

sfortunatamente non ci siamo riusciti. Forse servivano condizioni diverse o più tempo per dar modo all'olio di cristallizzare, ma il mio periodo di Erasmus stava finendo e non ho potuto riprovare a cristallizzare. Tuttavia, i dati NMR del ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sembrano indicare che la reazione tra l'alchino e l'alchene coordinato abbia avuto luogo portando ad un nuovo complesso chelato con un anello a otto membri $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ 7 come mostrato nello Schema 3.7.



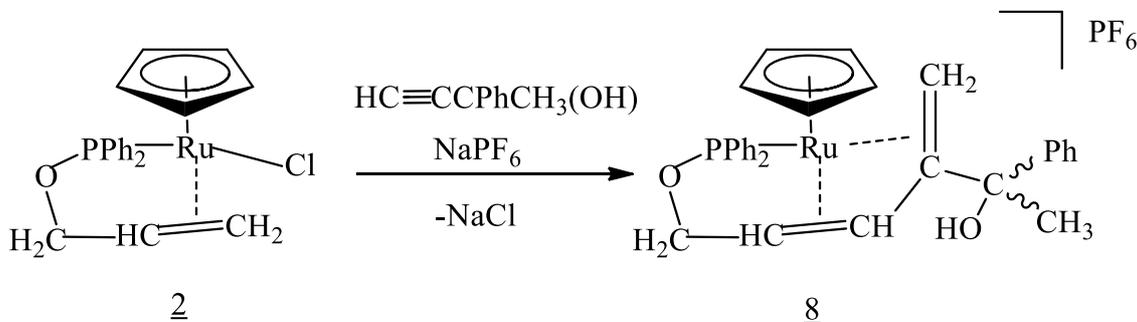
Schema 3.7

La reazione probabilmente procede con una iniziale coordinazione π dell'alcol propargilico che sostituisce il legante cloruro labilizzato dallo ione sodio di NaPF_6 . Alla coordinazione dell'alchino segue la reazione di coupling tra l'alchino e l'alchene coordinato portando, dopo uno *shift* 1,2 di un idrogeno, ad una specie butadienica $\kappa^1\text{-}(\text{P})\text{-}\eta^4\text{-}$ coordinata al metallo centrale. La funzionalità olefinica è attivata nei confronti di un attacco nucleofilo per “*umpolung*”. A seguito della coordinazione con il Ru(II) per π -retrodonazione elettronica sugli orbitali π^* diventa suscettibile ad attacchi nucleofili.

Il frammento allilico coordinato con la faccia meno ingombrata del doppio legame viene attivato dal centro metallico ed è protetto da reazioni di attacco nucleofilo che vengono indirizzate selettivamente sulla faccia più ingombrata su un singolo sito del legante: il carbonio terminale $=\text{CH}_2$.

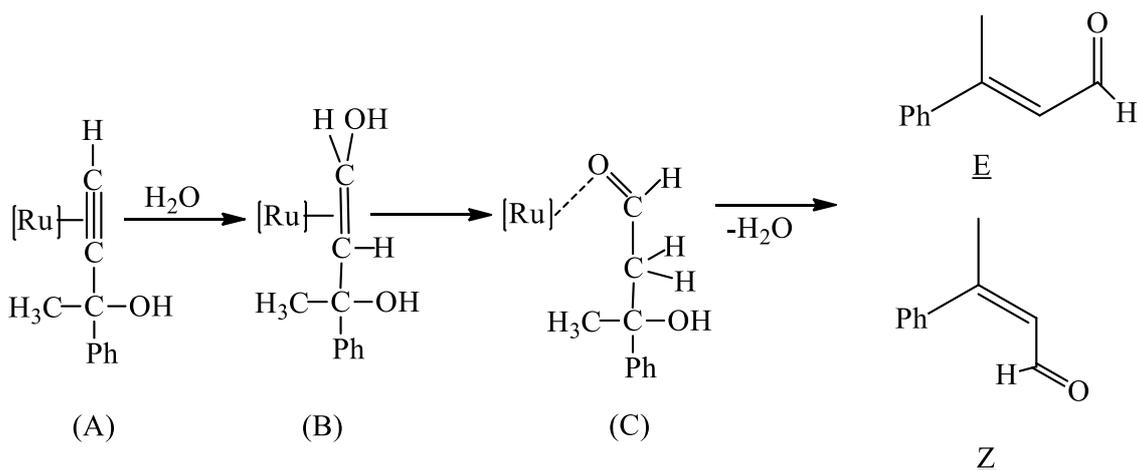
Al fine di confermare questa reazione abbiamo esteso gli studi di 2 all'alcol propargilico 1-fenil-1-metil-2-propin-1-olo che contiene un centro chirale. Abbiamo quindi trattato il complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 2 con l'alchino $\text{HC}\equiv\text{CCPh}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ in metanolo contenente NaPF_6 e osservato che la reazione procede portando alla formazione di nuovi complessi. Sfortunatamente anche in questo

caso non siamo riusciti ad ottenere il complesso formatosi allo stato solido. I dati spettroscopici sembrano comunque indicare che la reazione proceda anche in questo caso con la formazione di un legame C-C tra l'alchino e l'alchene portando ad un complesso butadienico chelato ad otto membri (8) del tipo indicato in Schema 3.9.



Schema 3.9

La presenza di uno stereocentro sul metallo e uno sul carbonio dell'alcol propargilico dovrebbe portare in questo caso alla formazione di due diastereoisomeri. Gli spettri NMR chiaramente confermano la formazione di due diastereoisomeri mostrando due set di segnali sia nello spettro del fosforo $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (due singoletti a 192.3 ppm e a 191.9 ppm) sia nello spettro protonico in accordo con la reazione proposta nello Schema 3.9. Nello spettro della miscela di reazione tra 2 e 1-fenil-1-metil-2-propin-1-olo, accanto ai segnali del complesso chelato 8 e quelli del prodotto di partenza, si osservano due doppietti a campi molto bassi, precisamente a 9.43 ppm e 10.12 ppm, caratteristici di idrogeni aldeidici. La formazione di un'aldeide nella reazione dell'alcol propargilico non è completamente inaspettato e potrebbe esser spiegato sulla base di una reazione parallela a quella di "coupling" dovuto all'idrolisi con tracce di acqua, sempre presente nel metanolo, dell'alchino coordinato come mostrato nello Schema 3.10.



Schema 3.10

L'alchino coordinato nell'intermedio (A) potrebbe anche subire l'attacco nucleofilo da parte dell'acqua portando all'alcol vinilico coordinato (B). Questo naturalmente tautomerizza per dare l'aldeide (C) che può anche rimanere debolmente legata al metallo centrale. La perdita di una molecola d'acqua da parte di questa aldeide può portare al prodotto finale (i due isomeri) il cui spettro NMR protonico è in accordo con i segnali osservati nello spettro della miscela di reazione. Questa è naturalmente un'ipotesi che evidenzia la potenzialità di queste reazioni che dovranno essere studiate in maniera approfondita nel prossimo futuro da chi continuerà questa ricerca.

3.4 Caratterizzazione dei complessi 4, 5, 6, 7, 8

I nuovi complessi 4, 5 e 6 sono stati isolati allo stato solido e caratterizzati mediante analisi elementare, misure di conducibilità (Λ_M) e dati spettroscopici IR e NMR multinucleare.

3.4.1 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (4)

Il complesso è stato separato come un solido di colore rosa, stabile all'aria e in soluzione diluita (10^{-3} M) di nitrometano nella quale si comporta come un elettrolita monovalente ($\Lambda_M=96 \Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$).

L'analisi elementare e le proprietà spettroscopiche (NMR monodimensionale $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e bidimensionale $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY e $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HSQC) confermano la formulazione proposta.

Lo spettro NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra la presenza di due doppietti a 168.8 ppm e a 49.3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 39.5$ Hz), sistema di spin AB, in accordo con la presenza di due diversi gruppi fosfinici (PPh_3 e $\text{PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

Lo spettro NMR protonico del complesso $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ (**4**) mostra un multipletto a 5.42 ppm attribuibile al protone olefinico $-\text{CH}=\text{}$ mentre i multipletti a 2.07 ppm e a 2.50 ppm sono attribuibili ai due idrogeni geminali olefinici $=\text{CH}_2$. Un singoletto a 4.96 è tipico degli idrogeni del ciclopentadienile mentre il multipletto a 4.51 ppm è attribuibile ai protoni diastereotopici del gruppo $-\text{OCH}_2-$ legato all'ossigeno. Nello spettro appaiono anche un insieme di segnali tra 7.85 e 6.63 ppm dovuti ai venticinque protoni dei sostituenti fenilici dei leganti fosfinici. Lo spettro del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ conferma la formulazione proposta mostrando accanto al singoletto a 88.2 ppm del C_5H_5 , un singoletto a 66.7 ppm e uno a 70.4 ppm dei due carboni $-\text{CH}=\text{}$ e $=\text{CH}_2$ mentre il singoletto a 47.2 è attribuibile al carbonio legato all'ossigeno $-\text{OCH}_2-$.

3.4.2 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]\text{PF}_6$ (**5**)

Questo complesso separato come un solido stabile di colore giallo chiaro è stato caratterizzato con le usuali tecniche. In particolare, lo spettro NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostra un sistema di spin AB caratterizzato dalla presenza di due doppietti a 168.9 ppm e a 146.1 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 44.8$ Hz) in accordo con la presenza di due diversi nuclei di ^{31}P dovuti uno alla fosfina chelata (κ^1, η^2 -) e l'altro a quella monodentata (κ^1 -).

Lo spettro NMR protonico del complesso cationico $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]\text{PF}_6$ permette di assegnare i segnali dei protoni delle due fosfine, quella chelata e quella monodentata. In particolare, quella κ^1 - mostra a 5.70 ppm un multipletto attribuito al protone appartenente al carbonio $-\text{CH}=\text{}$ mentre il multipletto a 5.24 ppm è attribuito ai due protoni del carbonio sp^2 olefinici $=\text{CH}_2$. I due multipletti a 3.80 ppm e 3.53 ppm, sono riferiti rispettivamente ai protoni diastereotopici del carbonio sp^3 legato direttamente all'ossigeno, $-\text{OCH}_2-$.

Per quanto riguarda i segnali protonici della fosfina chelata, si osserva a 5.40 ppm il multipletto del protone $-\text{CH}=\text{}$ che risulta correlato ai multipletti a 4.74 ppm e 2.95 ppm, attribuiti ai due protoni del carbonio olefinico terminale, $=\text{CH}_2$, che appaiono ben distinti a causa della rigidità del sistema che differenzia completamente l'intorno magnetico dei due protoni. I multipletti a 4.26 ppm e 2.69 ppm sono assegnabili ai due protoni del carbonio sp^3 direttamente legato all'ossigeno i cui protoni diastereotopici cadono a valori di *chemical shift* molto diversi del legante libero.

È evidente dall'analisi dello spettro protonico come l'interazione π cambi l'intorno chimico dei protoni del legante. I segnali risultano “*shiftati*” a campi più alti e nel caso dei due protoni diastereotopici del carbonio $-\text{OCH}_2-$ e i due protoni appartenenti al carbonio $=\text{CH}_2-$ i multipletti risultano ben separati e facilmente identificabili.

3.4.3 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (6)

Anche in questo caso i valori di analisi elementare, di conducibilità molare ($\Lambda_M=106 \text{ } \Omega^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$) e i dati NMR confermano la formulazione proposta.

Lo spettro NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ è caratterizzato da un sistema di spin AB con la presenza di due doppietti a 171.3 ppm e a 34.5 ppm ($^2J_{\text{PP}}=41.2 \text{ Hz}$) in accordo con la presenza di due diversi gruppi fosfinici (PPh_2CH_3 e $\text{PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

Lo spettro NMR protonico del complesso $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (6) mostra un multipletto a 5.35 ppm attribuibile al protone olefinico $-\text{CH}=\text{}$ mentre i multipletti a 2.12 ppm e a 2.46 ppm sono attribuibili ai due idrogeni geminali olefinici $=\text{CH}_2$. Il doppietto a 3.52 ppm ($J_{\text{CP}}=13.2 \text{ Hz}$) è assegnabile ai tre protoni del sostituito metilico $-\text{CH}_3$ della fosfina PPh_2CH_3 . Un singoletto a 4.92 è assegnabile agli idrogeni del legante ciclopentadienilico mentre il multipletto a 4.47 ppm è attribuibile ai protoni del carbonio legato all'ossigeno, $-\text{OCH}_2$. Una serie di multipletti tra 7.80 e 6.70 ppm sono assegnabili ai venti protoni dei sostituenti fenilici dei leganti fosfinici.

3.4.4 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ (7)

Questo complesso è stato isolato come olio e caratterizzato essenzialmente mediante spettroscopia NMR multinucleare mono- e bi-dimensionale.

Lo spettro NMR $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ mostra un singoletto a 192.2 ppm attribuibile alla risonanza del fosforo della fosfina. Lo spettro protonico ^1H NMR mostra un doppietto di doppietti intorno a 3.10 ppm ($^3J_{\text{HP}}=17.2$ Hz, $J_{\text{HH}}=5.2$ Hz) in correlazione con un doppietto di doppietti a 1.25 ppm ($^3J_{\text{HP}}=17.2$ Hz e $^1J_{\text{HH}}=5.2$ Hz) riferiti ai due protoni geminali del gruppo olefinico.

I protoni olefinici interni sono osservati invece a 5.61 ppm come un per il protone H_B mentre il protone H_A appare intorno 6.20 ppm come doppietto dovuto all'accoppiamento solo con H_B . I due protoni diastereotopici legati al carbonio $-\text{OCH}_2-$ sono invece assegnabili a campi più alti ai due multipletti a 4.62 ppm e 3.33 ppm. Nella zona aromatica, intorno a 7.5 ppm, è presente un multipletto di difficile interpretazione che integra per i venti protoni dei gruppi aromatici legati al fosforo e al carbonio ossidrilico. I cinque protoni dell'anello ciclopentadienilico sono assegnabili al singoletto a 5.10 ppm.

