

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA



**DIPARTIMENTO DI SCIENZE MOLECOLARI E NANOSISTEMI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA**

TESI DI LAUREA

**PREPARAZIONE E REATTIVITÀ DI
“HALF-SANDWICH” COMPLESSI DI RUTENIO
CON LEGANTE INDENILICO**

Relatore: Ch.mo Prof. GABRIELE ALBERTIN

Correlatore: Ch.mo Prof. STEFANO ANTONIUTTI

Laureanda: MARIA FEDERICA SCAPINELLO

Matricola N. 808396

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

Ai miei genitori

INDICE

1 . INTRODUZIONE	pag. 2
1.1 Diazoalcani	pag. 3
1.2 Complessi π con molecole organiche insature	pag. 10
1.3 Indenil-complessi	pag. 14
1.3.1 Modi di coordinazione e studi strutturali	pag. 15
1.3.2 Alcuni esempi di complessi indenilici	pag. 17
1.4 Scopo della tesi	pag. 21
2 . PARTE SPERIMENTALE	pag. 22
2.1 Reagenti	pag. 23
2.2 Solventi	pag. 23
2.3 Strumentazione	pag. 24
2.4 Preparazione dei leganti	pag. 24
2.5 Preparazione dei complessi precursori	pag. 28
2.6 Sintesi di nuovi complessi	pag. 28
3 . RISULTATI E DISCUSSIONE	pag. 38
4 . CONCLUSIONI	pag. 55
5 . BIBLIOGRAFIA	pag. 57
6 . TABELLE	pag. 61
7 . FIGURE DI APPENDICE	pag. 72
<i>Ringraziamenti</i>	pag. 86

INTRODUZIONE

1.1 Diazoalcani

L'ultimo decennio ha visto un notevole sviluppo nella chimica dei composti contenenti diazoalcani come leganti, smentendo l'idea, mantenuta a lungo, che da un lato i composti contenenti legami metallo-diazo avrebbero dovuto essere instabili e dall'altro che i diazoalcani venissero cataliticamente decomposti in carbeni dai metalli di transizione.¹

I diazoalcani sono anche detti eterocumuleni, contengono cioè doppietti di elettroni non condivisi e legami insaturi. La maggior parte delle reazioni dei diazoalcani trova una spiegazione grazie alla teoria *Valence Bond*, basata sulle diverse conformazioni (lineare o piegata) della molecola (Figura 1).

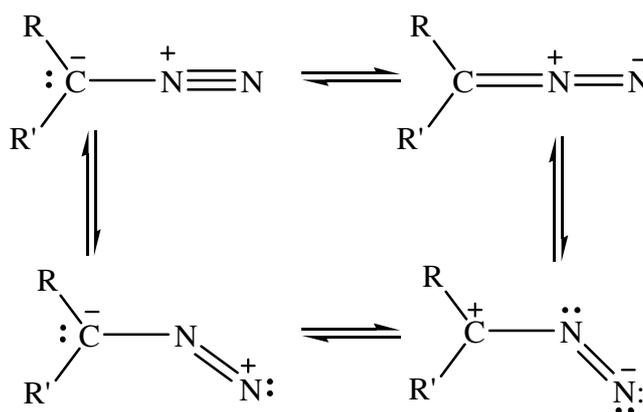


FIGURA 1

Usando la descrizione degli orbitali molecolari di Jorgensen e Salem, i vari tipi di orbitali dei diazoalcani giocano un ruolo importante nei legami. Questi orbitali sono: due HOMO, un orbitale π di non-legame $2B_1$ localizzato sull'atomo di azoto terminale e perpendicolare al piano della molecola diazo, un orbitale π $2B_2$, legato rispettivamente a due atomi di azoto e localizzato nel piano della molecola diazo. Gli orbitali LUMO sono orbitali di anti-legame π^* : il $3B_2$ è localizzato sui due atomi di azoto e disteso nel piano della molecola diazo e, a energia leggermente inferiore, è localizzato l'orbitale $3B_1$ sui tre N, gli atomi di N e C e perpendicolare rispetto al piano diazo. Gli orbitali sono mostrati in Figura 2.

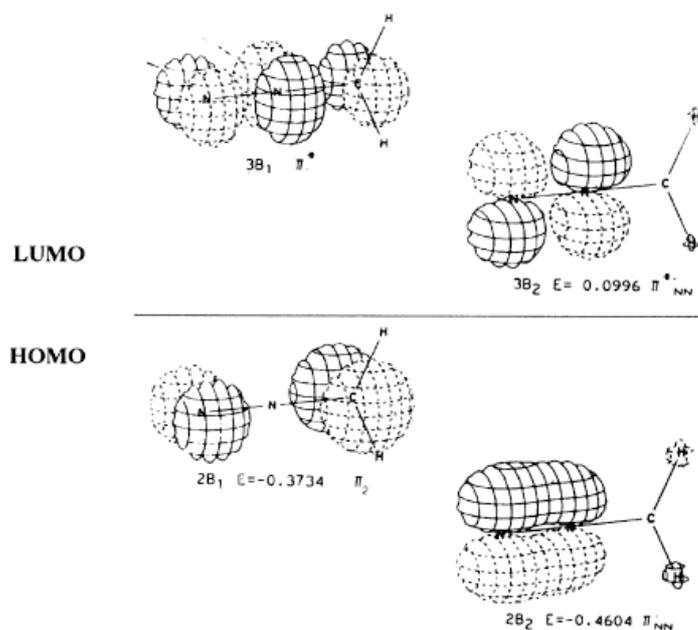


FIGURA 2

Di conseguenza i diazoalcani possono coordinare ai metalli in diversi modi (Figura 3) per dare vari tipi di complessi con il legante coordinato σ attraverso l'atomo di azoto terminale (Figura 3(i)) o side-on attraverso il legame π di $N=N$ (Figura 3 (ii)). I complessi metallici possono anche agire come sostituenti diazo dando complessi con legami metallo-carbonio dei diazoalcani o α -diazoalchil. (Figura 3 (iii)).

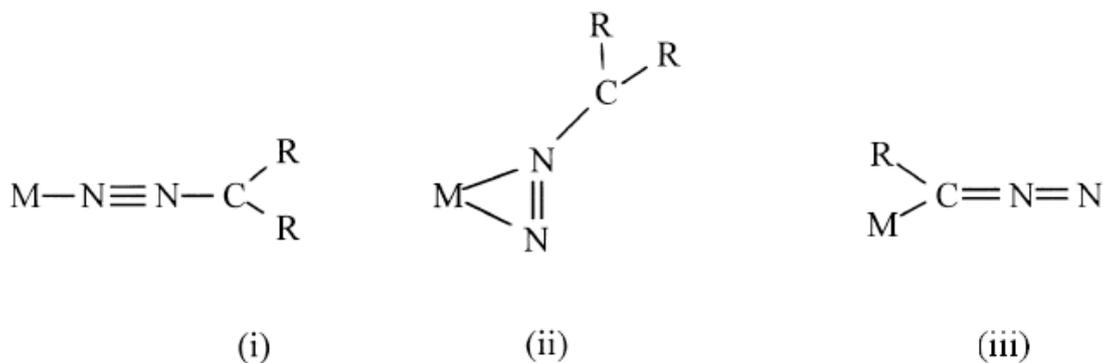


FIGURA 3

La sintesi dei diazoalcano-complessi N-legati è stata studiata inizialmente in vista dell'attivazione dell'azoto o per studiare gli aspetti meccanicistici della decomposizione catalitica dei diazoalcani.

I primi diazoalcani usati furono quelli stabilizzati da gruppi fortemente elettronattrattori, come $R=CN$, CF_3 , CO_2R , $C(O)R$, o gruppi che possono stabilizzare le cariche negative per risonanza, come quelli trovati nei diazotetraclorociclopentadiene, diazofluorene e diazofenilmetano. D'altra parte i complessi noti metallo-diazoalcano o α -metallo-diazoalcano sono relativamente pochi e la maggior parte di essi sono quelli con metalli di non-transizione.

La comprensione dei fattori che influenzano i modi di coordinazione ed i tipi di legame che si instaurano tra i leganti ed il centro metallico rappresenta un altro settore di indagine per questi complessi. È noto infatti che tali “diazo” molecole possono coordinarsi in diversi modi al metallo centrale con diversi tipi di legame che dipendono da vari fattori quali la natura del metallo centrale, le proprietà dei leganti ancillari, la carica sul complesso, ecc. Naturalmente l'influenza di questi fattori non è ben nota e, ad esempio, si sta ancora studiando perchè il gruppo $\begin{matrix} Ar_1 \\ \diagup \\ C=N=N \\ \diagdown \\ Ar_2 \end{matrix}$ in alcuni casi coordina “singly bent” ed in altri “doubly bent” (Figura 4).

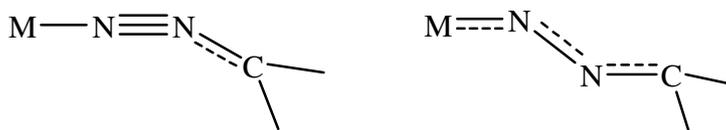


FIGURA 4

Un altro motivo di interesse riguarda lo studio delle proprietà che la coordinazione induce su queste molecole azotate che spesso manifestano interessanti comportamenti verso le reazioni di ossidazione, riduzione, protonazione e deprotonazione.

Nonostante in chimica organica i diazoalcani siano stati, e continuano ad essere estesamente studiati, la loro chimica metallorganica è invece agli inizi. I diazoalcani vengono spesso usati in questo settore soprattutto come precursori di complessi carbenici poichè, o per decomposizione termica, o per reazione fotochimica, o anche tramite catalizzatori, subiscono la perdita di azoto molecolare portando alla produzione di carbeni liberi (Figura 5) che possono venir coordinati a un

metallo di transizione portando al corrispondente complesso carbenico (Figura 6)

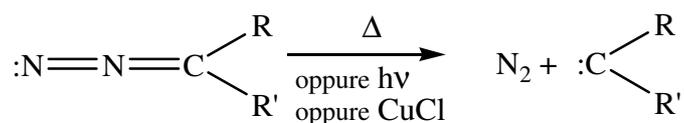


FIGURA 5

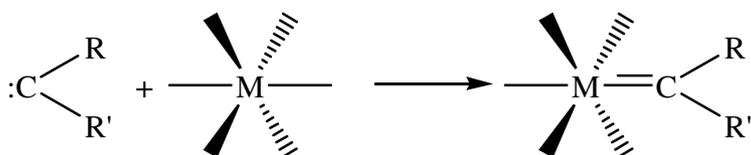


FIGURA 6

In alcuni casi, tuttavia, è possibile coordinare direttamente il legante RR'CN₂ formando un diazoalcano complesso MN₂CRR' le cui proprietà sono lungi dall'essere conosciute.

L'interesse per questa classe di composti è comunque notevole e deriva non solo dalle diverse reattività che la coordinazione può indurre in queste molecole RR'CN₂ ma anche per i loro diversi modi di coordinazione, schematizzati in Figura 7.

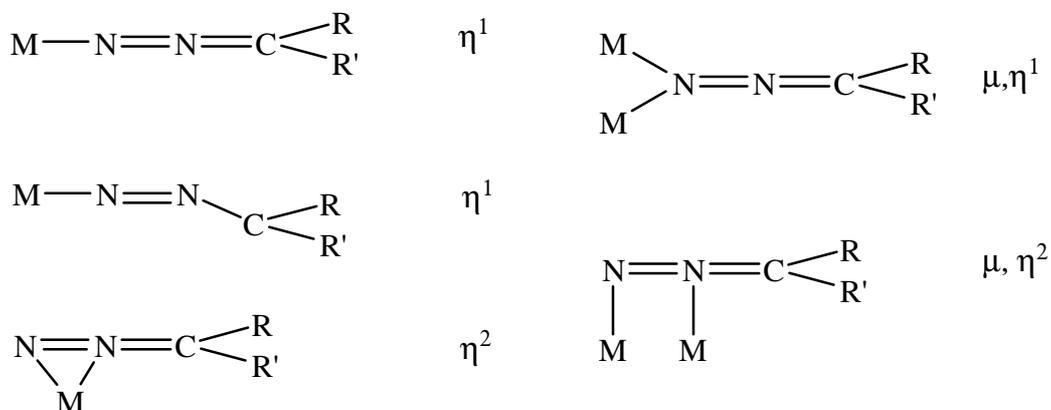


FIGURA 7

Nella coordinazione η^1 si ha la formazione di un legame tra l'azoto β del diazoalcano ed il metallo.

In questo caso il diazoalcano funge da legante monodentato.

Nella coordinazione η^2 si ha la coordinazione di entrambi gli atomi di azoto sul medesimo centro metallico.

In entrambi i casi può esserci coordinazione a ponte, μ , tra due atomi metallici. Una molecola di

diazoalcano forma due legami con due distinti centri metallici, dando luogo a complessi binucleari.

I dati riportati in letteratura mostrano che nonostante il numero di questo tipo di complessi metallici stabili risulti molto limitato, si sono potuti osservare diversi metodi di coordinazione.

I primi studi su questi composti risalgono al 1972², quando si riuscì a mettere a punto un metodo di sintesi per diazo-alcano complessi di Ni(0).

Dalla reazione di Ni(t-BuNC)₂ e Ni(C₂H₄)(1,5-C₈H₁₂)₂ con R₂CN₂ [R₂C=fluorenilidene, Ph₂C, (NC)₂C], si ottengono complessi diazoalcanici del tipo (R₂CN₂)NiL₂ con L=t-BuNC, 1,5-C₈H₁₂ che risultano diamagnetici, molto instabili all'aria anche allo stato solido ma termicamente stabili con leganti isonitrilici. I corrispondenti derivati contenenti il legante cicloottadienilico, risultano invece totalmente instabili da rendere incompleta la caratterizzazione.

Studi successivi³, da parte dello stesso gruppo di ricerca, hanno portato alla sintesi di nuovi complessi del tipo ML₂(C₁₂H₈CN₂) partendo da M(t-BuNC)₂ e M(PPh₃)₂(C₂H₄), con M= Ni(0) e Pd(0) e con diazofluorene come legante.

Si può osservare che la frequenza di stiramento del legame N₂ del diazofluorene, varia da 2055 cm⁻¹ nel legante libero a 1500 cm⁻¹, indicativo di una coordinazione π di tipo η².

Questi complessi reagiscono con olefine sostituite a 100°C dando prodotti di ciclopropanazione. La struttura del complesso Ni(t-BuNC)₂(C₁₂H₈CN₂) è stata confermata da studi di diffrazione ai raggi X (Figura 8), dai quali si evidenzia che il diazofluorene è legato η² al nichel attraverso due atomi di N₂. Le distanze di legame Ni-N sono più corte di quelle usuali per un legame singolo, questo sottolinea l'importanza delle proprietà π accettrici del diazofluorene. Inoltre, la molecola di diazofluorene è asimmetricamente legata all'atomo di Ni, come è evidenziato dalle distanze di legame in Figura 9.

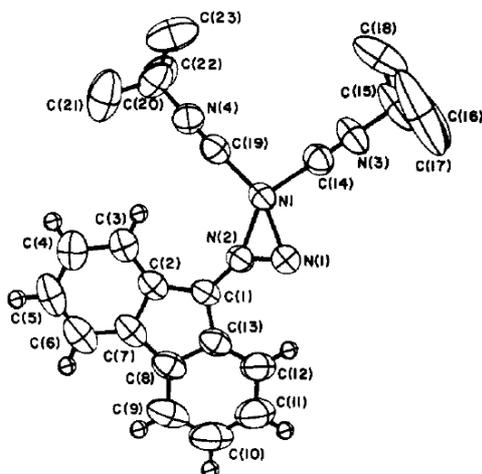


FIGURA 8

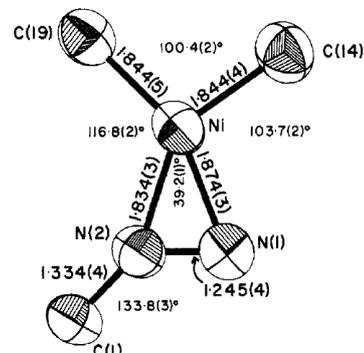


FIGURA 9

Quest'asimmetria non è stata attribuita a motivi sterici, bensì sembra più probabile che la differenza nelle distanze tra Ni-N rifletta la forte π -acidità dell'atomo di N(2) rispetto a quello di N(1). Questo è ragionevole poiché in entrambe le formule di risonanza più significative del diazofluorene libero (figura 10) è evidente che l'N(1) è elettronpovero, mentre N(2) è elettronrico.

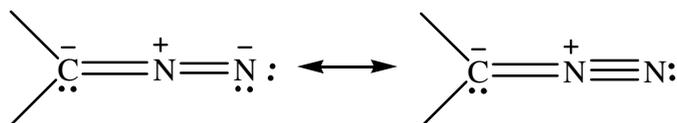


FIGURA 10

Sono stati sintetizzati altri diazoalcani complessi di nichel, platino e rutenio contenenti come leganti ancillari t-BuNC o PPh₃ e come diazoalcani N₂C₅Cl₄, N₂C₅Br₄, 9-diazofluorene oppure 2,7-dibromo-9-diazofluorene⁴.

Nel 1979, un gruppo di ricerca americano, cominciò a studiare l'interazione di diazoalcani con complessi neutri di iridio (I) e rodio (I)⁵.

Sono stati così sintetizzati una serie di nuovi complessi di iridio tetracoordinati, IrCl(N₂C₅X₄)(PR₃)₂ (X = Cl, Br; R = fenil, p-fluorofenil, p-tolil), preparati facendo reagire la diazo molecola neutra con IrCl(PR₃)₃. Il complesso presenta una struttura quadrato planare con le fosfine in trans e con il

legante ($N_2C_5X_4$) coordinato attraverso l'azoto terminale con un legame "singly-bent".

Il complesso $IrCl(N_2C_5Cl_4)(PPh_3)_2$, reagisce con PMe_3 , PMe_2Ph , $PMePh_2$, $t-BuNC$ e NO^+ , per dare i corrispondenti complessi pentacoordinati. In questi complessi, caratterizzati con le usuali tecniche analitiche e spettroscopiche, si può osservare che la molecola ($N_2C_5Cl_4$) è η^1 coordinata al metallo centrale.

Il complesso $IrCl(N_2C_5Cl_4)(PPh_3)_2(C_7H_8)$ ha una geometria planare quadrata, determinata attraverso diffrazione a raggi X e mostra le due fosfine in una reciproca posizione trans mentre il legante ($N_2C_5Cl_4$) è in posizione trans rispetto al Cl (1). Si osserva una coordinazione di tipo η^1 con una geometria di tipo "singly-bent" (Figura 11).

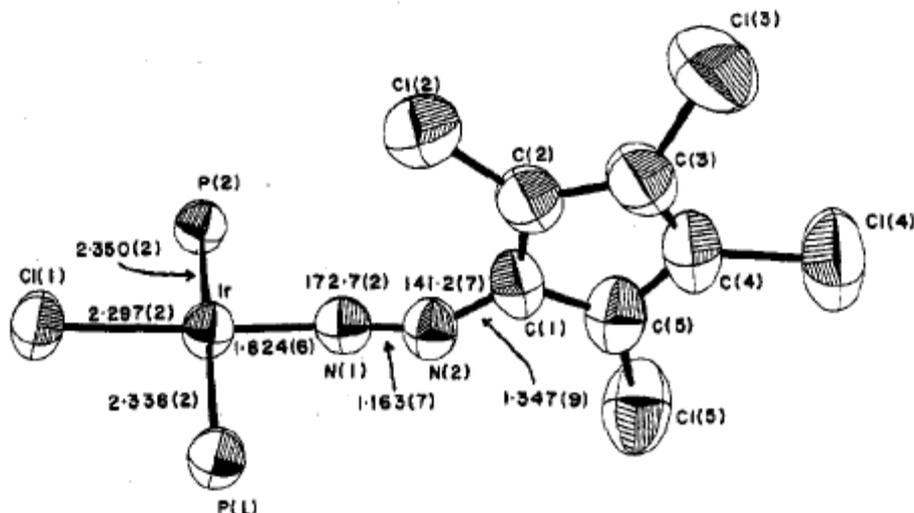


FIGURA 11

La disposizione del legante diazoalcano è interessante perché crea un'estesa delocalizzazione di carica nel sistema π del complesso, utilizzando gli orbitali $p\pi$ dei carboni del ciclopentadiene, gli orbitali di N(1) e N(2) e l'orbitale pieno d_{xy} dell'iridio (Figura 12).

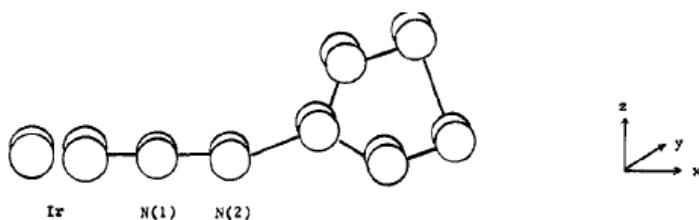


FIGURA 12

È stato dimostrato che anche la coordinazione di diazoalcani su complessi dinucleari di molibdeno e tungsteno è possibile⁶. In particolare il frammento che si trova in $R_2Mo_2(CO)_4$ può coordinarsi a diversi diazoalcani. I modi di coordinazione dipendono molto sia dalla natura di R sia dalla natura dei diazoalcani.

I dati riportati in letteratura hanno evidenziato che il numero di diazoalcano complessi preparati sono relativamente pochi e riguardano prevalentemente metalli come Ti, Zn, Mo e W.

Per la triade Fe-Ru-Os i complessi sintetizzati sono veramente pochi e comprendono in prevalenza composti a grappolo o “cluster”. Inoltre in questi complessi i leganti non hanno mai incluso leganti π come ciclopentadienile e indenile.

1.2 Complessi π con molecole organiche insature

Per molti anni, in chimica metallorganica, sono stati estesamente studiati i complessi con leganti π donatori. Questi leganti presentano degli orbitali π pieni, capaci di formare appunto un legame π , sovrapponendosi agli orbitali σ vuoti del metallo⁸.

Molecole contenenti legami multipli ($C=C$, $C=C=C$, $C\equiv C$, ecc.) possono formare con i metalli di transizione i cosiddetti complessi π .⁹

I più importanti complessi π sono quelli con molecole contenenti legami $C=C$. Il primo complesso metallorganico di un metallo di transizione fu scoperto da Zeise attorno al 1845, ma la sua vera natura fu riconosciuta solo verso il 1950. Il sale di Zeise, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, contiene l’etilene coordinato.

Il modo più utile per descrivere questo tipo di legame è stato sviluppato da M.J.S. Dewar per i complessi rame-alchene ed esteso successivamente ad altri metalli di transizione. L’idea di base descrive come i leganti π diano due contributi al legame totale: una sovrapposizione della densità elettronica π dell’olefina con un orbitale accettore di tipo σ dell’atomo metallico e una successiva

“retrodonazione” risultante dal flusso di densità elettronica dall’orbitale pieno d_{xz} del metallo a orbitali di antilegame degli atomi di carbonio. Si osserva quindi un apprezzabile carattere di doppio legame nell’olefina ma, questo trasferimento degli elettroni provoca un indebolimento del legame π dell’olefina stessa portando ad un allungamento del legame C-C dell’alchene.

In linea di principio anche gli alchini possono coordinarsi nello stesso modo di un’olefina. Tuttavia questi composti sono rari in quanto gli alchini si presentano più comunemente in una disposizione a ponte che si realizza con l’impiego di entrambe le coppie di elettroni π .

Alcuni sistemi ciclici di elettroni delocalizzati π in molecole aromatiche possono sovrapporsi con gli orbitali vuoti di un metallo in modo simile a quello osservato per gli elettroni π degli alcheni.

Il primo esempio scoperto di questo tipo di complessi è stata la molecola $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, nota come ferrocene. In questa molecola il sistema a sei elettroni π dello ione C_5H_5^- è legato al metallo.

Si conoscono composti che possiedono solo anelli coordinati via π , come il ferrocene, ma ve ne sono altri che contengono solo un anello e altri leganti, come alogeni, CO, RNC, R_3P .

Ne sono esempi i composti $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ e $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$.

Gli aspetti qualitativi del legame nel ferrocene sono ben chiariti e possono servire ad illustrare le basi fondamentali di tutti i legami in sistemi $(\eta\text{-C}_n\text{H}_n)\text{M}$.

La trattazione del legame non dipende in modo critico dal fatto che l’orientazione rotatoria degli anelli nel composto $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ sia sfalsata (Figura 13A) o eclissata (Figura 13B), questione questa che non è stata ancora inequivocabilmente chiarita.

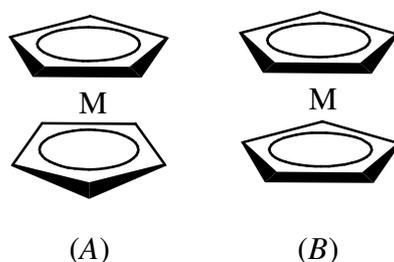


FIGURA 13

È stato sperimentalmente dimostrato che la barriera alla libera rotazione nel ferrocene è solo di 8-

20 kJ mol⁻¹. Può essere che la configurazione eclissata sia quella più stabile, ma in fasi condensate, specialmente allo stato cristallino dove le energie intramolecolari sono dello stesso ordine di grandezza, se non più grandi, di quelle di barriera, si possono riscontrare entrambe le forme.

Il legame può essere trattato nel miglior modo possibile usando l'approssimazione LCAO-MO.

In Figura 14 è illustrato come ciascun anello C₅H₅, preso come pentagono regolare, ha cinque orbitali molecolari π, uno fortemente legante, due degeneri che sono debolmente leganti, e altri due fortemente antileganti. Complessivamente la coppia di anelli ha dieci orbitali π. Nel caso del ferrocene vi sono da sistemare 18 elettroni di valenza: sei elettroni π provenienti da ciascun anello C₅H₅ e sei elettroni provenienti dal guscio più esterno del ferro. Dalla disposizione degli orbitali molecolari si possono distinguere nove MO, fra leganti e non leganti e dieci orbitali antileganti. Perciò i diciotto elettroni possono riempire esattamente gli orbitali molecolari leganti e non leganti, dando origine ad una configurazione chiusa.

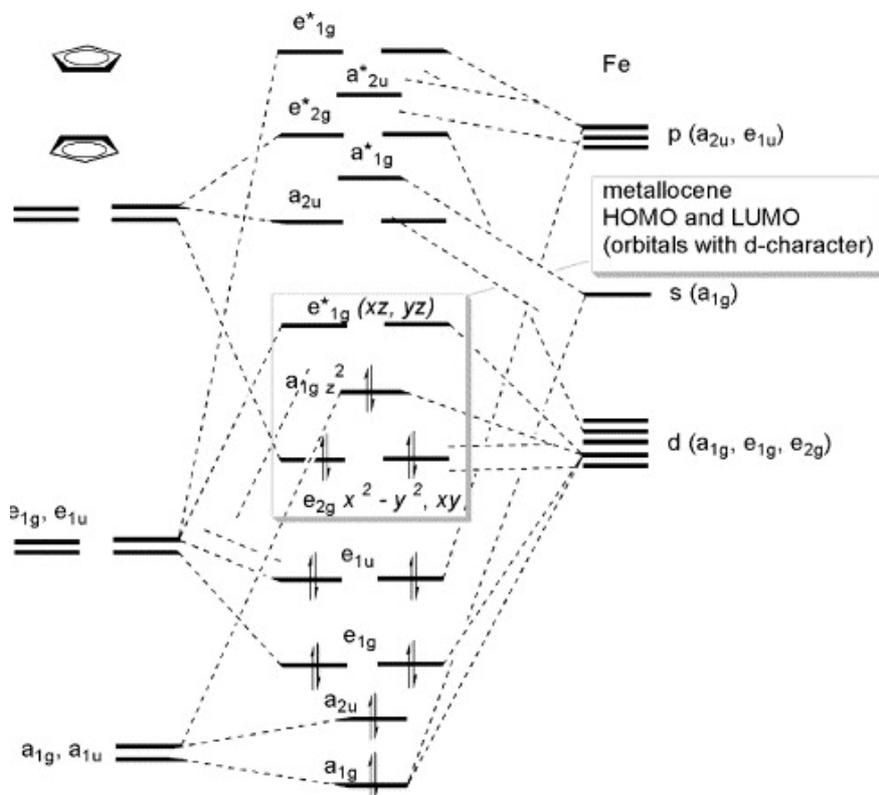


FIGURA 14

La descrizione MO del legame anello-metallo appena esposta per il ferrocene è applicabile

qualitativamente ma non quantitativamente per altri composti $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ e, con le ovvie modifiche, ad altre molecole $(\eta\text{-arene})_2\text{M}$. Infatti le energie degli orbitali cambiano cambiando il metallo⁹.

Il rutenocene fu uno dei primi composti organometallici ad essere sintetizzato, dopo aver conosciuto le caratteristiche del ferrocene, grazie al quale si sono aperte le porte della “nuova” chimica inorganica¹⁰.

Wilkinson descrisse come sintetizzare il dicitropentadienilrutenio¹¹.

Seguendo lo schema proposto per il ferrocene, in cui l'atomo centrale è posto simmetricamente tra due anelli ciclopentadienilici e dove gli elettroni sono coinvolti nel riempimento degli orbitali 3d del metallo, propose un metodo analogo per gli altri elementi della triade, rutenio e osmio.

Chiamò quindi rutenocene, il composto dicitropentadienilrutenio, ottenuto dalla reazione tra $\text{Ru}(\text{acac})_3$ con CpMgBr , per il suo comportamento chimico con il sistema aromatico.

Mentre la chimica organica del ferrocene cresceva rapidamente, quella del rutenocene e dell'osmiocene non riceveva le stesse attenzioni.

