



DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SASSARI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

SINTESI DI COMPLESSI DI Au(III) CON LEGANTI AZOTATI

E

STUDIO DELLA LORO REATTIVITA'

Tesi di Dottorato di:

Fabio Cocco

Supervisore:

Maria Agostina Cinellu

Coordinatore:

Giampaolo Giacomelli

XX Ciclo 2004-2007



DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SASSARI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA

SINTESI DI COMPLESSI DI Au(III) CON LEGANTI AZOTATI
E
STUDIO DELLA LORO REATTIVITA'

Tesi di Dottorato di:

Fabio Cocco

Supervisore:

Maria Agostina Cinellu

Coordinatore:

Giampaolo Giacomelli

XX Ciclo 2004-2007

A GU

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto il mio supervisore, la Professoressa Maria Agostina

Cinellu, per tutto quello che mi ha insegnato in questi anni.

Per la sua grande disponibilità e infinita pazienza.

Non da meno ringrazio il Dott. (per me come un Prof.) Antonio Zucca, il Prof. Sergio

Stoccoro ed il Professore Giovanni Minghetti.

Ringrazio i miei colleghi/e per la loro collaborazione, tra cui i Dottori Giacomo Luigi

Petretto, Alessandro Sini (Ricciolo), Giuseppe Alesso, Laura Maiore, ecc.

Il mio piccolo “gruppo di studenti”, che mi ha dato coraggio, forza ed aiuto per il mio lavoro

di ricerca, Francesco, Antonella, Maria e Fabrizio.

Ringrazio i miei amici....., Rita, Bastianino, Agostino, Alessandro, Carlo, Michela, Marcello,

Alessandro, Valerio, Marilena, Giovanni, Chiara, Chiara, Stefano, Ketty, Gabriele, Sergio,

Daniela, Salvatore, Lorella, , Alessandro, Rubens, ecc.

Infine, Franco, Massimo, Antonello, Donatella, Margherita, Veronica, Siro,

Siro & Paola.

A Rosy e GU

per tutto quello che non si può

ne dire ne scrivere.

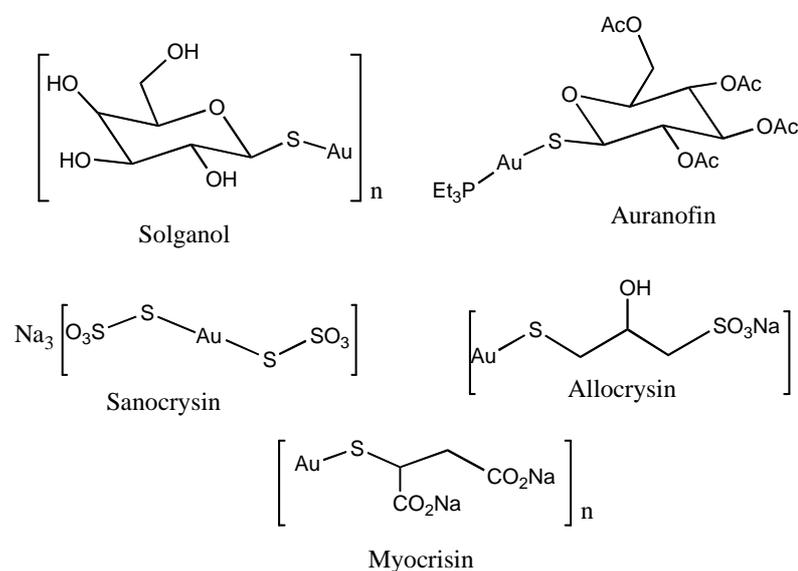
SOMMARIO

Ringraziamenti	4
INTRODUZIONE.....	6
RISULTATI E DISCUSSIONE	20
PARTE SPERIMENTALE	54
Parte generale.....	55
Sintesi dei leganti.....	59
Sintesi degli addotti di Au(III).....	61
Sintesi degli ossocomplessi di Au(III).....	65
Sintesi complessi olefinici di Au(I)	67
Derivati di Pd(II) e Pt(II)	95
TABELLE	108
BIBLIOGRAFIA	114

INTRODUZIONE

Generalmente, quando si sente parlare dell'oro si pensa all'utilizzo come metallo prezioso sia nel settore della gioielleria, nel conio di monete e come standard di cambio valutario per molte nazioni. Tra le altre applicazioni di questo elemento e dei suoi derivati possiamo citare: decorazione di indumenti (in fili o lamine); nelle porcellane (in forma colloidale). Svolge funzioni critiche in molti computer, apparecchi per telecomunicazioni, motori jet. Trova ampio uso come materiale di rivestimento delle superfici di contatti elettrici, per garantirne la resistenza alla corrosione nel tempo. L'oro è usato come rivestimento protettivo in satelliti artificiali, data la sua elevata capacità di riflettere sia la luce visibile che quella infrarossa. Per la sua malleabilità e duttilità, ma non solo, l'uso di questo elemento spazia dalla chimica supramolecolare, alla fotochimica, alla chimica dei materiali, alla chimica medica, alla catalisi.

Per quanto riguarda l'impiego dell'oro in ambito medico, l'uso di farmaci contenenti questo elemento prende il nome di *crisoterapia* (dal greco *chrysos* oro). E' documentato che già dal 2500 a.C., e fino al 1300 d.C., l'oro veniva impiegato sotto forma di polvere. Da questo periodo in poi, con la scoperta che una miscela di acido cloridrico e nitrico solubilizzava l'oro (tale miscela prende il nome di *acqua regia*), questo venne usato anche in forma colloidale assieme ad altri composti. L'oro, nella medicina moderna, venne impiegato da Robert Koch nel 1890, in forma di $K[Au(CN)_2]$, per le proprietà batteriostatiche contro il bacillo della tubercolosi, ma senza successo. Pensando, erroneamente, che l'artrite reumatoide derivasse dalla tubercolosi, si estese il suo impiego anche in questo settore, con ottimi risultati. L'artrite reumatoide è una malattia caratterizzata dall'infiammazione e progressiva erosione delle articolazioni, provocando deformazioni che possono culminare nella completa immobilità delle stesse. I composti impiegati oggi per la cura di questa malattia, sia negli USA che in Europa, contengono oro monovalente. Aurotiomalato (*Myocrisin*), aurotioglucosio (*Solganol*), aurotiosolfato di sodio (*Sanocrysin*), tiopropansolfonato di oro e sodio (*Allocrysin*) e $[(AtgS)Au(PEt_3)]$ (*Auranofin*), sono alcuni dei farmaci impiegati per la cura di questo tipo di artrite. In tutti questi composti l'oro(I) è legato allo zolfo, elemento verso il quale ha una forte affinità (Figura 1). L'uso di questi composti può dare qualche effetto secondario, che ne limita l'impiego. Ma sono gli unici farmaci che sembrano essere in grado di provocare una remissione della malattia.

**Figura 1**

Da una decina di anni a questa parte, si stanno esplorando le potenzialità di vari derivati sia di oro(I) sia di oro(III) come anti-HIV, contro malattie causate da parassiti, per il trattamento dell'asma bronchiale, contro la malaria e come nuovi agenti antitumorali. Relativamente a quest'ultimo ambito, la potenzialità nel caso dell'oro(III) è correlata al fatto che è isoelettronico ed isostrutturale con il Pt(II) i cui derivati, principalmente il *cis*-diamminodicloroplatino(II), meglio noto come cisplatino,¹ sono da tempo utilizzati nella chemioterapia dei tumori.² Le differenze più evidenti fra i due ioni metallici sono: la carica, l'acidità di Lewis e il potere ossidante, tutti maggiori per l'oro,³ così come le velocità di sostituzione dei leganti.⁴ L'elevato potere ossidante, in particolare, ha limitato per tanto tempo l'utilizzo di derivati di oro(III) in studi farmacologici, a causa della loro instabilità in ambiente fisiologico. In seguito, si è visto che con un'opportuna scelta di leganti, in gran parte chelanti multidentati all'azoto, è stato possibile stabilizzare questo ione metallico e ottenere composti che, testati in vitro, hanno mostrato promettenti attività citotossiche.⁵ Fra questi, alcuni derivati ciclometalati e alcuni ossocomplessi di oro(III) sintetizzati nel laboratorio in cui è stato svolto questo dottorato,⁶ alcuni dei quali sono mostrati nella Figura 2.

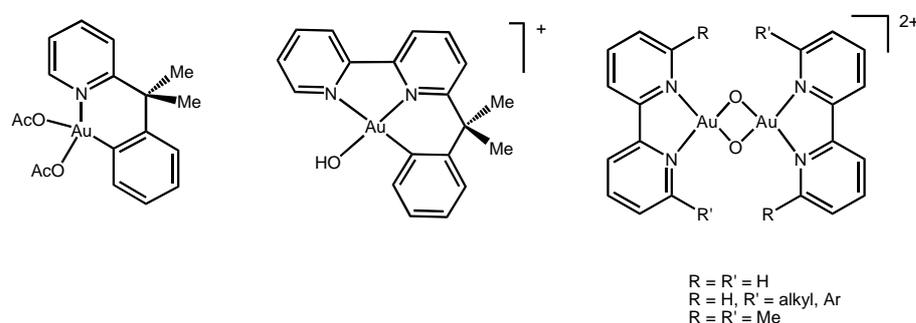


Figura 2

Un altro settore che ha registrato un forte interesse è quello della catalisi. L'oro è stato ritenuto per tanto tempo cataliticamente inerte, ma dai risultati ottenuti in questi ultimi 15 anni si è avuta la prova che questo elemento, o i suoi derivati sia inorganici che metallorganici, non solo sono dotati di attività catalitica, ma che in alcuni casi questa è superiore a quella di altri metalli da tempo utilizzati in catalisi. Questo ha dato il via alla sintesi di nuovi composti che hanno trovato applicazioni sia nella catalisi omogenea che eterogenea.

Nei primi studi sull'attività dell'oro in catalisi eterogenea, effettuati da Bond e coll. negli anni '70, riguardanti l'idrogenazione di mono e diolefine, sono state impiegate particelle di oro supportate, ottenute dalla decomposizione di HAuCl_4 a 110-130 °C.⁷

Dopo una decina di anni, in contemporanea, ma indipendentemente, Haruta e Hutchings hanno dimostrato l'elevata attività catalitica dell'oro, rispettivamente, nell'ossidazione del CO a bassa temperatura (60-80 °C) e nell'idroclorurazione dell'etino, a dare cloruro di vinile, utilizzando entrambi Au-TiO₂.⁸

L'attività dei catalizzatori di Au-supportati dipende da diversi fattori, come la dispersione delle nanoparticelle sul mezzo di supporto, le dimensioni delle nanoparticelle, la natura del supporto, le modalità di deposizione dell'oro sul supporto.

Uno dei punti chiave per la buona attività catalitica è la deposizione dell'oro sul supporto. Vi sono quattro tecniche principali per effettuare questo:

- 1) *Coprecipitazione*: ad una soluzione acquosa di HAuCl_4 e del nitrato del metallo di supporto viene addizionata una soluzione acquosa di Na_2CO_3 a dare l'idrossido o il carbonato che coprecipitano. Il precipitato viene lavato, anidrificato e calcinato all'aria ad una temperatura di 250 °C.

- 2) *Deposizione-precipitazione*: una soluzione acquosa di HAuCl_4 viene portata a un pH compreso fra 6 e 10. In questa soluzione viene immerso l'ossido del metallo di supporto, questo può essere in polvere, lamine, film, o altro. Si lascia il tutto per un'ora, in modo che $\text{Au}(\text{OH})_3$ formatosi si depositi sul supporto. Questa operazione viene fatta a valori di temperatura e di pH ben determinati. Il precursore così ottenuto, viene lavato, essiccato e calcinato all'aria a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Determinante è il valore del pH, che influisce sulle dimensioni delle particelle, per esempio ad un pH intorno a 6 le dimensioni medie delle nanoparticelle di oro sono inferiori a 4 nm.
- 3) *Co-sputtering*: in atmosfera di ossigeno, vengono simultaneamente "spruzzati" l'oro e l'ossido del metallo su un supporto a dare film sottili, che in seguito vengono pirolizzati in presenza di aria.
- 4) *Chemical vapor phase*: un composto metallorganico di Au viene vaporizzato, generalmente viene impiegato $[\text{AuMe}_2(\kappa^2\text{-O,O'-acac})]$ (acacH = acetilacetone), e "spruzzato" sotto vuoto sul supporto di ossidi metallici. Il composto metallorganico di oro viene adsorbito e successivamente pirolizzato in aria, dalla decomposizione si ottengono nanoparticelle di oro. Questo metodo è particolarmente versatile per molti supporti, ma non adatto a quelli acidi come SiO_2 .

Con questi metodi vengono prodotte particelle emisferiche di oro, saldamente ancorate agli ossidi metallici.

Da studi condotti sull'ossidazione del CO emerge che l'aumento o la diminuzione dell'attività catalitica dipende sostanzialmente dal tipo di supporto e dalle dimensioni delle nanoparticelle. Da analisi IR, condotte per l'ossidazione del CO, emerge che un fattore determinante è il perimetro di contatto tra le nanoparticelle ed il supporto, questa risulta essere la regione attiva. Nella Figura 3, di seguito riportata, è mostrato il meccanismo proposto da Haruta per l'ossidazione del CO,⁹ dove si mostra che questo viene adsorbito sulla superficie della nanoparticella mentre l'ossigeno viene adsorbito sia da questa che dal supporto; dalle evidenze sperimentali sembra che l'intermedio si formi nel perimetro di contatto tra i due.

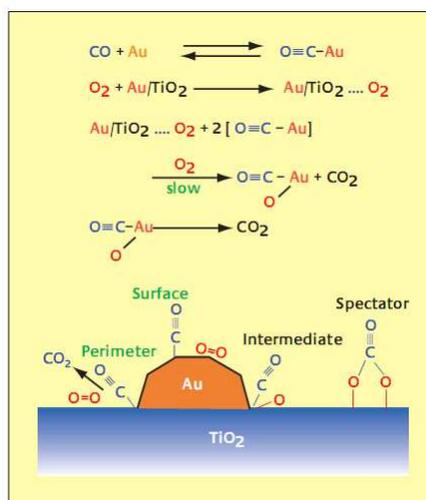


Figura 3

Recentemente, un'altro importante passo in avanti è stato fatto nell'ossidazione del propene ad epossido (PO), importante intermedio in vari processi industriali quali la produzione di poliuretani, resine insature, tensioattivi ed altro. I processi industriali per la produzione di PO sono principalmente due, entrambi sono poco selettivi e non vantaggiosi da un punto di vista economico. Si è visto che i sistemi catalitici Au/TiO₂ o Au/TiO₂/SiO₂ catalizzano, in fase gassosa, la formazione dell'eossido; come ossidante viene utilizzata H₂O₂ generata *in situ* da O₂ e H₂.^{10,11}

L'oro, nelle forme ossidate Au(I) e Au(III), trova interessanti applicazioni anche in catalisi omogenea, mostrando attività catalitiche confrontabili o addirittura superiori a quelle di altri metalli di transizione.

I composti di oro possono attivare in maniera "facile" legami C-C di composti insaturi, ed anche legami C=O, rendendoli suscettibili agli attacchi nucleofili, portando alla formazione di nuovi legami C-C, C-O, C-N e C-S. Possono essere attivati anche legami C-H, in modo particolare quelli di composti aromatici e di composti β-dicarbonilici; questi formano nucleofili che possono reagire con specie elettrofile. Talvolta anche il comportamento come acido di Lewis, presentato dai derivati di oro, può avere un ruolo preponderante in queste trasformazioni.

Uno dei pionieri nella catalisi omogenea asimmetrica è stato Ito e coll. che vent'anni fa ha utilizzato un complesso di oro nella sintesi di β-idrossiamminoacidi otticamente attivi.¹² Il

sistema catalitico viene preparato *in situ* per reazione del bis(cicloesil-isocianato)oro(I)tetrafluoroborato con (R)-N-metil-N-[2-(dialchilammino)etil]-1-[(S)-1',2-bis(difenilfosfino)ferrocenil]metilammina (Figura 4).

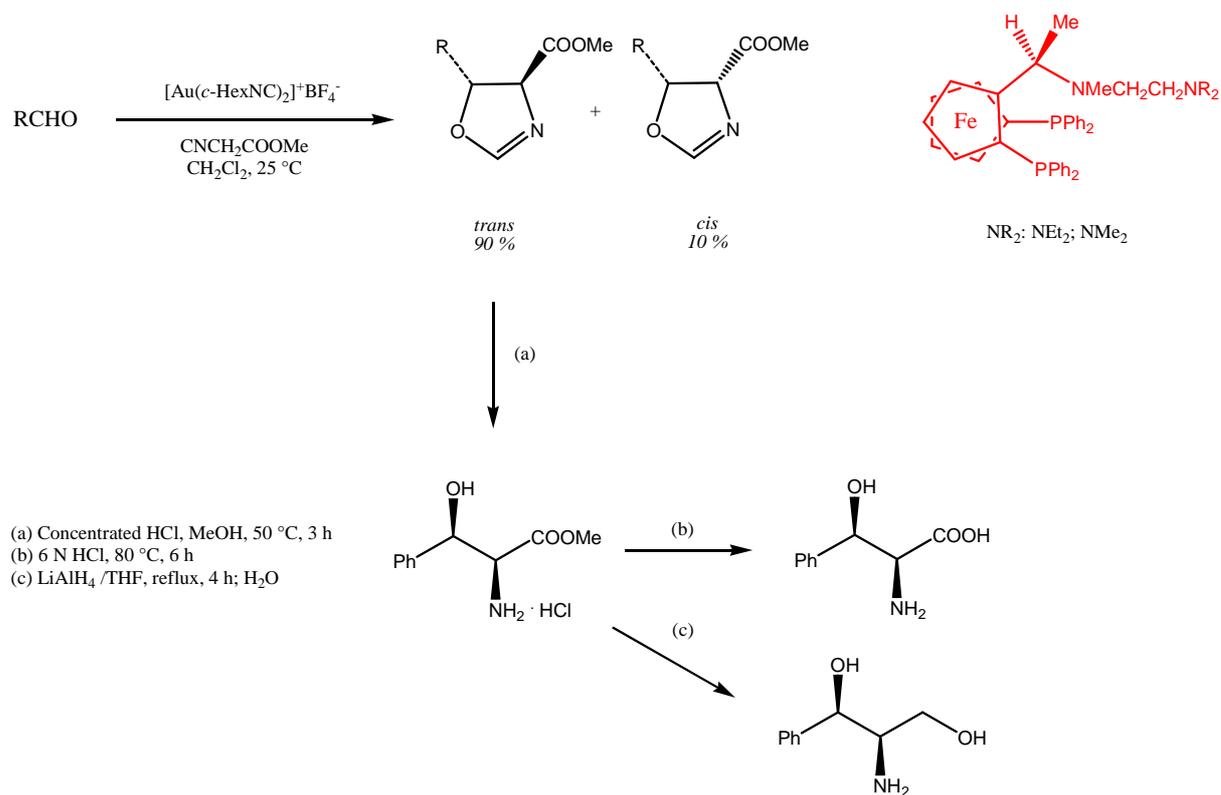


Figura 4

Intermedio proposto da Ito per la sintesi di β -idrossiamminoacidi otticamente attivi è mostrato nella figura 5.

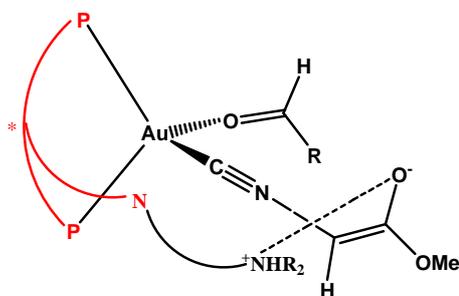
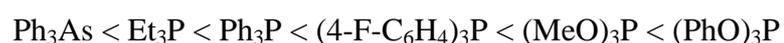


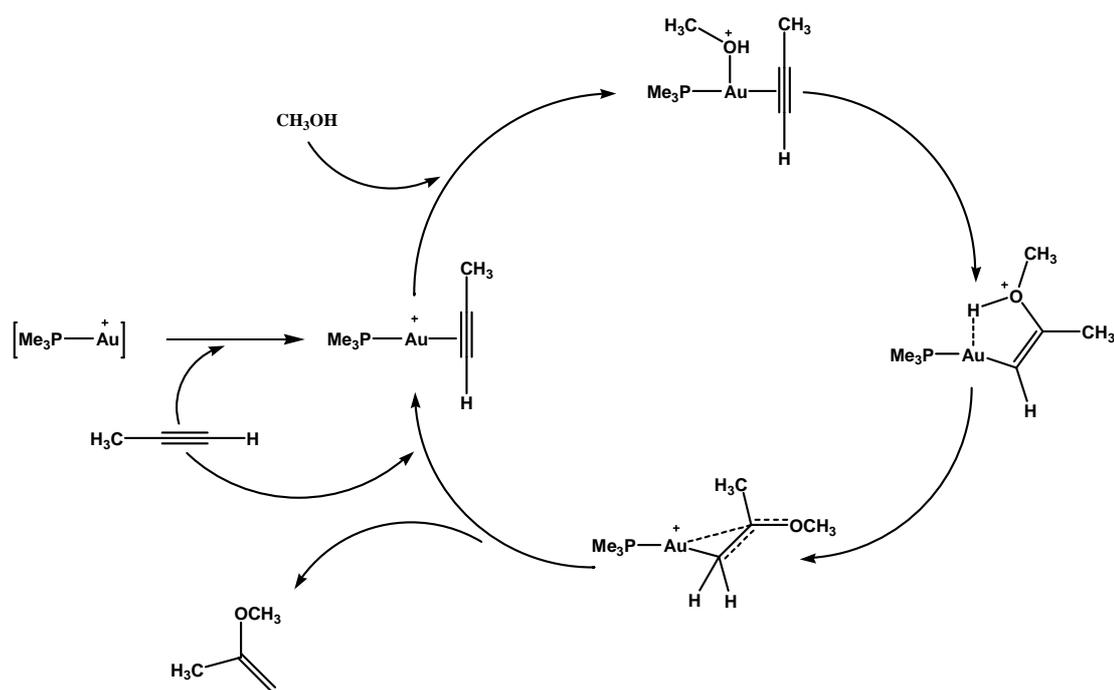
Figura 5

Dopo oltre dieci anni Teles e coll. hanno mostrato che composti di oro, in modo particolare complessi di Au(I), sono ottimi sistemi catalitici nelle reazioni di addizione di alcool ad alchini in condizioni blande ($T = 20-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, in presenza di cocatalizzatori acidi).¹³ Da questo lavoro è emerso che la specie attiva è un complesso cationico di Au(I), con formula generale $[\text{L-Au}^+]$ (L = arsine, fosfine e fosfiti).¹⁴ La specie attiva risulta essere stabile sia all'aria che all'acqua, non richiede l'uso di particolari solventi, e da luogo ad una conversione di 10^5 moli di prodotto per mole di complesso di Au(I). In precedenza, per effettuare la stessa trasformazione venivano impiegate, come specie catalitiche, basi forti o sali di Hg(II), operando in condizioni drastiche, che portavano alla rapida disattivazione del Hg(II) a Hg(0), con una conversione di 100 moli di prodotto per mole di sale di mercurio impiegato.

Dagli studi di Teles risulta che la reattività degli alchini aumenta con l'aumentare della densità elettronica sul triplo legame e decresce con l'aumentare dell'ingombro sterico. La reattività degli alcool decresce di un fattore *ca.* 10 quando si passa da uno primario ad uno secondario, mentre alcool terziari o fenoli non reagiscono. La natura del legante L, nel complesso cationico di oro, ha una considerevole influenza sull'attività catalitica. Effettuando prove con vari leganti, per l'addizione di metanolo al propino, è stato possibile stabilire la seguente serie:



Da questi studi è emerso che leganti elettron-poveri aumentano l'attività catalitica ma a discapito della stabilità del complesso che tende a diminuire. Il meccanismo di addizione proposto per la reazione di addizione del metanolo al propino, catalizzata da $[\text{Me}_3\text{PAu}]^+$, è riportato in Figura 6.



Meccanismo proposto per l'addizione di metanolo al propino, catalizzato dal catione $[\text{AuPMe}_3]^+$

Figura 6

Questi risultati hanno, finalmente, dato il via ad una enorme quantità di studi relativi all'utilizzo di composti di Au(I/III) in catalisi omogenea. Si è visto, in seguito, che altri complessi di oro(I) possono essere utilizzati in una grande varietà di reazioni di catalisi omogenea. L'oro(I) è un forte acido di Lewis, ha inoltre la capacità di formare intermedi cationici stabili, impartendo caratteristiche particolari ai sistemi catalitici. Composti come R_3PAuX {X = trifluorometansulfonato (TfO^-) o composti analoghi}, formati *in situ* da R_3PAuCl , per estrazione di Cl^- con AgX , o da R_3PAuCH_3 , per reazione di protonolisi con acidi, si sono mostrati ottimi sistemi catalitici per reazioni di formazione dei legami C-C, includendo reazioni Conia-Ene, idroarilazioni e reazioni di formazione dei legami C-eteroatomo.

Le reazioni Conia-Ene sono reazioni di ciclizzazioni intramolecolare di chetoni aventi gruppi alchidici. In genere queste reazioni avvengono in condizioni drastiche, quali l'utilizzo di acidi forti o l'attivazione fotochimica. In presenza di catalizzatori le stesse reazioni avvengono in condizioni blande, temperatura ambiente e pH neutro.

Di seguito è riportato un esempio tratto da un lavoro di Kennedy-Smith e coll.¹⁵ in cui la specie catalitica è il complesso $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{OTf})$.

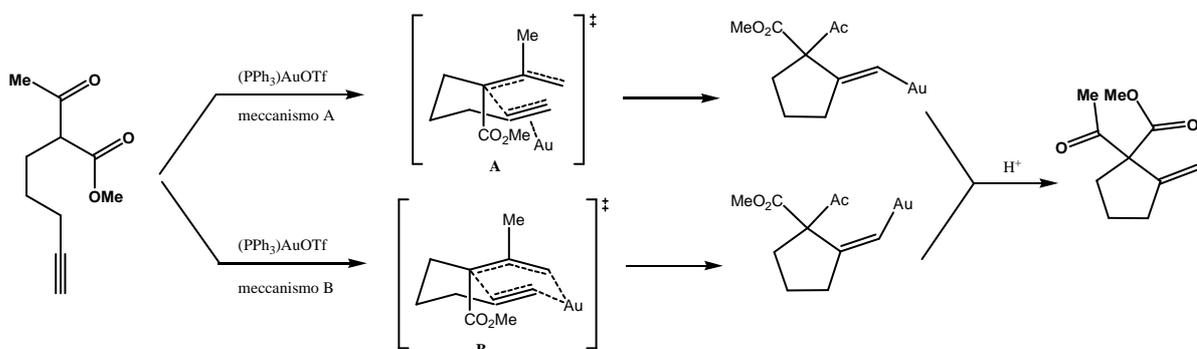


Figura 7

Dai furani con sostituenti alchidici possono essere ottenuti fenoli, che a loro volta possono essere convertiti in areni. Queste reazioni sono catalizzate da metalli di transizione in configurazione d^8 , quali $\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$ e $\text{Rh}(\text{I})$, ma recentemente si è visto che AuCl_3 o altri derivati di $\text{Au}(\text{III})$ esplicano migliori attività catalitiche. Nei lavori di Hashmi e coll.^{16,17} si evidenzia che furani semplici possono essere convertiti nei corrispondenti fenoli con l'impiego di AuCl_3 , tuttavia, per substrati più complessi si ha una diminuzione dell'attività catalitica.

Per esempio, nel caso della reazione mostrata in Figura 8, impiegando 5 mol % di AuCl_3 non si hanno conversioni complete.

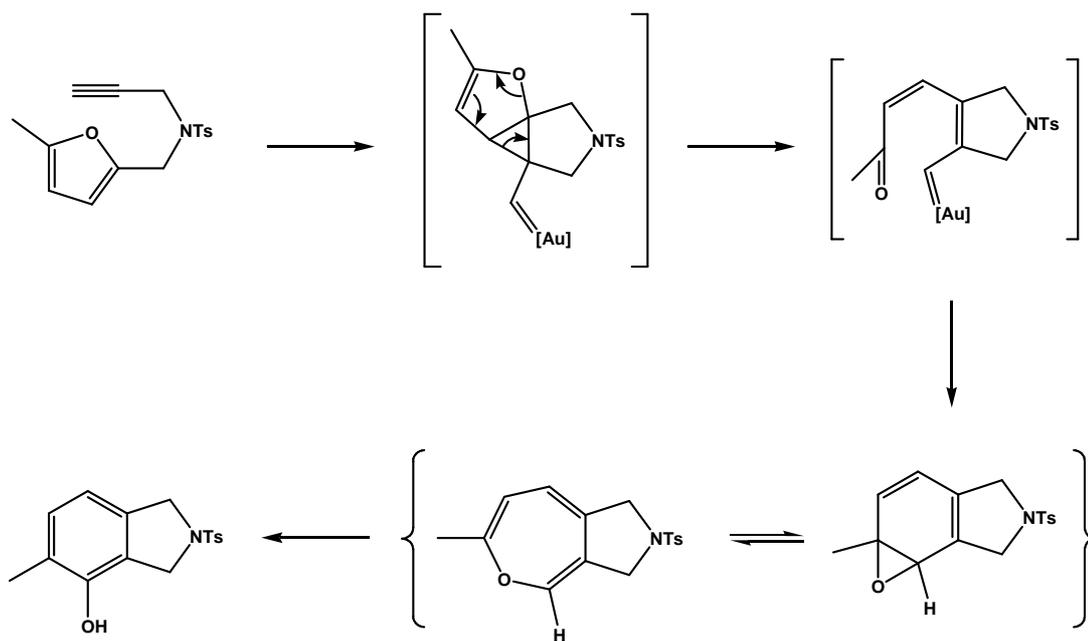


Figura 8

Allo scopo di migliorare le conversioni, la medesima reazione è stata condotta con diversi derivati di Au(I) e Au(III). I primi hanno mostrato bassa selettività, portando alla formazione di diversi prodotti; mentre alcuni complessi di Au(III) con piridine sostituite (Figura 9) hanno dato risultati soddisfacenti, sia in termini di attività, sia in termini di stabilità e selettività. Tra le piridine testate, quelle con sostituenti contenenti atomi di ossigeno in grado di chelare il metallo, hanno dato i migliori risultati.

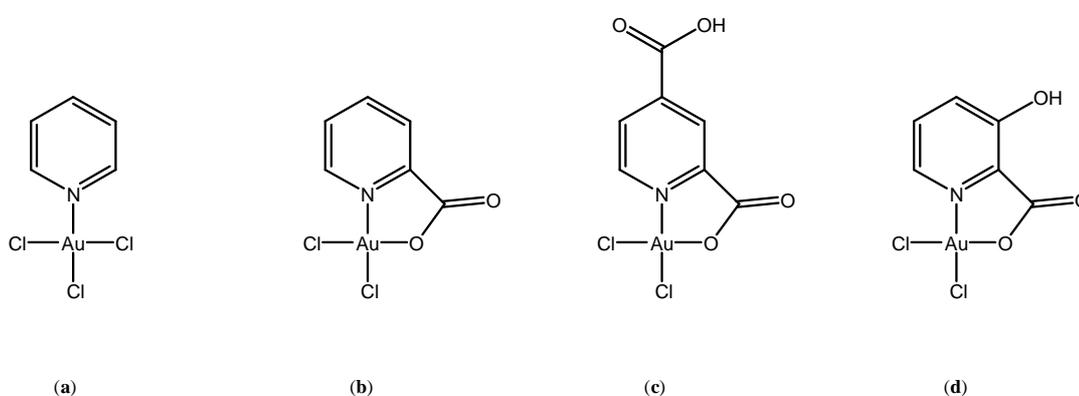


Figura 9

Per il complesso **a** si hanno conversioni complete impiegando 0.07 mol %. I complessi **b-d** oltre ad avere ottime attività catalitiche hanno anche maggior stabilità, in modo particolare il composto **c** risulta essere il più reattivo.

In un recente lavoro di Toste¹⁸ è emerso che un grosso contributo alla catalisi omogenea enantioselettiva può essere dato dall'anione. Come mostrato nell'esempio riportato in Figura 10 l'uso di un anione chirale abbinato ad un complesso cationico non chirale di oro(I) dà luogo ad elevati eccessi enantiomerici.

