

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

*Sintesi e Caratterizzazione di Elettrodi*

*Modificati Chimicamente con nuovi*

*complessi Carbenici del Ferro*

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Diego Olivieri

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof. Rita Mazzoni**

**CORRELATORE**

Dott. Andrea Cingolani, Dott. Isacco Gualandi,  
Prof.ssa Erika Scavetta, Prof. Valerio Zanotti

---

**Anno Accademico 2015-2016**

---



## **RIASSUNTO**

Gli elettrodi chimicamente modificati (CME) sono ampiamente utilizzati in chimica elettroanalitica come sensori chimici. In particolare, la possibilità di ancorare in modo covalente un mediatore redox alla superficie dell'elettrodo sta acquisendo sempre maggior interesse, in quanto permette di incrementare la sensibilità e la selettività di questi dispositivi. Il mio lavoro di tesi si colloca in questo campo di ricerca e riguarda la sintesi di nuovi complessi di Fe(0) contenenti leganti ciclopentadienonici, carbeni N-eterociclici (NHC) e carbonili che presentano proprietà elettrochimiche simili a quelle del ferrocene (composto metallorganico ampiamente impiegato come mediatore in sensori elettrochimici). Questi complessi sono stati opportunamente funzionalizzati con un gruppo EDOT in catena laterale al legante NHC che è stato di seguito sfruttato nella preparazione di PEDOT chimicamente modificato attraverso reazione di copolimerizzazione chimica fra il complesso funzionalizzato e l'EDOT in diverse proporzioni. Tutte le fasi sintetiche sono state coadiuvate da opportune caratterizzazioni (NMR, IR, ESI-MS, voltammetria ciclica e Raggi-X per i composti monomerici quali sali di imidazolio e complessi NHC funzionalizzati; voltammetria ciclica, IR e SEM per i copolimeri). Le proprietà del copolimero come sensore selettivo sono state preliminarmente valutate nei confronti di dopamina e 2-propanolo.

## **ABSTRACT**

The Chemically Modified Electrodes (CME) are widely used in electroanalytical chemistry as chemical sensors. The interest in the covalent anchoring of a redox mediator on the electrode surface is increasing, because it allows the sensibility and the selectivity of this kind of systems to improve. My work is situated in this field of research and involves the synthesis of new Iron(0) complexes that contain cyclopentadienone, N-heterocyclic carbene (NHC) and carbonyl ancillary ligands. These complexes have shown electrochemical properties similar to those of ferrocene (organometallic compound widely used as electrochemical sensor). These complexes have been properly functionalized with a EDOT group in the NHC ligand side chain that it was after used for the realization of Electrochemically Modified PEDOT thanks to copolymerization reaction between the functionalized complex and the EDOT in different amounts. All the synthetic steps were assisted by suitable characterizations (NMR, IR, ESI-MS, cyclic voltammetry and X-ray for the monomeric compound as imidazolium salt and NHC functionalized complexes; cyclic voltammetry, IR e SEM for the copolymers). The properties of the polymer as a selective sensor was preliminarily investigated for dopamine and 2-propanol.



# 1 Sommario

1	INTRODUZIONE.....	1
1.1	Polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs).....	1
1.2	Politiofeni.....	3
1.2.1	Metodi di sintesi di politiofeni .....	5
1.2.2	Controioni ed elettroliti di supporto .....	6
1.2.3	Voltammetria ciclica .....	7
1.2.4	La modifica chimica di elettrodi .....	8
1.3	Complessi ciclopentadienonici del ferro .....	10
1.4	Carbeni N-eterociclici (NHC) .....	13
1.4.1	Proprietà elettroniche degli NHC e loro reattività.....	14
1.4.2	Sali di imidazolio .....	16
1.4.3	Sintesi di complessi carbenici N-eterociclici .....	17
1.5	Complessi di ferro ciclopentadienonici con leganti carbeni N-eterociclici e carbonilici 18	
1.6	Obiettivi della tesi .....	21
2	RISULTATI E DISCUSSIONI.....	23
2.1	Sintesi sali di imidazolio .....	23
2.1.1	1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>11</sub> OH) .....	23
2.1.2	1-(6-idrossiesil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>6</sub> OH) e 1-(2-idrossietil)-3- metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>2</sub> OH).....	24
2.2	Reazioni di sostituzione su sali di imidazolio .....	24
2.2.1	1-(11-bromoundecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>11</sub> Br) .....	24
2.2.2	1-(11-((1 <i>H</i> -imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>11</sub> OC(O)Im) .....	25
2.3	Molecole bifunzionalizzate: monomero tiofenico e legante all'imidazolio .....	26
2.3.1	1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)undecil)-3-metil-1 <i>H</i> - imidazolio bromuro (6) .....	27
2.3.2	1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3- metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (7[Br]) .....	28
2.4	Sintesi dei complessi di ferro .....	31
2.4.1	Triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro (FeO <sub>TMS</sub> ) <sup>18</sup> .....	31
2.4.2	Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3- one)(acetonitrile)ferro (3 <sub>TMS</sub> ) .....	32

2.4.3	Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-idrossiundecil)-3-metil-ilidene)ferro (8) .....	34
2.4.4	Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-((1 <i>H</i> -imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (9) .....	38
2.4.5	Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (10) 39	
2.5	Reazioni di polimerizzazione .....	44
2.5.1	<i>Via Sintetica 1</i> : reazione eterogenea .....	44
2.5.2	<i>Via Sintetica 2</i> : reazione omogenea .....	55
2.5.3	<i>Via Sintetica 3</i> : reazione su PEDOT-OH .....	66
2.6	Prove preliminari sugli analiti .....	70
2.7	Caratterizzazione elettrochimica di complessi di ferro ciclopentadienonici .....	72
3	CONCLUSIONI.....	77
4	PARTE SPERIMENTALE .....	79
4.1	Procedura Generale .....	79
4.2	Sintesi.....	81
4.2.1	SINTESI 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>11</sub> OH).....	81
4.2.2	SINTESI 1-(6-idrossiesil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>6</sub> OH).....	83
4.2.3	SINTESI 1-(2-idrossietil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>2</sub> OH) .....	83
4.2.4	SINTESI 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>11</sub> Br) .....	84
4.2.5	SINTESI 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio ioduro .....	87
4.2.6	SINTESI 1-(11-((1 <i>H</i> -imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (1C <sub>11</sub> OC(O)Im).....	88
4.2.7	SINTESI 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio bromuro (7[Br]) .....	89
4.2.8	SINTESI 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1 <i>H</i> -imidazolio perclorato (7[ClO <sub>4</sub> ]) .....	90
4.2.9	SINTESI 1,8-bi(trimetilsilil)-1,7-octadiino <sup>38</sup> .....	91
4.2.10	SINTESI tricarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro (FeO <sub>TMS</sub> ) <sup>18</sup> .....	92
4.2.11	SINTESI dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-idrossiundecil)-3-metil-ilidene)ferro (8).....	93
4.2.12	SINTESI dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-((1 <i>H</i> -imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (9).....	94
4.2.13	SINTESI dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4- <i>b</i> ][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (10) .....	96

4.2.14	TENTATIVO di Sintesi del 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (6).....	97
4.2.15	SINTESI 1,3-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)propan-2-one .....	101
4.2.16	SINTESI triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)ferro (13) <sup>18</sup> .....	103
4.3	Caratterizzazione Elettrochimica .....	104
4.3.1	SINTESI Copolimero 12.....	105
4.3.2	SINTESI Copolimero 11 .....	105
4.3.3	SINTESI Copolimero PEDOT-OH.....	106
4.3.4	Preparazione soluzione degli analiti analizzati e dei complessi caratterizzati ....	106
5	APPENDICE.....	108
5.1	APPENDICE 1.....	108
5.2	APPENDICE 2.....	108
6	BIBLIOGRAFIA.....	111



# 1 INTRODUZIONE

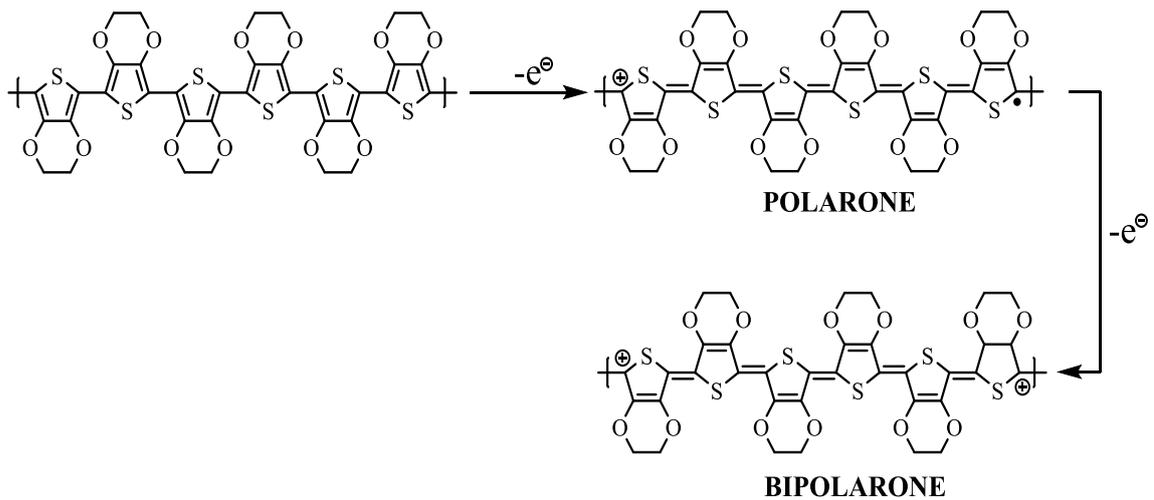
## 1.1 Polimeri intrinsecamente conduttori (ICPs)

Affinché un polimero sia intrinsecamente conduttore deve possedere una serie di doppi legami coniugati fra gli atomi di carbonio della catena; il sistema coniugato consente la delocalizzazione degli elettroni  $\pi$ , che sono quindi in grado di muoversi facilmente lungo la catena polimerica e permette il raggiungimento di elevati valori di conducibilità elettrica. In generale il polimero assume una configurazione planare in modo da favorire la sovrapposizione di orbitali p.

Materiali organici sono in genere caratterizzati da una bassa mobilità elettronica che, per essere aumentata, necessita di un'operazione di drogaggio (doping) della molecola. Tale drogaggio può essere indotto in diversi modi, tra cui il doping elettrochimico che avviene quando al polimero si applica un opportuno potenziale elettrico. Il drogaggio può essere di tipo p o di tipo n a seconda che tolga (ossidi) o inserisca (riduca) un elettrone dal reticolo rispettivamente. La carica che si viene a formare sul polimero è poi bilanciata dall'elettrolita della soluzione.

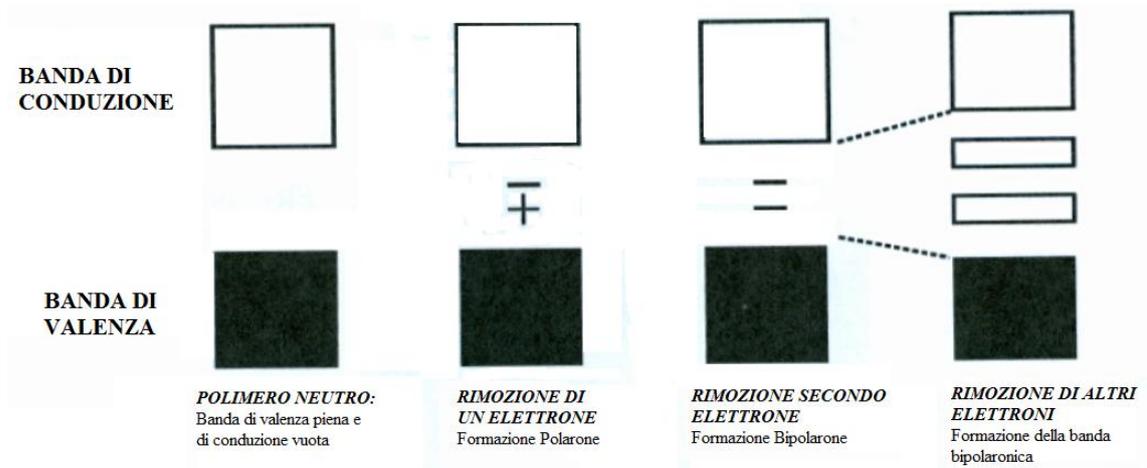
In un qualsiasi materiale la conduzione dipende dell'*energy gap* ( $E_g$ ) tra l'energia della banda di valenza e l'energia della banda di conduzione. In caso di conduttori metallici  $E_g = 0$ , ovvero le bande si sovrappongono, mentre per semiconduttori e non conduttori si ha un  $E_g$  non nullo ma di diversa entità (minore nei primi).

La rimozione di un elettrone (p-doping) o la sua addizione (n-doping) porta alla formazione di un polarone (radicale carico), che, aumentando il livello del drogaggio, porta ad un bipolarone (Figura 1.1).



**Figura 1.1** *p-doping*

Polaroni e bipolaroni hanno delle bande che si trovano a livelli intermedi tra la banda di valenza e di conduzione, ovvero si ha la diminuzione di  $E_g$  e un aumento nella conduzione del polimero (Figura 1.2)



**Figura 1.2** *Meccanismo di conduzione negli ICPs*

In base all'entità del drogaggio si riesce quindi a modulare l' $E_g$  e di conseguenza le proprietà finali del polimero.

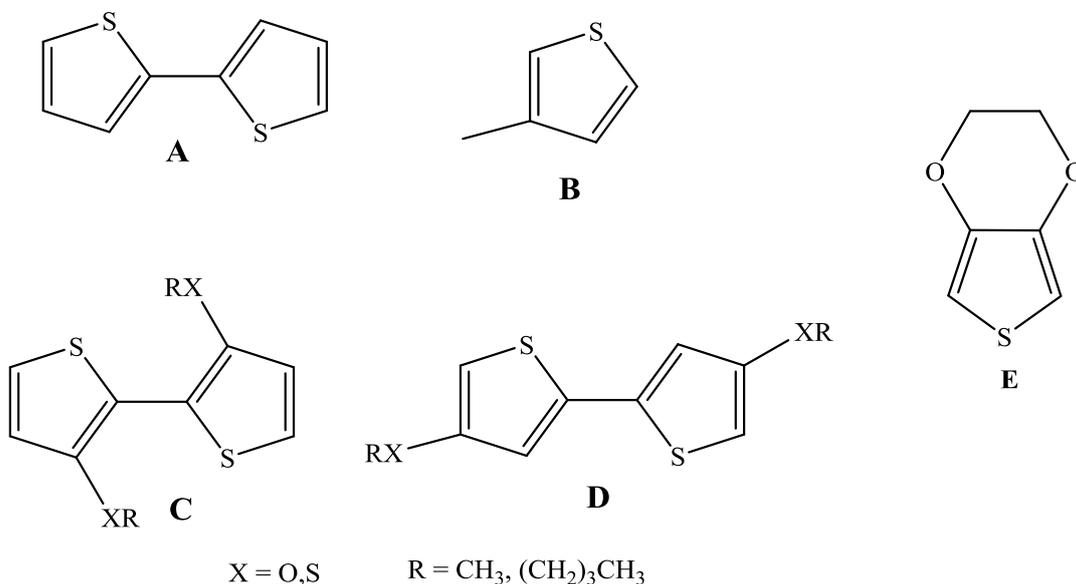
Gli ICPs maggiormente studiati, sia a livello industriale che a livello accademico, sono Poliacetilene, Poli-p-fenilene, Polipirrolo, Poli-p-fenilensolfuro e Politiofene.

## 1.2 Politiofeni

In campo elettroanalitico sono ampiamente utilizzati sensori amperometrici basati su elettrodi modificati; tali dispositivi consistono in genere di un elettrodo nobile metallico (Au, Pt) o a base di carbonio (grafite, glassy carbon) su cui vengono depositati materiali inorganici o polimerici allo scopo di introdurre sull'elettrodo stesso gruppi funzionali in grado di interagire con l'analita (attivando ad esempio processi elettrocatalitici) e renderlo sensibile nei suoi confronti. Un elettrodo modificato, per poter fungere, per esempio, da sensore deve permettere misure riproducibili nel tempo (non deve usurarsi) ed essere selettivo nei confronti di un determinato analita, che deve concentrarsi preferibilmente vicino alla superficie dell'elettrodo (aumentare sensibilità o diminuire limite di rivelazione) e reagire con esso.

Gli ICPs permettono di soddisfare questi requisiti<sup>1</sup> ed è di particolare interesse il politiofene a causa della varietà di gruppi con cui può essere modificato l'anello tiofenico monomero.

Diversi monomeri politiofenici sono stati utilizzati per la preparazione di elettrodi modificati, di cui i più importanti sono rappresentati in Figura 1.3.



**Figura 1.3** Monomeri mono- e poli-tiofenici impiegati in elettroanalitica

L'utilizzo del 2,2'-Bitiofene (A) era stato proposto in passato per sintetizzare per via elettrochimica film di politiofene non sostituito. Tale molecola si ossida ad un potenziale inferiore rispetto al tiofene e questa caratteristica evita la sovraossidazione della catena

polimerica in fase di polimerizzazione (la sovraossidazione implica la formazione di funzionalità chimiche che interrompono la coniugazione  $\pi$  del sistema, abbassandone in maniera irreversibile la conducibilità). Il poli(3-metiltofene) (**B**) ha trovato applicazioni in campo elettroanalitico<sup>2</sup> anche grazie alla presenza della catena alchilica sull'anello che, a causa dell'effetto induttivo, abbassa il potenziale di ossidazione del monomero.

Il polimero neutro, come già detto, in genere presenta una conduttività elettrica tipica di un isolante, mentre sia il drogaggio p che il drogaggio n aumentano la conducibilità del polimero; tuttavia il n-doping richiede potenziali così negativi da renderlo meno interessante dal punto di vista elettroanalitico, inoltre il potere riducente di un polimero drogato n lo rende instabile in presenza di ossigeno.

Queste considerazioni hanno portato l'attenzione su derivati tiofenici funzionalizzati in posizione  $\beta$  con gruppi elettron-donatori, al fine di rendere più facile l'ossidazione (p-doping), di cui sono un esempio le molecole **C** e **D** (Figura 1.3)<sup>3</sup> (in questo caso la scelta di utilizzare dimeri riguarda la modulazione della regioregolarità del polimero finale) e il 3,4-etilendiossiofene (EDOT, **E**). Quest'ultimo ha due ossigeni in  $\beta$  che permettono l'ossidazione del monomero a bassi potenziali con formazione del polimero PEDOT, il quale è caratterizzato da un'alta conduttività e da un *band gap* stretto.<sup>4</sup> Se a questo si aggiunge l'alta stabilità elettrochimica e il fatto che l'EDOT possa essere polimerizzato in soluzioni acquose (l'acqua è il solvente più ecosostenibile e spesso il più usato per applicazioni sensoristiche), il PEDOT è sicuramente uno dei politiofeni più allettanti per quanto riguarda l'utilizzo in campo elettroanalitico.

Il PEDOT ha un basso *band gap* (1,6-1,7 eV) e può essere depositato in forma di film sottili altamente stabili e conduttivi (circa 300 S/cm<sup>-1</sup>) allo stato ossidato.

Il PEDOT risulta essere inoltre biocompatibile e questo ha permesso di utilizzarlo nel campo della bioelettronica. Il PEDOT ha inoltre la duale capacità di trasportare elettroni e ioni, rendendolo così ulteriormente interessante per quello che può essere un utilizzo in campo biologico. Un esempio è l'utilizzo di un polimero PEDOT:PSS per il controllo del sistema nervoso con la capacità di inviare singoli stimoli nervosi alle cellule sia *in vitro*<sup>5</sup> che *in vivo*,<sup>6</sup> grazie all'invio di segnali elettrici e alla possibilità di trasportare ioni, quali Ca<sup>2+</sup>.

Sono stati inoltre già testati transistor elettrochimici da impiantare nel cervello in grado di svolgere con successo la funzione di un neurone.<sup>7</sup>

### 1.2.1 Metodi di sintesi di politiofeni

Come già detto per gli ICPs, è possibile sintetizzare i politiofeni utilizzando metodi chimici o elettrochimici, ma l'ossidazione elettrochimica ha alcuni vantaggi come: i brevi tempi per la deposizione, l'omogeneità del film polimerico ottenuto, l'alta adesione del materiale alla superficie dell'elettrodo, la possibilità di modulare lo spessore e la rugosità del film polimerico variando i parametri di deposizione e la possibilità di lavorare su supporti di natura diversa, purché conduttivi.

Uno svantaggio della polimerizzazione elettrochimica, rispetto a quella chimica, è la minor quantità di polimero prodotto. Per questi motivi, il metodo di polimerizzazione elettrochimica è particolarmente adatto alla realizzazione di film sottili ed elettrodi modificati, e solo questo verrà descritto perché utile al fine di questo elaborato.

La crescita del polimero è fortemente favorita dal fatto che l'ossidazione della catena polimerica in crescita avviene a potenziali inferiori rispetto a quelli del monomero di partenza<sup>8</sup> e può essere così schematizzata:

- I radicali cationi, generati dal monomero, accoppiano tra loro;
- L'accoppiamento è di solito abbastanza veloce, procedendo con una velocità di reazione in genere maggiore rispetto alla velocità di diffusione (formazione oligomeri);
- Questo fa sì che la catena continui a crescere nelle vicinanze della superficie dell'elettrodo e, quando la catena è sufficientemente lunga da essere insolubile, si deposita su questo.

Il dopaggio  $p$  rende il polimero conduttivo e su questo, a sua volta, possono depositarsi altri strati variando così lo spessore del film ottenuto.

Due ipotesi sono state formulate sul meccanismo con cui la crescita della catena procede,<sup>8</sup> ma il dibattito è ancora aperto; nella prima la crescita avviene solo in soluzione e la precipitazione del polimero coincide con la fine della crescita della catena. Nella seconda si suppone che la crescita continui ad avvenire sulla catena già depositata sul supporto.

Ad influenzare le proprietà del polimero non è solamente la natura del monomero scelto ma anche le condizioni in cui avviene la polimerizzazione, come la temperatura (che incide sia sulla cinetica di reazione, sia sulla solubilità della catena in crescita e quindi sulla sua lunghezza), il solvente, il pH della soluzione, la concentrazione di monomero, la natura del supporto e del controione/elettrolita utilizzati.

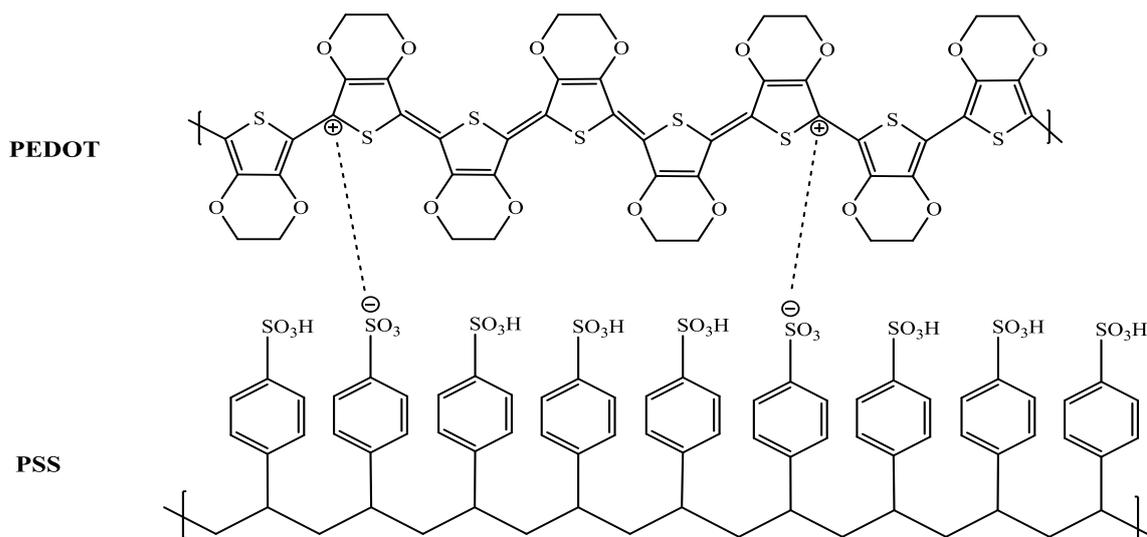
Inoltre le proprietà chimico-fisiche del polimero sono fortemente influenzate dal metodo scelto per l'elettrodeposizione; in questo elaborato la polimerizzazione per via elettrochimica viene condotta mediante metodo potenziodinamico (voltammetria ciclica), con scansione del potenziale dal valore relativo allo stato neutro fino ad un valore tale da innescare l'ossidazione del monomero, per un diverso numero di cicli.

### **1.2.2 Controioni ed elettroliti di supporto**

Per bilanciare le cariche positive che si vengono a generare sul polimero con la formazione dei polaroni è necessario che un anione entri nella struttura della macromolecola per garantire l'elettroneutralità della molecola. In generale, quando si esegue la polimerizzazione elettrochimica, il controione è anche l'elettrolita di supporto, bilancia cioè le cariche in soluzione durante il passaggio di elettroni.

La natura del controione può influenzare molto le caratteristiche del polimero e un esempio di questo è il PSS, acido polistirensolfonico. Il PSS è stato il primo polielettrolita impiegato come Complesso Polielettrolita (PEC) con EDOT nel 1990 e fin da allora il polimero PEDOT:PSS risultante è rimasto lo standard industriale.<sup>9</sup> L'utilizzo del PSS (Figura 1.4) porta alcuni vantaggi, tra cui la stabilità termica del polimero risultante e la possibilità di formare dispersioni acquose stabili (uno dei più grandi svantaggi del PEDOT è infatti la sua insolubilità in acqua).

Sono state inoltre descritte in letteratura alcune applicazioni di utilizzo del PEDOT:PSS come modificante elettrodico in cui la presenza del PSS limita i fenomeni di passivazione: un esempio è la determinazione del fenolo, in cui quando si utilizza PSS come controione i gruppi solfonati sono orientati tra la superficie del film e l'interfaccia della soluzione, proteggendo quindi la superficie dell'elettrodo.<sup>10</sup>



**Figura 1.4** Polimero PEDOT:PSS

L'uso di PEC in genere migliora anche la stabilità meccanica del film,<sup>11</sup> anche se la conducibilità del film utilizzando PSS come controione è in genere più bassa rispetto all'uso di anioni a basso peso molecolare.<sup>12</sup>

In linea di massima comunque il controione può essere un qualsiasi anione; tra quelli a basso peso molecolare i più utilizzati generalmente sono  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ .

Gli anioni di piccole dimensioni inoltre possono scambiarsi facilmente in soluzione, mentre i PEC, a causa dell'ingombro sterico, restano nella struttura polimerica in maniera irreversibile.

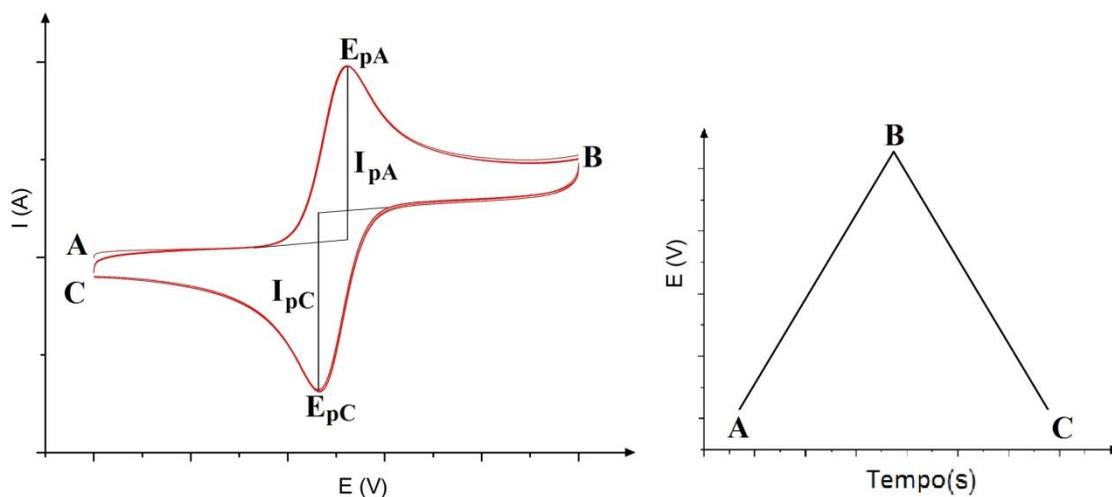
### 1.2.3 Voltammetria ciclica

Come anticipato alla fine del Paragrafo 1.2.1, la voltammetria ciclica, che descriverò brevemente nel seguito, è la tecnica impiegata sia per polimerizzazione che per la caratterizzazione dei polimeri ottenuti siano essi tal quali o chimicamente modificati.

In tale tecnica si effettua la scansione a velocità costante del potenziale della cella, e si misura la corrente che fluisce in funzione della variazione del potenziale.

Nella voltammetria ciclica (potenziodinamica) un elettrodo stazionario, immerso in una soluzione non agitata, è polarizzato, applicando una funzione d'onda in cui la pendenza  $dE/dt$  è la velocità di scansione, SR.

Si dice che la funzione  $E(t)$  è di tipo triangolare perché l'elettrodo assume in due momenti distinti lo stesso potenziale: durante la sequenza diretta e di seguito in quella inversa (Figura 1.5)



**Figura 1.5** Voltammogramma e Funzione  $E(t)$

Il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di riferimento, a potenziale costante, e l'elettrodo di lavoro, mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo.

Qualora fossero presenti processi redox, si può notare un picco faradico. Se il processo elettrochimico è di natura reversibile, associato al picco di andata è presente un picco in ritorno, dovuto alla presenza, vicino alla superficie dell'elettrodo, della specie generata elettrochimicamente nel processo di andata e suscettibile, a sua volta, della reazione redox inversa. Il potenziale del picco anodico e catodico ( $E_p$ ) dipenderà dalla natura della specie redox.

Inoltre in un processo reversibile la velocità di scansione non influenza la posizione dei picchi anodico e catodico (in APPENDICE 1 viene approfondita la definizione di sistema redox reversibile).

All'aumentare del grado di irreversibilità del processo i picchi assumono una forma più distesa e la loro separazione aumenta. Inoltre l'effetto sui voltammogrammi è uno stiramento progressivo delle onde, tanto più accentuato quanto minore è la velocità del trasferimento elettronico.

In processi completamente irreversibili, non si osserva più il picco di ritorno.

#### 1.2.4 La modifica chimica di elettrodi

Gli Elettrodi Chimicamente Modificati (CME) si basano sulla modifica di una superficie conduttrice con un materiale in grado di impartirle determinate proprietà di interesse. Le possibili applicazioni sono diverse. Ad esempio, la sintesi di un elettrodo modificato

capace di ridurre l'ossigeno ad acqua ad un potenziale vicino a quello termodinamico, potrebbe trovare largo uso in celle a combustibile, batterie o altri sistemi elettrochimici.

CME che coinvolgono materiali che cambiano colore ossidandosi/riducendosi potrebbero essere impiegato in dispositivi elettrocromici (per esempio si potrebbero usare nei display, se la superficie dell'elettrodo, eccitata elettrochimicamente, emettesse luce). Un'altra applicazione di strati modificanti potrebbe essere quella di proteggere il substrato sottostante dalla corrosione o dall'attacco chimico durante l'uso. Vi è inoltre un crescente interesse per sistemi elettrochimici che possono mimare il comportamento di diodi o transistor. Elettrodi modificati possono anche servire come sensori analitici. Lo sviluppo di nuovi modificanti è un punto chiave per lo sviluppo di nuovi dispositivi in tutti questi campi di applicazione.

Per quanto riguarda lo sviluppo di sensori elettrochimici, un film di PEDOT (o di un ICPs in generale) depositato su un elettrodo, può già essere di per sé utilizzato per la realizzazione di un sensore elettrochimico. In altri casi politiofeni sono utilizzati come sensori in materiali compositi e ne sono un esempio la determinazione di Clorpirifos (pesticida) utilizzando poli(3-esiltiofene) caricato con nano-particelle di  $\text{TiO}_2$ <sup>13</sup> o PEDOT caricato con nano-particelle di oro per la determinazione di Hg.<sup>14</sup>

Tuttavia, al fine di migliorarne la sensibilità verso alcuni analiti ed aumentarne l'efficienza in elettrocatalisi, è possibile legare chimicamente al polimero funzionalità che rispondono in maniera specifica ad alcune molecole, ovvero utilizzare un CME. Per la determinazione di ioni metallici quali Co(II) e Ni(II) elettrodi politiofenici sono stati postfunzionalizzati in posizione  $\beta$  con residui a base di EDTA<sup>15</sup> (tale elettrodo può essere facilmente rigenerato con una soluzione di  $\text{HNO}_3$ ).

Politiofeni che hanno in posizione  $\beta$  gruppi laterali 4-formil-3-idrossi-1-fenil sono stati utilizzati con successo per la determinazione di tracce di ioni Al(III), anche in campioni reali standard di urina.<sup>16</sup>

Inoltre, allo scopo di ottenere un sensore sensibile alla dopamina, i gruppi di ricerca che collaborano al progetto nel quale sono stato coinvolto durante il tirocinio hanno recentemente messo a punto un metodo per modificare la superficie di elettrodi di ITO (indium tin oxide) con PEDOT:PSS funzionalizzato con il mediatore ferrocene.<sup>17</sup>

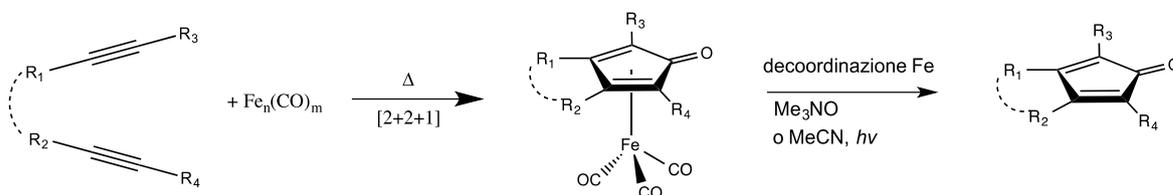
Il mio lavoro di tesi si inserisce in questo contesto, e si è incentrato sulla sintesi di elettrodi chimicamente modificati a base di PEDOT funzionalizzato con nuovi complessi di Ferro(0) contenenti leganti ciclopentadienonici, carbeni N-eterociclici (NHC) e carbonili,<sup>18</sup> i quali hanno rivelato proprietà elettrochimiche simili a quelle del ferrocene.

### 1.3 Complessi ciclopentadienonici del ferro<sup>19</sup>

Per meglio comprendere la scelta dei complessi che verranno presi in esame nel proseguo della tesi è importante sottolineare quale può essere il ruolo dei leganti ciclopentadienonici e dei carbeni N-eterociclici. Complessi di ferro contenenti leganti ciclopentadienonici hanno infatti recentemente ricevuto particolare attenzione in chimica organica a motivo di:

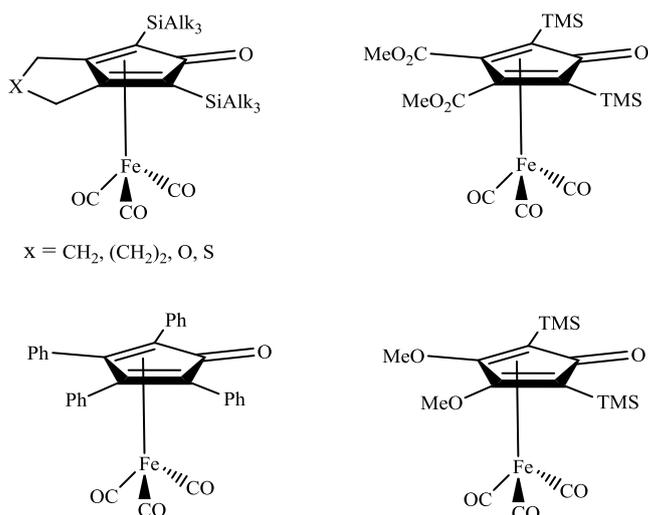
- semplicità di sintesi;
- impiego di reagenti economici e di facile reperibilità;
- stabilità ad aria ed umidità;
- interessanti proprietà catalitiche dovute alla presenza di un legante “non-innocente”, che dà origine a rilevanti proprietà redox.

Questa classe di complessi ha una storia interessante in quanto già nel 1953 Reppe e Vetter descrissero la reattività di alchini con ferro carbonili per formare complessi stabili la cui struttura non era stata del tutto chiarita. Questi complessi venivano però utilizzati solo come intermedi per sintetizzare anelli ciclopentadienonici variamente funzionalizzati in seguito alla decoordinazione dal Fe (Figura 1.6).<sup>20</sup>



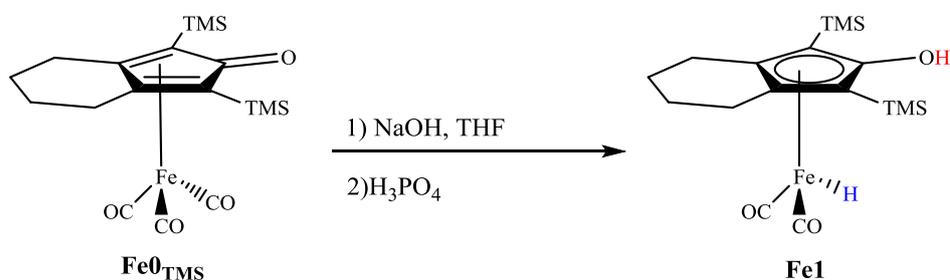
**Figura 1.6** Sintesi metallo assistita di anelli ciclopentadienonici tramite complessi di Fe

Da notare che è possibile modulare le proprietà elettroniche e steriche del ciclopentadienone variando i sostituenti (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>) sull'alchino. Alcuni complessi, diversamente sostituiti sull'anello ciclopentadienonico, sono riportati in Figura 1.7.



**Figura 1.7** Esempi complessi di ferro tris carbonili diversamente sostituiti sull'anello ciclopentadienonico

Quasi 50 anni dopo, nel 1999, il gruppo di Knölker riuscì ad isolare il primo complesso idrurico di ferro idrossiciclopentadienilico<sup>21</sup> (**Fe1**) grazie ad una reazione sul complesso **Fe0**<sub>TMS</sub> con NaOH 1M in THF e successivo trattamento con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, come mostrato in Figura 1.8.



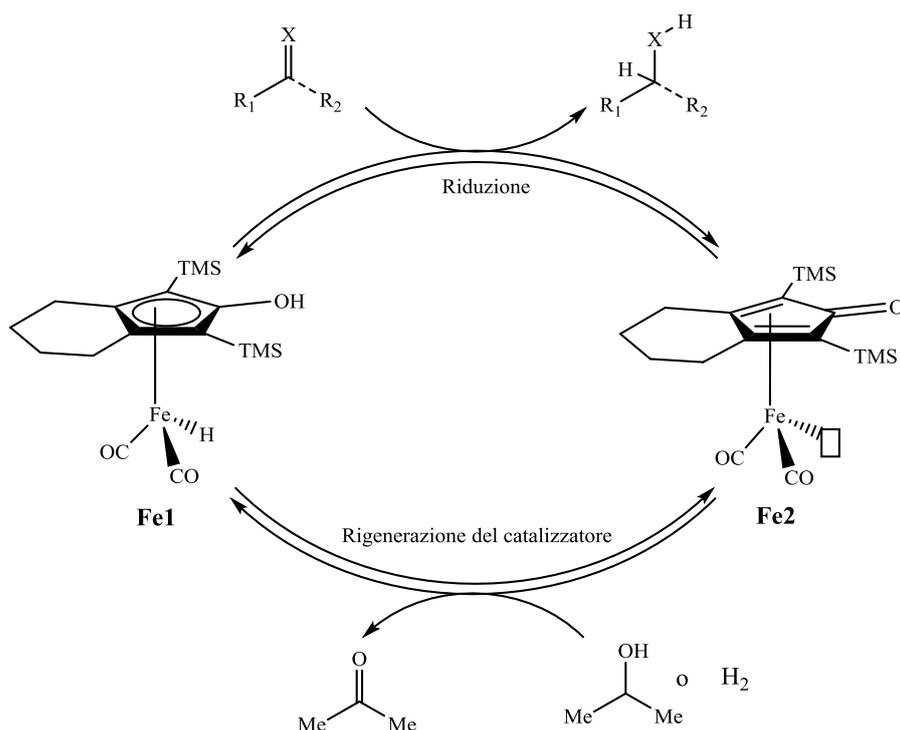
**Figura 1.8** Primo complesso idrossiciclopentadienilico sintetizzato da Knölker

Da notare che nel complesso **Fe0**<sub>TMS</sub> il ferro è Fe(0), che viene ossidato, nel complesso **Fe1**, a Fe(II).

Nonostante la struttura fosse stata confermata dalla diffrazione a raggi X, ci vollero altri 8 anni prima che questi complessi fossero utilizzati con successo in catalisi, quando il gruppo di Casey, sfruttando l'analogia di questo complesso con l'ormai famoso complesso di rutenio di Shvo,<sup>22</sup> riuscì ad utilizzare questo complesso nella riduzione catalitica di aldeidi, chetoni ed immine, con H<sub>2</sub> o isopropanolo come donatori di protoni.<sup>23</sup> Va inoltre menzionato che, nelle condizioni di reazione utilizzate, questo tipo

di catalizzatori presentavano una chemoselettività molto alta, lasciando inalterati altri gruppi funzionali come esteri, epossidi o alchini.

