



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex  
D.M. 270/2004*)  
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Cicloaddizione 1,3-dipolare di un  
diazoalcano coordinato con  
alcheni e alchini

—

Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

**Relatore**

Ch. Prof. Stefano Antoniutti

**Correlatore**

Ch. Prof. Gabriele Albertin

**Laureando**

Mattia Giacomello

Matricola 823437

**Anno Accademico**

2012 / 2013

## INDICE

<b>1. Introduzione</b>	
<b>1.1 Attivazione e fissazione dell'azoto</b>	<b>4</b>
<b>1.2 I diazoalcani</b>	<b>5</b>
<b>1.3 La reattività dei diazoalcani</b>	<b>16</b>
<b>1.4 cicloaddizioni 1,3-dipolari</b>	<b>23</b>
<b>1.5 Scopo della tesi</b>	<b>29</b>
<b>2. Parte sperimentale</b>	
<b>2.1 Reagenti</b>	<b>31</b>
<b>2.2 Solventi</b>	<b>31</b>
<b>2.3 Strumentazione</b>	<b>32</b>
<b>2.4 Preparazione leganti</b>	<b>33</b>
<b>2.5 Preparazione precursori</b>	<b>36</b>
<b>2.6 Sintesi nuovi complessi</b>	<b>39</b>
<b>3. Risultati e discussioni</b>	
<b>3.1 Preparazione di complessi precursori</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Preparazione di diazoalcano complessi</b>	<b>51</b>
<b>3.3 Reazioni con etilene</b>	<b>55</b>
<b>3.4 Reazioni con alcheni ed alchini attivati</b>	<b>57</b>
<b>4. Conclusioni</b>	<b>67</b>
<b>5. Bibliografia</b>	<b>68</b>
<b>6. Tabelle</b>	<b>70</b>
<b>7. Figure di appendice</b>	<b>82</b>

# **1. INTRODUZIONE**

### 1.1 Attivazione e fissazione dell'azoto

La fissazione di N<sub>2</sub> (generalmente considerata come riduzione ad NH<sub>3</sub>) è da decenni oggetto di interesse e studio. Tra i vari metodi il processo Haber-Bosch, in cui si produce NH<sub>3</sub> a partire da N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, è ad oggi il più utilizzato per la fissazione dell'azoto.

Il legame N≡N è estremamente forte (225 Kcal mol<sup>-1</sup>) e l'attivazione di questo triplo legame risulta difficile nonostante l'esotermicità complessiva (92,4 Kcal mol<sup>-1</sup>) del processo. Per questo motivo sono richieste alte pressioni, alte temperature e una catalisi eterogenea basata su Fe metallico (Fe α) per il processo Haber Bosch. In contrasto, la fissazione biologica avviene a pressione e temperatura ambiente mediante la catalisi dell'enzima nitrogenasi. L'enzima è formato da due unità fondamentali: un tetramero contenente ferro e molibdeno (FeMo co-factor) e una proteina contenente un cluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>] che agisce da riducente fornendo elettroni<sup>1</sup>.

Anche se il meccanismo enzimatico non è stato ancora ben compreso, si può notare come, in entrambi i casi, la produzione di ammoniaca sia direttamente connessa alla capacità dei metalli di transizione di legare stabilizzandoli tanto i reagenti quanto gli intermedi del processo<sup>2</sup>. Infatti, nella fissazione dell'azoto si possono sicuramente identificare circa una dozzina di intermedi, riportati in *Tabella 1.1*, che sono costituiti da leganti diazo, molti dei quali non sarebbero altrimenti stabili<sup>3</sup>.

$[M]-N\equiv N$	diazoto
$[M]-\text{---}N\equiv NH$	diazenido
$[M]-NH=NH$	diazene
$[M]-NH-NH_2$	idrazido (-1)
$[M]=N-NH_2$	idrazido (-2)
$[M]\equiv N$	nitruro (-3)
$[M]-NH_3$	ammoniaca

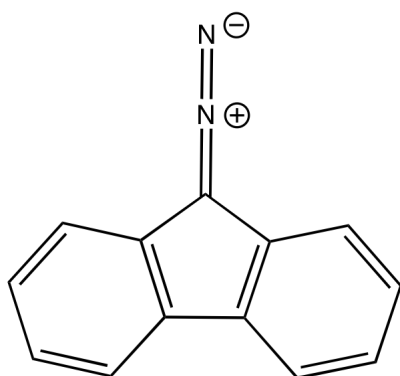
*Tabella 1.1*

Per poter bypassare il tradizionale schema per la fissazione dell'azoto è necessario che il primo prodotto di attivazione di  $N_2$  sia un utile precursore sintetico per reazioni organiche. Una classe di composti che soddisfa questi requisiti sono i diazoalcani, queste molecole infatti possono dare, ad esempio, addizione 1,3 dipolare incorporando entrambi gli atomi di idrogeno in una molecola organica<sup>4</sup>.

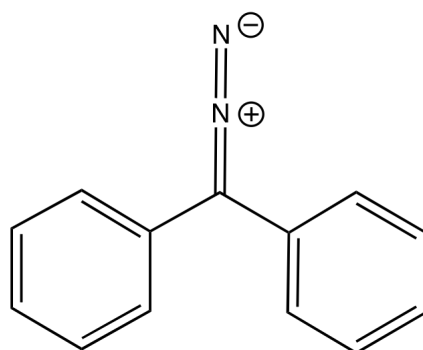
La chimica di coordinazione che coinvolge i leganti "diazo" è rilevante ai fini della riduzione dell'azoto e della sua incorporazione in molecole organiche. Per questo negli anni sono stati preparati e studiati, con differenti metalli, numerosi diazocomplessi, tra cui i più rilevanti sono i derivati diazenici, diazenidici ed idrazinici. Meno investigata, invece, è stata la sintesi di complessi contenenti diazoalcani ( $RR'CN_2$ ) come leganti per via della loro instabilità. I diazoalcano complessi sono stati infatti prevalentemente utilizzati in chimica metallorganica come precursori di carbeni, sia di tipo Fischer che Schrock, ottenuti da essi per via termica o per via fotolitica.

### 1.2 I diazoalcani

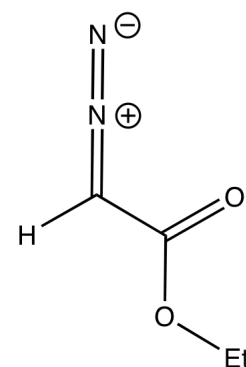
I diazoalcani ( $RR'CN_2$ ) sono degli eterocumuleni, ovvero posseggono coppie di elettroni liberi e legami insaturi. I principali sostituenti utilizzati sono gruppi elettronattrattori ( $R,R'=CN, CF_3, CO_2R$ ), oppure gruppi in grado di stabilizzare la carica negativa per risonanza, come per il diazofluorene,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



Diazofluorene



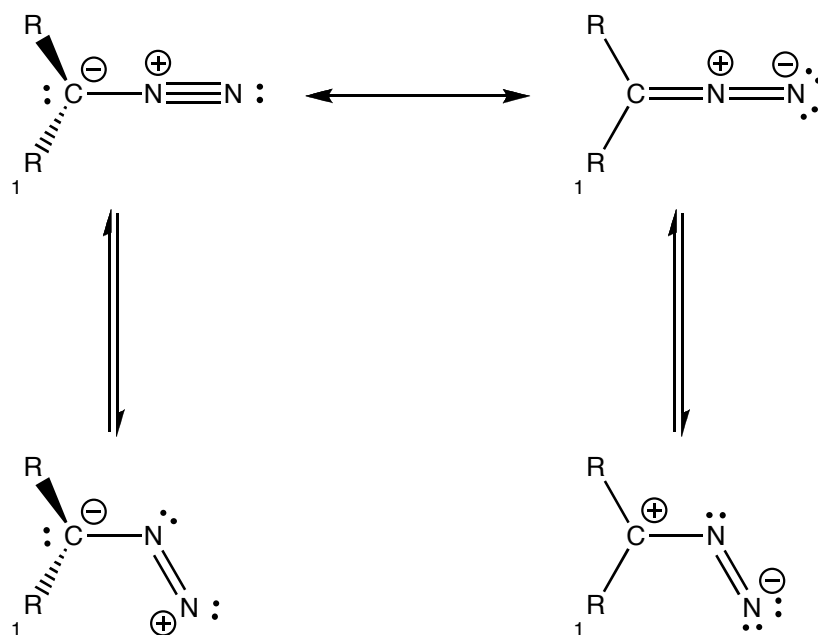
Diazodifenilmetano



Etilidiazacetato

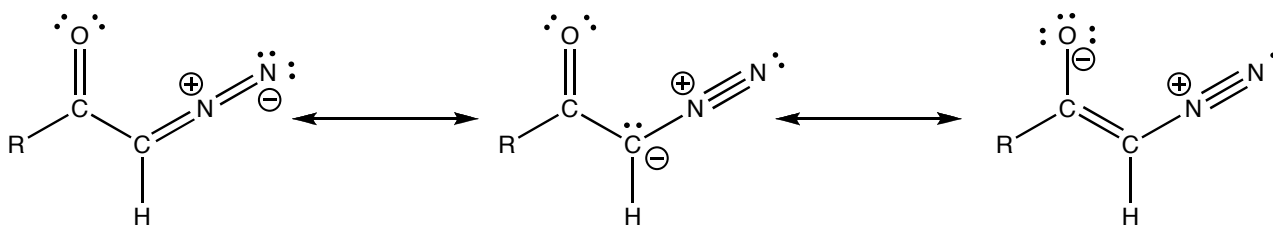
Il diazoalcano più semplice, diazometano, non essendo stabilizzato si presenta sotto forma di gas velenoso ed esplosivo, viceversa gli  $\alpha$ -diazochetoni ( $\text{RCOCHN}_2\text{R}$ ), sono dei solidi cristallini stabili che fondono a più di  $100^\circ\text{C}^{5,6}$ .

E' possibile scrivere varie formule di risonanza per i diazoalcani spiegando così la diverse conformazione lineare o piegata in cui si presentano (*Figura 1.1*).



*Figura 1.1* Formule di risonanza per un diazoalcano.

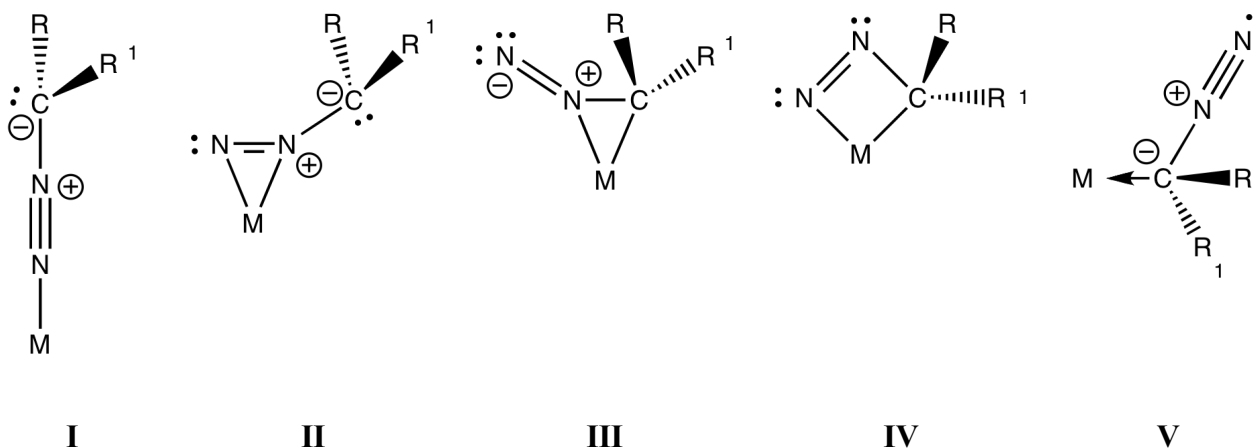
Per gli  $\alpha$ -diazochetoni come l'etildiazoacetato è possibile scrivere, oltre alle forme di risonanza sopra riportate, una formula di risonanza con una carica negativa sull'ossigeno (*Figura 1.2*).



*Figura 1.2* Formule di risonanza aggiuntive per un  $\alpha$ -diazochetone.

In conclusione si vede come nei diazoalcani il centro più nucleofilo della molecola non è l'atomo di azoto terminale ma l'atomo di carbonio del gruppo diazo. Tuttavia la coordinazione tramite carbonio (V, *Figura 1.3*) è molto rara mentre è assai più frequente attraverso l'azoto terminale<sup>7</sup>.

Nella chimica dei metalli di transizione, i diazoalcani possono coordinarsi ad uno o più centri metallici. Nel primo caso, è possibile che la coordinazione sia di tipo  $\eta^1$  (end-on) **I** o  $\eta^2$ -NN (side-on) **II**. Teoricamente, sono ipotizzabili altri tre modi di coordinazione, che però non sono stati ancora osservati:  $\eta^2$ -NC (side-on), in cui il metallo si lega ad un atomo di azoto e uno di carbonio (**III**), formando un anello a tre atomi, un metallociclo "MCNN" (**IV**) e  $\eta^1$ -C (**V**), con il carbonio legato al metallo invece dell'azoto<sup>5</sup>. I diversi tipi di coordinazione<sup>8</sup> ad un singolo centro metallico sono riportati nella *Figura 1.3*:



*Figura 1.3. Possibili modi di coordinazione di diazoalcani ad un singolo centro metallico.*

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

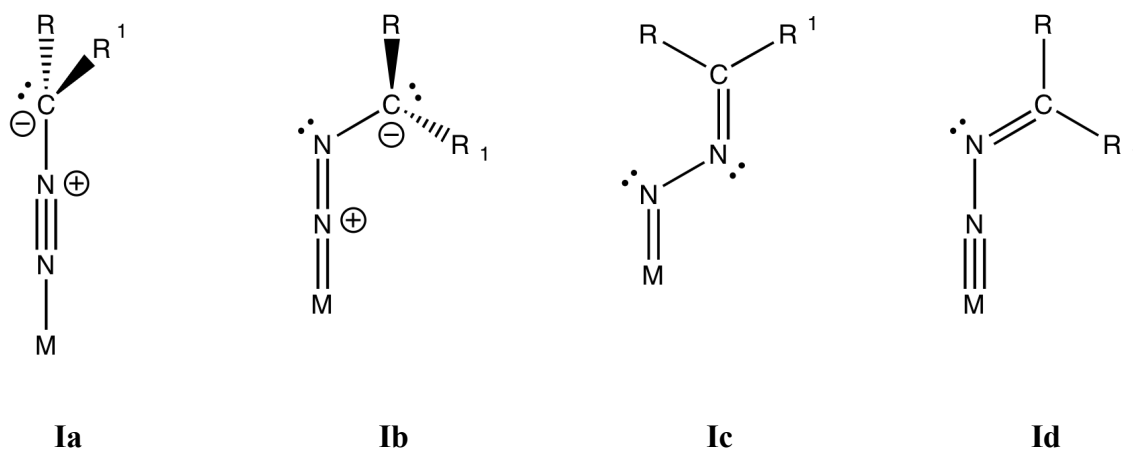


Figura 1.4. Possibili modi di coordinazione  $\eta^1$  end on per diazoalcani legati ad un centro metallico.

La coordinazione completamente lineare del tipo **Ia** è stata ottenuta ad esempio nel 1975 da Herrmann con dietil diazomalonato in un complesso di manganese  $[\text{Mn}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{N}_2\text{C}(\text{COOEt})_2\}]$ . La struttura, determinata attraverso diffrazione dei raggi X, conferma che i valori della distanza e degli angoli di legame, sono in accordo con la coordinazione di tipo **Ia**<sup>7</sup>.

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



La struttura ai raggi X (Figura 1.5) è stata determinata sul complesso  $[\text{IrCl}(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ . L'iridio (16 elettroni  $d^8$ ) presenta una geometria quadrato planare e il diazoalcano risulta coordinato con conformazione piegata. La distanza di legame tra i due azoti presenta valori intermedi tra quelli tipici di un doppio e triplo legame. Per questo, si è ipotizzato l'equilibrio tra le due formule di risonanza **Ia** e **Ib**. Il metallo centrale, i due atomi di azoto N1 e N2, l'atomo di carbonio e gli atomi



del ciclo  $C_5Cl_4$ , sono tra loro coplanari e permettono la creazione di un'estesa delocalizzazione di carica nel sistema  $\pi$  del complesso<sup>5,12</sup>.

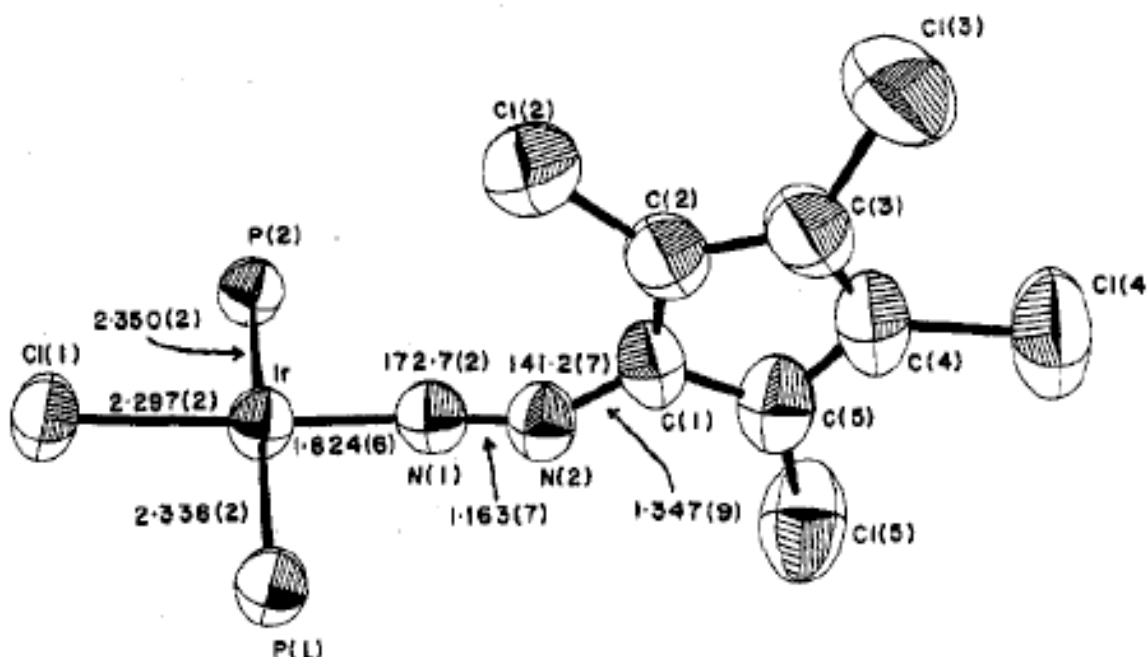


Figura 1.5. struttura ai raggi X del complesso  $[IrCl(N_2C_5Cl_4)(PPh_3)_2]$

La coordinazione di tipo  $\eta^1$  è stata osservata anche con *early transition metals*. Il difenildiazometano reagisce, infatti, con il complesso  $[Cp_2Ti(PMe_3)_2]$  e  $[Cp_2Ti(CO)(PMe_3)]$  per formare  $[Cp_2Ti(N_2CPh_2)(PMe_3)]$ . Il complesso presenta un angolo  $Ti-N1-N2$  di  $156.8^\circ$ , in accordo con la presenza di due formule di risonanza **Ib** e **Ic**, in cui la forma **Ic** non è trascurabile.

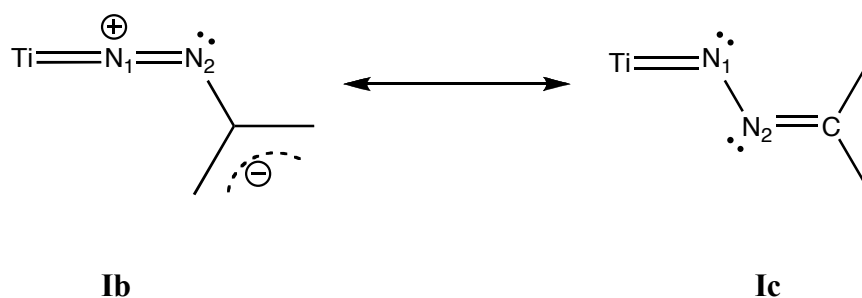


Figura 1.6. Formule di risonanza del complesso  $[(\eta-5 C_5H_5)_2Ti(N_2CPh)(PMe_3)]$

La non formazione del legame  $\pi$  tra il centro metallico [Ti (IV),  $d^0$ ] e l'orbitale di antilegame  $\pi^*$  del frammento N-N permette l'esistenza della formula di risonanza **Ic** e quindi il piegamento in  $N_1$ . La non-linearità è riscontrabile in tutti gli  $\eta^1$ -diazo complessi degli *early transition metals* (Ti, V, Zr) e in quelli di Mo e W in alti stati di ossidazione. Diversi esempi di coordinazione del tipo **Ic** sono stati riportati in letteratura. I primi complessi di questo tipo sono stati sintetizzati per addizione ossidativa di dibromocarbene con complessi di Mo(0) o per condensazione di un legante idrazidico coordinato con un composto carbonilico. Successivamente, Haymore e Hillhouse sono riusciti a sintetizzare dei complessi monometallici del tipo **Ic**, partendo dal diazoalcano libero<sup>5</sup>.

Come riportato in *Figura 3*, i diazoalcani possono coordinare anche "side-on"  $\eta^2(N, N)$  e numerosi esempi sono riportati in letteratura. Complessi di questo tipo sono stati sintetizzati mediante una reazione di sostituzione dei leganti in complessi zerovalenti, utilizzando condizioni blande (da 0 a -78°C). La coordinazione di questo tipo (**II**) è stata ipotizzata per la prima volta da Otsuka e i suoi collaboratori nel complesso di nickel  $[Ni(t-BuNC)_2(9\text{-diazofluorene})]$  e in un complesso di Mo  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(9\text{-diazofluorene})]$ , sulla base dello spettro IR, che mostrava una banda intensa tra 1480 e 1520  $\text{cm}^{-1}$ . La struttura ai raggi X, riportata in *Figura 7*, è stata ottenuta per il complesso di nickel e mostra una molecola di diazofluorene coordinata "singly bent", con un legame di tipo  $\eta^2$  con l'atomo di Ni attraverso un legame multiplo N1-N2.

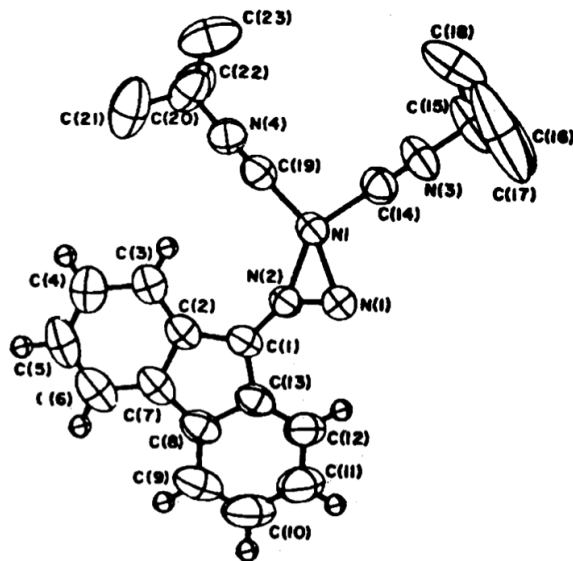


Figura 1.7. Struttura ai raggi X del complesso  $[\text{Ni}(\text{tBuNC})_2(9\text{-diazofluorene})]$

Diazoalcani coordinati  $\eta^2$ - sono stati osservati, da Schramm e Ibers, anche con complessi di rutenio come  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ . Basandosi sulle informazioni date dalla struttura ai raggi X il complesso di rutenio può essere descritto dalle strutture riportate in Figura 1.8.

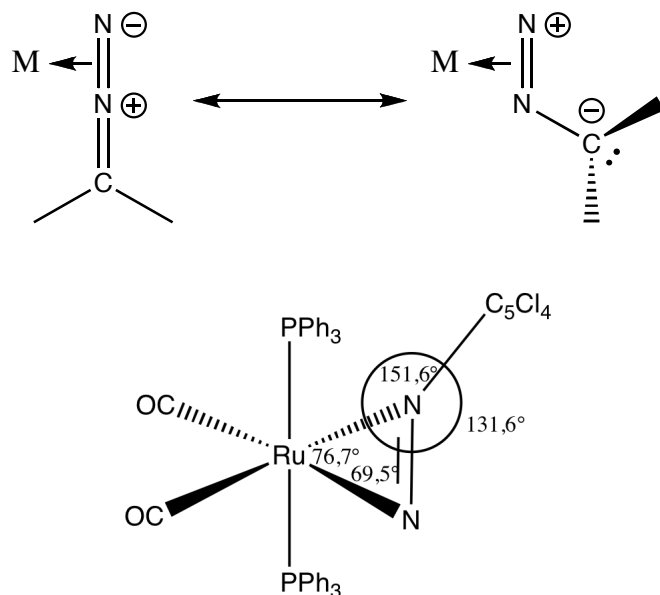
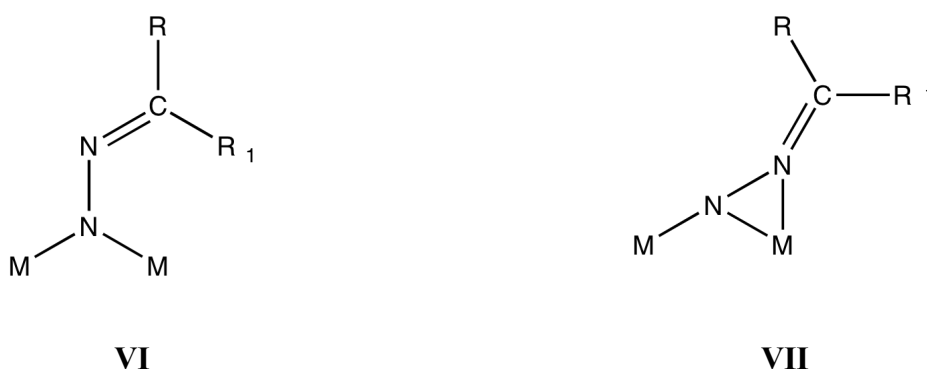


Figura 1.8.  $\eta^2$ - complesso  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{N}_2\text{C}_5\text{Cl}_4)\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2]$

I diazoalcani possono legarsi a più centri metallici formando complessi bimetallici o cluster ampliando così notevolmente il numero di modi in cui il diazoalcano può coordinarsi.

Nei complessi binucleari, contenenti cioè due centri metallici, la molecola di diazoalcano può coordinare uno dei due metalli. Tra i modi di coordinazione il diazoalcano può legare due centri metallici con l'azoto terminale (**VI**), oppure con l'azoto terminale lega un centro metallico e, allo stesso tempo, forma un ciclo con l'altro azoto e il secondo centro metallico (**VII**). Entrambe le modalità sono riportate nella *Figura 1.9*.



*Figura 1.9. Modelli di coordinazione di diazoalcani su complessi binucleari.*

Nel 1980 Messerle e Curtis hanno ottenuto il primo complesso del tipo **VI** partendo da  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  per reazione con il diazoalcano libero (Figura 1.10).

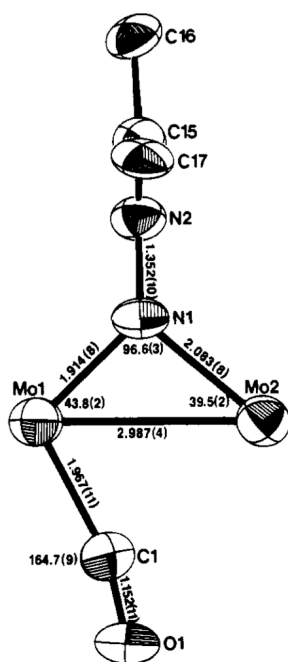


Figura 1.10.  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2\text{CR}_2)$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ) primo complesso con diazoalcano coordinato  $\mu\text{-2}$ .

La struttura ai raggi X del complesso ottenuto,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2\text{CR}_2)$  ( $\text{R} = \text{Ph}, p\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ), mostra un atomo di azoto terminale ibridato  $\text{sp}^2$  e coordinato asimmetricamente ai due centri metallici. La struttura mostra come il legame  $\text{Mo1-N1}$  sia doppio, mentre quello  $\text{Mo2-N1}$  risulti singolo, come quello tra i due centri metallici, diversamente dal triplo del complesso di partenza. In questo caso, il diazoalcano viene considerato come un legante dianionico e questo implica che i due centri metallici siano, formalmente, in differenti stati di ossidazione ( $\text{Mo1} = +3$ ;  $\text{Mo2} = +1$ ). La struttura mostra, inoltre, un carbonile a ponte, che stabilizza la struttura donando elettroni a  $\text{Mo1}$ .

Il complesso bimetallico elimina azoto se portato a  $60^\circ\text{C}$  formando il carbene complesso a ponte  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CR}_2)$ .

Herrmann partendo da un precursore simile, contenente il legante pentametilciclopentadienuro, per reazione con diazometano ottenne il diazocomplesso a ponte con struttura di tipo VII (Figura 1.11).

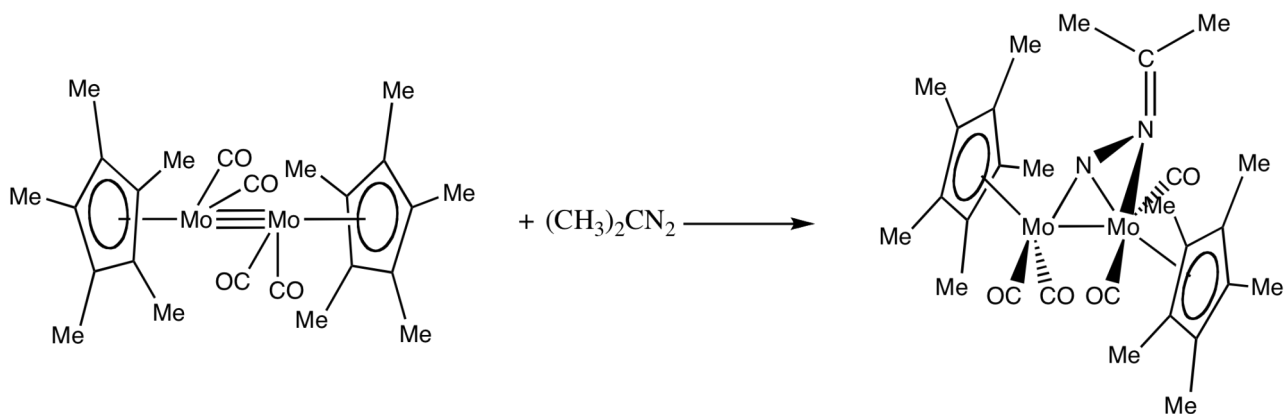


Figura 1.11. Complesso  $[(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{15})\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-2 } \eta\text{-2 } \text{N}_2\text{CR}_2)$

Per trattamento termico si ha un comportamento differente rispetto al precedente esempio. Infatti mentre il complesso di Messerle e Curtis, con legante ciclopentadienuro, elimina azoto, il complesso di Hermann, con legante pentametilciclopentadienuro, forma un'immina legata simmetricamente a ponte tra i due centri metallici, e un atomo di azoto inserisce nel legame M-CO formando un legante isocianato<sup>7</sup> (Figura 1.12).

