

Numero 9 - 1995

RATIO MATHEMATICA

Rivista di
applicazioni della matematica

INDICE

M. CHIARINI, F. VEGLIO', <i>Interazione di pirazolilborati 3,4,5-triMe sostituiti con organostagno (IV)</i>	pag.	3
G. BUCCI, A. GERMANO, C. LANDI, <i>A recursive algorithm suitable for real-time measurement</i>	pag.	17
L. TIBILETTI, <i>Quasi-concavity property of multivariate distribution functions</i>	pag.	27
F. VEGLIO', <i>La programmazione della sperimentazione nello sviluppo dei processi chimici</i>	pag.	37
F. MERCANTI, <i>Sistemi Digitali Multicanale e teoria dell'informazione I. Entropia, ridondanza e codifica</i>	pag.	55
F. CALIO', E. MARCHETTI, <i>Practical aspects in some not classical methods for the numerical evaluation of CPV-Integrals</i>	pag.	61
O. FERRI, S. FERRI, <i>Su alcuni q^2 - Insiemi di $AG(3,q)$ a tre caratteri rispetto ai piani</i>	pag.	69
A. MATURO, L. RENZULLO, <i>Su una classe di modelli matematici per l'urbanistica</i>	pag.	73
G. DI BIASE, <i>What is inside a probabilistic expert system?</i>	pag.	87
D. FRENI, <i>Una nota su gli ipergruppidi ciclici</i>	pag.	101
M. BIANCARDI, A. GALLO, <i>Periodic solutions of a second order evolutive variational inequality</i>	pag.	113

INTERAZIONE DI PIRAZOLILBORATI 3,4,5-TriMe SOSTITUITI CON ORGANOSTAGNO(IV)

Marco Chiarini*, Francesco Vegliò*

ABSTRACT. The present paper reports the analysis of the crystal structure of dicloromethyltin(IV) hydridotris [3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl]borate and that of potassium) hydridotris [3,4,5-trimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl]borate and comparisons are made. The tin atom has a more or less distorted octahedral coordination both in the solid state and in solution; the X-ray crystal structure confirm these inferences.

INTRODUZIONE

La preparazione dei primi derivati metallici del pirazolo risale al periodo di fine '800, in cui l'eterociclo fu scoperto da E. Buchner, a Monaco di Baviera [1] e L. Balbiano allora a Messina [2], ma il loro studio fu presto abbandonato, tanto che bisognerà aspettare gli anni '70 del nostro secolo per ritrovare l'interesse in questo settore della ricerca.

Il pirazolo (Fig. 1) è un composto con netto carattere aromatico che può formare sia il catione pirazolio che l'anione pirazolato (Fig. 1). Quest'ultimo possiede un asse C_2 di simmetria, assente nel composto neutro, che rende i due atomi di azoto N(1) e N(2) chimicamente equivalenti, ciò vale anche per i pirazoli sostituiti simmetricamente in 3,5 o in 4. Poiché entrambi gli atomi N(1) e N(2) sentono lo stesso intorno elettronico, l'anione pirazolato si può comportare da legante esobidentato, e la disposizione più frequente è a ponte tra due centri di coordinazione, questi possono essere uguali o differenti;

* Università degli studi de L'Aquila Dipartimento di Chimica, Ingegneria Chimica e Materiali, via Vetoio loc.Coppito II; I-67010 L'Aquila, Italy

quando essi sono differenti si ha, generalmente, che uno dei due è rappresentato da uno dei seguenti metalli: B, Al, Ga, In, P, As.

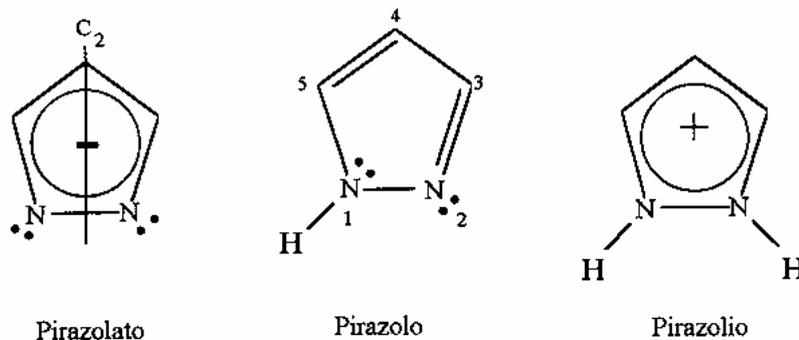


Fig. 1

Tra questi la nostra attenzione è rivolta ai composti anionici del tipo $[R_nB(pz)_{4-n}]^-$, la cui particolarità non risiede solo nella peculiarità del legame del metallo con l'anello pirazolico, ma anche nella sua carica negativa, che elimina il problema del contro ione.

Essi si dividono in due grandi classi: i sistemi bidentati $[R_2B(pz)_2]^-$ e i sistemi tridentati $[RB(pz)_3]^-$. Lo ione $[B(pz)_4]^-$ può comportarsi sia da bis bidentato $[(pz)_2B(pz)_2]^-$ che da tridentato $[(pz)B(pz)_3]^-$. Nello studio portato avanti ci siamo occupati in particolare dei tris(pirazolil)borati coordinati a composti dello stagno, variando i sostituenti sia sullo stagno che sul pirazolo.