I segnali dei carboni olefinici nello spettro del $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ appaiono come singoletti a 43.7 ppm per il carbonio $=\text{CH}_2$, e a 69.2 ppm per il carbonio $-\text{OCH}_2-$. Il singoletto a 68.9 ppm è attribuito a C_b mentre quello a 84.1 ppm a C_a . Il multipletto a 87.5 ppm è attribuibile ai cinque carboni equivalenti del legante ciclopentadienilico mentre i carboni aromatici sono osservati tra 127.1 ppm e 135.2 ppm.

A campi più bassi intorno a 143.7 e 146.4 ppm sono inoltre presenti dei deboli segnali tentativamente attribuiti ai due carboni quaternari.

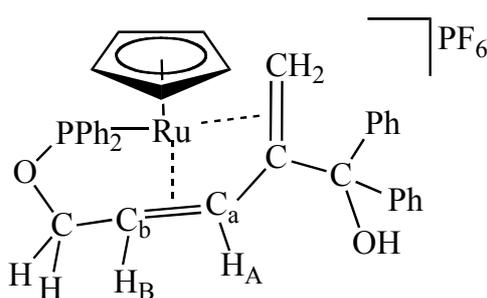


Figura 3.8

3.4.5 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh})\text{CH}_2\text{OH})]\text{PF}_6$ (**8**)

Anche questo composto è stato isolato come olio e caratterizzato sulla base degli spettri NMR. In particolare, lo spettro $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ mostra due singoletti a chemical shift molto

vicini, nello specifico a 192.3 ppm e a 191.9 ppm che indicano la presenza diastereoisomeri. Bisogna considerare che il carbonio idrossilico dell'alcol propargilico è un centro chirale così come il centro metallico non presentando elementi di simmetria. La formazione di entrambi gli stereoisomeri indica che questa sintesi non è propriamente diastereoselettiva ma a giudicare dall'intensità dei segnali la formazione di un diastereoisomero risulta maggioritario (indice di una parziale diastereoselettività della reazione).

Lo spettro protonico ^1H NMR del composto **8** mostra, a campi bassi, tra 6.73 ppm e 7.93 ppm un complicato multipletto riferibile ai trenta protoni aromatici dei due diastereoisomeri. Si osservano inoltre due doppietti, uno a 6.45 ppm ($J_{\text{HH}}=7.1$ Hz) attribuito al diastereoisomero minoritario e l'altro a 6.15 ppm ($J_{\text{HH}}=7.6$ Hz) attribuito al diastereoisomero maggioritario, ciascuno assegnabile a un protone interno $-\text{CH}_a-$ in alfa al carbonio quaternario. I due multipletti facilmente distinguibili a 5.51 ppm e a 5.34 ppm sono assegnabili invece al protone del carbonio $-\text{CH}_b-$ direttamente legato al carbonio $-\text{OCH}_2-$ dei due diastereoisomeri, in quanto risultano accoppiati sia con i protoni di questo carbonio sp^3 che con l'altro $-\text{CH}_a=$ a campi più bassi. Ciascun singoletto a 5.12 ppm e a 5.07 ppm è attribuito ai cinque protoni del legante ciclopentadienilico, rispettivamente al diastereoisomero minoritario e maggioritario. A campi più alti, da 4.25 ppm a 4.56 ppm si osservano una serie di multipletti sovrapposti che indicano una sovrapposizione dei segnali dei prodotti presenti. Tramite l'analisi dello spettro bidimensionale $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY è possibile assegnare a 4.49 ppm un multipletto dovuto a un protone del carbonio sp^3 direttamente legato all'ossigeno del diastereoisomero minoritario il cui secondo protone corrispondente è individuabile a campi più alti intorno a 2.98 ppm. A 4.29 ppm un multipletto è invece attribuibile a un protone del gruppo $-\text{OCH}_2-$ del diastereoisomero maggioritario, il cui secondo protone è individuabile a campi più alti a 2.85 ppm.

I due protoni del carbonio olefinico, $=\text{CH}_2$, mostrano per ciascun diastereoisomero due segnali con *chemical shift* molto differenti. Per un diastereoisomero i due segnali appaiono come doppietti di doppietti a 3.41 ppm e 1.01 ppm ($^1J_{\text{HH}}=4.6$ Hz e $^4J_{\text{HP}}=16.9$ Hz) in accordo con i dati riportati in letteratura.ⁿ Allo stesso modo per il diastereoisomero minoritario si osservano a 3.07 ppm e a 0.85 ppm ($^1J_{\text{HH}}=4.4$ Hz e $^4J_{\text{HP}}=16.9$ Hz) sempre come doppietto di doppietti.

I segnali dei tre protoni del sostituito metilico -CH₃ per ciascun diastereoisomero appaiono come singoletti rispettivamente a 2.19 ppm e a 2.07 ppm.

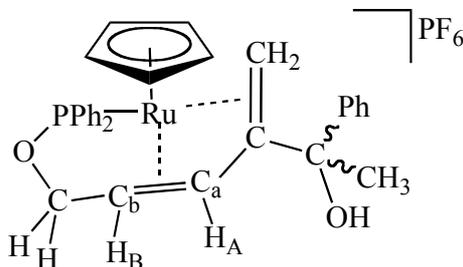


Figura 3.9

Nello spettro NMR protonico dell'olio ottenuto si osservano anche due doppietti di bassa intensità a 9.43 e 10.12 ppm ($^3J_{\text{HH}}=8.0$ Hz) che potrebbero essere attribuiti a una piccola quantità di aldeide formatasi per idrolisi. Si suppone una formazione dell'aldeide in seguito a una reazione di idrolisi dell'alcol propargilico catalizzata dal ruthenio ad opera di tracce d'acqua presente in soluzione. A 9.43 ppm è assegnabile il doppietto dell'isomero (Z) 3-fenil-3-metil-2-propen-1-ale mentre a 10.12 ppm l'isomero (E) 3-fenil-3-metil-2-propen-1-ale (figura 3.9).

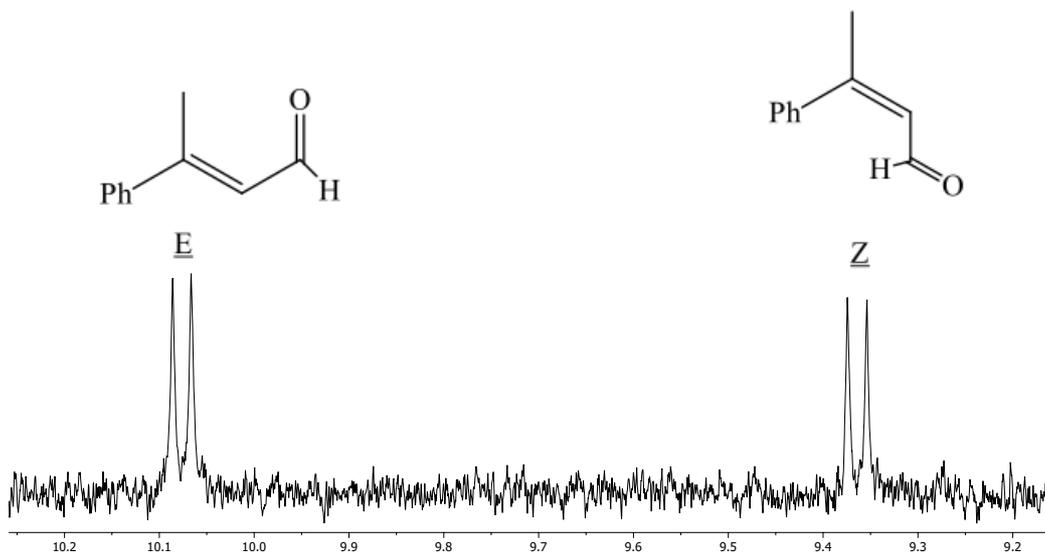


Figura 3.10

Questi segnali hanno una certa rilevanza in quanto dimostrano una possibile proprietà di questo complesso di rutenio(II) come catalizzatore. Modificando le proprietà del complesso utilizzando leganti chirali può essere possibile un'implementazione di questi catalizzatori per sintesi diastereoselettive.

Lo spettro NMR del ^{13}C del complesso 8 sembra confermare ulteriormente la formulazione proposta.

A 116.8 ppm e a 116.9 ppm sono presenti due singoletti che corrispondono rispettivamente al carbonio quaternario del diastereoisomero maggioritario a campi alti mentre a campi bassi il diastereoisomero minoritario. A 87.5 e 87.6 ppm sono presenti i due singoletti riferiti ai cinque carboni del legante ciclopentadienilico rispettivamente del prodotto maggioritario e minoritario, mentre ad un valore di *chemical shift*, di 81.5 e 82.9 ppm, sono osservati due singoletti attribuiti al carbonio interno, =CHa-. A valori di *chemical shift* molto simili sono assegnabili anche i segnali del carbonio direttamente legato all'ossigeno, -OCH₂-, e del carbonio, -CHb=, di ciascun diastereoisomero. Precisamente il carbonio -OCH₂- è individuabile a 68.8 ppm per il maggioritario e 69.1 ppm per l'altro diastereoisomero mentre il carbonio -CHb= è individuabile nei due singoletti a 68.6 ppm (il maggioritario) e a 69.0 ppm il minoritario. Infine a campi alti si osservano a 40.5 e a 40.9 ppm i singoletti riferiti ai carboni olefinici terminale, =CH₂, mentre a 31.0 ppm e a 31.5 ppm sono presenti i due singoletti assegnabili ai carboni sp³ metilici del sostituito del legante nucleofilo alchidico dei due diastereoisomeri.

3.5 Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata riportata la sintesi di nuovi complessi *half-sandwich* allilfosfinitici di rutenio stabilizzati dal legante ciclopentadienile del tipo $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ 1, $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$ 2, $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$ 3. I complessi sono stati caratterizzati spettroscopicamente (IR, NMR) e cristallograficamente determinando la struttura cristallina mediante diffrazione di raggi X. Dei complessi è stato studiato la reattività con fosfine ottenendo nuovi complessi cationici del tipo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ 4, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}]\text{PF}_6$ 5, $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ 6 caratterizzati con le usuali tecniche. Inoltre la

reattività del complesso 2, $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$, con alcol propargilici ha permesso la formazione di legami C-C tramite reazione di *coupling* [2+2] tra l'alchino coordinato e l'alchene attivato del legante allil-fosfinitico portando alla formazione di complessi ciclici butadienici che presentano apicità κ^1, η^4 - con il centro metallico. L'importanza di questo risultato deriva dal potenziale utilizzo di questi complessi come agenti coordinanti per la formazione, anche diastereoselettiva, di legame C-C tra gruppi funzionali π . Infine la presenza di segnali aldeidici nell'analisi dello spettro protonico del prodotto 8 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPhCH}_3\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$, derivanti dalla reazione di idrolisi dell'alchinolo in presenza di acqua, ha posto le basi adatte per uno studio di ricerca successivo su questa tipologia di complessi come potenziali catalizzatori.

4 BIBLIOGRAFIA

- (1) R. H. Crabtree; "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals", Fourth Edition. Yale University, Connecticut, 1997.
- (2) E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson; "Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon, London, Vol. 4, 773, 1982.
- (3) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Chimica Inorganica", 1984.
- (4) P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong; "Inorganic Chemistry", Second Edition, 2012.
- (5) C. P. Casey; "Development of the Olefin Metathesis Method in Organic Synthesis", J. Chem. Educ., 83, 192-195, 2006.
- (6) G. B. Schuster; "Structure and Reactivity of Carbenes having Aryl Substituents", Adv. Phys. Org. Chem., 22, 311, 1986.
- (7) G. Dottorello; Tesi di laurea magistrale "Sintesi e reattività di complessi carbenici e vinilidenici di rutenio", 2014.
- (8) M. I. Bruce, A. G. Swincer, B. J. Thompson, R. C. Wallis; "Cyclopentadienyl-ruthenium and -osmium chemistry. Some complexes containing cyclic carbene ligands", 33, 2605-2613, 1980.
- (9) I. G. de la Arada, J. Díez, M. P. Gamasa, E. Lastra; "Nucleophilic Additions to Allenylidene Ruthenium Complexes", Organometallics, 34, 1345-1353, 2015.
- (10) P. Alvarez, E. Lastra, J. Gimeno, P. Braña, J. A. Sordo, J. Gomez, L. R. Falvello, M. Bassetti; "Diastereoselective Synthesis of the Indenylruthenium (II) Complexes: enantiofacial coordination, hemilabile properties, and diastereoselective nucleophilic additions to $k^3(P,C,C)$ -Allylphosphine Ligands", Organometallics, 23, 2956-2966, 2004.
- (11) I. G. de la Arada, J. Diez, M. P. Gamasa, E. Lastra; "Organoruthenium complexes containing new phosphorus-carbon and phosphorus-carbon-sulfur ligands generated in the coordination sphere by nucleophilic addition reactions", Organometallics, 32, 4342-4352, 2013.
- (12) C. Ganter; "Chiral organometallic *half-sandwich* complexes with defined metal configuration", Chem. Soc. Rev., 32, 130-138, 2003.