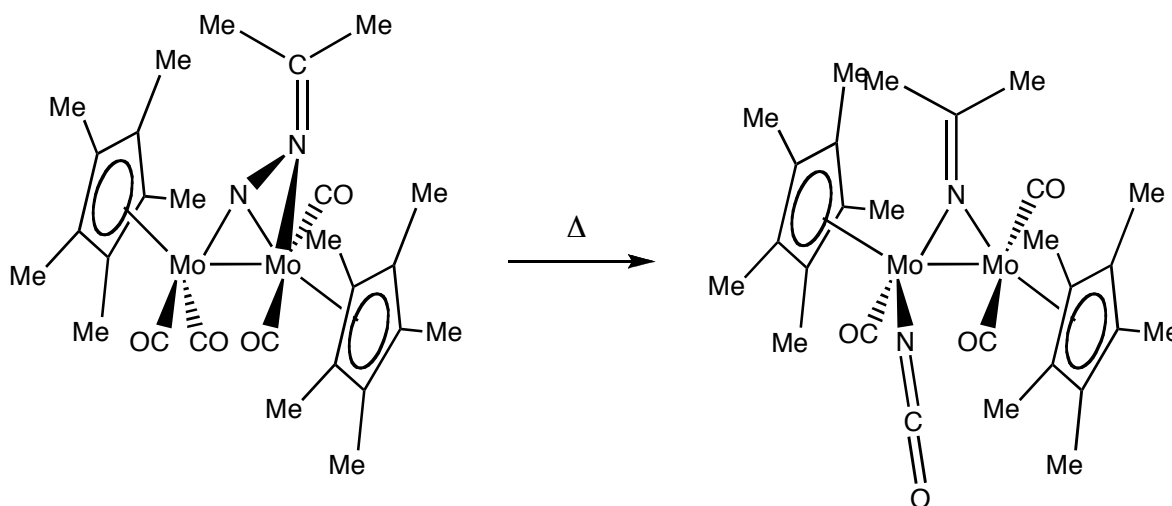
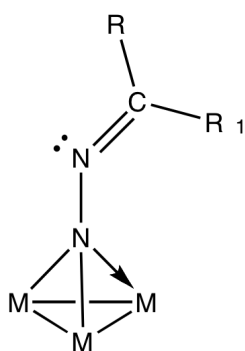
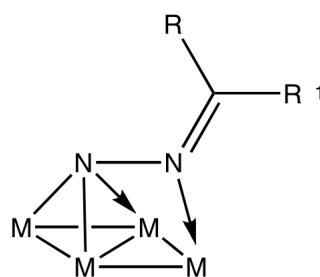


Figura 1.12.

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



VIII



IX

Figura 1.13. Modelli di coordinazione di diazoalcani su complessi con più centri metallici.

Baikal e Mills partendo da  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  o da  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , irraggiando con radiazione UV o per trattamento termico ottennero dalla reazione con diazoalcano una miscela di due prodotti. Tramite la struttura ai raggi X i due composti sono stati caratterizzati. Il primo risulta essere binucleare con modello di coordinazione di tipo VI, il secondo trinucleare con modello di tipo VIII. I due complessi sono riportati in Figura 1.14.

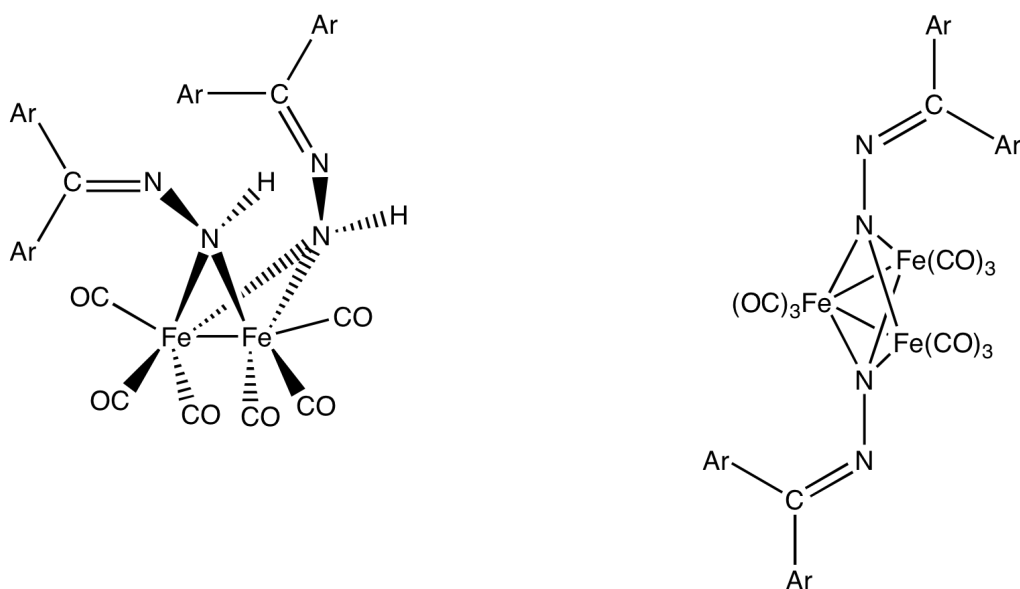


Figura 1.14. Complessi di ferro polinucleari.

Per i complessi di tipo **IX** è stato preparato un cluster,  $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv(\mu\text{PPh}_2)(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2))]$ , per reazione di un eccesso di difenildiazometano col cluster di rutenio  $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv(\mu\text{PPh}_2))]$ . La reazione avviene con perdita di un gruppo carbonilico e scissione di due legami Ru-Ru<sup>5</sup>.

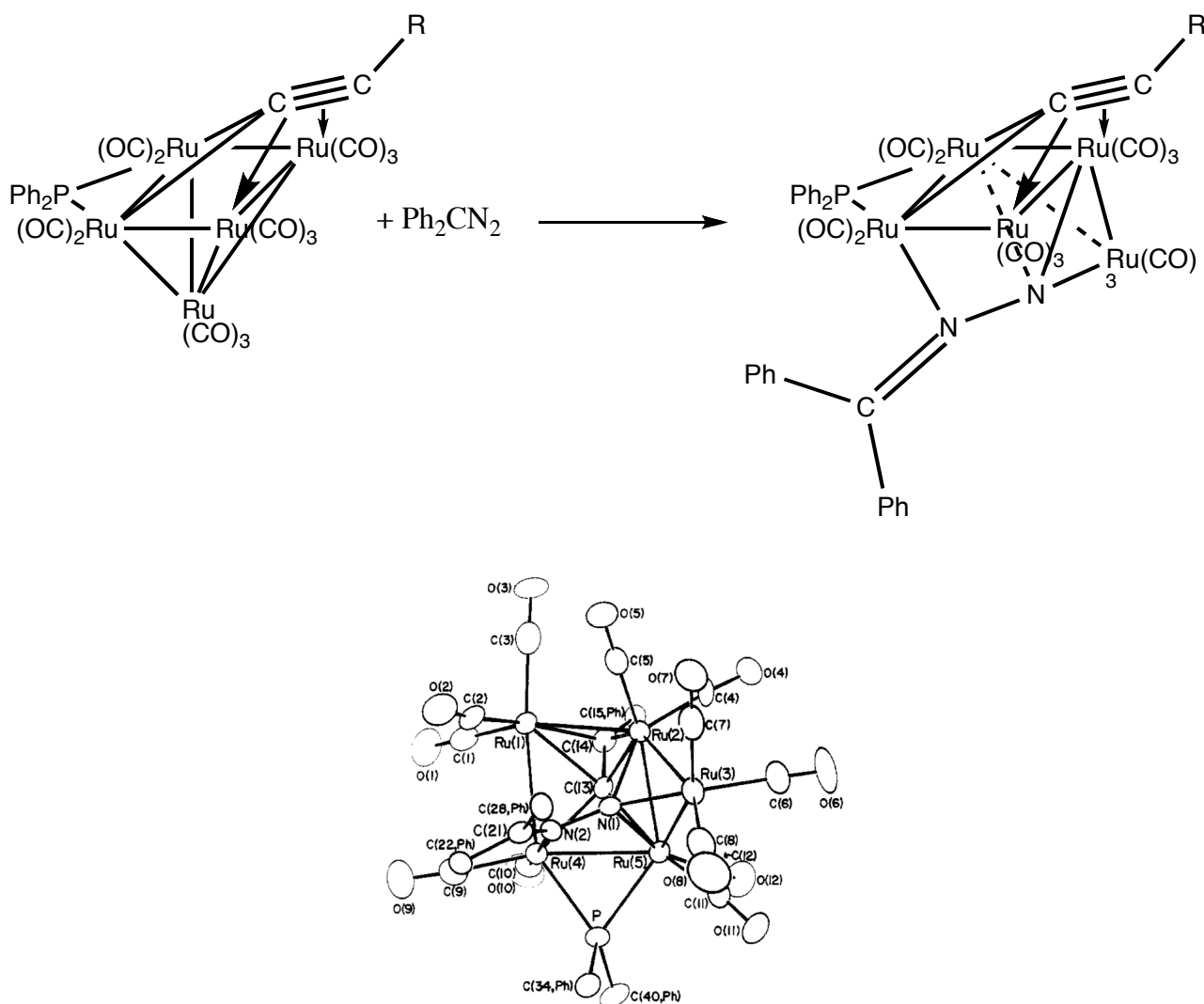


Figura 1.15. Schema di reazione e struttura ORTEP  $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{12}(\mu^4\eta^2\text{C}\equiv(\mu\text{PPh}_2)(\mu^4\eta^2\text{N}_2\text{CPh}_2))]$

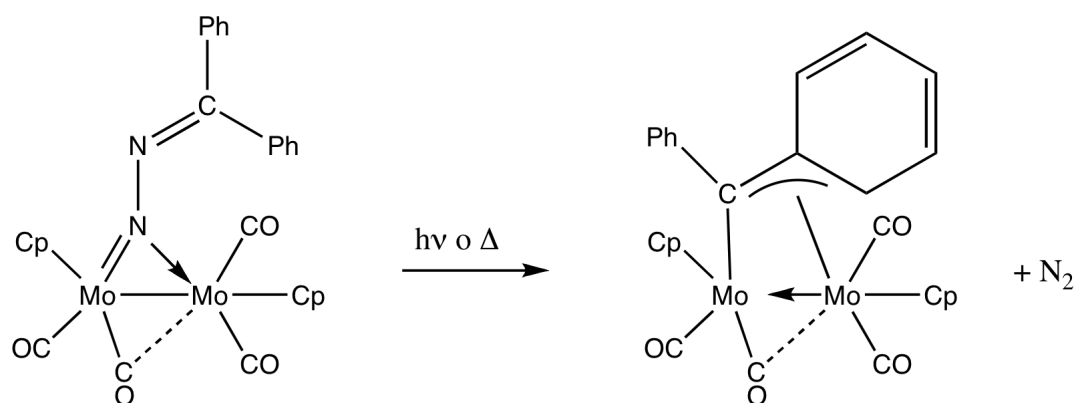
### 1.3 La reattività dei diazoalcani

I diazoalcani sono un'importante classe di reagenti nella chimica organometallica, utili per la sintesi di metallo-carbeni, per reazioni di ciclopropanazione e inserzioni in legami C-H. I metallo-carbeni sono specie molto importanti come catalizzatori nella reazione di metatesi. In generale, la reazione



di diazoalcani con metalli di transizione può portare alla formazione del diazoalcano complesso oppure alla perdita di N<sub>2</sub> con formazione di un carbene-complesso. L'eliminazione di azoto coinvolge probabilmente un intermedio η<sup>2</sup>-C-N e pertanto in sistemi stericamente ingombrati non avviene. Va inoltre ricordato che i carbeni di tipo Schrock richiedono normalmente una protezione sterica per prevenire la loro decomposizione, ma un tale ingombro può impedire cineticamente la formazione del carbene stesso pur stabilizzando il prodotto stesso<sup>9</sup>.

Nei primi lavori con diazoalcani è stata studiata la termolisi del complesso [Ni(diazofluorene)(Bu<sup>t</sup>NC)<sub>2</sub>] e dell'analogo complesso di Pd in presenza di olefine e, in particolare, di dietilmaleato che porta, attraverso una reazione catalitica, alla formazione del ciclopropandicarbossilato. In un caso simile a quello di *Figura 1.12* irradiando il complesso dinucleare [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(NNCPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub>] con raggi UV o scaldandolo a 60-70°C, si ottiene il difenilcarbene a ponte, stabilizzato dall'anello fenilico, con formazione di azoto (*Figura 1.16*).



*Figura 1.16. Deazotazione di [Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(NNCPh<sub>2</sub>)(CO)<sub>4</sub>] con formazione del relativo carbene.*

Si è ipotizzato che il meccanismo sia intramolecolare, attraverso un dimetallociclo, di seguito riportato<sup>10</sup>.

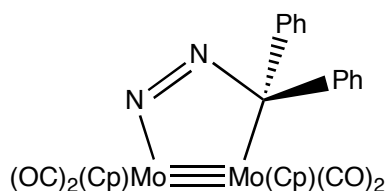


Figura 1.17. Meccanismo intramolecolare.

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

M. Hidai e collaboratori hanno studiato la reattività di alcuni diazo-complessi di W e Mo<sup>11</sup>. E' stato verificato che il carbonio in  $\alpha$  al gruppo diazo può subire addizione nucleofila utilizzando LiAlH<sub>4</sub>, reattivi di Grignard e LiCuR<sub>2</sub>, come riportato nell'esempio seguente:

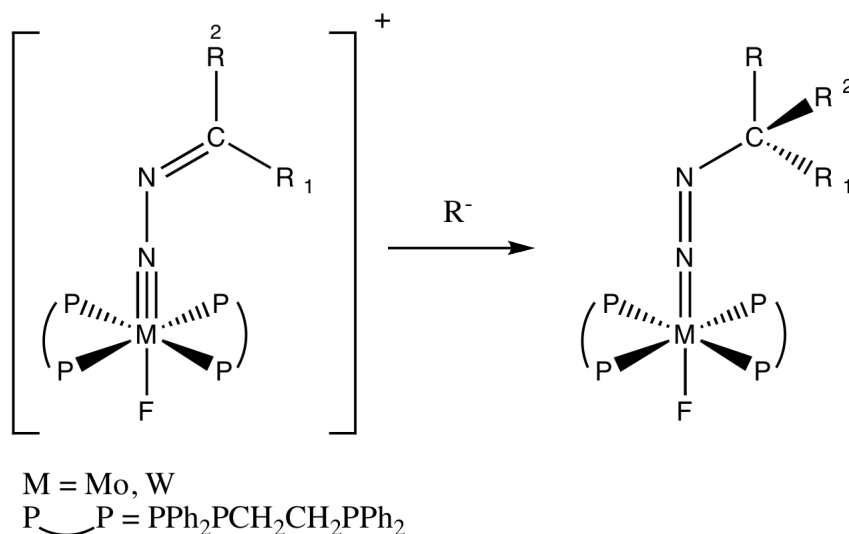


Figura 1.18.

Le formule di risonanza dei diazoalcani permettono anche di spiegare la deprotonazione ad opera di basi forti, come NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, su complessi di tungsteno per dare leganti alchenildiazenidici. La reazione di deprotonazione risulta interessante, perchè permette di formare alcheni con stereoselettività e regioselettività controllate.

La reazione di deprotonazione del complesso contenente 1-diazopropano  $[WF(NNCH_2Et)(dppe)_2]^- [BF_4]^+$  ad opera di  $NaN(SiMe_3)_2$ , a temperatura ambiente, porta infatti alla formazione di  $[WF(N=NCH=CHMe)(dppe)_2]$ , in cui gli isomeri Z e E sono in rapporto 6:1. La stessa reazione, alla temperatura di  $0^\circ C$ , incrementa ulteriormente la stereoselettività (12:1).

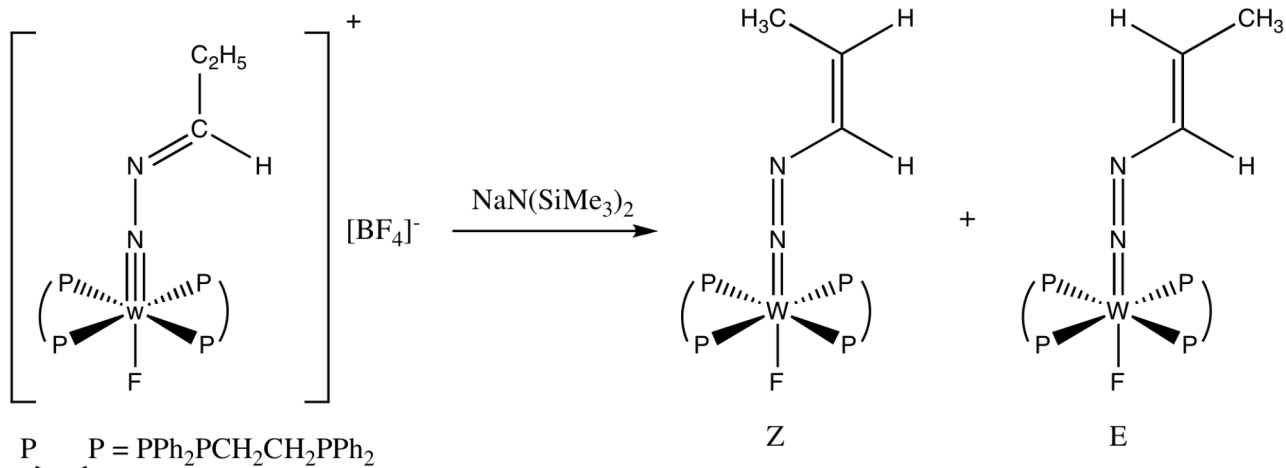


Figura 1.19. deprotonazione del complesso  $[WF(NNCH_2Et)(dppe)_2]^- [BF_4]^+$

Il carbonio  $\beta$  del gruppo alchenildiazenido presenta carattere nucleofilo, grazie alla forma di risonanza evidenziata in Figura 20, e può reagire con elettrofili come alogenuri alchilici (Figura 1.21).

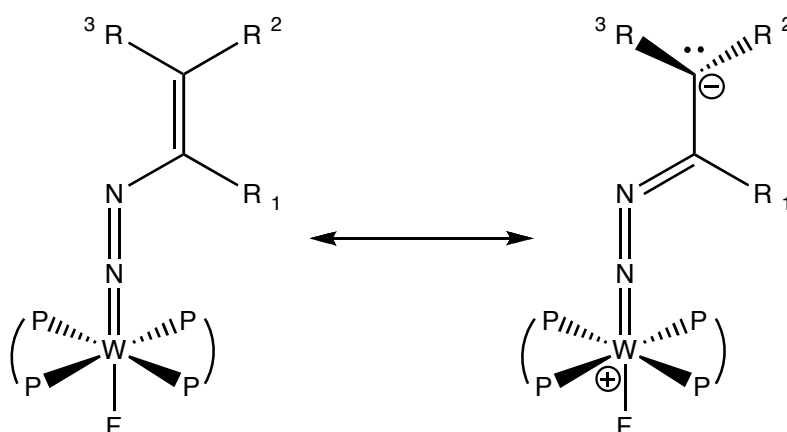


Figura 1.20. Risonanza degli alchenildiazenido complessi.

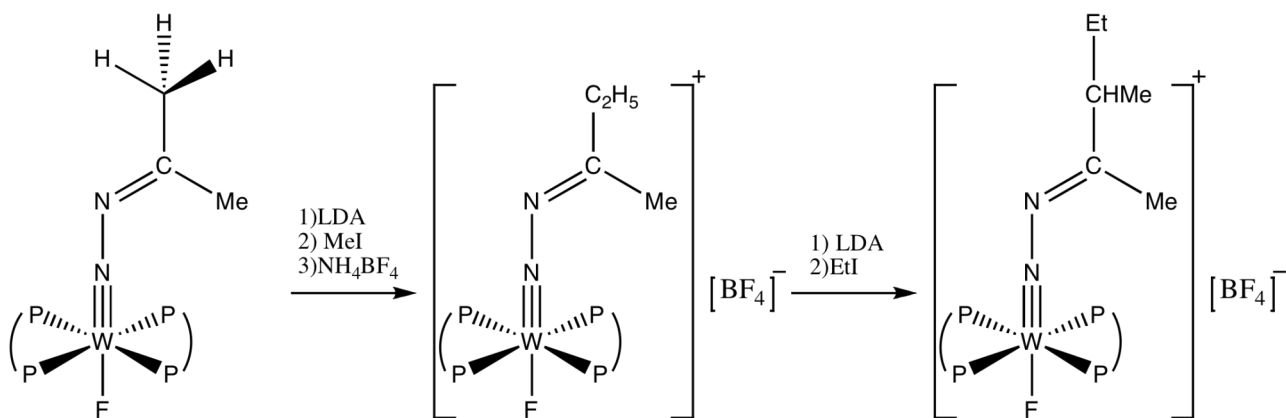


Figura 1.21. Alchilazione dei diazoalcani e degli alchenildiazenido complessi.

In letteratura sono riportati anche casi in cui l'alchilazione avviene sull'atomo di azoto.

Gli alchenildiazenido complessi possono reagire a loro volta con elettrofili come ad esempio isocianati, isotiocianati, fenilisotiocianati, aldeidi e chetoni.

Oltre alla reattività come nucleofili gli alchenildiazenido complessi reagiscono anche con  $\text{I}_2$  o  $\text{CuCl}_2$ , formando un complesso dinucleare, mediante coupling ossidativo<sup>11</sup> (Figura 1.22).

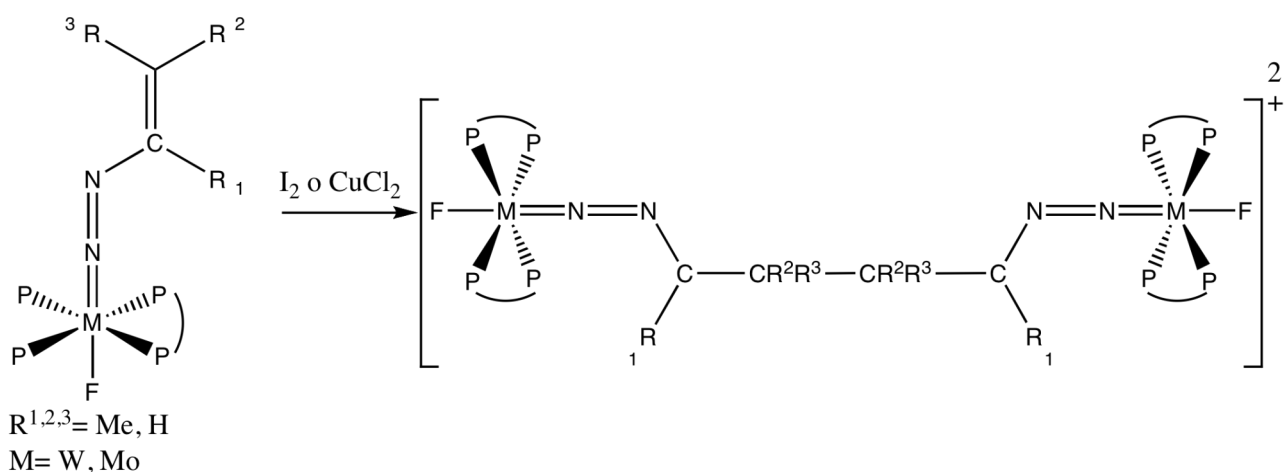
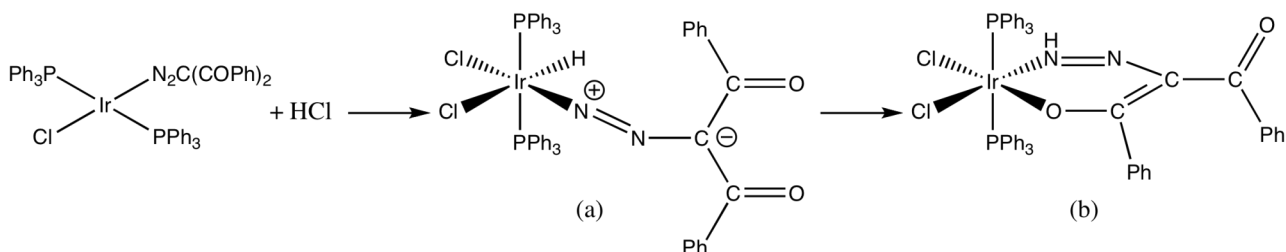


Figura 1.22. Coupling ossidativo di alchenildiazenido complessi.

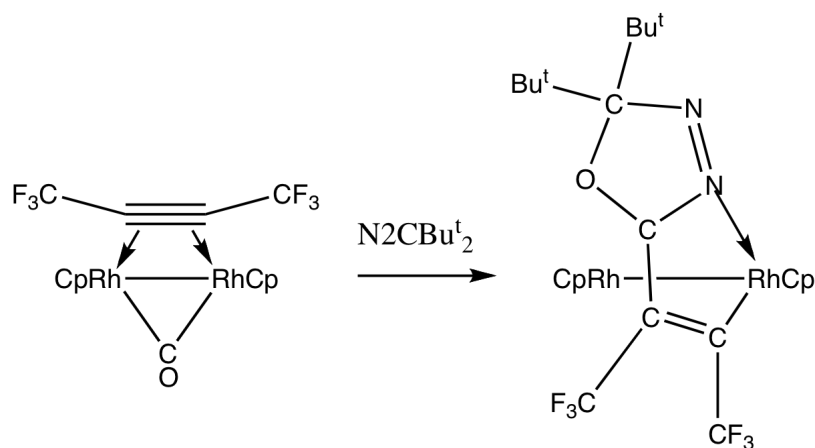
I diazoalcani possono dare anche reazioni di inserzione nel legame metallo-idruro senza perdita di azoto. Un complesso planare quadrato di Ir,  $[\text{IrCl}\{\text{NNC}(\text{COPh})_2\}(\text{PPh}_3)_2]$  subisce addizione ossidativa reagendo stechiometricamente con HCl formando due prodotti. La specie presente in

quantità minore è il complesso formato per addizione ossidativa di HCl (a), mentre quello in maggior quantità è il prodotto di inserzione 1,1 del dibenzoildiazometano (b) sul legame Ir-H<sup>12</sup>, come riportato nella *Figura 1.23*.



*Figura 1.23. Inserzione di un diazoalcano in un legame M-H.*

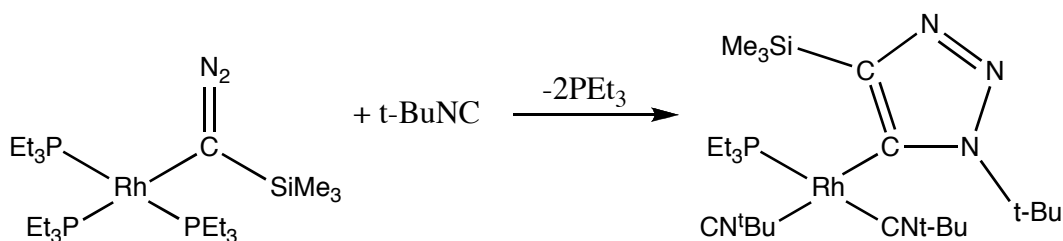
I diazoalcani possono reagire anche con alchini e gruppi carbonilici coordinati, senza perdita di azoto, portando alla formazione di leganti bi o multidentati. In letteratura è stato riportato anche un esempio di coupling di diazoalcano, CO ed un alchino. Il complesso  $[\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$ , reagisce con  $\text{N}_2\text{CBu}^t_2$ , come riportato nella *Figura 1.24*.



*Figura 1.24. Coupling di diterbutildiazometano CO ed un alchino*

Il nuovo legante  $\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  può essere considerato come il prodotto di una 1,3-cicloaddizione dipolare. Il complesso risulta stabile termicamente e raggiunge il punto di fusione di 184° C senza

decomporsi, diversamente da quanto invece avviene in chimica organica, dove la reazione di cicloaddizione [3+2] di un diazoalcano con un chetone porta ad un prodotto instabile. Un altro esempio di cicloaddizione [3+2] con un diazoalcano coordinato  $\eta^1$  attraverso l'atomo di carbonio è stata osservata nella reazione di  $(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}$  con  $t\text{-BuNC}$ , che dà il prodotto di cicloaddizione  $(\text{PEt}_3)(t\text{-BuNC})_2\text{Rh}(\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}=\text{NNt-Bu})$ . L'eterociclo risulta planare e perpendicolare al piano di coordinazione del metallo di transizione, come mostrato nella *Figura 25*. Il meccanismo di reazione indica una iniziale coordinazione del legante isonitrilico al centro metallico, un'inserzione nel legame  $\text{Rh}-\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$  e una ciclizzazione<sup>5</sup>.

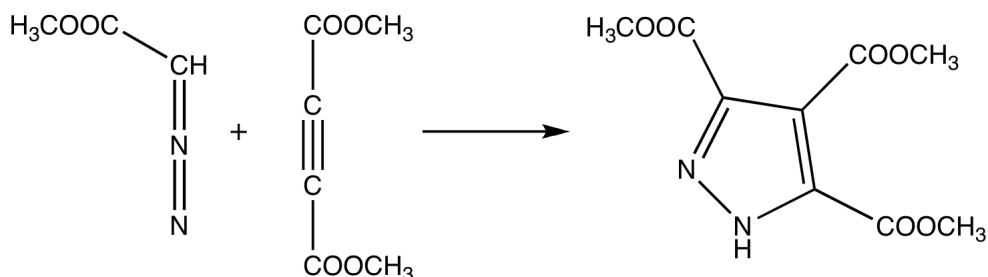


*Figura 1.25, Reazione di  $t\text{-BuNC}$  con  $(\text{PEt}_3)_3\text{Rh}\{\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3\}$*

In letteratura comunque, sono riportati relativamente pochi esempi di diazoalcano complessi di metalli di transizione (molti dei quali ho qui presentato) ed ancora minori sono gli esempi della loro reattività. In contrasto, i diazoalcani sono stati studiati molto più estesamente in chimica organica e hanno trovato applicazione nella sintesi di diverse molecole organiche tramite reazioni di cicloaddizione, ciclopropanazione e inserzione in sistemi  $\text{X}-\text{Y}$ . Particolarmente rilevanti in questo lavoro di tesi sono le cicloaddizioni 1,3-dipolari. Il diazoalcano può anche perdere azoto e formare carbonil ilidi e chetocarbeni, che reagiscono come 1,3-dipoli. La maggior parte della letteratura sulla reattività dei diazoalcani, è, comunque, incentrata sull'addizione con sistemi  $\text{X}=\text{Y}$  e  $\text{X}\equiv\text{Y}$ .