Furono condotti molti studi stabilendo la relativa reattività dei 3 sistemi a 18 elettroni.

In aggiunta ai di- η^5 -ciclopentadienil complessi, si possono trovare anche molti mono- η^5 -ciclopentadienil complessi (half-sandwich) come $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ e $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]$. Sono noti anche complessi metallici con l'anello ciclopentadienilico sostituito, con indene (Figura 15) e anelli accoppiati, come nel fulvalene (Figura 16)¹².

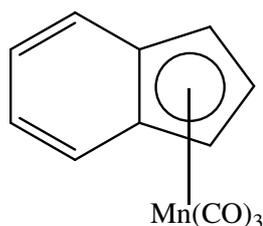


FIGURA 15

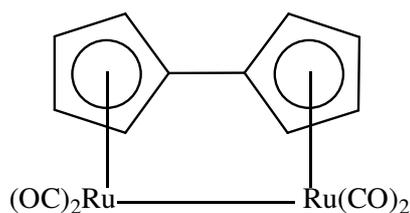


FIGURA 16

1.3 *Indenil-complessi* ¹⁴

L'anione indenilico $C_9H_7^-$, appartiene alle serie dei gruppi a sei elettroni come il Cp, il pentametilciclopentadiene e il trispirazoliborato, che si possono definire leganti π tipici in chimica organometallica. Contrariamente all'esteso utilizzo del frammento $[M(\eta^5-C_5H_5)L_n]$, l'analogo indenil derivato $[M(\eta^5-C_9H_7)L_n]$ ha attirato relativamente meno l'attenzione.

Tuttavia, l'ultimo decennio ha visto un rapido sviluppo nella chimica degli indenil-complessi di metalli di transizione, vista la maggiore reattività di questi derivati.

Questo tipico comportamento è stato descritto da Mawby e dai suoi collaboratori negli studi sulla cinetica e sui meccanismi di migrazione del metile in $Mo(\eta^5-C_9H_7)(Me)(CO)_3$ ^{15(a)}.

Allo stesso modo, la sostituzione del gruppo carbonilico CO con le fosfine nel complesso $Mo(\eta^5-C_9H_7)X(CO)_3$ (con $X=Cl, Br, I$) ^{15(b)}, e $Fe(\eta^5-C_9H_7)I(CO)_2$ ¹⁶ è risultata procedere più velocemente rispetto agli analoghi corrispondenti ciclopentadienilici.

Più significativamente, Basolo e i suoi collaboratori, osservarono il notevole incremento della velocità nella reazioni di sostituzione del CO dell'indenil complesso $[Rh(\eta^5-C_9H_7)(CO)_2]$, rispetto all'analogo complesso ciclopentadienilico. Questo incremento nella velocità delle reazioni è ora denominato "Indenil-effetto".

Studi cinetici mostrano che il processo procede attraverso un meccanismo associativo, attraverso l'iniziale formazione di un η^3 - indenil complesso insaturo a cui si lega un gruppo entrante.

La "driving force" responsabile dell'incremento di reattività in questi processi è stata spiegata sulla base della particolare capacità del gruppo indenilico di subire un cambio di coordinazione da η^5 a η^3 , favorita dall'aromaticità che si sviluppa nell'anello benzenico ¹⁷.

L'interesse sollevato dalla maggiore reattività dei complessi di metalli di transizione con indene rispetto a quelli con il ciclopentadiene, ha motivato il rapido sviluppo di studi sia sperimentali che teorici ¹⁸.

In particolare, per molti metalli di transizione, sono stati descritti un gran numero di "half-

sandwich” complessi, del tipo $[M(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{L}_3]$. Tuttavia, nonostante i bis(indenil)-composti a sandwich $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ ¹⁹ e $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ ²⁰ siano stati sintetizzati subito dopo il ferrocene e il rutenocene, la chimica degli indenil complessi metallici del gruppo 8 è rimasta meno conosciuta dei corrispondenti complessi ciclopentadienilici. Questo si può notare in maniera particolare nell’osmio, dove i primi derivati $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2]$ e $[\text{Os}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{XL}_2]$ furono preparati solamente nel 1996.

1.3.1 Modi di coordinazione e studi strutturali

Un elenco completo di complessi indenilici mono- e polinucleari di ferro, rutenio e osmio (compresi anche i complessi aromatici sostituiti) è raccolto in Figura 17.

Per il legante C_9H_7 sono stati descritti in totale almeno dieci modalità di coordinazione anche se i tipi di H, I e J non sono noti per il Gruppo 8.

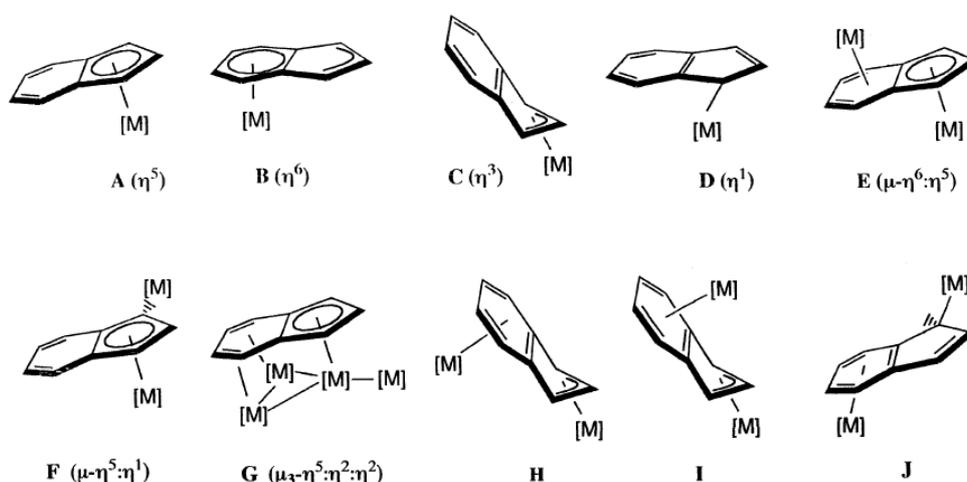


FIGURA 17

Come si verifica per i complessi ciclopentadienilici, la modalità di legame ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$) (**A**) è di gran lunga la più comune ma, fino ad oggi, ne sono stati segnalati solo pochi esempi delle altre. In particolare, la modalità di legame **B** è stata descritta soltanto nel complesso $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_9\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$. Sebbene la formazione dei modi di coordinazione $\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$ (**C**) e $\eta^1\text{-C}_9\text{H}_7$ (**D**) è ben documentata per altri metalli di transizione (noto anche per gli anelli ciclopentadienilici) solo il

triatto indenil-complesso [PPN][Fe(η^3 -C₉H₇)(CO)₃] e il monoatpo indenil-complesso [Fe(η^1 -C₉H₇)(η^5 -C₅H₅)(CO)₂] sono stati isolati per il Gruppo 8. Sono anche note coordinazioni miste $\underline{\mathbf{E}}(\mu\text{-}\eta^6:\eta^5)$, $\underline{\mathbf{F}}(\mu\text{-}\eta^1:\eta^5)$, $\underline{\mathbf{G}}(\mu\text{-}\eta^5:\eta^2:\eta^2)$.

La caratteristica strutturale più significativa degli η^5 -indenil complessi è la distorsione generale dalla coordinazione η^5 a quella η^3 , mostrata dal legante indenilico. Sebbene questa struttura distorta è simile a quella mostrata nei complessi η^5 -ciclopentadienilici, la capacità del legante indenilico a stabilizzare l'allil-ene intermedio attraverso l'aromaticità dell'anello benzenico consente una distorsione più pronunciata in questi complessi.

Parametri diversi possono essere utilizzati per descrivere la distorsione nei complessi indenilici.

Per confrontare le strutture allo stato solido sono stati scelti i parametri di distorsione utilizzati da Taylor e Marder (Figura 18):

- Il parametro di scorrimento (D), definito come la differenza tra le lunghezze medie di legame tra il metallo e i carboni comuni ai due anelli, C(3a), C(7a) e tra il metallo e i carboni loro adiacenti dell'anello a cinque membri, C(1) e C(3).
- L'angolo di giunzione (HA) definito come l'angolo tra i piani definiti da [C(1), C(2), C(3)] e [C(1), C(3), C(3a), C(7a)].
- L'angolo di piegamento (FA), definito come l'angolo tra i piani, descritto da [C(1), C(2), C(3)] e [C(3a), C(4), C(5), C(6), C(7), C(7a)].

L'angolo di giunzione e quello di piegamento rappresentano la piegatura del legante indenilico rispettivamente a C(1), C(3), C(3a), C(7a).

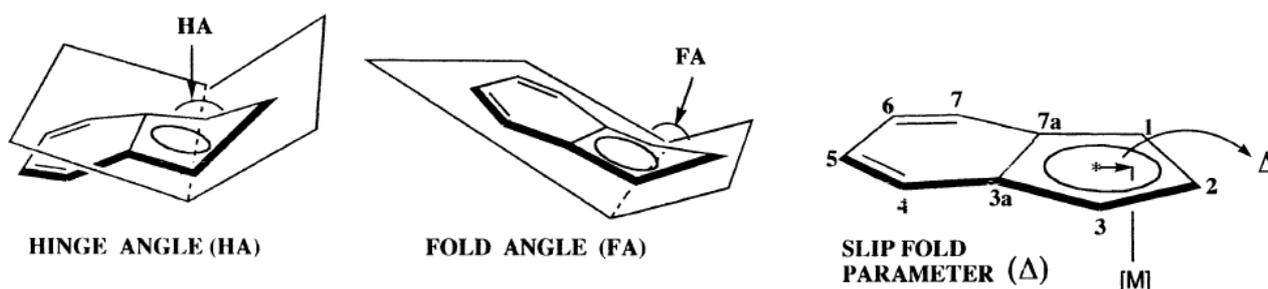


FIGURA 18

In generale, i complessi indenilici considerati η^5 , mostrano valori di HA e Δ inferiori a 10° e a 0.25\AA^{21} .

Marder et al. hanno attribuito la distorsione alla natura dei leganti σ donatori/ π accettori ²².

Secondo questi autori un buon legante σ donatore dovrebbe stabilizzare l' η^3 -coordinazione per la sua capacità di donare densità elettronica al metallo. Viceversa, un buon legante π accettore toglie densità elettronica al centro metallico e favorisce la coordinazione η^5 del legante indenilico.

Fattori sterici generalmente non sono stati considerati importanti. La distorsione del legante indenilico coordinato persiste anche in soluzione ²³.

Backer e Tulip hanno riportato ^{23(a)}, in accordo con le analisi di Kohler ^{23(b)}, che l'apicità del legante indenilico può essere valutata comparandolo spettroscopicamente (¹³C-NMR) i chemical shift degli atomi di carbonio di giunzione tra i due anelli (C(3a), C(7a)) del complesso metallico con quelli dell'indenilsodio: distorsioni maggiori risultano più evidenti a campi bassi.

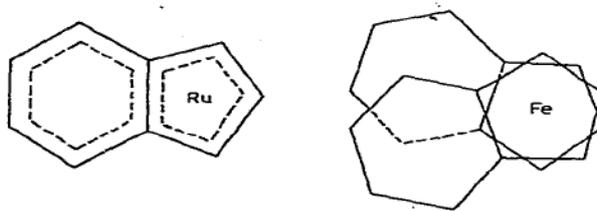
1.3.2 Alcuni esempi di complessi indenilici

Nel 1971 Samuel e Bigorgne ²⁵, studiarono le frequenze di vibrazioni metallo-legante negli indenil complessi e in quelli metallo-ciclopentadiene. Sono stati ampiamente studiati gli spettri infrarosso e RAMAN di molti complessi metallo-ciclopentadiene con legami π e σ , ma i dati spettroscopici per i complessi metallo-indene sono invece molto pochi. In molti casi, gli spettri IR o le frequenze sono state date senza le relative attribuzioni e non è noto alcuno spettro IR o RAMAN a bassa frequenza.

La minore simmetria del gruppo indenilico e valori di vibrazioni più alte rispetto all'omologo ciclopentadienilico, rende molto complessa la completa assegnazione vibrazionale, anche per molecole con strutture semplici come Ind_2Fe e Ind_2Ru .

Il di- π -indenilferro è stato preparato dalla reazione con indenilsodio in THF in una sospensione di FeCl_2 nello stesso solvente. Una procedura simile è stata usata per preparare l'omologo con il Ru. Alla soluzione di indenilsodio in THF è stata aggiunta lentamente e sotto agitazione una soluzione di RuCl_3 in THF e la miscela di reazione è stata riscaldata a refluxo per due ore.

Dalle misure cristallografiche è stato stabilito che Ind_2Ru ha una configurazione completamente eclissata mentre Ind_2Fe mostra una configurazione sfalsata²⁴, come mostrato in Figura 19:



FUGURA 19

Il primo complesso mostra simmetria C_{2v} , mentre il secondo possiede una simmetria C_1 nello stato solido. Pertanto, con l'eccezione delle bande A_2 , nel gruppo C_{2v} , non attive in infrarosso, lo stesso numero di bande deve essere attivo in RAMAN e in IR in entrambi i complessi. Per quanto riguarda le vibrazioni interne del legante indenilico, sono previsti degli spettri quasi identici per entrambi i composti.

Altri indenil-complessi sono stati preparati nel 1994 da un gruppo di ricerca dell'Università di Oviedo²⁶.

L'alchinil derivato $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CR})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{L}_2]$ ($\text{L} = 2\text{PPh}_3, \text{dppe}, \text{dppm}$) è stato preparato dalla reazione di $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{L}_2]$ con $\text{HC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{t-Bu}, \text{Pr}$) e KOH a refluxo in metanolo. Tutti i tentativi di preparare i (trimetilsilil)etininil derivati sono falliti ogni qualvolta veniva utilizzato $\text{LiC}\equiv\text{CSiMe}_3$. Al contrario, questo metodo è risultato efficiente nella preparazione degli analoghi complessi di ferro $[\text{Fe}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{dppm}]$. I complessi $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CR})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{L}_2]$ ($\text{L} = 2\text{PPh}_3, \text{dppe}$) sono stati ottenuti dalla deprotonazione dei corrispondenti derivati vinilidenici $[\text{Ru}(\text{=C=CH}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{L}_2][\text{PF}_6]$ usando $\text{KO}(\text{ter-Bu})$ in THF. I nuovi alchinil-complessi sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR, microanalisi e spettroscopia NMR (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Lo spettro IR mostra la banda di assorbimento prevista tra 2075 e i 2100 cm^{-1} per i complessi $[\text{Ru}]\text{-C}\equiv\text{CR}^1$ con ($\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{t-Bu}, \text{Pr}$) e rispettivamente a 1936 e 1933 cm^{-1} per i complessi $[\text{Ru}]\text{-C}\equiv\text{CH}$ con leganti come 2PPh_3 e dppe . Queste basse energie sono tipiche di bande di etinil complessi di metalli di transizione, che generalmente appaiono sotto i 2000 cm^{-1} . Gli spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR

mostrano le risonanze per i gruppi aromatici, indenilici, metilenici ed R, in accordo con la struttura proposta.

L'addizione elettrofila al C_β di σ-alchinil-complessi [M]-C≡CR¹ è stata descritta come il modo più versatile per preparare vinilidene-complessi per un' ampia varietà di sistemi.

Alcuni esempi possono essere la reazione di [Ru(C≡CR)(η⁵-C₉H₇)L₂] (L= 2PPh₃, dppe, dppm) in dietilere con un eccesso di HBF₄·OEt₂ a temperatura ambiente che portano alla formazione del vinilidene-complesso cationico monosostituito, isolato dalla miscela di reazione come sale insolubile di BPh₄ o quella per l'analogo complesso vinilidenico metil-sostituito che viene preparato con un processo simile, dalla reazione del corrispondente alchinilderivato con una quantità equimolare di MeOSO₂CF₃ in diclorometano, dopo aggiunta di Et₂O alla soluzione concentrata.

Alla fine degli anni novanta i vinilidene complessi di metalli di transizione hanno suscitato un crescente interesse, specialmente in chimica organica, per il loro potenziale di reattività, molto ricco e vario ²⁷.

A tal riguardo, derivati vinilidenici di Ru(II), si sono rivelati promotori appropriati per reazioni selettive di accoppiamento di C-eteroatomo e C-C e intermedi chiave in un elevato numero di trasformazioni catalitiche che coinvolgono alchini terminali.

Anche se sono noti diversi metodi per la preparazione di questi derivati, l'approccio più classico è l'aggiunta di elettrofilo al C_β con carattere nucleofilo del σ-alchinilcomplesso.

Una procedura alternativa, ampiamente usata nella chimica dei complessi di Ru(II), è l'attivazione di alchini terminali, che procede attraverso l'iniziale formazione del corrispondente η²-alchin complesso. La successiva tautomerizzazione che avviene o con uno shift 1,2 dell'idrogeno (Figura 20, percorso A) o con la formazione dell'idruro-alchinil complesso di Ru(IV) (Figura 20, percorso B) da luogo all'isomero termodinamicamente più favorito. Studi teorici sostengono entrambi i meccanismi che sono stati dimostrati sperimentalmente attraverso la caratterizzazione

spettroscopica o l'isolamento dei corrispondenti complessi intermedi.

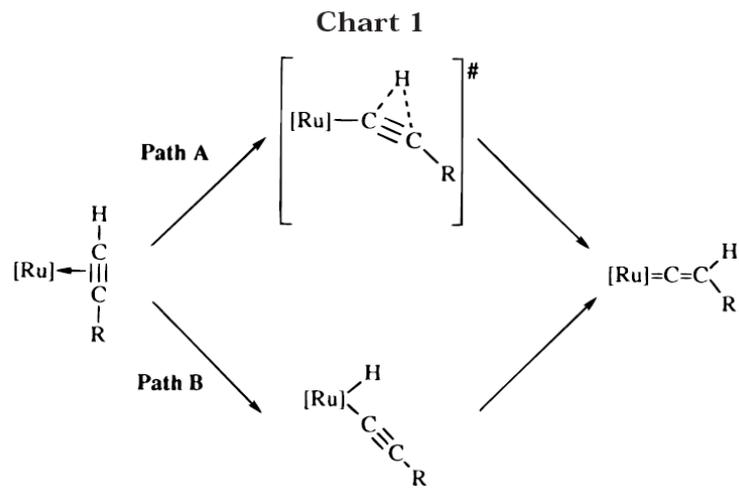


FIGURA 20

1.4 Scopo della tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto la tesi di laurea si occupa da anni della chimica di “half-sandwich” complessi di rutenio e osmio con leganti ciclopentadienilici e arenici del tipo $[M(\eta^5-C_5H_5)P_2L]^+$ e $[MCl(\eta^5-p\text{-cimene})PL]$ (P=fosfiti) e ha realizzato la sintesi di numerosi complessi sia con leganti “azo” che con leganti stannilici e germilici.³⁰ Ora abbiamo pensato di estendere questi studi ai complessi indenilici per evidenziare analogie e differenze con i corrispondenti complessi ciclopentadienilici e arenici e in questo lavoro di tesi abbiamo rivolto al rutenio. In particolare l’obiettivo della mia tesi era di preparare “half-sandwich” indenil complessi di rutenio con leganti fosfitici e studiare la loro reattività verso “diazo ligandi” come i diazoalcani e verso gruppi stannilici e germilici. La caratterizzazione spettroscopica e la reattività dei nuovi complessi preparati doveva poi concludere il mio lavoro di tirocinio.

PARTE SPERIMENTALE

2.1 Reagenti

Tutti 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. mentre sono della ditta Aldrich i prodotti Indene, technical grade $\geq 90\%$, PPh_3 99% , NaBPh_4 99.5+% , LiAlH_4 e NaBH_4 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e GeCl_3 .dioxano, Zn, dust, $<10\mu$, 98% , Fenilacetilene 98% .

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.

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.

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

Il metanolo e l'etanolo sono stati anidrificati riscaldandoli a ricadere su idruro di calcio, CaH_2 , quindi sono stati distillati frazionatamente e conservati su setacci molecolari 4 Å.

CH_2Cl_2

Il cloruro di metilene è stato anidrificato ponendolo a riflusso per 5 ore su P_2O_5 ,distillato frazionatamente e conservato al riparo dalla luce.

THF

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

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$

Il toluene è stato anidrificato e purificato facendolo riflussare su sodio/benzofenone fino a colorazione viola/blu, poi distillato frazionatamente e conservato su setacci molecolari al riparo dalla luce.



Il dietilere è stato anidrificato mediante riscaldamento a ricadere su sodio/benzofenone fino alla comparsa di un'intensa colorazione blu e successivamente distillato frazionatamente.

I solventi deuterati per la spettroscopia NMR, diclorometano e toluene, sono prodotti "Cortec" (Parigi) e sono mantenuti anidri mediante setacci molecolari 4 Å.

2.3 Strumentazione

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

Gli spettri NMR sono stati ottenuti utilizzando gli strumenti Bruker, modello AC 200 e AVANCE 300 del Dipartimento di Chimica. Per i protoni il valore di *chemical shift* è riferito al tetrametilsilano (TMS), usato come standard interno. Gli spettri disaccoppianti del fosforo, ³¹P {¹H}, sono stati ottenuti impiegando soluzioni di acido ortofosforico, H₃PO₄, 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.

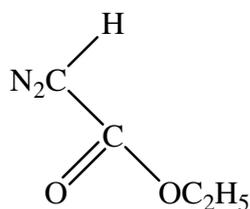
Le analisi elementari (C; H; N; Cl) sono state, invece, eseguite presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Padova.

2.4 Preparazione dei leganti

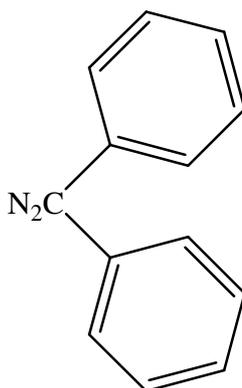
Diazoalcani

I diazoalcani utilizzati in questo lavoro di tesi sono schematizzati in tabella 1. Alcuni di questi sono stati preparati per ossidazione dei corrispondenti idrazoni con HgO, seguendo metodi riportati in

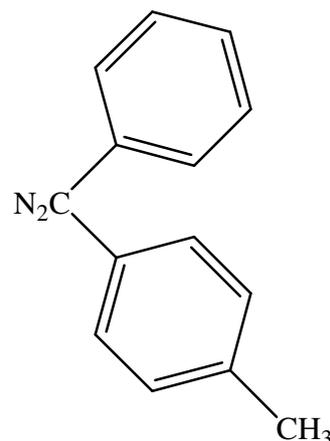
letteratura.



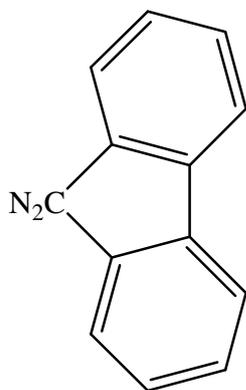
Diazo acetato di etile



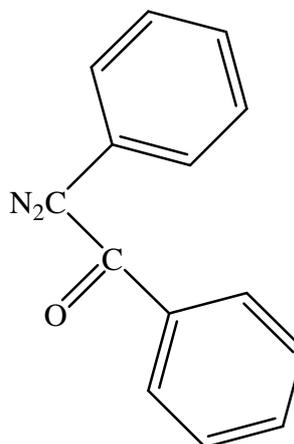
Difenil-diazometano



fenil, p-tolil-diazometano



9-diazofluorene

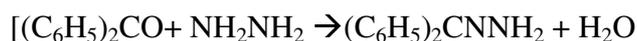


Fenil, benzoil-diazometano

TABELLA 1

[Ph₂CNNH₂]

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



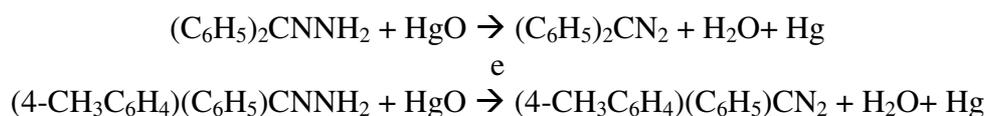
In un pallone a tre colli da 250 mL, munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata e uscita N₂, si introducono 40 g (0.22 mol) di benzofenone in 40 mL di etanolo anidro e 41.2 g (0.825 mol) di idrazina al 100%. La miscela risultante è riscaldata a refluxo per dieci ore, al termine delle quali la miscela di reazione viene raffreddata con ghiaccio ottenendo dei cristalli trasparenti

dell'idrazone desiderato.

Le preparative degli altri idrazoni [C₁₃H₈NNH₂], [(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅)C₂N₂H₂] sintetizzati come intermedi nella preparazione dei diazoalcani, sono analoghe ed ottenute con rese superiori all'80%.

[Ph₂CN₂] e [(4-CH₃C₆H₄)(C₆H₅)CN₂]

I prodotti sono stato ottenuti secondo le seguenti reazioni:

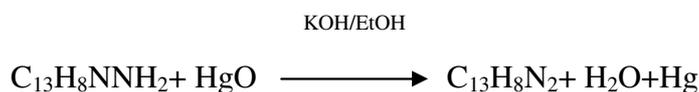


In un pallone ad un collo da 250 ml si pongono 0.025 mol dell'opportuno idrazone, 0.050 mol di HgO in 40 mL di etere di petrolio (40-60°C) e la miscela di reazione viene agitata vigorosamente per 6 ore. Dopo accurata filtrazione per eliminare il mercurio metallico e l'eventuale azina formata, la soluzione viene evaporata a pressione ridotta fino a secchezza. Si ottiene un prodotto cristallino costituito da diarildiazometano, il quale comincia a fondere quando si raggiunge la temperatura ambiente. Questo prodotto è di difficile cristallizzazione ma è sufficientemente puro da poter essere usato come tale.

Resa >89%

[N₂C₁₃H₈] *9-diazofluorene*

Il prodotto viene ottenuto secondo la seguente reazione:



In un pallone ad un collo da 150 mL, munito di agitatore magnetico ed entrata e uscita N₂ si pongono 10 g di fluorenilidrazone (0.052 mol), 20g di HgO(0.093 mol), 40 mL di dietilene, 5g di Na₂SO₄ anidro (0.036 mol) e 1 mL di soluzione satura di KOH in etanolo come catalizzatore.

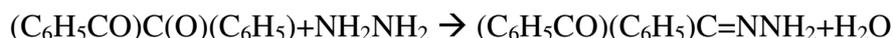
La miscela di reazione viene agitata vigorosamente per un'ora. Dopo accurata filtrazione per eliminare il mercurio metallico, il residuo viene lavato con tre aliquote da 10 mL di dietilene. La

soluzione viene portata a secchezza a pressione ridotta ottenendo un solido cristallino rosso.

Resa > 80%



Il prodotto si ottiene secondo la seguente reazione:



In un pallone da 250 mL si pongono 24.7g di idrazina solfato (0.19 mol), 31.17g di acetato di sodio anidro (0.38 mol), 62 mL di acqua e 50 mL di MeOH.

La miscela di reazione viene agitata fino a completa separazione del solfato di sodio e quindi filtrata raccogliendo la soluzione in un pallone a tre colli da 250 mL munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, entrata e uscita N₂. Alla soluzione si aggiungono 20g (0.095 mol) di benzoile (C₆H₅CO)C(O)(C₆H₅) in 30 mL di MeOH e la miscela risultante viene scaldata a refluxo per un'ora e mezza. L'idrazone così ottenuto si separa per raffreddamento dalla soluzione sotto forma di cristalli bianchi che vengono filtrati e lavati con poco etere.

Resa > 50%



Il prodotto si ottiene secondo la seguente reazione:



Si mescolano in un mortaio, fino a complete omogenizzazione, 10g di fenilbenzoilidrazone (0.045 mol), 20.2g di HgO (0.093 mol) e 5g di solfato di sodio anidro (0.035 mol). La miscela così ottenuta si pone in un pallone ad un collo da 250 mL e si aggiunge, goccia a goccia, 1.5 mL di una soluzione satura di KOH in EtOH. La miscela di reazione viene agitata per 30 minuti, quindi filtrata su carta. La soluzione eterea ottenuta viene evaporata a pressione ridotta lasciando dei cristalli arancioni di fenilbenzoildiazometano che vengono recuperati e seccati sotto vuoto.

Resa > 85%

2.5 Preparazione dei complessi precursori

Tutte le sintesi sono state condotte in atmosfera inerte, impiegando opportune tecniche di tipo "Schlenk". Come gas inerte è stato utilizzato l'azoto.

Una volta isolati, i prodotti sono risultati sufficientemente stabili da poter effettuare le operazioni di caratterizzazione all'aria e, solo a scopo cautelativo, sono stati conservati in freezer a -25 °C.

RuCl₂(PPh₃)₃

In un pallone a tre colli da 500 mL munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico ed entrata e uscita azoto, si pone 1 g di RuCl₃·3H₂O (4.2 mmol) in 250 mL di MeOH. Il sistema, mantenuto sotto agitazione, si riscalda a refluxo per cinque minuti, alla fine dei quali vengono aggiunti 6 g (23 mmol) di PPh₃. La miscela di reazione viene riscaldata nuovamente a refluxo per tre ore. Si lascia raffreddare e decantare a temperatura ambiente e il precipitato si filtra su gooch, effettuando tre lavaggi con etere. Il prodotto ottenuto viene essiccato sotto vuoto e cristallizzato da metanolo.

RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂

Una soluzione di KOH (9.3 mL, 0.11 M in EtOH), 1.04 mmol) si aggiunge rapidamente ad una sospensione a refluxo di RuCl₂(PPh₃)₃ (1g, 1.04 mmol) e indene (2 mL) in EtOH (10 mL) per dare, dopo un breve periodo, un precipitato rosso-bruno. La miscela di reazione si riscalda a refluxo per 4 ore, si raffredda e si filtra. Il prodotto ottenuto viene ricristallizzato in CH₂Cl₂ (8 mL) e MeOH (30 mL). Dopo trenta minuti il solido viene separato per filtrazione, lavato con metanolo, poi dietilere e seccato sotto vuoto.

2.5 Sintesi di nuovi complessi

RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L] L= [P(OMe)₃] (1), [P(OEt)₃] (2)

In un pallone a tre colli da 50 mL munito di refrigerante a bolle, entrata ed uscita N₂, agitatore magnetico e tappo forabile si pone 1.0 g di RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂ (1.29 mmol) in 30 mL di THF. Un eccesso dell'appropriato fosfito L (6.45 mmol) viene aggiunto alla soluzione risultante che

viene riscaldata a refluxo, sotto agitazione, per trenta minuti. Il solvente viene allontanato per evaporazione a pressione ridotta. L'olio ottenuto viene ripreso con 20 mL dell'appropriato alcool MeOH o EtOH. La soluzione viene lasciata agitare per circa trenta minuti e viene poi tenuta in freezer per due giorni, al termine dei quali si sarà completamente separato un precipitato color arancio. Il prodotto viene filtrato su gooch, seccato sotto vuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed EtOH.

Resa \geq 75%

ANALISI ELEMENTARE di (2)

Calcolato: C, 58.28%; H, 5.48%; Cl, 5.21%;

Trovato: C, 58.11%; H, 5.57%; Cl, 5.43%;

[Ru(N₂CAr₁Ar₂)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂]BPh₄ (3)

Ar₁=Ph, Ar₂=p-tolyl (b) Ar₁, Ar₂=diazofluorene (c)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile ed entrata e uscita N₂, si pongono 0.1 g di RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)₂ (0.13 mmol), 0.089g di NaBPh₄ (1:2) e 0.39 mmol di diazoalcano (1:3) in 8 mL di EtOH. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, viene concentrata a volume ridotto e il solido formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 65%

ANALISI ELEMENTARE di (3b)

Calcolato: C, 78.60 %; H, 5.48%

Trovato: C, 78.82 %; H, 5.36%

Ru(N₂CAr₁Ar₂)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L]BPh₄ [L]= P(OMe)₃ (4), P(OEt)₃ (5)

Ar₁=Ar₂=Ph (a); Ar₁=Ph, Ar₂=p-tolyl (b); Ar₁, Ar₂=diazofluorene (c); Ar₁=Ph, Ar₂=[C(O)Ph] (d)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile ed entrata e uscita N₂, si pongono 0.32 mmol di RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L], 0.220 g di NaBPh₄ (1:2) e un eccesso

dell'appropriato diazoalcano (0.96 mmol, 1:3) in 8 mL di EtOH. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, viene concentrata a piccolo volume (3 mL) e il solido formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 70%

ANALISI ELEMENTARE di **(4b)**

Calcolato: C, 72.27%; H, 5.62%

Trovato: C, 72.06%; H, 5.74%

[Ru(n²-CH₂=CH₂)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)(L)]BPh₄ [L]= P(OMe)₃ (6); P(OEt)₃ (7)

Primo metodo

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, si pongono 0.12 mmol di {Ru[N₂C(Ph)(p-tolyl)](n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L]}BPh₄ in 8 mL di CH₂Cl₂. La miscela di reazione viene posta in atmosfera di etilene (1 atm) e viene mantenuta sotto agitazione, a temperatura ambiente per una notte. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 1 mL di EtOH ed un eccesso di NaBPh₄ (0.24 mmol). Il prodotto è stato filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

RESA \geq 70%

Secondo metodo

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, si pongono 0.1 g di RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L] (0.15 mmol) e 0.30 mmol di NaBPh₄ in 8 mL di EtOH. La miscela di reazione viene posta in atmosfera di etilene (1 atm) e viene mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 24 ore al termine delle quali viene concentrata a piccolo volume (4 mL). Il prodotto viene filtrato, essiccato sotto vuoto e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 75%

ANALISI ELEMENTARE di **(6)**

Calcolato: C,70.81 %; H, 5.84 %

Trovato: C,70.67 %; H, 5.96 %

Ru[=C=C(H)Ar](n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃]BPh₄ (8) Ar= Ph (a); p-tolyl (b)

Primo metodo

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, si pongono 0.12 mmol di Ru[N₂C(Ph)(p-tolyl)](n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃]BPh₄ e un eccesso dell'opportuno acetilene terminale ArC=CH (0.36 mmol) in 8 mL di CH₂Cl₂. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione, a temperatura ambiente per 2 ore. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 2 mL di EtOH contenenti un eccesso di NaBPh₄ (0.24 mmol). Il solido ottenuto è stato filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 65%

Secondo metodo

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, si pongono 0.1 g di RuCl(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (0.15 mmol), 0.1g di NaBPh₄ (1:2) e un eccesso 1:3 dell'opportuno acetilene terminale ArC=CH (0.45 mmol) in 8 mL di EtOH. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione per 24 ore, quindi concentrata a piccolo volume (3 mL) ed il solido ottenuto è stato filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 60%

ANALISI ELEMENTARE di (8a)

Calcolato: C, 73.23%; H, 5.96%

Trovato: C, 73.40%; H, 6.07%

Ru(GeCl₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L] [L]= P(OMe)₃ (9), P(OEt)₃ (10)

Un eccesso di GeCl₂·dioxano (1.29 mmol) viene aggiunto ad una soluzione di RuCl(n⁵-

$C_9H_7)(PPh_3)[L]$ (0.65 mmol) in 10 mL di EtOH in un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, entrata ed uscita N_2 , agitatore magnetico e tappo forabile. La miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per due ore. Viene successivamente raffreddata a temperatura ambiente, concentrata a volume ridotto e il solido formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 83\%$

ANALISI ELEMENTARE di (10)

Calcolato: C, 48.12%; H, 4.53%; Cl, 12.91%

Trovato: C, 48.29%; H, 4.42%; Cl, 13.08%

$Ru(SnCl_3)(n^5-C_9H_7)(PPh_3)[L]$ [L]= $P(OMe)_3$ (11), $P(OEt)_3$ (12)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, entrata ed uscita N_2 , agitatore magnetico e tappo forabile si pongono 0.32 mmol di $RuCl(n^5-C_9H_7)(PPh_3)[L]$ e 0.64 mmol di $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (1:2) in 8 mL di EtOH. La miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per due ore e successivamente viene raffreddata a temperatura ambiente, concentrata a volume ridotto e il solido giallo formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH_2Cl_2 ed etanolo.

Resa $\geq 85\%$

ANALISI ELEMENTARE di (11)

Calcolato: C, 43.54%; H, 3.78%; Cl, 12.85%

Trovato: C, 43.36%; H, 4.87%; Cl, 12.58%

$Ru(GeH_3)(n^5-C_9H_7)(PPh_3)[L]$ [L]= $P(OMe)_3$ (13), $P(OEt)_3$ (14)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N_2 , vengono poste 0.26 mmol di $Ru(GeCl_3)(n^5-C_9H_7)(PPh_3)[L]$, un eccesso di $LiAlH_4$ (5.2 mmol) e 15 mL di THF. La miscela di reazione viene lasciata agitare per un'ora. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con due porzioni da 10 mL di toluene e filtrato in colonnina di cellulosa. La soluzione gialla ottenuta viene evaporata a pressione ridotta fino ad

ottenere un'olio che viene trattato con 1 mL di EtOH. Il solido formatosi viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 55\%$

ANALISI ELEMENTARE di (14)

Calcolato: C, 55.02%; H, 5.60%

Trovato: C, 54.86%; H, 5.72%

RuGe(OEt)₃(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃] (15)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, vengono poste 0.24 mmol di Ru(GeCl₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OEt)₃], un eccesso di NaBH₄ (4.8 mmol) in 15 mL di EtOH. La miscela di reazione viene lasciata agitare per due ore a temperatura ambiente. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con due porzioni da 10 mL di toluene e filtrato con una colonnina di cellulosa. La soluzione gialla ottenuta viene evaporata sotto vuoto fino ad ottenere un'olio che viene trattato con 2 mL di EtOH. Il solido formatosi viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 65\%$

ANALISI ELEMENTARE di (15)

Calcolato: C, 54.95%; H, 6.15%

Trovato: C, 55.17%; H, 6.07%

Ru(SnH₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L] [L]= P(OMe)₃ (16), P(OEt)₃ (17)

Un eccesso di NaBH₄ (0.348g, 1:10) viene aggiunto ad una soluzione di Ru(SnCl₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[L] (0.92 mmol) in 20 mL di EtOH in un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, entrata ed uscita N₂, agitatore magnetico e tappo forabile. La miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per trenta minuti. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene estratto con tre porzioni da 8 mL di toluene filtrandolo in colonnina di

cellulosa. La soluzione gialla ottenuta viene evaporata a secchezza e l'olio ottenuto viene trattato con 2 mL di EtOH. Il solido che lentamente si forma viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa \geq 45%

ANALISI ELEMENTARE di (17)

Calcolato: C, 51.72%; H, 5.26%

Trovato: C, 51.56%; H, 5.13%

Ru(GeMe₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (18)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, vengono posti 0.100g di Ru(GeCl₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.13 mmol) in 10 mL di THF. Alla miscela di reazione, portata alla temperatura di - 196°C, viene aggiunto un eccesso di MgBrMe (0.91 mmol, 0.65 mL di una soluzione 1.4 M di toluene/THF). Raggiunta la temperatura ambiente la soluzione viene riscaldata a refluxo per un'ora. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene estratto con tre porzioni da 8 mL di toluene e filtrato in colonnina di cellulosa. Dalla soluzione gialla si ottiene, per evaporazione a pressione ridotta, un olio che viene trattato con 2 mL di EtOH. Il solido formatosi viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa \geq 60%

ANALISI ELEMENTARE di (18)

Calcolato: C, 55.02%; H, 5.60%

Trovato: C, 55.19%; H, 5.51%

Ru(SnMe₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (19)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, vengono posti 0.100g di Ru(SnCl₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.12 mmol) in 10 mL di THF. Alla miscela di reazione, portata alla temperatura di - 196°C, viene aggiunto un

eccesso di MgBrMe (0.84 mmol, 0.64 mL di una soluzione 1.4 M di toluene/THF). Raggiunta la temperatura ambiente, la soluzione viene riscaldata a refluxo per un'ora. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene estratto con tre porzioni da 8 mL di toluene e filtrato in colonnina di cellulosa. Dalla soluzione gialla si ottiene, per evaporazione a pressione ridotta, un olio che viene trattato con 2 mL di EtOH. Il solido formatosi viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 65\%$

ANALISI ELEMENTARE di **(19)**

Calcolato : C, 51.72%; H, 5.26%

Trovato : C, 51.61%; H, 5.37%

Ru[Sn(C \equiv CPh)₃](n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (20)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, vengono posti 0.100g di Ru(SnCl₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (0.12 mmol) in 10 mL di THF. Alla miscela di reazione, portata alla temperatura di - 196°C, viene aggiunto un eccesso di LiPhC \equiv C⁻ (0,84 mmol, 0.65 mL di una soluzione 1.3 M in toluene/THF). Raggiunta la temperatura ambiente, la soluzione viene mantenuta sotto agitazione per 3 ore. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene estratto con tre porzioni da 8 mL di toluene e filtrato in colonnina di cellulosa. Dalla soluzione gialla si ottiene, per evaporazione a pressione ridotta, un olio che viene trattato con 2 mL di EtOH. Il solido formatosi viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto.

Resa $\geq 55\%$

ANALISI ELEMENTARE di **(20)**

Calcolato: C, 63.30%; H, 4.52%

Trovato : C, 63.51%; H, 4.43%

Ru{Sn[C(COOMe)=CH₂]₃}(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (21)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di agitatore magnetico, tappo forabile, entrata ed uscita N₂, vengono poste 0.12 mmol (0.117 g) di Ru(SnH₃)(n⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃], un eccesso di metilpropiolato HC≡C(CO)OMe (1.6 mmol, 0,096 mL) in 10 mL di toluene. La miscela di reazione viene lasciata agitare per una notte a temperatura ambiente. Il solvente viene evaporato a pressione ridotta e l'olio ottenuto viene ripreso con 1 mL di EtOH. Il solido formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 75%

ANALISI ELEMENTARE di (21)

Calcolato: C, 51.66%; H, 4.75%

Trovato: C, 51.84%; H, 4.89%

RuHCl(N₂)[L](PPh₃)₂ L= P(OMe)₃ (22); P(OEt)₃ (23)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, entrata ed uscita N₂, agitatore magnetico e tappo forabile si pongono 0.26 mmol (0.250 g) di RuCl₂(PPh₃)₃, 0.060 g di Zn (0.9 mmol) in 10 mL di EtOH. La miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per due ore e successivamente viene raffreddata a temperatura ambiente. Vengono aggiunte 0.26 mmol (1:1) dell'appropriato fosfito L, e la miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per altri 30 minuti. Una volta raggiunta la temperatura ambiente, alla miscela di reazione viene aggiunto un eccesso di P(OMe)₃ (0.52 mmol) e la reazione viene riscaldata a refluxo per 45 minuti. Si concentra a piccolo volume (3 mL) e il solido formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 35%

ANALISI ELEMENTARE di (22)

Calcolato: C, 57.53%; H, 4.95%; Cl, 4.35%; N, 3.44%

Trovato: C, 57.41%; H, 5.06%; Cl, 4.15%; N, 3.29%

RuHCl(N₂)(PPh₃)₃ (24)

In un pallone a tre colli da 25 mL munito di refrigerante a bolle, entrata ed uscita N₂, agitatore magnetico e tappo forabile si pongono 0.250 g (0.26 mmol) di RuCl₂(PPh₃)₃, 0.060 g di Zn (0.9 mmol) in 10 mL di EtOH. La miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per due ore e successivamente viene raffreddata a temperatura ambiente e mantenuta sotto agitazione per una notte. Vengono aggiunti, quindi, 0.045 mL di P(OEt)₃ (0.26 mmol), e la miscela di reazione viene riscaldata a refluxo per altri 30 minuti. Si concentra a piccolo volume (3 mL) e il solido formatosi viene filtrato su gooch e cristallizzato da CH₂Cl₂ ed etanolo.

Resa ≥ 40%

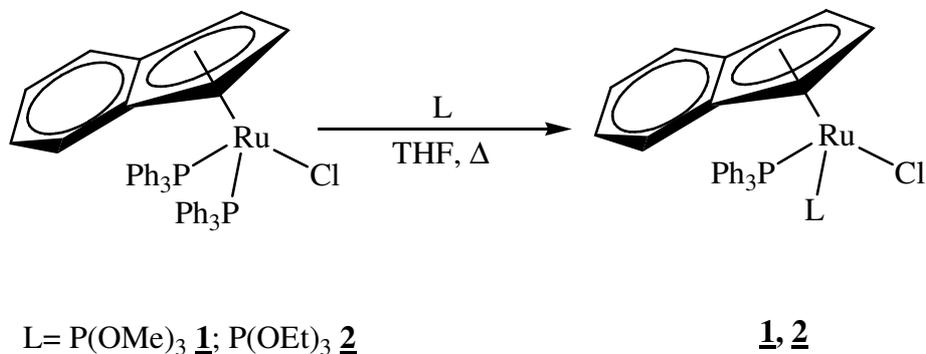
ANALISI ELEMENTARE di (24)

Calcolato: C, 68.10%; H, 4.87%; Cl, 3.72%; N, 2.94%

Trovato: C, 67.92%; H, 4.78%; Cl, 3.86%; N, 2.84%

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il complesso indenilico di rutenio $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ reagisce con un eccesso di fosfito $\text{P}(\text{OR})_3$ in tetraidrofurano (THF) a ricadere per dare i complessi “misti” $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**1**, **2**) che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 1).



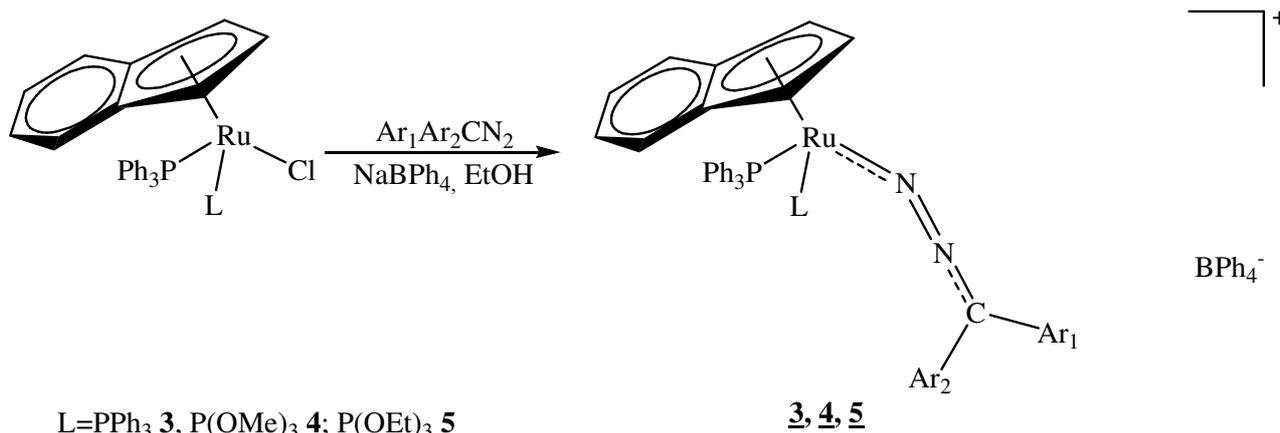
SCHEMA 1

In queste condizioni la reazione procede con la sostituzione di un solo legante trifenilfosfinico e formazione dei complessi con “leganti misti” **1**, **2**.

I composti si presentano come solidi di colore arancione, stabili all’aria e in soluzione dei più comuni solventi organici nei quali si comportano come non elettroliti. Le analisi elementari e i dati spettroscopici confermano la formulazione proposta.

In particolare, lo spettro NMR protonico mostra i segnali caratteristici del legante indenilico e del legante fosfitico $\text{P}(\text{OR})_3$ mentre lo spettro NMR del ^{31}P è un quartetto AB in accordo con la presenza di due diversi leganti fosfinici, la trifenilfosfina PPh_3 e il fosfito $\text{P}(\text{OR})_3$.

Tutti i complessi indenilici, sia con la trifenilfosfina $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ che con le fosfine miste $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**1**, **2**) reagiscono con diazoalcani in NaBPh_4 per dare i diazoalcano complessi $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{CAR}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ **3-5** che sono stati isolati come sali di tetrafenilborato e caratterizzati (Schema 2).



SCHEMA 2

La reazione procede con la sostituzione del legante Cl^- con il diazoalcano e formazione del corrispondente diazoalcano complesso 3-5 che risulta stabile ed isolabile. La presenza del sale NaBPh_4 sembra cruciale per l'ottenimento dei complessi 3-5 probabilmente perché favorisce la sostituzione del legante cloruro con $\text{Ar}_1\text{Ar}_2\text{CN}_2$, con la formazione del complesso cationico $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ che si separa dalla soluzione come sale di tetrafenilborato.

Abbiamo anche studiato la reazione dei complessi indenilici $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ con diazoalcani monosostituiti $\text{N}_2\text{C(H)Ar}$ ($\text{Ar} = \text{COOEt, SiMe}_3$) ma in questo caso non abbiamo ottenuto dei composti stabili. La reazione sembra procedere con la sostituzione del Cl^- e formazione del diazoalcano complesso che però risulta piuttosto instabile e decompone durante la cristallizzazione.

I complessi $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ 3-5 risultano invece stabili sia allo stato solido che in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come elettroliti uno-univalenti.

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

Lo spettro IR dei complessi 3-5 mostra una banda di media intensità tra 1911 e 1992 cm^{-1} attribuita allo stiramento del legame $\text{N}=\text{N}$ del diazoalcano. L'abbassamento della ν_{N_2} di $50\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$ rispetto al legante libero conferma l'avvenuta coordinazione del legante azotato. Nello spettro del

composto 4d è anche presente una banda di forte intensità a 1615 cm^{-1} attribuita a ν_{CO} del sostituito PhCO del legante $\text{Ph}(\text{PhCO})\text{CN}_2$.

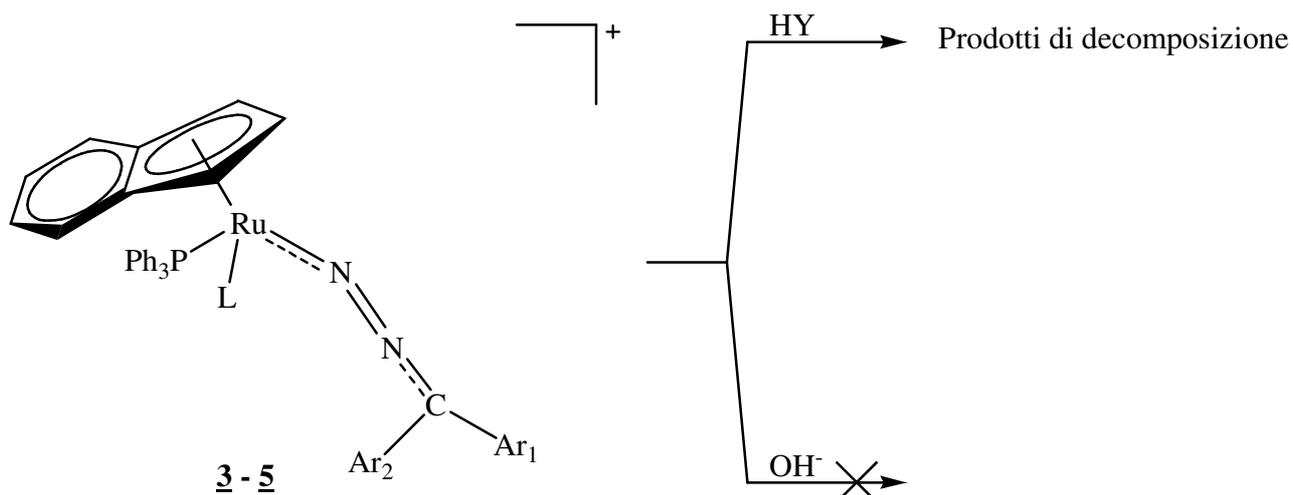
Lo spettro NMR protonico dei complessi **3-5** mostra i segnali caratteristici dell'indene, dei sostituenti delle fosfine e dell'anione BPh_4^- . Sono inoltre presenti i segnali dei sostituenti del diazoalcano come ad esempio il singoletto a 2.36-2.44 ppm del gruppo metilico del gruppo p-tolilico (**3b**, **4b**, **5b**) e il multipletto tra 9.00-7.50 ppm del sostituito fluorenilico C_{13}H_8 (**3c**, **4c**, **5c**).

Del complesso **4b** abbiamo registrato anche lo spettro NMR del ^{13}C che mostra i segnali caratteristici dell'indene, delle fosfine e dei sostituenti del diazoalcano confermando così la formulazione proposta.

Lo spettro NMR del ^{31}P dei composti $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2]\text{BPh}_4$ **3** appare come un singoletto "sharp" tra 45.1 e 46.1 ppm in accordo con la presenza di due trifenilfosfine. Lo spettro degli altri complessi con "leganti misti" fosfine-fosfiti $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{CAr}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ (**4**, **5**) mostra invece due doppietti tipici di un sistema AB simulabile con i parametri riportati in tabella 1 e indicante la presenza di due differenti leganti fosfinici in accordo con la formulazione proposta.

Dei nuovi diazoalcano complessi **3-5**, che risultano tra i pochi mononucleari che si conoscono di rutenio, abbiamo iniziato a studiare la reattività per verificare se si potevano ottenere dei complessi carbenici in seguito alla perdita di azoto. Per raggiungere questo obiettivo abbiamo studiato il comportamento dei complessi **3-5** in presenza sia di una quantità stechiometrica che di un eccesso di un acido di Brønsted da un lato o di un eccesso di base dall'altro. I risultati mostrano che una qualche reazione avviene in presenza di un acido ma nessun complesso carbenico è stato isolato. In realtà il prodotto di reazione è costituito da una miscela di prodotti di decomposizione (Schema 3).

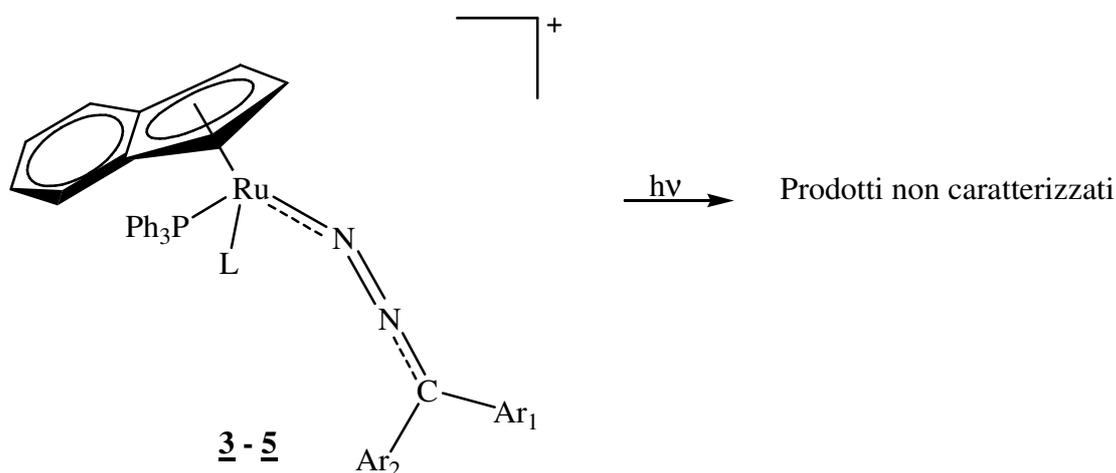
In ambiente basico, invece, non si nota alcuna reazione e il prodotto di partenza può essere recuperato inalterato dopo molte ore di reazione a temperatura ambiente.



SCHEMA 3

Abbiamo allora sottoposto alcuni diazoalcano complessi 3-5 all'irradiazione di una loro soluzione in THF con una lampada da 125 W a temperatura ambiente. I risultati mostrano che anche in questo caso una reazione ha luogo ma nessun complesso carbenico risulta formato.

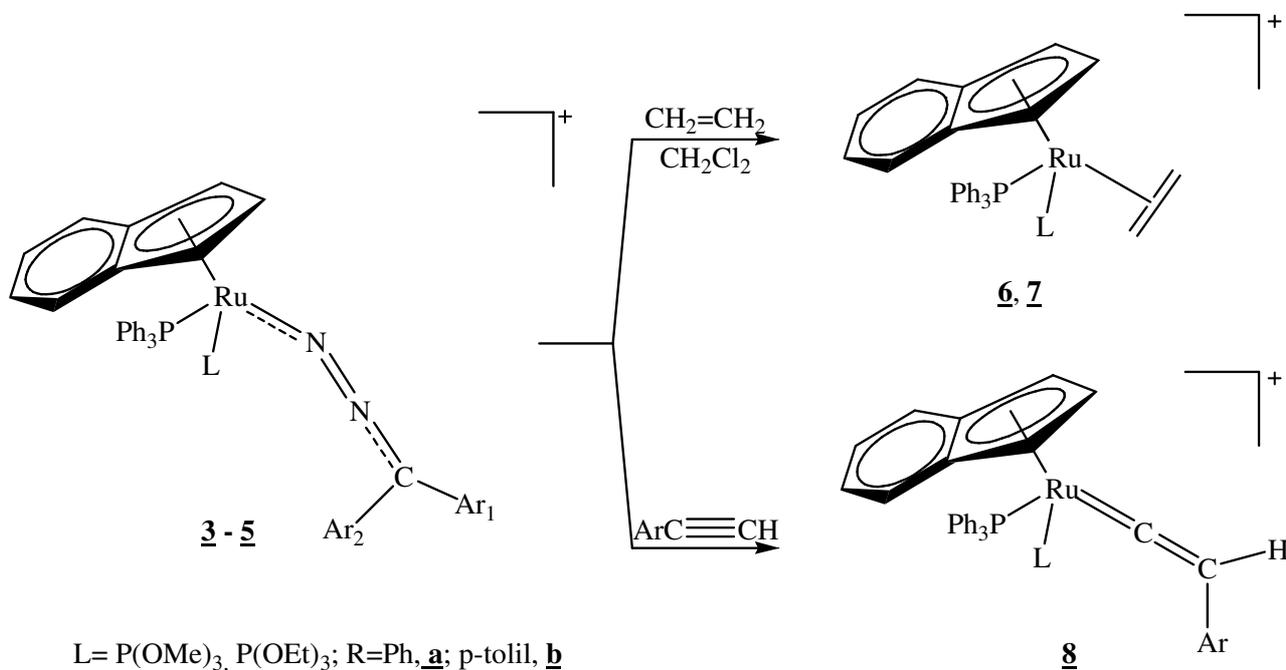
Mentre con tempi di reazione brevi, 2-3 minuti, si recupera il complesso precursore, con tempi superiori ai 10 minuti si ottengono solo specie che non contengono ne il diazoalcano, ne il carbene e che non siamo stati in grado di caratterizzare (Schema 4).