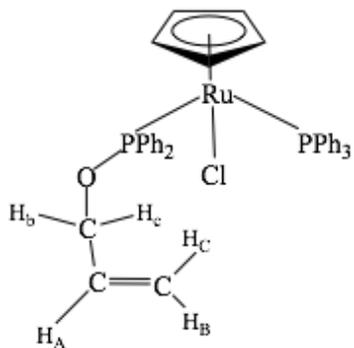
- (13) P. W. Clark, J. S. Curtis, P. E. Garrou, G. E. Hartwell; "Preparation and nuclear resonance study of phosphorus compounds containing alkenyl functional groups", *Can. J. Chem.*, 52, 1714-1720, 1974.
- (14) A. D. Dwivedi, V. K. Sahu, S. M. Mobin; "Cyclopentadienyl–Ru(II)–Pyridylamine Complexes: Synthesis, X-ray Structure, and Application in Catalytic Transformation of Bio-Derived Furans to Levulinic Acid and Diketones in Water", *Inorg. Chem.*, 57, 4777–4787, 2018.
- (15) L. Busetto, D. Fabbri, R. Mazzoni, M. Salmi, C. Torri, V. Zanotti; "Application of the Shvo catalyst in homogeneous hydrogenation of bio-oil obtained from pyrolysis of white poplar: new mild upgrading conditions fuel", 90, 1197-1207, 2011.
- (16) M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, and R. C. Wallis; "Inorganic Syntheses", Volume XXI, 1982.
- (17) P. W. Clark, J. S. Curtis, P. E. Garrou, G.E. Hartwell; "Preparation and nuclear resonance study of phosphorus compounds containing alkenyl functional groups"; *Can. J. Chem.*, 52, 1714, 1974.
- (18) D. D. Perrin, W. L. Armarego; "Purification of Laboratory Chemicals", Butterworth Heinemann, 3rd, 1994.
- (19) SAINT version 6.01, "Data Integration software package"; Bruker Analytical X-Ray Systems Inc.,: Madison, Wisconsin, USA, 1997.
- (20) G. M Sheldrick; SADABS; "A computer program for absorption corrections", University of Göttingen, Germany, 1996.
- (21) a) G. M. Sheldrick; T. R. Schneider; *Methods Enzymol.*, 277, 319-343, 1997.
b) K. L. Williamson; "Macroscale and Microscale Organic Experiments", 2nd Edition; D. C. Heath and Company, Lexington, MA, 1994.
- (22) J. Diez, M. P. Gamasa, E. Lastra, A. Villar, E. Pérez-Carreno; "Regioselective Synthesis of η^4 -Dienylphosphane Ruthenium complexes by oxidative coupling reactions", *Organometallics*, 26, 5315-5322, 2007.

- (23) J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, A. Villar; "Intramolecular [2+2] Cycloaddition of Allyl C=C and Allenylidene C α =C β Bonds: Formation and deprotonation of cyclobutylidene rings", *Organometallics*, 24, 1410-1418, 2005.
- (24) B. M. Trost, F. D. Toste, A. B. Pinkerton; "Non-metathesis ruthenium-catalyzed C-C bond formation", *Chem. Rev.* 101, 2067-2096, 2001.
- (25) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; "Métodos espectroscópicos en Química Orgánica", 5^o edición, 1995.
- (26) W. J. Geary; *Coord. Chem. Rev.* 1971, 7, 81-112.
- (27) a) L. J. Farrugia; "ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)", *J. Appl. Cryst.* 1997, 30, 565-565; b) "POV-Ray v3.7 for Windows", Persistence of Vision Pty. Ltd., 2016, Persistence of Vision Raytracer (Version 3.7).

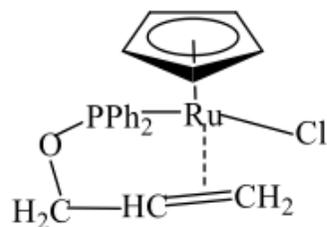
5 TABELLE

Tabella 1: Dati Spettroscopici NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H dei complessi sintetizzati

N°	Composto	Sistema di Spin	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm]	^1H [ppm]
	$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$	A ₂	38.9 (2P, s)	4.13 (5 H, s) C ₅ H ₅ 7.08-7.76 (30 H, m) Ph
	$\text{PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		114.2 (1P, s)	4.52 (2H, m) =CH ₂ 5.37 (2H, m) -OCH ₂ - 6.13 (1H, m) -CH- 7.42-8.12 (10H, m) Ph
[1] [2]	$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (1)	AB	140.7 (1P, d, J=57.7 Hz) PPh ₃ 44.3 (1P, d, J= 57.7 Hz) -P(Ph ₂)-O-	3.79 (2H, m) H _D + H _E 4.25 (5H, s) C ₅ H ₅ 4.92 (1H, dd, J=10.3, 1.7 Hz) H _B cis 5.01 (1H, dd, J= 17.2, 1.7 Hz) H _C trans 5.49 (1 H, m) -CH= 7.02-7.97 (25 H, m) Ph



[6] RuCl(η^5 -C₅H₅){ κ^1, η^2 -PPh₂(OCH₂CHCH₂)} (2)
[7]



179.0 (1P, s)

3.41-3.48 (2H, m) =CH₂/-OCH₂-

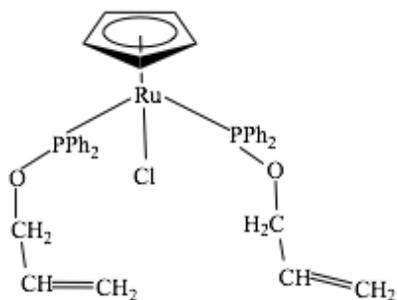
4.73 (5H, s) C₅H₅

4.78-4.96 (2H, m) =CH₂/-OCH₂-

5.02 (1H, m) -CH=

7.40-8.05 (10H, m) Ph

[11] RuCl(η^5 -C₅H₅){ κ^1 -PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}₂ (3)
[12]



A₂ 143.4 (2P, s)

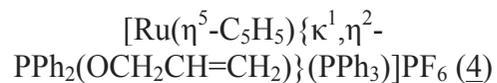
3.76 (4H, m) -OCH₂-

4.52 (5H, s) C₅H₅

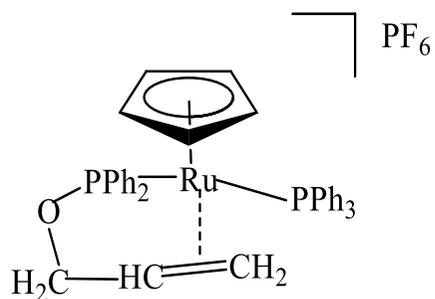
5.02 (4H, m) =CH₂

5.60 (2H, m) -CH=

7.23-7.84 (20H, m) Ph



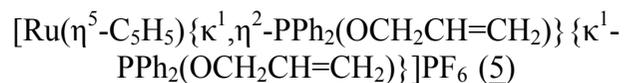
[15]



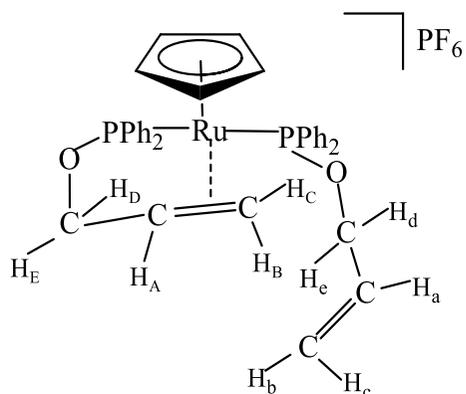
AB

168.8 (1P, d, J= 39.5 Hz) PPh ₃	2.07 (1H, m) =CH ₂
49.3 (1P, d, J=39.5 Hz) -P(Ph ₂)-O-	2.50 (1H, m) =CH ₂
	4.51 (2H, m) -OCH ₂
	4.96 (5H, s) C ₅ H ₅
	5.42 (1H, m) -CH=
	6.63-7.85 (25 H, m) Ph

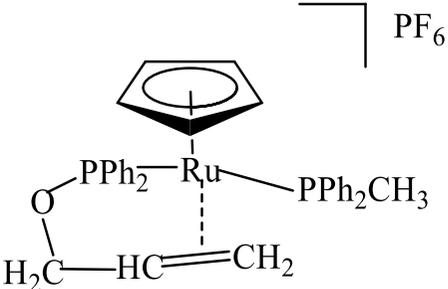
[16]
[17]

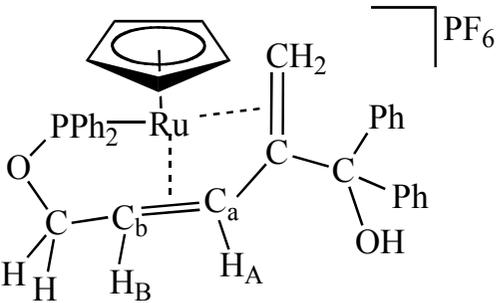


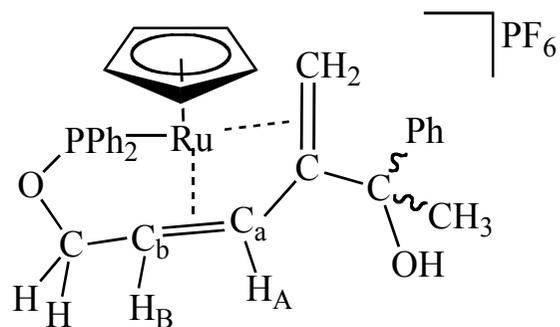
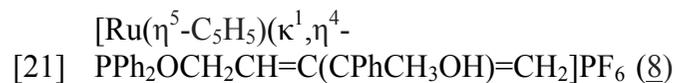
AB



168.9 (1P, d, J=44.8 Hz) -P(ABCDE)	2.69 (1H, m) -OCH ₂ - (a)
	2.95 (1H, m) =CH ₂ (c)
146.1 (1P, d, J=44.8 Hz) -P(abcde)	3.53 (1H, m) -OCH ₂ -(A)
	3.80 (1H, m) -OCH ₂ -(A)
	4.26 (1H, m) -OCH ₂ - (a)
	4.74 (1H, m) =CH ₂ (c)
	4.92 (5H, s) C ₅ H ₅
	5.24 (2H, m) =CH ₂ (C)
	5.40 (1H, m) -CH= (b)
	5.70 (1H, m) -CH= (B)
	6.72-7.73 (20 H, m) Ph

[18]	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (6)	169.3 (1P, d, $J_{\text{PP}}=39.0$ Hz) PPh_2CH_3	1.32 (3H, d, $J_{\text{HP}}=3.52$ Hz) $-\text{CH}_3$
		AB	2.12 (1H, m) $=\text{CH}_2$
		32.4 (1P, d, $J_{\text{PP}}=39.2$ Hz) $-\text{P}(\text{Ph}_2)-$	2.46 (1H, m) $=\text{CH}_2$
		O-	4.47 (2H, m) $-\text{OCH}_2$
			4.92 (5H, s) C_5H_5
			5.35 (1H, m) $-\text{CH}=\text{}$
			6.70-7.80 (20 H, m) Ph

[19]	$[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ (7)	192.2 (1P, s)	1.25 (1H, dd, $J=17.2, 5.2$ Hz)
[20]			$=\text{CH}_2$
			3.10 (1 H, m) $=\text{CH}_2$
			3.33 (1 H, m) $-\text{OCH}_2-$
			4.62 (1 H, m) $-\text{OCH}_2-$
			5.10 (5 H, s) C_5H_5
			5.61 (1 H, m) H_A
			6.20 (1 H, d, $J_{\text{HbHa}}=7.9$ Hz) H_B



192.3 (1P, s)

191.9 (1P, s)

0.85 (1H, dd, J=16.9, 4.5 Hz)

=CH₂ Mayor.

1.00 (1H, dd, J=16.9, 4.4 Hz)

=CH₂ minor.

2.07 (3H, s) -CH₃ Mayor.

2.19 (3H, s) -CH₃ minor.

2.86 (1H, m) -OCH₂- Mayor.

2.98 (1H, m) -OCH₂- min.

3.07 (1H, m) =CH₂ Mayor.

3.41 (1H, m) =CH₂ min.

4.39 (1H, m) -OCH₂- Mayor.

4.49 (1H, m) -OCH₂- min.

5.07 (5H, s) C₅H₅ Mayor.

5.12 (5H, s) C₅H₅ minor.

5.34 (1H, m) H_B Mayor.

5.51 (1H, m) H_B minor.

6.15 (1H, d, J_{HH}=7.6 Hz) H_A Mayor.

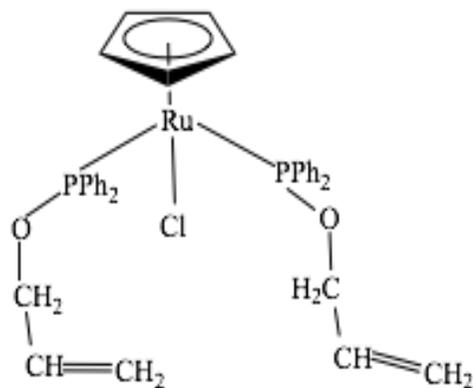
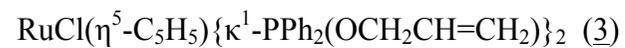
6.45 (1H, d, J_{HH}=7.1 Hz) H_A minor.

6.73-7.93 (30H, m) Ph

Tabella 2: Dati Spettroscopici NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dei complessi sintetizzati.