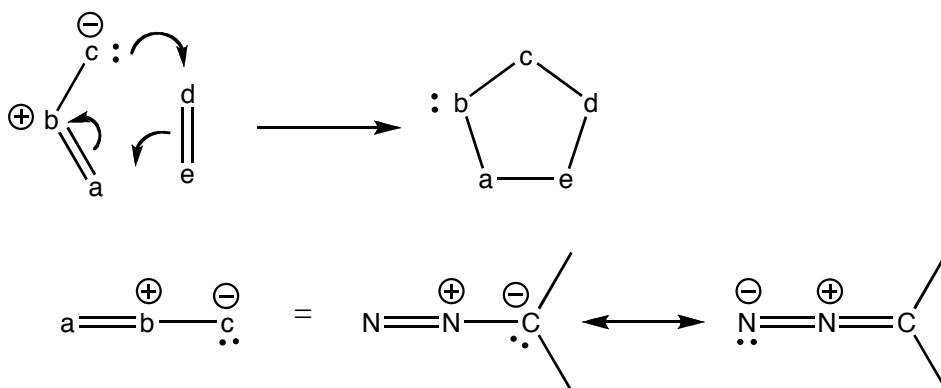
## 1.4 Cicloaddizioni 1,3-dipolari

I primi studi sulle cicloaddizioni 1,3-dipolari risalgono al 1889 quando Buchner scoprì la reazione tra etildiazoacetato e dimetil etincarbossilato che porta al pirazolo derivato (*Figura 1.26*).



*Figura 1.26*

R. Huisgen 71 anni più tardi razionalizzò questo tipo di reazioni basandole sull'addizione di un 1,3-dipolo e un dipolarofilo. Esempi di molecole 1,3 dipolarie sono i diazoalcani, utilizzati in questo lavoro di tesi, le azidi ( $-N_3$ ) o l'ozono ( $O_3$ ). I dipolarofili, come acetilene o etilene, vengono anche definiti dienofili nelle reazioni Dies-Alder.



*Figura 1.27. Meccanismo di reazione*

Come nelle Dies-Alder, nelle cicloaddizioni 1,3-dipolari sono coinvolti 6 elettroni  $\pi$  descritti dalla notazione  $[\pi 4s + \pi 2s]$ .

Durante la ciclizzazione le due molecole devono disporsi su piani paralleli in modo tale da massimizzare la sovrapposizione dell'orbitale HOMO di una molecola con quello LUMO dell'altra. Questo meccanismo rende le cicloaddizioni generalmente regioselettive.

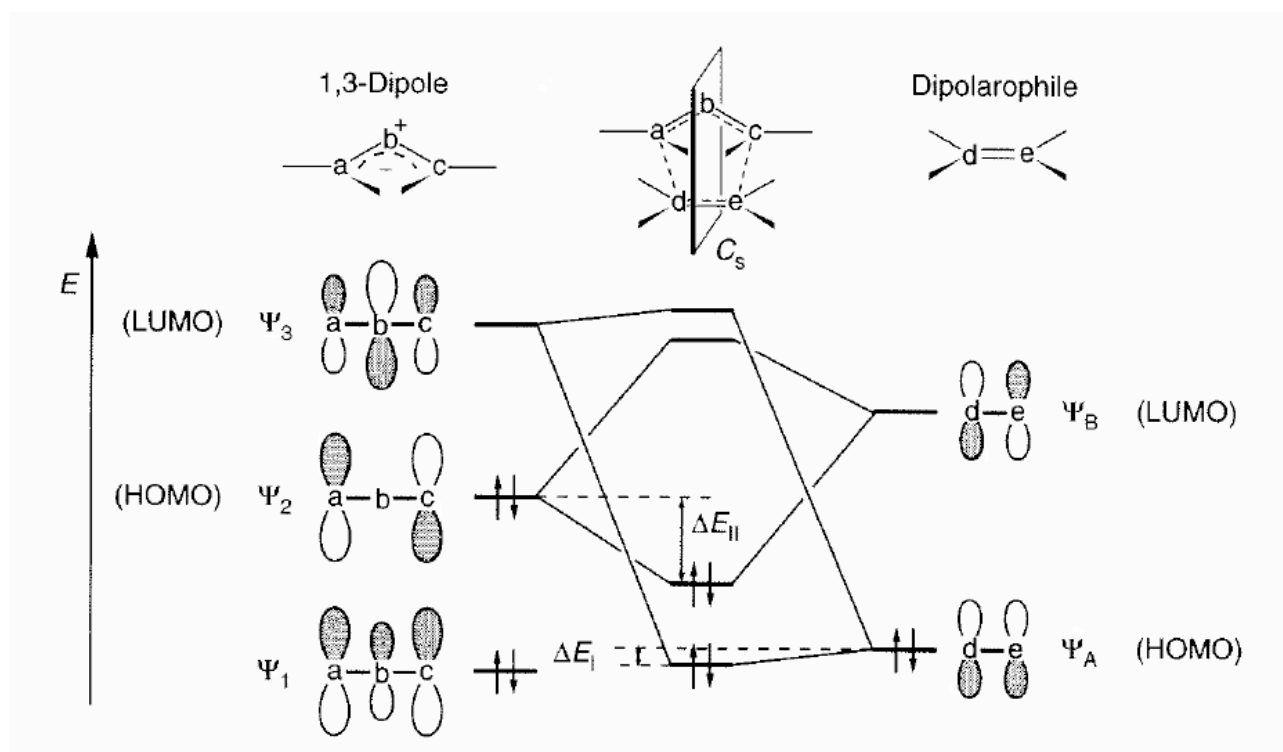


Figura 1.28. MO per le cicloaddizioni 1,3-dipolari<sup>7</sup>.

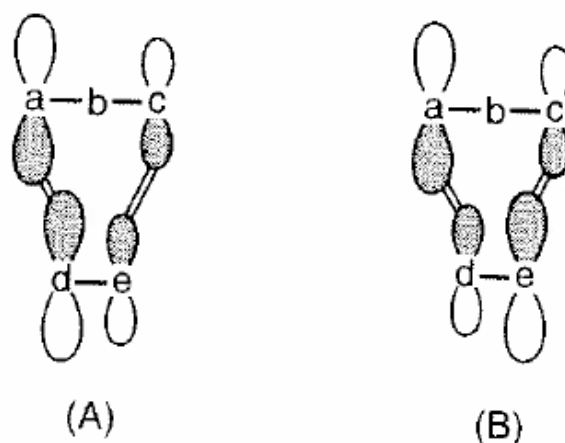


Figura 1.29. Schema rappresentante lo stato di transizione regioisomero nelle cicloaddizioni 1,3-dipolari<sup>7</sup>.



Due sono i contributi principali alla reazione:  $\Delta E_I$  e  $\Delta E_{II}$ . Possono esistere tre situazioni:  $\Delta E_{II} > \Delta E_I$ ,  $\Delta E_{II} \cong \Delta E_I$ , e  $\Delta E_{II} < \Delta E_I$  chiamati rispettivamente I, II e III. Nella situazione di tipo I l'interazione tra HOMO(dipolo) e LUMO(dipolarofilo) è dominante, nella situazione di tipo III è invece l'interazione tra HOMO (dipolarofilo) e LUMO (dipolo). La tipologia I è tipica per i diazoalcani, mentre la III è tipica 1,3-dipoli come  $N_2O$  e ozono. Con composti come diazoacetati e altri diazocarbonili appartengono alla tipologia II in cui entrambe le interazioni sono di significativa importanza. Il metildiazoacetato reagisce 270 volte più lentamente con l'etilacrilato rispetto alla reazione con diazometano. Lo stesso metildiazoacetato reagisce però 6710 volte più velocemente con un'enammina (1-pirrolidincicloesene). Questo diverso comportamento riflette il cambiamento da una reazione di tipo I del diazometano ad una di tipo II del metildiazoacetato: mentre con l'etilacrilato e diazometano è dominante  $\Delta E_{II}$ , l'incremento di velocità tra l'enammina e il metildiazoacetato è attribuibile al significativo contributo di  $\Delta E_I$ .

Va specificato che i differenti tipi di reazioni (I, II, e III) e l'interazioni tra gli orbitali possono violare il principio di regioselettività delle cicloaddizioni dipolari. Generalmente cicloaddizioni più veloci avvengono con maggiore selettività.

Le cicloaddizioni possono avvenire in maniera concertata oppure in più step. La stereospecificità, e in particolare la ritenzione di configurazione o l'inversione della stessa, possono essere dei criteri per comprendere il meccanismo con cui avviene<sup>7</sup>.

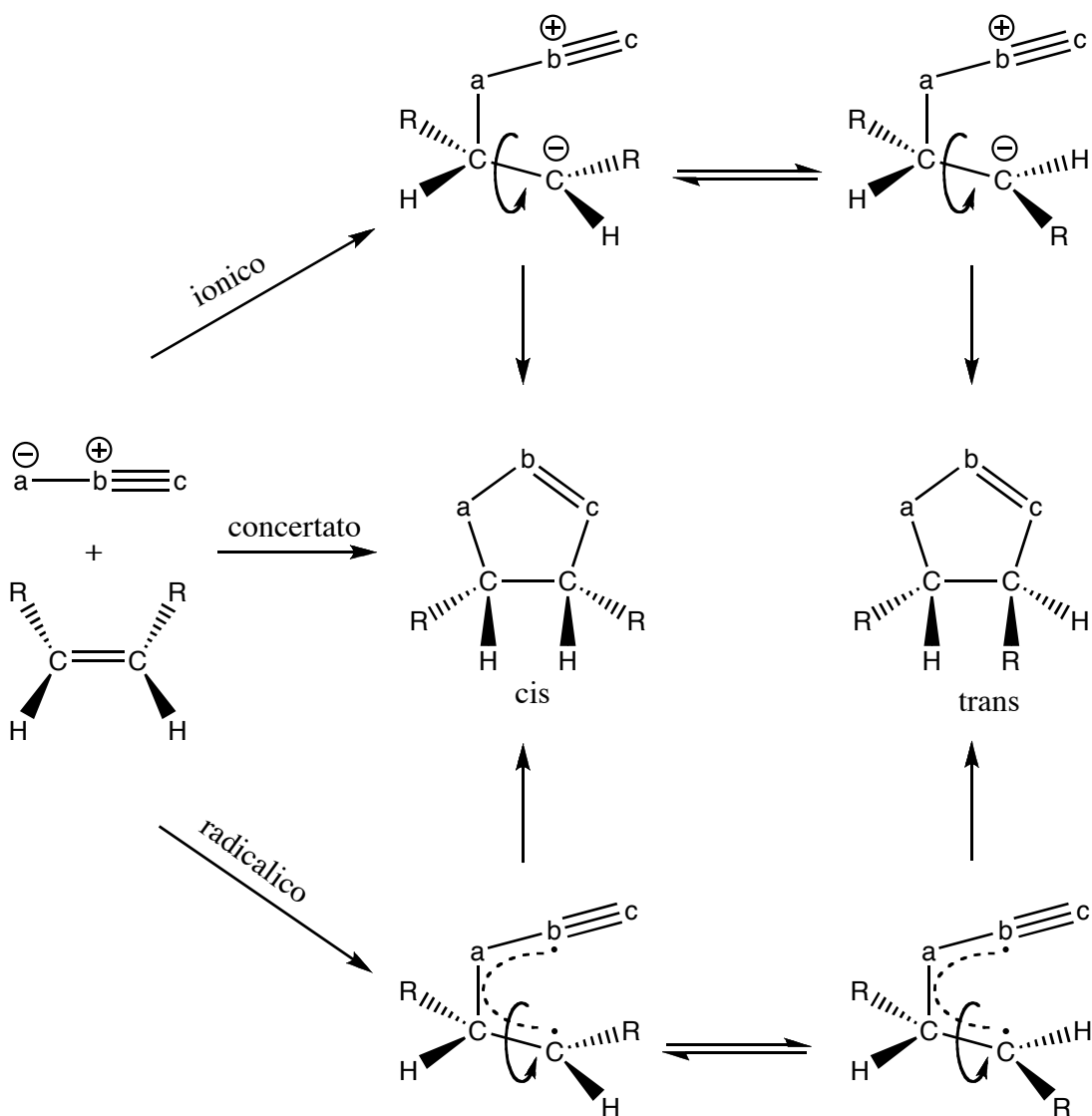


Figura 1.30. Schema di ciclizzazione concertata o a due step.

Le reazioni di questo tipo tendono ad essere lente, o addirittura a non avvenire, se il dipolarofilo non è attivato. La velocità di reazione aumenta ad esempio quando un dipolarofilo come il doppio legame è contenuto all'interno di un ciclo tensionato (es. ciclopropene). La ciclizzazione procede infatti con passaggio da una geometria  $sp^2$  ad una  $sp^3$  che sopporta meglio la tensione di anello. Se il dipolarofilo presenta dei gruppi elettronattrattori o donatori cambiando le energie degli orbitali HOMO e LUMO si può favorire la reazione.

Coordinando il dipolo, ad esempio un diazoalcano, ad un centro metallico si può avere un'ulteriore attivazione dovuta alla  $\sigma$ -donazione e  $\pi$ -retrodonazione che modificano energie e polarizzazione

degli orbitali coinvolti nella ciclizzazione. Una differenza di energia minore tra orbitali delle due specie coinvolte favorisce l'ottenimento del prodotto. La catalisi tramite elementi di transizione risulta quindi di interesse in questo tipo di reazione.

Alcuni 3H-4,5-diidropirazoli, ottenuti mediante cicloaddizione 1,3-dipolare, sono abbastanza stabili da poter essere isolati, altri tautomerizzano in  $\Delta^2$ -pirazolina, oppure vengono isolati come pirazoli, per reazione di 1,2-eliminazione. Alcuni composti, invece, non sono abbastanza stabili e si decompongono perdendo azoto.

L'addizione di diazometano sull'allene  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ , porta alla formazione di  $\Delta^1$ -pirazolina che, se lasciata reagire per un tempo sufficiente, tautomerizza a 4-metilene- $\Delta^2$ -pirazolina. Come riportato nello schema seguente, inoltre, la decomposizione termica di (a) non porta al desiderato prodotto (b), ma al metilenciclopropano (c)<sup>13, 14, 15</sup>.

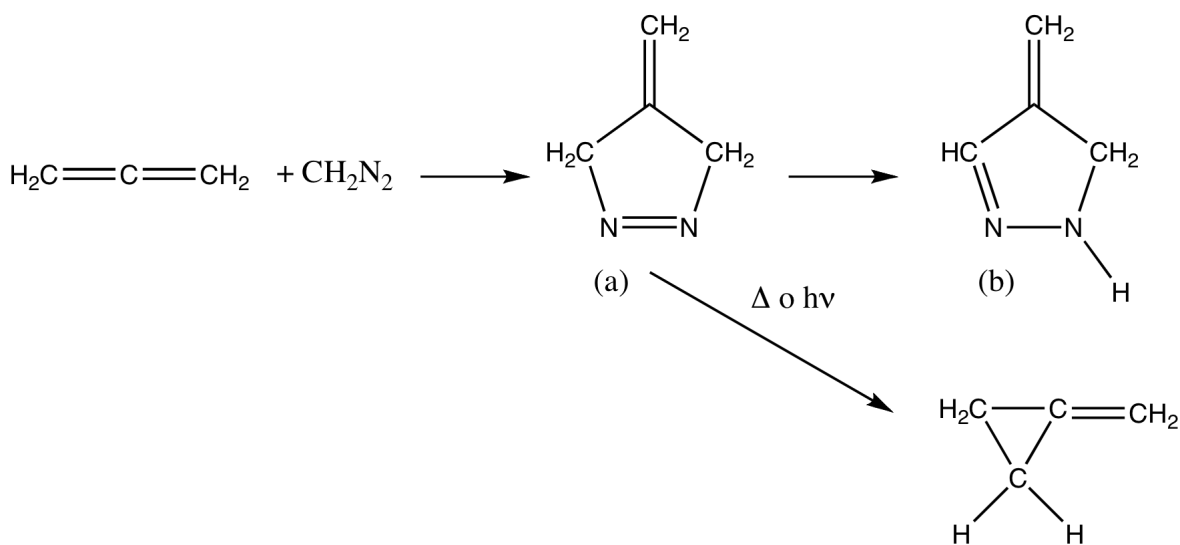
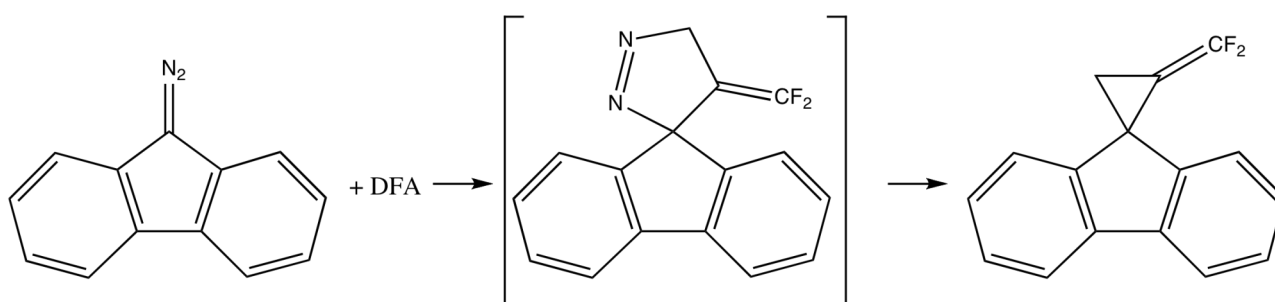


Figura 1.31. Reazione tra diazometano e  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

Molti dei composti che si ottengono, anche da alleni sostituiti con gruppi elettronattrattori, possono decomporsi portando alla formazione del ciclopropano. Un esempio è la reattività del 1,1-difluoroallene con diversi diazoalcani, come il diazometano, difenildiazometano e 9-diazofluorene.

Nella figura seguente è riportato l'esempio della reazione e successiva decomposizione osservata, a temperatura ambiente, per il 9-diazofluorene<sup>16</sup> (DFA= difluoroallene:  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CF}_2$ ).



*Figura 1.32. Reazione tra 1,1 difluoroallene con diazofluore e successivo riarrangiamento.*

Quando la cicloaddizione 1,3-dipolare avviene con gli alchini porta alla formazione di pirazoli e, solo con diazoalcani disostituiti, 3H-pirazoli. Per quanto riguarda la reattività, valgono gli stessi principi osservati per le olefine. Gli alchini che presentano un sistema coniugato o gruppi elettronattrattori come sostituenti sul triplo legame, infatti, accelerano la reazione di cicloaddizione dipolare<sup>15</sup>.

## 1.5 Scopo della tesi

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

Lo studio della reattività aveva anche evidenziato che alcuni di questi complessi davano luogo alla reazione di ciclizzazione con etilene portando a leganti 3H-pirazolici<sup>15a</sup>. Ora abbiamo pensato di estendere questi studi in un due direzioni: da un lato verificare se altri frammenti half-sandwich di rutenio diversi da  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}$  erano in grado di dare diazoalcano complessi. Dall'altro studiare le reazioni di ciclizzazione con substrati diversi dall'etilene, in particolare con alcheni e alchini attivati per comprendere l'influenza dei sostituenti su questa reazione di ciclizzazione su un diazoalcano coordinato.

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

## **2. PARTE SPERIMENTALE**

## 2.1 Reagenti

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

In particolare il  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  è un prodotto della ditta Pressure Chemical Co. (USA). mentre i reagenti  $\text{PPh}_3$  (99%), dicitolopentadiene e  $\text{NaBPh}_4$  sono della ditta Aldrich e sono stati usati come tali. I fosfiti  $\text{P}(\text{OEt})_3$  e  $\text{P}(\text{OMe})_3$  sono anch'essi prodotti Aldrich e sono stati purificati mediante distillazione frazionata a pressione ridotta in atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

## 2.2 Solventi

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

### **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$**

L'etanolo è stato anidrificato riscaldandolo a riflusso con  $\text{CaH}_2$ , quindi distillati frazionatamente e conservati su setacci molecolari 4 Å.

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

Il diclorometano e il dicloroetano sono stati anidrificati ponendoli a riflusso per 5 ore su  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , distillandoli frazionatamente e conservandoli al riparo dalla luce.

### **THF**

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

## NMR

Il solvente deuterato  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  per la spettroscopia NMR era un prodotto “Cortec” (Parigi), mantenuto anidro tramite setacci molecolari 4 Å.

### 2.3 Strumentazione

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

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e AVANCE 300 del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Per i protoni, il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS) usato come standard interno. Per gli spettri disaccoppiati del fosforo,  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , è stato usato come riferimento esterno una soluzione di acido ortofosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , all'85% in acqua. Nell'attribuire il *chemical shift* si è seguita la convenzione di assegnare segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al riferimento.

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

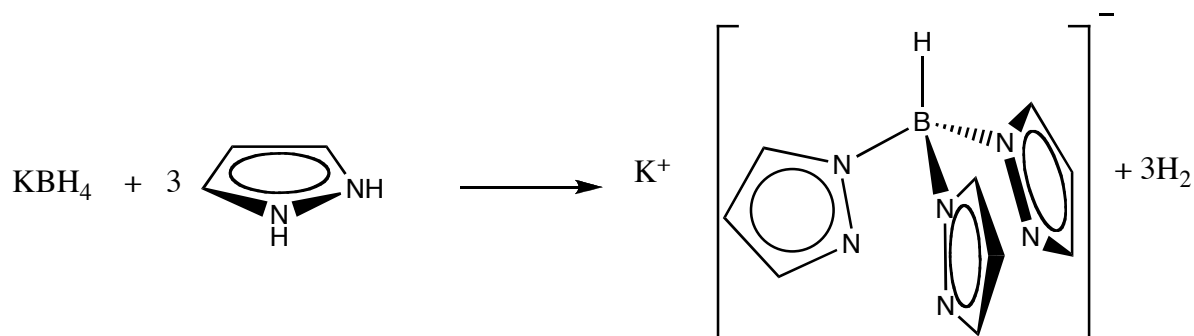
Le analisi elementari (C; H; N; Cl) sono state eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Padova.



## 2.4 Preparazione leganti

### $K[(C_3H_3N_2)_3BH]$ (KTp)

Il tris(pirazolil)borato di potassio è stato sintetizzato con un metodo riportato in letteratura, utilizzando la seguente reazione<sup>17</sup>.



### DIAZOALCANI

I diazoalcani utilizzati in questo lavoro di tesi, riportati nello schema, sono stati sintetizzati per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con  $HgO$ , ad eccezione del etildiazoacetato (prodotto Aldrich), secondo i metodi riportati in letteratura<sup>18</sup>.

### Sintesi idrazoni



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



In un pallone da 250 mL a tre colli munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata ed uscita  $N_2$  si introducono 20g (0.11moli) di  $(C_6H_5)_2CO$  in 40 mL di EtOH anidro e 21,98g (0,44 moli) di idrazina monoidrata. La miscela risultante è riscaldata a riflusso per 10 ore. Terminato il

riscaldamento, si raffredda il tutto in ghiaccio, ottenendo dei cristalli bianchi dell'idrazone desiderato.

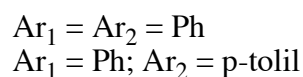
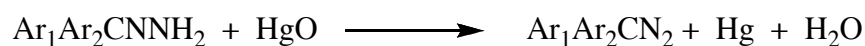
Resa  $\geq 75\%$

Analoghe sono le preparative degli altri idrazoni [(4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CNNH<sub>2</sub>] e [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>NNH<sub>2</sub>], ottenuti con rese superiori all'80%.

### Sintesi diazoalcani da idrazoni

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CNN]; [(4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CNN]

Il prodotto è stato ottenuto secondo la seguente reazione:



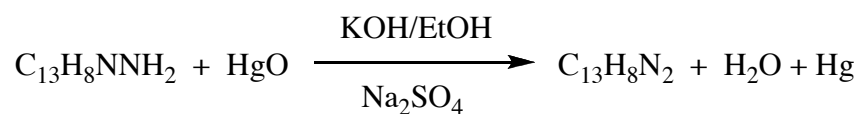
A titolo di esempio si riporta la preparazione del difenildiazometano.

In un pallone da 250 mL ad un collo, si introducono 19,6g (0,1 mol) di Ph<sub>2</sub>CNNH<sub>2</sub>, 22g (0,1 mol) di HgO (ossido di mercurio giallo) e 100 mL di etere di petrolio (30-60°C). La soluzione, posta sotto vigorosa agitazione per 6 ore, viene poi filtrata su carta per eliminare il mercurio metallico e l'eventuale benzofenone azina formatasi. L'etere viene evaporato a pressione ridotta, ottenendo un prodotto cristallino, che fonde a temperatura ambiente. Il solido risulta comunque sufficientemente puro da poter escludere ulteriori purificazioni.

Resa  $\geq 89\%$

## [C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>] 9-diazofluorene

Il diazofluorene si ottiene mediante la seguente reazione:



In un pallone ad un collo da 150 mL sono mescolati 10g di fluorenilidrazone (52mmol), 20g (93mmol) di mercurio ossido giallo (HgO), 40mL di etere dietilico, 5g (36mmol) di solfato di sodio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e alla sospensione risultante si aggiunge 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo come catalizzatore. La miscela risultante è agitata vigorosamente per 1 ora. Dopo filtrazione, il solido viene lavato con 3 aliquote da 10 mL di etere dietilico e la soluzione viene evaporata a pressione ridotta, ottenendo un solido cristallino rosso/arancio.

Resa ≥ 80%

## 2.5 Preparazione precursori

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

### **RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Il precursore è stato sintetizzato seguendo un metodo presente in letteratura<sup>19</sup>. In un pallone a tre colli da 1 L, munito di refrigerante a bolle, ancorotta magnetica e imbuto gocciolatore, 10.5 g di PPh<sub>3</sub> (40 mmol), vengono disciolti in 500 mL di etanolo. In un becker da 50 mL, 2.5 g (9.61 mmol) di RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O vengono solubilizzati in 25 mL di etanolo, portati ad ebollizione. Una volta riportata la soluzione a temperatura ambiente, a questa vengono aggiunti 5 mL di Cp appena distillato e il tutto viene trasferito nell’imbuto gocciolatore. Alla soluzione contenente PPh<sub>3</sub> a riflusso, viene aggiunto goccia a goccia il contenuto dell’imbuto gocciolatore, mantenendo poi la miscela di reazione a riflusso per un’ora. Si nota così, dopo raffreddamento, la formazione di un solido arancione che viene filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Resa ≥ 90%

### **RuCl(Tp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Per questo precursore è stata utilizzata una sintesi riportata in letteratura, senza apportare variazioni<sup>20</sup>.

1.5 g di RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1.56 mmol) e 0.395 g di KTp (1.56 mmol), vengono disciolti in 75 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La soluzione viene così agitata per 30 minuti a temperatura ambiente. Vengono poi

aggiunti, 50 mL di n-esano, lasciando agitare per circa mezz'ora, in modo tale da favorire la precipitazione di KCl. La soluzione viene filtrata su carta e concentrata finché non si osserva la formazione di un precipitato giallo (ad un volume di circa 50 mL). Il solido formatosi viene dunque filtrato su gooch ed essiccato sottovuoto.

Resa  $\geq 70\%$

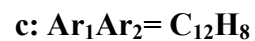
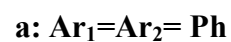
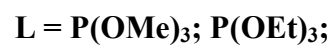
**RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)L**

**L = P(OMe)<sub>3</sub>; P(OEt)<sub>3</sub>;**

La reazione di sostituzione della fosfina con il fosfito, è condotta con la stessa procedura per i due diversi fosfiti<sup>21</sup>. Di seguito viene riportata la sintesi del complesso RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)[P(OMe)<sub>3</sub>].

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di entrata ed uscita di azoto, ancoretta magnetica e refrigerante a bolle, vengono sciolti 1.7 g di RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.35mmol) in 50 mL di benzene. Viene poi aggiunto un eccesso di P(OMe)<sub>3</sub> (1.66 mL, 14 mmol) e la soluzione viene riscaldata a riflusso per tre ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta, ottenendo un olio arancione che viene triturato con 4 mL di etanolo. Si forma un solido giallo, che viene filtrato su gooch e lavato con quattro aliquote da 3 mL ciascuna di etanolo e seccato sottovuoto.

Resa  $\geq 82\%$



In un pallone a tre colli da 10 mL, 0.11 mmol di  $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)\text{L}$ , 0.33 mmol (rapporto 1:3) del relativo diazoalcano e 0.22 mmol (rapporto 1:2) di  $\text{NaBPh}_4$ , vengono disciolti in 4 mL di etanolo.

La soluzione viene agitata vigorosamente per 24 ore. Si ottiene così un solido, che viene filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}^{22}$ .

Resa  $\geq 50\%$

## 2.6 Sintesi di nuovi complessi

### **RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(t-BuNC)**

[1]

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata ed uscita di azoto e refrigerante a bolle, vengono posti 0,100g di RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24 µL di t-BuNC (0,207 mmol) e 5 mL di benzene. La soluzione risultante è scaldata a riflusso per 2 ore e il solvente viene poi allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio giallo-arancio risultante viene triturato con 2 mL di etanolo, si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 87%

Analisi elementare [1]

Calcolata: C, 61,48; H, 5,34; N, 2,56.

Trovata: C, 61,68; H, 5,19; N, 2,62.

### **[Ru(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(t-BuNC)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>**

[2]

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata ed uscita di azoto e refrigerante a bolle, vengono posti 0,100g di RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,138 mmol), 96 µL di t-BuNC (0,828 mmol) e 5 mL di benzene. La soluzione risultante è scaldata a riflusso per 4 ore e il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta. L'olio giallo risultante viene triturato con 2 mL di etanolo, contenente un eccesso di NaBPh<sub>4</sub> ( 0,070g, 0,207 mmol) . Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa ≥ 85%

**RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(CO)****[3]**

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle, vengono sciolti 0,100g di RuCl(Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,138 mmol) in 5 mL di benzene. La miscela di reazione viene posta in atmosfera di CO (1atm) e scaldata a riflusso per 3 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato da 2 mL di etanolo. Si separa un solido arancio, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa  $\geq$  61%**RuCl(Tp)(PPh<sub>3</sub>)(L)****[4]****4a: L=CO****4b: L=t-BuNC**

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica e refrigerante a bolle, vengono sciolti 0,100g di RuCl(Tp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,114 mmol) in 5 mL di benzene. La miscela di reazione viene posta in atmosfera di CO (1atm) e scaldata a riflusso per 10 ore **[4a]**, oppure vengono aggiunti 17  $\mu$ L di t-BuNC (0,148 mmol) e si scaldano a riflusso per 2 ore **[4b]**. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato da 2 mL di etanolo. Si separa un solido bianco, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa **[4a]**  $\geq$  76%**[4b]**  $\geq$  71%Analisi elementare **[4b]**

Calcolata: C, 55,30; H, 4,93; N, 14,11.