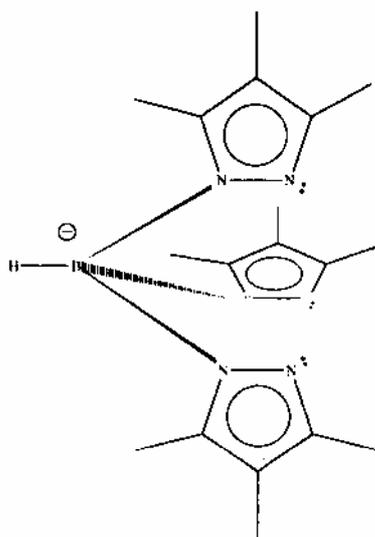
DISCUSSIONE

In questo articolo prenderemo in considerazione i contributi della matematica alla risoluzione di problemi chimici, connessi alla struttura cristallina di complessi molecolari. In particolare prenderemo in considerazione il legante idrotris(3,4,5-trimetil-1H-pirazol-1-il)borato (KTp^{Me}) ed uno dei suoi complessi: l'idrotris(3,4,5-trimetil-1H-pirazol-1-il)boratodichlorometilstagno(IV) ($Tp^{Me}SnCl_2Me$).

La caratteristica principale dei leganti è la capacità di donare elettroni ai metalli; proprio su questa caratteristica si cerca di investigare, cioè sulla maggiore o minore capacità dei leganti di comportarsi da donatori, in rapporto alle proprie caratteristiche steriche e al tipo di sostituito sul metallo. In generale possiamo dire che la presenza di sostituenti sui pirazoli (nel nostro caso metili) aumenta la capacità dei

Con *pz* indichiamo un generico pirazolo; con *Pz* indichiamo il pirazolo non sostituito.

donatori verso un accettore puntiforme come un protone, ma, nel contempo, sfavorisce l'interazione con un metallo, perché ne impedisce stericamente l'avvicinamento; lo scopo dello studio è quello di capire il comportamento dei tris(pirazolil)borati come leganti donatori di tre coppie di elettroni, dunque cercheremo di illustrare quale è stato il contributo dell'analisi delle strutture cristalline nell'avanzamento di questa comprensione. I polipirazolilborati sono una classe molto interessante di leganti mononegativi tridentati.



Idrotris(3.4.5-trimetil-1H-pirazol-1-il)borato

Il complesso che abbiamo preso in considerazione, è stato ottenuto per interazione dei sali di potassio del legante, con MeSnCl_3 in una soluzione-sospensione di diclorometano, seguendo le procedure già viste [3,4]. La separazione di KCl è, nella formazione di questi composti, più lenta e le rese più scarse. Il complesso è stato caratterizzato con i dati riportati nella tabella I [5]; come previsto dalla loro struttura di complessi neutri, essi sono monomeri in solventi non donatori (diclorometano) e non elettroliti in soluzione di acetone.

Gli spettri IR, riportati in tabella II [5], mostrano le bande attese per l'anello del pirazolo: la debole vibrazione di stretching del C-H a circa $3150\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, un'intensa vibrazione di breathing dell'anello a $1596\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$ e a circa 1570 cm^{-1} , ed un picco di media intensità, dovuto allo stretching del B-H, intorno a 2550 cm^{-1} . Inoltre sono visibili altre bande, nella regione delle basse frequenze, dovute allo stretching dei legami Sn-C e Sn-Cl.

Gli spettri NMR, di ^1H (tabella III [5]), ^{13}C e ^{119}Sn (tabella IV [5]), confermano le formule proposte. Gli spettri ^1H e ^{13}C evidenziano due serie di segnali, per gli anelli di pirazolo, con rapporto di 2:1 per il protonico e di

diversa intensità per il ^{13}C ; ciò riflette la non equivalenza di due anelli rispetto al terzo, perché la virtuale simmetria C_{3v} del legante, è perduta quando i sostituenti sullo stagno non sono tutti uguali. La presenza di un solo picco nello spettro NMR dello ^{119}Sn conferma l'esistenza di una unica specie in soluzione.

Lo stagno è un metallo del IV gruppo B, occupa il 50° posto ed ha una configurazione elettronica esterna $4d^{10}5s^25p^2$. Il complesso che si forma dall'interazione di KTp^{Me} con MeSnCl_3 fa sì che lo stagno aumenti il suo numero di coordinazione fino a sei. Una previsione della struttura che si viene a formare può essere fatta sul principio che i sei leganti si dispongono attorno allo ione centrale in modo da minimizzare le interazioni di non legame e di massimizzare quelle di legame. Su questo principio, se fossimo di fronte a sei leganti uguali, si avrebbe una distribuzione ottaedrica perfetta dei leganti attorno al metallo centrale; ma, essendo questi differenti e vincolati da legami con altri atomi, si avrà una struttura distorta rispetto alla simmetria O_h .

Un valido aiuto per la comprensione di come gli effetti sterici ed elettronici contribuiscano alla formazione del complesso, deriva dalla conoscenza della struttura; infatti sono state ottenute le strutture ai raggi X di KTp^{Me} e $\text{MeCl}_2\text{SnTp}^{\text{Me}}$ mostrate in figura 2 e 3 con i relativi schemi di numerazione adottati.

I dati cristallografici sono riportati in tabella V [5], mentre alcuni angoli rilevanti, insieme alle distanze interatomiche, sono riportati nelle tabelle VI e VII [5] per **1** e KTp^{Me} , rispettivamente.

La struttura cristallina di **1** è costituita da un aggregato di molecole, $\text{HB}(3,4,5\text{-Me}_3\text{Pz})_3\text{MeSnCl}_2$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{BCl}_2\text{N}_6\text{Sn}$), in cui le interazioni intermolecolari sono di semplice contatto di van der Waals. L'atomo di stagno risulta esacoordinato, essendo legato a due atomi di cloro, un carbonio metilico e a tre azoti del legante anionico tridentato idrotris(3,4,5-trimetilpirazol-1-il)borato; la sfera di coordinazione è così essenzialmente ottaedrica.