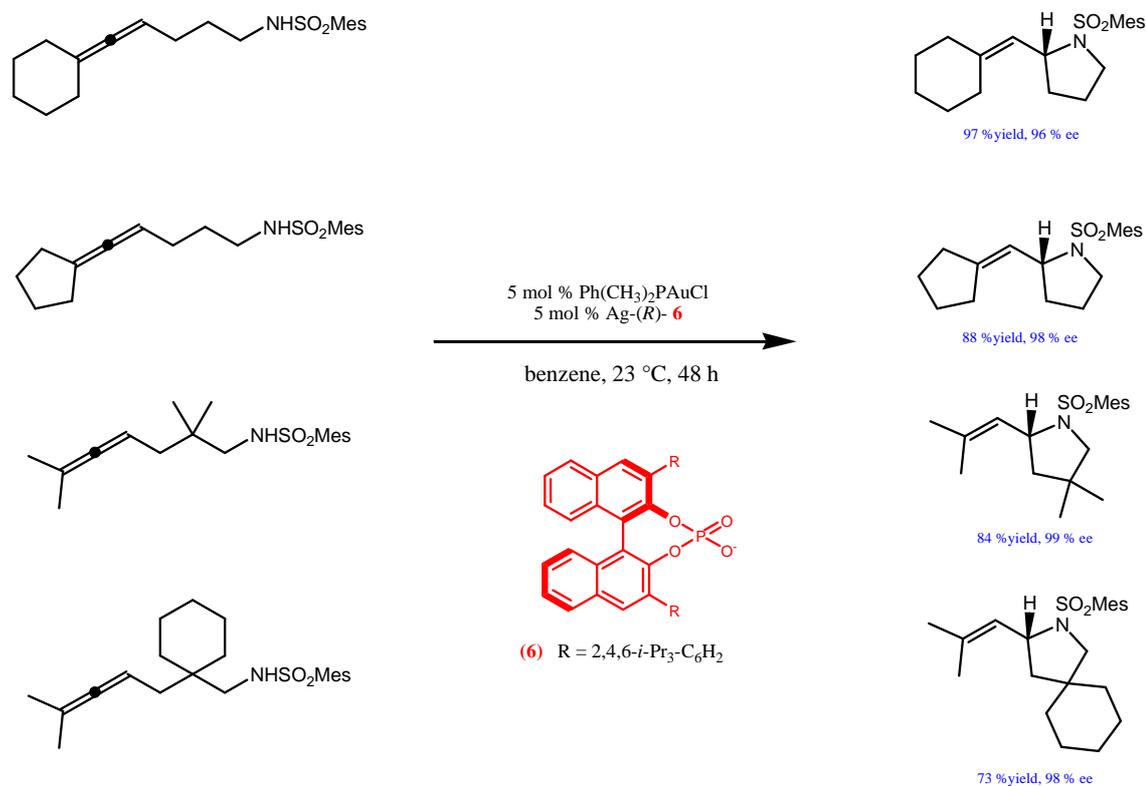


Figura 10

Altre applicazioni in catalisi omogenea riguardano l'addizione intermolecolare di fenoli o acidi carbossilici alle olefine.¹⁹ Anche in questo caso i migliori sistemi catalitici sono rappresentati da complessi di Au(I). Di seguito è riportato il meccanismo proposto da He per l'addizione del fenolo ad un alchene terminale catalizzata dal complesso $[\text{Ph}_3\text{PAu}^+]$. L'attivazione dell'alchene avviene presumibilmente in seguito alla formazione di un complesso con il frammento coordinativamente insaturo $[\text{Ph}_3\text{PAu}^+]$ che lo rende suscettibile di attacco nucleofilo da parte del fenolo .

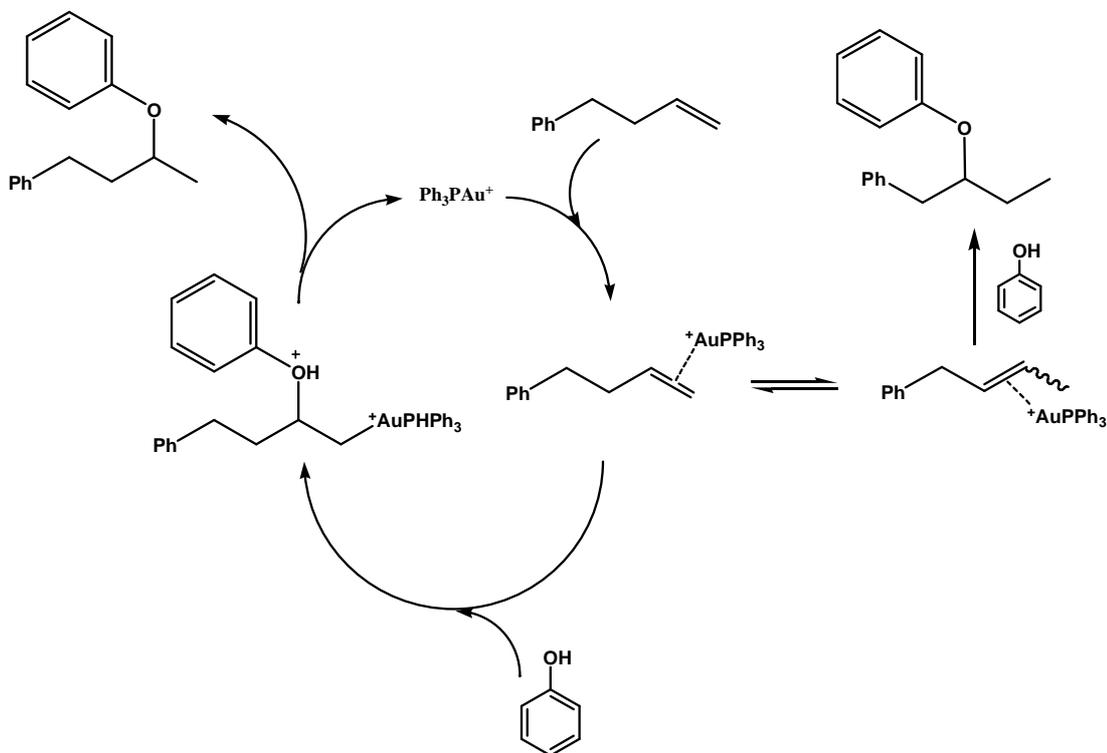


Figura 11

In questi processi è importante studiare il legame tra le specie insature e i metalli di transizione che portano alla formazione di composti organometallici.²⁰ Vi sono un gran numero di studi concernenti complessi π -coordinati con metalli dei gruppi 9-11, questi sono coinvolti in un gran numero di processi chimici, industriali e naturali.²¹ Considerevole attenzione è quindi posta su l'oro e i suoi derivati, in modo particolare sull'attivazione del legame C-C di composti insaturi quali alchini,^{22,23} alleni²⁴ ed alcheni.²⁵

RISULTATI E DISCUSSIONE

Questo lavoro di ricerca, che ha riguardato la sintesi di complessi di oro(III) con leganti eterociclici azotati, principalmente 2,2'-bipiridine sostituite, e lo studio della loro reattività, si inserisce in una più ampia tematica di studio che comprende altri ioni metallici in configurazione d^8 , in modo particolare Pd(II) e Pt(II), e vari leganti eterociclici azotati. Fra i numerosi leganti oggetto di studio, i 2,2'-dipiridili sostituiti in 6 e/o 6' (Figura 12) sono stati quelli più estesamente studiati; talvolta, per confronto, si sono utilizzati il legante non sostituito o con sostituenti in altre posizioni.

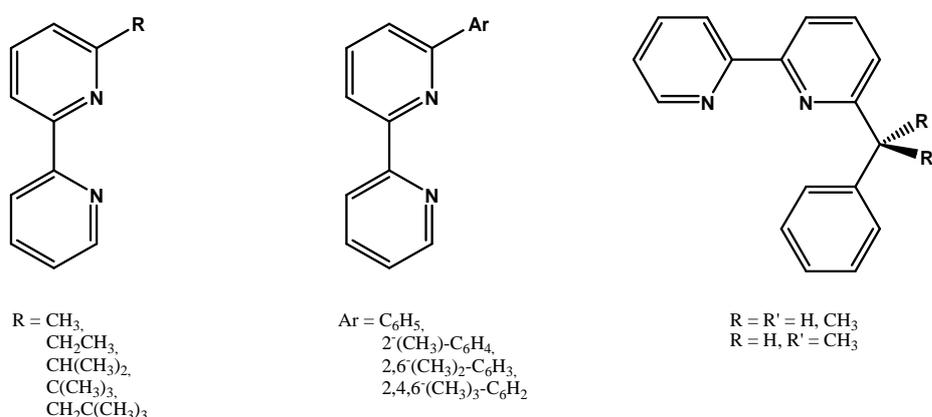


Figura 12

I sostituenti sono gruppi alchilici, benzilici o arilici. A causa dell'elevato costo o per la non disponibilità commerciale, quasi tutti i leganti sono stati sintetizzati nel nostro laboratorio.

Al momento di iniziare questo studio, con questi leganti erano stati ottenuti vari addotti e derivati ciclometallati di palladio(II), platino(II) ed oro(III).²⁶ Si era visto che la natura e la posizione del sostituito risulta cruciale nel dirigere la reattività del legante, i motivi possono essere diversi, tra cui l'ingombro sterico e le differenti proprietà elettroniche.

Nel caso dell'oro(III) si erano ottenuti addotti neutri, del tipo $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R}'})\text{Cl}_3]$ ($\text{bipy}^{\text{R,R}'}$ = 2,2'-bipiridina sostituita in 6) in cui il legante agisce da monodentato coordinandosi all'oro mediante l'azoto dell'anello piridinico non sostituito,^{26c-d} e addotti cationici, $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R}'})\text{Cl}_2][\text{X}]$ ($\text{bipy}^{\text{R,R}'}$ = 2,2'-bipy, 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipy; $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6$) in cui il legante agisce da chelante bidentato.²⁷ A partire dagli addotti neutri, in alcuni casi si erano ottenuti ciclometallati del tipo $[\text{Au}(\text{N,N,C})\text{Cl}](\text{X})$ (N,N,CH = 6-benzil-2,2'-bipiridina, 6-metilbenzil-2,2'-bipiridina, 6-dimetilbenzil-2,2'-bipiridina, 6-*tert*-butil-2,2'-bipiridina; $\text{X} =$

BF₄, PF₆) per attivazione diretta di C-H aromatici, nel caso delle 6-benzil-2,2'-bipiridine, o per reazione con AgX, nel caso dell'attivazione del C-H alifatico del 6-*tert*-butil-2,2'-dipiridile.^{26c} Da quest'ultima reazione si era ottenuta una seconda specie che era risultata essere la prima di una serie di ossocomplessi dinucleari di Au(III) aventi formula [Au₂(bipy^{R,R'})₂(μ-O)₂](PF₆)₂.

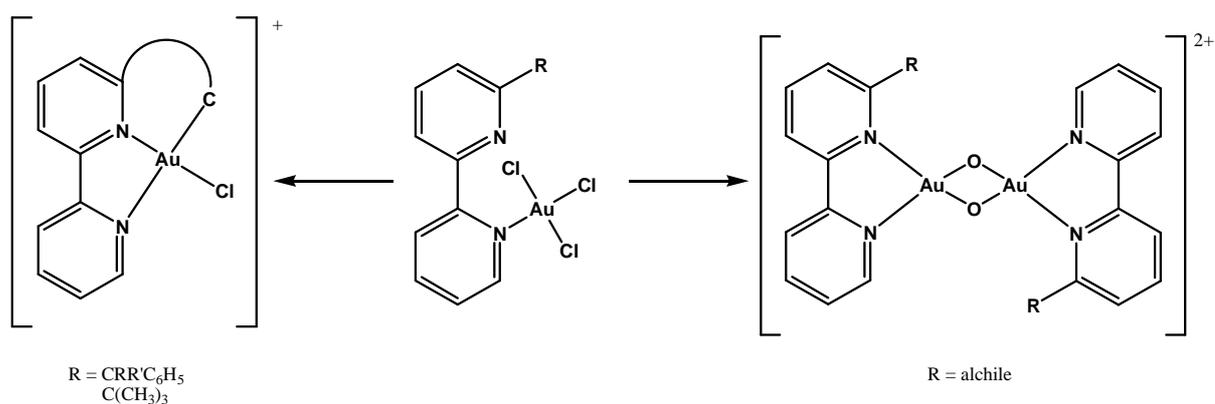


Figura 13

Successivamente si è trovata una via di sintesi più conveniente, sempre a partire dagli addotti, che ha consentito di ottenere ossocomplessi con tutti i 6-alchil- e con alcuni 6-aril-2,2'-dipiridili. L'addotto viene fatto reagire con acetato di sodio in acqua, in presenza di KPF₆, a dare l'ossocomplesso corrispondente con rese elevate.^{26d} L'atteso prodotto di idrolisi, ovvero l'idrossocomplesso [Au(bipy^{R,R'})(OH)₂](PF₆), non viene isolato a causa della rapida reazione di condensazione, probabilmente favorita dal sostituente idrofobico adiacente all'atomo di azoto coordinato. A riprova di questo, la stessa reazione effettuata con gli addotti cationici del 2,2'-dipiridile e del 4,4'-di-*ter*-butil-2,2'-dipiridile ha portato all'isolamento dei diidrossocomplessi [Au(bipy^{R,R'})(OH)₂](PF₆);²⁷ questi possono essere convertiti nei corrispondenti ossocomplessi per trattamento termico in solventi anidri (THF o MeCN). Da questi ossocomplessi è possibile riottenere gli idrossocomplessi per trattamento termico in acqua.

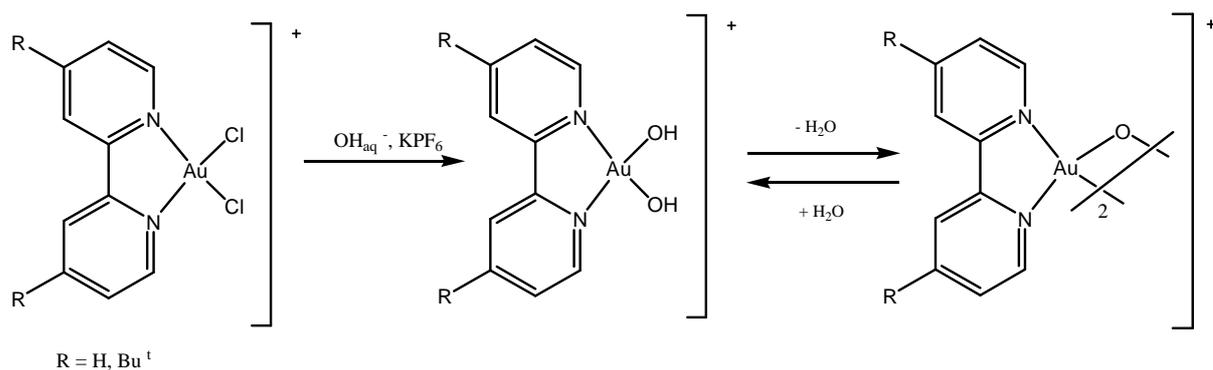


Figura 14

Nel caso degli ossocomplessi dei dipiridili sostituiti in 6 e/o 6' la reazione di reidratazione non avviene.

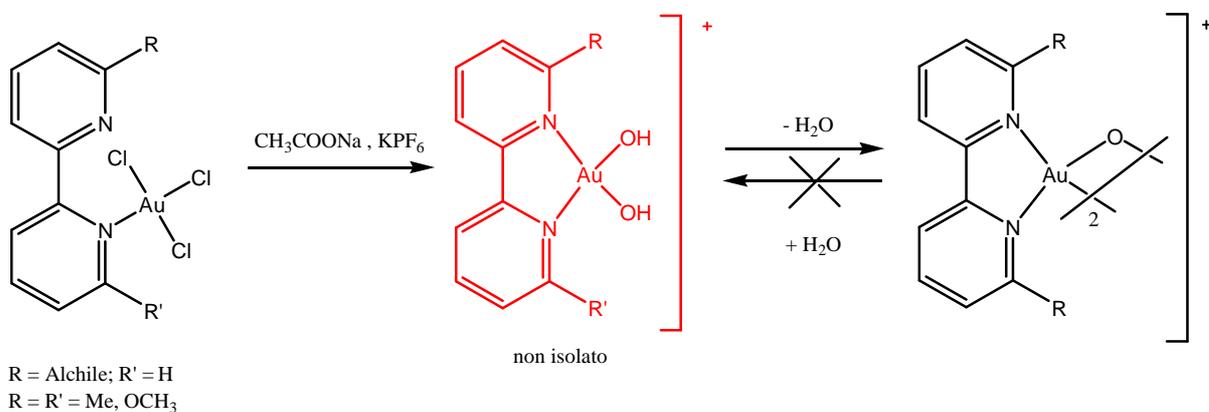
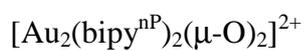
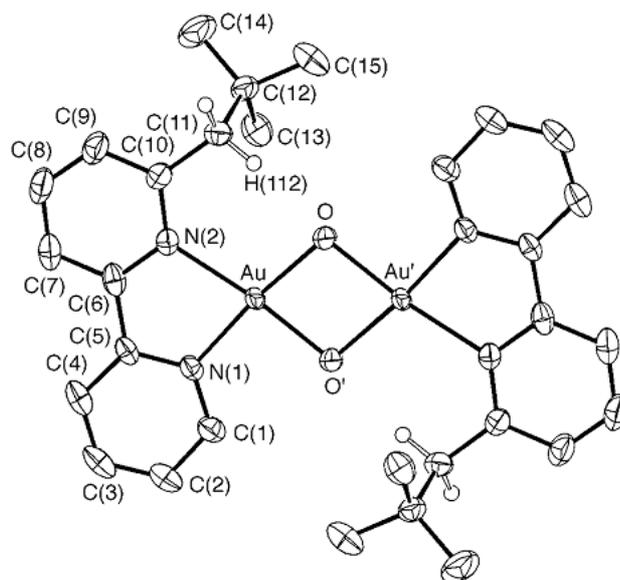


Figura 15



Lo studio della reattività degli ossocomplessi di oro(III), i primi riportati in letteratura, è di grande interesse sia nell'ambito di eventuali applicazioni in catalisi sia per applicazioni in ambito medico. Come si è detto in precedenza, alcuni di questi composti mostrano attività antitumorale *in vitro* da media a buona, a seconda del legante: il complesso più attivo, fra quelli finora testati, è risultato essere quello con il 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridile; questo complesso è anche il più ossidante. Questo studio ha messo in evidenza che la reattività del complesso può essere modulata introducendo nel legante sostituenti in opportune posizioni.

Il tema principale del mio lavoro di ricerca ha riguardato la sintesi di nuovi ossocomplessi di oro(III), sia con altri 2,2'-dipiridili che con altri leganti azotati, potenzialmente bidentati, con lo scopo di studiarne la reattività.

Alla luce di un possibile coinvolgimento di specie osso, Au=O e Au-O⁻, in molti processi catalizzati da questo metallo supportato su ossidi metallici,²⁸ si è ritenuto interessante studiare la reattività degli ossocomplessi di Au(III) nelle reazioni di trasferimento di ossigeno.

Specie ossigenate dei metalli delle ultime serie di transizione sono utili modelli sia di siti attivi di enzimi sia di sistemi catalitici che utilizzano metalli di transizione, o loro ossidi, in reazioni di ossigenazione di composti organici ed inorganici.^{29,30}

Molto recentemente sono stati isolati e caratterizzati due ossocomplessi terminali di Au(III),³¹ ottenuti per reazione di AuCl₃ con leganti contenenti ossido di tungsteno. In modo particolare da K₁₀[α₂-P₂W₁₇O₆₁]⁻·20H₂O e K₂WO₄ si ottiene K₁₅H₂[Au(O)(OH₂)P₂W₁₈O₆₈]⁻·25H₂O, usando K₁₀[P₂W₂₀O₇₀(OH₂)]⁻·22H₂O si ottiene K₇H₂[Au(O)(OH₂)P₂W₂₀O₇₀(OH₂)₂]⁻·27H₂O; i leganti sono stati preparati in situ, reazione condotta in acqua a 100 °C e 55 °C rispettivamente, questi sono riportati in Figura 16, una rappresentazione schematica del core del complesso mostra le principali distanze ed angoli di legame.

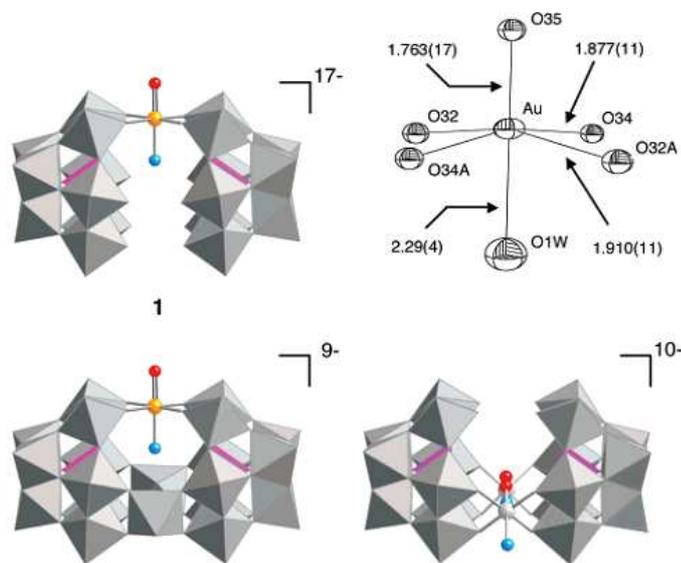
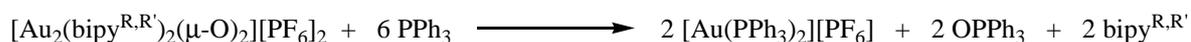


Figura 16 Ossocomplessi terminali di Au(III)

Analoghi ossocomplessi di Pd(II) e Pt(II) sono stati riportati in precedenza dallo stesso autore,³² mentre il primo ossocomplesso terminale di un metallo delle ultime serie di transizione è il derivato di Ir(V) [(mesitile)₃Ir=O] (mesitile = 2,4,6-trimetilbenzene), ottenuto da [(mesitile)₃Ir^{III}].³³ Questo è stato poi testato in reazioni di trasferimento di ossigeno con composti quali PAr₃ e AsAr₃;³⁴ dalla reazione si ottengono gli ossidi corrispondenti.

Allo stesso modo, si è pensato di valutare l'efficacia degli ossocomplessi dinucleari di Au(III) nelle reazioni di trasferimento di ossigeno. La reazione con trifenilfosfina, utilizzata come test preliminare, ha dato luogo all'ossido, secondo l'equazione:



Alla luce di questo risultato incoraggiante si è pensato di estendere la reazione di trasferimento di ossigeno alle olefine. L'ossidazione di alcheni, a dare epossidi, composti carbonilici, dioli e acidi carbossilici, mediante reazione di trasferimento di ossigeno da ossocomplessi dei metalli di transizione è, al momento, un obiettivo di particolare interesse.

Le prime olefine utilizzate in questo studio sono state lo stirene (sty) e l' α -metilstirene (Mesty). Le reazioni, condotte in acetonitrile, a temperatura ambiente, con un eccesso di olefina, hanno portato alla formazione di prodotti di ossidazione degli alcheni, e di particolari complessi olefinici di Au(I) (Figura 17). Questi ultimi sono i primi complessi a 16 elettroni riportati in letteratura.³⁵

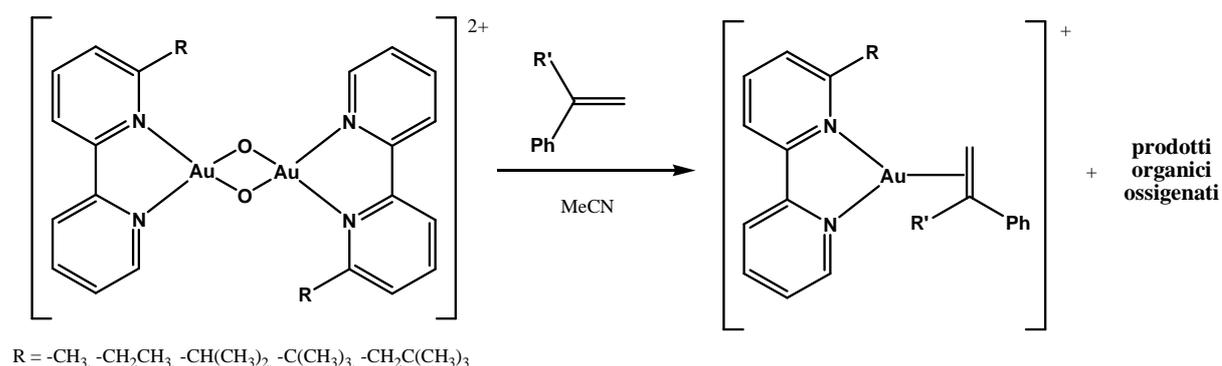


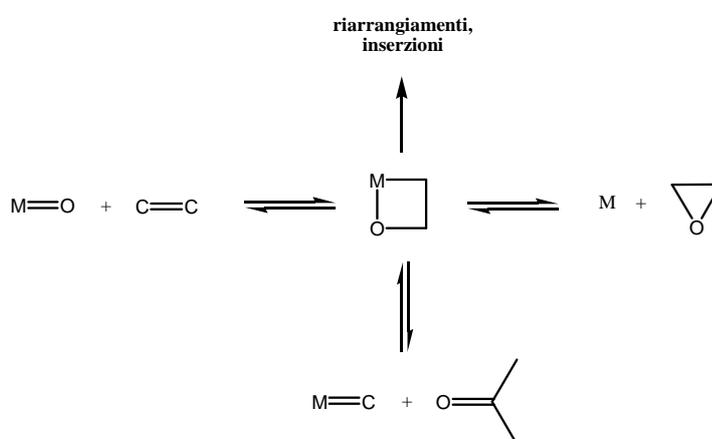
Figura 17

I prodotti ossigenati dello stirene e dell' α -metilstirene sono stati identificati mediante spettroscopia NMR e GC/MS. La fenilacetaldeide è il prodotto principale della reazione dello stirene in solvente anidro; quando la reazione viene condotta a temperature più elevate o per tempi lunghi si forma anche acetofenone. Quando alla miscela di reazione si aggiunge acqua il prodotto principale, in qualche caso l'unico, è il glicol dello stirene; mentre se si aggiunge metanolo si ottiene il dimetilacetale della fenilacetaldeide. Anche dalla reazione dell' α -metilstirene in presenza d'acqua si forma il corrispondente glicol. Un secondo prodotto, che diventa predominante o il solo prodotto per tempi di reazione più lunghi, è stato identificato come benzilmetilchetone. Operando a temperature più elevate, oltre a questi prodotti, si ottiene acetofenone.

In questo studio preliminare si è valutata l'influenza dei sostituenti dei 2,2'-dipiridili sulla reattività. Da cui è emerso che solo i complessi dei dipiridili sostituiti in 6 danno quantità apprezzabili dei prodotti: i derivati del bipy non sostituito e del 4,4'-*ter*-Bu₂bipy o non reagiscono o danno piccolissime quantità di prodotti. A parità di condizioni e di tempi di

reazione, i complessi del 6-*neo*-pental-2,2'-dipiridile e del 6-(2,6-xilil)-2,2'-dipiridile (anche con questo legante, il primo con un sostituito arilico, è stato ottenuto un ossocomplesso analogo ai precedenti con sostituenti alchilici) danno le più alte rese, mentre il derivato del 6-*ter*-butil-2,2'-dipiridile, probabilmente il più reattivo, dà luogo ad una estesa decomposizione. Verificata la fattibilità della reazione di trasferimento di ossigeno alle olefine si è cercato di capirne il meccanismo: in particolare, volevamo verificare l'ipotesi di un possibile intermedio ossametallaciclico nella formazione dei composti organici ossigenati e dei complessi olefinici di oro(I).

I metallaossetani sono da tempo oggetto di studio in quanto ritenuti probabili intermedi in un grande numero di reazioni di ossidazione di alcheni mediate da metalli della seconda e terza serie di transizione i cui ossocomplessi, o loro analoghi superficiali, atomi di ossigeno adsorbiti, sono le specie implicate.³⁶ Recentemente queste ipotesi hanno trovato conferma sperimentale in due casi assai diversi: nel primo, un metallaossetano è stato identificato quale intermedio cruciale nell'eossidazione di etilene su Ag,³⁷ nel secondo un platinaossetano, ottenuto dalla reazione di un ossocomplesso di platino(II) con norbornene, è stato isolato e caratterizzato mediante raggi-X.³⁸ Lo stesso ossocomplesso ossida l'etilene ad acetaldeide in una reazione stechiometrica, fornendo un raro esempio di ossidazione di alcheni da ossocomplessi isolati di metalli delle ultime serie di transizione. Oltre a queste, vi sono molte altre reazioni per le quali viene ipotizzato un metallaossetano intermedio. Nella Figura 18, sotto riportata, vengono riassunte le principali trasformazioni in cui è possibile l'intervento di un ossametallaciclo:



Una qualche indicazione della formazione di una specie ossigenata di questo tipo l'avevamo avuta, nel caso dell' α -metilstirene, dalla presenza nello spettro protonico del complesso olefinico di una piccola quantità di una seconda specie e dallo spettro di massa (condizioni FAB) in cui compariva, oltre al picco corrispondente allo ione molecolare $M^+ = [\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R}'}) (\text{CH}_2=\text{CMePh})]^+$, un picco di massa $[M + 16]$, talvolta con intensità di poco inferiore a quella relativa allo ione M^+ .

Con l'obiettivo di isolare tale intermedio o anche specie epossidiche, queste ultime mai osservate nelle reazioni con gli stireni, probabilmente a causa del rapido riarrangiamento dell'ossido di stirene catalizzata dall'oro(III) o anche dall'oro(I), entrambi acidi di Lewis, la reazione è stata estesa ad altre olefine sia lineari sia cicliche. Delle varie olefine lineari testate, solo quelle terminali, con l'eccezione del *cis*-stilbene (stil), hanno portato alla formazione di complessi olefinici. I migliori risultati, in termini di resa del complesso olefinico, oltre che con i due stireni visti in precedenza, si sono ottenuti con un altro stirene, il 4-metossistirene (van), e con l'etilene (et); tuttavia, con nessuna di queste olefine si sono osservati ossametallacikli. Maggior successo si è avuto con l'olefina ciclica norbornene,³⁹ con cui tutti gli ossocomplessi (in questo studio si è utilizzato un nuovo ossocomplesso, analogo ai precedenti, contenente il legante 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridile, $\text{bipy}^{\text{Me,Me}}$) reagivano a dare una miscela del complesso olefinico e della specie $[M + 16]$ in rapporto variabile a seconda del dipiridile e delle condizioni di reazione. Si è trovato che quantità maggiori di questa specie si avevano dalla reazione con l'ossocomplesso del 6-metil-2,2'-dipiridile **1a**-(PF₆)₂. La reazione di questo ossocomplesso con norbornene è stata condotta operando con diversi rapporti nb:**1a**-(PF₆)₂ e a diverse concentrazioni di **1a**-(PF₆)₂, sia in MeCN anidro (H₂O max < 0.001 %) sia in MeCN/H₂O, e con diversi tempi di reazione. E' stato così possibile stabilire il seguente andamento generale: 1) maggiori conversioni di **1a**-(PF₆)₂ (più alte rese globali delle due specie) richiedono lunghi tempi di reazione (almeno 15 giorni) a temperature comprese fra 10 e 15 °C e rapporti elevati nb/**1a**-(PF₆)₂ (20:1-30:1) sia in MeCN che in MeCN/H₂O. 2) A parità di altre condizioni operative la resa globale delle due specie è solo leggermente superiore in MeCN/H₂O; tuttavia, i rapporti complesso olefinico/specie ossigenata sono sensibilmente diversi: 6.5:1 (media) in MeCN e 1.5:1 in MeCN/H₂O. 3) A parità di rapporto nb/**1a**-(PF₆)₂ e di tempi di reazione rese maggiori della specie ossigenata si hanno da soluzioni concentrate; la resa globale è solo leggermente inferiore rispetto a quella che si ottiene da soluzioni diluite.

Una volta trovate le condizioni ottimali per l'ottenimento di questa specie si è passati alla separazione della miscela. Un buon risultato si è avuto aggiungendo MeOH ad una soluzione della miscela in cloruro di metilene, raffreddata a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; in queste condizioni si ha precipitazione del complesso olefinico. Ripetendo diverse volte questo trattamento sulla miscela residua si è ottenuto alla fine un campione pressoché puro della specie ossigenata che è risultata essere l'auriossetano ipotizzato, la cui struttura è stata risolta ai raggi-X.

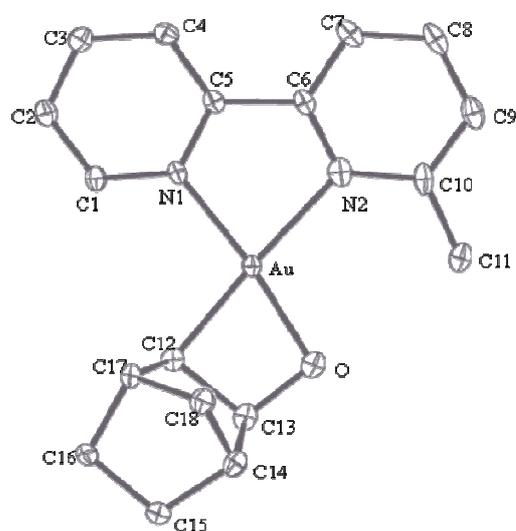


Figura 19

Principali distanze (\AA) ed angoli ($^{\circ}$) di legame del catione in $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\kappa^2\text{-O,C-2-ossinorbornile})](\text{PF}_6)$.

Au-N(1) 2.026(6), Au-N(2) 2.183(6), Au-O 1.967(7), Au-C(12) 2.055(8), C(12)-C(13) 1.550(14), C(13)-O 1.433(12), N(1)-Au-N(2) 78.2(3), N(1)-Au-C(12) 103.9(3), N(1)-Au-O 172.9(3), N(2)-Au-O 108.2(3), N(2)-Au-C(12) 177.7(3), C(12)-Au-O 69.6(3), Au-C(12)-C(13) 91.2(5), C(12)-C(13)-O 100.7(7).