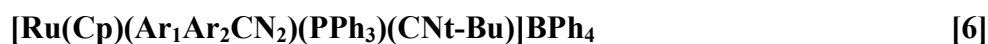
Trovata: C, 55,12; H, 5,01; N, 14,02.





In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata ed uscita di azoto e tappo forabile, si pongono 0,100g di  $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2$  (0,138 mmol), 0.175g di fenil *p*-tolildiazometano (0,414 mmol), 0.140 g di  $\text{NaBPh}_4$  (0,276 mmole 5 mL di etanolo. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 6 ore a temperatura ambiente. Si ottiene così un solido, che viene filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$

Resa  $\geq 75\%$



**6a:**  $\text{Ar}_1=\text{Ph}$   $\text{Ar}_2 = \text{Ph}$

**6b:**  $\text{Ar}_1=\text{Ph}$   $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$

**6c:**  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2= \text{C}_{12}\text{H}_8$

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata ed uscita di azoto e tappo forabile, si pongono 0,1 mmol (0,055g) di  $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{CNt-Bu})$  [1], 0,3 mmol dell'appropriato diazoalcano  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2$  e 0.2 mmol di  $\text{NaBPh}_4$  (0,068g) e 4 mL di etanolo. La soluzione risultante viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente e il soldio che si ottiene viene filtrato su gooch e ricristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ .

Resa [6a]:  $\geq 75\%$

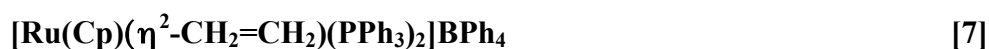
[6b]:  $\geq 75\%$

[6c]:  $\geq 80\%$

Analisi elementare [6b]

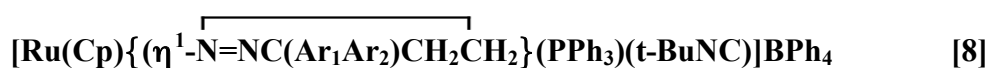
Calcolata: C, 76,29; H, 5,92; N, 4,04

Trovata: C, 76,04; H, 5,81; N, 4,20



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0,100g di  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_2\}(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$  **[5]** (0,082 mmol) vengono disciolti in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione viene posta in atmosfera di etilene (1atm) e agita a temperatura ambiente per 6 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 2 mL di etanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa:  $\geq 85\%$



**8b:**  $\text{Ar}_1=\text{Ph}$   $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0,100g di  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}_2\}(\text{PPh}_3)(\text{t-BuNC})]$  **[6b]** (0,096 mmol) vengono disciolti in 10 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione viene posta in atmosfera di etilene (1atm) e agita a temperatura ambiente per 20 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa:  $\geq 85\%$

Analisi elementare **[8b]**

Calcolata: C, 76,54; H, 6,14; N, 3,94

Trovata: 76,39; H, 6,13; N, 4,08;



In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitazione magnetica, entrata ed uscita di azoto e tappo forabile, si pongono 0,100g di  $\text{RuCl}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)$  (0,17mmol), 66  $\mu\text{L}$  mmol di etildiazoacetato (0,628 mmol) e 0.116 g di  $\text{NaBPh}_4$  (0,340 mmol) e 4 mL di etanolo. La soluzione viene agitata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Si ottiene così un solido giallo, che viene filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ .

Resa:  $\geq 81\%$



**10b:**  $\text{Ar}_1=\text{Ph}$   $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$

**10c:**  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0,1mmol dell'appropriato diazoalcano complesso  $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  vengono disciolte in 4 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Viene aggiunto alla soluzione un eccesso di  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  (20 $\mu\text{L}$ ; 0,3mmol). La soluzione agitata a temperatura ambiente per 8 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi tritato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa: **[10b]**  $\geq 65\%$

**[10c]**  $\geq 71\%$

Analisi elementare: **[10c]**

Calcolata: C, 70,71; H, 5,39; N, 3,81

Trovata: C, 70,87; H, 5,50; N, 3,77



**11b:** Ar<sub>1</sub>=Ph Ar<sub>2</sub> = *p*-tolil

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0,100g di [Ru(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>)(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(P(OEt)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**11b** 0,095 mmol) vengono disciolti in 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Viene aggiunto alla soluzione un eccesso di CH<sub>2</sub>=CHCN (19μL; 0,297mmol). La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 20 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

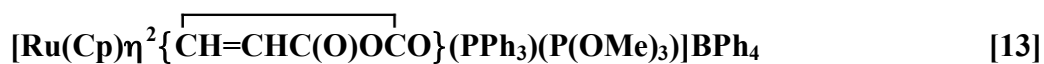
Resa: ≥76%



**12b:** Ar<sub>1</sub>=Ph Ar<sub>2</sub> = *p*-tolil

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, si pongono 0,100g di [Ru(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>)(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**12b** 0,099 mmol), 0,054g (1,485mmol) di fumaronitrile (trans-CNC(H)=C(H=CN)) e 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La soluzione risultante viene agitata a temperatura ambiente per 48 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa: ≥30%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, si pongono 0,100 mmol di  $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  ( $\text{Ar}_1=\text{Ph}$   $\text{Ar}_2=p\text{-tolil}$ ;  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2=\text{C}_{12}\text{H}_8$ ), 0,029g (0,300mmol) di anidride maleica e 4 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione risultante viene agitata a temperatura ambiente per 24 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed etanolo.

Resa:  $\geq 73\%$

Analisi elementare:

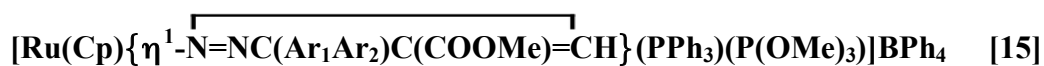
Calcolata: C, 67,08; H, 5,53

Trovata: C, 66,89; H, 5,45



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, si pongono 0,100 mmol di  $[\text{Ru}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2)(\text{Cp})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  ( $\text{Ar}_1=\text{Ph}$   $\text{Ar}_2=p\text{-tolil}$ ;  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2=\text{C}_{12}\text{H}_8$ ), 0,043g (0,300mmol) di dimetil maleato  $\text{H}_3\text{COOCC}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{COOCH}_3$  e 4 mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La soluzione risultante viene agitata a temperatura ambiente per 24 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di metanolo. Si separa un solido giallo, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed metanolo.

Resa:  $\geq 78\%$



**15b:** Ar<sub>1</sub>=Ph Ar<sub>2</sub> = *p*-tolil

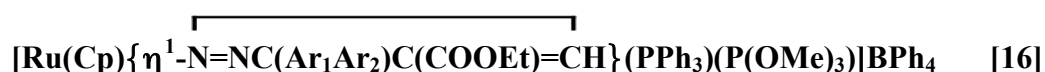
In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, si pongono 0,100g di [Ru(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>)(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> (**15b** 0,099 mmol) e 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Vengono aggiunti alla soluzione risultante 88μL di HC≡CCOOMe (0,297mmol). La soluzione viene agitata a temperatura ambiente per 48 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido rosso bruno, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa: ≥56%

Analisi elementare:

Calcolata: C, 70,16; H, 5,63; N, 2,41

Trovata: C, 70,15; H, 5,79; N, 2,22



**16b:** Ar<sub>1</sub>=Ph Ar<sub>2</sub> = *p*-tolil

**16c:** Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>= C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>

In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0,1 mmol del appropriato diazoalcano complesso [Ru(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>)(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> (Ar<sub>1</sub>=Ph Ar<sub>2</sub>=*p*-tolil; Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>=C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) vengono disciolti in 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Viene aggiunto alla soluzione un eccesso di etil-propiolato HC≡CCOOEt 0,300mmol (100μL). La soluzione risultante viene agitata a temperatura ambiente per 48 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto

viene triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido rosso bruno, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

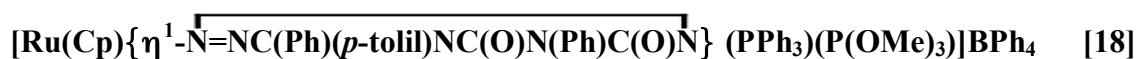
Resa: [16b] ≥ 59%

[16c] ≥ 63%



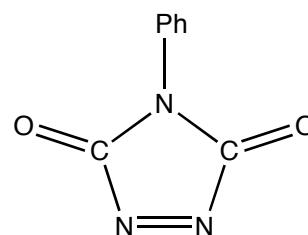
In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, 0,1 mmol di [Ru(Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>)(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> (Ar<sub>1</sub>=Ph Ar<sub>2</sub>=*p*-tolil; Ar<sub>1</sub>Ar<sub>2</sub>=C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) vengono disciolte in 4 mL di diclorometano. Vengono aggiunti alla soluzione 170 μL di HN=CPh<sub>2</sub> (1 mmol). La soluzione risultante viene agitata a temperatura ambiente per 24 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido bianco, che viene filtrato su gooch, essiccato e ricristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH.

Resa: ≥ 84%



In un pallone a tre colli da 25 mL, munito di agitazione magnetica e tappo forabile, si pongono 0,100g di [Ru{(Ph)(*p*-tolil)CN<sub>2</sub>}(Cp)(PPh<sub>3</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> (0,099mmol), 0,035g di 4-fenil 1,2,4-triazolin 3,5-dione (0,198mmol) vengono disciolti in 4 mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La soluzione risultante viene agitata a temperatura ambiente per 6 ore. Il solvente viene poi evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene poi triturato con 1 mL di etanolo. Si separa un solido giallo-verde, che viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ed etanolo.

Resa: ≥ 37%



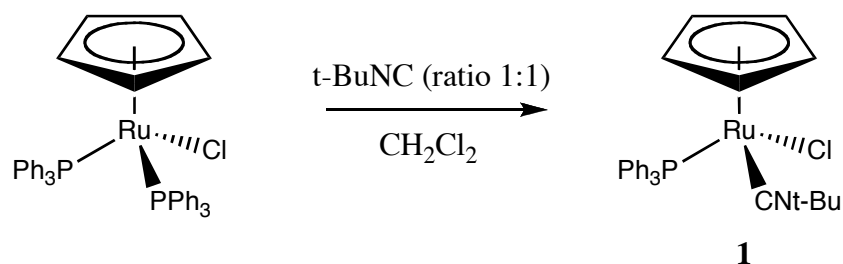
4-fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dione

### **3. RISULTATI E DISCUSSIONE**

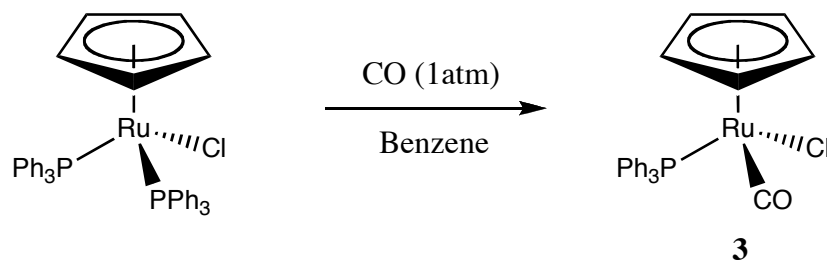


### 3.1 Preparazione dei complessi precursori

I complessi contenenti i leganti terbutil-isonitrile e carbonile del tipo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}$  sono stati preparati trattando il complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$  con t-BuNC o con CO come mostrato negli *schemi 3.1 e 3.2*.

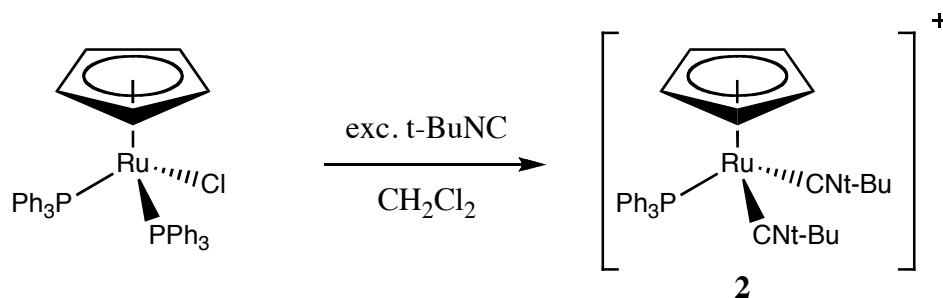


*Schema 3.1*



*Schema 3.2*

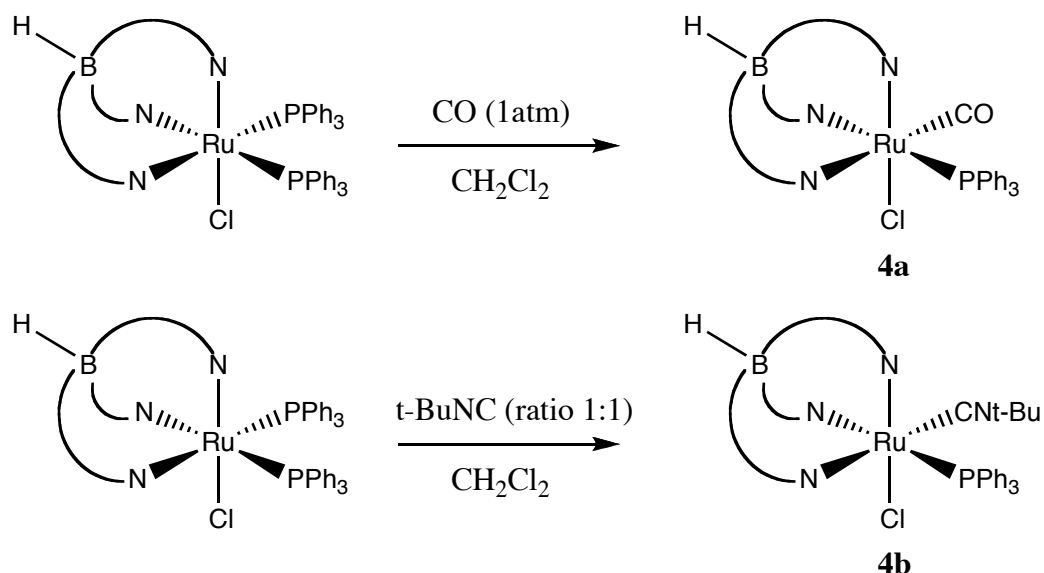
La reazione procede con la sostituzione di una trifenilfosfina e formazione del complesso con leganti misti fosfina-isonitrile **1** e fosfina-carbonile **3**. Nel caso della reazione con isonitrile è necessario operare con rapporto rigorosamente di 1:1 tra il complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$  e t-BuNC altrimenti l'eccesso reagisce ulteriormente portando al bis-isonitrile complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{t-BuNC})_2]^+$  che risulta di difficile separazione. La reazione tra il complesso fosfinico  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$  e un eccesso di isonitrile porta infatti al bis-isonitrile complesso **2** che può essere isolato allo stato solido e caratterizzato (*schema 3.3*).



*Schema 3.3*

L'eccesso di isonitrile porta alla sostituzione non solo di una trifenilfosfina ma anche di un cloro portando al complesso cationico bis-isonitrilico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{t-BuNC})_2]\text{BPh}_4$  **2**.

La facile sostituzione di un legante  $\text{PPh}_3$  nei complessi ciclopentadienilici del tipo  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$  ci ha spinto a verificare se una analoga reazione avviene anche con il complesso  $\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)_2$  ( $\text{Tp} = \text{tris}(\text{pirazolil})\text{borato}$ ). I risultati mostrano che anche in questo caso trattando il complesso  $\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)_2$  con  $\text{CO}$  o con  $\text{t-BuNC}$  si ottengono i complessi con leganti misti **4a** e **4b** che sono stati isolati e caratterizzati, come mostrato nello *schema 3.4*.



*Schema 3.4*

Può essere evidenziato che mentre la reazione con CO ad 1 atm porta esclusivamente al complesso **4a**, anche in questo caso la reazione con t-BuNC deve essere condotta con un rapporto complesso:isonitrile di 1:1 altrimenti, con un eccesso di t-BuNC, si ottiene anche il complesso bis-isonitrilico  $[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)_2(\text{t-BuNC})_2]^+$  che risulta di difficile separazione e spesso rimane in **4b** come impurezza.

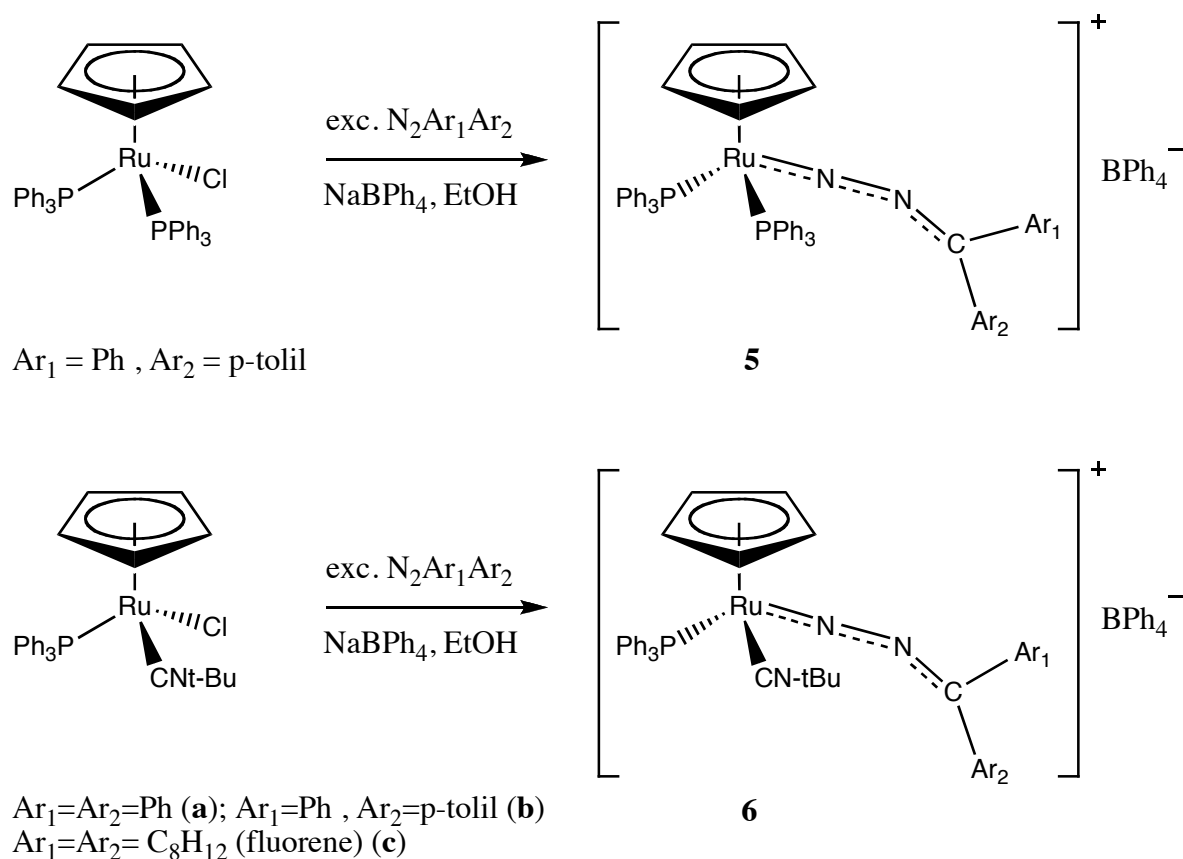
I nuovi complessi **1-4** sono stati tutti isolati allo stato solido e caratterizzati secondo le usuali modalità. In particolare i dati di analisi elementare (C, N, H) sono più che soddisfacenti e le misure di conducibilità, per i complessi **1,3** e **4**, indicano la presenza di specie neutre dando valori tipici per non elettroliti. Lo spettro IR dei complessi carbonilici  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{CO})$  **3** e  $\text{RuCl}(\text{Tp})(\text{PPh}_3)(\text{CO})$  **4a** mostra una banda di forte intensità a 1958-1963  $\text{cm}^{-1}$  attribuita allo stiramento del legame C=O del gruppo carbonilico. Lo spettro dei complessi isonitrilici  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{t-BuNC})$  **1** e  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{t-BuNC})$  **4b** mostra la banda  $\nu_{\text{CN}}$  dell'isonitrile a 2109  $\text{cm}^{-1}$  e a 2115  $\text{cm}^{-1}$ . Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR mostra i segnali caratteristici dei leganti Cp e Tp accanto a quelli della trifenilfosfina. Il complesso con terbutil-isonitrile mostra anche un singoletto a 1,12-1,14 ppm del gruppo t-butilico confermando così la presenza dell'isonitrile. Lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR infine, mostra un singoletto dovuto alla trifenilfosfina in accordo con la formulazione proposta.

Il complesso bis-isonitrilico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)(\text{t-BuNC})_2]\text{BPh}_4$  **2** si comporta in soluzione come un elettrolita 1:1 e il suo spettro IR mostra una banda allargata a 2121  $\text{cm}^{-1}$  attribuita a  $\nu_{\text{CN}}$  degli isonitrili. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR conferma la presenza dei leganti Cp, isonitrile e fosfina, mentre quello  $^{31}\text{P}$  mostra un solo segnale della  $\text{PPh}_3$  in accordo con la formulazione proposta.

### 3.2 Preparazione dei diazoalcano complessi

I nuovi complessi ciclopentadienilici contenenti leganti misti **1-4**, e il bis-trifenilfosfina complesso  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$ , sono stati trattati con un eccesso di diazoalcano per tentare di preparare i

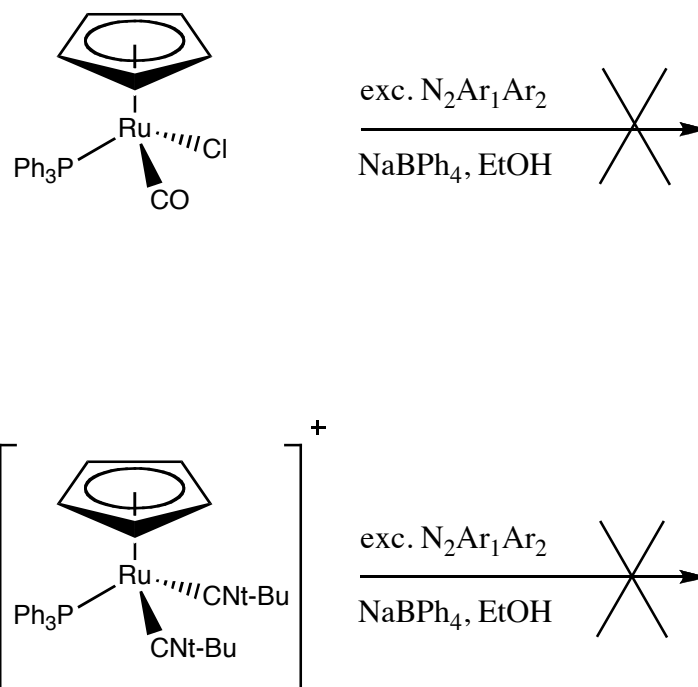
corrispondenti diazoalcano complessi. I risultati mostrano che sia il complesso mono-isonitrilico **1**, che il bis-trifenilfosfina derivato  $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2$  reagiscono con un eccesso di diazoalcano  $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2$  per dare i corrispondenti diazoalcano complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$  **5** e  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CNt-Bu})]\text{BPh}_4$  **6** che sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati (schema 3.5).



Schema 3.5

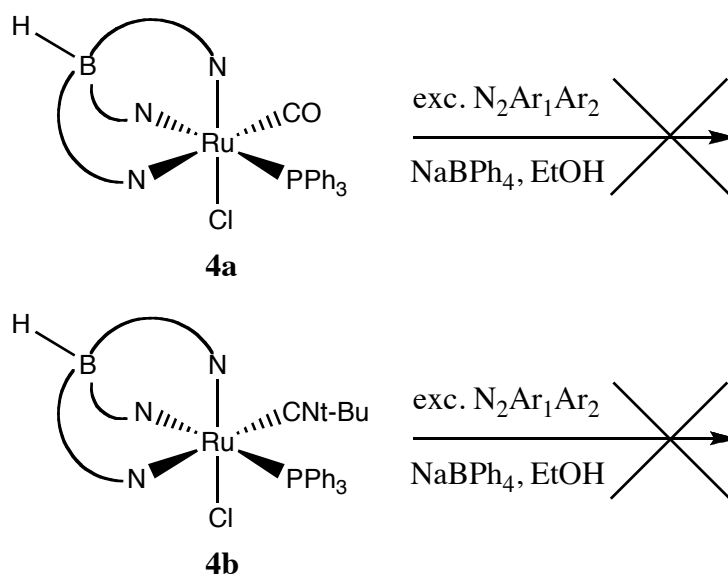
Cruciale per il successo della sintesi è la presenza di un eccesso di  $\text{NaBPh}_4$  che favorisce da un lato la separazione allo stato solido del complesso formatosi e dall'altro con la presenza del sodio favorisce la sostituzione del legante cloruro con il legante diazo.

I complessi carbonilici e quelli bis-isonitrilici non reagiscono con il diazoalcano e il composto precursore può essere recuperato inalterato anche dopo 24 ore di reazione a temperatura ambiente (*schema 3.6*).



*Schema 3.6*

In maniera analoga si comportano anche i complessi con Tp che non portano ai diazoalcano derivati (*schema 3.7*).



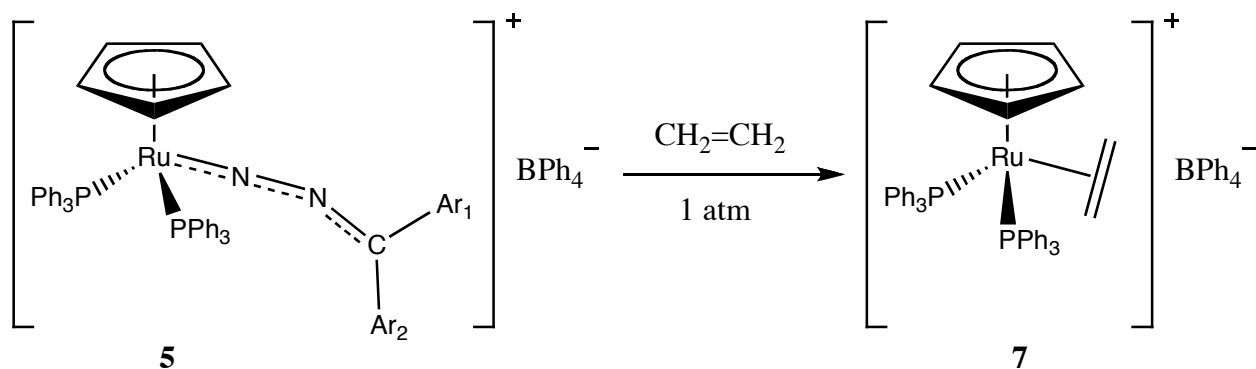
*Schema 3.7*

I diazoalcano complessi sono stati quindi ottenuti solo con leganti misti fosfina-fosfiti e fosfina-isonitrile oppure con bis-trifenilfosfina come leganti spettatori in frammenti ciclopentadienilici di rutenio.

I nuovi diazoalcano complessi **5** e **6** sono stati isolati allo stato solido e risultano stabili all'aria e in soluzione nei più comuni solventi organici nei quali si comportano come elettroliti 1:1. Le analisi elementari e i dati spettroscopici (IR e NMR) confermano la formulazione proposta. Lo spettro IR mostra una banda di media intensità a  $1955\text{-}1900\text{cm}^{-1}$  attribuita alla  $\nu_{\text{NN}}$  del diazoalcano coordinato. Nello spettro dei complessi isonitrilici  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)(\text{CNt-Bu})]\text{BPh}_4$  **6** è presente inoltre una banda di forte intensità a  $2140\text{-}2133\text{cm}^{-1}$  dovuta alla  $\nu_{\text{CN}}$  del legante isonitrilico. Lo spettro NMR protonico mostra i segnali caratteristici dei leganti ancillari,  $\text{PPh}_3$  e  $t\text{-BuNC}$ , dell'anione  $\text{BPh}_4$  ed i segnali dei sostituenti  $\text{Ar}_1$  e  $\text{Ar}_2$  del diazoalcano confermando così la formulazione proposta. Lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR appare come un singoletto tra 39 e 51ppm mentre lo spettro del  $^{13}\text{C}$  di **6b** mostra tutti i segnali degli atomi di carbonio dei vari leganti e del diazoalcano in concordanza con la formulazione proposta.

### 3.3 Reazioni con etilene

Nei nuovi complessi contenenti il diazoalcano come legante **5,6** abbiamo studiato la reazione con etilene per verificare se anche questi complessi davano luogo alla reazione di ciclizzazione portando ai derivati con il legante 3-H diidropirazolo. I risultati mostrano che il complesso bis-trifenilfosfinico **5** reagisce con etilene portando però al complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$  **7** che è stato isolato e caratterizzato (*Schema 3.8*).

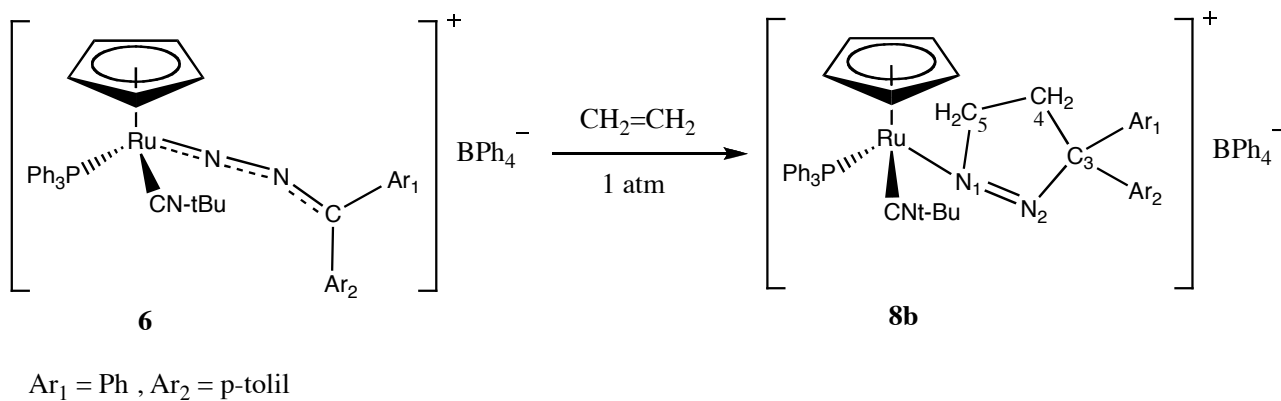


$\text{Ar}_1 = \text{Ph}$  ,  $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$

*Schema 3.8*

La reazione procede, a differenza dei corrispondenti complessi con leganti misti  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$  ( $\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ), esclusivamente con la sostituzione del diazoalcano e formazione dell'etilene complesso **7**.

I complessi isonitrilici **6**, invece, reagiscono con etilene a temperatura ambiente e pressione di 1 atm per dare luogo alla reazione di ciclizzazione e formazione dei derivati 3H-pirazolici  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\overline{(\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CH}_2\text{CH}_2)}\}(\text{PPh}_3)(t\text{-BuNC})]\text{BPh}_4$  **8b** che è stato isolato e caratterizzato (*Schema 3.9*).