In **1** i legami Sn-N non sono significativamente differenti, e la media è di 2.242(6) Å, mentre i due legami Sn-Cl differiscono leggermente. Sostanzialmente tutti e sei i legami con lo stagno rientrano nell'intervallo 2.239-2.451 Å, così anche i dodici angoli cis X-Sn-X non si discostano molto dai 90°, infatti il più stretto è N(6)-Sn-N(4) di 81.0° e il più ampio è Cl(2)-Sn-Cl(1) di 94.45°, per cui la struttura ottaedrica è chiaramente evidente anche se distorta. Il sale KTp^{Me} cristallizza con tre molecole libere di 3,4,5-Trimetilpirazolo (pz) e con $1/2$ molecola di etere dietilico ($\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{BKN}_{12} \cdot 1/2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$). La geometria dell'anello pirazolico, in **1** (A), risulta molto simile a quella del legante KTp^{Me} (B) e degli anelli isolati (C) in KTp^{Me} . I valori medi delle distanze di legame di N-N= 1.366(9) Å (A), 1.38(1) Å (B) e 1.39(1) Å (C), N-C= 1.35(1) Å (A), (B) e (C), C-C= 1.38(1) Å (A), (B) e (C), e gli angoli $\text{N}_1=\text{C}_3= 109.7(7)^\circ$ (A), $110.7(7)^\circ$ (B) e $110.9(8)^\circ$ (C), $\text{N}_2=\text{C}_4= 106.3(7)^\circ$ (A), $105.4(7)^\circ$ (B) e $105.0(8)^\circ$ (C) e $\text{C}_5= 108.1(7)^\circ$ (A), $107.9(8)^\circ$ (B) e $108.2(9)^\circ$ (C) (per la nomenclatura si veda la figura 4) sono in accordo con i dati precedentemente trovati [6] e con quelli determinati altrove [7].

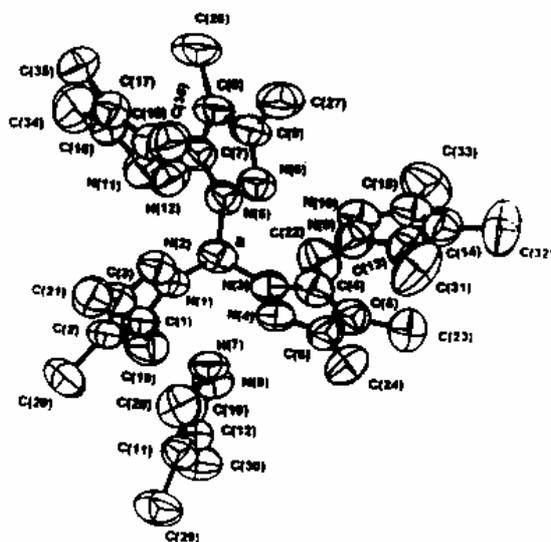


Fig.2 - Proiezione ORTEP della struttura di KTP^{*Me}

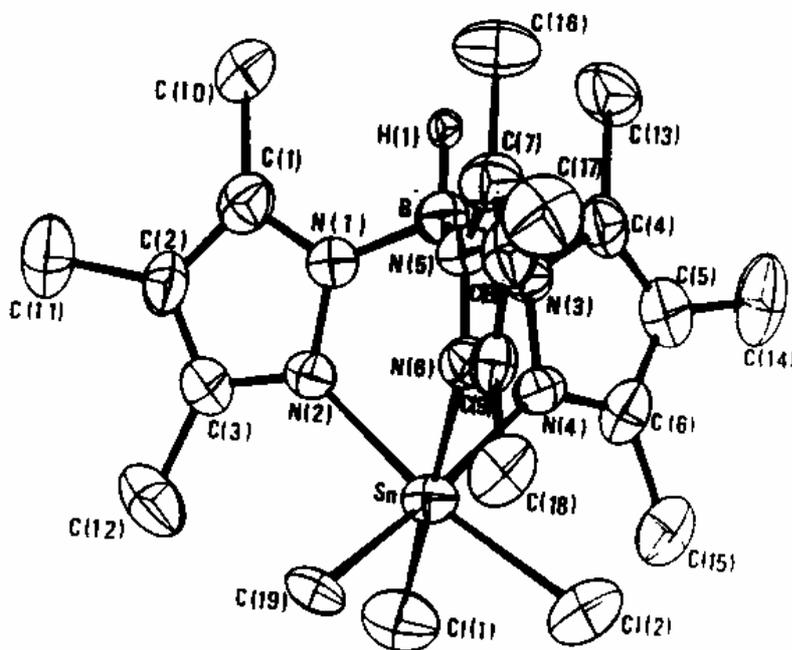


Fig.3 - Proiezione ORTEP della struttura di $MeCl_2SnTp^{*Me}$

I cinque atomi di ogni pirazolo risultano planari entro i limiti dell'errore sperimentale.

L'atomo di boro ha una configurazione tetraedrica, con angoli N-B-N che vanno da 108.6(6) a 110.0(6) in **1** e da 109.2(6) a 110.9(6) in KTp^{Me} ; gli angoli B-N-N sono più piccoli di quelli B-N-C e le differenze in **1** sono maggiori di quelle in KTp^{Me} come era da aspettarsi per l'aumento di ingombro sterico dalla parte opposta del boro. Gli angoli di torsione N-B-N-N sono in media di 60.0° in **1**, mentre in KTp^{Me} i corrispondenti valori variano da 26(1)° a 94.3(8)°.