[4]	Composto $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$ (1)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [ppm]
		67.7 (1C, d, $J_{\text{CP}}=9.7$ Hz) $-\text{OCH}_2-$ 82.2 (5C, dd, $J_{\text{CP}}=2.6$ Hz) C_5H_5 115.5 (1C, s) $=\text{CH}_2$ 128.8 (1C, d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz) $-\text{CH}-$ 128.1-143.3 (30 C, m) Ph
[9]	$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$ (2)	55.5 (1C, s) $-\text{OCH}_2-$ 69.7 (1C, s) $-\text{CH}=\text{CH}-$ 72.2 (1C, d, $J_{\text{CP}}=3.4$ Hz) $=\text{CH}_2$ 82.1 (5C, d, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz) C_5H_5 127.8-145.0 (12C, m) Ph

[14]



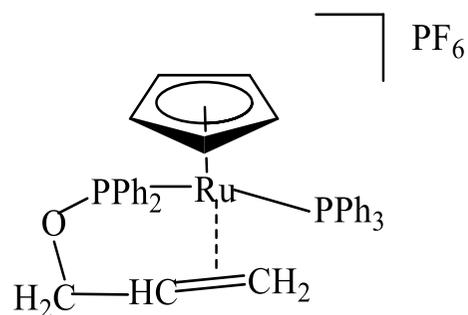
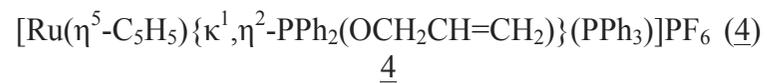
67.3 (2C, t, $J_{\text{CP}}=2.2$ Hz) $-\text{OCH}_2-$

83.3 (5C, t, $J_{\text{CP}}=2.8$ Hz) C_5H_5

115.3 (2C, s) $=\text{CH}_2$

134.8 (2C, t, $J_{\text{CP}}=3.9$ Hz) $-\text{CH}=\text{}$

126.4-144.8 (24C, m) Ph



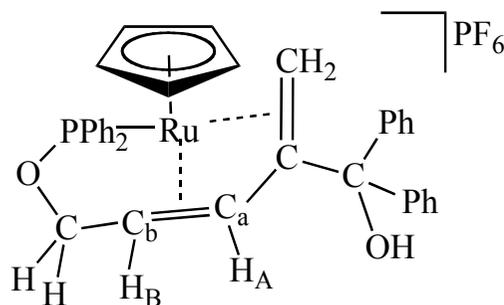
47.2 (1C, s) $-\text{OCH}_2-$

66.7 (1C, s) $-\text{CH}=\text{}$

70.4 (1C, s) $=\text{CH}_2$

88.2 (5C, s) C_5H_5

126.2-144.3 (30C, m) Ph



43.7 (1C, s) =CH₂

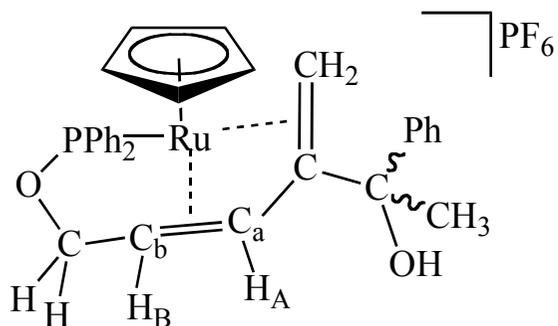
68.9 (1C, m) Cb

69.2 (1C, s) -OCH₂-

84.1 (1C, m) Ca

87.5 (5C, s) C₅H₅

127.1-135.2 (24C, m) Ph



31.0 (1C, s) -CH₃ Mayor.

31.5 (1C, s) -CH₃ Minor.

40.5 (1C, s) =CH₂ Mayor.

40.9 (1C, s) =CH₂ Minor.

68.6 (1C, s) -Cb= Mayor.

68.8 (1C, s) -OCH₂- Mayor.

69.0 (1C, s) -Cb= Minor.

69.1 (1C, s) -OCH₂- Minor.

81.51 (1C, m) Ca Mayor.

82.9 (1C, m) Ca Minor.

87.5 (5C, s) C₅H₅ Mayor.

87.6 (5C, s) C₅H₅ Minor.

116.8 (1C, s) -C- Mayor.

116.9 (1C, s) -C- Minor.

Tabella 3: Dati Cristallografici e raffinamento strutturale: $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$

RuCl(η^5 -C ₅ H ₅)(PPh ₃){ κ^1 -PPh ₂ (OCH ₂ CH=CH ₂)}	
Identification code	Prodotto 1
Empirical formula	C38 H35 Cl O P2 Ru
Formula weight	706.12 g/mol
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 11.1350(8) Å α = 90.862(2) ° b = 11.6463(8) Å β = 113.401(2) ° c = 13.4082(9) Å γ = 92.351(2) °
Volume	1593.49(19) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.472 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.707 mm ⁻¹
F(000)	724
Crystal size	0.133 × 0.066 × 0.063 mm
Theta range for data collection	2.369° to 28.341°
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	57041 / 7932 [R(int) = 0.0406]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7932 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	1.113
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0737
R indices (all data)	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0755
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.212 and -0.702 e.Å ⁻³

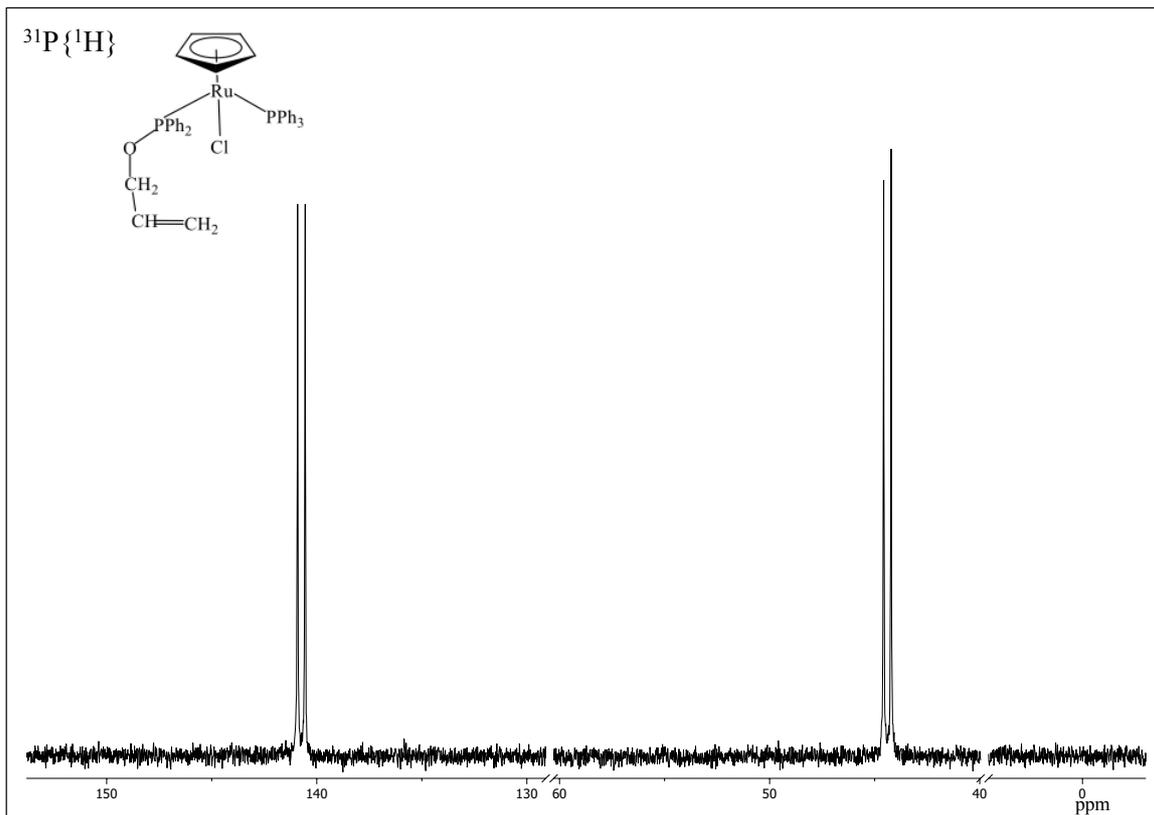
Tabella 4: Dati Cristallografici e raffinamento strutturale: RuCl(η^5 -C₅H₅){ κ^1, η^2 -PPh₂(OCH₂CH=CH₂)}

$\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$	
Identification code	Prodotto <u>2</u>
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₀ Cl O P Ru
Formula weight	563.22 g/mol
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 10.5454(5) Å α = 76.156(2) ° b = 10.9738(6) Å β = 10.9738(6) ° c = 20.6945(11) Å γ = 76.876(2) °
Volume	2263.8(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.384 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.552 mm ⁻¹
F(000)	970
Crystal size	0.121 x 0.109 x 0.021 mm
Theta range for data collection	2.385° to 28.383°
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected / unique	69073 / 11278 [R(int) = 0.0286]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11278 / 0 / 536
Goodness-of-fit on F ²	1.169
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1339
R indices (all data)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1439
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.673 and -2.548 e.Å ⁻³

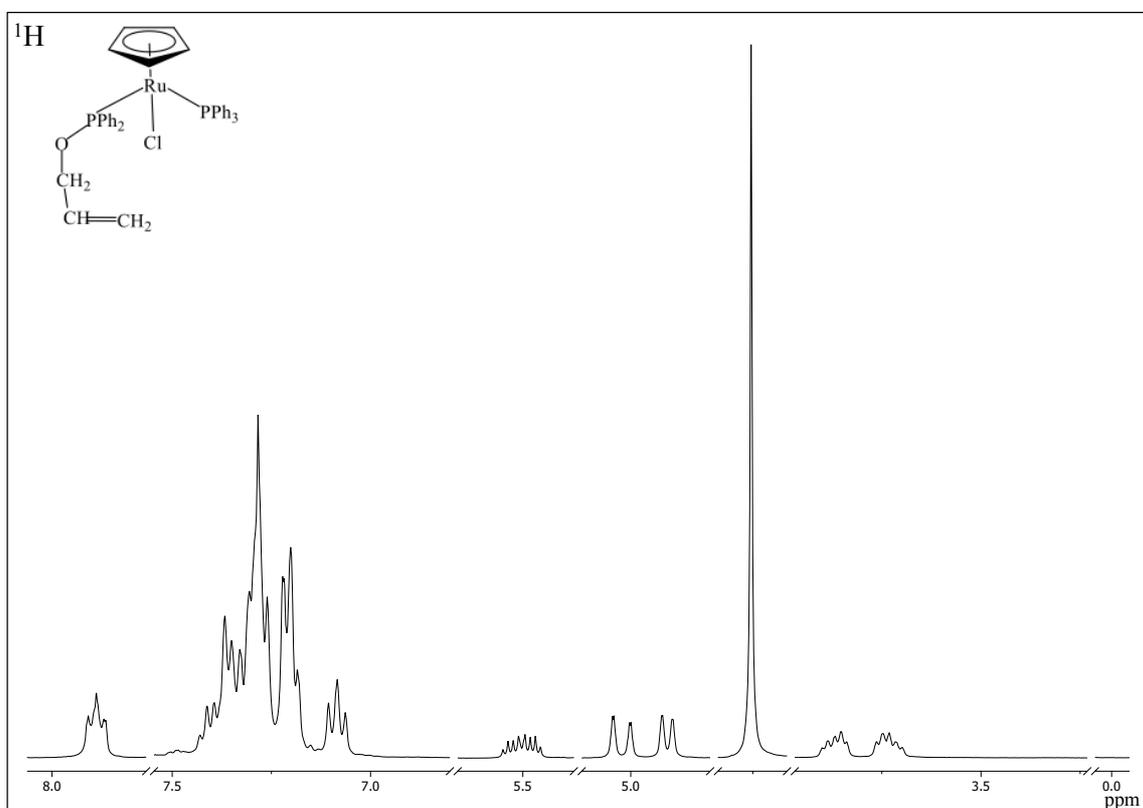
Tabella 5: Dati Cristallografici e raffinamento strutturale: $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$

RuCl(η^5 -C ₅ H ₅){ κ^1 -PPh ₂ (OCH ₂ CH=CH ₂) ₂ }	
Identification code	Prodotto <u>3</u>
Empirical formula	C53 H45 Cl O2 P3 Ru
Formula weight	943.32 g/mol
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 8.9826(6) Å α = 90 ° b = 10.6380(8) Å β = 100.031(2) ° c = 23.3478(15) Å γ = 90 °
Volume	2196.9 (3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.703 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.283 mm ⁻¹
F(000)	1128
Crystal size	0.201 x 0.075 x 0.072 mm
Theta range for data collection	2.609° to 28.391°
Limiting indices	-11<=h<=11, -14<=k<=14, -29<=l<=31
Reflections collected / unique	63055 / 5481 [R(int) = 0.0452]
Completeness to theta = 25.242	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5481 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.136
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0559
R indices (all data)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.0575
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.047 and -0.704 e.Å ⁻³