*Schema 3.9*

La reazione procede con tutti i diazoalcano complessi **6a**, **6b**, **6c** , ma solo con il fenil *p*-tolil **6b** si ottiene il 3H-pirazolo complesso stabile e isolabile. Negli altri i prodotti erano degli oli che non siamo riusciti a cristallizzare e/o purificare.

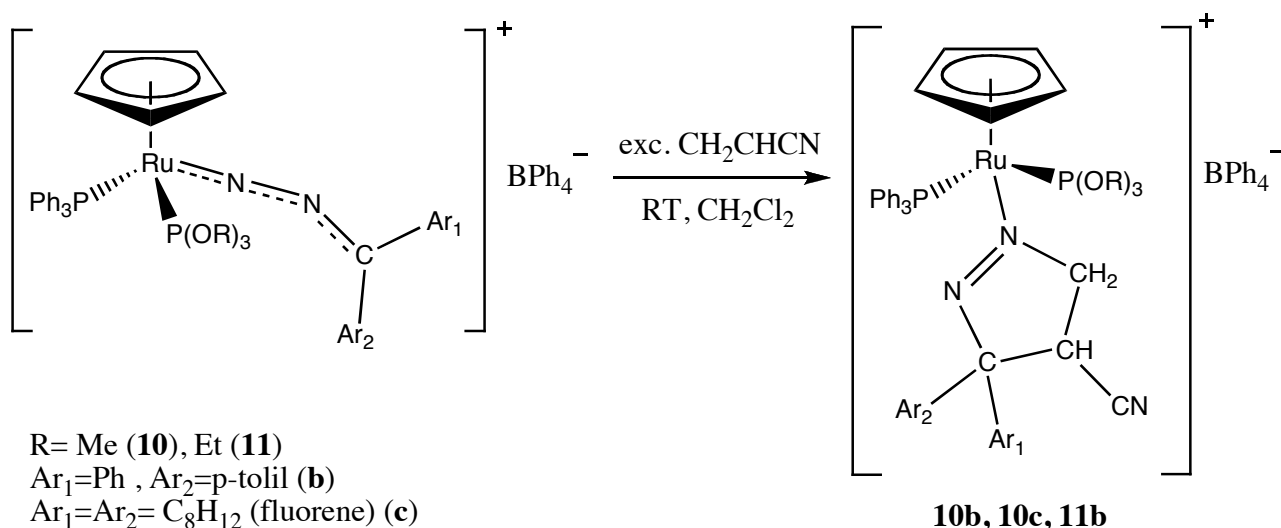
Il complesso **8b** è stato isolato come un solido giallo stabile all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comporta come un elettrolita 1:1. L'analisi elementare e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) confermano la formulazione proposta. In particolare lo spettro IR mostra una banda di forte intensità a 2133 cm<sup>-1</sup> dovuta alla ν<sub>CN</sub> dell'isonitrile mentre lo spettro <sup>1</sup>H NMR mostra, accanto ai segnali dei leganti ancillari PPh<sub>3</sub>, t-BuNC e η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, un tripletto a 2,86 ppm ed un multipletto a 4,19 ppm attribuito rispettivamente agli idrogeni legati ai C<sub>5</sub> e C<sub>4</sub> del legante 3H-diidropirazolo. Un singoletto a 2,34 ppm è invece attribuito al sostituito metilico del *p*-tolil legato al C<sub>3</sub> del ciclo.

Il complesso etilenico [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> **7** è stato anch'esso isolato allo stato solido e caratterizzato secondo le usuali tecniche. In particolare la presenza dell'etilene è confermata dallo spettro NMR protonico che mostra il tripletto a 2,97 ppm dei protoni etilenici.



### 3.4 Reazioni con alcheni ed alchini attivati

I risultati ottenuti nelle reazioni di cicloaddizione di etilene ed acetilene ad un diazoalcano coordinato ad un frammento di rutenio  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}$  (con  $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$  o  $t\text{-BuNC}$ ) ci hanno spinto ad estendere gli studi ad alcheni e alchini attivati per verificare l'influenza sterica ed elettronica del sostituente sulla reazione di ciclizzazione. I risultati mostrano che l'acrilonitrile  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  reagisce velocemente con i diazoalcano complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$  ( $\text{Ar}_1 = \text{Ph}$ ,  $\text{Ar}_2 = p\text{-tolil}$ ;  $\text{Ar}_1 = \text{Ar}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_8$ ) ( $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ) per dare i corrispondenti 3H-pirazolo complessi con buone rese (*Schema 3.10*).



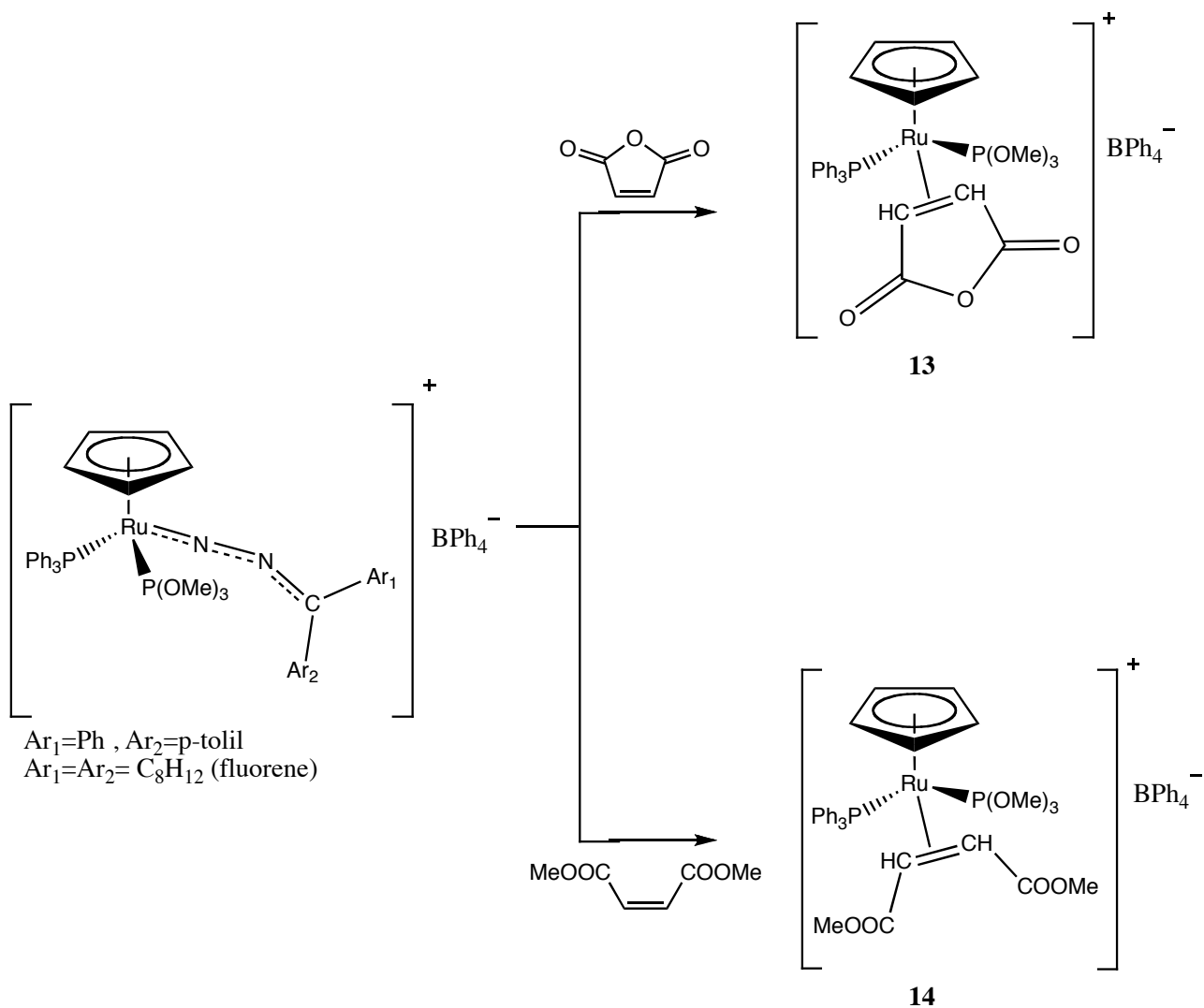
*Schema 3.10*

La reazione procede con la ciclizzazione (3+2) portando ai 3H-pirazolo complessi **10**, **11** che sono stati isolati e caratterizzati. Confrontando questa reazione con l'analoga con etilene si osserva che con l'acrilonitrile si ha la formazione esclusivamente del 3H-pirazolo complesso a differenza della reazione con etilene che porta alla formazione non solo del prodotto di ciclizzazione ma anche di una certa quantità di  $\eta^2$ -etilene complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$ . La

presenza del gruppo -CN nell'olefina favorisce quindi la reazione di ciclizzazione rispetto a quella di sostituzione che appare trascurabile.

Anche il complesso con isonitrile  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{N}_2\text{C}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  è stato trattato con acrilonitrile ed è stato osservato che la reazione procede portando al complesso 3H-pirazolico. Il prodotto però è in forma oleosa e non siamo riusciti a purificarlo cristallizzandolo come un solido e pertanto non viene riportato.

Questi risultati ci hanno spinto a studiare la reazione di ciclizzazione di altri alcheni attivati quali l'anidride maleica, il dimetil maleato e il fumaronitrile. I risultati mostrano che sia l'anidride maleica sia il dimetil maleato reagiscono con i diazoalcano complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  per dare esclusivamente l'alchene complesso che è stato isolato e caratterizzato (*Schema 3.11*).

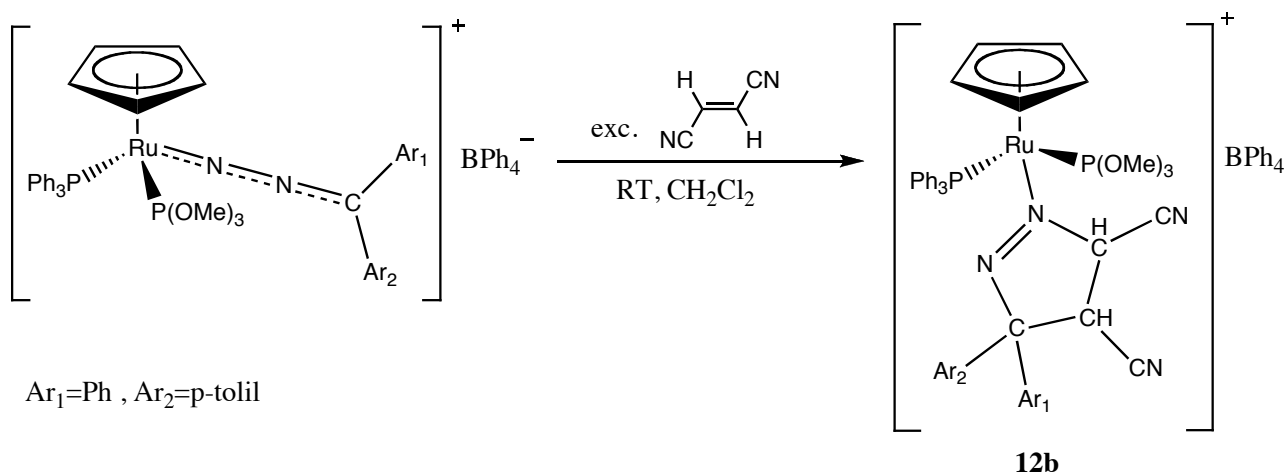


Schema 3.11

Si osserva quindi una reazione di sostituzione del diazoalcano e non una reazione di ciclizzazione. Questo risultato è piuttosto inaspettato perchè olefine attivate dovrebbero dare più facilmente la reazione di cicloaddizione portando al 3H-pirazolo complesso. Confrontando questi risultati con quelli ottenuti con l'acrilonitrile siamo portati ad attribuire agli effetti sterici dei sostituenti nell'alchene la mancata reazione di ciclizzazione. Infatti entrambi questi alcheni attivati, analogamente all'etilene e all'acrilonitrile, avrebbero dovuto dar luogo alla formazione del 3H-pirazolo complesso attraverso la cicloaddizione 1,3 dipolare, avrebbero anzi dovuto reagire

velocemente con il diazoalcano coordinato proprio per la presenza dei gruppi elettronattrattori nella molecola.

La formazione solo del complesso  $\eta^2$ -coordinato suggerisce che i fattori sterici dell'olefina siano preponderanti in questa ciclizzazione. Conferma di ciò è stato ottenuto dalla reazione del fumaronitrile  $\text{NCC(H)=C(H)CN}$  con il complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{N}_2\text{C(Ph)}(p\text{-tolil)}\}(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  che porta, dopo due giorni di reazione ad una miscela di prodotti contenenti ancora il diazoalcano precursore e probabilmente il 3H-pirazolo complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC(Ph)}(p\text{-tolil)}(\text{CN})\text{CHCH}(\text{CN})}\}(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  **12b** (Schema 3.12).

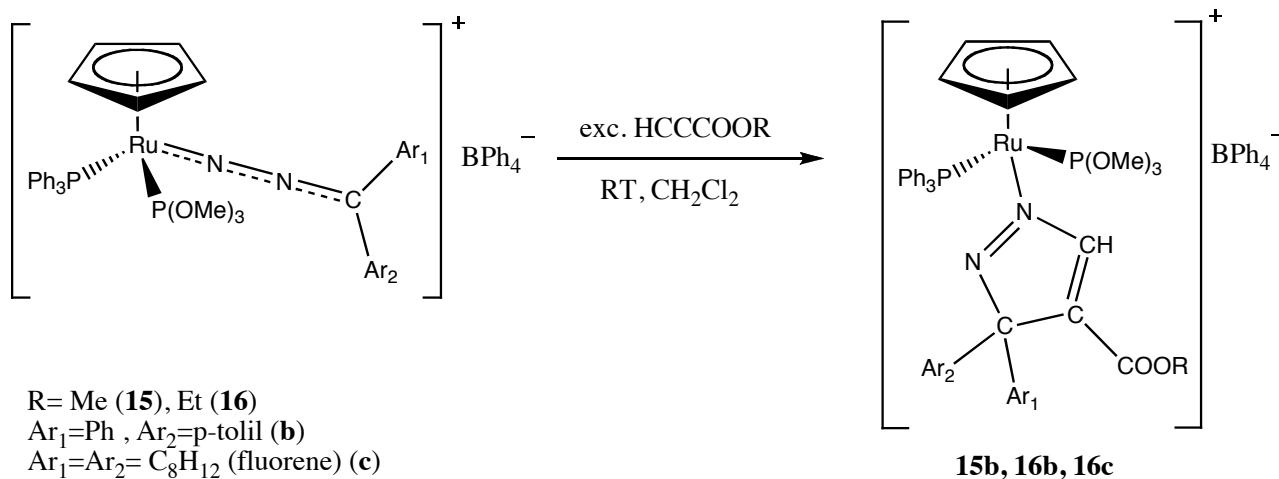


Schema 3.12

Quest'ultimo è stato separato con basse rese ( $\approx 30\%$ ) dalla miscela di reazione mediante cristallizzazione frazionata, ma risulta un olio che è stato caratterizzato solo spettroscopicamente. La sua lenta formazione soprattutto rispetto alla reazione con acrilonitrile, suggerisce da un lato che l'alchene attivato può ciclizzare, ma la presenza di due  $-\text{CN}$  in reciproca posizione trans ne diminuisce notevolmente la reazione.

I risultati con gli alcheni attivati ci hanno suggerito di studiare la reazione anche con alchini attivati come il metil- e l'etil-propiolato  $\text{HCCCOOR}$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$ ). I risultati ottenuti mostrano che

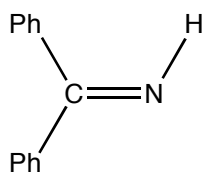
questi alchini, a differenza del fenilacetilene,  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , reagiscono con i diazoalcani coordinati per dare i corrispondenti 3H-pirazoli complessi  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ar}_1\text{Ar}_2)\text{C}(\text{COOR})=\text{CH}}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  **15**, **16** che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 3.13).



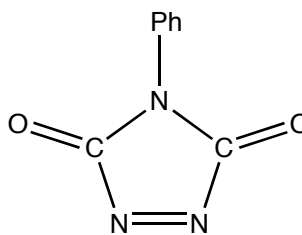
*Schema 3.13*

La reazione procede anche con questi substrati con la cicloaddizione dell'alchino sul diazoalcano coordinato portando al 3H-pirazolo complesso **15**, **16**. La presenza del gruppo  $-\text{COOR}$  sembra importante nel favorire la ciclizzazione poichè il fenilacetilene, studiato in un lavoro precedente, portava al complesso vinilidenico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$  attraverso una reazione di sostituzione del diazoalcano. Nessuna evidenza era stata trovata di una eventuale ciclizzazione, mentre nel caso degli alchil-propiolati la reazione porta esclusivamente alla formazione del 3H pirazolo complesso.

Nell'ultimo periodo della tesi ho anche studiato il comportamento di altri substrati organici come le immine e il fenil-triazolin-dione per verificare se anche in questi casi si osservava una reazione di ciclizzazione.

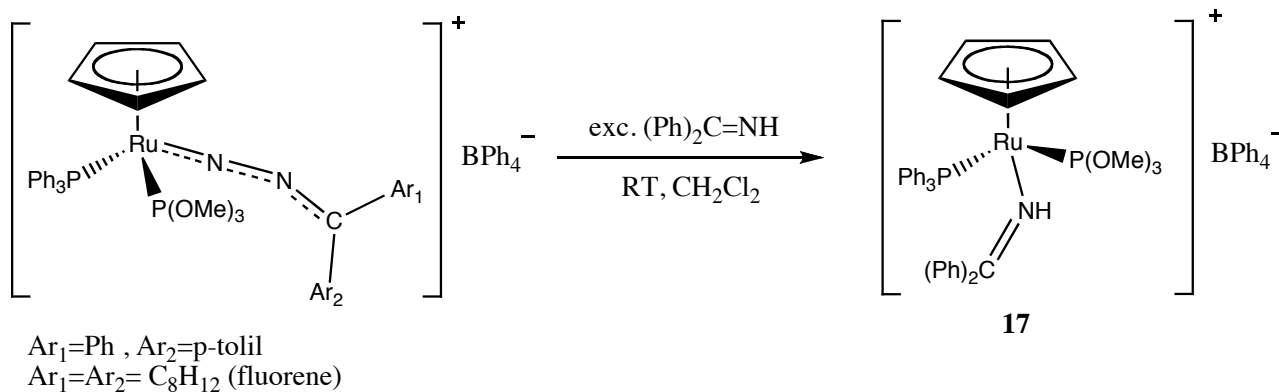


Benzofenone immina



4-fenil-1,2,4-triazolin-3,5-dione

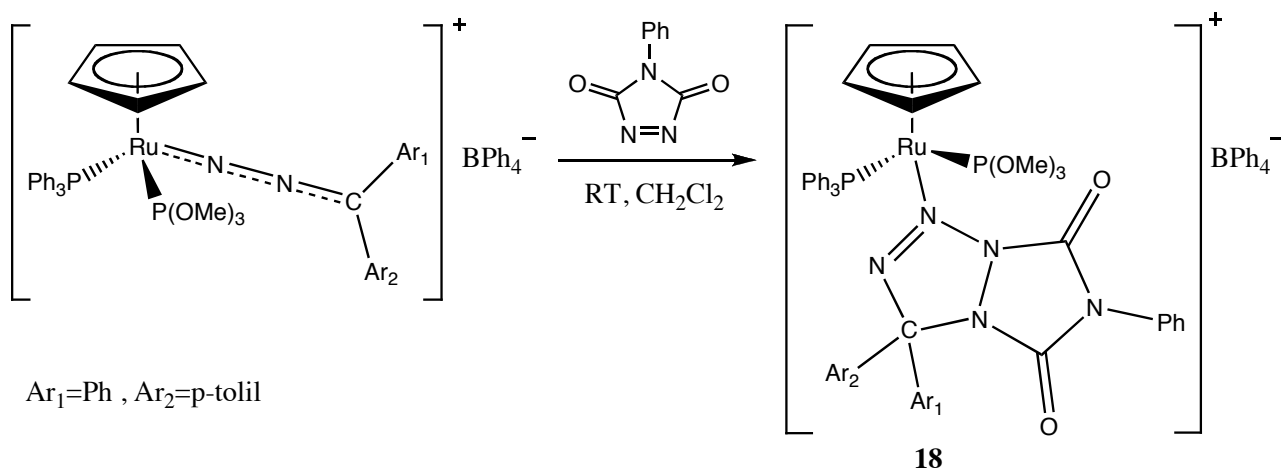
I risultati mostrano che l'immina  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$  reagisce facilmente con i diazoalcano complessi  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  per dare l'immino complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-N}(\text{H})\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  **17** che è stato isolato e caratterizzato (*Schema 3.14*).



*Schema 3.14*

L'immina sostituisce il diazoalcano portando al corrispondente complesso e non si osserva nessuna evidenza di ciclizzazione era stata osservata.

Il triazolin-dione, invece, reagisce velocemente con il diazoalcano complesso portando al tetrazolo derivato  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})(\text{R})\text{N}=\text{N}(\text{R})}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  **18** stabile (*Schema 3.15*).



*Schema 3.15*

La reazione sembra procedere anche in questo caso con la reazione di cicloaddizione dipolare (3+2) portando alla formazione di un tetrazolo complesso **18**.

Tutti i nuovi complessi **10-18** sono stati isolati come solidi di colore variabile dal giallo all'arancio, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti 1:1. L'analisi elementare e le proprietà spettroscopiche (IR e NMR) confermano la formulazione proposta che in alcuni casi è stata confermata dalla determinazione della struttura mediante diffrazione dei raggi X.

Lo spettro IR dei complessi [Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>){N=NC(Ar<sub>1</sub>)(Ar<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>C(H)CN}(PPh<sub>3</sub>)(P(OR)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> **10, 11** (R= Me, Et) mostra una banda di debole intensità tra 2213 e 2207 cm<sup>-1</sup> attribuita alla ν<sub>CN</sub> del nitrile. Lo spettro NMR protonico mostra i segnali caratteristici dei leganti di supporto quali Cp, le fosfine PPh<sub>3</sub> P(OR)<sub>3</sub> e dell'anione BPh<sub>4</sub>. Inoltre sono presenti i segnali caratteristici del legante 3H-pirazolo, che nel complesso **10b** e **11b**, appaiono sdoppiati a causa della presenza di più diastereoisomeri. I centri chirali nella molecola infatti sono 3, ma gli spettri sembrano indicare la presenza di sole due specie con differenti valori di "chemical shift". Si osservano infatti due singoletti per i protoni

ciclopentadienurici a 4,74 e 4,72 ppm (**10b**) e 4,70 e 4,69 ppm (**11b**), due doppietti per i protoni delle fosfine P(OMe)<sub>3</sub> e due singoletti per il sostituito metilico del *p*-tolil legato al C<sub>(3)</sub>. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali degli idrogeni legati agli atomi di carbonio C<sub>(4)</sub> e C<sub>(5)</sub> dell'anello pirazolico. Lo spettro <sup>31</sup>P NMR di questi due complessi **10b** e **11b** mostra due multipletti AB simulabili con i parametri riportati in *Tabella 1* e in accordo con la formulazione proposta.

Gli spettri protonici del complesso **10c** mostrano invece la presenza di un solo isomero e i segnali sono in accordo con la presenza sia dei leganti ancillari che di quello pirazolico. Si osservano infatti i segnali del sostituito fluorenilico e degli idrogeni legati agli atomi di carbonio C<sub>(4)</sub> e C<sub>(5)</sub> del legante pirazolico. Lo spettro <sup>31</sup>P NMR mostra inoltre un multipletto AB in accordo con la formulazione proposta.

La caratterizzazione dei complessi  $\eta^2$ -olefinici **13** e **14** è anche supportata dalla determinazione della struttura cristallina di  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^2\text{-}\overline{\text{CH=CHC(O)OCO}}\}(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  **13** il cui ORTEP è mostrato in *Figura 3.1*. I dati spettroscopici sono naturalmente in accordo con la geometria osservata. In particolare lo spettro IR di **13** mostra due bande a 1826 e a 1763 cm<sup>-1</sup> attribuite alla  $\nu_{\text{CO}}$  dei gruppi carbonilici dell'anidride maleica. Nel complesso  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\eta^2\text{-}\{\text{H}_3\text{COOCC(H)=C(H)COOCH}_3\}(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  **14** invece le bande  $\nu_{\text{CO}}$  dei gruppi carbonilici cadono a 1746 e 1722 cm<sup>-1</sup>. Lo spettro NMR protonico dei due  $\eta^2$ -complessi mostra, accanto ai segnali dei leganti di supporto, due multipletti intorno a 3,36-3,32 ppm per **13** e 4,23-4,02 ppm per **14** simulabili usando un modello del tipo ABXY (X, Y=<sup>31</sup>P) con i parametri riportati in *Tabella 1* e attribuiti agli idrogeni olefinici accoppiati tra loro e ai nuclei di fosforo delle fosfine. Gli spettri <sup>31</sup>P NMR sono dei multipletti AB in accordo con la formulazione proposta.



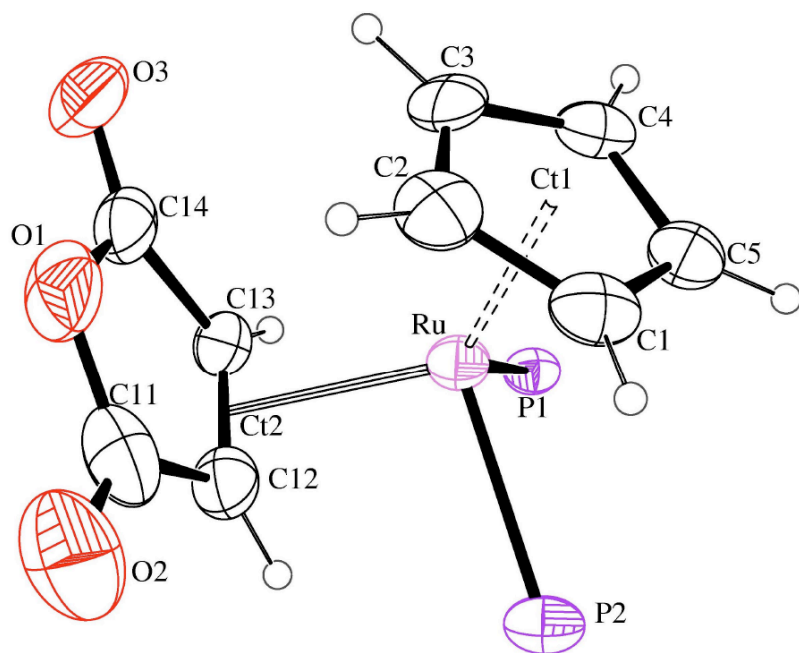


Figura 3.1. Struttura ORTEP di  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^2\text{-CH=CHC(O)OCO}\}(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  **13**

I complessi ottenuti dalla reazione con alchil-propiolato  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{N=NC}(\text{Ar}_1)(\text{Ar}_2)\text{C(H)=C}(\text{COOR})\}(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  **15b**, **15c** e **16b** (R=Me, Et) mostrano nello spettro IR una banda di forte intensità a  $1715\text{-}1729\text{ cm}^{-1}$  attribuita alla  $\nu_{\text{CO}}$  del sostituente carbossilico -COOR. Lo spettro  $^1\text{H}$  NMR conferma la presenza del legante pirazolico mostrando i segnali dei sostituenti al carbonio C<sub>3</sub> e i segnali del sostituente alchilico dell' alchil-carbossilato -COOR. Intorno a 6,26-6,60 ppm è anche presente il multipletto del gruppo -CH- dell'anello pirazolico. Lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR conferma la formulazione proposta mostrando i segnali degli atomi di carbonio dei leganti ancillari e quelli dell'anello pirazolico (Tabella 5.2) mentre lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR è, come aspettato, un multipletto AB simulabile con i parametri riportati in Tabella 5.2.

Lo spettro IR del complesso imminico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-NH=CPh}_2)(\text{PPh}_3)(\text{P(OMe)}_3)]\text{BPh}_4$  mostra la banda  $\nu_{\text{NH}}$  dell'immina a  $3250\text{ cm}^{-1}$  mentre lo spettro NMR protonico conferma la presenza di questo legante mostrando il segnale leggermente allargato a 9,52 ppm dell'idrogeno

imminico. Nello spettro sono naturalmente presenti tutti i segnali degli altri leganti in accordo con la formulazione proposta.

Infine lo spettro IR del complesso tetrazolico  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^1\text{-}\overline{\text{N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})(\text{R})\text{N}=\text{N}(\text{R})}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  **18** mostra una banda allargata a  $1657\text{ cm}^{-1}$  attribuita a  $\nu_{\text{CO}}$  dei gruppi carbonilici del sostituito tetrazolo. Lo spettro NMR protonico mostra, accanto ai segnali dei leganti ancillari, quelli dei sostituenti al carbonio  $\text{C}_{(3)}$  dell'anello tetrazolico mentre lo spettro  $^{31}\text{P}$  NMR appare con un multipletto AB in accordo con la formulazione proposta. Del complesso **18** abbiamo anche ottenuto dei cristalli che sono stati inviati per la determinazione della struttura mediante diffrazione dei raggi X, che speriamo confermi ulteriormente la formulazione proposta.

## 4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi abbiamo riportato la sintesi di nuovi diazoalcano complessi di rutenio stabilizzati da frammenti "half-sandwich" di rutenio contenenti isonitrili come leganti di supporto. Lo studio della loro reattività con etilene ha evidenziato la facile reazione di ciclizzazione 1,3-dipolare del diazoalcano coordinato con l'alchene fornendo così un derivato 3H-pirazolico.