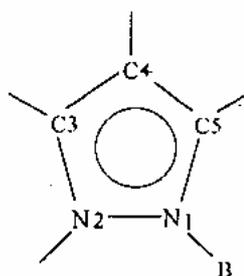


Fig. 4-Nomenclatura usata per l'anello del pirazolo

Le distanze e gli angoli, che coinvolgono l'atomo di potassio, in KTp^{Me} , sono riportati nella tabella VIII [5]. Da questi valori è possibile identificare sei interazioni N-K. Il piano A, individuato da N(2), N(4) e N(6), e il piano B, individuato da N(7), N(9) e N(12), sono quasi paralleli (l'angolo diedro A^B è di 1,2°) e l'atomo di potassio giace tra essi a 2,24Å dal piano A e a 0,43Å dal piano B. La coordinazione può essere descritta come una bipiramide trigonale distorta rovesciata, con il vertice in comune occupato dallo stesso atomo di potassio (figura 5).

Se si definisce con M1 il punto mediano della congiungente i due atomi di azoto nel piano A, e con M2 quello della congiungente i due atomi di azoto del piano B, l'angolo M1-K-M2 è di 170,0° e i legami possono essere descritti come sinclinali. Tutti i contatti intermolecolari, nei cristalli di **1** e KTp^{Me} , sono più lunghi delle somme dei raggi di van der Waals [8]. La più corta interazione intermolecolare Cl...C è di 3,64Å per Cl(1)...C(12) [-x+3/2, -y+1/2, -z].

Dalla tabella IX [5] è chiaro che la presenza di un metile, in posizione 3 negli anelli pirazolici (pz) del legante, causa un allungamento del legame Sn-N e una sottile apertura negli angoli di presa. Il motivo, per cui questo accade, può essere spiegato solo in termini di impedimento sterico, dovuto ai tre gruppi 3-metile che si "affollano" nella "fascia" equatoriale insieme agli altri tre sostituenti (i due clori ed il metile) legati allo stagno ottaedrico.

Le due strutture ottenute permettono interessanti confronti tra i tre tipi di pirazoli: quelli liberi (C), quelli legati al boro (B) in KTp^{Me} e quelli legati allo stagno e al boro in **1** (A). Mentre le lunghezze di legame non mostrano alcuna variazione rilevante, gli angoli di legame α , β e γ (figura 6) presentano importanti tendenze. Quando N2 si lega allo stagno (chiudendo

così la gabbia) l'angolo α si riduce di 1.1° . In KTP^{Me} i tre gruppi 5-metile formano un angolo maggiore dalla parte del boro ($\beta_B - \beta_C = 2.4^\circ$) rispetto a quello formato nel pirazolo libero, mentre γ rimane quasi invariato ($\gamma_B - \gamma_C = 0.5^\circ$).

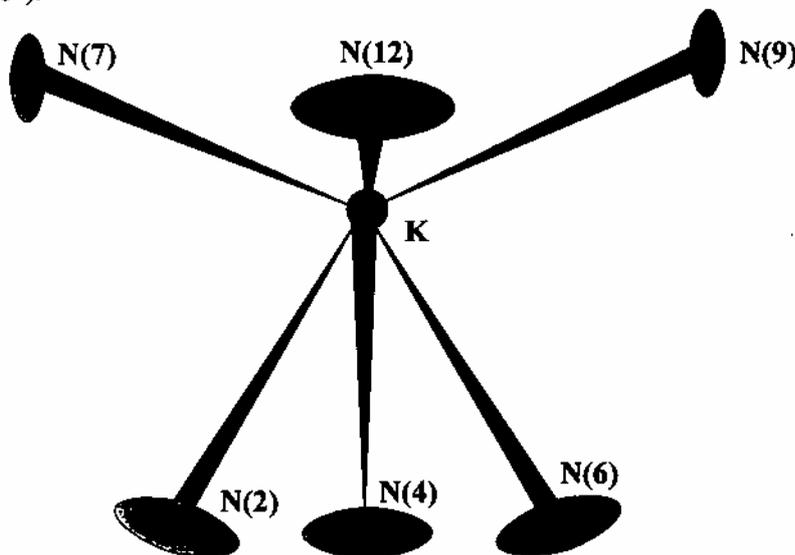
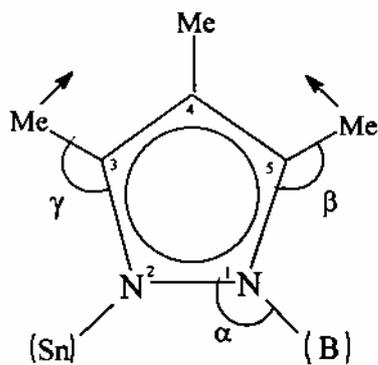


Fig. 5 - L'atomo di potassio e il suo intorno



	A (Sn- μ -pz-B)	B (pz-B)	C (Pz-H)
$\alpha /^\circ$	120.4	121.5	-
$\beta /^\circ$	122.7	122.3	119.9
$\gamma /^\circ$	123.1	120.4	119.9

Fig 6- Alcuni angoli particolari della struttura cristallina

Oltre ai gruppi metilici in 5, anche i metili in 3, nel composto **1**, sono soggetti ad ingombro sterico. Sebbene il legame Sn-N sia più lungo di quello N-B, i metili in 3 si trovano a competere per lo spazio con tre altri sostituenti presenti sullo stagno ($\gamma_A - \gamma_B = 2,7^\circ$), nel risultante arrangiamento ottaedrico. Ciò non accade in KTp^{Me} dato che K^\oplus ha solo deboli interazioni elettrostatiche con gli atomi N2 e non richiede un maggiore avvicinamento a questi ultimi, evitando così l'affollamento dei gruppi metilici in tre.