L'auraossetano $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{Me}})(\kappa^2\text{-O,C-2-ossinorbornile})](\text{PF}_6)$, non solo non ha precedenti nella chimica di coordinazione dell'oro, è anche il secondo ossametallaciclo ottenuto per reazione di un'olefina con un ossocomplesso a ponte. Il primo è il platinaossetano di cui si è parlato in precedenza, che però presenta delle grosse differenze in quanto l'ossigeno dell'ossametallaciclo è coordinato ad un secondo platino(II).³⁸

La struttura cristallina mostra la coordinazione quadrato planare tipica dell' Au(III). Le due distanze Au-N riflettono la diversa influenza *trans* degli atomi di carbonio e di ossigeno. La distanza Au-O è pressoché identica a quella che si trova in due alcossocomplessi di oro(III),^{26d,27} uno dei quali ciclometallato, sintetizzati nel laboratorio in cui è stata svolta la presente tesi, e anche negli ossocomplessi.^{26d} Il legame Au-C è un po' più lungo del valore medio della distanza Au-C che si trova in alcuni alchilderivati di oro(III) supportati da leganti chelanti all'azoto.⁴⁰ L'ossametallaciclo è perfettamente planare, così come si trova nei pochi metallaossetani di metalli delle ultime serie di transizione di cui è stata determinata la struttura ai raggi-X.⁴¹

Come per gli stireni, anche dalla reazione con norbornene si sono ottenute quantità variabili di prodotti organici ossigenati: queste quantità aumentavano al diminuire della quantità di auraossetano isolato. Quantità maggiori di prodotti organici si ottenevano, a parità di altre condizioni, partendo da soluzioni diluite di ossocomplesso (come si è visto, in queste condizioni si ottengono quantità minori delle due specie). I prodotti, caratterizzati mediante NMR protonico, GC-MS e LC-MS, sono l'*eso*-2,3-epossinorbornene (prodotto principale), 1,3-dicarbaldide-ciclopentano, 3-metilen-ciclopentanocarbaldide, 3-metil-2-ciclopentene-carbaldide ottenuti in MeCN, mentre in presenza di acqua sono stati ottenuti *cis*-endo-2,3-norbornadiolo e *trans*-2,3-norbornadiolo. Nella tabella che segue sono riportati i prodotti di ossidazione dello stirene, α -metilstirene e norbornene.

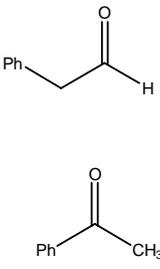
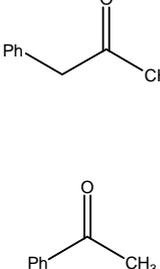
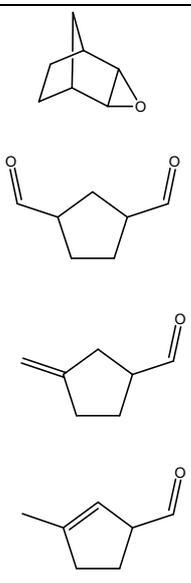
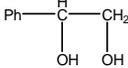
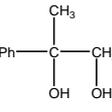
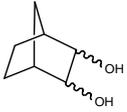
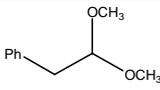
	sty	Mesty	nb
MeCN			
MeCN-H ₂ O			
MeCN-MeOH			

Tabella 1: Prodotti di ossidazione delle olefine

L'isolamento dell'eossido nel caso del norbornene ha suffragato l'ipotesi, fatta inizialmente, del coinvolgimento di un intermedio ossametallaciclico. La formazione del complesso olefinico di oro(I) e dell'eossido in seguito al trattamento di una soluzione diluita dell'aurasossetano con un eccesso di norbornene ha confermato questa ipotesi che riteniamo valida anche per le altre olefine, figura 20.

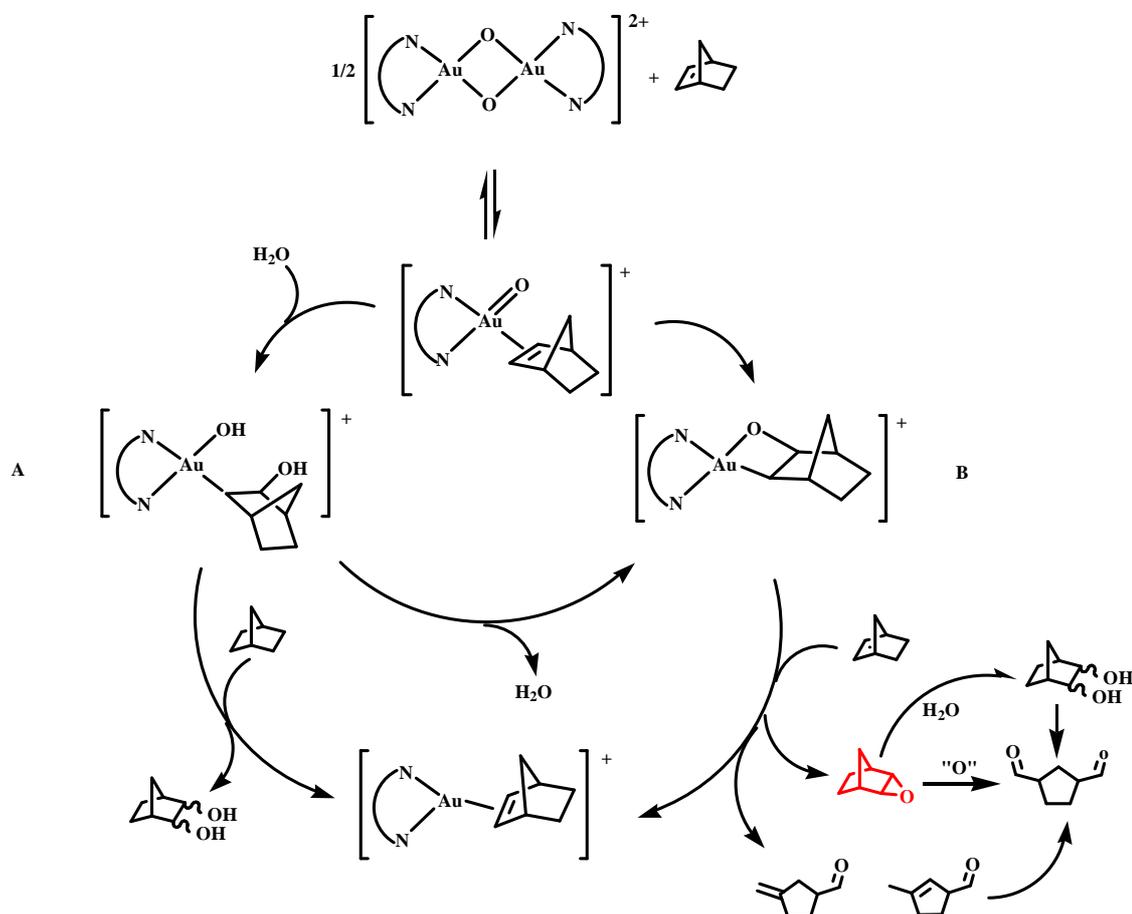
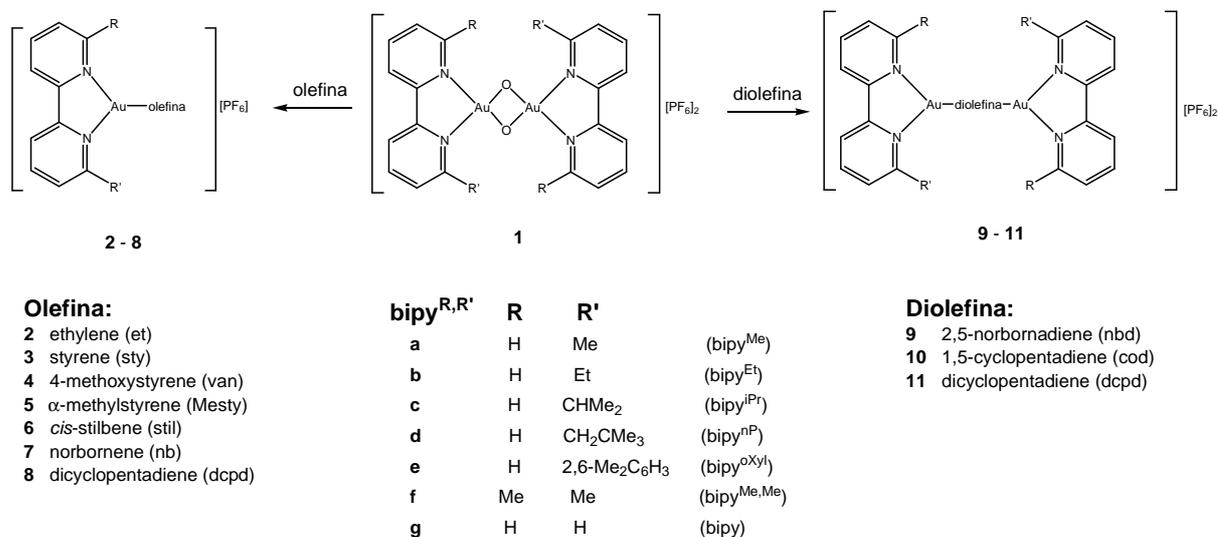


Figura 20

Come si è visto, sono stati ottenuti vari complessi olefinici di $\text{Au(I)}^{35,42}$ sia mononucleari $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R'}})(\eta^2\text{-olefina})][\text{PF}_6]$ sia, con alcune diolefine, dinucleari $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R'}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-diolefina})][\text{PF}_6]_2$.



Gli ossocomplessi **1a-1g** (**1a**, **1b** e **1c** sono una miscela degli isomeri di *cis* e *trans*) e complessi olefinici **2 - 8** e **9 - 11**

Tabella 2

Questi sono i primi complessi olefinici di oro(I) a 16-elettroni. Quelli presenti in letteratura sono generalmente del tipo (olefina)AuCl,⁴³ sintetizzati diversi anni fa, caratterizzati da una bassa stabilità termica ed in soluzione. La loro caratterizzazione era esclusivamente di tipo spettroscopico. Soltanto in pochi casi, e abbastanza di recente, sono stati ottenuti complessi sufficientemente stabili da poter essere caratterizzati strutturalmente, mediante diffrazione ai raggi X.⁴⁴ Questo contrasta con la grande varietà di complessi olefinici degli altri metalli del gruppo 11, Cu(I) e Ag(I).⁴⁵

I complessi olefinici **2-11** sono ottenuti con rese da basse a medie, per esempio: le rese dei complessi dello stirene **3a-3f** variano fra il 15 e il 55 %. Come si è visto, la loro formazione è accompagnata da quantità variabili di oro metallico e da prodotti organici ossigenati. Inoltre, nel caso dell' α -metilstyrene e del norbornene si formano anche ossametallacicli. I complessi **2-11** sono caratterizzati da una buona stabilità termica e sono stabili in diversi solventi ed in presenza di acqua o alcool; inoltre non vengono decomposti da soluzioni acquose alcaline (questo trattamento è talvolta utilizzato per purificare i complessi da piccole quantità di bipyridina protonata. Possono essere essiccati impiegando una pompa da vuoto a 10⁻¹ mbar a temperatura ambiente senza alcuna decomposizione. I punti di fusione sono al di sopra dei

100 °C, ad esempio la specie **7a** ha una T_f di 206-207 °C. Sono stati ottenuti per tutti i composti analisi elementari soddisfacenti, gli spettri di massa, condotti in condizioni FAB, hanno messo in evidenza lo ione molecolare. I derivati mononucleari **2-8** danno gli ioni molecolari $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R}'})\text{(olefina)}]^+$; nella maggior parte degli spettri si osservano picchi di bassa intensità ($\leq 5\%$) corrispondenti a $[\text{Au}(\text{olefina})]^+$, e picchi con intensità da bassa a media a $[M+16]$, corrispondenti a specie aurosetano. Picchi corrispondenti alle specie mononucleari si trovano anche negli spettri dei dinucleari. Il picco dello ione molecolare $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R}'})_2(\text{diolefina})(\text{PF}_6)]^+$ è stato notato nei casi dei composti **10c** e **11a** (miscela di composti di **8a** + **11a**). Picchi di bassa intensità corrispondenti a $M/2$ si trovano per tutte le specie dinucleari.

Tutti i composti sono stati accuratamente caratterizzati in soluzione mediante spettroscopia ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Tabella 3, pag. 106). In solventi coordinanti come CD_3CN non si osserva dissociazione dell'olefina. Tuttavia, aggiungendo un equivalente della corrispondente olefina si ha un allargamento dei segnali dell'olefina coordinata, a indicare, a temperatura ambiente, uno scambio intermolecolare rapido nella scala di tempo NMR. Un processo dinamico, che coinvolge la libera rotazione dell'olefina coordinata attorno al legame olefina-metallo, dà luogo ad un solo set di segnali in tutti i complessi; ad esempio i quattro protoni dell'etilene danno un unico singoletto. Gli spettri ^1H NMR del complesso **3c**-(PF_6) a temperatura variabile mostrano che il processo può essere bloccato a bassa temperatura, come si può vedere dallo spettro a 193 K dove, a causa della natura non simmetrica del legante **c**, bipy^{iPr} , i protoni olefinici, quelli metinici e metilici del gruppo isopropile del bipy danno luogo a due set di segnali ben separati (in rapporto 1.3:1) Il valore calcolato dell'energia rotazionale $\Delta G_{\text{rot}}^\ddagger$ (50.3 kJmol^{-1} a -30 °C) è confrontabile con i valori osservati per i complessi olefinici di metalli di transizione in configurazione d^{10} con leganti α -diiminici.⁴⁶

Con poche eccezioni, che verranno trattate in seguito, i segnali dei protoni olefinici sono stretti e mostrano un pattern tipico; in tutti i casi, i segnali, sono spostati a campi alti rispetto a quelli dell'alchene libero, con $\Delta\delta(\text{H})$, [$\Delta\delta = \delta(\text{H})_{\text{free}} - \delta(\text{H})_{\text{coord}}$], in un intervallo 0.8-2.2 ppm, il valore più basso è quello dell'addotto con il cicloottadiene, **10**, mentre quello più alto è quello del norbornadiene, **9**. Gli spostamenti chimici dei protoni olefinici sono dipendenti dal solvente (come si vede per alcuni casi nella Tabella 3, pag. 106), e tranne per i casi degli addotti con i leganti **e** ed **f**, sono indipendenti dal legante.⁴⁷ I composti **9** e **10**, in cui la

diolfina è a ponte, mostrano un solo set di segnali dei protoni, singoletti per la specie **9**, allargati per la specie **10**, in entrambi i casi spostati a campi alti.

Le risonanze degli atomi di carbonio degli alcheni, nei complessi olefinici, sono ugualmente spostati a campi alti, gli shift $\Delta\delta(\text{C})$, [$\Delta\delta(\text{C}) = \Delta\delta(\text{C})_{\text{free}} - \Delta\delta(\text{C})_{\text{coord}}$], sono in un intervallo di 47.5-61.7 ppm (Tabella 3, pag. 106) con un andamento generale osservato del tipo $\Delta\delta(\text{CRR}') < \Delta\delta(\text{CHR}) < \Delta\delta(\text{CH}_2)$ con differenze $\Delta\delta\delta = \Delta\delta(\text{CH}_2) - \Delta\delta(\text{CHR})$ e $\Delta\delta(\text{CHR}) - \Delta\delta(\text{CRR}')$ di circa 5 ppm. Come osservato per le risonanze dei protoni del norbornadiene, **9**, e del cicloottadiene, **10**, anche le risonanze degli atomi di carboni coordinati al metallo sono rispettivamente i più e i meno schermati rispetto alle altre olefine.

I dati spettroscopici sia ^1H che ^{13}C NMR dei complessi olefinici ottenuti possono essere confronti con altri complessi olefinici di metalli di transizione in configurazione d^{10} . Da un confronto con complessi a 14 elettroni di oro, del tipo (olefina) AuCl , per i quali, tra l'altro, sono riportati quasi esclusivamente dati ^1H NMR,^{43c-g,i} si evidenzia la differente natura del legame oro-alchene. In questi complessi i segnali dei protoni dell'olefina coordinata si spostano relativamente poco rispetto all'alchene libero, sia a campi alti sia a campi bassi; nel caso particolare di $\{\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Me}\}\text{AuCl}$ le risonanze dei protoni metilenici si spostano a campi maggiori di 0.1 ppm, mentre quelle dei protoni metinici a campi più bassi di 0.1 ppm, rispetto all'alchene libero.^{43d} Solo recentemente (15 Ottobre 2007) sono stati riportati due complessi etilenici di oro(I) supportati da due leganti tris(pirazolil)borato⁴⁸ i cui dati ^1H e ^{13}C NMR sono confrontabili con quelli dei complessi **2a-f**.

Significativo è risultato il confronto con altri complessi tricoordinati di altri ioni metallici d^{10} , in particolare col rame(I). Analoghi derivati di Cu(I) sia neutri che cationici, del tipo $[(\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Cu}(\text{olefina})]^{n+}$, ($n = 1$, $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bipy}$, phen , o loro derivati; $n = 0$, $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{H}_2\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{pz}]_2$), hanno valori di $\Delta\delta(\text{H})$ nell'intervallo 0.1-0.8 ppm, mentre altri, supportati da leganti diamminici o leganti anionici elettronricchi, hanno valori di $\Delta\delta(\text{H})$ in un intervallo di 0.9-2.3 ppm. Analoghi andamenti si trovano per i chemical shifts degli atomi di carbonio. Per esempio, i complessi etilenici supportati da diammine o da leganti anionici elettronricchi mostrano valori di $\Delta\delta(\text{C})$ rispettivamente, di 42 e 50 ppm, negli altri casi si trovano valori più bassi. I complessi olefinici d'argento(I) mostrano, invece, spostamenti a campi bassi dei protoni e piccoli spostamenti a campi alti (da 7 a 20 ppm) dei carboni olefinici.^{45e,49} Spostamenti sostanzialmente più elevati sia dei protoni che degli atomi di carbonio olefinici [$\Delta\delta(\text{H})$ 3.0-3.5 ppm, $\Delta\delta(\text{C})$ 90-120 ppm] si trovano per diversi complessi di Pd(0) e Pt(0) del

tipo $[M(N,N)(olefina)]$ (N,N = diammina, diimmina) con olefine elettron accettrici,^{46b,c,50} e per alcuni complessi pentacoordinati di Pt(II)⁵¹ con olefine elettronricche.

I composti olefinici, **2-11**, sono i primi complessi olefinici di oro a 16 elettroni e i primi complessi cationici isolati.⁵² E' ampiamente riconosciuto che dai dati NMR si può risalire alla natura del legame M-olefina: in particolare l'entità degli spostamenti subiti dalle risonanze degli atomi di carbonio coinvolti nel legame danno una stima della densità elettronica attorno ai nuclei di carbonio olefinici.^{46b,53} In accordo con il modello Chatt, Dewar e Duncanson, la sia la donazione σ dall'olefina al metallo che la retrodonazione π dal metallo all'olefina contribuiscono simultaneamente al legame M-olefina.⁵⁴ Vari studi sono stati condotti per valutare il peso di questi due contributi; la maggior parte di questi studi hanno riguardato i composti olefinici di Pt, per la loro inerzia chimica e per la grande varietà di olefine e tipi di coordinazione. Inoltre vi sono un gran numero di studi teorici⁵⁵ e sperimentali, in fase gassosa,⁴⁶ per i complessi con etilene con metalli del gruppo 11. Tali studi hanno messo in evidenza che nelle specie cationiche, la donazione σ è più importante della retrodonazione π .^{49a-c} I dati strutturali nel caso dei composti di Cu(I) confermano questi risultati; d'altro canto, sulla base di dati spettroscopici e termodinamici, la retrodonazione π appare essere un fattore debole ma importante nella stabilizzazione di questi complessi olefinici.^{45a-c,56}

In accordo con la riconosciuta tendenza secondo cui gli spostamenti a campi alti delle risonanze dei protoni e degli atomi di carbonio coinvolti nella coordinazione aumentano all'aumentare del contributo della retrodonazione π ,^{52b,53} per i complessi cationici **2-11** si ipotizza un considerevole contributo della retrodonazione π sulla base dei parametri NMR, nonostante la carica positiva che dovrebbe far diminuire considerevolmente l'entità della retrodonazione π .^{53a} Le caratteristiche spettroscopiche su cui si basa questa valutazione possono essere così riassunte:

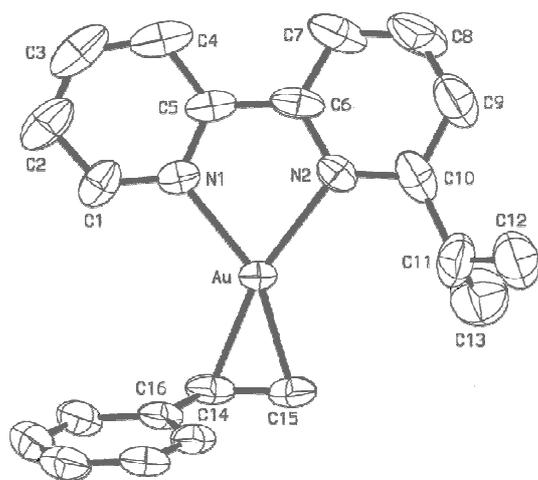
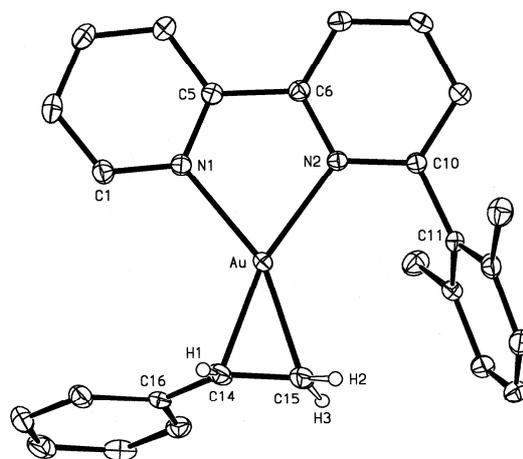
- A) Gli spostamenti a campi alti dei protoni olefinici, $\Delta\delta(H)$, e dei carboni, $\Delta\delta(C)$, cadono rispettivamente nell'intervallo 0.8-2.2 e 48-62 ppm. Lo spostamento a campi alti dei protoni, anche se meno importante rispetto a quello dei carboni, è stato utilizzato per valutare la retrodonazione π sia in complessi di Pd che di Pt.⁵⁷
- B) Nel caso dei complessi con lo sty, **3** e **4**, sono state osservate piccole differenze del $\Delta\delta(C)$ tra i carboni olefinici ($\Delta\Delta\delta = 4.0$ ppm nel **3** e 4.9 ppm nel **4**). Una piccola differenza ($\Delta\Delta\delta = 7.0$ ppm) è stata anche riscontrata nei derivati Mesty, **5**, tra il

carbonio metilenico e quello quaternario. Questi dati indicano una bassa polarizzazione del legame C=C e come conseguenza un altro grado di retrodonazione π .⁵³

- C) Un piccolo valore di $\delta(\text{CHR}) - \delta(\text{CH}_2)$ dello stirene coordinato è considerato diagnostico di alta retrodonazione π .^{53b,58} Per i complessi **3** e **4** questa differenza è piccola, 27.5 e 29.7 ppm, rispettivamente; negli alcheni non coordinati è 23.2 (sty) e 24.8 (van).

Caratterizzazione strutturale

Le strutture di **3c** e **3e** consistono nell'impacchettamento di cationi $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R}})(\text{sty})]^+$, anioni PF_6^- e molecole di solvente (MeCN per **3c** e CH_2Cl_2 per **3e**) in rapporto, rispettivamente, 2:2:1 e 1:1:1, con normali interazioni di van der Waals. In entrambi i complessi l'olefina è complanare con lo scheletro della bipy^{R} , che chela l'oro con un angolo di bite di $75.1(1)^\circ$. L'atomo di Au ha una geometria quadrato planare con una leggera distorsione tetraedrica.


 $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{iP}})(\text{sty})]^+$ (**3c**)

 $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{oXyl}})(\text{sty})]^+$ (**3e**)

Principali distanze (Å) ed angoli ($^\circ$) di legame:

	3c	3e
Au-N(1)	2.150(3)	2.176(2)
Au-N(2)	2.217(5)	2.204(2)
Au-C(14)	2.114(6)	2.118(2)
Au-C(15)	2.098(5)	2.105(3)
C(14)-C(15)	1.384(8)	1.409(4)
C(14)-C(16)	1.488(6)	1.484(4)
N(1)-Au-N(2)	75.1(2)	75.1(1)
N(1)-Au-C(14)	119.6(2)	119.7(1)
N(1)-Au-C(15)	157.8(2)	158.6(1)
N(2)-Au-C(14)	165.4(2)	165.2(1)
N(2)-Au-C(15)	127.0(2)	126.2(1)
C(14)-Au-C(15)	38.4(2)	39.0(1)
C(15)-C(14)-C(16)	126.3(5)	125.5(2)

I più importanti parametri strutturali: quelli che supportano l'ipotesi di un considerevole contributo di retrodonazione- π , anticipato dai dati spettroscopici, possono essere riassunti come segue:

- a) La coordinazione dell'olefina nel piano, come per analoghi complessi di ioni metallici d^{10} tricoordinati. E' noto che questa disposizione favorisce la retrodonazione- π .
- b) L'allungamento della distanza di legame C=C, da 1.346(20) Å nello stirene libero a 1.384(8) e 1.409(4) Å in **3c** e **3e**, rispettivamente, cui corrisponde una diminuzione dell'ordine di legame.
- c) Il piegamento dei sostituenti (bending back) di 12.8(3) ° (**3c**) e 11.4(2) ° (**3e**) fuori dal piano del legame multiplo.

Altri aspetti evidenziati dall'analisi strutturale sono:

- d) l'allungamento dei legami Au-N a causa della *trans* influenza del legante olefinico.

*Calcoli teorici*⁵⁹

Allo scopo di verificare le relazioni effettive tra i parametri spettroscopici e strutturali e l'entità della retrodonazione- π , è stato svolto uno studio a livello di teoria del funzionale di densità (DFT)⁶⁰ sul complesso cationico modello $[\text{Au}(\text{bipy})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]^+$ (**2g'**) che differisce da **3c** e **3e** in quanto il metallo è coordinato alla biperidina non sostituita e all'etilene. I risultati più attendibili sono stati ottenuti utilizzando il funzionale ibrido mPW1PW⁶¹ e set di base Ahlrich pVDZ⁶² per C e H, LanL2DZ⁶³ e CRENBL⁶⁴ con RECP per Au.⁶⁵ I calcoli teorici supportano pienamente i dati sperimentali. Il diagramma degli orbitali molecolari (Figura 21) mostra le interazioni tra i frammenti $[\text{Au}(\text{bipy})]^+$ e $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ nel complesso modello $[\text{Au}(\text{bipy})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]^+$ calcolati a livello DFT.

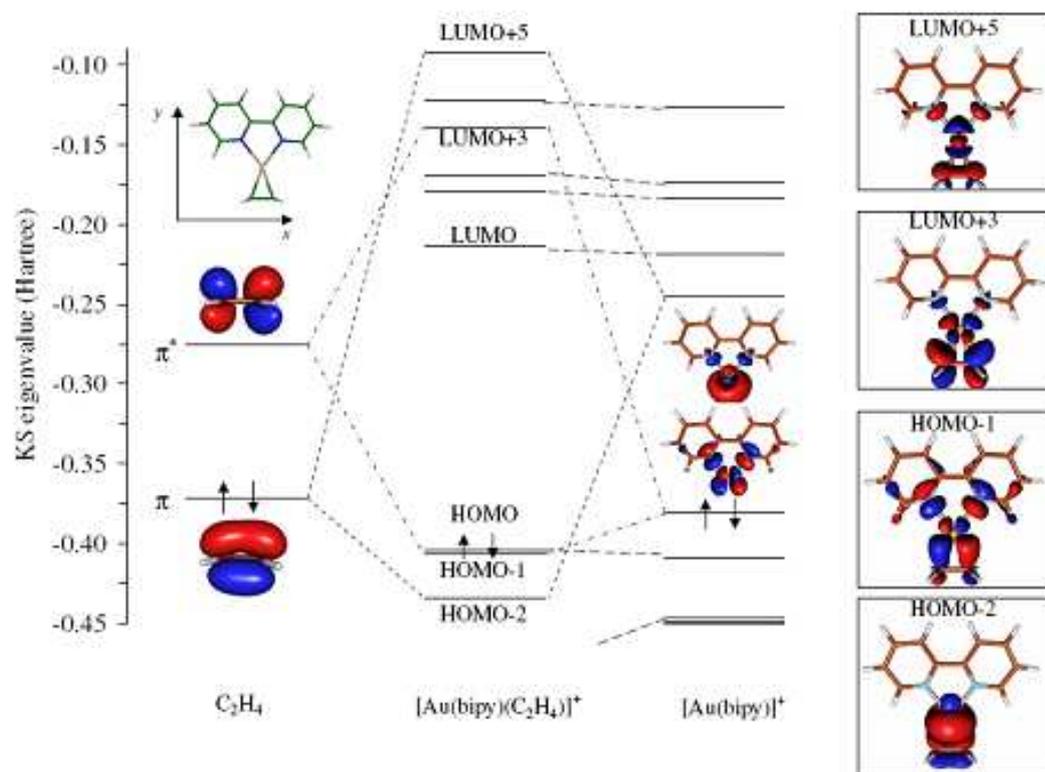


Figura 21

Si può vedere che gli MO HOMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+4 sono centrati sul legante bipy (non coinvolti nel legame olefina-oro). La natura del legame fra i frammenti a guscio chiuso $[\text{Au}(\text{bipy})]^+$ e $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ nel complesso cationico possono essere razionalizzati nei termini dell'approccio Fragment Molecular Orbital (FMO). In accordo con il modello di legame Dewar-Chatt-Duncanson⁵⁴, l'orbitale pieno π ha la simmetria adatta a dare interazione σ con l'orbitale non occupato a più bassa energia del frammento $[\text{Au}(\text{bipy})]^+$, che è centrato sullo ione metallico ed è principalmente di natura $6p_y$, a dare gli HOMO-2 e LUMO+5 nel complesso. La retrodonazione avviene tra l'orbitale non occupato π^* dell'etilene con l'orbitale occupato a più alta energia del $[\text{Au}(\text{bipy})]^+$, caratterizzato da un grosso contributo dell'orbitale atomico $5d_{xy}$ dell'oro, a dare HOMO-1 e LUMO+3 nel complesso. Uno degli aspetti più interessanti è che tutti i calcoli concordano nell'attribuzione di una carica NBO (Natural Bonding Orbital) leggermente ma significativamente negativa $Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (di circa -0.1 e) all'etilene η^2 -coordinato, la carica positiva del complesso cationico è invece interamente concentrata sul frammento $[\text{Au}(\text{bipy})]^+$ (vedi Tabella 4, pag. 107). Questo suggerisce che, contrariamente a quanto calcolato per il complesso modello $[\text{Au}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]^+$,^{55a} l'entità della retrodonazione- π è maggiore della donazione- σ , come osservato in precedenza per complessi del tipo $[\text{L}_2\text{M}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]$ (M = Ni, Pd, Pt; L = PH_3 , PMe_3).⁶⁶ In accordo con questo, la popolazione elettronica P_{π^*} sull'orbitale naturale π^* dell'olefina coordinata è leggermente maggiore della variazione di popolazione ΔP_{π} sull'orbitale π (0.375 e 0.303 e, rispettivamente, a livello mPW1PW/CRENBL) (vedi Tabella 5, pag. 108). L'aumento di retrodonazione nel passare da $[\text{Au}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]^+$ a $[(\text{bipy})\text{Au}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CH}_2)]^+$ si riflette non solo nell'ottimizzazione delle distanze di legame C-C, ma anche negli indici di legame di Wiberg, più bassi in quest'ultimo modello (1.560 e 1.412, rispettivamente, a livello mPW1PW/CRENBL).

Reazioni di scambio dei complessi olefinici

Sono stati studiati alcuni aspetti della reattività dei complessi olefinici. Come si è detto in precedenza, lo scambio intermolecolare tra lo stirene coordinato e quello libero è molto rapido sulla scala di tempo NMR, come mostrato dall'allargamento dei segnali dello stirene coordinato in seguito all'aggiunta di una quantità equimolare di stirene ad una soluzione del complesso; la reazione di scambio olefina coordinata-olefina libera è rapida anche per il complesso del norbornene. Mentre non si osserva allargamento del segnale dell'etilene coordinato quando una soluzione del complesso in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ viene saturata con etilene. Lo stirene coordinato nel complesso **3a** è facilmente spostato da un eccesso di etilene o norbornene a dare, rispettivamente, **2a** e **7a**; la reazione inversa nel caso del complesso **2a** da una miscela di equilibrio di **2a** e **3a** in rapporto 1:1, etilene e stirene liberi. L'aggiunta di etilene ad una soluzione di **3e** in cloruro di metilene provoca la sostituzione parziale dello stirene dando luogo ad una miscela di **3e** e **2e** in rapporto 2:1. Il norbornene non viene spostato da nessuna olefina; la maggiore stabilità dei complessi **7** del norbornene, rispetto a quelli con lo stirene, è in linea con i valori più elevati di $\Delta\delta$ che suggeriscono un legame- π con l'oro più forte di questa olefina tensionata. Un simile comportamento, osservato anche nel caso di alcuni complessi cationici di Pt(II), è associato ad un effetto di piramidizzazione delle olefine cicliche tensionate, che rende più forte il legame metallo-olefina. In accordo con questo, l'aggiunta di un eccesso di dicitlopentadiene al complesso dinucleare del dcdp **11a** dà luogo allo spostamento del legame- π meno forte, ossia quello al legame C=C dell'anello del ciclopentene, con formazione della specie mononucleare **8a**, in cui l'oro è legato al legame C=C dell'anello del norbornene.

Lo stirene coordinato nel complesso **3a** non viene spostato dal CO, alla pressione di 1 atm.

E' ben noto che per aggiunta di olefine a complessi carbonilici di oro(I) si ottengono complessi olefinici: in questo modo sono stati sintetizzati complessi del tipo (alchene)AuCl (alchene = nb, dcpd). Come conseguenza di una maggiore retrodonazione $\text{Cu} \rightarrow \text{CO}$, il comportamento opposto è stato osservato per la maggior parte dei complessi olefinici di rame(I) supportati da leganti anionici chelanti all'ossigeno e all'azoto, per i quali la reazione di scambio olefina/CO è stata studiata a fondo.^{45a-c}

Oltre ai leganti precedentemente descritti, sono stati impiegati altri leganti eterociclici azotati con l'intento di ottenere nuovi addotti da cui ottenere, possibilmente, nuove specie ossocomplesse o ciclometallate. Alcuni di questi leganti sono stati sintetizzati in laboratorio.