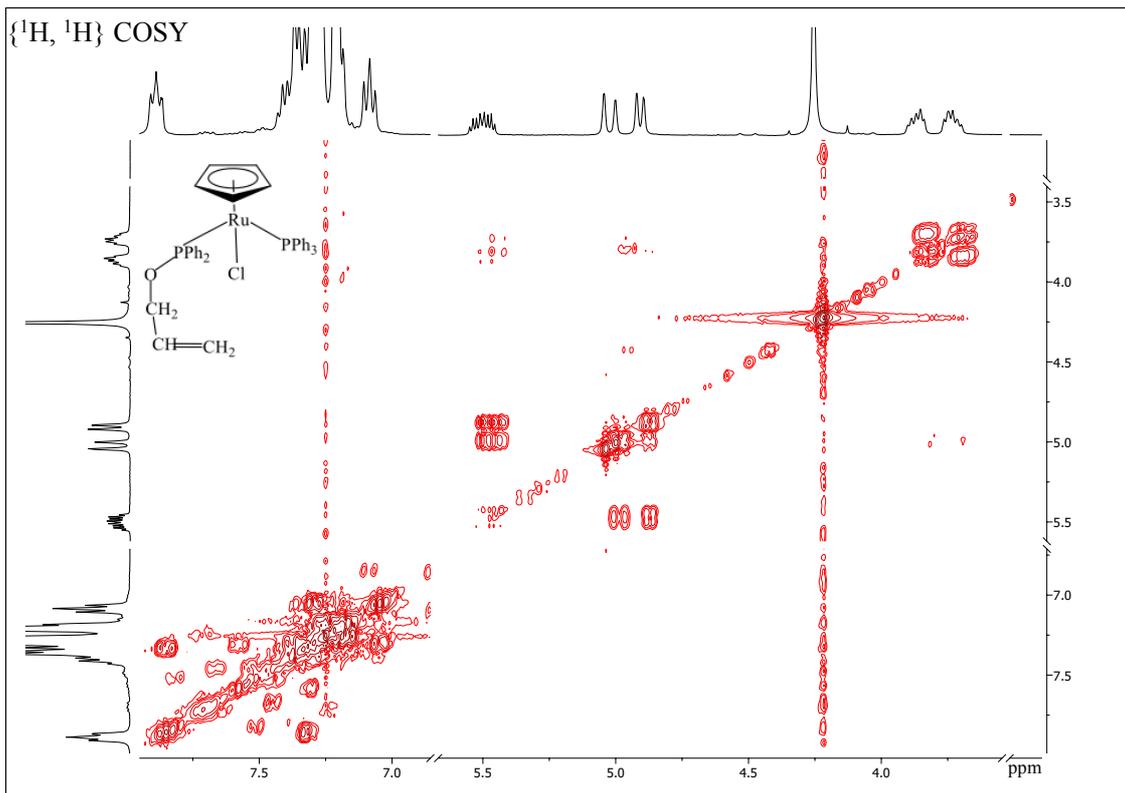
5 SPETTRI



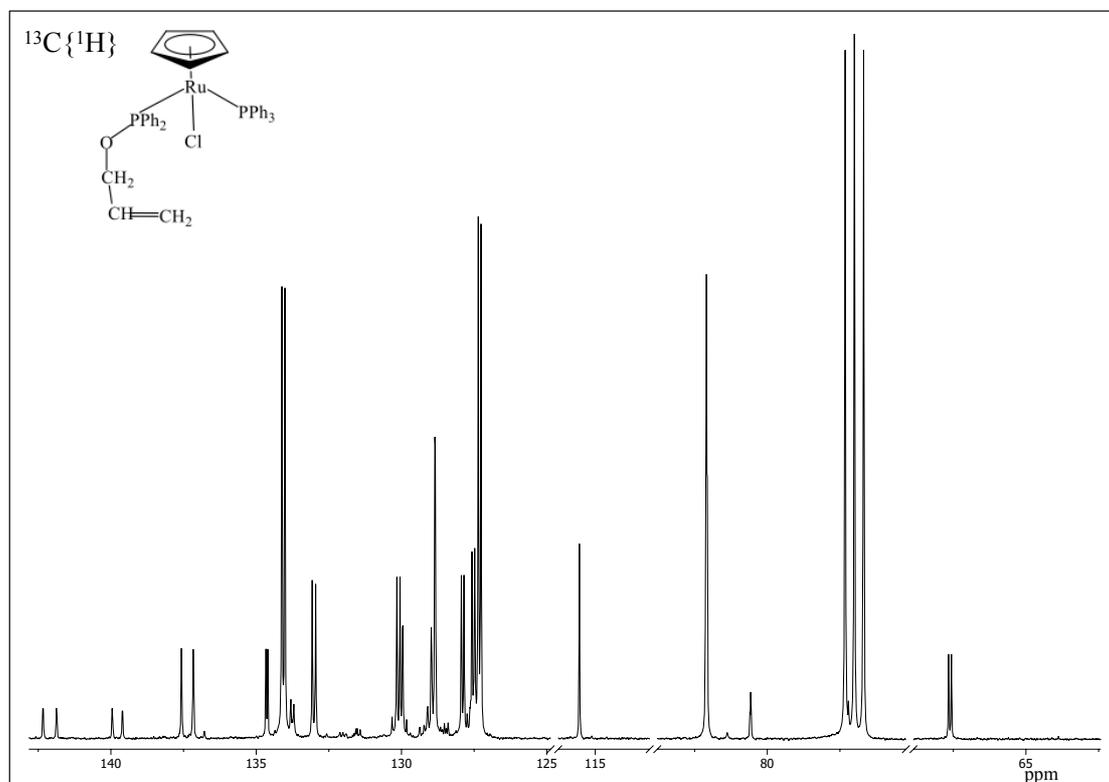
[1] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$.



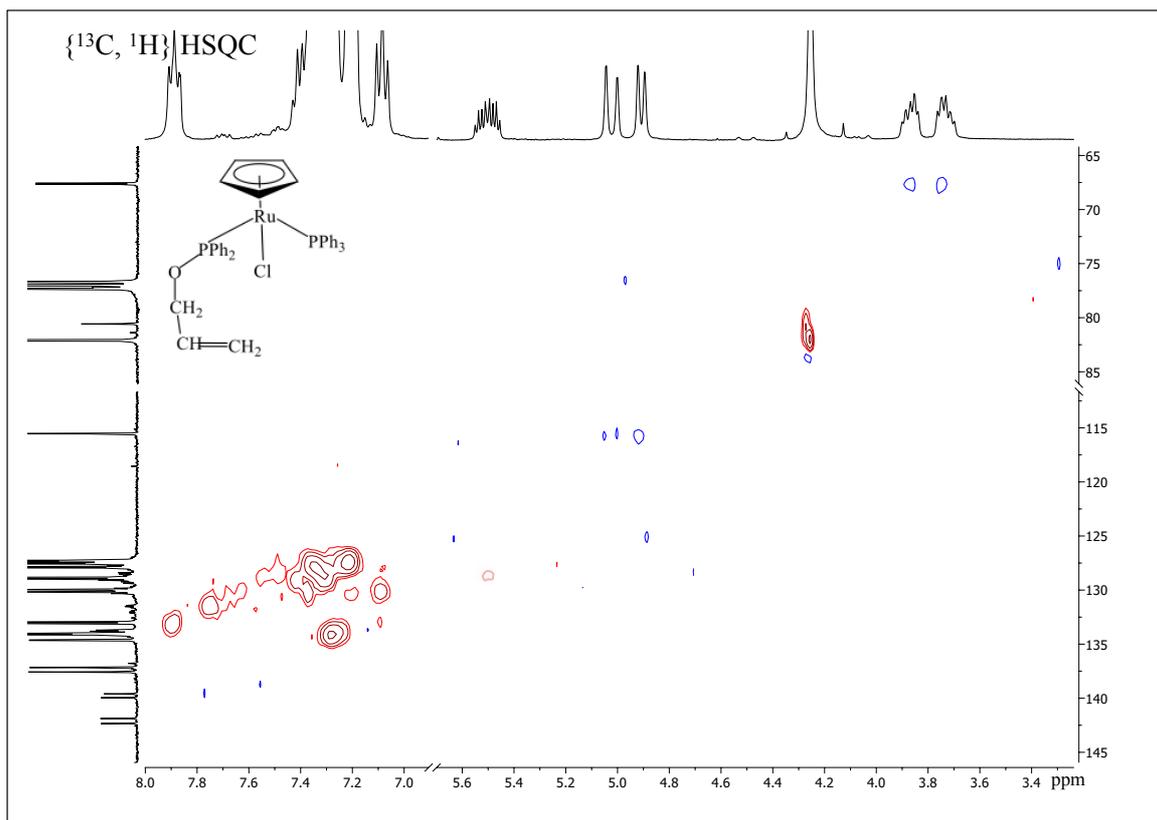
[2] ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$.



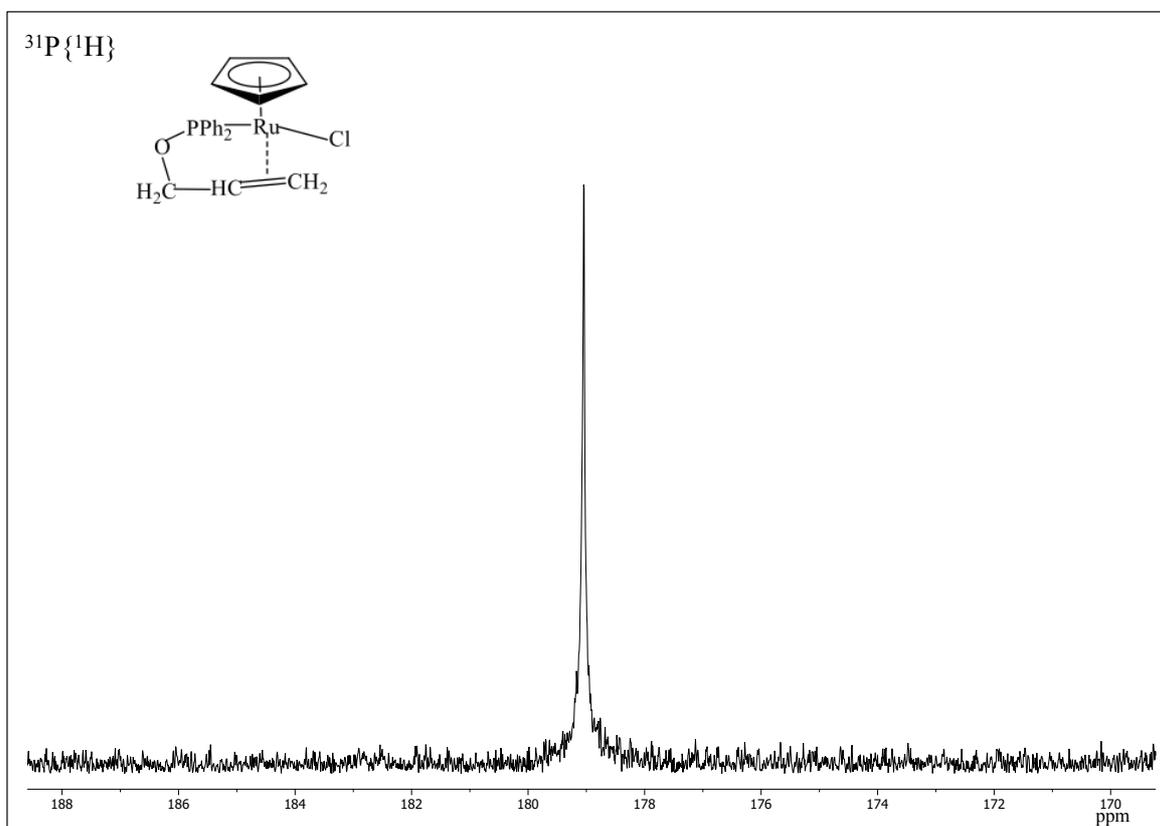
[3] $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$.



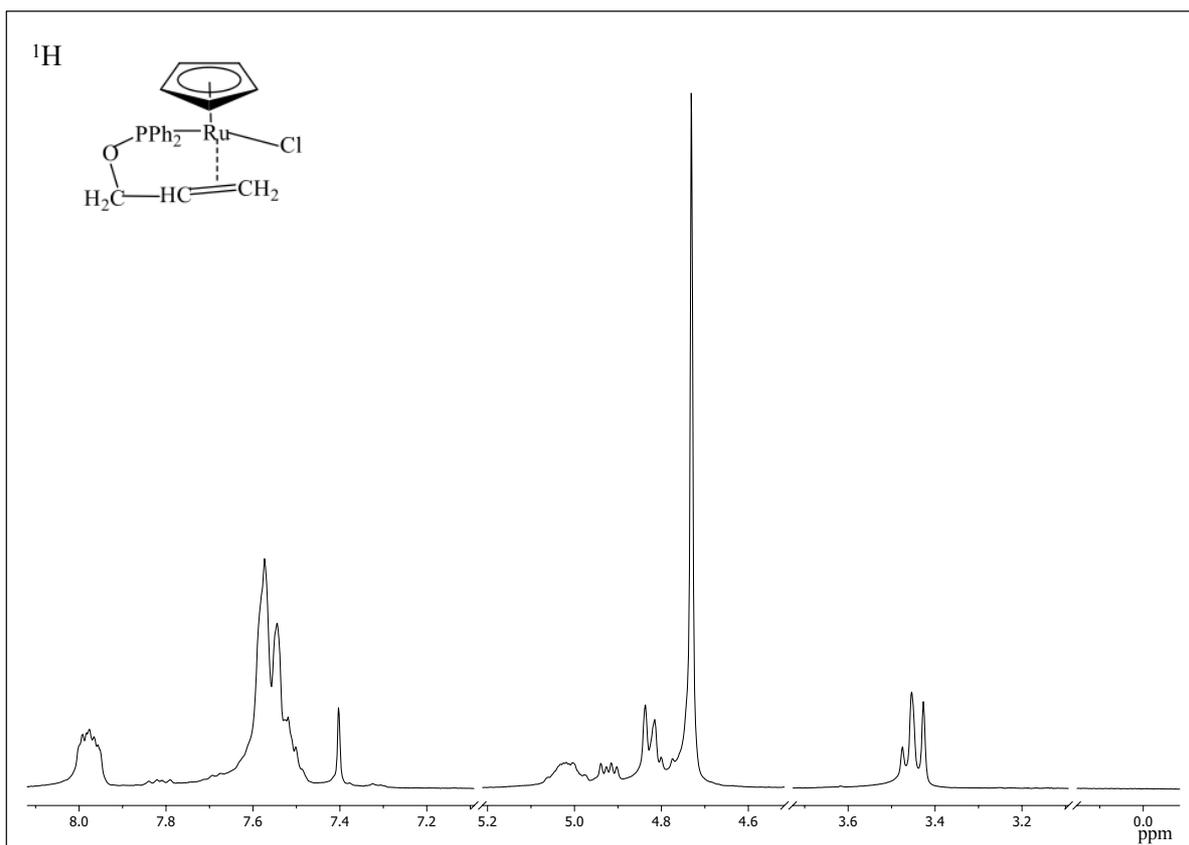
[4] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$.