SCHEMA 4

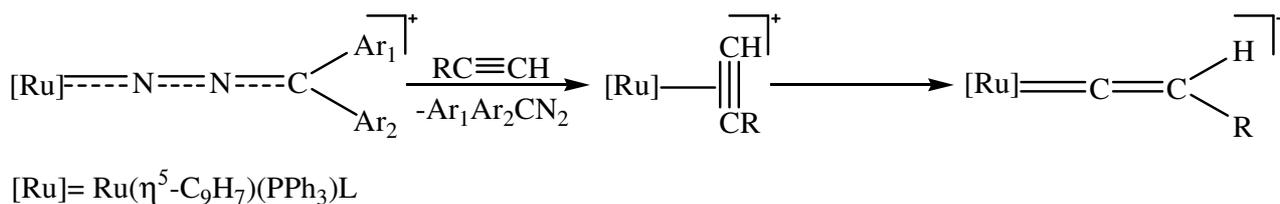
Abbiamo allora pensato di studiare le reazioni di sostituzione con alcuni substrati particolari come l'etilene e gli alchini. I risultati mostrano che la reazione dei diazoalcani, $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{C}\text{Ar}_1\text{Ar}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4^-$, procede a temperatura ambiente con la sostituzione del legante azotato e

formazione dell'etilene complesso $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+ \text{BPh}_4^-$ **6**, **7** in un caso e del vinilidene derivato $[\text{Ru}(\text{=C=C(H)Ar})(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]^+ \text{BPh}_4^-$ **8** nell'altro come mostrato nello Schema 5.



SCHEMA 5

La formazione del vinilidene complesso **8** può essere spiegata attraverso l'iniziale coordinazione dell'acetilene sul centro metallico e successiva tautomerizzazione per dare il complesso finale **8** (Schema 6) attraverso uno "shift" 1-2 dell'idrogeno.



SCHEMA 6

Queste reazioni di sostituzione permettono quindi di preparare nuovi complessi indenilici contenenti una molecola di etilene oppure un vinilidene come legante.

Questi nuovi complessi **6-8** sono stati separati come solidi di colore rosso-arancione e risultano stabili all'aria e nei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come

elettroliti uno-univalenti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR, NMR) confermano la formulazione proposta.

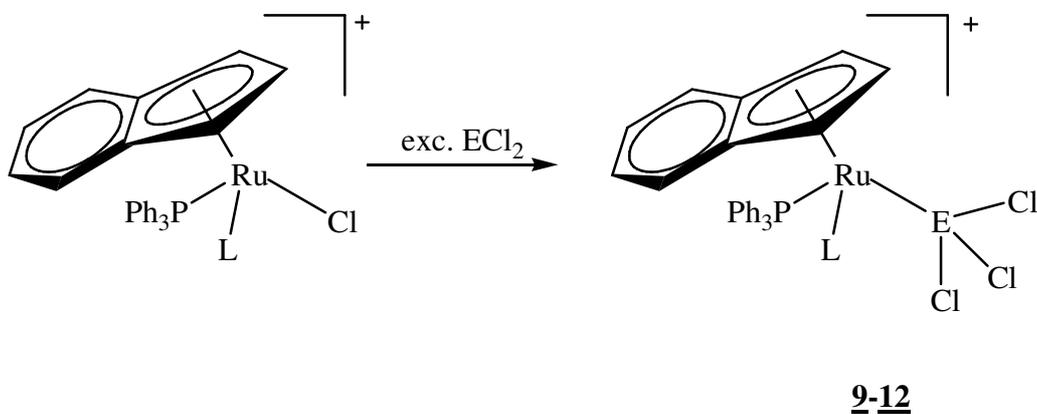
Lo spettro NMR protonico degli etilene complessi $[\text{Ru}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CH}_2)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}]\text{BPh}_4$ **6,7** mostra, accanto ai segnali delle fosfine e dell'indene, due multipletti a 2.41-2.43 ppm e a 1.94-2.01 ppm attribuiti ai protoni dell'etilene che risultano a due a due diastereotopici essendo l'etilene legato ad un centro chirale e risuonano quindi a due diversi valori di "chemical shift". Abbiamo naturalmente registrato gli spettri anche a basse temperature ma abbiamo osservato che anche a -90°C i segnali dell'etilene erano ancora leggermente allargati, il che suggerisce che anche a questa temperatura la rotazione dell'etilene è ancora presente e solo a temperature più basse sarà possibile avere una struttura "rigida" del complesso.

Lo spettro NMR del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ conferma la presenza del legante olefinico mostrando un singoletto a 47.18 ppm (**7**) che risulta correlato, in un esperimento HMQC, con i due multipletti a 2.41-2.43 e a 1.94-2.01 ppm nello spettro protonico ed è attribuito alle risonanze dei carboni dell'olefina. Nello spettro sono inoltre presenti i segnali dell'indene, dell'anione BPh_4 e dei sostituenti delle fosfine in accordo con la formulazione proposta. Lo spettro NMR del ^{31}P appare, come ci si aspetta, un quartetto AB che può essere anche simulato usando i parametri riportati nella parte sperimentale e conferma la presenza di due fosfine magneticamente diverse.

Lo spettro IR dei complessi vinilidenici mostra una banda di media intensità a 1651-1656 cm^{-1} attribuite allo stiramento del legame $\text{M}=\text{C}=\text{C}$ del legante vinilidenico. La sua presenza è comunque confermata dallo spettro NMR protonico e del ^{13}C che mostra i segnali caratteristici del legante carbenico. In particolare, lo spettro ^1H NMR mostra un tripletto a 5.30 ppm attribuito all'idrogeno vinilidenico $=\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta(\text{H})\text{R}$ accoppiato ai nuclei di fosforo delle fosfine. Tale segnale è correlato in un esperimento HMQC con un singoletto a 116.7-116.8 ppm osservato nello spettro del ^{13}C che è così attribuito al segnale del carbonio C_β del vinilidene. Nello spettro ^{13}C è inoltre presente un doppietto di doppietti tra 357.2 e 359.8 ppm caratteristico del carbonio vinilidenico C_α e confermando così la presenza del legante vinilidenico. Negli spettri NMR ^1H e ^{13}C sono inoltre

presenti i segnali del legante indenilico, dei sostituenti delle fosfine e dell'anione BPh_4 mentre lo spettro del ^{31}P appare come un quartetto AB in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Nei nuovi complessi indenilici $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ **1**, **2** abbiamo esteso gli studi anche alla reattività con SnCl_2 e GeCl_2 per tentare di introdurre dei leganti stannilici e germilici nel frammento $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$. I risultati mostrano che entrambi i cloruri ECl_2 (E= Sn, Ge) inseriscono nel legame Ru-Cl del complesso $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ per dare i corrispondenti complessi tricloro-germilici e tricloro-stannilici $\text{Ru}(\text{ECl}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**9-12**) che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 7).



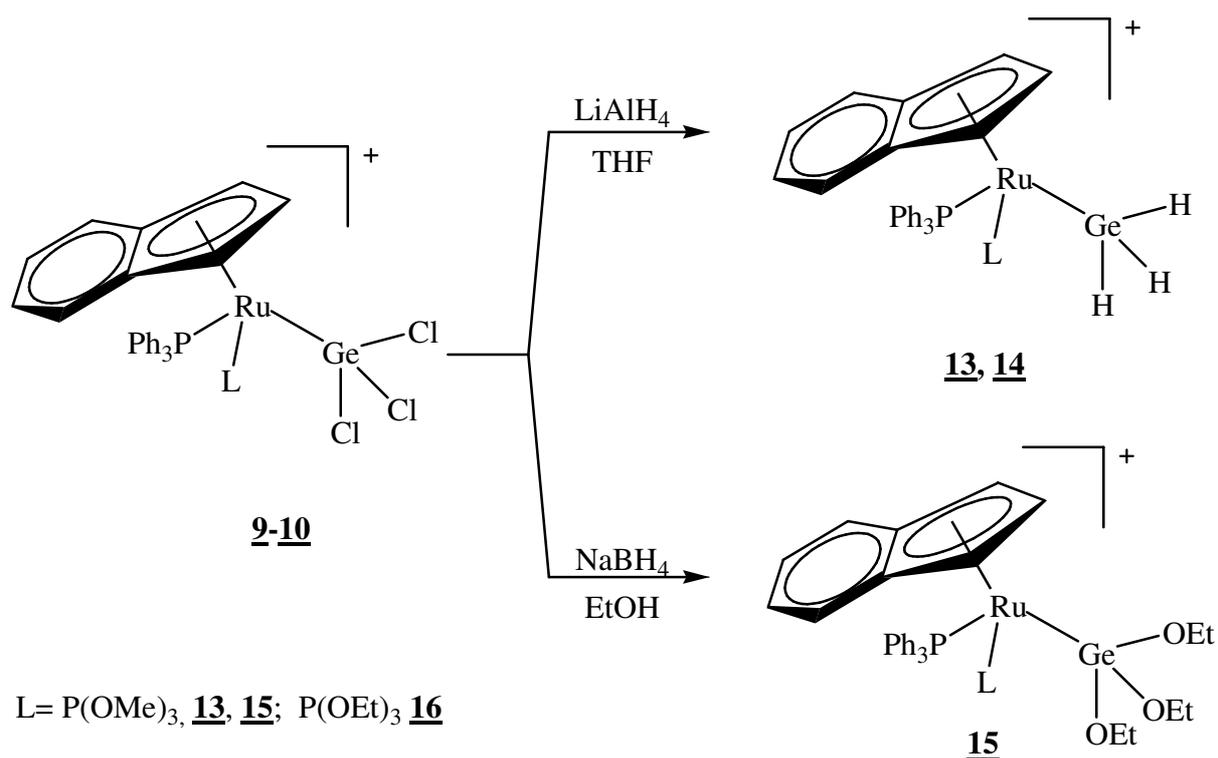
E= Ge **9**, **10**; Sn **11**, **12**

L= $\text{P}(\text{OMe})_3$, **9**, **11**; $\text{P}(\text{OEt})_3$, **10**, **12**

SCHEMA 7

Sia i complessi triclorigermilici $\text{Ru}(\text{GeCl}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**9**, **10**) che quelli triclrostannilici $\text{Ru}(\text{SnCl}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**11**, **12**) sono stati trattati con agenti idruranti come LiAlH_4 e NaBH_4 per tentare di preparare complessi triidruo germilici e triidruo stannilici $[\text{Ru}]\text{-EH}_3$ stabilizzati dal legante indenilico.

I risultati mostrano che i complessi triclorigermilici reagiscono con LiAlH_4 in tetraidrofurano per dare i corrispondenti complessi triidrirogermilici $\text{Ru}(\text{GeH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**13**, **14**) che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 8).

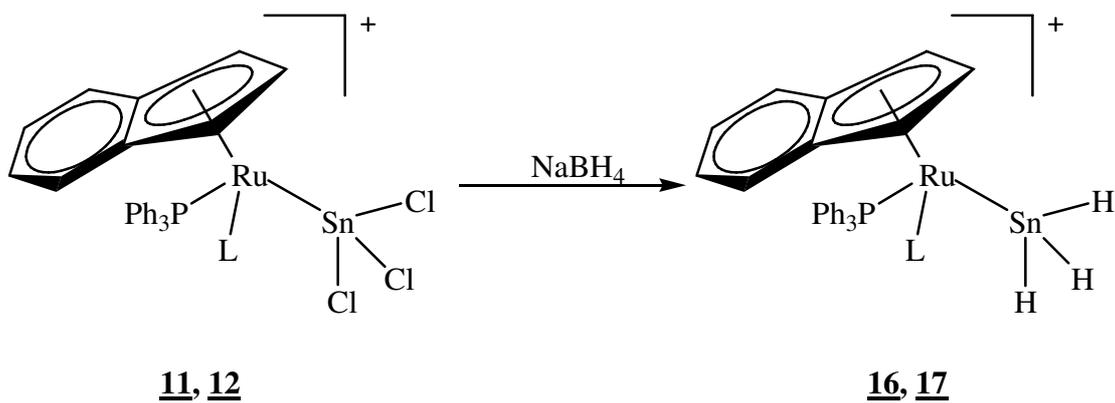


SCHEMA 8

Sorprendentemente, la reazione degli stessi complessi tricloro germanilici **9, 10** con NaBH₄ in etanolo non porta ai complessi idruro germanilici ma a specie contenenti un trietossigermitil gruppo come legante del tipo Ru(Ge(OEt)₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)L (**15**).

La reazione con LiAlH₄ procede quindi con la semplice sostituzione dei cloruri legati al germanio con H⁻ per dare la specie GeH₃. Con NaBH₄ in etanolo, invece, la reazione è più complicata e coinvolge dell'etanolo presente come solvente per dare alla fine il legante trietossigermitilico Ge(OEt)₃.

I corrispondenti complessi stannilici Ru(SnCl₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)L (**11, 12**) reagiscono con NaBH₄ per dare i corrispondenti triidrurostannil derivati Ru(SnH₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)L (**16, 17**) che sono stati isolati come solidi e caratterizzati.

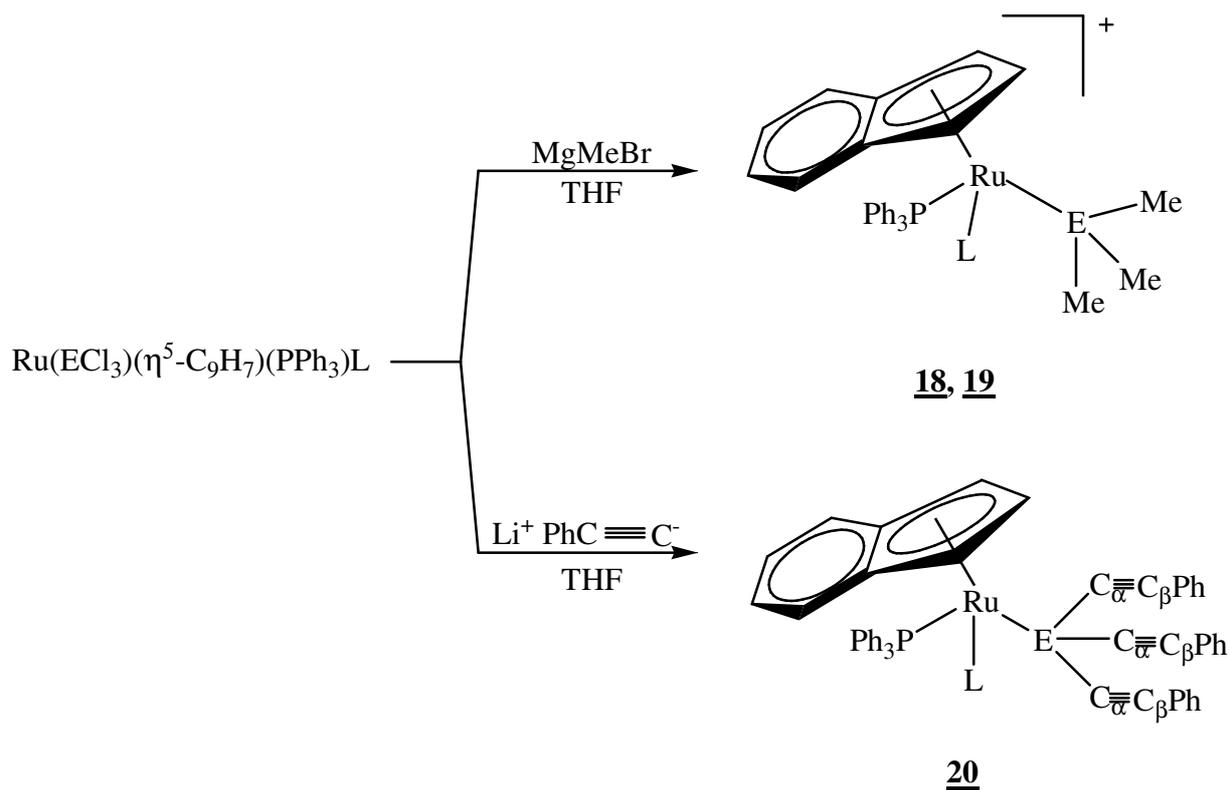


L= P(OMe)₃, **16**; P(OEt)₃ **17**

SCHEMA 9

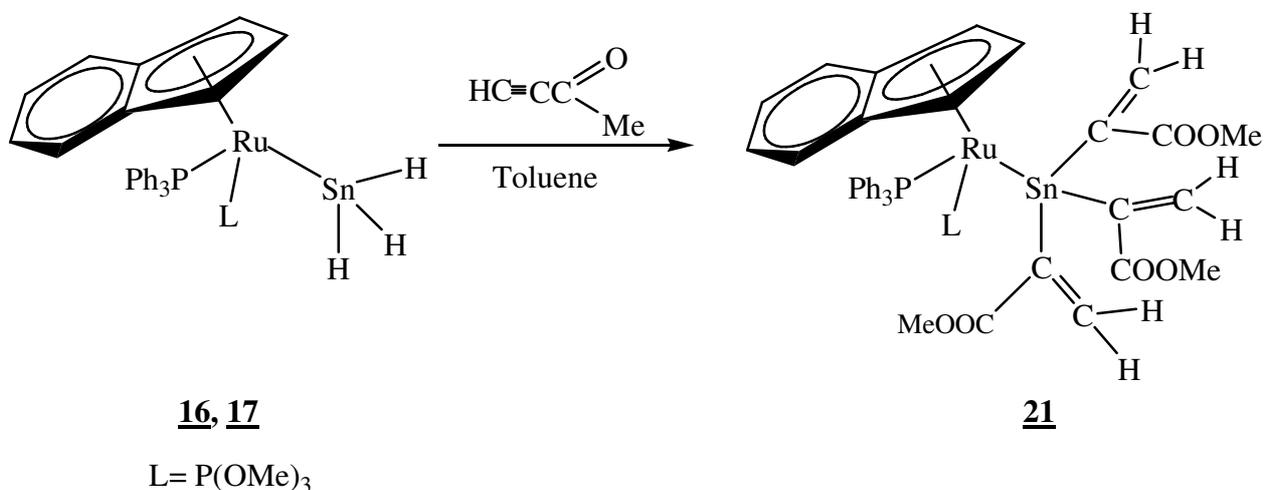
Con LiAlH₄ in THF la reazione dei trichlorostannil **11**, **12** procede rapidamente ma non porta ai complessi triidruostannilici **16**, **17**, bensì solo a prodotti di decomposizione.

La reattività mostrata dai complessi trichloro-germilici e stannilici, Ru(ECl₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)L, verso specie idruranti come LiAlH₄ e NaBH₄ ci ha spinto ad estendere gli studi ad altri nucleofili per verificare se anche in questo caso aveva luogo la reazione di sostituzione. L'attenzione è stata rivolta ai reattivi di Grignard (MgBrMe) e all'acetiluro di litio Li⁺PhC≡C⁻ e in entrambi i casi si è osservata la reazione di sostituzione dello ione cloruro del legante ECl₃ con il gruppo metilico o con l'acetiluro portando ai nuovi trimetil Ru(EMe₃)(η⁵-C₉H₇)(PPh₃)L (**18**, **19**) e triacetiluro Ru[Sn(C≡CPh)](η⁵-C₉H₇)(PPh₃)[P(OMe)₃] (**20**) complessi che sono stati isolati e caratterizzati (Schema 10).



SCHEMA 10

Un'altra importante reazione dei complessi stannilici, accanto alle reazioni di sostituzione, è quella mostrata dai complessi triidruro stannilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$ con un acetilene attivato come il metilpropiolato che procede con l'inserzione dell'alchino sul legame stagno-idruro per dare il complesso trivinilstannilico $\text{Ru}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}_2]_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)[\text{P}(\text{OMe})_3]$, come mostrato nello Schema 11.



SCHEMA 11

La reazione di inserzione sembra avvenire su tutti e tre i legami Sn-H portando così a un composto trivinilstannilico (**21**) che è stato isolato allo stato solido e caratterizzato.

Tutti i nuovi complessi germilici e stannilici (**9-21**) stabilizzati dal legante indenilico, sono stati isolati come solidi di colore variabile dall'arancione al rosso bruno, stabili all'aria e in soluzione dei più comuni solventi organici polari nei quali si comportano come non-elettroliti. Le analisi elementari e le proprietà spettroscopiche (IR e ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn NMR) confermano la formulazione proposta.

Lo spettro ^1H NMR dei triclorogermil e stannil derivati $\text{Ru}(\text{ECl}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ (**9-12**) mostra i segnali caratteristici del legante indenilico e delle fosfine mentre lo spettro del $\{^{31}\text{P}\}$ è un quartetto AB in accordo con la presenza di PPh_3 e del fosfito. Lo spettro NMR del $\{^{119}\text{Sn}\}$ dei composti triclorostannilici (**11, 12**) appare come un doppietto di doppietti dovuto all'accoppiamento dello stagno con i nuclei di fosforo delle fosfine e può essere simulato usando un modello ABM ($\text{M} = ^{119}\text{Sn}$) con i parametri riportati in Tabella 1.

Il buon accordo tra lo spettro teorico e quello sperimentale conferma la formulazione proposta per i complessi.

Lo spettro IR dei triidruogermil complessi $\text{Ru}(\text{GeH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ **13, 14** mostra una banda di media intensità e piuttosto allargata a $1931\text{-}1921\text{ cm}^{-1}$ attribuita a $\nu_{\text{Ge-H}}$ del legante GeH_3 .

La sua presenza è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un doppietto di doppietti a $3.21\text{-}3.22\text{ ppm}$ dovuti all'accoppiamento degli idruo-germilici GeH_3 con i nuclei di fosforo delle fosfine. Lo spettro del ^{31}P appare come un quartetto AB in accordo con la formulazione proposta.

Anche lo spettro IR dei corrispondenti triidruo stannilici $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ **16, 17** mostra una banda di media intensità e leggermente allargata a $1730\text{-}1734\text{ cm}^{-1}$ attribuita agli stiramenti del legame Sn-H del gruppo SnH_3 .

Lo spettro NMR protonico conferma la presenza di tale legante nonostante un multipletto a 3.56-

3.57 ppm con i caratteristici satelliti dello stagno ^{119}Sn e ^{117}Sn dovuti alla risonanza degli idruri stannilici. Lo spettro del ^{119}Sn accoppiato con il protone conferma ulteriormente la formulazione proposta mostrando un complicato multipletto dovuto all'accoppiamento dello stagno con i tre idrogeni idrurici e i nuclei del fosforo delle fosfine. Tale multipletto può comunque essere simulato usando un modello del tipo ABMX_3 (con A , $\text{B} = ^{31}\text{P}$, $\text{M} = ^{119}\text{Sn}$ e $\text{X} = ^1\text{H}$) con i parametri riportati in Tabella 1.

Anche in questo caso l'ottimo accordo tra lo spettro sperimentale e quello simulato conferma la presenza del legante triidruro stannilico nel complesso.

Lo spettro NMR protonico del complesso trietossigermitico $\text{Ru}(\text{GeOEt}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ **15**, mostra, accanto ai segnali del legante indenilico e delle fosfine, un quartetto a 3.69 ppm e un tripletto a 1.10 ppm che risultano correlati in un esperimento COSY e sono attribuiti ai segnali del gruppo etossilico del legante $\text{Ge}(\text{OEt})_3$. Lo spettro NMR del ^{31}P appare come un quartetto AB come ci si aspetta dalla formulazione proposta per il complesso.

Lo spettro NMR protonico dei complessi trimetilgermitici e stannilici $\text{Ru}(\text{EMe}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ **18**, **19** mostra, accanto ai segnali dei leganti fosfinici e indenilici, un singoletto a 0.01 ppm (**18**) e a -0.12 ppm (**19**), quest'ultimo con i caratteristici satelliti dello stagno, attribuiti ai segnali dei gruppi metilici. Tale segnale è correlato, in un esperimento HMQC, con il segnale a 1.50 ppm osservato, nello spettro NMR del ^{13}C del composto (**19**), in accordo con l'attribuzione proposta.

Lo spettro NMR del ^{119}Sn accoppiato al protone mostra un complicato multipletto dovuto all'accoppiamento con i nove idrogeni dei gruppi metilici e i fosfori delle due fosfine. Lo spettro disaccoppiato $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ appare invece come un doppietto di doppietti confermando così la formulazione proposta.

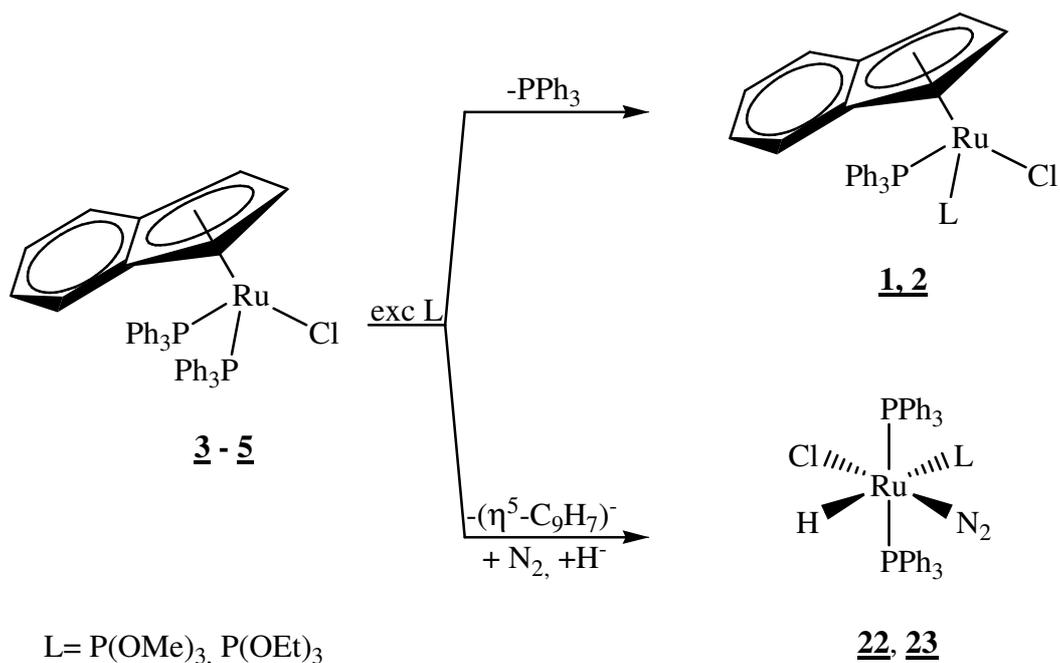
Lo spettro IR del complesso triacetiluro- stannilico (**20**) mostra una banda di media intensità a 2124 cm^{-1} attribuita a $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ del gruppo acetilurico. La presenza del legante $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3$ è comunque confermata dallo spettro NMR del ^{13}C e del ^{119}Sn . In particolare lo spettro del ^{13}C mostra

due segnali a 100.98 ppm e a 106.8 ppm con i caratteristici satelliti del ^{117}Sn e ^{119}Sn attribuiti ai segnali dei carboni C_α e C_β , rispettivamente del gruppo acetilurico. Tale attribuzione è naturalmente basata sui valori delle costanti di accoppiamento $J^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}$ i cui valori di 207.3 Hz nel primo caso e di 41 nel secondo confermano l'attribuzione proposta. Lo spettro del ^{119}Sn è un multipletto a -273 ppm simulabile usando un modello del tipo ABM ($M = ^{119}\text{Sn}$) con in parametri riportati in Tabella 1. Anche lo spettro del ^{31}P è un multipletto AB in perfetto accordo con la formulazione proposta.

Lo spettro IR del trivinilstannil complesso $\text{Ru}\{\text{Sn}[\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}_2]_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)(\text{POMe}_3)$ **21** mostra una banda di forte intensità a 1699 cm^{-1} attribuita a ν_{CO} del gruppo COOMe. La presenza del gruppo vinilico è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra due doppietti a 6.33 e 5.46 ppm con i caratteristici satelliti del ^{117}Sn e ^{119}Sn attribuiti ai due protoni vinilici. Nello spettro è anche presente un singoletto a 3.56 ppm del segnale del gruppo metilico mentre lo spettro del ^{13}C mostra un singoletto a 80 ppm che è correlato in un esperimento HMQC con i doppietti a 6.33 e 5.46 ed è quindi attribuito al carbonio vinilico. Lo spettro del ^{119}Sn è un multipletto a -95.5 ppm mentre quello del ^{31}P è un quartetto AB in accordo con la formulazione proposta per il complesso **21**.

Diazoto complessi

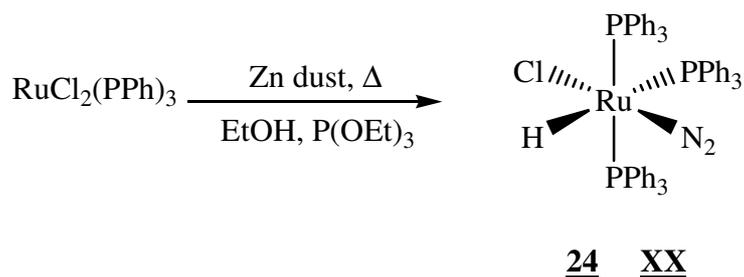
Durante la preparazione dei complessi precursori con leganti misti del tipo $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ o $\text{P}(\text{OEt})_3$) ottenuti trattando il composto trifenilfosfinico $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)_2$ con un eccesso di fosfito in THF o etanolo a ricadere, è stato isolato anche un solido giallo che abbiamo caratterizzato come il diazoto complesso $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ **22**, **23**. La formazione di questi diazoto complessi è piuttosto sorprendente e potrebbe essere spiegata attraverso una reazione di sostituzione del legante indenilico che parte dal fosfito e contemporanea coordinazione dell'azoto e di uno ione idruro (Schema 12).