I leganti impiegati sono:

- 2,9-dimetilfenantrolina; (2,9-Me₂phen)
- 6,6'-dimetossi-2,2'-bipiridina; (6,6'-MeO₂bipy)
- 4,4'-dimetil-2,2'-bipirimidina; (4,4'-Me₂bpym)
- 2-vinilpiridina; (vinpy)

Con alcuni di questi leganti si sono studiate le interazioni anche con Pd(II) e Pt(II).

Complessi di oro(III) con la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (2,9-Me₂phen)

Con questo legante si è ottenuto l'addotto neutro pseudo-pentacoordinato [Au(2,9-Me₂phen)Cl₃], già noto in letteratura.⁶⁷ L'addotto della 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina, analogamente a quanto osservato nel caso degli addotti neutri dei dipiridili sostituiti in 6, reagisce con acetato di sodio, in presenza di KPF₆, in soluzione acquosa a dare l'ossocomplesso [Au₂(2,9-Me₂phen)₂(μ-O)₂](PF₆)₂ con rese elevate. Questo complesso, insolubile in acqua e scarsamente solubile anche in MeCN, diventa solubile nei solventi clorurati, e un po' anche in etere etilico, scambiando l'anione esafluorofosfato con l'anione di Brookart, [BAr'₄] (Ar' = C₆H₃(CF₃)_{2-3,5}). Con questo anione è stato possibile ottenere cristalli del complesso adatti per la determinazione strutturale ai raggi-X, come mostrato di seguito.

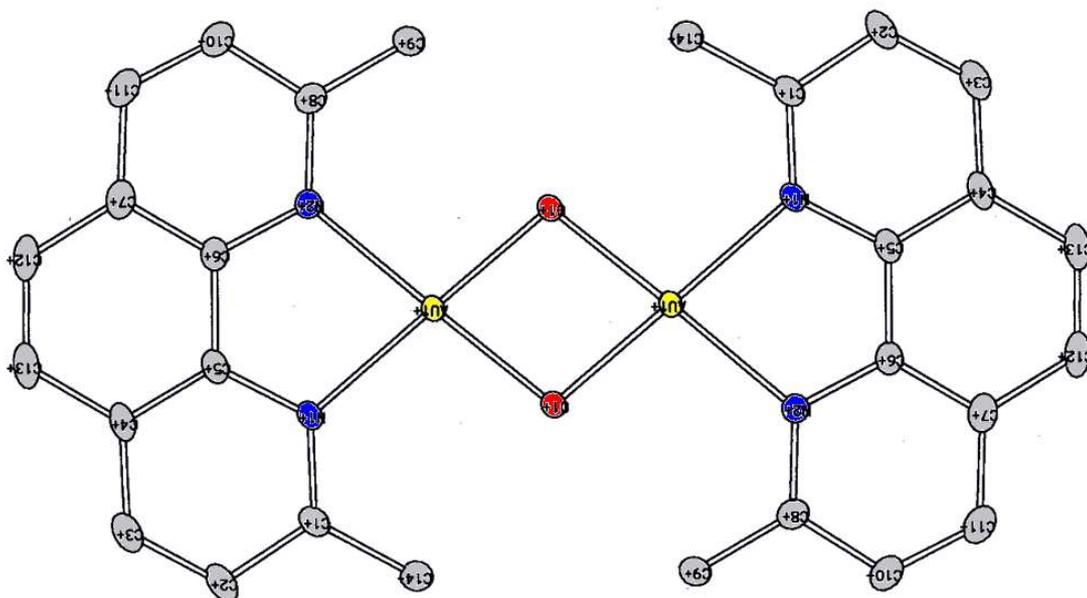


Figura 14: ORTEP del catione in $[\text{Au}_2(2,9\text{-Me}_2\text{phen})_2(\mu\text{-O})_2][\text{BAR}'_4]_2$

Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame di: $[\text{Au}_2(2,9\text{-Me}_2\text{phen})_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$

Au-N(1) 2.070(3), Au-N(2) 2.058(3), Au-O(1) 1.960(3), Au-O(2) 1.954(3), O(1)-Au-O(2) 79.1, N(1)-Au-N(2) 80.8, Au-O-Au 100.9(2), N(1)-Au-O(2) 100.5(1), N(1)-Au-O(1) 176.8(1).

La struttura mostra per ciascun atomo di oro una coordinazione quadrato-planare; l'intero catione è pure perfettamente planare. Le distanze e gli angoli di legame sono confrontabili con quelle trovate negli ossocomplessi di oro supportati da vari 2,2'-dipiridili, compreso il derivato del 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridile con il quale un confronto è particolarmente appropriato.

La reattività del nuovo ossocomplesso $[\text{Au}_2(2,9\text{-Me}_2\text{-phen})_2(\mu\text{-O})_2](\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{BAr}'_4$) è stata studiata in reazioni di trasferimento di ossigeno. Anche in questo caso la trifenilfosfina viene convertita quantitativamente nell'ossido. Si è passati poi a studiare la reazione con olefine. Come per gli ossocomplessi dei dipiridili, anche in questo caso sono stati usati stirene e norbornene come olefine modello; le reazioni sono state condotte sia in acetonitrile anidro sia in $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{PF}_6$) e in cloruro di metilene anidro ($\text{X} = \text{BAr}'_4$). Si trova che solo in presenza di acqua si ha formazione di prodotti con buone rese. Dalla reazione con stirene e con *para*-metosso-stirene si ottengono i complessi olefinici $[\text{Au}(2,9\text{-Me}_2\text{phen})(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHAr})][\text{PF}_6]$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$) e prodotti di ossidazione degli stireni: questi sono le corrispondenti arilacetaldeidi. Dalla reazione con norbornene si ottiene una miscela di complesso olefinico, $[\text{Au}(2,9\text{-Me}_2\text{phen})(\eta^2\text{-nb})][\text{PF}_6]$, e di ossametallaciclo, $[\text{Au}(2,9\text{-Me}_2\text{phen})(\kappa^2\text{-O,C-2-ossinorbornil})][\text{PF}_6]$, in rapporti che variano a seconda della concentrazione iniziale dei reagenti, come osservato in precedenza per gli ossocomplessi dei dipiridili. I prodotti organici individuati ($^1\text{H NMR}$) sono: *trans*-2,3-norbornandiolo (prodotto principale), ciclopentan-1,3-dicarbaldeide e una piccola quantità di epossido. Anche in questo caso la miscela può essere separata raffreddando una soluzione in CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ e aggiungendo MeOH . Questa volta è stato possibile ottenere cristalli del complesso olefinico adatti per una caratterizzazione strutturale ai raggi-X.

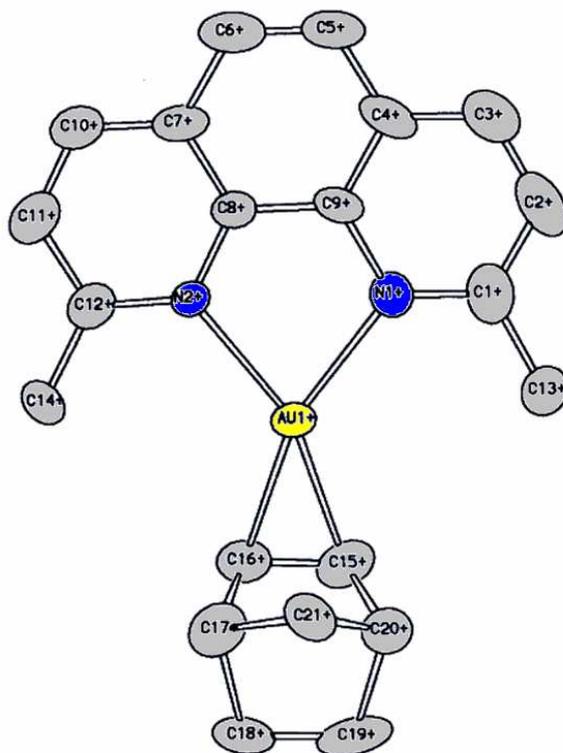


Figura 15: [Au(2,9-Me₂phen)(nb)]⁺

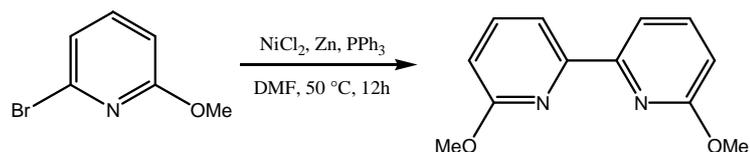
Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame di: [Au(2,9-Me₂phen)(nb)]⁺

Au-N(1) 2.208(11), Au-N(2) 2.206(9), Au-C(15) 2.206(7), Au-C(16) 2.149(9), C(15)-C(16) 1.360(11), N(1)-Au-N(2) 76.5(3), C(15)-Au-C(16) 36.4(5), N(1)-Au-C(15) 124.4(5), N(2)-Au-C(16) 122.5(5)

Composti di Au(III), Pd(II) e Pt(II) con la 6,6'-dimetosso-2,2'-bipiridina (6,6'-MeO₂bipy) e il 4,4'-dimetil-2,2'-bipirimidina (4,4'-Me₂bpym)

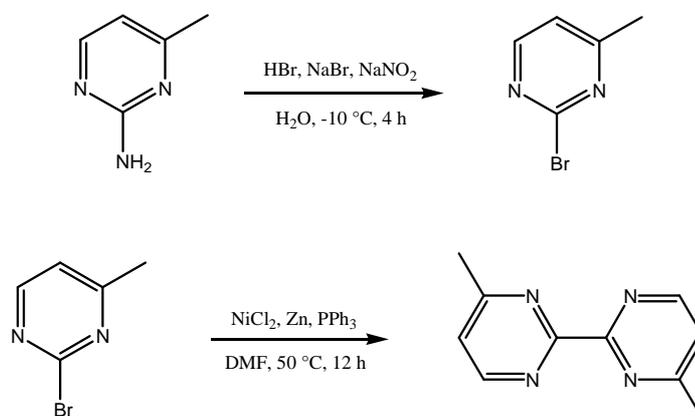
Sintesi dei leganti

Il legante 6,6'-dimetosso-2,2'-bipiridina, 6,6'-MeO₂bipy, è stato ottenuto a partire dalla 2-bromo-6-metosso-piridina mediante reazione di coupling, catalizzata da Ni(PPh₃)₄, ottenuto in situ da NiBr₂, PPh₃ e Zn(0).



Operando nelle stesse condizioni è stato sintetizzato anche il legante 4,4'-dimetil-2,2'-bipirimidina, 4,4'-Me₂bpym, non riportato in letteratura.

In questo caso il composto di partenza è la 2-ammino-4-metil-pirimidina da cui è stata ottenuta la 2-bromo-4-metil-pirimidina ed in seguito, per reazione di coupling, il prodotto finale come riportato nello schema:



Dai leganti 6,6'-MeO₂bipy e 4,4'-Me₂bpym per reazione con derivati clorurati di Au(III), Pd(II) e Pt(II) si sono ottenuti vari addotti e, con Pd(II) e Pt(II), varie specie ciclometallate.

Complessi di oro(III)

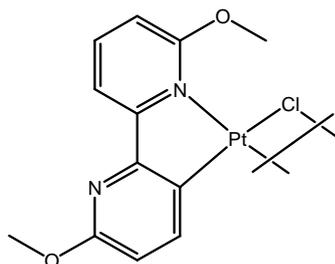
L'addotto di oro con il 6,6'-MeO₂bipy è, analogamente ai derivati con i bipy^{R,R'}, neutro, del tipo [Au(6,6'-MeO₂bipy)Cl₃], in cui il legante agisce da monodentato. Da questo, per reazione di idrolisi con AcONa, in presenza di KPF₆ in eccesso, è stato ottenuto l'ossocomplesso [Au₂(6,6'-MeO₂bipy)₂(μ-O)₂](PF₆)₂. Con il legante 4,4'-Me₂bpym si è ottenuto l'addotto cationico [Au(Me₂bpym)Cl₂](PF₆) in cui il legante agisce da bidentato coordinandosi all'oro tramite i due atomi di azoto 1,1', meno ingombrati rispetto a quelli 3,3'. I tentativi fatti per ottenere l'osso complesso di oro(III) corrispondente non hanno avuto successo.

Complessi di Pd(II) e Pt(II).

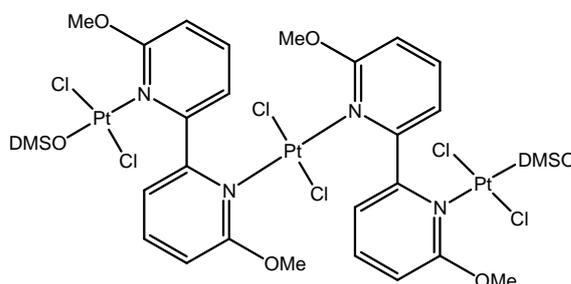
Con il legante 4,4'-Me₂bpym per reazione con *trans*-(PhCN)₂PdCl₂ o *cis*-(DMSO)₂PtCl₂ si sono ottenuti gli addotti [M(4,4'-Me₂bpym)Cl₂] (M = Pd o Pt) in cui il legante, come nel caso dell'oro, è coordinato al metallo tramite i due atomi di azoto 1,1'. A supporto di questa ipotesi, nello spettro protonico del complesso di platino il segnale più schermato, ossia quello relativo ai protoni in 6,6', è accompagnato da satelliti, in rapporto *ca.* 1:4:1, dovute ad accoppiamento col nucleo attivo del platino (¹⁹⁵Pt, I = ½) presente in natura con un'abbondanza di *ca.* il 33%; la costante di accoppiamento ³J_{Pt-H} è 25.4 Hz.

Con i tre addotti del 4,4'-Me₂bpym si è cercato, senza successo, di ottenere specie dinucleari per reazione con [AuCl₄]⁻, in cui il legante avrebbe dovuto coordinarsi all'oro(III) tramite i due atomi di azoto 3,3' rimasti liberi. Dalle reazioni dei derivati di Au(III) e Pd(II) si recuperano i prodotti di partenza inalterati, mentre nel caso del platino(II) si ottiene una specie diversa, verosimilmente il derivato di platino(IV) [Pt(4,4'-Me₂bpym)Cl₄]. Nello spettro protonico il segnale dei due protoni in 6,6' è ancora accompagnato da satelliti.

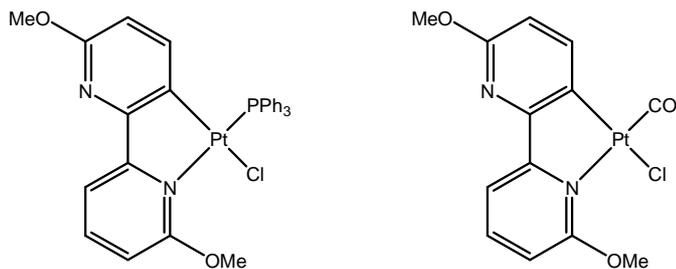
Con il legante 6,6'-MeO₂bipy per reazione con *trans*-(PhCN)₂PdCl₂ in CH₂Cl₂ è stato ottenuto l'addotto, [Pd(6,6'-MeO₂bpym)Cl₂]; mentre per reazione con il derivato di Pt(II) *cis*-(DMSO)₂PtCl₂, in EtOH a refluxo, si ottiene un prodotto solido scarsamente solubile. Lo spettro protonico in CD₃CN mostra la presenza di due specie in rapporto circa 1:1. Una delle due specie, ottenuta come unico prodotto conducendo la reazione in CH₂Cl₂, è risultata essere un ciclometallato "roll-over" [Pt(6,6'-MeO₂bipy-H)Cl]₂.⁶⁸ Nello spettro protonico sono presenti i cinque segnali aromatici del dipiridile e due segnali dei metili, questi ultimi sono a 3.091 e 4.010 ppm, ed integrano rispettivamente 3H, 3H rispetto ai protoni aromatici che complessivamente integrano per 5H (¹H NMR in CD₃CN).



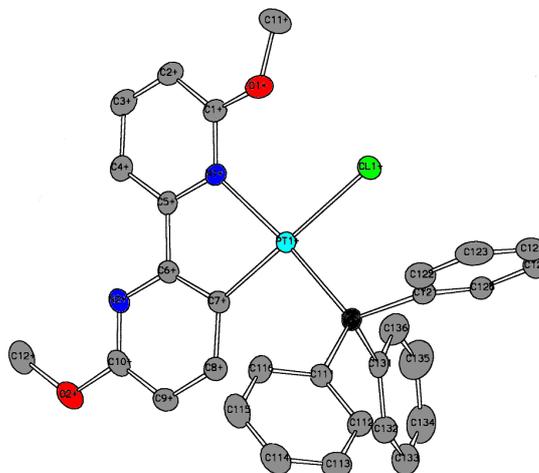
Nell'intento di separare la miscela di prodotti ottenuti dalla reazione condotta in EtOH, si è pensato di aprire il ponte della specie $[\text{Pt}_2(6,6'\text{-MeO}_2\text{bipy-H})_2\text{Cl}_2]$ per ottenere una specie più solubile. Una sospensione della miscela in CH_2Cl_2 è stata trattata con la quantità stechiometrica (rispetto al ciclometallato, criterio NMR) di PPh_3 , o con CO a 1 atm, a dare le specie solubili $[\text{Pt}(6,6'\text{-MeO}_2\text{bipy-H})(\text{L})\text{Cl}]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CO}$) consentendo così la separazione dell'addotto insolubile. Quest'ultimo risulta essere una specie trinucleare, $[\text{Pt}_3(6,6'\text{-MeO}_2\text{bipy})_2(\text{DMSO})_2\text{Cl}_6]$, mostrata nella figura.



Mentre i due prodotti dalla reazione di apertura del ponte cloruro del ciclometallato “roll-over” risultano essere quelli riportati nella figura.



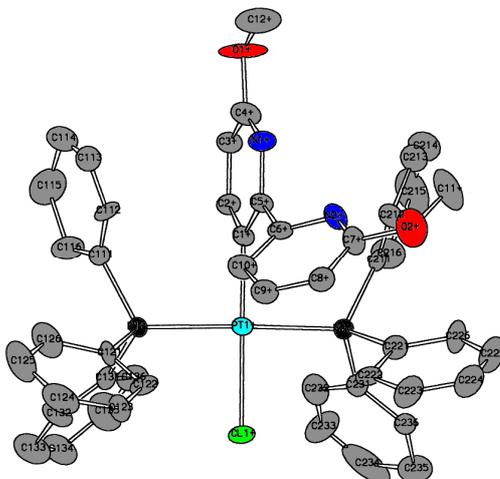
Per il derivato con la fosfina è stata ottenuta anche la struttura ai raggi-X



Principali distanze di legame (Å) ed angoli (°) di: [Pt(6,6'-MeO₂bipy-H)(PPh₃)Cl]

Pt-Cl 2.382(1), Pt-P 2.223(1), Pt-N 2.148(2), Pt-C 2.010(3), Cl-Pt-P 88.8(1), Cl-Pt-N 96.8(1), Cl-Pt-C 169.8(1), P-Pt-N 174.4(1), P-Pt-C 94.3(1), N-Pt-C 80.1(1)

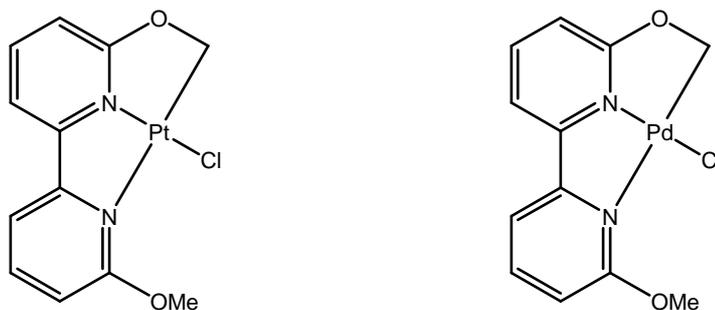
Questi composti risultano essere interessanti in quanto sono ottenuti partendo da una specie elettrone povera *cis*-(DMSO)₂PtCl₂. Inoltre la nuova specie [Pt(6,6'-MeO₂bipy-H)(PPh₃)Cl] reagisce con PPh₃ spostando l'azoto piridinico a dare una specie legata al dipiridile soltanto attraverso il carbonio, anche per questo composto è stata ottenuta la struttura ai raggi-X



Principali distanze di legame (Å) ed angoli (°) di: $[\text{Pt}(\text{bipy}^{\text{OMe,OMe-H}})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$

Pt-Cl 2.396(4), Pt-P(1) 2.306(3), Pt-P(2) 2.297(3), Pt-C 2.021(9), Cl-Pt-P(1) 88.9(1), Cl-Pt-P(2) 89.6(1), Cl-Pt-C 177.4(4), P(1)-Pt-P(2) 171.1(1), P(1)-Pt-C 91.4(3), P(2)-Pt-C 90.6(3)

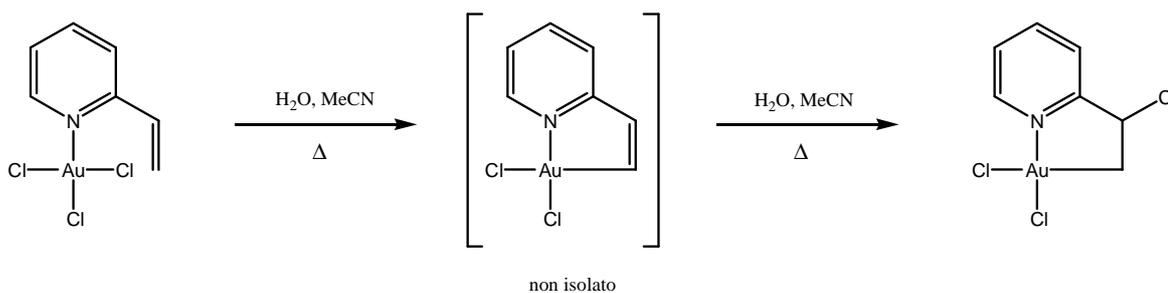
Sempre con il legante 6,6'-MeO₂bipy, operando in modo differente sia con il Pd(II) che con il Pt(II), sono stati ottenuti anche i ciclometallati derivanti dall'attivazione del legame C-H del gruppo OMe. Il derivato di Pd(II) è stato ottenuto per reazione del [Pd(OAc)₂] in acido acetico, quello di platino dalla reazione del *cis*-(DMSO)₂PtCl₂ in toluene a riflusso.



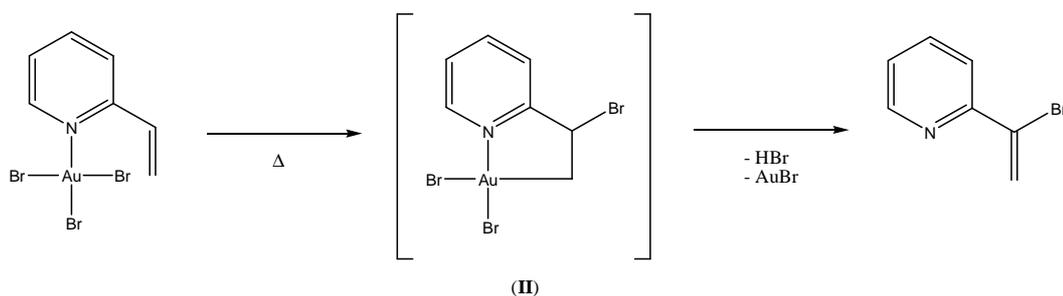
E' interessante notare che per reazione 6,6'-MeO₂bipy con il *cis*-(DMSO)₂PtCl₂ a seconda del solvente e delle temperature si siano ottenute attivazioni differenti.

Complessi di oro(III) con la vinilpiridina (vinpy)

Dalla reazione della 2-vinilpiridina con Na[AuCl₄] in acqua si è ottenuto l'addotto [Au(vinpy)Cl₃]. Nello spettro protonico i segnali relativi ai protoni vinilici sono spostati a campi bassi, suggerendo che non vi è interazione del legame C=C con l'oro(III): nel caso di interazione i segnali sarebbero spostati a campi alti. Per trattamento termico dell'addotto in H₂O è stata ottenuta una specie ciclometallata originata dalla somma di HCl al doppio legame olefinico dalla specie ciclometallata intermedia, non isolata, [Au(vinpy-H)Cl₂], quest'ultima derivata dall'attivazione di un legame C-H metilenico del vinile.



Una reazione simile, differente solo per il tipo di alogenuro impiegato, era già stata condotta in passato.⁶⁹ L'addotto $[\text{Au}(\text{vinpy})\text{Br}_3]$, simile a quello da noi ottenuto, non mostra coordinazione con il gruppo vinilico. Tentativi per ottenere una coordinazione, con formazione di un legame Au-C, come quella ottenuta nel caso del Pt, non è stata ottenuta da Monaghan. Per trattamento dell'addotto a 200 °C si è ottenuto HBr ed un composto con formula $\text{C}_7\text{H}_6\text{BrN}$, che in seguito è stato caratterizzato mediante spettrometria di massa. L'intermedio ipotizzato, ma non isolato, nella formazione del derivato organico bromurato è l'analogo bromurato di quello isolato da noi.



PARTE SPERIMENTALE

Parte generale

L'etilene (et) è stato acquistato dalla ditta SAPIO. Lo stirene (sty), il 4-vinilanisolo (van), l' α -metilstirene (Mesty), il *cis*-stilbene (stil), il norbornene (nb), il 2,5-norbornadiene (nbd), il 1,5-cicloottadiene (cod), il dicitlopentadiene (dcpd) sono stati acquistati dalla ditta Aldrich Chimica.

I solventi sono stati acquistati dalla ditta Carlo Erba e distillati secondo le normali procedure di laboratorio. L'acetonitrile (MeCN) anidro impiegato ha $H_2O \leq 0.001 \%$; acidità $\leq 0.002 \%$.

Le analisi elementari sono state eseguite con un Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240B, eseguite dal Signor A. Canu (Dipartimento di Chimica, Università di Sassari).

Le conducibilità sono state eseguite con un conduttimetro Philips PW 9505.

I punti di fusione sono stati determinati in capillare con un apparecchio Buchi mod. 530.

Gli spettri IR sono stati condotti con un spettrofotometro Jasco FTIR-480 Plus, impiegando Nujol mulls.

Gli spettri NMR 1H , $^{13}C\{^1H\}$ e $^{31}P\{^1H\}$ sono stati eseguiti con uno spettrometro Varian VXR 300, operante a 300.0 e 75.4 MHz, rispettivamente, operando alla temperatura di 20 °C o dove specificato, a differenti temperature.

I segnali 1H NMR delle risonanze dei protoni dei solventi impiegati sono: ($\delta = 7.27$, $CDCl_3$; 5.35, CD_2Cl_2 ; 2.05, $(CD_3)_2CO$; 1.95, CD_3CN). Per il ^{13}C NMR sono: ($\delta = 77.0$, $CDCl_3$; 53.8, CD_2Cl_2 ; 29.8, $(CD_3)_2CO$; 1.3, CD_3CN). Per il ^{31}P NMR (gli spostamenti δ sono riferiti all'acido H_3PO_4 (85%) nei vari solventi)

Gli spettri di massa sono stati condotti con uno VG 7070 Instrument, operando in condizioni FAB, usando come matrice di supporto l'alcool 3-nitrobenzilico.

Le strutture ai raggi X sono state determinate con un diffrattometro Enraf-Nonius CAD-4 a temperatura ambiente usando la radiazione Mo-K α ($\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$) con un monocromatore da grafite nel fascio incidente.

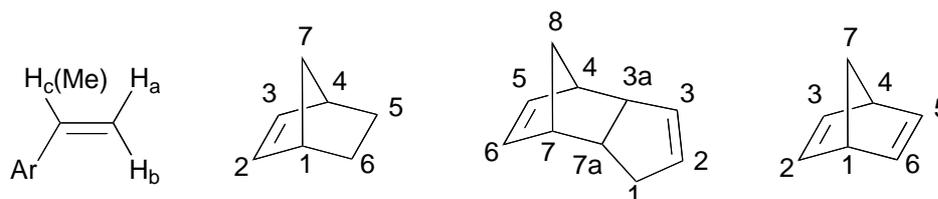
I prodotti organici sono stati analizzati mediante GC/MS con due differenti apparati. L'apparato (A): "trace GC-PolarisQ" sistema spettrometro di massa. L'energia dell'elettrone è 70 eV, con la temperatura mantenuta di 240 °C. I componenti individuali sono separati da una colonna capillare Rtx-5MS (diametro interno 0.25 mm e lunghezza 30 m, spessore del film 0.25 μM), il gas di trasporto è Elio, al flusso di 1 mLmin $^{-1}$, iniettato alla temperatura di 270 °C. Con volume di 1 μL , trasferiti in linea a temperatura di 300 °C.

(B): “ThermoQuest GC 8000 TOP-ThermoQuest Voyager” sistema spettroscopico di massa. L’energia dell’elettrone è 70 eV con la sorgente di ioni mantenuta a temperatura di 240 °C. I componenti individuali sono separati da una colonna capillare Alltech AT-1 (diametro interno 0.25 mm e lunghezza 30 m, spessore del film 0.25 µM), trasportati da Elio ad 1 mLmin⁻¹ iniettato alla temperatura di 260 °C. In entrambi i casi la frammentazione è stata ottenuta mediante EI (impatto elettronico) usando Ion Trap con MS/MS. Separati con LC-MS dopo la formazione, usando un Agilent Technologies (Palo Alto, CA, USA) serie 1100 LC/MSD equipaggiato con un diodo-detector (DAD) e un iniettore Rheodyne con loop da 20 µL. Usando un software HP A.08.03 per analisi dei dati. I composti descritti sono rivelati a 280, 320 e 520 nm. La separazione cromatografica è stata conseguita usando Luna® C18 (2) {250 mm × 4.6 (diametro interno), 3 mm} (Phenomenex, USA).

La fase mobile usata nella separazione consiste di un eluente A soluzione acquosa di acido acetico allo 0.4 % e un eluente B metanolo. Ad una velocità di flusso di 0.5 mL/min. Iniettando volumi di 20 µL, nella colonna mantenuta alla temperatura di 25 °C.

Il rivelatore DAD è stato interfacciato con lo spettrometro di massa (a quadrupolo) con modalità di ionizzazione ESI (Electrospray ionisation) sia in positivi che negativo. E’ stato usato azoto come gas nebulizzante ed essiccante, sono stati applicati un voltaggio di 60 V per la frammentazione. Lo spettrometro di massa opera usando ioni positivi. E’ stata fatta un’acquisizione dei dati a scansione completa, nel range 100-700 m/z, ogni 2 s per ogni 0.1 m/z. Sono state applicate le seguenti condizioni ESI: gas essiccante (azoto) riscaldato a 350 °C, con un flusso di 9.5 L/min; gas nebulizzante (azoto) alla pressione di 40 psi; voltaggio del capillare in modalità positiva di 3400 V; voltaggio della frammentazione di 60 V.

I chemical shift ^1H e ^{13}C NMR delle olefine libere in vari solventi



CH₂=CH₂ (et)

(CD₂Cl₂): δ_{H} 5.43; δ_{C} 116.8;

(CD₃CN): δ_{H} 5.42; δ_{C} 117.4.

CH₂=CHPh (sty)

(CDCl₃): δ_{H} 5.24 (dd, $J = 1.0, 11.0$ Hz, 1H, H_a), 5.75 (dd, $J = 1.0, 17.6$ Hz, 1H, H_b), 6.72 (dd, $J = 11.0, 17.6$ Hz, 1H, H_c); δ_{C} 113.7 (=CH₂), 137.0 (=CH);

(CD₂Cl₂): δ_{H} 5.28 (dd, $J = 1.0, 10.9$ Hz, 1H, H_a), 5.79 (dd, $J = 1.0, 17.6$ Hz, 1H, H_b), 6.76 (dd, $J = 10.9, 17.6$ Hz, 1H, H_c); δ_{C} 113.9 (=CH₂), 137.2 (=CH);

(CD₃CN): δ_{H} 5.26 (dd, $J = 1.0, 11.2$ Hz, 1H, H_a), 5.81 (dd, $J = 1.0, 17.6$ Hz, 1H, H_b), 6.77 (dd, $J = 11.2, 17.6$ Hz, 1H, H_c); δ_{C} 114.5 (=CH₂), 137.8 (=CH);

{(CD₃)₂CO}: δ_{H} 5.23 (dd, $J = 1.0, 11.0$ Hz, 1H, H_a), 5.81 (dd, $J = 1.0, 17.7$ Hz, 1H, H_b), 6.76 (dd, $J = 11.0, 17.7$ Hz, 1H, H_c); δ_{C} 113.4 (=CH₂), 137.2 (=CH).

CH₂=CHC₆H₄OMe-4 (van)

(CD₂Cl₂): δ_{H} 5.15 (dd, $J = 0.9, 11.0$ Hz, 1H, H_a), 5.64 (dd, $J = 0.9, 17.6$ Hz, 1H, H_b), 6.70 (dd, $J = 11.0, 17.6$ Hz, 1H, H_c); δ_{C} 111.6 (=CH₂), 136.5 (=CH);

{(CD₃)₂CO}: δ_{H} 5.08 (dd, $J = 1.1, 10.9$ Hz, 1H, H_a), 5.64 (dd, $J = 1.1, 17.6$ Hz, 1H, H_b), 6.68 (dd, $J = 10.9, 17.6$ Hz, 1H, H_c); δ_{C} 111.6 (=CH₂), 137.3 (=CH).