Il fascino di questo complesso è determinato dal fatto che metallo e legante partecipano all'attivazione della fonte di idrogeno (es: isopropanolo o  $H_2$ ) così come alla riduzione del substrato come mostrato dal meccanismo di reazione riportato in Figura 1.9.



**Figura 1.9** Meccanismo di idrogenazione proposto da Casey.  $X = O, NPh$

Inoltre l'acidità relativa del gruppo ossidrilico del complesso **Fe1** è fondamentale nel meccanismo catalitico, in quanto si ha l'attivazione del substrato, tramite legame ad idrogeno, prima del trasferimento dell'idruro. D'altra parte il complesso di ferro coordinativamente insaturo **Fe2** riesce a strappare un idrogeno acido (per esempio da un alcol) grazie alla basicità (di Lewis) del ciclopentadienone. L'equilibrio tra le specie **Fe1** e **Fe2** dipende fortemente dalle condizioni di reazione.

La decoordinazione di un singolo CO dal precursore triscarbonilico **Fe0**<sub>TMS</sub> può avvenire tramite  $CH_3NO$ , che reagisce con un CO, lasciando un sito vacante e liberando una quantità stechiometrica di  $CO_2$  e trimetilammina.

La capacità di modulare sia i leganti che i sostituenti, in questo tipo di complessi, ha permesso di sperimentare diversi tipi di catalisi o di condizioni di reazione, come ad

esempio aumentare l'idrofilicità dei leganti al fine di poter utilizzare questi complessi nelle catalisi acquose<sup>24</sup> o l'utilizzo nella formazione di composti chirali, tramite l'inserimento di uno stereocentro nel legante<sup>25</sup> o l'assistenza di un gruppo chirale esterno.<sup>26</sup>

Sulla base di questo stato dell'arte da qualche anno il gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio ha cominciato ad occuparsi della sintesi di nuovi complessi ciclopentadienonici del ferro con il primario intento di sviluppare nuovi catalizzatori omogenei per reazioni redox a basso impatto ambientale sostituendo un CO a favore di leganti carbeni N-eterociclici, famosi, come di seguito approfondito, per la loro versatilità.

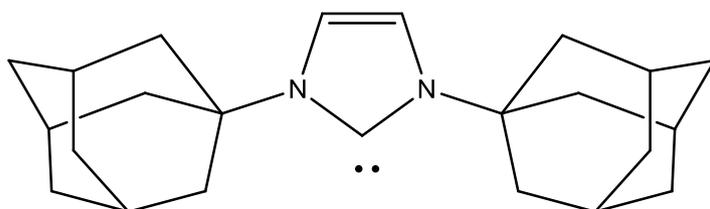
## 1.4 Carbeni N-eterociclici (NHC)

Nel corso degli anni i carbeni N-eterociclici sono stati utilizzati per diversi scopi: come molecole altamente reattive capaci di inserire un atomo di carbonio all'interno di una molecola,<sup>27</sup> come catalizzatori organici<sup>28</sup> o come leganti,<sup>29</sup> a causa delle loro proprietà elettroniche, di una serie di metalli e non metalli, come mostrato in Figura 1.10.



Figura 1.10 Elementi che danno interazioni con NHC

Nel 1968, Wanzlick e Ofele<sup>30</sup> sintetizzarono per primi complessi metallici con leganti carbenici N-eterociclici, a partire da sali di imidazolio, ma solamente nel 1991, Arduengo et al.<sup>31</sup> isolarono il primo carbene N-eterociclico (NHC) non coordinato (Figura 1.11).



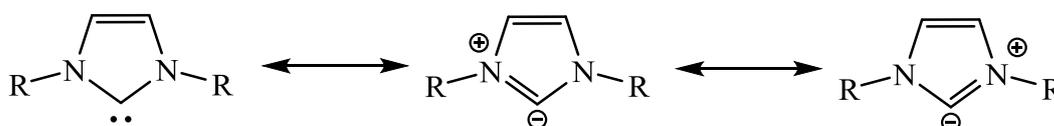
**Figura 1.11** Primo NHC non coordinato isolato

I carbeni, ottimi  $\sigma$ -donatori, sono leganti largamente usati per via delle loro proprietà steriche ed elettroniche, facilmente modulabili variando i sostituenti all'anello imidazolico.

#### 1.4.1 Proprietà elettroniche degli NHC e loro reattività

I carbeni NHC sono composti generalmente stabili a temperatura ambiente e non decompongono fino a temperature di circa 200°C; sono però estremamente sensibili ad aria ed umidità.<sup>32</sup>

Un contributo alla stabilità di questi leganti è dato dalla risonanza del sistema (Figura 1.12).



**Figura 1.12** Formule limite di risonanza NHC

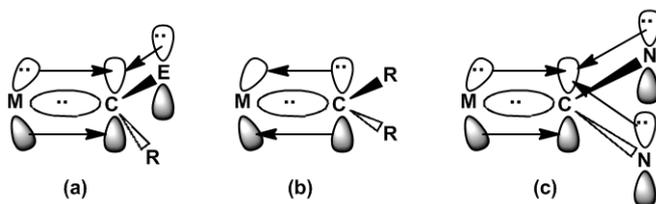
I carbeni N-eterociclici sono composti complessivamente neutri<sup>33</sup> che presentano i seguenti orbitali di frontiera: un orbitale  $sp^2$  e un orbitale, perpendicolare al primo,  $p$ , che vengono spesso definiti orbitale  $\sigma$  e  $p_\pi$  rispettivamente. Considerando i quattro elettroni impegnati nel legame con gli atomi di azoto, restano solo 2 elettroni liberi che, nei due orbitali di frontiera, possono essere rappresentati con 4 diverse configurazioni elettroniche,<sup>34</sup> come rappresentato in Figura 1.13.



carbeni risultano quindi più stabili con metalli di transizione ricchi di elettroni (late transition) a bassi stati di ossidazione.

I carbeni di Schrock (b) hanno invece tendenza a legarsi con metalli di transizione poveri di elettroni (early transition) ad alti stati di ossidazione. Una migliore  $\pi$  donazione dall'orbitale  $p_\pi$  semi-pieno al  $d_\pi$  del metallo può essere raggiunta se gli orbitali d sono vuoti.

La stabilità del legame metallo-carbene N-eterociclico (c) è largamente dovuta alla presenza degli atomi di azoto in  $\alpha$  al carbonio carbenico che comporta un doppio effetto: il doppietto carbenico viene stabilizzato per effetto induttivo, dovuto alla maggiore elettronegatività di N, e si ha una contemporanea  $\pi$ -donazione dagli orbitali p degli atomi di azoto adiacenti all'orbitale  $p_\pi$  vuoto del carbene (effetto mesomerico).



**Figura 1.15** Interazioni NHC metallo

Gli NHC sono quindi eccellenti donatori  $\sigma$ , mentre la retrodonazione da parte del metallo è ritenuta inferiore rispetto a quella di fosfine e carbonili.

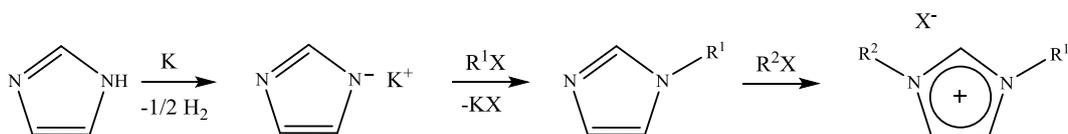
Un altro vantaggio dell'uso di leganti carbenici è la possibilità di poter modulare l'ingombro sterico dei sostituenti.

### 1.4.2 Sali di imidazolio

Il modo più semplice e versatile per sintetizzare i carbeni NHC è quello di prepararli dai rispettivi sali di imidazolio.

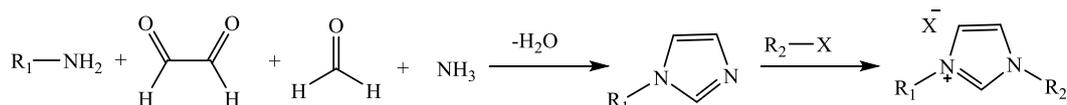
In genere i sali di imidazolio sono preparati tramite due diverse vie sintetiche:

- Reazioni di alchilazione sugli atomi di azoto dell'anello imidazolico (Figura 1.16).<sup>33</sup>



**Figura 1.16** Reazioni di alchilazione sull'imidazolio

- Condensazione di un composto  $\alpha$  di-carbonilico con un'aldeide e due equivalenti di ammoniaca per ottenere l'imidazolo (o di un equivalente di ammoniaca e un equivalente di un'ammina per ottenere un imidazolo sostituito), dal quale derivare il sale di imidazolio corrispondente a seguito dell'alchilazione del secondo atomo di azoto (Figura 1.17).



**Figura 1.17** Sintesi di sali di imidazolio per condensazione di un composto  $\alpha$  di-carbonilico, un'aldeide e un'ammina

In alternativa se si volesse ottenere un sale di imidazolio ugualmente sostituito sugli azoti con funzionalità aromatica, si potrebbero usare direttamente due equivalenti di ammina aromatica.

Grazie alla sintesi di questi sali di imidazolio si possono modulare i sostituenti R e di conseguenza le proprietà del legante NHC.

Con gli opportuni gruppi funzionali sui sostituenti R è possibile:

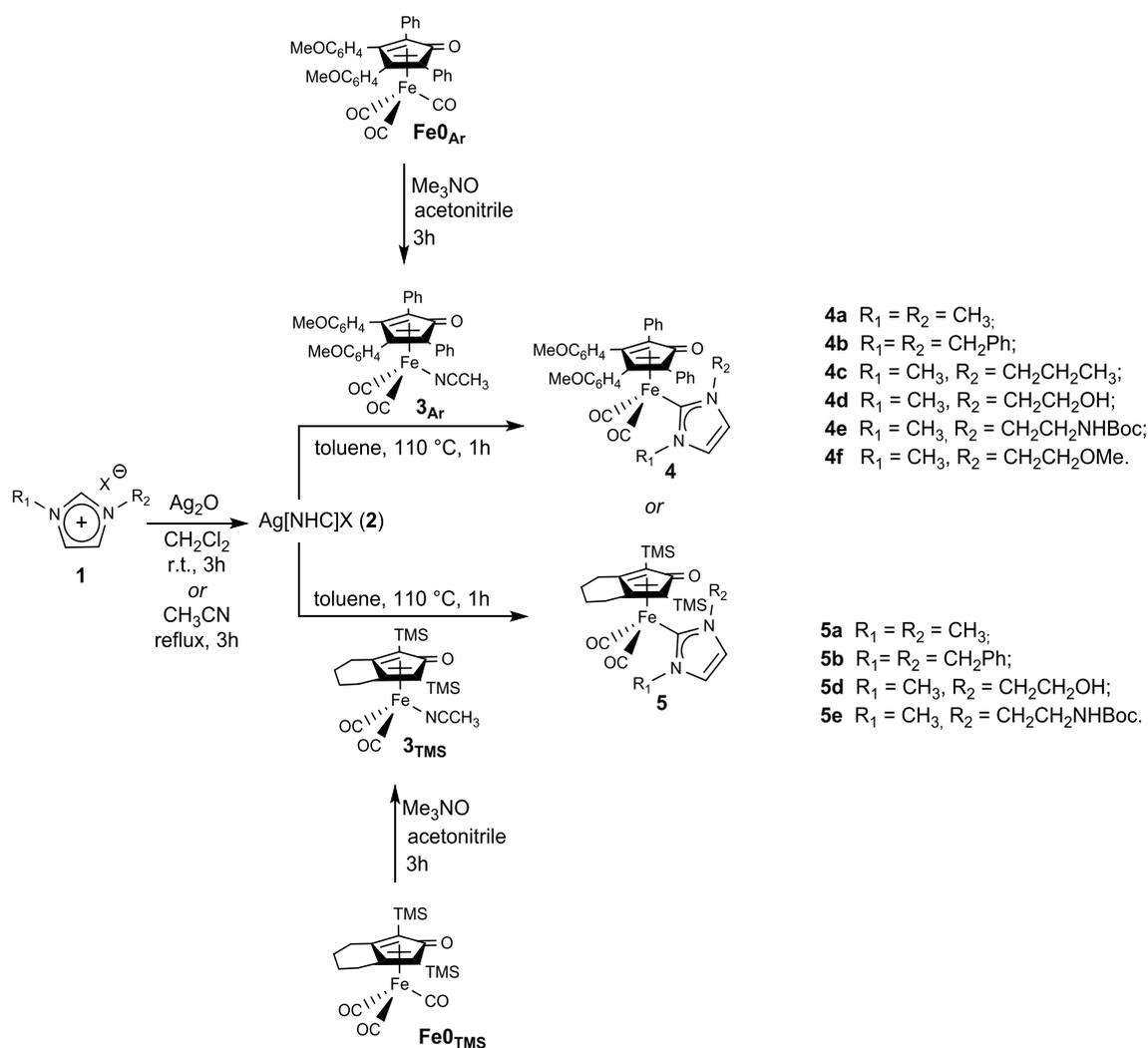
- aumentare la stabilità del complesso per formazione di sistemi chelati;
- promuovere emilabilità;
- modificare i fattori elettronici e sterici intorno al metallo;
- indurre chiralità;
- aumentare la solubilità in solventi polari;
- fornire un sito reattivo per far avvenire sul complesso successive reazioni.

### 1.4.3 Sintesi di complessi carbenici N-eterociclici

Il metodo maggiormente utilizzato per ottenere complessi con NHC consiste nella reazione diretta tra il sale di imidazolio del tipo **1** e l'ossido d'argento a formare il corrispettivo complesso N-eterociclico di Argento del tipo **2** ( $Ag_2O$  deprotona e fornisce  $Ag^+$  per coordinare il carbonio carbenico) e successivo utilizzo di questo come agente transmetallante di opportuni complessi metallici.

Altri metodi per la formazione dei complessi sono l'utilizzo del carbene libero sintetizzato per deprotonazione del sale di imidazolio corrispondente o la reazione diretta



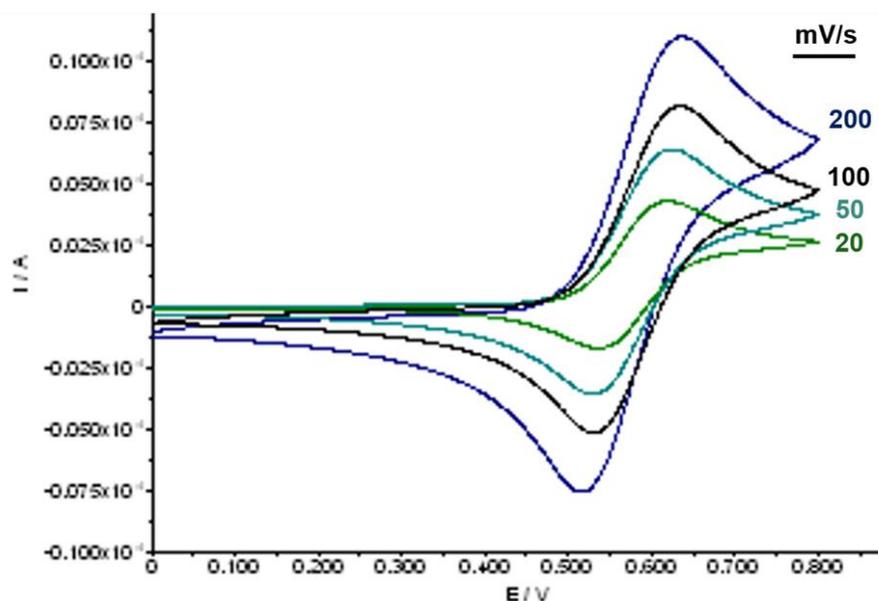


**Figura 1.19** Sintesi di complessi di ferro contenenti leganti ciclopentadienonici e carbeni N-eterociclici

Dal precursore triscarbonilico di ferro è possibile espellere un CO grazie all'utilizzo della  $\text{Me}_3\text{NO}$ . Questa reazione viene condotta in acetonitrile, il quale riesce a coordinarsi al sito vacante formando un complesso stabile e isolabile. È con questo complesso che poi avviene la reazione di transmetallazione, come descritto al Paragrafo 1.4.3, che porta alla formazione del complesso desiderato. Questa reazione viene condotta in un solvente non coordinante quale il toluene.

Oltre alla generalità della sintesi, che consente di variare i sostituenti sia nell'anello ciclopentadienonico che nell'anello imidazolico del carbene, l'analisi tramite voltammetria ciclica del complesso **4a** (Figura 1.19) ha dimostrato un interessante comportamento dal punto di vista elettrochimico.

Un'analisi tramite voltammetria ciclica di questo complesso ha infatti mostrato un sistema di picchi redox reversibili in una soluzione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $E_{pA} = +0.525\text{V}$  vs SCE;  $E_{pC} = 0.637\text{V}$  vs SCE) (Figura 1.20).<sup>36</sup>

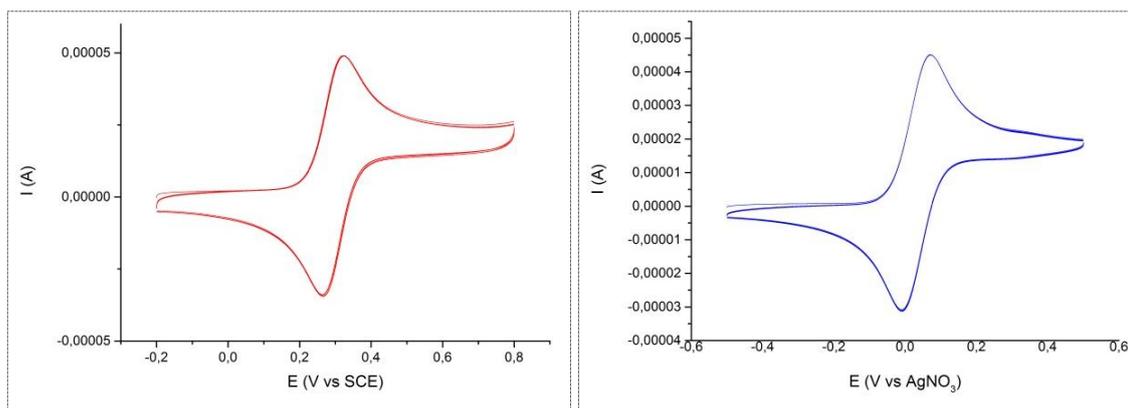


**Figura 1.20** Voltammogramma ciclico per **4a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a diverse SR

A SR = 100mV/s questo complesso mostra un rapporto  $I_{pA}/I_{pC} = 0.95$ , che si mantiene circa costante alle altre SR, dimostrando la reversibilità del processo.

Come mostrato dal voltammogramma ciclico di Figura 1.20 questo complesso mostra un comportamento simile a quello che si osserva per il ferrocene, complesso ampiamente impiegato come mediatore.<sup>17</sup>

In Figura 1.21 sono rappresentati i voltammogrammi di una soluzione 2mM di Ferrocene e 0.1M  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , con due differenti elettrodi di riferimento: la curva rossa utilizza SCE (Elettrodo a Calomelano Saturo, con un potenziale formale del Ferrocene di +0.295V vs SCE) mentre nella curva blu si è utilizzato un elettrodo  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (con un potenziale formale del Ferrocene di  $+0.030 \pm 0.05\text{V}$ ).



**Figura 1.21** Voltammogramma ciclico del ferrocene, con elettrodo di riferimento SCE (Curva Rossa, SR = 0.05V/s, 5 cicli,  $-0.2V < E < +0.8V$ ) ed elettrodo di riferimento Ag/AgNO<sub>3</sub> (Curva Blu, SR = 0.05V/s, 5 cicli,  $-0.5V < E < +0.5V$ ).

Facendo riferimento al grafico che ha come elettrodo di riferimento un elettrodo SCE, si ha  $I_{pA}/I_{pC} = 1.000$  e  $\Delta E_p = 58mV$ .

Considerando invece la misurazione effettuata con l'elettrodo di riferimento Ag/AgNO<sub>3</sub> si ha  $I_{pA}/I_{pC} = 0.998$  e  $\Delta E_p = 64mV$ .

Entrambe queste serie di dati evidenziano la reversibilità del processo. Infatti il  $\Delta E_p$  teorico per il ferrocene dovrebbe essere 59mV, mentre per il rapporto tra le correnti di picco si rimanda all'APPENDICE 1.

## 1.6 Obiettivi della tesi

Il lavoro di tesi da me svolto si è quindi concentrato sulla sintesi di nuovi complessi di ferro con leganti ciclopentadienoni, carbonili e NHC opportunamente funzionalizzati sull'anello imidazolico per poter essere legati ad un film polimerico a base di PEDOT, al fine di poterli utilizzare come mediatori elettrochimici.

Gli obiettivi perseguiti sono quindi stati:

- Sintesi di sali di imidazolio opportunamente funzionalizzati sull'azoto;
- Sintesi di complessi di ferro bis carbonilici ciclopentadienonici con legante carbenico N-eterociclico, derivante dai sali di imidazolio di cui sopra;
- Progettazione di diverse vie sintetiche al fine di ottenere un polimero di PEDOT legato chimicamente ai complessi sintetizzati e verifica del funzionamento di queste tramite opportune prove di caratterizzazione sul polimero ottenuto;

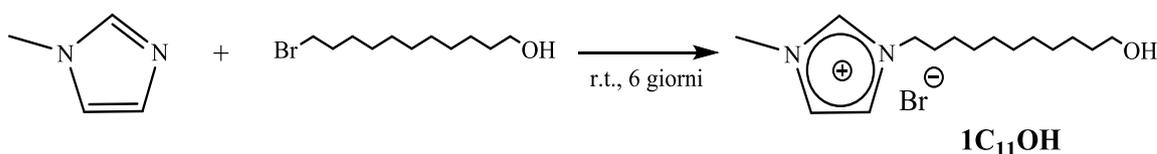
- Prove preliminari atte a valutare il comportamento elettrochimico del polimero sintetizzato nei confronti di dopamina ed isopropanolo al fine di avere un'indicazione del possibile utilizzo come sensore del polimero per questi due analiti;
- Prove preliminari riguardanti il comportamento redox di alcuni complessi ciclopentadienonici di ferro al fine di indagarne meglio le proprietà per valutarne in maniera più corretta le applicazioni.

## 2 RISULTATI E DISCUSSIONI

### 2.1 Sintesi sali di imidazolio

Come anticipato nella parte introduttiva i sali di imidazolio possono essere sintetizzati attraverso diverse procedure (Paragrafo 1.4.2) fra le quali la reazione di alchilazione dell'imidazolo. In questo elaborato il precursore utilizzato è sempre il metilimidazolo e i corrispondenti composti ionici sono stati ottenuti attraverso reazione di alchilazione del secondo azoto dell'anello imidazolico scegliendo opportuni alchilanti allo scopo di inserire in catena laterale al sale un sostituito reattivo (es. -OH) sufficientemente distante dall'anello imidazolico per fornire un punto di ancoraggio.

#### 2.1.1 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>11</sub>OH**)



Schema 2.1

Il sale di imidazolio **1C<sub>11</sub>OH** è stato preparato per alchilazione del metil-imidazolo con 11-bromo-1-undecanolo come descritto in Schema 2.1. La reazione, eseguita in assenza di solvente, procede per quattro/sei giorni a temperatura ambiente, ottenendo rese maggiori del 90%.

Tale composto è stato caratterizzato tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR; le assegnazioni di questi spettri sono state fatte confrontando lo spettro ottenuto con quelli riportati in letteratura per composti simili.<sup>37</sup>

La sua formazione è stata inoltre confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra il sale di imidazolio negli ioni positivi a 253 m/z e il bromo negli ioni negativi con 79:81 = 1:1 m/z.

Infine sono stati ottenuti cristalli utili per l'analisi diffrattometrica (Figura 2.1) tramite cristallizzazione col metodo del doppio strato CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Esano.

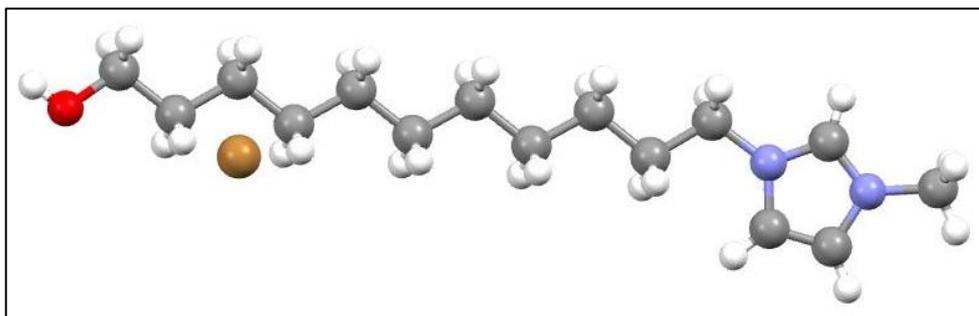


Figura 2.1

Dalla struttura si riesce a vedere l'OH legato ad una parte della catena ad undici atomi di carbonio e l'imidazolio dall'altra. Il bromo è inoltre confermato come contrione.

### 2.1.2 1-(6-idrossiesil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>6</sub>OH**) e 1-(2-idrossietil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>2</sub>OH**)

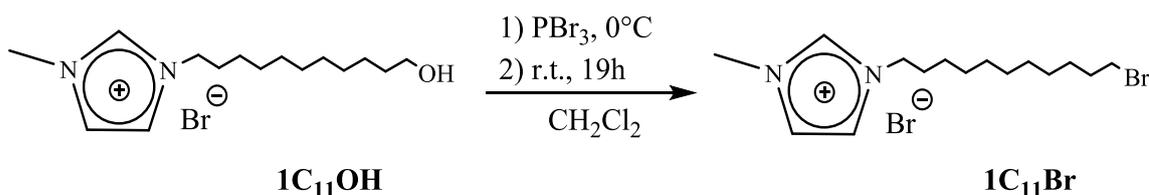
Allo scopo di allargare la libreria di sali di imidazolio con un –OH in catena laterale a nostra disposizione la procedura sintetica sopradescritta è stata estesa all'alchilazione del metilimidazolo con 6-bromo-1-esanolo e con il 2-bromo-etanolo.

Entrambe le reazioni procedono nelle stesse condizioni e i prodotti 1-(6-idrossiesil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>6</sub>OH**) e 1-(2-idrossietil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>2</sub>OH**) sono isolati con rese quantitative e caratterizzati tramite <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

## 2.2 Reazioni di sostituzione su sali di imidazolio

### 2.2.1 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>11</sub>Br**)

L'inserimento in catena laterale di una diversa funzionalità reattiva quale un alchilbromuro è stata eseguita attraverso una reazione di sostituzione del gruppo ossidrilico con l'alogenuro secondo lo Schema di reazione 2.2 di seguito riportato.



Schema 2.2

Il sale di imidazolio **1C<sub>11</sub>Br** è stato ottenuto facendo reagire il composto **1C<sub>11</sub>OH** con PBr<sub>3</sub> (sostituzione nucleofila sull'alcool primario a dare il corrispondente alogenuro alchilico bromurato) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. L'aggiunta è fatta a 0°C, quindi si lascia reagire per una notte a temperatura ambiente.

Tale composto, dopo la purificazione, è stato caratterizzato tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

La sostituzione è stata confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra il sale di imidazolio negli ioni positivi a 315 m/z e il bromo negli ioni negativi con 79:81 = 1:1 m/z e definitivamente dimostrata attraverso l'analisi diffrattometrica su cristallo singolo (Figura 2.2); cristalli utili per questa analisi sono stati ottenuti tramite doppio strato CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Esano.

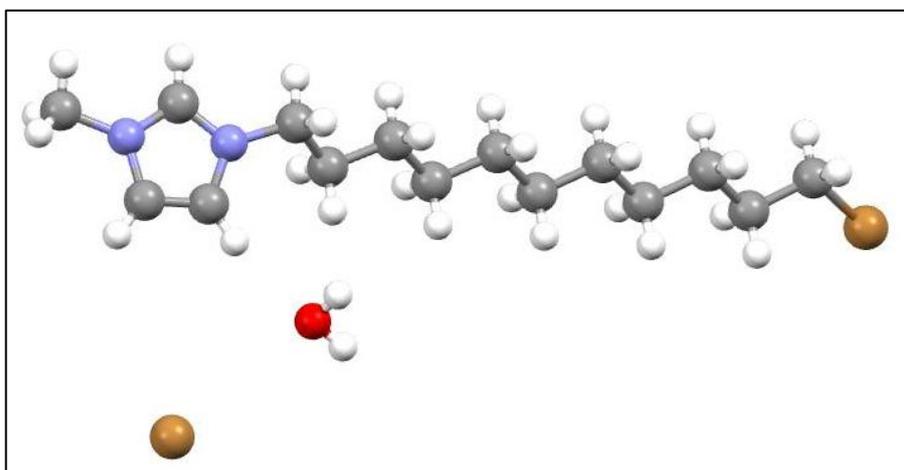
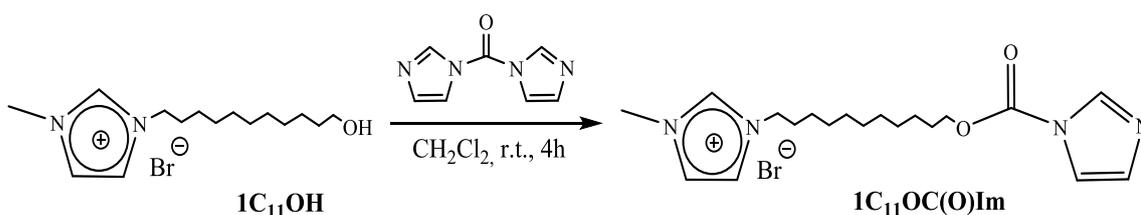


Figura 2.2

### 2.2.2 1-(11-((1*H*-imidazo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>11</sub>OC(O)Im**)

L'utilizzo di un reagente di coupling quale il 1,1'-carbonildiimidazolo ha di seguito consentito di isolare il sale di imidazolio contenente un gruppo carbammico del tipo -OC(O)Im (Im = imidazolo) (Schema 2.3).



Schema 2.3

La reazione procede per 4 ore a temperatura ambiente in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La formazione del complesso **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** può essere seguita attraverso spettroscopia IR. Si può infatti notare la comparsa di due bande a circa 1760cm<sup>-1</sup> e 1732cm<sup>-1</sup> attribuibili allo stretching del doppio legame CO e CN del prodotto per analogia con composti simili a catena più corta (**-C<sub>2</sub>Im**) precedentemente preparati dal gruppo di ricerca.<sup>36</sup>

**1C<sub>11</sub>OC(O)Im** è stato purificato tramite un'estrazione H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e caratterizzato attraverso analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. Confrontando gli spettri NMR del composto **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** e del composto **1C<sub>11</sub>OH** si può apprezzare lo spostamento dei segnali dei carboni e degli idrogeni dei CH<sub>2</sub> adiacenti all'ossigeno e all'azoto (Tabella 2.1). Come ci si poteva attendere infatti, mentre per i segnali del CH<sub>2</sub> legato all'azoto la variazione di chemical shift è pressoché nulla in entrambe le analisi, per il gruppo -OCH<sub>2</sub> la variazione risulta significativa sia al protone che al carbonio.

**Tabella 2.1** Spostamento segnale CH<sub>2</sub> legato all'ossigeno negli spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR per le molecole **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** e **1C<sub>11</sub>OH**

	<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm)		<sup>13</sup> C-NMR (δ, ppm)	
	<b>1C<sub>11</sub>OH</b>	<b>1C<sub>11</sub>OC(O)Im</b>	<b>1C<sub>11</sub>OH</b>	<b>1C<sub>11</sub>OC(O)Im</b>
<i>N-CH<sub>2</sub></i>	4.32	4.31	50.21	50.16
<i>O-CH<sub>2</sub></i>	3.63	4.41	62.81	68.48

Altri segnali diagnostici della formazione del prodotto **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** sono rispettivamente la comparsa dei segnali relativi all'imidazolo sia al protone (δ 8.13ppm, 7.42ppm e 7.06ppm) che al carbonio (δ 137.00ppm, 130.50ppm e 117.10ppm) e il picco al <sup>13</sup>C-NMR del carbonio del gruppo carbammato a δ 148.70ppm.

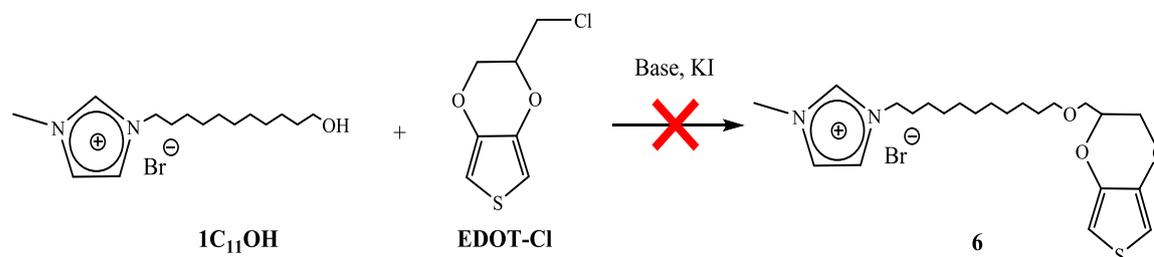
### 2.3 Molecole bifunzionalizzate: monomero tiofenico e legante all'imidazolio

In questo paragrafo viene descritto come i sali di imidazolio sopra riportati, precursori di leganti NHC come anticipato nell'introduzione, sono stati sfruttati per inserire in catena laterale il gruppo EDOT. In questo modo la molecola ottenuta arriva a contenere una doppia funzionalità: da un lato si trova l'imidazolio, che si può legare ai complessi a base di ferro, da testare come mediatori, dall'altra si trova una funzionalità tiofenica, che può consentire la formazione del polimero conduttore (PEDOT).

A questo scopo sono state impiegate due strategie sintetiche: tramite la formazione di un legame etereo, sfruttando la reattività fra alogenuri alchilici e alcoli primari, e tramite la formazione di un gruppo carbonato, sfruttando la reattività fra un alcol primario e il carbonilimidazolo. Di fatto delle due strategie, solo la seconda ha avuto successo.

### 2.3.1 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (6)

La prima strategia sintetica prevede la reazione del composto **1C<sub>11</sub>OH** con il 2-(clorometil)-2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossina (EDOT-Cl), riportata nello Schema 2.4, nelle condizioni di reazione riportate in Tabella 2.2.

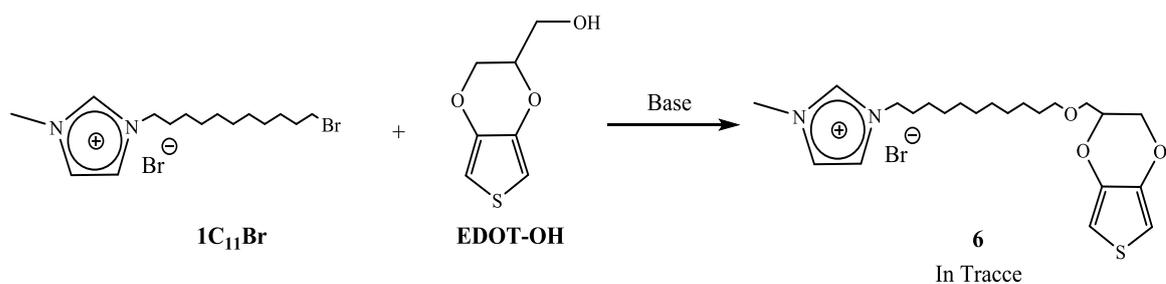


**Schema 2.4**

**Tabella 2.2** Condizioni di reazione sperimentate

Reazione	BASE	SOLVENTE	T (°C)
<b>a</b>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Acetone	60
<b>b</b>	KOH	Acetone	60

In entrambe le condizioni studiate, la reazione non ha portato al prodotto desiderato, come hanno dimostrato successive analisi delle frazioni purificate (<sup>1</sup>H-NMR e ESI-MS). La seconda strategia sintetica (Schema 2.5) prevede la reazione tra il (2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metanolo (EDOT-OH) e il **1C<sub>11</sub>Br**.



**Schema 2.5**

**Tabella 2.3** Condizioni di reazione sperimentate

Reazione	BASE	SOLVENTE	T (°C)
<i>c</i>	KOt-Bu	THF	25
<i>d</i>	NaH	THF	25
<i>e</i>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	82
<i>f</i>	NaH	THF	25
<i>g</i>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	110
<i>h</i>	KOt-Bu	CH <sub>3</sub> CN	82
<i>i</i>	NaH	THF	25

In Tabella 2.3 sono riportate le condizioni di reazione sperimentate.

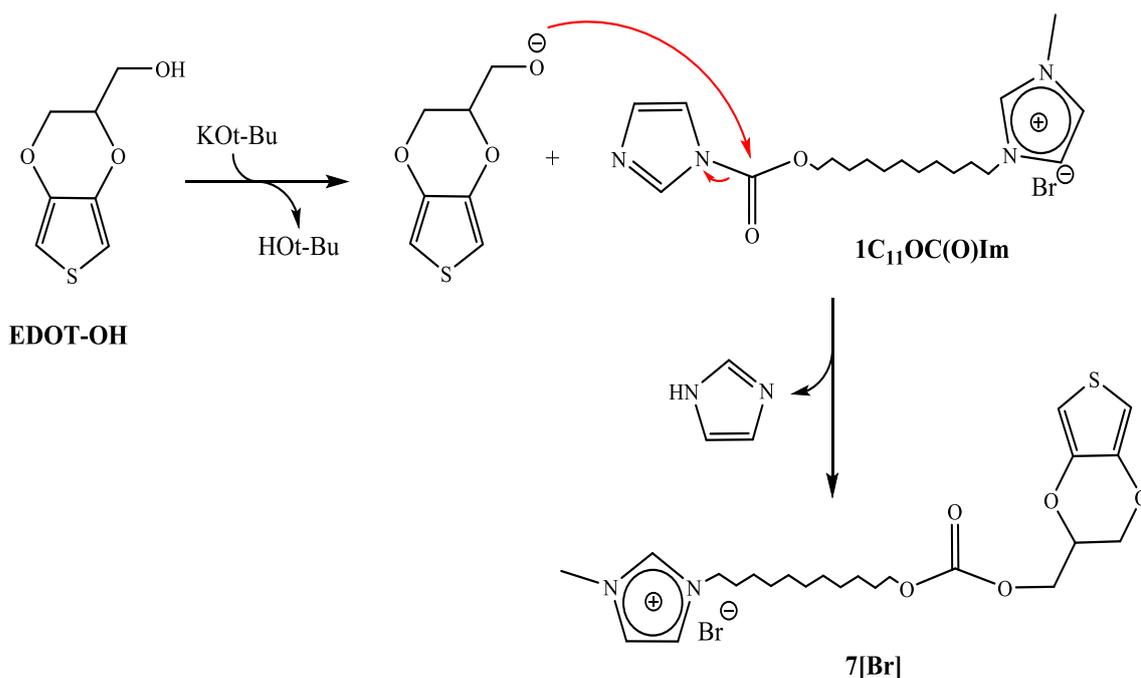
I casi *d*, *f*, *i* differiscono per le condizioni in cui sono state effettuate le aggiunte dei reagenti, e nel caso *i*, è stato utilizzato un etere corona (18-etere-6-corona) per aumentare la nucleofilicità dell'alcolossido.

L'unica reazione che ha dato risultati parzialmente positivi è la *Reazione h*, in cui dall'analisi ESI-MS veniva riscontrato il segnale del prodotto voluto, ma in quantità così piccole che al <sup>1</sup>H-NMR non sono stati trovati segnali della sua presenza.

Per entrambe le strategie le procedure utilizzate sono scritte dettagliatamente al Paragrafo 4.2.14.

### 2.3.2 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (7[Br])

Risultati più promettenti sono stati invece ottenuti attraverso la reazione dell'alcolossido del monomero EDOT-OH con il derivato carbonilimidazolico del sale di imidazolio **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** (Schema 2.6).

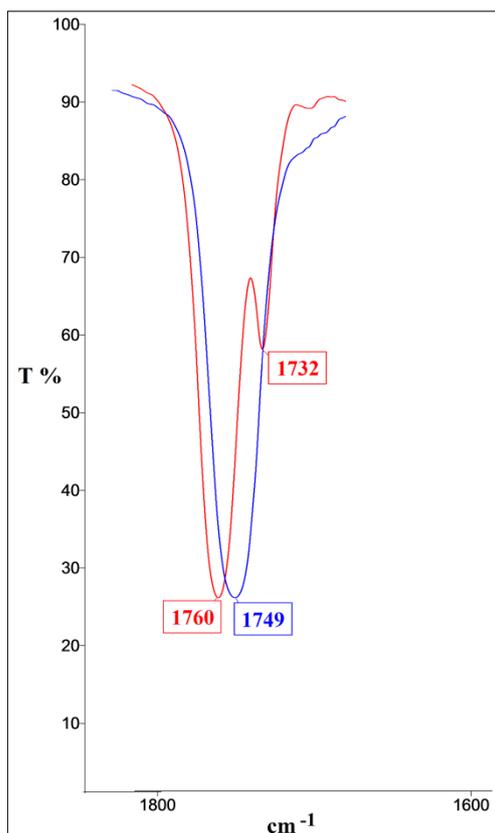


**Schema 2.6**

Il sale di imidazolio **7[Br]** è preparato facendo reagire il composto **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** con l'EDOT-OH in CH<sub>3</sub>CN. Nel primo step della reazione si ha la formazione di uno ione alcossido sull'EDOT-OH utilizzando potassio *ter*-butossido (**KOt-Bu**); solo successivamente viene aggiunto il composto **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** e avviene la reazione di sostituzione nucleofila che forma il prodotto voluto e libera imidazolo.