CONCLUSIONI

Dai confronti che abbiamo potuto fare sulle strutture cristalline, tra il legante e un suo complesso, si può dedurre che la struttura complessiva del legante non subisce variazioni sostanziali, ma piccole variazioni, dovute all'arrangiamento spaziale degli atomi, per massimizzare la sovrapposizione degli orbitali di legame e minimizzare le interazioni di non legame, causate dalla repulsione elettrostatica delle nuvole elettroniche degli atomi, nell'intorno spaziale dello stagno affollato dai sostituenti metilici sui pirazoli e dai sostituenti sullo stagno. Si è notato, inoltre, che l'angolo di presa sullo stagno risulta inferiore a quello atteso, ciò si ritiene sia dovuto all'ingombro sterico sul boro, causato dai metili in posizione 5 ed aumentato anche dai metili in 4 che impediscono ai sostituenti in 3 e 5 di allontanarsi significativamente dal metallo; ciò fa sì che ci sia un contrasto all'aumento reciproco dei due angoli, sullo stagno e sul boro.

Per quanto riguarda le misure di interazione acido-base tra legante e metallo, dovremmo prendere in considerazione altri parametri che, in questa sede, non abbiamo discusso.

Tabella I

Composto ^a	Rese	Analisi elementare (Trovati /Calcolati) (%)			P.M.	Λ^c
		C	H	N		
$\text{KTp}^{\text{Me}} \cdot \text{H}_2\text{O}^b$	56	54.27	7.56	20.96		
		54.54	7.63	21.20		
1 $\text{CH}_3\text{SnCl}, \text{KTp}^{\text{Me}b}$	76	41.74	5.84	15.19	527 ^d	7.5 (1.1)
		41.96	5.74	15.45		

^a Tp^{Me} è l'idrotris(3,4,5-trimetil-1H-pirazol-1-il)borato. ^b Carbonizza senza fondere. ^c Conduttività specifica ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) in soluzione di acetone a temperatura ambiente; la concentrazione molare $\times 10^{-1}$ è indicata tra parentesi. ^d Monomero secondo il peso molecolare determinato mediante osmometria in diclorometano.

Tabella II - Dati IR

Comp.	Stretching C-H pirazolo	B-H	Breathing dell'anello	< 500	Altri
KTp* ^{Me}	3200 w, sh; 3156 w	2430m	1596 s	310 w	
1	3094 w, sh 3115 w, sh 3105 w	2561m	1570 s 1596w 1560 m 1519 s	350 w	n(Sn-Cl) 290 s, br

Tabella III - Dati NMR ¹H

Comp.	Solvente	5-Me $\delta^{a,b}$	4-Me $\delta^{a,b}$	3-Me $\delta^{a,b}$	R-Sn, e note ^a J(Sn-H)/Hz
KTp* ^{Me}	(CD ₃) ₂ CO	1.80	1.95	2.08	
1	CDCl ₃	1.82 1.80	2.34 2.32	2.48 2.78	Me: 1.50; ² J = 120

^a In ppm rispetto allo standard interno TMS. ^b L'intensità del segnale della riga superiore è doppia rispetto a quella della riga inferiore

Tabella IV - Dati NMR ¹³C e ¹¹⁹Sn

Composto	Solvente	C-3 $\delta^{a,b}$	C-5 $\delta^{a,b}$	C-4 $\delta^{a,b}$	Pz-CH ₃ $\delta^{a,b}$	R-Sn ^a	¹¹⁹ Sn δ^c
KTp* ^{Me}	(CD ₃) ₂ CO	144.6	139.9	108.7	12.1 11.0 8.2		
MeSnCl ₂ Tp* ^{Me}	CDCl ₃	148.0	142.1	112.9	12.1 10.8 7.7	Me:26. 1	514
		149.7	141.9	113.5	13.6 11.2 7.8		

^a In ppm rispetto al TMS; ^b Il segnale della linea superiore è più intenso rispetto a quello della linea inferiore. ^c In ppm rispetto allo standard esterno Me₄Sn.

Tabella V - Dati cristallografici

composto	1	KTP* ^{Me}	
formula	C ₁₉ H ₃₁ BCl ₂ N ₆ Sn	C ₃₆ H ₅₈ BKN ₁₂ · ¹ / ₂ C ₄ H ₁₀ O	
fw	543.91	745.91	
sistema cristallino	monoclino	monoclino	
gruppo punto	C _{2/c}	C _{2/c}	
a, Å	30.515(8)	20.845(19)	
b, Å	10.145(2)	21.267(8)	
c, Å	16.119(3)	20.409(8)	
α, β, γ, (°)	90.00, 92.34, 90.00	90.00, 91.51, 90.00	
V, Å ³	4985.87	9044.39	
Z	8	8	
d calc, g/cm ³	1.450	1.096	
μ, cm ⁻¹	12.62	13.37	
F(000)	2208.0	3224.00	
no. rifl. mis.	6538	6772	
no. rif. un.	6030	6122	
rif. mis., I > 3σ(I)	3419	2501	
funz. minim.	Σw(F _o - F _c) ²		
no. par. raf.	262	471	
a,b val. nella funz. peso			
w = 1.0/(a + F _o + bF _c)	43.2162	0.00321	12.056 0.1109
R ^a	0.053	0.062	
Rw ^a	0.074	0.081	
bontà del fit, s	0.5	0.3	

$$^aR = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o; R_w = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2 \}^{1/2}$$

$$b_s = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{refl} - N_{par}) \}^{1/2}$$