CH₂=C(Me)Ph (Mesty)

(CD₂Cl₂) δ_{H} 5.12 (quint, $J = 1.6$ Hz, 1H, H_a), 5.41 (m, $J = 1.6$ Hz, 1H, H_b); δ_{C} 112.4 (=CH₂), 143.7 (=C);

{(CD₃)₂CO}: δ_{H} 5.09 (quint, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_a), 5.39 (m, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_b); δ_{C} 112.6 (=CH₂), 141.9 (=C). PhCH=CHPh (stil) (CD₂Cl₂): δ_{H} 6.65 (s, =CH); δ_{C} 130.6 (=CH).

Norbornene (nb)

(CD₂Cl₂): δ_{H} 6.02; δ_{C} 135.6;

{(CD₃)₂CO}: δ_{H} 5.97; δ_{C} 135.9.

Diciclopentadiene (dcpd)

(CD₂Cl₂): δ_H 5.51 (m, =CH_{2,3}), 5.95 (m, $J_{AB} = 5.8$ Hz, $J_{AX} = 3.0$ Hz, =CH₆), 6.01 (m, $J_{BA} = 5.8$ Hz, $J_{BY} = 3.0$ Hz, =CH₅); δ_C 132.3 (=CH_{5,6}), 132.7 (=CH₃), 136.3 (=CH₍₂₎).

2,5-norbornadiene (nbd)

(CD₂Cl₂): δ_H 6.78; δ_C 143.6;

(CD₃CN): δ_H 6.77; δ_C 144.2;

{(CD₃)₂CO}: δ_H 6.85; δ_C 144.0.

1,5-cicloottadiene (cod)

(CD₂Cl₂): δ_H 5.59; δ_C 128.9;

(CD₃CN): δ_H 5.55; δ_C 129.5;

{(CD₃)₂CO}: δ_H 5.51; δ_C 129.2.

Sintesi dei leganti

Sintesi della 2-bromo-4-metilpirimidina

Si solubilizzano la 2-ammino-4-metilpirimidina (0.21 mol; 23.33 g), il NaBr (0.87 mol; 90 g) e il NaNO₂ (0.44 mol; 30 g) in acqua. Il tutto viene portato a -10°C e, sotto vigorosa agitazione, viene addizionato HBr (48 %; d= 1.488 g/mL; 0.43 mol; 48.5 mL). L'addizione viene effettuata nell'arco di tre ore; trascorso questo tempo si lascia la miscela, in cui si fa gorgogliare aria, sotto agitazione per un'altra. Il pH della soluzione viene portato tra i 10-11 addizionando NaOH (40 %). Si filtra sotto vuoto recuperando un grezzo oleoso marron scuro. Sul grezzo vengono effettuate sette estrazioni con CCl₄ che portano alla formazione di un olio scuro. L'estratto viene ricristallizzato da etere di petrolio a dare il campione analitico come olio rosso-mogano.

Formula: C₅H₅BrN₂ **Resa:** 96 %

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.55 (s, 3H; Me), 7.17 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H; H₅), 8.41 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H; H₆)

Sintesi del legante 4,4'-dimetil-2,2'-bipirimidina (4,4'-Me₂bpym)

Alla N,N-dimetilformammide, in atmosfera di Ar, vengono addizionati NiCl₂ (0.65 g; 5.05 mmol), Zn (0.66 g; 10.1 mmol) e PPh₃ (5.29 g; 20.2 mmol), si lascia il tutto sotto agitazione per un'ora. Trascorso questo periodo si addiziona la 2-bromo-4-metilpirimidina (3.5 g; 20.2 mmol), si lascia poi sotto agitazione per un'altra ora. In seguito si porta la temperatura a 50 °C per 50 ore. Trascorso questo periodo, vengono addizionati EDTA (13.1 g) ed una soluzione di NH₃ al 7% (35 mL); si lascia sotto agitazione e poi si effettuano estrazioni con etere etilico (3 x 20 mL) e con CHCl₃ (7 x 20 mL). I tagli vengono riuniti, anidrificati con Na₂SO₄, filtrati e portati a secchezza a dare un grezzo oleoso di color marron scuro.

Formula: C₁₀H₁₀N₄

Resa: 70 %

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1576, 1433, 1369, 1343, 1169, 1037, 1000, 831, 771, 681, 549, 382, 279

¹H NMR (CDCl₃): δ 2.73 (s, 6H; Me), 7.29 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H; H_{5,5'}); 8.86 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H; H_{6,6'});

Sintesi del legante 6,6'-dimetossi-2,2'-bipiridina, (6,6'OMe₂bipy)

La sintesi di questo legante, partendo dalla 2-bromo-6-metossipiridina, avviene come già descritto per la sintesi della 4,4'-dimetil-2,2'-bipirimidina.

Formula: C₁₂H₁₂N₂O₂

mp: 105 °C

Resa: 67 %

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1578, 1416, 1302, 1266, 1025, 796, 722

¹H NMR (CDCl₃): δ 4.04 (s, 6H, Me); 6.75 (dd, *J* = 7.4, 0.8 Hz, 2H, H^{5,5'}); 7.69 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, H^{4,4'}); 8.02 (dd, *J* = 7.4, 0.8 Hz, 2H, H^{3,3'})

Sintesi degli addotti di Au(III)

Procedura generale per la sintesi degli addotti di Au(III)

Una soluzione acquosa di NaAuCl₄ viene addizionata, a temperatura ambiente, ad una soluzione del legante in MeCN. Si forma una sospensione che viene lasciata sotto agitazione per un periodo di 2-5 giorni. In seguito il campione grezzo viene filtrato sotto vuoto e lavato con H₂O, EtOH ed Et₂O. Il composto ottenuto viene ricristallizzato da CHCl₃ o CH₂Cl₂ /Et₂O, a dare il campione analitico come solido cristallino.

Dati analitici e spettroscopici di [Au(bipy^{oxy1})Cl₃]

Formula: C₁₈H₁₆AuCl₃N₂

mp: 205°C

Resa: 70%

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 38.36; H = 2.86; N = 4.97

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 38.41; H = 2.93; N = 4.85

¹H NMR (CDCl₃, 293 K): δ = 2.15 (s, 6H, Me); 8.33-7.14 (m, 9H, aromatici); 9.00 (dd, 1H, H^{6'})

Dati analitici e spettroscopici di [Au(2,9-Me₂phen)Cl₃]

Formula: C₁₄H₁₂AuCl₃N₂

mp: 143 °C

Resa: 91 %

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 32.87; H = 2.36; N = 5.48

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 33.17; H = 1.74; N = 5.59

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 546.61 (Au-N); 354.84 (Au-Cl)

¹H-NMR (CD₃COCD₃ a 273 K): δ = 3.366 (s, 6H, Me); 8.133 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H₃, H₈ aromatici); 8.234 (s, 2H, H₅, H₆ aromatici); 8.793 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H₄, H₇ aromatici)

Dati analitici e spettroscopici di [Au(bipy^{Me,Me})Cl₃]

Formula: C₁₂H₁₂AuCl₃N₂

mp: 191 °C

Resa: 83%

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 29.56; H = 2.48; N = 5.75

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 29.42; H = 2.29; N = 5.61

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1598, 1572, 1235, 1128, 1001, 788

¹H NMR (CDCl₃, 293 K): δ = 3.15 (s, 6H, Me); 7.53 (dd, J = 1.34, 7.25 Hz, 2H, H^{3,3'}); 7.91 (dd, J = 1.75, 8.19 Hz, 2H, H^{4,4'}); 7.96 (t, J = 7.30 Hz, 2H, H^{5,5'})

Dati analitici e spettroscopici di [Au(Me₂bpym)Cl₂]

Formula: C₁₀H₁₀AuCl₂F₆N₄P

mp: 130 °C

Resa: 61 %

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 20,05; H = 1,68; N = 9,35

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 20,45; H = 1,88; N = 9,47

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 80 Ω⁻¹cm²mol⁻¹

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1598, 1461, 1376, 1310, 1168, 1035, 838, 744, 723, 557, 542, 509, 452, 376, 284

¹H NMR (CD₃COCD₃, 293 K): δ = 3.02 (s, 6H, Me); 8.32 (d, J = 6.3 Hz, 2H, H^{5,5'}); 9.70 (d, J = 6.3 Hz, 2H, H^{6,6'})

Dati analitici e spettroscopici di [Au(6,6'-MeO₂bipy)Cl₃]

Formula: C₁₂H₁₂AuCl₃N₂O₂

mp: 161 °C

Resa: 42%

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 29.55; H = 2.48; N = 5.75

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 29.42; H = 2.29; N = 5.61

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 10 Ω⁻¹cm²mol⁻¹

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1593, 1575, 1420, 1335, 1309, 1258, 1137, 1051, 799

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 4,28 (s, 6H, Me); 7,11 (dd, J = 0,94; 8,46 Hz, 2H, H^{3,3'}); 7,53 (dd, J = 0,94; 7,52 Hz, 2H, H^{5,5'}); 7,99 (t, J = 8,46 Hz, 2H, H^{4,4'})

Dati analitici e spettroscopici di [Au(vinpy)Cl₃]

Formula: C₇H₇AuCl₃N

mp: 126 °C

Resa: 67 %

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 20.58; H = 1.73; N = 3.43

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 20.72 H = 1.96 N = 3.43

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1601, 1560, 556, 366

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 6.08 (d, J_{ac} = 11.1 Hz, 1H, H^a); 6.27 (d, J_{bc} = 17.2 Hz, 1H, H^b); 7.55 (dd, J_{ca} = 11.1, J_{cb} = 17.2 Hz, 1H, H^c); 7.97 (t, J = 6.5 Hz, 1H, H⁵); 8.14 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H³); 7.64 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H⁴); 8.69 (d; J = 6.2 Hz; 1H, H⁶)

¹H-NMR (CD₃COCD₃, 293 K): δ = 6.15 (d, J_{ac} = 17.2 Hz, 1H, H^a); 6.47 (d, J_{bc} = 17.2 Hz, 1H, H^b); 7.58 (dd, J_{ca} = 11.1, J_{cb} = 17.2 Hz, 1H, H^c); 7.91 (t, J = 6.5 Hz, 1H, H⁵); 8.31 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H³); 8.39 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H⁴); 9.24 (d, J = 6.2 Hz, 1H, H⁶)

¹³C{¹H} NMR (CD₃COCD₃, 293 K): δ = 156.09, 150.68, 143.61, 133.91, 128.00, 127.22, 126.96

Reazione di [Au(vinpy)Cl₃] in H₂O a caldo

Una sospensione del [Au(vinpy)Cl₃] (0.4087 g, 1.00 mmol) in acqua con poco CH₃CN (1 mL) viene messa a riflusso per quattro ore. Trascorso questo tempo si filtra la sospensione, si lava con H₂O, EtOH ed Et₂O. Si ricristallizza da CH₂Cl₂/Et₂O a dare il campione analitico come solido giallo paglierino.

Formula: C₇H₇AuCl₃N;[Au(vinpy-HCl)Cl₂]**mp:** 160 °C **Resa:** 15 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C = 20.58; H = 1.73; N = 3.43**Analisi elementare (%): (trovato)** C = 20.68 H = 1.63 N = 3.28**Λ_M** (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 16 Ω⁻¹cm²mol⁻¹**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1602, 1560, 1163, 939, 824, 781, 719, 358; 294

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 3.22 (t, J = 9.5 Hz, 1H, H^a); 3.53 (d, J = 6.4 Hz, 1H, H^b); 5.50 (dd, J = 6.4, 15.7 Hz, 1H, H^c); 7.74 (t, J = 6.4 Hz, 1H, H³); 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H⁴); 8.28 (t, J = 6.4, 7.8 Hz, 1H, H⁵); 9.61 (d, J = 5.7 Hz, 1H, H⁶)

Sintesi di [Au(vinpy-HCl)(PPh₃)Cl](PF₆)

Ad una soluzione di [Au(vinpy-HCl)Cl₂] (0.0308 g; 0,075 mmol) in acetone si addiziona PPh₃ (0.0197 g ; 0.075 mmol) e KPF₆ (0.0416 g ; 0.225 mmol). Si lascia sotto agitazione per tre ore, a temperatura ambiente, ottenendo una sospensione gialla. Il grezzo viene ricristallizzato da CH₂Cl₂/Et₂O a dare il campione analitico come solito cristallino di color giallo pallido.

Formula: C₂₅H₂₂AuCl₂F₆NP₂;[Au(vinpy-HCl)(PPh₃)Cl]**mp:** 191 °C **Resa:** 69 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C = 38.48 H = 2.84; N = 1.80**Analisi elementare (%): (trovato)** C = 38.62 H = 2.24 N = 2.05**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1102; 84; 304

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 2.52 (dt, J_{H-P} = 3.9 Hz, 1H, H_b); 3.17 (ddd, J_{H-P} = 1.8 Hz, 1H, H_a); 5.51 (m, 1H, H_c); 7.96 (d, 1H, H₃); 8.30 (td, 1H, H₄); 9.46 (t (largo), 1H, H₆)

³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 29.2 (s, PPh₃); -144.2 (sept, PF₆)

Sintesi degli osso complessi di Au(III)

Procedura generale per la sintesi degli ossocomplessi dinucleari di Au(III)

Ad una soluzione dell'addotto in CH₃CN vengono addizionate una soluzione acquosa di AcONa ed una di KPF₆. La sospensione risultante viene tenuta sotto agitazione per 3-7 giorni, in seguito si filtra sotto vuoto e si lava il grezzo con H₂O, EtOH ed Et₂O. Il composto, ottenuto dopo estrazione dell'addotto non reagito, viene ricristallizzato solitamente da CH₃CN /Et₂O, per dare il campione analitico come solido cristallino.

Dati analitici e spettroscopici di [Au₂(bipy^{oxy})₂(μ-O)₂](PF₆)₂

Formula: C₃₆H₃₂N₄Au₂O₂P₂F₁₂ **mp:** 210 °C **Resa:** 69 %

Analisi elementare (%): (teorico) C = 34.97; H = 2.44; N = 4.53

Analisi elementare (%): (trovato) C = 35.31; H = 2.12; N = 4.47

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1599 m, 1560 m, 1490 m, 1300 m, 1235 m, 1170 m, 1110 m, 845 s (br), 780 s, 670 m

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 2.08 (s, 12H, Me); 7.32-8.76 (m, 20H, aromatici); 8.93 (dd, 1H, H^{6'}); 8.31 (dd, J = 1.75, 7.92 Hz, 2H, H^{5,5'})

Dati analitici e spettroscopici di [Au₂(2,9-Me₂phen)₂(μ-O)₂](PF₆)₂

Formula: C₂₈H₂₄AuF₁₂N₄O₂P₂ **mp:** 204 °C **Resa:** 65 %

Analisi elementare (%): (teorico) C = 29.70; H = 2.14; N = 4.95

Analisi elementare (%): (trovato) C = 29.84; H = 1.89; N = 4.98

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 246.60 Ω⁻¹cm²mol⁻¹

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 557.33 (Au-N); 686.534, 669.178 (Au₂O₂); 841.78 (PF₆)

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 3.22 (s, 6H, Me); 7.97 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H₃, H₈ aromatici); 8.18 (s, 2H, H₅, H₆ aromatici); 8.82 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H₄, H₇ aromatici)

Dati analitici e spettroscopici di [Au₂(bipy^{Me,Me})₂(μ-O)₂](PF₆)₂

Formula: C₂₄H₂₄Au₂F₁₂N₄O₂P₂ **mp:** 214 °C **Resa:** 61 %

Analisi elementare (%): (teorico) C = 26.58; H = 2.23; N = 5.17

Analisi elementare (%): (trovato) C = 26.90; H = 2.19; N = 5.43

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1605, 1572, 1343, 1246, 1133, 1043, 840, 795, 654

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 2.94 (s, 6H, Me); 7.69 (dd, J = 1.8, 7.25 Hz, 2H, H^{3,3'}); 8.29 (t, J = 7.25 Hz, 2H, H^{4,4'}); 8.31 (dd, J = 1.75, 7.92 Hz, 2H, H^{5,5'})

Dati analitici e spettroscopici di [Au₂(6,6'-MeO₂bipy)₂(μ-O)₂](PF₆)₂

Formula: C₂₄H₂₄Au₂F₁₂N₄O₆P₂ **mp:** 172 °C **Resa:** 10,3 %

Analisi elementare (%): (teorico) C = 25.10; H = 2.11; N = 4.88

Analisi elementare (%): (trovato) C = 25.15; H = 1.57; N = 4.88

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1607, 1575, 1376, 1288, 1270, 1149, 1030, 844, 796

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 4.15 (s, 6H, Me); 7.39 (dd, J = 0.8, 8.7 Hz, 2H, H^{3,3'}); 8.02 (dd, J = 0.8, 7.65 Hz, 2H, H^{5,5'}); 8.32 (t, J = 8.73 Hz, 2H, H^{4,4'})

Sintesi complessi olefinici di Au(I)

Sintesi di $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R'}})(\text{olefina})](\text{PF}_6)$.

Le reazioni tra $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R'}})_2(\mu\text{-O})_2](\text{PF}_6)_2$ ed alcheni possono essere riassunte nella seguente procedura generale. Ad una soluzione di **1** (0.2 mmol) in aceto nitrile (25-30 mL) si addiziona l'olefina (4.0 mmol/10equiv.) ed acqua (3-5 mL). Nel caso delle reazioni con etilene, si satura la soluzione gorgogliando etilene.

La soluzione risultante viene lasciata sotto agitazione per 10-15 giorni alla temperatura di 10-15 °C. Trascorso questo periodo la soluzione viene filtrata su Celite, evaporata a secchezza e sul residuo vengono effettuate delle estrazioni con diclorometano (3 x 15 mL). I tagli vengono riuniti e portati a piccolo volume. Addizionando etere dietilico si ha la formazione di un precipitato biancastro di $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R'}})(\text{olefina})](\text{PF}_6)$ e/o $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R'}})_2(\text{diolefina})](\text{PF}_6)_2$. Nel caso della reazione con il dicitolopentadiene si ottiene una miscela. Per estrazione con cloroformio, dalla miscela di **8a** e **11a** portata a secco, si isola il composto **8a**, mentre il residuo risulta essere una miscela di **8a** + **11a**, tramite $^1\text{H NMR}$ possiamo stabilire il rapporto, che risulta essere 1:2.

Le conducibilità dei complessi mono olefinici è in un intervallo di 115-120 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, mentre per i diolefinici è di 170-180 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

[Au(bipy^{Me})(et)](PF₆) (2a).**Formula:** C₁₃H₁₄AuF₆N₂P **mp:** 143-144 °C (decomp.) **Resa:** 15 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 28.90; H, 2.61; N, 5.19**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 28.85; H, 2.56; N, 5.18**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1597s, 1569m, 1030m, 842vs(br), 780s, 725m.**¹H NMR** (CD₃CN): δ 2.91 (s, 3H; Me), 3.81 (s, 4H; =CH₂), 7.80-8.52 (m, 6H; ArH), 8.88 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H; H₆, bipy^{Me});**¹³C{¹H} NMR** (CD₃CN): δ 28.6 (Me), 61.7 (=CH₂), 122.0, 125.0, 127.6, 128.6, 128.7, 128.9, 142.7, 152.7, 152.9, 153.7, 161.1.**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 395 (55 %) (M⁺), 367 (37 %) (M - CH₂=CH₂), 171 (100 %) (bipy^{Me} + H).**[Au(bipy^{iPr})(et)](PF₆) (2c).****Formula:** C₁₅H₁₈AuF₆N₂P **mp:** 131-132 °C (decomp.) **Resa:** 18 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 31.70; H, 3.19; N, 4.93**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 31.41; H, 2.98; N, 4.85**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1597vs, 1574s, 1491vs, 1308m, 1262m, 1169m, 1031s, 1006m, 842vs(br), 641m.**¹H NMR** (CD₃CN): δ 1.45 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H; Me), 3.58 (sept, *J* = 7.0 Hz, 1H; CH), 3.83 (s, 4H; =CH₂), 7.74-8.59 (m, 6H; ArH), 8.88 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H; H₆, bipy^{iPr}).**[Au(bipy^{nP})(et)](PF₆) (2d).****Formula:** C₁₇H₂₂AuF₆N₂P **mp:** 134-135 °C **Resa:** 25 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 34.24; H, 3.72; N, 4.70**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 34.09; H, 3.65; N, 4.62**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1605s, 1573s, 1497s, 1310m, 1225m, 1025m, 840vs(br), 781vs, 740m.**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 1.06 (s, 9H; Me), 3.26 (s, 2H; CH₂), 3.87 (s, 4H; =CH₂), 7.85-8.57 (m, 6H; ArH), 8.83 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H; H₆, bipy^{nP}).

Au(bipy^{oxy1})(et)](PF₆) (2e).**Formula:** C₂₀H₂₀AuF₆N₂P **mp:** 134-135 °C (decomp.) **Resa:** 20 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 38.11; H, 3.20; N, 4.44**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 38.01; H, 3.05; N, 4.36**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1601s, 1574s, 1238m, 1029m, 996m, 842vs(br), 780s**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.07 (s, 6H; Me), 3.09 (s, 4H; =CH₂), 7.26-8.61 (m, 9H; ArH), 8.81 (ddd, *J* = 5.2; 1.7; 0.9 Hz, 1H; H_{6'} bipy^{oxy1})**¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂): δ 20.3 (Me), 61.6 (=CH₂), 122.4, 124.4, 128.2, 128.5, 128.8, 130.4, 136.2, 141.3, 142.1, 142.9, 152.1, 152.4, 152.8, 161.3**[Au(bipy^{Me})(sty)](PF₆) (3a).****Formula:** C₁₉H₁₈AuF₆N₂P **mp:** 136 °C (decomp.) **Resa:** 15 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 37.02; H, 2.94; N, 4.55**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 37.39; H, 2.74; N, 4.64**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1600s, 1565m, 1223m, 1030m, 848vs(br), 785s, 700m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.85 (s, 3H; Me), 4.09 (dd, *J*_{ab} = 2.1, *J*_{ac} = 9.0 Hz, 1H; H_a), 4.16 (dd, *J*_{ba} = 2.1, *J*_{bc} = 13.5 Hz, 1H; H_b), 5.41 (dd, *J*_{ca} = 9.0, *J*_{cb} = 13.5 Hz, 1H; H_c), 7.33-8.44 (m, 11H; ArH), 8.57 (d, broad, 1 H; H_{6'} bipy^{Me})**(CD₃CN):** δ 2.80 (s, 3H; Me), 4.06 (dd, *J*_{ab} = 2.0, *J*_{ac} = 9.1 Hz, 1H; H_a), 4.20 (dd, *J*_{ba} = 2.0, *J*_{bc} = 13.5 Hz, 1H; H_b), 5.44 (dd, *J*_{ca} = 9.1, *J*_{cb} = 13.5 Hz, 1H; H_c), 7.32-8.46 (m, 11H; ArH), 8.60 (d, broad, 1H; H_{6'} bipy^{Me})**¹³C{¹H} NMR** (CD₃CN): δ 27.5 (Me), 54.7 (=CH₂), 80.9 (=CH), 121.5, 123.9, 125.1, 127.46, 128.4, 129.4, 130.0, 138.0, 142.7, 143.2, 152.0, 153.7, 169.2**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 487 (< 5%) (M + O), 471 (100 %) (M⁺), 367 (92 %) (M - PhCH=CH₂), 301 (5 %) (M - bipy^{Me}), 171 (57 %) (bipy^{Me} + H)

[Au(bipy^{Et})(sty)](PF₆) (3b).**Formula:** C₂₀H₂₀AuF₆N₂P**mp:** 130-131 °C**Resa:** 20 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C, 38.11; H, 3.20;

N, 4.45

Analisi elementare (%): (trovato)

C, 37.95; H, 3.08;

N, 4.48

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1595s, 1568m, 1227m, 1027m, 842vs(br), 777s, 698m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 1.37 (t, *J* = 7.7 Hz, 3H; Me), 3.11 (dq, ²*J* = 11.2, ³*J* = 7.7 Hz, 2H; CH₂), 4.09 (dd, *J*_{ab} = 2.1, *J*_{ac} = 9.1 Hz, 1H; H_a), 4.16 (dd, *J*_{ba} = 2.1, *J*_{bc} = 13.6 Hz, 1H; H_b), 5.42 (dd, *J*_{ca} = 9.1, *J*_{cb} = 13.6 Hz, 1H; H_c), 7.34-8.45 (m, 11H; ArH), 8.58 (d, ³*J* = 5.4 Hz, 1H; H_{G'}, bipy^{Et})**{(CD₃)₂CO}**: δ 1.36 (t, ³*J* = 7.7 Hz, 3H; Me), 3.20 (dq, ²*J* = 11.2, ³*J* = 7.7 Hz, 2H; CH₂), 4.23 (dd, *J*_{ab} = 2.0, *J*_{ac} = 9.1 Hz, 1H; H_a), 4.40 (dd, *J*_{ba} = 2.0, *J*_{bc} = 13.7 Hz, 1H; H_b), 5.64 (dd, *J*_{ca} = 9.1, *J*_{cb} = 13.7 Hz, 1H; H_c), 7.33-8.79 (m, 11H; ArH), 8.85 (d, ³*J* = 3.6 Hz, 1H; H_{G'}, bipy^{Et})

[Au(bipy^{iPr})(sty)](PF₆) (3c).**Formula:** C₂₁H₂₂AuF₆N₂P **mp:** 140-141 °C **Resa:** 25 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 39.14; H, 3.44; N, 4.35**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 39.01; H, 3.38; N, 4.24**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1595s, 1567m, 1226m, 1028m, 842vs(br), 778s, 701m**¹H NMR** {(CD₃)₂CO}: δ 1.18 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H; CH₃), 1.51 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H; CH₃), 3.55 (sept, ³J = 6.8 Hz, 1H; CH), 4.24 (dd, J_{ab} = 2.0, J_{ac} = 9.0 Hz, 1H; H_a), 4.41 (dd, J_{ba} = 2.0, J_{bc} = 13.6 Hz, 1H; H_b), 5.64 (dd, J_{ca} = 9.0, J_{cb} = 13.6 Hz, 1H; H_c), 7.31-8.82 (m, 11H, ArH), 8.89 (d, ³J = 4.6 Hz, 1H; H₆, bipy^{iPr});**¹³C{¹H} NMR** {(CD₃)₂CO}: δ 22.4 (Me), 23.0 (Me), 41.8 (CHMe₂), 55.6, (=CH₂), 83.1 (=CH), 122.6, 124.9, 125.3, 127.5, 128.6, 129.4, 129.9, 137.9, 142.8, 143.2, 152.2, 153.7, 169.0**Spettro di Massa** (FAB⁺) m/z: 515 (5 %) (M + O), 499 (100 %) (M⁺), 395 (90 %) (M - PhCH=CH₂), 301 (< 5 %) (M - bipy^{iPr}), 154 (90 %) (bipy^{iPr}).

Per questo campione sono stati ottenuti i cristalli per lenta diffusione di etere dietilico in una soluzione in aceto nitrile. E' stata calcolata l'energia di rotazione dello stirene, nel complesso **2c** dai dati NMR

¹H NMR {(CD₃)₂CO, 193 K}: δ 0.73 [d, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃(A)], 1.42 [d, ³J = 7.0 Hz, 3H; CH₃(B)], 1.46 [d, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃(A)], 1.51 [d, ³J = 6.7 Hz, 3H; CH₃(B)], 3.10 (m, broad, 1H, CH(A)), 3.65 (m, broad, 1H; CH(B)), 4.03 [d, J_{ac} = 8.3 Hz, 1H; H_a(B)], 4.19 [d, J_{ac} = 8.8 Hz, 1H; H_a(A)], 4.35 [d, J_{bc} = 13.4 Hz, 1H; H_b(A)], 4.49 [d, J_{bc} = 13.3 Hz, 1H; H_b(B)], 5.48 (dd, J_{ca} = 8.8, J_{cb} = 13.4 Hz, 1H; H_c(A)], 5.60 (dd, J_{ca} = 8.3, J_{cb} = 13.3 Hz, 1H; H_c(B)], 7.27-9.03 (m, 24H; ArH(A) + ArH(B)] (A:B = 1:1.3).La coalescenza dei picchi CH dello stirene a δ 5.48 and 5.60 (Δν = 36 Hz, T_c = 243 K)Corrispondono ad una barriera di rotazione ΔG[‡] = 50.3 kJ mol⁻¹ a 243 K.

[Au(bipy^{nP})(sty)](PF₆) (3d).**Formula:** C₂₃H₂₆AuF₆N₂P **mp:** 158-159 °C **Resa:** 45 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 41.08; H, 3.90; N, 4.17**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 40.96; H, 3.87; N, 4.14**IR** (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1604s, 1567m, 1226s, 1023m, 846vs(br), 778s, 696m¹H NMR (CDCl₃): δ 1.03 (s, 9H; Me), 3.13 (d, *J*_{AB} = 12.8 Hz, 1H; CH_AH_B), 3.24 [d, *J*_{AB} = 12.8 Hz, 1H; CH_AH_B), 4.03 (dd, *J*_{ab} = 2.0, *J*_{ac} = 9.0 Hz, 1H; H_a), 4.08 (dd, *J*_{ba} = 2.0, *J*_{bc} = 13.4 Hz, 1H; H_b), 5.43 (dd, *J*_{ca} = 9.0, *J*_{cb} = 13.4 Hz, 1H; H_c), 7.29-8.49 (m, 12H; ArH)(CD₂Cl₂): δ 1.08 (s, 9H; Me), 3.21 (d, *J*_{AB} = 12.9 Hz, 1H, CH_AH_B), 3.29 (d, *J*_{AB} = 12.9 Hz, 1H, CH_AH_B), 4.09 (dd, *J*_{ab} = 2.0, *J*_{ac} = 9.0 Hz, 1H; H_a), 4.15 (dd, *J*_{ba} = 2.0, *J*_{bc} = 13.6 Hz, 1H; H_b), 5.46 (dd, *J*_{ca} = 9.0, *J*_{cb} = 13.6 Hz, 1H; H_c), 7.37-8.48 (m, 12H; ArH)(CD₃CN): δ 1.02 (s, 9H; Me), 3.22 (s, 2H; CH₂), 4.06 (dd, *J*_{ab} = 1.9, *J*_{ac} = 9.1 Hz, 1H; H_a), 4.20 (dd, *J*_{ba} = 1.9, *J*_{bc} = 13.6 Hz, 1H; H_b), 5.44 (dd, *J*_{ca} = 9.1, *J*_{cb} = 13.6 Hz, 1H; H_c), 7.30-8.53 (m, 12H; ArH){(CD₃)₂CO}: δ 1.06 (s, 9H; Me), 3.34 (s, 2H; CH₂), 4.25 (dd, *J*_{ab} = 1.8, *J*_{ac} = 9.0 Hz, 1H; H_a), 4.41 (dd, *J*_{ba} = 1.8, *J*_{bc} = 13.6 Hz, 1H; H_b), 5.71 (dd, *J*_{ca} = 9.0, *J*_{cb} = 13.6 Hz, 1H; H_c), 7.34-8.70 (m, 11H; ArH) 8.77 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H; H_{6'}; bipy^{nP})¹³C{¹H} NMR {(CD₃)₂CO}: δ 26.9 (Me), 33.4 (CMe₃), 55.6 (=CH₂), 56.3 (CH₂), 82.8 (=CH), 122.8, 125.0, 127.5, 128.5, 129.2, 129.5, 129.9, 137.5, 141.9, 142.8, 151.9, 152.4, 154.0, 162.0**Spettro di Massa** (FAB⁺) m/z: 543 (5 %) (M + O), 527 (85 %) (M⁺), 423 (100 % %) (M - PhCH=CH₂), 301 (10 %) (M - bipy^{nP}), 227 (95 %) (bipy^{nP} + H)

[Au(bipy^{oXyl})(sty)](PF₆) (3e).**Formula:** C₂₆H₂₄AuF₆N₂P**mp:** 118-119 °C**Resa:** 55 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C, 44.21; H, 3.42;

N, 3.97

Analisi elementare (%): (trovato)

C, 43.98; H, 3.18;

N, 3.67

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1601s, 1573m, 1226s, 1028m, 996m, 842vs(br), 780vs, 697m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.06 (s, 3H; Me), 2.13 (s, 3H; Me), 2.97 (m, 2H; =CH₂), 5.11 (dd, *J*_{ca} = 9.5, *J*_{cb} = 13.0 Hz, 1H; =CH), 7.27-8.45 (m, 15H; ArH), 8.53 (ddd, *J* = 8.1; 2.4; 0.9 Hz, 1H; H₆, bipy^{oXyl}){(CD₃)₂CO}: δ 2.07 (s, 3H; Me), 2.17 (s, 3H; Me), 3.02 (d, *J* = 12.1 Hz, 2H; =CH₂), 5.29 (pseudot, *J* = 8.0, 11.2 Hz, 1H; =CH), 7.25-8.66 (m, 15H; ArH), 8.85 (d, *J* = 8.06 Hz, 1H; H₆, bipy^{oXyl})**¹³C{¹H}NMR** (CD₂Cl₂): δ 20.3 (Me), 20.4 (Me), 81.9 (=CH), 122.4, 124.4, 126.4, 128.2, 128.5, 128.8, 129.1, 129.5, 136.2, 136.4, 141.3, 142.2, 142.9, 151.2, 151.9, 152.6, 161.5{(CD₃)₂CO}: δ 20.2 (Me), 20.3 (Me), 53.6 (=CH₂), 81.6 (=CH), 123.2, 125.1, 127.06, 128.7, 128.8, 129.2, 129.3, 129.8, 130.7, 136.8, 136.9, 137.6, 142.2, 142.8, 143.6, 152.0, 152.8, 153.5, 161.6**Spettro di Massa** (FAB⁺) m/z: 561 (30 %) (M⁺), 457 (15 %) (M - PhCH=CH₂), 261 (100 %) (bipy^{oXyl} + H)