La resa globale della reazione è del 40%.

La reazione può essere facilmente seguita all'IR, in quanto si vede la scomparsa delle bande a 1760cm<sup>-1</sup> e 1732cm<sup>-1</sup> del reagente e la comparsa di una banda a 1749cm<sup>-1</sup> del prodotto, attribuibile allo stretching del legame C=O (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Sovrapposizione degli spettri IR del composto **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** (curva rossa) e del composto **7[Br]** (curva blu)

La sua formazione è stata confermata dallo spettro di massa ESI-MS che mostra il sale di imidazolio negli ioni positivi a 451 m/z e il bromo negli ioni negativi con 79:81 = 1:1 m/z. Tale composto, dopo la purificazione, è stato caratterizzato tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

Anche in questo caso confrontando gli spettri NMR del composto **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** e del composto **7[Br]** si può apprezzare lo spostamento dei segnali dei carboni e degli idrogeni dei CH<sub>2</sub> adiacenti all'ossigeno e non di quelli adiacenti all'azoto. Solo una parte della molecola risulta infatti perturbata dalla reazione (Tabella 2.4).

**Tabella 2.4** Spostamento segnale CH<sub>2</sub> legato all'ossigeno negli spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR per le molecole **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** e **7[Br]**

	<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm)		<sup>13</sup> C-NMR (δ, ppm)	
	<b>1C<sub>11</sub>OC(O)Im</b>	<b>7[Br]</b>	<b>1C<sub>11</sub>OC(O)Im</b>	<b>7[Br]</b>
<i>N</i> -CH <sub>2</sub>	4.31	4.31	50.16	50.36
<i>O</i> -CH <sub>2</sub>	4.41	4.15	68.48	68.74

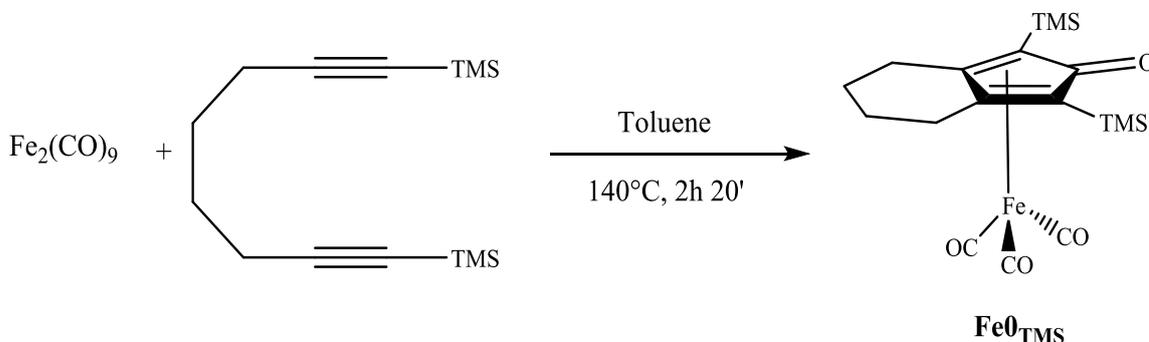
Si nota inoltre, al  $^{13}\text{C}$ -NMR, uno spostamento del carbonio quaternario che da carbammato diviene carbonato, da  $\delta$  148.70ppm a  $\delta$  154.90ppm.

Questa molecola è, a tutti gli effetti, un tiofene sostituito e può quindi, teoricamente, essere utilizzato come monomero di partenza per le successive reazioni di polimerizzazione elettrochimica (Paragrafo 2.5.1).

## 2.4 Sintesi dei complessi di ferro

In questo capitolo verranno descritte le sintesi dei complessi di ferro ciclopentadienonici diversamente funzionalizzati per quello che riguarda il legante carbenico. Tali complessi saranno poi impiegati nelle successive fasi per cercare di ottenere il polimero con le caratteristiche desiderate. Viene altresì descritta la procedura di preparazione dei precursori per la sintesi di questi complessi.

### 2.4.1 Triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro ( $\text{Fe0}_{\text{TMS}}$ )<sup>18</sup>

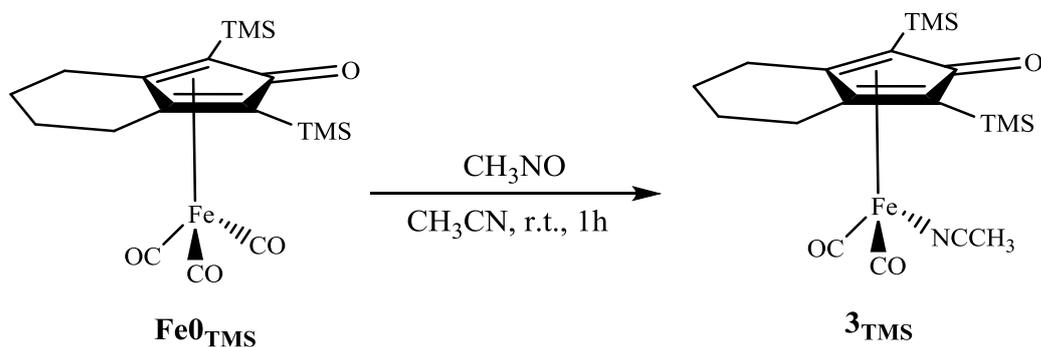


Schema 2.7

Il complesso  $\text{Fe0}_{\text{TMS}}$  si forma a seguito della reazione in microonde del diferrononacarbonile con il 1,8-bis(trimetilsilil)-1,7-octadiino a  $140^\circ\text{C}$  per 140 minuti in toluene (Schema 2.7). Si esegue il work-up della reazione tramite una colonna cromatografica su allumina. Si eluisce prima con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  per eliminare le impurità presenti nel grezzo di reazione, quindi eluendo con EtOAc, si ottiene un solido giallo identificato come il complesso  $\text{Fe0}_{\text{TMS}}$ .

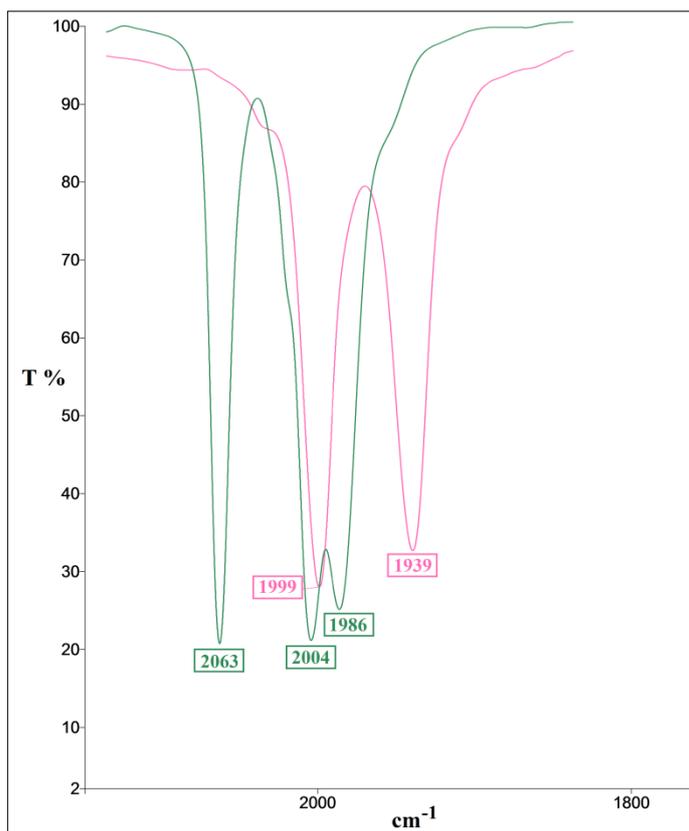
La formazione del prodotto di reazione è stato determinata con analisi IR (set di bande caratteristico per questo composto dello stretching dei carbonili a  $2063\text{cm}^{-1}$ ,  $2004\text{cm}^{-1}$  e  $1986\text{cm}^{-1}$ ) e con analisi  $^1\text{H-NMR}$  in cui si identificano i segnali relativi ai  $\text{CH}_2$  del legante a  $\delta$  2.56ppm e a  $\delta$  1.82ppm e il segnale caratteristico dei  $\text{CH}_3$  dei gruppi trimetilsilano a  $\delta$  0.27ppm.

#### 2.4.2 Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(acetonitrile)ferro ( $\mathbf{3}_{\text{TMS}}$ )



Schema 2.8

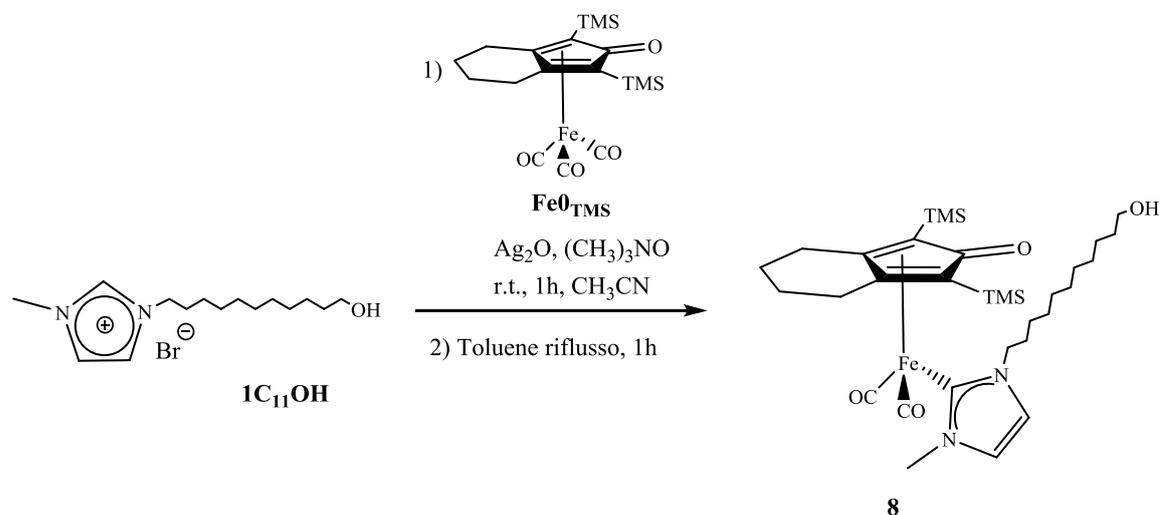
Per la sintesi del complesso  $\mathbf{3}_{\text{TMS}}$  è stata eseguita una procedura riportata in letteratura<sup>38</sup> che prevede la reazione del complesso  $\text{Fe0}_{\text{TMS}}$  con 1.5 equivalenti di trimetilammina N-ossido per 1 ora a temperatura ambiente (Schema 2.8). La reazione viene seguita tramite spettroscopia IR e si osserva la scomparsa delle bande dello stretching dei carbonili del complesso  $\text{Fe0}_{\text{TMS}}$  a  $2063\text{cm}^{-1}$ ,  $2004\text{cm}^{-1}$ ,  $1986\text{cm}^{-1}$  e la comparsa del set di bande a  $1999\text{cm}^{-1}$  e  $1939\text{cm}^{-1}$  per il complesso  $\mathbf{3}_{\text{TMS}}$  (Figura 2.4).



**Figura 2.4** Sovrapposizione degli spettri IR del complesso  $Fe0_{TMS}$  (curva verde) e del complesso  $3_{TMS}$  (curva rosa)

A fine reazione si osserva la formazione di un precipitato, che è recuperato per filtrazione e identificato come il prodotto  $3_{TMS}$  tramite caratterizzazione  $^1H-NMR$ .

### 2.4.3 Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-idrossiundecil)-3-metil-ilidene)ferro (**8**)



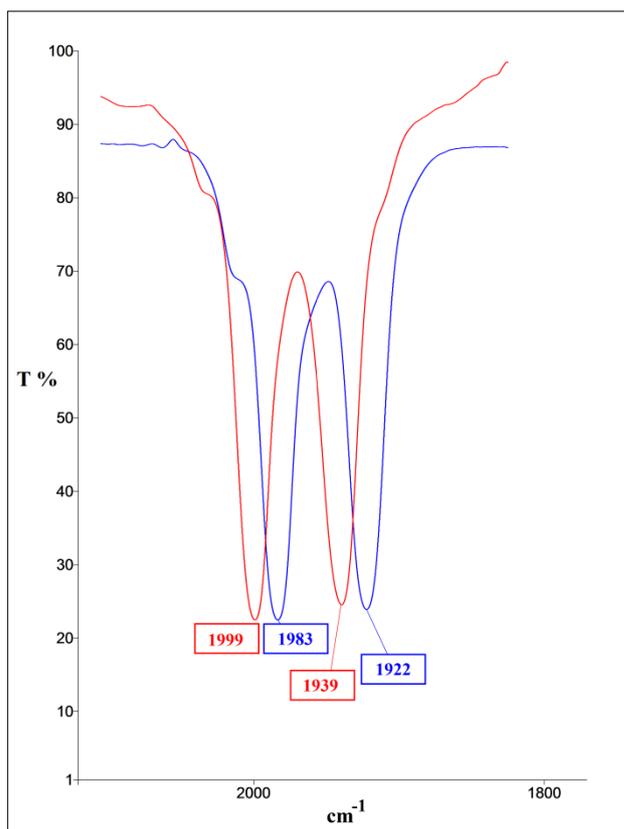
Schema 2.9

Il dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-idrossiundecil)-3-metil-ilidene)ferro (**8**) si forma facendo reagire *in situ* il composto **1C<sub>11</sub>OH** con triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro (**Fe<sup>0</sup><sub>TMS</sub>**), in presenza di 1.25 equivalenti di  $\text{Ag}_2\text{O}$  e 1.5 equivalenti di trimetilammina N-ossido in  $\text{CH}_3\text{CN}$  per 1h a temperatura ambiente e, dopo aver rimosso il solvente per evaporazione sotto vuoto, si lascia reagire per un'ulteriore ora in toluene a riflusso (Schema 2.9).

Il processo è diviso in due step: in acetonitrile si ha la formazione *in situ* del complesso di argento con il sale di imidazolio **1C<sub>11</sub>OH** e la simultanea formazione del complesso **3<sub>TMS</sub>**.

Cambiando solvente si ha la reazione di trasmetallazione che porta al prodotto desiderato.

Questo step è stato seguito tramite spettroscopia IR: si osserva lo spostamento del set di bande dello stretching dei carbonili relativi al **3<sub>TMS</sub>** a  $1999\text{cm}^{-1}$  e  $1939\text{cm}^{-1}$  con i segnali relativi allo stretching dei carbonili del complesso **8** a  $1983\text{cm}^{-1}$  e  $1922\text{cm}^{-1}$ , come descritto in Figura 2.5.

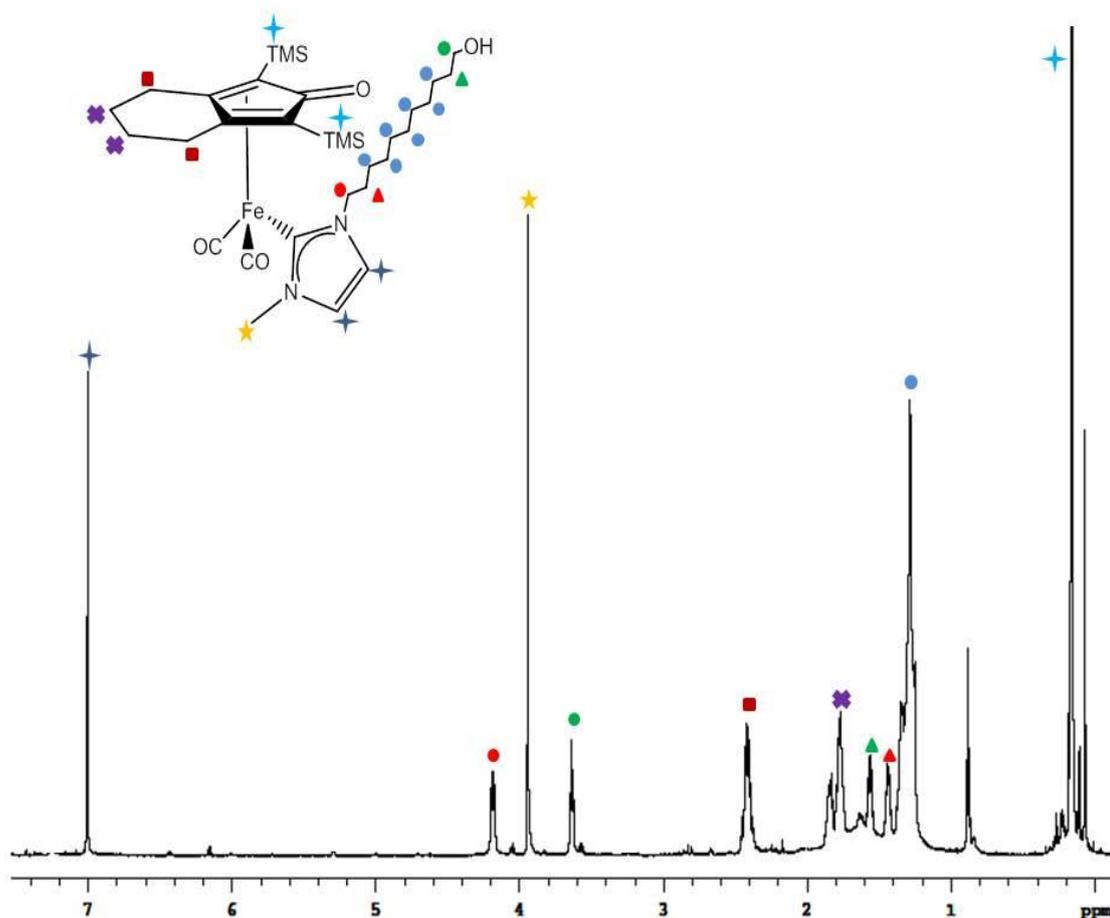


**Figura 2.5** Sovrapposizione degli spettri IR del complesso  $3_{TMS}$  (curva rossa) e del complesso **8** (curva blu)

Il complesso **8** è poi purificato su una colonna cromatografica in allumina. Eluendo con  $CH_2Cl_2$  e con una miscela  $CH_2Cl_2:EtOAc = 1:1$  si ha l'eliminazione delle impurezze; in particolare con  $CH_2Cl_2$  si eliminano le impurezze organiche, mentre con la seconda miscela si eliminano il complesso  $FeO_{TMS}$  e  $3_{TMS}$  non reagiti. Eluendo infine con una miscela  $MeOH:EtOAc = 1:9$  si ottiene un olio giallo, identificato come il prodotto **8**, con una resa del 50%.

In Figura 2.6 è riportato lo spettro  $^1H-NMR$  che mostra a  $\delta$  7.00ppm il segnale relativo ai CH dell'anello imidazolico del legante carbenico N-eterociclico, a  $\delta$  4.18ppm il tripletto attribuibile al  $CH_2$  direttamente legato all'azoto dell'anello imidazolico, a  $\delta$  3.63ppm il tripletto attribuibile al  $CH_2$  legato al gruppo ossidrilico e a  $\delta$  3.94ppm il metile direttamente legato all'azoto dell'anello imidazolico. A  $\delta$  2.4ppm e a  $\delta$  1.8ppm si hanno i segnali dei  $CH_2$  del ciclo a 6 legato all'anello ciclopentadienonico. A  $\delta$  1.56ppm e  $\delta$  1.43ppm ci sono i  $CH_2$  della catena alifatica in posizione  $\beta$  rispetto all'ossigeno ossidrilico e all'azoto dell'anello imidazolico rispettivamente (assegnazione desunta dal confronto con i rispettivi segnali della molecola  $1C_{11}OH$ ).

Da  $\delta$  1.4ppm a 1.2ppm i restanti  $\text{CH}_2$  della catena alifatica. I TMS dell'anello ciclopentadienonico cadono a  $\delta$  0.16ppm.



**Figura 2.6** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **8**

La formazione del complesso è confermata dalla scomparsa del segnale relativo al protone acido del sale di imidazolio (**1C<sub>11</sub>OH**,  $\delta$  10.65ppm); si nota, inoltre, lo spostamento verso campi più alti del segnale dell'anello imidazolico (**1C<sub>11</sub>OH**,  $\delta$  7.32-7.25ppm) e del segnale dei gruppi  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  legati all'azoto (**1C<sub>11</sub>OH**,  $\delta$  4.32ppm e  $\delta$  4.13ppm rispettivamente).

Dallo spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (Figura 2.7) si può notare che il segnale relativo al carbonio carbenico legato al ferro ( $\delta$  184.31ppm) permette di confermare la formazione del legame fra il metallo e il legante NHC. La struttura proposta per **8** è inoltre confermata dalla risonanza relativa ai CO terminali a  $\delta$  217.12ppm e al carbonile del legante ciclopentadienonico a  $\delta$  177.03 ppm. Altri segnali diagnostici sono identificabili a  $\delta$

103.99 ppm e a  $\delta$  70.58 ppm relativi rispettivamente ai carboni C<sub>3,4q</sub> e C<sub>2,5q</sub> dell'anello ciclopentadienonico.

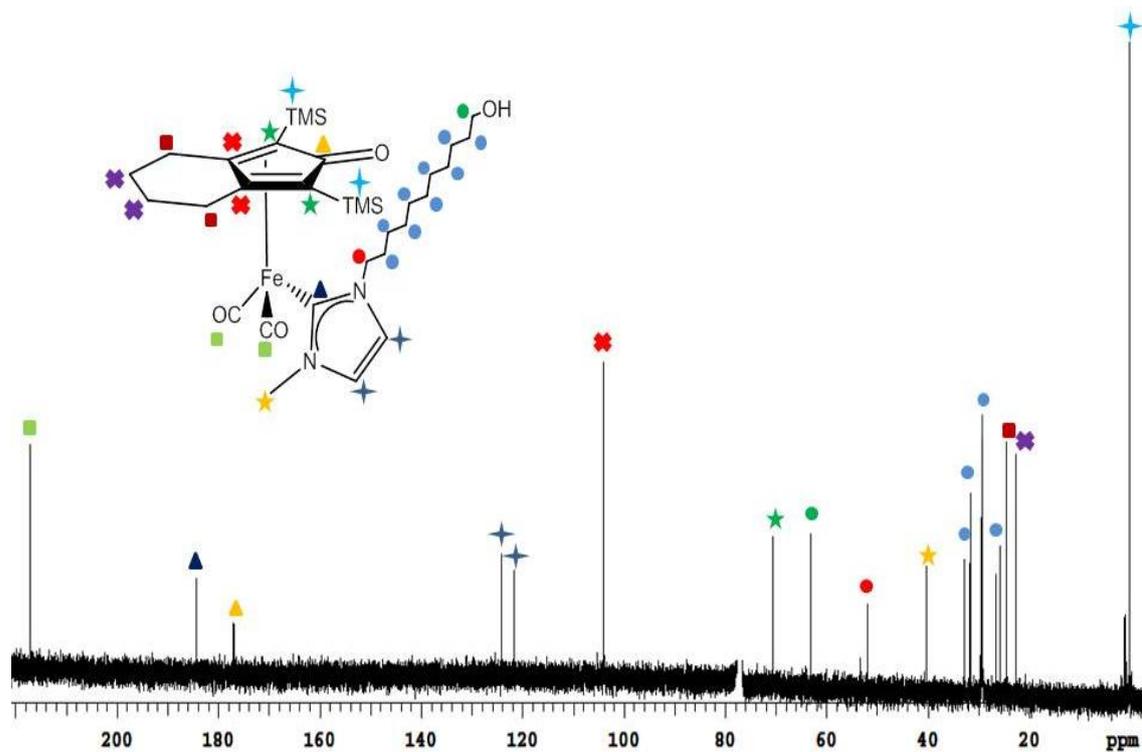
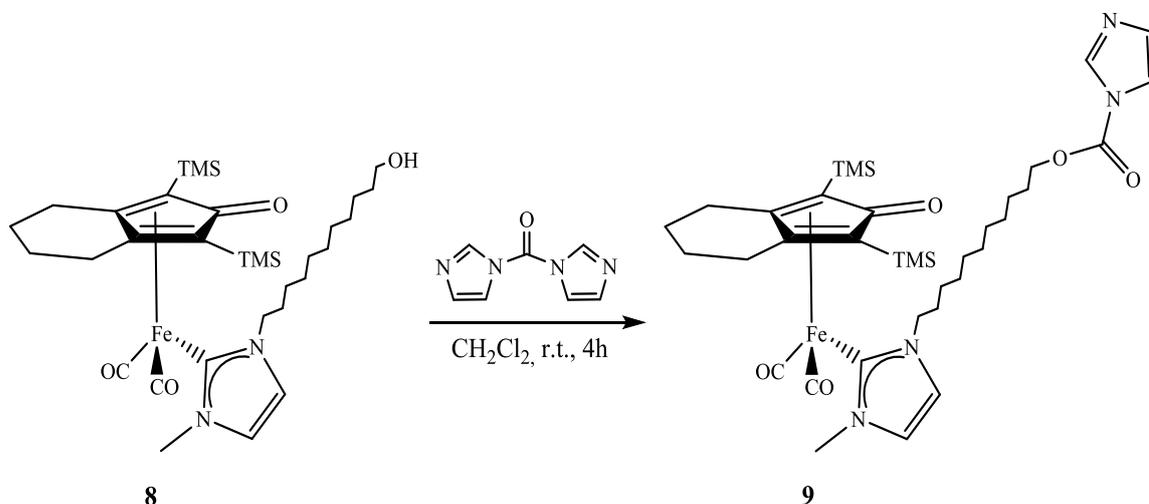


Figura 2.7 Spettro <sup>13</sup>C-NMR del complesso 8

**2.4.4 Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-((1*H*-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (9)**

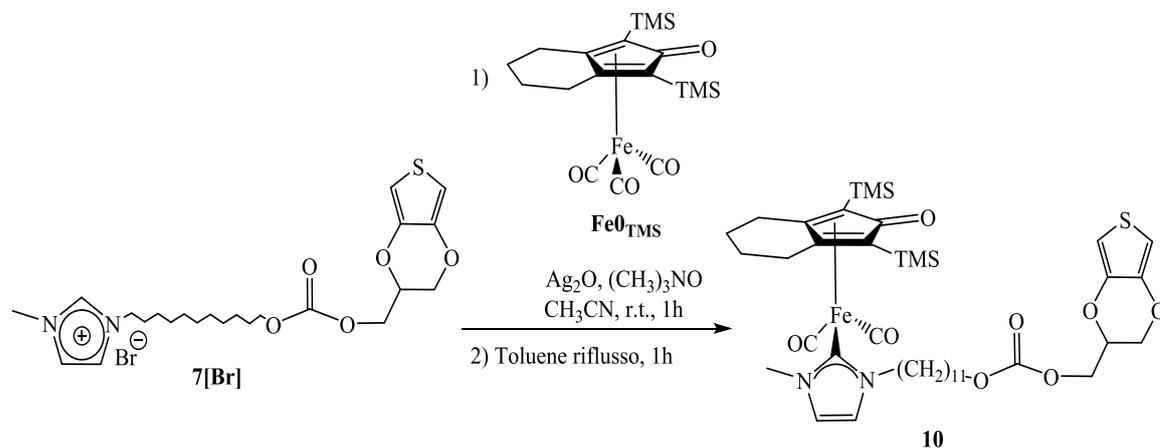


**Schema 2.10**

Nello Schema 2.10 è descritta la reazione tra il complesso **8** e il 1,1'-carbonildimidazolo in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a dare il complesso **9**. Tale sintesi è analoga a quella descritta al Paragrafo 2.2.2. La reazione procede in maniera quantitativa e può essere seguita tramite spettrometria IR grazie alla comparsa di una banda a  $1760\text{cm}^{-1}$  relativa allo stretching del legame CO del carbammato.

Si possono distinguere i segnali dell'imidazolo al  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$  8.14ppm, 7.43ppm e 7.08ppm) che al  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\delta$  137.04ppm, 130.55ppm e 117.07ppm). Il carbonio del carbammato è rilevabile al  $^{13}\text{C-NMR}$  a 148.74ppm.

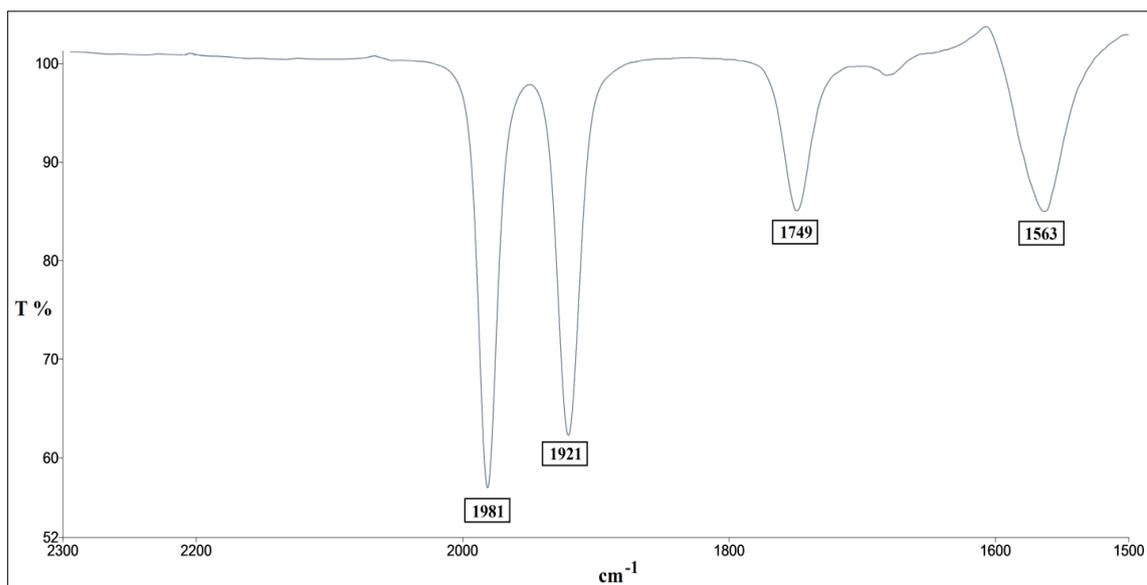
**2.4.5 Dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (10)**



**Schema 2.11**

Il complesso **10** si forma facendo reagire *in situ* il composto **7[Br]** con il complesso **Fe<sup>0</sup>TMS**, in presenza di 1.25 equivalenti di Ag<sub>2</sub>O e 1.5 equivalenti di trimetilammina N-ossido in CH<sub>3</sub>CN per 1h a temperatura ambiente e, dopo aver rimosso il solvente con la linea da vuoto, si lascia reagire per un'ulteriore ora in toluene a riflusso (Schema 2.11).

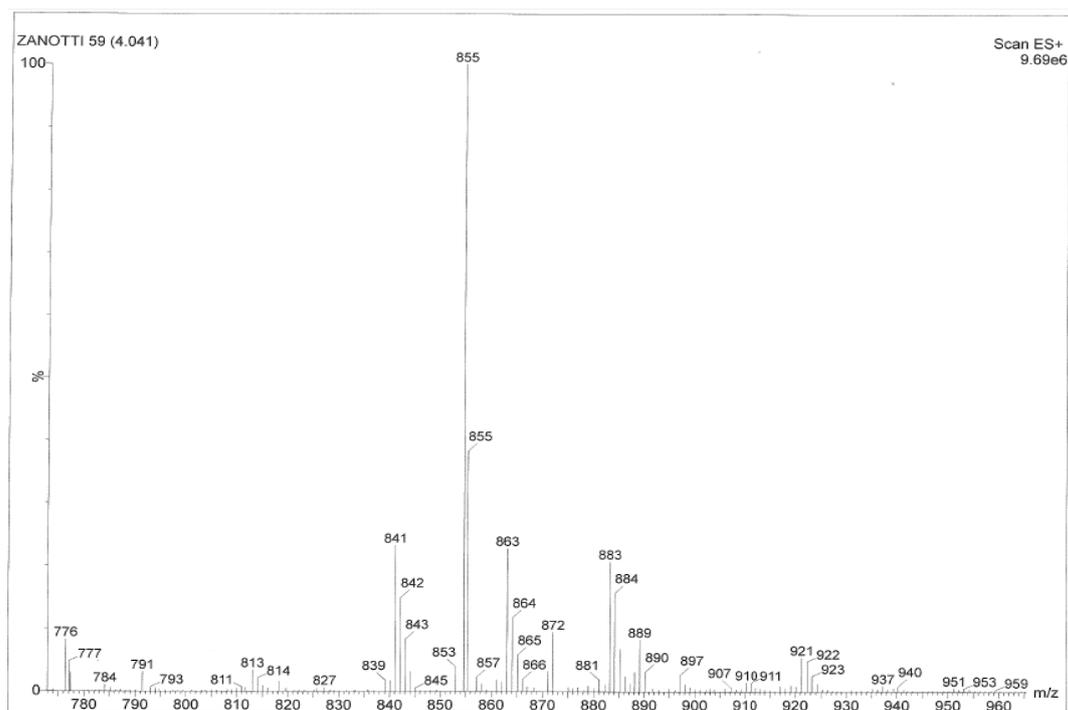
Così come descritto al Paragrafo 2.4.3, il complesso di argento si forma *in situ* e si può apprezzare la formazione del prodotto tramite spettroscopia IR, in quanto si nota lo spostamento del set di bande dello stretching dei carbonili relativi al **3<sub>TMS</sub>** a 1999cm<sup>-1</sup> e 1939m<sup>-1</sup> con i segnali relativi allo stretching dei carbonili del complesso **10** a 1981cm<sup>-1</sup> e 1921cm<sup>-1</sup>. In Figura 2.8 è rappresentato lo spettro IR per il complesso **10** da 2300cm<sup>-1</sup> a 1500cm<sup>-1</sup>.



**Figura 2.8** Spettro IR del complesso **10**

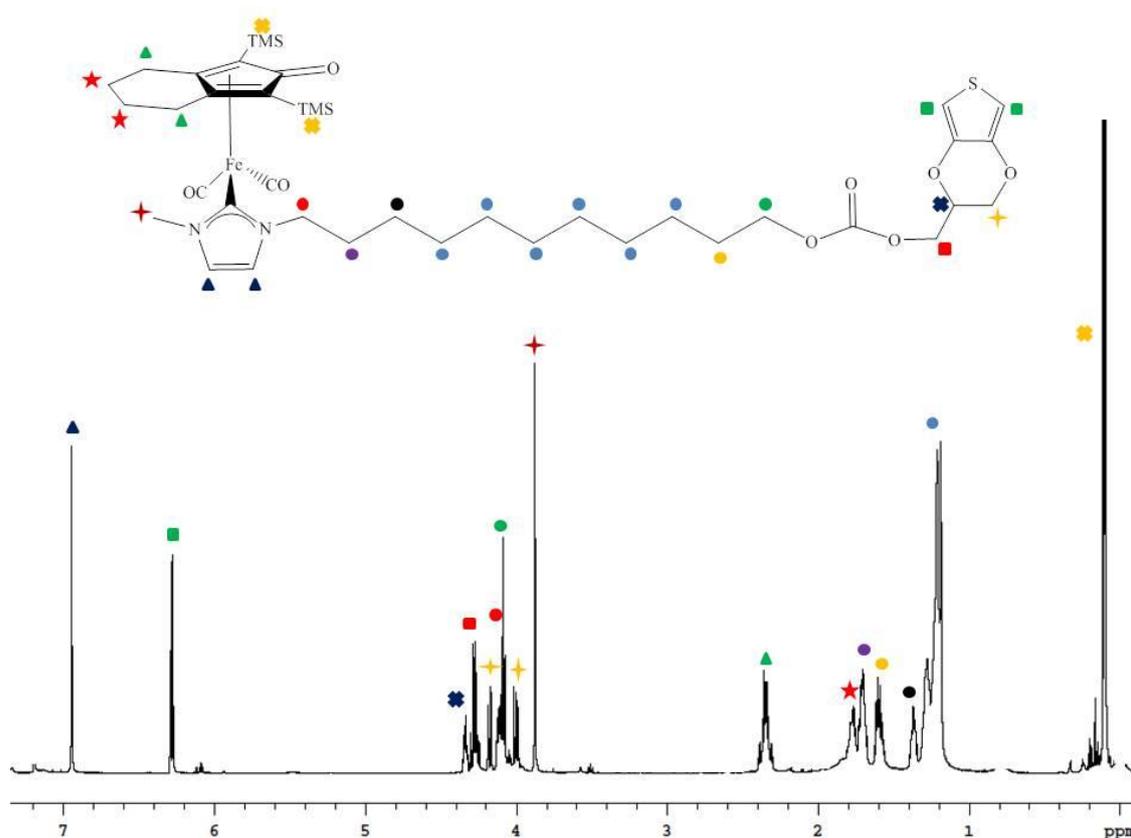
Il complesso **10** è quindi purificato su colonna cromatografica in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eluendo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e con una miscela  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{EtOAc} = 1:1$  si ha l'eliminazione delle impurezze. Eluendo con una miscela  $\text{MeOH}:\text{EtOAc} = 1:40$  si ottiene un solido arancione, identificato come il prodotto **10**, con una resa del 50%

In Figura 2.9 è riportato lo spettro di massa ESI-MS, che mostra lo ione molecolare  $[\text{M}+\text{H}]^+$  a 841 m/z e  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  a 863 m/z.



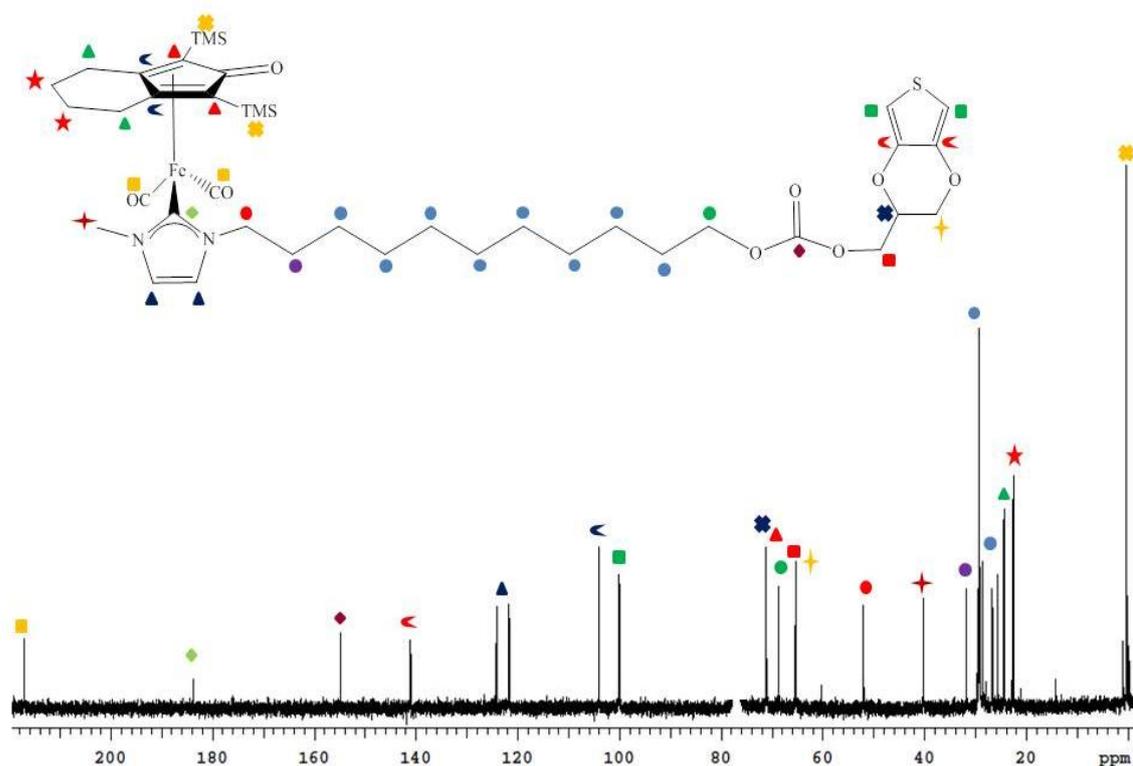
**Figura 2.9** Spettro ESI-MS del complesso **10**

In Figura 2.10 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) che mostra a  $\delta$  7.01ppm il segnale relativo ai CH dell'anello imidazolico del legante carbenico N-eterociclico, a  $\delta$  6.35ppm il segnale relativo ai CH direttamente legati all'atomo di zolfo nell'anello tiofenico. A  $\delta$  3.95ppm il metile direttamente legato all'azoto dell'anello imidazolico. A  $\delta$  2.42ppm, 1.83ppm e 1.77ppm si hanno i segnali dei  $\text{CH}_2$  del ciclo a 6 legato all'anello ciclopentadienonico ( $\text{CH}_2\text{ex}$ ).