Da questa nuova reazione di ciclizzazione è stato iniziato uno studio sistematico impiegando alcheni ed alchini attivati che ha portato alla sintesi di molti complessi con leganti eterociclici e/o  $\eta^2$ -alchenici.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- 1) R. Asatryan, J.W. Bozzelli, E. Ruckenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 11618.
- 2) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1115-1133
- 3) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 955
- 4) J. J. Curley, T. Murahashi, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7181
- 5) M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 623-663
- 6) N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Chimica organica*, **1990**, Zanichelli
- 7) H. Zollinger, *Diazo Chemistry II*, 1995, VHC
- 8) R. G. Samant, T. W. Graham, B. D. Rowsell, R. McDonald, M. Cowie, *Organometallics*, **2008**, 27, 3077-3091
- 9) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics*, **2008**, 27, 3526
- 10) M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D'Errico, W. M. Butler, M. S. Hay, *Organometallics*, **1986**, 5, 2283-2294
- 11) Y. Ishii, H. Miyagi, S. Jitsukuni, H. Seino, B. S. Harkness, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 114, 9890-9898
- 12) M. Cowie, S. J. Loeb, I. R. McKeer, *Organometallics*, **1986**, 5, 854-860
- 13) Y. Mizobe, Y. Ishii, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 139, 281-311
- 14) D. S. Wulfman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper, in S. Patai, *The chemistry of diazonium and diazo groups*, Parte II, Wiley, London, **1975**, Capitolo 18

- 15) G. Mass, in A. Padwa, W. H. Pearson, *The chemistry of heterocyclic Compounds, Volume 59: Applications of 1,3- DipolarCycloaddition Chemistry toward heterocycles and natural products*, Wiley, **2002**, Capitolo 8.
- 15a) G. Albertin, S. Antoniutti, D. Baldan, J. Castro, G. Comparin, *Organometallics*, **2013**, 32, 3157-3160
- 16) W. R. Dolbier, C. R. Burkholder, W. R. Winchester, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1518-1522
- 17) S. Trofimenko, *Inorganic Synthesis*, **1970**, Vol. 12, 99-109
- 18) L. I. Smith, K. L. Howard, *Organic Syntheses Collective*, **1955**
- 19) M. J. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 79
- 20) N. W. Alcock, I. D. Burns, K. S. Claire, A. F. Hill, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 2906-2908
- 21) G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi, G. Zanardo, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1727
- 22) L. Marzaro, *Tesi di laurea*, **2010-2011**

## **6. TABELLE**

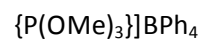
**Tabella 5.1.** Dati spettroscopici IR e NMR dei complessi.

composto	IR <sup>a</sup> cm <sup>-1</sup>	assgnt	<sup>1</sup> H NMR <sup>b</sup> ppm	assgnt	spin syst	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR <sup>b,c</sup> ppm		
<b>1</b> RuCl(Cp)(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC)	2109 s	ν <sub>CN</sub>	7.60-7.36 m	Ph	A	53.74 s		
			4.56 s	Cp				
			1.12 s	CH <sub>3</sub> <i>t</i> -Bu				
<b>2</b> [Ru(Cp)(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	2121 s	ν <sub>CN</sub>	7.45-6.88 m	Ph	A	46.47 s		
			4.64 s	Cp				
			1.36 s	CH <sub>3</sub> <i>t</i> -Bu				
<b>3</b> RuCl(Cp)(PPh <sub>3</sub> )(CO)	1958 s	ν <sub>CO</sub>	7.55-7.15 m	Ph	A	50.22 s		
			4.90 s	Cp				
<b>4a</b> RuCl(Tp)(PPh <sub>3</sub> )(CO)	1963 s	ν <sub>CO</sub>	7.87-5.74 m	Ph + Tp	A	41.26 s		
<b>4b</b> RuCl(Tp)(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC)		ν <sub>CN</sub>		Ph + Tp	A			
				CH <sub>3</sub> <i>t</i> -Bu				
<b>5</b> [Ru(Cp){Ph( <i>p</i> -tolil)CN <sub>2</sub> }(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	1955 m	ν <sub>N<sub>2</sub></sub>	7.45-6.82 m	Ph	A	39.68 s		
			4.63 s	Cp				
			2.42 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil				
<b>6a</b> [Ru(Cp)(Ph <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC)]BPh <sub>4</sub>	2133 s	ν <sub>CN</sub>	7.48-6.87 m	Ph	A	51.41 s		
			1900 m	ν <sub>N<sub>2</sub></sub>			5.04 s	Cp
							1.16 s	CH <sub>3</sub> <i>t</i> -Bu

<b>6b</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{Ph}(\textit{p}\text{-tolil})\text{CN}_2\}(\text{PPh}_3)(\textit{t}\text{-BuNC})]\text{BPh}_4$	2130 s	$\nu_{\text{CN}}$	7.45-6.87 m	Ph	A	51.51 s
		1905 s	$\nu_{\text{N}_2}$	5.03 s	Cp		
				2.40 s	$\text{CH}_3$ <i>p</i> -tolil		
				1.16 s	$\text{CH}_3$ <i>t</i> -Bu		
<b>6c</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{PPh}_3)(\textit{t}\text{-BuNC})]\text{BPh}_4$	2140 s	$\nu_{\text{CN}}$	8.20-6.87 m	Ph	A	50.23 s
		1939 s	$\nu_{\text{N}_2}$	5.15 s	Cp		
				1.17 s	$\text{CH}_3$ <i>t</i> -Bu		
<b>7</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$			7.48-6.81 m	Ph	$\text{A}_2$	41.70 s
				4.66 s	Cp		
				2.97 t	$=\text{CH}_2$		
				$J_{1\text{H}^3\text{1P}} = 3.45$			
<b>8b</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\overbrace{\text{N}=\text{NC}(\text{Ph})(\textit{p}\text{-tolil})\text{CH}_2\text{CH}_2}^{\text{---}}\}(\text{PPh}_3)(\textit{t}\text{-BuNC})]\text{BPh}_4$	2123 s	$\nu_{\text{CN}}$	7.50-6.86 m	Ph	A	51.88 s
				4.74 s	Cp		51.69 s
				4.72 s			
				4.19 m	$\text{CH}_2$		
				2.86 t			
				2.34 s	$\text{CH}_3$ <i>p</i> -tolil		
				1.29 s	$\text{CH}_3$ <i>t</i> -Bu		
<b>9</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{N}=\text{N}=\text{NC}(\text{H})\text{COOEt}\}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$			7.55-6.87 m	Ph	AB	$\delta_{\text{A}}$ 138.80



	BPh <sub>4</sub>			5.13 s	Cp		δ <sub>B</sub> 43.00
				4.76 s			J <sub>AB</sub> = 58.3
				4.17 q	CH <sub>2</sub> COOEt		
				4.29 m			
				4.18 m			
				3.60 m	CH		
				3.33 m			
				3.52 d	POMe		
				1.38 t	CH <sub>3</sub> COOEt		
				1.29 t			
<b>10b</b>	[Ru(Cp){η <sup>1</sup> -N=NC(Ph)( <i>p</i> -tolil)CH <sub>2</sub> C(H)(CN)}- (PPh <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	2212 w	ν <sub>CN</sub>	7.50-6.60 m	Ph	AB	δ <sub>A</sub> 144.08
				4.74 s	Cp		δ <sub>B</sub> 47.88
				4.72 s			J <sub>AB</sub> = 69.3
				3.55 m	CH=CH <sub>2</sub>	AB	δ <sub>A</sub> 143.79
				3.40 d	POMe		δ <sub>B</sub> 47.80
				3.39 d			J <sub>AB</sub> = 70.5
				2.37 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil		
				2.34 s			
<b>10c</b>	[Ru(Cp){η <sup>1</sup> -N=NC(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> )CH <sub>2</sub> C(H)(CN)}(PPh <sub>3</sub> )-	2207 w	ν <sub>CN</sub>	8.00-6.17 m	Ph + FLR	AB	δ <sub>A</sub> 146.87



4.99 s

Cp

 $\delta_B$  44.97

3.32 d

POMe

 $J_{AB} = 69.2$ 

1.8-2.5

CH=CH<sub>2</sub>

---

<b>11b</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CN})\}\text{-}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]\text{BPh}_4$	2213 w	$\nu_{\text{CN}}$	7.50-6.85 m	Ph	AB	$\delta_A$ 138.42
				4.70 s	Cp		$\delta_B$ 48.14
				4.69 s			$J_{AB} = 69.3$
				ABC spin system	CH <sub>2</sub> =CH	AB	$\delta_A$ 138.23
				$\delta_A$ 3.52			$\delta_B$ 48.06
				$\delta_B$ 3.53			$J_{AB} = 69.3$
				$\delta_C$ 3.34			
				$J_{AB} = -12.2$			
				$J_{AC} = 15.0$			
				$J_{BC} = 22.8$			
				ABC spin system			
				$\delta_A$ 3.52			
$\delta_B$ 3.06							
$\delta_C$ 2.90							
$J_{AB} = 12.4$							
$J_{AC} = -15.9$							

$$J_{BC} = -16.6$$

3.88 qnt	CH <sub>2</sub> POEt	$\delta_B$ 48.06
3.79 qnt		$J_{AB} = 69.0$
2.39 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil	
2.35 s		
1.19 t	CH <sub>3</sub> POEt	
1.13 t		

<b>12b</b>	$\left[ \text{Ru}(\text{Cp})\left\{ \overset{\text{Ph}}{\text{N}=\text{NC}(\text{Ph})(\text{p-tolil})(\text{CN})\text{CHCH}(\text{CN})} \right\} \right] \text{P}(\text{PPh}_3)_3 \text{BPh}_4$	2213 s	$\nu_{\text{CN}}$	7.52-6.87 m	Ph	AB	$\delta_A$ 147.41
				4.78 s	Cp		$\delta_B$ 5.24
				3.47 d	POMe		$J_{AB} = 64.4$
				2.40 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil		
<b>13</b>	$\left[ \text{Ru}(\text{Cp})\left\{ \eta^2\text{-CHC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H}) \right\} \right] \text{P}(\text{PPh}_3)_3 \text{BPh}_4$	1826 s	$\nu_{\text{CO}}$	7.65-6.87 m	Ph	AB	$\delta_A$ 133.1
		1763 s		5.01 s	Cp		$\delta_B$ 41.98
					ABXY spin system		$J_{AB} = 55.0$
				$\delta_X$ 4.23	CH		
				$\delta_Y$ 4.02	CH		
				$J_{AX} = 15.5$			
				$J_{AY} = 13.3$			
		$J_{BX} = 0.55$					
		$J_{BY} = 0.9$					

				$J_{XY} = 4.47$			
				3.58 d		POMe	
<b>14</b>	[Ru( $\eta^2$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ){ $\eta^2$ -MeCOOC(H)=C(H)COOMe}- (PPh <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	1746 s	$\nu_{CO}$	7.55-6.87 m	Ph	AB	$\delta_A$ 138.4
		1722 s		5.12 s	Cp		$\delta_B$ 42.70
				3.77 s	COOMe		$J_{AB} = 58.9$
				3.72 s			
				ABXY spin system			
				$\delta_X$ 3.62	CH		
				$\delta_Y$ 3.32	CH		
				$J_{AX} = 16.6$			
				$J_{AY} = 12.6$			
				$J_{BX} = 0.8$			
				$J_{BY} = 0.45$			
				$J_{XY} = 9.45$			
				3.51 d		POMe	
<b>15b</b>	[Ru(Cp){ $\eta^1$ -N=NC(Ph)( <i>p</i> -tolil)C(COOMe)=CH}- (PPh <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	1729 s	$\nu_{CO}$	7.18-6.87 m	Ph	AB	$\delta_A$ 145.15
				6.6 dd	=CH		$\delta_B$ 47.10
				4.82 s	Cp		$J_{AB} = 68.0$
				4.81 s			
				3.73 s	COOMe		

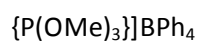
				3.72 s			
				3.38 d		POMe	
				2.37 s		CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil	
				2.33 s			
<b>16b</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(\textit{p}\text{-tolil})\text{C}(\text{COOEt})=\text{CH}\}\text{-}(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$	1721 s	$\nu_{\text{CO}}$	7.62-6.60 m	Ph	AB	$\delta_{\text{A}}$ 145.32
				6.6 dd	=CH		$\delta_{\text{B}}$ 47.10
				4.82 s	Cp		$J_{\text{AB}} = 68.0$
				4.43 s			
				4.27 dq	CH <sub>2</sub> COOEt		
				3.40 d	POMe		
				2.37 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil		
				2.33 s			
				1.19 dt	CH <sub>3</sub> COOEt		
<b>16c</b>	$[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{C}(\text{COOEt})=\text{CH}\}(\text{PPh}_3)\text{-}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$	1715 s	$\nu_{\text{CO}}$	9.45-6.86 m	Ph + FLR	AB	$\delta_{\text{A}}$ 145.43
				6.26 t	=CH		$\delta_{\text{B}}$ 47.20
				4.86 s	Cp		$J_{\text{AB}} = 68.0$
				3.92 q	CH <sub>2</sub> COOEt		
				3.49 d	POMe		
				0.93 t	CH <sub>3</sub> COOEt		

<b>17</b>	[Ru(Cp)( $\eta^1$ -NH=CPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	3250 m	$\nu_{\text{NH}}$	9.52 s br	NH	AB	$\delta_{\text{A}}$ 148.29
				7.65-6.69 m	Ph		$\delta_{\text{B}}$ 54.27
				4.27 s	Cp		$J_{\text{AB}} = 68.0$
				3.50 d	POMe		
<b>18</b>	$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{[Ru(Cp)\{N=NC(Ph)(}p\text{-tolil)NC(O)N(Ph)C(O)N}\} \\ \text{(PPh}_3\text{)\{P(OMe)}_3\text{]\}BPh}_4 \end{array}$	1697 s br	$\nu_{\text{CO}}$	7.80-7.10 m	Ph	AB	$\delta_{\text{A}}$ 153.95
				4.82 s	Cp		$\delta_{\text{B}}$ 55.1
				3.53 d	POMe		$J_{\text{AB}} = 70.5$
				2.48 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil		

<sup>a</sup> In pastiglie di KBr. <sup>b</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25 °C. <sup>c</sup> Si attribuisce segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dell'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> all'85%.

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

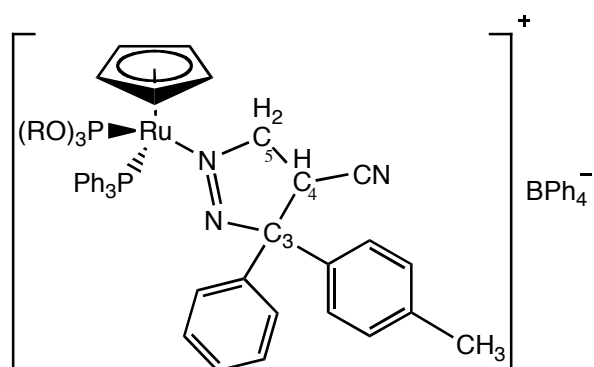
composto <sup>a</sup>		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ppm/Hz	assgnt
<b>6a</b>	[Ru(Cp)(Ph <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC)]BPh <sub>4</sub>	165-122 m	Ph
		86.49 s	Cp
		85.98 s	C=N <sub>2</sub>
		59.22 s	C-Me <sub>3</sub>
		30.46 s	CH <sub>3</sub> <i>t</i> -Bu
<b>6b</b>	[Ru(Cp){Ph( <i>p</i> -tolil)CN <sub>2</sub> }(PPh <sub>3</sub> )( <i>t</i> -BuNC)]BPh <sub>4</sub>	165-122 m	Ph
		86.43 s	Cp
		59.2 s	C-(Me <sub>3</sub> )
		30.48 s	CH <sub>3</sub> <i>t</i> -Bu
		21.33 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil
<b>7</b>	[Ru(Cp)(η <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]BPh <sub>4</sub>	165-122 m	Ph
		88.07 s	Cp
		43.59 s	=CH <sub>2</sub>
<b>9</b>	[Ru(Cp){N=N=NC(H)COOEt}(PPh <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	172.74 s	CO
		172.73 s	
		165-122 m	Ph
		92.03 s	Cp
		78.88 s	
		62.50 s	CH <sub>2</sub> COOEt
		61.82 s	
		55.92 s	POMe
		55.77 s	
		47.06 s br	CH
14.80 s	CH <sub>3</sub> COOEt		
14.41 s			
<b>10b</b>	[Ru(Cp){η <sup>1</sup> -N=NC(Ph)( <i>p</i> -tolil)CH <sub>2</sub> C(H)(CN)}(PPh <sub>3</sub> )-	165-122 m	Ph



83.67 s

Cp

83.33 s



76.37

C3

76.22

54.4 d

POMe

47.95 s

C5

47.89 s

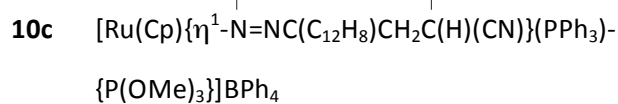
46.2 s

C4

21.14 s

CH<sub>3</sub> *p*-tolil

21.10 s



165-122 m

Ph

83.01 d

Cp

74.61

C3

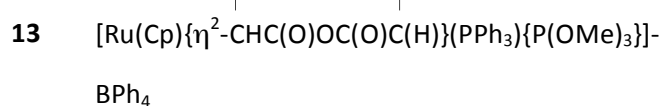
53.5 d

POMe

36.99 d

CH<sub>2</sub>

16.47 d

CH=CH<sub>2</sub>

171.69 s

CO

165-122 m

Ph

94.8 s

Cp

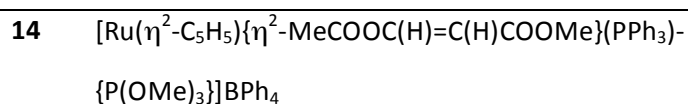
56.25 s

POMe

45.97 d

=CH

43.06 d



173.21 s

CO

170.61 s

165-122 m

Ph

95.15 s

Cp

55.87 d

POMe

53.32 s

CH<sub>3</sub> COOMe

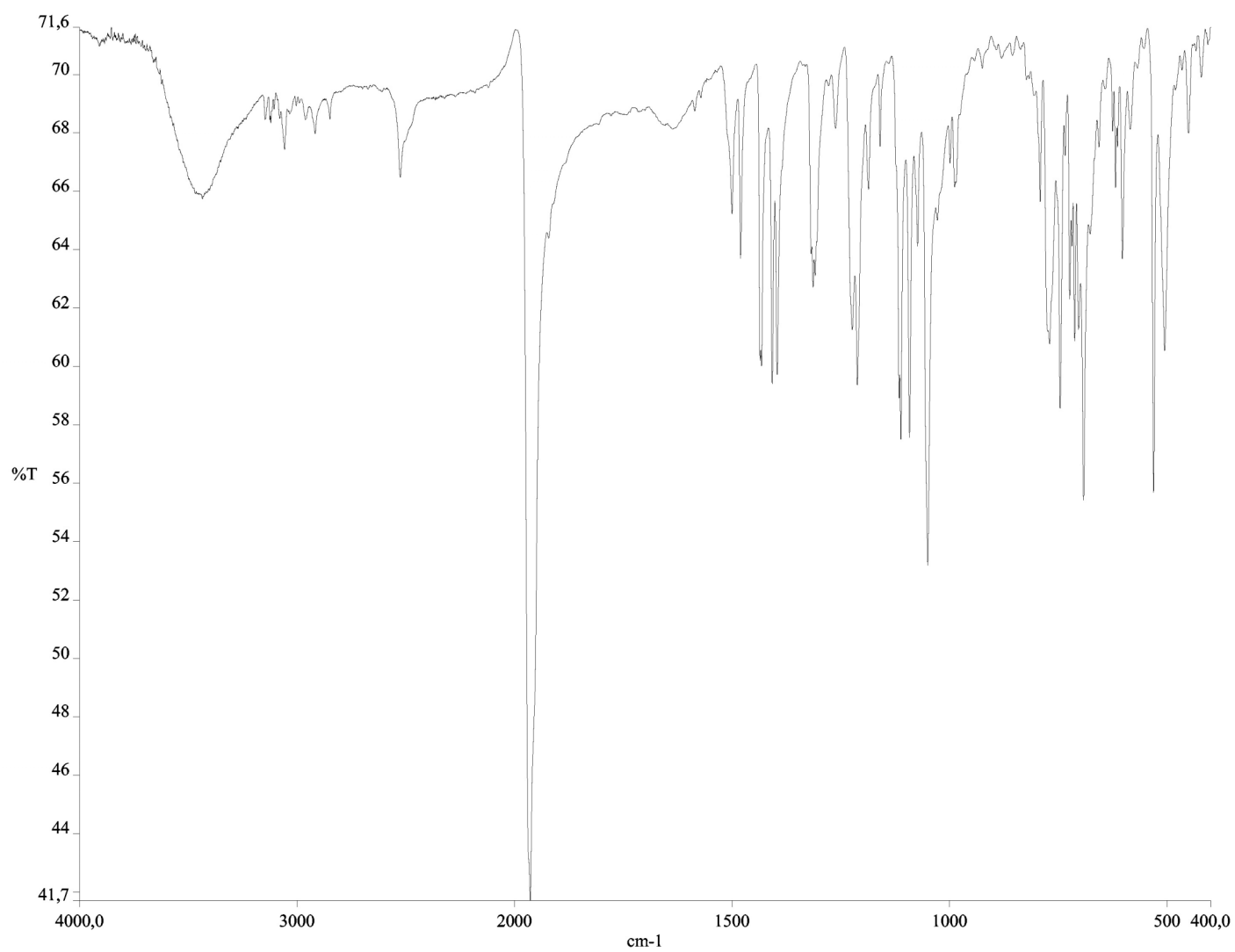
52.62 s



		46.74 s	=CH
<b>15b</b>	[Ru(Cp){ $\eta^1$ -N=NC(Ph)( <i>p</i> -tolil)C(COOMe)=CH}- (PPh <sub>3</sub> ){P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	164-121 m	Ph
		84.77 s	Cp
		52.49 d	POMe
		52.28 s	CH <sub>3</sub> COOMe
		20.46 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil
		16.01 s	C=OOMe
<b>16b</b>	[Ru(Cp){ $\eta^1$ -N=NC(Ph)( <i>p</i> -tolil)C(COOEt)=CH}(PPh <sub>3</sub> )- {P(OMe) <sub>3</sub> }]BPh <sub>4</sub>	165-122 m	Ph
		85.61 s s	Cp
		81.63 s	
		62.69	CH <sub>2</sub> COOEt
		53.5 d	POMe
		21.29 s	CH <sub>3</sub> <i>p</i> -tolil
		14.11 s	CH <sub>3</sub> COOEt

<sup>a</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 25 °C.

## **7. FIGURE DI APPENDICE**



*Figura 7.1: spettro IR in KBr del complesso RuCl(Tp)(PPh<sub>3</sub>)(CO) 4a*

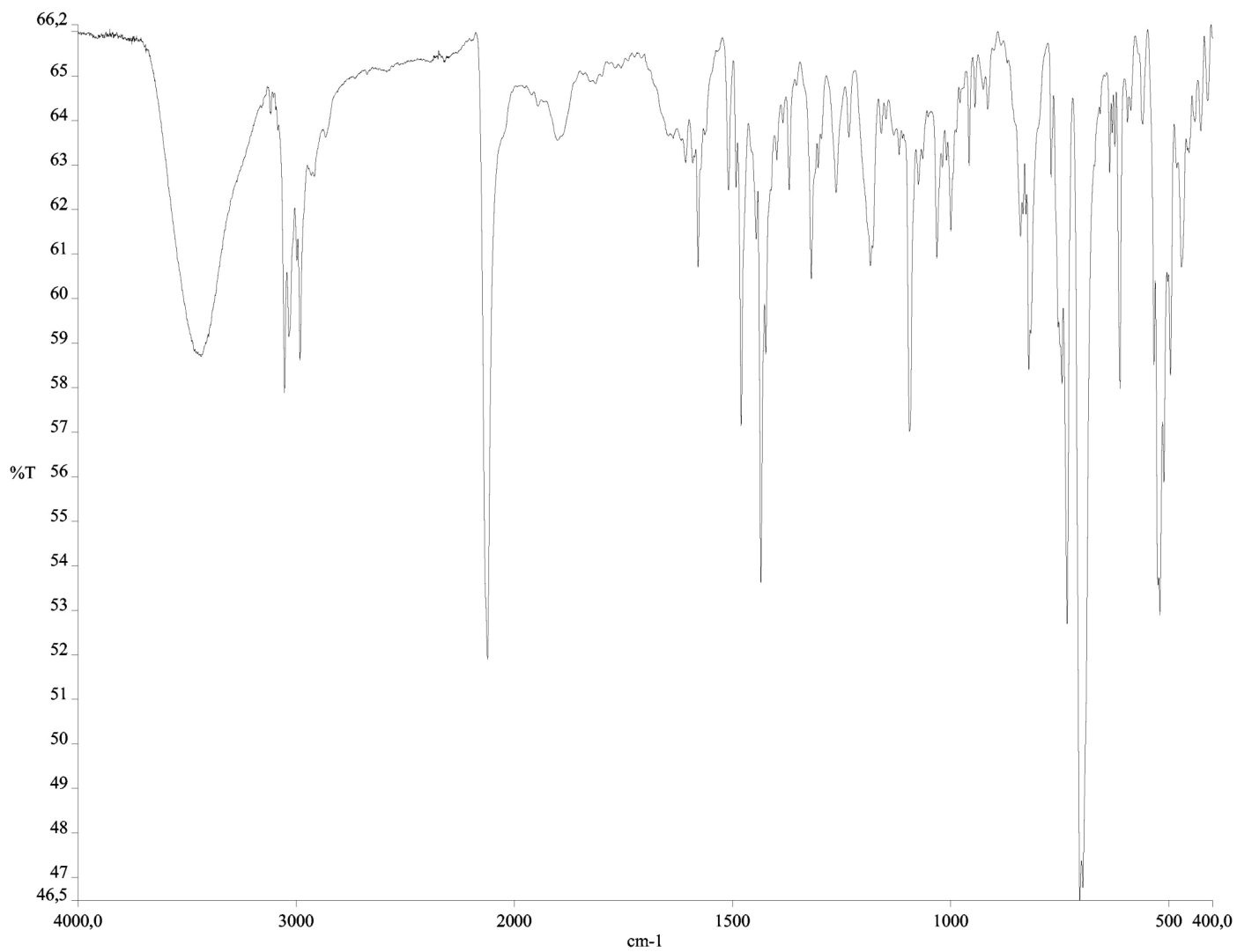


Figura 7.2: Spettro IR in KBr del complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{Ph}(p\text{-tolil})\text{CN}_2\}(\text{PPh}_3)(t\text{-BuNC})]\text{BPh}_4$  **6b**