[Au(bipy^{Me,Me})(sty)](PF₆) (3f).**Formula:** C₂₀H₂₀AuF₆N₂P**mp:** 166-167 °C**Resa:** 35 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C, 38.11; H, 3.20;

N, 4.44

Analisi elementare (%): (trovato)

C, 38.23; H, 3.31;

N, 4.30

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1601s, 1571m, 1245m, 1182m, 1022m, 841vs (br), 793vs, 714m, 698m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.81 (s, 6H; Me), 4.10 (dd, $J_{ba} = 2.0$, $J_{bc} = 13.4$ Hz, 1H; H_b), 4.20 (dd, $J_{ab} = 2.0$, $J_{ac} = 9.0$ Hz, 1H; H_a), 5.31 (dd, $J_{ca} = 9.0$, $J_{cb} = 13.4$ Hz, 1H; H_c), 7.35-8.27 (m, 11H, ArH)**Spettro di Massa** (FAB+) m/z: 501 (<5 %) (M + 16), 485 (75 %) (M⁺), 381 (70 %) (M - PhCH=CH₂), 301 (<5 %) (M - bipy^{Me,Me}), 185 (100 %) (bipy^{Me,Me} + H)**[Au(bipy^{Me})(van)](PF₆) (4a).****Formula:** C₂₀H₂₀AuF₆N₂OP**mp:** 144-145 °C (decomp.)**Resa:** 59 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C, 37.17; H, 3.12;

N, 4.33

Analisi elementare (%): (trovato)

C, 37.23; H, 3.31;

N, 4.28

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1596s(br), 1530m, 1301m, 1254m, 1028m, 841 vs (br), 775vs, 699m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.85 (s, 3H; Me), 3.83 (s, 3H; MeO), 4.01 (dd, $J_{ab} = 2.1$, $J_{ac} = 9.0$ Hz, 1H; H_a), 4.08 (dd, $J_{ba} = 2.1$, $J_{bc} = 13.7$ Hz, 1H; H_b), 5.43 (dd, $J_{ca} = 9.0$, $J_{cb} = 13.7$ Hz, 1H; H_c), 6.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H; H_o van), 7.45 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H; H_m van), 7.70-8.42 (m, 6H; ArH), 8.58 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H; H_{6'} bipy^{Me})**{(CD₃)₂CO}**: δ 2.94 (s, 3H; Me), 3.80 (s, 3H; MeO), 4.16 (dd, $J_{ab} = 2.0$, $J_{ac} = 9.0$ Hz, 1H; H_a), 4.33 (dd, $J_{ba} = 2.0$, $J_{bc} = 13.6$ Hz, 1H; H_b), 5.66 (dd, $J_{ca} = 9.0$, $J_{cb} = 13.6$ Hz, 1H; H_c), 6.95 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H; H_o van), 7.62 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H; H_m van), 7.91-8.78 (m, 6H; ArH), 8.84 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H; H_{6'} bipy^{Me})**¹³C{¹H} NMR** {(CD₃)₂CO}: δ 53.3 (=CH₂), 55.7 (MeO), 83.0 (=CH), 114.9, 121.2, 124.1, 128.0, 128.1, 128.2, 128.5, 142.0, 151.3, 151.6, 152.7, 160.3, 160.6

[Au(bipy^{Me})(Mesty)](PF₆) (5a).**Formula:** C₂₀H₂₀AuF₆N₂P **mp:** 93-94 °C (decomp.) **Resa:** 31 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 38.11; H, 3.20; N, 4.44**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 37.98; H, 3.02; N, 4.32**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1601s, 1573m, 1306m, 1260m, 1028m, 842vs (br), 780vs, 697m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.44 (s, 3H; Me Mesty), 3.86 (s, 3H; Me bipy^{Me}), 3.97 (d, *J*_{ab} = 1.8 Hz, 1H; H_a), 4.23 (d, *J*_{ab} = 1.8 Hz, 1H; H_b), 7.34-8.44 (m, 11H; ArH), 8.55 (ddd, *J* = 5.2, 1.6, 0.8 Hz, 1H; H₆, bipy^{Me})**¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂): δ 24.1 (Me Mesty), 28.0 (Me bipy^{Me}), 57.8 (=CH₂), 95.8 (=CMePh), 121.3, 124.3, 125.8, 128.1, 128.4, 129.2, 129.5, 139.7, 142.0, 142.2, 150.9, 151.5, 152.8, 160.3**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 501 (20 %) (M + O), 485 (30 %) (M⁺), 367 (50 %) (M – Mesty), 171 (100 %) (bipy^{Me} + H)**[Au(bipy^{iPr})(Mesty)](PF₆) (5c).****Formula:** C₂₂H₂₄AuF₆N₂P **mp:** 104-106 °C (decomp.) **Resa:** 38 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 40.13; H, 3.67; N, 4.25**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 39.98; H, 3.38; N, 4.02**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1599s, 1574s, 1308m, 1261m, 1170m, 1027m, 841vs(br), 778vs, 698m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 1.23 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H; Me), 1.48 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H; Me), 2.42 (s, 3H; Me Mesty), 3.45 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1H; CHMe₂), 3.97 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H; H_a), 4.22 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H; H_b), 7.35-8.57 (m, 12H; ArH)**¹³C{¹H} NMR** (CD₃CN): δ 22.0 (Me), 22.2 (Me), 23.1 (Me), 41.0 (CH), 57.6 (=CH₂), 95.0 (=CMePh), 121.7, 123.5, 124.2, 124.5, 125.8, 127.7, 128.3, 128.6, 129.1, 141.9, 142.1, 151.0, 151.1, 152.9, 168.5**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 529 (24 %) (M + 16), 513 (100 %) (M⁺), 395 (90 %) (M – Mesty), 315 (5 %) (M – bipy^{iPr}), 197 (32 %) (bipy^{iPr} – H)

[Au(bipy^{nP})(Mesty)](PF₆) (5d).**Formula:** C₂₄H₂₈AuF₆N₂P **mp:** 131-133 °C (decomp.) **Resa:** 40 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 41.99; H, 4.11; N, 4.08**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 41.48; H, 3.95; N, 3.96**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1598s, 1572s, 1310m, 1265m, 1168m, 1028m, 842vs(br), 780vs, 697m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 1.07 (s, 9H; Me), 2.44 (s, 3H; Me Mesty), 3.29 (s, 2H; CH₂), 3.92 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H; H_a), 4.21 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H; H_b), 7.39-8.44 (m, 12H; ArH)**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 557 (10 %) (M + 16), 541 (85 %) (M⁺), 423 (95 %) (M – Mesty), 315 (5 %) (M – bipy^{nP}), 227 (100 %) (bipy^{nP} + H)**[Au(bipy^{oXyl})(Mesty)](PF₆) (5e).****Formula:** C₂₇H₂₆AuF₆N₂P **mp:** 140-141 °C (decomp.) **Resa:** 35 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 45.01; H, 3.64; N, 3.87**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 44.81; H, 3.48; N, 3.66**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1600s, 1573m, 1312m, 1268m, 1170m, 1028m, 840vs(br), 788vs, 700s**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.09 (s, 6H; Me), 2.20 (s, 3H; Me Mesty), 2.79 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H; H_a), 3.00 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H; H_b), 7.29-8.55 (m, 15H; ArH)**{(CD₃)₂CO}**: δ 2.11 (s, 6H; Me), 2.24 (s, 3H; Me Mesty), 2.87 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H; H_a), 3.03 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H; H_b), 7.30-8.87 (m, 15H; Ar-H)**¹³C{¹H} NMR** {(CD₃)₂CO}: δ 20.3 (Me bipy^{oXyl}), 23.7 (Me Mesty), 55.9 (=CH₂), 95.2 (=CMePh), 123.1, 125.2, 126.2, 128.7, 128.8, 129.1, 129.4, 129.7, 130.7, 136.9, 140.6, 142.1, 142.8, 143.4, 147.8, 152.0, 152.6, 153.5, 161.5**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 591 (5 %) (M + 16), 575 (100 %) (M⁺), 457 (55 %) (M – Mesty), 315 (< 5 %) (M – bipy^{nP}), 259 (50 %) (bipy^{oXyl} - H)

[Au(bipy^{Me})(stil)](PF₆) (6a).**Formula:** C₂₅H₂₂AuF₆N₂P**mp:** 139-140 °C**Resa:** 30 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C, 43.37; H, 3.20;

N, 4.05

Analisi elementare (%): (trovato)

C, 43.09; H, 3.11;

N, 3.89

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1600s, 1573m, 1530w, 1252m, 1167m, 1029m, 842vs(br), 776vs, 703m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 2.58 (s, 3H; Me), 5.77 (s, 2H; =CH), 7.25-7.33 (m, 5H; ArH stil), 7.38-7.44 (m, 5H; ArH stil), 7.66-8.63 (m, 7H; ArH bipy^{Me})**¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂): δ 27.5 (Me), 79.2 (=CH), 121.5, 124.4, 127.4, 128.6, 129.0, 129.1, 130.1, 135.3, 142.2, 142.3, 151.1, 151.8, 153.1, 160.6**[Au(bipy^{Me})(dcpd)](PF₆) (8a).****Formula:** C₂₁H₂₂AuF₆N₂P**mp:** 146-147 °C (decomp.)**Resa:** 32 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C, 39.14; H, 3.44;

N, 4.35

Analisi elementare (%): (trovato)

C, 38.85; H, 3.36;

N, 4.30

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1606s, 1518s, 1488s, 1255s, 1175s, 1027s, 842vs (br), 776s, 727m**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 1.05 (dt, *J* = 9.9, 1.5 Hz, 1H; CH, H₈), 1.44 (dt, *J* = 9.9, 1.5 Hz, 1H; CH, H₈), 2.15-2.40 [m, 2H; CH₂₍₁₎], 2.60-2.94 (m, 1H, CH_{7a}), 3.01 (s, 3H; Me), 3.22 (broad s, 2H; CH_{4,7}), 3.37 (m, 1H; CH_{3a}), 4.18 (d, *J*_{AB} = 4.3 Hz, 1H; =CH₅), 4.38 (d, *J*_{BA} = 4.3 Hz, 1H; =CH₆), 5.71 (s, 2H; =CH_{2,3}), 7.72-8.45 (m, 6H; ArH), 8.84 (d, *J* = 5.1 Hz; H_{6'}, bipy^{Me})**¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂): δ 28.4 (1C, Me), 33.0 [1C, CH₂₍₁₎], 41.5 (1C), 45.2 (1C), 46.6 (1C), 80.6 (1C, =CH₅), 84.9 (1C, =CH₆), 121.2 (1C, CH), 124.1 (1C, CH), 128.0 (1C, CH), 128.3 (1C, CH), 131.3 (1C, =CH₂), 132.7 (1C, =CH₃), 141.9 (2C, CH), 151.7 (1C, CH), 152.0 (1C, qC), 152.9 (1C, qC), 160.0 (1C, qC)

[Au₂(bipy^{Me})₂(μ-cod)](PF₆)₂ (10a).**Formula:** C₃₀H₃₂Au₂F₁₂N₄P₂ **mp:** 115-116°C (decomp.) **Resa:** 30 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 31.82; H, 2.85; N, 4.95**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 31.75; H, 2.90; N, 4.87**¹H NMR** {(CD₃)₂CO}: δ 2.39 (broad m, 4H; CH₂), 2.70 (broad m, 4H; CH₂), 3.04 (s, 6H; Me), 4.94 (broad m, 4H; CH=CH), 7.92-8.81 (m, 12H; ArH), 9.03 (dd, *J* = 5.2, 0.9 Hz, 2H, H₆, bipy^{Me})(CD₃CN): δ 2.56 (broad m, 4H; CH₂), 2.84 (broad m, 4H; CH₂), 2.97 (s, 6H; Me), 4.72 (broad m, 4H; CH=CH), 7.72-8.78 (m, 14H; H₆, bipy^{Me})**[Au₂(bipy^{iPr})₂(μ-cod)](PF₆)₂ (10c).****Formula:** C₃₄H₄₀Au₂F₁₂N₄P₂ **mp:** 109-110 °C (decomp.) **Resa:** 44 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 34.36; H, 3.39; N, 4.71**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 34.08; H, 3.01; N, 4.58**¹H NMR** (CD₂Cl₂): δ 1.49 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H; Me), 1.52 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H; Me), 2.27 (broad m, 2H; CH₂), 2.52-2.83 (m, 4H; CH₂), 2.93 (broad d, *J* = 12.5 Hz, 2H; CH₂), 3.55 and 3.56 (2 sept, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH), 4.79 (broad m, 4H; CH=CH), 7.75-8.82 (m, 14H; ArH)**¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂): δ 23.0 (2C, Me), 29.9 (2C, CH₂), 30.4 (2C, CH₂), 42.0 (2C, CH), 80.5 (4C, =CH), 121.7 (2C, CH), 124.0 (2C, CH), 124.6 (2C, CH), 128.1 (2C, CH), 141.9 (2C, CH), 142.3 (2C, CH), 151.5 (2C, CH), 151.7 (2C, qC), 152.9 (2C, qC), 168.7 (2C, qC)**Spettro di Massa** (FAB⁺) *m/z*: 1043 (15 %) (M + PF₆), 503 (65 %) [M – Au(bipy^{iPr})], 449 (5 %) (M/2), 395 (100 %) [Au(bipy^{iPr})], 197 (bipy^{iPr} – H)

[Au₂(bipy^{Me})₂(μ-dcpd)](PF₆)₂ (11a**).**

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 1.04 (d, *J* = 10.0 Hz, 1.5H; CHH-8 **8a**+**11a**), 2.00 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H; CHH-8), 2.22-2.47 (m, 6H; CH₂ **8a** + **11a**), 2.68-2.95 (m, 3H; CH-7a **8a** + **11a**), 3.01 (s, 3H; Me), 3.05 (s, 3H; Me), 3.27 [broad s, 1H; CH₄₍₇₎], 3.61 (broad s, 2H; CH₇₍₄₎ + CH_{7a}), 4.54 (d, *J*_{AB} = 4.3 Hz 1H; =CH₅), 4.60 (d, *J*_{BA} = 4.3 Hz 1H; =CH₆), 4.84 (t, *J* = 4.2 Hz 1H; =CH₂), 5.02 (d, *J* = 4.2 Hz 1H; =CH₃), 7.36-8.97 (m, 35 H; ArH **8a** + **11a**)

¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ 27.9 (Me), 28.6 (Me), 33.7, 43.6, 45.6, 46.3, 46.7, 81.2 (=CH), 82.6 (=CH), 83.8 (=CH), 85.8 (=CH), 121.1, 123.9, 128.3, 141.9, 151.7, 152.0, 152.2, 152.7, 160.2

Spettro di Massa (FAB⁺) *m/z*: 1043 (M + PF₆ + 32), 1027 (M + PF₆ + 16), 1011 (M + PF₆), 882 (M + 16), 499 [M – Au(bipy^{Me})], 433 (M/2), 367 [Au(bipy^{Me})], 171 (bipy^{Me} + H).

Sintesi del [Au(bipy^{R,R'})(η²-nb)]⁺, {7c**-(PF₆), **7d**-(PF₆) e **7e**-(PF₆)}.**

La reazione tra [Au₂(bipy^{R,R'})₂(μ-O)₂][PF₆]₂, **1**, (R = CHMe₂, **1c**-(PF₆)₂; CH₂CMe₃, **1d**-(PF₆)₂; 2,6-Me₂C₆H₃, **1e**-(PF₆)₂) con il norbornene, (nb). Ad una soluzione di **1** (0.3 mmol) in aceto nitrile (40-50 mL) si addiziona il nb (6-8 mmol) e acqua (2-5 mL). La soluzione risultante, di color giallo, viene lasciata sotto agitazione per 10-12 giorni a temperatura ambiente. Durante questo periodo si nota la presenza di oro metallico. Trascorso il periodo la soluzione viene filtrata su Celite, evaporata a secchezza e sul residuo vengono effettuate delle estrazioni con etere etilico (3 x 15 mL) ed in seguito con diclorometano (3 x 15 mL). I tagli solubili in diclorometano vengono riuniti e portati a piccolo volume. Addizionando etere dietilico si ha la formazione di un precipitato bianco di [Au(bipy^R)(η²-nb)](PF₆), (**7d**-(PF₆) 40 %, **7e**-(PF₆) 19 %, e una miscela di **7c**-(PF₆) con **12c**-(PF₆)₂, in rapporto 2/1 stabilito dallo spettro ¹H NMR). I tagli solubili in dietilere vengono riuniti ed evaporati a secchezza, dando luogo ad un olio di color giallo, costituito da bipy^R e prodotti organici ossigenati. Prodotti di partenza vengono recuperati come residuo, dopo le estrazioni in diclorometano (**1c**-(PF₆)₂, 40 %; **1d**-(PF₆)₂, 47 %; **1e**-(PF₆)₂, 64 %).

La reazione con **1a**-(PF₆)₂ con nb è stata condotta in differenti rapporti nb/**1a** e diverse concentrazioni di MeCN e MeCN/H₂O.

Reazione in MeCN

T = 10-15 °C; t = 12 giorni; [**1a**-(PF₆)₂] = 4•10⁻³ mol/L

nb/**1a** = 4: **1a** conv. = 50 %;

nb/**1a** = 8: **1a** conv. 60 %;

nb/**1a** = 16: **1a** conv. 78 %;

nb/**1a** = 32: **1a** conv. 84 %;

rapporto **7a/12a** = 6.5/1 (calcolati dagli spettri ¹H NMR)

T = 25-30 °C; t = 14 giorni;

[**1a**-(PF₆)₂] = 7.5•10⁻³ mol/L: nb/**1a** = 32: conv. = 85 %; **7a/12a** = 5.5/1

[**1a**-(PF₆)₂] = 3.75•10⁻³ mol/L: nb/**1a** = 32: conv. = 90 %; **7a/12a** = 7/1

Reazione in MeCN-H₂O

T = 10-15 °C; t = 12 giorni; [**1a**-(PF₆)₂] = 4•10⁻³ mol/L; 2.5 % H₂O

nb/**1a** = 4: **1a** conv. = 54 %;

nb/**1a** = 8: **1a** conv. 65 %;

nb/**1a** = 16: **1a** conv. 80 %;

nb/**1a** = 32: **1a** conv. 85 %;

rapporto **7a/12a** = 1.5/1 (calcolati dagli spettri ¹H NMR)

T = 10-15 °C; t = 12 giorni; [**1a**-(PF₆)₂] = 8•10⁻³ mol/L; 10 % H₂O;

nb/**1a** = 24: **1a** conv. = 89 %; **7a/12a** = 1/1.2

T = 25-30 °C*; t = 14 giorni; [**1a**-(PF₆)₂] = 7.5•10⁻³ mol/L; 6 % H₂O;

nb/**1a** = 32: **1a** conv. = 88 %; **7a/12a** = 1/1

T = 25-30 °C*; t = 14 giorni; [**1a**-(PF₆)₂] = 3.75•10⁻³ mol/L; 3 % H₂O;

nb/**1a** = 32: **1a** conv. = 92 %; **7a/12a** = 1.5/1

(*) A queste temperature, la quantità totale di **7a+12a** diminuisce del 10 % in peso rispetto all'intervallo T = 10-15 °C, si decompone **1a**-(PF₆)₂ formando oro metallico e bipy^{Me}.

Reazione di $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{nP}})_2(\mu\text{-O})_2][\text{PF}_6]_2$, **1d**-(PF₆)₂ e norbornene in CD₃CN.

1d-(PF₆)₂ (0.087g, 0.074 mmol) e nb (0.070 g, 0.74 mmol) vengono solubilizzati in CD₃CN (2 mL),

([**1c**-(PF₆)₂] = $3.7 \cdot 10^{-2}$ mol/L), la reazione viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per 15 giorni. Un'ora dopo l'inizio, viene registrato uno spettro ¹H NMR, seguito da altri ogni 12 ore. Dopo 40 ore si possono distinguere i segnali relativi alle specie **7d**-(PF₆) con **12d**-(PF₆)₂ con un prodotto organico {¹H NMR: $\delta = 9.58$ d, $J = 1.9$ Hz}. Trascorso il periodo la reazione viene elaborata ottenendo 0.040 g di una miscela di **7d/12d** in rapporto di 2:1, 0.013 g di **1d**-(PF₆)₂ non reagito (15 %) e una frazione organica contenente bipy^{nP} più prodotti organici ossigenati.

Separazione di **7a**-(PF₆) e **12a**-(PF₆):

1. Si solubilizza una miscela dei due prodotti (2:1), (0.120 g, circa 0.2 mmol), in acetone. A questa soluzione si addiziona una soluzione, sempre in acetone, di KOTf (0.113 g, 0.6 mmol). La risultante soluzione, incolore, viene lasciata sotto agitazione per 3 ore a temperatura ambiente, in seguito viene portata a secchezza. Sul residuo vengono effettuate delle estrazioni con diclorometano, filtrando e portando a piccolo volume. Per addizione di etere dietilico si ha un precipitato bianco che risulta essere sempre una miscela di **7a**-(OTf) e **12a**-(OTf) in rapporto 2:1.
2. Si solubilizza una miscela dei due prodotti (2:1), (0.139 g, circa 0.23 mmol), in acetone. A questa soluzione si addiziona una soluzione, sempre in acetone, di Na[BPh₄] (0.229 g, 0.67 mmol). La risultante soluzione si colora di scura a causa della decomposizione del complesso **7a**, che si decompone ad oro metallico. La soluzione viene lasciata sotto agitazione a 0 °C per 1 ora, in seguito viene portata a secchezza. Sul residuo scuro vengono effettuate delle estrazioni con diclorometano, filtrando su celite e portando a piccolo volume. Per addizione di etere dietilico e pentano, 1:3, si ha un precipitato bianco sporco che risulta essere **7a**-(BPh₄), (0.118 g).
3. Addizionando del MeOH freddo, (15 mL), ad una soluzione metilenica, (15 mL), concentrata della miscela di **7a** e **12a**, (1.5:1) (0.200 g), per raffreddamento a -20 °C si ha la precipitazione del **7a**. Quest'ultimo viene recuperato tramite filtrazione sotto vuoto e lavato con etere etilico, (0.0065 g). Le acque madri vengono portate a piccolo volume e precipitate con etere etilico a dare un solido bianco costituito dai due prodotti. Ripetendo l'operazione diverse volte si riesce a separare **7a**, (0.015 g), ottenendo un taglio sempre più ricco in **12a**. Dalla miscela, per lenta diffusione di etere etilico ad una soluzione di acetonitrile dei due prodotti, arricchita come precedentemente detto, sono stati ottenuti i cristalli, separati meccanicamente, che hanno permesso di ottenere le due strutture.

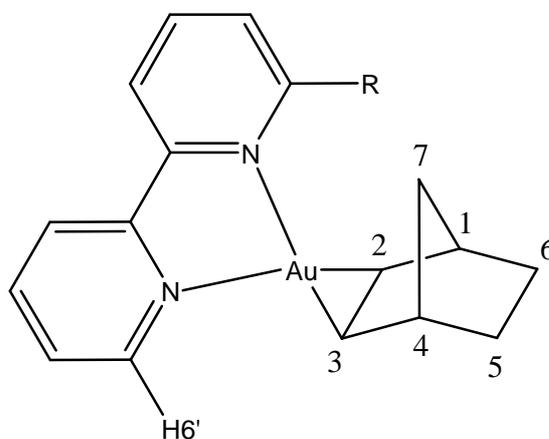
Reazione del **12a**-(PF₆) con nb.

Si solubilizza **12a**-(PF₆), (0.031 g, 0.05 mmol) in MeCN (30 mL) e vi si addiziona nb (0.045 g, 0.5 mmol). Si lascia la soluzione, incolore, sotto agitazione per 2 giorni, trascorso questo periodo si porta a secchezza il tutto. Sul residuo vengono effettuate delle estrazioni con etere etilico. I tagli vengono riuniti e portati a secco e su quest'ultimo si effettua un controllo ¹H NMR in CDCl₃, dalla spettro si nota la presenza del *eso*-2,3-

epossinorbornene. Mentre sul residuo insolubile in etere etilico, si ha la mistura di **7a** e **12a** in rapporto 5:1.

Reazione di **12a**-(PF₆) con HBF₄·Et₂O.

Si solubilizza **12a**-(PF₆), (0.031 g, 0.05 mmol) in CD₃COCD₃ (2.5 mL) e vi si addiziona nb(0.045 g, 0.5 mmol) e HBF₄·Et₂O 0.029M (85 μL, 2.5·10⁻³ mmol). La reazione viene lasciata sotto agitazione per 3 giorni a temperatura ambiente. Trascorso questo periodo, dallo spettro ¹H NMR si nota la formazione del composto **7a** e dell'*eso*-2,3-epossinorbornene. Si porta a secchezza il tutto, sul residuo vengono effettuate delle estrazioni con etere etilico, i tagli organici vengono riuniti ed evaporati a secchezza. Questi ultimi vengono analizzati mediante una GC-MS e LC-MS. La GC-MS, (strumento B), rivela la presenza di un picco, (RT = 5.58 min., abbondanza relativa 100 %) con M⁺ = 110, dell'*eso*-2,3-epossinorbornene. L'analisi con LC-MS, mostra la presenza del norbornadiolo protonato, [M+H]⁺ = 129, (RT = 10,27 min.).



7a-(PF₆):

Formula: C₁₈H₂₀AuF₆N₂P **mp:** 206-207 °C

Analisi elementare (%): (teorico) C, 35.65; H, 3.32; N, 4.62

Analisi elementare (%): (trovato) C, 35.71; H, 3.31; N, 4.55

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 120 Ω⁻¹cm²mol⁻¹

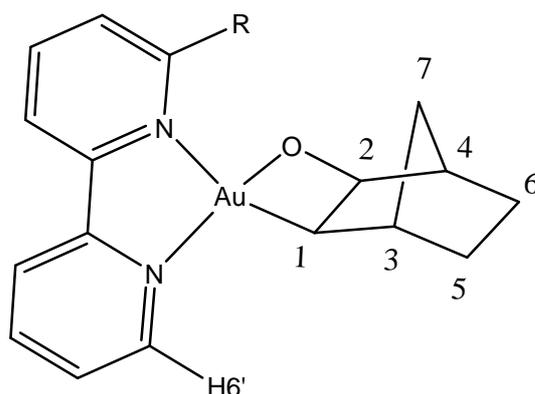
IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1597 s, 1575 m, 1561 m, 1125 m, 1027 m, 1011 m, 839 vs (br), 780 s, 741 m.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 0.81 (dt, *J* = 9.7, 1.5 Hz, 1H; CHH-7), 1.21 (2d overlapped, 3H; CHH-5,6 + CHH-7), 1.78 (dm, 2H; CHH-5,6), 3.04 (s, 3H; Me), 3.22 (s, 2H; CH-1,4), 4.22 (s, 2H; CH=CH), 7.75-8.45 (m, 6H, ArH), 8.86 (dd, *J* = 5.2, 1.7 Hz, 1H; H6' bipy); ([D₆]acetone, 293 K): δ = 0.77 (dt, *J* = 9.8 Hz, 1H; CHH-7), 1.18 (dm, *J* = 7.8, 2.4 Hz, 2H; CHH-5,6), 1.30 (dt, *J* = 9.5 Hz, 1H; CHH-7), 1.74 (dm, *J* = 7.4 Hz, 2H; CHH-5,6), 3.11 (s, 3H; Me), 3.25 (s, 2H; CH-1,4), 4.36 (s, 2H; CH=CH), 7.95-8.79 (m, 6H; ArH), 9.12 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H; H6' bipy).

¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 25.4 (CH₂-CH₂), 28.41 (Me), 42.8 (CH-1,4), 43.6 (CH₂-7), 83.3 (CH=CH), 121.3, 124.2, 128.0, 128.3, 141.9, 142.0, and 151.7 (ArCH), 152.1, 153.0, and 160.1 (ArC)

Spettro di Massa (FAB⁺) *m/z*: 461 (100 %) [M⁺], 367 (68 %) [M - nb].

7d-(PF₆):**Formula:** C₂₂H₂₈AuF₆N²P **mp:** 142-143 °C**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 39.89; H, 4.26; N, 4.23**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 39.71; H, 4.16; N, 4.21 Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 124 Ω⁻¹cm²mol⁻¹**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1597 vs, 1573 s, 1307 s, 1227 s, 1167 m, 1128 m, 1025 s, 1009 s, 838 vs (br), 789 s, 765 s, 741 m, 723 m, 654 m, 639 m.**¹H NMR** (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 0.81 (d, J = 9.7 Hz, 1H; CHH-7 anti), 1.09 (s, 9H; CH₂CMe₃), 1.18-1.23 (m, 3H; CHH-5,6 + CHH-7), 1.79 (d, J = 9.0 Hz, 2H; CHH-5,6), 3.26 (s, 2H; CH-1,4), 3.38 (s, 2H, CH₂CMe₃), 4.23 (s, 2H; CH=CH), 7.73-8.47 (m, 6H, ArH), 8.86 (d, J = 4.8 Hz, 1H; H6' bipy).**¹³C{¹H} NMR** (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 25.2 (CH₂-CH₂), 29.7 (CH₂CMe₃), 33.2 (CH₂CMe₃), 42.7 (CH-1,4), 43.4 (CH₂-7), 55.9 (CH₂CMe₃), 84.1 (CH=CH), 122.0, 124.2, 127.9, 129.1, 141.0, 141.9, and 151.4 (ArCH), 152.1, 153.5, and 161.5 (ArC).**Spettro di Massa** (FAB⁺) m/z: 553 (12 %) [M + O], 517 (100 %) [M⁺], 423 (42 %) [M - nb], 227 (15 %) (bipy^{nP}H).**7e-(PF₆):****Formula:** C₂₅H₂₆AuF₆N₂P **mp:** 114-115 °C**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 43.12; H, 3.76; N, 4.02**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 42.91; H, 3.78; N, 4.09 Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 120 Ω⁻¹cm²mol⁻¹**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1600 s, 1574 m, 1167 m, 1126 m, 1026 m, 1005 m, 842 vs (br), 778 s, 739 m, 722 m.**¹H NMR** (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 0.56 (d, J = 9.7 Hz, 1H; CHH-7), 0.85-0.91 (m, 3H; CHH-5,6 + CHH-7), 1.52 (d, J = 9.1 Hz, 2H; CHH-5,6), 2.07 (s, 6H; Me), 2.66 (s, 2H; CH-1,4), 3.46 (s, 2H; CH=CH), 7.31-8.55 (m, 9H; ArH), 8.80 (dd, J = 5.2, Hz, 1.7 1H; H6' bipy).**Spettro di Massa** (FAB⁺) m/z: 567 (5 %) [M + O], 551 (100 %) [M⁺], 457 (30 %) [M - nb], 259 (15 %) (bipy^{oxyl}H).

**12a-(PF₆):****Formula:** C₁₈H₂₀AuF₆N₂OP**mp:** 129-130 °C**Analisi elementare (%): (teorico)** C, 34.74; H, 3.24; N, 4.50**Analisi elementare (%): (trovato)** C, 34.19; H, 3.15; N, 4.46 Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 125 Ω⁻¹cm²mol⁻¹**IR** (v/cm⁻¹, nujol mull): 1602 m, 1568 m, 1162 m, 1136 m, 1018 m, 998 m, 839 vs, 779 s, 723 s

¹H NMR ([D₆]acetone, 293 K): δ = 1.04 (pseudo t, J = 8.5, 1.9 Hz, 1H; CHH-5), 1.33 (d, J = 10.2 Hz, 1H; CHH-7), 1.44 (pseudo t, J = 8.5 Hz, 1H; CHH-6), 1.58 (m, 2H; CHH-5,6), 1.96 (dd, J = 5.5, 1.9 Hz, 1H; CH-1), 2.16 (d, J = 1.9 Hz, 1H; CH-3), 2.49 (d, J = 10.2 Hz, 1H; CHH-7), 2.74 (s, 1H; CH-4), 2.82 (s, 3H; Me), 5.88 (d, J = 5.5 Hz, 1H; CH-2), 7.90-8.87 (m, 6H; ArH), 9.09 (d, J = 4.3 Hz, 1H; H6' bipy).

¹³C{¹H} NMR ([D₆]acetone, 293 K): δ = 15.5 (CH-1), 21.1 (Me), 23.0 (CH2-5), 35.4 (CH2-7), 39.4 (CH-3), 44.4 (CH-4), 92.1 (CH-2), 122.4, 126.0, 129.9, 131.0, 142.8, 144.2, and 149.7 (ArCH), 152.3, 155.6, and 163.4 (ArC).

Spettro di Massa (FAB⁺) m/z: 477 (100 %) [M⁺], 461 (15 %) [M⁺ 3a], 367 (100 %) (M - nbO), 171 (80 %) (bipy^{Me}H), 107 (25 %) (nbO - H).

12a-(BPh₄):

Formula: C₄₂H₄₀AuBN₂O **mp:** 86-87 °C

Analisi elementare (%): (teorico) C, 63.33; H, 5.06; N, 3.52

Analisi elementare (%): (trovato) C, 62.99; H, 4.91; N, 3.46

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 128 Ω⁻¹cm²mol⁻¹

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1603 m, 1577 m, 1168 w, 1130 m, 1001 m, 772 s, 733 vs, 706 vs, 611 vs.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 1.09 (pseudo t, br, 1H; CHH-5), 1.40 (d, br, J = 10.3 Hz, 1H; CHH-7), 1.44 (m, br, 1H; CHH-6), 1.58 (dd, J = 5.5, 2.2 Hz, 1H; CH-1), 1.65 (m, 2H; CHH-5,6), 2.24 (s, br, 1H; CH-3)(d, br, J = 9.9 Hz, 1H; CHH-7), 2.54 (s, br, 1H; CH-4), 2.81 (s, 3H; Me), 5.89 (d, J = 5.5 HCH-2), 6.86 (t, J = 7.3 Hz, 4H; H-*para* BPh₄), 7.01 (t, J = 7.3 Hz, 8H; H-*meta* BPh₄), 7.33-7.3br, 8H; H-*ortho* BPh₄), 7.42-7.92 (m, 6H; ArH bipy^{Me}), 8.31 (d, J = 4.8 Hz, 1H; H6' bipy^{Me}).