**Figura 2.10** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del complesso **10**

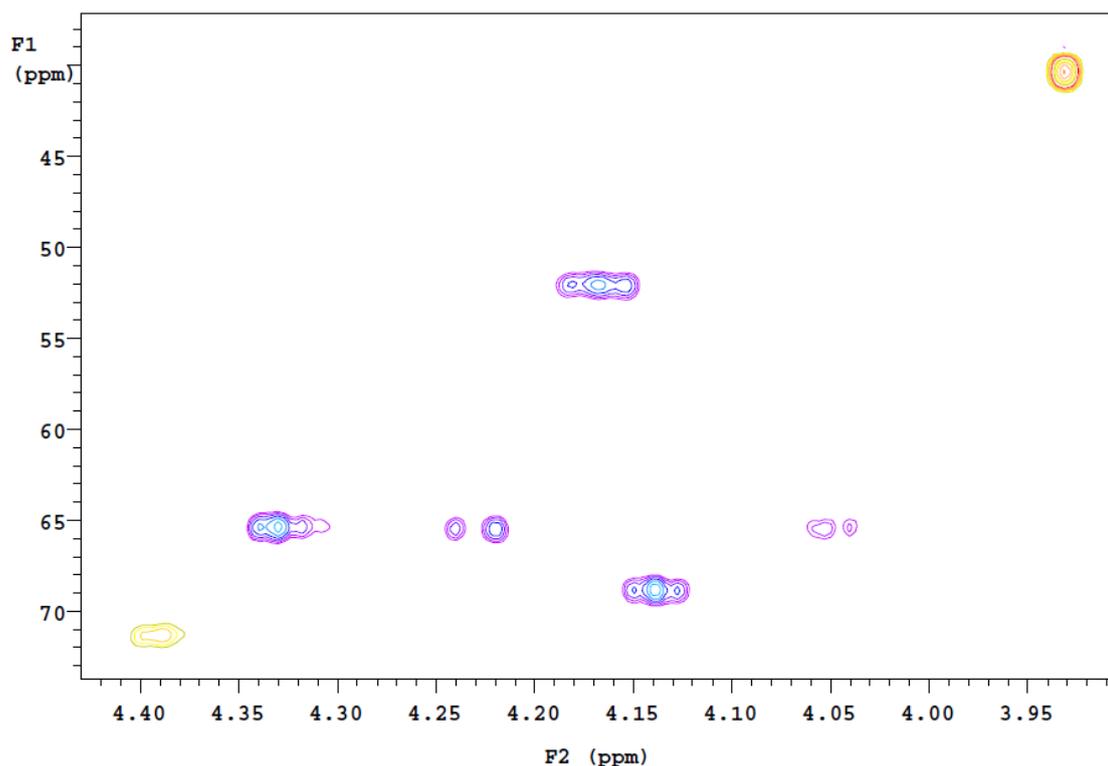
Dallo spettro  $^{13}\text{C-NMR}$  (Figura 2.11) si può notare la formazione del complesso dalla presenza dei CO terminali ( $\delta$  217ppm) e dal segnale relativo al carbonio carbenico ( $\delta$  183.79ppm) legato al ferro. Il carbonio quaternario del legante ciclopentadienonico non si vede, mentre il carbonio del carbonato è a  $\delta$  154.89ppm.



**Figura 2.11** Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del complesso **10**

Per riuscire ad assegnare i chemical shift di tutta la molecola ed in particolare nella zona compresa tra 4.5ppm e 4.0ppm al protone è stato necessario servirsi degli spettri COSY, HSQC (Figura 2.12) e HMBC.

Confrontando gli spettri dei reagenti con quelli del complesso **10** e anche grazie alle spettro COSY si riescono a distinguere gli idrogeni dell'EDOT da quelli della catena alifatica legata sia all'ossigeno che all'azoto. In particolare questi ultimi sono a  $\delta$   $^1\text{H}$ -NMR 4.15ppm e 4.18ppm rispettivamente.



**Figura 2.12** Spettro HSQC del complesso **10**, ingrandito tra 4.40ppm e 3.90ppm

Grazie allo spettro HSQC si identifica il CHO dell'EDOT a  $\delta$   $^1\text{H-NMR}$  4.40ppm e  $\delta$   $^{13}\text{C-NMR}$  71.20ppm e con lo spettro HMBC si riescono a distinguere i restanti due segnali dell'EDOT, il  $\text{CH}_2$  legato al carbonato ( $\text{OC(O)OCH}_{2,\text{EDOT}}$ ) e il  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{EDOT}}$ : il primo infatti correla con il carbonio quaternario del carbonato, mentre il secondo con i carboni quaternari dell'EDOT.

I restanti segnali sono stati attribuiti servendosi sempre degli spettri menzionati registrati. La formazione del complesso è confermata dalla scomparsa del segnale relativo al protone acido del sale di imidazolio (**7[Br]**,  $\delta$  10.74ppm); si nota, inoltre, lo spostamento verso campi più alti del segnale dell'anello imidazolico (**7[Br]**,  $\delta$  7.28-7.21ppm) e del segnale dei gruppi  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  legati all'azoto (**7[Br]**,  $\delta$  4.31ppm e  $\delta$  4.13ppm rispettivamente).

## 2.5 Reazioni di polimerizzazione

Sono state esplorate 3 vie sintetiche per ottenere il polimero **11** desiderato contenente il gruppo funzionale a base di ferro che si intende valutare come mediatore redox (Figura 2.13).

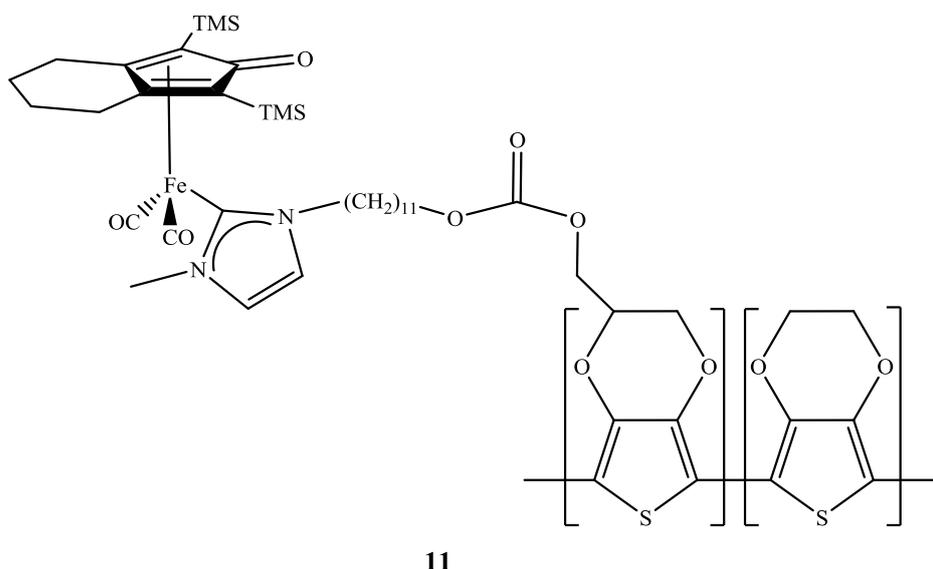


Figura 2.13

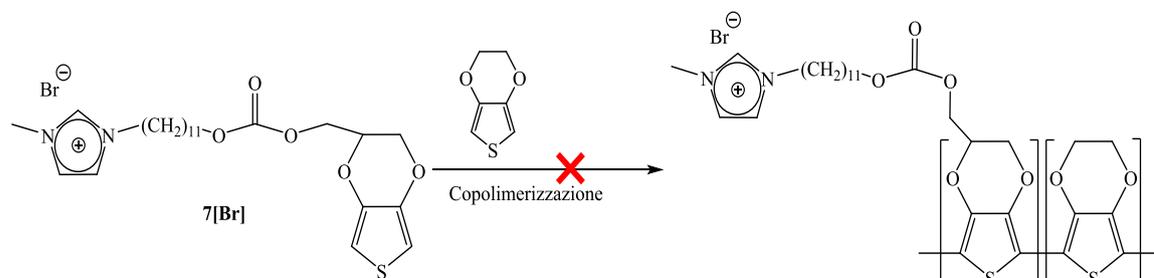
Gli sforzi si sono concentrati sulla sintesi elettrochimica, dato che il polimero per eventuali applicazioni in campo sensoristico deve essere depositato su elettrodi in forma di film sottile.

### 2.5.1 Via Sintetica 1: reazione eterogenea

Tale strategia prevede la copolimerizzazione tramite voltammetria ciclica dell'EDOT e di una molecola contenente una funzionalità tiofenica e un legante imidazolico. L'ipotesi era quella di formare il complesso di argento grazie alla reazione fra la funzionalizzazione del polimero ottenuto, che termina con gruppi imidazolio, e  $\text{Ag}_2\text{O}$ , con successiva reazione di transmetallazione a dare il complesso di ferro da usare poi come mediatore elettrochimico. Questa strategia, come di seguito dimostrato non ha portato al risultato desiderato.

### 2.5.1.1 Sintesi del polimero-legante

Al fine di non avere troppi anioni diversi in soluzione, che si potrebbero intercalare nel PEDOT, si è scelto di utilizzare come elettrolita di supporto un sale avente lo stesso controione del sale di imidazolio.



Schema 2.12

Per questo la polimerizzazione è stata condotta utilizzando KBr come elettrolita. In tali condizioni la reazione di polimerizzazione con il complesso **7[Br]** (Schema 2.12) non avviene né su Vetro Modificato con PEDOT:PSS (VMPP) né su elettrodo di platino, come rappresentato in Figura 2.14, in cui viene mostrato che i voltammogrammi registrati in cicli successivi sono sovrapponibili, ovvero non si vede un incremento di corrente all'aumentare del numero dei cicli, cosa che ci si aspetterebbe in fase di polimerizzazione. Questo insuccesso è dovuto all'utilizzo del  $\text{Br}^-$ , che ossidandosi prima del polimero ( $E^{\circ}_{\text{RED}} = +0.826\text{V vs SCE}$ ), impedisce l'ossidazione delle unità monomeriche tiofeniche.

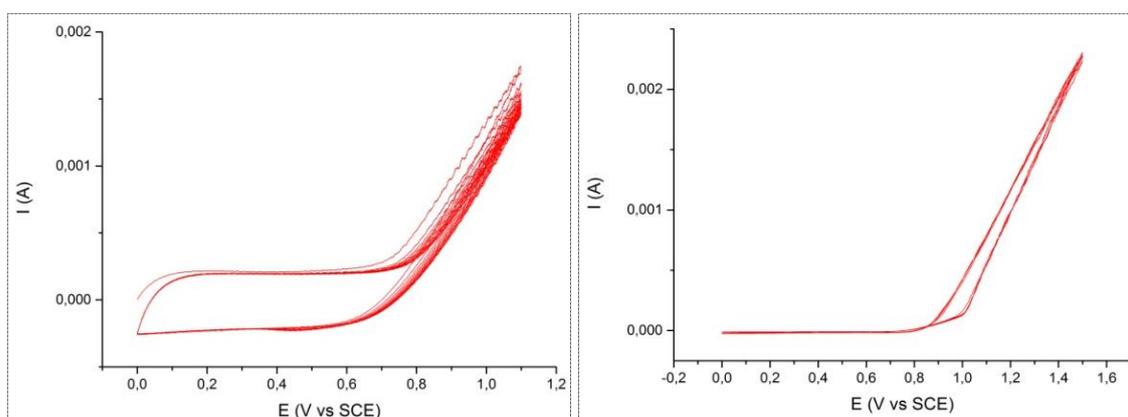
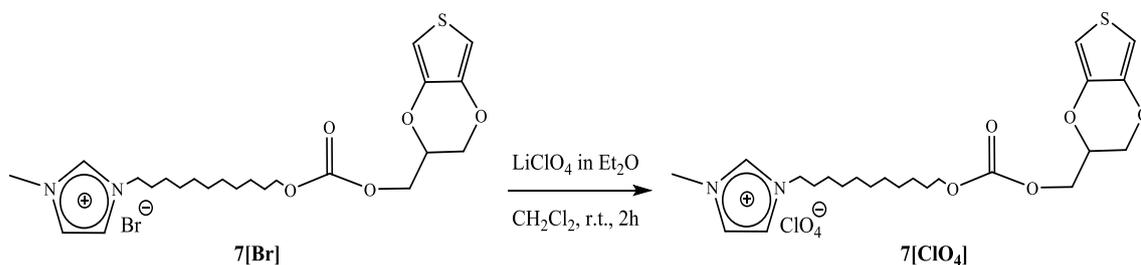


Figura 2.14 Deposizione su Pt (sinistra) e su VMPP (destra)

È stato quindi necessario utilizzare un controione che fosse solubile in solventi organici e non desse problemi durante la polimerizzazione. Consultando la letteratura si è deciso di utilizzare il  $\text{LiClO}_4$ , in quanto risulta essere solubile nella maggior parte di solvente organici e sono noti diversi polimeri di PEDOT che hanno come controione proprio il perclorato.<sup>12</sup>

Si è quindi sintetizzato il 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio perclorato (**7[ClO<sub>4</sub>]**) con una reazione di scambio del controione partendo dal composto **7[Br]** (Schema 2.13).

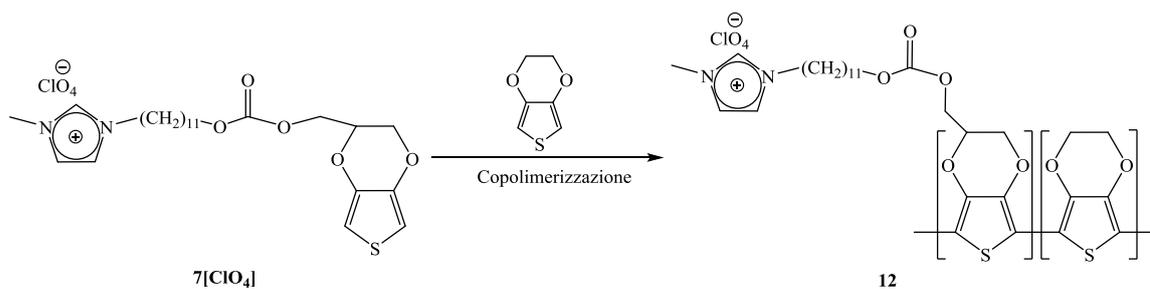


**Schema 2.13**

Tale reazione prevede di aggiungere ad una soluzione di **7[Br]** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , lasciando reagire a temperatura ambiente per 2 ore. Rimosso il solvente per evaporazione sotto vuoto e a seguito di estrazione del residuo con  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , si ottiene un olio che se lavato con  $\text{Et}_2\text{O}$  forma un solido bianco identificato come **7[ClO<sub>4</sub>]**.

Tale composto è identificato tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$ . In particolare l'avvenuta reazione si può notare al  $^1\text{H-NMR}$  grazie al gruppo NHC il cui chemical shift è  $\delta$  9.18ppm nel composto **7[ClO<sub>4</sub>]**, mentre è 10.74ppm nel composto **7[Br]**.

La polimerizzazione del composto **7[ClO<sub>4</sub>]** (Schema 2.14) è stata condotta come di seguito riportato, a dare il copolimero **12**.



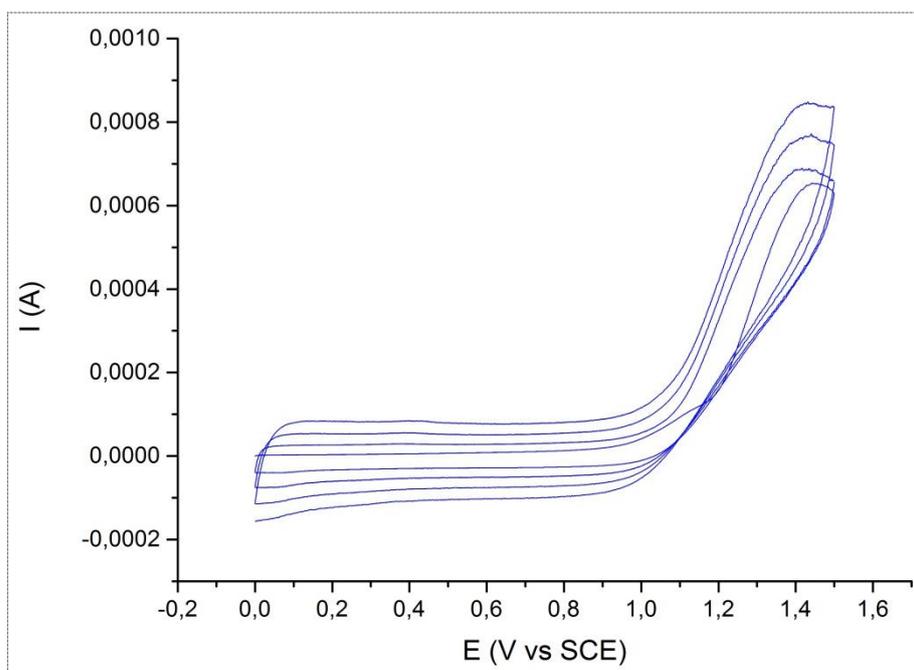
**Schema 2.14**

Le prove di polimerizzazione con il composto **7[ClO<sub>4</sub>]** sono state eseguite partendo da una soluzione 10mM dello stesso e 0.1M di LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN.

Le prove sono state effettuate in voltammetria ciclica utilizzando come elettrodi di lavoro Glassy Carbon (GC) e VMPP (area di deposizione 1cm<sup>2</sup>).

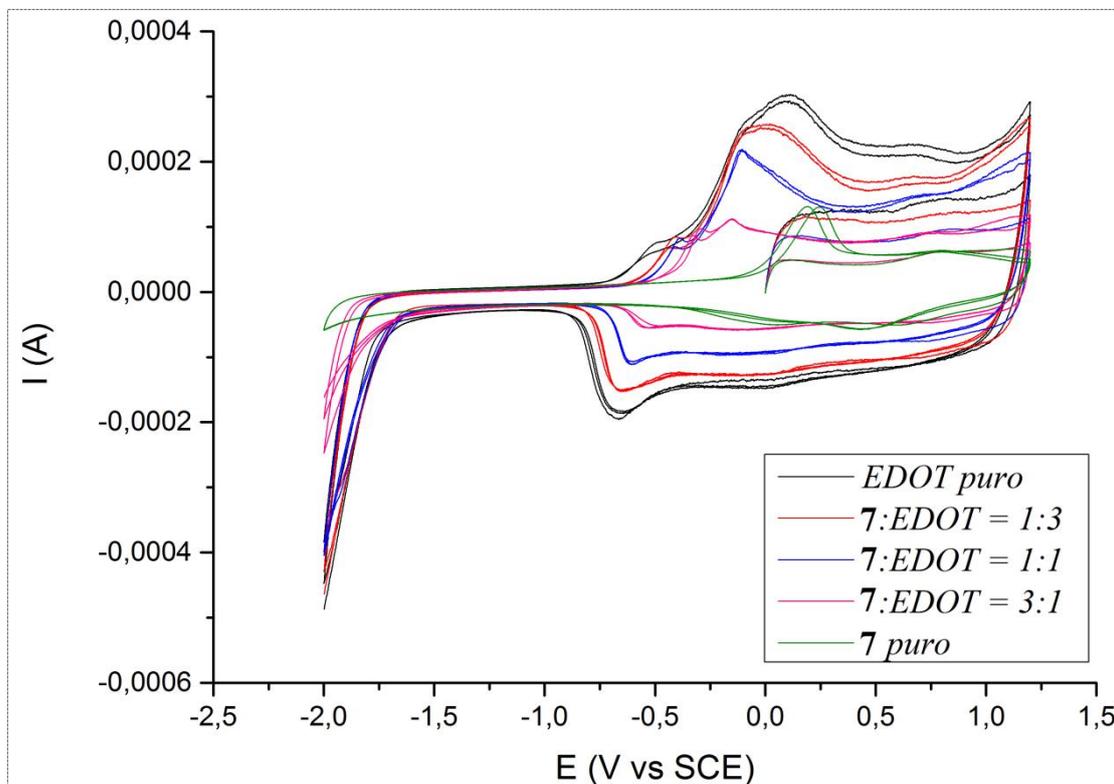
È stata provata la polimerizzazione sulla soluzione **7[ClO<sub>4</sub>]** pura e su EDOT puro (10mM), oltre che su soluzioni a diversi rapporti tra le concentrazioni di questi due monomeri: 75%, 50%, 25% di **7[ClO<sub>4</sub>]**.

Viene riportato in Figura 2.15, a titolo di esempio, il voltammogramma della deposizione del polimero derivante da un rapporto **7[ClO<sub>4</sub>]**:EDOT = 1:3, in cui si può notare come l'intensità di corrente cresca in successivi cicli di deposizione.



**Figura 2.15** Curva di deposizione su GC con SR=0.1V/s, 4 cicli e 0.0V < E < +1.5V

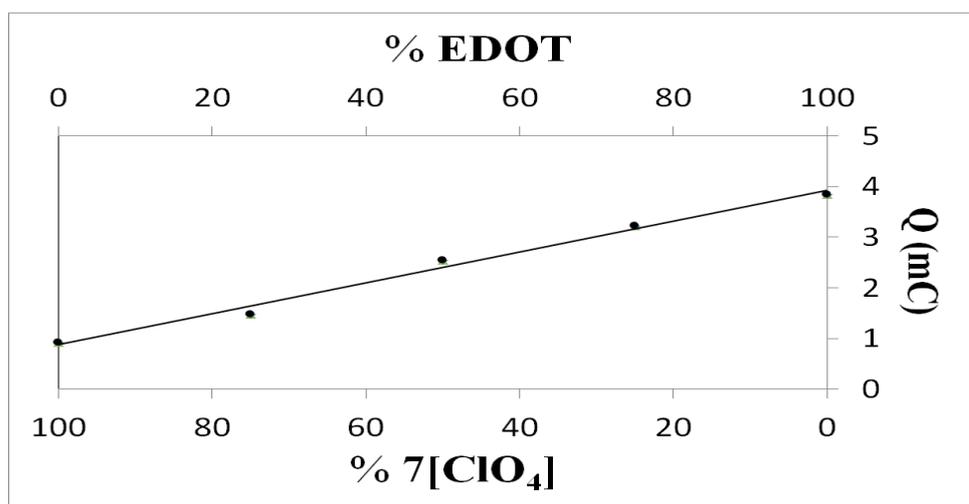
In Figura 2.16 sono riportati i voltammogrammi relativi alla caratterizzazione su GC dei polimeri derivanti dalle soluzioni dei due monomeri già indicate.



**Figura 2.16**  $7=7[\text{ClO}_4]$ , Scan Rate (SR) = 0.1V/s, 3 cicli,  $-2.0\text{V} < E < +1.5\text{V}$ . CV registrato in una soluzione 0.1M di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

È bene sottolineare che al rapporto tra i monomeri nelle soluzioni di partenza potrebbe non corrispondere esattamente il rapporto tra i monomeri all'interno del polimero.

Dai voltammogrammi rappresentati in Figura 2.16 è stata calcolata la carica  $Q$  (proporzionale all'area del grafico) che fluisce all'elettrodo per ogni film polimerico (Figura 2.17). Si nota che passando dal polimero derivante dal monomero  $7[\text{ClO}_4]$  puro a quello dell'EDOT puro si ha un aumento della carica indicando che in quest'ultimo si ha un maggior numero di elettroni scambiati. Dato che il numero di elettroni scambiati è proporzionale al numero di siti redox del polimero che cambiano stato di ossidazione durante la caratterizzazione, si può presupporre che la quantità di materiale depositato cresca a partire dal  $7[\text{ClO}_4]$  per arrivare a EDOT puro.



**Figura 22.17** Andamento della carica  $Q$  in funzione della % dei monomeri utilizzati

Vengono inoltre riportati in Tabella 2.5 i valori di  $E_{pC}$ ,  $E_{pA}$  e di On-set relativi a Figura 2.16. L'On-set è il punto in cui si iniziano a formare polaroni (in cui inizia il doping elettrochimico) ed è rappresentato sul grafico dal punto in cui inizia il picco faradico, valutato per la sola curva anodica ( $On\text{-}set_A$ ) in accordo con quanto riportato da Skotheim e Reynolds (2007).<sup>39</sup>

Un basso valore di  $On\text{-}set_A$  indica che l'ossidazione del polimero è più facile, ovvero che sia le bande di valenza che di conduzione sono poste ad un livello energetico maggiore.

Il minore valore di  $On\text{-}set_A$  è registrato per il polimero derivante da una soluzione di EDOT puro, mentre il valore più alto è riportato per il polimero depositato da una soluzione di  $7[ClO_4]$  puro; questo indica che è più facile estrarre elettroni dal primo piuttosto che dal secondo.

**Tabella 2.5** Valori di  $E_{pA}$ ,  $E_{pC}$  e On-Set anodico per i diversi copolimeri caratterizzati

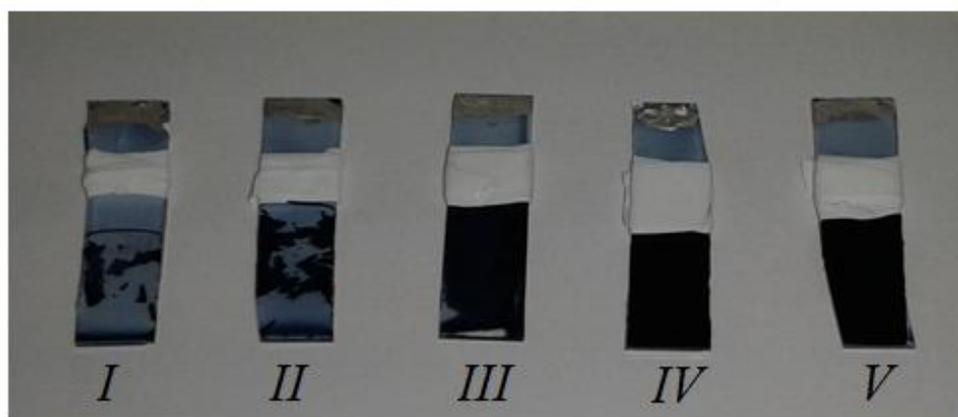
% EDOT	% 7[ClO <sub>4</sub> ]	$E_{pA}$	$E_{pC}$	On-set <sub>A</sub>
%	%	V vs SCE	V vs SCE	V vs SCE
0	100	0.219	0.437	-0.087
25	75	-0.153	-0.544	-0.458
50	50	-0.106	-0.606	-0.544
75	25	-0.01	-0.654	-0.589
100	0	0.112	-0.661	-0.736

In base a queste considerazioni è quindi possibile supporre che i rapporti dei monomeri all'interno del polimero in queste prove siano diversi tra loro e che in qualche modo possano rispecchiare il rapporto dei monomeri nelle soluzioni di partenza.

La polimerizzazione è risultata fattibile anche su VMPP, come mostra la Tabella 2.6, in cui sono riportate le immagini dei VMPP ottenuti in base al rapporto tra i due monomeri utilizzati. In questo caso la polimerizzazione è stata condotta sotto agitazione.

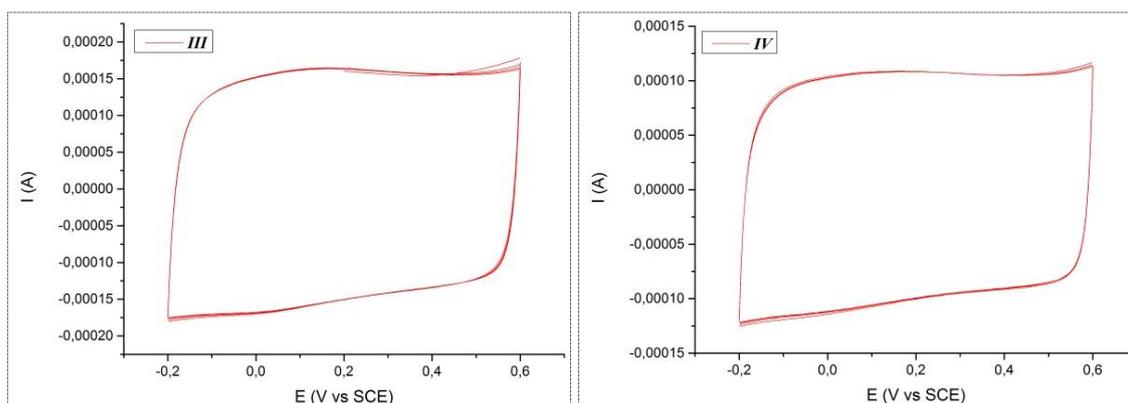
**Tabella 2.6**  $SR = 0.1V/s$ , 12 cicli,  $0.0V < E < +1.5V$

<i>EDOT</i>	0	1	1	3	1
<b>7[ClO<sub>4</sub>]</b>	1	3	1	1	0



Solamente per i VMPP **III** ( $7[ClO_4]:EDOT = 1:1$ ) e **IV** ( $7[ClO_4]:EDOT = 1:3$ ) si ha la formazione di un film polimerico omogeneo e quindi solo per questi è possibile prevederne un futuro utilizzo pratico. Solo questi quindi sono stati soggetti alle successive fasi di sintesi. È importante notare che, nonostante la polimerizzazione non porti alla formazione di un film omogeneo sul VMPP, è possibile ottenere anche l'omopolimero del **7[ClO<sub>4</sub>]**. La presenza di una polimerizzazione non omogenea nei VMPP **I** e **II** potrebbe essere dovuta all'ingombro sterico causato dalla presenza del sostituito al gruppo funzionale EDOT nel composto **7[ClO<sub>4</sub>]** che rende quindi più difficoltosa la polimerizzazione. Nel caso del VMPP **II** si è provato ad abbassare la velocità di scansione (SR) a 0.01V/s per vedere se ci fossero miglioramenti nell'omogeneità della polimerizzazione (nell'intervallo  $+0.6V < E < +1.5V$ ), ma sono stati ottenuti gli stessi risultati.

Nella seguente Figura 2.18 sono riportati i voltammogrammi derivanti dalla caratterizzazione dei VMPP **III** e **IV**.

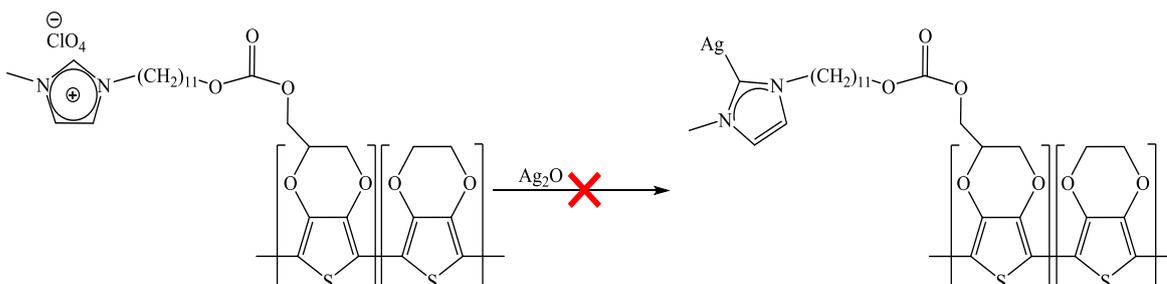


**Figura 2.18** Caratterizzazione dei VMPP **III** (sinistra) e **IV** (destra). CV registrato in una soluzione 0.1M di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SR} = 0.01\text{V/s}$ , 4 cicli,  $-0.2\text{V} < E < +0.6\text{V}$ . Per il grafico di destra  $\text{OCP} = +0.23\text{V}$ .

Oltre alla caratterizzazione elettrochimica, si è provato a caratterizzare i VMPP **I**, **II**, **III** e **IV** tramite spettroscopia IR-ATR; infatti, rispetto ad un bianco di PEDOT puro, questi dovrebbero presentare una banda diagnostica a circa  $1749\text{cm}^{-1}$  corrispondente allo stretching del legame CO del gruppo carbonato. I VMPP sono quindi stati opportunamente tagliati in modo da poter essere analizzati, ma non è stato ricavato alcun dato utile probabilmente a causa della rigidità del supporto e del film di polimero troppo sottile, che viene penetrato dalla punta di diamante dell'ATR utilizzato.

Il polimero così sintetizzato ha, in catena laterale, un anello imidazolico che può essere usato come legante. Si procede quindi al passaggio successivo, ovvero la formazione del complesso di argento sul polimero.

### 2.5.1.2 Reazione del polimero 12 a formare il corrispettivo complesso di argento e di ferro

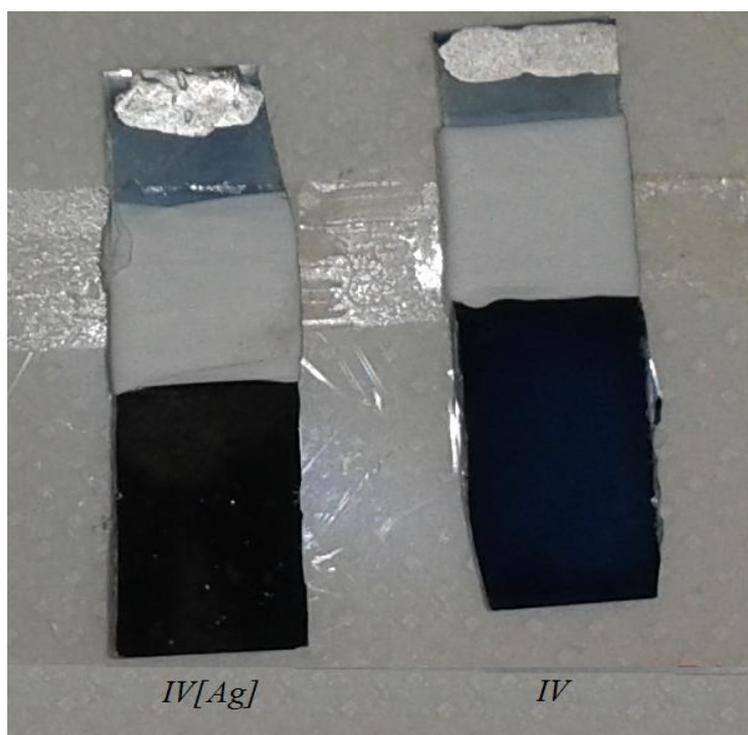


**Schema 2.15**

Nello Schema 2.15 è rappresentata la reazione per ottenere il complesso di Argento, da utilizzare poi come agente transmetallante formando il complesso di ferro desiderato.

Questa reazione, eseguita su VMPP, necessita di alcuni accorgimenti: per prima cosa è consigliabile coprire la parte in cui non c'è stata deposizione nel VMPP con del PTFE (poli tetrafluoroetilene), al fine di evitare possibili contaminazioni o di comprometterne la capacità conduttiva. Si immerge quindi l'area del VMPP in cui si è avuta l'elettrodeposizione in una soluzione di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro contenente una punta di spatola di  $\text{Ag}_2\text{O}$ , in ambiente inerte. Coperto lo schlenk di reazione con carta stagnola si lascia agitare per 24h. Si lava quindi il VMPP con  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

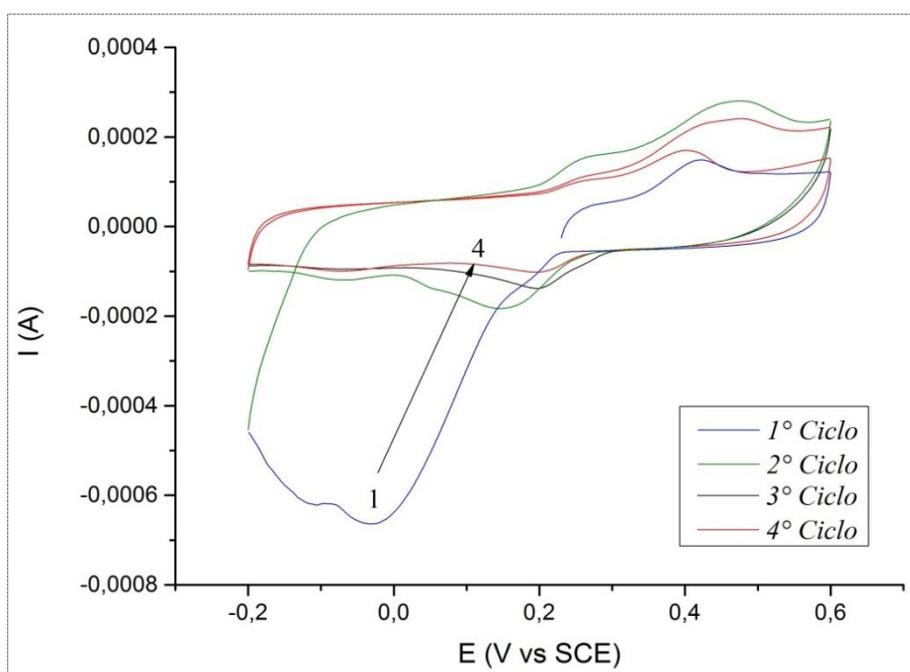
Questo procedimento, come già detto, è stato eseguito solo per i VMPP *III* e *IV*. La superficie del VMPP su cui è avvenuta la reazione (*IV[Ag]* in Figura 2.19) ha un colore più scuro, tendente al nero, rispetto al colore del VMPP su cui non è avvenuta la reazione.



**Figura 2.19** VMPP su cui è stata eseguita la reazione con  $\text{Ag}_2\text{O}$  (sinistra) e VMPP *IV* (destra).

Il VMPP *III[Ag]* è stato caratterizzato per via elettrochimica tramite voltammetria ciclica (Figura 2.20). Da tale voltammogramma si evidenzia nel primo ciclo (curva blu) un picco di riduzione di intensità notevole. Nei cicli successivi il segnale presenta un sistema di

picchi la cui intensità cala progressivamente. Questi segnali sono ascrivibili all'argento, e il fatto che si osservino picchi centrati a potenziali diversi porta ad ipotizzare che esso sia presente in forme diverse. Il picco di riduzione osservato nel primo ciclo ( $E_{pC} = -0.031V$  vs SCE) è probabilmente dovuto alla riduzione di  $Ag_2O$  adsorbito sulla superficie del polimero. Il sistema di picchi presente nei cicli successivi ( $E_{pA} = 0.47V$  vs SCE;  $E_{pC} = 0.20V$  vs SCE) è dovuto a siti di Ag che potrebbero essersi legati chimicamente al polimero. Il fatto che l'intensità dei picchi cali progressivamente in cicli successivi indica che il legame Ag-polimero non è stabile e, ipotizzando che l'Ag sia legato nel sito di legame di interesse, ovvero il sale di imidazolio, la ragione della fuoriuscita di Ag potrebbe essere legata alla natura chimica del legame Ag-carbene più debole, per esempio, di quello del Fe-carbene (infatti Ag è utilizzato come agente transmetallante). Una prova della diversa stabilità di questo tipo di legame con Ag e Fe è già visibile dal fatto che i complessi di Ag alla luce si degradano, mentre quelli di Fe sono stabili.

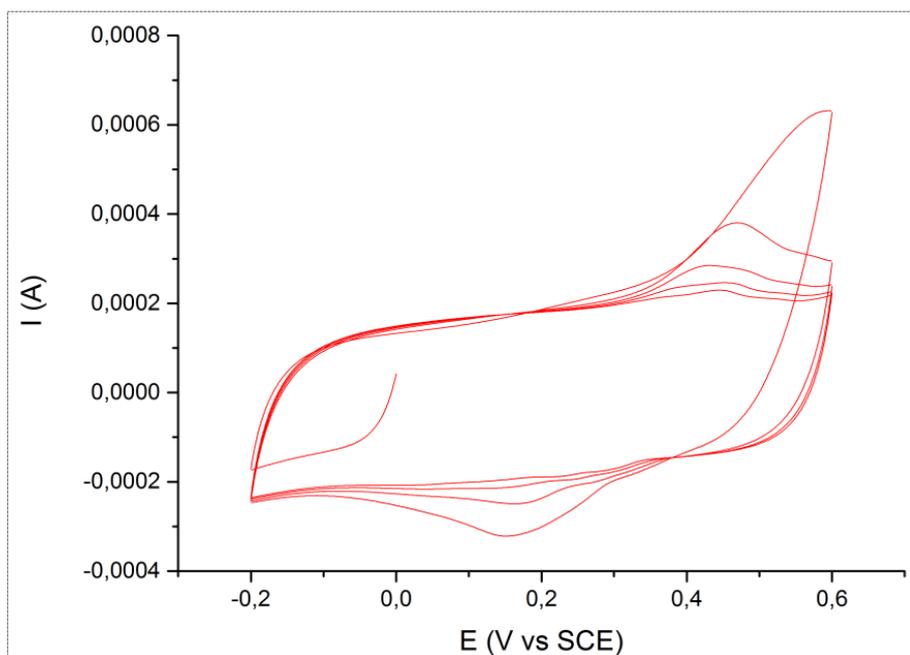


**Figura 2.20** Caratterizzazione del VMPP **III[Ag]**. Voltammetria ciclica registrata in una soluzione di  $LiClO_4$  0.1M in  $H_2O$ ,  $SR = 0.01V/s$ , 4 cicli,  $-0.2V < E < +0.6V$ ,  $OCP = +0.23V$ . In blu il primo ciclo, verde secondo ciclo, nero terzo ciclo e rosso quarto ciclo.

Il VMPP **III[Ag]** è stato nuovamente fatto reagire con  $Ag_2O$ , quindi sia sui VMPP **III[Ag]** che **IV[Ag]** è stato provato lo stadio di transmetallazione, che consiste nel far

reagire entrambi i VMPP con 0.033mmol di complesso  $3_{TMS}$  in toluene anidro a riflusso per 24h. I VMPP vengono quindi lavati con toluene.