Tabella VI - Angoli e distanze di legame per CH₃SnCl₂Tp*^{Me}

ANGOLI DI LEGAME			
Cl(2)-Sn(1)-Cl(1)	94.45(9)	C(4)-N(3)-N(4)	109.0(6)
N(2)-Sn(1)-Cl(1)	90.2(2)	N(6)-N(5)-B(1)	120.0(6)
N(2)-Sn(1)-Cl(2)	169.9(2)	C(7)-N(5)-B(1)	130.0(6)
N(4)-Sn(1)-Cl(1)	87.8(2)	C(7)-N(5)-N(6)	110.0(6)
N(4)-Sn(1)-Cl(2)	89.0(2)	C(2)-C(1)-N(1)	107.6(7)
N(4)-Sn(1)-N(2)	82.2(2)	C(10)-C(1)-N(1)	123.4(8)
N(6)-Sn(1)-Cl(1)	167.6(2)	C(10)-C(1)-C(2)	129.0(8)
N(6)-Sn(1)-Cl(2)	90.6(2)	C(3)-C(2)-C(1)	106.4(7)
N(6)-Sn(1)-N(2)	83.1(2)	C(11)-C(2)-C(1)	126.3(8)
N(6)-Sn(1)-N(4)	81.0(2)	C(11)-C(2)-C(3)	127.2(8)
C(19)-Sn(1)-Cl(1)	98.1(2)	C(2)-C(3)-N(2)	109.5(7)
C(19)-Sn(1)-Cl(2)	94.8(2)	C(12)-C(3)-N(2)	122.3(8)

continua

C(19)-Sn(1)-N(2)	93.3(3)	C(12)-C(3)-C(2)	128.1(9)
C(19)-Sn(1)-N(4)	172.6(2)	C(5)-C(4)-N(3)	108.5(7)
C(19)-Sn(1)-N(6)	92.6(2)	C(13)-C(4)-N(3)	124.9(7)
N(1)-N(2)-Sn(1)	120.8(5)	C(13)-C(4)-C(5)	129.4(7)
C(3)-N(2)-Sn(1)	132.5(5)	C(6)-C(5)-C(4)	105.9(7)
C(3)-N(2)-N(1)	106.4(6)	C(14)-C(4)-C(5)	127.9(8)
N(3)-N(4)-Sn(1)	119.4(4)	C(14)-C(5)-C(6)	126.2(9)
C(6)-N(4)-Sn(1)	133.8(5)	C(5)-C(6)-N(4)	109.8(7)
C(6)-N(4)-N(3)	106.8(6)	C(15)-C(6)-N(4)	123.7(7)
N(5)-N(6)-Sn(1)	120.0(4)	C(15)-C(6)-C(5)	126.4(8)
C(9)-N(6)-Sn(1)	133.8(5)	C(8)-C(7)-N(5)	108.1(7)
C(9)-N(6)-N(5)	106.2(6)	C(16)-C(7)-N(5)	122.9(8)
N(3)-B(1)-N(1)	108.6(6)	C(16)-C(7)-C(8)	129.0(8)
N(5)-B(1)-N(1)	110.0(6)	C(9)-C(8)-C(7)	105.9(7)
N(5)-B(1)-N(3)	108.8(6)	C(17)-C(8)-C(7)	127.5(8)
N(2)-N(1)-B(1)	120.2(6)	C(17)-C(8)-C(9)	126.5(8)
C(1)-N(1)-B(1)	129.7(7)	C(8)-C(9)-N(6)	109.8(7)
C(1)-N(1)-N(2)	110.0(6)	C(18)-C(9)-N(6)	123.3(7)
N(4)-N(3)-B(1)	120.9(6)	C(18)-C(9)-C(8)	126.9(7)
C(4)-N(3)-B(1)	129.7(7)		
LUNGHEZZE DI LEGAME			
Sn(1)-Cl(1)	2.425(3)	N(6)-C(9)	1.35(1)
Sn(1)-Cl(2)	2.451(3)	C(1)-C(2)	1.38(1)
Sn(1)-N(2)	2.240(6)	C(1)-C(10)	1.49(1)
Sn(1)-N(4)	2.239(6)	C(2)-C(3)	1.36(1)
Sn(1)-N(6)	2.247(6)	C(2)-C(11)	1.54(1)
Sn(1)-C(19)	2.244(7)	C(3)-C(12)	1.50(1)
B(1)-N(1)	1.53(1)	C(4)-C(5)	1.38(1)
B(1)-N(3)	1.54(1)	C(4)-C(13)	1.50(1)
B(1)-N(5)	1.55(1)	C(5)-C(6)	1.38(1)
N(1)-N(2)	1.352(9)	C(5)-C(14)	1.51(1)
N(1)-C(1)	1.35(1)	C(6)-C(15)	1.50(1)
N(2)-C(3)	1.37(1)	C(7)-C(8)	1.38(1)
N(3)-N(4)	1.373(9)	C(7)-C(16)	1.49(1)
N(3)-C(4)	1.347(9)	C(8)-C(9)	1.38(1)
N(4)-C(6)	1.35(1)	C(8)-C(17)	1.51(1)
N(5)-N(6)	1.373(8)	C(8)-C(18)	1.51(1)
N(5)-C(7)	1.33(1)		