SCHEMA 12

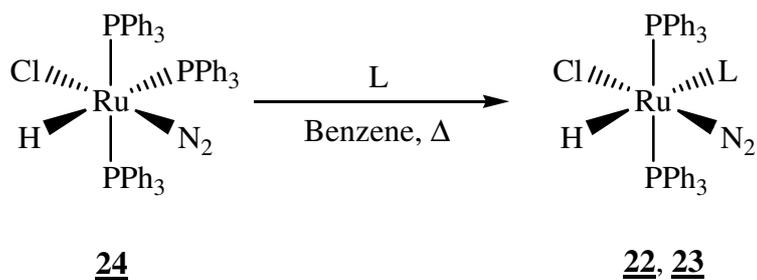
La resa in questi nuovi diazoto complessi è piuttosto bassa (5-10%) e questo ci ha spinto a cercare un metodo alternativo di sintesi che portasse a rese più elevate.

Dopo tantissimi tentativi abbiamo trovato che trattando il tris(trifenilfosfina) complesso $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ a ricadere in etanolo in presenza di zinco in polvere e di fosfito $\text{P}(\text{OR})_3$, si ottiene il diazoto complesso $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ 24 che è stato isolato con buone rese e caratterizzato (Schema 13).



SCHEMA 13

In questo complesso (24) una trifenilfosfina può essere facilmente sostituita con un fosfito permettendo così di ottenere i diazoto complessi con leganti misti $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)\text{L}$ 22, 23 (Schema 14) stabili e isolabili con buone rese.



L= P(OMe)₃, 22; P(OEt)₃, 23

SCHEMA 14

I nuovi diazoto complessi di rutenio 22-24 sono stati separati come solidi di colore giallo arancio stabili all'aria e in soluzione dei comuni solventi organici nei quali si comportano come non-elettroliti. La loro formulazione è confermata dall'analisi elementare, dalle proprietà spettroscopiche (IR e NMR) e dalla determinazione della struttura cristallina mediante diffrazione dei raggi X del composto RuHCl(N₂)(PPh₃)P(OEt)₃ 23 il cui ORTEP è mostrato in Figura 21.

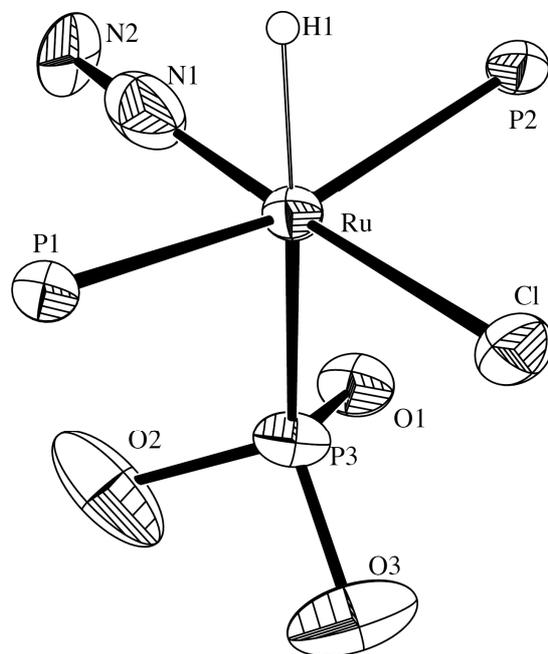


FIGURA 21

Il complesso ottaedrico con il legante N₂ in trans al cloruro, il fosfito in trans all'idruro e le due trifenilfosfine in trans tra di loro.

Lo spettro IR del complesso $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3$ mostra una banda di forte intensità a 1925 cm^{-1} attribuita a ν_{N_2} e una banda di media intensità a 2011 cm^{-1} dovuta a $\nu_{\text{Ru-H}}$ dell'idruro. La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un doppietto di tripletti a -6.95 ppm dovuti all'accoppiamento con i fosfori delle fosfine. I valori delle costanti J_{PH} suggeriscono inoltre che l'idruro è in trans ad una fosfina e in una posizione cis rispetto alle altre due. Lo spettro del ^{31}P è un multipletto A_2B in accordo con la presenza di due fosfine magneticamente equivalenti e diverse dalla terza.

Sulla base di questi dati è ragionevole proporre una geometria mer del tipo XX per il diazoto complesso.

Lo spettro IR dei complessi con leganti misti fosfina-fosfito $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ **22**, **23** mostra una banda di forte intensità $1956\text{-}1957 \text{ cm}^{-1}$ attribuita allo stiramento del legame N_2 del legante diazoto.

Una banda di debole intensità a $1886\text{-}1903 \text{ cm}^{-1}$ è anche presente nello spettro ed è stato tentativamente attribuita allo stiramento del legame M-H dell'idruro.

La presenza di questo legante è comunque confermata dallo spettro NMR protonico che mostra un doppietto di tripletti a -5.62 ppm (**21**) e a -5.74 ppm (**23**) dovuto all'accoppiamento con le due fosfine e con il fosfito. Il valore delle due costanti di accoppiamento J_{PH} di $174\text{-}177 \text{ Hz}$ in un caso e di 21 Hz nell'altro suggerisce anche che l'idruro è in trans al fosfito e in cis rispetto alle due trifenilfosfine. Lo spettro del ^{31}P è un multipletto AB_2 indicante che due fosfine sono magneticamente equivalenti e diverse dalla terza. Sulla base di questi dati è ragionevole ipotizzare per i due complessi $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ (**22**, **23**) una mer geometria in soluzione analoga a quella trovata nello stato solido.

Altri studi dovranno essere condotti su questi diazoto complessi che contengono un legame molto forte Ru-N , per evidenziarne le proprietà strutturali e la reattività.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state studiate le proprietà dei complessi indenilici di rutenio evidenziando che il frammento $\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\text{L}$ con leganti misti fosfine-fosfiti permette di preparare diazoalcano complessi stabili ed isolabili. Tale frammento stabilizza anche composti etilenici e vinilidenici accanto a leganti stannilici e germilici. In particolare questo frammento indenilico ha permesso di preparare non solo complessi triidruo germilici e triidruo stannilici di rutenio ma anche molti altri derivati con organo stannili come leganti.

Infine sono stati preparati anche nuovi diazoto complessi di rutenio del tipo $\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{L}$ che contengono un legame metallo-azoto tra i più forti della triade del ferro.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald, “*Crystal and molecular structures of transition metal complexes with N- and C- bonded diazoalkane ligands*”, *Coord. Chem. Rev. Elsevier*, **1998**, 178-180, 623-663.
- ² S.Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, Y. Tatsuno, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, *1972*, 1105.
- ³ S.Otsuka, A. Nakamura, T. Koyama, M. Cowie, J.Ibers, *J. Am. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1977**, 99, 2108-2117.
- ⁴ K. D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2435-2440.
- ⁵ K. D. Schramm, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1231.
- ⁶ M.D Curtis, L. Messerle, J.J. D’errico, W.M. Butler, M.S. Hay, *Organometallics*, **1986**, 5, 2283.
- ⁷ B. Carrera, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **1996-1997**; F. Tonel, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **1998-1999**; T. Donadini, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **1999-2000**; M. Bortoluzzi, *Tesi di dottorato*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **2003-2004**; M. Bedin, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **2003-2004**; G. Dottorello, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **2005-2006**; V. Gallone, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **2006-2007**; F. Callegaro, *Tesi di laurea*, Università Ca’ Foscari di Venezia, **2008-2009**. ???
- ⁸ F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Chimica inorganica*, **1968**.
- ⁹ F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Chimica inorganica*, **1984**, 96-106.
- ¹⁰ E. W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, London, **1982**, Vol. 4, 759
- ¹¹ G. Wilkinson, *J.Am.Chem. Soc.*,**1952**, 74, 6146.
- ¹² F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1999**.
- ¹³ E. W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, London, **1982**, Vol. 4, 773.
- ¹⁴ V. Cadierno, J. Diez, M. P. Gamasa, J. Gimeno , E. Lastra, *Coordination Chemistry Reviews*, 193–195, **1999**, 147–205

- ^{15(a)} A.J. Hart-Davis, R.J. Mawby, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2403. ^(b) A.J. Hart-Davis, C. White, R.J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* **4**, **1970**, 441.
- ¹⁶ D.J. Jones, R.J. Mawby, *Inorg. Chim. Acta* **6**, **1972**, 157.
- ^{17(a)} M.E. Rerek, L.N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1208. ^(b) M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* **2**, **1983**, 372. ^(c) M.E. Rerek, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, **1984**, 5908. ^(d) M. Cheong, F. Basolo, *Organometallics* **7**, **1988**, 2041. ^(e) A.K. Kakkar, N.J. Taylor, T.B. Marder, J.K. Shen, N. Halliman, F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* **198–200**, **1992**, 219.
- ^{18 (a)} P. Caddy, M. Green, L.E. Smart, N. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1978**, 839. ^(b) P. Cioni, P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, P. Ronca, *J. Mol. Cat.* **40**, **1987**, 337. ^(c) T.B. Marder, D.C. Roe, D. Milstein, *Organometallics* **7**, **1988**, 1451. ^(d) H. Brunner, K. Fisch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, **1990**, 1131. ^(e) A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi, A. Venzo, *J. Mol. Cat.* **69**, **1991**, 337. ^(f) T. Tsuda, F. Tsugava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 907. ^(g) B.M. Trost, *Chem. Ber.* **129**, **1996**, 1313. ^(h) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1413.
- ^{19(a)} E.O. Fisher, D. Seus, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **8b**, **1953**, 694. ^(b) P.L. Pauson, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, **1954**, 2024. ^(c) J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **11**, **1958**, 355. ^(d) S.A. Westcott, K. Kakkar, G. Stringer, N.J. Taylor, T.B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **394**, **1990**, 777.
- ^{20(a)} J.H. Osiecki, C.J. Hoffmann, D.P. Hollis, *J. Organomet. Chem.* **3**, **1956**, 107. ^(b) N.C. Webb, R.E. Marsch, *Acta Crystallogr.* **22**, **1967**, 382.
- ²¹ J.W. Faller, R.H. Crabtree, A. Habib, *Organometallics* **4**, **1985**, 929.
- ²² R.T. Carl, R.P. Hughes, A.L. Rheingold, T.B. Marder, N.J. Taylor, *Organometallics* **7**, **1988**, 1613.
- ^{23 (a)} R.T. Baker, T.H. Tulip, *Organometallics* **5**, **1986**, 839. ^(b) F.G. Kohler, *Chem. Ber.* **107**, **1974**, 570.
- ²⁴ J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, **11**, **1958**, 355.
- ²⁵ E. Samuel, M. Bigogne, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 253-242.

- ²⁶ M.P.Gamasa, J.Gimeno, B.M. Martin-Vaca, J.Borge, S. Garcia-Granda, E.Perez-Carreno, *Organometallics*, **1994**, 13, 4045-4057.
- ²⁷ V. Cadierno, M.P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics*, **1999**, 18, 2821-2832.
- ²⁸ V. Cadierno, M.P. Gamasa, J. Gimeno, E.Pérez-Carreno, S. Garcia-Granda, *J. Organomet. Chem*, **670**, **2003**, 75-83.
- ²⁹ M. Bassetti, P. Alvarez, J. Gimeno, E. Lastra, *Organometallics*, **2004**, 23, 5127-5134.
- ³⁰ G. Albertin, S. Antoniutti, A. Bacchi, G. Pelizzi and G. Zanardo, *Organometallics* **2008**, 27, 4407-4418. G. Albertin, S. Antoniutti, F. Callegaro and J. Castro, *Organometallics* **2009**, 28, 4475-4479. G. Albertin, S. Antoniutti and J. Castro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5352-5357. G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro and S. Paganelli, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2142-2152. G. Albertin, S. Antoniutti, J. Castro and S. García-Fontán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 510-520. G. Albertin, S. Antoniutti and J. Castro, *Organometallics* **2011**, 30, 1558-1568. G. Albertin, S. Antoniutti and J. Castro, *Organometallics* **2011**, 30, 1914–1919. G. Albertin, A. Albinati, S. Antoniutti, M. Bortoluzzi and S. Rizzato, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 702, 45-51.

TABELLE

Tabella n.1 Dati spettroscopici IR e NMR.

	composto	IR ^a cm ⁻¹	assgnt	¹ H NMR ^b ppm	assgnt	spin syst	³¹ P{ ¹ H} NMR ^{b,c} ppm
1	RuCl(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }			7.55-6.90 m 5.26 m 3.46 d	Ph indene CH ₃	AB	δ _A 152.7 δ _B 49. J _{AB} = 75.3
2	RuCl(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			7.50-6.61 m 5.23 m br 3.83 s br 3.36 s br 1.10 t	Ph indene CH ₂ CH ₃	AB	δ _A 147.5 δ _B 49.4 J _{AB} = 76.5
3b	[Ru{N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -tolyl)}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃) ₂]BPh ₄	1964 m	ν _{N₂}	7.32-6.84 m 5.08 br 4.73 d 2.44 s	Ph indene CH ₃	A ₂	46.1 s
3c	[Ru{N ₂ C ₁₃ H ₈ }(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃) ₂]BPh ₄	1992 m	ν _{N₂}	7.97-6.87 m 5.21 br 4.92 t	Ph indene	A ₂	45.1 s
4a	[Ru{N ₂ CPh ₂ }(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	1933 m	ν _{N₂}	7.60-6.88 m 5.88 br 5.63 q 4.15 br 3.31 d	Ph indene CH ₃	AB	δ _A 144.2 δ _B 46.4 J _{AB} = 62.0
4b	[Ru{N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -tolyl)}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	1911 m	ν _{N₂}	7.65-6.87 m 5.86 m 5.62 t 4.13 br 3.31 d 2.36 s	Ph H3 indene H2 H1 CH ₃ phos CH ₃ <i>p</i> -tolyl	AB	δ _A 144.3 δ _B 46.5 J _{AB} = 62.0
4c	[Ru{N ₂ C ₁₃ H ₈ }(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	1958 m	ν _{N₂}	7.86-6.44 m	Ph	AB	δ _A 141.9

				6.00 t 5.59 t 3.33 d	indene CH ₃		δ_B 46.6 $J_{AB} = 60.8$
4d	[Ru{N ₂ C(Ph)C(O)Ph}(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	2012 m 1615 s	ν_{N_2} ν_{CO}	7.95-6.36 m 5.76 t 5.06 q 4.23 br 3.28 d	Ph indene CH ₃	AB	δ_A 139.3 δ_B 45.2 $J_{AB} = 58.3$
5b	[Ru{N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -tolyl)}(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	1931 m	ν_{N_2}	7.54-6.37 m 5.93 t 5.65 t 3.72 m 2.36 s 1.12 t	Ph indene CH ₂ CH ₃ <i>p</i> -tolyl CH ₃ phos	AB	δ_A 139.1 δ_B 45.9 $J_{AB} = 63.0$
5c	[Ru{N ₂ C ₁₃ H ₈ }(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	1967 m	ν_{N_2}	9.07-6.45 m 6.05 t 5.77 t 3.73 m 1.03 t	Ph indene CH ₂ CH ₃	AB	δ_A 136.6 δ_B 45.9 $J_{AB} = 58.3$
6	[Ru(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄			7.55-6.74 m 5.75 br 5.53 br 5.15 br 2.41 m 2.01 m 3.45 d	Ph indene CH ₂ CH ₃	AB	δ_A 141.7 δ_B 54.6 $J_{AB} = 58.3$
7	[Ru(η^2 -CH ₂ =CH ₂)(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄			7.55-6.73 m 5.74 br 5.23 m 5.13 m 3.79 m	Ph indene CH ₂ phos	AB	δ_A 136.4 δ_B 55.3 $J_{AB} = 57.1$

				2.43 m	=CH ₂		
				1.94 m			
				1.17 t	CH ₃		
8a	[Ru{=C=C(H)Ph}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	1656 m	v _{C=C=}	7.52-6.48 m	Ph	AB	δ _A 129.8
				5.79 m	indene		δ _B 44.3
				5.74 m			J _{AB} = 48.6
				5.65 m			
				5.30 t	=CH		
				3.77 qnt	CH ₂		
				1.13 t	CH ₃		
8b	[Ru{=C=C(H) <i>p</i> -tolyl}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	1651 m	v _{C=C=}	7.48-6.47 m	Ph	AB	δ _A 130.2
				5.76 m	indene		δ _B 44.6
				5.71 m			J _{AB} = 48.6
				5.63 br			
				5.30 t	=CH		
				3.74 qnt	CH ₂		
				2.33 s	CH ₃ <i>p</i> -tolyl		
				1.11 t	CH ₃ phos		
9	Ru(GeCl ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }			7.76-6.75 m	Ph	AB	δ _A 146.8
				5.42 t	indene		δ _B 50.2
				5.40 t			J _{AB} = 60.8
				3.51 d	CH ₃		
10	Ru(GeCl ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			7.74-6.04 m	Ph	AB	δ _A 141.6
				5.74 m	indene		δ _B 49.7
				5.46 br			J _{AB} = 60.8
				5.10 br			
				3.87 m	CH ₂		
				1.20 t	CH ₃		
11	Ru(SnCl ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }			7.94-6.97 m	Ph	AB	δ _A 148.0
				5.68 t	indene		δ _B 51.0
				5.15 t			J _{AB} = 61.2

				4.53 br			$J_{31\text{P}_A^{117}\text{Sn}} = 557.4$
				3.54 d	CH ₃		$J_{31\text{P}_B^{117}\text{Sn}} = 294.2$
12	Ru(SnCl ₃)(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			7.94-5.81 m	Ph	AB	δ_A 142.8
				5.75 t	indene		δ_B 50.4
				5.11 q			$J_{AB} = 61.2$
				4.51 br			$J_{31\text{P}_A^{117}\text{Sn}} = 543.5$
				3.84 m	CH ₂		$J_{31\text{P}_B^{117}\text{Sn}} = 290.0$
				3.77 m			
				1.22 t	CH ₃		
13	Ru(GeH ₃)(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }	1921 m br	ν_{GeH}	7.25-6.40 m	Ph	AB	δ_A 159.2
				5.18 m br	indene		δ_B 60.0
				4.88 s br			$J_{AB} = 55.0$
				4.48 s br			
				3.21 dd	GeH ₃		
				3.18 d	CH ₃		
14	Ru(GeH ₃)(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }	1931 m br	ν_{GeH}	7.70-6.32 m	Ph	AB	δ_A 153.3
				5.24 m	indene		δ_B 59.4
				4.90 m			$J_{AB} = 55.9$
				4.47 m			
				3.67 m	CH ₂		
				3.22 dd	GeH ₃		
				0.99 t	CH ₃		
15	Ru{Ge(OEt) ₃ }(η^5 -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			7.34-6.03 m	Ph	AB	δ_A 150.6
				5.88 m	indene		δ_B 54.4
				5.30 m			$J_{AB} = 53.5$
				5.03 br			
				4.61 br			
				3.85 m	CH ₂ phos		
				3.69 q	CH ₂ germyl		
				1.20 t	CH ₃ germyl		
				1.03 t	CH ₃ phos		

16	$\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	1730 m	ν_{SnH}	7.55-6.60 m 5.12 m 4.77 br 4.58 br ABX ₃ spin syst δ_X 3.57 $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 1$ $J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 1247.5$ 3.24 d	Ph indene SnH ₃ CH ₃	AB	δ_A 160.1 δ_B 59.5 $J_{\text{AB}} = 57.1$ $J_{31\text{P}_A^{117}\text{Sn}} = 352.5$ $J_{31\text{P}_B^{117}\text{Sn}} = 245.7$
17	$\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}$	1734 m br	ν_{SnH}	7.35-6.64 m 5.21 m 4.77 m 4.58 m 3.67 m ABX ₃ spin syst δ_X 3.57 $J_{\text{AX}} = 0.9$ $J_{\text{BX}} = 0.8$ $J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 1238.9$ 1.00 t	Ph indene CH ₂ SnH ₃ CH ₃	AB	δ_A 153.6 δ_B 59.1 $J_{\text{AB}} = 56.0$ $J_{31\text{P}_A^{117}\text{Sn}} = 352.7$ $J_{31\text{P}_B^{117}\text{Sn}} = 253.1$
18	$\text{Ru}(\text{GeMe}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$			7.40-5.89 m 5.32 m 5.18 br 3.99 br 3.45 d 0.01 s	Ph indene CH ₃ phos GeCH ₃	AB	δ_A 153.3 δ_B 59.1 $J_{\text{AB}} = 54.7$
19	$\text{Ru}(\text{SnMe}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$			7.40-6.07 m 5.38 m 4.99 m 4.10 br	Ph indene	AB	δ_A 156.8 δ_B 51.0 $J_{\text{AB}} = 54.0$ $J_{31\text{P}_A^{119}\text{Sn}} = 319.0$

				3.38 d -0.12 s $J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 38.4$ $J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 36.9$	CH ₃ phos SnCH ₃		$J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 212.4$
20	$\text{Ru}\{\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	2124 m	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$	7.50-6.42 m 5.35 m 5.17 br 4.81 br 3.48 d	Ph indene CH ₃	AB	$\delta_{\text{A}} 153.7$ $\delta_{\text{B}} 55.2$ $J_{\text{AB}} = 59.6$ $J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 492.2$ $J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 290.9$
21	$\text{Ru}[\text{Sn}\{\text{C}(\text{COOMe})=\text{CH}_2\}_3](\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	1699 s	ν_{CO}	7.78-6.88 m AB spin syst $\delta_{\text{A}} 6.36$ $\delta_{\text{B}} 5.48$ $J_{\text{AB}} = 3.3$ $J_{\text{HA}^{117}\text{Sn}} = 101.6$ $J_{\text{HB}^{117}\text{Sn}} = 47.4$ $J_{\text{HA}^{119}\text{Sn}} = 106.9$ $J_{\text{HB}^{119}\text{Sn}} = 49.1$ 5.94 m 5.55 m 4.05 m 3.56 s 3.45 d	Ph CH ₂ indene COOCH ₃ CH ₃ phos	AB	$\delta_{\text{A}} 153.8$ $\delta_{\text{B}} 56.1$ $J_{\text{AB}} = 55.9$ $J_{\text{H}^{117}\text{Sn}} = 392.7$ $J_{\text{H}^{119}\text{Sn}} = 241.6$
22	$\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	1957 s 1886 w	ν_{N_2} ν_{RuH}	7.79 m 7.45-7.30 m 3.27 d -5.62 dt $J_{\text{H}^{31}\text{P}} = 177.0$ $J_{\text{H}^{31}\text{P}} = 21.0$	Ph CH ₃ RuH	AB	$\delta_{\text{A}} 132.0$ $\delta_{\text{B}} 41.3$ $J_{\text{AB}} = 26.7$

23	RuHCl(N ₂)(PPh ₃) ₂ {P(OEt) ₃ }	1956 s	v _{N₂}	7.78 m	Ph	AB	δ _A 130.1
		1903 w	v _{RuH}	7.35 m 3.64 m 1.00 t -5.74 dt <i>J</i> _{H³¹P} = 174.0 <i>J</i> _{H³¹P} = 20.5	CH ₂ CH ₃ RuH		δ _B 41.2 <i>J</i> _{AB} = 26.7
24	RuHCl(N ₂)(PPh ₃) ₃	2011 m	v _{RuH}	7.66-7.10 m	Ph	A ₂ B	δ _A 41.6
		1925 s	v _{N₂}	7.70-7.00 m ^d -7.10 br -7.45 br -6.78 t ^d -7.13 t ^d	RuH		δ _B 13.4 <i>J</i> _{AB} = 16.4

^a In pastiglie di KBr. ^b In CD₂Cl₂ a 25 °C. ^c Si attribuisce segno positivo ai segnali posti a campi bassi rispetto al segnale dell'H₃PO₄ all'85%. ^d A -60 °C.

Tabella 2. Dati spettroscopici ¹³C{¹H} e ¹¹⁹Sn NMR.

composto ^a	¹³ C{ ¹ H} NMR ppm/Hz	assgnt	spin syst	¹¹⁹ Sn NMR ppm/Hz
4b [Ru{N ₂ C(Ph)(<i>p</i> -tolyl)}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }]BPh ₄	165-122 m	Ph		
	94.5 s	C2 indene		
	70.6 s	C1-C3		
	53.7 d	CH ₃ phos		
	21.3 s	CH ₃ <i>p</i> -tol		
7 [Ru(η ² -CH ₂ =CH ₂)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	165-121 m	Ph		
	93.7 s	indene		
	80.0 d			
	76.8 s			
	64.3 d	CH ₂ phos		
	47.3 s	CH ₂ =CH ₂		

		16.1 d	CH ₃	
8a	[Ru{=C=C(H)Ph}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	357.2 dd <i>J</i> _{13C³¹P} = 22.6 <i>J</i> _{13C³¹P} = 21.9 164-121 m 116.8 s 98.3 s 81.3 d 80.8 d 64.3 d 15.9 d	Cα Ph Cβ indene CH ₂ CH ₃	
8b	[Ru{=C=C(H) <i>p</i> -tolyl}(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }]BPh ₄	359.8 dd 165-121 m 116.7 s 98.3 s 81.1 d 80.3 d 64.3 d 21.2 d 15.9 d	Cα Ph Cβ indene CH ₂ CH ₃ <i>p</i> -tol CH ₃ phos	
11	Ru(SnCl ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }			ABM δ _M -44.4 <i>J</i> _{AM} = 582.8 <i>J</i> _{BM} = 308.0
12	Ru(SnCl ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OEt) ₃ }			ABM δ _M -52.1 <i>J</i> _{AM} = 570.1 <i>J</i> _{BM} = 302.0
16	Ru(SnH ₃)(η ⁵ -C ₉ H ₇)(PPh ₃){P(OMe) ₃ }			ABMX ₃ δ _M -312.5 <i>J</i> _{AM} = 366.9 <i>J</i> _{BM} = 257.7 <i>J</i> _{AX} = <i>J</i> _{BX} = 1.0

					$J_{MX} = 1303.5$
17	$\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OEt})_3\}$			ABMX ₃	$\delta_{\text{M}} -311.7$ $J_{\text{AM}} = 369.2$ $J_{\text{BM}} = 263.9$ $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}} = 1.0$ $J_{\text{MX}} = 1297.3$
19	$\text{Ru}(\text{SnMe}_3)(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	140-121 m 109.8 s 106.2 s 89.6 s 73.3 d 66.6 d 52.0 d -3.0 s	Ph indene CH ₃ phos SnCH ₃	ABM	$\delta_{\text{M}} 41.0$ $J_{\text{AM}} = 334.1$ $J_{\text{BM}} = 222.2$
20	$\text{Ru}\{\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CPh})_3\}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	143-123 m 106.8 s $J_{^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}} = 43.1$ $J_{^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}} = 41.8$ 101.0 d $J_{^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}} = 198.0$ $J_{^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}} = 190.6$ 89.5 s 70.8 s 69.9 s 53.1 d	Ph C β C α indene CH ₃	ABM	$\delta_{\text{M}} 41.0$ $J_{\text{AM}} = 334.1$ $J_{\text{BM}} = 222.2$
21	$\text{Ru}[\text{Sn}\{\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}_2\}_3](\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{PPh}_3)\{\text{P}(\text{OMe})_3\}$	173.2 s $J_{^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}} = 32.0$ $J_{^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}} = 31.0$ 153.0 s $J_{^{13}\text{C}^{119}\text{Sn}} = 188.0$ $J_{^{13}\text{C}^{117}\text{Sn}} = 181.0$	COO C α	ABM	$\delta_{\text{M}} -94.0$ $J_{\text{AM}} = 409.4$ $J_{\text{BM}} = 253.8$

135.0 s	C β
$J_{13C^{119}Sn} = 20.0$	
$J_{13C^{117}Sn} = 19.0$	
134-121	Ph + indene
53.1 d	CH ₃ phos
51.1 s	CH ₃ vinyl

^a In CD₂Cl₂ a 25 °C.

FIGURE di APPENDICE

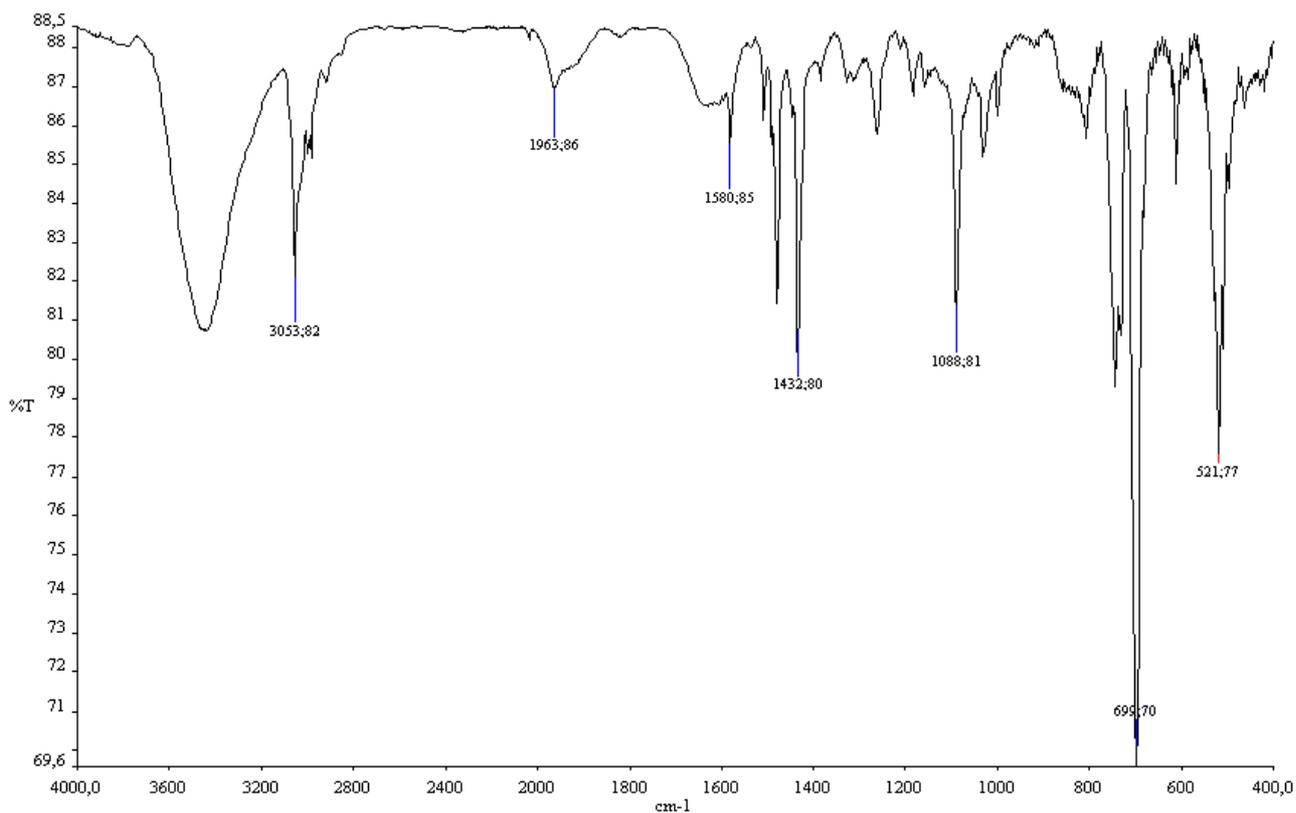


Fig.1: Spettro IR in KBr a 298 K del complesso **3b**.