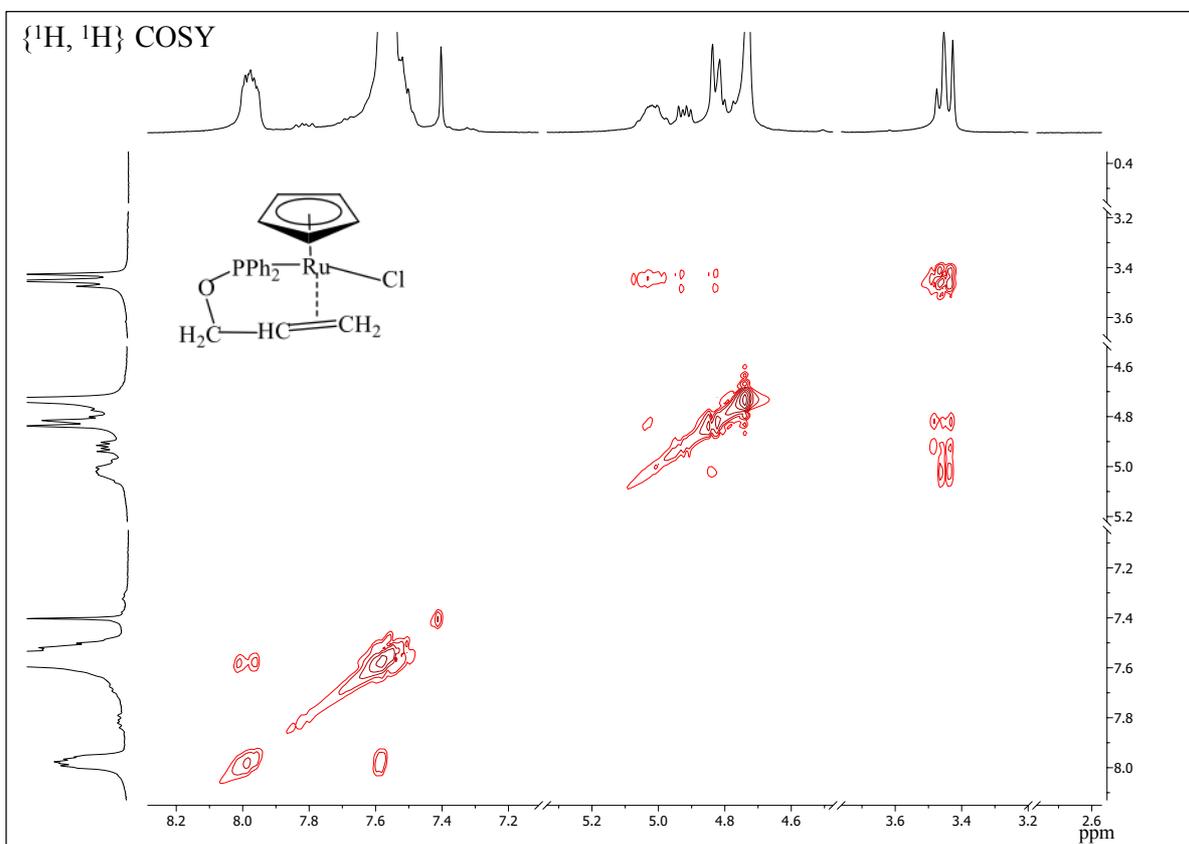
[5] $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HSQC NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$.



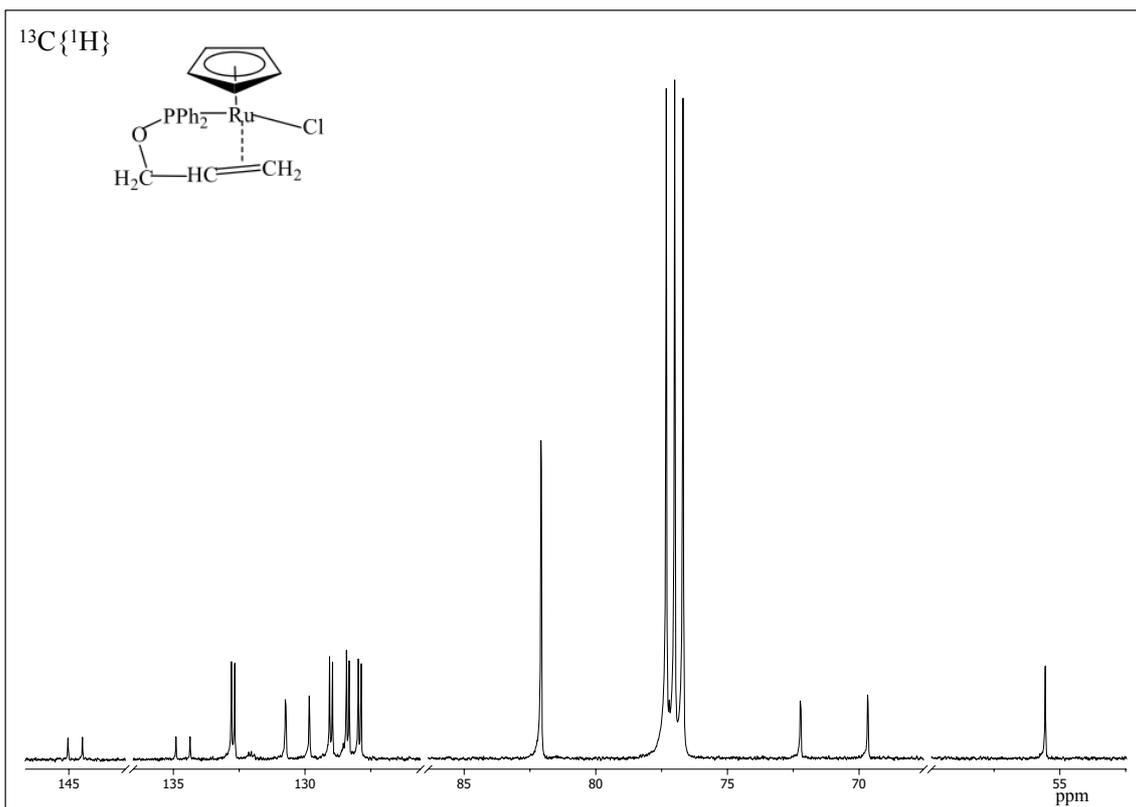
[6] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}$.



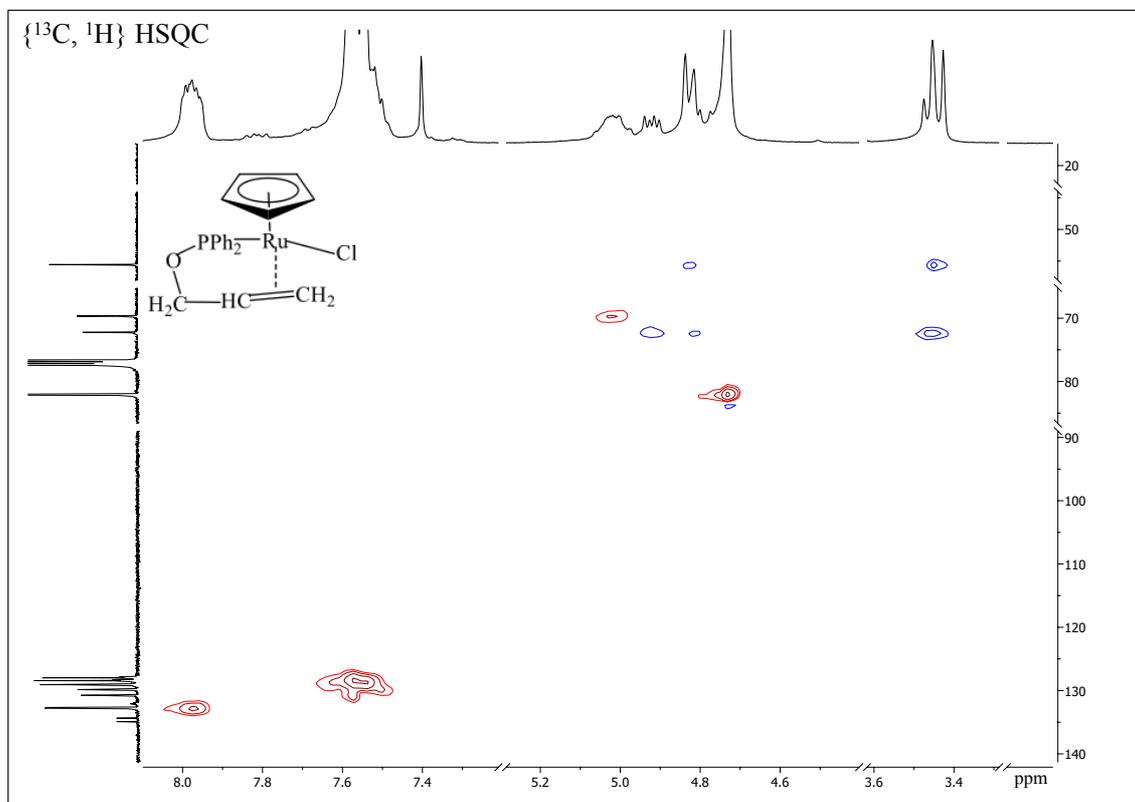
[7] ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$.



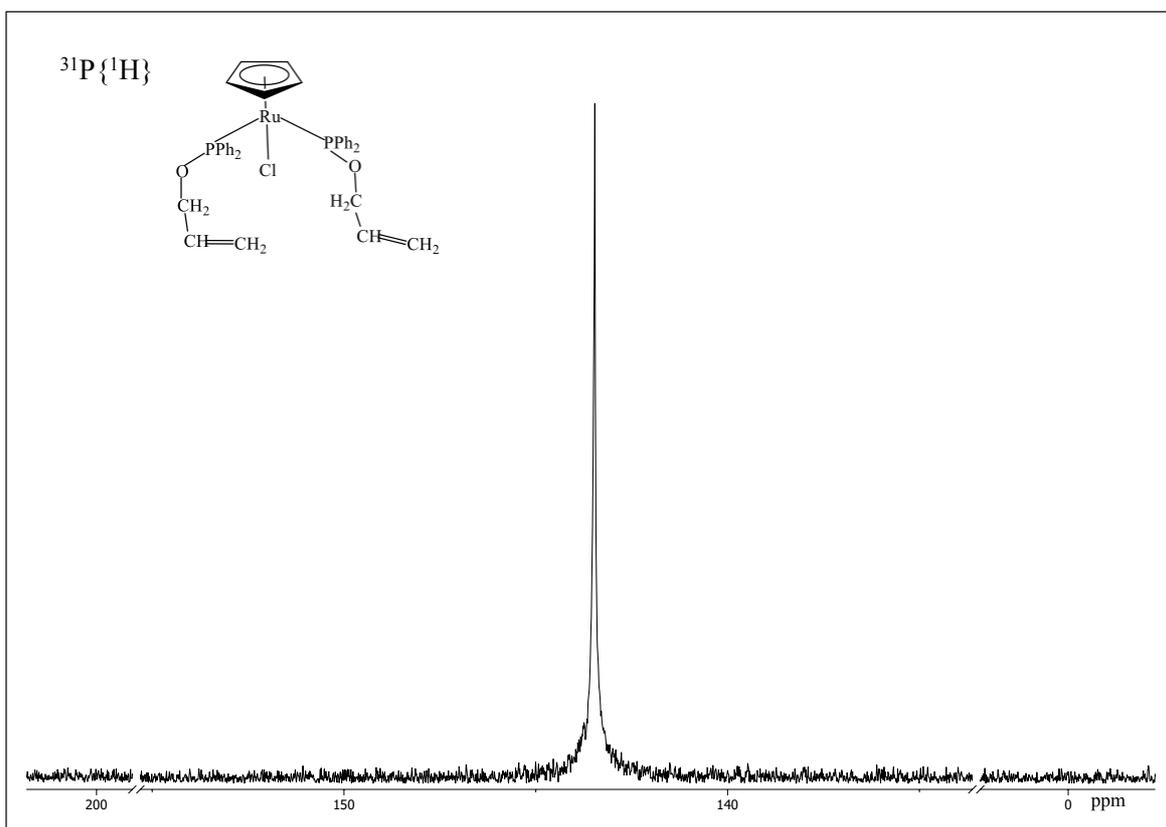
[8] $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$.



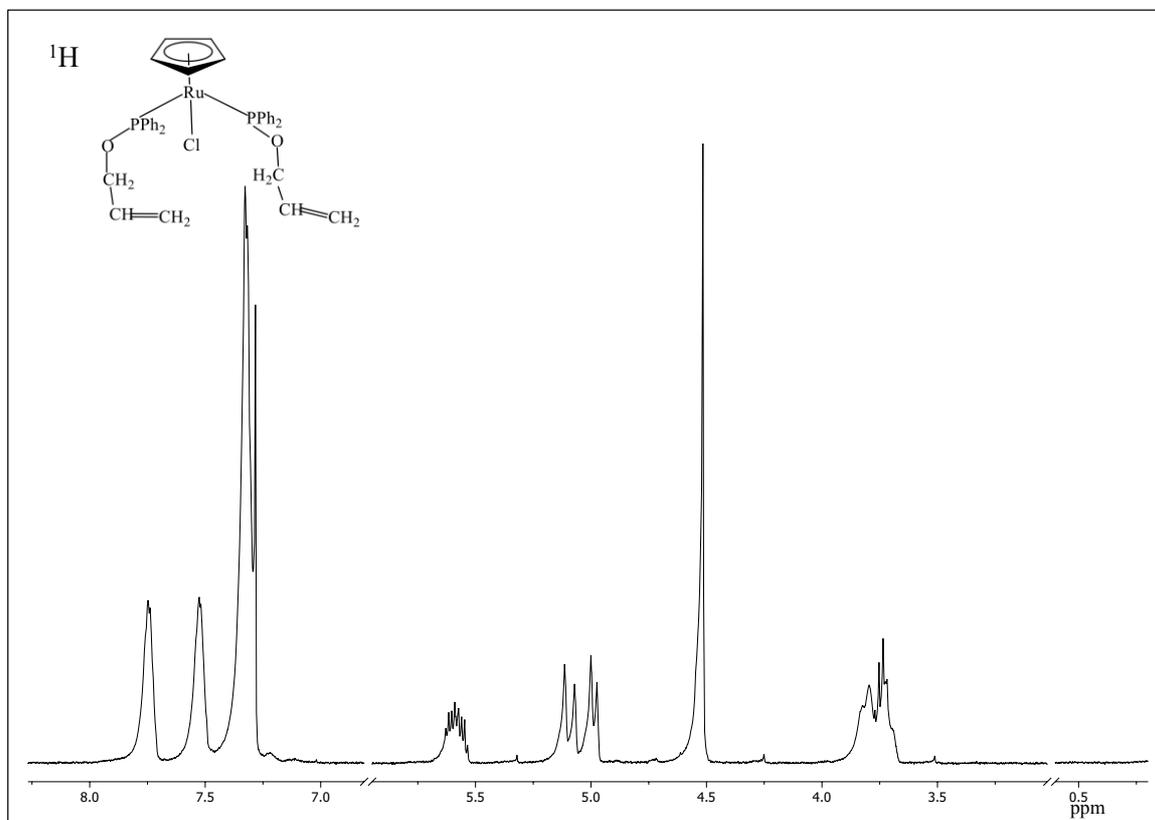
[9] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$.