Tabella VII - Angoli e distanze di legame per KTp*^{Me}

ANGOLI DI LEGAME			
N(3)-B(1)-N(1)	110.8(6)	C(24)-C(6)-C(5)	129.4(8)
N(5)-B(1)-N(1)	109.1(6)	C(8)-C(7)-N(5)	106.3(6)

continua

N(5)-B(1)-N(3)	109.7(5)	C(25)-C(7)-N(5)	122.9(7)
N(2)-N(1)-B(1)	121.5(6)	C(25)-C(7)-C(8)	130.5(7)
C(1)-N(1)-B(1)	128.5(7)	C(9)-C(8)-C(7)	106.6(7)
C(1)-N(1)-N(2)	109.7(6)	C(26)-C(8)-C(7)	127.9(8)
C(3)-N(2)-N(1)	105.9(6)	C(26)-C(8)-C(9)	125.4(7)
N(4)-N(3)-B(1)	121.4(6)	C(8)-C(9)-N(6)	110.7(7)
C(4)-N(3)-B(1)	129.4(6)	C(27)-C(9)-N(6)	120.3(7)
C(4)-N(3)-N(4)	109.0(6)	C(27)-C(9)-C(8)	128.8(7)
C(6)-N(4)-N(3)	104.9(6)	C(11)-C(10)-N(7)	111.4(7)
N(6)-N(5)-B(1)	121.5(5)	C(27)-C(10)-N(7)	121.6(7)
C(7)-N(5)-B(1)	127.2(6)	C(28)-C(10)-C(11)	126.9(7)
C(7)-N(5)-N(6)	111.2(6)	C(12)-C(11)-C(10)	105.4(7)
C(9)-N(6)-N(5)	105.0(6)	C(29)-C(11)-C(10)	128.5(8)
C(10)-N(7)-N(8)	104.6(6)	C(29)-C(11)-C(12)	126.0(7)
C(12)-N(8)-N(7)	111.7(6)	C(11)-C(12)-N(8)	106.6(7)
C(13)-N(9)-N(10)	103.1(7)	C(30)-C(12)-N(8)	119.9(7)
C(15)-N(10)-N(9)	111.7(7)	C(30)-C(12)-C(11)	133.3(7)
C(16)-N(11)-N(12)	111.8(7)	C(14)-C(13)-N(29)	112.7(8)
C(18)-N(12)-N(11)	103.7(6)	C(31)-C(13)-N(9)	118.8(8)
C(2)-C(1)-N(1)	107.8(8)	C(31)-C(13)-C(14)	128.4(8)
C(19)-C(1)-N(1)	122.6(8)	C(15)-C(14)-C(13)	104.8(8)
C(19)-C(1)-C(2)	129.4(7)	C(32)-C(14)-C(13)	127.5(9)
C(3)-C(2)-C(1)	105.1(7)	C(32)-C(14)-C(15)	127(1)
C(20)-C(2)-C(1)	128.1(9)	C(14)-C(15)-N(10)	107.5(9)
C(20)-C(2)-C(3)	126.7(9)	C(33)-C(15)-N(10)	119.1(9)
C(2)-C(3)-N(2)	111.2(8)	C(33)-C(15)-C(14)	133.2(9)
C(21)-C(3)-N(2)	121.0(8)	C(17)-C(16)-N(11)	106.6(8)
C(21)-C(3)-C(2)	127.6(8)	C(34)-C(16)-N(11)	120(1)
C(5)-C(4)-N(3)	110.0(7)	C(34)-C(16)-C(17)	133(1)
C(22)-C(4)-N(3)	121.3(8)	C(18)-C(17)-C(16)	105.7(9)
C(22)-C(4)-C(5)	128.5(8)	C(35)-C(17)-C(16)	126.1(9)
C(6)-C(5)-C(4)	104.4(7)	C(35)-C(17)-C(18)	128.0(9)
C(23)-C(5)-C(4)	129.2(8)	C(18)-C(18)-N(12)	111.9(8)
C(23)-C(5)-C(6)	126.2(8)	C(36)-C(18)-N(12)	120.1(8)
C(5)-C(6)-N(4)	111.5(7)	C(36)-C(18)-C(17)	127.9(9)
C(24)-C(6)-N(4)	119.0(7)	C(38)-C(37)-O(1)	107.1
LUNGHEZZE DI LEGAME			
O(1)-C(37)	1.31(2)	C(3)-C(21)	1.50(1)
B(1)-N(1)	1.53(1)	C(4)-C(5)	1.35(1)
B(1)-N(3)	1.54(1)	C(4)-C(22)	1.50(1)
B(1)-N(5)	1.56(1)	C(5)-C(6)	1.40(1)
N(1)-N(2)	1.37(1)	C(5)-C(23)	1.50(1)
N(1)-C(1)	1.35(1)	C(6)-C(24)	1.49(1)
N(2)-C(3)	1.33(1)	C(7)-C(8)	1.37(1)
N(3)-N(4)	1.391(8)	C(7)-C(25)	1.49(1)