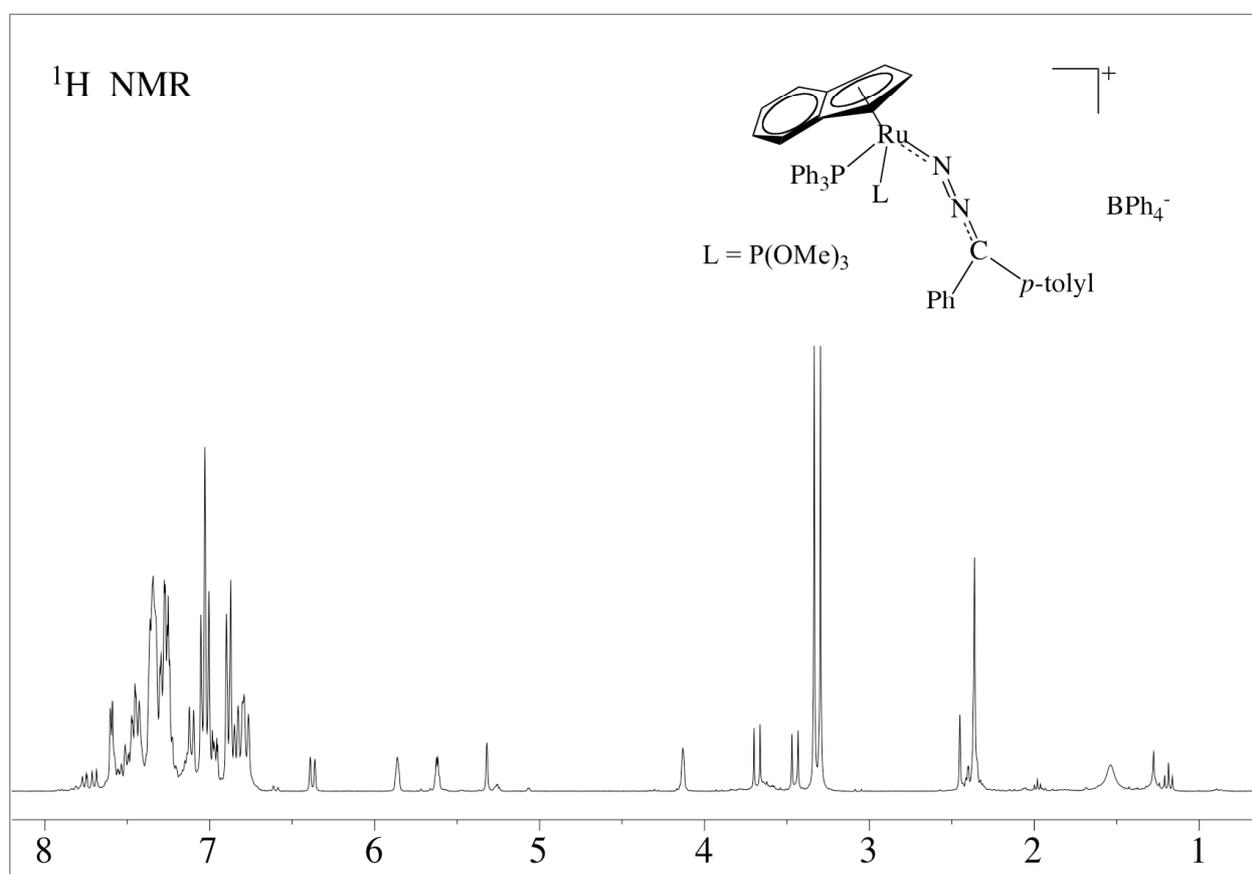


Fig.2: Spettro ^1H NMR del complesso **4b** in CD_2Cl_2 a 298 K.

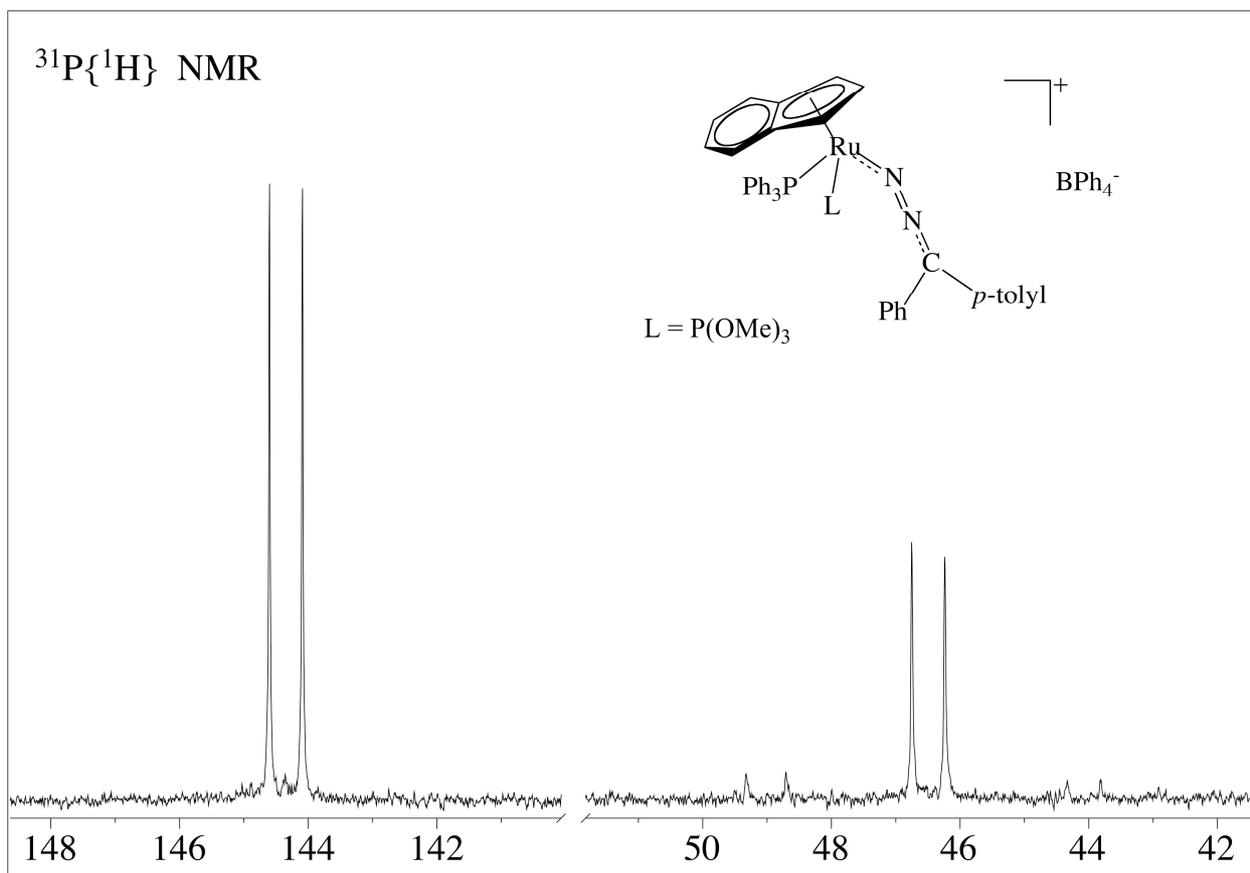


Fig.3: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **4b** in CD_2Cl_2 a 298 K.

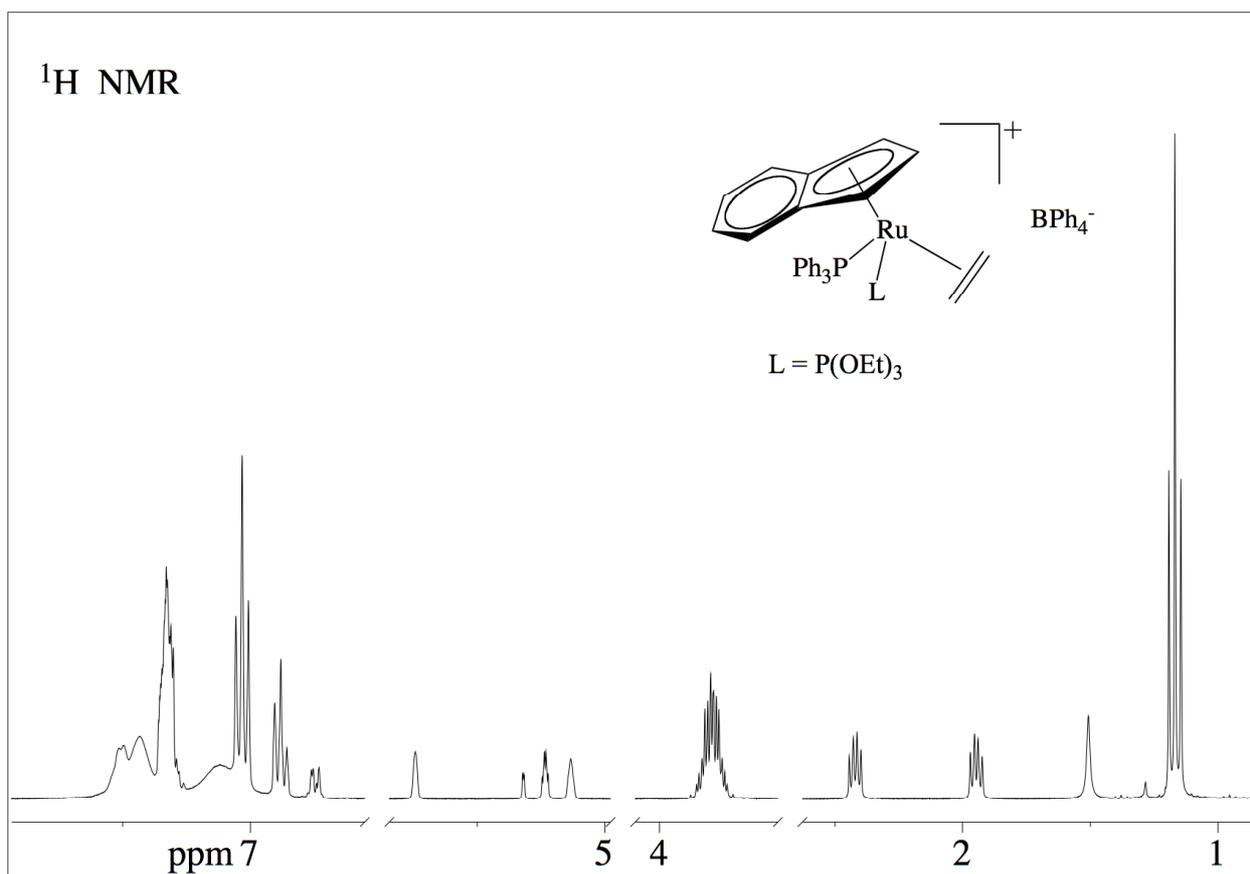


Fig.4: Spettro ^1H NMR del complesso **7** in CD_2Cl_2 a 298 K.

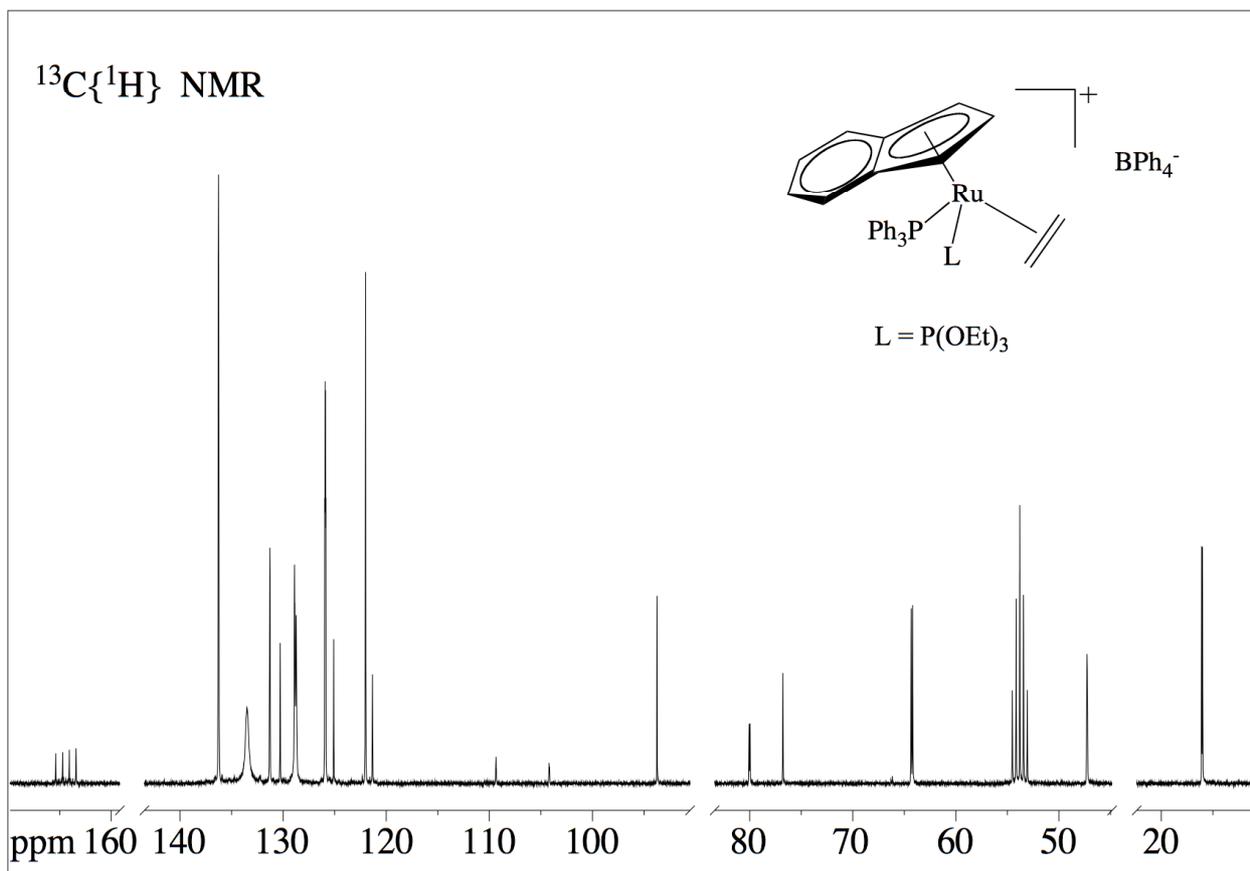


Fig.5: Spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **7** in CD_2Cl_2 a 298 K.

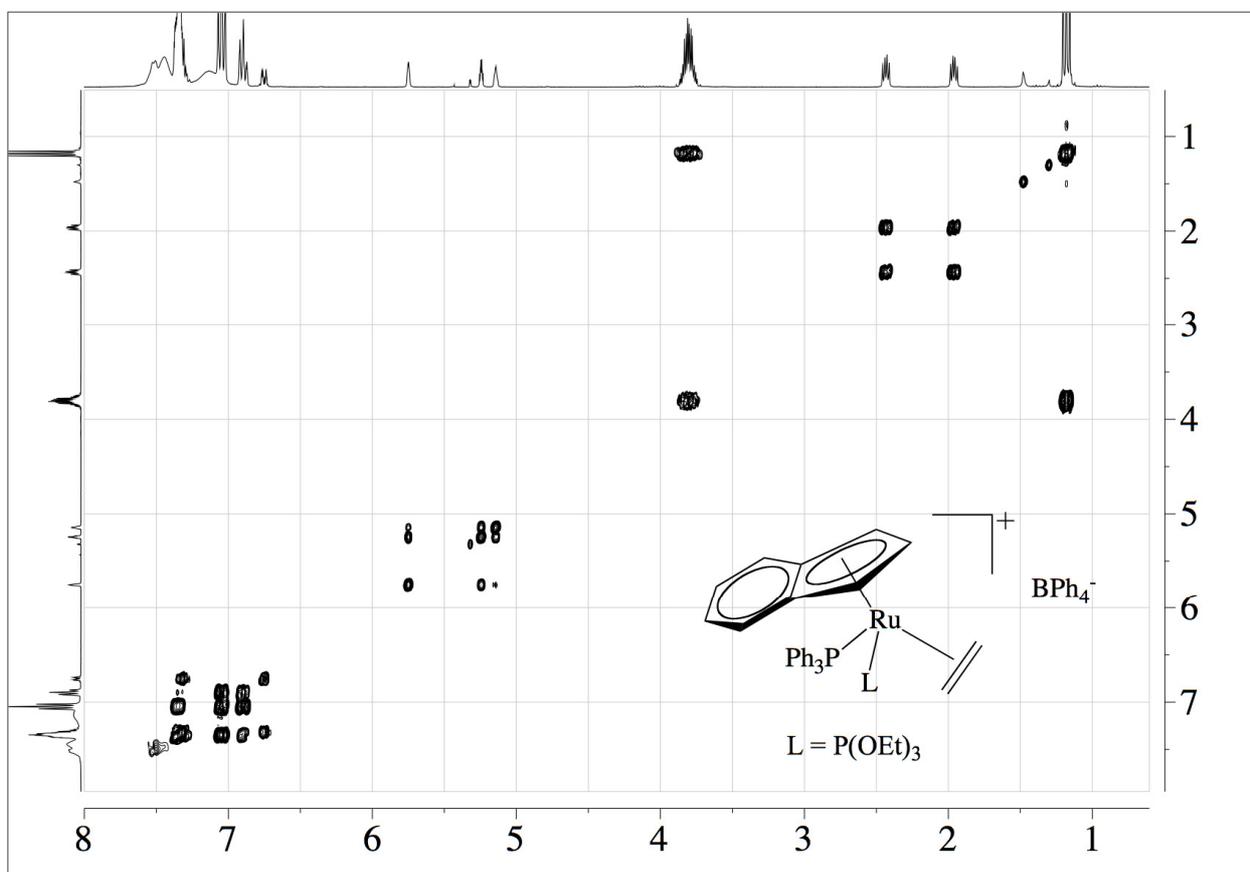


Fig.6: Spettro NMR bidimensionale ^1H COSY del complesso **7** in CD_2Cl_2 a 298 K.

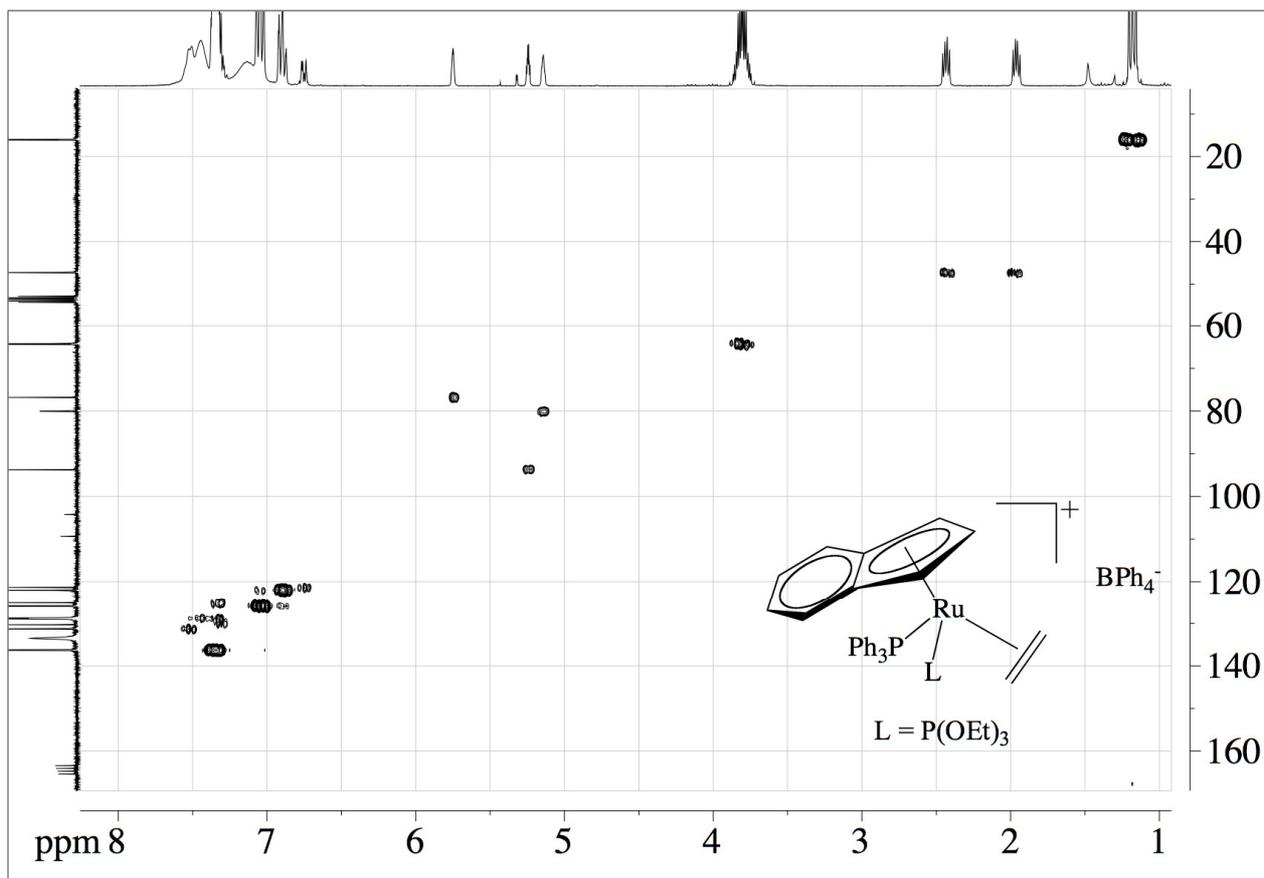


Fig.7: Spettro NMR bidimensionale $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMQC del complesso **7** in CD_2Cl_2 a 298 K.

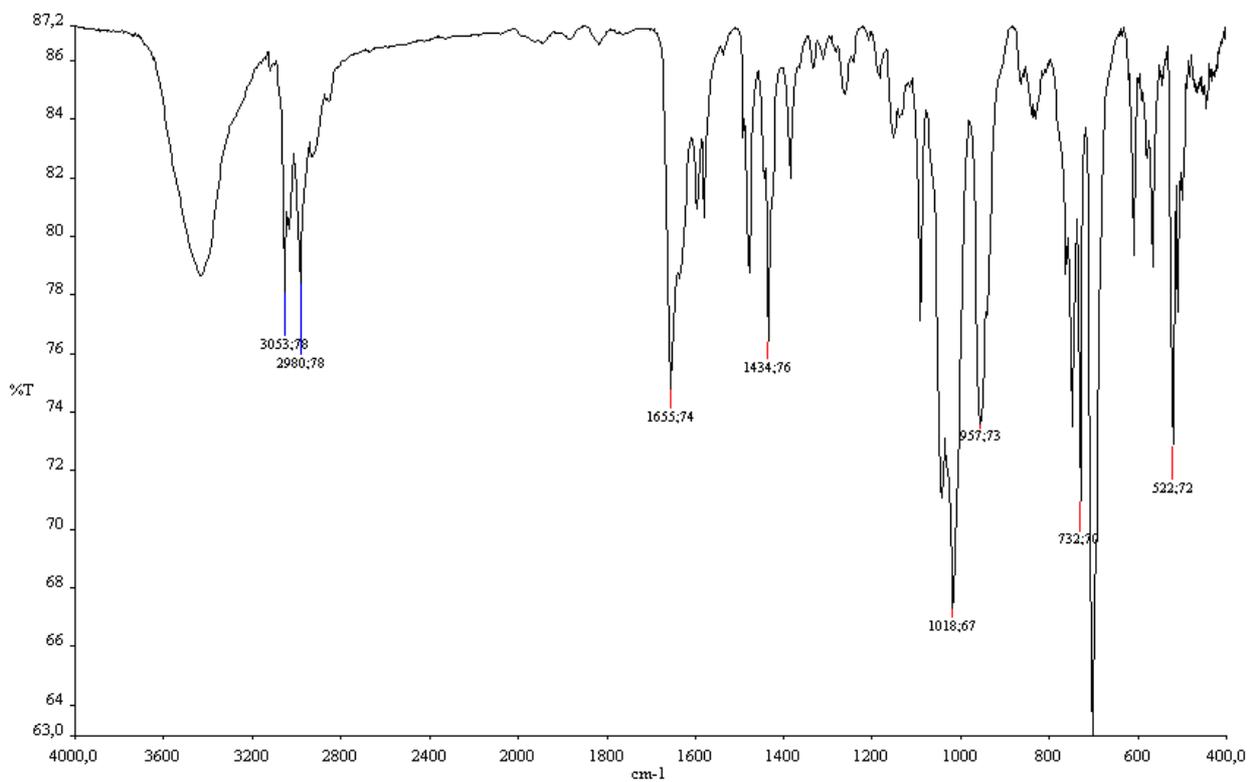


Fig.8: Spettro IR in KBr a 298 K del complesso **8a**.

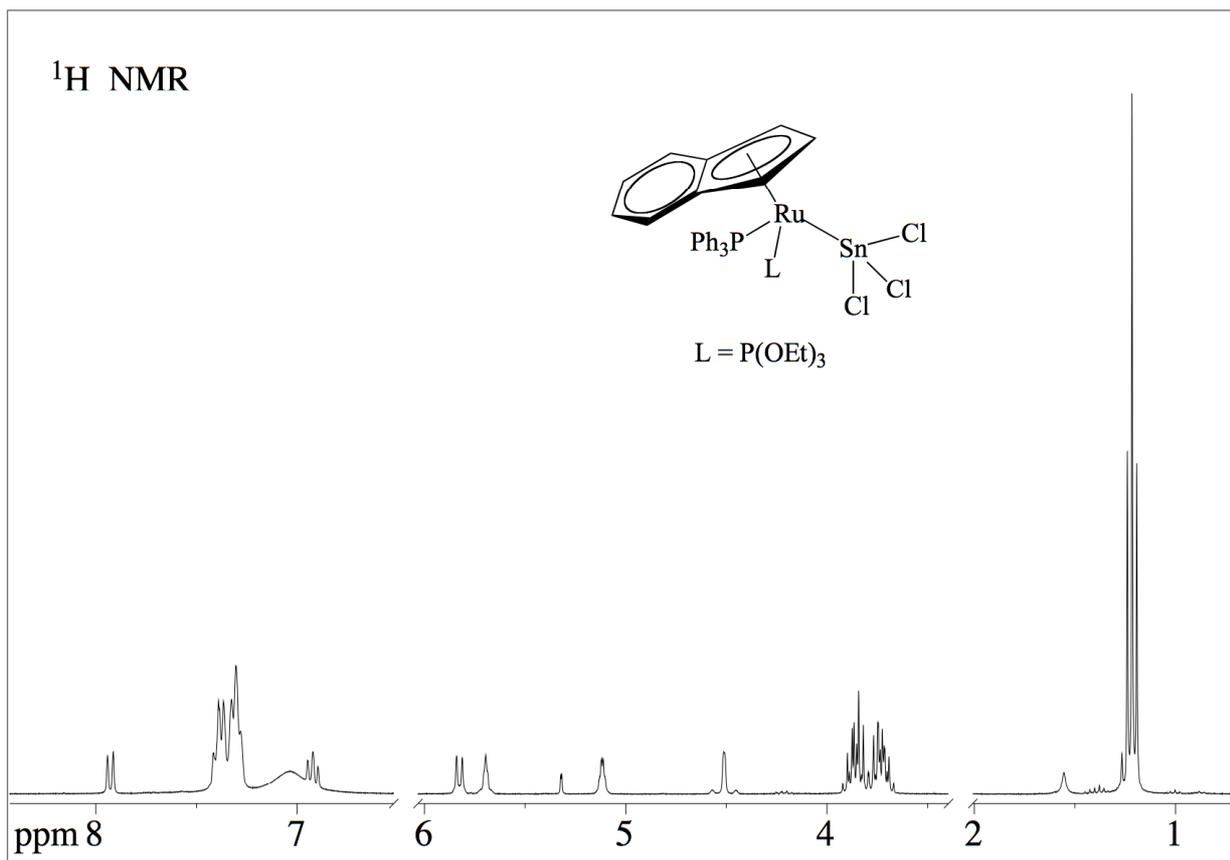


Fig.9: Spettro ^1H NMR del complesso **12** in CD_2Cl_2 a 298 K.