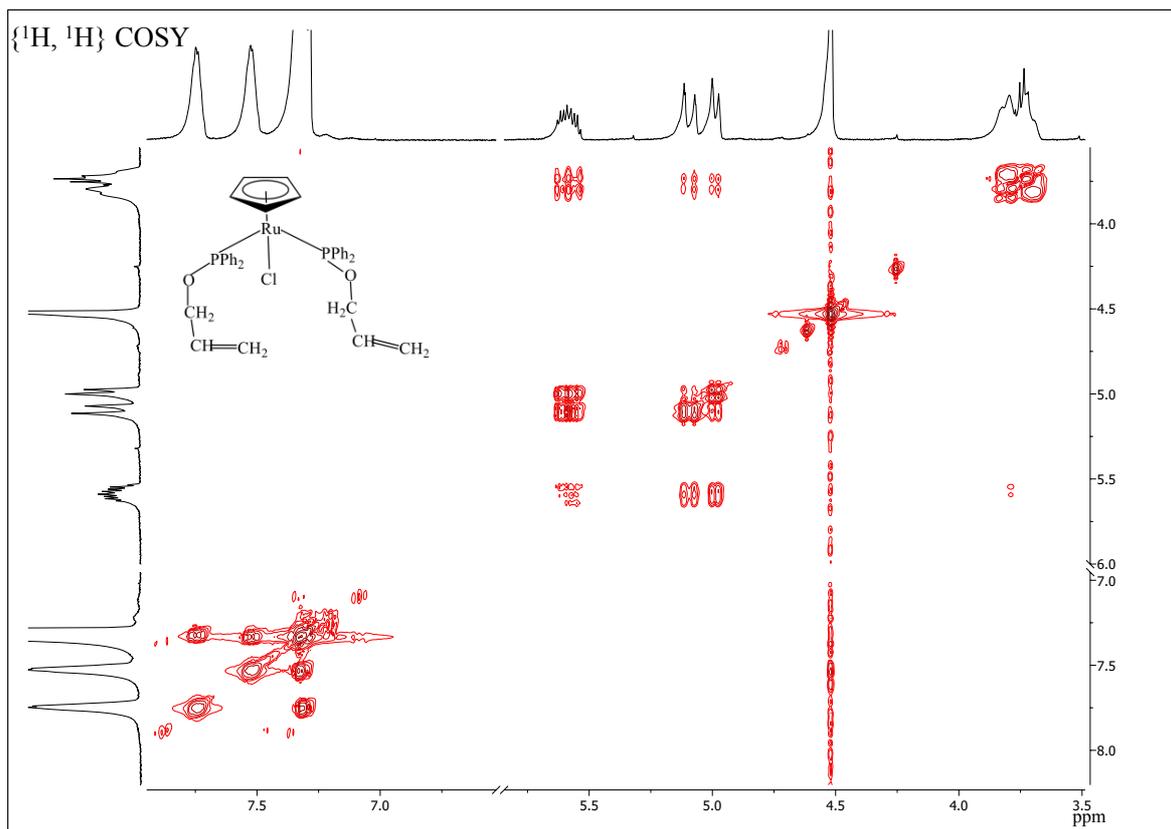
[10] $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HSQC NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$.



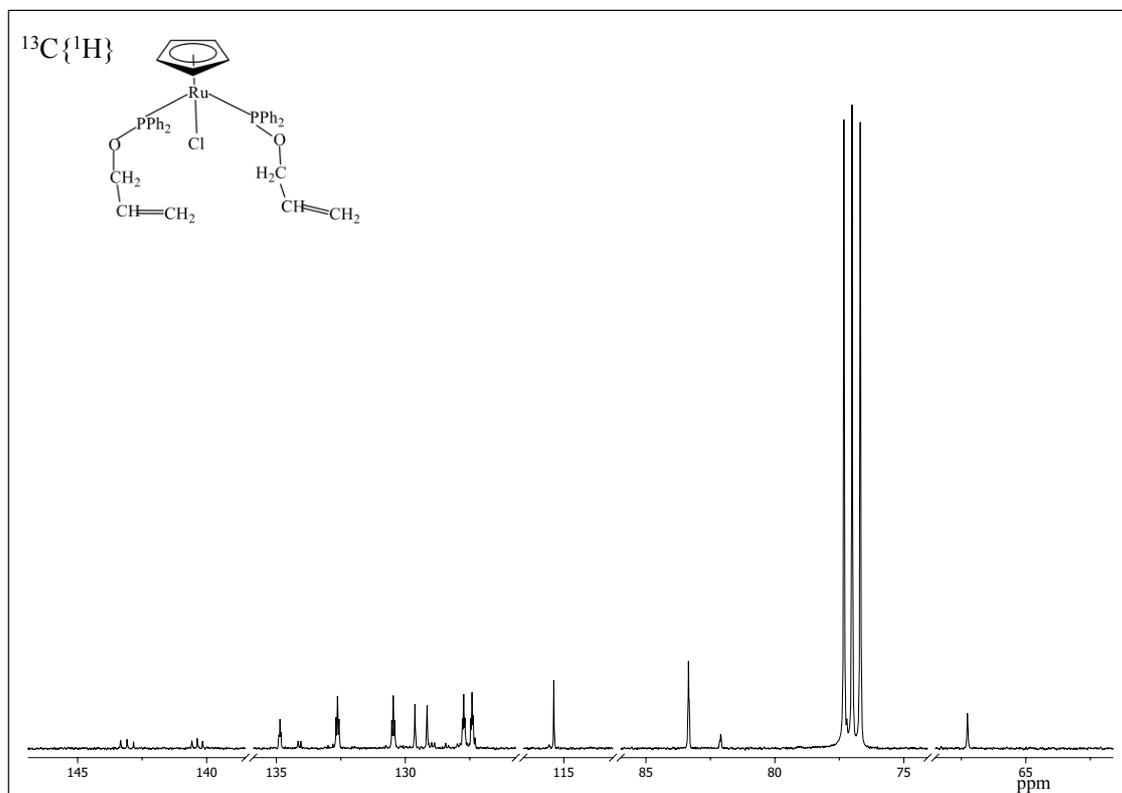
[11] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$.



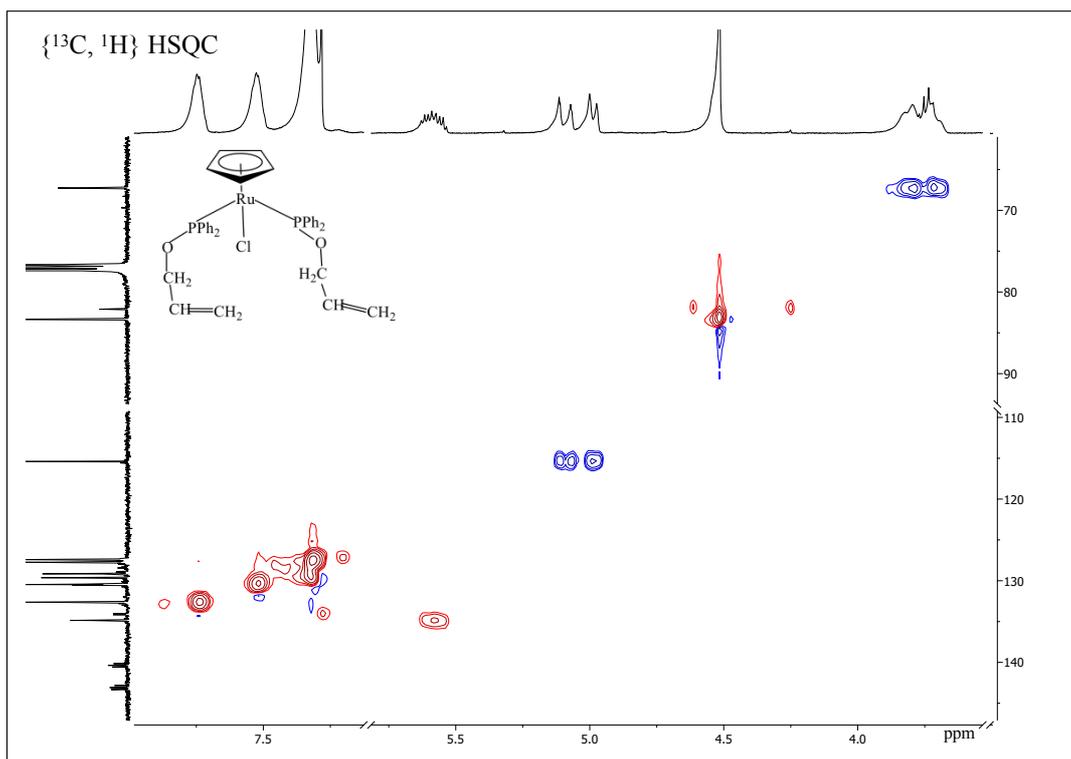
[12] ^1H NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$.



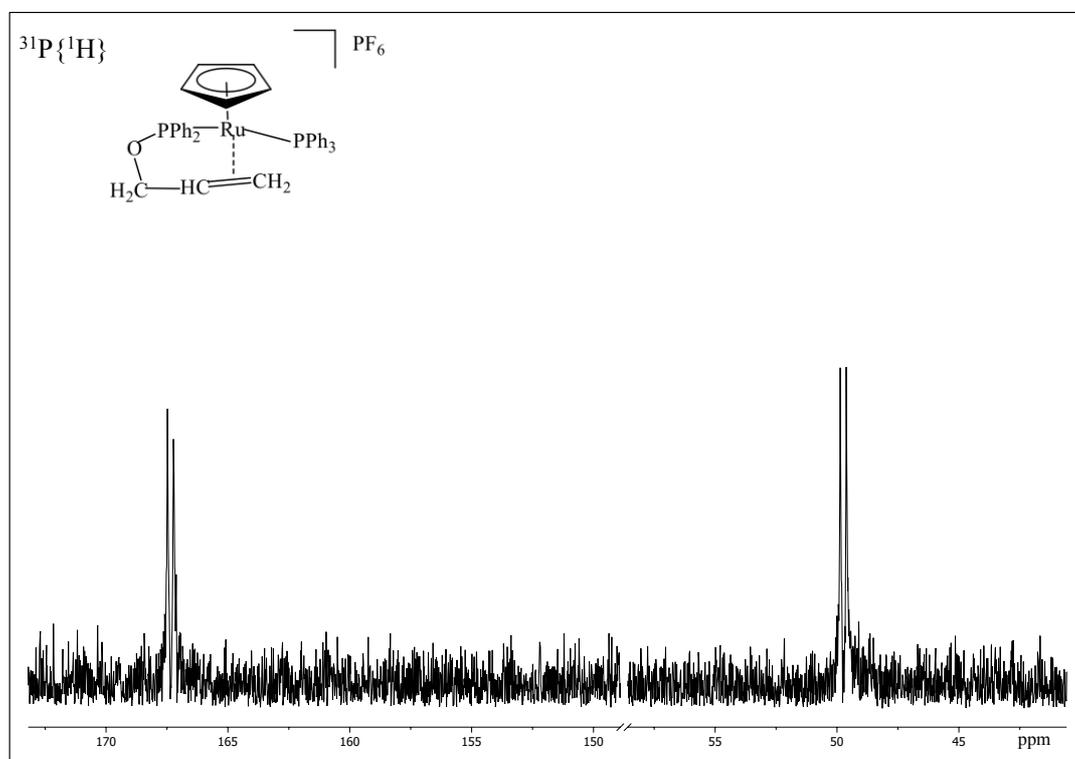
[13] $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$.