continua

N(3)-C(4)	1.34(1)	C(8)-C(9)	1.36(1)
N(4)-C(6)	1.34(1)	C(8)-C(26)	1.53(1)
N(5)-N(6)	1.363(8)	C(9)-C(27)	1.51(1)
N(5)-C(7)	1.347(9)	C(10)-C(11)	1.39(1)
N(6)-C(9)	1.34(1)	C(10)-C(28)	1.51(1)
N(7)-N(8)	1.37(1)	C(11)-C(12)	1.38(1)
N(7)-C(10)	1.33(1)	C(11)-C(29)	1.51(1)
N(8)-C(12)	1.34(1)	C(12)-C(30)	1.49(1)
N(9)-N(10)	1.38(1)	C(13)-C(14)	1.40(2)
N(9)-C(13)	1.33(1)	C(13)-C(31)	1.51(1)
N(10)-C(15)	1.35(1)	C(14)-C(15)	1.36(1)
N(11)-N(12)	1.35(1)	C(14)-C(32)	1.49(1)
N(11)-C(16)	1.36(1)	C(15)-C(33)	1.52(1)
N(12)-C(18)	1.34(1)	C(16)-C(17)	1.36(1)
C(1)-C(2)	1.38(1)	C(16)-C(34)	1.51(1)
C(1)-C(19)	1.49(1)	C(17)-C(18)	1.38(1)
C(2)-C(3)	1.38(1)	C(17)-C(35)	1.51(1)
C(2)-C(20)	1.51(1)	C(18)-C(36)	1.50(1)
		C(37)-C(38)	1.47(2)

Tabella VIII- Angoli e distanze di legame intorno a K per KTp^{*Mc}

Distanze di legame ^a		Angoli di legame ^b	
B(1)	3.923(9)	N(2)-K-N(4)	69.0(1)
N(1)	3.691(6)	N(2)-K-N(6)	68.5(1)
N(2)	2.894(6)	N(2)-K-N(7)	80.0(1)
N(3)	3.727(6)	N(2)-K-N(9)	138.3(2)
N(4)	2.967(6)	N(2)-K-N(12)	75.6(2)
N(5)	3.736(6)	N(4)-K-N(6)	68.4(1)
N(6)	3.022(6)	N(4)-K-N(7)	76.5(1)
N(7)	2.946(6)	N(4)-K-N(9)	78.0(1)
N(8)	3.371(6)	N(4)-K-N(12)	140.0(2)
N(9)	2.872(7)	N(6)-K-N(7)	139.1(1)
N(10)	3.404(7)	N(6)-K-N(9)	76.1(1)
N(11)	3.411(8)	N(6)-K-N(12)	82.0(1)
N(12)	2.852(7)	N(7)-K-N(9)	116.7(2)
		N(7)-K-N(12)	115.3(2)
		N(9)-K-N(12)	121.1(2)

^a In Å ^b In gradi sessagesimali.

Tabella IX - Confronto di fattori strutturali per i composti organostannici $R_nSnX_{4-n-1}Tp^{\delta}$

Tp^{δ}		Tp^{*Cl}	Tp^{*Cl}	Tp^{*Me}	Tp^*	Tp^*	Tp^{Me}	Tp	Tp
R		-	Ph	Me	-	Ph	Ph	-	Ph
n		0	1	1	0	2	1	0	2
Sn-N	(Å)	2.213	2.249	2.242	2.198	2.296	2.249	2.234	2.285
Sn-C	(Å)	-	2.140	2.244	-	2.164	2.228	-	2.168
Sn-Cl	(Å)	2.345	2.422	2.438	2.382	2.456	2.429	2.376	2.445
N-Sn-N	(°)	81.8	81.7	82	83.9	80.1	81.6	81.6	78.0
Cl-Sn-Cl	(°)	96.9	95.5	94.5	93.6	-	93.8	98.5	-
α	(°)	121.3	121.3	120.4	120.4	120.2	120.1	119.5	120.4
β	(°)	123.1	123.8	122.7	122.5	121.8	-	-	-
γ	(°)	125.4	124.9	123.1	123.7	123.3	125.1	-	-
Rif.		12	12	5	9	10	11	10	10

Tp^* è idrotris(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)borato; Tp è idrotris(1H-pirazol-1-il)borato; Tp^{Me} è idrotris(3-metil-1H-pirazol-1-il)borato.

BIBLIOGRAFIA

1. BUCHENER, *Ber. Beut. Chem. Ges* 22 (1889), 842.
2. BALBIANO, *ibidem* 23 (1890), 1103, *ibidem* p 2165.
3. G. GIOIA LOBBIA, F. BONATI, P. CECCHI, A. LORENZOTTI, C. PETTINARI, *J. Organomet. Chem.* 403 (1991), 317.
4. G. GIOIA LOBBIA, S. CALOGERO, B. BOVIO, P. CECCHI, *J. Organomet. Chem.* 440 (1992), 27-40.
5. G. GIOIA LOBBIA, P. CECCHI, R. SPAGNA, M. COLAPIETRO, A. PIFFERI, C. PETTINARI, *J. Organomet. Chem.* 485 (1995), 45-53.
6. BONATI, *Gazz. Chim. Ital.* 119 (1989), 291.
7. LOPEZ, R.M. CLARAMUNT, D. SANZ, C. FOCES-FOCES, F.H. CANO, R. FAURE, E. CAYON, J. ELGUERO, *Inorg. Chim. Acta* 176 (1990), 195.
8. BONDI, *J. Physical Chemistry* 68 (1964), 441.
9. COLLINSON, D.R. EARDLEY, F.E. MABBS, K. RIGBY, M.A. BRUK, J.H. ENEMARK, P.A. WEXLER, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1003 (1994).
10. S. CALOGERO, L. STIEVANO, G. GIOIA LOBBIA, A. CINGOLANI, P. CECCHI, G. VALLE; *Poliedron* in stampa.
11. G. GIOIA LOBBIA, S. CALOGERO, B. BOVIO, P. CECCHI; *J. Organomet. Chem.* 27 (1992), 440.
12. G. GIOIA LOBBIA, P. CECCHI, S. CALOGERO, G. VALLE, M. CHIARINI, L. STIEVANO, *J. Organomet. Chem.* 503 (1995), 297-305.