La caratterizzazione di questi VMPP, chiamati  $III[Fe]$  e  $IV[Fe]$ , porta agli stessi risultati della caratterizzazione dei VMPP di Ag, come mostrato in Figura 2.21



**Figura 2.21** Caratterizzazione del VMPP  $IV[Fe]$ . Voltammetria ciclica registrata in una soluzione di  $LiClO_4$  0.1M in  $H_2O$ ,  $SR = 0.01V/s$ , 5 cicli,  $-0.2V < E < +0.6V$ ,  $OCP = 0.0V$

Confrontando i risultati ottenuti si può certamente dire che non c'è stata transmetallazione sull'elettrodo. In entrambi i voltammogrammi (Figura 2.20 e Figura 2.21), oltre a notare una progressiva riduzione della corrente di picco all'aumentare del numero dei cicli, si nota anche una corrispondenza in quello che è il potenziale del picco anodico ( $\approx +0.45V$ ) e quello catodico ( $\approx +0.18V$ ). Si può quindi ipotizzare che anche in questo caso i picchi registrati siano relativi ai siti di Ag debolmente legati al polimero, che progressivamente si staccano dalla superficie dell'elettrodo.

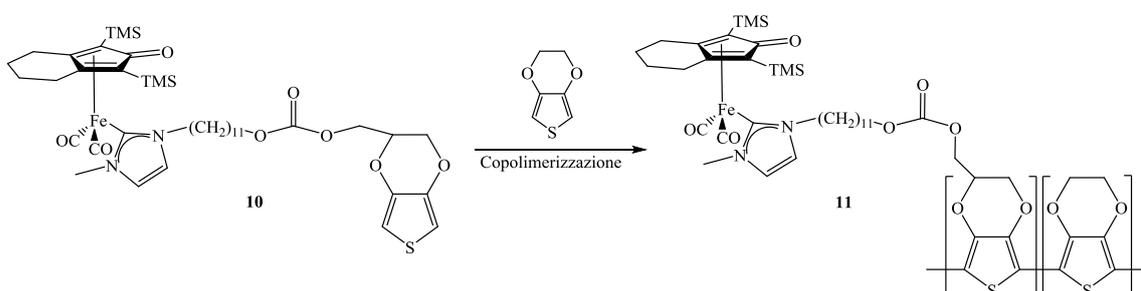
A questo punto il passaggio limitante potrebbe essere la formazione del complesso di argento che in realtà non si forma affatto, ma l' $Ag_2O$  viene solo adsorbito fisicamente sulla superficie dell'elettrodo, anche se con due adsorbimenti di diversa entità (Figura 2.20). La difficoltà di questo step è dovuta oltre che alla cinetica di reazione (infatti è formalmente una reazione solido/solido tra  $Ag_2O$  e il polimero) anche dal controione  $ClO_4^-$  che sembra impedire la corretta formazione dei complessi di Ag. La stessa

difficoltà si è infatti osservata nel tentativo di isolare il complesso di argento N-eterociclico per reazione del sale di imidazolio **7**[ClO<sub>4</sub>] e Ag<sub>2</sub>O in soluzione.

Un'altra possibilità è che l'argento si vada a legare ad un altro sito di coordinazione all'interno del polimero (come lo zolfo dell'EDOT).

### 2.5.2 Via Sintetica 2: reazione omogenea

Tale strategia prevede la copolimerizzazione del complesso **10** con l'EDOT per via elettrochimica (Schema 2.16).



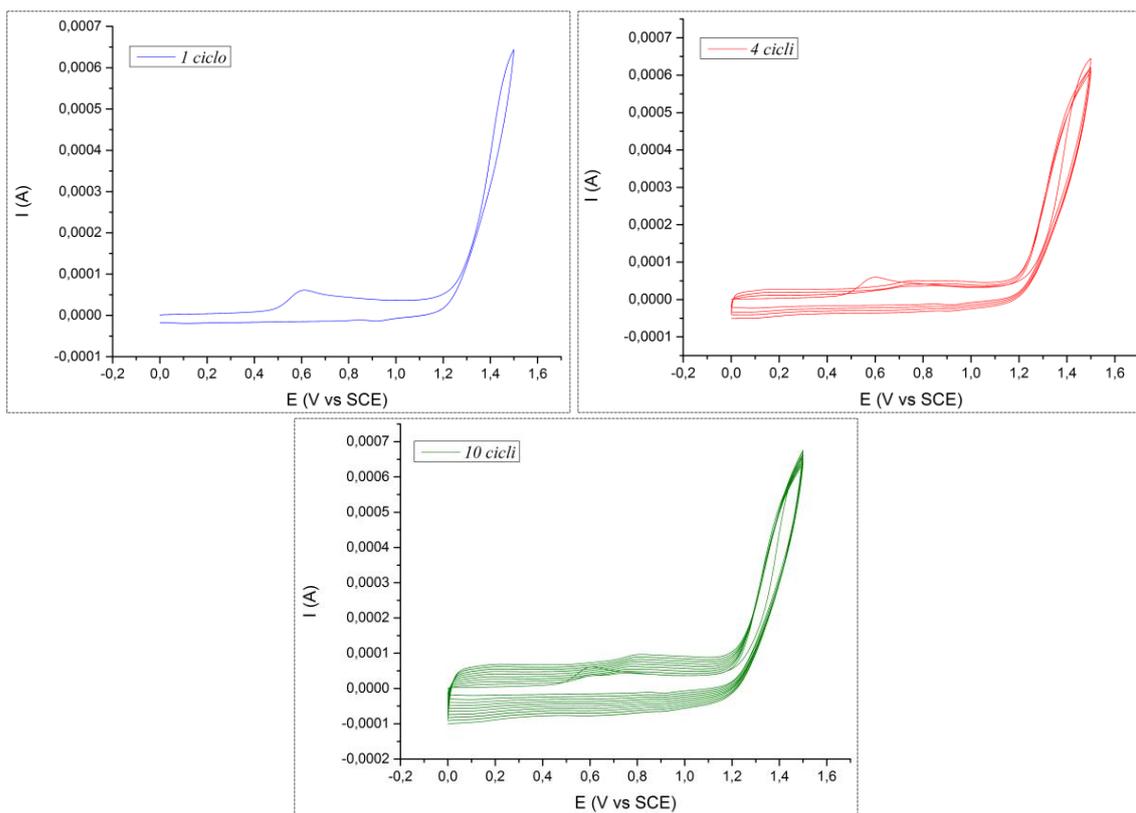
Schema 2.16

In questo caso si ha il vantaggio di poter usare come elettrolita qualsiasi sostanza che sia solubile in solventi organici, visto che il complesso di Fe, neutro, non ha controioni.

Visti i risultati ottenuti nel Paragrafo 2.5.1 si sceglie di utilizzare un rapporto **10**:EDOT pari a 1:1 e 1:3.

La prima prova viene eseguita preparando una soluzione [**10**] = 2.5mM, [EDOT] = 7.5mM e 0.1M di LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN anidro. Le prove di deposizione per voltammetria ciclica sono state fatte inizialmente su Glassy Carbon (GC).

La deposizione è stata condotta nell'intervallo di potenziali 0.0V < E < +1.5V ad una velocità di scansione di 0.1V/s. Sono state eseguite 3 prove variando il numero di cicli di deposizione (1, 4, 10) (Figura 2.22).

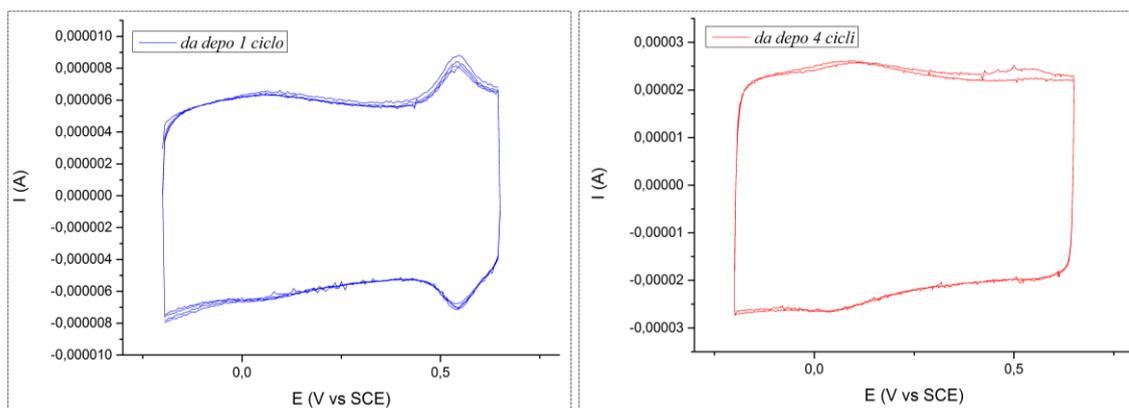


**Figura 2.22** Voltammogrammi di deposizione a 1 ciclo (curva blu), a 4 cicli (curva rossa) e a 10 cicli (curva verde)

In tutti e 3 i grafici è possibile notare che nel primo ciclo è presente un picco a circa +0.6V che nei cicli successivi scompare. Si nota inoltre che, all'aumentare del numero di cicli, la corrente capacitiva nell'intervallo 0.0V - 1.2V aumenta, il che indica la formazione del polimero. L'incremento di corrente osservato a 1.2V è dovuto all'ossidazione del monomero e indica l'inizio della polimerizzazione.

Caratterizzando questi polimeri in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ci si accorge (Figura 2.23) che:

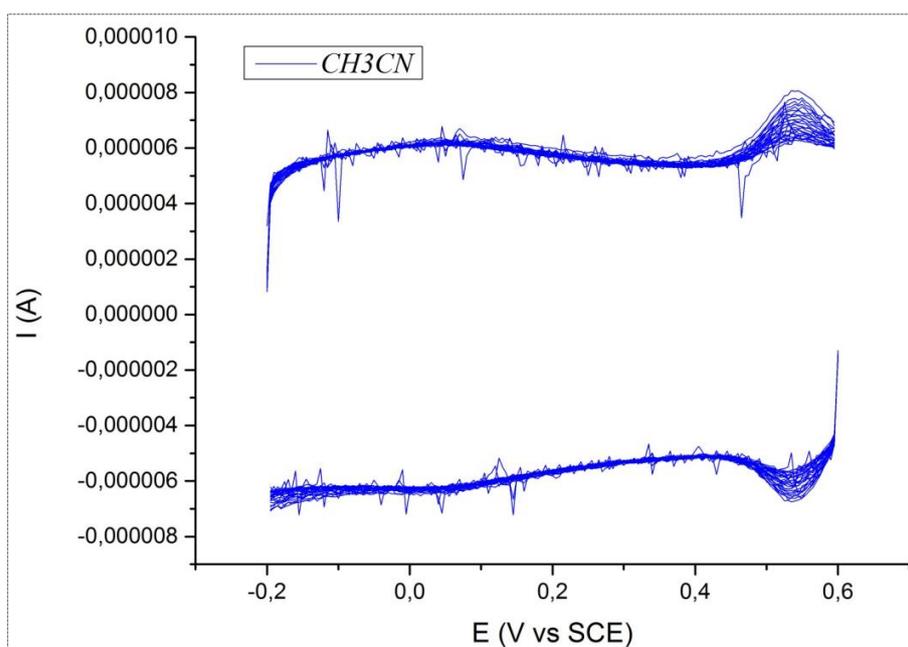
- La polimerizzazione ha avuto successo e si ha un segnale ascrivibile ad un processo di ossidazione/riduzione che riguarda il complesso. In particolare si ha un potenziale di picco anodico ( $E_{pA}$ ) = +0.54V, uguale al potenziale di picco catodico ( $E_{pC}$ );
- La corrente di picco anodica e catodica cala all'aumentare del numero di cicli in fase di deposizione.



**Figura 2.23** Voltammetria ciclica registrata in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  del: polimero depositato ad un ciclo (curva blu)  $\text{SR} = 0.02\text{V/s}$ , 4 cicli,  $-0.2\text{V} < E < +0.65\text{V}$ ; del polimero depositato a 4 cicli (curva rossa)  $\text{SR} = 0.02\text{V/s}$ , 2.5 cicli,  $-0.2\text{V} < E < +0.65\text{V}$ .

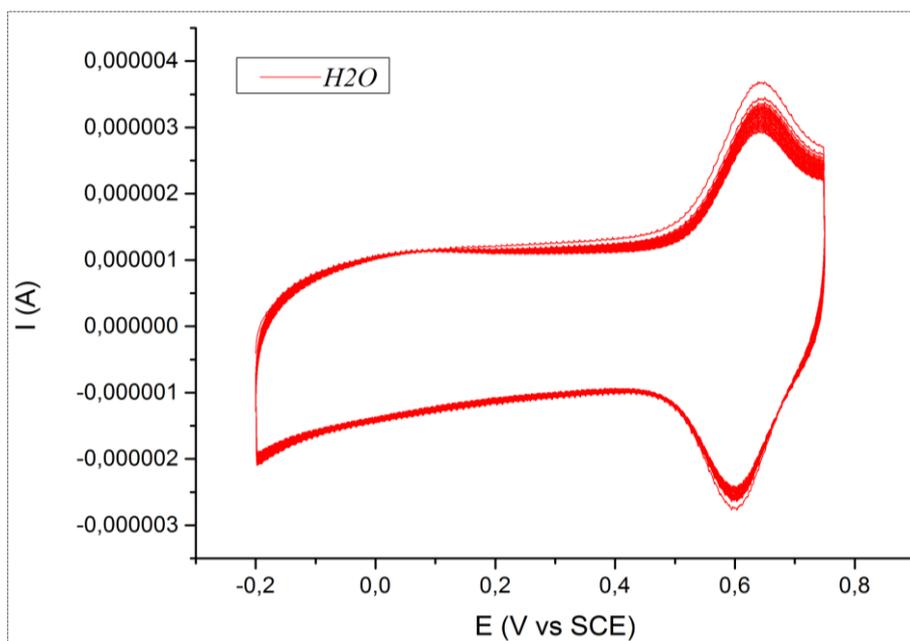
Il film con le migliori caratteristiche in termini di stabilità si ottiene per 1 ciclo di deposizione per cui si è proseguito il lavoro sullo studio dei film ottenuti in tali condizioni.

L'intensità della corrente di picco diminuisce con l'aumentare del numero dei cicli in fase di caratterizzazione, il che indica una scarsa stabilità del polimero. Questo è stato dimostrato sottoponendo un film di polimero ottenuto con 1 ciclo di deposizione su GC (con le stesse condizioni di sopra) ad una caratterizzazione in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  con 25 cicli ad una  $\text{SR} = 0.02\text{V/s}$  e  $-0.2\text{V} < E < +0.6\text{V}$ , come mostrato in Figura 2.24.



**Figura 2.24** CV registrato in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (25 cicli)

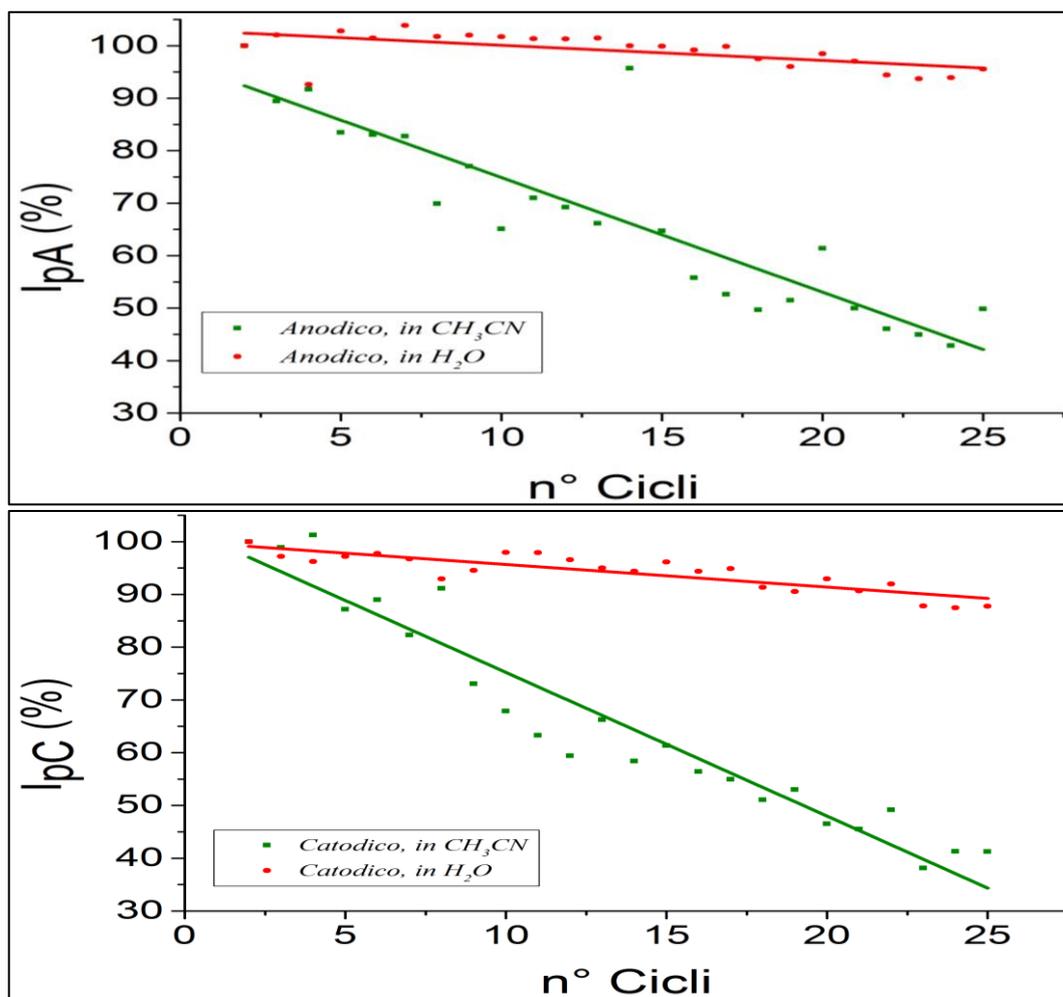
È stata eseguita anche una caratterizzazione dello stesso polimero in acqua contenente  $\text{LiClO}_4$  0.1M nelle stesse condizioni (25 cicli con  $\text{SR} = 0.02\text{V/s}$  e  $-0.2\text{V} < E < +0.75\text{V}$ ) (Figura 2.25).



**Figura 2.25** CV registrato in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  0.1M in acqua (25 cicli)

Da un confronto tra questi due grafici si può dire che:

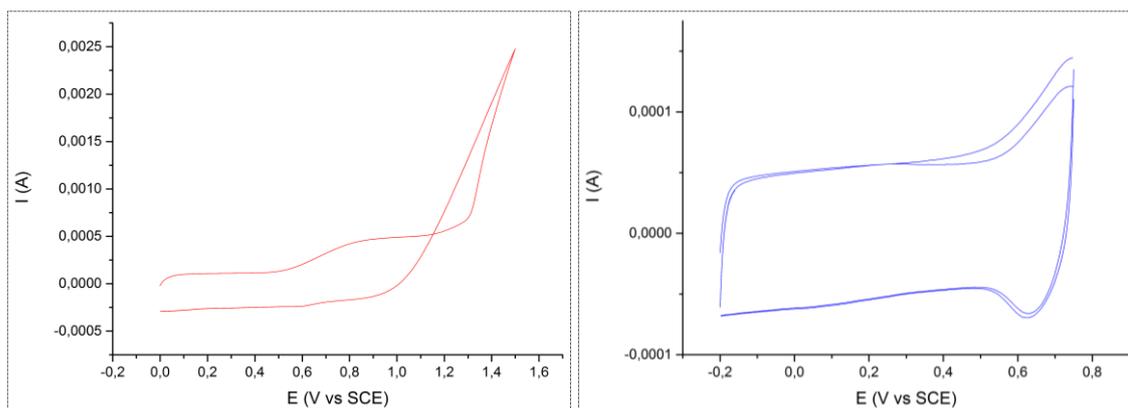
- In  $\text{H}_2\text{O}$  il  $E_{\text{pA}}$  si sposta a  $+0.64\text{V}$ , mentre  $E_{\text{pC}}$  si sposta a  $+0.60\text{V}$ . Questo sta ad indicare che estrarre un elettrone dal HOMO del complesso è più difficile in acqua che in acetonitrile;
- Il complesso in acqua è più stabile; dopo 25 cicli, infatti si osserva un calo percentuale inferiore al 10%, mentre in  $\text{CH}_3\text{CN}$  il decremento di corrente supera il 50% (Figura 2.26). Questo potrebbe essere dovuto dal fatto che il complesso in acetonitrile si decompone e si stacca dal polimero per sostituzione del legante NHC con il solvente acetonitrile che è presente in largo eccesso (effetto di massa), andando a formare il complesso  $\mathbf{3}_{\text{TMS}}$ , cosa che in acqua non può succedere.



**Figura 2.26** Variazione percentuale della corrente di picco anodica e catodica al variare del numero di cicli di caratterizzazione in  $H_2O$  (curva rossa) e in  $CH_3CN$  (curva verde)

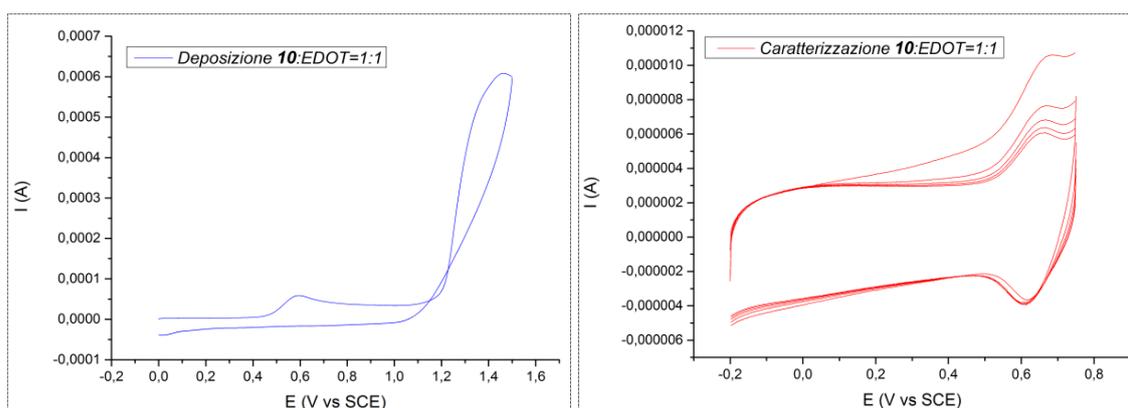
La maggior stabilità in acqua è un dato positivo, in quanto i maggiori impieghi di elettrodi modificati come sensori sono fatti in questo mezzo.

Il polimero ottenuto dalla soluzione **10:EDOT=1:3** è stato depositato con successo anche su VMPP (Figura 2.27).



**Figura 2.27** A Sinistra: curva di deposizione su VMPP ( $A = 1\text{cm}^2$ )  $SR=0.1\text{V/s}$ , 1 ciclo e  $0.0\text{V} < E < +1.5\text{V}$ ; A Destra: curva di caratterizzazione del polimero depositato su VMPP, CV registrato in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$   $0.1\text{M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $SR = 0.02\text{V/s}$ , 5 cicli,  $-0.2\text{V} < E < +0.75\text{V}$

Sempre su GC è stato possibile depositare e caratterizzare (Figura 2.28) il polimero ottenuto dalla miscela di partenza **10**:EDOT=1:1, partendo da una soluzione 5mM di entrambi i reagenti in una soluzione 0.1M di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura 2.28** A sinistra: deposizione **10**:EDOT = 1:1,  $SR = 0.1\text{V/s}$ , 1 ciclo,  $0.0 < E < +1.5\text{V}$ ; A destra: CV registrato in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$   $0.1\text{M}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $SR = 0.02\text{V/s}$ , 5 cicli,  $-0.2 < E < +0.75\text{V}$

Anche in questo caso si denota, in caratterizzazione, una leggera sovraossidazione del polimero.

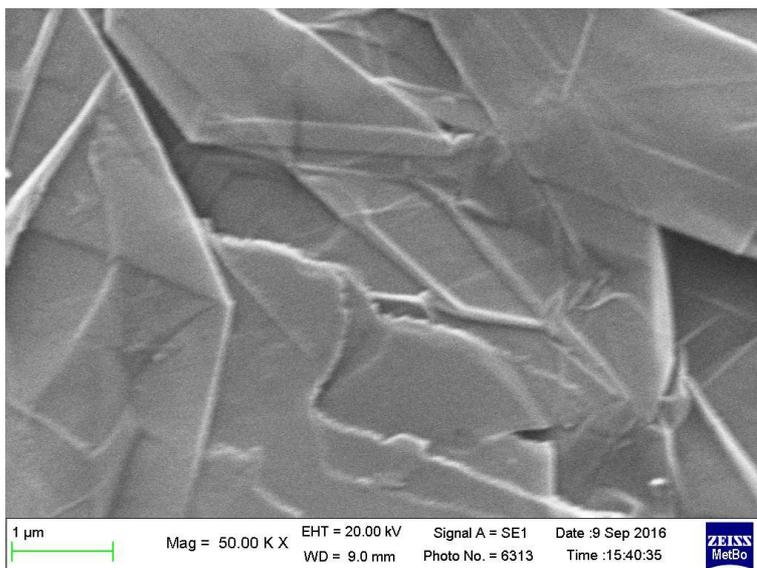
Sia il polimero preparato da una soluzione al 50% in **10** che quello preparato da una soluzione al 25% sono stati depositati su un elettrodo di grafite (Figura 2.29).



**Figura 2.29** Elettrodo di grafite delle deposizioni 50% EDOT e 50% **10** (sinistra) e 75% EDOT e 25% **10** (destra)

Questo ha permesso di compiere analisi superficiali sul polimero, come l'analisi SEM e ATR.

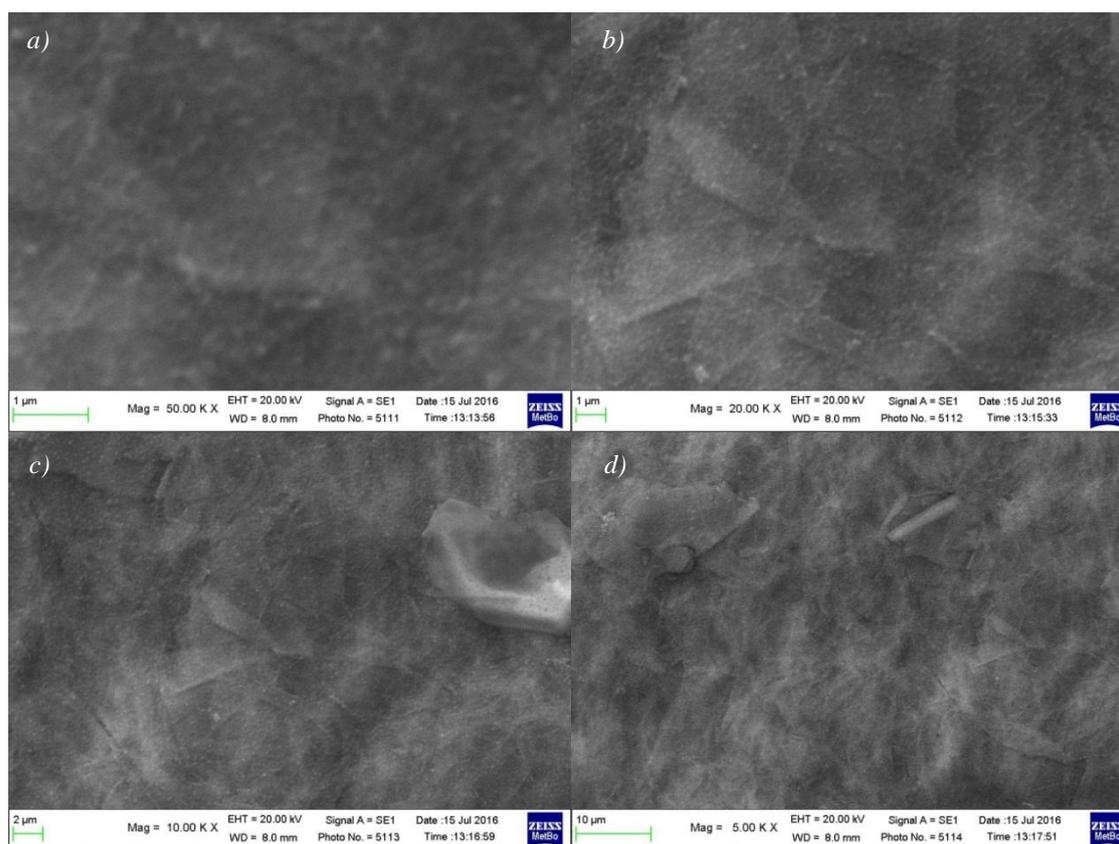
Per l'analisi SEM il bianco è costituito dal solo elettrodo di grafite, riportato in Figura 2.30.



**Figura 2.30** Immagini SEM dell'elettrodo di grafite, 50.000K X

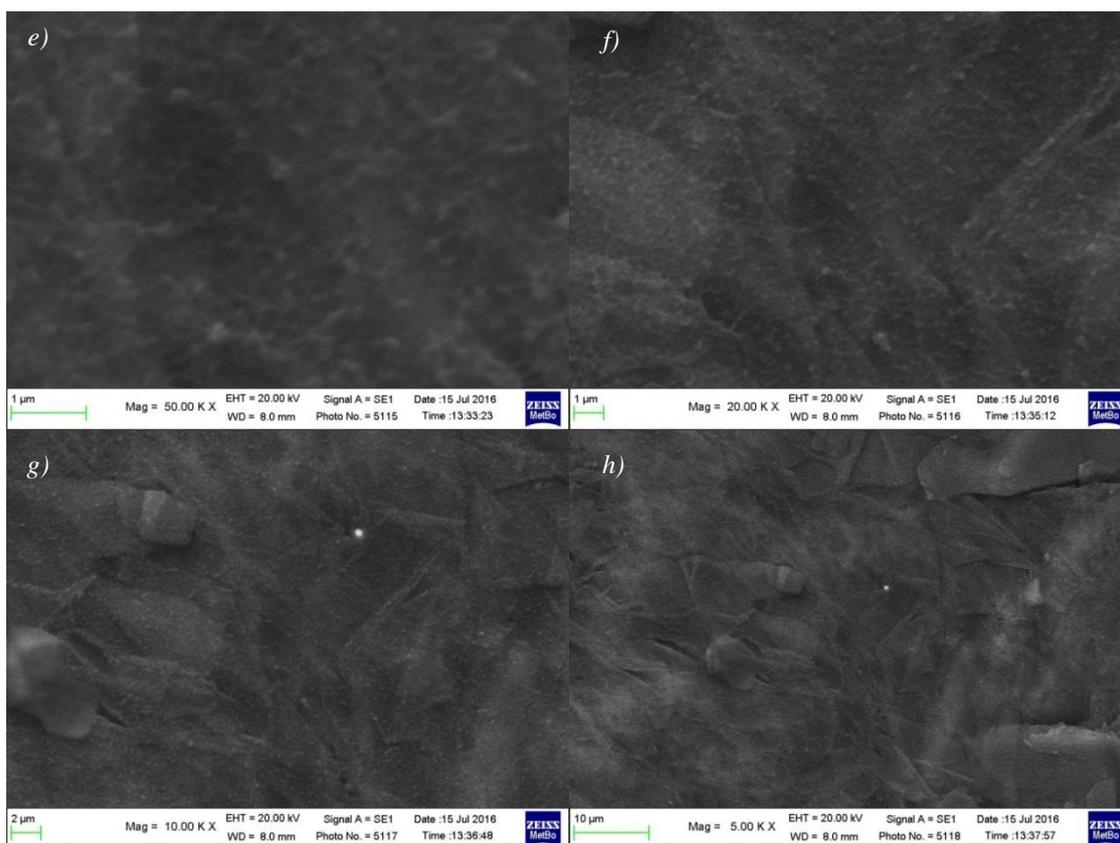
In particolare per il copolimero derivante dalla deposizione  $10:EDOT = 1:1$ , le immagini SEM ottenute sono riportate in Figura 2.31.

Sulla superficie dell'elettrodo di grafite si può vedere un film di polimero che ricopre completamente la grafite. Al di sopra di questo film sono presenti delle sfere di polimero depositato. Inoltre sulla superficie analizzata è stato trovato il 3% (percentuale atomica) di ferro, il che conferma ulteriormente l'avvenuta copolimerizzazione.



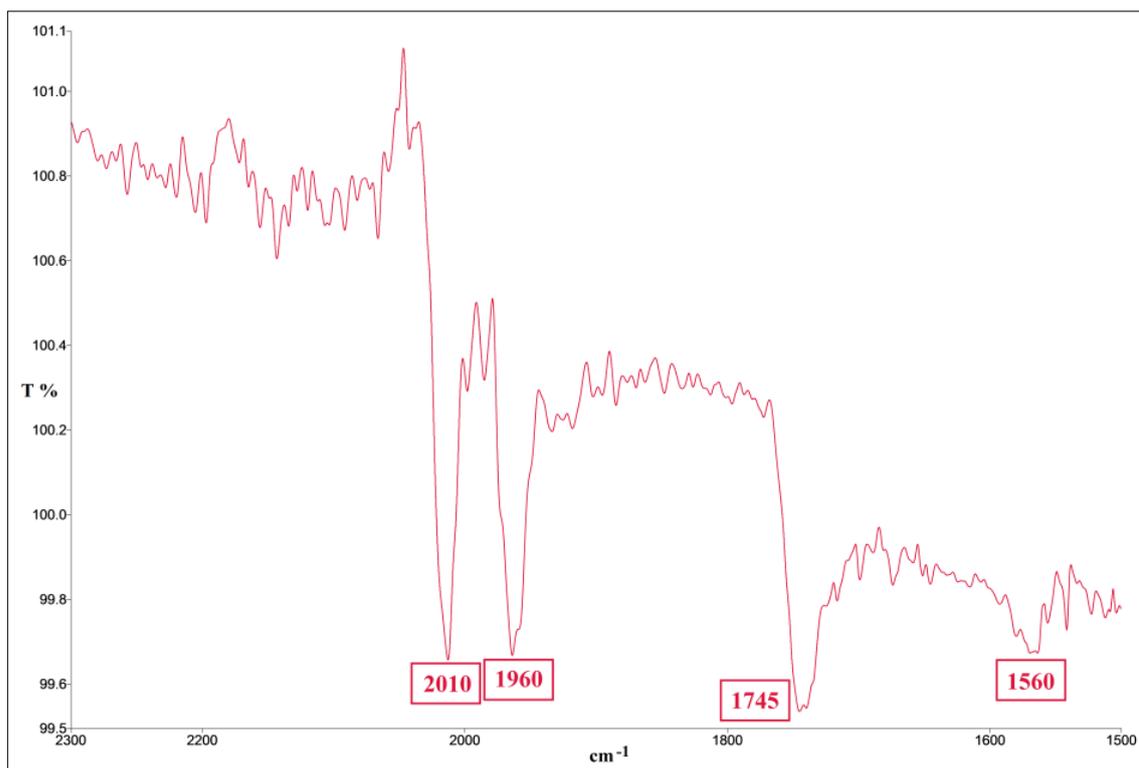
**Figura 2.31** Immagini SEM ottenute per il polimero derivante dalla deposizione della soluzione  $10:EDOT = 1:1$ , a diverse ingrandimenti a) 50.000K X; b) 20.000K X; c) 10.000K X; d) 5.000K X

Anche per il copolimero derivante dalla soluzione  $10:EDOT = 1:3$  è stata condotta un'analisi SEM, anche se, in questo caso, l'analisi elementare non ha rivelato la presenza del Fe, probabilmente perché la concentrazione di ferro nel polimero è minore e comunque lo spessore dello strato polimerico è trascurabile rispetto allo spessore indagato dallo strumento. Anche in questo caso si riesce a riconoscere il polimero depositato sulla superficie. Le immagini SEM ottenute sono riportate nella seguente Figura 2.32.



**Figura 2.32** Immagini SEM ottenute per il polimero derivante dalla deposizione della soluzione 10:EDOT = 1:3, a diverse ingrandimenti e) 50.000K X; f) 20.000K X; g) 10.000K X; h) 5.000K X

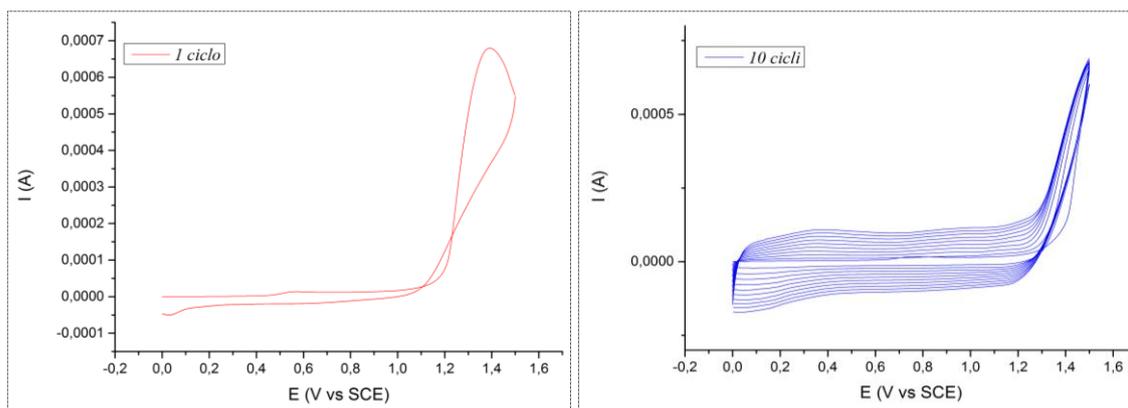
È stato inoltre possibile, data la natura più flessibile del supporto di grafite rispetto a quella del VMPP, riuscire a caratterizzare tramite spettroscopia IR-ATR il copolimero 10:EDOT = 1:3 (background eseguito con un elettrodo di grafite con sopra depositato PEDOT), come mostrato in Figura 2.33.



**Figura 2.33** Spettro ATR-IR del copolimero **10**:EDOT = 1:3

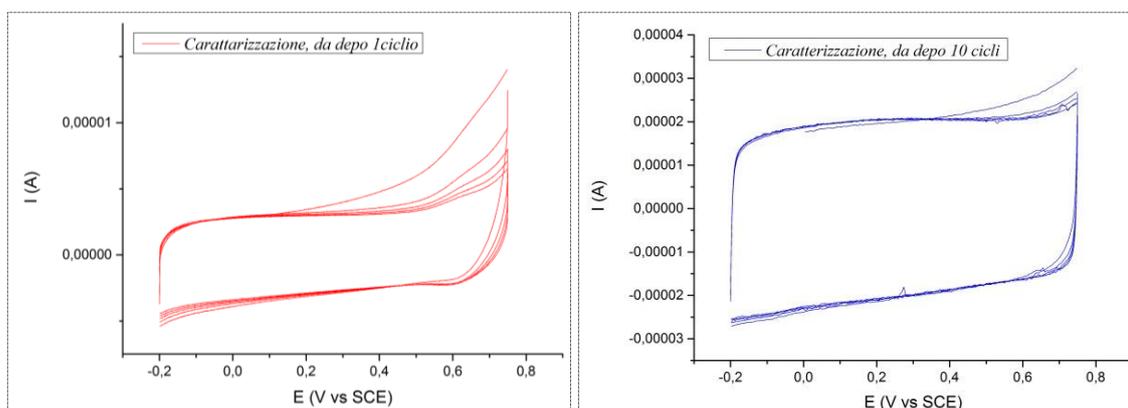
Nonostante il segnale rumoroso è possibile riconoscere le bande caratteristiche del complesso **10**: due bande ascrivibili ai CO terminali a circa  $2010\text{cm}^{-1}$  e  $1960\text{cm}^{-1}$ , la banda dello stretching del CO del carbonato e del CO dell'anello ciclopentadienonico rispettivamente a circa  $1745\text{cm}^{-1}$  e  $1560\text{cm}^{-1}$ . Tale analisi non è tuttavia riproducibile ed è molto influenzata dalla forza applicata sul sistema campione-punta di diamante.

Si è provato a depositare su GC il copolimero partendo da una soluzione a concentrazione complessiva 10mM di **10**:EDOT = 1:9 e 0.1M di  $\text{LiClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Sono state fatte due deposizioni, a 10 cicli e ad 1 ciclo (SR =  $0.1\text{V/s}$ ,  $0.0 < E < +1.5\text{V}$ ), come mostrato in Figura 2.34.