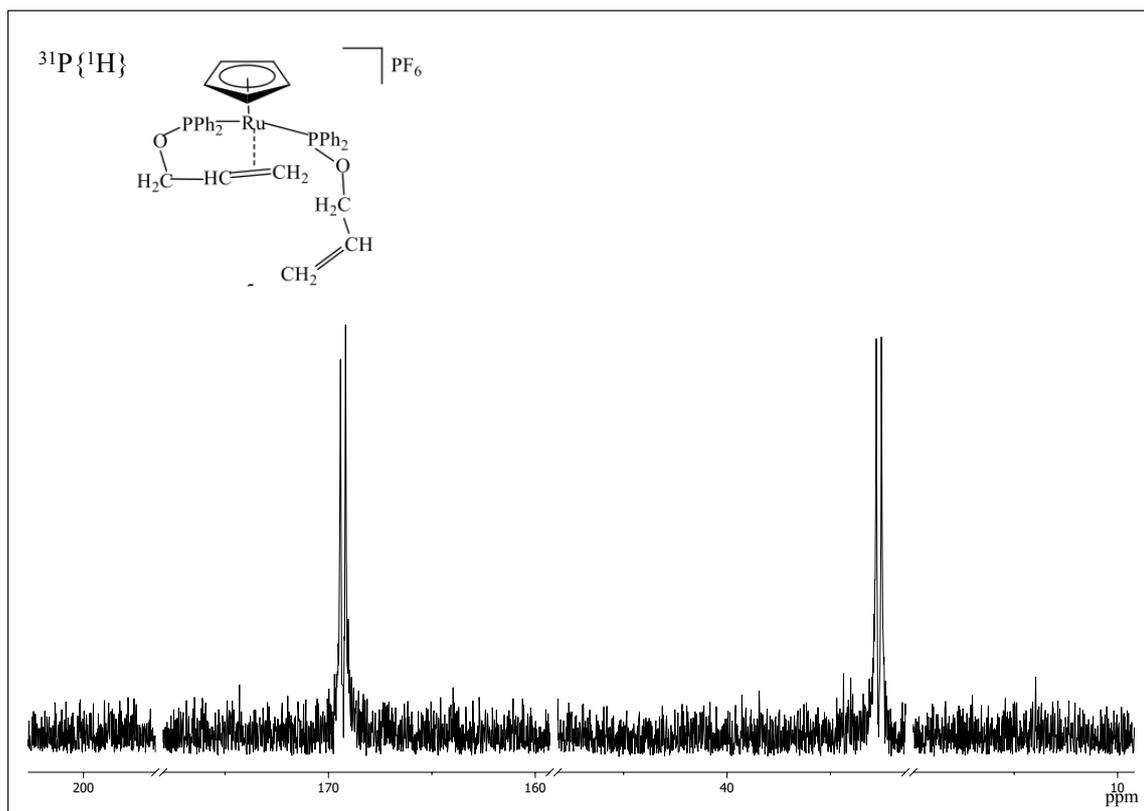
[14] Spettro NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$.



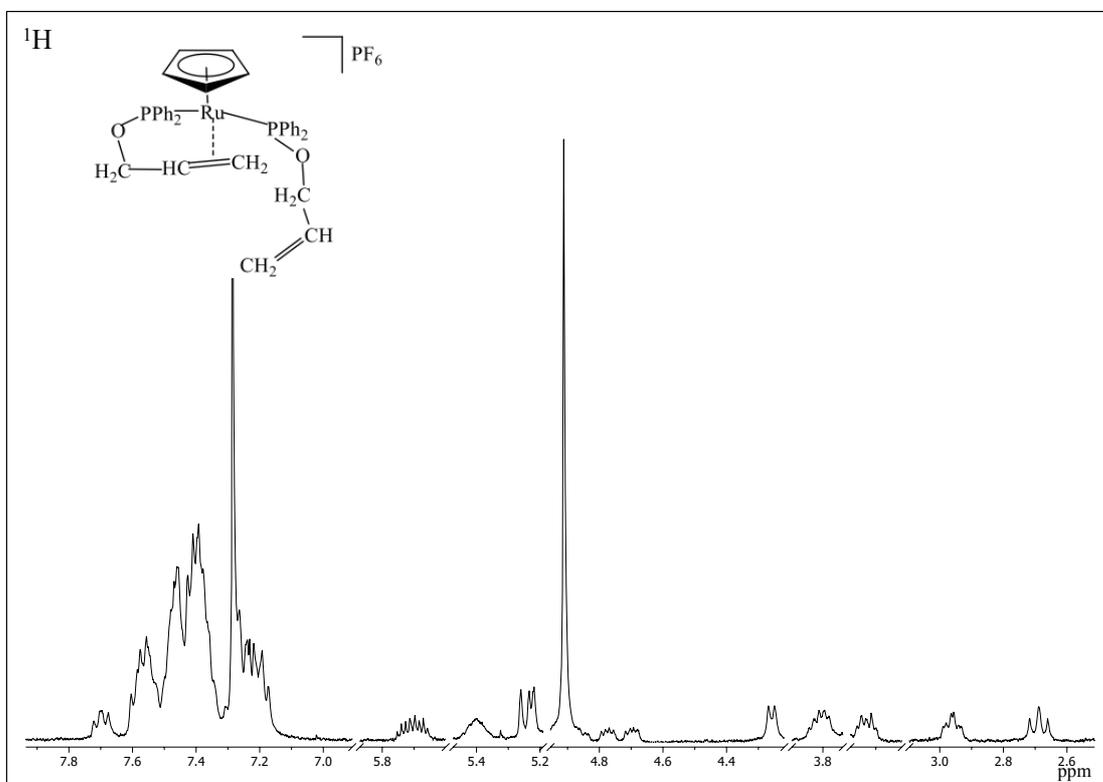
[15] $\{^{13}\text{C}, ^1\text{H}\}$ HSQC NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}_2$.



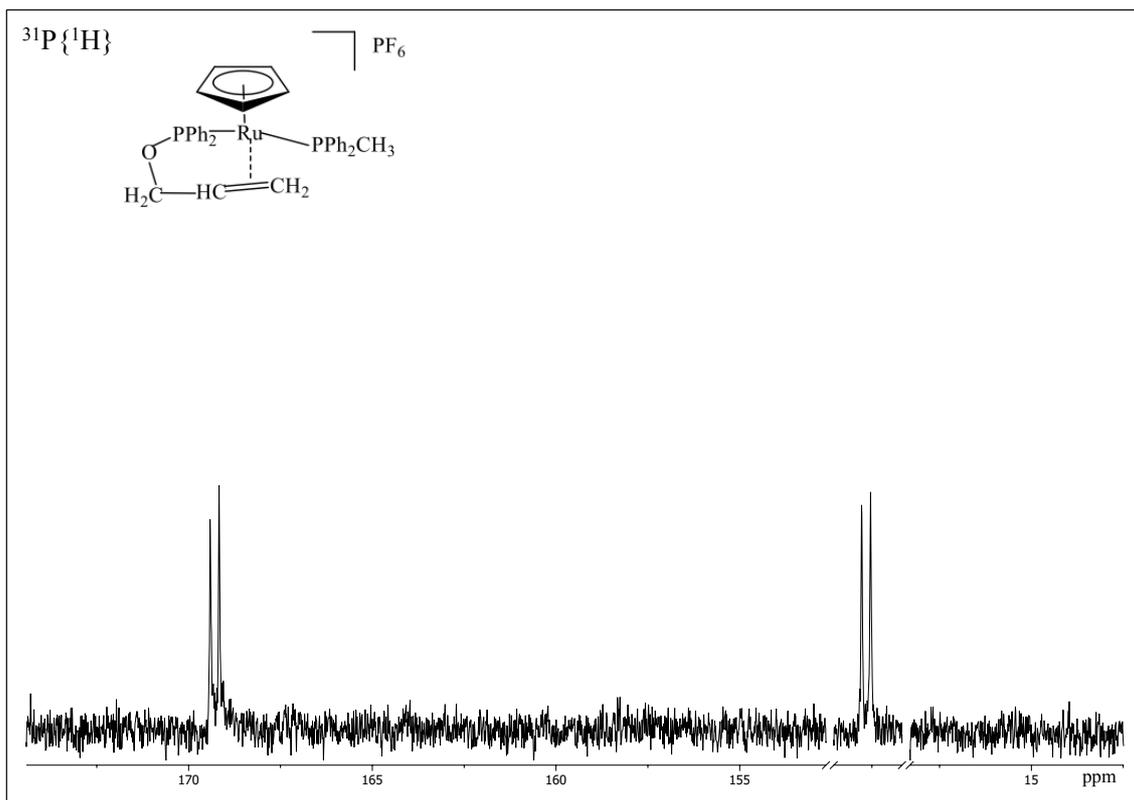
[16] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}$.



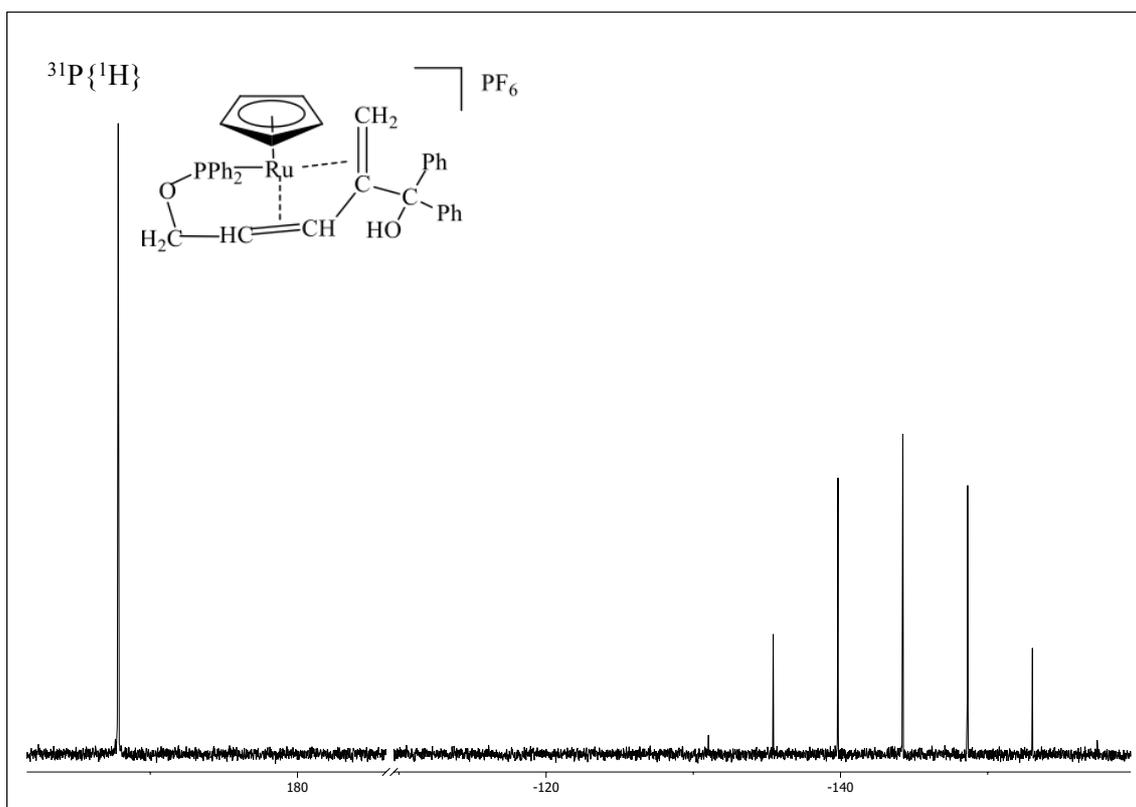
[17] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}\{\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}\text{]PF}_6$.



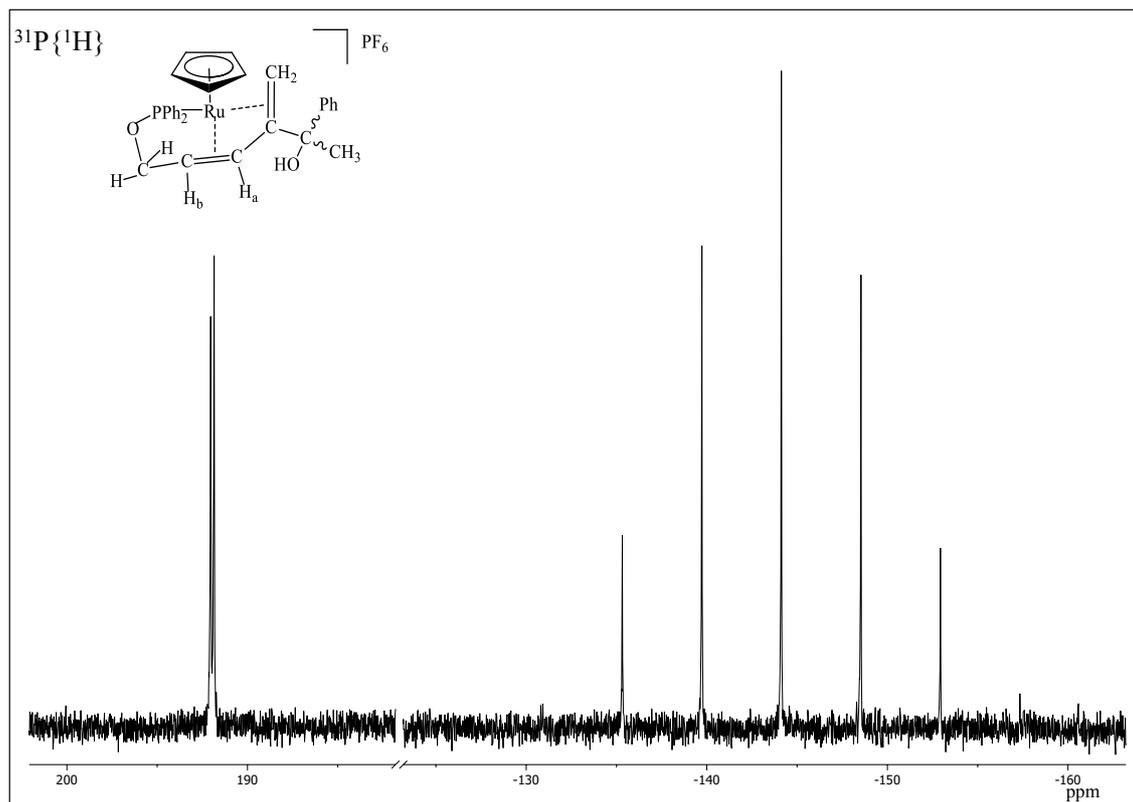
[18] $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\kappa^1\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}\{\{\kappa^1,\eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}\text{]PF}_6$.



[19] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}_3)\{\kappa^1, \eta^2\text{-PPh}_2(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)\}]\text{PF}_6$.



[20] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPh}_2\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$.



[21] $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 298 K) $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\kappa^1, \eta^4\text{-PPh}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CPhCH}_3\text{OH})=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$.