Dati analitici e spettroscopici dei composti organici 1-6

Prodotti organici della reazione in MeCN, [**1a**-(PF₆)] 3.75.10⁻³ M:

¹H NMR (CDCl₃; 293 K): δ = 9.64 (d, J = 2.0 Hz, 2H; CHO **7**), 9.63 (d, J = 2.4 Hz, 1H; CHO **8** or **9**), 9.62 (d, J = 2.4 Hz, 1H; CHO **9** or **8**), 5.1-4.9 (broad m; **8** + **9**), 4.07 (broad s), 3.88 (m), 3.62 (m), 3.07 (s; 2H, CH-2,3 **6**), 2.87 and 2.78 (tt, J = 6.8, 2.0 Hz and broad tt, 2H; CH-1,3 **7**), 2.44 (s, 2H, CH-1,4 **6**), 2.26 (dt, J = 13.6, 6.8 Hz; **7**), 2.10-1.94 (m; **7**), 2.01 (s), 1.91 (m, **7**), 1.48 (dm, J = 9.5 Hz, 2H; CHH-5,6 **6**), 1.40 (m), 1.34 (dt, J = 5.6, 2.2 Hz, 1H; CHH-7 **6**), 1.30-1.18 (m; CHH-5,6 **6** + **8** or **9**), 0.70 (dm, J = 9.7 Hz, 1H; CHH-7 **6**).

7 = ciclopentano-1,3-dicarbaldeide;

8, **9** = 3-metilen-ciclopentano carbaldeide, 3-metil-2-ciclopentano carbaldeide;

7/(**8** + **9**) = 2; **7** - **6**.

Analisi GC-MS (apparato A):

RT = 4.89 (Rel. Ab. 100 %), M⁺ = 110, 2,3-epossinorbornene, **6**;

RT = 9.35 (85 %), M⁺ = 126, ciclopentano-1,3-dicarbaldeide, **7**;

RT = 10.31 (17 %), M⁺ = 110, **8** o **9**; 11.35 (10 %), M⁺ = 110, **9** o **8**.

[**1a**-(PF₆)] 7.5.10⁻³ M: stesse specie; **7**/(**8** + **9**) = 1.33; **7** ~ **6**.

Reazione in MeCN-H₂O (3 %); [**1a**-(PF₆)] 3.75.10⁻³ M:

Stesse specie con differenti rapporti di integrazione; **7** = (**8** + **9**); **6** = 2(**7**)

MeCN-H₂O (6 %); [**1a**-(PF₆)] 7.5.10⁻³ M:

7/(**8** + **9**) = 0.5; **6** ~ 2(**7**)

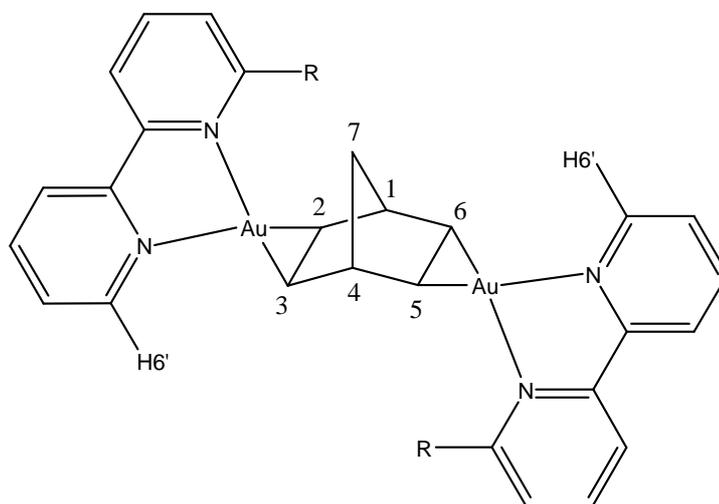
Quando si usano grandi quantità di H₂O (12 %), in soluzioni diluite, si ottengono i 2,3-norbornadioli **10** e **11**:

¹H NMR (CDCl₃, 273 K): δ = 4.34 (broad s, **11**), 4.05 (d, J = 1.7 Hz; **10**), 3.88 (broad t, J = 4.6 Hz; **10**), 3.75 (dd, J = 8.5, 3.4 Hz, **11**), 2.19 (s), 2.11 (d, J = 4.2 Hz), 1.89 (d, J = 4.4 Hz), 1.70 (dd, J = 14.0, 8.0 Hz, **10**), 1.55 (m, **11**), 1.0 (m, **10**); **10**/**11** = 6/1.

Analisi LC-MS: [M + H]⁺ = 129 (RT = 10.27 min).

Sintesi di $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R}'})_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-nbd})]^{++}$, $\{\mathbf{9a}(\text{PF}_6)_2, \mathbf{9b}(\text{PF}_6)_2 \text{ e } \mathbf{9d}(\text{PF}_6)_2\}$.

La reazione tra $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R}'})_2(\mu\text{-O})_2][\text{PF}_6]_2$, **1**, $\{\text{R} = \text{Me } \mathbf{1a}(\text{PF}_6)_2, \text{Et } \mathbf{1b}(\text{PF}_6)_2, \text{nP } \mathbf{1d}(\text{PF}_6)_2\}$ con il 2,5-norbornadiene, (nbd). Ad una soluzione di **1** (0.3 mmol) in aceto nitrile (40 mL) si aggiunge il nbd (0.65 mL, 6.0 mmol) e acqua (5 mL). La soluzione risultante, di color giallo, viene lasciata sotto agitazione per 7 giorni ed in seguito filtrata su Celite. La soluzione viene evaporata a secchezza e sul residuo vengono effettuate delle estrazioni con etere etilico (3 x 15 mL) ed in seguito con diclorometano (3 x 15 mL). I tagli solubili in diclorometano vengono riuniti e portati a piccolo volume. Aggiungendo etere dietilico si ha la formazione di un precipitato bianco di $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R}})_2(\mu\text{-}\eta^2,\eta^2\text{-nbd})][\text{PF}_6]_2$, (**9a**-(PF₆)₂ 15 %, **9b**-(PF₆)₂ 10 %, **9d**-(PF₆)₂ 41 %). I tagli solubili in dietilere vengono riuniti ed evaporati a secchezza sono costituiti da bipy^R e prodotti organici ossigenati. Prodotti di partenza, **1a**, **1b** e **1d**, vengono recuperati come residuo dopo le estrazioni in diclorometano (**1a**-(PF₆)₂, 64 %; **1b**-(PF₆)₂, 71 %; **1d**-(PF₆)₂, 30 %).



9a-(PF₆)₂:

Formula: C₂₉H₂₈Au₂F₁₂N₄P₂ **mp:** 130 °C (decomp.)

Analisi elementare (%): (teorico) C, 31.19; H, 2.53; N, 5.02 %.

Analisi elementare (%): (trovato) C, 31.08; H, 2.54; N, 5.14 %.

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 170 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1590 s, 1565 m, 1030 m, 850 vs (br), 785 s, 735 m.

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 1.38 (s, 2H; CH₂-7), 2.99 (s, 6H; Me), 4.03 (s, 2H; CH-1,4), 4.59 (s, 4H; CH=CH), 7.80-8.49 (m, 12H; ArH), 8.91 (d, J = 4.5 Hz, 2H; H-6' bipy).

¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 28.63 (Me), 49.57 (CH-1,4), 55.58 (CH₂-7), 85.24 (CH=CH), 122.07, 125.02, 128.71, 128.97, 142.77, 142.81, and 152.75 (ArCH) 153.00, 153.84, and 161.01 (ArC).

Spettro di Massa (FAB+) m/z: 551 (50%) [Au(bipy^{Me})(nbd)₂], 457-461 [Au(bipy^{Me})(nbd)], 367 (100%) [Au(bipy^{Me})].

9b-(PF₆)₂:

Formula: C₃₃H₃₆Au₂F₁₂N₄P₂ **mp:** 141-142 °C

Analisi elementare (%): (teorico) C, 33.80; H, 3.09; N, 4.78 %.

Analisi elementare (%): (trovato) C, 33.45; H, 3.11; N, 4.65 %.

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 165 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1585 s, 1560 m, 1020 m, 840 vs (br), 780 s.

¹H NMR ([D₆]acetone, 293 K): δ = 1.52 (d, J = 6.8 Hz, 12H; CH₃), 1.55 (s, 2H; CH₂-7), 3.96 (sept, J = 6.8 Hz, 2H; CHMe₂), 4.84 (s, 4H; CH=CH), 8.03-8.90 (m, 12, ArH), 9.17 (d, J = 5.2 Hz, 2H, H-6' bipy). **Spettro di Massa** (FAB+) m/z: 487 (70%) [Au(bipy^{iP})(nbd)], 395 (50%) [Au(bipy^{iP})].

9d-(PF₆)₂:

Formula: C₃₇H₄₄Au₂F₁₂N₄P₂ **mp:** 147-148 °C

Analisi elementare (%): (teorico) C, 36.17; H, 3.61; N, 4.56 %.

Analisi elementare (%): (trovato) C, 35.98; H, 3.33; N, 4.48 %.

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 170 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1600 s, 1573 m, 1228 m, 1026 m, 842 vs (br)m, 740 m.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 1.18 (s, 18H; CH₃), 1.43 (s, 2H; CH₂-7), 3.36 (s, 4H; CH₂CMe₃), 4.16 (br, 2H; CH-1,4), 4.68 (br, 4H; CH=CH), 7.75-8.41 (m, 12H, ArH), 8.98 (d, J = 4.7 Hz, 2H; H6' bipy).

Sintesi di [Au(2,9-Me₂phen)(sty)](PF₆).

Ad una soluzione del [Au₂(2,9-Me₂phen)₂(μ-O)₂](PF₆)₂ (0.1131g, 0.1 mmol) in CH₃CN (50ml) si aggiungono acqua (3 mL) e stirene (0.1 mL, 0.9 mmol). La soluzione si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 17 giorni. In seguito la soluzione viene filtrata ed evaporata a secchezza. Dal residuo si fanno delle estrazioni con etere dietilico (3x15 ml) per separare la frazione organica, contenente prodotti organici di ossidazione la cui specie principale è la fenilacetaldeide. L'addotto olefinico viene estratto con CH₂Cl₂ e precipitato con Et₂O per dare un solido giallo pallido.

Il residuo insolubile in CH₂Cl₂ risulta essere il prodotto di partenza.

Formula: C₂₂H₂₀AuF₆N₂P

mp: 140 °C **Resa:** 10 %

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 40.38; H = 3.08; N = 4.28

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 40.68; H = 2.51; N = 4.74

¹H NMR (CD₃COCD₃, 293 K): δ = 3.03 (s, 6H, CH₃); 4.20 (dd, J_{ba} = 1.80 Hz; J_{bc} = 13.35 Hz, 1H, H_b etilene); 4.30 (dd, J_{ab} = 1.80 Hz; J_{ac} = 9.00 Hz, 1H, H_a etilene); 5.42 (dd, J_{ca} = 9.00 Hz; J_{cb} = 13.35 Hz, 1H, H_c etilene); 7.35-7.52 (m, 5H, Ar sty); 7.97 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H₃, H₈ aromatici phen); 8.06 (s, 2H, H₅, H₆ aromatici phen); 8.61 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H₄, H₇ aromatici phen).

Sintesi di [Au(2,9-Me₂phen)(van)](PF₆).

Ad una soluzione del [Au₂(2,9-Me₂phen)₂(μ-O)₂](PF₆)₂ (0.1131g, 0.1 mmol) in CH₃CN (50ml) si aggiungono acqua (3 mL) e vinilanisolo (0.13 mL, 1.0 mmol). La soluzione si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 7 giorni. In seguito la soluzione viene filtrata ed evaporata a secchezza. Dal residuo si fanno delle estrazioni con etere dietilico (3x15 ml) per separare la frazione organica, contenente prodotti organici di ossidazione. L'addotto olefinico viene estratto con CH₂Cl₂ e precipitato con Et₂O per dare un solido giallo pallido.

Il residuo insolubile in CH₂Cl₂ risulta essere il prodotto di partenza.

Formula: C₂₃H₂₂AuF₆N₂OP

mp: 212 °C **Resa:** 49 %

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 40.37; H = 3.24; N = 4.09

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 40.87; H = 2.33; N = 3.56

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 2.95 (s, 6H, Me-phen); 3.79 (s, 3H, OMe); 4.18 (d, J = 12.0 Hz, 2H, CH etilenici van); 5.47 (m, 1H, CH etilenico van); 6.92 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH Ar-van); 7.49 (d, J = 9.0 Hz, 2H, CH Ar-van); 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₃, H₈ Ar-phen); 8.01 (s, 2H, H₅, H₆ Ar-phen); 8.59 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H₄, H₇ Ar-phen).

Reazione di [Au₂(2,9-Me₂phen)₂(μ-O)₂](PF₆)₂ con nb.

Si solubilizza [Au₂(2,9-Me₂phen)₂(μ-O)₂](PF₆)₂ (0.4527 g, 0.4 mmol) in CH₃CN (100 mL), si aggiunge H₂O (2.5 mL) e il nb (1.2371 g, 13.1 mmol); si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente per 15 giorni. Trascorso il periodo si filtra e si evapora il solvente sino a secchezza. Si effettuano delle estrazioni con etere etilico (3x15 mL), per separare la frazione organica, e in seguito con CH₂Cl₂, si precipita con Et₂O dopo aver portato a piccolo volume. Il prodotto ottenuto è un solido giallo pallido costituito da una miscela del complesso olefinico con l'ossometallaciclo in rapporto 1.3:1 (criterio NMR).

Separazione [Au(2,9-Me₂phen)(nb)](PF₆) da [Au(2,9-Me₂phen)(Onb)](PF₆).

Addizionando del MeOH freddo, (15 mL), ad una soluzione metilenica, (15 mL), concentrata della mistura di [Au(2,9-Me₂phen)(nb)]⁺ e [Au(2,9-Me₂phen)(Onb)]⁺, (1.3:1), per raffreddamento a -20 °C si ha la precipitazione del complesso olefinico. Quest'ultimo viene recuperato tramite filtrazione sotto vuoto e lavato con etere etilico. Le acque madri vengono portate a piccolo volume e precipitate con etere etilico a dare un solido bianco costituito dai due prodotti. Ripetendo l'operazione diverse volte si riesce a recuperare gran parte del complesso olefinico, ottenendo una miscela arricchita del metallaoossetano.

**Caratterizzazione ¹H NMR di [Au(2,9-Me₂phen)(nb)](PF₆)
e [Au(2,9-Me₂phen)(Onb)](PF₆).**

[Au(2,9-Me₂phen)(nb)](PF₆)

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 3.27 (s, 6H, Me); 4.29 (s, 2H, C₁-H, C₂-H); 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H₃, H₈); 8.07 (s, 2H, H₅, H₆); 8.63 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H₄, H₇).

[Au(2,9-Me₂phen)(Onb)](PF₆)

¹H NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 3.12 (s, 3H, Me); 3.25 (s, 3H, Me); 5.92 (d, J = 5.7 Hz, 1H, OC-H); 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₃ o H₈); 8.02 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₈ o H₃); 8.13 (s, 1H, H₅ o H₆); 8.13 (s, 1H, H₆ o H₅); 8.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₄ o H₇); 8.77 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H₇ o H₄).

Derivati di Pd(II) e Pt(II)

Sintesi dell'addotto (Me₂bpy₂)PdCl₂

Si solubilizza il Me₂bpy₂ (1.0 mmol, 0.186 g) e il (PhCN)₂PdCl₂ (1.0 mmol, 0.280 g) in diclorometano. Si forma una sospensione arancio che viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente. Trascorse 72 ore il tutto viene portato a secchezza ottenendo un residuo, che viene levato con etere etilico. Il solito viene ricristallizzato da diclorometano ed etere etilico a dare il campione analitico di color giallo arancio.

Formula: C₁₀H₁₀Cl₂N₄Pd **mp:** superiore a 300 °C **Resa** = 51 %

Analisi elementare (%): (teorico) C = 33.04; H = 2.77; N = 15.41

Analisi elementare (%): (trovato) C = 33.61; H = 2.82; N = 15.40

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1593, 1548, 1459, 1394, 1376, 1306, 1168, 1117, 1029, 847, 750, 727, 593, 536, 512, 401, 364, 342, 267

¹H NMR (CD₃CN, 293 K) δ = 2.73 (s, 6H, Me); 7.66 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{5,5'}); 9.25 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{6,6'})

¹H NMR (CD₃COCD₃) δ = 2.84 (s, 6H, Me); 7.88 (d, J = 5.9 Hz, 2H, H^{5,5'}); 9.31 (d, J = 5.9 Hz, 2H, H^{6,6'})

Sintesi dell'addotto (Me₂bpym)PtCl₂

Si solubilizza il Me₂bpym (1.0 mmol, 0.186 g) e il (DMSO)₂PdCl₂ (1.0 mmol, 0.422 g) in diclorometano. La miscela assume una colorazione ambrata, si lascia sotto agitazione a temperatura ambiente. Trascorse cinque giorni la soluzione viene filtrata, portata a piccolo volume e precipitata per addizione di etere etilico ottenendo un grezzo. Si ricristallizza da diclorometano ed etere etilico ottenendo il campione analitico

Formula: C₁₀H₁₀Cl₂N₄Pt**mp:** 290 °C**Resa** = 26 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C = 26.56; H = 2.23; N = 12.39

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 26.52; H = 2.30; N = 11.33

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1594, 1461, 1399, 1376, 1306, 1153, 1034, 843, 746, 722, 533, 433, 372, 337, 261**¹H NMR** (CD₃CN, 293 K) δ = 2.67 (s, 6H, Me); 7.68 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{5,5'}); 9.56 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{6,6'})**¹H NMR** (CD₃COCD₃) δ = 2.84 (s, 6H, Me); 7.90 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{5,5'}); 9.66 (d, J = 6.0 Hz, 2H, H^{6,6'})

Reazione di 6,6'-MeO₂bipy con Pd(PhCN)₂Cl₂

Si solubilizzano il *trans*-Pd(PhCN)₂Cl₂ (1.0 mmol, 0.380 g) e il 6,6'-MeO₂bipy (1.1 mmol, 0.238 g) in CH₂Cl₂ (30 mL) si forma immediatamente una sospensione marron chiaro. Si lascia sotto agitazione per quattro giorni. Trascorso questo periodo si filtra, recuperando un grezzo. Si ricristallizza da CH₃NO₂/Et₂O a caldo ottenendo il campione analitico come solido cristallino arancione.

Formula: C₁₂H₁₂Cl₂N₂O₂Pd;[Pd(6,6'-MeO₂bipy)Cl₂]**mp:** 165 °C **Resa** = 80 %**Analisi elementare (%): (teorico)** C = 36.62; H = 3.07; N = 7.12**Analisi elementare (%): (teorico + ½ CH₃NO₂)** C = 35.40; H = 3.21; N = 8.62**Analisi elementare (%): (trovato)** C = 33.45; H = 2.62; N = 7.56**IR** (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1602, 1571, 1312, 1147, 1029, 786, 722**¹H NMR** (CD₃CN, 293 K) δ = 4,01 (s, 6H, Me); 6,81 (dd, J = 0,67; 8,19 Hz, 2H, H^{3,3'}); 7,78 (t, J = 8,19 Hz, 2H, H^{4,4'}); 8,03 (dd, J = 0,67; 7,39 Hz, 2H, H^{5,5'})

Reazione di 6,6'-MeO₂bipy con Pd(OAc)₂

Si solubilizzano il Pd(OAc)₂ (1.0 mmol, 0.225 g) e il 6,6'-MeO₂bipy (1.0 mmol, 0.216 g) in CH₃COOH (20 mL). Si lascia il tutto sotto agitazione per sette giorni, trascorso questo periodo la soluzione si è inscurita. Si aggiunge acqua ed in seguito si effettuano delle estrazioni con CH₂Cl₂. Le frazioni organiche vengono trattate con K₂CO₃ ed in seguito disidratate con Na₂SO₄. Si porta a piccolo volume e si precipita con esano. Si recuperano 0.112 g del [Pd(6,6'-MeO₂bipy)(OAc)], che viene trattato con LiCl in acetone. La sospensione gialla, viene filtrata, lavata con H₂O, EtOH ed Et₂O. Si ricristallizza da acetone ed etere etilico a dare il campione analitico come solido giallo.

Formula: C₁₂H₁₁ClN₂O₂Pd;[Pd(bipy^{OMe,OMe}-H)Cl]**mp:** 244 °C **Resa** = 21 %**Analisi elementare (%): (teorico)**

C = 40.36; H = 3.10; N = 7.84

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 40.23; H = 2.96; N = 7.80

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1599, 1568, 1376, 1276, 1142, 1058, 785, 320**¹H NMR** (CD₃CN, 293 K) δ = 3.93 (s, 3H, Me); 6.07 (s, 2H, CH₂); 6.99 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H⁵), 7.14 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H^{5'}); 7.65 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H^{3'}); 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H³); 7.91 (t, J = 8.1 Hz, 1H, H^{4'}); 8.07 (t, J = 8.1 Hz, 1H, H⁴)

Reazione di 6,6'-MeO₂bipy con (DMSO)₂PtCl₂ in EtOH

Si solubilizza il 6,6'-MeO₂bipy (0.32 mmol, 0.070 g) in EtOH (30 mL), in seguito si aggiunge *cis*-(DMSO)₂PtCl₂ (0.32 mmol, 0.135 g). Si lascia il tutto a riflusso in EtOH per 24 ore. Trascorso questo periodo si nota la presenza di una sospensione giallo verde. Questa viene filtrata, lavata con etanolo ed etere etilico.

Il composto risulta essere costituito da due specie in rapporto 1.5/1 (calcolati dagli spettri ¹H NMR). Entrambe le specie risultano poco solubili, parzialmente solo in MeCN. Una delle due specie risulterebbe essere una specie "roll-over" con ponti cloruro. Pertanto si è pensato di effettuare la separazione aprendo il ponte ed ottenere, per reazione della specie roll-over con CO o PPh₃, un nuovo composto avente diversa solubilità.

Separazione dei due prodotti ottenuti dalla reazione tra il 6,6'-MeO₂bipy con cis-(DMSO)₂PtCl₂

Reazione con PPh₃

Effettuando una sospensione dei due prodotti (0.151 g; il 46.5 % di questo è il peso della specie roll-over, calcolato tramite criterio NMR) ottenuti tra il 6,6'-MeO₂bipy con cis-(DMSO)₂PtCl₂, in CH₂Cl₂ per trattamento con PPh₃ (0.078 mmol, 0.020 g) si nota un cambiamento della soluzione che passa al giallo. Dopo alcuni minuti si filtra la sospensione (taglio A) e si recupera la soluzione metilenica. Quest'ultima viene portata a piccolo volume e, per addizione di etere etilico, si ha la precipitazione di un solido giallino (taglio B).

Dal confronto dello spettro iniziale con quello del prodotto isolato, taglio A, i segnali risultano essere invariati. Il composto A risulta essere di conseguenza uno dei due prodotti.

Reazione con CO

Effettuando una sospensione dei due prodotti (0.805 g), ottenuti tra il 6,6'-MeO₂bipy con cis-(DMSO)₂PtCl₂, in CH₂Cl₂ (35 mL) per trattamento con CO, gorgogliato nella soluzione per 4 ore, si nota un cambiamento della soluzione che passa al giallo. Dopo alcuni minuti si filtra la sospensione (taglio A¹) e si recupera la soluzione metilenica. Quest'ultima viene portata a piccolo volume e, per addizione di etere etilico, si ha la precipitazione di un solido giallino (taglio B¹).

Dal confronto dello spettro iniziale con quello del prodotto isolato, taglio A¹, i segnali risultano essere invariati. Il composto A¹ risulta essere lo stesso del taglio A (uno dei due prodotti da separare).

Taglio “A” dalla reazione tra il 6,6'-MeO₂bipy con cis-(DMSO)₂PtCl₂

Formula proposta: C₂₄H₂₈Cl₆N₄O₂Pt₃S₂;

[Pt₃(6,6'-MeO₂bipy)₂(DMSO)₂Cl₆]

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 22.76; H = 2.23; N = 4.42

Analisi elementare (%): (trovato)

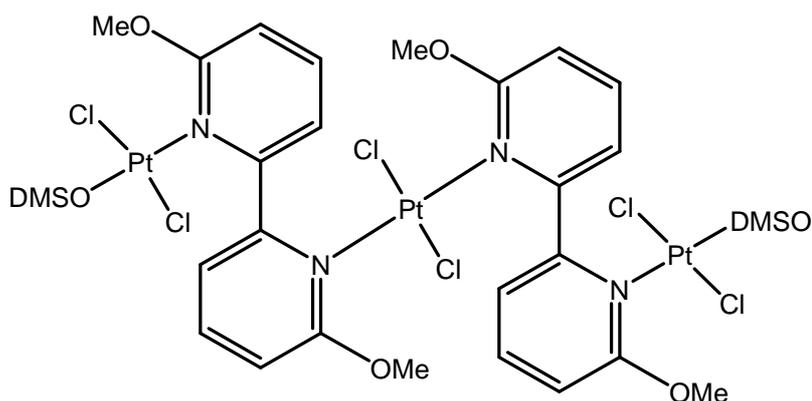
C = 23.33; H = 1.97; N = 4.28

Λ_M (5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, Me₂CO): 10 Ω⁻¹cm²mol⁻¹.

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1607, 1573, 1376, 1277, 1144, 1038, 1008, 841, 797, 444, 338, 306

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 3.28 (s, ³J_{Pt-H} = 22.0 Hz, 6H, DMSO); 3.81 (s, 6H, Me), 7.15 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H⁵ e H^{5'}); 7.9 (d, J = 7.7 Hz, 2H, H³ e H^{3'}); 8.28 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H⁴ o H^{4'}); 8.31 (d, J = 8.2 Hz, 1H, H⁴ o H^{4'})

Dai dati ottenuti ipotizziamo che il composto sia l'addotto trinucleare riportato di seguito:



Taglio “B” dalla reazione tra il 6,6’-MeO₂bipy con *cis*-(DMSO)₂PtCl

Formula: C₃₀H₂₆ClN₂O₂PPt;

[Pt(6,6’-MeO₂bipy-H)(PPh₃)Cl]

Analisi elementare (%): (teorico)

C = 50.89; H = 3.70; N = 3.96

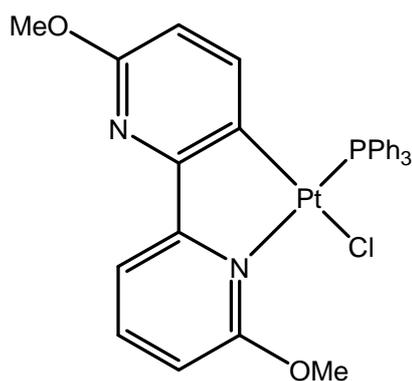
Analisi elementare (%): (trovato)

C = 50.02; H = 3.47; N = 3.83

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1616, 1566, 1377, 1303, 1266, 1254, 1131, 1030, 337

¹H NMR (CDCl₃, 293 K): δ = 3.88 (s, 3H, Me); 3.99 (s, 3H, Me); 5.87 (d, J = 8.59 Hz, 1H, H_{Ar}); 6.72 (dd, J = 3.22; 8.59 Hz, 1H, H_{Ar}); 6.79 (td, J = 1.88; 4.90 Hz, 1H, H_{Ar}); 7.22-7.92 (17H, aromatici)

³¹P NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 22.79 (t, J_{Pt-P} = 4557.87 Hz.);



Taglio “B¹” dalla reazione tra il 6,6'-MeO₂bipy con *cis*-(DMSO)₂PtCl₂

Formula: C₁₃H₁₁ClN₂O₃Pt;

[Pt(6,6'-MeO₂bipy -H)(CO)Cl]

mp: 184 °C

Analisi elementare (%): (teorico)

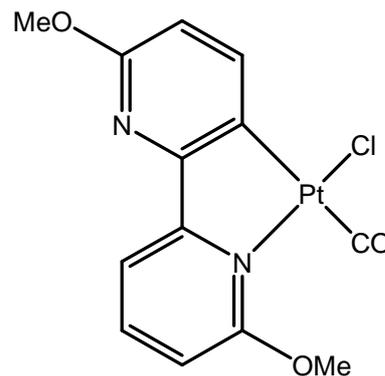
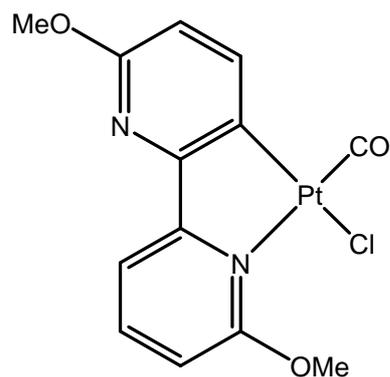
C = 32.96; H = 2.34; N = 5.91

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 33.89; H = 1.90; N = 6.17

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 2098, 1617, 1569, 1378, 1310, 1267, 1140, 1026, 936, 802, 757, 341, 289

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 3.94 (s, 3H, Me); 4.0 (s, 3H, Me); 6.55 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H⁵); 7.0 (dd, J = 1.2, 8.5 Hz, 1H, H^{5'}); 7.65 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H⁴); 7.77 (dd, J = 1.2, 7.5 Hz, 1H, H^{3'}); 8.07 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H³)



Reazione con un eccesso di PPh₃

Effettuando una sospensione dei due prodotti (0.160 g) ottenuti tra il bipy^{OMe,OMe} con cis-(DMSO)₂PtCl₂, in CH₂Cl₂ per trattamento con PPh₃ (0.10 mmol, 0.026 g) si nota un cambiamento della soluzione che passa dal giallo all'incolore. Dopo alcuni minuti si filtra la sospensione (taglio A) e si recupera la soluzione metilenica. Quest'ultima viene portata a piccolo volume e, per addizione di etere etilico ed esano, si ha la precipitazione di un solito bianco (taglio B²).

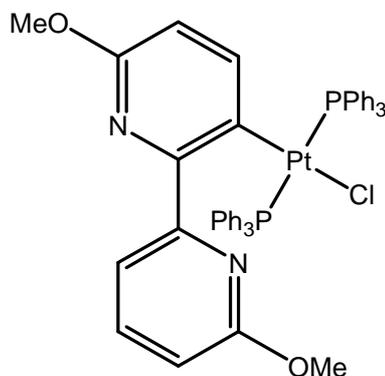
Dal confronto dello spettro iniziale con quello del prodotto isolato A, anche con un eccesso di PPh₃, il taglio risulta essere uno dei due prototti.

Taglio “B²” dalla reazione tra il 6,6'-MeO₂bipy con cis-(DMSO)₂PtCl₂**Formula:** C₄₈H₄₁ClN₂O₂P₂Pt;[Pt(6,6'-MeO₂bipy-H)(PPh₃)₂Cl]**mp:** 207 °C**Analisi elementare (%): (teorico)**

C = 59.41; H = 4.26; N = 2.89

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 58.92; H = 3.89; N = 2.74

IR (ν/cm⁻¹, nujol mull): 1562, 1376, 1284, 1248, 1097, 1024, 817, 744, 695, 521**¹H NMR** (CD₃CN, 293 K): δ = 3.17 (s, 3H, Me); 3.82 (s, 3H, Me); 5.87 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}); 6.72 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_{Ar}); 7.05-7.70 (33H, aromatici)**³¹P NMR** (CD₃CN, 293 K): δ = 19.71 (t, J_{Pt-P} = 3241.0 Hz.);

Reazione di 6,6'-MeO₂bipy con (DMSO)₂PtCl₂ in CH₂Cl₂

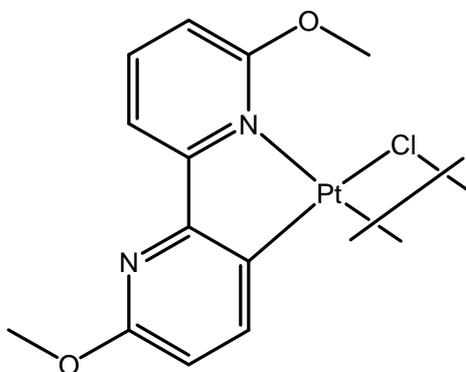
Si solubilizza il 6,6'-MeO₂bipy (0.61 mmol, 0.131 g) in CH₂Cl₂, in seguito si aggiunge *cis*-(DMSO)₂PtCl₂ (0.61 mmol, 0.209 g) e si aggiunge altro CH₂Cl₂ per portare il tutto in soluzione. Si riscalda il tutto per 48 ore, ed in seguito si porta a secchezza. Si effettuano sul residuo delle estrazioni con CH₂Cl₂ e acetone. Sul taglio solubile in diclorometano si recupera il prodotto di partenza, *cis*-(DMSO)₂PtCl₂. Mentre su quello in acetone, una volta portato a piccolo volume e precipitato per aggiunta di etere etilico ed esano, precipita un solido giallino della specie "roll-over".