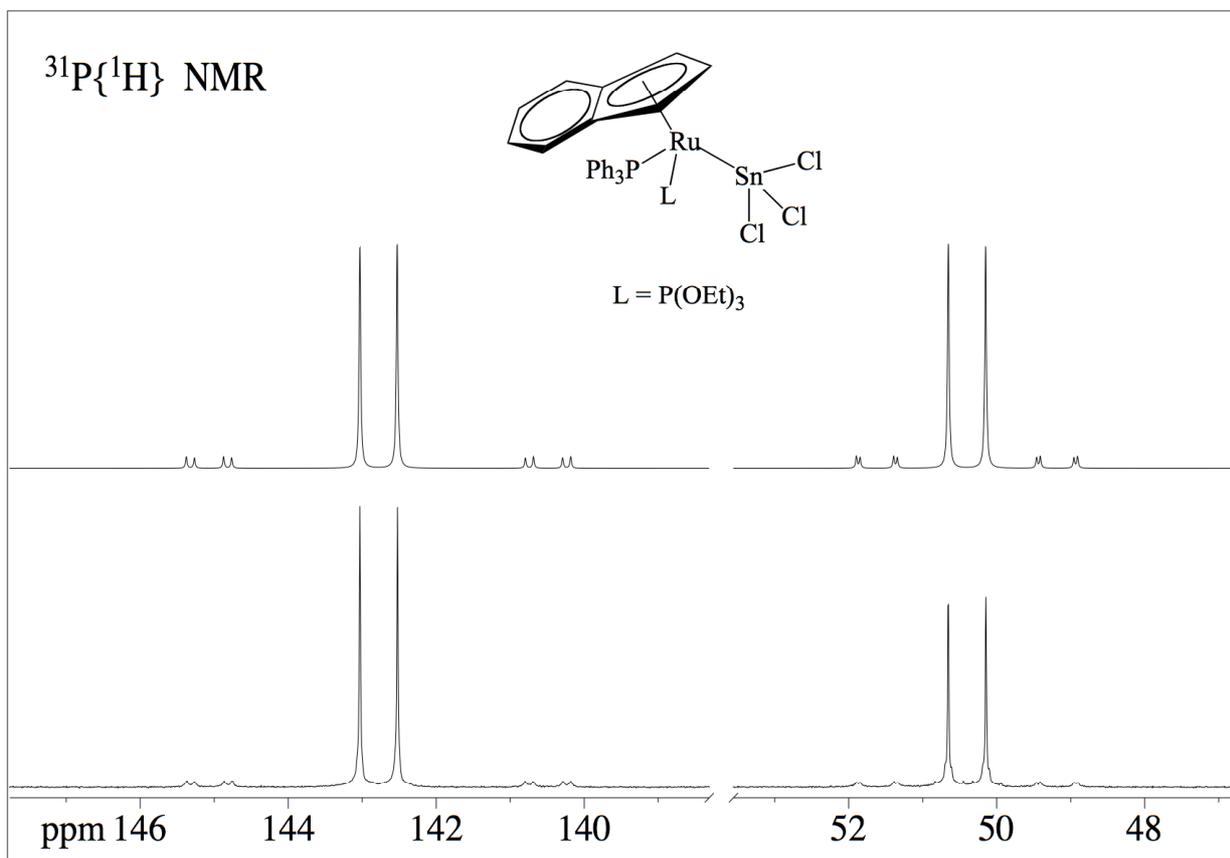


Fig.10: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **12** in CD_2Cl_2 a 298 K, simulato e sperimentale.

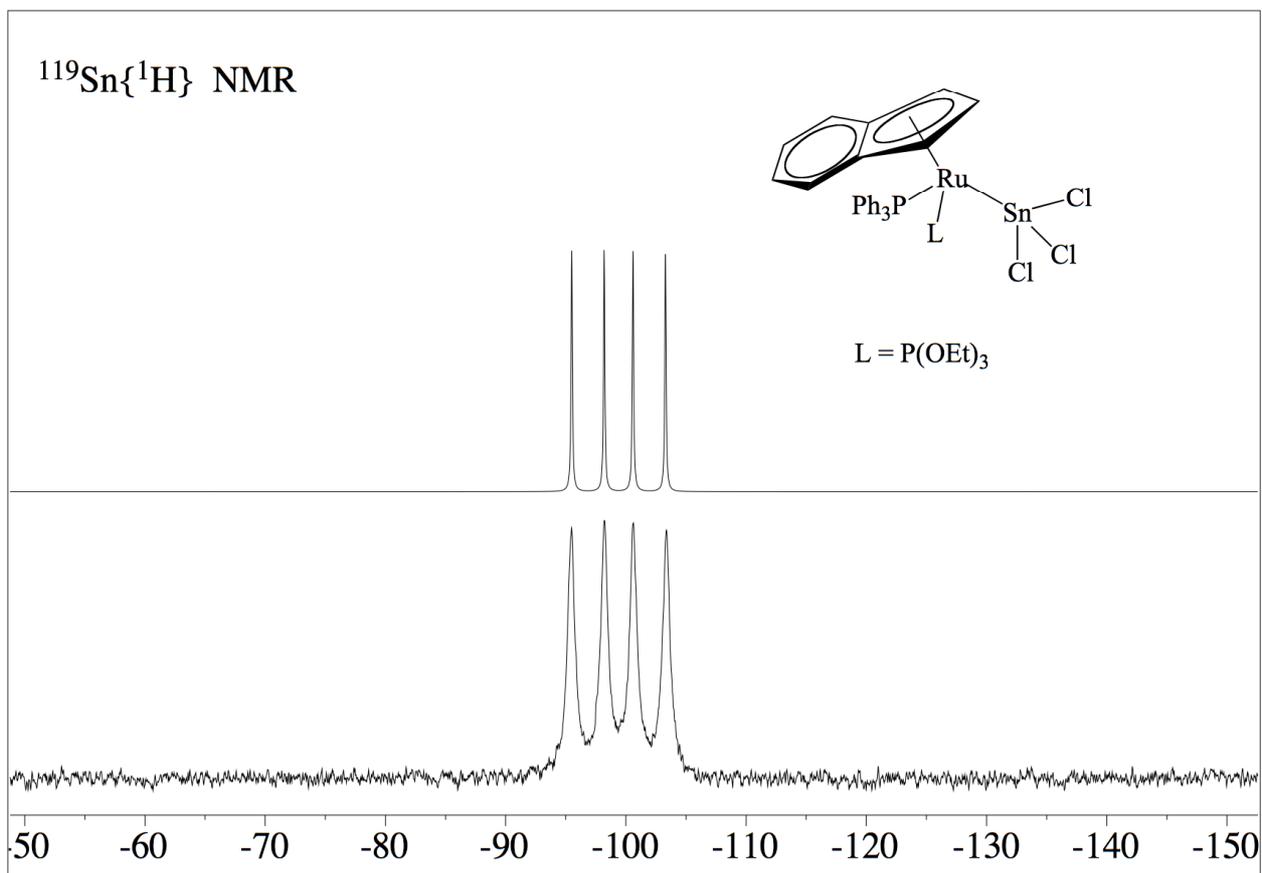


Fig.11: Spettro $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **12** in CD_2Cl_2 a 298 K, simulato e sperimentale.

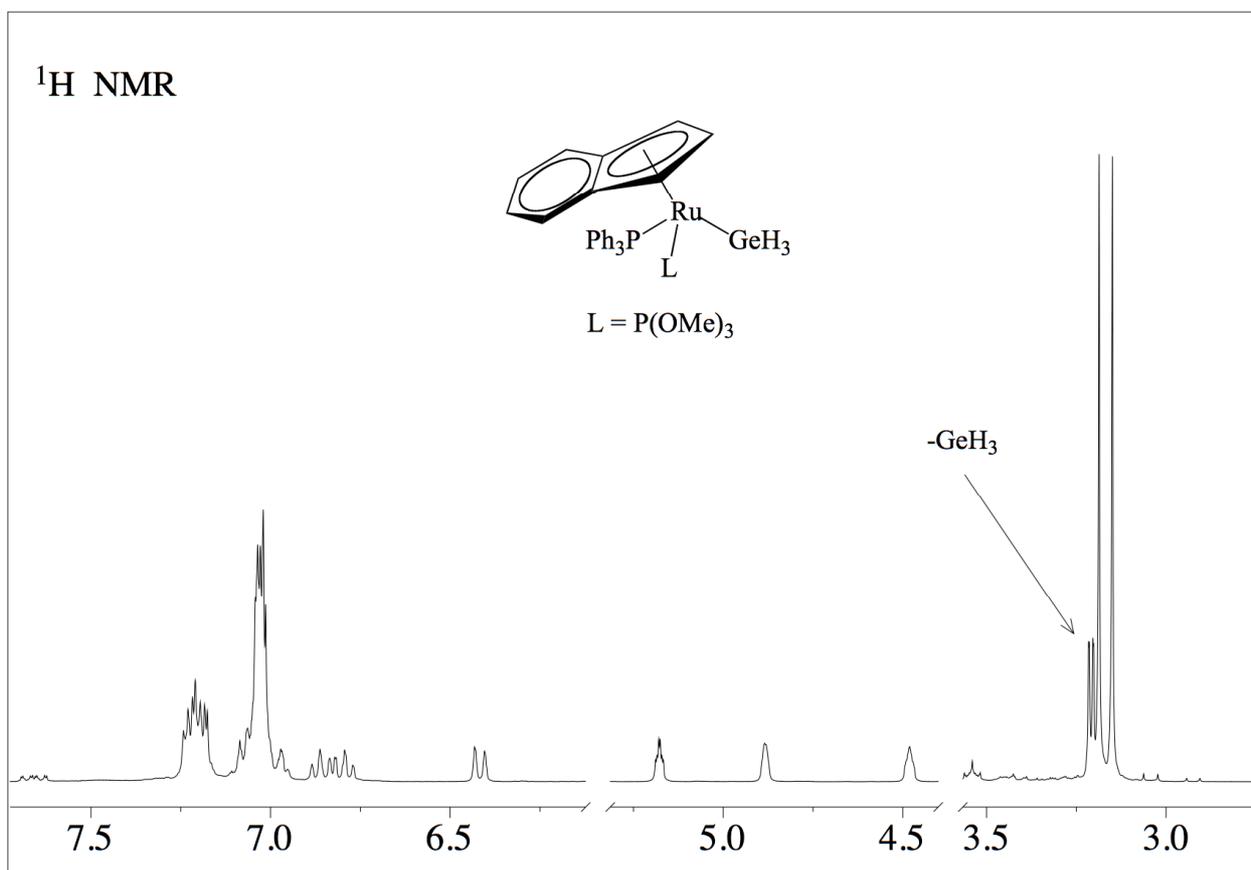


Fig.12: Spettro ^1H NMR del complesso **13** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K.

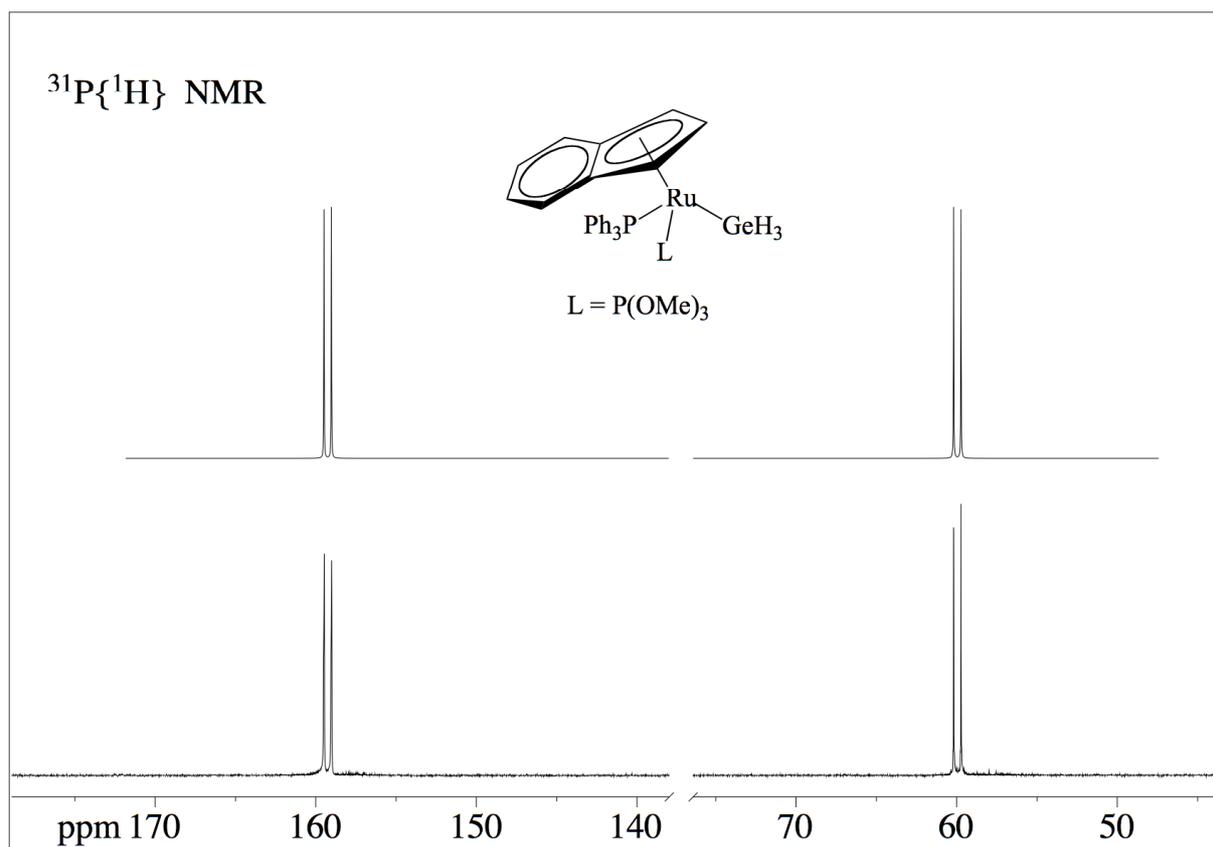


Fig.13: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **13** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K, simulato e sperimentale.

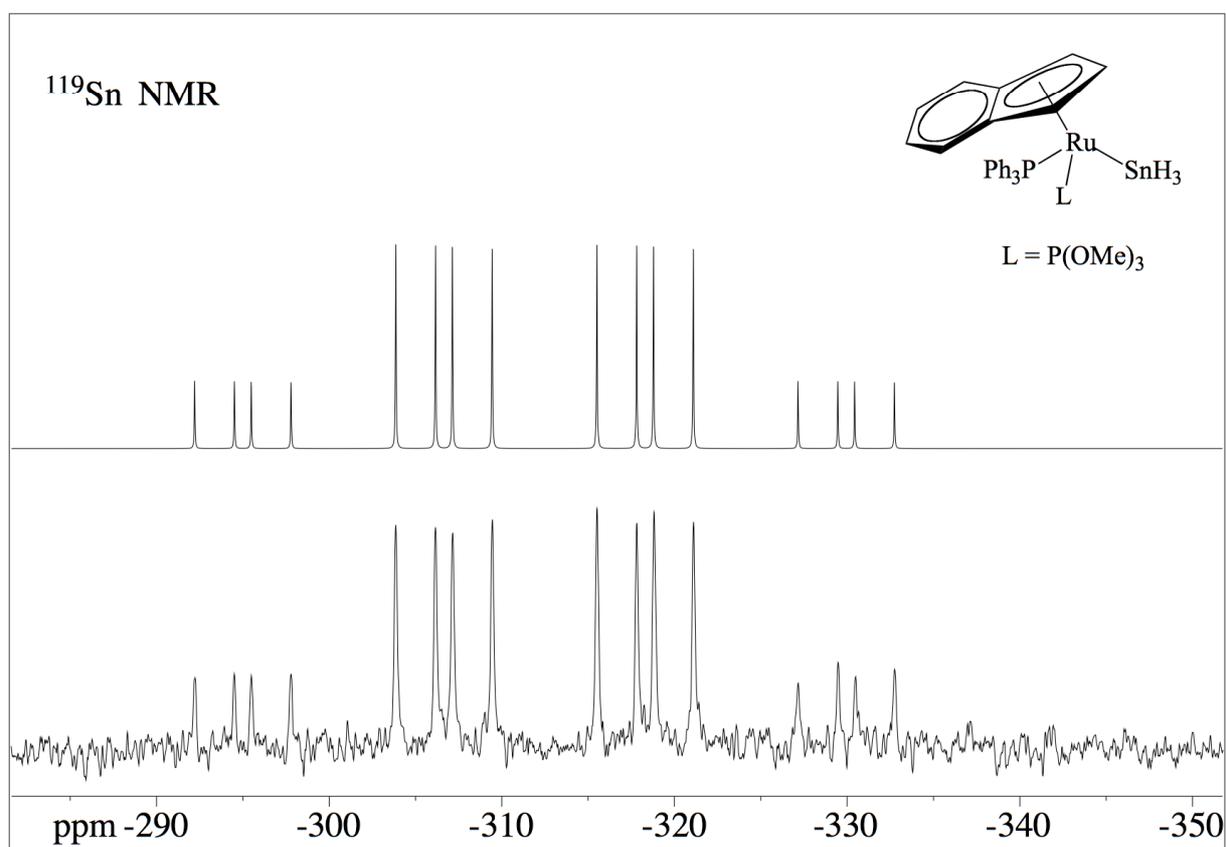


Fig.14: Spettro ^{119}Sn accoppiato all' ^1H NMR del complesso **16** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K, simulato e sperimentale.

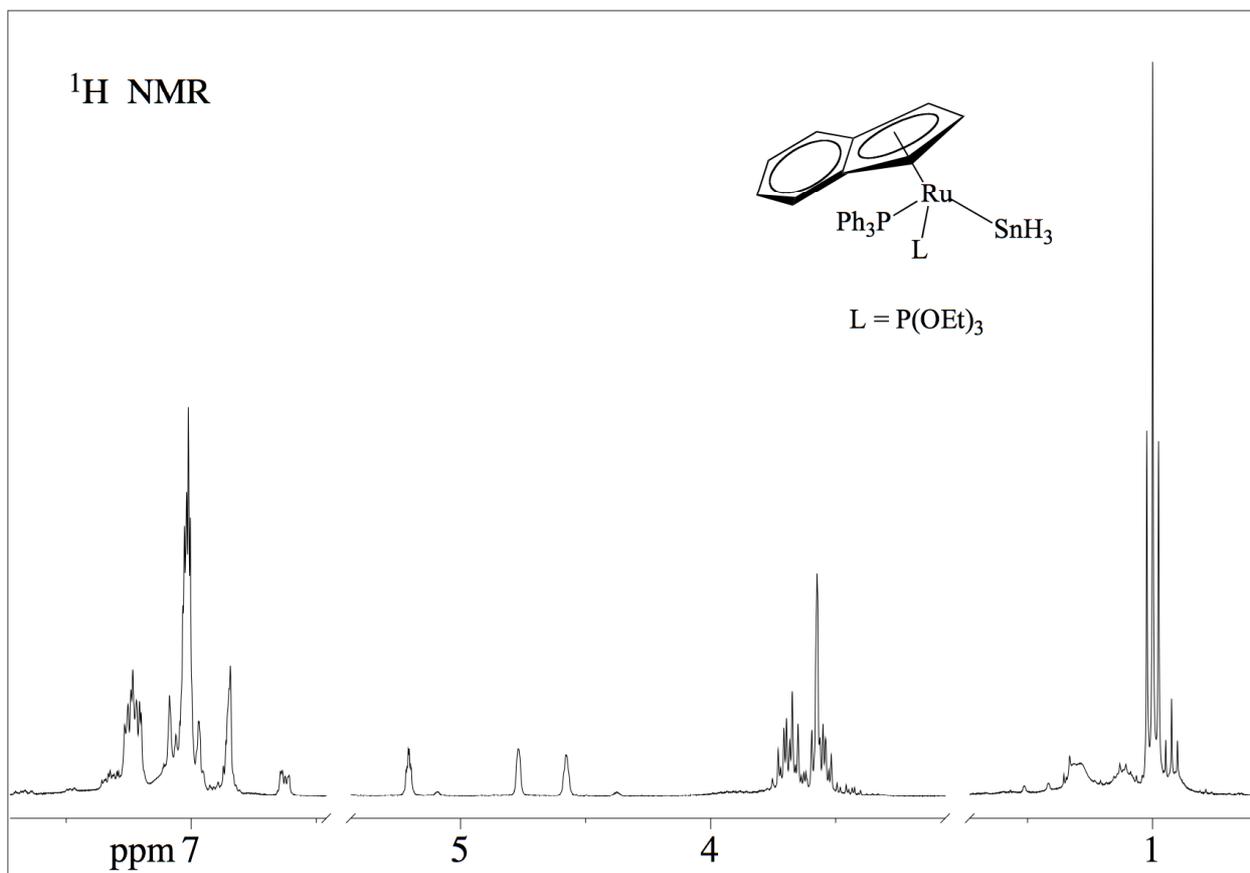


Fig.15: Spettro ^1H NMR del complesso **17** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K.

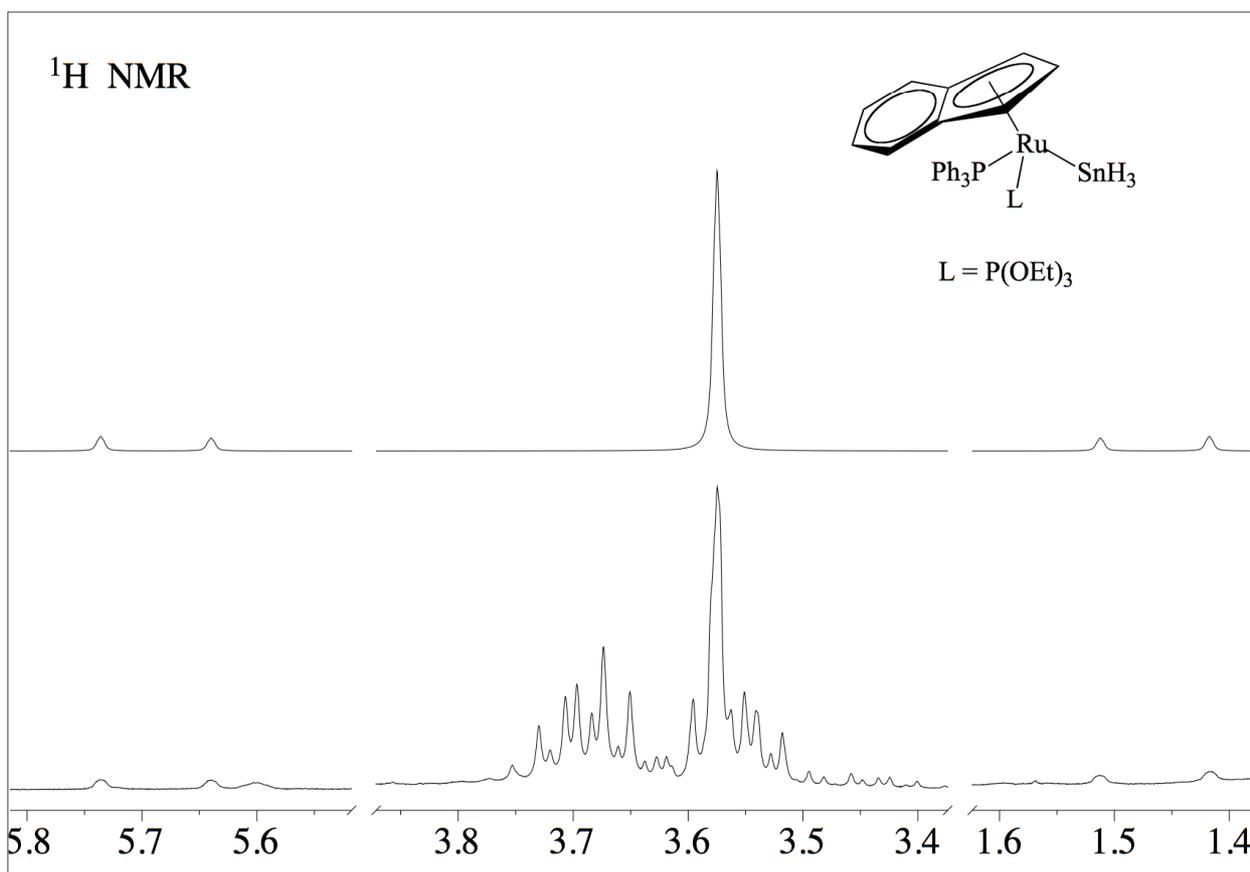


Fig.16: Spettro ^1H NMR del complesso **17** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K, segnali $-\text{SnH}_3$, con simulazione.

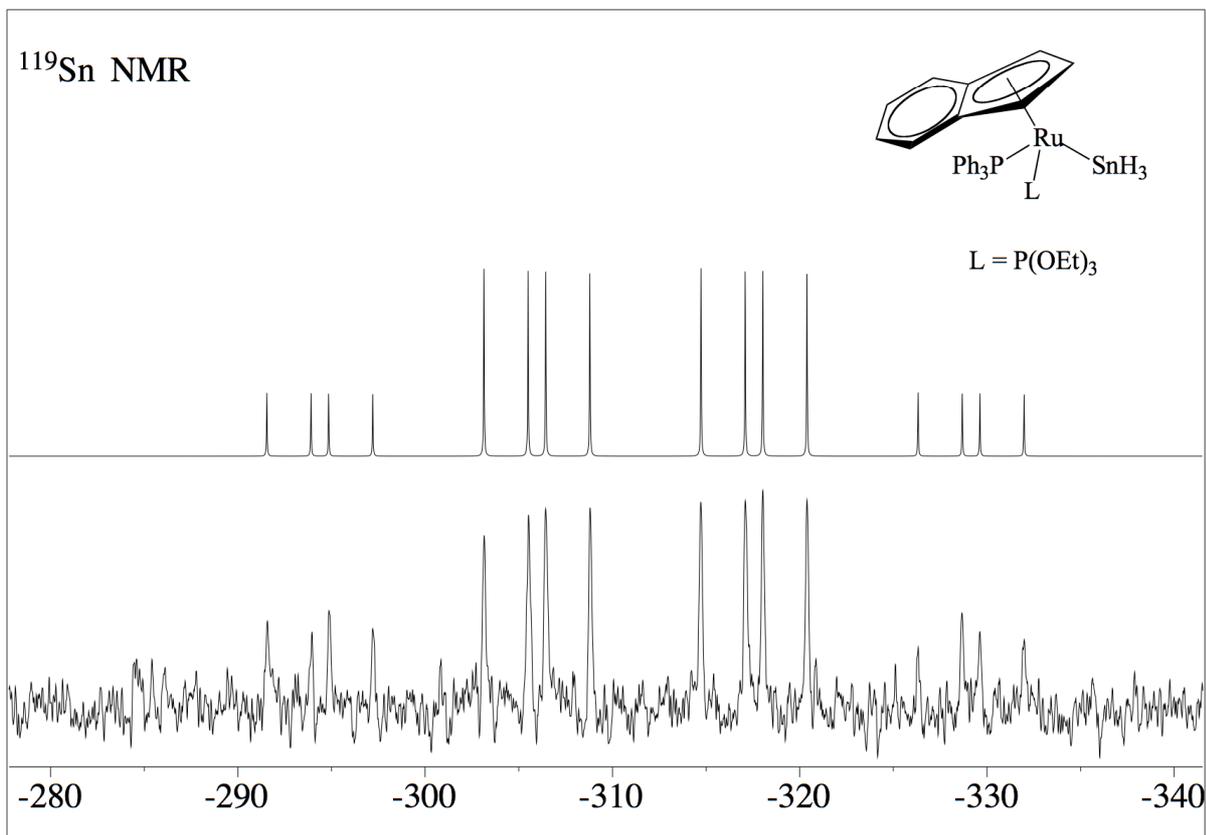


Fig.17: Spettro ^{119}Sn accoppiato all' ^1H NMR del complesso **17** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K, simulato e sperimentale.

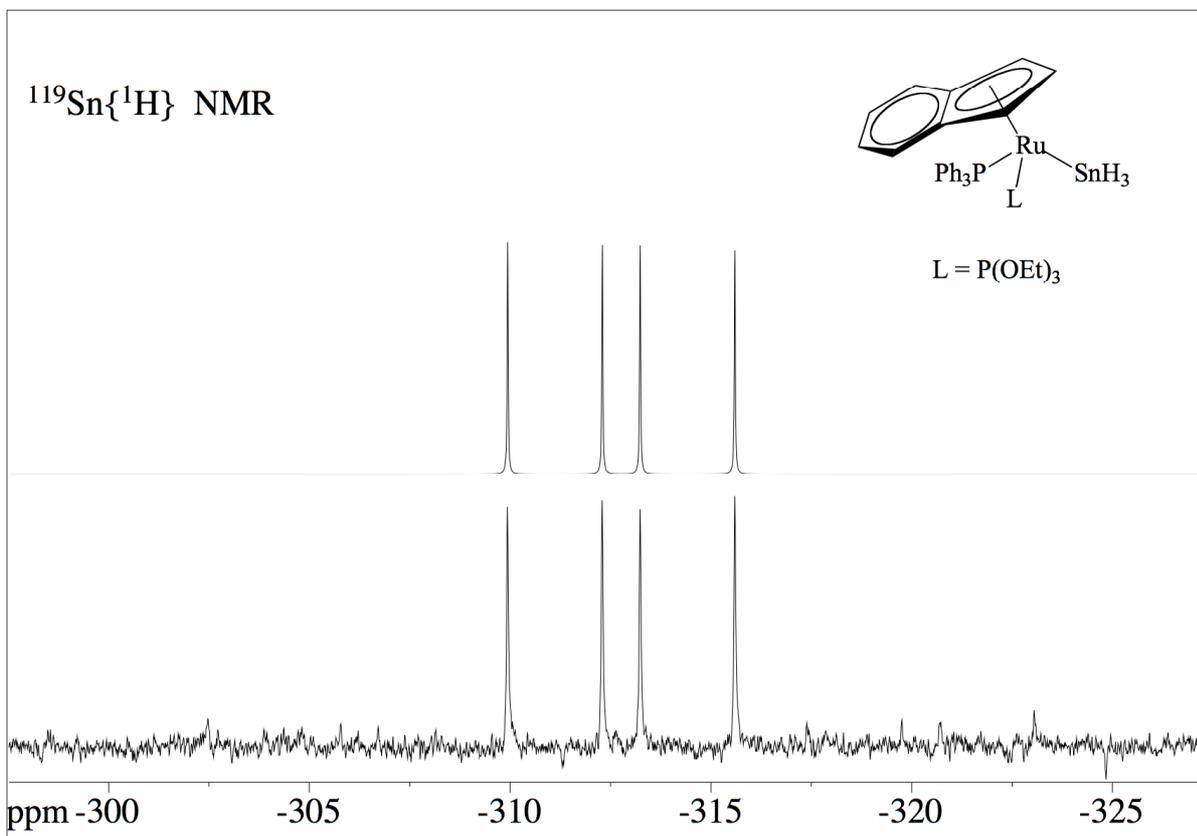


Fig.18: Spettro $^{119}\text{Sn}\{\text{NMR}\}$ del complesso **17** in $\text{CD}_3\text{C}_6\text{D}_5$ a 298 K, simulato e sperimentale.