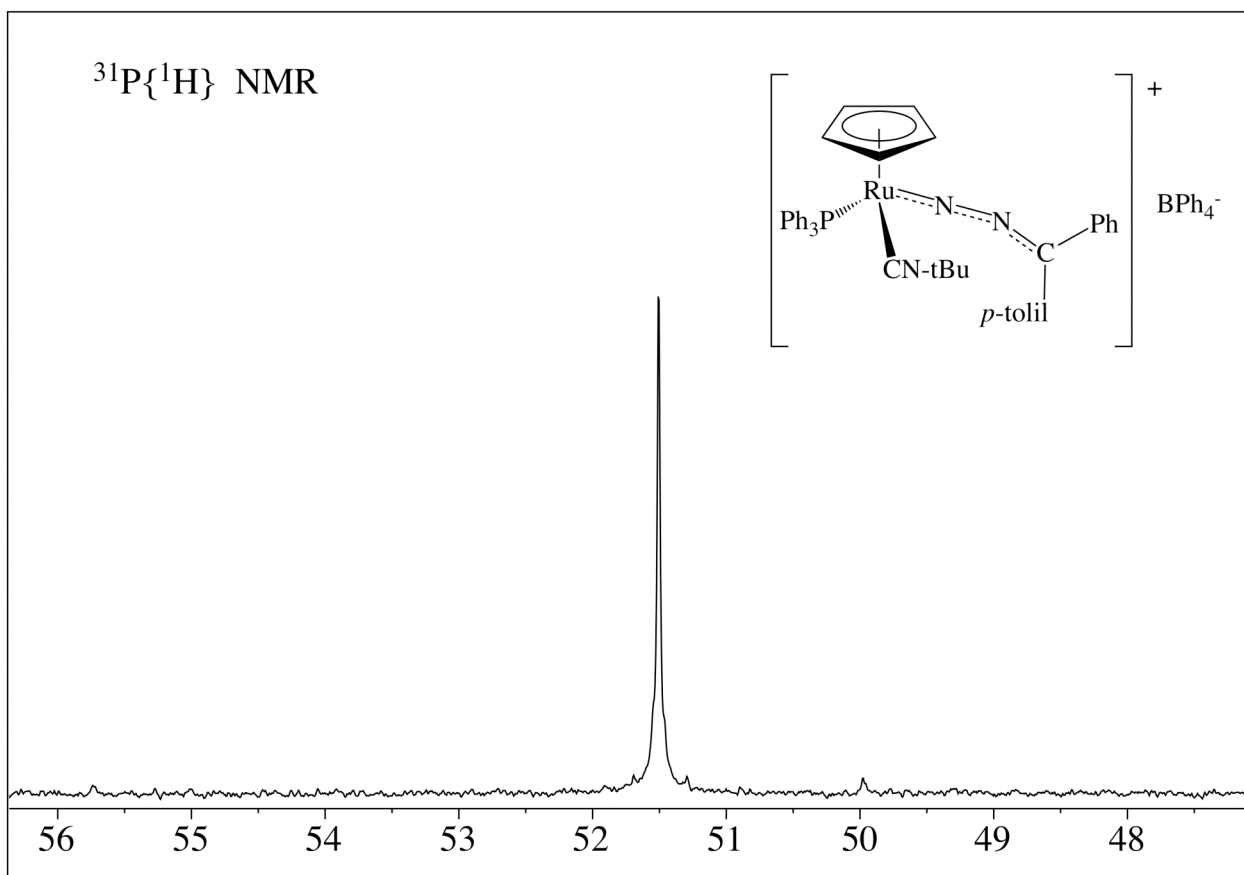
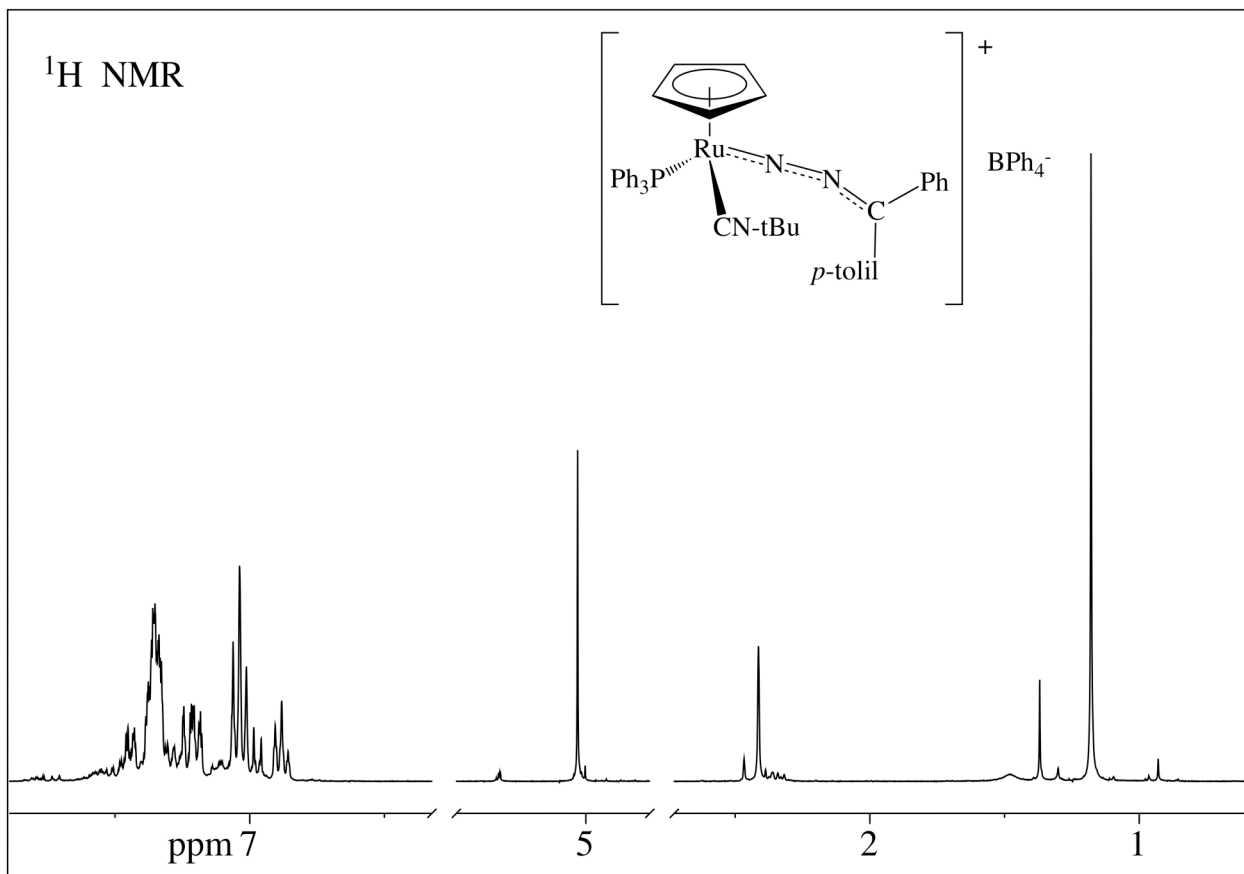
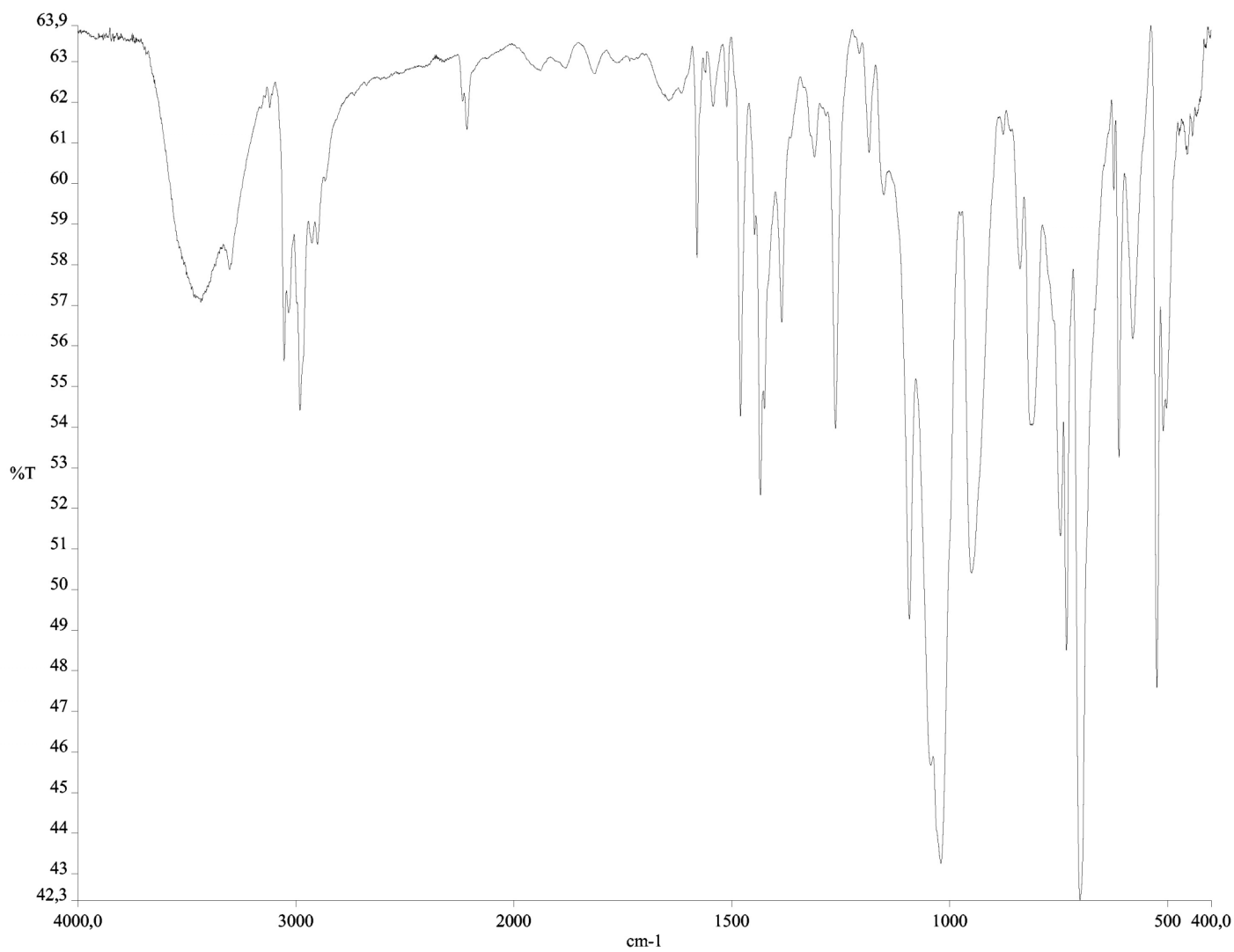
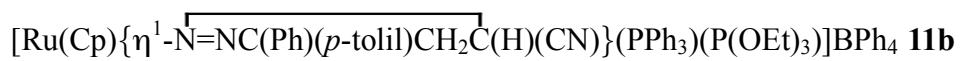


Figura 7.3: Spettro  $^1\text{H}$  NMR e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR del complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\text{Ph}(p\text{-tolil})\text{CN}_2\}(\text{PPh}_3)(t\text{-BuNC})]\text{BPh}_4$  **6b**



*Figura 7.4: Spettro IR in KBr del complesso*



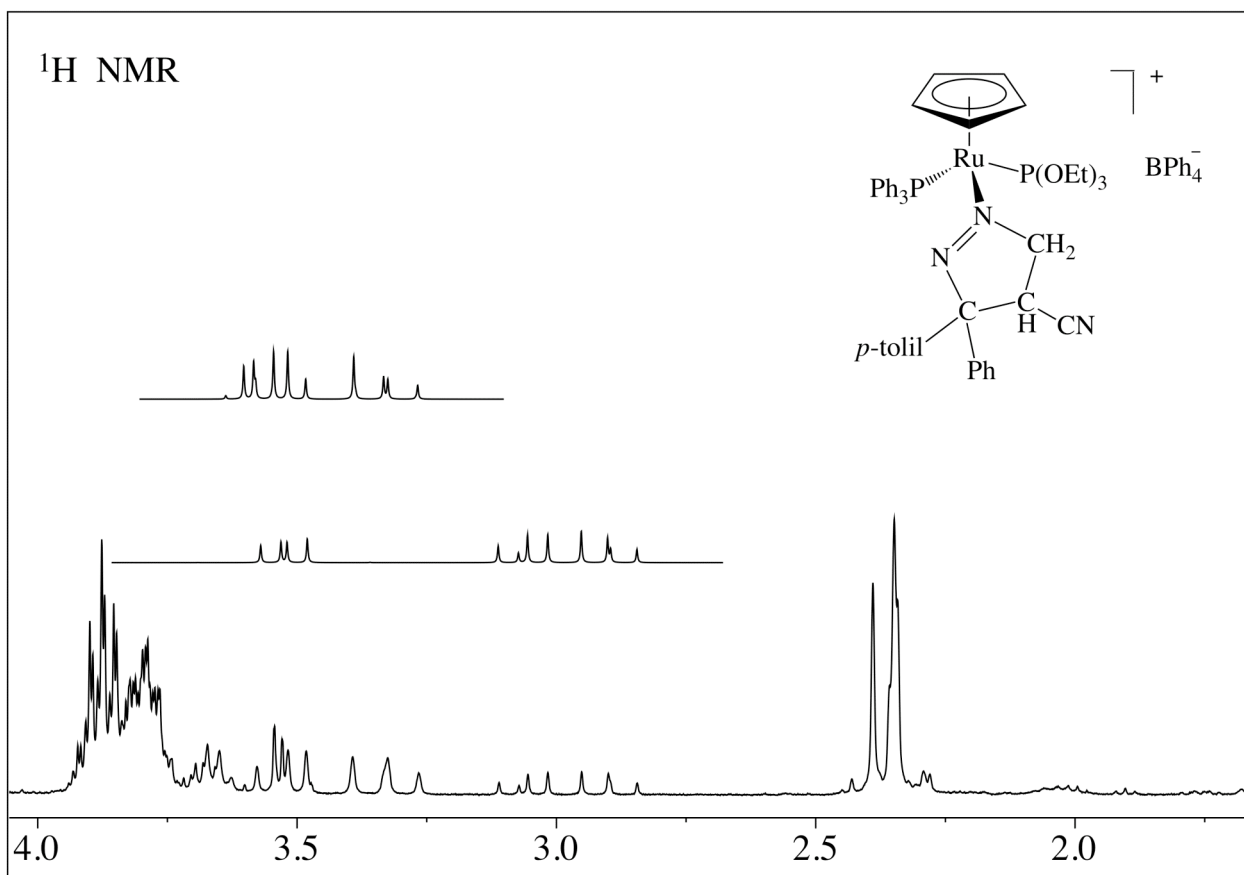
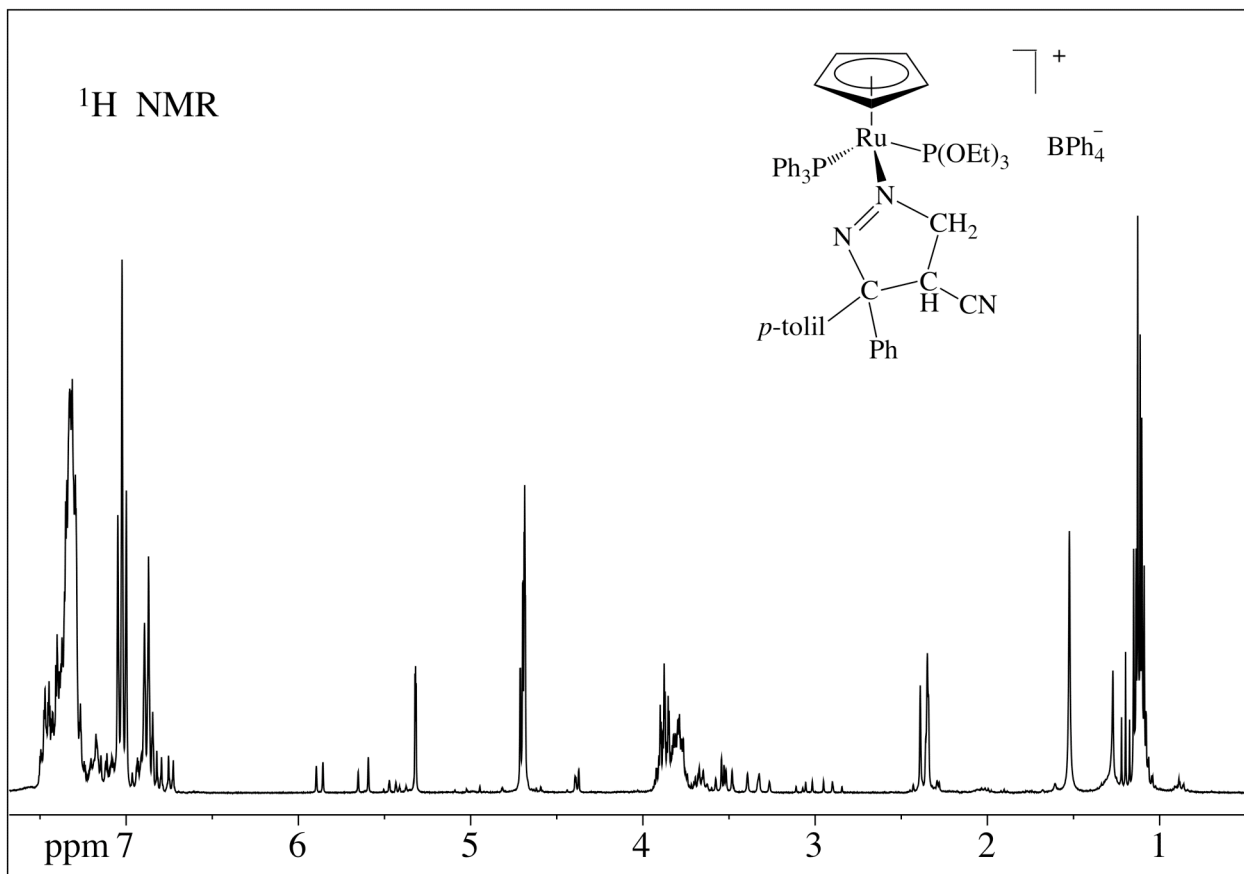


Figura 7.5: Spettro  $^1\text{H NMR}$  (sopra) e  $^1\text{H NMR}$  ingrandito con simulazione (sotto) del complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{CN})\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OEt})_3)]\text{BPh}_4$  **11b**

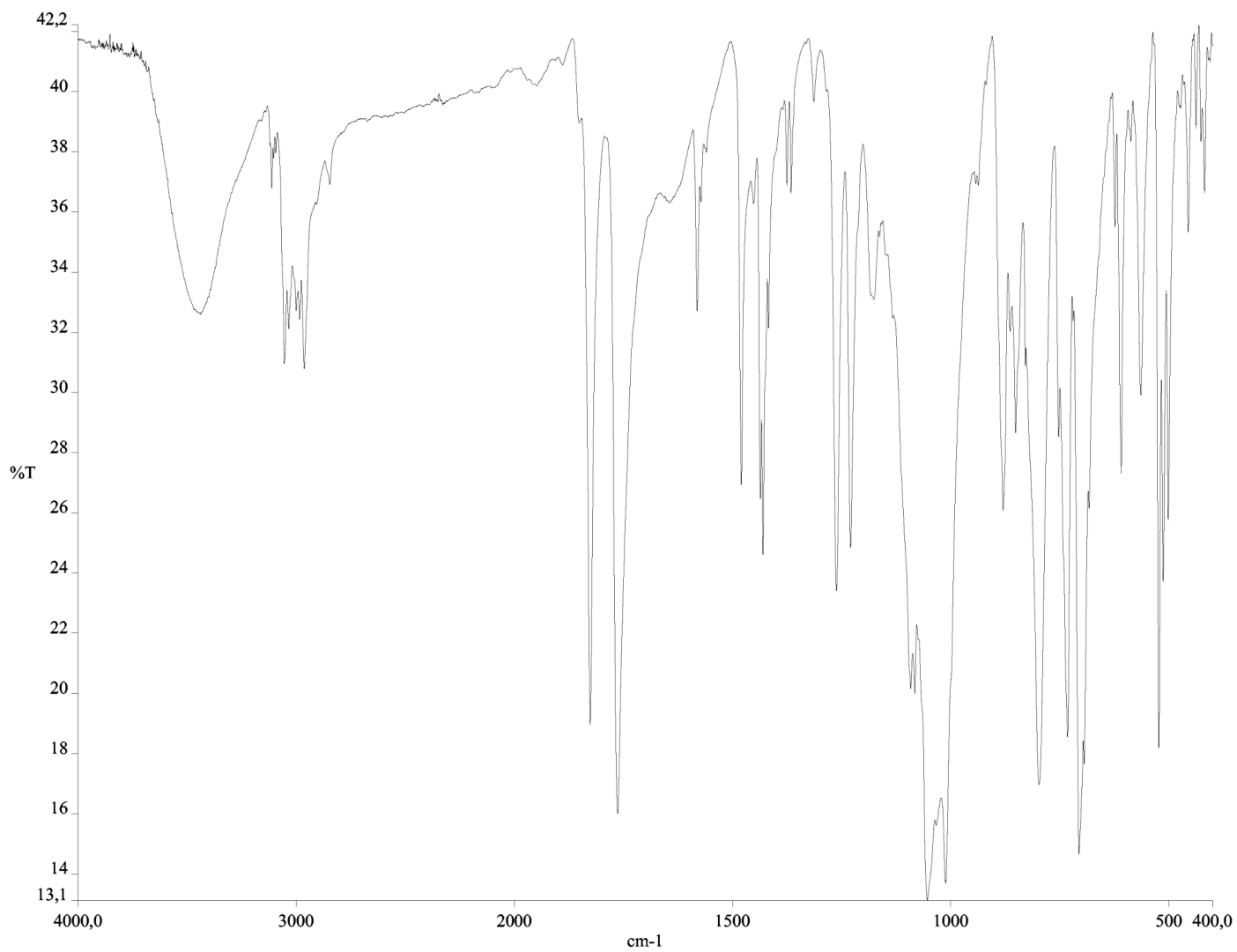


Figura 7.6: Spettro IR in KBr del complesso  
 $[\text{Ru}(\text{Cp})\eta^2\{\overline{\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCO}}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  **13**



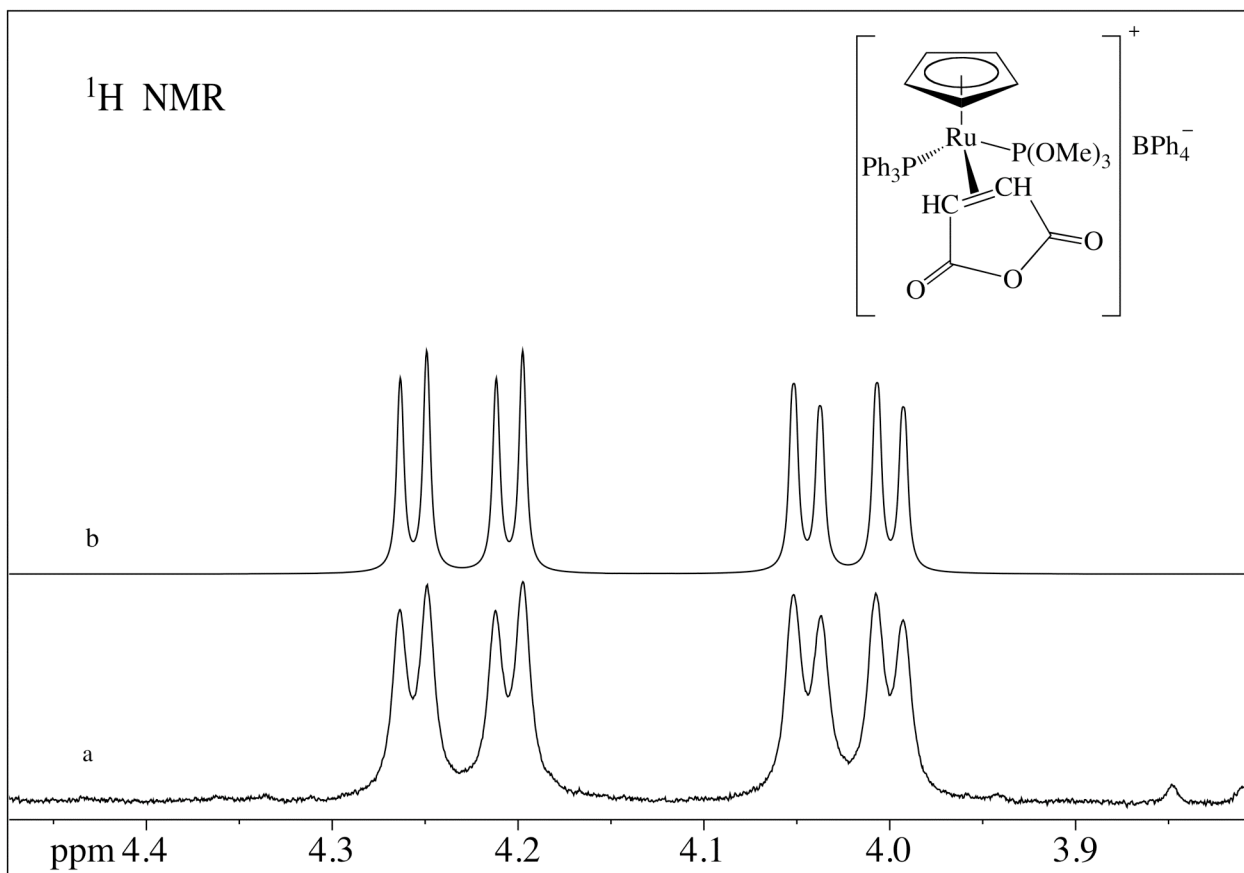
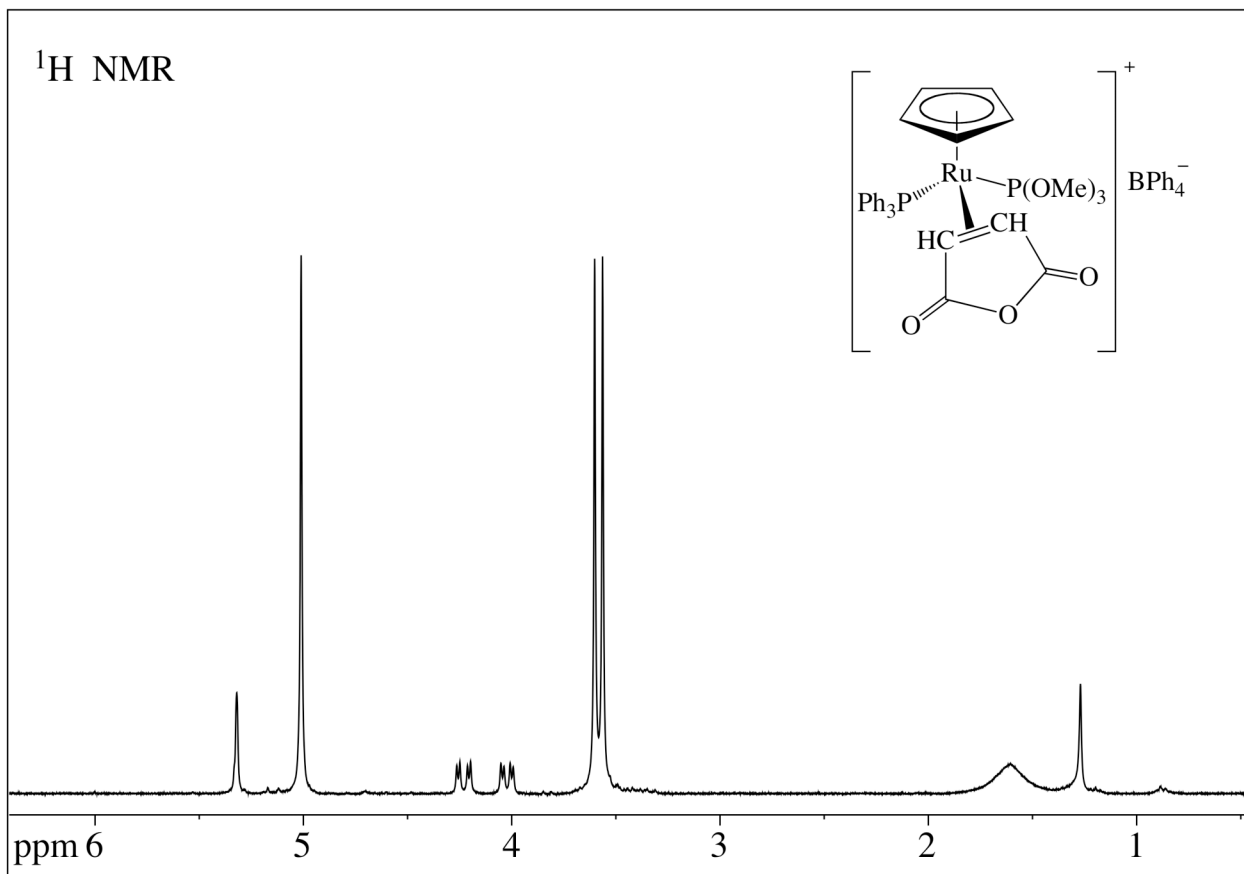


Figura 7.7: Spettro  $^1\text{H NMR}$  (sopra) e  $^1\text{H NMR}$  con simulazione (sotto) del complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})\eta^2\{\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCO}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4^-$  **13**

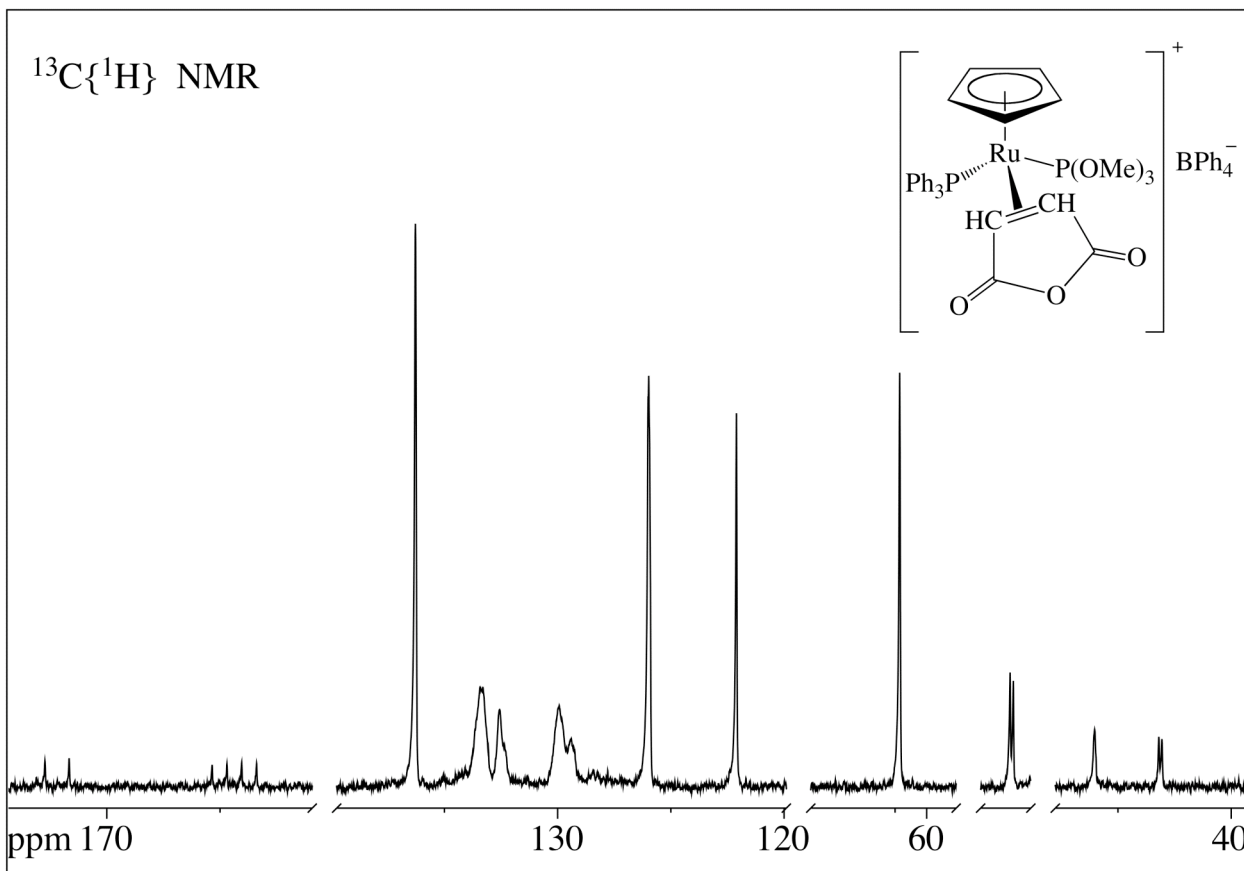
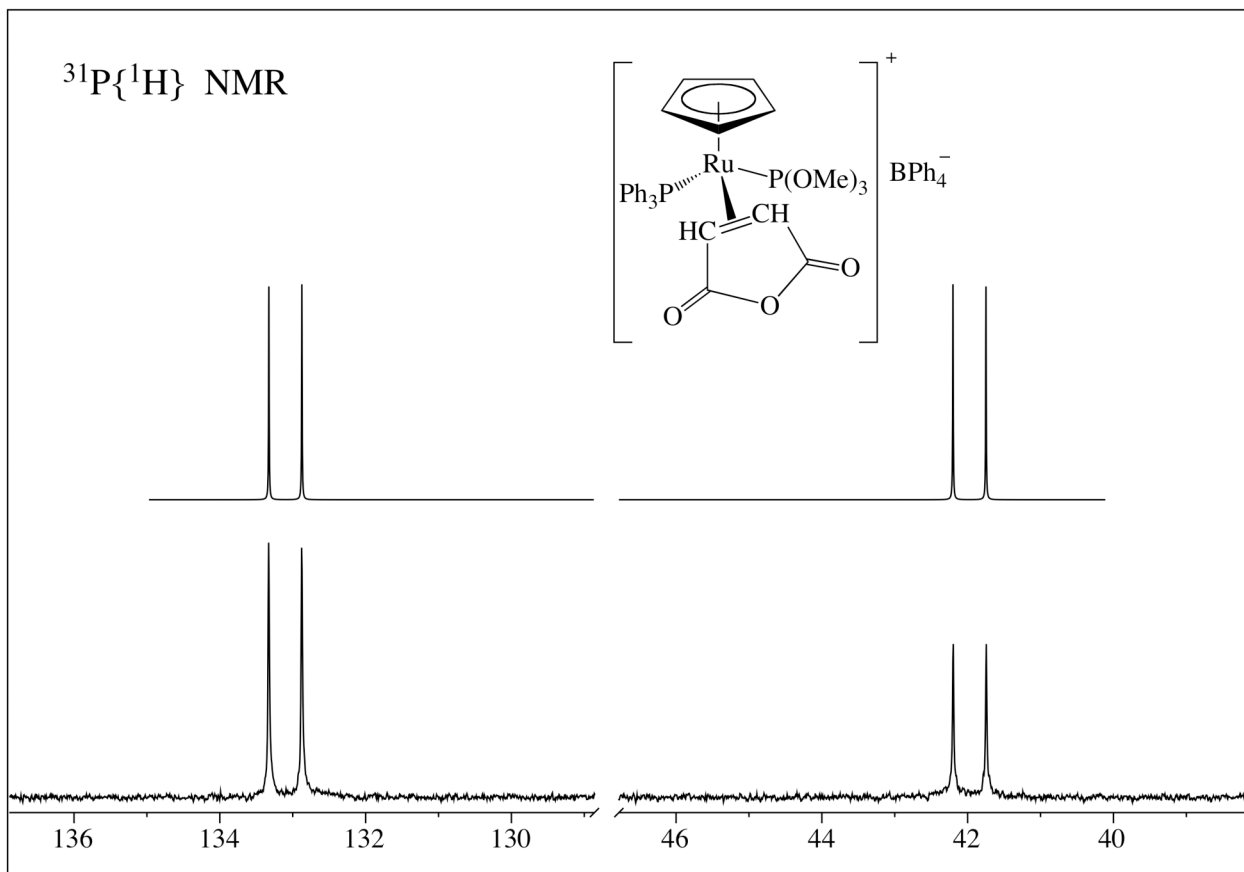