**Figura 2.34** Deposizioni 1 ciclo (sinistra) e 10 cicli (destra)

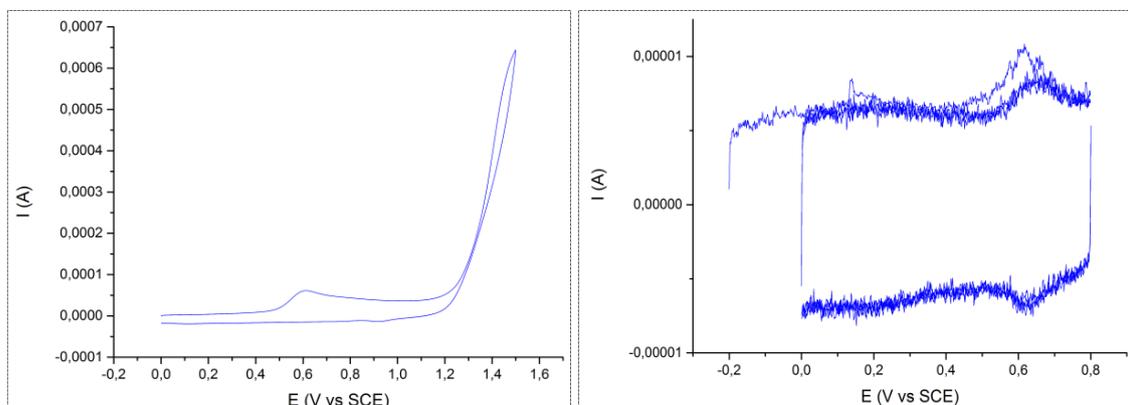
Si nota, confrontandola con Figura 2.22, l'attenuazione, quasi scomparsa, del picco a +0.6V nel primo ciclo, il che lascia supporre che, nonostante si sia formato un polimero, la concentrazione del complesso di ferro all'interno del polimero sia nulla o trascurabile. Questo viene confermato anche dalle caratterizzazioni dove il picco faradico reversibile del processo redox associato al complesso è appena visibile nel polimero depositato ad 1 ciclo, mentre scompare in quello depositato a 10 cicli, ottenendo un voltammogramma che denota un comportamento capacitivo così come ci si aspetterebbe per il PEDOT non modificato (Figura 2.35).



**Figura 2.35** CV registrato in una soluzione di  $\text{LiClO}_4$  0.1M in  $\text{H}_2\text{O}$  del polimero derivante da una soluzione 10:EDOT = 1:9 ottenuto da una deposizione ad 1 ciclo (sinistra) e a 10 cicli (destra). SR = 0.02V/s, 5 cicli,  $-0.2 < E < +0.75\text{V}$ .

Infine è stata effettuata una prova cambiando l'elettrolita della soluzione da  $\text{LiClO}_4$  a TBAF ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Si è quindi depositato e caratterizzato un polimero derivante da una soluzione 5mM rispettivamente di **10** e EDOT e 0.1M di TBAF in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . I risultati

ottenuti sono analoghi a quelli ottenuti utilizzando  $\text{LiClO}_4$ . Nella seguente Figura 2.36 viene riportata la deposizione ad un ciclo e la relativa caratterizzazione in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



**Figura 2.36** A sinistra: deposizione 10:EDOT = 1:1 in 0.1M TBAF in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $SR = 0.1\text{V/s}$ , 1 ciclo,  $0.0 < E < +1.5\text{V}$ ; A destra: CV registrato in una soluzione di TBAF 0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $SR = 0.015\text{V/s}$ , 4 cicli,  $0.0 < E < +0.8\text{V}$ ,  $OCP = -0.2\text{V}$

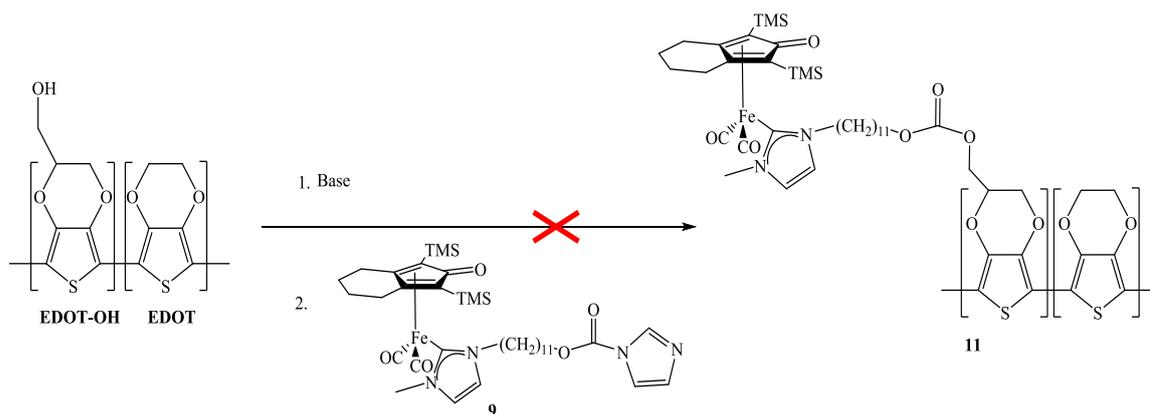
Le principali differenze rispetto allo stesso polimero caratterizzato in acetonitrile con  $\text{LiClO}_4$  sono date dal fatto che il segnale è più rumoroso e il  $E_{pA}$  e  $E_{pC}$  si spostano rispettivamente a  $+0.65\text{V}$  e  $+0.62\text{V}$ .

Anche in questo caso, all'aumentare del numero di cicli di deposizione sembra diminuire la  $I_{pA}$  e la  $I_{pC}$  nella curva di caratterizzazione del polimero (stessa situazione già evidenziata in figura 2.23)

Da questa soluzione si è provato anche ad ottenere un film polimerico su VMPP, ma senza successo.

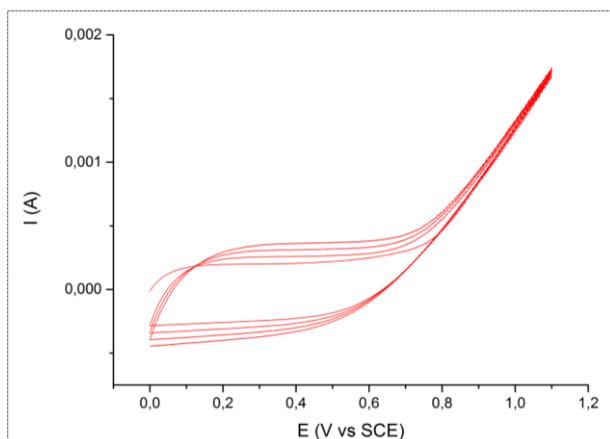
### 2.5.3 Via Sintetica 3: reazione su PEDOT-OH

Quest'ultima strategia sintetica per la sintesi del polimero prevede la formazione per via elettrochimica di un film polimerico contenente PEDOT-OH, la successiva formazione dell'alcolossido sul polimero e la reazione di sostituzione nucleofila di quest'ultimo sulla molecola **9** (Schema 2.17). Il vantaggio di questa via sintetica sarebbe la possibilità di poter usare elettroliti solubili in ambiente acquoso, quale il PSS, data la solubilità dell'EDOT e EDOT-OH in acqua in fase di deposizione.



**Schema 2.17**

Il film polimerico è preparato da una soluzione EDOT:EDOT-OH = 1:1 (5mM di entrambi), utilizzando come elettrolita PSS (0.1mM) in H<sub>2</sub>O. La deposizione avviene su VMPP (area 1cm<sup>2</sup>) con le seguenti condizioni: SR = 0.1V/s, 4 cicli, 0.0 < E < +1.1V (Figura 2.37).



**Figura 2.37** Curva di deposizione su VMPP di un copolimero PEDOT:PEDOT-OH con PSS come controione

Vengono così preparati due VMPP che sono fatti reagire con il complesso **9** con due modalità differenti per quello che riguarda i reagenti utilizzati e le condizioni di reazione:

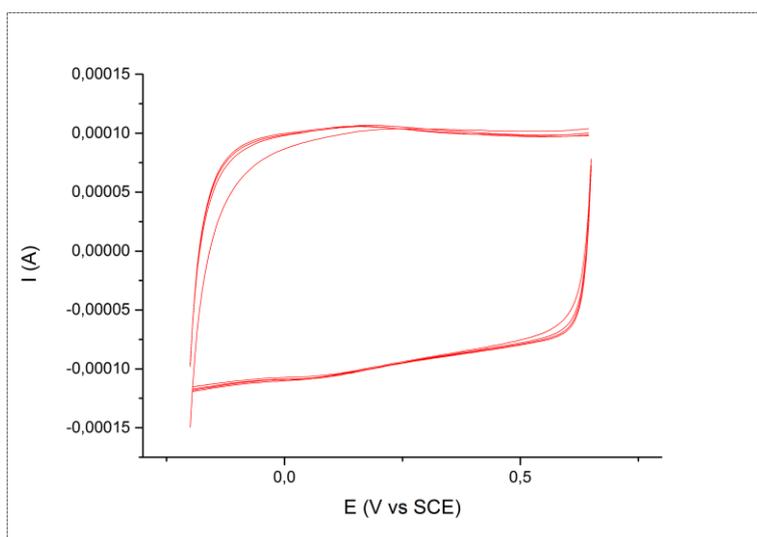
- *Caso a:* si immerge la porzione in cui c'è stata deposizione del VMPP in una soluzione di toluene anidro 5mM in **9** e 10mM in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 90°C in atmosfera inerte per 40h sotto agitazione. La soluzione, gialla, presenta una frazione insolubile di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> quindi è necessario regolare l'agitazione in modo che le

particelle di questo non vadano ad abraderne la superficie del polimero. Il VMPP finita la reazione si presenta di un blu più intenso (Figura 2.38).



**Figura 2.38** VMPP con depositato EDOT:EDOT-OH = 1:1 (a sinistra) e quello con avvenuta la reazione (destra) visibilmente più scuro

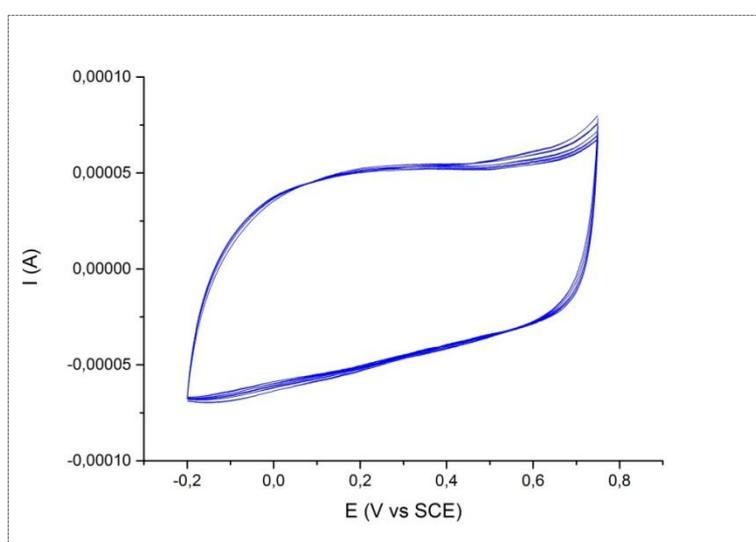
Tale polimero è stato caratterizzato in diverse soluzioni (PBS 0.1M pH=5.5 in H<sub>2</sub>O, TBAF 0.1M in CH<sub>3</sub>CN, LiClO<sub>4</sub> 0.1M in CH<sub>3</sub>CN), ma tutte hanno dato lo stesso risultato, riportato per la sola caratterizzazione in una soluzione di LiClO<sub>4</sub> 0.1M in CH<sub>3</sub>CN in Figura 2.39 a titolo esemplificativo, ovvero il fallimento della reazione che si denota dall'assenza del picco faradico reversibile associato a processi redox del complesso di ferro.



**Figura 2.39** CV registrato in una soluzione di LiClO<sub>4</sub> 0.1M in CH<sub>3</sub>CN, SR = 0.02V/s, 4 cicli, - 0.2V < E < +0.65V

- Caso b*: si immerge la porzione in cui c'è stata deposizione del VMPP in una soluzione di CH<sub>3</sub>CN anidro con 0.25mmol di KOt-Bu a riflusso in ambiente inerte per 17h. Si immerge quindi lo stesso VMPP, velocemente e soffiandoci sopra azoto, in un nuovo schlenk contenente una soluzione 5mM di **10** in CH<sub>3</sub>CN anidro in ambiente inerte. Lasciar reagire a temperatura ambiente per 3 giorni. Lavare quindi il VMPP con CH<sub>3</sub>CN e acqua distillata.

Sia l'aspetto del VMPP che la curva di caratterizzazione in una soluzione di LiClO<sub>4</sub> 0.1M in H<sub>2</sub>O (Figura 2.40) sono paragonabili a quelli del *Caso a*.



**Figura 2.40** CV registrato in una soluzione di LiClO<sub>4</sub> 0.1M in H<sub>2</sub>O, SR = 0.02V/s, 5 cicli, -0.2V < E < +0.75V

In entrambi i casi sembra non esserci la formazione dell'alcoossido sulla superficie polimerica. In base al colore<sup>40</sup> con cui si presenta il film polimerico e ai voltammogrammi di caratterizzazione si può affermare che il polimero, a fine reazione ed in entrambi i casi, si trovi nella sua forma completamente ridotta, presentando una forte resistività.<sup>41</sup> Fermo restando che le reazioni in fase eterogenea sono sempre meno favorite di quelle in fase omogenea, è probabile che il risultato fallimentare di questa reazione sia ascrivibile alle condizioni di reazione che devono essere rivalutate. In futuro per rendere possibile questa strategia sintetica si potrebbe provare a variare il solvente di reazione, la temperatura e la stechiometria nonché la concentrazione e l'agitazione della soluzione. Tutti parametri che potrebbero favorire la reazione in fase eterogenea.

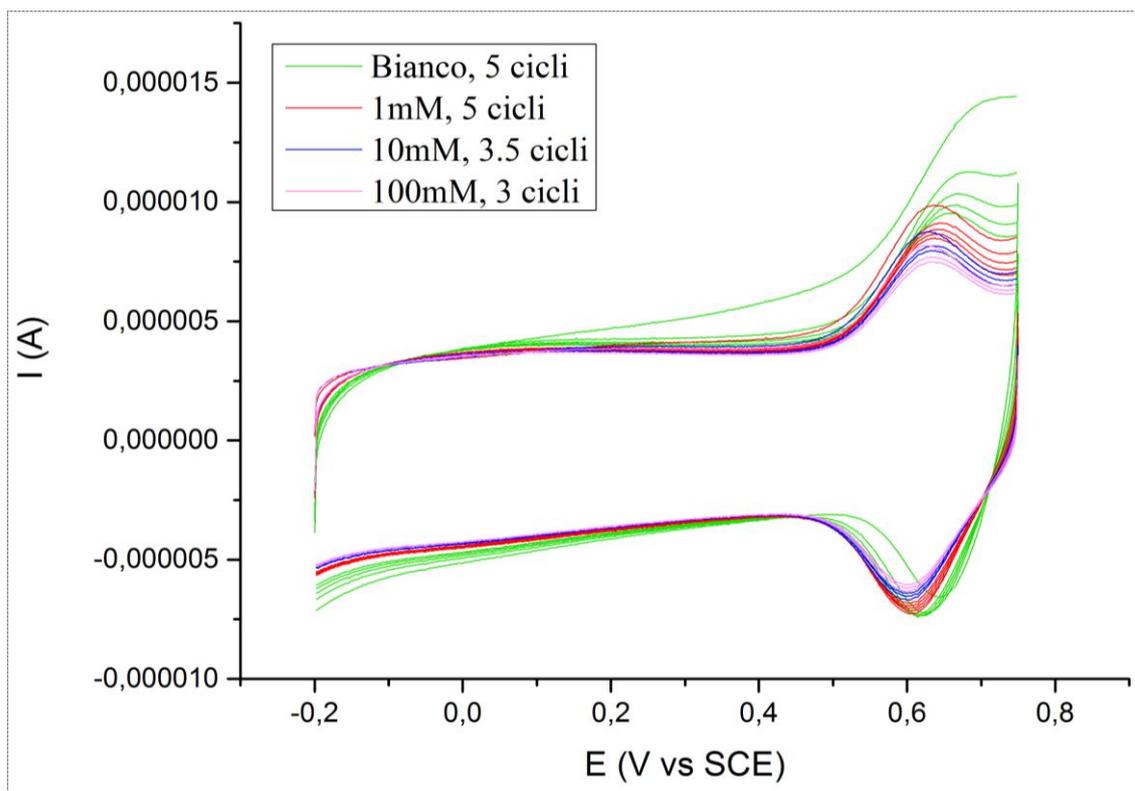
## 2.6 Prove preliminari sugli analiti

Avendo constatato la possibilità di formare il copolimero desiderato opportunamente funzionalizzato con un complesso di ferro si è pensato, in via preliminare, di valutare se il complesso a base di ferro, ancorato sulla superficie dell'elettrodo, fornisce una risposta elettrocatalitica nei confronti delle due molecole dopamina e isopropanolo, ai fini di un eventuale utilizzo come sensore. Il film polimerico è depositato a partire da una soluzione **10**:EDOT = 1:3 su GC come descritto nel Paragrafo 2.5.2.

Il primo analita che è stato studiato è l'isopropanolo.

Si preparano soluzioni 1mM, 10mM e 100mM di isopropanolo in una soluzione di LiClO<sub>4</sub> 0.1M in H<sub>2</sub>O. L'elettrodo di GC con depositato il polimero viene quindi immerso in queste soluzioni e si registra il voltammogramma con una SR = 0.02V/s e -0.2V < E < +0.75V.

Sovrapponendo i voltammogrammi ottenuti in soluzioni a diversa concentrazione di isopropanolo (Figura 2.41) si osserva che il segnale cala progressivamente all'aumentare del numero di cicli totali (sovrossidazione naturale del PEDOT) e non c'è nessuna variazione di segnale associata ad una variazione di concentrazione dell'isopropanolo. Quindi tale sistema non può essere utilizzato né per identificarlo né per quantificarlo.

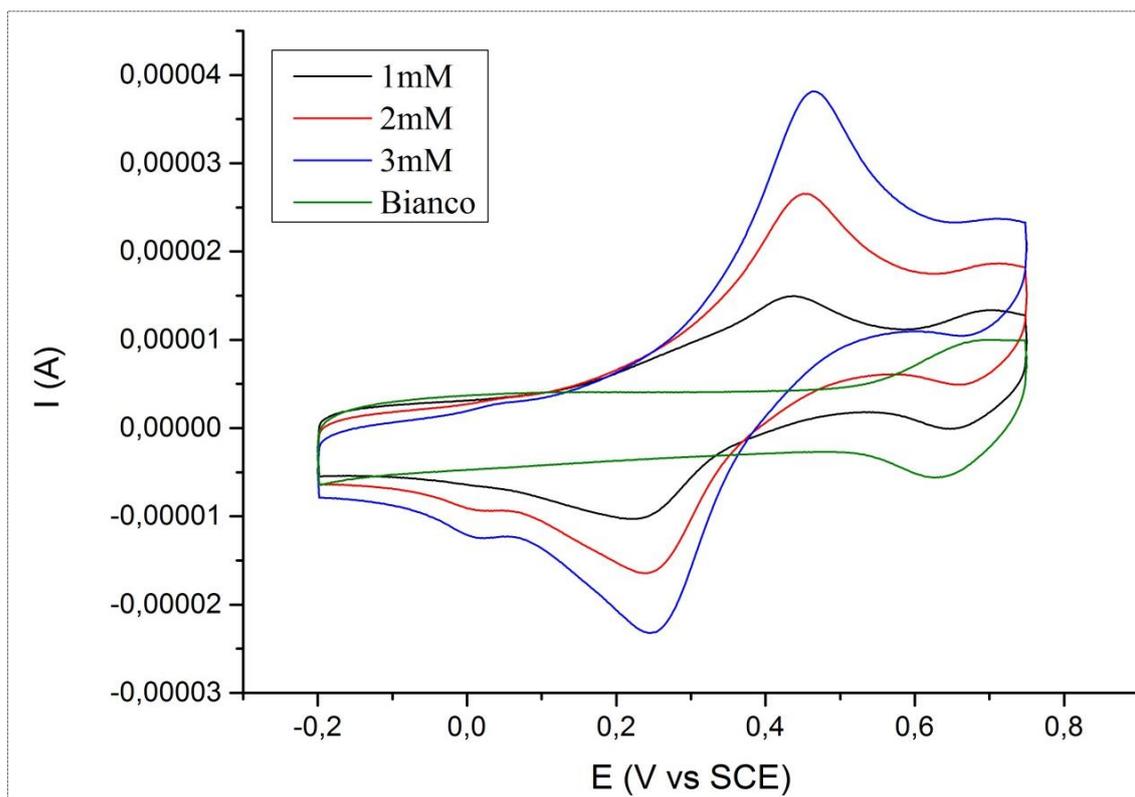


**Figura 2.41**  $SR = 0.02V/s$  ,  $-0.2V < E < +0.75V$ . Il bianco, curva verde, è il voltammogramma ciclico del polimero in una soluzione di  $LiClO_4$  0.1M in  $H_2O$

Il secondo analita ad essere indagato è la dopamina.

Si preparano delle soluzioni 1mM, 2mM e 3mM di dopamina idrocloridrica in una soluzione di  $LiClO_4$  0.1M in  $H_2O$ . L'elettrodo di GC con depositato il polimero viene quindi immerso in queste soluzioni e si registra il voltammogramma con una  $SR = 0.02V/s$ , 3 cicli e  $-0.2V < E < +0.75V$ .

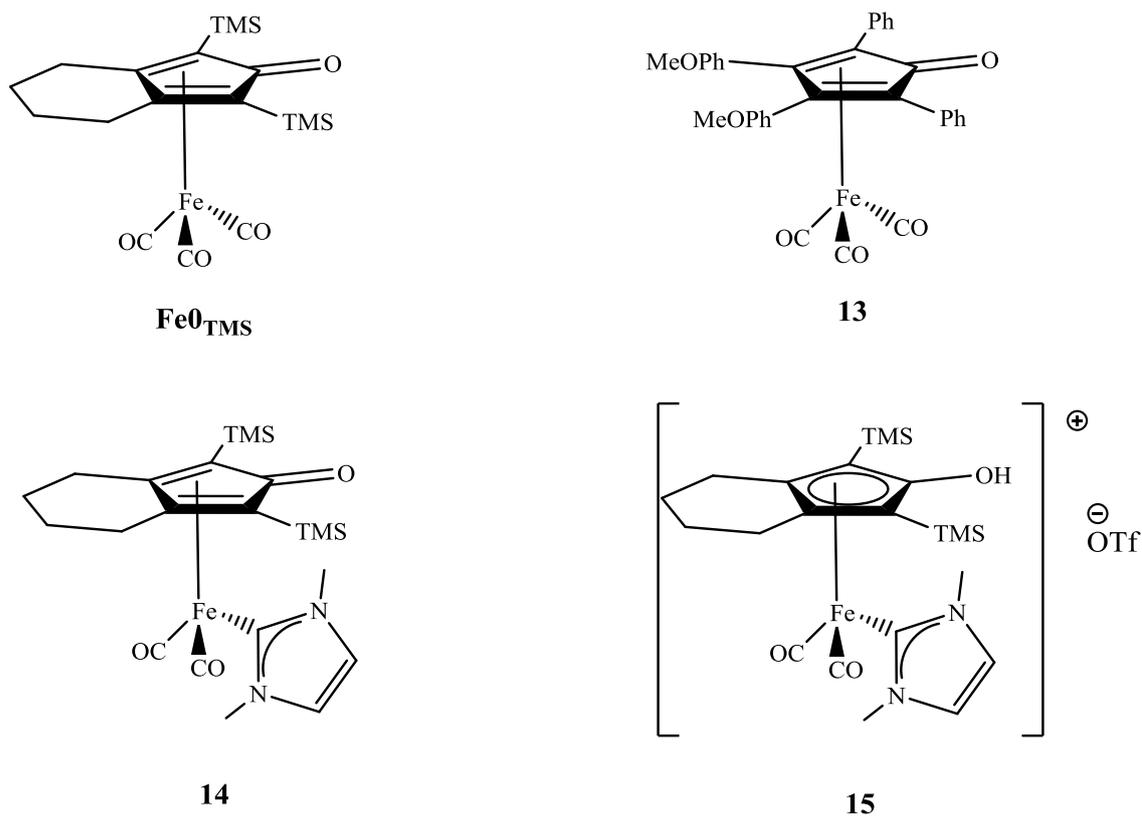
Di seguito sono riportati in Figura 2.42 i voltammogrammi ottenuti (compreso il "bianco", ovvero la curva di caratterizzazione in una soluzione  $LiClO_4$  0.1M in  $H_2O$  in assenza di dopamina). Da questi si evince che la dopamina viene ossidata dal PEDOT che è sensibile a questo analita e non dal complesso di ferro. Aumentando la concentrazione di analita la risposta del PEDOT tende ad aumentare mentre quella del complesso tende a scomparire. Ai fini pratici questo impedirebbe di riuscire a fare una curva di taratura accettabile e quindi sarebbe impossibile utilizzare il complesso come mediatore elettrochimico al fine di quantificare la concentrazione di dopamina presente in soluzione.



**Figura 2.42** Voltammogrammi registrati a diverse concentrazioni di dopamina: 1mM (curva nera), 2mM (curva rossa), 3mM (curva blu). Il bianco è rappresentato dalla curva verde.

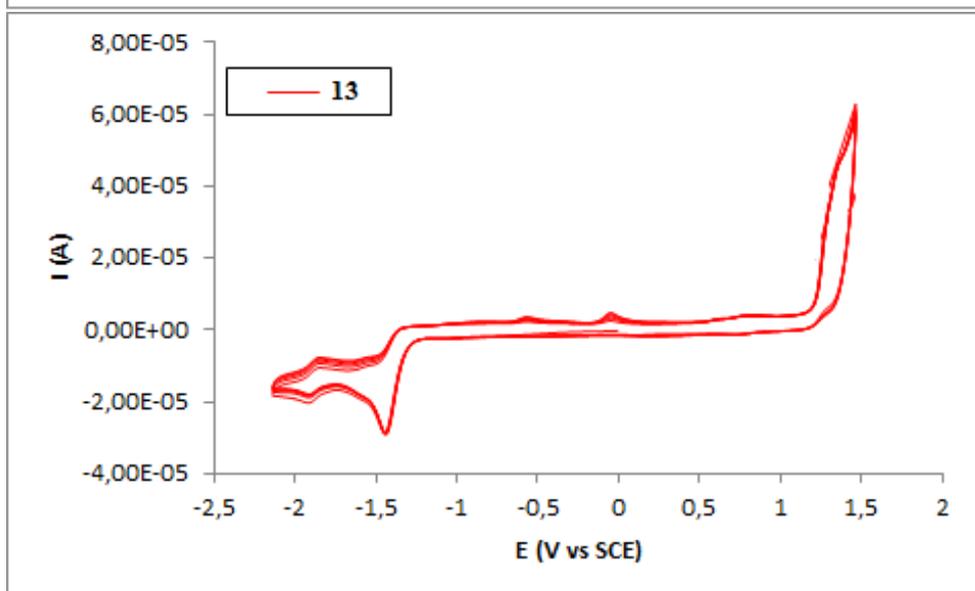
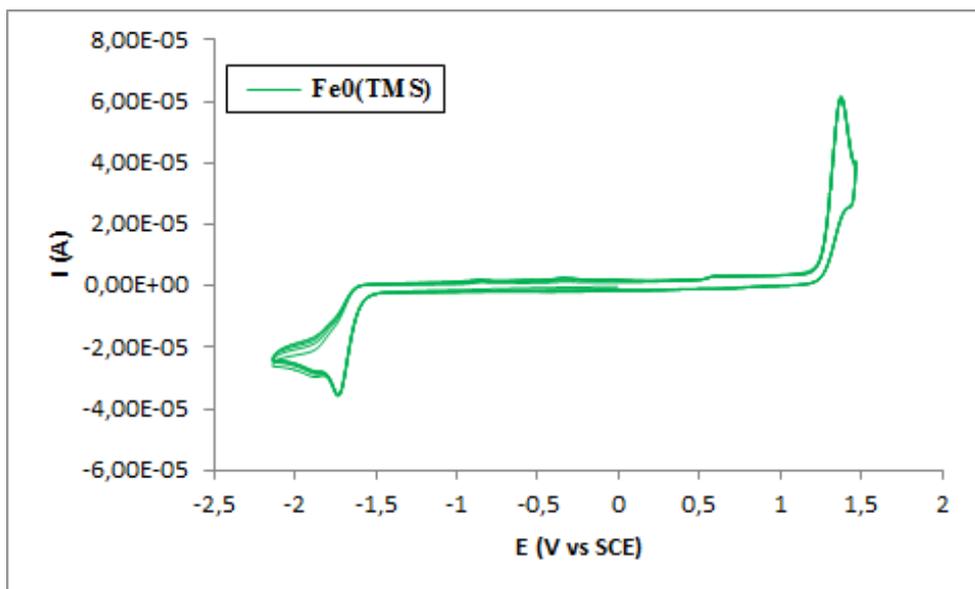
## 2.7 Caratterizzazione elettrochimica di complessi di ferro ciclopentadienonici

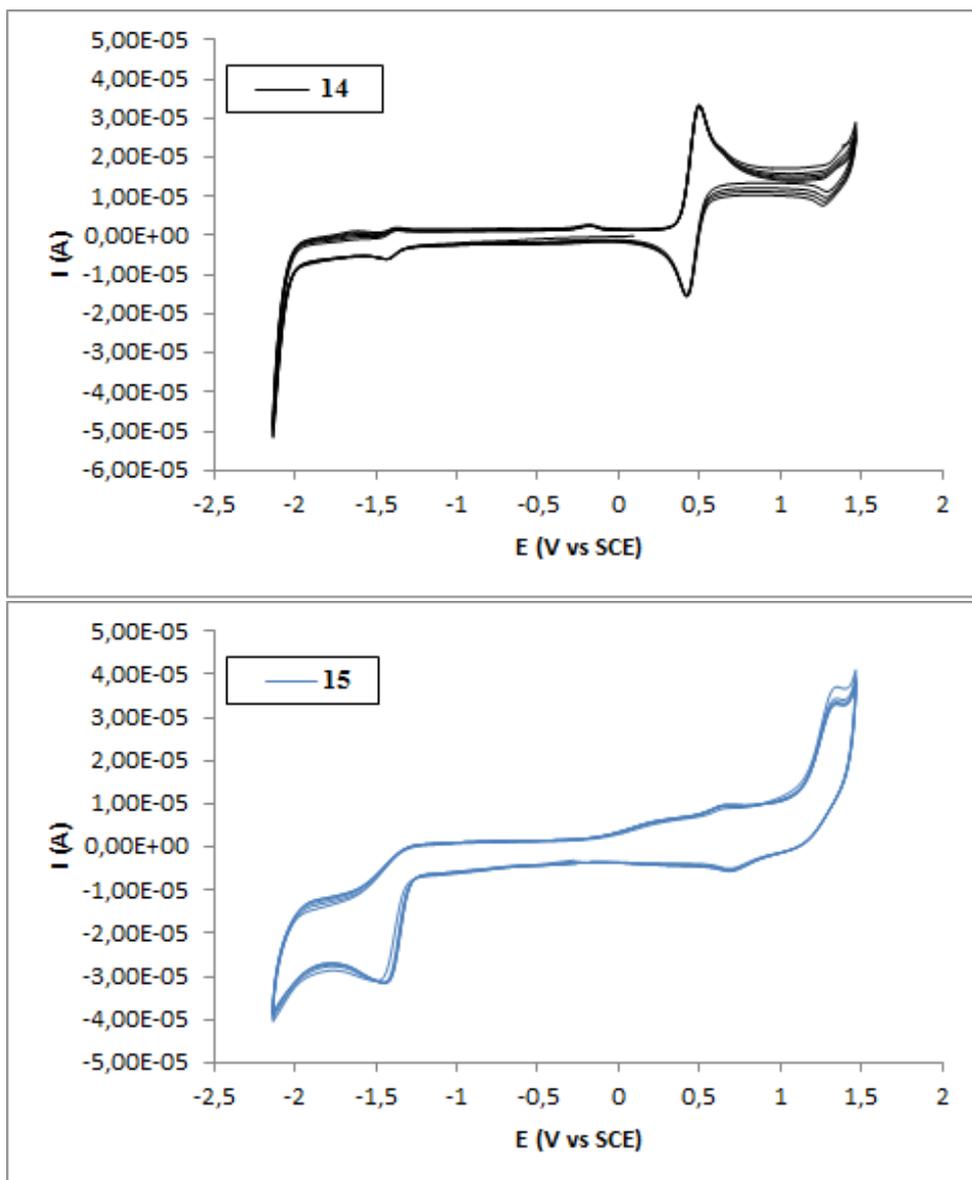
Per avere un'ulteriore informazione sul possibile ruolo dei leganti nei complessi di ferro ciclopentadienonici si è scelto di caratterizzarne per via elettrochimica quattro (Figura 2.43) differenziati tra loro dai leganti utilizzati. Tali molecole erano già presenti in laboratorio e comunque sono state preparate come da letteratura.<sup>18</sup>



**Figura 2.43** *Complessi 13 = triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)ferro; 14 = dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1,3-dimetil-ilidene)ferro; 15 = dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dienile)(1,3-dimetil-ilidene)ferro triflato*

Sono state preparate delle soluzioni 2mM di questi complessi in una soluzione di TBAF 0.1M in  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. I voltammogrammi riportati in Figura 2.44 sono stati registrati con  $\text{SR} = 0.05\text{V/s}$ , 5 cicli e  $-2.14\text{V} < E < +1.46\text{V}$ .





**Figura 2.44** Voltammogrammi ciclici registrati per i complessi  $FeO_{TMS}$  (verde), **13** (rossa), **14** (nera) e **15** (blu)

Dall'analisi di questi grafici è possibile dire che:

- I complessi  $FeO_{TMS}$ , **13** e **15** hanno in comune il  $E_{pA}$  (rispettivamente 1.36V, 1.35V e 1.32V), mentre il  $E_{pC}$  varia al variare del complesso (rispettivamente -1.70V, -1.43V e 1.41V). Questo potrebbe indicare che: l'HOMO è un orbitale con caratteristiche più simili ad un orbitale del metallo (che è lo stesso in tutti i tre casi), mentre il LUMO è un orbitale con caratteristiche più simili ad un orbitale del legante.

L'irreversibilità del processo potrebbe essere dovuta al fatto che si rompe un legame Fe-CO e quindi l'intero complesso, perdendo di stabilità, si decompone.

- Il complesso **14** ha un HOMO più alto rispetto agli altri complessi. Il suo  $E_{pA}$  (+0.48V) è infatti spostato a potenziali più bassi se confrontato con gli altri, ovvero serve meno energia per ossidare la molecola. Inoltre il processo redox associato all'ossidazione di questo complesso è reversibile, ovvero sia la forma ossidata che quella ridotta sono stabili. Questo lo rende interessante dal punto di vista della catalisi elettrochimica.

Confrontando il complesso **Fe<sup>0</sup>TMS** con il complesso **14**, tale reversibilità potrebbe essere spiegata considerando un ruolo fondamentale del legante carbenico che essendo un  $\sigma$ -donatore maggiore rispetto al CO porta all'aumento degli elettroni sul ferro, che sono quindi più facili da estrarre, che ha anche come conseguenza un aumento della forza del legame Fe-CO (evidenziabile tramite spettroscopia IR dall'abbassamento del numero d'onda dello stretching del legame del CO terminale una volta che si inserisce il legante carbenico). Entrambi questi effetti hanno un effetto benefico sulla stabilità del complesso: il potenziale di ossidazione del complesso si abbassa e il potenziale di decomposizione del complesso a probabile motivo della rottura del legame Fe-CO si alza (a causa della maggiore forza di legame).

Ulteriori studi potrebbero portare a capire se il carbene gioca un ruolo centrale in tutto questo o se un qualsiasi legante  $\sigma$ -donatore ha lo stesso effetto.

Inoltre la curva di caratterizzazione del complesso **14** mostra un  $I_{pC}/I_{pA} = 0.84$  (SR = 0.05V/s) e un  $\Delta E_p = 77\text{mV}$ . Mentre il primo dato indica la reversibilità del processo ( $I_{pC}/I_{pA} = 0.90$  a SR = 10V, APPENDICE 2), il secondo sembra indicare che l'ossidazione coinvolga un solo elettrone, ovvero un passaggio  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^+$ , sempre che l'elettrone sia sottratto dall'atomo metallico.

- In base a quanto detto sopra, nel complesso **15** potrebbero esserci due effetti contrastanti: l'anello ciclopentadienile è elettrone attrattore, mentre il carbene è elettrone donatore. I due effetti quindi potrebbero annullarsi dando di nuovo un voltammogramma simile a quello dei complessi triscarbonilici.

Quelle fatte finora sono solo ipotesi che, con ulteriori analisi, potrebbero essere confermate o smentite, aiutando ad aumentare la conoscenza riguardo questo tipo di complessi.

### 3 CONCLUSIONI

Nel lavoro di tesi appena descritto, sono stati sintetizzati nuovi sali di imidazolio contenenti un gruppo ossidrilico in catena laterale opportunamente distanziati rispetto all'anello imidazolico in modo da favorirne l'impiego in fase di sintesi. Questi sali di imidazolio sono stati di seguito funzionalizzati con un gruppo EDOT (monomero impiegato nella formazione di polimeri conduttori di tipo PEDOT) attraverso una reazione di coupling che sfrutta il carbonildiimidazolo per formare un legame covalente di tipo carbonato a partire da due alcoli primari. Il nuovo sale di imidazolio EDOT funzionalizzato è stato di seguito impiegato sia nella sintesi per via elettrochimica del copolimero **12** su glassy carbon e VMPP che nella preparazione di un nuovo complesso carbenico-N-eterociclico a base di ferro contenente il gruppo EDOT in catena laterale. Impiegando quest'ultimo nella copolimerizzazione per via elettrochimica è stato possibile infine ottenere il copolimero **11** che mostra una promettente risposta dal punto di vista elettrochimico come dimostrato dagli studi di voltammetria ciclica. E' importante sottolineare come la possibilità di effettuare la reazione di copolimerizzazione in presenza di un EDOT legato covalentemente ad un complesso metallico rappresenta un interessante strategia per la preparazione di elettrodi chimicamente modificati (che potrebbero fungere da sensori, transistor, elettrodi per celle a combustibile, etc).

Un ulteriore tentativo di legare covalentemente il complesso di ferro al copolimero modificato con i sali di imidazolio attraverso la formazione del legame metallo-carbene per via eterogenea, ovvero sul copolimero già formato, non ha portato al risultato desiderato.

Ad oggi quindi la via sintetica denominata “*reazione omogenea*”, in quanto il complesso di ferro EDOT funzionalizzato viene preparato in soluzione per poi copolimerizzare in fase eterogenea, risulta la via preferenziale. Resta comunque la possibilità di valutare la possibilità di utilizzare altre vie sintetiche attraverso lo studio e la variazione dei parametri di reazione. Nella *Via Sintetica 1* (reazione eterogenea) si potrebbe ad esempio utilizzare un controione al sale di imidazolio che permetta sia la formazione del complesso di argento (come il  $\text{Br}^-$ ), sia la possibilità di polimerizzare la molecola per via elettrochimica (come il  $\text{ClO}_4^-$ ).

Per quello che riguarda gli altri tentativi di ottenere un legame covalente fra il complesso funzionalizzato con un gruppo carbammato ed il copolimero PEDOT:PEDOT-OH, si potrebbe provare ad utilizzare una base che non dia il problema della riduzione del polimero. Implementare quest'ultima via sintetica sarebbe inoltre molto interessante perché permetterebbe di usare il PSS come controione che, oltre ad aumentare la stabilità termica del polimero, offre la possibilità di formare dispersioni acquose stabili, aprendo la possibilità di utilizzo del polimero, per esempio, nel campo della bioelettronica.

Il polimero **11**, derivante da una soluzione **10**:EDOT = 1:3, è stato utilizzato come materiale sensibile in un sensore per la determinazione di dopamina e isopropanolo, ma le prove preliminari effettuate mostrano che il complesso di ferro legato non porta a un aumento delle performance analitiche. Studi successivi verranno effettuati per individuare un composto o una classe di composti a cui il sensore risponda dando un valore aggiunto al polimero conduttore. Come punto di partenza per individuare questo tipo di composti si potrebbero utilizzare molecole che presentano reazioni redox catalizzate da complessi dicarbonilici ciclopentadienonici di ferro carbenici N-eterociclici. L'interazione catalizzatore-substrato già nota potrebbe infatti indicare una possibile interazione sensore-analita da sperimentare.

Si potrebbe inoltre provare a variare la lunghezza della catena alifatica all'interno del monomero **10** per valutare come questo possa andare ad influenzare le proprietà del CME.

La caratterizzazione dei complessi carbonilici di ferro ha inoltre portato dei risultati preliminari interessanti. Va ricordato, sia per i grafici di caratterizzazione dei copolimeri contenenti il centro metallico sia per la caratterizzazione dei singoli complessi, che la voltammetria ciclica di questo tipo di complessi, quando contengono un legante NHC, risulta reversibile. Non è ancora stato chiarito però quali siano gli stati di ossidazione del ferro coinvolti nel processo né la disposizione dell'intorno dei leganti nella forma ossidata. Si osserva però un'influenza dovuta alla presenza del legante NHC che può essere determinata dalle sue proprietà di buon donatore  $\sigma$ .

Per poter capire meglio una futura applicazione di questo tipo di complessi come sensori è quindi necessario continuare ad eseguire studi e caratterizzazioni sugli stessi al fine di riuscire ad individuare la specie che si forma durante l'ossidazione.

## 4 PARTE SPERIMENTALE

### 4.1 Procedura Generale

Tutte le reazioni con reagenti o substrati organometallici sono state condotte in atmosfera inerte di argon o di azoto utilizzando la tecnica Schlenk e una linea vuoto-azoto.

I solventi: diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), tetraidrofurano (THF), etere etilico ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), toluene, etere di petrolio e acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) sono stati degasati e distillati su appropriato agente anidrificante (Na su benzofenone per THF e  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{CaH}_2$  per  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Na per toluene) e conservati in atmosfera inerte su setacci molecolari.