Formula: C₂₄H₂₂Cl₂N₄O₄Pt₂;

[Pt(6,6'-MeO₂bipy-H)Cl]₂

IR (v/cm⁻¹, nujol mull): 1614, 1568, 1408, 1306, 1266, 1131, 1031, 938, 814, 790, 749

¹H NMR (CD₃CN, 293 K): δ = 3.91 (s, 3H, Me); 4.01 (s, 3H, Me); 6.55 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H⁴ H⁵); 6.90 (dd, J = 1.21; 8.5 Hz, 1H, H); 7.67 (dd, J = 1.21; 7.5 Hz, 1H, H); 8.00 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H⁴); 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H⁴ H⁵)



Reazione di 6,6'-MeO₂bipy con (DMSO)₂PtCl₂ in toluene a caldo

Si solubilizza il 6,6'-MeO₂bipy (1.2 mmol, 0.259 g) in Toluene (35 mL), in seguito si aggiunge *cis*-(DMSO)₂PtCl₂ (0.32 mmol, 0.135 g). Si lascia il tutto a riflusso per 48 ore. Si filtra la sospensione e si lava con H₂O, EtOH ed Et₂O. Sul solido si effettuano delle estrazioni con CHCl₃, la soluzione si porta a piccolo volume e si precipita con esano ed etere etilico a dare il campione analitico di color giallino.

Formula: C₁₂H₁₁ClN₂O₂Pt;

[Pt(6,6'-MeO₂bipy-H)Cl]

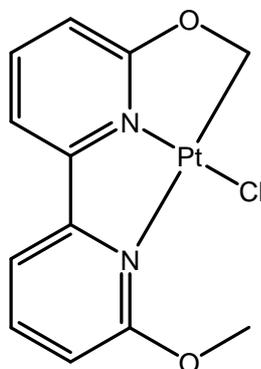
Analisi elementare (%): (teorico)

C = 32.33; H = 2.49; N = 6.28

Analisi elementare (%): (trovato)

C = 32.45; H = 2.31; N = 6.24

¹H NMR (CD₃CN, 293 K) δ = 4.06 (s, 3H, Me); 6.47 (s, J_{Pt-H} = 61.1 Hz, 2H, CH₂); 7.20 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H⁵ o H^{5'}); 7.41 (d, J = 7.9 Hz, 1H, H⁵ o H^{5'}); 7.76 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H³ o H^{3'}); 7.91 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H³ o H^{3'}); 8.13 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H⁴ o H^{4'}); 8.28 (t, J = 7.6 Hz, 1H, H⁴ o H^{4'})



TABELLE

Dati cristallografici di: [Au(bipy^{oXyl})(sty)]⁺

Crystallographic data.

Compound	3e ·CH ₂ Cl ₂
Formula	C ₂₇ H ₂₆ AuCl ₂ F ₆ N ₂ P
M	791.36
Colour	colourless
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
<i>a</i> /Å	15.011(1)
<i>b</i> /Å	13.445(1)
<i>c</i> /Å	14.603(1)
β/°	108.48(1)
<i>U</i> /Å ³	2795.3(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1536
<i>D</i> _o /g cm ⁻³	1.880
<i>T</i> /K	150
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.34x0.43
μ (Mo-Kα) / cm ⁻¹	55.62
Min. and max. transmiss. factors	0.793-1.000
Scan mode	ω
Frame width / °	0.30
Time per frame / sec	15
No. of frames	2770
Detector-sample distance / cm	4.00
θ-range	3-27
Reciprocal space explored	full sphere
No. of reflections (total; independent)	42473, 6102
<i>R</i> _{int}	0.0293
Final <i>R</i> ₂ and <i>R</i> _{2w} indices ^a (<i>F</i> ² , all reflections)	0.032, 0.056
Conventional <i>R</i> _I index [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.019
Reflections with <i>I</i> >2σ(<i>I</i>)	5373
No. of variables	379
Goodness of fit ^b	0.984

$$^{(a)} R_2 = [\sum(|F_o^2 - kF_c^2|/\sum F_o^2)], R_{2w} = [\sum w/(F_o^2 - kF_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

$$^{(b)} [\sum w(F_o^2 - kF_c^2)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}, \text{ where } w = 4F_o^2 / \sigma(F_o^2)^2, \\ \sigma(F_o^2) = [\sigma^2(F_o^2) + (pF_o^2)^2]^{1/2}, N_o \text{ is the number of observations, } N_v \text{ the number of variables, and } p, \text{ the ignorance factor, } = 0.04.$$

Table 3. ^1H and ^{13}C NMR shifts δ (ppm) of the coordinated olefins^a in selected $[\text{Au}(\text{bipy}^{\text{R,R'}})(\text{olefin})](\text{PF}_6)$ and $[\text{Au}_2(\text{bipy}^{\text{R,R'}})_2(\mu\text{-diolefin})](\text{PF}_6)_2$ and coordination-induced upfield shifts $\Delta\delta = \delta_{\text{free}} - \delta_{\text{coord}}$ (ppm).^b

compd	Solvent	=CH ₂				=CH				=C	
		δH	$\Delta\delta(\text{H})$	δC	$\Delta\delta(\text{C})$	δH	$\Delta\delta(\text{H})$	δC	$\Delta\delta(\text{C})$	δC	$\Delta\delta(\text{C})$
2a	CD ₃ CN	3.81	1.6	61.7	55.7						
2d	CD ₂ Cl ₂	3.87	1.6								
2e	CD ₂ Cl ₂	3.09	2.3	61.6	55.2						
3a	CD ₂ Cl ₂	4.09, 4.16	1.2, 1.6			5.41	1.4				
3a	CD ₃ CN	4.06, 4.20	1.2, 1.6	54.7	59.8	5.44	1.3	80.9	56.9		
3d	CDCl ₃	4.03, 4.08	1.2, 1.7			5.43	1.3				
3d	CD ₂ Cl ₂	4.09, 4.15	1.2, 1.6			5.46	1.3				
3d	CD ₃ CN	4.06, 4.20	1.2, 1.6			5.44	1.3				
3d	(CD ₃) ₂ CO	4.25, 4.41	1.0, 1.4	55.6	57.8	5.71	1.1	82.8	54.4		
3e	CD ₂ Cl ₂	2.97 ^c	2.3, 2.8	^d		5.11	1.7	81.9	55.3		
3e	(CD ₃) ₂ CO	3.02 ^e	2.2, 2.8	53.6	59.8	5.29	1.5	81.6	55.6		
3f	CD ₂ Cl ₂	4.20, 4.10	1.1, 1.7			5.31	1.5				
4a	CD ₂ Cl ₂	4.01, 4.08	1.1, 1.6	53.3	58.3	5.43	1.3	83.0	53.5		
4a	(CD ₃) ₂ CO	4.16, 4.33	0.9, 1.3			5.66	1.0				
5a	CD ₂ Cl ₂	3.97, 4.23	1.2, 1.2	57.8	54.6					95.8	47.9
5e	CD ₂ Cl ₂	2.79, 3.00	2.3, 2.4								
5e	(CD ₃) ₂ CO	2.87, 3.03	2.2, 2.4	55.9	56.7					95.2	46.7
6a	CD ₂ Cl ₂					5.77	0.7	79.2	51.4		
7a	CD ₂ Cl ₂					4.22	1.8	83.3	52.3		
7a	(CD ₃) ₂ CO					4.36	1.6				
7d	CD ₂ Cl ₂					4.23	1.8	84.1	51.5		
7e	CD ₂ Cl ₂					3.48	2.5	83.9	51.7		
8a	CD ₂ Cl ₂					4.17, 4.38	1.6, 1.8	80.6, 84.9	51.7, 48.4		
						5.71 ^f	(-0.2)	131.3, 132.7 ^f	(1.4, 3.6)		
9a	CD ₃ CN					4.59	2.2	85.2	59.0		
9c	(CD ₃) ₂ CO					4.84	2.0				
9d	CD ₂ Cl ₂					4.68	2.1				
10a	CD ₃ CN					4.72	0.8				
10a	(CD ₃) ₂ CO					4.94	0.7				
10c	CD ₂ Cl ₂					4.79	0.6	80.5	48.4		
11a	CD ₂ Cl ₂					4.54, 4.60	1.4, 1.4	81.2, 82.6, 83.8	50 ^h		
						4.84, 5.02	0.7, 0.5	and 85.8 ^g			

^aSpectra recorded at 293 K and 300.0 (^1H) or 75.4 (^{13}C) MHz; for more data, see Experimental. ^bFor δH and δC of the free olefins, see Experimental.

^cCentre of a second order multiplet. ^dObscured by the solvent. ^eCentre of a doublet. ^fUncoordinated =CH_{2,3} of dcpd. ^gNot attributed. ^hAveraged value.

Table 4. Optimised Au-C ($d_{\text{Au-C}}$, Å) bond distance, C-C ($d_{\text{C-C}}$, Å) bond distance and variation with respect to free ethylene ($\Delta d_{\text{C-C}}$, Å), C-C Wiberg bond index ($WBI_{\text{C-C}}$) and variation with respect to free ethylene ($\Delta WBI_{\text{C-C}}$), population of the π natural bond orbital (P_{π} , e) and variation with respect to free ethylene (ΔP_{π} , e), population of the π^* natural bond orbital (P_{π^*} , e), and Bond Dissociation Energies (BDE , kcal mol⁻¹) calculated at DFT level with different hybrid functionals and basis sets (BS's) on the $[\text{Au}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]^+$ model complex.

Functional	C,H BS	Au BS	$d_{\text{Au-C}}$	$d_{\text{C-C}}$	$\Delta d_{\text{C-C}}$	$WBI_{\text{C-C}}$	$\Delta WBI_{\text{C-C}}$	P_{π}	ΔP_{π}	$P_{\pi^*}^{\text{m}}$	BDE^{n}
B3LYP	Ahlrichs pVDZ	LanL2DZ	2.242	1.400	0.067 ^a	1.600	0.443 ^e	1.631	0.368 ⁱ	0.131	58.2
		CRENBL	2.214	1.402	0.069 ^a	1.559	0.484 ^e	1.587	0.412 ⁱ	0.142	61.1
		Stuttgart RSC 1997	2.253	1.397	0.064 ^a	1.594	0.449 ^e	1.611	0.388 ⁱ	0.119	55.9
	6-31+G*	LanL2DZ	2.239	1.403	0.068 ^b	1.586	0.455 ^f	1.619	0.381 ^j	0.137	59.9
		CRENBL	2.219	1.403	0.068 ^b	1.557	0.484 ^f	1.585	0.415 ^j	0.142	60.9
		Stuttgart RSC 1997	2.249	1.399	0.064 ^b	1.587	0.454 ^f	1.605	0.395 ^j	0.123	56.4
mPW1PW	Ahlrichs pVDZ	LanL2DZ	2.201	1.397	0.067 ^c	1.602	0.442 ^g	1.647	0.352 ^k	0.145	59.6
		CRENBL	2.176	1.399	0.069 ^c	1.560	0.484 ^g	1.599	0.400 ^k	0.154	62.9
		Stuttgart RSC 1997	2.213	1.394	0.064 ^c	1.600	0.444 ^g	1.628	0.371 ^k	0.130	56.8
	6-31+G*	LanL2DZ	2.199	1.400	0.068 ^d	1.560	0.482 ^h	1.628	0.372 ^l	0.130	62.1
		CRENBL	2.180	1.400	0.068 ^d	1.555	0.487 ^h	1.594	0.406 ^l	0.154	63.3
		Stuttgart RSC 1997	2.209	1.396	0.064 ^d	1.588	0.454 ^h	1.619	0.381 ^l	0.135	58.0

^{a-d}: $d_{\text{C-C}} = 1.333$ (a), 1.335 (b), 1.330 (c), and 1.332 (d) Å for free ethylene; ^{e-h}: $WBI_{\text{C-C}} = 2.043$ (e), 2.041 (f), 2.044 (g), and 2.042 (h) for free ethylene; ^{i-l}: $P_{\pi} = 1.999$ (i), 2.000 (j), 1.999 (k), 2.000 (l) e for free ethylene; ^m: the NBO π^* is unoccupied in free ethylene; ⁿ: calculated with unscaled ZPE corrections.

Table 5. Au-N ($d_{\text{Au-N}}$, Å) and Au-C ($d_{\text{Au-C}}$, Å) bond distances, C-C ($d_{\text{C-C}}$, Å) bond distances and variation with respect to free ethylene ($\Delta d_{\text{C-C}}$, Å), N-Au-N ($\alpha_{\text{N-Au-N}}$, deg) and C-Au-C ($\alpha_{\text{C-Au-C}}$, deg) angles optimized at DFT level for the model complex **2g'**, as compared to the corresponding experimental average values derived from the XRD data collected for **3c** and **3e**.

	<i>Functional</i>	<i>Au BS</i>	$d_{\text{Au-N}}$	$d_{\text{Au-C}}$	$d_{\text{C-C}}$	$\Delta d_{\text{C-C}}$	$\alpha_{\text{N-Au-N}}$	$\alpha_{\text{C-Au-C}}$
DFT ^a	B3LYP	LanL2DZ	2.276	2.181	1.404	0.071 ^b	73.09	37.55
		CRENBL	2.245	2.142	1.411	0.078 ^b	73.94	38.47
	mPW1PW	LanL2DZ	2.237	2.141	1.405	0.075 ^c	73.81	38.30
		CRENBL	2.210	2.109	1.412	0.082 ^c	71.59	39.10
Experimental			2.186	2.109	1.396	0.057 ^d	75.09	38.67

^a : Ahlrichs pVDZ BS's for C, H, and N; ^{b,c} : $d_{\text{C-C}} = 1.333$ (b) and 1.330 (c) Å calculated for free ethylene; ^d : $d_{\text{C-C}} = 1.339$ Å for free ethylene (ref. 40).

Table 6. Calculated NBO charges (Q_{Au} , Q_{bipy} , and $Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$; e) on the Au centre and on the bipy and ethylene ligands, respectively, population of the π natural bond orbital (P_{π} , e) and variation with respect to free ethylene (ΔP_{π} , e), population of the π^* natural bond orbital (P_{π^*} , e), C-C Wiberg bond index ($WBI_{\text{C-C}}$) and variation with respect to free ethylene ($\Delta WBI_{\text{C-C}}$), calculated at DFT level on model complex **2g**.^a

	<i>Au BS</i>	Q_{Au}	Q_{bipy}	$Q_{\text{C}_2\text{H}_4}$	P_{π}	ΔP_{π}	P_{π^*} ^c	$WBI_{\text{C-C}}$	$\Delta WBI_{\text{C-C}}$
B3LYP	LanL2DZ	0.797	0.258	-0.073	1.741	0.258 ^b	0.312	1.547	0.496 ^d
	CRENBL	0.778	0.298	-0.076	1.699	0.300 ^b	0.352	1.487	0.556 ^d
mPW1PW	LanL2DZ	0.839	0.256	-0.110	1.743	0.256 ^b	0.341	1.405	0.639 ^e
	CRENBL	0.803	0.303	-0.098	1.697	0.303 ^b	0.375	1.412	0.632 ^e

^a : Ahlrichs pVDZ BSs for C, H, and N; ^b : $P_{\pi} = 1.999$ e for free ethylene; ^c : the NBO π^* is unoccupied in free ethylene; ^{d,e} : $WBI_{\text{C-C}} = 2.043$ (d) and 2.044 (e) for free ethylene.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ B. Rosenberg, L. VanCamp, J.E. Trosko, V.H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385.
- ² B. Lippert, *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, John Wiley, Inc., New York, **1999**.
- ³ R.J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- ⁴ (a) L. Cattalini, A. Orio, M.L. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3130; (b) J.J. Pesek, W.R. Mason, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2958.
- ⁵ (a) C.F. Shaw III, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2589; (b) R.V. Parish, B.P. Howe, J.P. Wright, J. Mack, R.G. Pritchard, R.G. Buckley, A.M. Elsome, S.P. Fricker, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1659; (c) R.G. Buckley, A.M. Elsome, S.P. Fricker, G.R. Henderson, B.R.C. Theobald, R.V. Parish, B.P. Howe, L.R. Kelland, *J. Med. Chem.*, **1996**, 39, 5208; (d) S.P. Fricker, *Gold Bull.*, **1996**, 29, 53; (e) P. Calamai, S. Carotti, A. Guerri, T. Mazzei, L. Messori, E. Mini, P. Orioli, G.P. Speroni, *Anti-Cancer Drug Des.*, **1998**, 13, 67; (f) F. Cossu, Z. Matovic, D. Radanovic, G. Ponticelli, *Il Farmaco*, **1994**, 49, 301.
- ⁶ (a) G. Marcon, S. Carotti, M. Coronello, L. Messori, P. Orioli, T. Mazzei, M.A. Cinellu and G. Minghetti, *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 1672; (b) A. Casini, M.A. Cinellu, G. Minghetti, C. Gabbiani, M. Coronello, E. Mini and L. Messori, *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 5524-5531.
- ⁷ G.C. Bond, P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, P.B. Well, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1973**, 444-445
- ⁸ (a) M. Haruta, *Nature*, **2005**, 437, 1098-1099 (b) G.J. Hutchings, *Catal. Today*, **2005**, 100, 55-61
- ⁹ M. Haruta, *Gold Bulletin*, **2004**, 37, 1-2
- ¹⁰ A. Zwijnenburg, A. Goossens, W.G. Sloof, M.W.J. Craje, A.M. van der Kraan, L. Jos de Jongh, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9853-9862
- ¹¹ A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, **2002**, 72, 59-62
- ¹² Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6405-6406
- ¹³ J.H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1415-1418
- ¹⁴ D.J. Gorin, F.D. Toste, *Nature*, **2007**, 446, 395-403
- ¹⁵ J.J. Kennedy-Smith, S.T. Staben, F.D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4526-4527
- ¹⁶ A.S.K. Hashmi, J.P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejović, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6545-6547

- ¹⁷ A.S.K. Hashmi, M. Rudolph, J.P. Weyrauch, M. Wölflé, W. Frey, J.W. Bats, *Angew Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2798-2801
- ¹⁸ G.L. Hamilton, E-J. Kang, M. Mba, F.D. Toste; *Science*, **2007**, *317*, 496-499
- ¹⁹ C.-G. Yang and C. He, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6966
- ²⁰ (a) F.R. Hartley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, *11*, 596; (b) J.P. Collman, L.S. Hegehus, J.R. Norton and R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**; (c) R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, IVth Edition, Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey, **2005**
- ²¹ R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1985; J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovation in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, 1995; G.B. Young, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E.W. Abel, F.G.A. Stone and G. Wilkinson Eds., Pergamon Press, London 1995, Vol. 9, pp 533-588; B. de Bruin, P.H.M. Budzelaar and A.W. Gal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4142; S.D. Ittel, L.K. Johnson and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1169; F.I. Rodríguez, J.J. Esch, A.E. Hall, B.M. Binder, G.E. Schaller and A.B. Blecker, *Science*, 1999, **283**, 996; J.R. Ecker, *Science*, 1995, **268**, 667; (g) S. Linic, H. Piao, K. Abid and M.A. Barteau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2918
- ²² For recent reviews on gold catalysis, see: (a) A.S.K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6990; (b) C. Bruneau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2328; (c) A. Hoffmann-Röder and N. Krause, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 387; (d) A. Arcadi and S. Di Giuseppe, *Curr. Org. Chem.*, 2004, **8**, 795; (e) A.S.K. Hashmi, *Gold Bull.*, 2004, **37**, 51; (f) A.S.K. Hashmi, *Gold Bull.*, 2003, **36**, 3; (g) G. Dyker, *Angew. Chem.* 2000, **112**, 4407; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4237
- ²³ Selected recent examples of alkyne activations: (a) R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero and S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11925; (b) P. Roembke, H. Schmidbaur, S. Cronje and H. Raubenheimer, *J. Mol. Catal. A*, 2004, **212**, 35; (c) T. Yao, X. Zhang and R.C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11164; (d) A.S.K. Hashmi, J.P. Weyrauch, W. Frey and J.W. Bats, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4391; (e) V. Mamane, T. Gress, H. Krause and A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8654; (f) A.S.K. Hashmi and P. Sinha, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 432; (g) M. Alfonsi, A. Arcadi, M. Aschi, G. Bianchi, F. Marinelli, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2265; (h) C. Nevado and A.M. Echavarren, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 3155; (i) A.S.K. Hashmi, M. Rudolf, J.P. Weyrauch, M. Wölflé, W. Frey and J.W. Bats, *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2005, **44**, 2798; (j) L. Zhang and S. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6962; (k) S. Antoniotti, E. Genin, V. Michelet and J.-P. Genêt, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9976; (l) H. Kusama, Y. Miyashita, J. Tanaka and N. Iwasawa, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 289
- ²⁴ Selected examples of allene activations: (a) J.H. Teles and M. Schulz (BASF AG), WO-AI 9721648 1997, [*Chem. Abstr.*, 1997, **127**, 121499]; (b) A.S.K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi and T.M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2285; (c) A. Hoffmann-Röder and N. Krause, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2537; (d) N. Morita and N. Krause, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4121; (e) P.H. Lee, H. Kim, K. Lee, M. Kim, K. Noh, H. Kim and D. Seomoon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1840; (f) A.W. Sromek, M. Rubina and V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10500; (g) C.-Y. Zhou, P.W.H. Chan and C.-M. Che, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 325.
- ²⁵ Selected examples of alkene activations: (a) S. Kobayashi, K. Kakumoto and M. Sugiura, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 1319; (b) X. Yao and C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6884; (c) L.-W. Xu and C.-G. Xia, *Synthesis*, 2004, 2191; (d) A. Arcadi, G. Bianchi, M. Chiarini, G. D'Anniballe and F. Marinelli, *Synlett*, 2004, 944; (e) Z. Li, Z. Shi and C. He, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5049; (f) R.-V. Nguyen, X.-Q. Yao, D.S. Bohle and C.-J. Li, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 673; (g) J. Zhang, C.-G. Yang and C. He, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1798;
- ²⁶ (a) G. Minghetti, M.A. Cinellu, G. Chelucci, S. Gladiali, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, 107; (b) G. Minghetti, M.A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 777; (c) M.A. Cinellu, A. Zucca, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4217; (d) M.A. Cinellu, G. Minghetti, M.V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1735; (e) A. Doppiu, M.A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Sansoni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2555; (f) A. Zucca, M.A. Cinellu, M.V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4295; (g) S. Stoccoro, B. Soro, G. Minghetti, A. Zucca, M.A. Cinellu, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 679, 1; (h) B. Soro, S. Stoccoro, G. Minghetti, A. Zucca, M.A. Cinellu, S. Gladiali, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics*, **2005**, *24*, 53.
- ²⁷ M.A. Cinellu, G. Minghetti, M.V. Pinna, S. Stoccoro, A. Zucca and M. Manassero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1261.

- ²⁸ (a) G.C. Bond, *Catal. Today*, **2002**, 72, 5-9; (b) G.C. Bond, *Gold Bull.*, **2001**, 34, 117-119; (c) G.C. Bond, D.T. Thompson, *Gold Bull.*, **2000**, 33, 41-51; (d) M. Haruta, *Catal. Today*, **1997**, 36, 153-166; (e) J. Schwank, *Gold Bull.*, **1983**, 16, 103-110.
- ²⁹ C.S. Foote, J.S. Valentine, A. Greenberg and J.F. Liebman Eds., *Active Oxygen in Chemistry*; Chapman and Hall: London, 1995; J.S. Valentine, C.S. Foote, A. Greenberg and J.F. Liebman Eds., *Active Oxygen in Biochemistry*; Chapman and Hall: London, 1995; B. Meunier, Ed. *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Imperial College Press: London, 2000; B. Meunier, Ed. *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*; Springer: Berlin, 2000; Vol. 97; R.H. Holm, *Chem. Rev.*, 1987, 87, 1401-1449; L. Que, jr. and W.B. Tolman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 1114-1137; M. Taki, S. Itoh and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 998-102, and references therein.
- ³⁰ (a) P.R. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2647-2884; (b) P.R. Sharp, *Comments Inorg. Chem.*, **1999**, 21, 85-114.
- ³¹ R. Cao, T.M. Anderson, P.M.B. Piccoli, A.J. Schultz, T.F. Koetzle, Y.V. Geletti, E. Slonkina, B. Hedman, K.O. Hodgson, K.I. Hardcastle, X. Fang, M.L. Kirk, S. Knottenbelt, P. Kögerler, D.G. Musaev, K. Morokuma, M. Takahashi, C.L. Hill*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11118.
- ³² (a) T.M. Anderson, W.A. Neiwert, M.L. Kirk, P.M.B. Piccoli, A.J. Schultz, T.F. Koetzle, D.G. Musaev, K. Morokuma, R. Cao, C.L. Hill, *Science*, **2004**, 306, 2074; (b) T.M. Anderson, R. Cao, E. Slonkina, B. Hedman, K.O. Hodgson, K.I. Hardcastle, W.A. Neiwert, S. Wu, M.L. Kirk, S. Knottenbelt, S. Knottenbelt, E.C. Depperman, B. Keita, L. Nadjo, D.G. Musaev, K. Morokuma, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11948.
- ³³ R.S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, **1993**, 12, 2009-2012
- ³⁴ G.B. Jacobi, D.S. Laitar, L. Pu, M.F. Wargocki, A.G. Di Pasquale, K.C. Fortner, S.M. Schuck, S.N. Brown, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4815-4823
- ³⁵ M.A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Chem. Commun.*, **2004**, 1618.
- ³⁶ (a) K.A. Jørgensen, B. Schiøtt, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 1483-1506; (b) S. Linic, H. Piao, K. Abid, M.A. Barteau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2918-2921; (c) M.-L. Bocquet, A. Michaelides, D. Loffreda, P. Sautet, A. Alavi, D.A. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5620-5621
- ³⁷ S. Linic, H. Piao, K. Abid, M.A. Barteau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2918.

- ³⁸ E. Szuromi, H. Shan and P.R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10522
- ³⁹ M.A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *46*, 6892.
- ⁴⁰ P.K. Byers, A.J. Canty, N.J. Minchin, J.M. Patrick, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 1101; V.W.-W. Yam, S.W.-K. Choi, T.-F. Lai, W.-K. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 1183.
- ⁴¹ (a) A.A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6411; (b) M.J. Calhorda, A.M. Galvao, C Unaleroglu, A.A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics*, **1993**, *12*, 3316, e riferimenti ivi citati.
- ⁴² M.A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, M. Arca, *Dalton Trans.*, **2006**, 5703.
- ⁴³ (a) A.J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 4733 (primo complesso isolato); (b) R. Hüttel and H. Dietl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1965, **4**, 438; (c) R. Hüttel, H. Reinheimer and H. Dietl, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 462; (d) R. Hüttel and H. Reinheimer, *Chem. Ber.*, 1966, **99**, 2778; (e) R. Hüttel, H. Reinheimer and K. Nowak, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 3761; (f) R. Hüttel, P. Tauchner and H. Forkl, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 1; (g) P. Tauchner and R. Hüttel, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 3761; (h) A. Johnson and R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 1384; (i) S. Komiya and J.K. Kochi, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **135**, 65; (j) H. Coutelle and R. Hüttel, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **153**, 359
- ⁴⁴ (a) D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle and H. Weiss, *Organometallics*, 1987, **6**, 1207; (b) M. Håkansson, H. Eriksson and S. Jagner, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **602**, 133
- ⁴⁵ Esempi recenti di complessi olefinici di Cu(I) e Ag(I): (a) G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff and A. Tiripicchio, *Dalton Trans.*, 2006, DOI: 10.1039/b600915h; (b) G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff and A. Tiripicchio, *Organometallics*, 2005, **24**, 4475; (c) G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff and A. Tiripicchio, *Organometallics*, 2005, **24**, 819; (d) H.V.R. Dias, S.A. Richey, H.V.K. Diyabalanage and J. Thankamani, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 1913; (e) E. Kieken, O. Wiest, P. Helquist, M.E. Cucciolito, G. Flores, A. Vitagliano and P.-O. Norrby, *Organometallics*, 2005, **24**, 3737; (f) H.V.R. Dias and X. Wang, *Dalton Trans.*, 2005, 2985
- ⁴⁶ (Cu) (a) X. Dai and T.H. Warren, *Chem. Commun.*, **2001**, 1998; (Pd, Pt) (b) R. van Asselt, C.J. Elsevier, W.J.J. Smeets and A.L. Spek, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1521; (Pd) (c) K.J. Cavell, D.J. Stufken and K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 1980, **47**, 67; (d) L.

Canovese, F. Visentin, P. Uguagliati and B. Crociani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 1921 e riferimenti citati in questi articoli.

47 Per esempio, nel complesso **3f** i segnali dei protoni metilenici sono invertiti rispetto a **3a-3d**: in CD₂Cl₂ δH_a 4.20 (J_{ac} 9.0; J_{ab} 2.0 Hz), δH_b 4.10 (J_{bc} 13.4; J_{ab} 2.0 Hz), inoltre H_b e H_c sono ulteriormente spostati a campi alti di 0.05 e 0.15 ppm, rispettivamente, mentre H_a è spostato a campi bassi di 0.11 ppm; mentre in **3e** questi protoni danno luogo a pattern diversi e diversi chemical shift come mostrato dallo spettro in CD₂Cl₂ e in (CD₃)₂CO. In CD₂Cl₂ i protoni olefinici danno multipletti del secondo ordine centrati a 2.95 (H_a + H_b; $\Delta\delta H_a$ 2.3, $\Delta\delta H_b$ 2.8 ppm) e 5.10 (H_c; $\Delta\delta$ 1.6 ppm) ppm, in acetone i protoni metilenici risuonano come doppietti a 3.00 ppm ($^3J_{HH}$ 11.7 Hz; $\Delta\delta H_a$ 2.2, $\Delta\delta H_b$ 2.8 ppm) e i protoni metinici come pseudo-tripletto a 5.29 ppm ($\Delta\delta H_c$ 1.5 ppm). Maggiori spostamenti a campi alti si osservano anche per **2e**, **5e** e **7e**, probabilmente a causa dello schermaggio dell'anello benzenico del bipy^{oxy}, **e**, che si affaccia ai protoni olefinici.

48 H.V.R. Dias and J. Wu, *Angew. Chem.Int. Ed.*, **2007**, 46, 7814.

49 I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5725.

50 (a) M.W. van Laren, M.A. Duin, C. Klerk, M. Naglia, D. Rogolino, P. Pelagatti, A. Bacchi, C. Pelizzi and C.J. Elsevier, *Organometallics*, 2002, **21**, 1546; (b) M.L. Ferrara, F. Giordano, I. Orabona, A. Panunzi and F. Ruffo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 1939; (c) L. Canovese, F. Visentin, G. Chessa, C. Santo, P. Uguagliati, L. Maini and M. Polito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3696; (d) M.L. Ferrara, I. Orabona, F. Ruffo, M. Funicello and A. Panunzi, *Organometallics*, 1998, 17, 3832 e riferimenti citati.

51 Vedi per esempio: V.G. Albano, G. Natile and A. Panunzi, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **133**, 67 e riferimenti ivi citati.

52 Specie cationiche [Au(olefina)]⁺ sono state generate in fase gassosa, vedi per esempio: (a) D. Schröder, J. Hrusák, R.H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics*, **1995**, 14, 312; (b) A.K. Chowdhury, C.L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5336; (c) D.A. Weil, C.L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7316.

53 (a) C. Hahn, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 5888; (b) L. Cavallo, A. Macchioni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, I. Orabona, F. Ruffo, *Organometallics*, 2004, **23**, 2137; (c) C. Hahan, P. Morvillo, E. Herdtweck, A. Vitagliano, *Organometallics*, 2002, **21**, 1807 e riferimenti citati.

- 54 (a) M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, **18**, C71-C79; (b) J. Chatt and L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2939.
- 55 Per gli studi teorici su complessi etilenici di metalli del gruppo 11 vedi per esempio: derivati di M^+ (a) C.K. Kim, K.A. Lee, C.K. Kim, B.-S. Lee and H.W. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 391, 321; (b) H.-C. Tai, I. Krossing, M. Seth and D.V. Deubel, *Organometallics*, **2004**, 23, 2343; (c) R.H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrusák and P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 12253; (d) T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1558; derivati di $M(0)$ (e) G. Nicolas and F. Spiegelmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5410; (f) D.F. McIntosh, G.A. Ozin and R.P. Messmer, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 3321.
- 56 M. Munakata, S. Kitagawa, S. Kosome and A. Asahara, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 2622
- 57 Vedi, per esempio: F.P. Fanizzi, F.P. Intini, L. Maresca, G. Natile, M. Lanfranchi and A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1007.
- 58 D.G. Cooper and J. Powell, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1959.
- 59 I calcoli teorici sono stati eseguiti dal Dr. M. Arca del Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica dell'Università di Cagliari.
- 60 (a) E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, *Energy Density Function Theory of Many Electron Systems*, Kluwer Academic Publisher, **1990**, NL; (b) W. Koch and M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd Edition, Wiley-VCH, **2002**, Germany.
- 61 C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 664.
- 62 A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 2571.
- 63 J.V. Ortiz, P.J. Hay and R.L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2736.
- 64 R.B. Ross, J.M. Powers, T. Atashroo, W.C. Ermler, L.A. LaJohn and P.A. Christiansen, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 6654.
- 65 Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact Karen Schuchardt for further information.
- 66 C. Massera, G. Frenking, *Organometallics*, **2003**, 22, 2758.

- ⁶⁷ W.T. Robinson, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1975**, 726
- ⁶⁸ (a) G. Minghetti, A. Doppiu, A. Zucca, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, M. Manassero, M. Sansoni, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **1999**, 8, 1127; (b) A. Doppiu, G. Minghetti, M.A. Cinellu, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Organometallics*, **2001**, 20, 1148; (c) A. Zucca, A. Doppiu, M.A. Cinellu, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, *Organometallics*, **2002**, 21, 783; (d) G. Minghetti, S. Stoccoro, M.A. Cinellu, B. Soro, A. Zucca, *Organometallics*, **2003**, 22, 4770; (e) A. Zucca, M.A. Cinellu, G. Minghetti, S. Stoccoro, M. Manassero, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4484.
- ⁶⁹ P.K. Monaghan, R.J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 231-234.