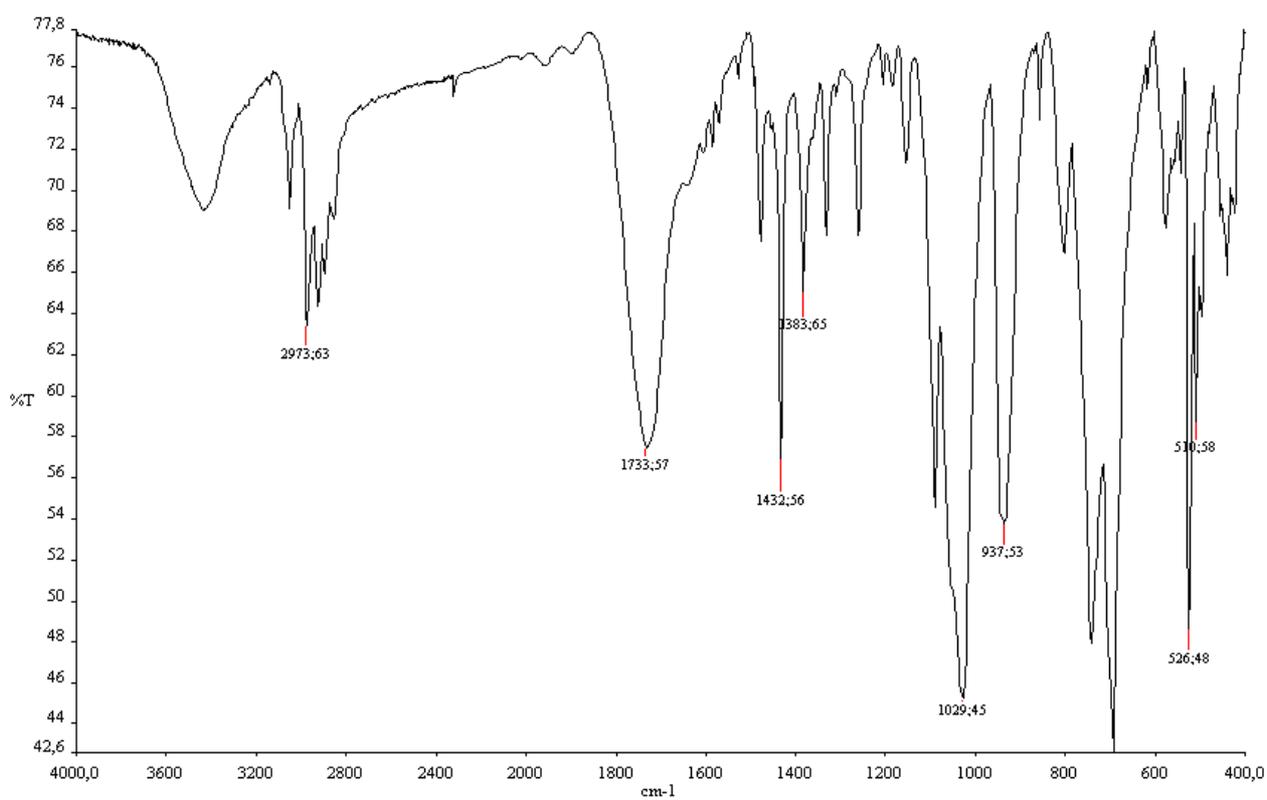


Fig.19: Spettro IR in KBr a 298 K del complesso **17**.

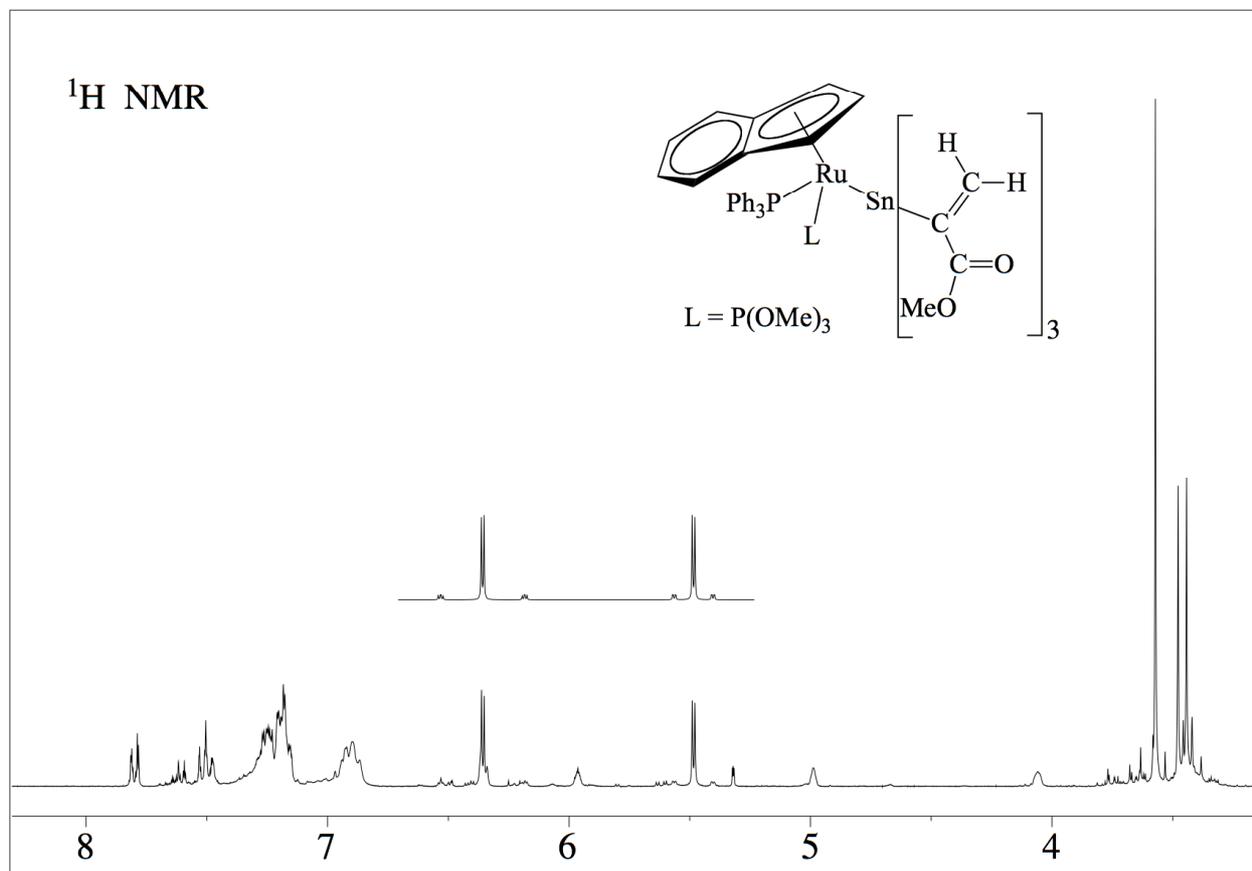


Fig.20: Spettro NMR ^1H del complesso **21** in CD_2Cl_2 a 298 K.

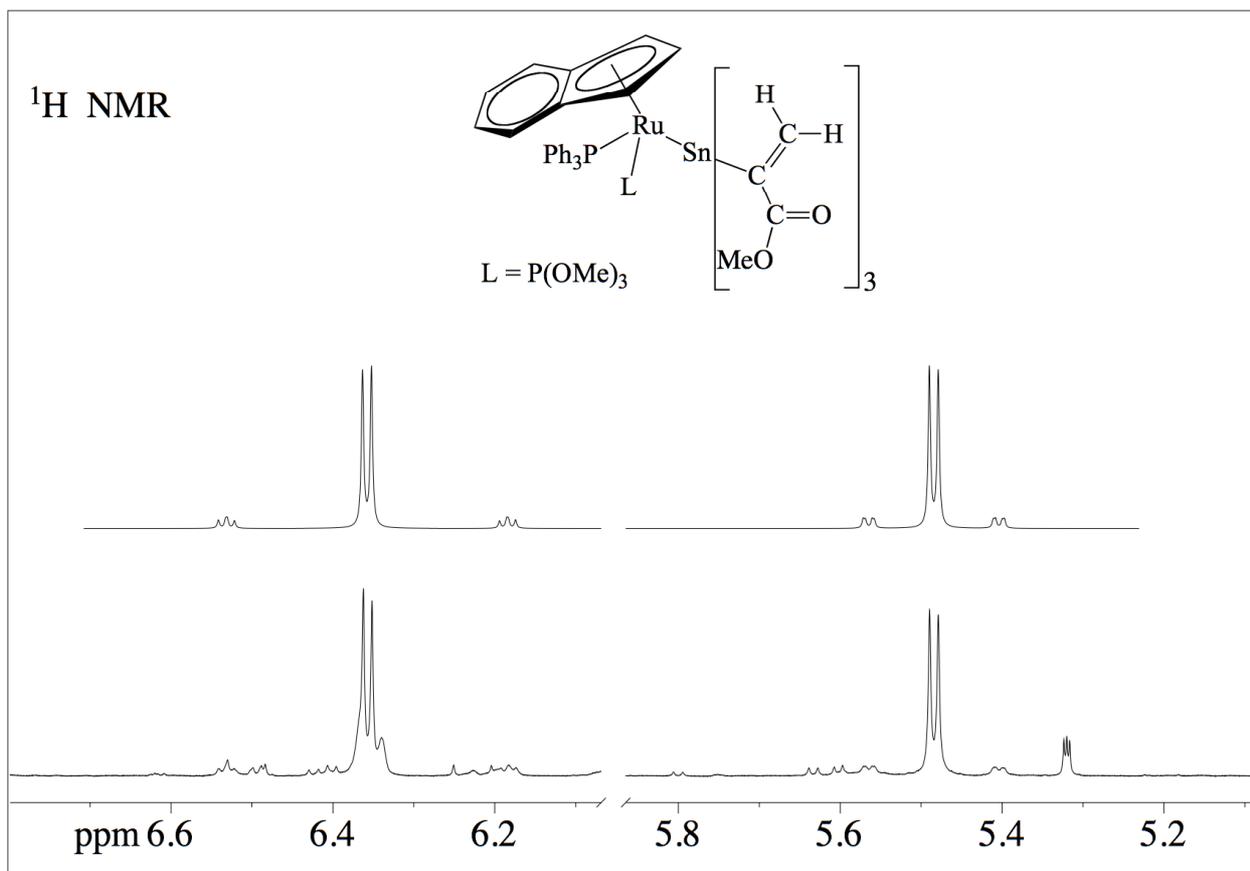


Fig.21: Spettro NMR ^1H del complesso **21** in CD_2Cl_2 a 298 K, ingrandimento con simulazione.

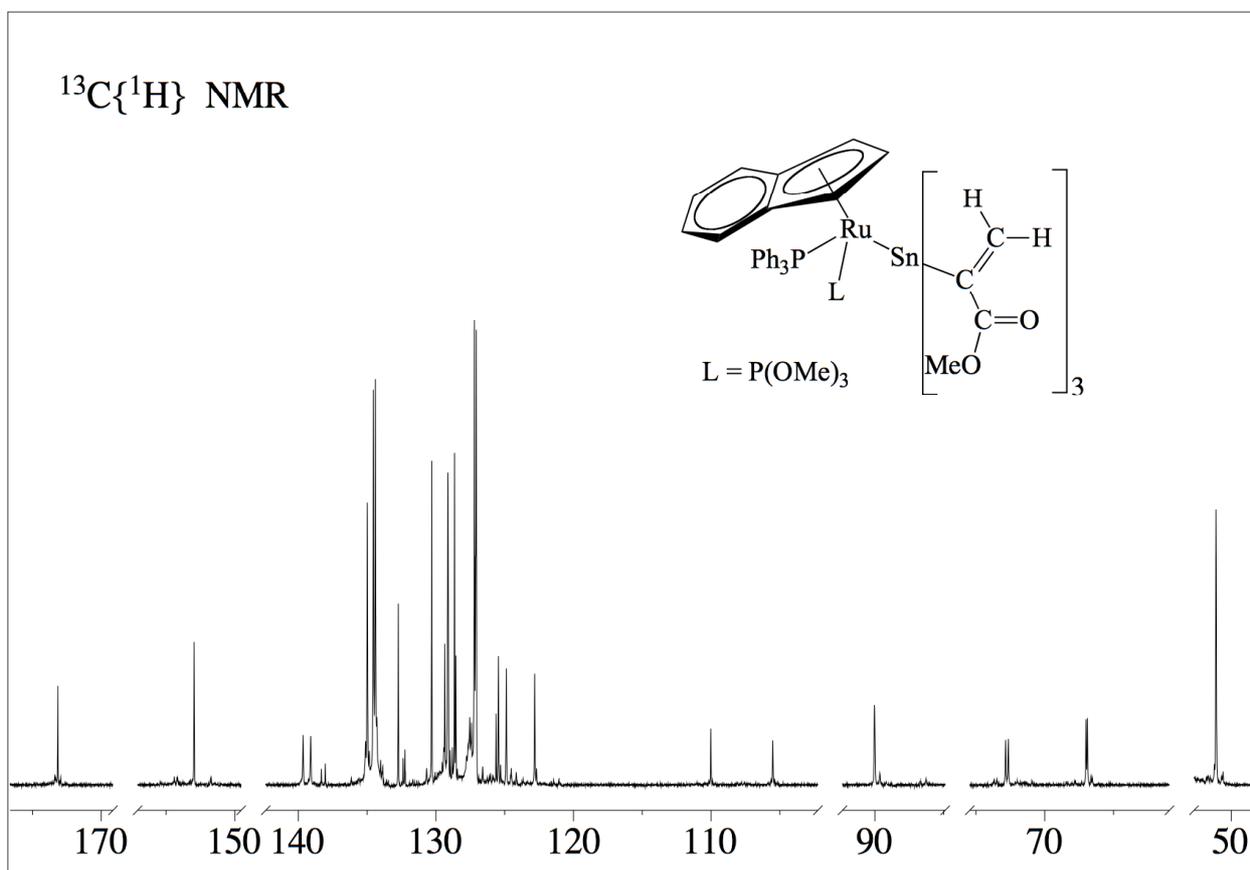


Fig.22: Spettro NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complesso **21** in CD_2Cl_2 a 298 K.

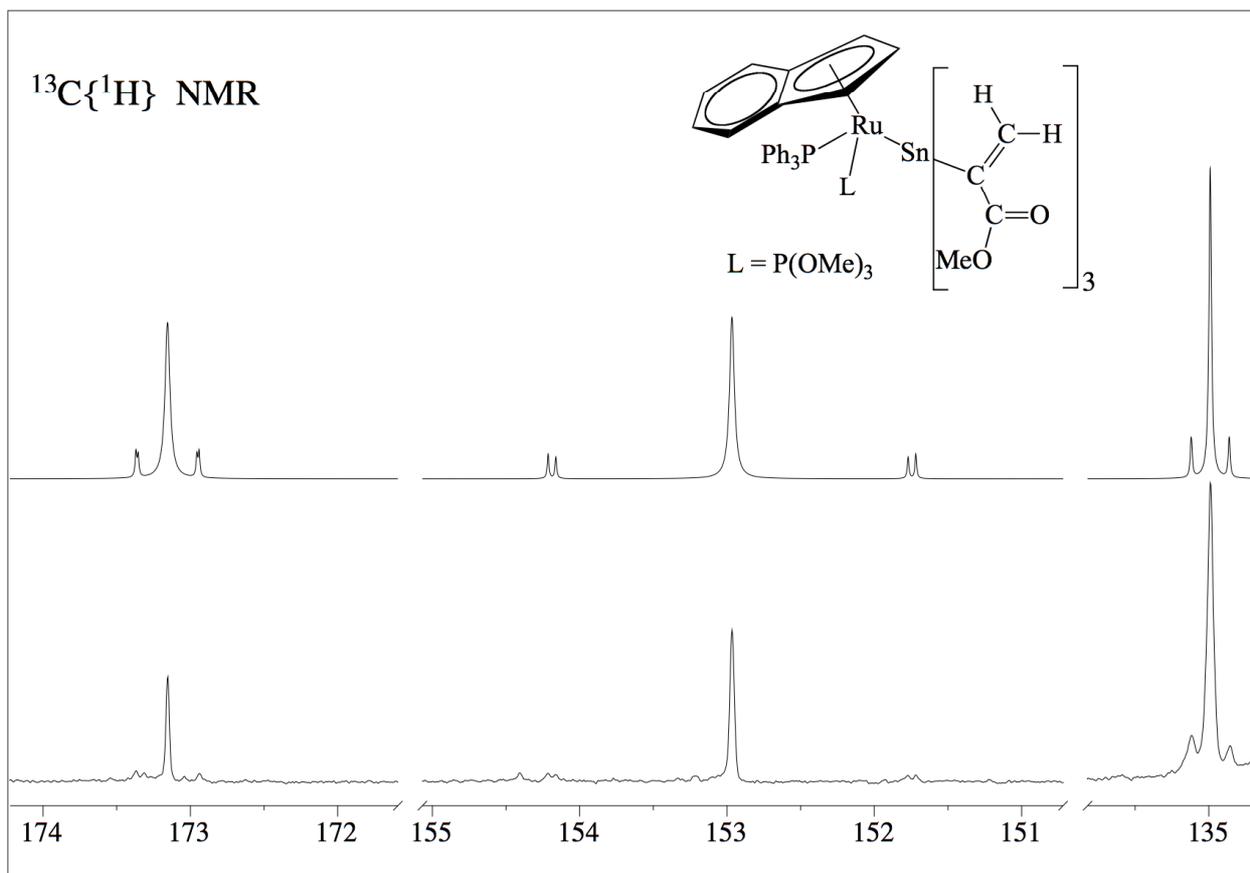


Fig.23:Spettro NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complesso **21** in CD_2Cl_2 a 298 K, ingrandimento con simulazione.

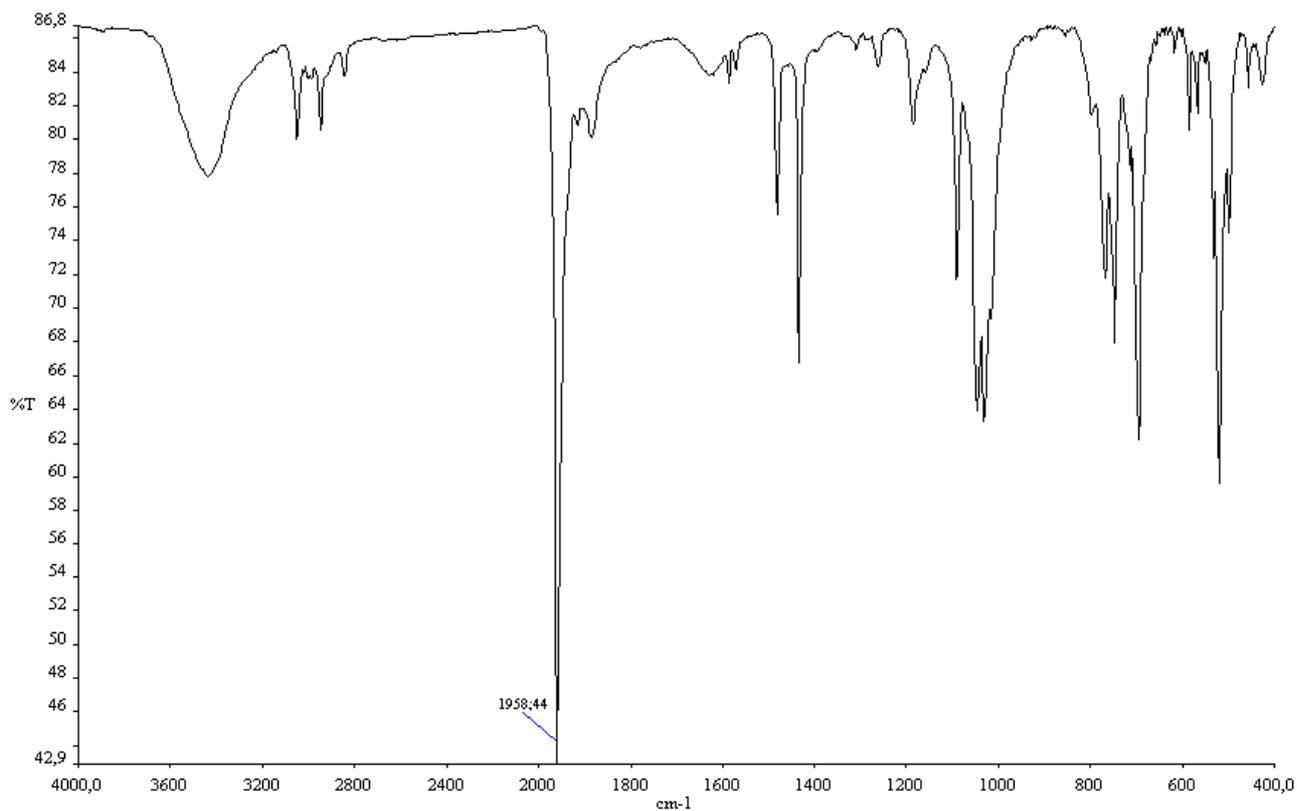


Fig.24:Spettro IR in KBr a 298 K del complesso **22**

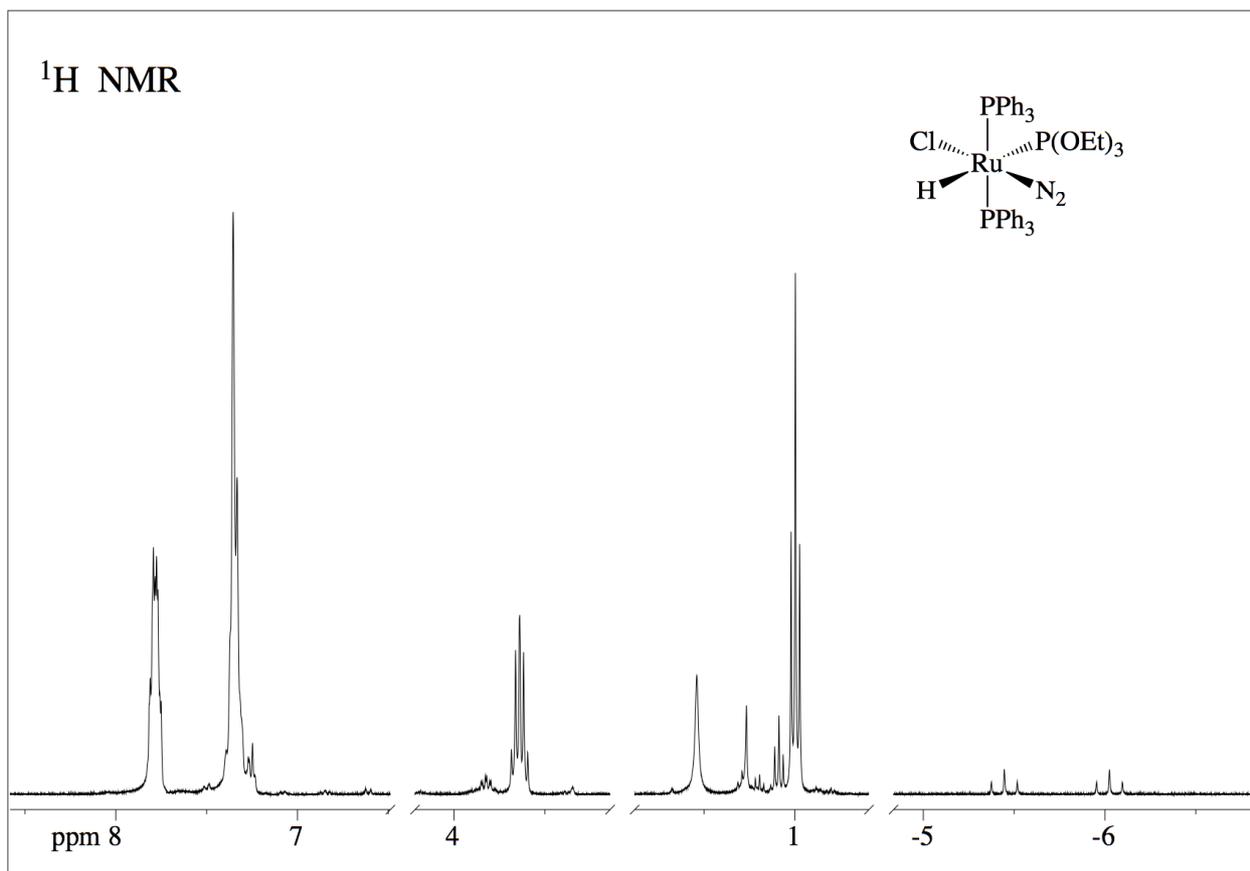


Fig.25: Spettro ^1H NMR del complesso **23** in CD_2Cl_2 a 298 K.

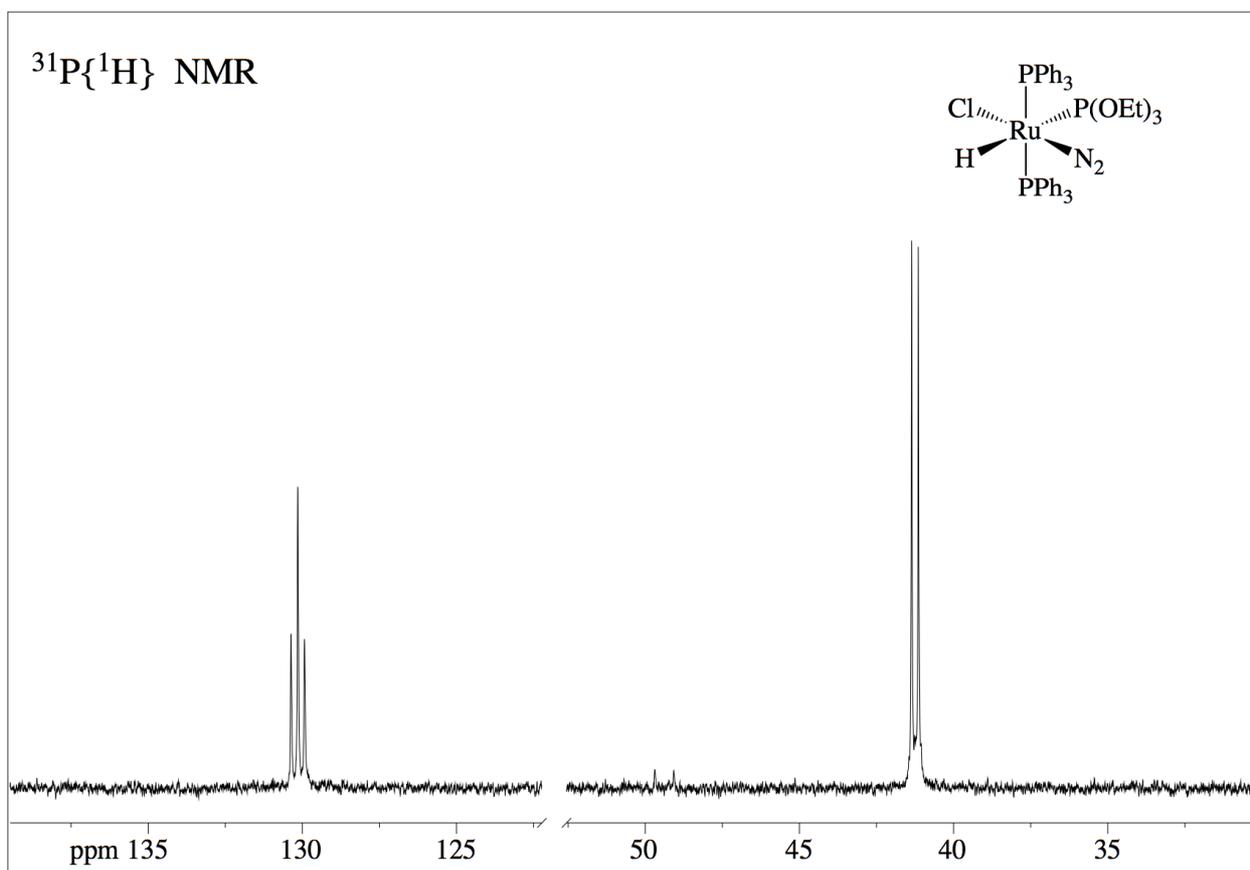


Fig.26: Spettro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR del complesso **23** in CD_2Cl_2 a 298 K.