Il n-ottano è stato degasato con la linea da vuoto e anidrificato con  $\text{MgSO}_4$  e conservato sotto atmosfera inerte.

Gli altri solventi impiegati: etil acetato (EtOAc), metanolo (MeOH), etanolo (EtOH), acetone e dimetilformammide (DMF) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I reagenti: butil litio (BuLi), 1,7-octadiino, trimetilsililcloruro (TMSCl), cloruro di ammonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), diferrononacarbonile, 11-bromo-1-undecanolo, 6-bromo-1-esanolo, 2-bromoetanolo, metilimidazolo, ossido di argento ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), trimetilammina N-ossido ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ), tribromuro di fosforo ( $\text{PBr}_3$ ), carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), solfato di magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), acido iodidrico (HI), 1,1'-carbonildimidazolo, potassio ter-butossido (KOt-Bu), EDOT (3,4-etilendioossitiofene), EDOT-OH (2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metanolo), EDOT-Cl (2-(clorometil)-2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossina), litio perclorato ( $\text{LiClO}_4$ ), 1-(bromometil)-3,5-(trifluorometil)benzene, idrossido di potassio (KOH), sodio idruo (NaH), 18-etere-6-corona, 3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one, tetrabutylammonio esafluorofosfato (TBAF), isopropanolo, dopamina sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Tutte le reazioni sono state seguite attraverso spettroscopia IR e i prodotti ottenuti sono stati caratterizzati tramite metodi spettroscopici (IR, NMR, ESI-MS).

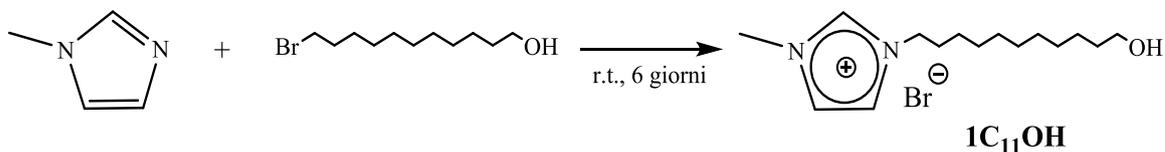
Gli spettri IR sono stati eseguiti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum two Modello IRL1600300 utilizzando una cella di NaCl (spessore 1 mm) per le soluzioni o l'apposito accessorio per la spettroscopia ATR-IR.

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K impiegando gli strumenti Varian Inova 300 ( $^1\text{H}$ , 300.1;  $^{13}\text{C}$ , 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX 400 ( $^1\text{H}$ , 399.9;  $^{13}\text{C}$ , 100.6 MHz;  $^{19}\text{F}$ , 282.4 MHz), Varian Inova 600 ( $^1\text{H}$ , 599.7;  $^{13}\text{C}$ , 150.8 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala  $\delta$ ), utilizzando la risonanza del residuo protonico non deuterato:  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ -NMR: 7.26,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 77.0),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^1\text{H}$ -NMR: 4.72). Le analisi ESI-MS sono state eseguite tramite iniezione di una soluzione del prodotto in metanolo in uno spettrometro di massa Waters ZQ 4000.

Le reazioni condotte al microonde sono state effettuate con uno strumento Milestone PRO 16/24 “High throughputrotor” usando vials in teflon equipaggiati con sensori di temperatura e pressione. La potenza dello strumento è stata regolata a 800W. La programmata di temperatura prevede una rampa della durata di 12 minuti sino al raggiungimento della temperatura di reazione desiderata. Al termine i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente. Tutte le reazioni sono state monitorate mediante sensore di temperatura, mentre la potenza delle microonde è stata regolata automaticamente dallo strumento, sempre restando all'interno di un range compreso tra 0 e 1200W, in modo da mantenere costante la temperatura di reazione.

## 4.2 Sintesi

### 4.2.1 SINTESI 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>11</sub>OH**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 50mL sono stati aggiunti 1.2 equivalenti di BrC<sub>11</sub>H<sub>22</sub>OH (1.000g, 3.98mmol) a 1 equivalente di metilimidazolo (0.26mL, 3.32mmol). La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione per 4-6 giorni a temperatura ambiente, in atmosfera inerte.

Il prodotto viene lavato con EtOAc. Il solido bianco che rimane dai lavaggi è identificato come **1C<sub>11</sub>OH** tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

La reazione procede in maniera quantitativa, con rese maggiori del 90%.

#### Caratterizzazione

ESI-MS (m/z): (+) 253 [M<sup>+</sup>]; (-) 79/81:1/1 [Br<sup>-</sup>]

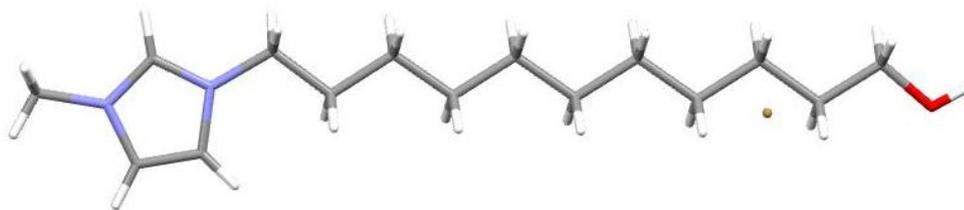
<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm): 10.65 (s, 1H, NCHN), 7.32 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.25 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 4.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.63 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.92 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.4-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm): 138.05 (NCHN), 123.12 (CH<sub>im</sub>), 121.53 (CH<sub>im</sub>), 62.81 (CH<sub>2</sub>O), 50.21 (NCH<sub>2</sub>), 36.75 (CH<sub>3</sub>N), 32.76-25.61 (-CH<sub>2</sub>-).

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Esano}$  (Figura 4.1, Tabella 4.1)

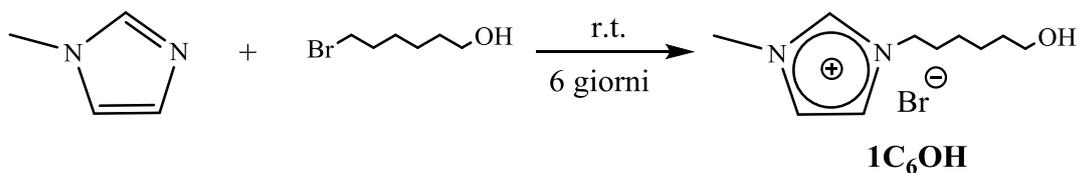


**Figura 4.1** Struttura a raggi X di **1C<sub>11</sub>OH**

**Tabella 4.1** Dati cristallografici di **1C<sub>11</sub>OH**

Identification code	<b>1C<sub>11</sub>OH</b>	
Empirical formula	<b>C<sub>15</sub> H<sub>29</sub> Br N<sub>2</sub> O</b>	
Formula weight	333.31	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 5.58410(10) Å	$\alpha = 86.1130(10)^\circ$ .
	b = 7.6477(2) Å	$\beta = 86.7370(10)^\circ$ .
	c = 19.5696(5) Å	$\gamma = 88.6660(10)^\circ$ .
Volume	832.30(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.330 Kg/dm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.466 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	352	
Crystal size	0.15 x 0.13 x 0.10 mm <sup>3</sup>	

#### 4.2.2 SINTESI 1-(6-idrossiesil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>6</sub>OH**)



##### Procedura

In uno Schlenk da 50mL sono stati aggiunti 1.2 equivalenti di Br(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH (0.31mL, 2.28mmol) ad 1 equivalente di metilimidazolo (0.15mL, 1.90mmol). La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione per 6 giorni a temperatura ambiente, in atmosfera inerte.

Il prodotto viene lavato con Et<sub>2</sub>O. L'olio incolore che rimane dai lavaggi è identificato come **1C<sub>6</sub>OH** tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR.

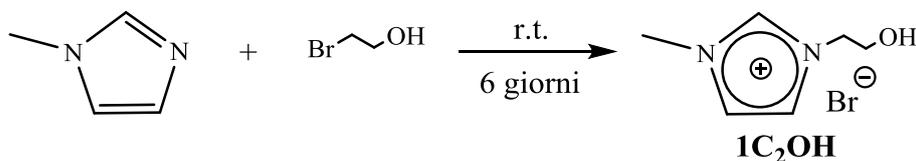
La reazione procede in maniera quantitativa.

##### Caratterizzazione

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm): 10.73 (s, 1H, NCHN), 7.19 (m, 2H, CH<sub>im</sub>), 4.35 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.65 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.6-1.2 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-).

#### 4.2.3 SINTESI 1-(2-idrossietil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>2</sub>OH**)



##### Procedura

In uno Schlenk da 50mL sono stati aggiunti 1.2 equivalenti di Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (0.43mL, 5.80mmol) ad 1 equivalente di metilimidazolo (0.39mL, 4.83mmol). La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione per 6 giorni a temperatura ambiente, in atmosfera inerte.

Il prodotto viene lavato con Et<sub>2</sub>O. Il solido marrone che rimane dai lavaggi è identificato come **1C<sub>2</sub>OH** tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

η = 96%.

#### Caratterizzazione

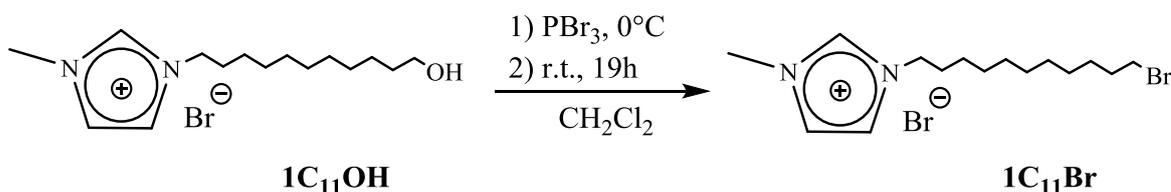
<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, D<sub>2</sub>O):

δ(ppm): 8.70 (s, 1H, NCHN), 7.45 (t, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.40 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 4.26 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.87 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, D<sub>2</sub>O):

δ(ppm): 136.36 (NCHN), 123.63 (CH<sub>im</sub>), 122.48 (CH<sub>im</sub>), 59.81 (CH<sub>2</sub>O), 51.57 (NCH<sub>2</sub>), 35.86 (CH<sub>3</sub>N).

#### 4.2.4 SINTESI 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (**1C<sub>11</sub>Br**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 50mL, posto in un bagno di ghiaccio, contenente una soluzione di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>OH**, (0.522g, 1.57mmol, 3 equivalenti) in 15mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro, è aggiunto lentamente 1 equivalente di PBr<sub>3</sub> (49.5μL, 0.52mmol). Rimosso il bagno di ghiaccio, la soluzione è lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per la notte. Viene aggiunta goccia a goccia una soluzione satura di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O distillata fino a raggiungere pH=7. Quindi, l'aggiunta di 20mL di H<sub>2</sub>O distillata alla miscela di reazione consente di separare la fase organica. Estrarre le fasi acquose con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x10mL), riunendo infine le fasi organiche. La soluzione è quindi trattata con MgSO<sub>4</sub>, filtrata su carta da filtro ed il solvente è rimosso

sottovuoto. Lavaggi con Et<sub>2</sub>O permettono di ottenere un solido bianco identificato come **1C<sub>11</sub>Br** tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR e ESI-MS.

$\eta = 74\%$ .

### Caratterizzazione

ESI-MS (m/z): (+) 315 [M<sup>+</sup>]; (-) 79/81:1/1 [Br<sup>-</sup>]

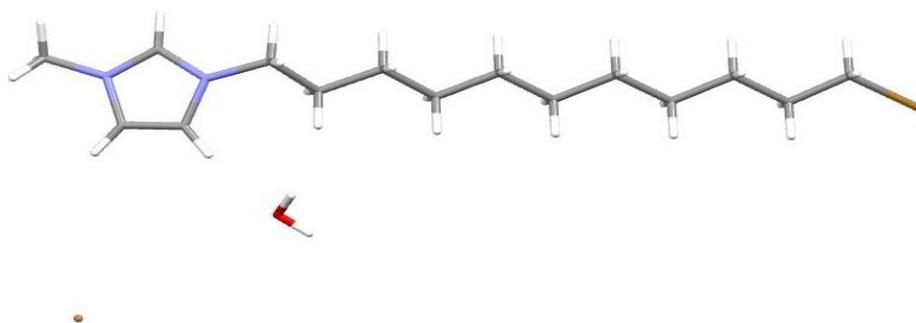
<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm): 10.84 (s, 1H, NCHN), 7.20 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.18 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 4.32 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.40 (t, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.93 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), 1.5-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm): 136.57 (NCHN), 123.70 (CH<sub>im</sub>), 121.95 (CH<sub>im</sub>), 49.99 (NCH<sub>2</sub>), 36.76 (CH<sub>3</sub>N), 34.02 (CH<sub>2</sub>Br), 32.58-26.04 (-CH<sub>2</sub>-).

Si ottengono cristalli adatti all'analisi diffrattometrica con raggi X tramite doppio strato  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Esano}$  (Figura 4.2, Tabella 4.2)

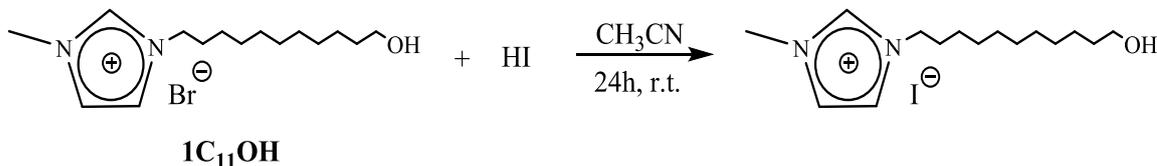


**Figura 4.2** Struttura a raggi X di **1C<sub>11</sub>Br**

**Tabella 4.2** Dati cristallografici di **1C<sub>11</sub>Br**

Identification code	<b>1C<sub>11</sub>Br</b>	
Empirical formula	<b>C<sub>15</sub> H<sub>30</sub> Br<sub>2</sub> N<sub>2</sub> O</b>	
Formula weight	414.23	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 5.4153(5) Å	$\alpha = 85.659(7)^\circ$ .
	b = 7.6137(8) Å	$\beta = 83.604(7)^\circ$ .
	c = 22.044(2) Å	$\gamma = 80.671(6)^\circ$ .
Volume	889.74 Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.546 Kg/dm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.555 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	424	
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>	

#### 4.2.5 SINTESI 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio ioduro



##### Procedura

In uno Schlenk da 50mL si prepara una soluzione di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>OH**, (0.008g, 0.24mmol) (1 equivalente), in 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Sono aggiunti lentamente 2 equivalenti di HI (65.8μL, 0.48mmol), lasciando agitare a temperatura ambiente per 24h. Viene aggiunta goccia a goccia una soluzione satura di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O distillata fino a pH=7. Quindi si rimuove il solvente tramite evaporazione sottovuoto e si lava il residuo con EtOAc. Il solido giallo che si forma è lavato con CH<sub>3</sub>CN e porta alla formazione di un solido bianco. Si filtra la sospensione, e si asciuga il solido sottovuoto. Il solido bianco che si ottiene è identificato come 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio ioduro tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e ESI-MS ed ottenuto con resa quantitativa.

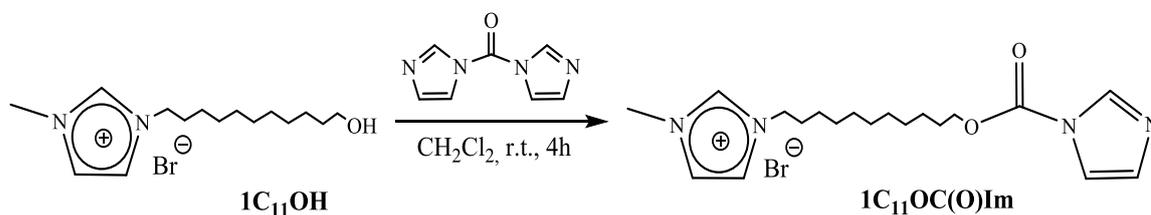
##### Caratterizzazione

ESI-MS (m/z): (+) 253 [M<sup>+</sup>]; (-) 127 [I<sup>-</sup>]

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm): 10.21 (s, 1H, NCHN), 7.28 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.25 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 4.31 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 3.63 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.4-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

**4.2.6 SINTESI 1-(11-((1*H*-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro (1C<sub>11</sub>OC(O)Im)**



Procedura

In uno Schlenk da 50mL viene preparata una soluzione di 1,1'-carbonildimidazolo (0.438g, 2.70mmol, 3 equivalenti) in 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro. Aggiunto 1 equivalente di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>OH**, (0.299g, 0.90mmol), si agita la soluzione a temperatura ambiente per 4h. La miscela di reazione è lavata con H<sub>2</sub>O distillata (2x20mL). Separata la frazione organica si estrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> la frazione acquosa. Le fasi organiche riunite sono trattate con MgSO<sub>4</sub>, quindi filtrate su carta da filtro ed il solvente viene rimosso sottovuoto. Lavaggi con Et<sub>2</sub>O permettono di ottenere un solido bianco identificato come **1C<sub>11</sub>OC(O)Im** tramite spettroscopia IR e <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

$\eta = 98\%$ .

Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  1760(s), 1732(w) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

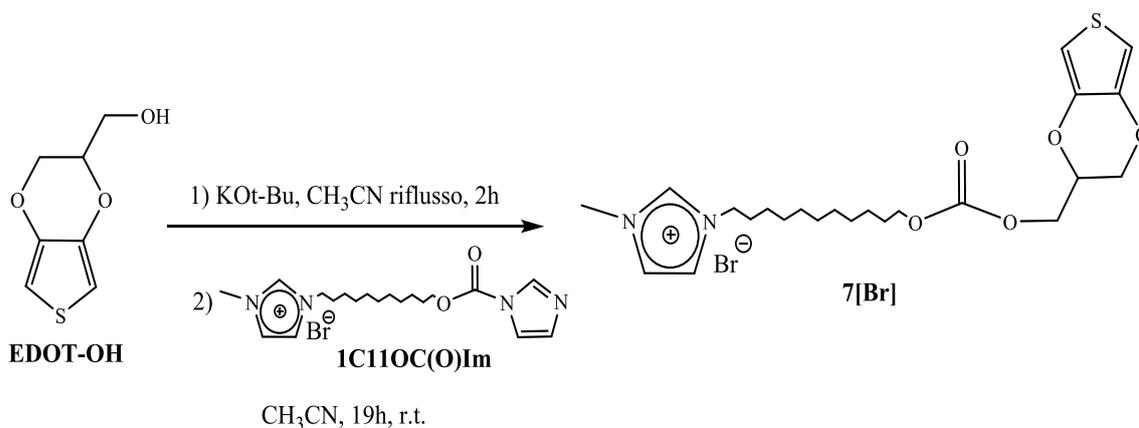
$\delta$ (ppm): 10.61(s, 1H, NCHN), 8.13 (s, 1H, CH<sub>imidazolo</sub>), 7.42 (s, 1H, CH<sub>imidazolo</sub>), 7.29 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.25 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.06 (s, 1H, CH<sub>imidazolo</sub>) 4.41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.31 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 1.92 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.5-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 148.70 (OCN), 137.75 ( $\text{NCHN}_{\text{im}}$ ), 137.00 ( $\text{NCHN}_{\text{imidazolo}}$ ), 130.50 ( $\text{CH}_{\text{imidazolo}}$ ), 123.28 ( $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 121.64 ( $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 117.10 ( $\text{CH}_{\text{imidazolo}}$ ), 68.48 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 50.16 ( $\text{NCH}_2$ ), 36.72 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 30.23-25.62 ( $-\text{CH}_2-$ ).

#### 4.2.7 SINTESI

#### 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (**7[Br]**)



#### Procedura

In uno Schlenk da 50mL è preparata una soluzione di  $\text{KOt-Bu}$  (0.099g) in 10mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro. Aggiunto 1 equivalente di **EDOT-OH** (0.152g, 0.88mmol), si lascia la soluzione a refluxo per 2h. Raffreddata la soluzione a temperatura ambiente, si aggiunge goccia a goccia 1 equivalente di 1-(11-((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio, **1C<sub>11</sub>OC(O)Im**, (0.377g) sciolto in 5mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$  anidro e si lascia agitare per 19h. Il solvente è rimosso sottovuoto, quindi sul residuo vengono fatte due estrazioni con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Le fasi organiche sono trattate con  $\text{MgSO}_4$ , filtrate su carta filtro ed il solvente viene rimosso sottovuoto. Si osserva la formazione di un olio che lavato con  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 x 15 mL) assume l'aspetto di un solido bianco identificato come il prodotto **7[Br]** tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR.

$\eta = 42\%$ .

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu$  1749 $\text{cm}^{-1}$

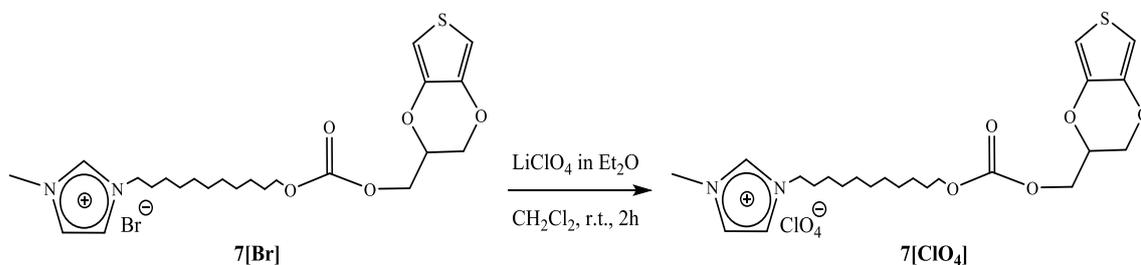
$^1\text{H-NMR}$  (599.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 10.74 (s, 1H, NCHN), 7.28 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 7.21 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 6.35 (q, 2H, HCS), 4.40 (m, 1H,  $\text{CHO}_{\text{EDOT}}$ ), 4.34 (m, 2H,  $\text{OC(O)OCH}_2_{\text{EDOT}}$ ), 4.31 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ) 4.25 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{O}_{\text{EDOT}}$ ), , 4.15 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ) 4.07 (m, 1H,  $\text{CH}_2_{\text{EDOT}}$ ), 1.92 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.67 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 15-1.2 (m, 14H,  $-\text{CH}_2-$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 154.90 ( $\text{OC(O)O}$ ), 141.14 ( $\text{C}_{\text{q,EDOT}}$ ), 140.87 ( $\text{C}_{\text{q,EDOT}}$ ), 138.75 (NCN), 122.77 ( $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 121.29 ( $\text{CH}_{\text{im}}$ ), 100.17 ( $\text{SC}_{\text{EDOT}}$ ), 100.00 ( $\text{SC}_{\text{EDOT}}$ ), 71.23 ( $\text{CHO}_{\text{EDOT}}$ ), 68.74 ( $\text{CH}_2\text{OC(O)O}$ ), 65.41 ( $\text{OC(O)OCH}_2_{\text{EDOT}}$ ), 65.31 ( $\text{CH}_2\text{O}_{\text{EDOT}}$ ), 50.36 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 36.87 ( $\text{NCH}_3$ ), 30.28-25.60 ( $-\text{CH}_2-$ ).

#### 4.2.8 SINTESI 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio perclorato (7[ClO<sub>4</sub>])



##### Procedura

In uno Schlenk da 50mL si aggiunge 1 equivalente di 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro, **7[Br]**, (0.208g, 0.39mmol) sciolto in 15mL di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anidro a 5 equivalenti di  $\text{LiClO}_4$  (0.208g, 1.95mmol) sciolti in 10mL di  $\text{Et}_2\text{O}$  anidro. La miscela di reazione è mantenuta sotto agitazione per 2h a temperatura ambiente, in atmosfera inerte. Rimosso il solvente sottovuoto, si aggiungono al residuo 10mL di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata, separando la fase organica. La fase acquosa è estratta con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4x10mL). Le fasi organiche riunite sono trattate con  $\text{MgSO}_4$ , filtrate su

carta da filtro ed il solvente è rimosso sottovuoto. Si osserva la formazione di un olio che lavato con Et<sub>2</sub>O (4 x 15 mL) assume l'aspetto di un solido bianco che, eliminato il surnatante ed asciugato sottovuoto, viene identificato come il prodotto **7[ClO<sub>4</sub>]** tramite spettroscopia IR e <sup>1</sup>H-NMR.

$\eta = 67\%$ .

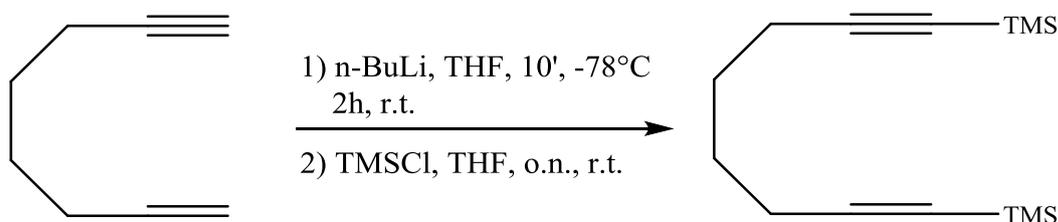
#### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  1749cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm): 9.13 (s, 1H, NCHN), 7.23 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 7.21 (s, 1H, CH<sub>im</sub>), 6.35 (q, 2H, HCS), 4.40 (m, 1H, CHO<sub>EDOT</sub>), 4.34 (m, 2H, OC(O)OCH<sub>2,EDOT</sub>), 4.25 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 4.21 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.16 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.08 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 4.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 1.91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.4-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-).

#### **4.2.9 SINTESI 1,8-bi(trimetilsilil)-1,7-octadiino<sup>38</sup>**



#### Procedura

In un pallone da 250mL è aggiunto, a -78°C, 1 equivalente di 1,7-octadiino (3.39mL, 25.00mmol) a 2.2 equivalenti di butil litio (34.4mL, 55.00mmol) sciolti in 50mL di THF anidro. Si agita la soluzione per 10 minuti, quindi si lascia reagire 2h a temperatura ambiente. Aggiunti goccia a goccia 2.2 equivalenti (6.91mL, 55.00mmol) di trimetilsililcloruro, si lascia reagire per 15 ore a temperatura ambiente.

Si estrae con 80mL di una soluzione satura di NH<sub>4</sub>Cl in H<sub>2</sub>O, separandola dalla frazione organica. Quindi si estrae con Et<sub>2</sub>O la fase acquosa (3 x 40mL). Riunite

le fasi organiche, si trattano con  $\text{MgSO}_4$ . La soluzione viene quindi filtrata su carta da filtro e il solvente viene rimosso sottovuoto. Il prodotto, che viene isolato a seguito di una distillazione sottovuoto ( $T_{\text{eb}} = 105^\circ\text{C}$ ), è identificato come 1,8-bi(trimetilsilil)-1,7-octadiino tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ .

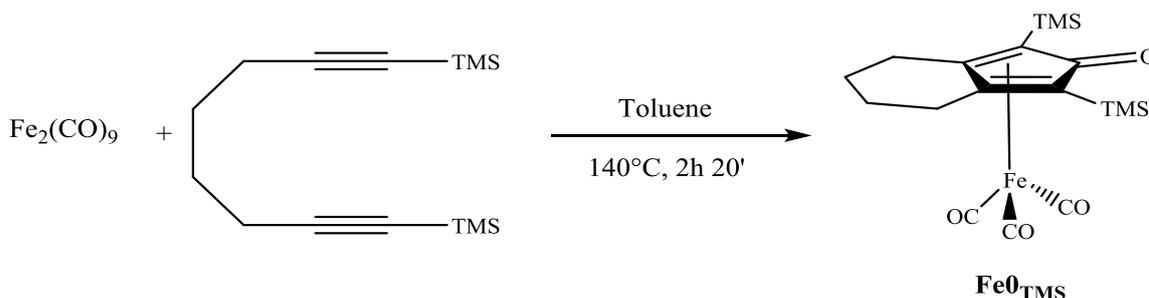
$\eta = 47\%$ .

#### Caratterizzazione

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta(\text{ppm})$ : 2.25 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.63 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.14 (m, 18H,  $\text{CH}_3\text{TMS}$ ).

#### 4.2.10 SINTESI tricarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro ( $\text{FeO}_{\text{TMS}}$ )<sup>18</sup>



#### Procedura

In ciascuno di quattro tubi di teflon per microonde vengono aggiunti 1 equivalente (0.250g, 1.00mmol) di 1,8-bi(trimetilsilil)-1,7-octadiino e 1 equivalente (0.360g) di diferrononacarbonile. In ciascuno dei quattro tubi vengono posti 40mL di toluene insieme ad un'ancoretta magnetica ed ad un disco di metallo. La reazione procede per 140min a  $140^\circ\text{C}$  al microonde. A fine reazione si mette insieme il contenuto dei quattro tubi di teflon, si filtra la sospensione ed il solvente viene rimosso sottovuoto.

Il grezzo di reazione è purificato con una colonna cromatografica su allumina impaccata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Si eluisce prima con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  per eliminare le impurità presenti nel grezzo di reazione. Eluendo con EtOAc, si ottiene un solido giallo identificato come  $\text{FeO}_{\text{TMS}}$  tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$ .

Il composto è ottenuto con una resa del 50%.

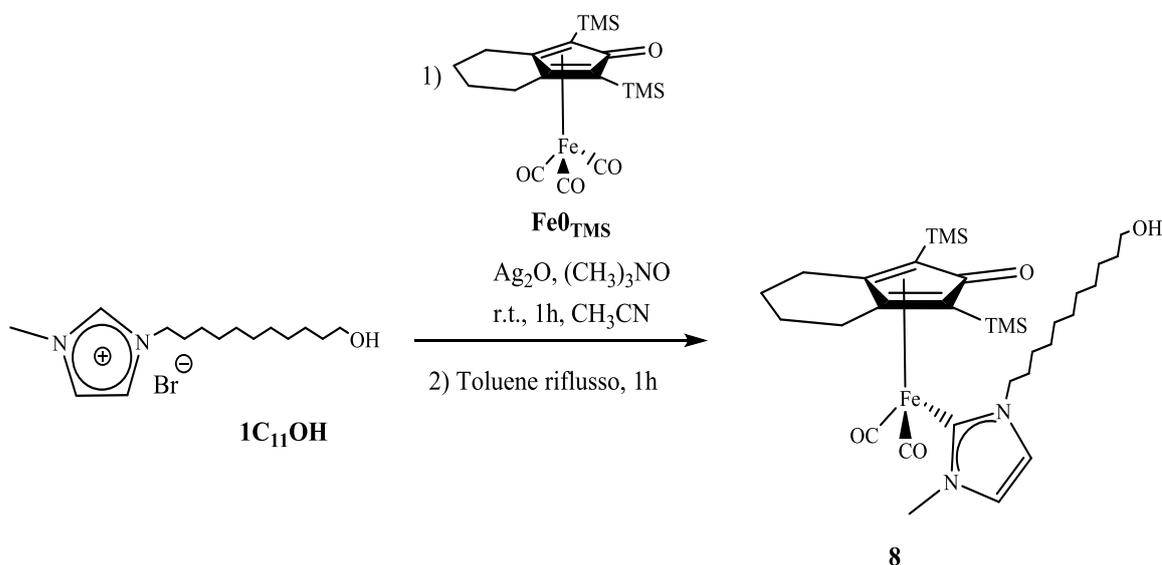
### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  2063, 2004, 1987, 1608 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (399.9MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm): 2.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.27 (s, 18H, CH<sub>3</sub>TMS).

### 4.2.11 SINTESI dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-idrossiundecil)-3-metil-ilidene)ferro (8)



### Procedura

In uno Schlenk da 50mL viene fatto reagire 1 equivalente di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>OH**, (0.048g, 0.014mmol) con 1 equivalente di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro, **Fe0<sub>TMS</sub>**, (0.060g) in presenza di 1.25 equivalenti di Ag<sub>2</sub>O (0.042g, 0.018mmol) e di 1.5 equivalenti di (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO (0.016g, 0.022mmol). La reazione avviene in 10mL di CH<sub>3</sub>CN anidro per 1h a temperatura ambiente. Il solvente è fatto evaporare con la linea da vuoto, quindi si aggiungono 10mL di toluene anidro e si lascia a refluxo (T=110°C) per 1h. Il solvente è rimosso sottovuoto. Il grezzo di reazione è purificato con una colonna cromatografica su allumina impaccata con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si eluisce prima con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e poi con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:EtOAc = 1:1 per eliminare le impurità presenti nel grezzo di reazione. Eluendo con una

miscela MeOH:EtOAc = 1:9, si ottiene un olio giallo identificato come **8** tramite spettroscopia IR e  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$ .

Il composto è ottenuto con una resa del 50%.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu$  1981, 1920, 1563  $\text{cm}^{-1}$ .

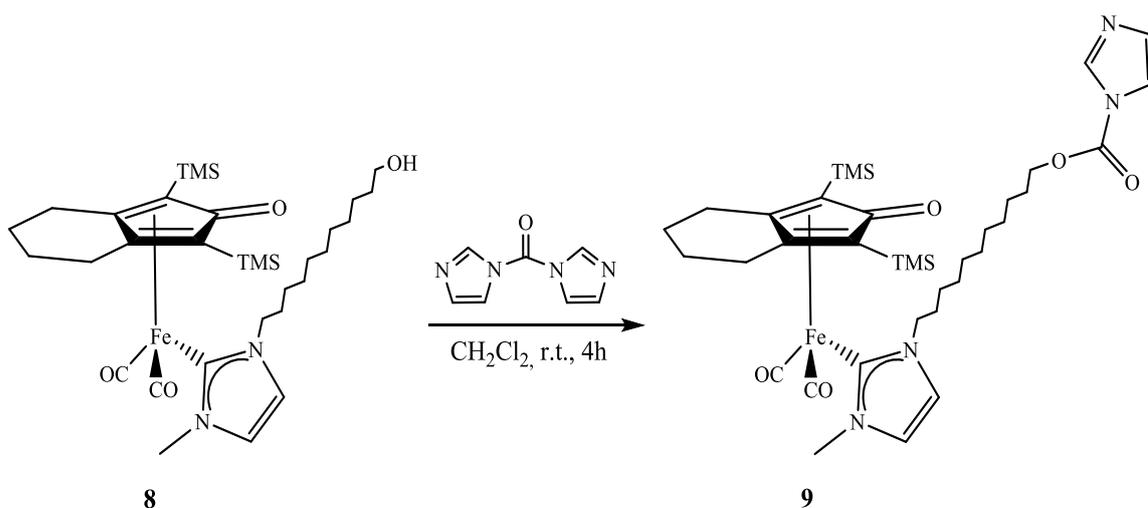
$^1\text{H-NMR}$  (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 7.00 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 4.18 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3.63 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.42 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{ex}$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.78 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{ex}$ ), 1.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$ ), 1.4-1.2 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.158 (s, 18H,  $\text{CH}_3\text{TMS}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 217.12 (CO), 184.31 (NCN), 177.03 (CpC=O), 124.09 ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 121.65 ( $\text{CH}_{\text{NHC}}$ ), 103.99 ( $\text{C}_{3,4q}$ ), 70.58 ( $\text{C}_{2,5q}$ ), 63.04 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 52.00 ( $\text{NCH}_2$ ), 40.27 ( $\text{NCH}_3$ ), 32.77-25.69 ( $-\text{CH}_2-$ ), 24.46 ( $\text{CH}_2\text{ex}$ ), 22.57 ( $\text{CH}_2\text{ex}$ ), 0.23 ( $\text{CH}_3\text{TMS}$ ).

#### **4.2.12 SINTESI dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-((1H-imidazolo-1-carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (**9**)**



### Procedura

In uno Schlenk da 10mL si aggiunge 1 equivalente di dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-idrossiundecil)-3-metililidene)ferro, **8**, (0.100g, 0.14mmol) a 3 equivalenti di 1,1'-carbonildimidazolo (0.067g, 0.42mmol) in 7mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anidro, agitando a temperatura ambiente per 4h in atmosfera inerte. La miscela di reazione è lavata con H<sub>2</sub>O distillata (2x20mL), quindi la si estrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si trattano le fasi organiche riunite con MgSO<sub>4</sub>, quindi si filtra su carta filtro ed il solvente è rimosso sottovuoto. L'olio giallo che si ottiene viene identificato come il prodotto **9** tramite spettroscopia IR e <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

La reazione procede in maniera quantitativa.

### Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  1982, 1921, 1763, 1563 cm<sup>-1</sup>

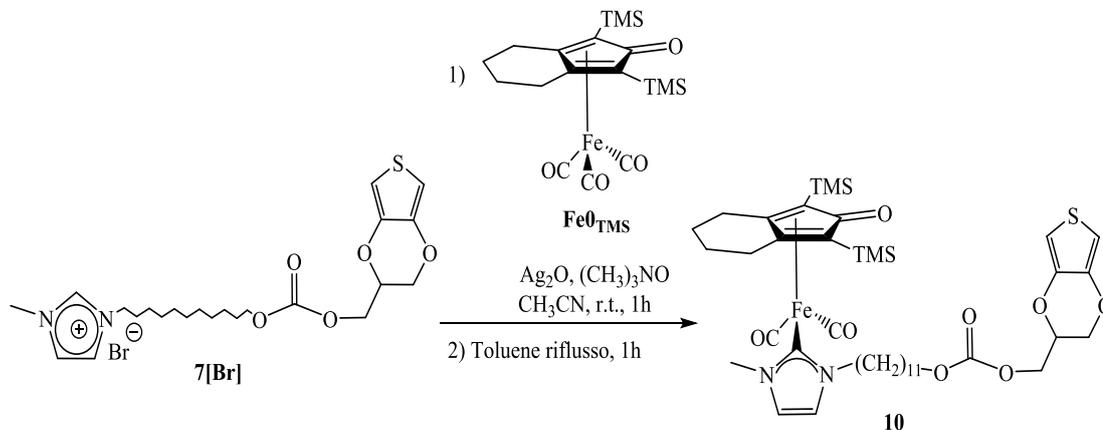
<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm): 8.14 (s, 1H, NCHN), 7.43 (s, 1H, CH<sub>imidazolo</sub>), 7.08 (s, 1H, CH<sub>imidazolo</sub>), 7.01 (s, 2H, CH<sub>NHC</sub>), 4.41 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.18 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>ex), 1.9-1.6 (m, 8H, CH<sub>2</sub>ex + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.5-1.2 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>-), 0.164 (s, 18H, CH<sub>3</sub>TMS).

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$ (ppm): 217.05 (CO), 184.12 (NCN), 176.86 (CpC=O), 148.74 (OCN), 137.04 (NCHN), 130.55 (CH<sub>imidazolo</sub>), 124.12 (CH<sub>NHC</sub>), 121.68 (CH<sub>NHC</sub>), 117.07 (CH<sub>imidazolo</sub>), 104.00 (C<sub>3,4q</sub>), 70.66 (C<sub>2,5q</sub>), 68.48 (CH<sub>2</sub>O), 52.01 (CH<sub>2</sub>N), 40.24 (NCH<sub>3</sub>), 31.83-25.66 (-CH<sub>2</sub>-), 24.43 (CH<sub>2</sub>ex), 22.54 (CH<sub>2</sub>ex), 0.23 (CH<sub>3</sub>TMS).

**4.2.13 SINTESI dicarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)(1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-ilidene)ferro (10)**



Procedura

In uno Schlenk da 50mL è fatto reagire 1 equivalente di 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)carbonil)ossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro, **7[Br]**, (0.380g, 0.71mmol) con 1 equivalente di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one)ferro, **Fe<sub>0</sub>TMS**, (0.299g) in presenza di 1.25 equivalenti di Ag<sub>2</sub>O (0.207g, 0.89mmol) e di 1.5 equivalenti di (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO (0.080g, 1.07mmol). La reazione procede in 20mL di CH<sub>3</sub>CN anidro per 1h a temperatura ambiente. Evaporato il solvente con la linea da vuoto, sono aggiunti 30mL di toluene anidro e si lascia la soluzione a riflusso (T=110°C) per 1h. Dopo aver rimosso il solvente sottovuoto, il grezzo di reazione è purificato con una colonna cromatografica su allumina impaccata con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Si eluisce prima con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e poi con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:EtOAc = 1:1 per eliminare le impurità presenti nel grezzo di reazione. Eluendo con una miscela MeOH:EtOAc = 1:40 si ottiene, previa rimozione del solvente, un olio che lavato con esano porta alla formazione di un solido arancione identificato come **10** tramite spettroscopia IR, ESI-MS e <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

Il composto è ottenuto con una resa del 50%.

Caratterizzazione

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν 1982, 1921, 1747, 1648, 1560cm<sup>-1</sup>

ESI-MS (m/z): 841 [M+H]<sup>+</sup>, 863 [M+Na]<sup>+</sup>

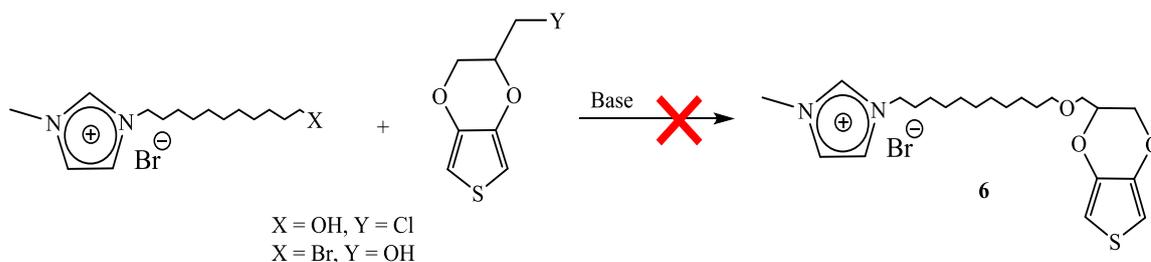
<sup>1</sup>H-NMR (599.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm): 7.01 (s, 2H, CH<sub>NHC</sub>), 6.35 (q, 2H, SCH), 4.40 (m, 1H, CHO<sub>EDOT</sub>), 4.34 (m, 2H, OC(O)OCH<sub>2,EDOT</sub>), 4.24 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 4.18 (t, 2H, CH<sub>2</sub>N), 4.15 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.07 (m, 1H, CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 3.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.42 (m, 4H, CH<sub>2</sub>ex), 1.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>ex), 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>ex), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 1.4-1.2 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 0.164 (s, 18H, CH<sub>3</sub>TMS).