Figura 7.8: Spettro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (sopra) e  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (sotto) del complesso



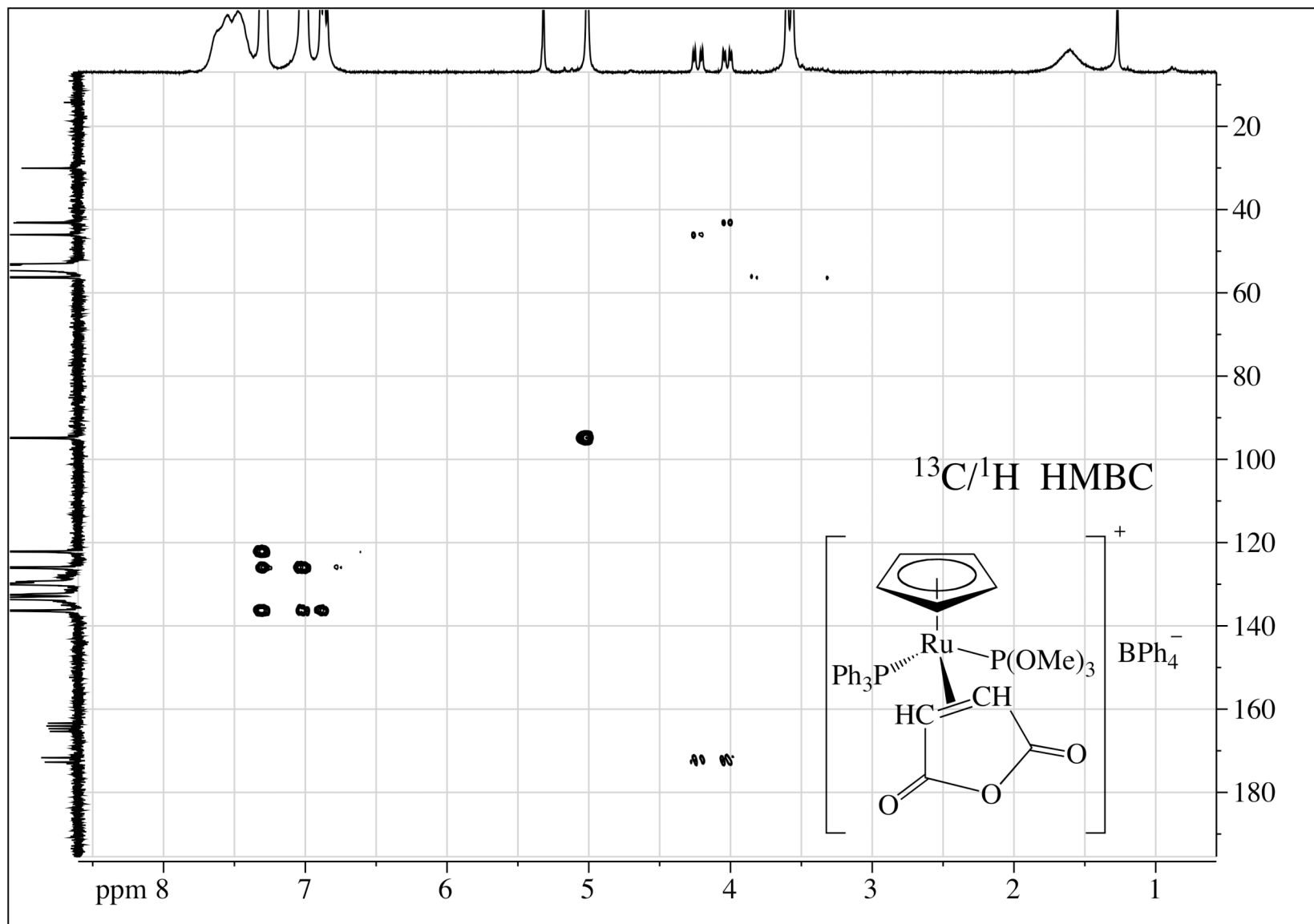


Figura 7.9: Spettro  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  HMBC NMR del complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})\eta^2\{\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})\text{OCO}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4$  **13**

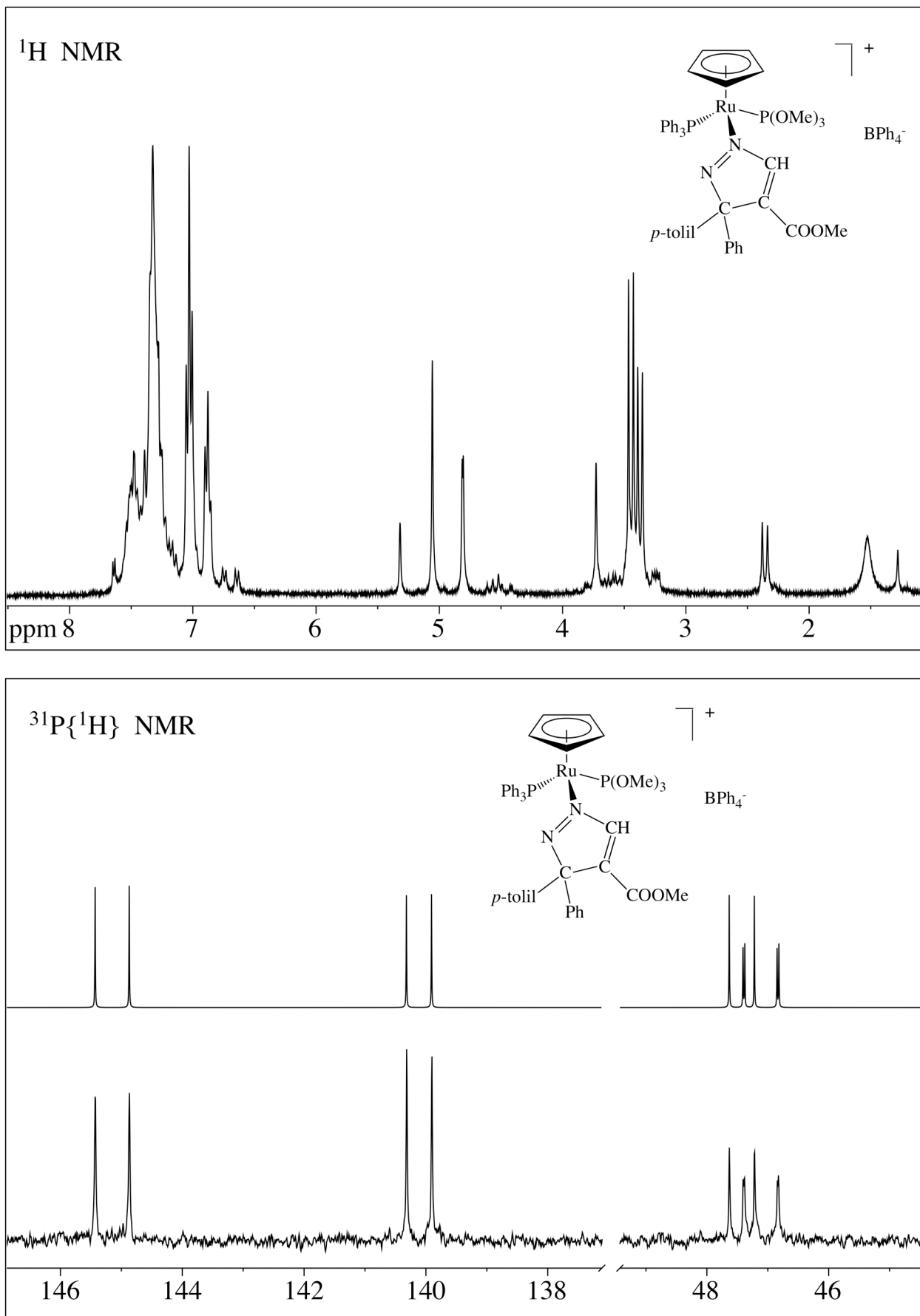


Figura 7.10: Spettro <sup>1</sup>H NMR (sopra) e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (sotto) del complesso Ru(Cp){η<sup>1</sup>-N=NC(Ph)(p-tolil)C(COOMe)=CH}(PPh<sub>3</sub>)(P(OMe)<sub>3</sub>)]BPh<sub>4</sub> **15b**

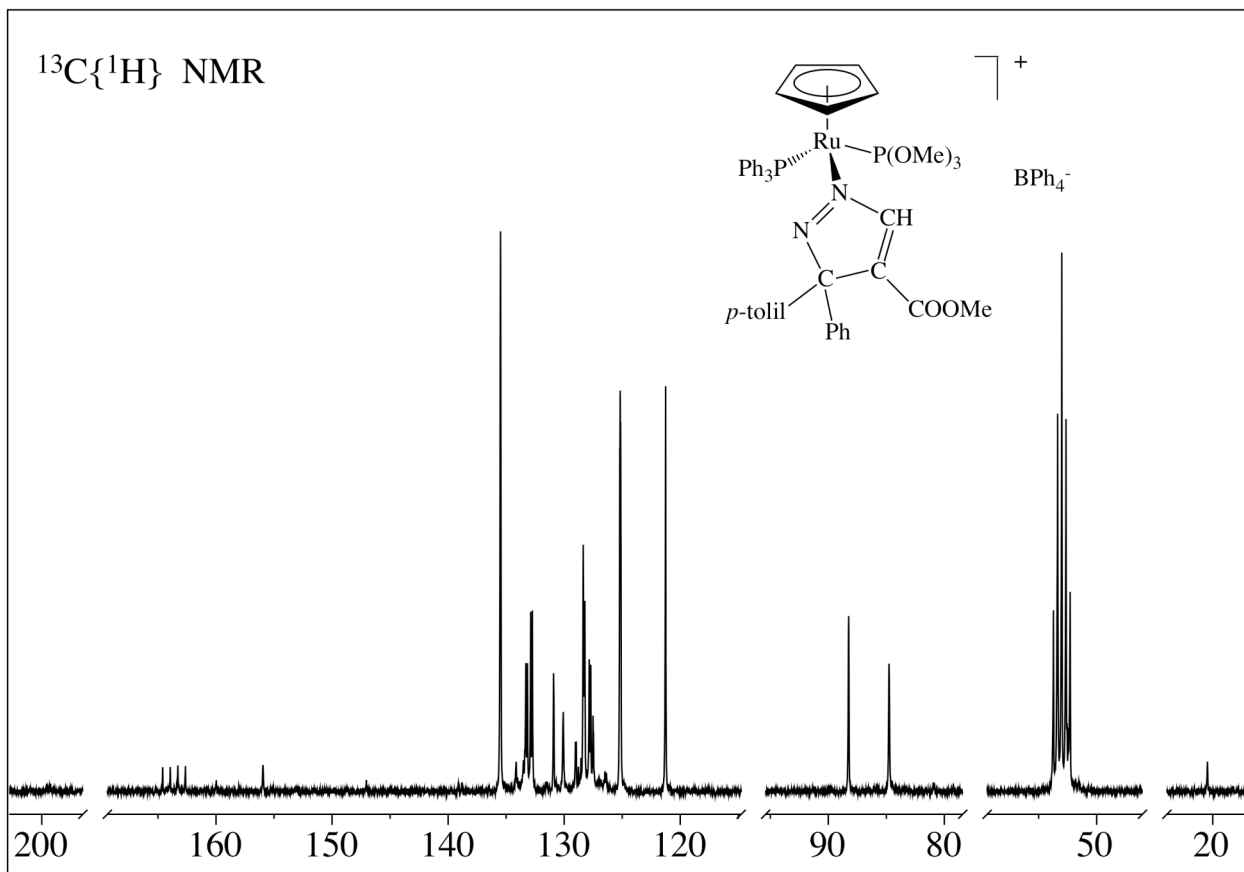


Figura 7.11: Spettro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR del complesso  
 $\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4^-$  **15b**

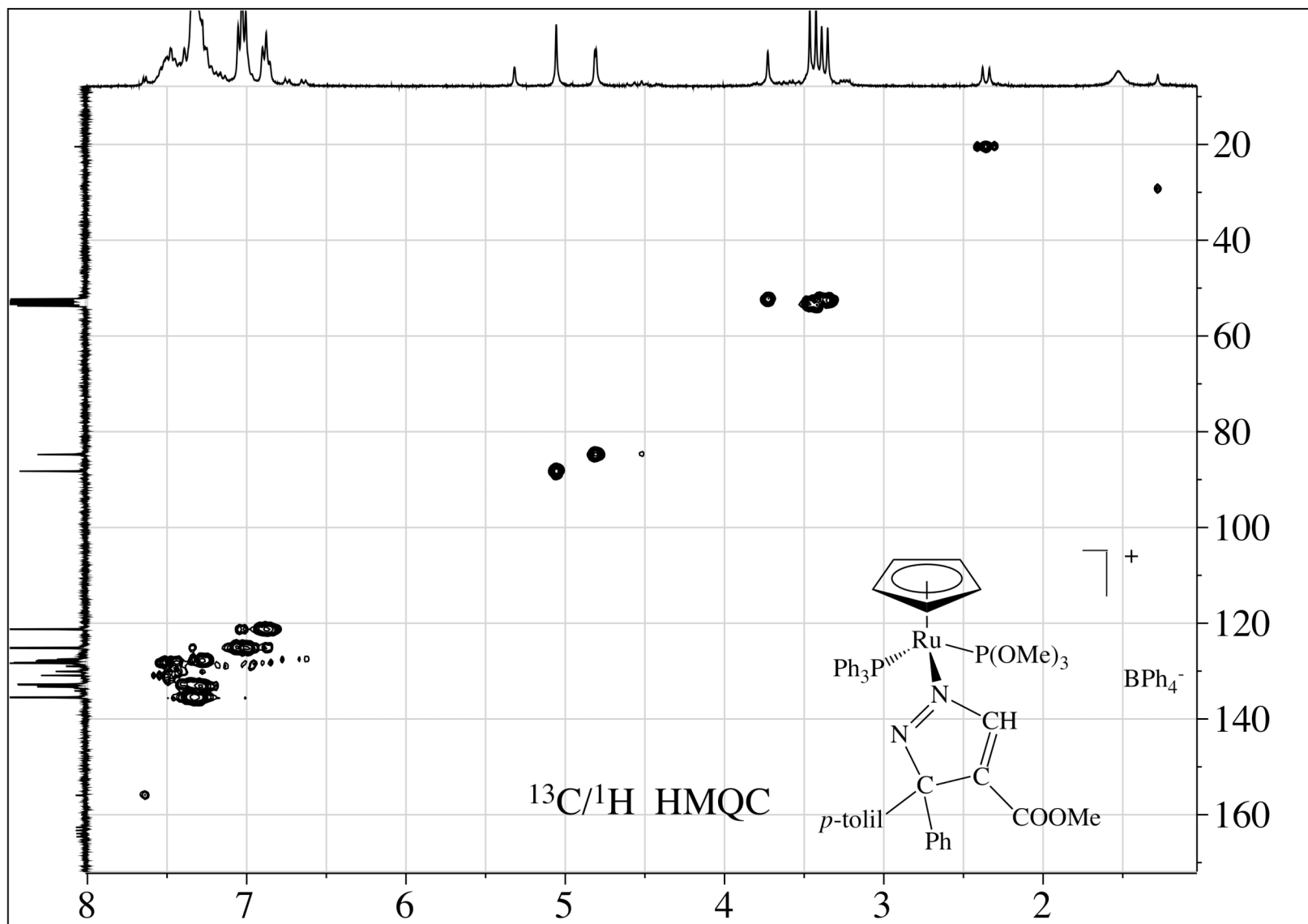
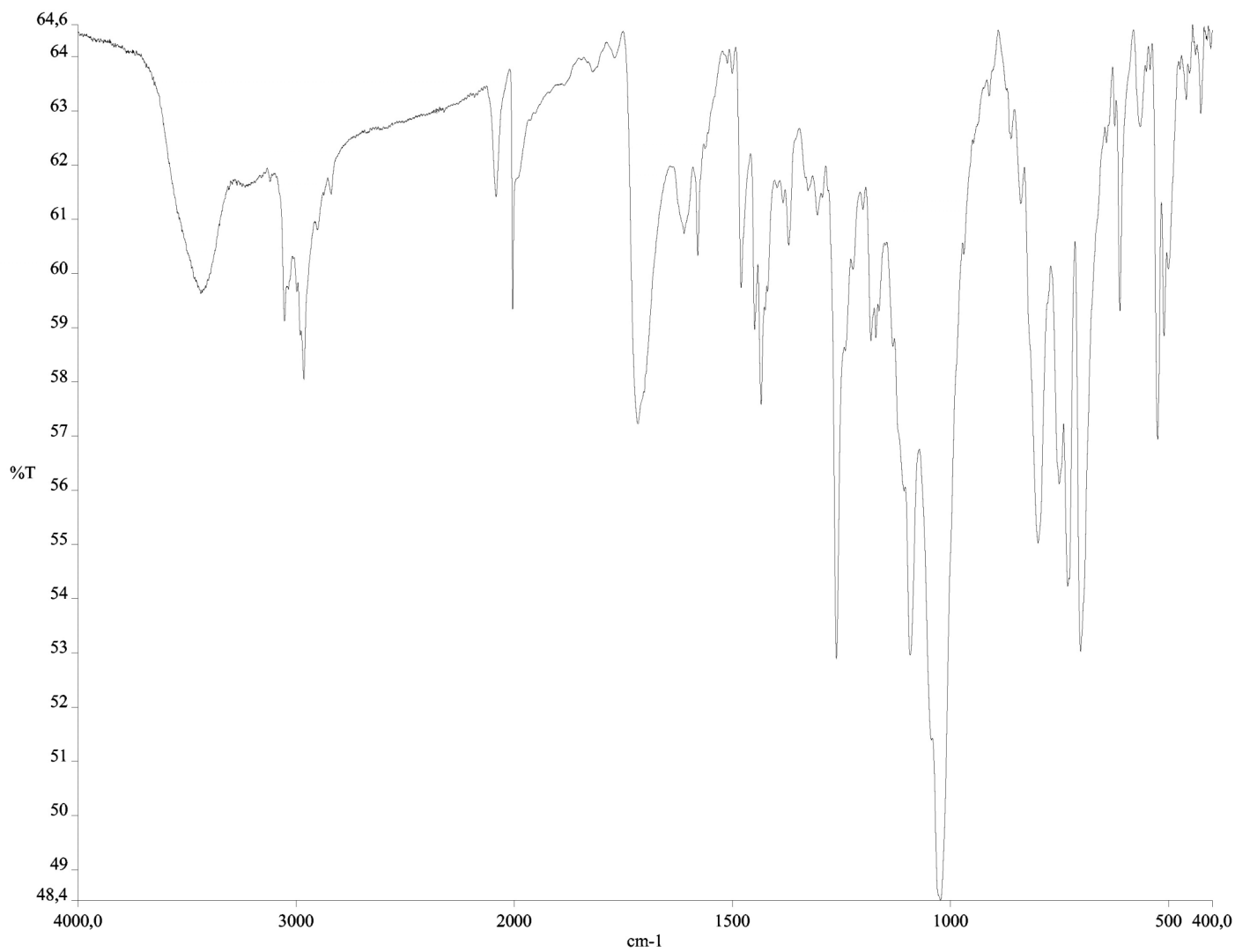
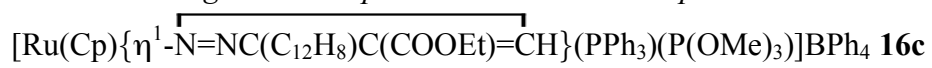


Figura 7.12: Spettro  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  HMQC NMR del complesso  $\text{Ru}(\text{Cp})\{\eta^1\text{-N}=\text{NC}(\text{Ph})(p\text{-tolil})\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}\}(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{OMe})_3)]\text{BPh}_4^-$  **15b**



*Figura 7.13: Spettro IR in KBr del complesso*



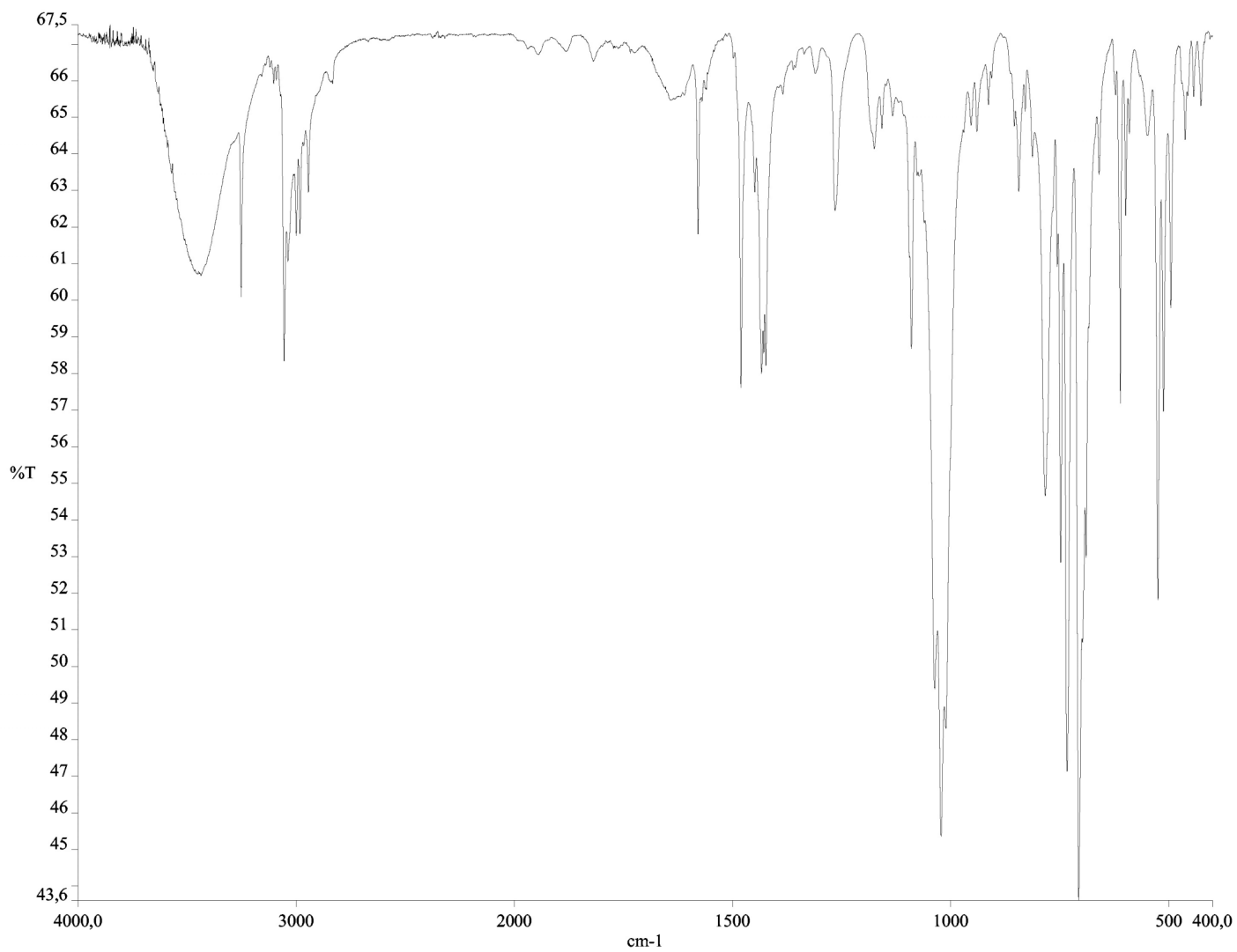


Figura 7.14: Spettro IR in KBr del complesso  $[\text{Ru}(\text{Cp})(\eta^1\text{-NH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]\text{BPh}_4$  17



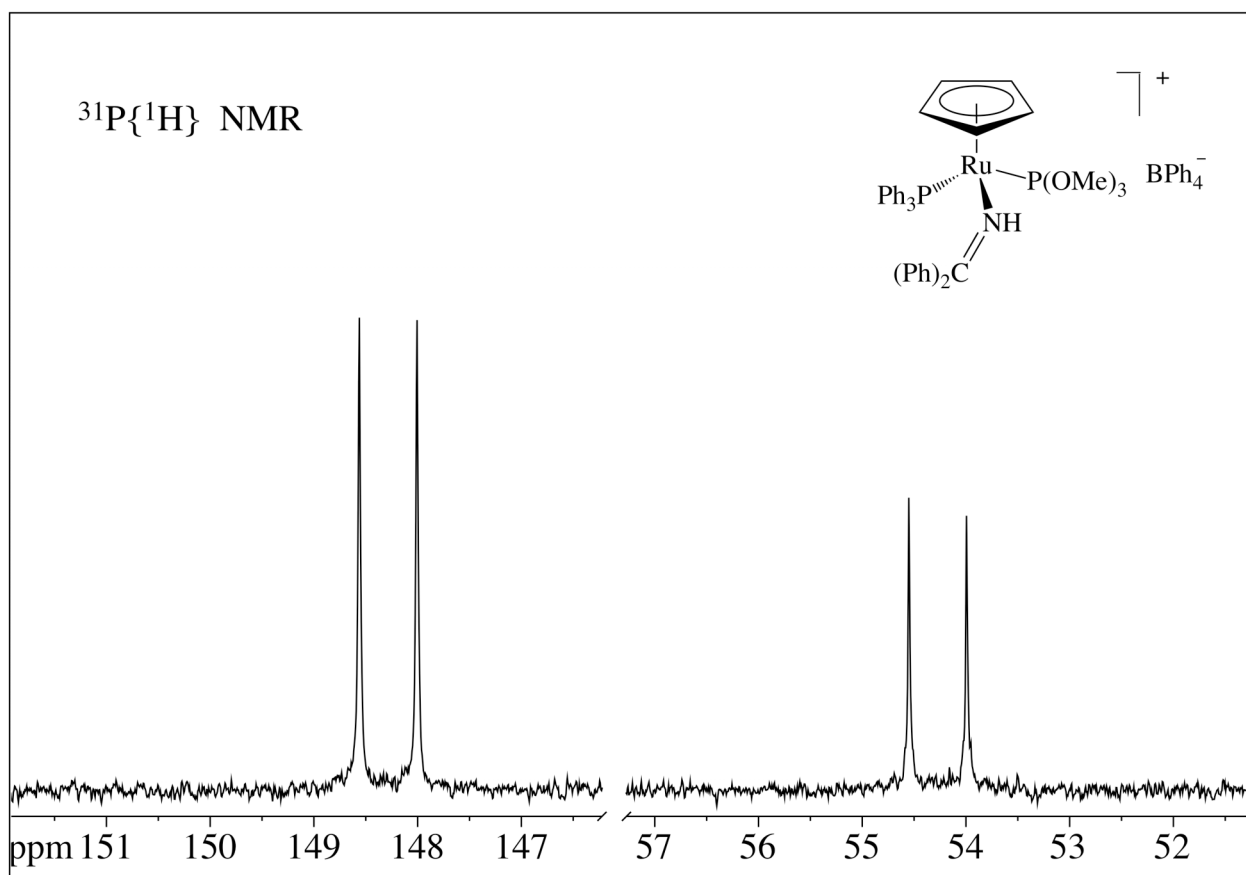
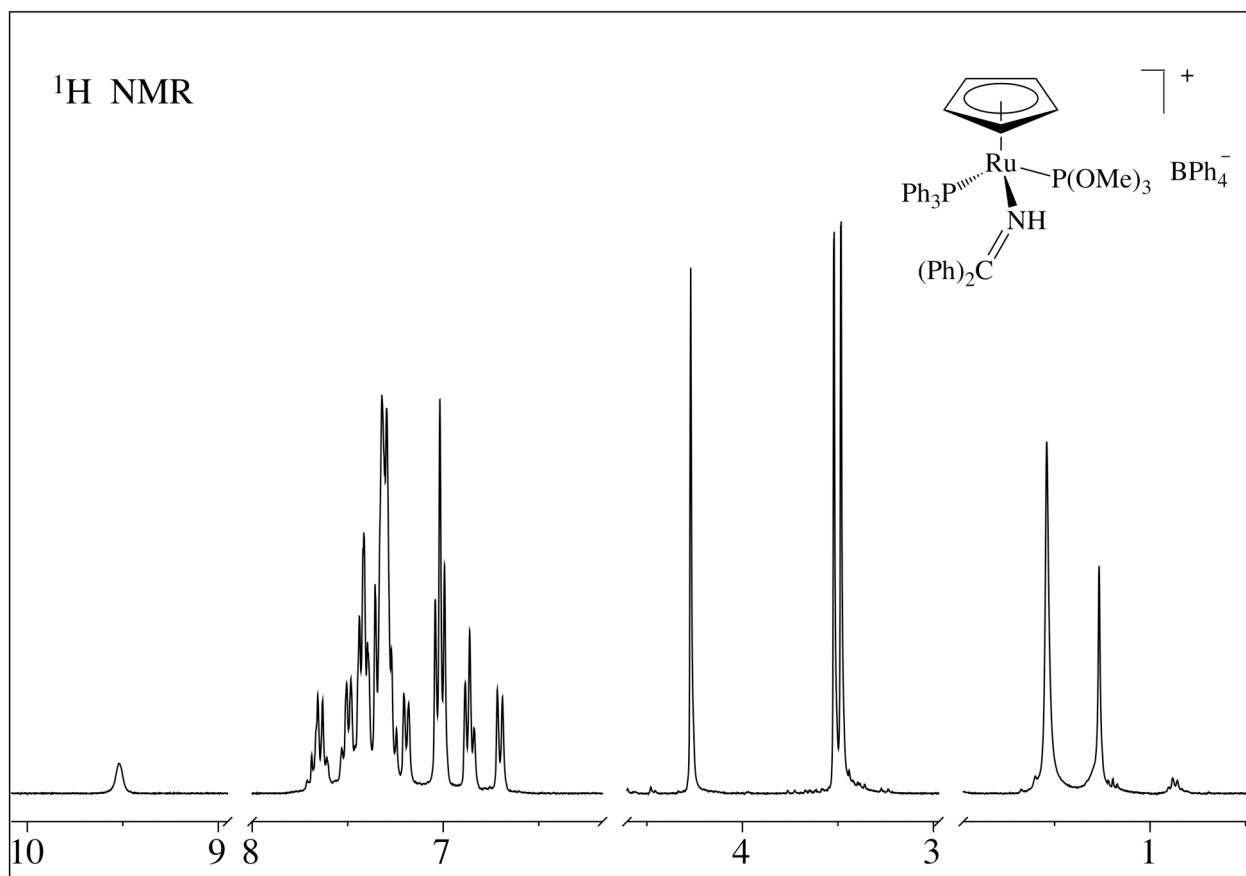


Figura 7.15: Spettro  $^1\text{H}$  NMR (sopra) e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (sotto) del complesso