<sup>13</sup>C-NMR (150.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

δ(ppm): 216.99 (CO), 183.79 (NCN), (Cp)C=O non si vede, 154.89 (OCOO), 141.12 (C<sub>q,EDOT</sub>), 140.85 (C<sub>q,EDOT</sub>), 124.19 (CH<sub>3</sub>NCH<sub>NHC</sub>), 121.72 (CH<sub>2</sub>NCH<sub>NHC</sub>), 103.99 (C<sub>3,4q</sub>), 100.15 (SC<sub>EDOT</sub>), 99.98 (SC<sub>EDOT</sub>), 71.20 (CHO<sub>EDOT</sub>), 71.10 (C<sub>2,5q</sub>), 68.72 (CH<sub>2</sub>OC(O)O), 65.38 (OC(O)OCH<sub>2,EDOT</sub>), 65.29 (CH<sub>2</sub>O<sub>EDOT</sub>), 51.97 (CH<sub>2</sub>N), 40.26 (NCH<sub>3</sub>), 31.80 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N) 29.66-25.60 (-CH<sub>2</sub>-), 24.41 (CH<sub>2</sub>ex), 22.53 (CH<sub>2</sub>ex), 0.22 (CH<sub>3</sub>TMS).

#### 4.2.14 TENTATIVO di Sintesi del 1-(11-(((2,3-diidrotieno[3,4-b][1,4]diossin-2-il)metossi)undecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro (6)



##### **Reazione a**

In un pallone da 25mL si aggiunge 1 equivalente (0.033g, 0.10mmol) di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1H-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>OH**, ad 1 equivalente (0.019g) di EDOT-Cl insieme a 2 equivalenti (0.028g, 0.20mmol) di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 1 equivalente (0.017g) di KI in 5mL di acetone a riflusso (T≈60°C), in atmosfera inerte. Dopo 24h si blocca l'agitazione ed il riscaldamento.

### ***Reazione b***

In un pallone da 25mL si aggiunge 1 equivalente (0.033g, 0.10mmol) di 1-(11-idrossiundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>OH**, ad 1 equivalente (0.019g) di EDOT-Cl insieme a 2 equivalenti (0.011g, 0.20mmol) di KOH e 1 equivalente (0.017g) di KI in 5mL di acetone a riflusso (T≈60°C), in atmosfera inerte. Dopo 48h si blocca l'agitazione e il riscaldamento.

### ***Reazione c***

In un pallone da 100mL si aggiunge 1 equivalente (0.009g, 0.05mmol) di EDOT-OH ad 1 equivalente (0.06g) di KO<sup>t</sup>-Bu in 26mL di THF anidro, in atmosfera inerte, a temperatura ambiente lasciando in agitazione per 1h. Sono quindi solubilizzati 0.020g (0.05mmol) di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in 3mL di THF anidro e tale soluzione è aggiunta goccia a goccia alla soluzione in agitazione. Si lascia reagire per una notte, quindi si ferma la reazione ed il solvente viene rimosso sottovuoto.

### ***Reazione d***

In un pallone da 100mL si scioglie 1 equivalente (0.017g, 0.10mmol) di EDOT-OH in 10mL di THF anidro in atmosfera inerte. A temperatura ambiente, è aggiunto NaH fino a quando non si osserva più sviluppo di gas. Si lascia reagire per 1h.

In uno Schlenk in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>, viene sciolto 1 equivalente (0.040g) di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in 10mL di THF anidro.

La soluzione con l'alcolossido è quindi aggiunta a quella con il sale di imidazolio, filtrandola sotto N<sub>2</sub>. Il filtrato viene lavato con 5mL di THF anidro.

Dopo 2h ore la reazione viene bloccata, si filtra la soluzione su carta da filtro ed il solvente è rimosso sottovuoto.

### ***Reazione e***

In uno Schlenk sono stati aggiunti 1 equivalente (0.017g, 0.10mmol) di EDOT-OH a 5 equivalenti (0.069g, 0.50mmol) di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ed 1 equivalente (0.040g) di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in 10mL di CH<sub>3</sub>CN anidro a riflusso (T≈82°C) in atmosfera inerte. Lasciando

reagire per la notte si ottiene una soluzione torbida con riflessi gialli, che filtrata su carta filtro e previa rimozione del solvente sottovuoto, porta alla formazione di un olio giallo.

### ***Reazione f***

In uno schlenk viene posto 1 equivalente (0.017g, 0.10mmol) di EDOT-OH in 5mL di THF anidro in atmosfera inerte. A 0°C, è aggiunto NaH fino a quando non si osserva più produzione di gas. Quindi si filtra la soluzione in atmosfera inerte, facendola sgocciolare in 5mL di una soluzione 20mM di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in THF anidro, sempre in atmosfera inerte a 0°C.

Il filtro è lavato con altri 5mL di THF anidro.

Lasciando reagire a temperatura ambiente per la notte si ottiene una soluzione torbida con una sospensione bianca.

### ***Reazione g***

In un pallone da 50mL è aggiunto 1 equivalente (0.017g, 0.10mmol) di EDOT-OH a 5 equivalenti (0.069g, 0.50mmol) di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ed 1 equivalente (0.040g) di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in 2mL di DMF a 110°C in ambiente inerte. Dopo 24h si blocca la reazione; si nota la formazione di un solido arancione.

Aggiungendo alla soluzione 20mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, si estrae con H<sub>2</sub>O distillata (4x20mL). Le fasi organiche vengono trattate con MgSO<sub>4</sub>, filtrate su carta filtro ed il solvente è rimosso sottovuoto.

### ***Reazione h***

In un pallone da 50mL si aggiunge 1 equivalente (0.017g, 0.10mmol) di EDOT-OH ad 1 equivalente (0.011g) di KOt-Bu in 10mL di CH<sub>3</sub>CN anidro a riflusso (T≈82°C) in atmosfera inerte per 2h. Bloccato il riscaldamento, si aspetta il raffreddamento della soluzione, quindi vengono aggiunti 10mL di una soluzione 10mM di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in CH<sub>3</sub>CN anidro, goccia a goccia.

Si lascia reagire per 24h, quindi il solvente viene rimosso sottovuoto. L'olio che si forma è solubilizzato con 10mL di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e la soluzione è lavata con H<sub>2</sub>O

distillata (2x10mL). Separata la fase organica, vengono fatte delle estrazioni sulla fase acquosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x20mL). Le fasi organiche riunite sono trattate con MgSO<sub>4</sub>, filtrate su carta filtro ed il solvente è rimosso sottovuoto. Si ottiene infine un olio marroncino arancio.

La stessa reazione è stata provata facendo reagire la base con l'EDOT-OH in 5mL di CH<sub>3</sub>CN a riflusso per 1h. Quindi sono stati aggiunti 5mL di una soluzione 20mM di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro in CH<sub>3</sub>CN anidro e la reazione è stata lasciata andare per 48h.

### ***Reazione i***

In 2mL di THF anidro sono sciolti, a 0°C ed in atmosfera inerte, 5 equivalenti (0.019g, 0.79mmol) di NaH e 0.1 equivalenti (0.004g, 0.016mmol) di 18-etere-6-corona. Vengono aggiunti 2mL di una soluzione 78.5mM di EDOT-OH in THF anidro e si lascia reagire a temperatura ambiente per 1h.

La soluzione è filtrata in atmosfera inerte in 3mL di una soluzione 52.3mM di 1-(11-bromoundecil)-3-metil-1*H*-imidazolio bromuro, **1C<sub>11</sub>Br**, in THF anidro, a 0°C. Il filtrato è lavato con 2mL di THF anidro. Dopo 1h si aumenta la temperatura fino a temperatura ambiente, lasciando reagire 24h.

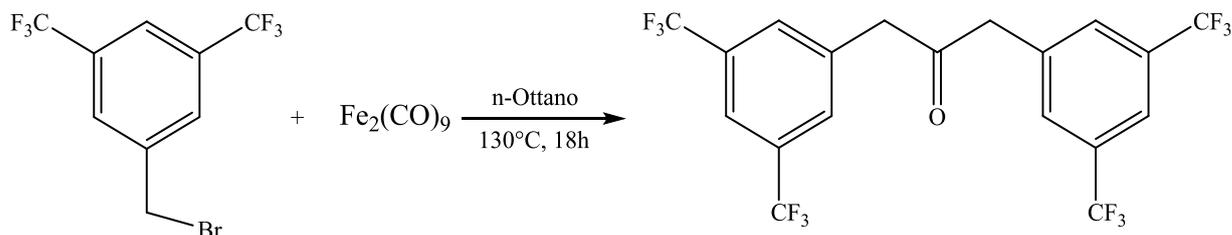
La stessa reazione è stata provata nelle medesime condizioni utilizzando 1 equivalente di NaH.

Per le ***Reazioni a, b, c, e*** il grezzo di reazione è stato caratterizzato con analisi <sup>1</sup>H-NMR, IR e ESI-MS, portando all'identificazione dei reagenti di partenza.

Nel caso delle ***Reazioni d, f, g, i*** sono stati individuati, oltre ad i segnali dei reagenti, altri segnali, diversi da quelli attesi del prodotto desiderato e per i quali non è stato approfondito lo studio in quanto privi di interesse per il nostro obiettivo.

La ***Reazione h***, oltre al segnale dei reagenti, mostra nello spettro ESI-MS un segnale negli ioni positivi 407m/z attribuibile al prodotto, ma che non viene riscontrato nello spettro <sup>1</sup>H-NMR

#### 4.2.15 SINTESI 1,3-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)propan-2-one



##### Procedura

In uno Schlenk da 250mL far reagire 1 equivalente di 1-(bromometil)-3,5(trifluometil)benzene (0.3mL, 1.63mmol) con 1.5 equivalenti di diferrononacarbonile (0.889g, 2.44mmol) in 40mL di n-ottano a riflusso per 18h in atmosfera inerte. La soluzione viene filtrata ed il filtrato è lavato con toluene bollente. Le fasi organiche sono quindi portate a secco con la linea da vuoto (si sviluppa  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  tossico). Il grezzo di reazione è purificato con una colonna cromatografica su allumina impaccata con etere di petrolio. Si eluisce con una miscela  $\text{Et}_2\text{O}$ :Etere di Petrolio = 2:5 per eliminare le impurezze. Eluendo con una miscela  $\text{Et}_2\text{O}$ :Etere di Petrolio:MeOH = 20:50:2, il solido bianco che rimane, previa rimozione del solvente, è identificato come il prodotto 1,3-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)propan-2-one tramite spettroscopia ESI-MS, IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{19}\text{F}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Il composto è ottenuto con una resa del 30%.

##### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu$  1732

ESI-MS (m/z): (-) 481  $[\text{M}-\text{H}]^-$ , 517  $[\text{M}+^{35}\text{Cl}]^-$

$^1\text{H}$ -NMR (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 7.81 (s, 2H, CH), 7.26 (s, 4H, CH), 3.99 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

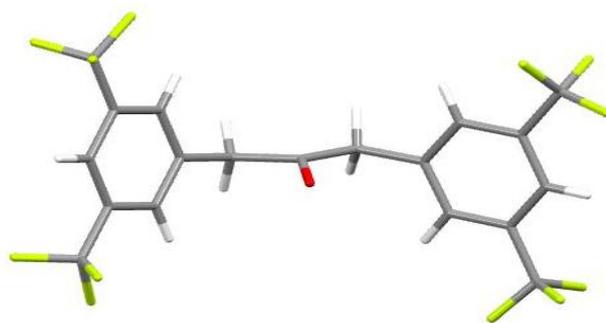
$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): -62.97

$^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 201.32 (CO), 135.21 ( $\text{C}_{1q}$ ), 132.05 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $J_{\text{CF}} = 33.3\text{Hz}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{1q}\text{CH}$ ), 124.43 ( $\text{C}_{3q}$ ), 121.52 ( $\text{C}_{3q}\text{CHC}_{3q}$ ), 48.58 ( $\text{CH}_2$ ).

Lasciando evaporare il solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  all'aria si ottengono cristalli adatti alla diffrattometria a raggi X (Figura 4.3, Tabella 4.3)



**Figura 4.3** Struttura a raggi X di *1,3-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)propan-2-one*

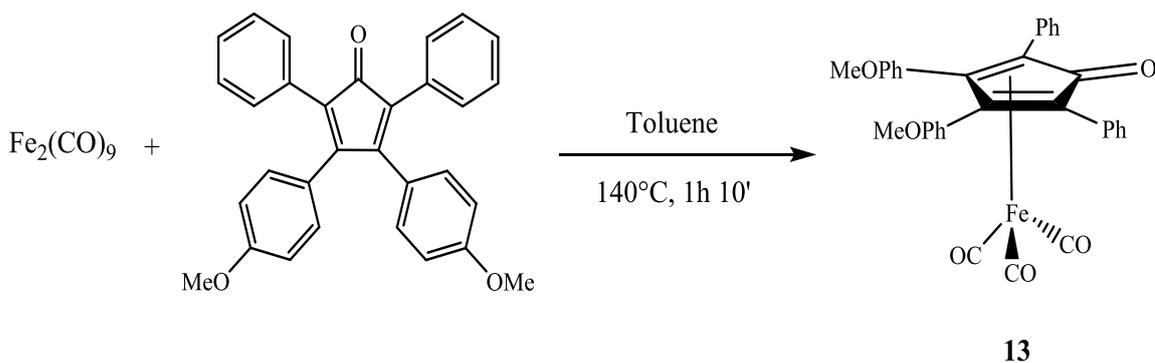
**Tabella 4.3** Dati cristallografici di *1,3-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)propan-2-one*

Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{O}$
Formula weight	482.27
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{C}2/c$
Unit cell dimensions	$a = 26.8805(8)$ Å $\alpha = 90.00^\circ$ . $b = 4.8928(2)$ Å $\beta = 117.205(2)^\circ$ . $c = 16.5292(5)$ Å $\gamma = 90.00^\circ$ .
Volume	$1933.45(11)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	$1.657$ Kg/dm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.181$ mm <sup>-1</sup>
F(000)	960

Crystal size

0.21 x 0.16 x 0.10 mm<sup>3</sup>

#### 4.2.16 SINTESI triscarbonil( $\eta^4$ -3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dienone)ferro (**13**)<sup>18</sup>



#### Procedura

In ciascuno di due tubi di teflon per microonde sono aggiunti 1 equivalente di 3,4-bis(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one (0.265g, 0.60mmol) e 1.67 equivalenti di diferrononacarbonile (0.364g, 1.00mmol). In ciascun tubo vengono aggiunti 40mL di toluene insieme ad un'ancoretta magnetica ed ad un disco di metallo.

La reazione procede per 70min a 140°C al microonde. Le frazioni riunite vengono filtrate su carta da filtro ed il solvente è rimosso sottovuoto.

Il grezzo di reazione è purificato con una colonna cromatografica su allumina impaccata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Si eluisce prima con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  per eliminare le impurità presenti nel grezzo di reazione. Eluendo con una miscela  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :EtOAc=1:1, si ottiene un solido giallo identificato come **13** tramite spettroscopia IR e <sup>1</sup>H-NMR.

Il composto è ottenuto con una resa del 55%.

#### Caratterizzazione

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu$  2067, 2013, 1998, 1637, 1609, 1518  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>H-NMR (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$ (ppm): 7.55-6.69 (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{aryl}}$ ), 3.76 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ).

### 4.3 Caratterizzazione Elettrochimica

In questo paragrafo viene descritta la cella elettrochimica di lavoro, gli elettrodi utilizzati e i metodi di preparazione delle soluzioni analizzate, di cui si è discusso nella sezione di *Discussione dei Risultati* (Capitolo 2).

La cella è costituita 3 elettrodi: l'elettrodo di lavoro (WE), l'elettrodo di riferimento (RE) costituito da un elettrodo di calomelano saturo (SCE) e un contro elettrodo (CE) costituito da un filo di platino.

Nel caso della caratterizzazione di complessi il RE è costituito da un elettrodo Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.1M in CH<sub>3</sub>CN preparato in laboratorio.

Il WE è costituito, a seconda delle prove effettuate, da un elettrodo Glassy Carbon (GC), da un elettrodo di grafite o da un vetrino di vetro di cui solo un lato è reso conduttore grazie alla deposizione di uno strato di PEDOT:PSS con della pasta di argento per aumentarne la conducibilità (tale sistema viene chiamato VMPP).

Nel caso degli elettrodi di grafite l'area di deposizione è 2cm<sup>2</sup>, mentre per i VMPP è di 1cm<sup>2</sup>.

Le soluzioni vengono degasate facendo gorgogliare N<sub>2</sub> per dieci minuti prima dell'inizio dell'analisi e la misurazione stessa avviene sotto atmosfera di N<sub>2</sub>.

Nel caso delle deposizioni su VMPP la polimerizzazione viene eseguita sotto agitazione; le altre prove sono invece state effettuate su un sistema statico.

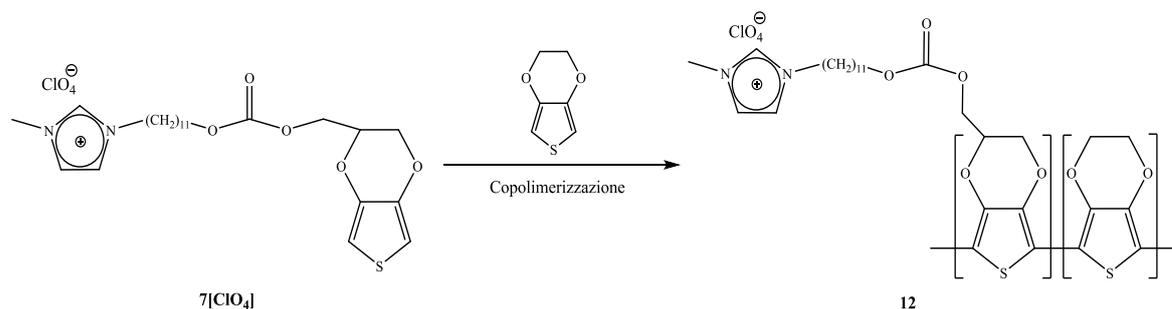
Per le polimerizzazioni, dove non diversamente indicato, dal momento che si vuole realizzare un'ossidazione anodica, si è scelto 0V come limite inferiore e, tenendo conto del fatto che l'ossidazione dell'EDOT ha inizio a potenziale  $E \approx +0,95V$ , si è fissato +1,5V come potenziale di inversione (Limite Superiore).

L'intervallo di polimerizzazione o di caratterizzazione è comunque sempre indicato nella forma "Limite Inferiore" < E < "Limite Superiore".

Il numero di cicli e le velocità di scansione (SR), così come i solventi e gli elettroliti utilizzati sono stati indicati di volta in volta nelle prove.

Tutti i potenziali riportati sono stati normalizzati rispetto all'elettrodo SCE.

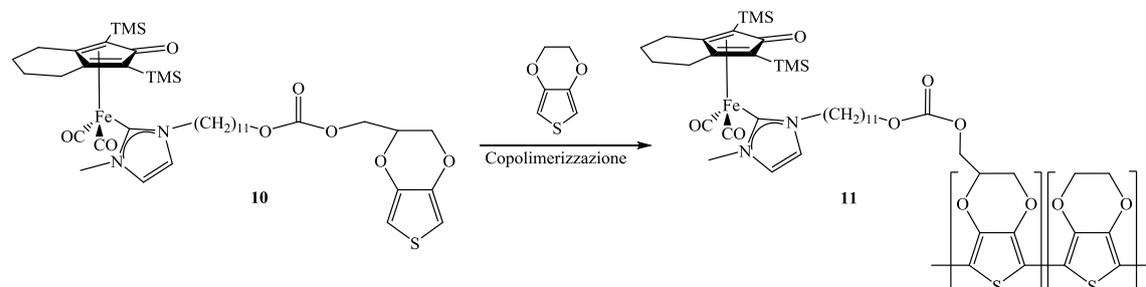
### 4.3.1 SINTESI Copolimero 12



Preparare 10mL di una soluzione 10mM del complesso **7**[ClO<sub>4</sub>] (0.055g, 0.10mmol) e 0.1M di LiClO<sub>4</sub> (0.1064g, 1.00mmol) in CH<sub>3</sub>CN anidro e 50mL di una soluzione 10mM di EDOT (53.4μL, 0.50mmol) e 0.1M di LiClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN. Da queste si preparano soluzioni a diversa concentrazione di **7**[ClO<sub>4</sub>]: 75%, 50% e 25% rispetto alla soluzione di EDOT.

Le deposizioni sono state eseguite come riportato al Paragrafo 2.5.1.1.

### 4.3.2 SINTESI Copolimero 11



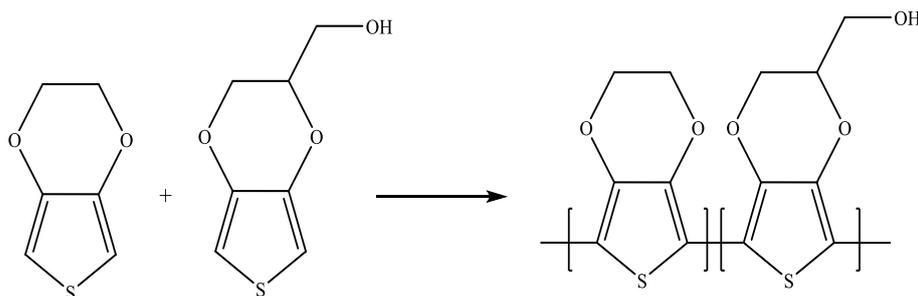
Facendo riferimento a quanto riportato al Paragrafo 2.5.2.

- 10mL della soluzione **10**:EDOT = 1:3 vengono preparati aggiungendo in un matraccio tarato 1mmol (0.106g) di LiClO<sub>4</sub>, 0.075mmol (8.01μL) di EDOT e 0.025mmol (0.021g) di complesso **10**. Si porta a volume con CH<sub>3</sub>CN anidro.
- 10mL della soluzione **10**:EDOT = 1:1 vengono preparati aggiungendo in un matraccio tarato, 0.05mmol (5.4μL) di EDOT e 0.05mmol (0.042g) di complesso **10**. Aggiungere 1mmol di elettrolita (0.106g di LiClO<sub>4</sub> o 0.387g di TBAF). Si porta a volume con CH<sub>3</sub>CN anidro.

- 10mL della soluzione **10:EDOT = 1:9** vengono preparati aggiungendo 4mL della soluzione **10:EDOT = 1:3** a 6mL di una soluzione 10mM di EDOT (elettrolita LiClO<sub>4</sub> 0.1M) in CH<sub>3</sub>CN.

Le deposizioni sono state eseguite come riportato al Paragrafo 2.5.2.

### 4.3.3 SINTESI Copolimero PEDOT-OH



Il copolimero PEDOT-OH è stato preparato partendo da 10mL di una soluzione 5mM in EDOT (5.4μL, 0.05mmol), 5mM in EDOT-OH (0.009g) e 0.1mM in PSS (0.070g). La soluzione è stata portata a volume con acqua distillata e il polimero è stato depositato come riportato al Paragrafo 2.5.3.

### 4.3.4 Preparazione soluzione degli analiti analizzati e dei complessi caratterizzati

Le soluzioni di isopropanolo e dopamina sono state preparate come riportato nella seguente Tabella 4.4, partendo da alcool isopropilico puro (13.07M) e da 10mL di una soluzione 50mM (0.095g) di dopamina idroclorica in H<sub>2</sub>O.

**Tabella 4.4**

		<i>2-Propanolo (13.07M)</i>			<i>Dopamina (50mM)</i>		
<i>V<sub>agg</sub></i>	<i>μL</i>	1.5	15	150	400	800	1200
<i>Conc.</i>	<i>mM</i>	1	10	100	1	2	3

Tutte le soluzioni sono state portate a volume (20mL) con una soluzione 0.1M di LiClO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O

Per la caratterizzazione dei complessi sono stati invece preparati 20mL di soluzione 2mM rispetto al complesso e 0.1M rispetto al TBAF in CH<sub>3</sub>CN. Sono stati quindi pesati 0.017g del complesso **Fe<sub>0</sub>TMS**, 0.023g del complesso **13**, 0.019g del complesso **14** e 0.025g del complesso **15**.

Viene inoltre caratterizzata una soluzione 2mM in ferrocene in acetonitrile sia con LiClO<sub>4</sub> che con TBAF (Figura 21 introduzione, curva rossa e blu).

## 5 APPENDICE

### 5.1 APPENDICE 1

In merito a quanto detto nel Paragrafo 1.2.3 dell'*Introduzione*, per un processo elettrochimicamente reversibile vale che:

$$\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = \frac{59}{n} mV(25^\circ C)$$

$$2E_p = E_{pA} + E_{pC}$$

$$\frac{I_{pA}}{I_{pC}} = 1$$

$$I_p \propto \sqrt{SR}$$

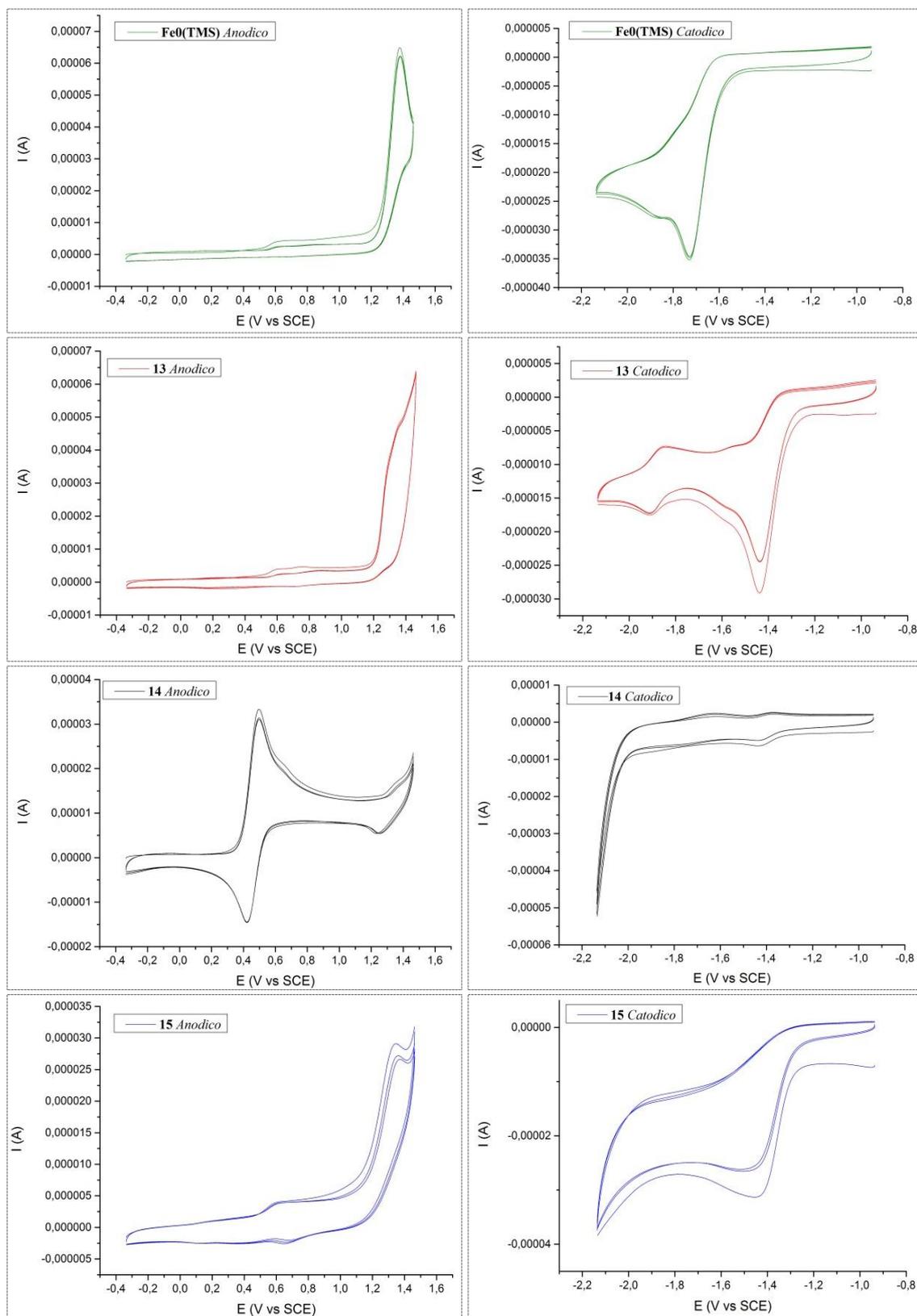
*Dove:  $E_{pA}$  ed  $E_{pC}$  sono il potenziale di picco anodico e catodico rispettivamente,  $n$  è il numero di elettroni scambiati nel processo,  $I_{pA}$  ed  $I_{pC}$  sono le correnti di picco anodiche e catodiche rispettivamente.*

### 5.2 APPENDICE 2

Dei voltammogrammi di caratterizzazione dei complessi riportati al Paragrafo 2.7 sono state eseguite prove a diverse velocità di scansione e caratterizzazione della sola parte anodica e catodica. Per completezza vengono riportati, a titolo esemplificativo, in questa sezione i voltammogrammi della sola caratterizzazione anodica e catodica nelle stesse condizioni di caratterizzazione riportate al Paragrafo 2.7.

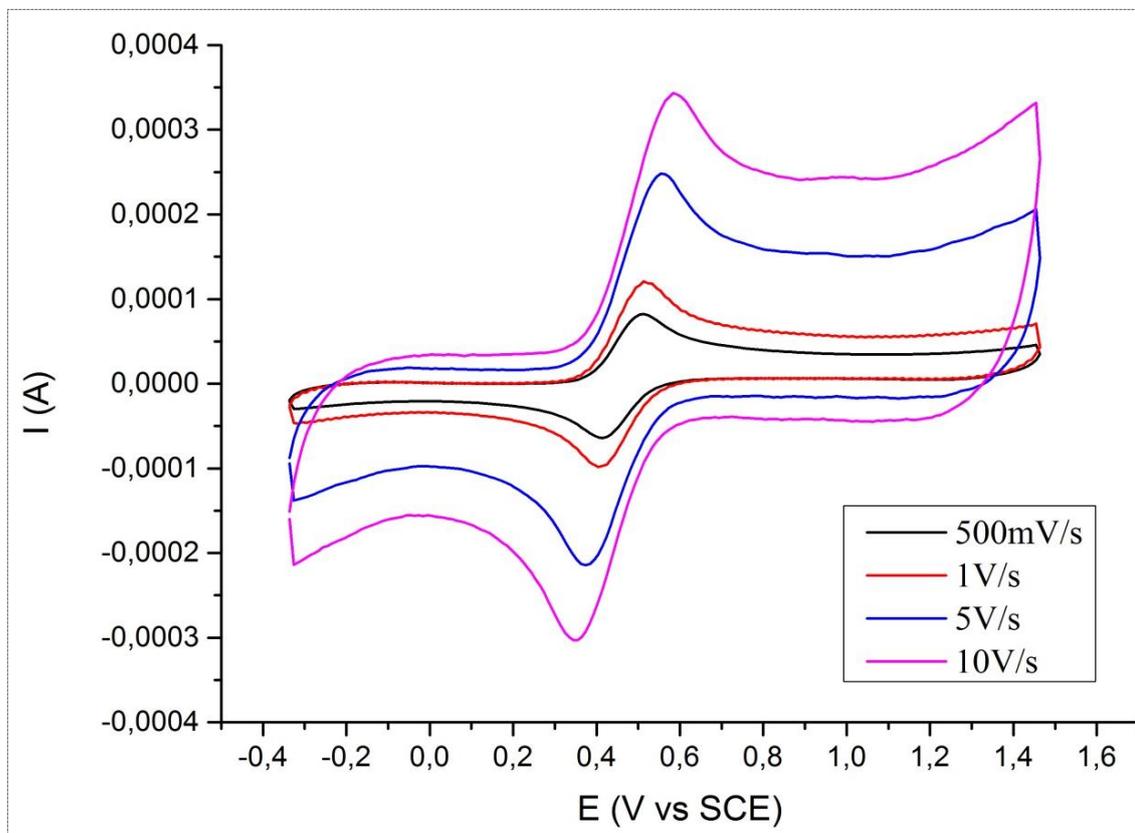
Le considerazioni che si possono ricavare da questi grafici sono analoghe a quelle già fatte nella già citata sezione della *Discussione dei Risultati*.

Sono state preparate delle soluzioni 2mM dei complessi **3a**, **13**, **14** e **15** in 0.1M TBAF in CH<sub>3</sub>CN anidro. I potenziali dei voltammogrammi rappresentati in Figura A1 sono stati registrati con SR =0.05V/s, 3 cicli e -0.34V < E < +1.46V per le curve di caratterizzazione anodiche (riportate a sinistra) e -2.14 V < E < -0.936V per le curve di caratterizzazione catodiche (riportate a destra).



**Figura A1** Curva di caratterizzazione anodiche (sinistra) e catodiche (destra) dei complessi  $Fe0_{TMS}$  (verde), **13** (rossa), **14** (nera) e **15** (blu).

Nella seguente Figura A2 sono invece rappresentati i voltammogrammi per la sola caratterizzazione anodica del complesso **14** a diverse velocità di scansione (500mV/S, 1V/s, 5V/s e 10V/s).



**Figura A1** Curva di caratterizzazione anodica del complesso **14** a diverse velocità di scansione: 500mV/s (curva nera), 1V/s (curva rossa), 5V/s (curva blu) e 10V/s (curva rosa).

Aumentando la velocità di scansione la  $E_{pA}$  aumenta e la  $E_{pC}$  diminuisce di poco. Per esempio a  $SR = 50\text{mV/s}$  (Figura A1 per il complesso **14**) la  $E_{pA}$  è 0.48V, mentre a 10V/s è 0.58V, ovvero un aumento di soli 0.1V per un aumento della Scan Rate di 200 volte. Questo dato va a confermare ulteriormente la già discussa reversibilità del sistema.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Malinauskas A, *Synth Met* **1999**, 107, 75.
- <sup>2</sup> (a) Atta NF, Galal A, Karagözler AE, Russell GC, Zimmer H, Mark HB Jr, *Biosens Bioelectron* **1991**, 6, 333; (b) Agüí L, González Cortés A, Yáñez-Sedeño P, Pingarrón JM, *Anal Chim Acta* **1999**, 401, 145.
- <sup>3</sup> (a) Smie A, Synowczyk A, Heinze J, Alle R, Tschuncky P, Götz G, Bäuerle P, *J Electroanal Chem* **1998**, 452, 87; (b) Iarossi D, Mucci A, Schenetti L, Seeber R, Goldoni F, Affronte M, Nava F, *Macromolecules* **1999**, 32, 1390; (c). Iarossi D, Mucci A, Parenti F, Schenetti L, Seeber R, Zanardi C, Forni A, Tonelli M, *Chem Eur J* **2001**, 7, 676.
- <sup>4</sup> (a) Ahonen HJ, Lukkari J, Kankare J, *Macromolecules* **2000**, 33, 6787; (b) Lapkowski M, Prón A, *Synth Met* **2000**, 110, 79; (c) Groenendaal L, Zotti G, Aubert PH, Waybright MS, Reynolds JR, *Adv Mater* **2003**, 15, 855.
- <sup>5</sup> J. Isaksson, P. Kjall, D. Nilsson, N.D. Robinson, M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 673.
- <sup>6</sup> D.T. Simon, S. Kurup, K.C. Larsson, R. Hori, K. Tybrandt, M. Gojny, E.W. Jager, M. Berggren, B. Canlon, A. Richter-Dahlfors, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 742.
- <sup>7</sup> A. Williamson, M. Ferro, P. Leleux, E. Ismailova, A. Kaszas, T. Doublet, P. Quilichini, J. Rivnay, B. Rózsa, G. Katona, C. Bernard, G. G. Malliaras, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4405.
- <sup>8</sup> (a) Roncali J, *Chem Rev* **1992**, 92, 711; (b) Heinze J, Frontana-Urbe BA, Ludwigs S, *Chem Rev* **2010**, 110, 4724.
- <sup>9</sup> F. Jonas, W. Krafft, B. Muys, *Macromol Symp* **1995**, 100, 169.
- <sup>10</sup> Heras MA, Lupu S, Pigani L, Pirvu C, Seeber R, Terzi F, Zanardi C, *Electrochim Acta* **2005**, 50, 1685.
- <sup>11</sup> H. Yamato, K. Kai, M. Ohwa, W. Wernet, M. Matsumura, *Electrochim Acta* **1997**, 42, 2517.
- <sup>12</sup> (a) L. Groenendaal et al., *Adv Mater* **2003**, 15, 855; (b) L. Groenendaal, G. Zotti, F. Jonas, *Synth Met* **2001**, 118, 105.
- <sup>13</sup> Li H, Li J, Xu Q, Hu X, *Anal Chem* **2011**, 83, 9681.
- <sup>14</sup> Giannetto M, Mori G, Terzi F, Zanardi C, Seeber R, *Electroanalysis* **2011**, 23, 456.
- <sup>15</sup> Rahman A, Park DS, Won M, Park S, Shim Y, *Electroanalysis* **2004**, 16, 1366.
- <sup>16</sup> Seol H, Shin SC, Shim Y, *Electroanalysis* **2004**, 16, 2051.
- <sup>17</sup> E. Scavetta, R. Mazzoni, F. Mariani, R. G. Margutta, A. Bonfiglio, M. Demelas, S. Fiorilli, M. Marzocchi, B. Fraboni, *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2, 2861.
- <sup>18</sup> A. Cingolani, C. Cesari, S. Zacchini, V. Zanotti, M.C. Cassani, R. Mazzoni, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19063.
- <sup>19</sup> A. Quintard, J. Rodriguez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4044.
- <sup>20</sup> G.N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5307.
- <sup>21</sup> H.J. Knçlker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2196.
- <sup>22</sup> Review sul catalizzatore di Shvo: (a) M. C. Warner, C. P. Casey, J.-E. Backvall, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, 37, 85; (b) B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2294; (c) R. Karvembu, R. Prabhakaran, N. Natarajan, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 911.
- <sup>23</sup> C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5816.
- <sup>24</sup> D. S. M<sub>rel</sub>, M. Elie, J.-F. Lohier, S. Gaillard, J.-L. Renaud, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2939.
- <sup>25</sup> A titolo di esempio: a) A. Berkessel, S. Reichau, A. von der Hçh, N. Leconte, J.-M. Neudçrfl, *Organometallics* **2011**, 30, 3880; b) J. P. Hopewell, J. E. D. Martins, T. C.

- 
- Johnson, J. Godfrey, M. Wills, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 134; c) Y. Yamamoto, K. Yamashita, M. Nakamura, *Organometallics* **2010**, 29, 18472.
- <sup>26</sup> S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5226.
- <sup>27</sup> S. Hauptmann, *Organische Chemie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**.
- <sup>28</sup> (a) Mahatthananchai J. Bode J. W., *Chem. Sci.* **2012**, 3, 192; (b) Grossmann A, Enders D, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 314; (c) Vora H. U., Wheeler P., Rovis, T., *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 1617.
- <sup>29</sup> (a) Visbal R., Gimeno M. C., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551; (b) Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F., *Nature* **2014**, 510, 485; (c) Liu W., Gust R., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 755.
- <sup>30</sup> a) Öfele K., *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42; b) Wanzlick H.-W., Schönherr H.-J., *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154.
- <sup>31</sup> Arduengo A. J. III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.
- <sup>32</sup> Kühn O., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 592.
- <sup>33</sup> D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.
- <sup>34</sup> C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 11.
- <sup>35</sup> Herrmann W. A., *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342 e riferimenti ivi citati
- <sup>36</sup> Tesi di Dottorato di Cristiana Cesari, 28° Ciclo, Scienze chimiche, Università di Bologna “*Novel ruthenium complexes for bifunctional catalysis: the dual role of cyclopentadienone and N-heterocyclic carbene*”
- <sup>37</sup> Oertel, A. M., Ritleng V., Burr L., Harwing C., Chetcuti M.J., *Organometallics* **2010**, 30, 6685.
- <sup>38</sup> S. Moulin, H. Dentel, A. Pagnoux-Ozherelyeva, S. Gaillard, A. Poater, L. Cavallo, J.-F. Lohier and J.-L. Renaud, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17881
- <sup>39</sup> Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*; CRC Press: New York, **2007**
- <sup>40</sup> K. Reuter, S. Kirchmeyer, U. Merker, P. W. Lovenich, T. Meyer-Friedrichsen, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* **2006**
- <sup>41</sup> I. Gualandi, M. Marzocchi, E. Scavetta, M. Calienni, A. Bonfiglio, B. Fraboni, *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, 3, 6753.